



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114057207 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 18

(21) 申请号 202111504276.X *C30B 11/00* (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.10 *C30B 15/00* (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院新疆理化技术研究所 *C30B 17/00* (2006.01)

地址 830011 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市北京南路40号附1号 *C30B 29/10* (2006.01)

(72) 发明人 潘世烈 杨志华 程欢欢

(74) 专利代理机构 乌鲁木齐中科新兴专利事务所(普通合伙) 65106

代理人 张莉

(51) Int. Cl.

C01B 35/06 (2006.01)

C01B 35/10 (2006.01)

C30B 7/04 (2006.01)

C30B 7/10 (2006.01)

C30B 9/12 (2006.01)

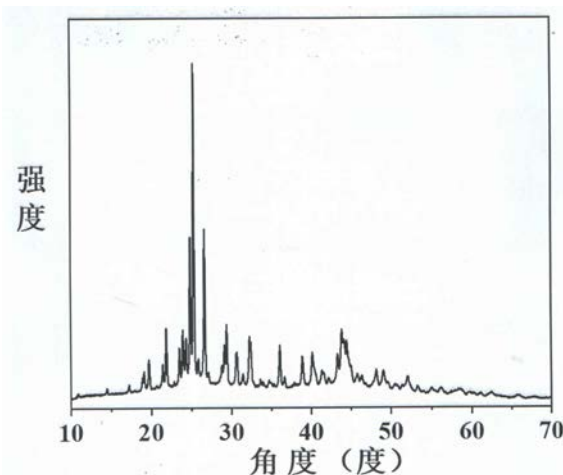
权利要求书3页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

化合物十氟化八硼酸钠和十氟化八硼酸钠非线性光学晶体及制备方法和用途

(57) 摘要

本发明提供一种化合物十氟化八硼酸钠和十氟化八硼酸钠非线性光学晶体及制备方法和用途,所述化合物的化学式为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,分子量为512.44,采用水热法或真空封装法制成,属于正交晶系,空间群为 $Pna2_1$,晶胞参数为 $a=18.680(18)\text{ \AA}$, $b=15.852(16)\text{ \AA}$, $c=4.816(4)\text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$,单胞体积为 $1425.9(7)\text{ \AA}^3$,晶体的倍频效应为 $0.7\times\text{KH}_2\text{PO}_4$ (@1064 nm) 和 $0.1\times\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (@532 nm),紫外吸收边短于200 nm,采用熔体法,高温熔液法,真空封装法,水热法或室温溶液法生长晶体,该晶体的化学稳定性好,具有较小的折射率色散,可作为深紫外透过非线性光学晶体在全固态激光器中获得应用。



1. 一种化合物十氟化八硼酸钠,其特征在于该化合物的化学式为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,分子量为512.44,采用水热法或真空封装法制成。

2. 一种如权利要求1所述的化合物十氟化八硼酸钠的制备方法,其特征在于采用水热法或真空封装法制备,具体操作按下列步骤进行:

所述水热合成法制备化合物十氟化八硼酸钠:

将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入23 ml的反应釜的内衬中,置于烘箱中升温至 230°C ,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,所述含Na化合物为 NaF 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为 NaF 或 NaBF_4 ;

所述真空封装法制备化合物十氟化八硼酸钠:

将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入石英管中,将石英管抽真空,真空度达到 1×10^{-3} Pa,高温密封后置于马弗炉中,以温度 $5-10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 $300-600^\circ\text{C}$,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,所述含Na化合物为 NaF 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为 NaF 或 NaBF_4 。

3. 一种十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,其特征在于该晶体的化学式为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,分子量为512.44,属于正交晶系,空间群为 $Pna2_1$,晶胞参数为 $a = 18.680(18) \text{ \AA}$, $b = 15.852(16) \text{ \AA}$, $c = 4.816(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$,单胞体积为 $1425.9(7) \text{ \AA}^3$ 。

4. 一种如权利要求3所述的十氟化八硼酸钠非线性光学晶体的制备方法,其特征在于采用熔体法,高温熔液法,真空封装法,水热法或室温溶液法生长晶体,其中:

所述熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,具体操作按下列步骤进行:

a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至 $300-450^\circ\text{C}$,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为 NaF 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为 NaF 或 NaBF_4 ;

b、将步骤a制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 $350-550^\circ\text{C}$,恒温10-120小时,得到混合熔体;

c、将步骤b得到的混合熔体以 $0.1-2^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至 200°C ,再以 $5-10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

d、采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将步骤c得到的籽晶固定于籽晶杆上,从步骤b制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加2-20 rpm的晶转,以1-10 mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度 $0.1-10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温,待晶体生长停止后,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

或用泡生法在化合物熔体中生长晶体:将步骤c得到的籽晶固定于籽晶杆上,从步骤b制得的熔体的上方下籽晶,以温度 $0.1-10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温,使晶体生长5-15小时,缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长,如此重复,待晶体生长停止后,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

或用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将步骤c制备的籽晶放在坩埚底部,再将步骤a制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至 $450-$

650℃,恒温10-120小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以1-10 mm/天的速度降低坩埚,同时,保持生长温度不变,或以最快速度温度3℃/h的降温速率降至350℃,待生长结束后,再以5-10℃/h的速率快速降至室温,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

所述高温熔液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,具体操作按下列步骤进行:

a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为 NaF 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为 NaF 或 NaBF_4 ;

b、将步骤a得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂按摩尔比1:0.1-6混合均匀,再装入铂金坩埚中,升温至350-550℃,恒温5-120小时,得到混合熔液;所述助熔剂为 NaF 、 H_3BO_3 或 B_2O_3 ;

c、制备籽晶:将步骤b得到的混合熔液置于单晶炉中,以0.1-2℃/h的速率缓慢降至150℃,再以5-10℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

d、生长晶体:将步骤c得到的籽晶固定于籽晶杆上,从步骤b制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加2-20 rpm的晶转,以温度0.1-3℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

所述真空封装法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,具体操作按下列步骤进行:

a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为 NaF 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为 NaF 或 NaBF_4 ;

b、将步骤a得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂按摩尔比1:0.1-6混合均匀,装入石英管中,高温密封后置于马弗炉中,升温至350-500℃,恒温50-120小时,然后以0.1-3℃/h的速率降温至150℃,再以5-10℃/h的速率快速降温至室温,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体,所述助熔剂为 NaF 、 H_3BO_3 或 B_2O_3 ;

所述水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,具体操作按下列步骤进行:

a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为 NaF 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 ;含F化合物为 NaF 或 NaBF_4 ;

b、将步骤a得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用 HF 和 NaOH 调节pH值为8-11;

c、将步骤b得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100 mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

d、将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至150-350℃,恒温5-8天,再以温度5-20℃/天的降温速率降至室温,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

所述室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行:

a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉

末,所述含Na化合物为NaF、NaOH、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 ;含F为化合物NaF或 NaBF_4 ;

b、将步骤a得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入20-100 mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11,用滤纸过滤得到混合溶液;

c、将步骤b得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温下静置5-20天;

d、待步骤c中的溶液在容器底部长出晶体颗粒,直至晶体颗粒大小不再明显变化,得到籽晶;

e、选择步骤d中质量较好的籽晶,将其悬挂于步骤b制得的混合溶液中,在室温下静置生长10-30天,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

5. 一种如权利要求3所述的十氟化八硼酸钠非线性光学晶体在制备Nd: YAG激光器所输出的1064nm的基频光进行2倍频、3倍频或4倍频的谐波光输出的用途。

6. 一种如权利要求5所述的十氟化八硼酸钠非线性光学晶体在制备产生低于266nm 的紫外倍频光输出中的用途。

7. 一种如权利要求3所述的化合物十氟化八硼酸钠非线性光学晶体在制备倍频发生器、上或下频率转换器或光参量振荡器中的用途。

化合物十氟化八硼酸钠和十氟化八硼酸钠非线性光学晶体及制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化合物十氟化八硼酸钠 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 和十氟化八硼酸钠 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体及制备方法和用途。

背景技术

[0002] 紫外非线性光学晶体能够利用其频率转换性质将近红外、可见等波段的激光转换成紫外激光,在医疗、通讯、科学研究等领域具有重要应用价值。众所周知,目前实用化的紫外甚至深紫外非线性光学晶体是我国科学家发明的 $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_6\text{F}_2$ (KBBF) 晶体, BaB_2O_4 (BBO) 和 LiB_3O_5 (LBO),然而这些晶体具有生长大尺寸晶体困难等缺陷,一定程度上限制了其应用。因此,制备合成综合性能优异的新型紫外非线性光学晶体材料具有重要意义和实用价值。

[0003] 本发明在此前的研究中,已有化合物氟硼酸铵 $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ 和氟硼酸铵 $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ 非线性光学晶体(专利申请号201611128283.3),化合物氟硼酸铷和氟硼酸铷非线性光学晶体及制备方法和用途(专利申请号201710215347.1),化合物氟硼酸铯和氟硼酸铯非线性光学晶体及制备方法和用途(专利申请号201710215337.8)化合物氟硼酸钠和氟硼酸钠双折射晶体及制备方法和用途(专利申请号201610932882.4),化合物氟硼酸铯铷和氟硼酸铯铷非线性光学晶体及制备方法和用途(专利申请号201710845438.3),以及化合物氟硼酸铯钾和氟硼酸铯钾非线性光学晶体及制备方法和用途(专利申请号201710845730.5)六个相关专利。本发明与以上六个专利的主要区别在于,本发明所述的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 含有一维的阴离子B-O框架,导致生长习性、生长工艺关键参数,晶体习性和非线性光学性能等均与前六者不同。

发明内容

[0004] 本发明目的在于,提供一种化合物十氟化八硼酸钠,该化合物的化学式为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,分子量为512.44,采用水热法或真空封装法制备。

[0005] 本发明的另一个目的在于,提供十氟化八硼酸钠 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体,该晶体的化学式为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,分子量为512.44。其晶体结构属于正交晶系,空间群为 $\text{Pna}2_1$,晶胞参数为 $a = 18.680(18) \text{ \AA}$, $b = 15.852(16) \text{ \AA}$, $c = 4.816(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$,单胞体积为 $1425.9(7) \text{ \AA}^3$ 。

[0006] 本发明再一个目的在于,提供十氟化八硼酸钠 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体的制备方法,采用熔体法,高温熔液法,真空封装法,水热法或室温溶液法生长晶体。

[0007] 本发明又一个目的在于,提供十氟化八硼酸钠 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体的用途。

[0008] 本发明所述的一种化合物十氟化八硼酸钠,该化合物的化学式为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,分子量为512.44。

[0009] 本发明所述的一种化合物十氟化八硼酸钠,该化合物的化学式为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,分子量为512.44,采用水热法或真空封装法制成。

[0010] 所述化合物十氟化八硼酸钠的制备方法,采用水热法或真空封装法制备,具体操

作按下列步骤进行:

[0011] 所述水热合成法制备化合物十氟化八硼酸钠:

[0012] 将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比Na:B:F=2:4:5混合均匀,装入23ml的反应釜的内衬中,置于烘箱中升温至230℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,所述含Na化合物为NaF、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为NaF或 NaBF_4 ;

[0013] 所述真空封装法制备化合物十氟化八硼酸钠:

[0014] 将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比Na:B:F=2:4:5混合均匀,装入石英管中,将石英管抽真空,真空度达到 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$,高温密封后置于马弗炉中,以温度5-10℃/h的速率升温至300-600℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,所述含Na化合物为NaF、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为NaF或 NaBF_4 ;

[0015] 一种十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,该晶体的化学式为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,分子量为512.44,属于正交晶系,空间群为 $\text{Pna}2_1$,晶胞参数为

$a = 18.680(18)\text{Å}$, $b = 15.852(16)\text{Å}$, $c = 4.816(4)\text{Å}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$,单胞体积为 $1425.9(7)\text{Å}^3$ 。

[0016] 所述十氟化八硼酸钠非线性光学晶体的制备方法,采用熔体法,高温熔液法,真空封装法,水热法或室温溶液法生长晶体,其中:

[0017] 所述熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,具体操作按下列步骤进行:

[0018] a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比Na:B:F=2:4:5混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为NaF、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为NaF或 NaBF_4 ;

[0019] b、将步骤a制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至350-550℃,恒温10-120小时,得到混合熔体;

[0020] c、将步骤b得到的混合熔体以0.1-2℃/h的速率缓慢降至200℃,再以5-10℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0021] d、采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将步骤c得到的籽晶固定于籽晶杆上,从步骤b制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加2-20rpm的晶转,以1-10mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度0.1-10℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

[0022] 或用泡生法在化合物熔体中生长晶体:将步骤c得到的籽晶固定于籽晶杆上,从步骤b制得的熔体的上方下籽晶,以温度0.1-10℃/h的速率降温,使晶体生长5-15小时,缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长,如此重复,待晶体生长停止后,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

[0023] 或用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将步骤c制备的籽晶放在坩埚底部,再将步骤a制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至450-650℃,恒温10-120小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以1-10mm/天的速度降低坩埚,同时,保持生长温度不变,或以最快速度温度3℃/h的降温速率降至350℃,待生长结束

后,再以5-10℃/h的速率快速降至室温,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

[0024] 所述高温熔液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,具体操作按下列步骤进行:

[0025] a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为 NaF 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F化合物为 NaF 或 NaBF_4 ;

[0026] b、将步骤a得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂按摩尔比1:0.1-6混合均匀,再装入铂金坩埚中,升温至350-550℃,恒温5-120小时,得到混合熔液;所述助熔剂为 NaF 、 H_3BO_3 或 B_2O_3 ;

[0027] c、制备籽晶:将步骤b得到的混合熔液置于单晶炉中,以0.1-2℃/h的速率缓慢降至150℃,再以5-10℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0028] d、生长晶体:将步骤c得到的籽晶固定于籽晶杆上,从步骤b制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加2-20rpm的晶转,以温度0.1-3℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

[0029] 所述真空封装法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,具体操作按下列步骤进行:

[0030] a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为 NaF 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 或 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;含F为化合物 NaF 或 NaBF_4 ;

[0031] b、将步骤a得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂按摩尔比1:0.1-6混合均匀,装入石英管中,高温密封后置于马弗炉中,升温至350-500℃,恒温50-120小时,然后以0.1-3℃/h的速率降温至150℃,再以5-10℃/h的速率快速降温至室温,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体,所述助熔剂为 NaF 、 H_3BO_3 或 B_2O_3 ;

[0032] 所述水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体,具体操作按下列步骤进行:

[0033] a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450℃,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为 NaF 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 ;含F为化合物 NaF 或 NaBF_4 ;

[0034] b、将步骤a得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用 HF 和 NaOH 调节pH值为8-11;

[0035] c、将步骤b得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

[0036] d、将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至150-350℃,恒温5-8天,再以温度5-20℃/天的降温速率降至室温,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

[0037] 所述室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体的具体操作按下列步骤进行:

[0038] a、将含Na化合物、含B化合物和含F化合物按摩尔比 $\text{Na}:\text{B}:\text{F}=2:4:5$ 混合均匀,装入

铂金坩埚,置于马弗炉中升温至300-450°C,恒温24-120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末,所述含Na化合物为 NaF 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 或 NaBF_4 ;含B化合物为 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 NaBF_4 ;含F为化合物 NaF 或 NaBF_4 ;

[0039] b、将步骤a得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入20-100mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用 HF 和 NaOH 调节pH值为8-11,用滤纸过滤得到混合溶液;

[0040] c、将步骤b得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温下静置5-20天;

[0041] d、待步骤c中的溶液在容器底部长出晶体颗粒,直至晶体颗粒大小不再明显变化,得到籽晶;

[0042] e、选择步骤d中质量较好的籽晶,将其悬挂于步骤b制得的混合溶液中,在室温下静置生长10-30天,即得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0043] 所述十氟化八硼酸钠非线性光学晶体在制备Nd:YAG激光器所输出的1064nm的基频光进行2倍频、3倍频或4倍频的谐波光输出的用途。

[0044] 所述十氟化八硼酸钠非线性光学晶体在制备产生低于266nm的紫外倍频光输出中的用途。

[0045] 所述化合物十氟化八硼酸钠非线性光学晶体在制备倍频发生器、上或下频率转换器或光参量振荡器中的用途。

[0046] 本发明所述十氟化八硼酸钠非线性光学晶体的制备方法,在制备过程中所用的容器为铂金坩埚,铱坩埚,陶瓷坩埚,石英管,锥形瓶,烧杯,内衬为聚四氟乙烯内衬或装有铂金套管的不锈钢内衬的水热釜。当容器为石英管时,密封之前需要抽真空,避免反应过程中原料挥发使石英管炸裂。当容器为锥形瓶或烧杯,须先用酸将容器清洗干净,再用去离子水润洗,晾干。

[0047] 本发明所述的十氟化八硼酸钠非线性光学晶体的制备方法,在制备过程中所用的电阻炉为马弗炉或干燥箱。

[0048] 采用本发明所述的十氟化八硼酸钠非线性光学晶体的制备方法,通过该方法获得大尺寸的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体,使用大尺寸坩埚或容器,并延长晶体的生长周期,则可获得相应大尺寸的非线性光学晶体 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,在该 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体的生长中晶体易长大透明无包裹,具有生长速度快,成本低,容易获得大尺寸晶体等优点。

[0049] 采用本发明所述的十氟化八硼酸钠非线性光学晶体的制备方法,获得的大尺寸 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体,根据晶体的结晶学数据,将晶体毛坯定向,按所需角度、厚度和截面尺寸切割晶体,将晶体的通光面抛光,即可作为非线性光学器件使用,该 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体具有透光波段达深紫外区,物化性能稳定,不易潮解,易于加工和保存等优点。

附图说明

[0050] 图1为本发明化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的粉末XRD谱图;

[0051] 图2为本发明 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 晶体的结构图;

[0052] 图3为本发明 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 晶体制作的非线性光学器件的工作原理图,其中1为激光

器,2为发出光束,3为 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 晶体,4为出射光束,5为滤波片。

具体实施方式

[0053] 以下结合实施例对本发明做进一步描述。需要说明的是,下述实施例不能作为对本发明保护范围的限制,任何在本发明基础上做出的改进都不违背本发明精神。本发明所用原料或设备,如无特殊说明,均是商业上可以购买得到的。

[0054] 实施例1

[0055] 制备化合物:

[0056] 按反应式: $2\text{NaF}+2\text{NaBF}_4+3\text{B}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$,采用采用固相反应法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0057] 将 NaF , NaBF_4 , B_2O_3 按摩尔比2:2:3混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至 450°C ,恒温72小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0058] 实施例2

[0059] 制备化合物:

[0060] 按反应式: $2\text{NaF}+2\text{NaBF}_4+6\text{H}_3\text{BO}_3\rightarrow\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}+9\text{H}_2\text{O}$,采用固相反应法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0061] 将 NaF , NaBF_4 , H_3BO_3 按摩尔比1:1:3混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至 450°C ,恒温24小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0062] 实施例3

[0063] 制备化合物:

[0064] 按反应式: $18\text{NaOH}+8\text{NaBF}_4\rightarrow\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}+22\text{NaF}+9\text{H}_2\text{O}$,采用固相反应法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0065] 将 NaOH , NaBF_4 按摩尔比9:4混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至 350°C ,恒温120小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0066] 实施例4

[0067] 制备化合物:

[0068] 按反应式: $18\text{NaHCO}_3+8\text{NaBF}_4\rightarrow\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}+22\text{NaF}+9\text{H}_2\text{O}+18\text{CO}_2$,采用固相反应法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0069] 将 NaHCO_3 , NaBF_4 按摩尔比9:4混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至 550°C ,恒温72小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0070] 实施例5

[0071] 制备化合物:

[0072] 按反应式: $9\text{Na}_2\text{CO}_3+8\text{NaBF}_4\rightarrow\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}+22\text{NaF}+9\text{CO}_2$,采用固相反应法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0073] 将 Na_2CO_3 , NaBF_4 按摩尔比9:8混合均匀,装入铂金坩埚,置于马弗炉中升温至 600°C ,恒温72小时,即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0074] 实施例6

[0075] 制备化合物:

[0076] 按反应式: $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}+3\text{NaBF}_4+4\text{H}_3\text{BO}_3\rightarrow\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}+2\text{HF}+9\text{H}_2\text{O}$,采用真空封装法合

成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0077] 将 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaBF_4 , H_3BO_3 按摩尔比1:3:4混合均匀, 装入 $\Phi 40\text{mm}$ 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 高温密封后置于马弗炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 500°C , 恒温24小时, 即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0078] 实施例7

[0079] 制备化合物:

[0080] 按反应式: $4\text{NaBF}_4 + 4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{HF}$, 采用真空封装法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0081] 将 NaF , H_3BO_3 按摩尔比1:1混合均匀, 装入 $\Phi 40\text{mm}$ 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 高温密封后置于马弗炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 400°C , 恒温72小时, 即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0082] 实施例8

[0083] 制备化合物:

[0084] 按反应式: $18\text{NaOH} + 8\text{NaBF}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10} + 22\text{NaF} + 9\text{H}_2\text{O}$, 采用真空封装法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0085] 将 NaOH , NaBF_4 按摩尔比9:4混合均匀, 装入 $\Phi 40\text{mm}$ 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 高温密封后置于马弗炉中, 以 $8^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 350°C , 恒温72小时, 即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0086] 实施例9

[0087] 制备化合物:

[0088] 按反应式: $18\text{NaHCO}_3 + 8\text{NaBF}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10} + 22\text{NaF} + 9\text{H}_2\text{O} + 18\text{CO}_2$, 采用真空封装法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0089] 将 NaHCO_3 , NaBF_4 按摩尔比9:4混合均匀, 装入 $\Phi 40\text{mm}$ 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 高温密封后置于马弗炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 600°C , 恒温96小时, 即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0090] 实施例10

[0091] 制备化合物:

[0092] 按反应式: $9\text{Na}_2\text{CO}_3 + 8\text{NaBF}_4 \rightarrow \text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10} + 22\text{NaF} + 9\text{CO}_2$, 采用真空封装法合成化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$:

[0093] 将 Na_2CO_3 , NaBF_4 按摩尔比9:8混合均匀, 装入 $\Phi 40\text{mm}$ 的石英管中, 将石英管抽真空, 真空度达到 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 高温密封后置于马弗炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 650°C , 恒温120小时, 即得到化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 的多晶粉末。

[0094] 实施例11

[0095] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0096] 将实施例1得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚, 置于马弗炉中, 升温至 550°C , 恒温10小时, 得到混合熔体;

[0097] 将得到的混合熔体以温度 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率温度缓慢降至 200°C , 再以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温, 得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0098] 采用提拉法生长晶体: 将得到的籽晶固定于籽晶杆上, 从装有制得的混合熔体的

上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加2rpm的晶转,以1mm/天的速度提拉籽晶,以0.1℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为18mm×15mm×10mm的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0099] 实施例12

[0100] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0101] 将实施例2得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至350℃,恒温120小时,得到混合熔体;

[0102] 将得到的混合熔体以温度2℃/h的速率温度缓慢降至200℃,再以温度10℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0103] 采用提拉法生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从装有制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加20rpm的晶转,以10mm/天的速度提拉籽晶,以温度10℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为20mm×17mm×13mm的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0104] 实施例13

[0105] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0106] 将实施例3得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至400℃,恒温50小时,得到混合熔体;

[0107] 将得到的混合熔体以1℃/h的速率缓慢降至200℃,再以8℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0108] 采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加5rpm的晶转,以5mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度1℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为16mm×13mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0109] 实施例14

[0110] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0111] 将实施例4得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至500℃,恒温80小时,得到混合熔体;

[0112] 将得到的混合熔体以0.5℃/h的速率缓慢降至200℃,再以7℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0113] 采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加10rpm的晶转,以8mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度5℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为14mm×15mm×14mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0114] 实施例15

[0115] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0116] 将实施例5得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至450℃,恒温40小时,得到混合熔体;

[0117] 将得到的混合熔体以1.5℃/h的速率缓慢降至200℃,再以6℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0118] 采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加12rpm的晶转,以3mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度2°C/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为16mm×17mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0119] 实施例16

[0120] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0121] 将实施例6得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至380°C,恒温60小时,得到混合熔体;

[0122] 将得到的混合熔体以2°C/h的速率缓慢降至200°C,再以7°C/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0123] 采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加5rpm的晶转,以3mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度4°C/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为17mm×14mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0124] 实施例17

[0125] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0126] 将实施例7得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至410°C,恒温55小时,得到混合熔体;

[0127] 将步骤b得到的混合熔体以0.5°C/h的速率缓慢降至200°C,再以6°C/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0128] 采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加8rpm的晶转,以3mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度6°C/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为19mm×13mm×15mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0129] 实施例18

[0130] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0131] 将实施例8得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至460°C,恒温90小时,得到混合熔体;

[0132] 将得到的混合熔体以0.1°C/h的速率缓慢降至200°C,再以10°C/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0133] 采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加20rpm的晶转,以1mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度8°C/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为12mm×15mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0134] 实施例19

[0135] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0136] 将实施例9得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至510°C,恒温100小时,得到混合熔体;

[0137] 将得到的混合熔体以1°C/h的速率缓慢降至200°C,再以5°C/h的速率快速降温至

室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0138] 采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加2rpm的晶转,以10mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为 $16\text{mm}\times 14\text{mm}\times 13\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0139] 实施例20

[0140] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0141] 将实施例10得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 520°C ,恒温120小时,得到混合熔体;

[0142] c、将步骤b得到的混合熔体以 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至 200°C ,再以 $6^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0143] 采用提拉法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔体的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加18rpm的晶转,以7mm/天的速度提拉籽晶,同时以温度 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为 $14\text{mm}\times 12\text{mm}\times 17\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0144] 实施例21

[0145] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0146] 按照实施例1得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 350°C ,恒温100小时,得到混合熔体;

[0147] 将得到的混合熔体以温度 $1.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至 200°C ,再以温度 $8^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0148] 采用泡生法生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从装有制得的混合熔体的上方下籽晶,以温度 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温,使晶体生长5小时,缓慢提升晶体但不脱离液面,继续生长,如此重复3次,待晶体生长停止后,即得到尺寸为 $15\text{mm}\times 15\text{mm}\times 12\text{mm}$ 的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0149] 实施例22

[0150] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0151] 将实施例2得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 400°C ,恒温10小时,得到混合熔体;

[0152] 将得到的混合熔体以 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至 200°C ,再以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0153] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的熔体的上方下籽晶,以 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温,使晶体生长8小时,缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长,如此重复3次,待晶体生长停止后,即得到尺寸为 $14\text{mm}\times 15\text{mm}\times 13\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0154] 实施例23

[0155] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0156] 将实施例3得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 480°C ,恒温20小时,得到混合熔体;

[0157] 将得到的混合熔体以温度 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率温度缓慢降至 200°C ，再以温度 $7^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温，得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶；

[0158] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体：将得到的籽晶固定于籽晶杆上，从制得的熔体的上方下籽晶，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降温，使晶体生长6小时，缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长，如此重复3次，待晶体生长停止后，即得到尺寸为 $13\text{mm} \times 15\text{mm} \times 14\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0159] 实施例24

[0160] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体：

[0161] 将实施例4得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚，置于马弗炉中，升温至 500°C ，恒温55小时，得到混合熔体；

[0162] 将得到的混合熔体以 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至 200°C ，再以 $9^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温，得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶；

[0163] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体：将得到的籽晶固定于籽晶杆上，从制得的熔体的上方下籽晶，以温度 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降温，使晶体生长9小时，缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长，如此重复3次，待晶体生长停止后，即得到尺寸为 $14\text{mm} \times 13\text{mm} \times 12\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0164] 实施例25

[0165] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体：

[0166] 将实施例5得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚，置于马弗炉中，升温至 390°C ，恒温80小时，得到混合熔体；

[0167] 将得到的混合熔体以 $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至 200°C ，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温，得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶；

[0168] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体：将得到的籽晶固定于籽晶杆上，从制得的熔体的上方下籽晶，以 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降温，使晶体生长6小时，缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长，如此重复3次，待晶体生长停止后，即得到尺寸为 $12\text{mm} \times 15\text{mm} \times 15\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0169] 实施例26

[0170] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体：

[0171] 将实施例6得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚，置于马弗炉中，升温至 490°C ，恒温40小时，得到混合熔体；

[0172] 将得到的混合熔体以 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至 200°C ，再以 $6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温，得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶；

[0173] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体：将得到的籽晶固定于籽晶杆上，从制得的熔体的上方下籽晶，以温度 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率降温，使晶体生长11小时，缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长，如此重复3次，待晶体生长停止后，即得到尺寸为 $13\text{mm} \times 13\text{mm} \times 16\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0174] 实施例27

[0175] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体：

[0176] 将实施例7得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚，置于马弗炉中，升温至

510℃,恒温65小时,得到混合熔体;

[0177] 将得到的混合熔体以2℃/h的速率缓慢降至200℃,再以7℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0178] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的熔体的上方下籽晶,以温度5℃/h的速率降温,使晶体生长15小时,缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长,如此重复3次,待晶体生长停止后,即得到尺寸为15mm×11mm×16mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0179] 实施例28

[0180] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0181] 将实施例8得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至390℃,恒温85小时,得到混合熔体;

[0182] 将得到的混合熔体以0.5℃/h的速率缓慢降至200℃,再以6℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0183] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的熔体的上方下籽晶,以温度4℃/h的速率降温,使晶体生长7小时,缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长,如此重复3次,待晶体生长停止后,即得到尺寸为17mm×15mm×16mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0184] 实施例29

[0185] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0186] 将实施例9得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至420℃,恒温100小时,得到混合熔体;

[0187] 将得到的混合熔体以0.8℃/h的速率缓慢降至200℃,再以9℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0188] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的熔体的上方下籽晶,以温度2℃/h的速率降温,使晶体生长10小时,缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长,如此重复3次,待晶体生长停止后,即得到尺寸为17mm×15mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0189] 实施例30

[0190] 熔体法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0191] 将实施例10得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至510℃,恒温105小时,得到混合熔体;

[0192] 将得到的混合熔体以3℃/h的速率缓慢降至200℃,再以7℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0193] 采用泡生法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的熔体的上方下籽晶,以温度0.1℃/h的速率降温,使晶体生长15小时,缓慢提升晶体但不脱离液面继续生长,如此重复3次,待晶体生长停止后,即得到尺寸为16mm×15mm×16mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0194] 实施例31

[0195] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0196] 将实施例1制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 350°C ,恒温10小时,得到混合熔体;

[0197] 将得到的混合熔体以温度 $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率温度缓慢降至 200°C ,再以温度 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0198] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将得到的籽晶放在坩埚底部,再将得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至 650°C ,恒温10小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以 $1\text{mm}/\text{天}$ 的速度降低坩埚,以温度 $3^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至 350°C ,待生长结束后,再以温度 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降至室温,即得到尺寸为 $16\text{mm}\times 15\text{mm}\times 13\text{mm}$ 的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0199] 实施例32

[0200] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0201] 将实施例2制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 400°C ,恒温6小时,得到混合熔体;

[0202] 将得到的混合熔体以温度 $1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率温度缓慢降至 200°C ,再以温度 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0203] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将得到籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至 450°C ,恒温20小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以 $3\text{mm}/\text{天}$ 的速度降低坩埚,同时,保持生长温度不变,待生长结束后,再以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降至室温,即得到尺寸为 $16\text{mm}\times 14\text{mm}\times 15\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0204] 实施例33

[0205] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0206] 将实施例3制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 380°C ,恒温30小时,得到混合熔体;

[0207] 将得到的混合熔体以温度 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率温度缓慢降至 200°C ,再以温度 $7^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0208] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将制备的籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至 500°C ,恒温40小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以 $4\text{mm}/\text{天}$ 的速度降低坩埚,以最快速度温度 $3^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至 350°C ,待生长结束后,再以 $8^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降至室温,即得到尺寸为 $16\text{mm}\times 12\text{mm}\times 13\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0209] 实施例34

[0210] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0211] 将实施例4制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至 510°C ,恒温60时,得到混合熔体;

[0212] 将得到的混合熔体以温度 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率温度缓慢降至 200°C ,再以温度 $9^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0213] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将制备的籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至 550°C ,恒

温60小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以5mm/天的速度降低坩埚,同时,保持生长温度不变,待生长结束后,再以7°C/h的速率快速降至室温,即得到尺寸为16mm×16mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

[0214] 实施例35

[0215] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0216] 将实施例5制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至520°C,恒温65小时,得到混合熔体;

[0217] 将得到的混合熔体以温度1°C/h的速率温度缓慢降至200°C,再以温度6°C/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0218] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将制备的籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至600°C,恒温100小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以9mm/天的速度降低坩埚,以最快速度温度3°C/h的降温速率降至350°C,待生长结束后,再以10°C/h的速率快速降至室温,即得到尺寸为13mm×15mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0219] 实施例36

[0220] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0221] 将实施例6制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至550°C,恒温10小时,得到混合熔体;

[0222] 将得到的混合熔体以温度2°C/h的速率温度缓慢降至200°C,再以温度10°C/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0223] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将制备的籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至650°C,恒温10小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以1mm/天的速度降低坩埚,同时,保持生长温度不变,待生长结束后,再以10°C/h的速率快速降至室温,即得到尺寸为18mm×17mm×17mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0224] 实施例37

[0225] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0226] 将实施例7制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至390°C,恒温25小时,得到混合熔体;

[0227] 将得到的混合熔体以温度1.5°C/h的速率温度缓慢降至200°C,再以温度6°C/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0228] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将制备的籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至455°C,恒温120小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以2mm/天的速度降低坩埚,以最快速度温度3°C/h的降温速率降至350°C,待生长结束后,再以6°C/h的速率快速降至室温,即得到尺寸为19mm×15mm×17mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0229] 实施例38

[0230] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0231] 将实施例8制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温

至440℃,恒温80小时,得到混合熔体;

[0232] 将得到的混合熔体以温度2℃/h的速率温度缓慢降至200℃,再以温度7℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0233] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将制备的籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至490℃,恒温70小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以3mm/天的速度降低坩埚,同时,保持生长温度不变,待生长结束后,再以9℃/h的速率快速降至室温,即得到尺寸为14mm×15mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0234] 实施例39

[0235] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0236] 将实施例9制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至460℃,恒温110小时,得到混合熔体;

[0237] 将得到的混合熔体以温度1℃/h的速率温度缓慢降至200℃,再以温度10℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0238] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将制备的籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至580℃,恒温90小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以4mm/天的速度降低坩埚,以最快速度温度3℃/h的降温速率降至350℃,待生长结束后,再以7℃/h的速率快速降至室温,即得到尺寸为13mm×18mm×16mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体,

[0239] 实施例40

[0240] 熔体法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0241] 将实施例10制备得到的化合物 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ 多晶粉末装入铂金坩埚,置于马弗炉中,升温至420℃,恒温120小时,得到混合熔体;

[0242] 将得到的混合熔体以温度0.5℃/h的速率温度缓慢降至200℃,再以温度6℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0243] 采用坩埚下降法在化合物熔体中生长晶体:将制备的籽晶放在坩埚底部,再将制备的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶放入坩埚中,然后将铂金坩埚密封,将生长炉温度升至650℃,恒温10小时,调整坩埚位置使籽晶微熔,然后以10mm/天的速度降低坩埚,同时,保持生长温度不变,待生长结束后,再以5℃/h的速率快速降至室温,即得到尺寸为14mm×17mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0244] 实施例41

[0245] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0246] 按摩尔比1:0.1将实施例1得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂NaF混合均匀,再装入铂金坩埚中,升温至350℃,恒温120小时,得到混合熔液;

[0247] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以0.1℃/h的速率缓慢降至150℃,再以5℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0248] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加2rpm的晶转,以温度0.1℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为28mm×25mm×13mm的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0249] 实施例42

[0250] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0251] 按摩尔比1:0.5将实施例2得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 H_3BO_3 混合均匀,再装入铂金坩锅中,升温至400℃,恒温10小时,得到混合熔液;

[0252] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以0.5℃/h的速率缓慢降至150℃,再以7℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0253] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加5rpm的晶转,以温度0.5℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为26mm×24mm×14mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0254] 实施例43

[0255] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0256] 按摩尔比1:1将实施例3得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 B_2O_3 混合均匀,再装入铂金坩锅中,升温至450℃,恒温20小时,得到混合熔液;

[0257] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以1℃/h的速率缓慢降至150℃,再以8℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0258] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加10rpm的晶转,以温度1℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为24mm×25mm×14mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

[0259] 实施例44

[0260] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0261] 按摩尔比1:2将实施例4得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂NaF混合均匀,再装入铂金坩锅中,升温至500℃,恒温100小时,得到混合熔液;

[0262] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以1.5℃/h的速率缓慢降至150℃,再以9℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0263] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加10rpm的晶转,以温度2℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为27mm×25mm×14mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0264] 实施例45

[0265] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0266] 按摩尔比1:3将实施例5得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 H_3BO_3 混合均匀,再装入铂金坩锅中,升温至550℃,恒温5小时,得到混合熔液;

[0267] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以2℃/h的速率缓慢降至150℃,再以5℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0268] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加20rpm的晶转,以温度3℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为26mm×23mm×17mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0269] 实施例46

[0270] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0271] 按摩尔比1:4将实施例6得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 B_2O_3 混合均匀,

再装入铂金坩埚中,升温至460℃,恒温90小时,得到混合熔液;

[0272] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以0.1℃/h的速率缓慢降至150℃,再以6℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0273] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加12rpm的晶转,以温度3℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为22mm×25mm×16mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0274] 实施例47

[0275] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0276] 按摩尔比1:5将实施例7得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 H_3BO_3 混合均匀,再装入铂金坩埚中,升温至390℃,恒温85小时,得到混合熔液;

[0277] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以1℃/h的速率缓慢降至150℃,再以10℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0278] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加20rpm的晶转,以温度3℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为27mm×26mm×14mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0279] 实施例48

[0280] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0281] 按摩尔比1:6将实施例8得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂NaF混合均匀,再装入铂金坩埚中,升温至410℃,恒温120小时,得到混合熔液;

[0282] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以2℃/h的速率缓慢降至150℃,再以6℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0283] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加18rpm的晶转,以温度0.1℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为28mm×23mm×17mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0284] 实施例49

[0285] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0286] 按摩尔比1:2将实施例9得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 B_2O_3 混合均匀,再装入铂金坩埚中,升温至460℃,恒温100小时,得到混合熔液;

[0287] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以0.5℃/h的速率缓慢降至150℃,再以10℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0288] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加3rpm的晶转,以温度0.5℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为28mm×28mm×16mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0289] 实施例50

[0290] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0291] 按摩尔比1:6将实施例10得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 H_3BO_3 混合均匀,再装入铂金坩埚中,升温至350℃,恒温110小时,得到混合熔液;

[0292] 制备籽晶:将得到的混合熔液置于单晶炉中,以2℃/h的速率缓慢降至150℃,再以5℃/h的速率快速降温至室温,得到 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 籽晶;

[0293] 生长晶体:将得到的籽晶固定于籽晶杆上,从制得的混合熔液的上方下籽晶,通过晶体生长控制仪施加4rpm的晶转,以温度0.2℃/h的速率降温,待晶体生长停止后,即得到尺寸为27mm×23mm×13mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;

[0294] 高温熔液法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0295] 实施例51

[0296] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0297] 按摩尔比1:0.1将实施例1得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂NaF混合均匀,装入石英管中,高温密封后置于马弗炉中,升温至350℃,恒温120小时,然后以0.1℃/h的速率降温至150℃,再以5℃/h的速率快速降温至室温,即得到尺寸为4mm×4mm×2mm的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体;所述助熔剂为 H_3BO_3 或 B_2O_3 ;

[0298] 实施例52

[0299] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0300] 按摩尔比1:0.5将实施例2得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 H_3BO_3 混合均匀,装入石英管中,高温密封后置于马弗炉中,升温至400℃,恒温100小时,然后以0.2℃/h的速率降温至150℃,再以6℃/h的速率快速降温至室温,即得到尺寸为5mm×5mm×3mm的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体,所述助熔剂为NaF,或 B_2O_3 ;

[0301] 实施例53

[0302] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0303] 按摩尔比-1:1将实施例3得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 B_2O_3 混合均匀,装入石英管中,高温密封后置于马弗炉中,升温至450℃,恒温90小时,然后以0.5℃/h的速率降温至150℃,再以7℃/h的速率快速降温至室温,即得到尺寸为4mm×3mm×2mm的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0304] 实施例54

[0305] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0306] 按摩尔比1:2将实施例4得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 B_2O_3 混合均匀,装入石英管中,高温密封后置于马弗炉中,升温至500℃,恒温50小时,然后以1℃/h的速率降温至150℃,再以8℃/h的速率快速降温至室温,即得到尺寸为4mm×5mm×3mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0307] 实施例55

[0308] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0309] 按摩尔比1:3将实施例5得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 H_3BO_3 混合均匀,装入石英管中,高温密封后置于马弗炉中,升温至470℃,恒温60小时,然后以0.8℃/h的速率降温至150℃,再以6℃/h的速率快速降温至室温,即得到尺寸为6mm×4mm×3mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0310] 实施例56

[0311] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体:

[0312] 按摩尔比1:4将实施例6得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂NaF混合均匀,装入石英管中,高温密封后置于马弗炉中,升温至500℃,恒温120小时,然后以3℃/h的速率降温至150℃,再以10℃/h的速率快速降温至室温,即得到尺寸为6mm×5mm×4mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$

非线性光学晶体。

[0313] 实施例57

[0314] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体：

[0315] 按摩尔比1:5将实施例7得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 H_3BO_3 混合均匀，装入石英管中，高温密封后置于马弗炉中，升温至 350°C ，恒温50小时，然后以 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 150°C ，再以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温，即得到尺寸为 $4\text{mm}\times 6\text{mm}\times 5\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0316] 实施例58

[0317] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体：

[0318] 按摩尔比1:6将实施例8得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 B_2O_3 混合均匀，装入石英管中，高温密封后置于马弗炉中，升温至 410°C ，恒温70小时，然后以 $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 150°C ，再以 $6^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温，即得到尺寸为 $4\text{mm}\times 6\text{mm}\times 3\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0319] 实施例59

[0320] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体：

[0321] 按摩尔比1:1将实施例9得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 NaF 混合均匀，装入石英管中，高温密封后置于马弗炉中，升温至 490°C ，恒温65小时，然后以 $1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 150°C ，再以 $6^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温，即得到尺寸为 $7\text{mm}\times 5\text{mm}\times 4\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0322] 实施例60

[0323] 真空封装法生长 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体：

[0324] 按摩尔比1:4将实施例10得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末与助熔剂 H_3BO_3 混合均匀，装入石英管中，高温密封后置于马弗炉中，升温至 500°C ，恒温50小时，然后以 $0.1^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 150°C ，再以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率快速降温至室温，即得到尺寸为 $4\text{mm}\times 7\text{mm}\times 3\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0325] 实施例61

[0326] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体：

[0327] 将实施例1得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解，将不完全溶解的混合物在温度 60°C 超声波处理，使其充分混合溶解，用 HF 和 NaOH 调节pH值为8-11；

[0328] 将得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中，并将反应釜旋紧密封；

[0329] 将高压反应釜放置在恒温箱内，升温至 150°C ，恒温8天，再以温度 $20^\circ\text{C}/\text{天}$ 的降温速率降至室温，即得到尺寸为 $5\text{mm}\times 3\text{mm}\times 2\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0330] 实施例62

[0331] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体：

[0332] 将实施例2得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解，将不完全溶解的混合物在温度 60°C 超声波处理，使其充分混合溶解，用 HF 和 NaOH 调节pH值为8-11；

[0333] 将得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中，并将反应釜旋紧密封；

[0334] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至180℃,恒温6天,再以温度15℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为4mm×5mm×2mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0335] 实施例63

[0336] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0337] 将实施例3得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11;

[0338] 将得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

[0339] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至200℃,恒温7天,再以温度18℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为4mm×3mm×3mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0340] 实施例64

[0341] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0342] 将实施例4得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11;

[0343] 将得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

[0344] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至220℃,恒温8天,再以温度10℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为5mm×4mm×4mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0345] 实施例65

[0346] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0347] 将实施例5得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11;

[0348] 将得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

[0349] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至250℃,恒温5天,再以温度15℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为3mm×4mm×2mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0350] 实施例66

[0351] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0352] 将实施例6得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11;

[0353] 将得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

[0354] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至300℃,恒温6天,再以温度8℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为6mm×3mm×4mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0355] 实施例67

[0356] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0357] 将实施例7得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11;

[0358] 将步骤b得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬

中,并将反应釜旋紧密封;

[0359] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至350℃,恒温5天,再以温度5℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为4mm×6mm×3mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0360] 实施例68

[0361] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0362] 将实施例8得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11;

[0363] 将得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

[0364] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至160℃,恒温5天,再以温度5℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为3mm×3mm×4mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0365] 实施例69

[0366] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0367] 将实施例9得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11;

[0368] 将步骤b得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

[0369] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至180℃,恒温7天,再以温度7℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为2mm×4mm×4mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0370] 实施例70

[0371] 水热法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体:

[0372] 将实施例10得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末置入去离子水中溶解,将不完全溶解的混合物在温度60℃超声波处理,使其充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8-11;

[0373] 将得到的混合溶液转入到干净、无污染的体积为100mL的高压反应釜的内衬中,并将反应釜旋紧密封;

[0374] 将高压反应釜放置在恒温箱内,升温至210℃,恒温8天,再以温度9℃/天的降温速率降至室温,即得到尺寸为3mm×3mm×5mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0375] 实施例71

[0376] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0377] 将实施例1得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入20mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8,用滤纸过滤得到混合溶液;

[0378] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温下静置5天;

[0379] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒,直至晶体颗粒大小不再明显变化,得到籽晶;

[0380] 选择质量较好的籽晶,将其悬挂于制得的混合溶液中,在室温下静置生长30天,即得到尺寸为10mm×8mm×6mm的 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0381] 实施例72

[0382] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0383] 将实施例2得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入30mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为9,用滤纸过滤得到混合溶液;

[0384] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温下静置8天;

[0385] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒,直至晶体颗粒大小不再明显变化,得到籽晶;

[0386] 选择质量较好的籽晶,将其悬挂于制得的混合溶液中,在室温下静置生长10天,即得到尺寸为 $8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 7\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0387] 实施例73

[0388] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0389] 将实施例3得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入50mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为10,用滤纸过滤得到混合溶液;

[0390] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温下静置12天;

[0391] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒,直至晶体颗粒大小不再明显变化,得到籽晶;

[0392] 选择质量较好的籽晶,将其悬挂于制得的混合溶液中,在室温下静置生长15天,即得到尺寸为 $9\text{mm} \times 8\text{mm} \times 7\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0393] 实施例74

[0394] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0395] 将实施例4得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入60mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为11,用滤纸过滤得到混合溶液;

[0396] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温下静置15天;

[0397] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒,直至晶体颗粒大小不再明显变化,得到籽晶;

[0398] 选择质量较好的籽晶,将其悬挂于步骤b制得的混合溶液中,在室温下静置生长20天,即得到尺寸为 $8\text{mm} \times 9\text{mm} \times 8\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0399] 实施例75

[0400] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0401] 将实施例5得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入70mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为8,用滤纸过滤得到混合溶液;

[0402] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温

下静置18天；

[0403] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒，直至晶体颗粒大小不再明显变化，得到籽晶；

[0404] 选择质量较好的籽晶，将其悬挂于步骤b制得的混合溶液中，在室温下静置生长22天，即得到尺寸为7mm×8mm×8mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0405] 实施例76

[0406] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0407] 将实施例6得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中，加入80mL去离子水，然后超声波处理使充分混合溶解，用HF和NaOH调节pH值为9，用滤纸过滤得到混合溶液；

[0408] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中，用称量纸封口，放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中，将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率，在室温下静置20天；

[0409] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒，直至晶体颗粒大小不再明显变化，得到籽晶；

[0410] 选择质量较好的籽晶，将其悬挂于制得的混合溶液中，在室温下静置生长25天，即得到尺寸为7mm×7mm×6mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0411] 实施例77

[0412] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0413] 将实施例7得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中，加入100mL去离子水，然后超声波处理使充分混合溶解，用HF和NaOH调节pH值为11，用滤纸过滤得到混合溶液；

[0414] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中，用称量纸封口，放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中，将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率，在室温下静置16天；

[0415] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒，直至晶体颗粒大小不再明显变化，得到籽晶；

[0416] 选择质量较好的籽晶，将其悬挂于制得的混合溶液中，在室温下静置生长13天，即得到尺寸为9mm×8mm×8mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0417] 实施例78

[0418] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0419] 将实施例8得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中，加入35mL去离子水，然后超声波处理使充分混合溶解，用HF和NaOH调节pH值为8，用滤纸过滤得到混合溶液；

[0420] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中，用称量纸封口，放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中，将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率，在室温下静置5天；

[0421] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒，直至晶体颗粒大小不再明显变化，得到籽晶；

[0422] 选择质量较好的籽晶，将其悬挂于制得的混合溶液中，在室温下静置生长14天，即得到尺寸为7mm×6mm×8mm $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0423] 实施例79

[0424] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0425] 将实施例9得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入45mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为11,用滤纸过滤得到混合溶液;

[0426] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温下静置9天;

[0427] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒,直至晶体颗粒大小不再明显变化,得到籽晶;

[0428] 选择质量较好的籽晶,将其悬挂于步骤b制得的混合溶液中,在室温下静置生长17天,即得到尺寸为 $6\text{mm} \times 8\text{mm} \times 9\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0429] 实施例80

[0430] 室温溶液法生长十氟化八硼酸钠非线性光学晶体

[0431] 将实施例10得到的化合物 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 多晶粉末放入洗干净的玻璃容器中,加入55mL去离子水,然后超声波处理使充分混合溶解,用HF和NaOH调节pH值为10,用滤纸过滤得到混合溶液;

[0432] 将得到的混合溶液置于干净的玻璃容器中,用称量纸封口,放在无晃动、无污染、无空气对流的静态环境中,将封口扎若干个小孔用以调节水溶液中水的蒸发速率,在室温下静置20天;

[0433] 待溶液在容器底部长出晶体颗粒,直至晶体颗粒大小不再明显变化,得到籽晶;

[0434] 选择质量较好的籽晶,将其悬挂于步骤b制得的混合溶液中,在室温下静置生长30天,即得到尺寸为 $9\text{mm} \times 8\text{mm} \times 9\text{mm}$ $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 非线性光学晶体。

[0435] 实施例81

[0436] 将实施例11-80所得的任意 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 晶体按相匹配方向加工,按附图3所示安置在3的位置上,在室温下,用调Q-Nd:YAG激光器作光源,入射波长为1064nm,由调Q-Nd:YAG激光器1发出波长为1064nm的红外光束2射入 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 单晶3,产生波长为532nm的绿色倍频光,输出强度约为同等条件KDP的0.7倍。

[0437] 实施例82

[0438] 将实施例11-80所得的任意 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 晶体按相匹配方向加工,按附图3所示安置在3的位置上,在室温下,用调Q-Nd:YAG激光器作光源,入射波长为532nm,由调Q的Nd:YAG激光器1发出波长为532nm的绿色光束2射入 $\text{Na}_4\text{B}_8\text{O}_9\text{F}_{10}$ 单晶3,产生波长为266nm的倍频光,输出强度约为同等条件BBO的0.1倍。

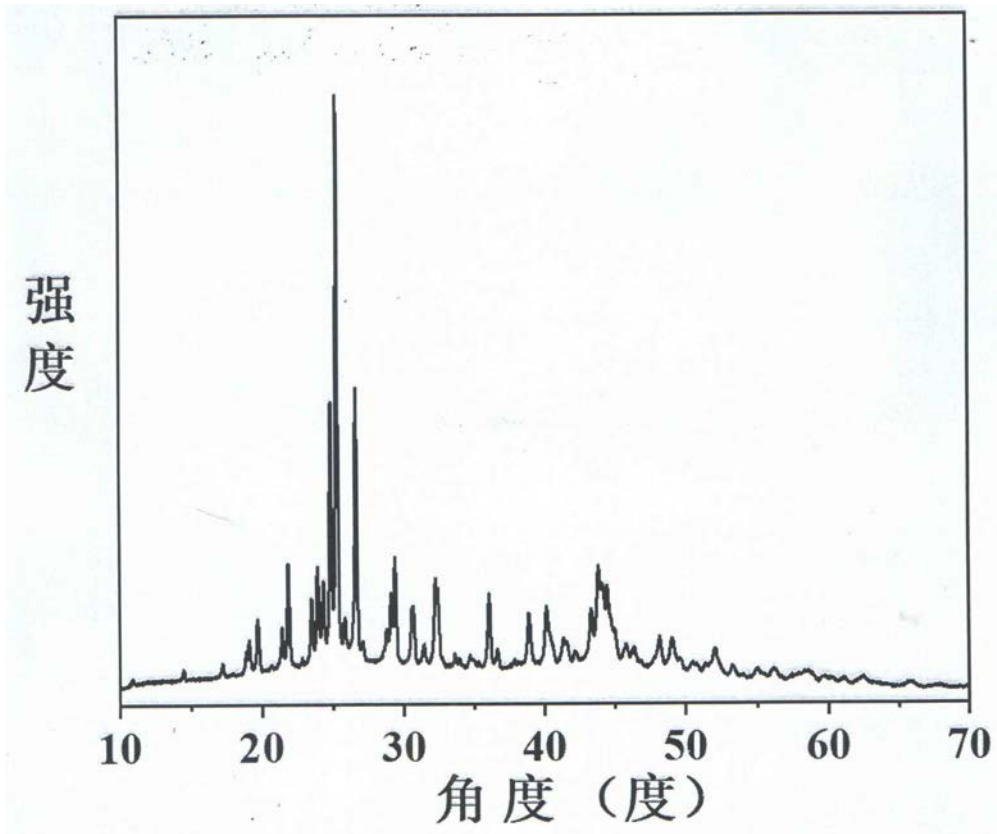


图1

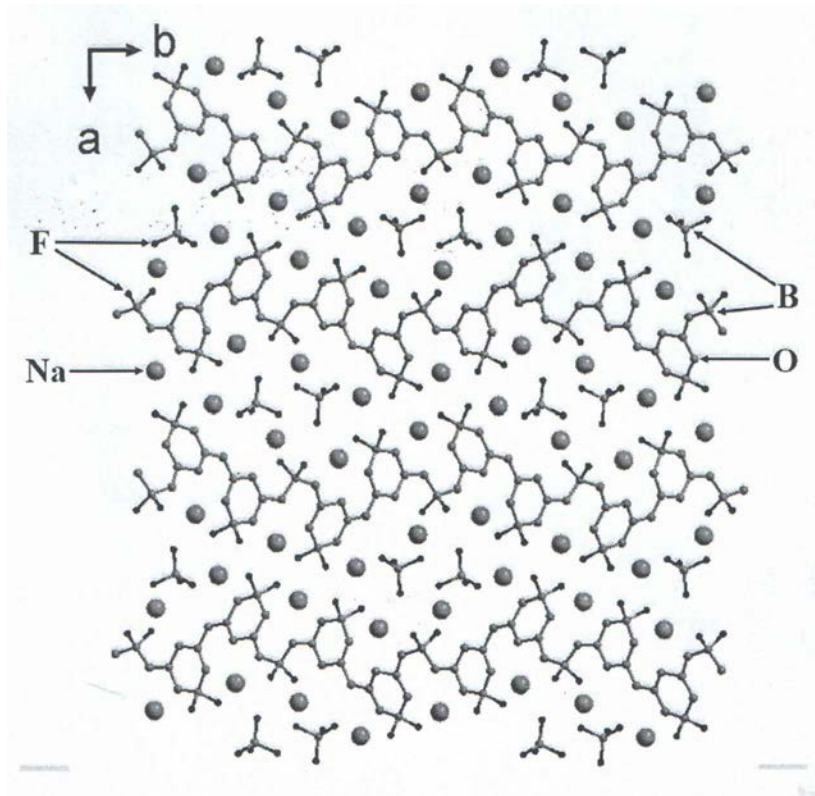


图2

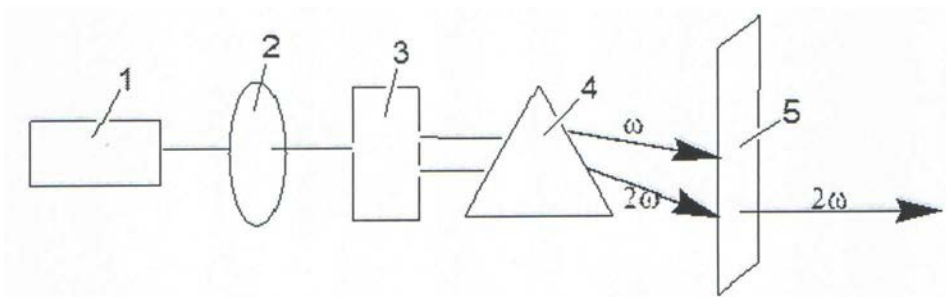


图3