

# 博士学位论文

## 具有 d<sup>0</sup>或 d<sup>10</sup>电子构型的非线性光学晶体的探索及性能研究

作者姓名:			
指导教师:	潘世烈 研究员		
	韩树娟 副研究员		
	于浩海 研究员		
	中国科学院新疆理化技术研究所		
学位类别:	工学博士		
学科专业:	材料物理与化学		
研究所:	中国科学院新疆理化技术研究所		

2020年7月

# Search and properties investigation of nonlinear optical crystals with d<sup>0</sup> or d<sup>10</sup> electronic configurations

A Dissertation Submitted to The University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

**Doctor of Engineering** 

In Material Physics & Chemistry

By

Tuohetijiang Baiheti Supervisor: Professor Shilie Pan Associate Professor Shujuan Han Professor Haohai Yu

Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry,

**Chinese Academy of Sciences** 

July, 2020

### 中国科学院大学

## 学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究 成果。据我所知,除文中特别加以标注和致谢的内容外,论文中不包含其他人或 者集体已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得中国科学院新疆理化技术 研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。对本研究所做的任何贡献 的其他个人和集体,均已在论文中作了明确的说明并表示致谢。

作者签名: 形成征押缺误

日 期: 2020年9月8日

## 中国科学院大学

### 学位论文版权使用声明

本学位论文作者完全了解中国科学院新疆理化技术研究所有关保留、使用学位论 文的规定,有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘,允许论 文被查阅和借阅。本人授权中国科学院新疆理化技术研究所可以将学位论文的全 部或部分内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段 保存、汇编学位论文。

(涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明)

作者签名: 形成汇件就 导师签名: 清女子

签字日期: 2020年9月8日

#### 摘要

全固态激光器由于其本身无可替代的优越性(如稳定性高、小体积、效率高等)而受到研究者们的青睐。无机非线性光学晶体是全固态激光器领域应用最广 泛的核心材料,其为实现频率(波长)可控激光提供有效手段,因此,探索紫外 到远红外波段新颖的非线性光学晶体材料仍然是光学功能晶体领域的研究热点。 本文为了设计大倍频紫外非线性光学晶体,在以平面 π-共轭阴离子基团为主的硼 酸盐体系和非平面 π-共轭阴离子基团的磷酸盐体系中通过高温熔液自发结晶法 设计合成了 20 多例新化合物,其中 15 例化合物结晶于非中心对称(NCS)空间 群。对其部分非心化合物的电学和光学性能进行了表征,并研究了结构与性能之 间的关系。结果表明,以上非心化合物中的 5 例晶体具有优异的非线性光学性能, 在紫外波段具有潜在的应用前景。

# (1) KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: 一种由 d<sup>0</sup> 电子构型诱导产生大倍频的钼磷酸盐非线性光学 晶体的合成与性能研究

由于 π-共轭 BO<sub>3</sub> 基元本身的亮点,硼酸盐体系一直被视为综合性能突出的 探索紫外/深紫外波段晶体材料的候选者。除硼酸盐之外,磷酸盐也是比较热门 的研究体系,这是因为磷酸盐具有丰富的阴离子结构和良好的物化性质,其基本 单元为高度对称的 PO<sub>4</sub>四面体,该基元有利于化合物获得短的截止边,但其对二 阶非线性效应贡献较小。为了弥补这一不足,本文将具有二阶姜-泰勒 (second-order Jahn-Teller (SOJT))效应的 d<sup>0</sup>金属阳离子 (Ti<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>、Mo<sup>6+</sup>等) 引入磷酸盐体系。通过引入八面体畸变最大的 Mo<sup>6+</sup>阳离子,采用高温熔液法自 发结晶,成功获得了结晶在极性空间群的化合物,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。该化合物在 1064 nm 基频光下具有突出的倍频效应 (SHG≈27×KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP)),性能明显优于 其它已被报道的磷酸盐、钼磷酸盐及钼酸盐化合物。同时与其它钼磷酸盐和钼酸 盐化合物相比,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>具有更短的紫外截止边 (约 260 nm)。理论计算分析 表明 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>前所未有的 SHG 效应主要来自占据态中的 O-2*p* 轨道规则排列 以及未占据态中的 Mo-O 原子轨道的强相互作用。KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>实现了巨大的倍 频效应和较低的紫外截止边之间的平衡。因此,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的成功合成在磷酸 盐体系中为进一步发现新颖的大倍频效应非线性光学晶体开辟了新的途径,并为 进一步理解大倍频非线性光学晶体的结构与性能关系提供新的思路。

# (2) KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:具有大倍频效应的同质多晶型非线性光学晶体的合成及性能研究

通过传统的高温熔液法,获得了两种新的极性多晶型(polar polymorph)钨 磷酸盐,即 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。这两个多晶型由相似的基本构筑单元构成,但由 于 K 和 Cs 原子的配位数不同,它们结晶于不同的空间群。α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(低温 相)化合物随着温度升高发生非可逆相变,在 615 °C,低温相消失,完全变成 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(高温相)。而 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>是同成分熔融化合物,本文尝试对其 进行了单晶生长,并得到了毫米级的单晶。两个化合物在 1064 nm 基频光下均显 示大的粉末 SHG 效应(7.8×KDP(α 相)和 16.8×KDP(β 相)),β 相的粉末倍 频效应大于性能已报道的其它钨酸盐和钨磷酸盐非线性光学晶体的倍频效应。与 其它的钨磷酸盐化合物相比,β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>具有更短的紫外截止边(270 nm)。 第一性原理计算结果表明,在微观上 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>大的倍频效应源于非成键 的 O-2p 轨道(在价带中)以及具有 SOJT 的 WO<sub>6</sub> 八面体中 W-5d 轨道和 O-2p 轨道的强相互杂化作用(在导带中)。α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的合成将为设计具有大 SHG 效应的非线性光学晶体提供可行的设计思路和启发。

# (3) Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>): 一种具有 d<sup>10</sup> 电子构型非中心对称的硼酸盐非线性光学晶体的合成及光学性能研究

在 Cs<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中采用高温熔液法探索并获得了结晶于非中心对称 空间群、截止边低的深紫外光学晶体, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>。有趣的是, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 与之前报道的 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (X=碱金属原子) 系列化合物相比存在明显的不同之 处,由于 Cs<sup>+</sup>大的离子半径使 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 结晶于非心空间群。此外 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>具有更短的紫外截止边(低于 185 nm),这在含锌的化合物中十 分罕见。同时 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>具有 0.5×KDP 的粉末倍频效应,并且由于其同成 分熔融的热学特点,使该晶体易于获得大尺寸单晶。这些优异的物化性能使 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 化合物成为具有潜在应用前景的非线性光学材料。与此同时,此 化合物的顺利合成为其它具有低紫外截止边锌硼酸盐光学晶体的发现提供启发。

#### (4) Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: 一种具有深紫外截止边的硼酸盐非线性光学晶体的研究

在硼酸盐晶体的探索中,与其它含主族元素的硼酸盐相比,含铝的硼酸盐数 量不多,这与含铝试剂(AlF<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>等)高的熔点有关。本文通过选择 合适的助熔剂(PbO),采用高温熔液法成功合成了结晶在极性空间群的非线性 光学晶体,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(*P*3<sub>1</sub>21, No. 152)。此化合物中 AlO<sub>4</sub>多面体和 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>基团 连接形成复杂的三维(3D)网状结构。性能方面,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>有比较好的光学 和热学性能:其倍频效应有 0.8 倍 KDP,紫外截止边低于 190 nm。理论计算结 果表明,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>在 1064 nm 处的双折率为 0.035,带隙值为 3.45 eV。电子态 密度(DOS)图显示该化合物费米面附近两侧主要的电子贡献来自于 B 和 O 原 子轨道之间的相互作用。Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>具有比较好的综合光学性能,其实现了倍频 效应、合适双折率和低紫外截止边之间比较好的平衡。

关键词:非线性光学晶体;硼酸盐;钼/钨磷酸盐;光学性质;第一性原理计算

此页留空

#### Abstract

All-solid-state lasers are favored by researchers due to their irreplaceable advantages (stability, compactness, high efficiency, etc.). Inorganic nonlinear optical crystal (NLO) is the most widely used core material in the field of solid state lasers, which provides an effective means for achieving frequency (wavelength) controllable laser. Therefore, exploring novel NLO crystals in the ultraviolet (UV) to far infrared spectra region is still a research hotspot. In this paper, in order to design NLO crystals with large NLO response, via high-temperature spontaneous crystallization method, systematic research was carried out in the  $\pi$ -conjugated borate systems as well as in the non- $\pi$  conjugated phosphate system. As a result, more than 20 new compounds were designed and synthesized, 15 of which were crystallized in the noncentrosymmetric (NCS) space group. The opto-electronic properties of the above NCS compounds (some of them) were characterized, and the relationship between structure and properties was investigated. The results indicate that 5 of the above NCS compounds have excellent NLO properties, and have a potential application prospects in the UV regions.

## (1) KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: with a Large Nonlinear Optical Response Induced by d<sup>0</sup> Electronic Configuration Element

Benefited from  $\pi$ -conjugated B-O units, borate crystals have been regarded as the important candidates for UV/DUV application due to their comprehensive properties. In addition to borates, phosphates are also a hot system, they can provide structural advantages and good physio-chemical properties. The PO<sub>4</sub> tetrahedron in phosphates is conducive for ensuring a short cut-off edge, but it's second-order NLO susceptibilities is weak, which is unfavorable to the realization of large SHG response. Herein, in order to enhance weak NLO response of phosphates, the d<sup>0</sup> transition metal cations (Ti<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Mo<sup>6</sup>, etc.) with second-order Jahn-Teller (SOJT) effect were introduced into the system. KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> crystallizing in polar space group, was successfully synthesized

with high temperature spontaneous crystallization method by introducing the Mo<sup>6+</sup> cation (with the large octahedral distortion). KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> exhibits a huge SHG effect  $(27 \times \text{KH}_2\text{PO}_4)$  under 1064 nm fundamental laser beam, the SHG response of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> is much greater than those of other reported phosphates, molybdophosphates, and molybdate compounds. Compared with other molybdophosphates and molybdate compounds, KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> has a shorter UV cut-off edge (about 260 nm). The unprecedented strong SHG effect in KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> mainly triggered from the optimal arrangement of O-2p orbitals in the occupied state and the strong interaction of Mo-O atomic orbitals in the unoccupied state.  $KCsMoP_2O_9$ achieves a balance between a huge NLO efficiency and a lower UV cut-off edge. Therefore, the successful synthesis of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> in the phosphate system opens up a new possibilities for further discovery of novel NLO crystals with large NLO efficiency, and provides new insights regarding the further understanding the relationship between the structure and performance of NLO crystals.

## (2) KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: Synthesis and Property Characterization of Polymorphs Nonlinear Optical Crystals with a Large Nonlinear Optical Response

Two new polar polymorphs,  $\alpha$ -, and  $\beta$ - KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, were obtained by the traditional high temperature solution method. The two polymorphs are composed of similar structural building units, but they crystallize in different space groups due to the different coordination numbers of K and Cs atoms. With the increase of temperature,  $\alpha$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (low temperature phase) undergoes irreversible phase transphormation, and it completely transforms into  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (high temperature phase) at 615 °C.  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> is a congruently melting compound, in this work, we carried out millimeter grade single crystal growth efforts. Both compounds display a large SHG response (7.8 × KDP ( $\alpha$  phase) and 16.8 × KDP ( $\beta$  phase)) at 1064 nm. Compared with other tungstophosphates,  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> has a short UV cut-off edge (270 nm). The first principles based theoretical investigations suggest that the large NLO response of  $\alpha$ -, and  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> is due to the hybridization of the non-bonding

O-2*p* orbitals valance band (VB) and the strong orbital hyberdization of W-5*d* and O-2*p* orbitals in the conduction band (CB) in the WO<sub>6</sub> octahedron with the SOJT effect. The synthesis of  $\alpha$ -, and  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> will provide feasible design ideas and inspiration for the discovery of NLO crystals with large SHG effects.

## (3) Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>: Synthesis and Optical Properties of a Borate Nonlinear Optical Crystal with d<sup>10</sup> Electronic Configuration Element

A novel NLO crystal,  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$ , has been synthesized in  $Cs_2O-ZnO-B_2O_3$ system by high temperature solution method. Compared with  $X_3ZnB_5O_{10}$  (X = Na, K, Rb) series which have been studied before,  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$  displays new structural features, due to the large cationic radius of  $Cs^+$ ,  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$  crystallizes in NCS space group. In addition,  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$  has a DUV cut-off edge (below 185 nm), which is rare in zinc-containing borate compounds. At the same time,  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$ has a powder frequency doubling efficiency about  $0.5 \times KDP$ ; meanwhile,  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$  possesses congruent melting thermal habit, therefore it is beneficial to grow large single crystal. These positive physio-chemical characteristics make  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$  have certain application prospects as a NLO crystal. Meanwhile, the successful synthesis of this compound provides inspiration for the discovery of other new zinc-containing borate NLO crystals.

#### (4) Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: A Borate Nonlinear Optical Crystal with a Deep UV Cut-off Edge

Among the borates, compared with other main group element-containing borates, the aluminum-containing borates are still limited, which is in some respect related to the high melting point of aluminum containing reagents (AlF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, etc.). Herein, a NCS borate compound crystallizing in polar space group, Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (*P*3<sub>1</sub>21, No. 152), has been successfully synthesized under the high temperature solution method with proper selection of flux (PbO). In this compound, AlO<sub>4</sub> polyhedra and B<sub>5</sub>O<sub>10</sub> groups are linked to form a three-dimensional (3D) complex network structure. In terms of properties, Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> has good optical and thermal properties: SHG efficiency is about 0.8 times that of KDP; UV cut-off edge is down to 190 nm. According to the theoretical calculations,  $Cs_2AlB_5O_{10}$  has a band gap 3.45 ev, and bireferengence is about 0.035. The electronic density of state (DOS) diagram indicates that the main electronic contribution of the two sides near the Fermi level of the compound comes from the interaction of the B-O atoms corresponding orbital.  $Cs_2AlB_5O_{10}$  has a relatively good overall optical performance, which achieves a good balance between frequency doubling effect, suitable birefringence, and low UV cut-off edge.

**Key Words:** Nonlinear optical crystal; Borates; Tungstin/Molybdenum phosphate; Optical Properties; First principles calculation

目	录

摘要		I
Abstract		V
第一章 前	が言	1
1.1	引言	1
1.2	光介质相互作用、线性光学与线性光学晶体	2
1.3	非线性光学与激光	3
1.4	固态激光器及非线性光学晶体	5
1.5	激光倍频晶体的分类与简介	7
1.6	紫外、深紫外波段非线性光学晶体简介	9
1.6	.1 紫外、深紫外硼酸盐非线性光学晶体简介	10
1.6	.2 磷酸盐非线性光学晶体简介	11
1.7	大倍频非线性光学晶体的需求与设计策略	12
1.8	本论文研究内容和创新点	15
1.8	.1 研究目的与内容	15
1.8	.2 本论文创新点	17
第二章 多	实验合成、性能表征及理论计算	19
2.1	本文实验流程	19
2.2	晶体制备方法	20
2.2	.1 高温固态反应法	20
2.2	.2 晶体制备	20
2.2	.3 晶体生长	21
2.3	主要性能表征法	21
2.3	.1 单晶结构测定	21
2.3	.2 粉末 X 射线衍射	22
2.3	.3 红外光谱	22
2.3	.4 紫外-可见-近红外漫反射光谱	23
2.3	.5 热重-差热分析	23
2.3	.6 粉末倍频效应测试	24
2.4	理论计算	24
2.4	.1 键价计算	24
2.4	2 偶极矩计算	25
2.4	.3 八面体畸变计算	25
2.4	4 第一性原理计算	
2.5	本文实验试剂信息	
三章 KC	$sMoP_2O_3$ : 一种由 $d^0$ 电子构型诱导产生大倍频的钼磷酸盐非约	线性光
, 二0	晶体的合成与性能研究	
3.1	KCsMoP <sub>2</sub> O <sub>0</sub> 化合物设计思路	

3.2 KCsMoP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 化合物的合成	30
3.2.1 KCsMoP2O9 晶体生长	30
3.2.2 KCsMoP2O9 粉末合成	30
3.3 KCsMoP2O9的晶体结构	31
3.4 KCsMoP2O9 光谱测试	37
3.4.1 红外光谱	37
3.4.2 漫反射/红外光谱	37
3.5 热学性能测试	38
3.6 SHG 测试及结构-性能关系研究	39
3.7 本章小结	44
KCsWP2O9: 具有大倍频效应的同质多晶型非线性光学晶体的合成	成及性
能研究	45
4.1 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 相变化合物设计	45
4.2 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 化合物的合成	46
4.2.1 KCsWP2O9 晶体生长	46
4.2.2 KCsWP2O9粉末合成	47
4.3 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 化合物相变行为研究	53
4.4 α-和 β-KCsWP2O9 晶体结构描述	54
4.5 光谱测试结果	59
4.6 粉末倍频测试	61
4.7 理论计算及结构与性能关系研究	62
4.8 本章小结	66
Cs12Zn4(B5O10)4: 一种具有 d <sup>10</sup> 电子构型的硼酸盐非线性光学晶体的	的合成
及光学性能研究	69
5.1 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 化合物设计思路	69
5.2 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 的合成	70
5.2.1 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> )4 晶体的生长	70
5.2.2 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 的粉末合成	70
5.3 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> )4晶体结构描述	71
5.3.1 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> )4 晶体结构	71
5.3.2 X <sub>3</sub> ZnB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> (X =碱金属)化合物中阳离子调控的结构演变热	观律研
究	77
5.4 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 光学性质测试	80
5.4.1 红外光谱测试	80
5.4.2 紫外-可见-近红外漫反射光谱	81
5.5 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 热学性质测试	82
5.6 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 粉末倍频测试	82
5.7 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 第一性原理计算	83
	3.2 KCsMoP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 化合物的合成   3.2.1 KCsMoP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 韵晶体生长   3.2 2 KCsMoP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 的晶体结构   3.3 KCsMoP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 的晶体结构   3.4 KCsMoP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> 沙谱测试   3.4.1 红外光谱   3.4.2 漫反射/红外光谱   3.5 热学性能测试   3.6 SHG 测试及结构-性能关系研究   3.7 本章小结   KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 具有大倍频效应的同质多晶型非线性光学晶体的合成   4.1 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 具有大倍频效应的同质多晶型非线性光学晶体的合成   4.2 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 操作物合成   4.2 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 操体生长   4.2 2 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 操体生长   4.2 2 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 操体结构指变行为研究   4.3 KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 操体结构指变行为研究   4.4 α-和 β-KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> : 晶体结构描述   4.5 光谱测试结果   4.6 粉末倍频测试   5.1 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 化合物设计思路   5.2 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 化合物设计思路   5.2 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 晶体的生长   5.2 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 晶体的生长   5.3 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 晶体结构   5.3 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 光学性质测试   5.4 Cs <sub>12</sub> Zn <sub>4</sub> (B <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> 光学性质测试   5.

	5.8 小结	85
第六章	Cs <sub>2</sub> AlB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> : 一种具有深紫外截止边的硼酸盐非线性光学	自体的研究
	6.1 引言	
	6.2 Cs <sub>2</sub> AlB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> 化合物的合成	
	6.2.1 Cs <sub>2</sub> AlB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> 晶体生长	
	6.2.2 Cs <sub>2</sub> AlB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> 粉末纯相合成	
	6.3 Cs <sub>2</sub> AlB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> 晶体结构描述	
	6.4 光谱性质测试及分析	92
	6.5 热学性能测试结果	93
	6.6 粉末倍频测试结果	94
	6.7 结构与性能关系研究	94
	6.8 本章小结	95
第七章	LiMP <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (M=Rb, Cs): 具有一维(PO <sub>3</sub> ) <sub>∞</sub> 无限链的非中心对称	尔磷酸盐化合
	物的合成、结构与光学性质	97
	7.1 引言	97
	7.2 实验合成	97
	7.2.1 粉末纯相合成	97
	7.2.2 晶体生长	
	7.3 晶体结构	
	7.4 光谱性质	
	7.4.1 红外光谱测试	
	7.4.2 UV-Vis-NIR 漫反射光谱	
	7.4.3 粉末倍频测试	
	7.5 第一性原理计算及结论	
	7.6 小结	
	7.7 实验中发现的未进行性能表征的新化合物	110
第八章	6 全文总结与展望	
	8.1 全文总结	
	8.2 展望	
参考文	「献	
〕 致 〕	1	
作者简	5历及攻读学位期间的学术论文	

### 第一章 前言

1.1 引言

作为 21 世纪最热门前沿领域之一一材料科学,其研究范围极为丰富且已远 远渗透到了现代社会日常生活的多个方面。例如交通、服装、通讯、娱乐和食品 等领域的发展都与材料科学的发展息息相关<sup>[1]</sup>。随着社会的迅速发展,某些领域 的发展对于材料的某种特定的功能产生了重大的需求,这种需求促进了新型功能 材料的蓬勃发展,而且也使得材料科学有了高度的专业化和层次化。同时,某些 应用器件要求制作的材料具有比较完善的综合性能,这种需求又进一步推动了材 料科学在不同领域的高度交叉,使其变成一门综合性学科。在众多的天然材料和 人工材料中,晶体是一种应用极为广泛的固态材料,而无机功能晶体材料是固态 材料的重要组成部分。由于晶体结构中的原子排列呈现长程有序,故晶体能够体 现多种特殊性能,比如光、电、热、力、磁等物理性能<sup>[24]</sup>。非线性光学效应被 发现之前,晶体材料的研究和应用主要局限于以反射、折射、干涉等为主的线性 光学。1960年,Theodore Maiman研制了第一台工作固态激光器,1961年 Peter Franken 等人首次成功进行倍频实验且发现了二次谐波效应,这开创了非线性光 学领域的新纪元。自此,新型非线性光学晶体材料的探索及研究成为当今国内外 科技领域重要的研究课题之一<sup>[5.6]</sup>。

非线性光学晶体是当代固态激光器不可缺少的核心部件,非线性光学晶体之 所以具有如此重要的作用,这跟它在超强光下所产生的二阶非线性光学效应息息 相关<sup>[7]</sup>。非线性光学晶体的探索推动了固态激光器的迅速发展,到目前为止,固 态激光器在稳定性、功率、体积、寿命等方面展示了不可替代的优势,这使固态 激光器成为最能符合实际应用需求的激光器件<sup>[8]</sup>。在通讯、半导体、医疗、科研 等高科技领域的发展中,固态激光器都发挥着不可或缺的作用。同时,随着技术 不断地发展,对于激光自倍频晶体和倍频晶体的波长应用范围,以及倍频效应等 方面需求日益增加。目前在实际应用的特殊波段的激光是将基频激光通过倍频晶 体进行频率转换后得到。虽然实际应用的LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (LBO)<sup>[9]</sup>、β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (β-BBO)<sup>[10,</sup>

(ZGP)<sup>[18]</sup>等倍频晶体材料在晶体生长、加工及应用等方面已经取得了很大的进展, 但是考虑以上晶体仍满足不了科技发展的需求,材料学家们也在对非线性光学晶 体材料进行持续探索。

1.2 光介质相互作用、线性光学与线性光学晶体

根据经典物理定义,电磁辐射属于一种波,是由振动方向垂直于波传播方向的相叠加的电场和磁场组成。而经常提到的光、无线电磁波、X 射线及热等都是电磁辐射,只不过是波长范围不同。电磁波的范围很广泛,按照波长从大到小的排列包括,无线电波(10<sup>5</sup> µm)、红外线、可见光、紫外线、X 射线、 $\gamma$ 射线(10<sup>-12</sup> µm)。所有类型的电磁辐射在真空中的传播速度均等于光速(3×10<sup>8</sup> m/s)。光速 c,真空电容率 $\epsilon$ 。,和磁导率 $\mu$ 。之间的表达式为: $c = 1/\sqrt{\epsilon \mu}$  (1.1) 可见,光速、电和磁场三者之间有相关性,波长λ和电磁辐射频率 v 之间的关系 为:  $c = \lambda v$  (1.2)

由于微观粒子具有波粒二象性,电磁辐射可被认为是由光子构成,量子化的光子 能量定义为:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \tag{1.3}$$

式中,*h*是普朗克常数(=6.63×10<sup>-34</sup> J·S)。所以,光子的能量与辐射的频率成正 比,与波长成反比。从光子角度来考虑,涉及辐射与物质交互作用的光学现象很 容易解释<sup>[2,3]</sup>。生活中观察到的光学现象一般是可见光(*λ*=0.4-0.7µm 范围, 图 1.1)和物体之间的相互作用。光在非真空介质中(本文主要指晶体)传播时发 生折射、反射、吸收、投射等一系列的光学现象。这些现象中不会产生能量和频 率的转变(互不干扰),这些现象可以通过线性叠加原理解释线性光学现象<sup>[19]</sup>, 线性光学现象中入射介质光强度和投射光的强度满足线性关系。

传统的光学组件(例如透镜和镜子等)可用于控制光束沿其自然路径(主要 是自由空间轨迹)的方向传播。聚焦、色散和双折射只是强烈影响非线性行为的 一些线性特性的效应。线性光学晶体材料按照应用包括窗口材料和双折率材料等 几个方面<sup>[20]</sup>,其中,双折射的应用比较广泛,其对于晶体材料的非线性光学效 应也有较大的影响<sup>[3]</sup>。

目前,实现商业化应用的紫外及深紫外波段的双折射晶体材料主要有

α-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (α-BBO)<sup>[21]</sup>、CaCO<sub>3</sub><sup>[22]</sup>和 MgF<sub>2</sub><sup>[23]</sup>,可见和红外光波段的有 TiO<sub>2</sub><sup>[24]</sup>、 YVO<sub>4</sub><sup>[25]</sup>以及 LiNbO<sub>3</sub><sup>[26]</sup>等。实际上晶体材料的线性光学性能对非线性光学性能 应用也有重要影响。比如,双折射过大或者过小直接影响非线性光学晶体在特殊 波段的相位匹配。因此,双折射的研究成为非线性光学晶体材料性能研究的重要 部分。

#### 1.3 非线性光学与激光

光子与介质(晶体)相互作用除了产生上述的线性光学现象以外,还会产生 非线性应光学效应。当材料的电学效应与驱动电磁场不呈现线性关系时,材料极 化分量中会产生入射场中不存在的频率分量。这就是说,在足够高的场强下,所 有材料都会表现出非线性光学性质。非线性光学(Nonlinear optics, NLO)现象 是由于光作用而改变材料系统的光学特性的现象,其通常指的是:材料受到光场 作用时,其对外表现的响应以非线性方式随着施加的光场强度的强弱而发生变化 的现象<sup>[27]</sup>。然而,仅仅只有激光具有足够强的强度以改变材料系统的光学特性。 非线性光学领域涵盖了各种光学现象,其大大扩大了可见光光谱附近两个区域 (图 1.1)的应用。该领域兴始于 1958 年 Arthur L. Schawlow 和 Charles H. Townes 等人提出的激光设备的建议以及 Theodore Maiman 于 1960 年进行的首次操作演 示<sup>[1,28]</sup>。



图 1.1 电磁光谱(可见区域用颜色扩展显示)<sup>[29]</sup>



非线性光学领域的快速发展跟各种波段激光的产生及其广泛应用密切相关。 激光 (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, LASER) 被认为是 高度单色和相干的光源在"光学"波长(比马塞波长更短的波长,Maser 波长) 阶段发射的电磁波。实际上,激光最初与激射器的发展紧密相关,激射器在微波 频率处产生相干辐射,因此在早期出版物中将其称为光学激射器 (Optical Maser)<sup>[30]</sup>。激光发明之后的几年里,全球范围内与激光有关的研究日益增多,在 短短几年内科学家们连续观测到了二次谐波产生(Second-harmonic Generation, SHG )、和频效应 (Sum-frequency Generation, SFG )、差频效应 (Difference-frequency Generation, DFG)、光学整流、双光子吸收和三次谐波效 应等一系列的非线性光学效应。将激光转换为新频率的能力大大提高了固定频率 激光源的灵活性,此外,有时非线性频率转换的效率很高,有时输入系统的激光 能量全部会消耗掉。非线性光学频率转换技术是产生不同的输出频率激光的重要 手段,为一些在常用激光光源无法完成的实验提供了可行性模拟环境<sup>[30, 31]</sup>。目 前,带有频率扩展单元的可以将基本频率提高一倍,二倍的商用固态激光器变得 常见。

二阶非线性光学效应(Second order nonlinear effect)可以认为是应用最广泛的非线性光学现象。1961年,密歇根大学的彼得•弗兰肯(Peter Franken)小组发表著名论文首次报道了当石英晶体(*a*-SiO<sub>2</sub>)作为非线性材料对 SHG 的测量结果。该论文引起了科学界的轰动,其为量子力学光频率转换提供了新的思路<sup>[5, 30]</sup>。但并不是激光与所有的晶体相互作用都能产生二阶非线性光学效应,二阶非线性光学效应的产生要求晶体具有非零的二阶极化率。在中心对称的晶体结构中, 二阶非线性以及所有高的偶数项非线性系数均为零,因此非线性光学效应仅在某些空间群的晶体材料中存在。

二次谐波效应是原子对外表现的效应与所施加的光场强度的二次方成正比,因此,以二次谐波频率产生的光的强度随着所施加激光强度的平方增加而变大。为了更精确地描述光学非线性的含义,材料系统入射光的强度为 *E*<sup>(i)</sup>,极化率为 *P*<sup>(i)</sup>,两者之间的关系满足以下的正幂级数表达式<sup>[27]</sup>:

 $p = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \chi^{(n)} E^n + \dots] \quad (1.4)$  $\mathcal{D} \mathcal{T} \vec{x} \oplus, \quad P^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E, \quad P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2, \quad P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3, , \quad P^{0n} = \varepsilon_0^0 \chi^{n-n} E$ 

其中, $\varepsilon_0$ 为自由空间的介电常数, $\chi^{(1)}$ 代表晶体线性极化率,其用于描述反射、衍射、双折率等线性(传统)光学现象。后面的几个项都跟晶体非线性光学 行为有关, $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别称为二阶和三阶非线性光学系数。如上所述,超强入 射光下非线性效应变得很明显,而 $\chi^{(2)}$ 只出现在非中心空间群的化合物中,实际 应用最广泛。

#### 1.4 固态激光器及非线性光学晶体

固态激光器(Solid State Laser),作为 20世纪人类重大发现之一,激光对现 代化社会的继续发展起着举足轻重的作用。由 Maiman 制造的世界上第一台激光 器是脉冲红宝石激光器,它的红光(γ = 694.3 nm)由 Cr: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体的铬掺杂 离子发出,从此被称为固态激光器。随后二极管激光器有效地激发许多类型(波 段的)的光从而固态激光器受到越来越多的关注。此外,输入系统的电能可以转 换为光能,效率高达 20%。因此,固态激光器是最受欢迎的激光器之一<sup>[3]</sup>。

自从 1960 年发明第一台红宝石激光器以来,固态激光器的发展取得了快速进步。而固态激光器具有许多良好的特性,例如化学稳定性,机械耐用性和较长的使用寿命等,使固态激光系统成为科学和技术广泛应用的首要候选者,包括光谱学,大气监测,微机械加工和精密计量学等<sup>[7,8]</sup>。

在过去的近六十年中,固态激光器研究领域有了很显著的多样化,已经无法 对其中的每一个方向进行完全和很仔细的综述,但是最新的一些趋势以及积极继 续进行研究的主要方向可以概括以下几个方面。首先,对于在特定波长下(如紫 外、深紫外、及中远红外)工作的激光器的应用需求引起了人们对新的非线性光 学介质极大的研究热情。这导致许多新颖的固态材料的出现,这些固态材料会产 生电磁光谱波长从紫外到中红外的不同波长(区域)的激光。其次,研究沿着紧 凑、高效低成本激光器设计方向发展,从而以便将不同形式的固态激光器集成到 完整的测量和表征系统中,比如微芯片固态激光器和多通道腔飞秒激光器 (multipass-cavity femtosecond lasers)。最后,在从飞秒到纳秒级的超短光脉冲的 产生和放大方面取得了重大成就<sup>[8]</sup>。



图 1.2 基于 1 μm 基频激光用 FHG 原理输出 DUV 激光的固态激光器的示意图(FHG:四次谐波;YAG:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>;BBO: β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>;LBO: LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>;CLBO: CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>;KBBF: KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>)(改编自文献<sup>[32]</sup>)

Figure 1.2 Schematic setup of the solid-state DUV laser by FHG of 1 μm laser (FHG: fourth-harmonics generation; YAG:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; BBO: β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LBO: LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>; CLBO:

CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub>; KBBF: KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>) (adapted from Ref <sup>[32]</sup>)

从上世纪 60 年代开始光学晶体材料探索沿着线性光学与固态激光器非线性 光学晶体方面的特殊要求稳定发展,已成了一门热门材料研究领域。不同类型的 非线性光学晶体作为固态激光器核心器件在激光器实现不同功能(自倍频,二倍 频,及四倍频等)方面起着关键作用(图 1.2)。按照功能来分,非线性光学晶体 大致分以下四种:光折变晶体、电光晶体、自倍频晶体和激光变频晶体(倍频晶 体)<sup>[4,33]</sup>。

1. 电光晶体

在受激光照射中的晶体再次受到外电场作用时使其折射率产生变化,此类晶体叫电光晶体。当晶体的折射率和受到的外电场 *E* 呈现正比关系时叫 Pockels 效应(一次或线性电光效应),这种效应一般出现在非立方晶系非中心空间群的晶体材料当中。另一种是二次(Kerry)电光效应,此效应中外电场二次项 *E*<sup>2</sup> 与折射率满足正比关系,Kerry 效应一般能在几乎所有空间群的晶体以及液态和气态介质当中观察到。电光晶体的应用主要集中在线性电光效应当中,在Q 开关、电光调制和偏制等方面有关键应用<sup>[4]</sup>。目前电光晶体的应用主要集中在可见光和 红外光波段区域,常用的材料有 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP)<sup>[12]</sup>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (ADP)<sup>[13]</sup>、LiNbO<sub>3</sub><sup>[26]</sup>、GaAs<sup>[34]</sup>和 CdTe<sup>[35]</sup>等晶体。

2. 光折变晶体

顾名思议,晶体的折射率随着光(光频率电场)发生变化而变化,是一种在功率 mw 级的激光下观察到的非线性光学效应<sup>[4]</sup>。光折变属于比较复杂的非线性光学效应,其由多种参数决定。由于其在语音与图像识别处理、全信存储、激光相位共轭等方面的重要应用,光折变晶体近些年来吸引了研究者们的研究兴趣。目前,常用的光折变晶体材料有 BaTiO<sub>3</sub><sup>[36]</sup>、Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub><sup>[37]</sup>、InP 和 GaAs<sup>[38]</sup>等。

3. 激光自倍频晶体

激光自倍频晶体是固态激光器的核心材料,其同时具备自身输出激光和实现 频率变换能力。自倍频晶体的首要条件为结晶于非中心对称空间群,这种晶体一 般由基质晶体掺入适量的稀土元素(当激活离子)合成的,从而种类繁多<sup>[4]</sup>。激 光自倍频晶体由于具有单频激光输出、自倍频、自激活及自锁模等方面有关键应 用<sup>[39]</sup>。比较经典的自倍频晶体有 Nd: RECa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(RE = La, Nd, Sm, Gd, Er, Y) <sup>[40]</sup>、Nd: GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[41]</sup>、Yb: YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[42]</sup>、Nd: LiNbO<sub>3</sub><sup>[43]</sup>等。

4. 激光倍频晶体

除了激光自倍频晶体,固态激光器中普遍使用的是激光频率变换非线性晶体, 此类晶体的主要功能是通过相干涉原理能够实现混频(和频、差频)、倍频(图 1.2)和光参量振荡等一系列非线性光学现象<sup>[4]</sup>。这些光学现象提供特定波段的激 光,能够有效地拓宽激光的波长范围。用晶体进行激光变频比其它的变频技术操 作更简单,不依赖于复杂的光路设计从而得到了大范围应用。

本论文所要探索的新型非线性光学晶体材料没有特殊说明的情况下指的是 激光频率转换晶体 (倍频晶体)。

1.5 激光倍频晶体的分类与简介

目前非线性光学晶体(倍频晶体)按照所应用波段区域(或者透过波长范围) 的不同分为红外、可见光、及紫外/深紫外非线性光学晶体三大类。

红外(IR, infrared) 非线性光学晶体一般指透过波长范围 800 nm (远红外>2 μm) 以上的非线性性光学晶体材料,一般红外非线性光学晶体倍频系数远大于 紫外与可见光区域的非线性光学晶体。作为相干和可调光源的中红外和远红外 (MFIR) 非线性光学材料在现代激光变频技术中至关重要,并且在过去的几十 年中,各个科学和技术应用领域对红外非线性光学晶体迫切需求,广泛应用于光 谱学、频率计量、危险物检测、光医学、工业过程控制、资源勘探、长距离激光 通信等方面。红外非线性光学晶体在生产全固态、稳定、便携式激光器方面具有 优势,这使探索新型红外非线性光学晶体受到了高度重视<sup>[44,45]</sup>。现有的综合性能 较好的、晶体生长、加工应用方面较为成熟的经典红外倍频晶体材料硫族的有 AgGaQ<sub>2</sub> (Q = S, Se)<sup>[16,17]</sup>,磷族的有 ZnGeP<sub>2</sub> (ZGP)<sup>[18]</sup>,以上晶体共同优点是透过 范围宽、倍频系数大、机械性能好。其中 AgGaS<sub>2</sub> (AGS)脱颖而出,因为其不仅 具有大的倍频系数 (30×KDP),而且有宽的透过波长范围 (0.5-12 μm),AGS 是红外区域的基准材料,通常将新发现的非心红外化合物与 AGS 进行比较和衡 量。不幸的是以上材料存在其自身的缺点,例如,低的激光损伤阈值或双光子吸 收、近红外区透过率低等阻碍了它们的更广泛应用。因此,考虑到现有的红外非 线性光学晶体材料的不足之处,探索和生长性能优异的非线性光学晶体是必然的。

一般透过范围 400< λ <700 nm 的倍频晶体可以认为可见非线性光学晶体。 可见光区域非线性光学晶体有较长的研发历史,可以认为是晶体生长和商业应用 技术最成熟一类晶体材料。可见光波段常用的非线性光学晶体材料主要集中于碘 酸盐和磷酸盐体系。KDP、KTP、ADP 等晶体是磷酸盐体系中使用最广泛的非 线性光学晶体,其优点是透过波长范围宽、激光损伤阈值高、相位匹配、光学准 均匀性好等。KDP 适合在水溶液中进行光学均匀性好的大尺寸单晶生长,目前 KDP 在激光核聚变反应方面具有不可取代的优势。除此之外,由于综合性能出 色 KDP 通常作为评估其它新发现的紫外、深紫外及可见光非线性光学晶体的首 要标准(Benchmark crystal)。KTP 适合高温熔液法进行生长晶体,该晶体倍频 系数大(8×KDP 以上)、耐温能力好、激光损伤阈值高(大于 100 nw)等优点, 是目前将 Nd: YAG 激光转化到可见光和近红外波段应用最普遍的高效率变频晶 体材料<sup>[4,33]</sup>。

另外,碘酸盐是一类被热门研究的可见光波段非线性光学晶体材料,其最大特点是倍频效应一般远远大于其它类型可见光波段的非线性光学晶体材料。当前, α-LiIO<sub>3</sub>和 KIO<sub>3</sub>是可见光波段比较经典的碘酸盐,其中 α-LiIO<sub>3</sub>晶体具有倍频系 数大、晶体好长、透过波长范围宽等亮点。但存在容易潮解和激光损伤阈值低等 缺点<sup>[46-48]</sup>。

紫外非线性光学晶体一般指透光波长范围 200< λ <400 nm, 深紫外非线性光

学晶体一般指 λ ≤200 nm。该波段非线性光学晶体材料在过去近几十年以来一直 吸引了科研者强烈的研究兴趣。紫外与深紫外非线性光学晶体的需求与迅速发展 的半导体领域密切相连。例如,半导体光刻技术的发展对具有窄带宽(约 0.01 pm) 和良好光束质量的 193 nm(甚至 157 nm)相干光源提出了强烈要求,而新兴的 微加工和材料加工应用也需要具有高平均输出功率的深紫外激光源<sup>[49]</sup>。尽管准 分子激光器(excimer laser)可以发出具有高平均功率输出的相干光,但仍需要小型 高效率固态激光器,因为光源光谱带宽越窄并且光束质量更好有利于提高光学检 测效果<sup>[50]</sup>。以上背景使探索新的紫外与深紫外非线性光学晶体成了热门研究方 向。

目前,根据阴离子功能基团的不同紫外及深紫外非线性光学晶体可以分为: 硼酸盐、氟硼酸盐、磷酸盐、硼磷酸盐、氟磷酸盐、硝酸盐、氰尿酸盐及碳酸盐 等体系。无论是哪一种体系,具有比较理想的商业应用前景的紫外/深紫外非线 性光学晶体同时需要满足的三大基本条件为:大的倍频系数(≥1 倍 KDP)、透光 波长范围  $\lambda \leq 200 \text{ nm}$  (紫外 200< $\lambda < 400 \text{ nm}$ )、及适中的双折射率 (≥0.05)。以上 体系中,以平面  $\pi$  共轭阴离子功能基团为主的硼酸盐非线性光学晶体由于光学性 能、长单晶、加工等方面的优势已实现了商业化应用。目前已有多种硼酸盐非线 性光学晶体可以通过和频效应产生深紫外线相干光,性能比较出色的包括: KB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O<sup>[51]</sup>、 $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[10,11]</sup>、LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub><sup>[9]</sup>、CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub><sup>[52]</sup>、CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub><sup>[53]</sup>、KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> (KBBF)等<sup>[49]</sup>。其中,得到商业化应用的经典材料为偏硼酸钡低温相  $\beta$ -BBO、偏 硼酸锂 LBO 及偏硼酸铯 CBO 等。

#### 1.6 紫外、深紫外波段非线性光学晶体简介

20世纪 60年代开始,KDP、BBO、LBO、CLBO等一批紫外/深紫外晶体的 连续发现为后期固态激光器应用和继续发展提供了稳定的环境。到目前为止,这 些晶体在应用领域的垄断位置基本没变动。但是由于种种原因现有优秀的非线性 光学晶体材料因其本身的局限性已经无法满足社会和科技的发展需求。因此需要 进一步探索性能更加优异的非线性光学晶体材料。下面简单介绍硼酸盐及磷酸盐 体系中发现的一些性能突出的部分紫外/深紫外非线性光学晶体。

#### 1.6.1 紫外、深紫外硼酸盐非线性光学晶体简介

硼酸盐可以认为是探索与应用历史最久的一类材料,这跟 BO<sub>3</sub>中的平面 π 共轭电子构型相关。把 B-O 基团选为 NLO 晶体阴离子基团存在如下几种优点: 1)硼酸盐中平面 π 共轭的 BO<sub>3</sub>有可能实现比较大的 SHG 系数; 2)B 原子和 O 原子电负性都很大,它们能形成强的 B-O 共价键,从而 BO<sub>3</sub>和 BO<sub>4</sub>基团有助于 得到比较短的深紫外截止边(宽的透过范围)以及高激光损伤阈值; 3)由于具 有大的各向异性极化率,平面排列的 π 共轭的 BO<sub>3</sub>基团是硼酸盐晶体产生较大 双折率的来源; 4)BO<sub>3</sub>和 BO<sub>4</sub>基本功能基团在结构中可以孤立存在,也可以通 过不同的连接方式(共顶点、共边)构成孤立的基元、一维链状、二维层状以及 三维网状结构,这为硼酸盐体系实现结构多样性提供了无限的可能。

在过去的二、三十年中,科学家们在硼酸盐体系不断的探索,成功合成了新 一批非线性光学晶体,这些晶体在晶体生长和各种光学性能以及化学稳定性等方 面呈现了不同程度的优越性。

首先是未含卤素的硼酸盐,这些硼酸盐绝大部分是通过高温熔液法在开放体系中被探索出来的。碱金属硼酸盐包括:  $Li_5Rb_2B_7O_{14}^{[54]}$ 、 $Li_6Rb_5B_{11}O_{22}^{[55]}$ 、 $Li_4Cs_3B_7O_{14}^{[56]}$ 、 $Li_5Cs_2B_7O_{14}^{[57]}$ 及 $Li_3Cs_2B_5O_{10}^{[58]}$ 等这些化合物都具有低于 190 nm的深紫外截止边,碱金属、碱土金属及其它金属混合的化合物有:  $Cs_3Zn_6B_9O_{21}^{[59]}$ 、 $Li_4Sr(BO_3)_2^{[60]}$ 、 $K_2Al_2B_2O_7^{[61]}$ 及 $\beta$ -Rb<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[62]</sup>等。

用卤素原子对硼酸盐结构进行调控是实现结构丰富性的一种有效的设计思路,卤素的引入还影响晶体光学性能,比如下的加入有利于实现低的紫外截止边,近期被合成的含卤素的硼酸盐有:  $K_3B_6O_{10}Cl^{[63]}$ ,  $BaAlBO_3F_2^{[64]}$ ,  $Ba_4B_{11}O_{20}F^{[65]}$ ,  $K_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F^{[66]}$ ,  $K_3Sr_3Li_2Al_4B_6O_{20}F^{[67]}$ 和 Pb<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>X (X = Cl, Br, I)<sup>[68-70]</sup>等。以上化合物在卤素的影响下不仅实现了结构多样性,还表现出优异的光学性质。

在过去五年内,研究人员对于硼酸盐基因进行优化获得氟硼酸盐(氟化硼酸盐,Fluorooxoborates),跟传统的硼酸盐相比,氟化硼酸盐在结构多样性、紫外截止边、倍频系数、双折率等方面体现了不少的优越性。氟化硼酸盐优越性极大程度上跟 B-F 键相关,而以上的硼酸盐氟化物中 F 原子只是跟金属形成配位的。这几年潘世烈课研究员课题组在紫外/深紫外光区连续发现了性能突出的氟化硼酸盐化合物,并且通过理论计算和实验都验证了氟化硼酸盐是理想的非线性光学材料。

目前在碱金属体系中发现的氟化硼酸盐非线性光学晶体包括: LiB<sub>6</sub>O<sub>9</sub>F<sup>[71]</sup>、 Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>9</sub>F<sub>2</sub><sup>[72]</sup>、Li<sub>2</sub>B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>F<sub>3</sub><sup>[73]</sup>、AB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F (A = Na, Rb, Cs)<sup>[74-76]</sup>、和 ACsB<sub>8</sub>O<sub>12</sub>F<sub>2</sub> (A = K, Rb)<sup>[75]</sup>等。碱土金属氟硼酸盐有: MB<sub>5</sub>O<sub>7</sub>F<sub>3</sub> (M = Sr, Ca)<sup>[77, 78]</sup>,而其它体系中发现 的有: NH<sub>4</sub>B<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F<sup>[79]</sup>、MB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> (M = Pb, Sn)<sup>[80]</sup>和 BiB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F<sup>[81]</sup>等,以上化合物的成 功合成为发现新颖的硼酸盐非线性光学晶体提供了一种启发。

#### 1.6.2 磷酸盐非线性光学晶体简介

磷酸盐是除硼酸盐外,另一个在紫外区域研究最广泛的非线性光学材料的候选体系。这与 PO<sub>4</sub> 功能基团的如下优点有关系:1)非 π 共轭的 PO<sub>4</sub> 中 P-O 共价键很强,从而在紫外/深紫外波段不会发生吸收,保证晶体在该波段区域的透过; 2)磷酸盐结构的多样性来源于 PO<sub>4</sub>基团构型和连接模式的灵活性,PO<sub>4</sub>基团在结构中可以孤立存在,也可以聚合形成不同聚合度的 P-O 基团,比如 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>、(PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub>链等。

在过去的十余年里,经过科学家们的努力,发现了一系列综合性能优异的或 结构新颖的磷酸盐紫外/深紫外 NLO 晶体,比如经典的 KDP、ADP 和 KTP 等。 近期,在磷酸盐体系中发现了一系列新晶体,包括:Ba<sub>5</sub>P<sub>6</sub>O<sub>20</sub><sup>[82]</sup>、Rb<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)2<sup>[83]</sup>、 Ba<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>X (X = Cl (*Pca*2<sub>1</sub>)、Br (*P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>)<sup>[84]</sup>、RbNaMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[85]</sup>、LiCs<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[86, 87]</sup>等, 这些磷酸盐不仅具有深紫外透过截止边,还能够实现相位匹配。同时拥有 B-O 和 P-O 基团良好性能的磷酸盐有: BPO<sub>4</sub><sup>[88]</sup>、MBPO<sub>5</sub> (M = Sr, Ba)<sup>[89]</sup>、 Ba<sub>3</sub>(ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)PO<sub>4</sub><sup>[90]</sup>等。不幸的是,磷酸盐中不存在对倍频效应做出大贡献的平 面  $\pi$  共轭基团,从而无法实现大的倍频效应。目前,在未加入 d<sup>10</sup>阳离子、d<sup>0</sup>过 渡金属阳离子或孤对电子的阳离子等磷酸盐化合物中,LiCs<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>性能比较突出, 其具有 174 nm 左右的深紫外截止边,粉末 SHG 效应约 2.6×KDP<sup>[86]</sup>。此外,磷酸 盐中非共面  $\pi$  共轭 PO<sub>4</sub>基团通常也不利于产生足够大的的双折率。以上两个短板 导致在磷酸盐体系中寻找性能比较理想的化合物比较困难。

近些年,为了提高磷酸盐较小的双折率,研究人员对其结构功能基元 PO<sub>4</sub> 进行改性,用F去取代部分O原子,使得氟磷酸盐化合物的倍频和双折率得到 明显的提升<sup>[91]</sup>。发现的性能优异的氟磷酸盐晶体包括(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F<sup>[92]</sup>、 K<sub>x</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>PO<sub>3</sub>F(x=0-0.3)<sup>[93]</sup>、Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F<sup>[94]</sup>等。以上的设计思路为磷酸盐体系中发 现结构新颖的,性能突出化合物提供了新的启发。

#### 1.7 大倍频非线性光学晶体的需求与设计策略

虽然已有性能突出的紫外非线性光学晶体应用在高科技领域,但是由于种种 原因,这些晶体仍无法满足应用需求。目前,对于大倍频效应晶体的探索成为重 要的研究方向之一,以提高激光转换效率从而满足当代科技发展的需求。

近些年来,在结构中引入具有永久性超极化率的非中心对称活性结构单元或 者非中心对称的阳离子功能发色团(NCS chromophores)被认为是开发新型 NLO 材料及提高倍频效应的一种有效策略。此外,将两种以上的 NCS 阳离子功能基 团引入结构有可能进一步增强倍频效应(协同作用)。这些阳离子非对称功能基 团包括:d<sup>10</sup>阳离子为中心的极性位移的多面体、能产生二阶姜-泰勒(Second-order Jahn-Teller effects, SOJT)效应的 d<sup>0</sup>过渡金属阳离子为中心的畸变八面体和具有 立体化学活性的拥有孤对电子的阳离子(Stereo-chemically active lone pair cations, SCALP)。SOJT 效应是 d<sup>0</sup>过渡金属阳离子和孤对电子阳离子多面体对 NLO 晶体 倍频效应贡献的重要来源。SOJT 这一概念早在 20 世纪 30 开始使用,此概念最 初的定义被 Landdau 给予,处于基态(ground state)简并态的分子通过发生畸变 达到稳定状态,从而消除原来的简并态(degenerate state)。后来,此效应被 Jahn 及 Teller 两个人进一步验证并称 Jahn-Teller 效应<sup>[95-97]</sup>。后期研究发现分子畸变的 前提未必是严格的简并态,在轨道能量很相近的电子态也会出现畸变<sup>[95]</sup>。

当 d<sup>0</sup> 过渡金属原子空的 d 轨道和配位体充满的 p 轨道发生混合时会产生二 阶 SOJT 效应,而当 SCALP 阳离子 s 和 p 轨道与配位体 p 轨道相混合时产生 SOJT 效应。研究结果又显示,无论是 d<sup>0</sup> 金属阳离子还是 SCALP 阳离子,当与它们配 位的氧原子被卤素替代,其配位多面体的 SOJT 效应逐步减小<sup>[98]</sup>,从这个角度来 讲氧原子是比较理想的配位体。



图 1.3 MO<sub>6</sub>八面体(M 代表 d<sup>0</sup> 过渡金属)可能会出现的三个畸变方向(改编自文献<sup>[97]</sup>)

## Figure 1.3 MO<sub>6</sub> octahedron (M=d<sup>0</sup> transition metal) indicating the three possible directions for the out-of-center distortion (adapted from Ref<sup>[97]</sup>)

发生 SOJT 效应的金属离子包括过:  $Mo^{6+}$ 、 $W^{6+}$ 、 $V^{5+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $Ti^{4+}$ 等, 由 这些阳离子与 O 原子形成的配位八面体平均畸变大小排序为:  $Mo^{6+}(1.21) > V^{5+}(1.10) > W^{6+}(0.90) > Nb^{5+}(0.62) > Ta^{5+}(0.38) > Ti^{4+}(0.34)^{[97, 99]}$ 。 这些多面体在结构中,不仅发生的畸变程度不同,而且畸变方式也不同,无论是 以上哪种阳离子,多面体都会沿着以下三种方向: C<sub>2</sub>轴-边方向[110]、C<sub>3</sub>轴-面 方向[111]、C<sub>4</sub>轴-角方向[001]畸变(图 1.3)。含有孤对电子对的金属离子包括: Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Se<sup>4+</sup>、Te<sup>4+</sup>、I<sup>5+</sup>等。孤对电子的方向及排列对晶体结构影响很 大,因为孤对电子将氧化物配体"推"向阳离子的一侧,从而导致高度不对称的 配位环境<sup>[97]</sup>。

在 d<sup>0</sup> 过渡金属阳离子配位八面体和 SCALP 阳离子配位多面体共同存在的结构中,由于它们之间的相互作用,d<sup>0</sup> 金属阳离子配位八面体之间会发生二次畸变效应。二次畸变会进一步影响初次畸变。此外,SCALP 阳离子和金属阳离子的 调控作用下,过渡金属阳离子八面体偶极矩方向会排列一致从而增加倍频效应,或者降低排列一致性从而起到降低倍频效应的作用。与上述两种金属阳离子相比,电子结构(构型)为(n-1)d<sup>10</sup>ns<sup>0</sup> 的主族阳离子简称 d<sup>10</sup> 阳离子(Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>等)氧化物的非线性光学晶体受到比较少的关注,以 d<sup>10</sup> 阳离子为中心的极性位移 较大的多面体具有提高出现非中心结构几率并有可能有效增加倍频效应<sup>[97,100]</sup>。

下表列出了在硼酸盐、磷酸盐、碘酸盐及其它体系中发现的部分倍频效应突出的 NLO 晶体:

### 表 1.1 粉末 SHG 效应接近或大于 10×KDP(仅无水无机化合物)的 NLO 晶体的统计

#### Table 1.1 Statistics on some NLO crystals with powder SHG response near or more than $10 \times$

Compound	Powder-SHG (×KDP)	Absorption edge or band gap
LiZn(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	14	294 nm
LiCd(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12	297 nm
BiO(IO <sub>3</sub> )	12.5	3.3 eV
KBi <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	12.5	
$YI_5O_{14}$	14	3.82 eV
GdI <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	15	4.07 eV
$Cs_3VO(O_2)_2CO_3$	23	2.57 eV
$Rb_3VO(O_2)_2CO_3$	21	2.73 eV
$K_3VO(O_2)_2CO_3$	20	2.57 eV
Li <sub>2</sub> Ti(IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	$500 \times SiO_2$	3.3 eV
Na <sub>2</sub> Ti(IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	$400 \times SiO_2$	
$Pb_2B_5O_9I$	13.5	3.1 eV
$K(VO)_2O_2(IO_3)_3$	3.6×KTP	2.3 eV
BaNbO(IO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	14	350 nm
$Cs_2Bi_2O(Ge_2O_7)$	13.7	357 nm
Pb <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> I	10	330 nm
Bi <sub>3</sub> TeBO <sub>9</sub>	20	385 nm
BiFSeO <sub>3</sub>	13.5	296 nm
CsPbCO <sub>3</sub> F	13.4	4.15 eV
BaTeMo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$600 \times SiO_2$	400 nm
BaTeW <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	$500 \times SiO_2$	325 nm
NaI <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	600×SiO <sub>2</sub>	
LiMg(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24	285 nm
$Cs[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$	$500 \times SiO_2$	2.5 eV
RbIO <sub>3</sub>	20	310 nm
CsIO <sub>3</sub>	15	4.2eV
LiHgPO <sub>4</sub>	11	4.03 eV
$Ba_2[VO_2F_2(IO_3)_2]IO_3$	9	2.59 eV
$PbB_2O_3F_2$	13	220 nm
$Pb_3Zn_3TeV_2O_{14}$	12.5	337 nm
$Pb_{3}Mg_{3}TeP_{2}O_{14}$	13.5	250 nm
$Pb_{3}Zn_{3}TeP_{2}O_{14}$	13.5	253 nm
Pb <sub>3</sub> TeGa <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	12.8	271 nm
Pb3TeAl2ZnSi2O14	11.4	269 nm
$Pb_{3}TeAl_{2}ZnSi_{2}O_{14}$	13.7	265 nm
$Pb_{3}SbGaZn_{2}P_{2}O_{14}$	12.6	289 nm
$PbBa_2TeZn_3V_2O_{14}$	14	258 nm
Pb <sub>2</sub> BaTeZn <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	15	367 nm

#### KDP (only anhydrous inorganic compounds)

这些非线性光学晶体在以上三种非中心对称结构基元的协同作用下产生了 巨大的倍频效应。值得关注的是,上述非线性光学晶体中有的同时具有大的倍频 效应和比较好的紫外截止边,比如 Pb<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>TeP<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (13.5×KDP, 250 nm)<sup>[101]</sup>, PbB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> (13×KDP, 220 nm)<sup>[80]</sup>,这为含有 d<sup>0</sup>、d<sup>10</sup>、孤对电子阳离子的体系中探 索有前途的 NLO 晶体材料提供了启发和可能性。

基于硼酸盐和磷酸盐体系的优越性,本论文主要将以上三种非中心对称结构 基元引入 B-O 和 P-O 结构框架,以探索具有大倍频的新型硼酸盐和磷酸盐非线 性光学晶体材料。同时研究以上三种非中心对称结构基元对硼酸盐及磷酸盐非线 性光学晶体结构和性能的影响。

#### 1.8 本论文研究内容和创新点

#### 1.8.1 研究目的与内容

(1) 本文研究目的

探索各种光学性能突出的 NLO 晶体材料可以认为是近六十年以来一直受到 关注的热门研究方向。作为 NLO 晶体关键的光学性能,得到大的倍频效应从而 实现高的激光输出效率依然是核心问题。本文首要目的是引入 d<sup>0</sup>、d<sup>10</sup>、孤对电 子阳离子至硼酸盐和磷酸盐体系,对其结构进行调控,并合成新的硼酸盐及磷酸 盐 NLO 晶体。从设计合成的化合物中对结构新颖、性能独特的 NLO 晶体进行 相关的性能表征。通过理论计算分析和实验数据进行对比,进一步研究晶体结构 和宏观性能之间的关系,从而为新型 NLO 光学晶体的设计和实验合成提供思路。

(2) 本文研究内容和设计思路

光学性能比较理想的 UV/DUV NLO 晶体材料需满足求大倍频、大带隙(短的紫外截止边)、适当的双折射率(Δn≥0.05)等要求。同样,特大的双折率、倍频、带隙等也会增加晶体的应用潜力。本文设计大倍频 NLO 晶体采取的思路和 挖掘的体系如下(图 1.4):

#### 设计思路:



图 1.4 本文实验新化合物设计思路

#### Figure 1.4 Experimental design strategies of new compounds

基于以上的设计思路,本文探索的主要内容(阳离子、阴离子、及其它功能 基团)如下:

**阳离子选取**:碱金属阳离子主要选用 K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>等大半径阳离子。这些 阳离子能够提供多种配位数,且有利于实现结构多样性(甚至有利于得到多形态), 以及形成不对称配位环境。其次,碱金属阳离子通常用于设计具有深紫外截止边 化合物,因为碱金属阳离子电子云基本上是球形的,不存在让截止边红移的 *d-d* 和 *f-f* 电子跃迁。

**阴离子选取**:本文研究内容主要限于硼酸盐及磷酸盐体系,从而基本的阴离 子基团是[BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>、[BO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>、[PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>等。性能方面这些阴离子都有利于实现 UV/DUV 截止边,或者晶体有比较宽的透过范围,另外,磷酸盐和硼酸盐晶体会有比较高 激光损伤阈值。结构方面,[BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>和[BO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>阴离子连接方式多种,并且能形成极 为丰富的聚阴离子基团,这为设计合成结构新颖、性能独特的化合物提供了更多 可能。磷酸盐也具有比较好的结构多样性,这也有利于得到结构新颖化合物。除 此之外,硼酸盐和磷酸盐都是无毒性,有利于在开放环境中进行单晶生长。

**阳离子功能基团的选择**:上面已提到只含碱/碱土金属磷酸盐和硼酸盐化合物无法具有很大的倍频效应,而d<sup>0</sup>过渡金属阳离子中首先 Mo<sup>6+</sup>和 W<sup>6+</sup>阳离子构成的八面体畸变最大,有利于得到大的倍频效应,并且能够提高出现非中心结构的出现几率,有利于得到极性化合物<sup>[97,99,102]</sup>。其次,Mo 和 W 的氧化物与其它的过渡金属氧化物相比,熔点较低,有利于降低系统的熔点和进行生长晶体。此外,d<sup>10</sup>元素(Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>等)里面 Zn 无毒,Zn<sup>2+</sup>原子半径小,电负性大易

于实现较短的紫外截止边,因此,在硼酸盐和磷酸盐体系中引入 Zn 原子或畸变的八面体,以获得大倍频效应的非线性光学晶体。此外,用 Al<sup>3+</sup>阳离子也能得到比较好的深紫外晶体材料(借助于强的 Al-O 共价键),另外,Al 原子半径小,结构单胞体积内能够加入尽可能多的 NLO 功能基团(基元)。

#### 1.8.2 本论文创新点

(1)通过高温熔液法在磷酸盐体系中成功合成了结晶于极性空间群的 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>化合物。该化合物在畸变最大的 SOJT 过渡金属阳离子 (Mo<sup>6+</sup>)配位 八面体和其它非线性功能基元协同作用下实现了巨大的 SHG 效应。KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 化合物在 1064 nm 激光下的粉末倍频效应 (27×KDP) 是目前磷酸盐、钼磷酸盐 非心化合物中最大的。KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>具有较低的紫外截止边 (260 nm),明显低于 绝大部分钼磷酸盐和钼酸盐化合物,所以在紫外波段具有潜在的应用前景。同时, 该化合物具有同成分熔融的热学性能,可以采用提拉法生长大单晶。本文中对 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的物化性能进行详细的表征。

(2) 成功合成了具有大倍频效应的同质多晶型非线性光学晶体 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (*P*3<sub>2</sub>, 低温相)和 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(*P*6<sub>1</sub>, 高温相),其高温相在 1064 nm 激光下的倍 频效应约为 16.8×KDP,可以认为是倍频效应最大的钨磷酸盐化合物,且明显大 于已被报道过的钨酸盐化合物。另外,高温相具有较低的紫外截止边(270 nm), 而低温相 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>随着温度升高发生不可逆相变。

(3)在 Cs<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系中通过高温熔液法成功设计了新的具有非中心 对称结构的 UV 硼酸盐晶体, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>。有趣的是,在 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X = Na, K, Rb, Cs)系列化合物当中, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>是唯一结晶在非中心空间群的化 合物,并具有短的 DUV 截止边(185 nm)。在 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X = Na, K, Rb, Cs) 系列化合物中,由于金属阳离子不同而导致化合物结晶于从中心到非心空间群的 演变,并且与 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X = Na, K, Rb)系列相比, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>具有结 构新颖性的特点。

(4) 在 Cs<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中发现了新的非中心对称结构化合物 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>,其结构是 AlO<sub>4</sub>四面体和 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>基团相互连接形成 3D 网状结构。该 化合物的紫外截止边为 190 nm,在 1064 nm 下的双折率为 0.035,并能产生相位 匹配的倍频效应(约 0.8×KDP)。

此页留空

#### 第二章 实验合成、性能表征及理论计算

本文实验主要探索目的是在磷酸盐及硼酸盐体系中寻找新型非线性光学晶体。对功能不同的金属阳离子和阴离子功能基团进行组合,采用开放环境自发结晶方式得到单晶,然后采用高温固相合成法制备多晶粉末样品,并且对其进行相关的物化性能测试。本文实验的研究思路、晶体(单晶与多晶)制备、物化性能测试及理论研究评估方法如下:

#### 2.1 本文实验流程



图 2.1 本文实验步骤(流程)

#### Figure 2.1 Experimental process of the work

本文采取的实验方法和步骤顺序如下:

(1) 开放环境下用高温熔液自发结晶法(助熔剂或熔体)制备晶体;

(2)用单晶收数据、结构解析和分析,确定晶体结构模型;

(3) 开放环境下采用高温固态烧结法得到多晶态样品纯相,并用粉末 XRD 来 进行纯度检测;

(4)对合成的单晶或多晶态粉末样品进行相关的物化性能分析,如紫外-可见光-漫反射、红外光谱测试、热重和热扫描分析、二阶粉末倍频效应评估等测试;

(5)进行相关的理论分析及研究光学性质和结构之间的关系,比如键价计算、 结构对比、偶极矩计算、基于第一性原理的光学和电学性能计算等; (6)对性能好的非中心对称结构化合物尝试长大单晶,进行大尺寸单晶相关的测试;

(7) 进行对比及找出规律,为后续合成新化合物提供新的启发和设计思路。

#### 2.2 晶体制备方法

本论文实验主要通过传统的高温熔液自发结晶法(开放体系)得到单晶,通 过高温固态反应法得到多晶粉末对其进行相关的性能测试。水热合成的新化合物 通过临界水热法进行晶体制备。

#### 2.2.1 高温固态反应法

高温固态(固相)反应法是制备样品纯相的常用方法,此方法具有操作简单、 产量大及省时间等几个优势。本文所有(除了碘酸盐)化合物均通过高温固相反 应法得到的。本文采用的基本试验操作方案具体为:(1)初始试剂按原子计量比 进行称料,倒入玛瑙研钵进行研磨得到混合均匀状态;(2)将混合样品装入铂金 坩埚或者刚玉坩埚中,将其放入马弗炉里面,根据体系特点慢速升温到不同温度 (一般 300-400 ℃)进行烧结;(3)根据预期反应温度的不同,将反应物在不同 温度恒温 6-24 h 进行充分烧结,通过关闭炉子将其降到室温,对反应物进行均匀 研磨及进行粉末 X 射线(XRD)检测;(4)重复前一步骤,等样品纯相和理论 粉末 XRD 相吻合时可以认为样品多晶相纯度已达到能接受的程度。值得注意的 是,粉末 XRD 没有发现明显杂峰并不意味着样品没有杂物相,因为含量 5%以 下的杂物粉末 XRD 难以检测到,这个杂峰对于漫反射、热重等测试结果有比较 明显的影响。以上问题可以通过把样品在得到纯相的温度下长时间(48-150 h)保 温来解决,保证固相反应效果和样品纯度。

#### 2.2.2 晶体制备

本文化合物的晶体制备都是通过开放环境高温熔液自发结晶法在单晶炉(或 者马弗炉)里面进行生长。高温熔液自发结晶法是探索新晶体材料最普遍及传统 的方法。该方法可以观察结晶情况并随时对程序进行调整、操作简单。本文试验 采用高温熔液自发结晶过程为,先将化学试剂按一定的计量比称量并倒入小的铂 金坩埚(体积约为5 ml),再将坩埚放入单晶炉里面将炉子慢速升温(一般为60 ℃ /h),为了避免发生喷料导致质量损失,先将炉子温度根据体系具体情况升到
250-350 ℃左右在此温度下保温 3-6 h 使原料初步分解,然后继续升温直到坩埚 里面的原料完全熔化得到透明的液体为止。得到透明的熔液之后一般需要保温一 段时间(2-12 h)让所有原料完全发生反应,保温时间跟所使用助熔剂及初始原 料试剂有关系,一般氟化物的含量明显大的情况下,为了避免挥发将炉子温度快 速降温自发结晶温度区域,温度降到出现漂晶时开始缓慢自发结晶,此时,长程 无序的液态物质缓慢变成有序的晶态(固态)。为了得到质量好的晶体并避免形 成玻璃,在结晶温度区域内将炉子缓慢降温(0.5-4 ℃/h),等结晶完成(全凝固) 时炉子快速降到室温(关机,或者 20 ℃/h)。最后,采取机械分离将坩埚里面的 晶体取出来,通过以上方法长制备的晶体基本上满足单晶测试所需尺寸要求。

## 2.2.3 晶体生长

本文提到的毫米级晶体主要通过原子计量比或用纯相多晶粉末进行晶体生 长,由于本文中探索发现的化合物是同成分熔融特点,生长晶体无需探索助熔剂。 将称好的原料倒入铂金坩埚(体积为5ml或30ml两种),再将坩埚放入专用单 晶炉里面,将炉子慢速升温进行完全熔化(保温6-12h)。然后将炉子温度降到 漂晶温度附近(一般高于漂晶温度5-10℃),最后将炉子按0.5-1℃/h速率降低, 直到结晶完成为止(凝固态),最后将炉子按10-20℃/h速率降温到室温。

## 2.3 主要性能表征法

## 2.3.1 单晶结构测定

X 射线单晶衍射法是目前最广泛应用的单晶结构确定法,本文通过单晶衍射 仪对探索的化合物进行结构确定。因为晶体中的镜面间距(1-10 Å)在 X 射线波长 (0.01-100 Å)的范围内,这恰好满足衍射条件,利用晶体学布拉维格(Bravais)方程 可以表示镜面间距和衍射角的关系。单晶衍射结构确定的基本信息包括晶胞参数、 晶系、相邻原子间距(键长)、键角等。

挑单晶是测单晶之前的重要操作,要收数据的晶体质量必须得够好,一般在 偏光显微镜小的放大倍数下挑出表面干净,无缺陷、形状规则、尺寸适当(根据 体系和重原子类型决定)、透明度好的单晶,然后用更大的放大倍数进一步确认 是否真正满足以上条件。将调好的晶体放在仪器 X 光管和探测器中间,对其位 置进行光学对心,首先对晶体进行简单扫描判断是否为玻璃,然后定晶胞参数及

进行指标化,如果发现未知的晶胞参数(一般跟 ICSD 数据库里的进行对比)对此晶体进行收数据。

本文中报道的所有化合物单晶结构数据用 Bruker SMART APEX II 4K CCD 单晶衍射仪进行收集。单晶仪 X 光源为 Mo 靶(Kα radiation, 波长λ=0.71073 Å), 所有数据均在室温下进行收集。收集衍射数据用 SAINT-Plus 程序来进行整合<sup>[103]</sup>, SADABS 程序完成吸收校正。结构模型解析和精修用 SHELXTL 软件包完成<sup>[104]</sup>, 首先用直接法(direct method)确定结构中存在的重原子位置,然后用差值傅立叶 合成方法确定剩余的轻原子的位置,最终对结构中所有原子的坐标和各向异性热 振动参数(isotropic displacement parameters)进行精修,等到相关参数得到收敛的 时候初步判断结构解析合理。结构中原子位置的合理性及是否存在高(低)的对 称元素通过 PLATON<sup>[105]</sup>软件 Addsym 子程序进行验证,下一步通过国际晶体学 会 (International Union of Crystallography) 晶 体 结 构 检 测 网 站 (http://checkcif.iucr.org/)进一步检查结构中是否存在问题或者重要信息漏洞。 此外,用键价计算更进一步验证结构元素安排的是否合理,并结合元素分析来确 保元素的准确性。本文报道的化合物 CIF 文件投递到剑桥大学晶体数中心 (Cambridge Crystallographic Data Centre),并申请晶体 CCDC 号码。

## 2.3.2 粉末 X 射线衍射

粉末 X 射线衍射是鉴定(定量和定性)粉末(多晶态)样品纯度的重要方法,测试的粉末一般通过固相反应法合成或者是直接把长出来的晶体压碎成粉末 而得到的。另外,将粉末 X 射线测试对热重-差热分析数据分析提供补充,为判 定样品是否同成分熔融提供最终的证据。本文整个试验使用型号为 Bruker 2D PHASER 粉末衍射仪(powder X ray diffractometer, PXRD),具有 Cu 靶,波长为 λ = 1.5418 Å。在室温下,仪器常用参数收数据角度范围,扫描步长,及速度分 别设定为 10 (或者 5 )到 70°, 0.02 印 1 s/step。通过 X 射线衍射得到的实验光谱 与单晶结构数据(cif)导出的理论光谱进行对比,判断样品粉末纯度(是否存在 杂峰)。

## 2.3.3 红外光谱

红外光谱 (Infrared spectroscopy, IR spectroscopy) 又称分子振动光谱,属于 分子吸收光谱。通过红外光谱分析可以判断晶体的红外截止边和透过率,从而评

估晶体在红外波段的应用前景。本研究主要研究多晶粉末的红外光谱,目的是判断结构中阴离子基团的存在性和类型(各种连接模式),从而间接判断通过单晶 X 射线数据解析的单晶结构的合理性。

本文整个实验过程中使用 Shimadzu IR Affinity-1 傅立叶变换红外吸收光谱 仪在室温下对样品进行测试,分辨率和收集范围分别为 2 cm<sup>-1</sup>,和 4000-400 cm<sup>-1</sup>。 测试样品是溴化钾(KBr)和样品多晶粉末按 100:1 的比例研磨均匀之后,将它用 压片机压成一毫米以下的光滑的薄片。

## 2.3.4 紫外-可见-近红外漫反射光谱

对于紫外及深紫外波段的晶体而言,比较低的紫外截止边和高的透过率是晶体具有应用潜力的重要条件。部分晶体比较容易实现生长尺寸较大的单晶,可以 对单晶薄片做紫外-可见-近红外(UV-Vis-IR)透过测试,以得到比较准确的透过光 谱数据。一般情况下测试范围为 180-2600 nm 左右,光谱范围低于 190 nm 的测 试需要在充氮气的环境中测试。另一种是样品多晶粉末测试,大部分晶体难以能 长到做单晶透过测试的尺寸 (≥ 2×2×1 nm),需要较长的探索时间,这种背景 下,采用多晶粉末紫外-可见-近红外漫反射测试方法,初步判断晶体在紫外及深 紫外区域的应用价值,多数测试情况下测试范围为 190-2600 nm。

所收集的数据通过 Kubelka 推出的转换公式 *F*(*R*)=(1-*R*<sup>2</sup>)/2*R*=*K*/*S* 进行转换得到相应的吸收数据<sup>[106]</sup>。公式中,*R* 是反射系数,*K* 是吸收值,*S* 是散射值。从吸收数据中通过切线法来确定实验带隙,并跟理论计算出来带隙进行比较。

## 2.3.5 热重-差热分析

热学性能是材料五大物理性能之一,通过热重-差热分析可以理解材料随着 温度升降所显示的放热、吸热以及重量变化情况。热重-差热分析是评估晶体热 学稳定性、相变以及是否同成分熔融的重要依据。热重-差热分析包括两部分: 一是伴随着样品(本实验是指多晶粉末)因逐步升温而发生化学反应、挥发导致 失重显示的重量变化-叫热重(thermal gravemetric, TG)。二是差示扫描热量法 (differential scanning calorimetry, DSC),其提供样品升温熔化及降温结晶过程中 产生的热量变化(放热、吸热峰位置与数量)数据,通过这些数据可以判定样品 熔化温度、结晶温度、相变点等信息。

本文中所有的热重-差热测试都在 NETZSCH STA 449C 同步热分析仪上进

行。准备好的多晶粉末(几毫克左右)装入到特定的铂金坩埚,在充满氮气的环境中,以5℃/min的恒定升温速率从室温升到预期的熔化温度(最高可升到1400℃)。

## 2.3.6 粉末倍频效应测试

倍频效应是判断非线性光学晶体是否具有应用前景的首要条件,二阶倍频效应(SHG)一般出现于结晶在非中心对称空间群的化合物中。目前常用的倍频效应测试方法有两种,一是单晶倍频测试:通过 Maker-fringe<sup>[107, 108]</sup>方法来试验,此方法测试精度高,但是绝大数晶体难以能长到能满足单晶倍频测试的尺寸。这种情况下粉末倍频测试是一种比较好的选择,此方法被 Kurtz 和 Perry<sup>[109]</sup>等人首次提出,后来被广泛的应用,粉末倍频测试是目前评估晶体二阶非线性效应比较成熟的方法,通过粉末倍频测试判断该晶体是否有应用价值,并进一步探索晶体生长。除此之外,粉末倍频测试是判断晶体空间群是否结晶于非中心对称空间群的重要手段。

本文试验中通过粉末倍频测试法来判断多晶态粉末的倍频效应的大小,进行 测试之前,首先将粉末的多晶烧结成比较硬的块体,然后通过压碎和过筛分组成 几个不同的范围(20-38, 38-55, 55-88, 88-105, 105-150, 150-200 µm),并将粉末样 品装入到样品池。此外,同尺寸范围的 KDP 当作标准样品跟测试的样品进行对 比,来判断样品倍频效应的具体大小。将样品池放到 PMT 光电倍增管,然后把 Nd:YAG 调 Q 激光器输出的基频连续光(波长为 1064 nm)照射到样品上面,输 出的信号通过 Tektronix 4000 500-MHz 示波器来观察和记录。根据输出型号大小 随着样品颗粒的大小增减情况判断是否能实现相位匹配。

## 2.4 理论计算

## 2.4.1 键价计算

到目前为止,键价模型(bond-valance model)的最大用途是检查和验证新确定 结构的(含极性键的)准确性。根据键价模型原子 i 的化合价 V<sub>i</sub>等于所有该原子 与配位原子 j 的键价 S<sub>ii</sub>之和,可以用公式表示为<sup>[110]</sup>:

## $\sum S_{ij} = V_i$

对于原子i和配位原子j成键的键价 Sii可用如下公式表达:

#### $S_{ij} = \exp[(R_0 - R)/b]$

公式中 *R* 表示实验测量键长, *R*<sub>0</sub> 和 *b* 分别为拟合的键价参数(*R*<sub>0</sub> 是各个原 子的理论键长, 而 *b* 通常等于 0.37, 部分情况下可以增加至 0.5)。借鉴 Brown 等人整理的 *R*<sub>0</sub> 和 *b* 参数值<sup>[110, 111]</sup>可以计算出无机晶体结构中的每个原子的键价, 并与其理论化合价和同一个体系中最近发现的化合物的己报道过的键价进行对 比。一般情况下如果晶体结构解析(原子安排)合理的话,计算的键价值和理论 值相差不大。

### 2.4.2 偶极矩计算

偶极矩(dipole moment)计算是理解晶体结构中的畸变多面体(或者功能基团) 畸变程度的大小和方向的重要方法,偶极矩跟晶体结构多面体内部正电荷和负电 荷分布情况相关。偶极矩计算一般用于结晶于非中心对称(极性)空间群的化合 物中,解释非线性光学效应的来源和大小。结构中功能基团或者多面体偶极矩排 列方向大致一致有利于得到大的倍频效应,反之亦然。本文以德拜(Debye)公式<sup>[112]</sup> 为例,计算了倍频效应大的几个化合物中对于效应贡献较大基团的偶极矩,其表 达式为:

## $\mu = qd$

其中, μ 代表偶极矩计算值, q 是归一化的净电荷量(正负离子键价与实际 贡献的比例关系), d 代表正负离子间距。

#### 2.4.3 八面体畸变计算

d<sup>0</sup> 过渡金属通常会跟氧(或其它阴离子)形成不对称配位环境,即 d<sup>0</sup> 过渡 金属(M<sup>n+</sup> = Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, W<sup>6+</sup>等)配位八面体。这些八面体的非对称环境通常是 许多性能特殊的材料所必需的,例如压电性能、铁电性能、非线性光学现象和介 电性能等<sup>[99, 113]</sup>。而以上的宏观性能跟多面体畸变大小和方向是密切相关的,因 此对畸变的大小和方向进行定量分析有利于进一步理解结构和性能之间的关系。 本文对部分含过渡金属非对称结构化合物中的八面体畸变进行了理论计算。八面 体畸变的大小与八面体的最高占据态和最低非占据态之间的能隙值成反比。畸变 的大小是通过六个 M-O 键的长度以及三个 O-M-O 键角与理想平面(180°)偏离 程度来计算的,仅当阳离子从其八面体的中心位置偏移时,才能获得非零畸变值。 本文通过 Halasyamani 提出的八面体畸变计算方法,对于部分结构中的具有 SOJT 效应的八面体畸变,进行了畸变定量化的计算,计算表达式如下所示[97]:

$$\Delta_{d} = \frac{|(M - O1) - (M - O4)|}{\cos\theta_{1}} + \frac{|(M - O2) - (M - O5)|}{\cos\theta_{2}} + \frac{|(M - O3) - (M - O6)|}{\cos\theta_{3}} + \frac{|(M$$

上式中,(O1,O4)、(O2,O5)和(O3,O6)分别代表八面体两两对顶的氧原子其 夹角  $\theta_1 = \angle O1 - M - \angle O4$ ,  $\theta_2 = \angle O2 - M - \angle O5$  和  $\theta_3 = \angle O3 - M - \angle O6$ 。根据不同结构中 的  $MO_6$ 八面体  $\Delta_d$ 的大小可以确定其畸变程度,一般分为,大畸变( $\Delta_d > 0.80$ )、中 等畸变( $\Delta_d = 0.40 - 0.80$ )、小畸变( $\Delta_d = 0.05 - 0.40$ )、未畸变( $\Delta_d = 0 - 0.05$ )等四种<sup>[97,99]</sup>。

### 2.4.4 第一性原理计算

第一性原理(First principles)计算,对于把晶体材料的宏观性能从微观角度进行解释起着举足轻重的作用,本文所涉及化合物的理论计算是由美国 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 6.1 软件下的 CASTEP<sup>[114]</sup>(Cambridge Serial Total Energy Package)模块,此模块是以密度泛函理论(Density functional theory, DFT) 来执行电子结构和光学性质计算的第一性原理计算软件<sup>[115,116]</sup>。目前 CASTEP 广 泛应用于各种材料理论模拟研究,包括晶体、表面、分子、液体和无定形材料<sup>[115]</sup>。 第一性原理计算基于量子力学原理,在计算晶体材料的光学特性方面越来越被广 泛应用。

用 CASTEP 程序进行光学性能理论计算时有三种泛函,即局域密度近似泛 函(local density approximation, LDA),HSE06 杂化泛函(Hybrid functional)<sup>[117]</sup>,和 广义梯度近似泛函(Generalized gradientapproximation, GGA)<sup>[118]</sup>。常规情况下选用 GGA 下的 Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE)作为交换关联泛函,目的是为了获得计 算收敛标准<sup>[119]</sup>。在计算之前根据化合物的特点和计算目标选用不同的赝势 (pseudopotential)、平面波截断能(cutoff energy)和布里渊区 *k* 点数(Monkhost-Pack grid *k*-point),其它计算条件跟 CASTEP 的默认值保持一致,合理设置的初始计 算参数能够保证收敛性好的计算结果。本文采用第一性原理进行理论研究的内容 包括化合物带隙(Band gap)、导带底和价带顶的电子态密度(Density of states, DOS)、双折射率(Birefringence)、倍频(SHG)系数和倍频密度(SHG density)等。

## 2.5 本文实验试剂信息

本文中所使用的试剂均为市售试剂,使用过程中对试剂纯度未进行任何调整,

直接使用。

## 表 2.1 本文所用的化学试剂信息

## Table 2.1 Chemical reagent information

试剂名称	分子式	纯度	生产厂商
碳酸铯	$Cs_2CO_3$	分析纯AR	新疆有色金属研究所
氟化铯	CsF	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
碳酸铷	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	分析纯AR	新疆有色金属研究所
氟化铷	RbF	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
碳酸钾	$K_2CO_3$	分析纯AR	天津盛奥化学试剂有限公司
氟化钾	KF	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
碳酸锂	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.99%	阿拉丁试剂有限公司
氟化锂	LiF	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
黄色氧化铅	PbO	99.9%	阿拉丁试剂有限公司
三氧化钼	MoO <sub>3</sub>	99.5%	阿拉丁试剂有限公司
氧化钨	WO <sub>3</sub>	分析纯AR	天津市大茂化学试剂长
氧化锌	ZnO	99-100%	天津市红岩化学试剂厂
氟化锌	$ZnF_2$	分析纯AR	阿拉丁试剂有限公司
氟化铝	AlF <sub>3</sub>	分析纯AR	阿拉丁试剂有限公司
氧化铝	$Al_2O_3$	99.99%	阿拉丁试剂有限公司
硼酸	$H_3BO_3$	分析纯AR	天津市百世化工有限公
磷酸二氢铵	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	分析纯AR	国药集团化学试剂有限公司

此页留空

## 第三章 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: 一种由 d<sup>0</sup>电子构型诱导产生大倍频的钼磷酸 盐非线性光学晶体的合成与性能研究

## 3.1 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>化合物设计思路

由于在固态激光器中的关键作用,对于紫外(UV)到红外(IR)光谱区域 的 NLO 晶体在基础科学到先进工业领域的探索,吸引了研究人员广泛的研究兴 趣<sup>[120-123]</sup>。对新的非线性光学晶体材料的探索需要满足几个特殊的关键光学参数, 其中大的 SHG 效应是关键的目标之一,因为晶体高的转换效率直接依赖于大 SHG 效应<sup>[124]</sup>。在非线性光学材料中,以含有  $\pi$  共轭 B-O 基元为亮点的硼酸盐体 系一直被视为是具有良好综合性能的 UV NLO 晶体材料的候选者<sup>[121, 125-127]</sup>。最 近,BO<sub>x</sub>F<sub>4-x</sub>(x = 1, 2, 3)基团被证明具有显著的超极化能力,可以增强晶体 的 NLO 性能<sup>[128-130]</sup>。但是,到目前为止,碱金属或碱土金属氟硼酸盐的最大 SHG 效应均未超过 3×KDP<sup>[74, 77, 128]</sup>。

除硼酸盐之外,磷酸盐也是比较热门体系,磷酸盐能够提供丰富的结构化学和良好的物化性质,PO4四面体有利于得到短的截止边,但其二阶非线性光学系数较弱,这不利于实现大的 SHG 效应。到目前为止,碱金属或碱土金属磷酸盐的最大 SHG 响应为 2.6×KDP(LiCs<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>[86]</sup>。因此,如何设计具有大倍频系数的新型 UV NLO 材料以提高其频率转换效率仍然是一个巨大的挑战。

通常,将具有永久性超极化性的非中心对称 NLO 活性结构单元引入结构中 是提高倍频效率的可行策略,这些单元包括含有 SOJT 效应的 d<sup>0</sup> 金属阳离子(Ti<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup>等)、含立体活性孤对电子对的阳离子 (I<sup>5+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>等)和极性位 移较大的 d<sup>10</sup> 阳离子 (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>和 Hg<sup>2+</sup>)<sup>[97, 99, 100, 102]</sup>。据我们所知,在最近发 现的碱金属或碱土金属钼酸盐中,LiNa<sub>5</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>3</sub><sup>[131]</sup>表现出最大的 SHG 效应 (实 验值为 2×KDP)。 $\beta$ -BaTeMo<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>[132]</sup>是通过把 Te<sup>4+</sup>阳离子引入碱金属或碱土金属钼 酸盐实现了增大 SHG 的目的,其具有 600×SiO<sub>2</sub> 倍频效应。但是,此化合物中 Mo 和 Te 的同时存在导致紫外截止边的红移。目前,在寻找新的 NLO 晶体时, 如何协调强大的 SHG 效应和短的截止边之间的矛盾仍然是至关重要的难题。在 我们的实验中,我们关注了 Mo<sup>6+</sup>、W<sup>6+</sup>等过渡金属阳离子,因为这些阳离子配位 八面体在过渡金属中表现出大的 SOJT 效应,从而有可能会导致较强的 SHG 效应,同时,将 PO<sub>4</sub>基团引入钼酸盐中不仅可以调节 MoO<sub>6</sub>和 WO<sub>6</sub>等多面体的排列方式,而且还有利于紫外截止边蓝移。

## 3.2 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>化合物的合成

原料为高纯度(≥99%)试剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (ADP), 试剂购自上海阿拉丁试剂公司(Aladdin Chemical Co.Ltd),使用过程中试剂纯度未 进行调整直接使用(见试剂信息表 2.1)。

### 3.2.1 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体生长

晶体生长: KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 通过高温熔液自发结晶法在温度可控的单晶炉里面 生长。将 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.138 g, 1 mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.326 g, 1 mmol)、MoO<sub>3</sub> (0.288 g, 2 mmol)和 ADP(0.460 g, 4 mmol)的试剂均匀混合之后倒入铂金坩埚(5 ml)。 随后,将炉温度从室温升至 700 ℃以得到透明液体,接着以 1.5 ℃/h 的速率将 温度缓慢降低至 380 ℃,最终通过 20 ℃/h 降温速率将炉子温度降至室温。

## 3.2.2 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>粉末合成

起始试剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>和 ADP 按化学计量比 1:1:2:4 称量, 并充分研磨混合均匀后转移到陶瓷酒杯中(25 ml)。将混合物在 350 ℃下预烧结 12 小时,在 450 ℃保持 24 小时,随后在 580 ℃烧结 60 个小时,在这些烧结过 程中,将样品冷却至室温并对此进行研磨。如图 3.1 所示,样品粉末 XRD 曲线 与理论模拟 XRD 曲线吻合较好,但是跟理论 XRD 相比多了一个小的杂质峰。



图 3.1 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>化合物的理论、实验、及样品熔融之后的 PXRD 图

Figure 3.1 Powder X-ray diffraction patterns of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

#### 3.3 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的晶体结构

通过单晶数据分析,将 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的晶体结构判定为六方晶系中的 P6<sub>5</sub> (No.170) 手性空间群(表 3.1)。结构不对称单元中的 K、Cs、Mo、P 和 O 等 晶体学唯一原子的数量分别为 1、1、1、2、9(表 3.2 和图 3.2)。KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶 体结构可以描述如下:两个 PO<sub>4</sub> 通过共享一个氧原子连接形成孤立的 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,然 后孤立的 MoO<sub>6</sub>和 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>单元连接在一起形成一维(1D) [Mo-P-O]。链,该链在结 构中有三种不同的排列方式。为了更好地描述,我们将沿 *a* 轴拉伸的链定义为"I 链"(图 3.3a),它绕 *c* 轴旋转 60°得到II链(图 3.3b)。沿 *b* 轴延伸的链被定义 为"III链"(图 3.3d)。I和II链通过 O 原子连接形成二维(2D) 层(图 3.3c), 所有的层通过III链相互连接,组成了带有隧道(孔道)的 3D[Mo-P-O]。网状结构, 为了保证正负离子平衡,K和Cs填充在其中的孔道中(图 3.3d)。



图 3.2 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>不对称单元示意图

Figure 3.2 Asymmetric unit of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

结构中晶体学唯一的 Mo 原子与周围的六个氧原子配位,形成 MoO<sub>6</sub> 八面体, 其 Mo-O 键长在 1.689(4)-2.171(4) Å之间(表 3.3)。PO<sub>4</sub> 四面体中的 P-O 键长是 从 1.471(4)到 1.607(4) Å。K 原子连接配位环境中的七个氧原子,形成 KO<sub>7</sub> 多面 体,其通过共享边相互连接形成一维无限链(图 3.4a)。最后,Cs 原子跟 11 个 O 原子形成 CsO<sub>11</sub> 多面体,它们通过共边和共顶点连接形成 3D 框架(图 3.4b), K-O 和 Cs-O 键长距离分别在 2.587(4)-3.296(4) Å和 3.075(4)-3.637(4) Å(表 3.3) 的范围内。另外,在表 3.2 中列出了上述晶体学唯一原子的计算的键价 BVS,该 值是在允许的范围内,进一步验证解析结构的正确性。



图 3.3 (a) 沿 *a* 轴拉伸的链(I链), (b) I 链绕 *c* 轴旋转 60 % 到Ⅱ链, (c) 由 I 和Ⅱ链 构成的二维层, (d) 沿 *b* 轴延伸的链(Ⅲ链), (e) KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的 3D 晶体结构

Figure 3.3 (a) the chain stretching along the *a* axis (I chain); (b) I chain rotates  $60^{\circ}$  around the *c* axis relative to the II chain; (c) 2D layer constructed by I and II chains;

(d) the chain stretching along the b axis (III chain); (e) the 3D crystal structure of

## KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

此外,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>和 Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub><sup>[133]</sup>是由相似的元素组成的钼磷酸盐,因 此比较它们的晶体结构是有意义的。如前所述,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>在极性手性空间群 (六方晶系,P6<sub>5</sub>)中结晶,在结构中孤立的MoO<sub>6</sub>和 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>单元通过共享氧原子 形成复杂的 3D 框架。但是,Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>在非极性手性空间群(正交晶系,C222<sub>1</sub>) 中结晶,[Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>23</sub>]<sup>6</sup>是基本的结构组成单元(Strandberg-type 型聚阴离子链<sup>[134]</sup>), 该单元是由五个畸变的MoO<sub>6</sub>八面体共边或者共顶连接构成,其上下两侧由两个 PO<sub>4</sub>四面体连接(图 3.5)。然后[Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>23</sub>]<sup>6</sup>单元聚合形成沿 *a*轴延伸的 1D。 [Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>]<sup>4</sup>链(图 3.5b),并且 Cs 原子位于链中间保持电荷平衡。在这两个化 合物结构中,P 和 Mo 原子的配位数分别为 4 和 6。但是,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的 Cs 原 子是 11 配位的,而Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>中 Cs 原子的配位数为 6、8 和 10。



图 3.4 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中 K 和 Cs 原子的阳离子配位环境

Figure 3.4 Cation coordination environments of K, and Cs atoms in KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>



图 3.5 (a) Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>的结构和结构中的 Strandberg 型[Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>23</sub>]<sup>6</sup>单元(在虚线圆圈内显示),以及 (b) 沿 a 轴延伸的<sub>∞</sub>[Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>]<sup>4</sup>链

Figure 3.5 (a) The structure of  $Cs_4Mo_5P_2O_{22}$ , and Strandberg-type  $[Mo_5P_2O_{23}]^{6-}$  units in the structure (presented inside the dotted circle), and (b)  $1D_{\infty}[Mo_5P_2O_{22}]^{4-}$  chains extending along the *a*-axis

**八面体畸变计算:**根据 Halasyamani 提出的八面体畸变计算方法<sup>[97]</sup>,对 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>和Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>两个化合物中的所有 MoO<sub>6</sub>八面体进行了畸变大小计 算及分析了畸变方向。有趣的是,两个结构中 MO<sub>6</sub>八面体畸变都是趋向于边(local C<sub>2</sub>轴,[110]方向)方向,这是具有两个"短",两个"长"和两个"正常" Mo-O 键的 MoO<sub>6</sub> 八面体的常见特征。Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub> 中三个 MoO<sub>6</sub> 八面体的偏离中心的畸变 (Δ<sub>d</sub>)值分别为 1.433、1.171 和 1.302<sup>[133]</sup>,大于 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 中 Δ<sub>d</sub>值(0.961),但 在两种结构中,MoO<sub>6</sub> 八面体都属于大极化(Δ<sub>d</sub>>0.80)<sup>[97]</sup>。

## 表 3.1 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 晶体数据和部分结构精修数据

Empirical formula	KCsMoP <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Formula weight	473.89
Crystal system	Hexagonal
Space group, Z	<i>P</i> 6 <sub>5</sub> , 6
Unit cell dimensions (Å)	a = 8.446(4)
	c = 21.998(19)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1359(14)
Density (cal.) $(g/cm^3)$	3.474
$\theta$ range for data	2.78-27.45
Limiting indices	$-8 \le h \le 10, -10 \le k \le 9, -25 \le l \le 28$
Reflections	7917/1993 [R(int) = 0.0408]
Completeness to 27.45	99.9
Goodness of fit on $F_0^2$	1.046
Final R indices $[F_0^2>$	$R_1 = 0.0263, wR_2 = 0.0550$
R indices (all data) <sup>[a]</sup>	$R_1 = 0.0280, wR_2 = 0.0563$
Largest diff. peak and	0.483 and -0.986
Absolute structure	0.023(17)

Table 3.1 Crystal data and structure refinements for KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

<sup>[a]</sup> $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$  and  $wR_2 = [\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w F_o^4]^{1/2}$  for  $F_o^2 > 2\sigma (F_o^2)$ .

表 3.2 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 结构中最小不对称单元中的原子坐标(× $10^4$ )、各向同性位移参数( $Å^2 \times 10^3$ )、

## 及键价计算值

Table 3.2 The final Atomic coordinates (×10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\mathring{A}^2 \times 10^3$ ) for KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, U<sub>eq</sub> is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor, and the bond valence sum for each atom in asymmetric unit

Atom	X	у	Z	U(eq)	BVS
K(1)	527(2)	309(2)	742(1)	38(1)	1.134
Cs(1)	4925(1)	5050(1)	1599(1)	30(1)	0.962
Mo(1)	4780(1)	5045(1)	3415(1)	14(1)	6.148

<b>P</b> (1)	7006(2)	553(2)	1492(1)	16(1)	5.027
P(2)	3123(2)	-1025(2)	1497(1)	15(1)	5.042
O(1)	5378(6)	6775(5)	2917(2)	29(1)	2.099
O(2)	4126(6)	3247(5)	2935(2)	26(1)	1.998
O(3)	2973(5)	604(5)	1624(2)	31(1)	2.258
O(4)	1756(5)	-2668(5)	1880(2)	30(1)	2.106
O(5)	3038(4)	-1514(4)	826(2)	17(1)	1.895
O(6)	5004(4)	-796(5)	1757(2)	19(1)	2.187
O(7)	8069(5)	-389(6)	1575(2)	34(1)	2.087
O(8)	7659(5)	2265(5)	1896(2)	25(1)	2.047
O(9)	6783(4)	991(4)	841(2)	19(1)	1.867

## 表 3.3 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>结构中的部分键长(Å)和键角(deg)参数表

K(1)-O(7)#1	2.587(4)	Cs(1)-O(9)#8	3.630(4)
K(1)-O(7)#2	2.605(4)	Cs(1)-O(8)#3	3.637(4)
K(1)-O(3)#3	2.639(4)	Mo(1)-O(1)	1.689(4)
K(1)-O(3)	2.753(5)	Mo(1)-O(2)	1.698(4)
K(1)-O(4)#3	3.109(5)	Mo(1)-O(4)#7	1.991(4)
K(1)-O(5)	3.189(4)	Mo(1)-O(8)#8	1.991(4)
K(1)-O(2)#3	3.296(4)	Mo(1)-O(9)#9	2.160(4)
Cs(1)-O(1)#5	3.075(4)	Mo(1)-O(5)#9	2.171(4)
Cs(1)-O(1)	3.180(4)	P(1)-O(7)	1.479(4)
Cs(1)-O(2)#3	3.185(4)	P(1)-O(9)	1.513(4)
Cs(1)-O(2)	3.223(4)	P(1)-O(8)	1.546(4)
Cs(1)-O(3)	3.260(4)	P(1)-O(6)	1.604(3)
Cs(1)-O(6)#3	3.405(5)	P(2)-O(3)	1.471(4)
Cs(1)-O(7)#6	3.415(5)	P(2)-O(5)	1.523(4)
Cs(1)-O(5)#7	3.466(4)	P(2)-O(4)	1.538(4)
Cs(1)-O(6)#6	3.493(4)	P(2)-O(6)	1.607(4)
O(7)#1-K(1)-O(7)#2	99.37(11)	O(1)-Cs(1)-O(2)	48.24(11)
O(7)#1-K(1)-O(3)#3	93.12(15)	O(2)#3-Cs(1)-O(2)	98.46(12)
O(7)#2-K(1)-O(3)#3	135.75(13)	O(1)#5-Cs(1)-O(3)	90.81(11)
O(7)#1-K(1)-O(3)	140.16(13)	O(1)-Cs(1)-O(3)	112.83(10)
O(7)#2-K(1)-O(3)	90.12(14)	O(2)#3-Cs(1)-O(3)	81.90(10)
O(3)#3-K(1)-O(3)	106.73(11)	O(2)-Cs(1)-O(3)	64.82(10)
O(7)#1-K(1)-O(4)#3	102.53(13)	O(1)#5-Cs(1)-O(6)#3	62.77(10)
O(7)#2-K(1)-O(4)#3	156.88(13)	O(1)-Cs(1)-O(6)#3	156.45(10)
O(3)#3-K(1)-O(4)#3	50.40(11)	O(2)#3-Cs(1)-O(6)#3	89.26(10)
O(3)-K(1)-O(4)#3	68.23(12)	O(2)-Cs(1)-O(6)#3	151.52(9)
O(7)#1-K(1)-O(5)	93.27(12)	O(3)-Cs(1)-O(6)#3	89.47(9)
O(7)#2-K(1)-O(5)	119.80(12)	O(1)#5-Cs(1)-O(7)#6	73.36(10)

			(		~
Table 3.3 Selected bor	nd distances ( /	() and angles	(deg) for	·KC'sMnP.	.( )_
Table 5.5 Deletted bol	iu uistances (1	i) and angles	(ucg) IOI	IXCONTOL 2	209

O(3)#3-K(1)-O(5)	101.46(11)	O(1)-Cs(1)-O(7)#6	69.51(10)
O(3)-K(1)-O(5)	49.65(10)	O(2)#3-Cs(1)-O(7)#6	113.99(9)
O(4)#3-K(1)-O(5)	51.85(9)	O(2)-Cs(1)-O(7)#6	114.09(10)
O(7)#1-K(1)-O(2)#3	131.47(13)	O(3)-Cs(1)-O(7)#6	163.63(9)
O(7)#2-K(1)-O(2)#3	69.30(12)	O(6)#3-Cs(1)-O(7)#6	86.96(9)
O(3)#3-K(1)-O(2)#3	70.69(12)	O(1)#5-Cs(1)-O(5)#7	49.02(10)
O(3)-K(1)-O(2)#3	88.12(11)	O(1)-Cs(1)-O(5)#7	62.53(10)
O(4)#3-K(1)-O(2)#3	100.78(10)	O(2)#3-Cs(1)-O(5)#7	157.79(9)
O(5)-K(1)-O(2)#3	134.05(10)	O(2)-Cs(1)-O(5)#7	59.66(9)
O(1)-Cs(1)-O(2)#3	100.89(10)	O(3)-Cs(1)-O(5)#7	90.95(9)
O(1)#5-Cs(1)-O(2)	103.50(10)	O(6)#3-Cs(1)-O(5)#7	111.79(10)
O(7)#6-Cs(1)-O(5)#7	75.63(8)	O(1)-Mo(1)-O(2)	101.2(2)
O(1)#5-Cs(1)-O(6)#6	115.05(10)	O(1)-Mo(1)-O(4)#7	94.4(2)
O(1)-Cs(1)-O(6)#6	60.77(9)	O(2)-Mo(1)-O(4)#7	97.05(18)
O(2)#3-Cs(1)-O(6)#6	75.41(9)	O(1)-Mo(1)-O(8)#8	95.52(19)
O(2)-Cs(1)-O(6)#6	106.16(10)	O(2)-Mo(1)-O(8)#8	95.47(17)
O(3)-Cs(1)-O(6)#6	154.14(8)	O(4)#7-Mo(1)-O(8)#8	162.17(16)
O(6)#3-Cs(1)-O(6)#6	102.32(9)	O(1)-Mo(1)-O(9)#9	169.60(16)
O(7)#6-Cs(1)-O(6)#6	41.85(8)	O(2)-Mo(1)-O(9)#9	89.15(16)
O(5)#7-Cs(1)-O(6)#6	105.45(8)	O(4)#7-Mo(1)-O(9)#9	83.03(15)
O(1)#5-Cs(1)-O(9)#8	159.98(9)	O(8)#8-Mo(1)-O(9)#9	84.52(15)
O(1)-Cs(1)-O(9)#8	58.44(10)	O(1)-Mo(1)-O(5)#9	89.44(16)
O(2)#3-Cs(1)-O(9)#8	46.61(9)	O(2)-Mo(1)-O(5)#9	169.34(16)
O(2)-Cs(1)-O(9)#8	56.66(9)	O(4)#7-Mo(1)-O(5)#9	82.76(14)
O(3)-Cs(1)-O(9)#8	83.05(9)	O(8)#8-Mo(1)-O(5)#9	82.59(14)
O(6)#3-Cs(1)-O(9)#8	135.82(9)	O(9)#9-Mo(1)-O(5)#9	80.24(14)
O(7)#6-Cs(1)-O(9)#8	110.42(8)	O(7)-P(1)-O(9)	115.6(2)
O(5)#7-Cs(1)-O(9)#8	111.81(10)	O(7)-P(1)-O(8)	113.8(2)
O(6)#6-Cs(1)-O(9)#8	72.42(8)	O(9)-P(1)-O(8)	110.2(2)
O(1)#5-Cs(1)-O(8)#3	86.53(10)	O(7)-P(1)-O(6)	106.3(2)
O(1)-Cs(1)-O(8)#3	121.75(10)	O(9)-P(1)-O(6)	107.58(19)
O(2)#3-Cs(1)-O(8)#3	74.79(9)	O(8)-P(1)-O(6)	102.2(2)
O(2)-Cs(1)-O(8)#3	167.40(9)	O(3)-P(2)-O(5)	115.1(2)
O(3)-Cs(1)-O(8)#3	123.43(10)	O(3)-P(2)-O(4)	111.3(2)
O(6)#3-Cs(1)-O(8)#3	40.58(8)	O(5)-P(2)-O(4)	111.9(2)
O(7)#6-Cs(1)-O(8)#3	61.05(10)	O(3)-P(2)-O(6)	111.2(2)
O(5)#7-Cs(1)-O(8)#3	125.81(9)	O(5)-P(2)-O(6)	106.7(2)
O(6)#6-Cs(1)-O(8)#3	62.11(9)	O(4)-P(2)-O(6)	99.4(2)
O(9)#8-Cs(1)-O(8)#3	112.76(9)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x-y-1,x-1,z-1/6 #2 x-1,y,z #3 x-y,x,z-1/6 #4 y,-x+y,z+1/6 #5 x-y+1,x,z-1/6 #6 x,y+1,z #7 y+1,-x+y+1,z+1/6 #8 y,-x+y+1,z+1/6 #9 -x+y+1,-x+1,z+1/3 #10 x+1,y,z #11 y+1,-x+y,z+1/6 #12 x,y-1,z #13 x-y,x-1,z-1/6 #14 -y+1,x-y,z-1/3

## 3.4 KCsMoP2O9 光谱测试

## 3.4.1 红外光谱

KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的红外光谱图曲线如图 3.6 所示。通过参考早期的一些相关文献 <sup>[101,135,136]</sup>,将观察到的相应吸收峰对应不同的振动模式,并且详细信息在表 3.4 中列出。结果确认 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>基团的存在性,进一步验证结构解析的准确性。



图 3.6 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 红外光谱

## Figure 3.6 The IR spectrum of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

## 表 3.4 红外光谱中观察到的 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>吸收带的归属

Table 3.4 Assignment of the absorption bands observed in the IR spectrum for KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

Peaks (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
1220, 1192	Asymmetric stretching vibrations of O-P-O
1074, 1029,1001	Symmetric stretching vibrations of O-P-O
905	Asymmetric vibrations of P-O-P
758	Symmetric vibrations of P-O-P
609, 567,495	Bending vibration of O-P-O

## 3.4.2 漫反射/红外光谱

UV-Vis-NIR 漫反射光谱表明, KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 化合物的紫外截止边约为 260 nm (3.6% 反射率), 对应于 3.60 eV 的实验带隙值(图 3.7), 并且该截止边明显短 于已报道过的其它钼磷酸盐,比如 RbMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[137]</sup>、Rb<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub><sup>[137]</sup>、





图 3.7 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>漫反射光谱

Figure 3.7 The UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectrum of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

## 3.5 热学性能测试

对样品多晶粉末在 40 至 800℃的温度范围进行热学(TG/DSC)性质测试, 如图 3.8 所示,加热(升温)曲线上的没有明显重量损失。根据扫热(DSC)曲 线,在 630 ℃处只有一个吸热峰,而在整个冷却过程中,由于熔体粘度过大, 没有出现放热峰。结果初步表明 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>可能是同成分熔融化合物。此外, 为进一步证明这个结论,将 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>多晶样品在铂金坩埚中熔化并重新自发 结晶(降温速率1 ℃/h)。重新结晶后的粉末 XRD 图谱与原始粉末的 XRD 图谱 相同(图 3.1),这意味着 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 可以根据化学计量比称料进行单晶生长。



图 3.8 KCsMoP2O9 热学 TG/DSC 曲线

Figure 3.8 The TG-DSC curves of polycrystalline samples of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

## 3.6 SHG 测试及结构-性能关系研究

由于 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>结晶在极性空间群,因此有必要对其进行倍频效应测试及 评估。在1064 nm 基频激光下对 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>粉末样品进行的重复测量结果表明, KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>具有前所未有的粉末倍频效应,27×KDP(粒径 150-200 μm,图 3.9)。 其粉末倍频效应强度远强于其它已报道过的钼酸盐,磷酸盐和钼磷酸盐,例如 β-BaTeMo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(600×SiO<sub>2</sub>)<sup>[132]</sup>、CdTeMoO<sub>6</sub>(16.6×KDP)<sup>[138]</sup>、Pb<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>TeP<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (13.5×KDP)<sup>[101]</sup>、Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>(2×KDP)<sup>[133]</sup>等化合物。



图 3.9 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 和 KDP 在 1064 nm 基频激光下的倍频测试结果

Figure 3.9 Powder SHG measurements at 1064 nm for KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and KDP

为了研究 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>结构和光学性质之间的关系,用第一性原理对其进行 了理论计算。计算之前为了保证能量收敛,平面波基的能量值固定为 750 eV, 晶胞布里渊区点网格设为 2×2×2。对 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>用 GGA 方法预测的带隙值为 1.92 eV (间接带隙,图 3.10),这明显小于实验值 (3.6 eV,图 3.7)。DFT 中采 用 GGA 方法理论计算时由于交换相关能不连续性导致被低估的理论带隙值<sup>[139, 140]</sup>,这个缺陷一般用剪刀式算符<sup>[140,141]</sup>来补充,以提高计算带隙值的准确性。



图 3.10 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>电子能带结构

Figure 3.10 Calculated electronic band structure of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 通过计算得到的 SHG 系数为  $d_{15} = 1.11$  和  $d_{33} = 10.06$  pm/V,这 与实验粉末倍频测量值 27×KDP 一致。为了更清楚地解释费米能级附近的带隙并 探索 NLO 性质的起源,对 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>进行了态密度分析。价带的顶部(-2.5 至 0 eV)区域电子态密度来自于 O-2*p* 轨道,而在导带底部,主要的电子轨道贡献 来自于 Mo-4*d* 和 O-2*p* 轨道(图 3.11a)。从能带解析图(图 3.11c)可以推断,处 于占据状态的非成键的 O-2*p* 轨道是 SHG 效应的主要来源。而 O-2*p* 和 Mo-4*d* 轨 道的高度杂化是未占据态对 SHG 效应的产生起了决定性作用,这些杂化轨道可 归因于 MoO<sub>6</sub> 多面体中的 SOJT 效应。此外,还计算了 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 和 Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub> 中 O-2*p* 轨道的方向(图 3.11e、f 和 3.12)。显然,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的非成键 O-2*p* 轨 道保持几乎平行的排列模式,从而导致 SHG 效应增大,而 Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub> 中的非 成键 O-2*p* 轨道显示出不一致的排列模式,从而导致 SHG 效应的降低。



图 3.11 (a) KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>和 (b) Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>的态密度图; (c) KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>和 (d) Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>的能带解析图; (e) 和 (f) 基于对 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的轨道分析得出的 O-2p 轨道 的方向 (图 3.11 e 和 f 中的箭头表示 O-2p 轨道的方向)

Figure 3.11 (a) Partial density of states for KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and (b) Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>; (c) the band-resolve of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and (d) Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>; (e) and (f) the orientation of the O-2*p* orbital based on orbital analysis of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (arrows in Figures 3.11e and f represent the orientation of the O-2*p* orbitals)



图 3.12 Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>中(a) VE 占据的轨道,和(b) 基于轨道分析得出的 O-2p 轨道的方向





图 3.13 VE 占据(a)和(b) VE 未占据态 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的轨道

## Figure 3.13 VE occupied (a), and (b) VE unoccupied orbitals of KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

此外,倍频(SHG)密度(如图 3.13)分析结果表明,O-2p 轨道在占据(veocc) 态中对倍频的产生起决定性作用,而在未占据(veunocc)态中,Mo-4d和 O-2p

轨道(与 Mo 原子相连的 O 原子)为 SHG 效应的产生起了决定性作用。简之, 以上分析表明, KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>大的 SHG 效应归因于 O 原子非成键 2*p*轨道(在 VB 中)以及在 MoO<sub>6</sub>中 Mo 和 O 原子相关轨道的强烈杂化(在 CB 中)。为了对比, 还计算了另一个非中心对称的碱金属钼磷酸盐, Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>。Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>的 SHG 效应(2×KDP)也主要来自处于占据态的非成键 O-2*p*轨道和处于未占据 态的 Mo-O 原子杂化轨道。显然,在 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中,非成键的 O-2*p*轨道对 SHG 效应做出正贡献(向上方向)(图 3.11e),而在 Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>中,一些非成键的 O-2*p*轨道则对 SHG 效应做出负贡献(图 3.12),从而导致总 SHG 效应的降低。

另外, SHG 效应与偶极矩方向相关,因此对 PO<sub>4</sub>和 MoO<sub>6</sub>多面体的偶极矩 进行了计算,用 Debye 方法<sup>[112]</sup>的计算结果表明,从图 3.14 可见,上述多面体的 偶极矩由 *c* 轴方向去看它们保持几乎平行的排列模式(最佳方式)。这种友好的 排列方式很少出现<sup>[142-144]</sup>,但对于产生最大化的宏观 NLO 效应是非常有利的。 显然,这强力支持了实验粉末 SHG 评估结果。



图 3.14 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 中 PO<sub>4</sub> 和 MoO<sub>6</sub> 多面体偶极矩排列沿(111)方向视图(箭头代表偶极 矩的近似方向,并不代表实际大小)

Figure 3.14 Dipole moment directions of the PO<sub>4</sub> and MoO<sub>6</sub> polyhedra in KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, viewed along (111) direction. (The arrows represent the approximate directions of the dipole moments, and do not represent the actual magnitudes)

## 3.7 本章小结

本实验成功地合成了一例结晶在极性空间群中新颖的钼磷酸盐化合物, KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。该化合物在 1064 nm 基频光下具有突出的 SHG 效应(27×KDP), 此倍频效应明显大于其它已报道的磷酸盐、钼磷酸盐及钼酸盐化合物。跟其它钼 磷酸盐和钼酸盐化合物相对比, KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>具有低的紫外截止边(约 260 nm)。 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>大的 SHG 效应主要来自占据态中的 O-2*p* 轨道规则排列以及未占据 态中的 Mo-O 原子轨道的强相互作用。因此, KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的成功合成意味着将 PO<sub>4</sub>和 MoO<sub>6</sub>多面体结合。可能会为未来合成新型大倍频效应 NLO 晶体材料创 造可能性,并为进一步理解大倍频材料的结构与性能关系提供新的思路。

# 第四章 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:具有大倍频效应的同质多晶型非线性光学晶体的合成及性能研究

## 4.1 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>相变化合物设计

非线性光学(NLO)晶体是现代固态激光仪器中直接产生倍频光的重要材料, 其广泛应用在实际领域中<sup>[7, 19, 28, 123]</sup>。当前,有许多出色的 NLO 晶体,比如 LBO<sup>[9]</sup>、 CLBO<sup>[52]</sup>、β-BBO<sup>[10, 11]</sup>、KDP<sup>[12, 13]</sup>、KTP<sup>[14, 15]</sup>、和 AGS<sup>[16, 17]</sup>等可广泛用于从深 紫外(DUV)到红外(IR)光谱区域中。但是由于种种原因,这些晶体越来越 无法满足技术和科学领域发展的需求,在这背景下,探索新的 NLO 晶体以及研 究结构与性能之间的关系仍然很有必要。

在 UV/DUV NLO 材料探索过程中,最有吸引力的候选材料是具有综合性能 优异或一个极端优势(大倍频效应、合适双折射、或大带隙)的 NLO 晶体。这 使得 NLO 晶体探索在元素选择和体系选择方面更加灵活,而硼酸盐由于  $\pi$ -共轭 阴离子基团的本身的亮点,长期以来备受欢迎<sup>[124, 126, 145, 146]</sup>。然而,最近连续发 现了几种出色的 DUV 磷酸盐,比如 Ba<sub>5</sub>P<sub>6</sub>O<sub>20</sub><sup>[82]</sup>、Rb<sub>2</sub>Ba<sub>3</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)2<sup>[83]</sup>、Ba<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>X (X = Cl, Br)<sup>[84]</sup>、RbNaMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[85]</sup>、以及 LiCs<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[86]</sup>等,引起了人们对非  $\pi$ -共轭体 系,特别是对磷酸盐体系的高度关注。这实际上与 PO<sub>4</sub> 四面体中强的  $\sigma$  键有关, 这有助于 DUV 区域中的光透过<sup>[136, 147]</sup>。同时,磷酸盐是无毒性并且适合单晶生 长。遗憾的是,非 $\pi$ -共轭单元是实现大 SHG 效应的主要障碍,因此,为了改善 UV/DUV 磷酸盐的 SHG 效应,需要引入额外的 NLO 活性单元。

为了追求更高的 NLO 转换效率,合成具有大 SHG 效应的 NLO 晶体仍然是 至关重要的任务。因此,为了增强磷酸盐固有的弱 SHG 效应,一种热门的方法 是引入 d<sup>0</sup> 阳离子(Ti<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Mo<sup>6+</sup>、W<sup>6+</sup>等),或孤对电子阳离子(Pb<sup>2+</sup>、Sb<sup>3+</sup>、 Se<sup>4+</sup>、I<sup>5+</sup>等),因为这些二阶 SOJT 效应的阳离子能够增加非中心对称结构形成的 可能性并增强了 SHG 效应<sup>[97,99]</sup>。在这种策略的引导下,合成了一系列具有出色 SHG 效应的磷酸盐 NLO 晶体,例如 Pb<sub>3</sub>SbGaZn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (12.6×KDP)<sup>[148]</sup>、 Pb<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>TeP<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (13.5×KDP)<sup>[135]</sup>、Pb<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>TeP<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (13.5×KDP)<sup>[101]</sup>、及 LiHgPO<sub>4</sub> (11×KDP)<sup>[149]</sup>等。 在我们的实验过程中,我们一直对具有大倍频效应的非中心(NCS)磷酸盐非 线性光学晶体的合成感兴趣。为确保结构稳定性和多样性,我们选择了 K<sup>+</sup>和 Cs<sup>+[150, 151]</sup>等碱金属阳离子。此前,我们成功合成了具有前所未有大 SHG 效应的 极性磷酸盐化合物 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>[152]</sup>。在本次实验中,我们进行了更深入的探索, 并用 W<sup>6+</sup>阳离子取代了 Mo<sup>6+</sup>,以研究 d<sup>0</sup>元素对晶体结构和性能的影响。结果, 我们发现了两个新颖的极性多晶型(polar polymorphs)化合物,根据结晶温度(从 低到高),我们将它们称为 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。这两个结构与我们最近报道的化 合物 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>具有相似的分子式,但它们结晶在不同的空间群中。有趣的是, β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>具有巨大的粉末 SHG 效应(在 1064 nm 基频激光,粒径 105-155 μm) 16.8×KDP,并且具有短的 UV 截止边 (<270 nm)。本章我们报道了 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 两相的合成、晶体结构、SHG 效应、结构与性质关系。

### 4.2 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>化合物的合成

原料为高纯度(≥99%)试剂 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>和 ADP 试剂,购自上海阿拉丁试剂公司(Aladdin Chemical Co.Ltd),使用过程中试剂纯度未进行调整直接使用(见试剂信息表 2.1)。

## 4.2.1 KCsWP2O9 晶体生长

晶体生长: *α*-和 *β*-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 高低温相均在开放环境中通过高温熔液自发结 晶法在温度可控的单晶炉里生长。*α*-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (低温相):将 KF (0.3486 g, 6 mmol), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.6516 g, 2 mmol), WO<sub>3</sub> (0.9273 g, 4 mmol)和 ADP (1.151 g, 10 mmol)的试剂均匀混合之后倒入铂坩埚 (5 ml)。随后,将炉温度从室温升 至 720 ℃以得到透明液体,接着以 1.5 ℃/h 的速率将温度缓慢降低至 400 ℃, 最终通过 20 ℃/h 速率将炉子温度降低至室温。

β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(高温相)是通过将 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.138 g, 1 mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.326 g, 1 mmol)、WO<sub>3</sub>(0.463 g, 2 mmol)和 ADP(0.462 g, 4 mmol)的试剂(或者按化学计量比)均匀混合之后倒入铂坩埚(5 ml)。随后,将炉温度从室温升至 720 ℃以得到透明得液体,接着以 2 ℃/h 的速率将温度缓慢降低至 450 ℃,最终通过 20 ℃/h 速率将炉子温度降低至室温。β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>透明晶体(图 4.1)是将多晶粉末在 700 ℃熔化,然后将其以 0.5 ℃/h 的速率从 700 降温至 580 ℃,



然后通过 20 ℃/h 速率将炉子温度降低至室温得到的。

图 4.1 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(P6<sub>1</sub>)生长单晶的照片

#### Figure 4.1 Photograph of as grown single crystals of β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (P6<sub>1</sub>)

4.2.2 KCsWP2O9粉末合成

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>和 ADP 初始试剂以化学计量比为 1:1:2:4 称量并充分研磨混合均匀后转移到陶瓷酒杯中(体积约为 25 ml)。将混合物在 350 ℃ 下预烧 12 小时,在 450 ℃保持 24 小时,随后在 550 ℃(高温相 615 ℃)烧结(保温)10 天,在这些烧结过程中,将放样品的炉子降到室温并对此进行研磨。 样品低温相呈现淡黄色,而高温相为白色(图 4.2)。如图 4.3 所示,两个相样品粉末 XRD 曲线与理论模拟 XRD 曲线相吻合,但是低温相与理论 XRD 相比多了两个小的杂质峰。



图 4.2 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>粉末样品的照片

## Figure 4.2 Photographs of powder samples of $\alpha$ - and $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

## 表 4.1 KCsWP2O9 高低温相晶体数据和部分结构精修数据

Empirical formula	KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Formula weight	561.80	561.80
Crystal system	Trigonal	Hexagonal
Space group, Z	<i>P</i> 3 <sub>2</sub> , 3	<i>P</i> 6 <sub>1</sub> , 6
Unit cell dimensions (Å)	a = 8.501(6)	a = 8.464(11)
	c = 10.940(19)	c = 21.882(19)
Volume (Å <sup>3</sup> )	684.82(13)	1357.9(5)
Density (cal.) (g/cm <sup>3</sup> )	4.087	4.122
$\theta$ range for data collection	1.861-27.488	2.779-27.214
Limiting indices	11≤ <i>h</i> ≤11, -11≤ <i>k</i> ≤9, -14≤ <i>l</i> ≤14	-10≤h≤7, -9≤k≤10, -27≤l≤28
Reflections collected/unique	4234/2061 [ <i>R</i> (int) = 0.0316]	8167/1997 [ <i>R</i> (int) = 0.0574]
Completeness (%)	99.9	100
Goodness of fit on $F_0^2$	0.833	0.935
Final <i>R</i> indices $[F_0^2>$	$R_1 = 0.0248, wR_2 = 0.0490$	$R_1 = 0.0327, wR_2 = 0.0633$
R indices (all data) <sup>[a]</sup>	$R_1 = 0.0254, wR_2 = 0.0492$	$R_1 = 0.0433, wR_2 = 0.0672$
Largest diff. peak and hole	1.115 and -0.800	0.864 and -1.162
Absolute structure	-0.002(9)	0.025(11)

Table 4.1 Crystal data and structure refinements for two	o phases of KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
--	---

 $[a]_{R_1} = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| \text{ and } wR_2 = [\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w F_o^4]^{1/2} \text{ for } F_o^2 > 2\sigma (F_o^2).$ 

## 表 4.2 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>结构中最小不对称单元中的原子坐标(×10<sup>4</sup>)、各向同性位移参数(Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>)、 及键价计算值

Table 4.2 The final Atomic coordinates (×10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\mathring{A}^2 \times 10^3$ ) for KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, U<sub>eq</sub> is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor, and the bond valence sum for each atom in asymmetric unit

	$\alpha$ -KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (P3 <sub>2</sub> )						
Atom	Х	у	Z	U(eq)	BVS		
Cs(1)	5210(2)	-32(2)	4000(1)	33(1)	0.907		
K(1)	781(5)	145(5)	2434(3)	29(1)	1.155		
W(1)	5094(1)	4989(1)	3718(1)	13(1)	6.308		
P(1)	-745(5)	-4076(5)	4162(3)	15(1)	5.146		
P(2)	855(4)	3653(5)	4288(3)	14(1)	5.132		
O(1)	5801(14)	6726(13)	4757(8)	23(2)	2.130		
O(2)	4468(16)	3170(14)	4660(9)	30(3)	1.941		
O(3)	2609(13)	4553(15)	3504(8)	25(2)	2.079		
O(4)	-2391(14)	-4501(17)	3375(9)	30(3)	2.136		
O(5)	788(15)	-2228(14)	3941(10)	34(3)	1.908		
O(6)	-1248(13)	-4487(13)	5491(8)	19(2)	2.012		
O(7)	-150(15)	1692(13)	4151(10)	31(2)	2.148		
O(8)	1233(13)	4364(12)	5589(8)	16(2)	1.928		
O(9)	-313(14)	4419(15)	3650(10)	20(2)	2.198		

β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (P6<sub>1</sub>)

Atom	Х	у	Z	U(eq)	BVS
W(1)	5051(1)	255(1)	4893(1)	18(1)	6.290
Cs(1)	10122(2)	5082(2)	5030(1)	32(1)	0.963
<b>K</b> (1)	9575(6)	9710(7)	4221(2)	56(2)	1.218
P(1)	5881(6)	6903(6)	5144(2)	21(1)	5.135
P(2)	3601(6)	3032(6)	5141(2)	22(1)	5.118
O(1)	7732(16)	7175(18)	5030(6)	44(3)	2.010
O(2)	5531(17)	8226(15)	4761(5)	34(3)	2.124
O(3)	5450(14)	6919(14)	5803(5)	22(2)	2.032
O(4)	4307(17)	5026(13)	4874(7)	29(3)	2.257
O(5)	1610(15)	1997(17)	5052(6)	41(3)	2.088
O(6)	4629(17)	2341(15)	4751(4)	32(3)	2.107
O(7)	4239(13)	3245(13)	5800(5)	20(2)	1.892
O(8)	3237(15)	-884(15)	5382(5)	28(3)	2.032
O(9)	6798(15)	1375(16)	5397(5)	31(3)	2.105

## 表 4.3 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>结构中的部分键长(Å)和键角(deg.)参数表

$\beta$ -KCsWP <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (P6 <sub>1</sub> )			
W(1)-O(2)#3	1.974(11)	Cs(1)-O(9)#7	3.137(11)
W(1)-O(3)#4	2.162(10)	K(1)-O(1)#9	2.691(14)
W(1)-O(6)	1.993(10)	K(1)-O(1)	2.612(13)
W(1)-O(7)#4	2.146(10)	K(1)-O(2)	3.224(13)
W(1)-O(8)	1.718(11)	K(1)-O(3)#9	3.264(12)
W(1)-O(9)	1.704(10)	K(1)-O(5)#8	2.585(13)
Cs(1)-O(1)	3.289(12)	K(1)-O(5)#7	2.589(13)
Cs(1)-O(3)#4	3.497(10)	K(1)-O(8)#7	3.260(12)
Cs(1)-O(4)#5	3.583(13)	P(1)-O(1)	1.486(12)
Cs(1)-O(4)#6	3.376(15)	P(1)-O(2)	1.541(11)
Cs(1)-O(5)#5	3.420(13)	P(1)-O(3)	1.490(11)
Cs(1)-O(6)#6	3.665(10)	P(1)-O(4)	1.591(12)
Cs(1)-O(7)#7	3.618(10)	P(2)-O(4)	1.594(11)
Cs(1)-O(8)#8	3.195(11)	P(2)-O(5)	1.473(12)
Cs(1)-O(8)#7	3.166(11)	P(2)-O(6)	1.529(11)
Cs(1)-O(9)	3.095(11)	P(2)-O(7)	1.518(11)
O(2)#3-W(1)-O(3)#4	83.2(4)	O(4)#6-Cs(1)-O(5)#5	87.7(3)
O(2)#3-W(1)-O(6)	162.6(4)	O(4)#6-Cs(1)-O(6)#6	40.2(2)
O(2)#3-W(1)-O(7)#4	82.2(4)	O(4)#5-Cs(1)-O(6)#6	61.8(3)
O(6)-W(1)-O(3)#4	82.6(4)	O(4)#5-Cs(1)-O(7)#7	71.8(2)
O(6)-W(1)-O(7)#4	85.2(4)	O(4)#6-Cs(1)-O(7)#7	134.1(3)
O(7)#4-W(1)-O(3)#4	79.2(4)	O(5)#5-Cs(1)-O(3)#4	76.2(3)
O(8)-W(1)-O(2)#3	96.8(5)	O(5)#5-Cs(1)-O(4)#5	41.2(2)
O(8)-W(1)-O(3)#4	168.5(5)	O(5)#5-Cs(1)-O(6)#6	60.9(3)
O(8)-W(1)-O(6)	95.1(5)	O(5)#5-Cs(1)-O(7)#7	109.2(3)
O(8)-W(1)-O(7)#4	89.4(4)	O(7)#7-Cs(1)-O(6)#6	111.8(2)
O(9)-W(1)-O(2)#3	94.5(5)	O(8)#7-Cs(1)-O(1)	65.3(3)
O(9)-W(1)-O(3)#4	90.4(4)	O(8)#8-Cs(1)-O(1)	79.9(3)
O(9)-W(1)-O(6)	95.7(5)	O(8)#8-Cs(1)-O(3)#4	159.1(2)
O(9)-W(1)-O(7)#4	169.3(5)	O(8)#7-Cs(1)-O(3)#4	60.4(3)
O(9)-W(1)-O(8)	101.1(5)	O(8)#8-Cs(1)-O(4)#5	75.2(3)
O(1)-Cs(1)-O(3)#4	93.1(3)	O(8)#8-Cs(1)-O(4)#6	87.3(3)
O(1)-Cs(1)-O(4)#6	88.7(3)	O(8)#7-Cs(1)-O(4)#6	151.4(3)
O(1)-Cs(1)-O(4)#5	152.3(3)	O(8)#7-Cs(1)-O(4)#5	106.8(3)
O(1)-Cs(1)-O(5)#5	166.4(3)	O(8)#8-Cs(1)-O(5)#5	113.0(3)
O(1)-Cs(1)-O(6)#6	122.1(3)	O(8)#7-Cs(1)-O(5)#5	114.6(3)
O(1)-Cs(1)-O(7)#7	82.5(3)	O(8)#7-Cs(1)-O(6)#6	167.6(3)
O(3)#4-Cs(1)-O(4)#5	105.9(3)	O(8)#8-Cs(1)-O(6)#6	73.9(3)

## Table 4.3 Selected bond distances (Å) and angles (deg.) for $KCsWP_2O_9$

O(3)#4-Cs(1)-O(6)#6	125.5(3)	O(8)#8-Cs(1)-O(7)#7	46.8(3)
O(3)#4-Cs(1)-O(7)#7	113.0(3)	O(8)#7-Cs(1)-O(7)#7	57.5(3)
O(4)#6-Cs(1)-O(3)#4	112.4(3)	O(8)#7-Cs(1)-O(8)#8	99.1(4)
O(4)#6-Cs(1)-O(4)#5	101.8(3)	O(9)-Cs(1)-O(1)	93.1(3)
O(9)#7-Cs(1)-O(1)	114.5(3)	O(2)-K(1)-O(8)#7	99.3(3)
O(9)#7-Cs(1)-O(3)#4	62.7(3)	O(5)#7-K(1)-O(1)	137.9(4)
O(9)-Cs(1)-O(3)#4	49.0(2)	O(5)#8-K(1)-O(1)	92.2(4)
O(9)-Cs(1)-O(4)#5	114.5(3)	O(5)#8-K(1)-O(1)#9	138.2(4)
O(9)#7-Cs(1)-O(4)#5	60.5(3)	O(5)#7-K(1)-O(1)#9	90.4(4)
O(9)-Cs(1)-O(4)#6	63.4(3)	O(5)#8-K(1)-O(2)	102.3(4)
O(9)#7-Cs(1)-O(4)#6	156.0(3)	O(5)#7-K(1)-O(2)	156.1(4)
O(9)-Cs(1)-O(5)#5	73.6(3)	O(5)#7-K(1)-O(3)#9	120.6(4)
O(9)#7-Cs(1)-O(5)#5	68.3(3)	O(5)#8-K(1)-O(3)#9	92.9(4)
O(9)#7-Cs(1)-O(6)#6	121.0(3)	O(5)#8-K(1)-O(5)#7	100.0(3)
O(9)-Cs(1)-O(6)#6	85.8(3)	O(5)#7-K(1)-O(8)#7	70.6(4)
O(9)-Cs(1)-O(7)#7	161.5(2)	O(5)#8-K(1)-O(8)#7	133.4(4)
O(9)#7-Cs(1)-O(7)#7	59.5(3)	O(8)#7-K(1)-O(3)#9	131.9(3)
O(9)-Cs(1)-O(8)#7	104.3(3)	O(1)-P(1)-O(2)	111.5(7)
O(9)#7-Cs(1)-O(8)#7	49.6(3)	O(1)-P(1)-O(3)	113.9(7)
O(9)-Cs(1)-O(8)#8	150.1(3)	O(1)-P(1)-O(4)	112.6(7)
O(9)#7-Cs(1)-O(8)#8	102.1(3)	O(2)-P(1)-O(4)	98.9(6)
O(9)-Cs(1)-O(9)#7	107.2(4)	O(3)-P(1)-O(2)	112.5(6)
O(1)-K(1)-O(1)#9	106.7(3)	O(3)-P(1)-O(4)	106.4(7)
O(1)#9-K(1)-O(2)	67.3(3)	O(5)-P(2)-O(4)	107.0(7)
O(1)-K(1)-O(2)	49.4(3)	O(5)-P(2)-O(6)	113.5(7)
O(1)#9-K(1)-O(3)#9	48.4(3)	O(5)-P(2)-O(7)	115.5(7)
O(1)-K(1)-O(3)#9	98.5(3)	O(6)-P(2)-O(4)	102.5(7)
O(1)#9-K(1)-O(8)#7	88.3(3)	O(7)-P(2)-O(4)	107.5(7)
O(1)-K(1)-O(8)#7	71.8(4)	O(7)-P(2)-O(6)	109.8(6)
O(2)-K(1)-O(3)#9	50.1(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x-y,x-1,z+1/6 #2 x-1,y-1,z #3 x,y-1,z #4 y,-x+y,z-1/6 #5 x+1,y,z #6 x-y+1,x,z+1/6 #7 y+1,-x+y+1,z-1/6 #8 x+1,y+1,z #9 y,-x+y+1,z-1/6 #10 x-1,y,z #11 x,y+1,z #12 x-y,x,z+1/6

Cs(1)-O(1)#3	3.150(10)	K(1)-O(7)#4	2.617(11)	
Cs(1)-O(1)#1	3.158(9)	W(1)-O(1)	1.717(10)	
Cs(1)-O(2)	3.170(10)	W(1)-O(2)	1.707(10)	
Cs(1)-O(2)#1	3.189(10)	W(1)-O(3)	1.968(9)	
Cs(1)-O(4)#2	3.677(10)	W(1)-O(4)#7	1.994(10)	
Cs(1)-O(5)	3.256(11)	W(1)-O(6)#4	2.151(9)	
Cs(1)-O(6)#4	3.726(10)	W(1)-O(8)#8	2.142(9)	
Cs(1)-O(7)#5	3.458(11)	P(1)-O(4)	1.524(10)	

 $\alpha$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (P3<sub>2</sub>)

Cs(1)-O(8)#1	3.415(9)	P(1)-O(5)	1.476(11)
Cs(1)-O(9)#6	3.321(11)	P(1)-O(6)	1.507(10)
K(1)-O(1)#1	2.911(10)	P(1)-O(9)#3	1.598(11)
K(1)-O(5)	2.608(11)	P(2)-O(3)	1.550(10)
K(1)-O(5)#4	2.908(12)	P(2)-O(7)	1.452(10)
K(1)-O(6)#4	2.942(10)	P(2)-O(8)	1.517(9)
K(1)-O(7)	2.632(11)	P(2)-O(9)	1.596(12)
O(1)#3-Cs(1)-O(1)#1	108.4(3)	O(2)-Cs(1)-O(5)	80.1(3)
O(1)#3-Cs(1)-O(2)#1	108.8(3)	O(2)#1-Cs(1)-O(5)	110.8(3)
O(1)#1-Cs(1)-O(2)#1	49.3(2)	O(2)-Cs(1)-O(6)#4	45.9(2)
O(1)#3-Cs(1)-O(2)	151.5(2)	O(2)#1-Cs(1)-O(6)#4	56.1(2)
O(1)#1-Cs(1)-O(2)	96.1(2)	O(2)-Cs(1)-O(7)#5	107.4(3)
O(1)#3-Cs(1)-O(4)#2	87.3(3)	O(2)#1-Cs(1)-O(7)#5	72.2(3)
O(1)#1-Cs(1)-O(4)#2	162.9(2)	O(2)-Cs(1)-O(8)#1	158.9(2)
O(1)#1-Cs(1)-O(5)	62.1(3)	O(2)#1-Cs(1)-O(8)#1	64.4(2)
O(1)#3-Cs(1)-O(5)	98.5(3)	O(2)#1-Cs(1)-O(9)#6	157.0(3)
O(1)#3-Cs(1)-O(6)#4	162.5(2)	O(2)-Cs(1)-O(9)#6	67.3(3)
O(1)#1-Cs(1)-O(6)#4	55.7(2)	O(4)#2-Cs(1)-O(6)#4	107.7(2)
O(1)#3-Cs(1)-O(7)#5	73.2(2)	O(5)-Cs(1)-O(4)#2	123.5(3)
O(1)#1-Cs(1)-O(7)#5	119.4(3)	O(5)-Cs(1)-O(6)#4	81.0(2)
O(1)#1-Cs(1)-O(8)#1	63.9(2)	O(5)-Cs(1)-O(7)#5	171.6(2)
O(1)#3-Cs(1)-O(8)#1	49.2(2)	O(5)-Cs(1)-O(8)#1	94.8(3)
O(1)#1-Cs(1)-O(9)#6	145.7(3)	O(5)-Cs(1)-O(9)#6	85.0(3)
O(1)#3-Cs(1)-O(9)#6	84.2(3)	O(7)#5-Cs(1)-O(4)#2	57.8(3)
O(2)-Cs(1)-O(2)#1	98.1(3)	O(7)#5-Cs(1)-O(6)#4	106.8(2)
O(2)-Cs(1)-O(4)#2	70.7(3)	O(8)#1-Cs(1)-O(4)#2	127.4(2)
O(2)#1-Cs(1)-O(4)#2	120.2(2)	O(8)#1-Cs(1)-O(6)#4	113.23(19)
O(8)#1-Cs(1)-O(7)#5	79.3(2)	O(2)-W(1)-O(1)	101.3(4)
O(9)#6-Cs(1)-O(4)#2	39.4(3)	O(2)-W(1)-O(3)	94.7(5)
O(9)#6-Cs(1)-O(6)#4	113.1(2)	O(2)-W(1)-O(4)#7	97.2(5)
O(9)#6-Cs(1)-O(7)#5	94.5(3)	O(2)-W(1)-O(6)#4	89.7(4)
O(9)#6-Cs(1)-O(8)#1	133.0(2)	O(2)-W(1)-O(8)#8	168.6(4)
O(1)#1-K(1)-O(6)#4	67.6(3)	O(3)-W(1)-O(4)#7	162.3(3)
O(5)-K(1)-O(1)#1	73.4(3)	O(3)-W(1)-O(6)#4	84.9(4)
O(5)#4-K(1)-O(1)#1	86.2(3)	O(3)-W(1)-O(8)#8	82.1(4)
O(5)-K(1)-O(5)#4	156.9(2)	O(4)#7-W(1)-O(6)#4	82.0(4)
O(5)-K(1)-O(6)#4	109.9(3)	O(4)#7-W(1)-O(8)#8	83.7(4)
O(5)#4-K(1)-O(6)#4	50.5(3)	O(8)#8-W(1)-O(6)#4	79.1(3)
O(5)-K(1)-O(7)#4	103.9(4)	O(4)-P(1)-O(9)#3	99.4(6)
O(5)-K(1)-O(7)	93.0(4)	O(5)-P(1)-O(4)	112.2(7)
O(7)#4-K(1)-O(1)#1	91.0(3)	O(5)-P(1)-O(6)	113.7(6)
O(7)-K(1)-O(1)#1	151.1(3)	O(5)-P(1)-O(9)#3	111.1(6)
O(7)-K(1)-O(5)#4	100.2(4)	O(6)-P(1)-O(4)	111.7(6)

O(7)#4-K(1)-O(5)#4	86.8(3)	O(6)-P(1)-O(9)#3	107.7(6)
O(7)#4-K(1)-O(6)#4	131.6(3)	O(3)-P(2)-O(9)	101.4(6)
O(7)-K(1)-O(6)#4	94.7(3)	O(7)-P(2)-O(3)	112.2(6)
O(7)#4-K(1)-O(7)	117.37(15)	O(7)-P(2)-O(8)	116.1(6)
O(1)-W(1)-O(3)	97.0(5)	O(7)-P(2)-O(9)	107.1(6)
O(1)-W(1)-O(4)#7	93.5(5)	O(8)-P(2)-O(3)	111.3(6)
O(1)-W(1)-O(6)#4	168.6(4)	O(8)-P(2)-O(9)	107.4(5)
O(1)-W(1)-O(8)#8	90.0(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -y+1,x-y,z-1/3 #2 -x+y+1,-x,z+1/3 #3 x,y-1,z #4 -y

#1 -y+1,x-y,z-1/3 #2 -x+y+1,-x,z+1/3 #3 x,y-1,z #4 -y,x-y,z-1/3 #5 x+1,y,z #6 -x+y,-x,z+1/3 #7 x+1,y+1,z #8 -y+1,x-y+1,z-1/3 #9 -x+y+1,-x+1,z+1/3 #10 x,y+1,z #11 -y,x-y-1,z-1/3 #12 x-1,y,z #13 x-1,y-1,z #14 -x+y,-x+1,z+1/3

## 4.3 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>化合物相变行为研究

单晶 X 射线衍射数据显示, α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 是极性结构, 它们在相邻的晶 系中结晶(分别为, 三方 P3<sub>2</sub>和六方的 P6<sub>1</sub>)。为了进一步验证单晶数据分析结果, 我们用粉末衍射法检查了相变习性。显然,在 545 ℃左右获得低温相 (α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,图 4.3),570 ℃左右主要在 20= 20-70 的角度范围内开始发生 变化,从 570 到 590 ℃温度区域,两个相的特征峰同时存在。低温相在 615 ℃ 左右消失,并且从 615 ℃开始,样品保持与 β 相相同的粉末 X 射线衍射图形(甚 至在熔化后仍跟 β 相相同)。另外,从 β 相到 α 相的相变是不可能的,可以判断 此相变是不可逆相变。

另外,通过粉末 X 射线衍射分析观察到的相变习性通过差热测试(TG/DSC) 进行验证。TG/DSC 曲线如图 4.4 所示,在 50-800 ℃的温度范围内,两个相加 热曲线上的重量均没有明显的失重,并且两相的 DSC 曲线上仅在 687 ℃处出现 一个吸热峰,其对应于β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的熔点;但是,对于低温相(α相)没有观 察到表征相变热的峰(吸热峰)。也许,α 相的相变热太小,仪器可能无法检测 到,其可能首先转变为β 相并在 687 ℃熔化。在冷却过程中(冷却曲线),由于 熔体的高粘度而未出现放热峰。同时,对于β 相的多晶样品在铂坩埚中进行熔化, 并以非常慢的冷却速率重新自发结晶。重结晶物质的粉末 XRD 图谱与β 相的理 论衍射图谱相符,证实了化合物的同成分熔融习性(图 4.3)。



图 4.3 α-与 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>粉末 X 射线衍射图

Figure 4.3 Powder X-ray diffraction patterns of α- and β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>



图 4.4 α-与 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的 TG/DSC 曲线

Figure 4.4 TG-DSC curves of polycrystalline samples of α-, and β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

## 4.4 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体结构描述

如上所述,α-和β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>分别在三方的P3<sub>2</sub>和六方的P6<sub>1</sub>空间群中结晶。 两个多晶型物(polymorphs)最小不对称单元(图4.6)具有相同的晶体学独立 原子数,其K、Cs、W、P和O原子,它们的数量分别为1、1、1、2、9(表4.2, 及图 4.5)。KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>两个多晶型物具有相似的晶体结构,这可以从 3D 框架中 看到,孤立的 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 WO<sub>6</sub>通过共用氧相互连接组成 3D 网状结构,其结构中含 有沿着 b 轴排列的隧道, K 和 Cs 阳离子位于隧道外围或内部,以确保电荷中性 (图 4.6)。



图 4.5 α-与 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>不对称单元示意图(椭球形表示)

Figure 4.5 Asymmetric units of  $\alpha$ -, and  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (illipsoial representation)



图 4.6 α-与 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 延伸在 ac 平面上的 3D 晶体结构

## Figure 4.6 3D crystal structure of $\alpha$ -, and $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> extending in the *ac* plane

为了更好地理解 W-P-O 框架,应用了拓扑(topological)方法。P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 WO<sub>6</sub> 基团的连接呈现了一个 3D 框架,其中 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和 WO<sub>6</sub>基元分别为 3 个连接节点和 3 个连接节点(图 4.7)。由 TOPOS 4.0 程序<sup>[153]</sup>分的 Schl-fli 符号为{10<sup>3</sup>}。另外, 就像 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的结构<sup>[152]</sup>一样,两个相的 3D W-P-O 框架也可以描述如下:孤立的 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>单元和 WO<sub>6</sub>多面体相互连接形成 1D 无限[W-P-O]。链,其中一部分进一步连接在一起形成 2D 层(图 4.8),然后其它 1D [W-P-O]。链将 2D 层连接起来,以构建 3D [W-P-O]。网络(图 4.6 和 4.8)。



图 4.7 α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的拓扑(Topological)模型

## Figure 4.7 Topological model of α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

在这两个结构中, P 原子均与 O 原子形成四配位,并且在 PO<sub>4</sub> 四面体中 P-O 键长范围在 1.452(10)-1.598(11) Å之间。而 W 原子与周围的六个 O 原子成键, WO<sub>6</sub>中的 W-O 键长范围为 1.704(10)到 2.162(10) Å。如前所述,阳离子的配位数 不同,这可能是构型改变(结构相变的)的主要原因。在 α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>结构中, K 原子与六个氧原子配位,且 K-O 键在 2.608(11)至 2.942(10) Å 的范围内;而在 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中,K 原子与七个氧配位形成 KO<sub>7</sub>多面体,在 KO<sub>7</sub>多面体中 K-O 键范围是 2.585(13)-3.264(12) Å(表 4.3),两种结构中 KO<sub>x</sub>(X = 6,7)多面体 互相连接形成一维无限的链(图 4.9a 和 4.10a)。在 α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中,Cs 原子为 10 配位且 Cs-O 键的长是 3.150(10)-3.726(10) Å的范围内,而在 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中, Cs 原子为 11 配位且 Cs-O 键长范围是 3.095(11)-3.665(10) Å(表 4.3),在这两个 结构中,CsO<sub>x</sub>(X = 10、11)多面体通过共顶和共边连接形成 3D 框架(图 4.9b 和图 4.10b)。此外,对两个结构中的原子进行了键价(BVS)计算(表 4.2),没 有发现异常的值,其进一步证明了解析结构的正确性。

此外,对 KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>两个多晶型进行了详细的结构对比,如图 4.8 和 4.11 所示,沿 c轴看,在  $\alpha$ -和  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>结构单元分别通过 3<sub>2</sub>和 6<sub>1</sub>螺旋轴
生成自身。同时,K原子的空间分布模式显示出  $\alpha$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中的 3 次对称轴, 和  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中的 6 次对称轴 (图 4.11),因此, $\alpha$ -和  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>分别在  $P3_2$ 和  $P6_1$ 空间群中结晶。



图 4.8 沿 *c* 轴方向看的 α-与 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的 3D 晶体结构(P(1)O<sub>4</sub> 多面体, 玫瑰红色; (P(2)O<sub>4</sub> 多面体, 绿色)

Figure 4.8 3D crystal structure of α- and β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> view along the *c*-axis (P(1)O<sub>4</sub>

polyhedra, rose red; P(2)O<sub>4</sub> polyhedra, green)



Figure 4.9 Cation coordination environments of K, and Cs atoms in *a*-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>



Figure 4.10 Cation coordination environments of K and Cs atoms in β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>



图 4.11 PO<sub>4</sub> 四面体在 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 中的空间排列方式



#### 4.5 光谱测试结果

在图 4.12 和 4.13 中绘制了 500-3500 cm<sup>-1</sup> 波长范围的 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的 红外光谱(IR)图。参考相关文献<sup>[101, 135]</sup>,将观察到的 IR 吸收峰归属为特定的 振动模式,并将分配详细信息列在表 4.4 中。各种 P-O 振动模式证实了 P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>基 团的存在,并验证了这两种结构解析的正确性。



图 4.12 α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (P3<sub>2</sub>)红外光谱图

Figure 4.12 IR spectrum of α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(P3<sub>2</sub>)



图 4.13 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (P6<sub>1</sub>)红外光谱图

Figure 4.13 IR spectrum of β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(P6<sub>1</sub>)

#### 表 4.4 红外光谱中 $\alpha$ -和 $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的观察吸收峰的分配(归属)情况

Peaks (cm <sup>-1</sup> )		Assignment
P32	P61	
1230, 1205	1231, 1200	Asymmetric stretching vibrations of O-P-O
1082, 1032, 1032	1082, 1033, 1010	Symmetric stretching vibrations of O-P-O
909	908	Asymmetric vibrations of P-O-P
757	760	Symmetric vibrations of P-O-P
625, 607, 571, 535	626, 609, 570, 534	Bending vibration of O-P-O

Table 4.4 Assignment of observed absorption bands for α-, and β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> in the IR spectra

α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的 UV-Vis-NIR 漫反射光谱表明,两种化合物的 UV 截止 边分别在 329 和 270 nm 附近(图 4.14, 4.15),对应的实验带隙值分别为 2.75 和 3.60 eV。显然,两个相在 UV 截止边有明显的差异,这可能归因于以下原因: α 相呈现为淡绿色(图 4.2a),500 nm 左右开始吸收,这导致相对较高的紫外截止 边(图 4.14)。此外,α相容易吸潮,这导致在较高波长区域较低的反射率,所 以α相具有较小的实验带隙。β 相光吸收从 390 nm 处开始(图 4.2b),并且其 UV 截止边比较低,同时,β相不吸潮,从而较高波长区域的反射率明显较高(图 4.15),从而导致比较大的带隙。另外,低温相对潮湿环境敏感。因此,应该从 熔炉中取出样品后立即进行测量。



图 4.14 α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (P3<sub>2</sub>)漫反射光谱

Figure 4.14 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectrum of a-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (P3<sub>2</sub>)



Figure 4.15 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectrum of β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(P6<sub>1</sub>)

4.6 粉末倍频测试

α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>均结晶于极性空间群,因此有必要测其 NLO 效应。在 1064 nm 基频激光下对 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>样品粉末进行倍频效应测试,得出它们的 SHG 值分别为 7.8×KDP,和 16.8×KDP(粒径 105-155 µm,图 4.15)。其高温相 的倍频效应大于其它已报道的钨酸盐、钨磷酸盐和磷酸盐,例如 BaTeW<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (500×SiO<sub>2</sub>)<sup>[132]</sup>、Na<sub>2</sub>TeW<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (500×SiO<sub>2</sub>)<sup>[154]</sup>、Pb<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>WP<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (7×KDP)<sup>[135]</sup>、和 Pb<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>TeP<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (13.5×KDP)<sup>[101]</sup>。



图 4.15 KDP, α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>粉末(粒径 105-155 μm)的 SHG 信号波截图(在 1064 nm 调 Q Nd: YAG 激光下)

Figure 4.15 Oscilloscope traces of the SHG signals for the powders (at 105-155  $\mu$ m) for KDP and  $\alpha$ -, and  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (at 1064 nm Q-switched Nd:YAG laser)

#### 4.7 理论计算及结构与性能关系研究

用 Materials Studio (MS)软件 CASTEP 程序对 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>相关光学性 质进行了 DFT 方法计算,从而进一步理解了 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的结构与性能之 间关系。本次计算为了保证能量收敛,平面波基的能量值固定为 750 eV,并晶 胞布里渊区点网格设为 3×3×2。α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>计算得到带隙值分别为 3.70 和 3.68 eV 的间接带隙 (图 4.16)。β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的带隙可与实验测量值 3.60 eV 相符合,但是,α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的实验带隙为 2.78 eV,小于理论带隙,这可能与α 相的颜色(淡绿)有关(与烧结时间无关)并且对大气湿度高度敏感,在较高温 度下烧结会相变转变到 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。



图 4.16  $\alpha$ -和  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的电子能带结构





图 4.17  $\alpha$ -和  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的电子态密图,和能带解析图



同时,还对  $\alpha$ -和  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 进行了基于 DFT 的 SHG 系数评估,因  $\alpha$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>结晶于  $P3_2$ 空间群,根据克莱曼对称性获得四个有效张量( $d_{11}$ ,  $d_{22}$ ,  $d_{15}$  和  $d_{33}$ )值,它们的值分别等于  $d_{11}$ = -0.219,  $d_{22}$ = -0.364,  $d_{15}$ = -1.726 和  $d_{33}$ = -7.027 pm/V,相比之下,低温相实验测量值仅为 7.8×KDP,其较低的实验值可能与低 温相的吸潮性有关,使标准化颗粒非常粘稠且不均匀,从而导致测量误差。对于

β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>,其计算得到 SHG 系数为 d<sub>15</sub>= -1.183 和 d<sub>33</sub>= -6.245 pm/V,与实验 观察到的 16.8×KDP 的 SHG 值相符合。同时,通过 DFT 方法计算了两个晶体的 双折射率,其值在 1064 nm 处分别为 0.0035 和 0.0038,这些低双折射率值表明 晶体在 1064 nm 处表现出非相位匹配行为。但是,考虑到这两化合物大的倍频系 数,根据最近介绍的一些技术,将来有望实现相位匹配<sup>[155, 156]</sup>。



图 4.18(a) α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的 VE 占据态和, (b) VE 未占据态倍频密度图

Figure 4.18 The SHG density maps of the VE occupied (a), and VE unoccupied orbitals (b) of α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>



图 4.19 (a) β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> VE 占据态和 (b) VE 未占据态倍频密度图

Figure 4.19 The SHG density maps of the VE occupied (a), and VE unoccupied orbitals (b) of  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 由于晶体 NLO 性质源于费米能级附近的电子状态,因此绘制了 *α*-和 *β*-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的电子态密度图 (PDOS 和 TDOS,图 4.17)。显然,价带 (VB) 的项部区域 (0至-2.5 eV) 几乎完全由 O-2*p* 轨道占据;而在导带 (CB)的底部 区域 (导带底到 5 eV),对该电子态的大部分贡献来自于 W-5*d* 轨道和 O-2*p* 轨道 (图 4.17),这表明晶体的光电性质主要是由 O-2*p* 轨道和 W-5*d* 轨道控制。此外, SHG 的能带解析结果表明,在两个化合物中,在费米面两侧附近区域 (导带底 部附近和价带项附近)具有大量的电子 (对应于 W-5*d* 轨道和 O-2*p* 轨道),而且 它们对 SHG 效应的贡献均一致向下 (图 4.17a 和 4.17b 的底部),这显然有利于 增加晶体的 SHG 效应。用 SHG 密度方法分析了虚拟电子 (vertual electron, VE) 跃迁过程,关于 SHG 信号的起源也得出了类似于上面的结论。在被占据态(veocc) 的 SHG 密度图中 (图 4.18a 和 4.19a), O-2*p* 轨道对 SHG 效应做出重大贡献,而 在未被占据态 (veoccc)中,W 原子的 5*d* 轨道和 O 原子 2*p* 轨道中对该电子态 起了决定性的作用 (图 4.18b 和 4.19b)。总之,*α*-和 *β*-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中大的 SHG 效 应来自于 O 原子未成键 2*p* 轨道 (在 VB 中)及 WO<sub>6</sub>中的 W-5*d* 轨道与 O-2*p* 轨 道之间强烈的轨道相互作用 (在 CB 中)。



图 4.20 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>中 PO<sub>4</sub>和 WO<sub>6</sub>多面体的偶极矩排列方向(沿[111]方向看)。(箭 头代表偶极矩的近似方向)

Figure 4.20 Dipole moment directions of the PO<sub>4</sub> and WO<sub>6</sub> polyhedra in  $\alpha$ -, and  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, viewed along (111) direction. (The arrows represent the approximate directions of the dipole moments)

上面的分析表明,具有 SOJT 效应的 WO<sub>6</sub>多面体是强的 SHG 效应的主要推动者,这促使我们计算两个结构中 WO<sub>6</sub>和 PO<sub>4</sub>多面体的偶极矩。有趣的是,用 德拜方法(Debye)<sup>[112]</sup>计算得出的结果表明,WO<sub>6</sub>多面体(图 4.20)的偶极矩方向 沿 *c* 轴处于最佳排列方式(几乎平行),有利于产生大的宏观 NLO 响应。偶极矩 这种排列方式可以看作是两化合物的强粉末 SHG 测试结果的可靠证据。

此外,与我们先前报道的 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(27×KDP)相比, $\alpha$ -和 $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 在 1064 nm 基频激光下展现较小的粉末 SHG 响应(分别为 7.8 和 16.8×KDP)。 其原因之一,与元素周期表中 Mo 和 W 原子的位置差异有关,第三行过渡元素 的极化率小于第二行过渡元素的极化率,这就是为什么 Mo<sup>6+</sup>配位多面体的极化 率和畸变程度大于 W<sup>6+[97,99]</sup>。根据 Halasyamani 提出的八面体畸变计算方法<sup>[97]</sup>, a-和 $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 中 WO<sub>6</sub> 八面体畸变( $\Delta_d$ )的大小分别为 0.923 和 0.922。上述 值小于 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>[152]</sup>中的  $\Delta_d$  = 0.961 (对应于 MoO<sub>6</sub>),但是,在三个结构中 MoO<sub>6</sub> 或 WO<sub>6</sub> 八面体的  $\Delta_d$ 都属于大畸变( $\Delta_d$ >0.80)<sup>[97]</sup>。进一步的原因可能是,在  $\alpha$ -和 $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 中,WO<sub>6</sub>和 PO<sub>4</sub> 的偶极矩方向相反,尽管 PO<sub>4</sub>四面体对 SHG 效应的贡献小于 WO<sub>6</sub>,但是这仍会导致总 SHG 有所抵消。

#### 4.8 本章小结

成功合成和表征了两种新的极性多晶型(polar polymorph)钨磷酸盐,即 a-和  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。这两个多晶型由相似的结构构造单元构成,但由于 K 和 Cs 原 子的配位数不同,它们结晶在不同的空间群。a-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(低温相)化合物随 着温度升高发生非可逆相变,在 615 ℃全变成  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(高温相)。  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>是同成分熔融化合物,本文对此进行了晶体生长并得到了毫米级晶 体。两种化合物在 1064 nm 基频激光下均显示大的粉末 SHG 效应(7.8×KDP(a相)和 16.8×KDP( $\beta$  相), $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>可以认为是到目前为止倍频效应最大的 钨磷酸盐非线性光学晶体。 $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>可以认为是到目前为止倍频效应最大的 钨磷酸盐非线性光学晶体。 $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>跟其它的钨磷酸盐相比,具有低的紫外 截止边(270 nm),而这个截止边明显低于已报道过的绝大部分钨酸盐和钨磷酸 盐非线性光学晶体。第一性理论研究表明,a-和 $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>大的倍频效应在微 观上源于非成键的 O-2p轨道(在 VB 中)以及具有二阶姜-泰勒效应的 WO<sub>6</sub> 八 面体中 W-5d轨道和 O-2p轨道的相互杂化(在 CB 中)。另外,a-和 $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 极性化合物,与极性相关的性能比如压电性,铁电性等方面的测试正在进行当中。 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>的合成会加快类似大倍频化合物的发现,并为设计具有大 SHG 效应的 NLO 晶体提供启发,同时利于结构性质关系的理解。

此页留空

#### 第五章 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>: 一种具有 d<sup>10</sup> 电子构型的硼酸盐非线性光 学晶体的合成及光学性能研究

5.1 Cs12Zn4(B5O10)4 化合物设计思路

由于非线性光学(NLO)晶体能通过二次谐波(SHG)效应直接产生倍频光, 使其在扩大激光频率方面占有重要地位。已经合成出来的著名的 NLO 晶体,可 以把激光波长从紫外(UV)扩展到红外(IR)区<sup>[7,120,123]</sup>,例如,β-BBO<sup>[10,11]</sup>、 LBO<sup>[9]</sup>、KTP<sup>[14,15]</sup>、ZGP<sup>[18]</sup>等。但是,考虑到来自于科学、通讯、医疗和其它领 域对 DUV 晶体的日益严格的应用需求,开发新的紫外 NLO 晶体仍然迫切需要。 在这种背景下,靠着丰富的结构和优异的性能,以硼酸盐为主的 NLO 晶体成为 探索新材料的热门方向。

为了得到一个带隙较大或者倍频效应较大的硼酸盐化合物,常用的方法是从 元素周期表中有目地性的引入一些特定的元素。比如,碱金属或者碱土金属元素, 因为其不存在 *d-d* 或 *f-f* 电子跃迁,从而易于得到带隙较大的紫外硼酸盐<sup>[83,150]</sup>。 另外,为了增加 SHG 效应,通常引入具有立体活性孤对电子的阳离子(Bi<sup>3+</sup>、 Pb<sup>2+</sup>、I<sup>5+</sup>、Te<sup>4+</sup>等)或 d<sup>10</sup> 过渡金属阳离子<sup>[97,99,100]</sup>。但是,上述阳离子的参与可 能导致截止边红移,通常不利于晶体在 UV 区域中的应用。最近,氟硼酸盐成为 探索拥有大 SHG 效应的非线性光学晶体的热门对象,氟硼酸盐光学晶体具有宽 带隙和大双折射率,这在很大程度上归因于 BO<sub>x</sub>F<sub>4-x</sub>构建单元独特的结构<sup>[129,130, <sup>157]</sup>。可是,氟硼酸盐的制备通常是困难的,一般需要真空环境。</sup>

碱金属原子(特别是半径较大的 Cs, Rb 等)在导致特殊的晶体结构方面存 在优越性。此外, d<sup>10</sup>构型阳离子 Zn<sup>2+</sup>可以在其配位环境的中心显示出极性位移, 这对形成非中心对称(NCS)结构有显著的优势。与此同时, Zn<sup>2+</sup>阳离子的引入 并不总是使化合物的 UV 截止边红移<sup>[43,44]</sup>, 有趣的是, 某些化合物既具有较大的 SHG 效应,又保持了较短的 UV 截止边<sup>[33]</sup>。

因此,我们致力于 Cs<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中设计新的 NLO 硼酸盐晶体,最终 获得了新的非中心对称结构 UV 晶体, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>。值得一提的是,与 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X = Na,K,Rb)<sup>[158-161]</sup>系列相比,尽管存在 Zn<sup>2+</sup>阳离子,Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 化合物仍具有短的 UV 截止边(低至 185 nm),并且其结构具有新颖性。

69

#### 5.2 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的合成

#### 5.2.1 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>晶体的生长

Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 晶体是在开放环境下用高温熔液法合成的,初始试剂称料比例: Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为 2.608 g, ZnF<sub>2</sub>为 0.413 g, PbO 为 1.780 g, 以及 1.468 g 的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (或者摩尔质量比 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: ZnF<sub>2</sub>: PbO: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> = 2: 1: 2: 6)。已称好的试剂 在研钵里完全混合之后装到容量为 5 ml 的铂金坩埚中,然后再将坩埚放到温度 自动控制的炉子底部。炉子温度缓慢(通过 12h)升到 820 ℃并保温 6h。随后, 炉子温度快速降温到 650 ℃,随后以 1.5 ℃/h 的速率降温到 450 ℃,最后通过 关机将炉子温度降到室温。

5.2.2 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的粉末合成



图 5.1 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 化合物的理论模拟、合成粉末和粉末熔化之后的 PXRD 图

### Figure 5.1 Simulated, experimental, and after melting powder XRD patterns of $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$

Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>多晶粉末纯相是通过高温固相反应法制备,首先将初始试剂 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、ZnO 及 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)按化学计量比称料,并在研钵里面进行彻底混合, 随后将混合之后的粉末倒入铂金坩埚里面。然后铂金坩埚放入马弗炉内,在 300 ℃ 预烧几个小时,之后在 600 ℃烧结 24 小时,最后将炉子温度升至 680 ℃并保温 两周。在每个烧结温度结束后均降温取出样品并对其进行了研磨保证彻底混合。 样品纯度通过粉末 X 光衍射进行测试,测试角度 20= 10-70°。从图 5.1 可见, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的粉末与单晶结构文件(cif)导出的模拟粉末 XRD 图谱互相吻合,没有出现杂峰。

#### 5.3 Cs12Zn4(B5O10)4 晶体结构描述

5.3.1 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 晶体结构

通过单晶 X 射线衍射研究,将  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$ 晶体结构判定为单斜晶系的 *Cc* (No. 9)空间群。结构中最小不对称元中存在大量的晶体学独立原子,其 Cs、 Zn、B 及 O 原子的数量分别为 12、4、20 和 40 个(表 5.2 和图 5.2)。以上原子坐 标、热振动参数及计算的键价放在表 5.2 和 5.3 中。孤立的  $B_5O_{10}$ 、ZnO<sub>4</sub> 和 CsO<sub>x</sub> (x = 7-9)基团连接形成 3D 复杂的  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$ 结构。

#### 5.1 Cs12Zn4(B5O10)4 晶胞参数和结构精修数据

Empirical formula	$Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$
Formula weight	2712.60
Crystal system	Monoclinic
Space group, $Z$	<i>Cc</i> , 4
Unit cell dimensions (Å)	a = 18.739(16)
Volume (Å <sup>3</sup> )	4948(7)
Density (calc.) (g/cm <sup>3</sup> )	3.642
$\theta$ range for data collection	2.306-27.627
Limiting indices	$-24 \le h \le 19, -18 \le k \le 25, -18 \le l$
Data/restraints/parameters	9328/20/685
Completeness to $\theta$ (%)	99.8
Goodness of fit on $F^2$	1.018
Final <i>R</i> indices $[F_0^2 >$	$R_1 = 0.0537, wR_2 = 0.0941$
R indices (all data) <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0796, wR_2 = 0.1068$
Flack parameter	0.04(3)
The largest diff. peak and	1.85 and -1.92

Table 5.1 Crystal data and structure refinement for Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>

 ${}^{a}R_{1} = \Sigma ||F_{o}| - |F_{c}|| \Sigma |F_{o}| \text{ and } wR_{2} = [\Sigma w (F_{o}^{2} - F_{c}^{2})^{2} / \Sigma w F_{o}^{4}]^{1/2} \text{ for } F_{o}^{2} > 2\sigma (F_{o}^{2}).$ 

晶体学上独立的 B 和 O 原子形成四种 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>单元(图 5.2),它们连接形成 沿 *a* 轴堆叠的伪层(图 5.3a),并且该伪层在 *bc* 平面中无限延伸(图 5.3b)。所 有的 B-O 伪层都是通过 ZnO<sub>4</sub> 四面体连接在一起,以构成 3D 框架,Cs<sup>+</sup>阳离子位 于其隧道里面(图 5.3c)以实现电荷平衡。

#### 表 5.2 Cs12Zn4(B5O10)4不对称单元中原子坐标、平均热振动及计算的键价参数

Table 5.2 The atomic coordinates (×10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters  $(\text{\AA}^2 \times 10^3)$  for  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$ ,  $U_{eq}$  is defined as one-third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$ 

Atom	x	V	7	U(ea)	BVS
$C_{\rm s}(1)$	0180(1)	<i>4</i> 500(1)	2848(1)	27(1)	1 260
$C_{s}(2)$	6333(1)	4303(1) 6960(1)	4125(1)	$\frac{2}{(1)}$	0.808
$C_{s}(2)$	2653(1)	4702(1)	7091(1)	<b>50</b> (1)	1 201
$C_{S}(4)$	4392(1)	4702(1)	4122(1)	50(1) 63(1)	0.610
$C_{S}(4)$	4392(1) 7589(1)	+332(1)	4122(1) 2302(1)	28(1)	1.086
$C_{S}(5)$	818(1)	5660(1)	5310(1)	20(1) 31(1)	0.824
$C_{S}(0)$	1801(1)	5000(1) 7000(1)	4151(1)	31(1)	1.069
Cs(7)	1891(1)	7000(1) 5650(1)	4131(1) 6018(1)	35(1)	0.863
$C_{S}(0)$	0008(1) 8585(1)	3030(1)	5621(1)	30(1)	0.805
$C_{s}(10)$	5100(1)	5294(1)	<b>5021(1)</b>	39(1)	0.002
$C_{\rm S}(10)$	5190(1)	6925(1)	7508(1)	38(1)	0.993
$C_{S}(11)$	5034(1)	1657(1)	7296(1)	39(1) 20(1)	0.781
Cs(12)	3338(1)	2914(1)	5708(1)	39(1) 20(1)	1.003
Zn(1)	6652(1)	653(1)	8970(2)	20(1)	2.074
Zn(2)	4278(1)	1850(1)	3743(2)	24(1)	2.140
Zn(3)	7649(1)	3284(1)	2655(2)	22(1)	2.089
Zn(4)	5031(1)	4527(1)	7278(2)	23(1)	2.137
B(1)	5890(12)	1331(13)	10187(16)	21(5)	3.017
B(2)	7979(12)	5706(12)	6295(13)	17(5)	2.963
B(3)	8048(16)	2414(13)	7416(18)	31(6)	3.111
B(4)	5594(13)	2523(16)	5223(16)	29(6)	3.027
B(5)	5684(13)	1376(13)	1719(16)	23(5)	3.066
B(6)	7678(13)	5138(12)	4746(15)	21(5)	3.087
B(7)	5903(13)	187(14)	2452(15)	24(5)	3.028
B(8)	6312(13)	5150(15)	3839(17)	28(6)	2.937
B(9)	2834(13)	5413(13)	4894(16)	21(5)	2.960
B(10)	6612(14)	2146(15)	1409(16)	29(6)	3.096
B(11)	6644(12)	2507(13)	6857(15)	19(5)	3.016
B(12)	3723(13)	6224(14)	4443(17)	27(5)	3.046
B(13)	8548(13)	6150(16)	5057(16)	30(6)	2.986
B(14)	7019(15)	4120(15)	3777(17)	28(6)	3.131
B(15)	4113(14)	5599(13)	5984(17)	24(5)	3.124
B(16)	5778(13)	3545(13)	6321(17)	23(5)	2.998
B(17)	7349(13)	1692(14)	8217(17)	29(6)	3.108
B(18)	4939(14)	906(14)	2718(17)	26(6)	3.046
B(19)	4215(15)	3626(15)	8038(19)	34(6)	3.077
B(20)	8824(15)	2369(15)	3705(18)	34(6)	3.044

tensor, and the Bond Valence Sum (BVS) for each atom in asymmetric unit

O(1)	8272(7)	5564(7)	4535(9)	22(3)	2.143
O(2)	6172(7)	1993(8)	1963(10)	27(3)	2.167
O(3)	6309(7)	3164(7)	7024(9)	25(3)	2.113
O(4)	2132(7)	5165(7)	4755(9)	22(3)	1.869
O(5)	3579(7)	6956(8)	4312(10)	28(3)	2.096
O(6)	6147(7)	2176(7)	5942(9)	25(3)	2.034
O(7)	6146(9)	761(8)	2073(12)	42(4)	2.059
O(8)	6708(7)	2033(7)	7671(10)	25(3)	2.097
O(9)	7678(7)	4449(7)	4345(9)	23(3)	2.109
O(10)	5100(7)	1434(7)	2184(9)	20(3)	2.096
O(11)	7837(8)	5105(8)	5807(9)	28(3)	2.106
O(12)	5633(7)	5492(8)	3664(10)	31(4)	1.816
O(13)	7399(8)	2656(8)	6795(10)	31(4)	2.092
O(14)	6962(8)	5499(8)	4326(10)	32(4)	2.124
O(15)	7007(8)	3482(7)	3450(10)	30(4)	1.985
O(16)	5593(8)	4196(8)	6426(10)	33(4)	1.925
O(17)	4660(7)	5448(8)	6861(10)	31(4)	1.892
O(18)	8721(8)	2674(10)	7551(11)	44(5)	2.133
O(19)	3442(8)	5245(8)	5751(11)	34(4)	1.899
O(20)	5384(8)	3198(9)	5437(11)	36(4)	2.122
O(21)	5348(7)	1306(8)	645(9)	26(3)	1.900
O(22)	7433(8)	1291(9)	8980(10)	41(4)	1.998
O(23)	8362(8)	6250(7)	5941(9)	25(3)	1.832
O(24)	8934(10)	6653(9)	4831(12)	50(5)	1.904
O(25)	4434(8)	964(9)	3192(11)	39(4)	1.961
O(26)	7124(10)	2648(10)	1614(12)	55(5)	1.865
O(27)	4298(10)	7087(10)	3245(12)	52(5)	2.039
O(28)	8002(8)	1811(11)	7981(13)	57(6)	2.042
O(29)	4299(10)	3838(10)	7207(11)	52(5)	2.034
O(30)	6349(9)	4467(9)	3553(13)	49(5)	2.075
O(31)	6272(8)	-419(8)	2568(10)	31(4)	1.937
O(32)	2986(7)	5856(8)	4248(9)	31(4)	2.074
O(33)	8626(9)	3034(8)	3550(11)	40(4)	2.057
O(34)	4262(8)	6046(9)	5378(11)	41(4)	2.181
O(35)	5280(9)	272(8)	2747(13)	42(5)	2.112
O(36)	4016(8)	5949(8)	3650(11)	35(4)	2.018
O(37)	7776(7)	5825(7)	7084(8)	24(3)	2.017
O(38)	5824(7)	973(8)	9374(10)	32(4)	2.013
O(39)	6517(8)	1753(8)	571(9)	29(4)	2.121
O(40)	5269(7)	2250(8)	4355(8)	27(3)	2.078

#### 表 5.3 Cs12Zn4(B5O10)4 晶体结构部分键长(Å)参数

Cs(1)-O(1)	3.040(13)	Cs(6)-O(6)#8	3.071(14)
Cs(1)-O(9)	3.149(13)	Cs(6)-O(7)#6	3.660(18)
Cs(1)-O(21)#4	3.193(13)	Cs(6)-O(25)#8	3.343(17)
Cs(1)-O(25)#3	3.052(16)	Cs(6)-O(31)#6	3.130(14)
Cs(1)-O(33)	3.019(16)	Cs(6)-O(35)#8	3.588(18)
Cs(1)-O(35)#3	3.329(14)	Cs(6)-O(38)#7	3.436(17)
Cs(1)-O(37)#2	3.073(12)	Cs(6)-O(40)#8	3.387(15)
Cs(1)-O(38)#1	3.045(13)	Cs(7)-O(2)#8	3.003(14)
Cs(2)-O(3)#2	3.040(13)	Cs(7)-O(4)	3.644(15)
Cs(2)-O(8)#2	3.117(14)	Cs(7)-O(5)	3.094(13)
Cs(2)-O(12)	3.104(16)	Cs(7)-O(6)#8	3.350(13)
Cs(2)-O(14)	3.036(14)	Cs(7)-O(7)#8	3.734(19)
Cs(2)-O(26)#5	3.495(18)	Cs(7)-O(15)#8	3.071(14)
Cs(2)-O(27)	3.602(18)	Cs(7)-O(32)	2.988(15)
Cs(2)-O(39)#5	3.196(15)	Cs(7)-O(40)#8	3.188(13)
Cs(3)-O(4)	3.318(13)	Cs(8)-O(11)	3.696(14)
Cs(3)-O(7)#6	2.953(14)	Cs(8)-O(12)	3.260(14)
Cs(3)-O(19)	2.998(14)	Cs(8)-O(17)	3.176(14)
Cs(3)-O(29)	3.463(19)	Cs(8)-O(30)#5	3.520(18)
Cs(3)-O(31)#6	3.207(15)	Cs(8)-O(34)	3.181(15)
Cs(3)-O(32)#5	3.166(14)	Cs(8)-O(37)	3.172(12)
Cs(3)-O(36)#5	3.059(15)	Cs(8)-O(14)	3.498(15)
Cs(3)-O(39)#6	3.763(16)	Cs(8)-O(16)	3.027(16)
Cs(4)-O(12)	3.425(15)	Cs(9)-O(5)#9	3.205(15)
Cs(4)-O(16)	3.361(15)	Cs(9)-O(9)	3.032(14)
Cs(4)-O(17)#2	3.498(14)	Cs(9)-O(10)#4	3.029(12)
Cs(4)-O(20)	3.113(15)	Cs(9)-O(13)	3.447(13)
Cs(4)-O(28)#7	3.419(17)	Cs(9)-O(15)	3.544(15)
Cs(4)-O(34)	3.794(18)	Cs(9)-O(18)	2.976(15)
Cs(4)-O(36)	3.189(15)	Cs(9)-O(21)#4	3.383(13)
Cs(5)-O(1)	2.968(13)	Cs(9)-O(33)	3.069(16)
Cs(5)-O(3)#2	3.053(14)	Cs(10)-O(2)#5	3.060(14)
Cs(5)-O(11)#2	3.026(13)	Cs(10)-O(10)#5	3.203(14)
Cs(5)-O(13)#2	3.123(16)	Cs(10)-O(15)#5	3.312(14)
Cs(5)-O(14)	3.427(15)	Cs(10)-O(17)	3.065(15)
Cs(5)-O(16)#2	3.530(15)	Cs(10)-O(18)#8	3.130(16)
Cs(5)-O(25)#3	3.277(15)	Cs(10)-O(30)#5	3.471(16)
Cs(6)-O(4)	2.991(12)	Cs(10)-O(34)	3.442(16)
Cs(10)-O(40)#5	3.077(12)	B(2)-O(37)	1.34(2)
Cs(11)-O(6)	3.457(13)	B(3)-O(13)	1.33(3)

#### Table 5.3 Selected bond distances (Å) for $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$

.

Cs(11)-O(8)	3.087(12)	B(3)-O(18)	1.31(3)
Cs(11)-O(23)#10	3.191(14)	B(3)-O(28)	1.44(3)
Cs(11)-O(24)#10	3.478(18)	B(4)-O(6)	1.37(3)
Cs(11)-O(27)#5	3.309(16)	B(4)-O(20)	1.43(3)
Cs(11)-O(31)#11	3.263(15)	B(4)-O(40)	1.31(3)
Cs(11)-O(33)#6	3.717(16)	B(5)-O(2)	1.47(3)
Cs(11)-O(35)#11	3.786(17)	B(5)-O(7)	1.46(3)
Cs(11)-O(38)	3.167(15)	B(5)-O(10)	1.47(2)
Cs(12)-O(22)#7	2.945(14)	B(5)-O(21)	1.48(2)
Cs(12)-O(23)#10	3.232(14)	B(6)-O(1)	1.50(2)
Cs(12)-O(24)#10	3.122(17)	B(6)-O(9)	1.45(3)
Cs(12)-O(26)#6	3.176(16)	B(6)-O(11)	1.47(2)
Cs(12)-O(27)#5	3.513(18)	B(6)-O(14)	1.45(3)
Cs(12)-O(29)	2.921(16)	B(7)-O(7)	1.38(3)
Cs(12)-O(39)#6	3.412(14)	B(7)-O(31)	1.34(3)
Zn(1)-O(4)#4	1.981(13)	B(7)-O(35)	1.38(3)
Zn(1)-O(22)	1.909(15)	B(8)-O(12)	1.38(3)
Zn(1)-O(31)#11	1.968(14)	B(8)-O(14)	1.37(3)
Zn(1)-O(38)	1.934(14)	B(8)-O(30)	1.39(3)
Zn(2)-O(18)#7	1.927(16)	B(9)-O(4)	1.35(2)
Zn(2)-O(24)#10	1.931(14)	B(9)-O(19)	1.41(3)
Zn(2)-O(25)	1.952(16)	B(9)-O(32)	1.37(3)
Zn(2)-O(40)	1.932(13)	B(10)-O(2)	1.36(3)
Zn(3)-O(15)	1.962(13)	B(10)-O(26)	1.33(3)
Zn(3)-O(26)	1.940(15)	B(10)-O(39)	1.39(2)
Zn(3)-O(33)	1.919(16)	B(11)-O(3)	1.47(3)
Zn(3)-O(37)#2	1.959(14)	B(11)-O(6)	1.49(3)
Zn(4)-O(12)#5	1.949(14)	B(11)-O(8)	1.47(2)
Zn(4)-O(16)	1.976(14)	B(11)-O(13)	1.48(2)
Zn(4)-O(17)	1.932(15)	B(12)-O(5)	1.44(3)
Zn(4)-O(29)	1.890(16)	B(12)-O(32)	1.49(3)
B(1)-O(39)#12	1.39(3)	B(12)-O(34)	1.44(3)
B(1)-O(21)#12	1.39(2)	B(12)-O(36)	1.52(3)
B(1)-O(38)	1.34(2)	B(13)-O(1)	1.36(3)
B(2)-O(11)	1.34(3)	B(13)-O(23)	1.45(2)
B(2)-O(23)	1.46(2)	B(13)-O(24)	1.32(3)
B(14)-O(9)	1.39(3)	B(17)-O(28)	1.40(3)
B(14)-O(15)	1.32(3)	B(18)-O(10)	1.37(3)
B(14)-O(30)	1.36(3)	B(18)-O(25)	1.35(2)
B(15)-O(17)	1.37(3)	B(18)-O(35)	1.38(3)
B(15)-O(19)	1.37(3)	B(19)-O(27)#5	1.41(3)
B(15)-O(34)	1.33(3)	B(19)-O(29)	1.33(3)
B(16)-O(3)	1.38(3)	B(19)-O(36)#5	1.35(3)
B(16)-O(16)	1.33(3)	B(20)-O(5)#9	1.38(3)

具有 d<sup>0</sup>或 d<sup>10</sup>电子构型的非线性光学晶体的探索及性能研究

B(16)-O(20)	1.42(3)	B(20)-O(27)#9	1.39(3)
B(17)-O(8)	1.37(3)	B(20)-O(33)	1.34(3)
B(17)-O(22)	1.32(3)		
Symmetry transfor	mations used to generate e	quivalent atoms:	
(1) x+1/2,-y+1/2,z-	1/2 (2) x,-y+1,z-1/2 (3) z	x+1/2, y+1/2, z (4) x+	1/2,-y+1/2,z+1/2
(5) x,-y+1,z+1/2	(6) x-1/2,-y+1/2,z+1/2	(7) x-1/2,-y+1/2,z-1/2	(8) x-1/2,y+1/2,
(9) x+1/2,y-1/2,z	(10) x-1/2,y-1/2,z	(11) x,-y,z+1/2	(12) x,y,z+1
(13) x,-y,z-1/2	(14) x,y,z-1		
	Zn1 B18 B7 B7 C B3 B3 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 Zn2 B3 B3 B3 B3 B3 B3 B3 B3 B3 B3 B3 B3 B3	B11 B16 B4 B6 B12 B12 B12 B12 B12 B12 B12 B12 B12 B12	S15 • Zn • B

图 5.2 Cs12Zn4(B5O10)4 晶体学不对称单元中的 Zn、B 及 O 原子

Figure 5.2 Crystallographic unique Zn, B and O atoms in Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10)4</sub>

在结构中, B 原子具有两种类型的配位模式, 即 BO<sub>3</sub>和 BO<sub>4</sub>。BO<sub>3</sub>中的 B-O 键长是 1.310(3)-1.460(2) Å, 而 BO<sub>4</sub>中的 B-O 键长在 1.440(3) 到 1.520(3) Å 之间 (表 5.3)。所有 Zn 原子均与四个 O 原子配位,且在这些 ZnO<sub>4</sub>多面体中 Zn-O 键 长在 1.890(16)-1.981(13) Å 的范围内。Cs 原子具有三种配位模式: CsO<sub>7</sub>、CsO<sub>8</sub>、 及 CsO<sub>9</sub>多面体, Cs-O 键长范围是 2.921(16)至 3.794(18) Å。

为了验证 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>结构中元素分配的合理性,对相应元素(Cs、Zn、 B、和 O)进行了化合价(BVS)计算,计算得到的化合价之和与理论值相比没 有明显的偏离,进一步验证相应的元素安排的合理性(表 5.2)。



图 5.3 (a) B<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 基团组成的伪层在 *a* 轴方向上的显示, (b) 伪层在 *bc* 平面上的显示, (c) Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 晶体结 3D 图 (绿色代表 BO<sub>3</sub>;紫色代表 BO<sub>4</sub>)

Figure 5.3 (a) The pseudo-layers constructed by the  $B_5O_{10}$  groups stacking up along the *a* axis direction. (b) The pseudo-layer extends in the *bc* plane. (c) The 3D structure of  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$  (green, BO<sub>3</sub>; purple, BO<sub>4</sub>)

5.3.2 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X =碱金属)化合物中阳离子调控的结构演变规律研究

据我们所知,已经报道了五种分子式为 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X =Na、K、及 Rb)的化合物(表 5.4),以及 Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>、NaK<sub>2</sub>(ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)、K<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 和 Rb<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>的两相。此外,Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>(或者(Cs<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>))具有与 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X =Na、K、及 Rb)相同的最简化分子式。

值得关注的是,尽管以上被报道过的五种化合物与 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>化 合物具有相同的分子式,并且全部由相似的结构单元,孤立的 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>和 ZnO<sub>4</sub>组成,但是它们结晶在不同的空间群中,只有Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>结晶在 NCS 空间群中。与报道的五种结构不同的是,Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的不对称单 元包含大量的晶体学原子(152个原子,图 5.2),这些原子构成四种不同的 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>基团,这些基团进一步被不同(四种)的 ZnO<sub>4</sub>多面体桥接,构成了三维 Zn-B-O 网络结构(图 5.3c)。但是,以上报道的五种化合物(X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)仅包含一个 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>基团和一个晶体学位置的 Zn 原子。ZnO<sub>4</sub>多面体连接周围的 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>基团,并形成 2D [ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sub>∞</sub>层(图 5.4 和 5.5c,d)。X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>中不同的Zn-B-O骨架应归因于阳离子半径和配位环境的不同,这正是 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>基团在结构中展示出不同排列方式的主要原因。

在 Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>、K<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>和 NaK<sub>2</sub>(ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)晶体结构中, Na 原子跟 附近的氧原子形成 5、6 或 7 配位, 而 K 原子位于 7 或 8 个配位环境中, 由于相对较小的阳离子半径, Na 和 K 原子位于 2D [ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sub>∞</sub>层的内部和 边缘(图 5.4)。

#### 表 5.4 含锌的分子式为 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 的无水碱金属硼酸

Formula	Space Group	B-O-Zn Framework	Code No.
Na <sub>3</sub> ZnB <sub>5</sub> O <sub>10</sub>	<i>Pbca</i> (No. 61)	$2D \ [ZnB_5O_{10}]_\infty$	423705
Na <sub>3</sub> ZnB <sub>5</sub> O <sub>10</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No. 14)	$2D \; [ZnB_5O_{10}]_\infty$	417848
$NaK_2(ZnB_5O_{10})$	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (No. 15)	$2D \; [ZnB_5O_{10}]_\infty$	167139
$K_3ZnB_5O_{10}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No. 14)	$2D \; [ZnB_5O_{10}]_\infty$	262977
$Rb_3ZnB_5O_{10}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (No. 14)	$2D \ [ZnB_5O_{10}]_{\infty}$	425890
$Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$	<i>Cc</i> (No. 9)	$3D \ [ZnB_5O_{10}]_\infty$	1838047

Table 5.4 Anhydrous alkali-zinc borates with formula X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>



图 5.4 (a) Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (P2<sub>1</sub>/n)晶体结构, (b) Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (Pbca)晶体结构, (c) NaK<sub>2</sub>(ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>) 晶体结构, (d) K<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 晶体结构

Figure 5.4 (a) Crystal structure of Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (*P*2<sub>1</sub>/*n*), (b) Crystal structure of Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (*Pbca*), (c) Crystal structure of NaK<sub>2</sub>(ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>), (d) Crystal structure of K<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>



图 5.5 (a) Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>中由 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>组形成的伪层,(b) Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 3D 结构,(c) Rb<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>中 2D [ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sub>∞</sub>层,(d) Rb<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 3D 晶体结构

# Figure 5.5 (a) Pseudo layer formed by the $B_5O_{10}$ groups in $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$ , (b) The 3D structure of $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$ , (c) The 2D $[ZnB_5O_{10}]_{\infty}$ layer in $Rb_3ZnB_5O_{10}$ , (d) The 3D structure of $Rb_3ZnB_5O_{10}$

与 Na<sup>+</sup>和 K<sup>+</sup>相比, Rb<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 中较大的 Rb<sup>+</sup>阳离子具有较高的配位数, 并且需要较大的空间,因此 Na 和 K 所处的层内位置不足以容纳 Rb 原子, 而是 Rb 原子保留在[ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sub>∞</sub>层的外边缘以确保结构稳定性(图 5.5d)。 同时,与 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 中的[ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sub>∞</sub>层(X = Na 和 K)相比, Rb<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 中的[ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sub>∞</sub>层明显受到 Rb 原子的挤压(图 5.4 和图 5.5d)。而在 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 中,Cs 原子具有更大的阳离子半径和更多的配位数,这限 制了 2D [ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sub>∞</sub>层的形成,而是构造了一个复杂的带有隧道的 3D Zn-B-O 网络结构,Cs<sup>+</sup>阳离子填满在此隧道中,以维持电荷平衡(图 5.3c)。

#### 5.4 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>光学性质测试

#### 5.4.1 红外光谱测试

Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 红外光谱性能在室温下用 Shimadzu IR Affinity1 光谱仪进行 测试,本次测试范围是 450-4000 cm<sup>-1</sup>。将样品粉末(约 4 mg)与干燥的 KBr (约 400 mg)充分混合,然后压制成圆柱形的薄片。图 5.6 描绘了 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 的 红外光谱,通过参考先前的文献<sup>[158, 161, 162]</sup>,可以将光谱中观察到的吸收峰归因 如下: BO<sub>3</sub>基团的不对称拉伸振动导致的吸收峰对应于 1385、1245 和 1175 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰。1014 cm<sup>-1</sup>处的峰来自于 BO<sub>4</sub>基团的不对称拉伸振动。905 cm<sup>-1</sup>处出 现的峰归因于 BO<sub>3</sub>基团的对称拉伸。在 775 cm<sup>-1</sup>处观察到的峰表征了 BO<sub>4</sub>基团 的对称拉伸振动,在 732 cm<sup>-1</sup>处观察到的峰归因于 BO<sub>3</sub>基团的平面外弯曲振动, 出现在 605 和 501 cm<sup>-1</sup>弱峰分别是 BO<sub>3</sub>和 BO<sub>4</sub>基团的弯曲振动导致的。因此, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 的红外光谱证实了 BO<sub>3</sub>三角形和 BO<sub>4</sub> 四面体的存在,这与从单晶 X 射线结构研究得出的结论一致。



图 5.6 Cs12Zn4(B5O10)4 的红外光谱

Figure 5.6 The IR spectrum of Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>

#### 5.4.2 紫外-可见-近红外漫反射光谱

Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 紫外-可见-近红外(UV-vis-NIR)漫反射光谱(用 Shimadzu SolidSpec-3700DUV 光谱仪)在室温下(25 ℃)在波长范围 180-2600 nm 内进行测试。测量结果表明 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 的光学截止边小于 185 nm (图 5.7 所示),这意味着 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 化合物可能在 UV 区域具有应用价值。



图 5.7 Cs12Zn4(B5O10)4 的紫外-可见-近红外漫反射光谱

Figure 5.7 The UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectrum of Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10)4</sub>

#### 5.5 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 热学性质测试

Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的热学性能性在 40 到 900 ℃ 的温度范围内进行测试。 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的热重 (TG)曲线在图 5.8 中显示。升温曲线 (加热过程)上仅 在 720 ℃ 处存在一个尖锐的吸热峰,这初步表明 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>具有同成分熔 融性质。同时,为了进一步确认 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的热行为,将制备的多晶样品放 入铂坩埚中并加热至 800 ℃,然后缓慢降至室温。凝固物质的粉末 XRD 图谱与 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的理论 XRD 图谱相吻合 (图 5.1)。这进一步证明 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 是同成分熔融的化合物,从而 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的大块单晶可以通过提拉 (Czochralski, CZ) 法生长。



图 5.8 Cs12Zn4(B5O10)4 多晶粉末热学 TG-DSC 曲线

Figure 5.8 The TG-DSC curves of polycrystalline sample of Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>

5.6 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 粉末倍频测试

由于 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 属于非心空间群(NCS),因此测量 SHG 效应是必要的。 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>多晶粉末 SHG 效应是采用 Kurtz-Perry 方法<sup>[109]</sup>进行评估。测试之 前 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>多晶粉末分为几种不同的标准尺寸: 20-38、38-55、55-88、88-105、 105-150 和 150-200 µm。在此测试过程中为便于对比,将同尺寸的 KDP 作为标 准样品。Nd: YAG 激光器产生的脉冲红外光束(波长为 1064 nm)照射多晶样品。 对 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>多晶样品重复进行的 SHG 测量结果表明,Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的 SHG 倍频值约为 0.5×KDP (图 5.9)。根据阴离子基团理论,平面 BO<sub>3</sub> 基团比 BO<sub>4</sub>四面体对 SHG 强度的贡献更大。由于 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>包含的 BO<sub>3</sub>三角形数 量远超于 BO<sub>4</sub>四面体,因此它应具有显着的 SHG 响应。然而,在结构的排列方 式来看,BO<sub>3</sub>基团的整体排列方式在很大程度上是不一致的,这抵消了阴离子基 团对倍频的贡献。



图 5.9 Cs12Zn4(B5O10)4 的粉末 SHG 测量结果



5.7 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 第一性原理计算

通过理论计算进一步解释了 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 的光学性能。进行计算之前为了 确保能量收敛,平面波基矢的截断能为 750 eV,布里渊区里将 Monkhorst-Pack K 点网格设计为 2×2×2。电学性能计算过程中所使用的收敛条件和其它参数与 CASTEP 程序的自动设置替换值保持一致。Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 原胞中高对称区域的 电子能带结构如图 5.10 所示,Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 具有直接带隙,值为 3.91 eV。用 GGA 方法进行计算是由于 DFT 函数中存在交换关联能的不连续(局限)性,理 论带隙经常会被低估<sup>[50]</sup>,并在计算光学性质时使用剪刀值来作修正<sup>[140,141]</sup>。

Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的电子态密度分布(PDOS)的计算结果如图 5.10b 所示。基于 PDOS 结果图,价带顶部(VBM)和导带底部(CBM)相关区域的电子密度可 以分配如下。在 VB -10 – -5 eV 区域,电子密度的贡献源自 Cs-5*p*,O-2*p*,Zn-3*d* 和 B-2*p*轨道。而在 VB -5 – 0 eV 区域,Zn-3*d*和 O-2*p*轨道是主要贡献者。而在 CB 区域,Cs-5*p*和 6*s*、Zn-4*s*和 B-2*p*轨道对该电子密度起主要贡献。总之,Cs-O、



Zn-O和B-O电子轨道之间的相互作用决定了电子结构与光学性质。

图 5.10 (a) Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>理论带隙,(b) 电子态密度

#### Figure 5.10 (a) The band structure, and (b) projected density of state of Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>



图 5.11 (a) Cs12Zn4(B5O10)4 电子占据态及未占据态(b) 电子轨道倍频(SGH) 密度图

# Figure 5.11 (a) SHG density maps of the VE occupied, (b) SHG density maps of the VE unoccupied orbitals of Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>

此外,为了阐明 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 中 SHG 效应的来源,绘制了 SHG 密度图(图 5.11),并可以根据该图做出以下结论。在占据态(图 5.11a)中,O-2*p* 轨道对 SHG 效应起着重要作用,而其它轨道和原子的作用则不明显。在未占据态(图

5.11b)中,倍频效应的主要贡献者是 B 和 O 原子的 2*p* 轨道,并且 Cs 原子也有一定的作用。

借助于 PDOS 和 SHG 图,可以进一步分析 SHG 信号的来源和强度。首先, 上述 BO<sub>3</sub> 基团的不一致排列是整体 SHG 信号较弱的主要原因。其次,尽管 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 含有 d<sup>10</sup> 电子构型的阳离子 Zn<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup>通常被认为会产生扭曲的 阳离子多面体并且有利于产生大的 SHG 信号,但是根据第一性原理计算结果, ZnO<sub>4</sub> 的贡献并不显著。根据 PDOS 图(图 5.10b),导带区 Zn 原子 3d 轨道的贡 献较小,因此 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 具有相对较大的带隙,这进一步支持了从倍频密度 图(图 5.11b)获得的结论,及 Zn 原子对最终 SHG 效应的贡献不明显。 Cs<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>B<sub>9</sub>O<sub>21</sub><sup>[59]</sup>与 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> 明显不同,Cs<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>B<sub>9</sub>O<sub>21</sub> 中 BO<sub>3</sub> 基团和 ZnO<sub>4</sub> 基 团对 SHG 效应具有相似的贡献而且排列方式比较理想,同时确保 Cs<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>B<sub>9</sub>O<sub>21</sub> 具有较大的实验带隙。从这个角度来分析,Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>显示中等的倍频效应 (0.5×KDP)是容易理解的。

#### 5.8 小结

总之,通过高温熔液法在开放环境中合成了一种新的 NCS 化合物, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>。研究了阳离子对晶体结构和性能的影响,X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X = Na, K, Rb)和 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>虽然具有相同的 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>阴离子基团和 ZnO<sub>4</sub>四面体, 但是随着阳离子半径的增大逐步发生结构的演变,由于 Cs<sup>+</sup>大的离子半径, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>出现明显的结构新颖性并结晶于非中心对称空间群。此外 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>具有较低的 DUV 截止边(低于 185 nm),这种低的深紫外截止 边在含锌的化合物中是少见的。此化合物粉末倍频效应为 0.5 ×KDP,并且由于其 有同成分熔融的热学特点,这有利于单晶生长。这些积极的物化特性使 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>在 UV 区域具有潜在的应用前景。与此同时,Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>的 成功合成为其它新型 UV/DUV 硼酸盐晶体的发现提供新的思路和启发。

85

此页留空

# 第六章 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: 一种具有深紫外截止边的硼酸盐非线性光学晶体的研究

#### 6.1 引言

新型非线性光学晶体已成为现代材料物理和化学领域研究的热门主题。过去 近 50 多年內,在阴离子基团理论<sup>[163]</sup>的启发下,大量的研究注意力都集中在性能 优异的硼酸盐、磷酸盐、硝酸盐、碳酸盐等的合成上<sup>[122,164]</sup>。其中,硼酸盐由于 其优异的物理化学特性和优秀的应用前景而成为最受青睐的研究体系<sup>[121]</sup>。从结 构的角度来看,B原子具有两种配位模式,即BO<sub>3</sub>和BO<sub>4</sub>,并且这些三角形(BO<sub>3</sub>) 和四面体(BO<sub>4</sub>)的相互结合(共顶,或共边)会产生许多有趣的基本结构单元 (Fundamental building blocks, FBB)<sup>[146,165]</sup>。通过与金属阳离子连接,进一步产生 无数的新结构。另外,从性能方面来看,由于 B 原子和 O 原子较大的电负性差 异,强的 B-O 共价键能有效地防止 UV 区的光吸收<sup>[126,145,146]</sup>。

DUV 碱金属硼酸盐体系一直都是研究热点,这与没有 *d-d* 或*ff* 电子跃迁的 碱金属-氧键密切相关,这有利于获得宽的带隙<sup>[83, 150]</sup>。在以上设计思想推动下, 一系列深紫外硼酸盐 NLO 晶体被发现,例如 LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub><sup>[9]</sup>,CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub><sup>[53]</sup>和 CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub><sup>[52]</sup>。 相比之下,含铝的硼酸盐尤其是含铝的碱金属硼酸盐化合物没有受到过多关注, 其中一个原因是与其它主族金属元素相比,含铝的初始试剂 (AlF<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub> 等)熔点较高,这会增加合成难度。但是由于强的 Al-O 共价,AlO<sub>4</sub> 利于 UV 或 DUV 区域的光透过。其次,体积小的 AlO<sub>4</sub> 四面体有利于在单位体积内引入更多 的 BO<sub>3</sub> 非线性功能基团,从而实现比较大的倍频效应。另外,Al<sup>3+</sup>阳离子在结构 中取代毒性较强的 Be<sup>2+</sup>,同时保持类似的四面体配位环境,从而保持类 KBBF 的结构亮点和低的紫外截止边<sup>[62, 147, 166]</sup>。在这种设计思路的指导下,近几年发现 了一系列类 KBBF 的深紫外非线性光学晶体材料,比如 Rb<sub>3</sub>Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>20</sub>F<sup>[167]</sup>、 *β*-Rb<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*β*-RABO)<sup>[62]</sup>、K<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>20</sub>F<sup>[67]</sup>、K<sub>3</sub>Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>20</sub>F<sup>[66]</sup>等。本 文我们在碱金属-Al<sup>3+</sup>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>混合体系中探索新颖 DUV 非线性光学晶体。通过一 系列实验我们用高温熔液法成功合成了 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>。

#### 6.2 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>化合物的合成

#### 6.2.1 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 晶体生长

Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 晶体是在开放环境下,通过自发结晶法获得。高纯度(纯度 ≥99.5%)CsF、AlF<sub>3</sub>、PbO和H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>商业级试剂以摩尔比2:1:1:5 进行称料, 将混合物转移到立式(垂直)单晶生长炉中的铂金坩埚,然后在12小时内将炉 加热至820℃,为了确保熔液的均匀性,将炉温度恒温6个小时。随后,以1.5℃ /h 的稳定速率将温度降至480℃,最后,关闭炉子,冷却至室温,取出坩埚。 从坩埚中砸取数十个小晶体,用于确定单晶结构。

6.2.2 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 粉末纯相合成

多晶态的Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>纯相是通过高温固相法合成,将Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 按化学计量比称量并且在研钵中进行均匀混合。然后将其倒入陶瓷酒杯,并分别 在 350 和 550 ℃下预热 12 小时,随后将混合物转移到铂坩埚中,并逐渐加热至 675 ℃,并在此温度下保持 15 天。在样品烧结过程中,对炉子进行几次关闭, 并对样品进行彻底研磨。如图 6.1 所示,获得的Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>粉末样品没有杂质峰。



图 6.1 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 化合物的理论模拟和合成粉末的 PXRD 图

Figure 6.1 Simulated, and powder XRD patterns of Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>

#### 6.3 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 晶体结构描述

Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>结晶在三方晶系极性空间群 *P*3<sub>1</sub>21 (No. 152),在一个原胞中可以 找到一个 Cs,一个 Al,三个 B 和五个 O 晶体学独立的原子 (图 6.2)。Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 的晶体结构模型如图 6.2 所示,环状的[B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]是该结构的基本阴离子构建单元

(BBU),并且孤立的BBU通过AlO<sub>4</sub>多面体连接组成三维(3D)无限的[AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sub>∞</sub> 网状结构(图 6.3a)。Cs 原子位于隧道的外围或内部,以确保电荷平衡(图 6.3b)。 结构中B原子具有两种配位,BO<sub>3</sub>中的B-O键长范围为1.344(11)至1.382(12)Å, 而 BO<sub>4</sub>中的B-O键长范围为1.414(17)至1.498(18)Å。Al 原子与四个O配位, 且 AlO<sub>4</sub>中的Al-O键长在1.718(6)至1.727(7)Å的范围内。Cs 原子是与氧原子形 成9配位,Cs-O键长范围是3.075(6)至3.709(9)Å。

#### 表 6.1 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 晶胞参数和结构精修数据

Empirical formula	Cs <sub>2</sub> AlB <sub>5</sub> O <sub>10</sub>
Formula weight	506.85
Crystal system	Triagonal
Space group, Z	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 21, 3
Unit cell dimensions (Å)	a = 7.051(9)
	c = 21.042(5)
Density (calcu) (g/cm <sup>3</sup> )	2.786
$\theta$ range for data collection (deg.)	2.90-27.35
Limiting indices	$-9 \le h \le 8, -8 \le k \le 9, -17 \le l \le 27$
Reflections collected/unique	5602/1363 [R(int) = 0.0517]
Completeness to $\theta$ (%)	99.4
Goodness of fit on $F^2$	1.064
Final <i>R</i> indices $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]^a$	$R_1 = 0.0493, wR_2 = 0.1261$
R indices (all data) <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0672, wR_2 = 0.1407$
Largest diff. peak and hole	2.048 and -1.163
Absolute structure parameter	0.00(8)

Table 6.1 Crystal data and structure refinements for Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>

 ${}^{[a]}R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| \text{ and } wR^2 = [\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w F_o^4]^{1/2} \text{ for } F_o^2 > 2\sigma (F_o^2).$ 



图 6.2 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>的不对称单元





图 6.3 (a) Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 的基本组成单元(b) Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 3D 晶体结构图

# Figure 6.3 (a) Basic building unites of Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>, (b) bold-and stick representation of 3D crystal structure of Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>

#### 表 6.2 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 结构中最小不对称单元中的原子坐标(×10<sup>4</sup>)、各向同性位移参数(Å<sup>2</sup>×10<sup>3</sup>)、 及键价计算值

Table 6.2 The final Atomic coordinates (×10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\mathring{A}^2 \times 10^3$ ) for Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>, Ueq is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor, and the Bond Valence Sum (BVS) for each atom in asymmetric

Atom	Х	у	Z	U(eq)	BVS
Cs(1)	3264(1)	9396(1)	526(1)	60(1)	0.692
Al(1)	0	3951(5)	1667	29(1)	3.016
B(1)	7522(16)	5038(18)	878(5)	35(2)	3.054
B(2)	3886(15)	4240(16)	1112(5)	30(2)	3.067
B(3)	5380(40)	5380(40)	0	66(4)	3.202
O(3)	9417(10)	5106(12)	1032(3)	50(2)	1.820
O(1)	2279(9)	3687(11)	1545(3)	38(2)	1.877
O(2)	3591(12)	4601(18)	485(3)	73(3)	1.845
O(4)	5850(9)	4486(9)	1291(3)	33(1)	2.148
O(5)	7336(13)	5629(16)	261(3)	75(2)	1.863

• •
unit
um

#### 表 6.3 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>部分键长(Å)和键角(deg)参数表

Cs(1)-O(3)#1	3.075(6)	O(4)#3-Cs(1)-O(3)#2	142.19(14)
Cs(1)-O(5)#2	3.167(7)	O(2)#4-Cs(1)-O(3)#2	57.93(16)
Cs(1)-O(4)#3	3.344(6)	O(4)#5-Cs(1)-O(3)#2	115.02(14)
Cs(1)-O(2)#4	3.369(7)	O(2)#4-Cs(1)-O(2)	134.96(13)
Cs(1)-B(2)#5	3.454(10)	O(4)#5-Cs(1)-O(2)	138.53(15)
Cs(1)-O(4)#5	3.503(6)	O(3)#2-Cs(1)-O(2)	77.22(15)
Cs(1)-O(3)#2	3.518(7)	O(3)#1-Cs(1)-O(2)#5	126.33(17)
Cs(1)-O(2)	3.501(11)	O(5)#2-Cs(1)-O(2)#5	133.1(2)
Cs(1)-O(2)#5	3.563(11)	O(4)#3-Cs(1)-O(2)#5	105.47(15)
Cs(1)-O(5)#1	3.709(9)	O(2)#4-Cs(1)-O(2)#5	40.2(2)
Al(1)-O(3)#1	1.721(6)	O(4)#5-Cs(1)-O(2)#5	39.01(14)
Al(1)-O(3)#3	1.721(6)	O(3)#2-Cs(1)-O(2)#5	98.11(15)
Al(1)-O(1)#6	1.728(7)	O(2)-Cs(1)-O(2)#5	173.1(2)
Al(1)-O(1)	1.728(6)	O(3)#1-Cs(1)-O(5)#1	38.82(16)
B(1)-O(5)	1.382(12)	O(5)#2-Cs(1)-O(5)#1	104.7(2)
B(1)-O(3)	1.344(11)	O(4)#3-Cs(1)-O(5)#1	105.21(14)
B(1)-O(4)	1.368(11)	O(2)#4-Cs(1)-O(5)#1	104.8(2)
B(2)-O(4)	1.368(11)	O(4)#5-Cs(1)-O(5)#1	128.87(16)
B(2)-O(1)	1.346(11)	O(3)#2-Cs(1)-O(5)#1	98.23(15)
B(2)-O(2)	1.375(12)	O(2)-Cs(1)-O(5)#1	84.10(18)
B(3)-O(5)	1.414(17)	O(2)#5-Cs(1)-O(5)#1	101.74(17)
B(3)-O(5)#2	1.414(17)	O(3)#1-Al(1)-O(3)#3	107.4(5)
B(3)-O(2)	1.498(18)	O(3)#1-Al(1)-O(1)#6	106.6(3)
B(3)-O(2)#2	1.498(18)	O(3)#3-Al(1)-O(1)#6	113.0(3)
		O(3)#1-Al(1)-O(1)	113.0(3)
O(3)#1-Cs(1)-O(5)#2	97.8(2)	O(3)#3-Al(1)-O(1)	106.6(3)
O(3)#1-Cs(1)-O(4)#3	69.94(16)	O(1)#6-Al(1)-O(1)	110.3(5)
O(5)#2-Cs(1)-O(4)#3	103.99(15)	O(5)-B(1)-O(3)	117.7(8)
O(3)#1-Cs(1)-O(2)#4	143.4(2)	O(5)-B(1)-O(4)	118.9(8)
O(5)#2-Cs(1)-O(2)#4	95.3(2)	O(3)-B(1)-O(4)	123.4(9)
O(4)#3-Cs(1)-O(2)#4	138.56(18)	O(4)-B(2)-O(1)	119.9(8)
O(3)#1-Cs(1)-O(4)#5	127.01(16)	O(4)-B(2)-O(2)	118.7(8)
O(5)#2-Cs(1)-O(4)#5	125.95(19)	O(1)-B(2)-O(2)	121.4(8)
O(4)#3-Cs(1)-O(4)#5	71.45(9)	O(5)-B(3)-O(5)#2	113(2)
O(2)#4-Cs(1)-O(4)#5	67.53(15)	O(5)-B(3)-O(2)	112.0(4)
O(3)#1-Cs(1)-O(3)#2	117.8(2)	O(5)#2-B(3)-O(2)	106.8(5)
O(5)#2-Cs(1)-O(3)#2	40.42(16)	O(5)-B(3)-O(2)#2	106.8(5)
O(3)#1-Cs(1)-O(2)	60.59(18)	O(5)#2-B(3)-O(2)#2	112.0(4)
O(5)#2-Cs(1)-O(2)	40.67(19)	O(2)-B(3)-O(2)#2	105.8(19)
O(4)#3-Cs(1)-O(2)	76.19(15)		

#### Table 6.3 Selected bond distances (Å) and angles (deg) for $Cs_2AlB_5O_{10}$

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x-1,y,z #2 y,x,-z #3 -x+1,-x+y+1,-z+1/3 #4 y,x+1,-z #5 x,y+1,z #6 -x,-x+y,-z+1/3 #7 x,y-1,z #8 x+1,y,z #9 -x+1,-x+y,-z+1/3 #10 y-1,x,-z

#### 6.4 光谱性质测试及分析

红外光谱分析: Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>在 500-4000 cm<sup>-1</sup>范围的红外光谱图在图 6.4 中显 示,在已报道文献<sup>[161,162,166,168]</sup>的参考下,吸收峰显示如下,出现在 1422 和 1368 cm<sup>-1</sup>吸收峰归因于 BO<sub>3</sub>基团伸缩振动。在 1219、1087、1058 cm<sup>-1</sup>处的峰归因于 BO<sub>4</sub>基团的不对称拉伸振动,观察到 942 和 852 cm<sup>-1</sup>处的峰归属于 BO<sub>3</sub>基团的对 称拉伸振动。最后,729、702、630、605 和 578 cm<sup>-1</sup>处的峰是 BO<sub>3</sub>和 BO<sub>4</sub>基团 的弯曲和向外弯曲振动特征峰。以上红外光谱分析结果进一步验证了所解析结构 的正确性。



图 6.4 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 红外光谱

Figure 6.4 The IR spectrum of Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>

漫反射光谱测量结果: 在图 6.5 中绘制了 180-2500 nm 波段区域的 UV-vis-IR 漫反射率结果。可以发现, Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 的紫外截止边低于 190 nm (有 46 %反射率)。对漫反射数据用 Kubelka-Munk 公式进行转换,得到的带隙为 5.56 eV。


图 6.5 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 的紫外-可见-近红外漫反射光谱

Figure 6.5 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectrum of Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>

#### 6.5 热学性能测试结果

通过 TG-DSC 测试进一步了解 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 的热学性质。如图 6.6a 所示,在 加热曲线上 709 ℃处观察到一个吸热峰,这表明标题化合物可能会同成分熔融, 而在冷却曲线上未检测到放热峰,这可能由于熔体的粘度很高引起。同时,为了 验证该结果,将多晶样品在铂坩埚中熔化并重新自发结晶,对此进行了粉末 XRD 检测。但是,重新自发结晶物质的粉末 XRD 图谱显然与实验和理论图谱显示的 不同(图 6.6b),因此可以判断为 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>是非同成分熔融化合物。



图 6.6 (a) Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 多晶样品的 TG-DSC 曲线, (b)样品理论和熔化之后的粉末 XRD

Figure 6.6 (a) TG-DSC curves of polycrystalline samples of Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>, (b) and theoretical and sample afte the melting poweder XRD patterns

#### 6.6 粉末倍频测试结果

Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>结晶于三方晶系极性空间群 *P*3<sub>1</sub>21 (No. 152),因此该化合物应显示 SHG 效应。我们对 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>多晶粉末样品在 1064 nm 基频光下进行了倍频测试,结果观测到大约 0.8×KDP 的 SHG 效应(粒径 155-200 μm,图 6.7),该效应与明星材料 KBBF 相当。



图 6.7 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>和 KDP 在 1064 nm 的粉末 SHG 测试结果



#### 6.7 结构与性能关系研究

通过 CASTEP 程序对 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>相关光学性质进行了数字计算,从而进一步理解了 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>的结构与性能之间关系。计算之前为了保证了能量收敛, 平面波截断能为 750 eV,并晶胞布里渊区点网格调整为 4×4×4。基于 GGA 方 法的理论电子带隙计算表明, Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>具有 4.75 eV 的直接带隙(图 6.8a)。

基于波函数的 SHG 系数采用长度规公式计算<sup>[169]</sup>, Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 计算的最大 SHG 系数为  $d_{11}$ =  $-d_{12}$  =  $-d_{26}$  = 0.240 pm/V, 约为 0.62 倍 KDP, 这与粉末 SHG 测 量值一致。此外, 在图 6.9 中绘制了 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 计算出的双折射曲线和折射率的 色散曲线,可以发现 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 在 1064 nm 基频率光下的双折射率为 0.035, 最 短的相位匹配波长为 333.5 nm (图 6.9),这些表明 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 在 532 nm 处能产 生 I 类相匹配的 SHG 效应,这进一步支持粉末 SHG 测量结果。

Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>的部分和总的电子态密度(DOS)绘制在图 6.8b 中,其解释如下: (a)价带顶部(VB)电子贡献主要来自于 O 原子非成键 2*p* 轨道(b)价带

(VB)的底部主要由 Cs-5*p*、O-2*p*和 B-2*p*轨道所填充,(c)导带(CB)的底部区域几乎被所有原子的相应轨道所占据。总之,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>的综合光学性质由Cs、Al、B、和O原子各自的轨道共同决定。



图 6.8 (a) Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>理论带隙与(b) 电子态密图 Figure 6.8 (a) Calculated electronic band





图 6.9 计算的双折射曲线和(b) 计算的 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 折射率的色散曲线和预测的最短相位匹 配波长线

Figure 6.9 The calculated birefringence curve, and (b) The caculated dispersion curves of refractive index and predicted shortest phase-matching wavelength for Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>

#### 6.8 本章小结

综上所述,采取高温熔液自发结晶法成功合成了一种新的、结晶于非中心对称空间群的硼酸盐 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>。该结构的基本组成单元是 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>和 AlO<sub>4</sub>,它们

连接形成一个复杂的 3D [Al-B-O]框架。Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>具有适度的 I 型相位匹配 SHG 效应(在 1064 nm 处为 0.8×KDP),并具有 DUV 截止边(在 190 nm 附近)。此外,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>具有非同成分熔融的热学性质,因此,生长大单晶必须加助熔剂。Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>非线性光学晶体具备了比较好的综合性能:实现了倍频效应,双折射率,及紫外截止边三个关键光学性能之间的平衡。

### 第七章 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M=Rb, Cs):具有一维(PO<sub>3</sub>)∞无限链的非中心对 称磷酸盐化合物的合成、结构与光学性质

#### 7.1 引言

由于截止边蓝移、结构丰富性、化学稳定性和无毒性等亮点,磷酸盐是探索 新的 NLO 晶体的热门体系。对于合成大倍频磷酸盐,近期常用的方法是引入具 SOJT 效应的 d<sup>0</sup> 元素, SCALP 阳离子, 或 d<sup>10</sup> 电子构型阳离子<sup>[97, 99, 100]</sup>。以上阳 离子的加入确实有利于增大 NLO 晶体的 SHG 效应,但并不利于得到短的紫外截 止边,从而仅由第一和第二主族金属阳离子组成的磷酸盐化合物也受到了青睐。 通常认为,离子半径大的碱金属阳离子不仅有利于短的紫外截止边,还有助于形 成新颖的结构<sup>[83, 150, 151]</sup>。在上述设计思路的指导下,过去几年中,已经合成了许 多在紫外波段有潜力的磷酸盐 NLO 晶体,比如 LiCs<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>[86]</sup>、RbNaMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>[85]</sup>、  $RbBa_{2}(PO_{3})_{5}^{[83]}$ ,  $Rb_{2}Ba_{3}(P_{2}O_{7})_{2}^{[83]}$ ,  $Ba_{3}P_{3}O_{10}X$  (X = Cl)<sup>[84]</sup>,  $Ba_{5}P_{6}O_{20}^{[82]}$   $\exists rBPO_{5}^{[89]}$ 等。以上化合物的成功合成暗示着深紫外磷酸盐 NLO 材料在激光器上得到实际 应用的可能性。最近,我们课题组发现了一系列性能良好的碱金属磷酸盐晶体, 例如 LiM<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (M=Rb, Cs)<sup>[86, 170]</sup>和 LiM<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Na, K)<sup>[171]</sup>等。在以上发现的启发 下,我们对碱金属磷酸盐体系进行了进一步探索,并成功合成了两例非中心对称 的碱金属磷酸盐化合物(LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)。据我们所知,1986年报道了关 于 LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的热分析测试<sup>[172]</sup>,而 El-Horr 在 1987 年对 LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的晶体结构进 行了描述<sup>[173]</sup>,但他们没有对光学性质进行测试也没有进行理论计算。本文实验 过程中,我们报道了这两个化合物的合成、晶体结构和光学性质。另外,进行了 理论计算深入理解了电子结构和光学性质的关系。

7.2 实验合成

#### 7.2.1 粉末纯相合成

本次实验采用的试剂为 Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、RbF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CsF、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiF 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (试剂信息表 2.1),使用过程中无需进一步纯化。LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Rb, Cs)多晶态 纯相通过传统的高温固相反应下合成。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 以 化学计量比(Li: M: P=1:1:2)称料,将混合物在研钵中研磨,均匀混合,然 后分别在180、210、250和350℃下预热几个小时。然后将粉末混合物在500℃ 下烧结48小时。在这些烧结步骤中,将样品冷却至室温并进行研磨。如图7.1 所示,LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(M = Rb,Cs)多晶粉末X射线衍射图谱与通过晶体学信息文 件(Cif)推导出的理论值没有差异,表明所获得的是纯相。



图 7.1 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Rb, Cs) 化合物理论和实验粉末 XRD 图

Figure 7.1 Calculated and experimental XRD patterns of LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Rb, Cs)

#### 7.2.2 晶体生长

LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Rb, Cs)晶体是通过在开放环境自发结晶法获得。将 LiF、RbF 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 试剂按摩尔比 1: 1: 2 进行称料,并将混合物转移到立式(垂直)单晶生长炉中的铂金坩埚中,然后将炉加热至 620 ℃进行熔融,为了确保熔体的均匀性,将炉温度恒温 12 个小时。随后,以 1 ℃/h 的稳定速率将温度降至 480 ℃,紧接着,以 2 ℃/h 的稳定速率将温度降至 380 ℃;最后以 20 ℃/h 的速度冷却至室温。LiF、CsF 和 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 试剂按 2: 3: 5 摩尔比称料,采取上述相似的实验过程成功地获得了 LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 晶体。

7.3 晶体结构

LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和 LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 是非中心对称的,并且它们都结晶在正交晶系中的 *Fdd2*(No. 43)空间群。由于两个化合物具有相同的结构,以 LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>为例进 行结构描述。LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>结构是由 LiO<sub>4</sub>、RbO<sub>n</sub> (n = 8, 12)和 PO<sub>4</sub>多面体构成的三 维(3D)网状结构(图 7.2a, b)。其结构中一个显著的特征是 PO<sub>4</sub>多面体通过共顶 点连接形成沿 *c* 轴延伸的 1D 无限(PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub>链(图 7.2a),并通过 LiO<sub>4</sub>多面体进一 步连接构成含两种类型的隧道的 3D 框架。部分 Rb1 原子位于大隧道中,而 Rb2 和其它 Rb1 原子位于小隧道的外围(图 7.2d)。LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的不对称单元包含两个 独特的 Li 原子,两个独特的 Rb 原子,四个独特的 P 原子和十二个独特的 O 原 子(表 7.2)。



图 7.2 (a) 一维无限长(PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub>链, (b) 一维无限长(PO<sub>3</sub>)<sub>∞</sub>链的排列方式, (c) LiO<sub>4</sub>多面体的 排列, (d) LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 的三维结构

## Figure 7.2 (a) 1D infinite $(PO_3)_{\infty}$ chain, (b) arrangement of the $(PO_3)_{\infty}$ chains, (c) arrangement of the LiO<sub>4</sub> polyhedra, and (d) the 3D structure of LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

在该结构中,所有Li和P原子均与氧原子四面体配位,P-O键长从1.462(4) 延伸到1.610(5)Å,Li1-O键长从1.863(12)到2.017(13)Å,而Li2-O键长从1.888(13) 到1.969(14)Å,此外,所有LiO4多面体都孤立存在(图7.2c)。Rb原子具有两 种配位模式,其中Rb1与周围的八个氧原子成键,而Rb2与十二个氧原子配位。 两个Rb1O8多面体通过共边连接形成Rb2O14基团,并且该基团在结构中是孤立 存在的(图7.3a)。Rb2O12多面体通过共顶点和共面相互连接以形成3D框架(图 7.3b)。Rb1O8中的Rb-O键值从2.822(4)延伸到3.458(5)Å,而Rb2O12中Rb-O 键长范围是 2.911(5)延伸到 3.554(6) Å。对 Li、Rb、Cs、P 和 O 进行化合价计算, 计算值列表 7.2 中。这些化合价在合理范围内<sup>[111, 174]</sup>。

另外,LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>结构中,阳离子尺寸对晶体结构的影响很小。 从图 7.2 和图 7.3 可以看出,LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>具有相似的无限(PO<sub>3</sub>)。链,这 使得LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>结晶在相同的空间群中。



图 7.3 (a) (Rb1)<sub>2</sub>O<sub>14</sub>基团的排列, (b) Rb1 原子的配位环境, (c) Rb2O<sub>12</sub>基团的排列, (d) Rb2 原子的配位环境

Figure 7.3 (a) the arrangement of  $(Rb1)_2O_{14}$  groups, (b) coordination environment of Rb1 atom, (c) arrangement of  $Rb2O_{12}$  groups, and (d) coordination environment of Rb2 atom



Figure 7.4 (a) the 1D infinite  $(PO_3)_{\infty}$  chain of  $LiRbP_2O_6$ , and (b) 1D infinite  $(PO_3)_{\infty}$  chain of

LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

#### 表 7.1 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M= Rb, Cs)晶胞参数和结构精修数据

Empirical formula	LiRbP <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	LiCsP <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				
Formula weight	250.35	297.79				
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic				
Space group, Z	<i>Fdd</i> 2, 32	Fdd2, 32				
Unit cell dimensions (Å)	a = 18.517(4)	<i>a</i> =19.009(13),				
	b = 19.037(4)	<i>b</i> =19.402(13)				
	c = 13.011(3)	<i>c</i> =13.180(9)				
Volume (Å <sup>3</sup> )	4586.3(18)	4861(6)				
Density (cal.) (g/cm <sup>3</sup> )	2.901	3.255				
$\theta$ range for data collection (deg.)	2.19-27.47	2.15-27.57				
Limiting indices	$-24 \le h \le 19, -24 \le k \le 21,$	$-24 \le h \le 20, -24 \le k \le 25,$				
	-16≤ <i>l</i> ≤13	-17≤ <i>l</i> ≤13				
Reflections collected/unique	6832/2467[ <i>R</i> (int) = 0.0575]	7138/2264[ <i>R</i> (int) = 0.0849]				
Completeness to $\theta$ (%)	100.0	99.9				
Goodness of fit on $F^2$	0.915	1.056				
Final <i>R</i> indices $[F_o^2 > 2\delta(F_o^2)]^a$	$R_1 = 0.0387, wR_2 = 0.0716$	$R_1 = 0.0602, wR_2 = 0.1477$				
R indices (all data) <sup>a</sup>	$R_1 = 0.0555, wR_2 = 0.0791$	$R_1 = 0.0721, wR_2 = 0.1560$				
The largest diff. peak and hole	0.715 and -0.608 e/ $\textrm{\AA}^{\text{-3}}$	2.546 and -2.371 e/ Å $^{\text{-3}}$				
<sup>[a]</sup> $R_1 = \Sigma   F_0  -  F_c   / \Sigma  F_0 $ and w	$^{[a]}R_1 = \Sigma   F_0  -  F_c  /\Sigma  F_0 $ and $wR^2 = [\Sigma w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w F_0^4]^{1/2}$ for $F_0^2 > 2\sigma (F_0^2)$ .					

#### Table 1 Crystal data and structure refinement for LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M= Rb, Cs)

表 7.2 (a) LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>结构中最小不对称单元中的原子坐标(×10<sup>4</sup>)、各向同性位移参数( $Å^2$ ×10<sup>3</sup>)

#### 及键价计算值

Table 7.2 (a) The final Atomic coordinates (× 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\mathring{A}^2 \times 10^3$ ) for LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, U<sub>eq</sub> is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor, and the BVS for each atom in asymmetric unit

Atom	X	у	Z	U(eq)	BVS
Cs(1)	4987(1)	3720(1)	5212(1)	26(1)	1.127
Cs(2)	8744(1)	4832(1)	5392(1)	30(1)	0.881
Li(1)	7286(12)	3460(12)	5530(20)	10(5)	1.146
Li(2)	8519(14)	7354(15)	5750(20)	20(6)	1.165
P(1)	7409(2)	5920(2)	2714(4)	16(1)	5.203
P(2)	7288(2)	6359(2)	4866(4)	17(1)	4.812
P(3)	6697(2)	4972(2)	5256(4)	17(1)	4.870
P(4)	6193(2)	4738(2)	7408(3)	15(1)	5.103
O(1)	7385(7)	6405(7)	1864(12)	35(3)	1.848
O(2)	8194(6)	5695(6)	2999(10)	31(3)	2.015
O(3)	6966(6)	5298(5)	2740(11)	25(2)	1.770

具有 d<sup>0</sup> 或 d<sup>10</sup> 电子构型的非线性光学晶体的探索及性能研究

O(4) 7249(6) 639	92(6) 364	7(9) 22	2(3) 2	.189
O(5) 6649(6) 670	07(5) 526	0(10) 28	8(3) 2	2.001
O(6) 7286(6) 555	50(5) 511	6(10) 27	7(3) 2	
O(7) 7999(6) 661	8(5) 521	4(12) 36	5(3) 1	.744
O(8) 7054(6) 431	6(5) 502	9(10) 30	0(3) 1	.994
O(9) 6034(6) 516	51(5) 470	4(9) 20	0(2) 1	.932
O(10) 6596(6) 505	647	7(9) 23	3(3) 2	.190
O(11) 5633(5) 426	51(6) 710	2(8) 24	4(3) 2	.135
O(12) 6007(6) 531	4(6) 807	0(9) 27	7(3) 1	.858

表 7.2 (b) LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>结构中最小不对称单元中的原子坐标(×10<sup>4</sup>)、各向同性位移参数( $Å^2$ ×10<sup>3</sup>)

#### 及键价计算值

Table 7.2 (b) The final Atomic coordinates (× 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\mathring{A}^2 \times 10^3$ ) for LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, U<sub>eq</sub> is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor, and the BVS for each atom in asymmetric unit

Atom	X	у	Z	U(eq)	BVS
Li(1)	4789(6)	5910(6)	3926(9)	21(3)	1.151
Li(2)	3528(7)	7620(6)	6214(10)	22(3)	1.169
<b>Rb</b> (1)	2525(1)	8785(1)	4181(1)	29(1)	0.932
Rb(2)	1280(1)	9817(1)	1548(1)	35(1)	0.863
P(1)	2375(1)	9053(1)	-716(1)	18(1)	5.158
P(2)	4182(1)	7473(1)	4189(2)	16(1)	5.048
P(3)	2292(1)	8636(1)	7090(1)	18(1)	5.071
P(4)	1196(1)	10271(1)	4535(1)	15(1)	5.018
O(1)	3511(3)	7684(2)	4704(4)	24(1)	1.991
O(2)	2274(3)	8567(3)	144(4)	36(1)	1.952
O(3)	2189(3)	8589(2)	-1696(3)	28(1)	2.261
O(4)	1992(2)	9724(2)	-751(4)	29(1)	2.009
O(5)	1783(2)	10814(2)	4087(4)	27(1)	2.187
O(6)	1086(3)	9711(2)	3763(4)	24(1)	2.036
O(7)	1607(3)	9906(2)	5476(3)	22(1)	2.169
O(8)	578(2)	10688(2)	4890(3)	25(1)	2.011
O(9)	2315(2)	9462(2)	6873(3)	21(1)	2.227
O(10)	1649(3)	8315(2)	6623(4)	39(1)	1.912
O(11)	3021(3)	8377(3)	6828(5)	49(2)	1.815
O(12)	4517(3)	6790(2)	4418(4)	33(1)	1.956

#### 表 7.3 (a) LiCsP2O6 部分键长(Å)和键角(deg)参数表

Cs(1)-O(11)	2.969(11)	Li(1)-O(8)	1.84(3)
Cs(1)-O(9)#1	2.988(11)	Li(1)-O(1)#7	1.88(3)
Cs(1)-O(3)#2	3.108(10)	Li(1)-O(12)#3	1.96(3)
Cs(1)-O(5)#1	3.220(11)	Li(1)-O(11)#8	2.07(3)
Cs(1)-O(10)#3	3.285(12)	Li(2)-O(7)	1.88(3)
Cs(1)-O(8)#2	3.331(13)	Li(2)-O(9)#5	1.91(3)
Cs(1)-O(12)#3	3.393(13)	Li(2)-O(3)#5	1.95(3)
Cs(1)-O(9)	3.496(11)	Li(2)-O(5)#9	1.96(3)
Cs(1)-O(7)#3	3.505(16)	P(1)-O(1)	1.465(14)
Cs(1)-O(6)#3	3.686(13)	P(1)-O(3)	1.471(11)
Cs(1)-O(5)#3	3.746(13)	P(1)-O(4)	1.563(11)
Cs(2)-O(12)#4	3.111(12)	P(1)-O(2)	1.600(12)
Cs(2)-O(6)	3.123(11)	P(2)-O(5)	1.483(12)
Cs(2)-O(4)#5	3.281(11)	P(2)-O(7)	1.513(12)
Cs(2)-O(2)#6	3.355(12)	P(2)-O(6)	1.603(11)
Cs(2)-O(3)#7	3.385(14)	P(2)-O(4)	1.609(12)
Cs(2)-O(8)	3.400(12)	P(3)-O(8)	1.473(12)
Cs(2)-O(1)#6	3.444(16)	P(3)-O(9)	1.500(12)
Cs(2)-O(11)#8	3.462(12)	P(3)-O(6)	1.596(11)
Cs(2)-O(4)#6	3.539(13)	P(3)-O(10)	1.629(13)
Cs(2)-O(1)#5	3.542(13)	P(4)-O(12)	1.461(13)
Cs(2)-O(7)#6	3.654(16)	P(4)-O(11)	1.466(11)
Cs(2)-O(5)#5	3.715(12)	P(4)-O(10)	1.573(12)
O(6)-Cs(2)-O(8)	43.6(3)	P(4)-O(2)#7	1.634(11)
O(4)#5-Cs(2)-O(8)	144.6(3)	O(4)#5-Cs(2)-O(4)#6	80.4(3)
O(2)#6-Cs(2)-O(8)	91.6(3)	O(2)#6-Cs(2)-O(4)#6	40.7(2)
O(3)#7-Cs(2)-O(8)	74.3(3)	O(3)#7-Cs(2)-O(4)#6	91.6(3)
O(12)#4-Cs(2)-O(1)#6	56.6(3)	O(8)-Cs(2)-O(4)#6	130.7(3)
O(6)-Cs(2)-O(1)#6	149.1(3)	O(1)#6-Cs(2)-O(4)#6	39.6(3)
O(4)#5-Cs(2)-O(1)#6	94.2(3)	O(11)#8-Cs(2)-O(4)#6	84.0(2)
O(2)#6-Cs(2)-O(1)#6	44.0(3)	O(12)#4-Cs(2)-O(1)#5	66.0(3)
O(3)#7-Cs(2)-O(1)#6	128.5(3)	O(6)-Cs(2)-O(1)#5	101.0(3)
O(8)-Cs(2)-O(1)#6	120.4(3)	O(4)#5-Cs(2)-O(1)#5	40.3(3)
O(12)#4-Cs(2)-O(11)#8	70.9(3)	O(2)#6-Cs(2)-O(1)#5	118.4(3)
O(6)-Cs(2)-O(11)#8	93.8(3)	O(3)#7-Cs(2)-O(1)#5	130.2(3)
O(4)#5-Cs(2)-O(11)#8	163.7(3)	O(8)-Cs(2)-O(1)#5	136.8(3)
O(2)#6-Cs(2)-O(11)#8	43.4(3)	O(1)#6-Cs(2)-O(1)#5	75.4(4)
O(3)#7-Cs(2)-O(11)#8	94.3(3)	O(11)#8-Cs(2)-O(1)#5	135.0(3)
O(8)-Cs(2)-O(11)#8	51.5(3)	O(11)-Cs(1)-O(9)#1	101.6(3)
O(1)#6-Cs(2)-O(11)#8	70.7(3)	O(11)-Cs(1)-O(3)#2	117.2(3)

#### Table 7.3 (a) Selected bond distances (Å) and angles (deg) for $LiCsP_2O_6$

O(12)#4-Cs(2)-O(4)#6	96.1(3)	O(4)#5-Cs(2)-O(7)#6	78.6(3)
O(6)-Cs(2)-O(4)#6	168.8(3)	O(9)#1-Cs(1)-O(3)#2	119.0(3)
O(11)-Cs(1)-O(8)#2	56.2(3)	O(11)-Cs(1)-O(5)#1	118.3(3)
O(9)#1-Cs(1)-O(8)#2	105.8(3)	O(9)#1-Cs(1)-O(5)#1	64.1(3)
O(3)#2-Cs(1)-O(8)#2	67.3(3)	O(11)#8-Cs(2)-O(7)#6	92.6(2)
O(5)#1-Cs(1)-O(8)#2	70.3(3)	O(6)-Cs(2)-O(7)#6	128.1(3)
O(10)#3-Cs(1)-O(8)#2	111.8(3)	O(4)#5-Cs(2)-O(7)#6	78.6(3)
O(11)-Cs(1)-O(12)#3	73.6(3)	O(2)#6-Cs(2)-O(7)#6	58.7(3)
O(9)#1-Cs(1)-O(12)#3	162.9(3)	O(3)#7-Cs(2)-O(7)#6	50.5(3)
O(3)#2-Cs(1)-O(12)#3	77.0(3)	O(8)-Cs(2)-O(7)#6	112.2(3)
O(5)#1-Cs(1)-O(12)#3	132.8(3)	O(1)#6-Cs(2)-O(7)#6	80.4(3)
O(10)#3-Cs(1)-O(12)#3	42.7(3)	O(4)#6-Cs(2)-O(7)#6	41.4(3)
O(8)#2-Cs(1)-O(12)#3	85.4(3)	O(1)#5-Cs(2)-O(7)#6	110.0(3)
O(11)-Cs(1)-O(9)	69.1(3)	O(12)#4-Cs(2)-O(5)#5	147.2(3)
O(9)#1-Cs(1)-O(9)	75.3(3)	O(6)-Cs(2)-O(5)#5	93.3(3)
O(3)#2-Cs(1)-O(9)	160.3(3)	O(4)#5-Cs(2)-O(5)#5	41.1(3)
O(5)#1-Cs(1)-O(9)	139.5(3)	O(2)#6-Cs(2)-O(5)#5	112.0(3)
O(10)#3-Cs(1)-O(9)	98.8(3)	O(3)#7-Cs(2)-O(5)#5	49.7(3)
O(8)#2-Cs(1)-O(9)	124.5(3)	O(8)-Cs(2)-O(5)#5	117.5(3)
O(12)#3-Cs(1)-O(9)	87.7(3)	O(1)#6-Cs(2)-O(5)#5	115.8(3)
O(11)-Cs(1)-O(7)#3	145.0(3)	O(11)#8-Cs(2)-O(5)#5	140.4(3)
O(9)#1-Cs(1)-O(7)#3	57.2(3)	O(4)#6-Cs(2)-O(5)#5	81.6(2)
O(3)#2-Cs(1)-O(5)#1	56.5(3)	O(1)#5-Cs(2)-O(5)#5	81.2(3)
O(11)-Cs(1)-O(10)#3	116.0(3)	O(7)#6-Cs(2)-O(5)#5	53.5(2)
O(9)#1-Cs(1)-O(10)#3	137.2(3)	O(8)-Li(1)-O(1)#7	106.9(13)
O(3)#2-Cs(1)-O(10)#3	61.5(3)	O(8)-Li(1)-O(12)#3	113.6(12)
O(5)#1-Cs(1)-O(10)#3	110.2(3)	O(1)#7-Li(1)-O(12)#3	108.8(14)
O(4)#6-Cs(2)-O(1)#5	88.2(3)	O(8)-Li(1)-O(11)#8	99.1(13)
O(12)#4-Cs(2)-O(7)#6	136.8(3)	O(1)#7-Li(1)-O(11)#8	108.8(12)
O(6)-Cs(2)-O(7)#6	128.1(3)	O(12)#3-Li(1)-O(11)#8	118.7(13)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#### 表 7.3 (b) LiCsP2O6 部分键长(Å)和键角(deg)参数表

Table 7.3 (b) Selected bond distances (A	Å) a	and angles (	(deg)	for LiRbP <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
--	------	--------------	-------	---------------------------------------

Li(1)-O(12)	1.863(12)	Rb(2)-O(2)#12	3.554(6)
Li(1)-O(2)#1	1.877(13)	Rb(2)-O(11)#11	3.473(6)
Li(1)-O(8)#2	1.971(13)	Rb(2)-O(8)#5	3.497(5)

Li(1)-O(6)#3	2.017(13)	Rb(2)-O(2)	3.521(6)
Li(2)-O(10)#3	1.888(13)	Rb(2)-O(3)#12	3.549(6)
Li(2)-O(11)	1.897(13)	P(1)-O(4)	1.462(4)
Li(2)-O(4)#4	1.938(13)	P(1)-O(2)	1.464(5)
Li(2)-O(1)	1.969(14)	P(1)-O(3)	1.589(5)
Rb(1)-O(8)#5	2.822(4)	P(1)-O(5)#9	1.599(4)
Rb(1)-O(1)	2.861(5)	P(2)-O(1)	1.468(5)
Rb(1)-O(4)#6	2.978(5)	P(2)-O(12)	1.470(5)
Rb(1)-O(10)#7	3.102(5)	P(2)-O(7)#7	1.602(5)
Rb(1)-O(7)	3.208(4)	P(2)-O(9)#7	1.607(5)
Rb(1)-O(12)#8	3.212(5)	P(3)-O(10)	1.471(5)
Rb(1)-O(6)	3.241(5)	P(3)-O(10)	1.471(5)
Rb(1)-O(1)#3	3.458(5)	P(3)-O(10)	1.471(5)
Rb(2)-O(6)	2.911(5)	P(3)-O(11)	1.476(5)
Rb(2)-O(9)#9	2.972(4)	P(3)-O(3)#13	1.594(5)
Rb(2)-O(5)#5	3.046(4)	P(3)-O(9)	1.598(5)
Rb(2)-O(3)#10	3.164(5)	P(4)-O(8)	1.468(5)
Rb(2)-O(4)	3.274(6)	P(4)-O(6)	1.480(5)
Rb(2)-O(12)#8	3.345(6)	P(4)-O(7)	1.599(5)
Rb(2)-O(2)#10	3.391(5)	P(4)-O(5)	1.610(5)
O(12)-Li(1)-O(2)#1	106.2(6)	O(11)#11-Rb(2)-O(2)	61.50(13)
O(12)-Li(1)-O(8)#2	100.0(6)	O(8)#5-Rb(2)-O(2)	52.06(11)
O(2)#1-Li(1)-O(8)#2	106.3(6)	O(6)-Rb(2)-O(3)#12	97.69(12)
O(12)-Li(1)-O(6)#3	110.2(6)	O(9)#9-Rb(2)-O(3)#12	171.94(12)
O(2)#1-Li(1)-O(6)#3	110.2(7)	O(5)#5-Rb(2)-O(3)#12	42.58(11)
O(8)#2-Li(1)-O(6)#3	122.4(6)	O(3)#10-Rb(2)-O(3)#12	79.51(14)
O(10)#3-Li(2)-O(11)	120.8(7)	O(4)-Rb(2)-O(3)#12	93.36(11)
O(10)#3-Li(2)-O(4)#4	101.7(6)	O(12)#8-Rb(2)-O(3)#12	132.56(11)
O(11)-Li(2)-O(4)#4	100.9(6)	O(2)#10-Rb(2)-O(3)#12	88.73(13)
O(10)#3-Li(2)-O(1)	109.7(6)	O(11)#11-Rb(2)-O(3)#12	41.59(12)
O(11)-Li(2)-O(1)	111.4(7)	O(8)#5-Rb(2)-O(3)#12	86.39(11)
O(4)#4-Li(2)-O(1)	111.3(6)	O(2)-Rb(2)-O(3)#12	87.94(12)
O(8)#5-Rb(1)-O(1)	98.86(14)	O(6)-Rb(2)-O(2)#12	58.21(12)
O(8)#5-Rb(1)-O(4)#6	121.79(14)	O(9)#9-Rb(2)-O(2)#12	148.02(12)
O(1)-Rb(1)-O(4)#6	119.97(13)	O(5)#5-Rb(2)-O(2)#12	43.95(12)
O(8)#5-Rb(1)-O(10)#7	117.52(14)	O(3)#10-Rb(2)-O(2)#12	92.32(14)
O(1)-Rb(1)-O(10)#7	64.35(13)	O(4)-Rb(2)-O(2)#12	131.04(12)
O(4)#6-Rb(1)-O(10)#7	58.38(12)	O(12)#8-Rb(2)-O(2)#12	122.67(12)
O(8)#5-Rb(1)-O(7)	134.50(13)	O(2)#10-Rb(2)-O(2)#12	73.27(16)
O(4)#6-Rb(1)-O(7)	60.60(13)	O(11)#11-Rb(2)-O(2)#12	80.56(12)
O(10)#7-Rb(1)-O(7)	111.29(13)	O(8)#5-Rb(2)-O(2)#12	73.83(11)
O(8)#5-Rb(1)-O(12)#8	57.86(13)	O(2)-Rb(2)-O(2)#12	107.35(5)
O(1)-Rb(1)-O(12)#8	105.59(14)	O(3)#12-Rb(2)-O(2)#12	39.49(10)
O(4)#6-Rb(1)-O(12)#8	70.26(13)	O(4)-P(1)-O(2)	121.0(3)

O(10)#7-Rb(1)-O(12)#8	69.41(14)	O(4)-P(1)-O(3)	110.8(3)
O(7)-Rb(1)-O(12)#8	114.97(12)	O(2)-P(1)-O(3)	103.6(3)
O(8)#5-Rb(1)-O(6)	75.82(13)	O(4)-P(1)-O(5)#9	109.2(3)
O(1)-Rb(1)-O(6)	164.33(13)	O(2)-P(1)-O(5)#9	110.2(3)
O(4)#6-Rb(1)-O(6)	74.54(12)	O(3)-P(1)-O(5)#9	99.9(3)
O(10)#7-Rb(1)-O(6)	131.25(11)	O(1)-P(2)-O(12)	120.4(3)
O(7)-Rb(1)-O(6)	44.78(12)	O(1)-P(2)-O(7)#7	109.6(3)
O(12)#8-Rb(1)-O(6)	84.28(13)	O(12)-P(2)-O(7)#7	111.3(3)
O(8)#5-Rb(1)-O(1)#3	67.53(12)	O(1)-P(2)-O(9)#7	111.5(3)
O(1)-Rb(1)-O(1)#3	73.45(15)	O(12)-P(2)-O(9)#7	104.7(3)
O(4)#6-Rb(1)-O(1)#3	158.67(13)	O(7)#7-P(2)-O(9)#7	96.6(2)
O(10)#7-Rb(1)-O(1)#3	137.80(12)	O(10)-P(3)-O(11)	120.5(3)
O(4)-Rb(2)-O(8)#5	95.80(11)	O(10)-P(3)-O(3)#13	106.7(3)
O(12)#8-Rb(2)-O(8)#5	50.81(11)	O(11)-P(3)-O(3)#13	108.6(3)
O(2)#10-Rb(2)-O(8)#5	133.32(12)	O(10)-P(3)-O(9)	110.9(3)
O(11)#11-Rb(2)-O(8)#5	93.48(12)	O(11)-P(3)-O(9)	105.3(3)
O(6)-Rb(2)-O(2)	122.08(13)	O(3)#13-P(3)-O(9)	103.5(3)
O(9)#9-Rb(2)-O(2)	85.85(12)	O(8)-P(4)-O(6)	119.8(3)
O(5)#5-Rb(2)-O(2)	63.43(12)	O(8)-P(4)-O(7)	111.4(3)
O(3)#10-Rb(2)-O(2)	130.90(12)	O(6)-P(4)-O(7)	105.8(3)
O(4)-Rb(2)-O(2)	43.82(11)	O(8)-P(4)-O(5)	107.0(3)
O(12)#8-Rb(2)-O(2)	51.58(12)	O(6)-P(4)-O(5)	108.1(3)
O(2)#10-Rb(2)-O(2)	173.43(15)	O(7)-P(4)-O(5)	103.6(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

(1) -x+3/4,y-1/4,z+1/4 (2) x+1/2,y-1/2,z (3) -x+1/2,-y+3/2,z (4) x+1/4,-y+7/4,z+3/4(5) -x+1/4,y-1/4,z-1/4 (6) -x+1/2,-y+2,z+1/2 (7) x+1/4,-y+7/4,z-1/4 (8) -x+3/4,y+1/4,z-1/4(9) -x+1/2,-y+2,z-1/2 (10) -x+1/4,y+1/4,z+1/4 (11) x-1/4,-y+7/4,z-3/4(12) x-1/4,-y+7/4,z+1/4 (13) x,y,z+1 (14) x-1/2,y+1/2,z (15) x,y,z-1

#### 7.4 光谱性质

#### 7.4.1 红外光谱测试

图 7.5 为 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Cs, Rb)的红外光谱。可以发现,这两种化合物具有 相似的测试结果,出现在 1253 和 1262 cm<sup>-1</sup> 处的峰,对应于 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Cs, Rb) 中的 v<sub>as</sub>(O-P-O)拉伸振动 (stretching vibrations); 1158、1094、1041 cm<sup>-1</sup> 处的吸 收峰归属于 v<sub>s</sub>(O-P-O)的变形振动 (或桥振动),938 和 880 cm<sup>-1</sup> 处的峰起源于 v<sub>as</sub>(P-O-P) 和 v<sub>s</sub>(P-O-P) 的振动。而在 767 和 685 cm<sup>-1</sup> 处的峰与 v<sub>s</sub>(O-P-O)的形变 振动有关,在 574 和 485 cm<sup>-1</sup> 处出现的峰与 δ<sub>as</sub>(O-P-O),和 δ<sub>s</sub>(O-P-O)的基本振动 相关<sup>[170, 171]</sup>。这两个化合物的红外光谱结果与单晶衍射结构分析一致。



图 7.5 LiRbP2O6 和 LiCsP2O6 红外光谱

Figure 7.5 IR spectra of LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

#### 7.4.2 UV-Vis-NIR 漫反射光谱

图 7.6 展示了 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Cs, Rb)在 200-2500 nm 范围内的 UV-Vis-NIR 漫 反射光谱。显然,这两种化合物在 210 nm 处有超过 20%的反射率,因此其截止 边在 210 nm 以下 (对应于 5.9 eV 的实验带隙)。



7.6 LiRbP2O6和 LiCsP2O6 漫反射测试光谱

Figure 7.6 UV–Vis–NIR diffuse-reflectance spectra of LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, and LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

7.4.3 粉末倍频测试

由于 LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和 LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>都是非中心对称的,因此有必要测 SHG 效应。 对 LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和 LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的多晶样品进行的 SHG 测试表明,它们的 SHG 系数约 为 KDP 的 0.2 倍。此外,我们的理论计算结果得出两种化合物的 SHG 效应值均 等于 KDP 的 1/3,与实验结果一致。这两个化合物弱的倍频效应可归结于 PO<sub>4</sub> 基团本身弱的二阶极化率以及 PO<sub>4</sub>在结构中的排列不一致性。

#### 7.5 第一性原理计算及结论

单胞布里渊区电子能带结构如图 7.7 所示。显然,两种化合物具有相似的能带结构。它们都具有直接带隙,LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的带隙值为 5.45 eV,LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>的带隙值为 5.39 eV。这两个值均低于 5.9 eV 的实验带隙值。并且考虑到在理论计算过程中使用的交换关联泛函的不连续性,被低估的理论带隙值是可以理解的<sup>[139-141]</sup>。

LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Rb, Cs)计算的总态密度和部分态密度绘制在图 7.8 中,两种化 合物显示出相似的 DOS 分布,因此仅讨论其中一种。在 LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>中,O-2p 主 要占据价带的顶部,而导带底部则主要归因于 P 原子的 p 轨道。Rb-5s, Rb-4p 和 P-3p 轨道是导带的主要贡献者。因此,氧、磷和铷(铯)之间的相互作用决定 了 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Rb, Cs)光学性质。



图 7.7 布里渊区能带结构, (a) LiRbP2O6, (b) LiCsP2O6





图 7.8 (a) LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和 (b) LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 电子态密度

Figure 7.8 Density of states of (a) LiRbP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, and (b) LiCsP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

7.6 小结

我们在开放环境中通过高温熔液法制备了两个非心磷酸盐晶体 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(M = Rb, Cs),均结晶于 *Fdd2* 空间群(No. 43),并具有 1D (PO<sub>3</sub>)。无限链。漫反射光 谱表明,这两种化合物从 UV 到 IR 波段具有很宽的透光范围,表明这两种晶体 在 UV 区域有一定的应用前景。通过计算,两种化合物的带隙值分别为 5.39 和 5.45 eV,接近实验值。此外,这些新化合物的合成和表征促进了对混合碱金属 磷酸盐结构和性能的理解。

#### 7.7 实验中发现的未进行性能表征的新化合物

在采用高温熔液法探索新的非心化合物过程中还发现了一些磷酸盐和硼酸盐,同时采用水热法获得了一些碘酸盐化合物。由于时间限制,我们无法对这些化合物进行全面的性能研究。这些化合物的部分信息列在下表中:

#### 表 7.4 其它性能未表征的化合物

化合物	空间群						
		<i>a</i> (Å)	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\alpha(\text{deg.})$	$\beta$ (deg.)	γ(deg.)
LiCsMoPO	<i>I</i> 222	6.81	12.62	13.89	90	90	90
LiCsMoPO	Pbca	13.79	13.27	18.80	90	90	90
LiRbMoPO	$P2_{1}/c$	13.50	13.27	18.50	90	92	90
LiCsWPO	<i>I</i> 222	6.79	12.83	14.15	90	90	90
NaCsMoPO	$P6_{2}$	8.37	8.37	10.72	90	90	120
NaRbWPO	<i>P</i> 3 <sub>2</sub>	8.37	8.37	10.75	90	90	120
NaIOH	$P2_{1}/c$	8.67	6.93	10.64	90	105.9	90
KZnIOH	<i>P</i> 1	6.86	6.912	10.59	80.06	84.98	72.3
RbZnIOH	<i>P</i> 1	6.94	6.97	10.65	80.84	84.56	71.82
RbZnIOH	<i>P</i> 1	6.99	7.03	15.22	84.33	86.39	71.74
RbCdIOH	<i>P</i> 1	6.67	7.12	15.34	83.72	85.69	71.07

#### Table 7.4 Other uncharacterized compounds

#### 第八章 全文总结与展望

#### 8.1 全文总结

本论文以合成大倍频非线性光学晶体为目的,在含平面 π-共轭阴离子基团的 硼酸盐体系,和非平面 π-共轭阴离子基团的磷酸盐体系中,通过高温熔液自发结 晶法设计合成了 20 多种新化合物,其中 15 例结晶于非中心对称空间群。本文对 以上非心化合物中的 7 例 (KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>、 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>、及 LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Rb, Cs))进行了性能表征,并通过第一性原理 计算研究了结构与性能之间的关系。本文整体研究内容可以总结如下:

(1) KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: 一种由 d<sup>0</sup> 电子构型诱导产生大倍频的钼磷酸盐非线性光学 晶体的合成与性能研究

在碱金属磷酸盐体系中,引入畸变最大的八面体-MoO<sub>6</sub>基元,采取高温熔液 自发结晶法成功获得了结晶在极性空间群的非心化合物,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。该化合 物在 1064 nm 基频激光下具有巨大的 SHG 效应 (≈27×KDP),此倍频效应明显 大于其它已报道的磷酸盐、钼磷酸盐及钼酸盐化合物。同时,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 具有 短的紫外截止边 (约 260 nm),明显低于其它钼磷酸盐和钼酸盐化合物,实现了 大倍频效应和低紫外截止边之间的平衡。根据理论计算分析,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 前所 未有的 SHG 效应主要来自占据态中的 O-2*p* 轨道规则排列以及未占据态中 Mo-O 原子轨道的强相互作用。具有同成分熔融的热学性质,从而有利于单晶生长。因 此,KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的合成为磷酸盐体系中发现新颖的大倍频效应非线性光学晶体 开辟新的途径,并为进一步理解大倍频非线性光学晶体的结构与性能关系提供新 的思路。

# (2) KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:具有大倍频效应的同质多晶型非线性光学晶体的合成及性能研究

成功合成了两种新的极性多晶型钨磷酸盐 NLO 晶体,即 α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>。 这两个多晶型由相似的结构构筑单元构成,但由于 K 和 Cs 原子的配位数不同, 它们结晶在不同的空间群。α-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(低温相)化合物随着温度升高发生不

111

可逆相变,在 615 ℃转变成 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(高温相)。而 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 是同成分 熔融化合物,本文尝试对其进行单晶生长,并得到了毫米级的单晶。两个化合物 在 1064 nm 基频激光下均显示大的粉末 SHG 效应(7.8×KDP(α相)和 16.8×KDP (β 相))。与已报道的钨磷酸盐化合物相比,β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 具有更短的紫外截止 边(270 nm)。根据第一性原理计算分析,α-和β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 大的倍频效应在微 观上源于非成键的 O-2p 轨道(在 VB 中)以及具有二阶姜-泰勒效应的 WO<sub>6</sub> 八 面体中 W-5d 轨道和 O-2p 轨道强烈的轨道相互杂化(在 CB 中)。β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 化合物紫外截止边低,而倍频效应明显大于已报道过的其它钨磷酸盐和钨酸盐非 线性光学晶体。α-和β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 的合成将为推动类似的大倍频化合物的发现提 供借鉴,并为设计具有大 SHG 效应的 NLO 晶体提供可行的设计思路和启发。

### (3) Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>: 一种具有 d<sup>10</sup> 电子构型非中心对称的硼酸盐非线性光学 晶体的合成及光学性能研究

采用高温熔液法在 Cs<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中获得了截止边达深紫外的硼酸盐 晶体, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>。有趣的是, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>与报道过的 X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(X =碱金属原子) 系列化合物相比,在结构和性能方面存在明显差异,由于 Cs<sup>+</sup>大的离子半径使 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>结晶于非心空间群。此外 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>具 有更短的 DUV 截止边(低于 185 nm),这在含锌的硼酸盐化合物中十分罕见。 同时, Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>具有 0.5×KDP 的粉末倍频效应,并且由于其同成分熔融的 热学特点,易于获得大尺寸单晶。这些优异的物化性能使 Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub>在紫外 波段具有潜在的应用。与此同时,此化合物的顺利合成为其它新型硼酸盐紫外非 线性光学晶体的发现提供启发。

#### (4) Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: 一种具有深紫外截止边的硼酸盐非线性光学晶体的研究

本文通过选择合适的助熔剂(PbO),采用高温熔液法成功合成了结晶在极 性空间群的硼酸盐 NLO 晶体,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>(*P*3<sub>1</sub>,No. 149)。此化合物中 AlO<sub>4</sub>多面 体和 B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>基团连接形成复杂的三维(3D)网状结构。性能方面,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>有比 较好的光学性能:其倍频效应为 0.8 倍 KDP,紫外截止边低于 190 nm。理论计 算表明,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>在 1064 nm 处的双折射率为 0.035,带隙值为 3.45 eV。电子 态密度(DOS)图显示该化合物费米面附近两侧主要的电子贡献来自于 B-O 原

112

子 2*p* 轨道之间的相互作用。因此,Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 实现了倍频效应、双折射率及截止边之间较好的平衡。

#### 8.2 展望

由于时间因素,本论文内容和所进行的试验存在许多未完成和未完善的部分, 接下来在以下几个方面需要继续研究:

(1)考虑到 KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 在 1064 nm 基频激光下呈现的巨大倍频效应 (27×KDP),有必要进一步长大单晶,通过 Maker 条纹法来测试晶体倍频系数, 通过对单晶片进行透过测试获得其更精准的带隙。磷酸盐体系中得到另外两个极 性化合物 (α-和 β-KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>),为了测试它们的倍频系数及透过截止边,也亟需 生长大尺寸单晶。

(2)硼酸盐体系中获得的 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 具有好的紫外截止至边(低于 190 nm) 和 I 类相位匹配的倍频效应(0.8×KDP),这意味着值得探索 Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> 单晶的 生长工艺。另外,通过碱金属阳离子替换,将获得新的化合物。

(3)本论文实验过程中还合成了一系列非心的碘酸盐和磷酸盐化合物,这些化合物的晶体制备和光学性能评估,尤其是倍频性能的表征需要进一步补充和 完善。 此页留空

#### 参考文献

- [1] Callister Jr W D, Rethwisch D G. Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach [M]. John Wiley & Sons, 2012.
- [2] 胡赓祥 蔡, 戎咏华. 材料科学与基础 [M]. 上海交通大学出版社, 2010.
- [3] Meschede D. Optics, light and lasers: the practical approach to modern aspects of photonics and laser physics [M]. John Wiley & Sons, 2017.
- [4] 张克从, 王希敏. 非线性光学晶体材料科学 [M]. 科学出版社, 1996.
- [5] Franken P, Hill A E, Peters C, et al. Generation of optical harmonics [J]. Physical Review Letters, 1961, 7(4): 118-120.
- [6] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby [J]. Nature, 1960, 187:493-494.
- [7] Chen C T, Takatamo Sasaki, Rukang Li, et al. Nonlinear optical borate crystals, principles and applications [M]. John Wiley & Sons, 2012.
- [8] Sennaroglu A. Solid-state lasers and applications [M]. CRC press, 2017.
- [9] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. New nonlinear-optical crystal: LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [J].
   Journal of the Optical Society of America B, 1989, 6(4): 616-621.
- [10] Chen C T, Wu B C, Jiang A, et al. A new type of ultraviolet crystals  $\beta$ -Ba<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> [J]. Scientia Sinica (Series B), 1985, 1(3):235-243.
- [11] Ai D J, Fen C, Qi L, et al. Flux growth of large single crystals of low temperature phase barium metaborate [J]. Journal of Crystal Growth, 1986, 79(1-3): 963-969.
- [12] Ward J, Franken P. Structure of nonlinear optical phenomena in potassium dihydrogen phosphate [J]. Physical Review, 1964, 133(1A): A183.
- [13] Reintjes J, Eckardt R. Efficient harmonic generation from 532 to 266 nm in ADP and KDP [J]. Applied Physics Letters, 1977, 30(2): 91-93.
- [14] Liu Y S, Dentz D, Belt R. High-average-power intracavity second-harmonic generation using KTiOPO<sub>4</sub> in an acousto-optically Q-switched Nd: YAG laser

oscillator at 5 kHz [J]. Optics Letters, 1984, 9(3): 76-78.

- [15] De Z S, Chao E H. A new nonlinear optical crystal KTP [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization, 1985, 11(4): 269-274.
- [16] Tell B, Kasper H M. Optical and electrical properties of AgGaS<sub>2</sub> and AgGaSe<sub>2</sub>[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1971, 4(12): 96-105.
- [17] Catella G C, David B. Crystal growth and optical properties of AgGaS<sub>2</sub> and AgGaSe<sub>2</sub> [J]. Materials Research Bulletin, 1998, 23(7): 28-36.
- [18] Isomura S, Masumoto K. Some optical properties of ZnGeP<sub>2</sub> and CdSiP<sub>2</sub> [J].
   Physica Status Solidi, 1971, 6(2): K139-K141.
- [19] 张克从. 近代晶体学基础(上册) [M]. 科学出版社, 1998.
- [20] 庄欣欣, 苏根博, 贺友平. 双折射晶体—重要的光功能材料 [J]. 结构化学, 2001, 20(4): 291-293.
- [21] Guo Q Z, Jun X, Xing D C, et al. Growth and spectrum of a novel birefringent  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal [J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 191(3): 517-519.
- [22] Kinase W, Tanaka M, Nomura H. Birefringence of CaCO<sub>3</sub> and electronic polarizabilities of the constituent ions [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1979, 47(4): 1375-1376.
- [23] Dodge M J. Refractive properties of magnesium fluoride [J]. Applied Optics, 1984, 23(12): 1980-1985.
- [24] Lawler H, Rehr J, Vila F, et al. Optical to UV spectra and birefringence of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>: first-principles calculations with excitonic effects [J]. Physical Review B, 2008, 78(20): 205108.
- [25] DeShazer L G. Improved midinfrared polarizers using yttrium vanadate; proceedings of the polarization analysis and measurement IV, F, 2002 [C]. International Society for Optics and Photonics.
- [26] Smith D, Riccius H, Edwin R. Refractive indices of lithium niobate [J]. Optics Communications, 1976, 17(3): 332-335.
- [27] Boyd R W. Nonlinear optics [M]. Academic press, 2019.
- [28] Denker B, Shklovsky E. Handbook of solid-state lasers: materials, systems and applications [M]. Elsevier, 2013.

- [29] Pfennig B W. Principles of inorganic chemistry [M]. John Wiley & Sons, 2015.
- [30] Powers P E, Haus J W. Fundamentals of nonlinear optics [M]. CRC press, 2017.
- [31] Sasaki T, Mori Y, Yoshimura M, et al. Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2000, 30(1-2): 1-54.
- [32] Xuan H W, Igarashi H, Ito S J, et al. High-Power, Solid-state, deep ultraviolet laser generation [J]. Applied Sciences-Basel, 2018, 8(2):233.
- [33] 石顺祥, 陈国夫, 赵卫. 非线性光学 [M]. 西安电子科技大学出版社, 2012.
- [34] Konagai M, Sugimoto M, Takahashi K. High efficiency GaAs thin film solar cells by peeled film technology [J]. Journal of Crystal Growth, 1978, 45:277-280.
- [35] Bosio A, Romeo N, Mazzamuto S, et al. Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2006, 52(4): 247-279.
- [36] Townsend R, LaMacchia J. Optically induced refractive index changes in BaTiO<sub>3</sub>[J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41(13): 5188-5192.
- [37] Stepanov S, Kulikov V, Petrov M. "Running" holograms in photorefractive Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> crystals [J]. Optics Communications, 1982, 44(1): 19-23.
- [38] Bennett B R, Soref R A, Del Alamo J A. Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs and InGaAsP [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990, 26(1): 113-122.
- [39] Tao X Y, Wang S P, Wang L. Research in crystal materials: from bulk crystals to micro-nano crystals [J]. Jounal of Synthetic Crystals, 2019, 48(5): 763-786.
- [40] 王继扬, 于浩海, 张怀金. 激光自倍频晶体研究和应用进展 [J]. 物理学进展, 2011, 031(2): 91-110.
- [41] Chen Y, Huang M, Huang Y, et al. Simultaneous green and blue laser radiation based on a nonlinear laser crystal Nd: GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and a nonlinear optical crystal KTP [J]. Optics Communications, 2003, 218(4-6): 379-384.
- [42] Wang P, Dawes J M, Dekker P, et al. Growth and evaluation of ytterbium-doped yttrium aluminum borate as a potential self-doubling laser crystal [J]. Journal of

the Optical Society of America B, 1999, 16(1): 63-69.

- [43] He Q, De Micheli M, Ostrowsky D, et al. Self-frequency-doubled high Δn proton exchange Nd: LiNbO<sub>3</sub> waveguide laser [J]. Optics Communications, 1992, 89(1): 54-58.
- [44] Yu P, Zhou L-J, Chen L. Noncentrosymmetric inorganic open-framework chalcohalides with strong middle IR SHG and Red emission: Ba<sub>3</sub>AGa<sub>5</sub>Se<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub> (A = Cs, Rb, K) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(4): 2227-2235.
- [45] Lin H, Chen L, Zhou L J, et al. Functionalization based on the substitutional flexibility: strong middle IR nonlinear optical selenides AXII<sub>4</sub>XIII<sub>5</sub>Se<sub>12</sub> [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(34): 12914-12921.
- [46] Heilweil E J. Ultrashort-pulse multichannel infrared spectroscopy using broadband frequency conversion in LiIO<sub>3</sub> [J]. Optics Letters, 1989, 14(11): 551-553.
- [47] Nash F, Bergman J, Boyd G, et al. Optical nonlinearities in LiIO<sub>3</sub> [J]. Journal of Applied Physics, 1969, 40(13): 5201-5206.
- [48] 尹鑫, 吕孟凯, 程端平. KIO<sub>3</sub> 晶体的折射率和非线性光学性能 [J]. 物理学 报, 1987, 36(11): 1492-1495.
- [49] Chen C T, Wang G L, Wang X Y, et al. Deep-UV nonlinear optical crystal KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>—discovery, growth, optical properties and applications [J]. Applied Physics B Lasers & Optics, 2009, 97(1): 9-25.
- [50] Chen C T, Lu J H, Togashi T. Second-harmonic generation from a KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> crystal in the deep ultraviolet [J]. Optics Letters, 2002, 27(8): 637-639.
- [51] Dewey Jr C, Cook Jr W, Hodgson R, et al. Frequency doubling in KB<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O to 217.3 nm [J]. Applied Physics Letters, 1975, 26(12): 714-716.
- [52] Sakuma J, Asakawa Y, Obara M. Generation of 5W deep-UV continuous-wave radiation at 266 nm by an external cavity with a CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> crystal [J]. Optics Letters, 2004, 29(1): 92-94.
- [53] Wu Y C, Sasaki T, Nakai S, et al. CsB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>: A new nonlinear optical crystal [J].

Applied Physics Letters, 1993, 62(21): 2614-2615.

- [54] Yang Y, Pan S L, Hou X L, et al. Li<sub>5</sub>Rb<sub>2</sub>B<sub>7</sub>O<sub>14</sub>: A new congruently melting compound with two kinds of B–O one-dimensional chains and short UV absorption edge [J]. CrystEngComm, 2012, 14(20): 6720-6726.
- [55] Yang Y, Pan S L, Han J, et al. A new lithium rubidium borate Li<sub>6</sub>Rb<sub>5</sub>B<sub>11</sub>O<sub>22</sub> with isolated B<sub>11</sub>O<sub>22</sub>building blocks [J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(9): 3912-3916.
- [56] Yang Y, Pan S L, Li H Y, et al. Li<sub>4</sub>Cs<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>14</sub>: Synthesis, crystal structure, and optical properties [J]. Inorganic Chemistry, 2011, 50(6): 2415-2419.
- [57] Li L, Han S J, Lei B H, et al. Two new crystals in  $\text{Li}_{m}\text{Cs}_{n}\text{B}_{m+n}\text{O}_{2(m+n)}$  (m + n = 5, 7; m > n) series: noncentrosymmetric  $\text{Li}_{5}\text{Cs}_{2}\text{B}_{7}\text{O}_{14}$  and centrosymmetric  $\text{Li}_{4}\text{CsB}_{5}\text{O}_{10}$  [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(15): 7381-7387.
- [58] Yang Y, Pan S L, Hou X L, et al. A congruently melting and deep UV nonlinear optical material: Li<sub>3</sub>Cs<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>10</sub> [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(9): 2890-2894.
- [59] Yu H W, Wu H P, Pan S L, et al. Cs<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>B<sub>9</sub>O<sub>21</sub>: A chemically benign member of the KBBF family exhibiting the largest second harmonic generation response [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(4): 1264-1267.
- [60] Zhao S G, Gong P F, Bai L, et al. Beryllium-free Li<sub>4</sub>Sr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> for deep-ultraviolet nonlinear optical applications [J]. Nature Communications, 2014, 5(6183): 4019.
- [61] Ye N, Zeng W R, Jiang J, et al. New nonlinear optical crystal K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [J]. Journal of the Optical Society of America B, 2000, 17(5): 764-768.
- [62] Tran T T, Koocher N Z, Rondinelli J M, et al. Beryllium-free β-Rb<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a possible deep-ultraviolet nonlinear optical material replacement for KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>
  [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(11): 2969-2973.
- [63] Wu H P, Pan S L, Poeppelmeier K R, et al. K<sub>3</sub>B<sub>6</sub>O<sub>10</sub>Cl: A new structure analogous to perovskite with a large second harmonic generation response and deep UV absorption edge [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(20): 7786-7790.
- [64] Hu Z G, Yoshimura M, Muramatsu K, et al. A new nonlinear optical

crystal-BaAlBO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>(BABF) [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2002, 41(10B): 1131-1133.

- [65] Wu H P, Yu H W, Zhang W G, et al. Top-seeded solution crystal growth and linear and nonlinear optical properties of Ba<sub>4</sub>B<sub>11</sub>O<sub>20</sub>F [J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(3): 1404-1410.
- [66] Zhao B, Bai L, Li B, et al. Crystal growth and optical properties of beryllium-free nonlinear optical crystal K<sub>3</sub>Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>20</sub>F [J]. Crystal Growth & Design, 2017, 18(2): 1168-1172.
- [67] Wu H P, Yu H W, Pan S L, et al. Deep-Ultraviolet nonlinear-optical material K<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>20</sub>F: Addressing the structural instability problem in KBe<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F<sub>2</sub>
  [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(15): 8755-8758.
- [68] Zhao W W, Pan S L, Han J, et al. Synthesis, crystal structure and optical properties of the new lead fluoride borate—Pb<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>F [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(11): 2849-2853.
- [69] Zou G H, Lin C S, Jo H, et al. Pb<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl: A tailor made polar lead borate chloride with very strong second harmonic generation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(39): 12078-12082.
- [70] Luo M, Song Y X, Liang F, et al. Pb<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Br: A novel nonlinear optical lead borate bromine with a KBBF-type structure exhibiting strong nonlinear optical response [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(4): 916-921.
- [71] Cakmak G, Nuss J, Jansen M. LiB<sub>6</sub>O<sub>9</sub>F, the first lithium fluorooxoborate crystal structure and ionic conductivity [J]. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 2009, 635(4-5): 631-636.
- [72] Pilz T, Jansen M. Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>9</sub>F<sub>2</sub>, a new acentric fluorooxoborate [J]. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie, 2011, 637(14-15): 2148-2152.
- [73] Pilz T, Nuss H, Jansen M. Li<sub>2</sub>B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, a new lithium-rich fluorooxoborate [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 186:104-108.
- [74] Zhang Z Z, Wang Y, Zhang B B, et al. Polar fluorooxoborate, NaB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F: A promising material for ionic conduction and nonlinear optics [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(22): 6577-6581.

- [75] Wang Y, Zhang B, Yang Z, et al. Cation-tuned synthesis of fluorooxoborates: towards optimal deep-ultraviolet nonlinear optical materials [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(8): 2150-2154.
- [76] Wang X F, Wang Y, Zhang B B, et al. CsB<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F: A congruent-melting deep-ultraviolet nonlinear optical material by combining superior functional units [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(45): 14119-14123.
- [77] Zhang Z Z, Wang Y, Zhang B B, et al. CaB<sub>5</sub>O<sub>7</sub>F<sub>3</sub>: A beryllium-free alkaline-earth fluorooxoborate exhibiting excellent nonlinear optical performances [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(9): 4820-4823.
- [78] Mutailipu M, Zhang M, Zhang B B, et al. SrB<sub>5</sub>O<sub>7</sub>F<sub>3</sub>: The first asymmetric alkaline-earth fluorooxoborate with unprecedented [B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>F<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> functionalized chromophore [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(21): 6095-6099.
- [79] Shi G Q, Wang Y, Zhang F F, et al. Finding the next deep-ultraviolet nonlinear optical material: NH<sub>4</sub>B<sub>4</sub>O<sub>6</sub>F [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(31): 10645-10648.
- [80] Luo M, Liang F, Song Y X, et al. Rational design of the first lead/tin fluorooxoborates  $MB_2O_3F_2$  (M = Pb, Sn), containing flexible two-dimensional  $[B_6O_{12}F_6]_{\infty}$  single layers with widely divergent second harmonic generation effects [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(22): 6814-6817.
- [81] Cong R H, Wang Y, Kang L, et al. An outstanding second-harmonic generation material BiB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F: exploiting the electron-withdrawing ability of fluorine [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2015, 2(2): 170-176.
- [82] Zhao S G, Gong P F, Luo S y, et al. Tailored synthesis of a nonlinear optical phosphate with a short absorption edge [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(14): 4217-4221.
- [83] Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, et al. Deep-ultraviolet transparent phosphates  $RbBa_2(PO_3)_5$  and  $Rb_2Ba_3(P_2O_7)_2$  show nonlinear optical activity from condensation of  $[PO_4]^{3-}$  units [J]. Journal of the American Chemical Society,

2014, 136(24): 8560-8563.

- [84] Yu P, Wu L M, Zhou L J, et al. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals:  $Ba_3P_3O_{10}X$  (X = Cl, Br) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(1): 480-487.
- [85] Zhao S G, Yang X Y, Yang Y, et al. Non-centrosymmetric RbNaMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with unprecedented thermo-induced enhancement of second harmonic generation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(5): 1592-1595.
- [86] Li L, Wang Y, Lei B H, et al. A new deep-ultraviolet transparent orthophosphate LiCs<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> with large second harmonic generation response [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(29): 9101-9104.
- [87] Shen Y G, Yang Y, Zhao S G, et al. Deep-ultraviolet transparent Cs<sub>2</sub>LiPO<sub>4</sub> exhibits an unprecedented second harmonic generation [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(19): 7110-7116.
- [88] Li Z, Liu Q, Han S, et al. Nonlinear electronic polarization and optical response in borophosphate BPO<sub>4</sub> [J]. Physical Review B, 2016, 93(24): 245125.
- [89] Pan S L, Wu Y C, Fu P Z, et al. Growth, structure, and properties of single crystals of SrBPO<sub>5</sub> [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(11): 2218-2221.
- [90] Yu H W, Zhang W G, Young J, et al. Design and synthesis of the beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material Ba<sub>3</sub>(ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)PO<sub>4</sub> [J]. Advanced Materials, 2015, 27(45): 7380-7385.
- [91] Ding Q, Liu X, Zhao S, et al. Designing a deep-UV nonlinear optical fluorooxosilicophosphate [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(14): 6472-6476.
- [92] Xiong L, Chen J, Lu J, et al. Monofluorophosphates: a new source of deep-ultraviolent nonlinear optical materials [J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(21): 7823-7830.
- [93] Pan C Y, Yang X R, Xiong L, et al. Solid-state nonlinear optical switch with the widest switching temperature range owing to tts continuously tunable Tc [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(13): 6423-6431.
- [94] Durand J, Cot L, Galign éJ. Etudes structurales de compos és oxyfluores du PV. II.

Structure cristalline de  $\beta$ -Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F [J]. Acta Crystallographica Section B, 1974, 30(6): 1565-1569.

- [95] Kunz M, Brown I D. Out-of-center distortions around octahedrally coordinated d<sup>0</sup> transition metals [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1995, 115(2): 395-406.
- [96] Zhang J J, Zhang Z H, Tao X T. Research advances of novel nonlinear optical crystals based on second-order Jahn-Teller effects (SOJT) [J]. Journal of Shandong University (Natural Science), 2011, 46(10): 99-120.
- [97] Halasyamani P S. Asymmetric cation coordination in oxide materials: influence of lone-pair cations on the intra-octahedral distortion in d<sup>0</sup> transition metals [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(19): 3586-3592.
- [98] Welk M E, Norquist A J, Arnold F P, et al. Out-of-center distortions in d<sup>0</sup> transition metal oxide fluoride anions [J]. Inorganic Chemistry, 2002, 41(20): 5119-5125.
- [99] Ok K M, Halasyamani P S, Casanova D, et al. Distortions in octahedrally coordinated d<sup>0</sup> transition metal oxides: a continuous symmetry measures approach [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(14): 3176-3183.
- [100] Inaguma Y, Yoshida M, Katsumata T. A polar oxide ZnSnO<sub>3</sub> with a LiNbO<sub>3</sub>-type structure [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(21): 6704-6705.
- [101] Yu H W, Zhang W G, Young J, et al. Bidenticity-enhanced second harmonic generation from Pb chelation in Pb<sub>3</sub>Mg<sub>3</sub>TeP<sub>2</sub>O<sub>14</sub> [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(1): 88-91.
- [102] Halasyamani P S, Poeppelmeier K R. Noncentrosymmetric oxides [J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(10): 2753-2769.
- [103] SAINT V. Bruker Analytical X-ray Instruments [J]. Inc, Madison, WI, 2008,
- [104] Sheldrick G M. Crystal structure refinement with SHELXL [J]. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 2015, 71(1): 3-8.
- [105] Spek A L J. Single-crystal structure validation with the program PLATON [J]. Journal of Applied Crystallography, 2003, 36(1): 7-13.
- [106] Kubelka P. New contributions to the optics of intensely light-scattering

materials. Part I [J]. Journal of the Optical Society of America, 1948, 38(5): 448-457.

- [107] Jerphagnon J, Kurtz S. Maker fringes: a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals [J]. Journal of Applied Physics, 1970, 41(4): 1667-1681.
- [108] Herman W N, Hayden L M. Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials [J]. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1995, 12(3): 416-427.
- [109] Kurtz S K, Perry T T. A Powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials [J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(8): 3798-3813.
- [110] Brown I D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model [J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6858-6919.
- [111] Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1985, 41(4): 244-247.
- [112] Debye P J W. Polar molecules [M]. Chemical catalog company, incorporated, 1929.
- [113] Ok K M, Chi E O, Halasyamani P S. Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity [J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(8): 710-717.
- [114] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(5/6): 567-570.
- [115] Segall M, Lindan P J, Probert M a, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717.
- [116] Lin Z S, Jiang X X, Kang L, et al. First-principles materials applications and design of nonlinear optical crystals [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47(25): 253001.

- [117] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential [J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 118(18): 8207-8215.
- [118] Godby R, Sham L. Exchange-correlation potentials at semiconductor interfaces [J]. Physical Review B, 1994, 49(3): 1849.
- [119] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation Made Simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [120] Mutailipu M, Zhang M, Yang Z H, et al. Targeting the next generation of deep-ultraviolet nonlinear optical materials: expanding from borates to borate fluorides to fluorooxoborates [J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(3): 791-801.
- [121] Becker P. Borate materials in nonlinear optics [J]. Advanced Materials, 1998, 10(13): 979-992.
- [122] Tran T T, Yu H, Rondinelli J M, et al. Deep ultraviolet nonlinear optical materials [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(15): 5238-5258.
- [123] Chen C T, Bai L, Wang Z Z, et al. Development of new NLO crystals for UV and IR applications [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 292(2): 169-178.
- [124] Ok K M. Toward the rational design of novel noncentrosymmetric materials:
   Factors influencing the framework structures [J]. Accounts of Chemical Research, 2016, 49(12): 2774-2785.
- [125] Keszler D A. Borates for optical frequency conversion [J]. Optical and Magnetic Materials, 1996, 1(2): 204-211.
- [126] Yao W, He R, Wang X, et al. Analysis of deep-UV nonlinear optical borates: approaching the end [J]. Advanced Optical Materials, 2014, 2(5): 411-417.
- [127] Chen C T, Liu G Z. Recent advances in nonlinear optical and electro-optical materials [J]. Annual Review of Materials Science, 1986, 16(1): 203-243.
- [128] Zhang B B, Shi G Q, Yang Z H, et al. Fluorooxoborates: Beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical materials without layered growth [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(14): 3916-3919.
- [129] Zhang B B, Tikhonov E, Xie C, et al. Prediction of fluorooxoborates with

colossal second harmonic generation (SHG) coefficients and extremely wide band gaps: towards modulating properties by tuning the BO<sub>3</sub>/BO<sub>3</sub>F ratio in layers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(34): 11726-11730.

- [130] Han G P, Wang Y, Zhang B B, et al. Fluorooxoborates: ushering in a new era of deep ultraviolet nonlinear optical materials [J]. Chemistry - A European Journal, 2018, 24(67): 17638-17650.
- [131] Zhang W G, Yu H W, Cantwell J, et al. LiNa<sub>5</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>30</sub>: Crystal growth, linear, and nonlinear optical properties [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(12): 4483-4491.
- [132] Ra H-S, OK K M, Halasyamani P S. Combining Second-Order Jahn–Teller Distorted Cations to Create Highly Efficient SHG Materials: Synthesis, characterization, and NLO properties of  $BaTeM_2O_9$  (M = Mo<sup>6+</sup> or W<sup>6+</sup>) [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(26): 7764-7765.
- [133] Wang Y, Pan S L, Yu H W, et al. Cs<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub>: A first Strandberg-type POM with 1D straight chains of polymerized [Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>23</sub>]<sup>6-</sup> units and moderate second harmonic generation response [J]. Chemcial Comunication, 2013, 49(3): 306-308.
- [134] Strandberg R. The molecular and crystal structure of Na<sub>6</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>23</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>, a compound containing sodium-coordinated pentamolybdodiphosphate anions [J]. Acta Chem Scand, 1973, 27:1004-1018.
- [135] Yu H W, Young J, Wu H P, et al. Electronic, crystal chemistry, and nonlinear optical property relationships in the dugganite A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>O<sub>14</sub> family [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(14): 4984-4989.
- [136] Yu H W, Young J, Wu H P, et al.  $M_4Mg_4(P_2O_7)_3$  (M = K, Rb): Structural engineering of pyrophosphates for nonlinear optical applications [J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(4): 1845-1855.
- [137] Wang Y, Pan S L, Su X, et al. New molybdenum(VI) phosphates: synthesis, characterization, and calculations of centrosymmetric RbMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and noncentrosymmetric Rb<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>22</sub> [J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(3): 1488-1495.

- [138] Li C G, Tian X X, Gao Z L, et al. Controlled growth of layered acentric CdTeMoO<sub>6</sub> single crystals with linear and nonlinear optical properties [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(6): 3376-3384.
- [139] Sham L J, Schlüter M. Density-functional theory of the energy gap [J].Physical Review Letters, 1983, 51(20): 1888-1891.
- [140] Godby R, Schlüter M, Sham L. Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors [J]. Physical Review B, 1988, 37(17): 10159-10175.
- [141] Hybertsen M S, Louie S G. First-principles theory of quasiparticles: calculation of band gaps in semiconductors and insulators [J]. Physical Review Letters, 1985, 55(13): 1418-1421.
- [142] Mao F-F, Hu C-L, Xu X, et al. Bi(IO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>: The first metal iodate fluoride with a very strong second harmonic generation effect [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(8): 2151-2155.
- [143] Nguyen S D, Yeon J, Kim S H, et al. BiO(IO<sub>3</sub>): A new polar iodate that exhibits an aurivillius-type  $(Bi_2O_2)^{2+}$  layer and a large SHG response [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(32): 12422-12425.
- [144] Sivakumar T, Chang H Y, Baek J, et al. Two new noncentrosymmetric polar oxides: synthesis, characterization, second-harmonic generating, and pyroelectric measurements on TISeVO<sub>5</sub> and TITeVO<sub>5</sub> [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(19): 4710-4715.
- [145] Chen C T, Lin Z S, Wang Z. The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals [J]. Applied Physics B, 2005, 80(1): 1-25.
- [146] Chen C T, Wu Y C, Li R K. The development of new NLO crystals in the borate series [J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 99(1-4): 790-798.
- [147] Fang Z, Yang B-P, Hu C-L, et al. Hybridization-activated new deep ultraviolet transparent nonlinear optical material Ba<sub>11</sub>[Al(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>](P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with balanced overall performance and parsimony-forbidden structure [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(48): 15162-15165.
- [148] Bhim A, Zhang W, Halasyamani P S, et al. New members of SHG active

dugganite family,  $A_3BC_3D_2O_{14}$  (A = Ba, Pb; B = Te, Sb; C = Al, Ga, Fe, Zn; D = Si, Ge, P, V): synthesis, structure, and materials properties [J]. Inorganic Chemistry, 2019, 58(13): 8560-8569.

- [149] Wu B L, Hu C L, Mao F F, et al. Highly polarizable Hg<sup>2+</sup> Induced a strong second harmonic generation signal and large birefringence in LiHgPO<sub>4</sub> [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(26): 10188-10192.
- [150] Sykora R E, Ok K M, Halasyamani P S, et al. Structural modulation of molybdenyl iodate architectures by alkali metal cations in AMoO<sub>3</sub>(IO<sub>3</sub>) (A = K, Rb, Cs): A facile route to new polar materials with large SHG responses [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(9): 1951-1957.
- [151] Xing Guo Chen H M L, Qi Wu, Xing Xing Jiang, Xiang Gao Meng, Zhe Shuai Lin, and Jin Gui Qin. ABi<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (A=K, Rb, and Cs): A combination of halide and oxide anionic units to create a large second-harmonic generation response with a wide bandgap [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(32): 9492-9496.
- [152] Baiheti T, Han S J, Tudi A, et al. Alignment of polar moieties leading to strong second harmonic response in KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub> [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(7): 3297-3303.
- [153] Blatov V. Nanocluster analysis of intermetallic structures with the program package TOPOS [J]. Structural Chemistry, 2012, 23(4): 955-963.
- [154] Yu H W, Zhang W G, Halasyamani P S. Large birefringent materials, Na<sub>6</sub>Te<sub>4</sub>W<sub>6</sub>O<sub>29</sub> and Na<sub>2</sub>TeW<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: Synthesis, structure, crystal growth, and characterization [J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16(2): 1081-1087.
- [155] Shao M C, Liang F, Yu H H, et al. Pushing periodic-disorder-induced phase matching into the deep-ultraviolet spectral region: theory and demonstration [J]. Light-Science & Applications, 2020, 9(1): 1-8.
- [156] Hu X P, Zhang Y, Zhu S N. Nonlinear beam shaping in domain engineered ferroelectric crystals [J]. Advanced Materials, 2019, e1903775.
- [157] Mutailipu M, Pan S. Emergent deep-ultraviolet nonlinear optical candidates[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019; 10.1002/anie.201913974.
- [158] Chen S J, Pan S L, Wu H P, et al. Synthesis, crystal structure and optical properties of a new orthorhombic phase, Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> [J]. Journal of Molecular Structure, 2012, 1021:118-122.
- [159] Chen X A, Li M, Chang X A, et al. Synthesis and crystal structure of a novel pentaborate, Na<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(5): 1658-1663.
- [160] Wu H P, Pan S L, Yu H W, et al. Synthesis, crystal structure and properties of a new congruently melting compound, K<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> [J]. Solid State Sciences, 2012, 14(7): 936-940.
- [161] Yu H W, Wu H P, Pan S L, et al. Syntheses, structures, and characterization of two new rubidium cadmium (II)/zinc (II) borates: Rb<sub>3</sub>MB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (M= Cd, Zn) [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2013, 228(9): 444-448.
- [162] Chen X A, Yang C, Chang X, et al. Syntheses and characterization of two alkali-metal zinc borates, α-LiZnBO<sub>3</sub> and Li<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>ZnBO<sub>3</sub> [J]. Solid State Sciences, 2009, 11(12): 2086-2092.
- [163] Chen C T, Wu Y C, Li R K. The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series [J]. International Reviews in Physical Chemistry, 2008, 8(1): 65-91.
- [164] Liu X, Gong P, Yang Y, et al. Nitrate nonlinear optical crystals: A survey on structure-performance relationships [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 400: 213045-213059.
- [165] Becker P. A contribution to borate crystal chemistry:rules for the occurrence of polyborate anion types [J]. Zeitschrift Fur Kristallographie, 2001, 216: 523-533.
- [166] Liu H, Wang Y, Zhang B, et al. CsAlB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>F: A beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material with enhanced thermal stability [J]. Chemical Science, 2019, 11(3): 694-698.
- [167] Yu H W, Young J, Wu H P, et al. The next-generation of nonlinear optical materials: Rb<sub>3</sub>Ba<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>B<sub>6</sub>O<sub>20</sub>F—synthesis, characterization, and crystal growth

[J]. Advanced Optical Materials, 2017, 5(23): 1700840.

- [168] Baiheti T, Han S J, Tudi A, et al. From centrosymmetric to noncentrosymmetric: cation-directed structural evolution in X<sub>3</sub>ZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> (X=Na, K, Rb) and Cs<sub>12</sub>Zn<sub>4</sub>(B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)<sub>4</sub> Crystals [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6:1461-1467.
- [169] Aversa C, Sipe J. Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: Results with a length-gauge analysis [J]. Physical Review B, 1995, 52(20): 14636-14665.
- [170] Li L, Wang Y, Lei B-H, et al. LiRb<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: A new deep-ultraviolet nonlinear optical phosphate with a large SHG response [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(2): 269-274.
- [171] Shi Y, Wang Y, Pan S, et al. Synthesis, crystal structures and optical properties of two congruent-melting isotypic diphosphates: LiM<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M=Na, K)
  [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, 197: 128-133.
- [172] Elmokhtar O, Rzaigui M. Etude des equilibres solide-liquide du systeme pseudo-binaire LiPO<sub>3</sub>-RbPO<sub>3</sub> [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1996, 46(1): 205-210.
- [173] El-Horr N, & Bagieu, M. Structure dun polyphosphate mixte de lithium et de c ésium: LiCs(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [J]. Acta Crystallographica Section C, 1987, 43(4): 603-605.
- [174] Brown I D. Bond valences-a simple structural model for inorganic chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 1978, 7(3): 359-376.

## 致 谢

博士毕业论文倾注了我三年的青春和科研心血,攻读博士学位是我目前为止 所做过的最专注的一件事情,而毕业论文是我写过的篇幅最长的论文。毕业论文 成稿的那一刻,我回忆起入学的时候,彼时对于非线性光学晶体这一领域几乎一 无所知,经过三年不懈奋斗的科研生活,达到融会贯通的程度。"滴水之恩,当 涌泉相报",在我博士生涯中,是同学、师兄师姐以及老师们的陪伴、鼓励和指 导使我渡过一个又一个难关,克服学习生涯中的重重困难,我对他们的感激之情 无法言说。

首先,感谢我最尊敬的潘世烈研究员,感谢他过去三年的悉心指导。潘老师 专业学识深广,在学术上精益求精、学术态度严谨踏实;生活中师德高尚,对于 学生的科研以严格的标准要求;老师的治学严谨、待人和蔼宽容,这些优良品格 深深影响了我,并且为我面对今后学术生涯的态度提供了标杆。

另外,感谢我的科研指导老师韩树娟师姐,在学术上严格要求,耐心指导, 热心帮助和支持。感谢杨志华老师对我博士期间工作的大力支持;感谢于浩海老 师对我博士期间晶体制备方面的大力帮助;感谢张方方、史宏声、韩健、杨云、 张敏、米日丁、王颖、吴红萍、李俊杰、俞洪伟等老师们在学习及生活上所给予 的帮助和关怀。

感谢光电功能材料课题组同一级的张志忠、盖敏强、陈艳娜、胡聪等同学; 感谢阿布都卡地、孙君、黄君本、艾力江、苗朝虹、黄述朝、木克热木、张文耀、 黄春梅、郭靖宇、胡帅帅、柴坤、陈镇、张文彬、马琴、陈自龙、闵精梅、李昊、 靳文琪、张琦琦等师弟师妹及其他未提名字的所有师弟师妹们在博士期间生活和 工作方面的支持与关怀;我博士期间丰富、快乐、顺利的学习和生活离不开你们 的帮助。

感谢新疆理化所研究生部门的雍文新主任、吴雨婷、林健博、张彦湖等老师 在学习和生活方面提供的热心帮助和指导。感谢所里相关领导和老师所提供的科 研平台。

感谢国家自然科学基金、国家重点研发计划项目、中国科学院百人计划学者

131

项目、中国科学院西部之光项目、新疆维吾尔自治区自治区科技人才培养项目、新疆天山青年计划、天山创新团队计划等为本工作顺利完成所提供的经济支持。

最终,感谢我的母亲和其他所有家庭成员在我学习生涯过程中对我不断的支 持和关怀。

托合提江 · 拜合提

Tohtiaji.Bahti

2020年7月

于乌鲁木齐市

# 作者简历及攻读学位期间的学术论文

### 基本信息

姓	名:	托合提江 • 拜合提	民	族:	维吾尔族
性	别 <b>:</b>	男	出生年	三月 <b>:</b>	1987.10.17
政治面	ī貌:	共青团员	宙区	箱:	Tohtiaji.Bahti@ms.xjb.ac.cn

#### 教育背景

2007.9 - 2008.6	新疆大学	语言学院		预科
2008.9 - 2012.6	新疆大学	物理科学与技术学	院 材料物理	学士
2012.9 - 2014.6	新疆大学	物理科学与技术学	院 材料工程	硕士
2017.9 - 2020.8	中国科学院新	疆理化技术研究所	材料物理与化学	工学博士

### 博士期间发表的文章

1. **Tuohetijiang Baiheti**, Shujuan Han, Abudukadi Tudi, Zhihua Yang, Shilie Pan, "Alignment of Polar Moieties Leading to Strong Second Harmonic Response in KCsMoP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>", *Chemistry of Materials*, 2020, 32(7), 3297-3303. **IF=10.16** 

2. Tuohetijiang Baiheti, Shujuan Han, Abudukadi Tudi, Zhihua Yang, Shilie Pan, "Polar Polymorphism:  $\alpha$ , and  $\beta$ -KCsWP<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Phase Changeable Polar Nonlinear Optical Materials with Strong Second Harmonic Generation Response", *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8, 1441-11448. (Hot Paper) IF=7.05

3. **Tuohetijiang Baiheti**, Shujuan Han, Abudukadi Tudi, Zhihua Yang, Haohai Yu, Shilie Pan, "From Centrosymmetric to Noncentrosymmetric: Cation-Directed Structural Evolution in  $X_3ZnB_5O_{10}$  (X=Na, K, Rb) and  $Cs_{12}Zn_4(B_5O_{10})_4$  Crystals", *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6, 1461-1467. **IF=5.95** 

4. **Tuohetijiang Baiheti**, Shujuan Han, Bashir Beenish, Zhihua Yang, Ying Wang, Haohai Yu, Shilie Pan, "Four New Deep Ultraviolet Borates with Isolated B<sub>12</sub>O<sub>24</sub> groups: Synthesis, Structure, and Optical properties", *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 273, 112-116. **IF=2.7**  5. **Tuohetijiang Baiheti**, Hao Li, Zhihua Yang, Shujuan Han, Ying Wang, Shilie Pan, "Two Noncentrosymmetric Polyphosphates Featuring Infinite One-dimensional  $(PO_3)_{\infty}$  Chain, LiMP<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M = Rb, Cs): Synthesis, Structure and Optical Properties", *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 266, 150-154. **IF=2.7** 

6. Tuohetijiang Baiheti, Shujuan Han, Wenqi Jing, Zhihua Yang, Shilie Pan,
"Cs<sub>2</sub>AlB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>: A DUV Nonlinear Optical Crystal, Synthesis and Characterizations", *Journal of Alloys and Compounds*, 2020. (准备投) IF=4.6

此页留空