

2021 年度自治区科技奖励提名项目公示信息 (自然奖)

一、项目名称

基于氟化硼氧基元的新型深紫外非线性光学材料设计及性能研究

二、提名单位

中国科学院新疆分院

三、提名单位(专家)意见

非线性光学晶体是重要的光电信息功能材料,是激光技术的重要物质基础,各发达国家都将其放在优先发展的位置以抢占激光技术制高点。当前受限于缺乏性能优秀的深紫外非线性光学晶体,限制了深紫外激光技术的发展。该项目以国家在深紫外激光技术等方面的重大需求为导向,从材料设计源头出发,揭示了氟离子对硼氧基元的微观性能调控机制,率先提出具有氟化硼氧基元 $[\text{BO}_{4-x}\text{F}_x]$ ($x = 1, 2, 3$) 的氟化硼酸盐可以作为探索深紫外非线性光学材料的优选体系,并基于该思路设计合成系列非线性光学晶体。项目团队是一支活跃在世界科技前沿领域的中青年组成,成员包括国家自然科学基金杰出青年基金、国家自然科学基金优秀青年基金获得者。项目成果在国际权威期刊 *J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.* (4 篇)、*Chem. Mater.* (2 篇) 等发表 SCI 论文 12 篇,其中影响因子 9.0 以上的 7 篇,5 篇入选全球《基本科学指标数据库(ESI)》高被引论文,8 篇代表作他引 1136 次,单篇论文最高他引超过 307 次。研究内容是国际相关领域的热点和难点,涉及计算物理学、材料学、化学等多学科,任务重、工作量极大。项目成果丰富了非线性光学材料理论体系,开辟了高性能深紫外非线性光学材料设计新体系,为继续保持我国在该领域的国际领先地位做

出了重要贡献。

提名该项目为自治区自然科学奖一等奖。

四、项目简介

深紫外激光（DUV，波长小于 200 nm）具有波长短、光子能量高等特点，在激光精密加工、前沿科学及航空航天领域具有重大应用价值。当前，基于深紫外非线性光学晶体频率转换特性实现深紫外激光输出是获得深紫外全固态激光（DUV-DPL）源的最有效方式。上世纪 90 年代，中国科学家发明的 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ （KBBF）晶体，使我国成为世界上唯一掌握深紫外全固态激光技术的国家。相关技术列入 2020 年科技部、商务部发布的《中国禁止出口限制出口技术目录》，显示出我国在该领域的国际领先地位。但是，当前深紫外非线性光学晶体商业化应用面临巨大挑战，亟需研发新型深紫外非线性光学晶体，全面巩固我国在深紫外全固态激光技术领域的国际领先地位。

深紫外非线性光学晶体设计最大的难点是需要保持“宽带隙—大倍频效应—合适双折射率”三个关键参数间的平衡，而这些性能的来源机制复杂、互相影响和制约。因此，需要突破传统思路瓶颈，构筑新型深紫外非线性光学晶体优势基元，开辟晶体材料设计新体系，实现高性能晶体材料开发。本项目揭示了氟离子对硼氧基元的微观性能调控机制，率先提出具有氟化硼氧基元（ $[\text{BO}_{4-x}\text{F}_x]$ ， $x=1, 2, 3$ ）的氟化硼酸盐可作为探索深紫外非线性光学材料的优选体系，并基于该思路设计合成出系列非线性光学材料晶体。该项成果的重要意义在于：1) 揭示了引入氟离子对硼氧结构基元的微观对称性和光学性能调控机制，首次提出并证明了具有硼-氟共价键连接的 $[\text{BO}_{4-x}\text{F}_x]$ 基元是设计新型深紫外非线性光学材料的优势功能基元；2) 提出了基于 $[\text{BO}_{4-x}\text{F}_x]$

基元平衡“宽带隙-大倍频效应-合适双折射”间苛刻关系的设计新策略，通过协同设计组装，设计合成出系列具有新颖结构的氟化硼酸盐新化合物，开创了无铍深紫外非线性光学材料设计新体系；3) 发明了以 AB_4O_6F ($A=NH_4$ 、 Cs) 为代表的高性能氟化硼酸盐晶体，评估其最短相位匹配波长达到深紫外的 158 nm，有望成为一类新的深紫外非线性光学晶体。

项目执行期在 *J. Am. Chem. Soc.* 等国际权威期刊上共发表 SCI 论文 12 篇 (IF>9.0 论文 7 篇)；8 篇代表作他引 1136 次，单篇最高他引 307 次；5 篇论文入选 ESI 高被引论文。研究成果入选 2017 中国光学十大进展、获中央 JW 科技委首届“率先杯”未来技术创新大赛优胜奖 (全国共 30 项)。2021 年 8 月 5 日，由科技部批准的第三方专业科技成果评价机构——中科合创 (北京) 成果评价中心组织、中科院院士领衔的专家组对成果进行评价。专家组一致认为：项目提出的氟化硼氧新基元设计策略，是非线性光学材料设计领域的重要理论创新。设计合成出的氟化硼酸盐晶体开创了深紫外非线性光学材料研究新体系，研制的 AB_4O_6F ($A=NH_4$ 、 Cs) 为代表的的高性能氟化硼酸盐晶体在深紫外全固态激光技术领域具有重要的应用前景。项目整体达到国际领先水平。

五、代表性论文专著目录：

- (1) Bingbing Zhang, Guoqiang Shi, Zhihua Yang,* Fangfang Zhang, Shilie Pan,* Fluorooxoborates: Beryllium - Free Deep - Ultraviolet Nonlinear Optical Materials without Layered Growth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 3916–3919.
- (2) Guoqiang Shi, Ying Wang, Fangfang Zhang, Bingbing Zhang, Zhihua Yang, Xueling Hou, Shilie Pan,* Kenneth R. Poeppelmeier*, Finding the Next Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Material: $NH_4B_4O_6F$, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 10645–10648.
- (3) Xuefei Wang, Ying Wang*, Bingbing Zhang, Fangfang Zhang*, Zhihua Yang,

- Shilie Pan*, CsB₄O₆F: A Congruent-melting Deep-ultraviolet Nonlinear Optical Material by Combining Superior Functional Units, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 14119–1412.
- (4) Zhizhong Zhang, Ying Wang, Bingbing Zhang, Zihua Yang, Shilie Pan*, Polar Fluorooxoborate NaB₄O₆F: A Promising Material for Ionic Conduction and Nonlinear Optics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 6577-6581.
- (5) Ying Wang, Bingbing Zhang, Zihua Yang, Shilie Pan*, Cation-Tuned Synthesis of Fluorooxoborates: Towards Optimal Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 2150–2154.
- (6) Min Zhang, Xin Su, Miriding Mutailipu, Zihua Yang*, Shilie Pan*, Bi₃O₃(IO₃)₄: Metal Oxyiodate Fluoride Featuring a Carbon-Nanotube-like Topological Structure with Large Second Harmonic Generation Response, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 945–949.
- (7) Min Zhang, Cong Hu, Tushagu Abudouwufu, Zihua Yang*, Shilie Pan*, Functional Materials Design via Structural Regulation Originated from Ions Introduction: A Study Case in Cesium Iodate System, *Chem. Mater.*, 2018, 30, 1136–1145.
- (8) Maierhaba Abudourehman, Shujuan Han, Xiaoyu Dong, Bing-Hua Lei, Ying Wang, Zihua Yang, Xifa Long, Shilie Pan, Syntheses, Characterization and Theoretical Studies of Three Apatite-type Phosphates MPb₄(PO₄)₃ (M = K, Rb, Cs), *J. Alloy Compd.*, 2017, 690, 330-336.
- (9) Junjie Li, Shilie Pan*, Xuelin Tian, Fangfang Zhang, Wenwu Zhao, Dipotassium Sodium Niobium Dioxide Tetrafluoride, K₂NaNbO₂F₄, Crystal Structure and Characterization, *J. Phys. Chem. Solids*, 2012, 73, 136-138.
- (10) Guoqiang Shi, Fangfang Zhang, Bingbing Zhang, Dianwei Hou, Xinglong Chen, Zihua Yang, Shilie Pan*, Na₂B₆O₉F₂: A Fluoroborate with Short Cutoff Edge and Deep-Ultraviolet Birefringent Property Prepared by an Open High-Temperature Solution Method, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 344–350.
- (11) Guopeng Han, Guoqiang Shi, Ying Wang*, Bingbing Zhang, Shujuan Han, Fangfang Zhang*, Zihua Yang, Shilie Pan*, K₃B₆O₉F₃: A New Fluorooxoborate with Four Different Anionic Units, *Chem. -Eur. J.*, 2018, 24, 4497–4502.
- (12) Dequan Jiang, Guopeng Han, Ying Wang, Hao Li, Zihua Yang, Shilie Pan*, Designing Three Fluorooxoborates with a Wide Transmittance Window by Anionic Group Substitution, *Inorg. Chem.*, 2019, 58, 3596–3600.

六、主要完成人情况

公示姓名	排名	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目技术创造性贡献

潘世烈	1	副所长	研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	项目整体设计者和指导者。在项目实施过程中承担项目设计、基金申请、实验指导、数据分析、论文写作及修改等工作。是代表性论文 1-12 的通讯作者。对主要科技创新点 (1)、(2)、(3) 做出了创造性贡献。
杨志华	2	无	研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	依托项目负责人。主要负责新材料设计及计算, 包括方案设计及验证等, 对设计和结构性能关系分析工作作出主要贡献。是代表性论文 1,6,7 的通讯作者、论文 2-5, 8, 10-12 的主要贡献者。对主要科技创新点 (1)、(2) 做出了创造性贡献。
张敏	3	无	研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	参与新材料设计合成相关的实验室设计和操作、数据分析、研究结果汇总、论文写作等方面的工作。是代表性论文 6,7 的第一作者。对主要科技创新点 (2)、(3) 做出了创造性贡献。
龙西法	4	无	研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	参与晶体生长设备的设计及晶体生长研究、光学性能表征、论文写作等工作。是代表性论文 8 的通讯作者。对主要科技创新点 (3) 做出了创造性贡献。
李俊杰	5	无	研究员	中国科学院新疆理化技术研究所	中国科学院新疆理化技术研究所	参与晶体制备及性能关系研究。是代表性论文 9 的第一作者。对主要科技创新点 (1)、(2) 做出了创造性贡献。

七、完成人合作关系说明

本项目主要完成人依次为：潘世烈、杨志华、张敏、龙西法、李俊杰。第二完成人杨志华为第一完成人潘世烈在 2010 年引进的中科院“BR 计划”学者，主要着力于氟化硼酸盐设计及构效关系研究，合作发表代表性论文 1-8、10-12；第三完成人张敏为第一完成人潘世烈招收的 2009 级博士生并于 2012 年毕业并留在实验室工作至今，主要从事新材料合成及制备研究，合作发表代表性论文 6、7；第四完成人龙西法自 2012 年即开始与第一完成人潘世烈开展合作研究，主要负责晶体生长装备及性能评估研究，合作发表代表性论文 8；第五

完成人李俊杰,为第一完成人潘世烈招收的 2008 级硕士生,并于 2019 年以中科院“BR 计划”全职引进回中科院新疆理化技术研究所工作至今,主要从事新材料合成及性能研究,合作发表代表性论文 9。

八、知情同意证明

知情同意证明

本人知晓中国科学院新疆理化技术研究所潘世烈研究员使用我们的合作论文申报 2021 年新疆维吾尔自治区自然科学奖，并同意不作为完成人推荐奖励。特此证明。

未列入项目主要完成人的论文作者	本人知情同意签名	未列入项目主要完成人的论文作者	本人知情同意签名
张兵兵	张兵兵	吐沙姑·阿不都吾甫	吐沙姑·阿不都吾甫
史国强	史国强	买尔哈巴·阿不都热合曼	买尔哈巴·阿不都热合曼
张方方	张方方	韩树娟	韩树娟
王颖	王颖	董孝宇	董孝宇
侯雪玲	侯雪玲	雷兵华	雷兵华
Kenneth R. Poepelmeier	Kenneth Poepelmeier	侯典伟	侯典伟
王雪飞	王雪飞	陈幸龙	陈幸龙
张志忠	张志忠	韩国鹏	韩国鹏
苏欣	苏欣	姜德泉	姜德泉
米日丁·穆太力普	米日丁·穆太力普	李昊	李昊
胡聪	胡聪	赵文武	赵文武
田雪林	田雪林		

潘世烈

科技奖申报总负责人

2021年8月20日