

文章编号: 0258-7025(2010)09-2208-05

探索硼酸盐非线性光学晶体的艰难历程

(邀请论文)

陈创天

(中国科学院理化技术研究所人工晶体研究发展中心, 北京 100190)

摘要 系统地介绍了硼酸盐非线性光学晶体发现的历史背景和理论基础, 以此来纪念激光发现五十周年。

关键词 硼酸盐非线性光学晶体; 阴离子基团理论

中图分类号 TN 244 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103709.2208

Hard Exploring of Borate Nonlinear Optical Crystals

(Invited Paper)

Chen Chuangtian

(Beijing Center for Crystal Research and Development, Technical Institute of Physics and Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract In order to commemorate the fiftieth anniversary of laser, this thesis introduces the historical background and theoretical basis of borate nonlinear optical crystals.

Key words borate nonlinear optical crystals; anionic group theory

1 我与非线性光学晶体的结缘过程

1962 年夏季, 我从北京大学物理系毕业, 被分配到福州的中国科学院华东物质结构研究所(以下简称“物构所”), 专门从事物质的微观结构(原子, 分子层次)和宏观性能之间的相互关系方面的研究。所内只有一名教授, 就是后来成为中国科学院院长的卢嘉锡教授, 还有 2~3 名助理研究员, 其余就是我们这些来自五湖四海的年轻的大学毕业生。由于我是学理论物理的, 但我们研究所属化学类型研究所, 因此我的知识结构必须“化学化”, 才能做出成绩来。于是从 1962 年 11 月到 1965 年上半年, 我整整花了三年时间, 学习有关理论化学方面的知识, 例如结构化学、量子化学、X-射线晶体学、群表示理论在化学中的应用等。由于研究所初建, 加上我国三年困难时期刚过, 研究所的大部分设备都未到位, 因此分配给我的实验工作, 极其有限, 使我在这三年中,

享受了大部分自由时间, 学习各种基础知识, 从而为以后的研究工作打下了坚实的物理、化学方面的基础。

从 1965 年开始, 随着国家经济形势的好转, 研究所的科研设备也开始陆续到位, 于是卢嘉锡教授开始要求我确定研究课题。当时的物构所, 主要有两个研究方向, 一个是结构化学, 另一个是晶体材料。由于我来自北京大学物理系, 选题很自然看中单晶材料的结构与性能相互关系的研究。当时的物构所单晶材料有两类: 一类是激光基质晶体, 例如 Nd:YAG 单晶生长; 另一类就是非线性光学晶体, 例如水溶液生长的 KDP (KH_2PO_4), ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 等。对于选择何种晶体作为研究的突破口, 我做了认真地分析, 从大量文献阅读中了解到, 掺杂型激光基质晶体的激光性质, 例如发光截面、荧光寿命等, 大部分决定于掺杂离子的激发态性

收稿日期: 2008-06-10; 收到修改稿日期: 2008-07-12

作者简介: 陈创天(1937—), 男, 晶体材料学家。1990 年当选为第三世界科学院院士, 2003 年当选为中国科学院院士。长期从事新型非线性光学晶体材料的探索研究。领导的研究组曾先后发现具有重要应用价值的 BBO、LBO、KBBF 等非线性光学晶体。1987 年度获第三世界科学院化学奖, 1990 年获激光集锦(Laser Focus World)杂志颁发的工业技术成就奖, 1991 年度获国家发明一等奖, 2007 年度获求是基金会颁发的求是杰出科技成就集体奖等荣誉。

质, 它们基本上和基质晶体的结构关系不大, 因此很难从基质晶体的电子结构计算中进行评估, 从而需要大量实验测量, 这在当时的物构所是没有条件的。反观非线性光学晶体, 它们的宏观性能, 如倍频系数、双折射率等决定于单晶的基本结构, 确定单晶的空间结构是当时物构所的强项, 因为卢嘉锡教授本身就是结构化学专家, 当时国内最好的 X-射线单晶结构测定设备之一也在物构所。而我本身, 具有理论物理专业背景, 加上三年理论化学方面的学习, 从事单晶电子结构计算是强项。于是在 1965 年下半年, 经过半年多的调研和思考, 我向卢嘉锡教授阐述了我的选题: 非线性光学晶体的宏观性能和微观结构之间的相互关系研究, 并很快得到了他的肯定。

当我认真思考如何使用量子化学局域化轨道理论方法(在当时的条件下, 没有计算设备可从事晶格能带理论计算)计算晶体的倍频系数时, 文革开始了, 所内科研秩序完全打乱, 很多实验工作被迫停顿。幸运的是, 卢嘉锡教授属中央保护对象, 很快受到省军区保护, 因而文化大革命也没有冲击到我们这一批年轻人。由于我是做理论计算的, 虽然实验室被封闭, 但我可以把仅有的一台手摇计算器搬到家中, 开始了每天 12 个小时的计算工作。就这样, 我整整花了一年的时间, 靠一台手摇计算器, 完成了空间结构非常简单的 BaTiO_3 晶体的倍频和电-光系数计算, 结果还是很不错的。然而在当时的情况下, 结果出来后既不能讨论, 也不能发表。在 BaTiO_3 晶体倍频系数计算的基础上, 我进一步使用群表示理论的方法, 计算出 LiNbO_3 , KNbO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (简称 BNN) 等晶体的倍频系数, 不久又完成了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体的倍频系数。在此基础上, 初步形成了目前已被国内外科学界广泛认可的晶体非线性光学效应的阴离子基团理论。这一理论的提出, 使我们能够按照基团结构的分类方法, 系统地进行新型非线性光学晶体探索, 从而为今后硼酸盐非线性光学晶体的发现打下了理论基础。

2 中国非线性光学晶体的自主创新之路

1974 年, 中国晶体学界在福州召开第三次全国晶体生长学术会议。在会上, 大家认真讨论了我国晶体学界所面临的一个最大问题: 就是到 1974 年为止, 尽管我国已能生长激光和非线性光学晶体中的重要品种, 但所有这些品种均由国外发现, 也就是说

所有这些晶体的专利权均被国外控制。因此, 在会上大家一致认为, 这种跟在国外后面走的状况不能再继续下去了, 在激光非线性光学晶体领域, 一定要走自己的路, 一定要发现自己的新晶体, 然而虽然从政治角度可以下这个决心, 但真正要实现这一目标, 大家还是有些信心不足。就拿非线性光学晶体为例, 当时两大类非线性光学晶体: 具有 (NbO_6) 氧八面体配位的 LiNbO_3 , KNbO_3 等晶体是由 Bell 实验室发现的, 而 KTP 族晶体是由杜邦公司发现的。在当时, 无论从人员的水平还是实验设备, 化学合成等方面来说, 国内都与国外有很大的差距。因此, 就提出这样一个问题, 发现新的非线性光学晶体, 走自己的路, 行吗? 在这时, 卢嘉锡教授讲了一句非常鼓舞人心的话: 假如把探索新型晶体比喻为下地狱的话, 他说“我不下地狱, 谁下地狱?”, 会后, 当时的物构所, 在卢嘉锡教授的领导下, 上下一心, 决心开展新型晶体的探索研究工作, 应该说正是 1974 年第三次全国晶体生长会议和卢嘉锡教授的这一句话, 打下了发现硼酸盐非线性光学晶体的思想基础。

3 科学思想是发现硼酸盐系列非线性光学晶体的源头

1976 年物构所开始恢复研究工作, 在第一批恢复的研究工作中, 就决定成立新型非线性光学晶体材料探索组, 卢嘉锡所长亲自任命我为这一研究组的组长。在研究组成立之初, 除了几位志同道合的研究人员以外, 我们手中几乎是空白的。我们花了一年半的时间, 建立必要的测试设备, 特别是倍频效应的粉末测试设备和单晶倍频系数的测试设备, 所用的激光器也是自己组装的。从 1978 年开始, 利用刚建成的粉末倍频效应测试设备, 开始进行非线性光学晶体的探索研究。当时, 从什么类型化合物开始探索, 我们既没有经验, 也没有大量化合物合成的设备, 因此只使用“炒菜”式的探索研究是行不通的。但是在当时, 我们已经进行了长达近十年的理论计算工作, 虽然由于文革原因这些工作时断时续, 但毕竟在晶体非线性光学效应的结构与性能相互关系研究方面, 已经正式提出了晶体非线性光学效应的阴离子基团理论, 并在 1976 年刚开始复刊的《物理学报》上连续刊登了 4 篇相关论文^[1~4]。正是在这一理论模型的基础上, 我们系统地对各种不同结构类型的非线性光学晶体按照阴离子基团结构进行分类, 指出不同阴离子基团结构对倍频效应贡献的优

缺点,例如(MO_6)氧八面体, (PO_4)四配位结构, (IO_3)基团, (NO_2)基团,甚至还分析到(SbF_5)平方锥结构的基团^[5],但都因各种原因被放弃,最后,在1979年4~5月,经研究组多次认真讨论,我们决定选择硼酸盐化合物中以(B_3O_6)³⁻平面基团为基本结构单元的化合物作为探索新型非线性光学晶体的候选者。基本理由是:首先B—O键由于B、O原子间电负性差值大,因此,多数硼酸盐化合物晶体能透过紫外光,而在当时,绝大多数非线性光学晶体都不能使用于紫外波段。因此,在紫外光谱区,取得发现新晶体的突破相对比较容易;其次,在硼酸盐化合物中,除 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 外,对非线性光学晶体而言,完全是一个新的系列,而 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体由于其倍频系数只有KDP晶体的 $1/10$ ^[6,7],从而没有实用价值,也没有引起激光科学技术界的重视。因此,假如我们能够在硼酸盐系列化合物中,发现新的非线性光学晶体,可能性是很大的。而且在紫外光谱区,缺乏竞争对手,从而较易被大家接受,增加实用的可能;最后,由于B、O化合物既包含(BO_3)平面结构,也有(BO_4)四配位结构,因此具有结构多型性,这就为非线性光学晶体材料探索提供了多种选择的可能性。

于是从1979年5月开始,我们研究组就集中力量在硼酸盐系列中探索新的非线性光学晶体,很快就发现低温相偏硼酸钡($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$,简称BBO)是一个非常有希望的新型非线性光学晶体的候选者^[8]。然而生长出大块BBO单晶体,整整花了三年时间,终于在1983年,由江爱栋领导的晶体生长组生长出厘米级BBO晶体。在此基础上,经过系统的光学性能测试,特别是BBO晶体倍频系数的测定,表明此晶体的倍频系数是KDP晶体的4倍,能实现Nd:YAG激光的2,3,4,5次倍频,从而确立了此晶体具有很大的应用潜力。此结果首次发表在1984年中国科学B辑^[9],并在1984年3月,通过了中国科学院院级成果鉴定。鉴定意见指出,低温相偏硼酸钡($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$)是中国科学院福建物质结构研究所第一次找到并培养成功的具有实用价值的新型非线性光学晶体材料。此项研究工作达到国际先进水平^[10]。BBO晶体由此开始在国内外实现广泛的应用。

4 中国科学家走向国际的艰难历程

1984年在BBO晶体通过中国科学院院级鉴定后,为了促使BBO晶体在中国开花,也在国内结果,决定在两年内,暂不开展同国外的合作,让中国科学家有优先使用的权利,然而执行的结果很不理想。

在此期间,除了中国科学院上海光学精密机械研究所林福成教授使用BBO晶体,在国际上第一次实现了Cu蒸汽激光(510.6 nm, 578.2 nm)的倍频光(255.3 nm, 289.1 nm)输出,但效率仅为0.7%^[11],从而并未引起国内外很大的注意。由于当时国内激光科学和技术的水平还比较低,因此,并没有其他研究单位提出使用BBO晶体的要求。这说明BBO晶体的优越性并没有被国内科学家们所接受。然而,BBO晶体的优越性能却被国外科学家所注意。1983年9月在中国广州,召开了第一次在中国举行的国际激光会议。我在会上做了一个有关BBO晶体的报告^[12],引起了斯坦福大学应用物理系一位副教授的注意,他认为这一新型非线性光学晶体的性能非常优越,值得注意。回去后,他向同事们介绍了这一情况,特别引起了当时很著名的激光器专家R. Byer教授的注意,于是他和当时在美国的著名华裔科学家沈元壤、汤仲良教授一起,共同推荐我在1984年于Los Angeles, Anaheim召开的CLEO/84/IQEC'84会议上做一个邀请报告,当时确定的题目是:High-efficiency and wide-band second harmonic generation properties of a new crystal $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ^[13]。此报告引起了参会科学家的很大兴趣,台湾在美国出版的英文版“联合日报”还专门作了报道。然而,相当一部分科学家,包括Byer教授在内,对于BBO晶体的优越性能,还是心存疑虑,因为在当时,无论是物构所还是我本人,都不被国外所知,因此对BBO晶体的测试结果还是有很大怀疑。于是他们在1985年春天指派当时斯坦福大学先进材料中心晶体部主任Feigelson教授,专门到物构所来进行实地考察,了解BBO晶体的生长,加工及性能测试状况。考察后,他认为BBO晶体生长及光学质量是好的,但对测试结果仍心存疑虑,因为我们使用的自主激光器的性能实在太差,测试结果可能存在问题,于是Feigelson教授回去后,经他们研究,决定让我带着BBO晶体亲自到斯坦福大学应用物理系Byer教授研究组,进行合作研究,利用他们的先进激光器对BBO晶体的频率转换特性进行系统的研究。经过半年多的测试,得到的结果大大超过我们的预期,例如使用Nd:YAG调Q激光(24 ns, 10 Hz),获得的从1064 nm到532 nm的倍频转换效率接近50%,虽然BBO晶体在当时沿相匹配方向长度只有6.8 mm,然而它比24 mm长的商品化KDP倍频器件的转换效率还高1.8倍,而且BBO晶体不潮解,可以在大气中使用。进一步使用一台

锁模 Nd: YAG 激光器, 当基波光的功率密度达到 2 GW/cm^2 时, 从 1064 nm 到 532 nm 的能量转换效率达到 84% , 从 532 nm 到 266 nm 的倍频转换效率也达到了 52% 。更令人惊奇的是, 使用同一台激光器还实现了 Nd: YAG 激光的 5 次倍频, 从 1064 nm 到 213 nm 的总体转换效率也达到了 11% , 并产生了每脉冲 20 mJ 的 213 nm 的能量输出^[14]。所有这些结果在以前都是不敢想象的。然而反复的实验测量, 证明这些结果是正确的, BBO 晶体确实是一块性能非常优异的非线性光学晶体。Byer 教授对这些结果也非常激动, 称 BBO 晶体是一块超级晶体。

1986 年 6 月, 在旧金山召开了 CLEO'86/IQEC'86 会议, 在会议上, 我们以中国科学院福建物质结构研究所和斯坦福大学联合研究的方式公布了上述结果, 报告的题目是: “Efficient high-power harmonic generation in $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ”^[15]。由于此次报告是和斯坦福大学一起发表的, 没有人怀疑结果的可靠性, 从此 BBO 晶体被国际同行认可, 物构所和我的研究组也同样被国际同行所接受。于是当 1988 年, 我们首次报道 LiB_3O_5 (LBO) 晶体时^[16], 就再也没有人怀疑 LBO 晶体的测试结果了。这两种晶体也很快实现了小批量生产, 从而使 BBO, LBO 晶体几乎被每一个激光实验室所使用, 这两块晶体也获得了中国牌晶体的美誉。应该说, 在晶体材料领域, BBO, LBO 晶体是我国首次走向国际, 并被国际上广泛应用的两块晶体。今天回忆这一历程, 深感在当时, 中国科学家走向国际是多么的艰难。

5 科学追求是发现深紫外非线性光学晶体的原动力

BBO 和 LBO 晶体发现后, 我们意识到, 这两种晶体由于基本结构的原因, 不能实现使用直接倍频的方法产生深紫外(波长短于 200 nm) 谐波光。BBO 晶体的基本结构单元 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团的能隙比较窄(见图 1), 从而使该晶体的紫外截止边只能达到 185 nm , 限制了此晶体在深紫外光谱区实现倍频光输出的能力, 而 LBO 晶体则由于 $(\text{B}_3\text{O}_5)^{5-}$ 基团在空间形成一个 $(\text{B}_3\text{O}_5)_{n \rightarrow \infty}$ 的无穷链, 此链与 Z 轴方向的夹角几乎成 45° (见图 2), 从而使该晶体的双折射率只有 $0.04 \sim 0.05$, 于是尽管 LBO 晶体的截止边可达到 150 nm 左右, 但是太小的双折射率, 使此晶体不能用倍频方法实现深紫外谐波光输出, 它的同族晶体 CBO (CsB_3O_5) 和 CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$) 也因同样的原因不能使用直接倍频方法实现深紫外谐

波光输出^[17, 18]。面对这个困难, 我们研究组探索深紫外非线性光学晶体的决心并没有动摇, 而是继续按照分子工程设计学方法, 首先提出探索深紫外非线性光学晶体的基本结构条件, 然后寻找合适的化合物, 考察其基本结构是否满足所提出的结构要求。假如基本满足, 就开始新一轮的实验研究。

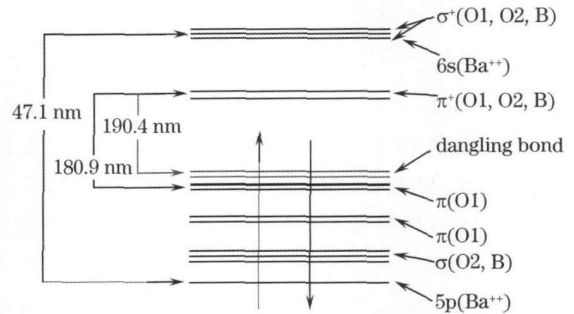


图 1 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团的能级结构

Fig. 1 Orbital energies of the $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ group

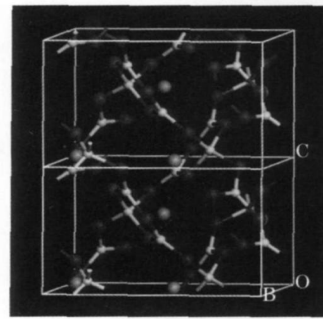


图 2 LBO 晶体的空间结构

Fig. 2 Space structure of LBO crystal in the unit cell

鉴于 BBO 和 LBO 基本结构所存在的问题, 为了探索新型深紫外非线性光学晶体, 提出了 4 条结构判据: 1) 晶体的基本结构单元应为 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团; 2) $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团的 3 个终端氧必须和其他原子相连接, 以便消除 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 的 3 个悬挂键; 3) $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团应保持共平面结构; 4) 在晶格中, $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团的密度应尽可能大, 因为此基团是产生非线性光学效应的基本结构单元^[19]。按照这一空间结构要求, 从数据库中, 很快发现 $\text{KB}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) 晶体结构可能满足上述结构判据。经化学合成, 粉末倍频效应测试, 也确认 KBBF 晶体具有较大的非线性光学效应。然后再经过 2 年的单晶生长, 获得了 0.3 mm 厚的单晶体, 测试的结果令人兴奋, KBBF 晶体不但能实现 Nd: YAG 激光(1064 nm) 的 2, 4, 5 倍频, 也很可能实现 Nd: YAG 激光的 6 倍频(177.3 nm) 谐波光输出。然而令我们想不到的是, 为了获得厚度接近 2.0 mm 的晶体, 整整花了将近 10 年时间。直到 2002 年, 在

和山东大学晶体所的合作研究中, 我们才得到了 1.8 mm 厚的大块 KBBF 单晶^[20], 并很快获得 2.5 mW, 177.3 nm 的谐波光输出^[21]。从此正式确立 KBBF 晶体是一种非线性光学性能非常优秀的深紫外非线性光学晶体, 并打开了全固态深紫外光源的大门。使这一新型光源获得了越来越广泛的应用, 从而使我国再次登上了非线性光学晶体的顶峰^[22, 23]。

6 结束语

总结硼酸盐非线性光学晶体发现的历史, 我们深深地感到, 要创新就必须有自主的科学思想, 只有有了自己的科学思想, 才能获得自己的成果, 才能自立于世界民族之林。胡锦涛主席已正式提出, 我们要从赶超型国家向创新型国家发展。这是一个对中华民族未来发展有着深远影响的战略决策。要实现这一目标, 从科学界来说, 就是希望给中国的科学家, 特别是工作在第一线的中国科学家更多的自主权, 让他们敞开思想的大门, 让他们有权按照自己的科学思想, 组织科研队伍, 长期坚持研究, 大幅度减少行政部门对他们的干预。只要再坚持 20 年, 我国一定能进入创新型国家行列, 登上世界科学的顶峰。

参 考 文 献

- 1 Chen Chuangtian. An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystals (I) — a theoretical calculation of electro-optical and second optical harmonic coefficients of barium titanate crystals based on a deformed oxygen octahedra [J]. *Acta Physica Sinica*, 1976, **25**(2): 146~161
陈创天. 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论 (I) ——利用氧八面体畸变模型计算 BaTiO₃ 晶体电光及倍频系数 [J]. *物理学报*, 1976, **25**(2): 146~161
- 2 Chen Chuangtian. An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystals (II) — a theoretical calculation of the second harmonic optical coefficients of the lithium iodate crystal based on a highly deformed oxygen octahedra model. I [J]. *Acta Physica Sinica*, 1977, **26**(2): 124~132
陈创天. 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论 (II) ——利用 (IO₃) 离子基团的分子轨道计算 α-LiIO₃ 晶体的倍频系数 [J]. *物理学报*, 1976, **25**(2): 124~132
- 3 Chen Chuangtian. An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystals (III) — a theoretical calculation of the electro-optical and optical second harmonic coefficients for LiNbO₃, LiTaO₃, KNbO₃, and BNN crystals based on a deformed [J]. *Acta Physica Sinica*, 1977, **26**(6): 486~498
陈创天. 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论 (III) ——利用畸变氧八面体的离子基团模型计算 LiNbO₃, LiTaO₃, KNbO₃, BNN 晶体的电光和倍频系数 [J]. *物理学报*, 1977, **26**(6): 486~498
- 4 Chen Chuangtian. An ionic grouping theory of the electro-optical and non-linear optical effects of crystals (IV) — the calculation

- of linear optical susceptibilities in crystals of the perovskite and the tungsten bronze structure types [J]. *Acta Physica Sinica*, 1978, **27**(1): 41~46
- 陈创天. 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论 (IV) ——钙钛矿, 钨青铜型, LiNbO₃ 型晶体线性极化率计算 [J]. *物理学报*, 1978, **27**(1): 41~46
- 5 陈创天, 罗遵度, 林政炎等. 探索新技术材料的结构化学问题 [J]. *物构所通讯*, 1979, **2**: 1~15
 - 6 C. F. Dewey, W. R. Cook, R. T. Hodgson *et al.*. Frequency doubling in KB₅O₈ · 4H₂O and NH₄B₅O₈ · 4H₂O [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **26**(12): 714~716
 - 7 H. J. Dewey. Second-harmonic generation in KB508 · 4H₂O from 217.1 nm to 315.0 nm [J]. *IEEE J. Quantum Elect.*, 1976, **QE-12**: 303~306
 - 8 陈长章, 高冬寿, 陈创天. 新型非线性光学材料的探索—硼氧环化合物 [C]. 第五次全国晶体生长与材料学术会议, 苏州, 1979, B44
 - 9 陈创天, 吴柏昌, 江爱栋等. 新型紫外倍频晶体 β-BaB₂O₄ 的光学性能和生长 [J]. *中国科学 B*, 1984, **14**(7): 598~604
 - 10 新型非线性光学晶体—低温相偏硼酸钡 (β-BaB₂O₄). 科学技术成果鉴定证书, 科学院 (84), 产鉴字 001 号
 - 11 Zhang Guiyan, Jing Chunyang, Lin Fucheng *et al.*. Second harmonic generation of Cu vapor laser by using a β-BaB₂O₄ crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 1984, **4**(6): 513~516
张桂燕, 景春阳, 林福成等. 利用 β-BaB₂O₄ 晶体的铜蒸汽激光倍频 [J]. *光学学报*, 1984, **4**(6): 513~516
 - 12 C. T. Chen. Growth, properties and applications of a new ultraviolet frequency-doubling crystal β-BaB₂O₄ [C]. 83' International Conference of Lasers, Quang Zhou, 1983, TuH6/13
 - 13 C. T. Chen. High-efficiency and wide-band second harmonic generation properties of a new crystal β-BaB₂O₄ [C]. CLEO'84/IQEC'84, Anaheim, 1984, M CCS/20
 - 14 C. T. Chen, Y. X. Fan, R. C. Eckardt *et al.*. Recent developments of barium borate [J]. *SPIE*, 1987, **681**: 12~19
 - 15 C. T. Chen, Y. X. Fan, R. C. Eckardt *et al.*. Efficient high-power harmonic generation in β-BaB₂O₄ [C]. CLEO'86/IQEC'87, San Francisco, 1986, ThAV 208
 - 16 C. T. Chen. On New NLO crystals of the borate series LBO vs BBO [C]. NLO properties of Materials Topical Meeting, Troy, 1988, we41/285
 - 17 Y. Mori, I. Kuroda, Satoshi Nakajima *et al.*. New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(13): 1818~1820
 - 18 Y. C. Wu, T. Sasaki, S. Nakai *et al.*. CsB₃O₅: A new nonlinear optical crystal [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**(21): 2614~2615
 - 19 C. T. Chen, Y. Wang, Y. N. Xia *et al.*. New development of nonlinear optical crystals for the ultraviolet region with molecular engineering approach [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(6): 2268~2272
 - 20 J. Y. Wang, C. Q. Zhang, Yaogang Liu *et al.*. Growth and properties of KB₂BO₃F₂ crystal [J]. *J. Mater. Res.*, 2003, **18**(10): 2478~2485
 - 21 T. Togashi, T. Kanai, Taro Sekikawa *et al.*. Generation of vacuum-ultraviolet light by an optically contacted prism-coupled KB₂BO₃F₂ crystal [J]. *Opt. Lett.*, 2003, **28**(4): 254~256
 - 22 C. T. Chen, G. L. Wang, X. Y. Wang *et al.*. Deep-UV nonlinear optical crystal KB₂BO₃F₂-discovery, growth, optical properties and applications [J]. *Appl. Phys. B*, 2009, **97**: 9~25
 - 23 D. Cyranoski. China's crystal cache [J]. *Nature*, 2009, **457**: 953~955