



Y3784936

密级:



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

新型无机硼酸盐及其同类物的合成与倍频性能研究

作者姓名: 唐如玲

指导教师: 毛江高研究员, 博士生导师

中国科学院福建物质结构研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 物理化学

研究所: 中国科学院上海高等研究院

2020 年 6 月



Y3784936

Exploration of New Inorganic Borates and Borate Analogues

with SHG Effects

A dissertation submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in Physical Chemistry

By

Tang Ruling

Supervisor: Professor Mao Jianggao

Shanghai Advanced Research Institute,

Chinese Academy of Sciences

June, 2020

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：唐如玲
日期：2020.6.10

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

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：唐如玲
日期：2020.6.10

导师签名：李强
日期：2020.6.10

摘 要

非中心对称结构的固体材料可能产生倍频、铁电、压电等独特的物理性能，因此一直是研究的焦点。无机硼酸盐结构形式多变、化学和物理稳定性高、透过窗口宽和非心化合物多，在无机固体材料领域有着重要的地位。大量具有优异性能的无机硼酸盐被报道，它们在非线性、催化、双折射、铁电、压电、磁性、发光领域有着非常大的应用前景。因此，本论文主要是围绕新型无机硼酸盐晶体进行的工作。具体研究路线如下：为了丰富硼酸盐的化学结构，我们将后主族元素形成的多面体单元(SiO_4 , GeO_4 , SeO_3 , TeO_6 等)引入到硼酸盐中，进而产生具有新颖结构的硼酸盐衍生物，继而研究它们的物理性能；同时，为了提高获得非心化合物的几率、增强化合物的 SHG 效应和增大双折射率，我们将含有孤对电子的金属阳离子引入到这些体系中；另外，我们也将 NO_3^- , F^- , Cl^- 等阴离子引入到硼酸盐体系中，期望得到倍频系数高和带隙大的混合阴离子硼酸盐晶体。最后，我们以 SiO_4 和 GeO_4 四面体作为单独的基本构筑单元设计合成具有非心结构的硅、锗酸盐，希望获得有良好 SHG 效应的晶体。

基于以上思路，我们通过高温固相和水热合成的方法得到了一些新型金属无机硼酸盐及同类物，利用 X-射线单晶衍射方法测定了它们的结构，并结合一系列表征方法进一步确定这些化合物的组成和结构，同时对部分非结构心晶体的倍频效应进行了研究，此外还运用 CASTEP 程序对所有晶体的微观结构和光学性能进行了计算和探究。这些研究结果不仅丰富了硼酸盐及其衍生物的化学结构，而且得到的一些性能优良的二阶非线性光学晶体材料，为拓宽该研究体系奠定了良好的基础，对合成新型无机硼酸盐材料具有一定的指导意义。本论文中具体的研究结果如下：

我们首次将含有孤对电子的 Bi^{3+} 引入到硼硅酸盐体系中得到了一例结构新颖的化合物 $\text{Ba}_4\text{Bi}_2(\text{Si}_{8-x}\text{B}_{4+x}\text{O}_{29})$ ($x=0.09$) (BBSBO) (1)。BBSBO 结晶于非中心对称空间群 $I-42m$ ，其结构中存在两种不同的 B 和 Si 原子共占的位置。BBSBO 是由两种不同的 B/ SiO_4 四面体形成的 M_4O_{12} 单元通过共顶点互连接形成三维阴离子骨架， Ba^{2+} 和 Bi^{3+} 填充在这些阴离子骨架的八元环孔道中。BBSBO 结构中

的 Bi^{3+} 离子与五个氧原子形成高度畸变 BiO_5 多面体。BBSBO 的倍频系数是 $\text{KDP}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ 的 5.1 倍, 这是目前硼硅酸盐体系中最大的。通过高温固相法合成了一例四元硼硅酸盐 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (2), 该晶体结晶于中心空间群 $P2_1/c$, 是由 BO_3^{3-} 和 SiO_4^{4-} 阴离子单元通过连接 Sr-O 骨架和钠氧多面体形成三维结构的化合物。该化合物具有高的热稳定性, 其双折射率为 0.029。在硼锆酸盐体系中, 我们首先探索了碱土金属的硼锆酸盐, 期望获得具有宽透过窗口且稳定性高的硼锆酸盐。通过高温固相的方法合成了一例具有非心结构的硼锆酸钙 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (3)。 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 结晶于非心空间群 $P-42_1m$, 在其晶体结构中, GeO_4 四面体与 B_2O_7 单元共顶点相连构成二维的 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]^{4+}$ 构型, 层间通过抗衡阳离子 Ca^{2+} 相连。其倍频系数为 KDP 的 0.4 倍, $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的紫外吸收截止边为 194 nm, 另外此化合物为一致熔融合合物。我们用 Cd^{2+} 替代部分 Ca^{2+} 得到了一例同构化合物 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (4), 该晶体是首例混碱土过渡金属硼锆酸盐, 其倍频系数为 KDP 的 0.6 倍。我们得到了一例含 Bi^{3+} 的硼亚硒酸盐 BiSe_3BO_9 (5), 该化合物结晶于中心空间群 $P2_1/n$, BO_4 与 SeO_3 单元共顶点连接形成零维的 $[\text{B}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$ 阴离子单元, 理论计算表明该晶体的双折射率为 0.09。通过高温固相的方法我们合成了首例锶硼碲酸盐 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (6), 其结晶于四方空间群 $P4/mnc$, 一个 TeO_6 与四个 BO_3 单元共顶点连接而成 $\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4^{10-}$ 零维阴离子骨架, 理论计算表明该化合物的双折射率为 0.048。

通过引入 NO_3^- , F^- , Cl^- 等阴离子, 我们合成了两例含 NO_3^- 的硼酸盐 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (7) 和 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (8), 这两例晶体分别结晶于中心空间群 $P2_1/c$ 和 $Pnma$; 它们的三维阴离子骨架都是由 NO_3^- 和 B_6O_{10} 单元构成, 然而我们还没获得这两个化合物足够多的晶体, 因此没有进一步表征。另外, 我们通过水热合成得到了两例含卤素的硼酸盐 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ (9) 和 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10)。 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 结晶于中心空间群 $Pbam$, 它是由 B_2O_5 单元连接 ScO_4F_2 和 ScO_5F_2 多面体形成的链继而构成的二维层状结构, 该化合物的紫外截止边在 200 nm 以下, 能够实现深紫外透过; 理论计算表明该化合物具有很大的双折射率(0.188)。 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结晶于极性空间群 $Pca2_1$, $\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3^{3-}$ 单元通过氢键连接构成其三维阴离子骨架, 由于没有收集足够的晶体, 所以没有进一步地表征。

在硅、锆酸盐体系中，我们得到了一例含 Bi^{3+} 的锆酸盐晶体 $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ (CBGO) (12)。CBGO 结晶于非中心空间群 $Pca2_1$ ， Bi^{3+} 与氧原子配位构成了 Bi_2O_8 二聚体，紧接着与 Ge_2O_7 构成七元环构型。BCBGO 的 SHG 效应约为 KDP 的 13.7 倍且为一致熔融化合物。理论计算表明 CBGO 在 1064 nm 下的双折射为 0.073，能够充分满足相位匹配条件。我们还得到了一例极性的硅酸盐 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ (11)，该晶体结晶于极性空间群 $Pna2_1$ ，在其结构中，七个 SiO_4 单元共顶点相连构成一维 Si-O 链， ScO_6 单元共面相连构成 Sc_2O_9 二聚体，一维 Si-O 链与 Sc_2O_9 二聚体、 ScO_5 三角双锥通过共顶点相互连接形成三维框架结构， K^+ 则作为抗衡阳离子填充在空穴中。其晶体在 1064 nm 的激光下该晶体有明显绿光，说明是有非线性效应的。

关键词：硼酸盐，结构，倍频效应，双折射率

Abstract

Solid materials with non-centrosymmetric structures have long been the focus of research for their unique physical properties in second-order nonlinear effects, ferroelectricity, and piezoelectricity. Inorganic borate materials own rich structures, good chemical and physical stability, wide ultraviolet transmission window and the high possibility for acentric structures, which render them very important in the field of inorganic solid materials. It has been noted that a large number of inorganic metal borates with excellent physical properties have been reported. They are promising candidates in the fields of nonlinearity, catalysis, birefringence, ferroelectricity, piezoelectricity, magnetism, and luminescence *etc.* Therefore, this dissertation is mostly concentrated on the work of new inorganic borate materials. Specific research thoughts are as follows: In order to enrich the structures of the borates, we have introduced the polyhedron units (SiO_4 , GeO_4 , SeO_3 , TeO_6 , etc.) formed by the main group elements into the borates, which produced novel borates, and then studied their physical properties; at the same time, in order to improve the probability of obtaining acentric compounds, enhance the SHG effect and increase the birefringence of compounds, we introduced metal cations containing lone pairs of electrons into borate system. In addition, to obtain borates with a large band gap and SHG signal, we introduced halogen (NO_3^- , F^- , Cl^-) into borate system. Finally, SiO_4 and GeO_4 tetrahedrons were taken as basic building blocks to design and synthesize silicons and germanates with acentric structures, hoping to obtain crystals with good SHG effect.

Based on the above ideas, we obtained some new inorganic borates and their derivatives by high-temperature solid phase and hydrothermal synthesis methods and combined with series of measurements to further determine the composition and structures of these compounds. SHG effects of some compounds have been studied. In addition, the CASTEP program was served to calculate and analyze the micro structure and optical performance of these crystals. These research results not only

enriched the chemical structures of borates and its derivatives, but also obtained some crystals with excellent NLO properties, which laid a sound foundation for broadening the research system and were helpful for the synthesis of new inorganic borates. The specific study findings in this paper are as follows:

We introduced Bi^{3+} which contains a lone pair of electrons into the borosilicate system firstly, obtaining an example of a novel compound $\text{Ba}_4\text{Bi}_2(\text{Si}_{8-x}\text{B}_{4+x}\text{O}_{29})$ ($x = 0.09$) (BBSBO) (1). BBSBO crystallizes in the acentric space group $I-42m$ and contains two $\text{B}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ mixed sites. M_4O_{12} units formed by two different B/SiO_4 tetrahedrons connect to each other through corner-sharing forming a 3D anion framework. Ba^{2+} and Bi^{3+} are stuffed in the anion frameworks with eight-membered ring channels. The Bi^{3+} in the structure form highly distorted BiO_5 polyhedrons. The SHG coefficient of BBSBO is 5.1 times that of KDP (KH_2PO_4), which is the largest in borosilicate system. An example of mixed alkali metal alkaline earth metal borosilicate $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (2) was synthesized. This crystal crystallizes in the centric space group of $P2_1/c$. It possesses a three-dimensional structure compound formed by BO_3^{3-} and SiO_4^{4-} anion units connect to Sr-O polyhedrons and sodium-oxygen polyhedrons. This compound has high thermal stability and a birefringence of 0.029. An example of calcium borogermanate $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (3) with acentric structure was synthesized. $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ crystallizes in the space group $P-42_1m$, the GeO_4 tetrahedrons are connected with B_2O_7 unit through corner-sharing to form a two-dimensional $[\text{GeB}_2\text{O}_7]$ anion layer and Ca^{2+} cations are filled between layers. SHG intensity of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ is 0.4 times than that of KDP. The UV absorption cut-off edge of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ is 194 nm, which exhibits a very short UV absorption cut-off edge in borogermanates. In addition, $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ melts congruently at high temperature. Furthermore, replacing a part of Ca^{2+} with Cd^{2+} obtains an example of the isotropic crystal $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (4). The SHG effect of $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ is 0.6 times than that of KDP. This is the first case of mixed alkaline earth transition metal borogermanate. We obtained a case of boron selenite BiSe_3BO_9 (5) which crystallizes in space group $P2_1/c$. BO_4 and SeO_3 units are corner-sharing connected to form a zero-dimensional $[\text{B}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$ anion group. Theoretical calculations show that

this compound has a large birefringence of 0.09. We also synthesized the first case of strontium tellurium borate $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (6) which crystallizes in space group $P4/mnc$. One TeO_6 and four BO_3 units were connected together to form $\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4^{10-}$ zero-dimensional anion group, this compound has a birefringence of 0.048.

By introducing NO_3^- , F⁻, Cl⁻ anion units, we synthesized two cases of borates containing NO_3^- , namely $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (7) and $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (8), which crystallize in space group $P2_1/c$ and $Pnma$. The three-dimensional anion framework of these two compounds are composed of NO_3^- and B_6O_{10} units. We also obtained two cases of halogen-containing borates $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ (9) and $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10) through hydrothermal synthesis. $\text{Sc}_2\text{F}(\text{B}_2\text{O}_5)$ crystallizes in the space group of $Pbam$. It features a two-dimensional layered structure composed of B_2O_5 units and chains formed by ScO_4F_2 and ScO_5F_2 polyhedrons. The UV cut-off edge of the compound is below 200nm. Theoretical calculations suggest that this compound has a large birefringence (0.188). $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the acentric space group $Pca2_1$, the $\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3^{3-}$ unit connected by hydrogen bonding constitutes its three-dimensional anion framework. Since not enough crystals have been collected, it had not been further characterized.

We obtained a case of germanate $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)(\text{CBGO})$ (11) which crystallizes in the polar space group $Pca2_1$. Its features a 3D network composed of a 1D chains consisted of Bi_2O_8 dimers that are further linked by Ge_2O_7 dimers, forming tunnels of seven-MRs that are filled by Cs^+ cations. CBGO has larger frequency-doubling effect of about 13.7 times that of KDP and melts congruently. The birefringence of CBGO at 1064 nm is 0.073, which makes CBGO phase matching. We also synthesized a case of acentric silicate $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ (12) which crystallizes in polar space group of $Pna2_1$. In the structure of this crystal, seven SiO_4 tetrahedrons are linked through corner-sharing to form one-dimensional Si-O chain, and ScO_6 octahedrons form Sc_2O_9 dimers through coplanar connection. One-dimensional Si-O chains, Sc_2O_9 dimers, and ScO_5 distorted trigonal bipyramids are interconnected through corn-sharing to constitute a three-dimensional frame structure with K^+ filling

in the cavity as counter cations. $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ crystals exhibit obvious green light under the laser of 1064 nm, indicating that it possesses NLO effect.

Key words: Borates, Structure, SHG effect, Birefringence

目录

摘 要.....	I
Abstract.....	IV
第 1 章 引言.....	1
1.1 非线性光学和非线性光学晶体材料概要.....	1
1.1.1 非线性光学.....	1
1.1.2 非线性光学晶体材料.....	1
1.2 无机硼酸盐倍频晶体材料的研究进展.....	3
1.2.1 简单无机硼酸盐倍频晶体材料的研究现状.....	3
1.2.2 无机硼硅、硼锆酸盐倍频晶体材料的研究现状.....	13
1.2.3 无机硼(亚)硒、硼碲酸盐倍频晶体材料的研究现状.....	24
1.2.3 无机硼酸硝酸盐倍频晶体材料的研究现状.....	27
1.3 无机硅酸盐、锆酸盐倍频晶体材料的研究现状.....	28
1.4 本论文的研究思路和研究进展.....	35
第 2 章 材料与方法.....	38
2.1 试剂和仪器.....	38
2.2 合成方法.....	38
2.3 晶体结构测定.....	39
2.4 倍频效应测试.....	39
2.5 理论计算方法.....	39
第 3 章 复合无机硼酸盐的合成、结构与性能.....	42
3.1 引言.....	42
3.2 硼硅、硼锆酸盐体系.....	44
3.2.1 化合物的制备.....	44
3.2.2 化合物的结构分析.....	48
3.2.3 化合物的 X-射线粉末衍射.....	56
3.2.4 化合物的 TGA 和 DSC 分析.....	57
3.2.5 化合物的红外 (IR)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis-NIR)研究.....	59
3.2.6 化合物的二阶非线性光学效应研究.....	61
3.2.7 化合物的电子结构计算和光学性质的理论研究.....	62
3.3 硼亚硒酸盐、硼碲酸盐体系.....	69
3.3.1 化合物的制备.....	69
3.3.2 化合物的结构分析.....	71
3.3.3 化合物的 X-射线粉末衍射测试.....	75
3.3.4 化合物的 TGA 和 DSC 分析.....	75
3.3.5 化合物的红外 (IR)、紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis-NIR) 研究.....	76
3.3.6 化合物的电子结构计算和光学性质的理论研究.....	77
3.5 本章小结.....	78

第 4 章	混合阴离子硼酸盐的合成、结构与性能.....	80
4.1	引言.....	80
4.2	硼酸硝酸盐体系.....	81
4.2.1	化合物的制备.....	81
4.2.2	化合物的结构分析.....	83
4.3	含卤素无机硼酸盐体系.....	86
4.3.1	化合物的制备.....	86
4.3.2	化合物的结构分析.....	88
4.3.3	化合物的 X-射线粉末衍射测试.....	91
4.3.4	化合物的 TGA 和 DSC 分析.....	91
4.3.5	化合物的红外 (IR)、紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis-NIR) 研究.....	92
4.3.6	化合物的电子结构计算和光学性质的理论研究.....	92
4.4	本章小结.....	94
第 5 章	无机硅、锆酸盐的合成、结构与性能.....	95
5.1	引言.....	95
5.2	化合物的制备.....	95
5.3	化合物的结构分析.....	98
5.4	化合物的 X-射线粉末衍射测试.....	103
5.5	化合物的 TGA 和 DSC 分析.....	103
5.6	化合物的红外 (IR)、紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis-NIR) 研究.....	104
5.7	化合物的二阶非线性光学效应研究.....	104
5.8	化合物的电子结构计算和光学性质的理论研究.....	105
第 6 章	总结与展望.....	108
6.1	结论.....	108
6.2	目前存在的问题和对未来工作的展望.....	109
	参考文献.....	110
	附录 I 化合物的原子坐标、各向同性温度因子以及键角表.....	124
	附录 II 作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果.....	136
	致 谢.....	138

图表目录

图 1.1 激光通过非心晶体所产生倍频效应示意图 ^[1]	1
图 1.2 BO_3 平面三角形和 BO_4 四面体.....	3
图 1.3 KB_5 晶体结构中的 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 基团 ^[30,31]	3
图 1.4 沿 c 轴方向排列的 BBO 结构图 ^[20,21]	4
图 1.5 沿 c 轴方向排列的 LBO 结构图 ^[22]	4
图 1.6 KBBF 沿 b 轴方向的晶体结构图(a)和 BO_3 片层(b) ^[25,26]	5
图 1.7 SBBO 的晶体结构图 ^[27]	5
图 1.8 $\text{Ba}_4\text{B}_{11}\text{O}_{20}\text{F}$ 的三维结构图(a); $\text{B}_{11}\text{O}_{24}$ 簇(b)和 Ba1-F1-Ba2 链(c) ^[42]	6
图 1.9 $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$ 的三维结构和 B_6O_{14} 簇 ^[44, 45]	7
图 1.10 $\text{AB}_4\text{O}_6\text{F}$ ($\text{A}=\text{NH}_4, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$)的 $\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ 单元(a); $(\text{B}_4\text{O}_6\text{F})_\infty$ 层(b); 整体结构(c) ^[46-49]	7
图 1.11 $\text{Pb}_6\text{B}_{11}\text{O}_{18}(\text{OH})_9$ 的链状结构图 ^[58]	8
图 1.12 $\text{Pb}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ 的晶体结构 ^[59]	9
图 1.13 $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$ 的晶体结构图 ^[60]	9
图 1.14 $\text{MB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}$)的晶体结构 ^[61]	10
图 1.15 SbB_3O_6 的晶体结构 ^[62]	10
图 1.16 $\text{Bi}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{OH}$ 的晶体结构 ^[63]	10
图 1.17 $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}$ 的晶体结构 ^[63]	11
图 1.18 $\text{Bi}_3[\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})]$ 的晶体结构 ^[63]	11
图 1.19 BiB_3O_6 的晶体结构图 ^[64]	12
图 1.20 $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ 的晶体结构 ^[65]	12
图 1.21 $\text{LnB}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$)的晶体结构 ^[67]	13
图 1.22 $\text{La}_3\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})$ 的晶体结构 ^[68]	13
图 1.23 LiBSiO_4 的晶体结构图 ^[70]	14
图 1.24 $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ 的整体结构(a); B_4O_{10} 阴离子基团(b); Cs^+ 的配位环境(c) ^[71]	15
图 1.25 $\text{Ba}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4) \cdot \text{Ba}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)的晶体结构图 ^[73]	15
图 1.26 CsSiB_3O_7 的晶体结构图 ^[74]	16
图 1.27 RbBSi_2O_6 的晶体结构图 ^[76]	17
图 1.28 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$ 的 B-O-Si 三维阴离子骨架结构 ^[77]	17
图 1.29 LiGeBO_4 的晶体结构 ^[88]	18
图 1.30 KGe_2BO_6 的三维晶体结构 ^[91]	19
图 1.31 $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{B}_4\text{O}_9)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的整体晶体结构图(a)和 B_4O_9 簇(b) ^[92]	20
图 1.32 CsGeB_3O_7 的晶体结构图 ^[93]	20
图 1.33 化合物 $\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ 的晶体结构图(a); $\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ 簇(b) ^[93]	21
图 1.34 化合物 $\text{Rb}_2\text{GeB}_4\text{O}_9$ 的晶体结构图(a); B_4O_9 阴离子单元(b) ^[94]	21
图 1.35 化合物 $\text{Rb}_4\text{Ge}_3\text{B}_6\text{O}_{17}$ 的晶体结构图(a); B_3O_8 阴离子单元(b) ^[94]	21
图 1.36 $\text{Ca}_{10}\text{Ge}_{16}\text{B}_6\text{O}_{51}$ 的晶体结构图(a)和 Ge_4O_{12} 单元(b) ^[96]	22
图 1.37 $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ 的晶体结构图(a); Ge-O 骨架(b); $\text{Ge}(\text{B}_2\text{O}_7)_4$ 阴离子簇(c) ^[96]	23
图 1.38 $\text{Ba}_3[\text{Ge}_2\text{B}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_2](\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ 的晶体结构图 ^[97]	23
图 1.39 $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ 结构中 BO_3 和 GeO_4 单元在 c 轴方向的分布 ^[99-105]	24

图 1.40 含一维链的 $\text{LnGeBO}_5(P31)$ 阴离子构型(a); $\text{LnGeBO}_5(P2_1/c)$ 阴离子构型(b) ^[106-109]	24
图 1.41 $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$ 沿 b 轴方向的晶体结构(a); 沿 c 轴方向的晶体结构(b) ^[110]	25
图 1.42 $\text{Na}_6[\text{B}(\text{SeO}_4)_4](\text{SeO}_4)$ 的 $[\text{B}(\text{SeO}_4)_4]^{5-}$ 单元(a)和三维结构图(b) ^[112]	25
图 1.43 Bi_3TeBO_5 中的 BiO_6 和 TeO_6 八面体(a, b); BO_3 单元(c); Bi_6O_{18} 单元(d); 整体的三维骨架结构(e) ^[117]	26
图 1.44 $\text{Ba}_4\text{B}_8\text{TeO}_{19}$ 中的两种不同的 B_4O_{11} 单元(a); 两种不同的 $[\text{B}_4\text{O}_9]_{\infty}$ 层(b); $[\text{B}_8\text{O}_{17}]_{\infty}$ 双层与 TeO_6 八面体连接形成的 $[\text{B}_8\text{TeO}_{19}]_{\infty}$ 框架结构(c); Ba 和 Te 原子的配位环境(d) ^[118]	27
图 1.25 $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{BO}_3)$ 的整体结构(a); $\text{Pb}_2(\text{BO}_3)$ 层(b) ^[127]	27
图 1.46 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 中的 TiO_5 多面体的排列(a); $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 的晶体结构(b) ^[129]	28
图 1.47 $\text{Li}_2\text{K}_4[(\text{TiO})\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 中 Si_4O_{12} 和 Ti-O 链的连接 ^[130]	29
图 1.48 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 中的孤立的 SiO_4 四面体排列方式(a); $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ 阴离子骨架(b) ^[131]	29
图 1.49 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 的晶体结构图 ^[131]	30
图 1.50 SiO_4 四面体的旋转无序(a); $\text{ZnSi}_5\text{O}_{18}$ 六元环(b); $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ 沿 c 轴方向的晶体结构 ^[132]	30
图 1.51 $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 沿 c 轴方向的晶体结构 ^[133]	31
图 1.52 共边连接的 $\text{Si}(1)\text{O}_4$ 和 $\text{Li}(1)\text{O}_4$ 四面体(a); $\text{Si}(2)\text{O}_4$ 四面体的(b); LiSiO_4 三维框架结构(c) ^[134]	32
图 1.53 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}(\text{BGO})$ 的晶体结构 ^[135]	33
图 1.54 MgGe_2O_7 和 ZnGe_2O_7 形成的五元环与环中的金属离子(a); 整体的晶体结构(b) ^[138]	33
图 1.55 PbTeGeO_6 沿 b 轴方向的晶体结构(a); $[\text{TeGeO}_6]^{2-}$ 薄层(b) ^[139]	33
图 1.56 $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ 的晶体结构(a); TiO_5 四方锥的排列(b); $\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}^{6-}$ 阴离子骨架(c); 畸变的 LiO_4 四面体(d); Rb 原子的配位环境(e) ^[140]	34
图 3.1 沿 a 轴方向 BBSBO 的三维结构(a); 沿 a 轴方向具有八元环的 BBSBO 三维阴离子骨架(b)	48
图 3.2 $\text{M}(1)_4\text{O}_{12}$ 单元(a); $\text{M}(2)_4\text{O}_{12}$ 单元(b); 一个 $\text{M}(1)_4\text{O}_{12}$ 单元共顶点连接四个 $\text{M}(2)_4\text{O}_{12}$ 单元(c); 一个 $\text{M}(2)_4\text{O}_{12}$ 单元共顶点连接八个 $\text{M}(1)_4\text{O}_{12}$ 单元(d); Bi 原子的配位环境(e); Ba 原子的配位环境(f)	49
图 3.3 沿 b 轴方向 Sr-O-Si 三维骨架(a); $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ 形成的一维链(b); $\text{Sr}(2)\text{O}_8$ 形成的二维层(c); $\text{Sr}(4)\text{O}_7$ 和 $\text{Sr}(5)\text{O}_7$ 形成的一维链(d); $\text{Sr}(3)\text{O}_9$ 形成的二维层(e); $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的三维结构(f)	51
图 3.4 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]$ 层(a); Ca^{2+} 的配位环境(b); 沿 b 轴方向 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的整体结构(c); 沿 c 轴方向 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的整体结构(d)	53
图 3.5 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的晶体照片	54
图 3.6 化合物 BBSBO (a) 和 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (b) 的 XRD 粉末图谱	56
图 3.7 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的模拟、实验 X-射线粉末衍射图	57
图 3.8 化合物 BBSBO (a) 和 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (b) 的 TGA 和 DSC 测试图谱	57
图 3.9 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的 TGA 和 DSC 图谱	58
图 3.10 化合物 BBSBO 的红外(a)和紫外可见漫反射(b)测试图谱	59
图 3.11 化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的红外(a)和紫外可见漫反射(b)光谱	60
图 3.12 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的红外吸收光谱	60

图 3.13 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a)和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)的紫外可见漫反射光谱.....	61
图 3.14 化合物 BBSBO 的 SHG 信号测试.....	61
图 3.15 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 在 1064 nm 下的 SHG 信号测试.....	62
图 3.16 化合物 BBSBO 的能带结构与态密度图.....	63
图 3.17 化合物 BBSBO 非零张量 d_{14} 价带(a)和导带(b)的 SHG 密度图.....	64
图 3.18 化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的能带结构与态密度图.....	65
图 3.19 化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的双折射率曲线.....	66
图 3.20 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a)和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)的能带结构图.....	67
图 3.21 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a)和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)的部分态密度图.....	68
图 3.22 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a, b)和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (c, d)非零张量 d_{14} 价带和导带的 SHG 密度图.....	68
图 3.23 零维的 $[\text{B}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$ 阴离子基团(a); Bi-O 链(b); BiSe_3BO_9 沿 b 轴方向的 3D 结构.....	72
图 3.24 三维的 Sr-O 骨架(a); 零维的 $[\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4]^{10-}$ 阴离子基团(b); $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 沿 a 轴方向的 3D 结构.....	74
图 3.25 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)的 XRD 粉末图谱.....	75
图 3.26 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)的 TGA 和 DSC 测试图谱.....	75
图 3.27 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)的 IR 测试图谱.....	76
图 3.28 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)的紫外可见吸收和漫反射光谱.....	76
图 3.29 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)的能带结构图.....	77
图 3.30 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)的部分态密度图.....	77
图 3.31 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)计算所得双折射率图.....	78
图 4.1 B_6O_{10} 和 NO_3 基本构筑单元(a); B_6O_{10} 和 NO_3 构成的阴离子骨架(b); $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 沿 b 轴方向的 3D 结构(c).....	83
图 4.2 Bi-O 簇 (a); $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 沿 b 轴方向的 3D 结构(b).....	84
图 4.3 B_2O_5 单元(a); $[\text{Sc}_4\text{O}_{13}^{14}]$ 链(b); $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 沿 c 轴方向的二维层(c); $\text{Sc}(\text{I})\text{O}_5\text{F}_2$ 和 $\text{Sc}(\text{2})\text{O}_4\text{F}_2$ 多面体(d, e).....	88
图 4.4 B-O 簇(a); $\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3^{3-}$ 阴离子骨架(b); Na 原子的配位环境(c); $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 沿 c 轴方向的三维结构(d).....	89
图 4.5 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的 XRD 粉末图谱.....	91
图 4.6 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的 TGA 和 DSC 测试图谱.....	92
图 4.7 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的 IR (a)和 UV-Vis-NIR (b)测试图谱.....	92
图 4.8 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的能带结构图(a)和态密度图 (b).....	93
图 4.9 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 计算所得双折射率图.....	94
图 5.1 沿 b 轴方向 CBGO 的三维结构(a); CBGO 的 Bi_2O_8 链(b); BiO_5 多面体与 Ge_2O_7 相连(c); Cs^+ 的配位环境(d).....	98
图 5.2 化合物 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 中一维 Si-O 链与 Sc_2O_9 和 ScO_5 连接形成的三维骨架(a); $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 的晶体结构(b).....	100
图 5.3 化合物 CBGO 的 X-射线粉末衍射图.....	103
图 5.4 化合物 CBGO 的 TGA 和 DSC 图谱.....	103
图 5.5 化合物 CBGO 的红外(a)和紫外可见漫反射(b)光谱.....	104
图 5.6 化合物 CBGO 在 1064 nm (a) 和 2.05 μm (b)下的 SHG 信号测试.....	105
图 5.7 化合物 CBGO 的能带结构(a)和态密度(b)图.....	105
图 5.8 化合物 CBGO 的双折射率曲线.....	106

图 5.9 化合物 CBGO 的非零张量 d_{33} 价带(a)和导带(b)的 SHG 密度图.....	107
表 2.1 实验药品信息.....	38
表 1.1 实验中所需主要仪器.....	38
表 3.1 化合物 BBSBO 的晶体学数据.....	45
表 3.2 化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的晶体学数据.....	46
表 3.3 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的晶体学数据.....	47
表 3.4 化合物 BBSBO 的一些重要键长 (Å) 和键角(°).....	50
表 3.5 化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的重要键长键角表.....	52
表 3.6 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的一些重要键长.....	55
表 3.7 BBSBO 的最低导带(LCB)和最高价带(HVB)的态能量(eV).....	63
表 3.8 化合物 BiSe_3BO_9 的晶体学数据.....	70
表 3.9 化合物 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的晶体学数据.....	70
表 3.10 化合物 BiSe_3BO_9 的一些重要键长(Å)和键角(°).....	72
表 3.11 化合物 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的一些重要键长(Å)和键角(°).....	73
表 4.1 化合物 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 的晶体学数据.....	81
表 4.2 化合物 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 的晶体学数据.....	82
表 4.3 化合物 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 的一些重要键长(Å).....	84
表 4.4 化合物 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 的一些重要键长(Å).....	85
表 4.5 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的晶体学数据.....	86
表 4.6 化合物 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的晶体学数据.....	87
表 4.7 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的重要键长键角表.....	89
表 4.8 化合物 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的重要键长键角表.....	90
表 5.1 化合物 CBGO 的晶体学数据.....	96
表 5.2 化合物 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 的晶体学数据.....	97
表 5.3 化合物 CBGO 的重要键长键角表.....	99
表 5.4 化合物 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 的重要键长表.....	101
Figure 1.1 The SHG effect produced by the laser passing through the NCS crystal ^[1]	1
Figure 1.2 BO_3 plane triangle and BO_4 tetrahedron.....	3
Figure 1.3 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ group in the crystal structure of $\text{KB}_5^{[30,31]}$	3
Figure 1.4 The structure of BBO arranged along the c-axis direction ^[20,21]	4
Figure 1.5 The structure of LBO arranged along the c-axis direction ^[22]	4
Figure 1.6 The crystal structure of KBBF along the b-axis (a) and the BO_3 layer (b) ^[25,26]	5
Figure 1.7 The crystal structure of SBBO ^[27]	5
Figure 1.8 The 3D structure of $\text{Ba}_4\text{B}_{11}\text{O}_{20}\text{F}$ (a); $\text{B}_{11}\text{O}_{24}$ cluster (b) and Ba1-F1-Ba2 chain (c) [42].....	6
Figure 1.9 The 3D structure of $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$ and B_6O_{14} cluster ^[44, 45]	7
Figure 1.10 The $\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ unit (a), $(\text{B}_4\text{O}_6\text{F})_\infty$ layer (b) and whole structure (c) of $\text{AB}_4\text{O}_6\text{F}$ (A= NH_4 , Na, Rb, and Cs) ^[46-49]	7
Figure 1.11 Chain structure of $\text{Pb}_6\text{B}_{11}\text{O}_{18}(\text{OH})_9$ ^[58]	8
Figure 1.12 The crystal structure of $\text{Pb}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ ^[59]	9
Figure 1.13 The crystal structure of $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9$ ^[60]	9
Figure 1.14 The crystal structure of $\text{MB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ (M = Pb, Sn) ^[61]	10
Figure 1.15 The crystal structure of SbB_3O_8 ^[62]	10
Figure 1.16 The crystal structure of $\text{Bi}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{OH}$ ^[63]	11

Figure 1.17 The crystal structure of $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}^{[63]}$	11
Figure 1.18 The crystal structure of $\text{Bi}_3[\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})]^{[63]}$	11
Figure 1.19 The crystal structure of $\text{BiB}_3\text{O}_6^{[64]}$	12
Figure 1.20 The crystal structure of $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}^{[65]}$	12
Figure 1.21 The crystal structure of $\text{LnB}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) ^[67]	13
Figure 1.22 The crystal structure of $\text{La}_3\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})^{[68]}$	13
Figure 1.23 The crystal structure of $\text{LiBSiO}_4^{[70]}$	14
Figure 1.24 The whole crystal structure of $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ (a), B_4O_{10} anion group (b) and the coordination environment of Cs^+ (c) ^[71]	15
Figure 1.25 The crystal structure of $\text{Ba}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4) \cdot \text{Ba}_3\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) ^[73]	16
Figure 1.26 The crystal structure of $\text{CsSiB}_3\text{O}_7^{[74]}$	16
Figure 1.27 The crystal structure of $\text{RbBSi}_2\text{O}_6^{[76]}$	17
Figure 1.28 The 3D B-O-Si anion framework ^[77]	17
Figure 1.29 The crystal structure of $\text{LiGeBO}_4^{[88]}$	18
Figure 1.30 The crystal structure of $\text{KGe}_2\text{BO}_6^{[91]}$	19
Figure 1.31 The crystal structure of $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{B}_4\text{O}_9)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and B_4O_9 cluster (b) ^[92]	20
Figure 1.32 The crystal structure of $\text{CsGeB}_3\text{O}_7^{[93]}$	20
Figure 1.33 The crystal structure of $\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (a) and $\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ cluster (b) ^[93]	21
Figure 1.34 The crystal structure of $\text{Rb}_2\text{GeB}_4\text{O}_9$ (a) and B_4O_9 cluster (b) ^[94]	21
Figure 1.35 The crystal structure of $\text{Rb}_4\text{Ge}_3\text{B}_6\text{O}_{17}$ (a) and B_3O_8 cluster (b) ^[94]	21
Figure 1.36 The crystal structure of $\text{Ca}_{10}\text{Ge}_{16}\text{B}_6\text{O}_{51}$ (a) and Ge_4O_{12} cluster (b) ^[96]	22
Figure 1.37 The crystal structure of $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ (a) and $\text{Ge}(\text{B}_2\text{O}_7)$ cluster (b) ^[96]	23
Figure 1.38 The crystal structure of $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ (a) and $\text{Ge}(\text{B}_2\text{O}_7)$ cluster (b) ^[97]	23
Figure 1.39 The arrangement of BO_3 and GeO_4 in the structure of $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8^{[99-105]}$	24
Figure 1.40 The GeBO_5 anion framework in the structure of $\text{LnGeBO}_5(P31)$ (a) and $\text{LnGeBO}_5(P2_1/c)$ (b) ^[106-109]	24
Figure 1.41 The crystal structure of $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$ along the b-axis (a) and c-axis(b) ^[110]	25
Figure 1.42 The $[\text{B}(\text{SeO}_4)_4]^{5-}$ group (a) and crystal structure of $\text{Na}_6[\text{B}(\text{SeO}_4)_4](\text{SeO}_4)$ (b) ^[112]	25
Figure 1.43 The BiO_6 and TeO_6 octahedron (a, b), BO_3 group (c), Bi_6O_{18} group (d) and crystal structure of Bi_3TeBO_9 (e) ^[117]	27
Figure 1.44 The two different B_4O_{11} groups (a), two different $[\text{B}_4\text{O}_9]_\infty$ layers (b), crystal structure of $\text{Ba}_4\text{B}_8\text{TeO}_{19}$ (c) and coordination environments of Ba and Te atoms(d) ^[118]	27
Figure 1.25 The whole crystal structure of $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{BO}_3)$ (a) and $\text{Pb}_2(\text{BO}_3)$ layer (b) ^[127]	27
Figure 1.46 The TiO_5 pyramidal units (a) and crystal structure of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ (b) ^[129]	28
Figure 1.47 The connection of Si_4O_{12} and Ti-O chains in $\text{Li}_2\text{K}_4[(\text{TiO})\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{[130]}$	29
Figure 1.48 The arrangement of SiO_4 groups (a) and $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ anion groups(b) in the crystal structure of $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5^{[131]}$	29
Figure 1.49 The crystal structure of $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5^{[131]}$	30
Figure 1.50 The rotational disorder of SiO_4 tetrahedra(a), $\text{ZnSi}_5\text{O}_{18}$ sixmembered rings (b), and the 3D structure of $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ along the c-axis (c) ^[132]	30
Figure 1.51 The 2D crystal structure of $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ viewed along the b-axis ^[133]	31

Figure 1.52 The edge-sharing connectivity of $\text{Li}(1)\text{O}_4\text{-Si}(1)\text{O}_4$ and $\text{Li}(1)\text{O}_4\text{-Li}(2)\text{O}_4$ (a), the coordination environment of $\text{Si}(2)\text{O}_4$ tetrahedra (b), and the 3D LiSiO_4 framework (c) [134]	32
Figure 1.53 The crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) [135]	33
Figure 1.54 The 5-MRs configuration (a) and crystal structure (b) of MgGe_2O_7 and ZnGe_2O_7 [138]	33
Figure 1.55 The crystal structure of PbTeGeO_6 (a) and $[\text{TeGeO}_6]^{2-}$ layer (b) [139]	33
Figure 1.56 Crystal structure of $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ (a), alignment of TiO_5 square pyramids (b), the $\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}^{6-}$ anions (c), the distorted LiO_4 tetrahedron (d) and the coordination environment of the Rb atom (e) [140]	34
Figure 3.1 View of the 3D crystal structure of BBSBO down the a axis (a); view of the 3D anionic framework of BBSBO with tunnels of 8-MRs along the a axis (b)	48
Figure 3.2 $\text{M}(1)_4\text{O}_{12}$ unit (a); $\text{M}(2)_4\text{O}_{12}$ unit (b); an $\text{M}(1)_4\text{O}_{12}$ unit corner-sharing with four $\text{M}(2)_4\text{O}_{12}$ units (c); an $\text{M}(2)_4\text{O}_{12}$ unit corner-sharing with eight $\text{M}(1)_4\text{O}_{12}$ (d); the coordination environment of the Bi atom (e); and the coordination environment around the Ba atom (f)	50
Figure 3.3 The 3D strontium silicate framework along the b-axis (a); the Sr(1) polyhedral chain (b); the Sr(2) (c) and Sr(3) (e) polyhedral layers; the edge-shared Sr(4) and Sr(4) polyhedral chain (d); the 3D structure of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (f)	51
Figure 3.4 View of the $[\text{GeB}_2\text{O}_7]$ layer (a), coordination environment of Ca^{2+} (b), and entire structure of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ along the b-axis (c) and c-axis (d)	54
Figure 3.5 Images of the crystals of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)	54
Figure 3.6 The PXRD of BBSBO (a) and $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (b)	56
Figure 3.7 Calculated and experimental PXRD of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)	57
Figure 3.8 TG and DSC curves of BBSBO (a) and $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (b)	57
Figure 3.9 TGA and DSC curves of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)	58
Figure 3.10 The IR (a) and UV-Vis-NIR diffuse reflectance (b) spectras of BBSBO	59
Figure 3.11 The IR (a) and UV-Vis-NIR (b) diffuse reflectance spectras of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$	60
Figure 3.12 IR spectra of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)	60
Figure 3.13 The UV-vis-IR spectra of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)	61
Figure 3.14 SHG measurements of BBSBO	61
Figure 3.15 Oscilloscope traces of the SHG signals for KDP, $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$	62
Figure 3.16 The calculated band structure and DOS of BBSBO	63
Figure 3.17 The SHG density of d_{14} in the VB (a) and CB of BBSBO (b)	64
Figure 3.18 The calculated band structure and DOS of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$	65
Figure 3.19 The calculated frequency-dependent refractive indices of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$	66
Figure 3.20 The calculated band structure of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)	67
Figure 3.21 The partial density of states for $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)	68
Figure 3.22 The SHG density of d_{14} in the VB and CB of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a, b) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (c, d)	68

Figure 3.23 View of the 0D anion group of $[\text{B}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$ (a); the Bi-O chain (b); the 3D structure of BiSe_3BO_9 along b-axis.....	72
Figure 3.24 The 3D strontium framework (a); the 0D $[\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4]^{10-}$ anion (b); the 3D structure of $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ along the a-axis (c).....	74
Figure 3.25 The PXRD of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b).....	75
Figure 3.26 TG and DSC curves of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b).....	75
Figure 3.27 IR spectra of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b).....	76
Figure 3.28 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b).....	76
Figure 3.29 The calculated band structure of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b).....	77
Figure 3.30 The partial density of states for BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b).....	77
Figure 3.31 The calculated frequency-dependent refractive indices for BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b).....	78
Figure 4.1 View of the B_6O_{10} and NO_3 anion group(a); the framework formed by B_6O_{10} and NO_3 (b); the 3D structure of $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ along b-axis (c).....	83
Figure 4.2 View of the Bi-O cluster (a); the 3D structure of $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ along b-axis(b).....	84
Figure 4.3 View of B_2O_5 unit (a), chains of $[\text{Sc}_4\text{O}_{13}^{14}]$ (b), 2D structure of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ along c-axis (c) and the $\text{Sc}(1)\text{O}_3\text{F}_2$ and $\text{Sc}(2)\text{O}_4\text{F}_2$ polyhedra (d, e).....	88
Figure 4.4 View of B-O cluster (a), $\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3^{3-}$ anion framework (b) coordination environment of Na atoms (c), 3D structure of $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ along c-axis (d).....	89
Figure 4.5 The PXRD of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$	91
Figure 4.6 TG and DSC curves of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$	92
Figure 4.7 IR spectra (a) and UV-Vis-NIR spectra (b) of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$	92
Figure 4.8 The calculated band structure (a) and partial density of states (b) of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$	93
Figure 4.9 The calculated frequency-dependent refractive indices for $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$	94
Figure 5.1 View of the 3D structure of CBGO along the b-axis(a); the arrangements of $[\text{Bi}_2\text{O}_8]$ chain of CBGO (b); the connection of BiO_5 polyhedra and Ge_2O_7 dimer (c); and the coordination environment around Cs atoms (d).....	98
Figure 5.2 Connectivity between silicate chains and Sc-O polyhedra (a); 3D structure of $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ viewed along the b axis (b).....	100
Figure 5.3 Simulated and measured powder X-ray diffraction patterns of CBGO.....	103
Figure 5.4 TG-DSC curves of CBGO.....	103
Figure 5.5 The IR (a) and UV-Vis-NIR (b) diffuse reflectance spectras of CBGO.....	104
Figure 5.6 SHG intensity vs. particle sizes of CBGO at (a) 1064 nm and (b) 2.05 mm. KDP and KTP samples serve as the references at 1064 nm and 2.05 mm, respectively.....	105
Figure 5.7 The calculated band structure (a) and DOS (b) of CBGO.....	105
Figure 5.8 The calculated frequency-dependent refractive indices of CBGO.....	106
Figure 5.9 The SHG density of d_{33} in a) VB and b) CB for CBGO.....	107
Table 2.1 The information of experimental reagents.....	38
Table 1.1 The main instruments required in the experiments.....	38
Table 3.1 The crystal data of BBSBO.....	45
Table 3.2 The crystal data of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$	46
Table 3.3 The crystal data of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$	47
Table 3.4 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of BBSBO.....	50

Table 3.5 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$	52
Table 3.6 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$	55
Table 3.7 The state energies (eV) of the lowest conduction band (LCB) and the highest valence band (HVB) for BBSBO.....	63
Table 3.8 The crystal data of BiSe_3BO_9	70
Table 3.9 The crystal data of $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$	70
Table 3.10 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of BiSe_3BO_9	72
Table 3.11 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$	73
Table 4.1 The crystal data of $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$	81
Table 4.2 The crystal data of $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$	82
Table 4.3 The important bond lengths (Å) of $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$	84
Table 4.4 The important bond lengths (Å) of $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$	85
Table 4.5 The crystal data of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$	86
Table 4.6 The crystal data of $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	87
Table 4.7 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$	89
Table 4.8 The important bond lengths (Å) of $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	90
Table 5.1 The crystal data of CBGO.....	96
Table 5.2 The crystal data of $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$	97
Table 5.3 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of CBGO.....	99
Table 5.4 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$	101

第1章 引言

1.1 非线性光学和非线性光学晶体材料概要

1.1.1 非线性光学

非线性光学^[1] (Nonlinear Optics, NLO)是光学领域非常重要的分支,是关于介质在强光作用下产生的响应和场强之间的非线性联系。非线性光学效应中二次谐波效应(又称倍频效应)是最吸引人也是研究的焦点。Franken^[2]等人于1961年让红宝石获得的相干光源($\lambda = 694.3 \text{ nm}$)入射石英晶体时,产生了二倍频二次谐波,这是历史上第一次发现激光倍频效应,为非线性光学材料科学发展奠定了基石。后来又发现了和频、差频以及光参量放大和振荡等非线性光学效应。如今,非线性光学材料广泛地应用在能源、通讯、医疗设备、科学研究、军事和工业制造等领域^[1,3,4]。

1.1.2 非线性光学晶体材料

非线性光学效应的必备基础是非线性光学材料,其中非线性光学晶体在非线性光学材料中占主导地位^[1,3,4]。一般地,非线性光学晶体可以进行频率转换、具有光电或光折变效应等特点。本文主要讨论激光频率转换晶体。

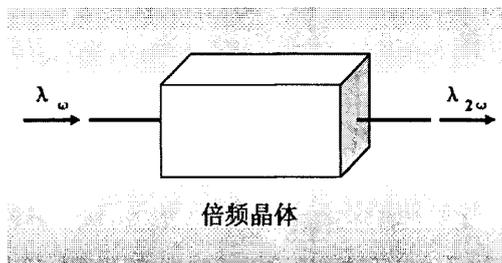


图 1.1 激光通过非心晶体所产生倍频效应示意图^[1]

Figure 1.1 The SHG effect produced by the laser passing through the NCS crystal^[1]

三阶张量的二阶非线性极化率是二阶非线性光学晶体实现频率转换的桥梁。因此,倍频晶体必须为非中心对称结构。1, 4mm, 2, -42m, 3, 3m, 4, -4, -6, m, mm2, 6mm, 6, -43m, -62m, 222, 622, 32, 23, 432, 422 属于非中心对称点群。其中 432, 422 和 622 点群是没有倍频效应的。除此,因为立方

的晶体没有各向异性,无法满足相位匹配的要求,故立方晶体也不是好的倍频材料。综上所述,只有 16 种点群会有非零倍频系数^[5]。

到目前为止,能够实际应用的二阶非线性光学晶体主要为无机晶体。由于倍频晶体材料必须具有非中心对称的晶体结构,所以要寻找非对称单元来构筑非心结构晶体。如果化合物结构中存在如 BO_3 、 NO_3 和 CO_3 平面三角形、含孤对电子的阴离子(SeO_3 、 TeO_3 、 IO_3)、 MO_6 畸变八面体(d^0 过渡金属)等不对称结构基元的非完全反向平行排列,极化作用没有相互抵消,那么这些化合物是潜在的倍频晶体。性能优异的二阶非线性光学晶体除了具备非心结构,还须热稳定性较高、SHG 系数较大、透过波段宽、双折射率能满足相位匹配、耐湿性强以及损伤阈值高;另外还需易于生长大晶体的特性。近些年来,人们在不同透过光波段范围的非线性光学晶体材料方面展开了大量的探索和研究,设计、合成了许多性能优良的倍频晶体,大致可以分为以下三类:

a. 红外倍频晶体。此类晶体能调谐红外参量振荡。之前这类晶体主要是黄铜矿结构类型,如 AgGaS_2 ^[6,7], AgGaSe_2 ^[8], Tl_3AsSe_3 ^[9], Ag_3AsSe_3 ^[10], 和 ZnGeP_2 等^[11-13], 这类晶体的倍频效应很大,但是晶体质量差、激光损伤阈值低而且难以生长大晶体,因而得不到广泛的应用,尤其是波段在 $5\ \mu\text{m}$ 以上的红外频率转换晶体,到目前为止很少能够应用于实际。

b. 从可见光到近红外波段的倍频晶体。这类倍频晶体主要集中在碘酸盐、磷酸盐、铋酸盐等体系。其中,磷酸盐晶体 KH_2PO_4 (KDP)^[14] 系列及 KTiOPO_4 (KTP)^[15] 有着广泛的应用。目前为止,此类倍频晶体较多,大体上能满足应用需求。

c. 紫外倍频晶体。这类倍频晶体目前研究得比较多的是硼酸盐、硝酸盐、碳酸盐等体系。我国对此类晶体的研究处于优势地位^[16-19], 目前已发现了 BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$)^[20,21], LBO (LiB_3O_5)^[22], CBO (CsB_3O_5)^[23], CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$)^[24], KBBF ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$)^[25,26], SBBO ($\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$)^[27], BABO ($\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$)^[28], KABO ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$)^[29] 等许多性能优良的紫外硼酸盐倍频材料。

近些年来,非线性光学晶体材料的发展更为迅速,但是能够实际应用在深紫外 ($<200\ \text{nm}$) 和远红外 ($>20\ \mu\text{m}$) 波段的倍频晶体比较少。优良的深紫外晶体要求能够在真空紫外透过,实现相位匹配,同时需要有较大非线性光学系数。另

外,目前致力于获得透光波段宽、激光损伤阈值高、易于生长、可调谐红外参量振荡的远红外晶体。

1.2 无机硼酸盐倍频晶体材料的研究进展

1.2.1 简单无机硼酸盐倍频晶体材料的研究现状

B 原子能与 O 原子配位,构成平面三角形的 BO_3 或四面体几何构型的 BO_4 单元(图 1.2)。通过这两种基础的构筑单元可以形成如 B_2O_5 、 B_3O_6 、 B_3O_7 、 B_3O_8 、 B_4O_9 、 B_5O_{10} 等丰富的 B-O 阴离子簇,被称之为基本构筑单元。这些基本构筑单元不仅可以形成新颖的环状或笼状结构,还能形成一维链、二维层以及三维网络结构。因为无机硼酸盐拥有独特的化学结构、良好的化学物理稳定性、宽的透过窗口、适中的双折射率以及易形成非对称中心结构等特点。因此,一直是研究非线性光学晶体材料的热点。中国科研工作者在无机硼酸盐非线性光学晶体材料的探索与研究方面做了大量的工作,开发的 BBO 和 LBO 晶体被国际同行称赞为“中国牌”晶体。

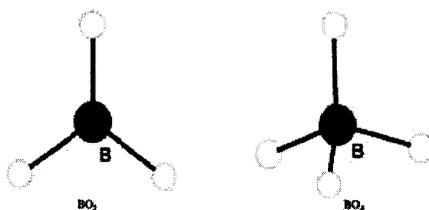


图 1.2 BO_3 平面三角形和 BO_4 四面体

Figure 1.2 BO_3 plane triangle and BO_4 tetrahedron

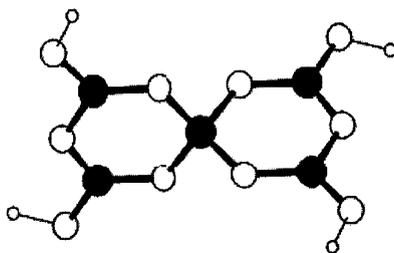


图 1.3 KB5 晶体结构中的 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 基团^[30,31]

Figure 1.3 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ group in the crystal structure of KB5^[30,31]

$\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KB5 晶体) 是第一个被报道的无机硼酸盐倍频晶体,结晶于极性空间群 $Aba2$, 其晶体结构由 K^+ 、 H_2O 、 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 三种基元组成^[30,31]。

处于中心位置的 BO_4 单元通过共顶点与两个非共面的 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$ 单元连接形成 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 阴离子单元(图1.2)，而每个 $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ 阴离子基团通过氢键连接两个同样的基团以及两个水分子。KB5晶体的倍频信号非常弱，只有KDP的十分之一，但是KB5晶体能够实现深紫外透过。

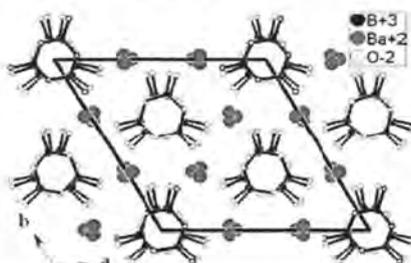


图 1.4 沿 c 轴方向排列的 BBO 结构图^[20,21]

Figure 1.4 The structure of BBO arranged along the c -axis direction ^[20,21]

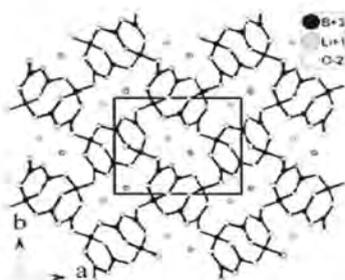


图 1.5 沿 c 轴方向排列的 LBO 结构图^[22]

Figure 1.5 The structure of LBO arranged along the c -axis direction ^[22]

1979年，陈创天院士发现了著名的BBO晶体^[20,21]，其基本构筑单元为 B_3O_6 阴离子基团，形成了 π 共轭体系(图1.4)。BBO晶体的非线性源自结构中高密度且形成共轭效应的 BO_3 基团，倍频效应约为KDP的6倍；同时BBO晶体能在190-3500 nm范围内实现透过，使其成为一种非常优异的紫外倍频晶体。

KBBF^[25,26]结晶于空间群 $R32$ ，晶体结构如图1.6a所示。KBBF是由 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 沿着 c 轴方向平行排列形成二维层状结构，而 K^+ 通过离子键与F连接而填充在层与层之间。在KBBF单层中， BO_3 基团沿同一方向在同一平面排列(图1.6b)。KBBF晶体的紫外截止边为155 nm，是深紫外晶体，而且其双折射率($\Delta n = 0.07$)能够满足相位匹配，其倍频系数约为KDP的2倍，是目前仅有能应用于实际的深紫外倍频晶体^[32]。遗憾的是，KBBF晶体层状生长习性严重，阻碍了其大晶体的生长，

给其大规模应用于实际带来了困难。

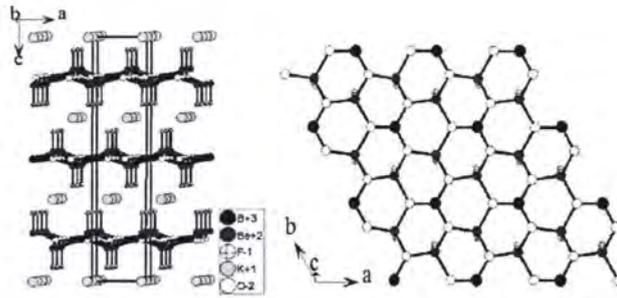


图 1.6 KBBF 沿 b 轴方向的晶体结构图(a)和 BO_3 片层(b)^[25,26]

Figure 1.6 The crystal structure of KBBF along the b-axis (a) and the BO_3 layer (b)^[25,26]

为解决KBBF层状结构带来的问题，陈创天团队尝试使用O原子来代替F原子，将 BeO_3F 四面体变为 BeO_4 四面体单元，使得层与层之间通过氧原子的共价键连接，同时 BO_3 基团的排列不发生变化，保持了双折射率适中、带隙较宽等优点。通过不断地探索，一例新型深紫外倍频晶体 $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (SBBO)^[27]被发现。SBBO结晶于非中心对称空间群为 $P-62c$ 。在SBBO晶体结构中，二维层状的 $(\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7)_n$ 沿着c轴平行排列，每两层由氧原子通过共价键桥接，继而形成一个厚的二维层状结构（图1.7）。SBBO具有较大的二阶非线性光学系数，短的紫外截止边(165 nm)，适中的双折射率($\Delta n = 0.06$)。之后SBBO的同构化合物 $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (TBO)^[33,34]又被报道。虽然SBBO和TBO解决了层状习性问题的，但是其结构存在的多样性不利于好的光学均匀性，因而目前还没有应用于实际。

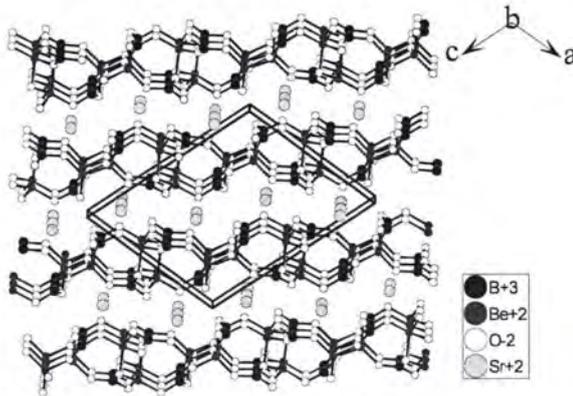


图 1.7 SBBO 的晶体结构图^[27]

Figure 1.7 The crystal structure of SBBO^[27]

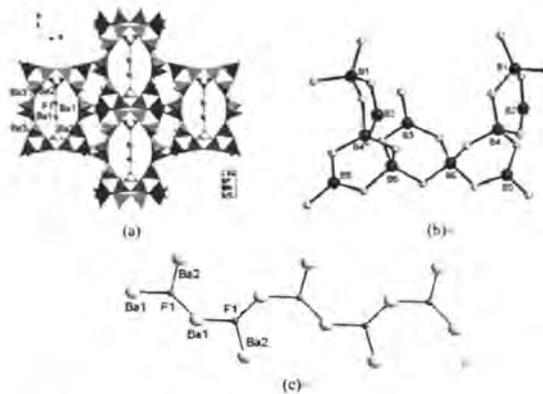


图 1.8 $Ba_4B_{11}O_{20}F$ 的三维结构图(a); $B_{11}O_{24}$ 簇(b)和 $Ba1-F1-Ba2$ 链(c)^[42]

Figure 1.8 The 3D structure of $Ba_4B_{11}O_{20}F$ (a); $B_{11}O_{24}$ cluster (b) and $Ba1-F1-Ba2$ chain (c)^[42]

在 KBBF 和 SBBO 的基础上, 一系列铍硼酸盐非线性光学晶体材料被设计合成出来了, 如 $RbBe_2B_3O_7$, $\beta-KBe_2B_3O_7$, $LiNa_5Be_{12}B_{12}O_{33}$, $\gamma-KBe_2B_3O_7$, $Na_2CsBe_6B_5O_{15}$, $Na_2Be_4B_4O_{11}$, $Sr_3[(Be_xB_{1-x})_3B_3O_{10}][Be(O_{1-x}F_x)_3]$ ($x=0.30$) (SBBOF), $NH_4Be_2BO_3F_2$ (ABBF), $\gamma-Be_2BO_3F$ (γ -BBF) 等化合物^[35-41]。为了克服铍硼酸盐的缺点, 近几年来科研工作者致力于引入新的基团以及卤素到硼酸盐体系中来改变这种状况。众所周知, F 原子具有最大的负电性, 可以作为结构剪刀来改变三维的硼氧骨架, 形成丰富的阴离子骨架。另外, 引入 F 原子也有利于吸收边蓝移以及增强化合物的倍频效应。一般地, 含 F 原子的硼酸盐分为两种, 一种是 F 原子与金属离子配位, 称之为硼酸盐氟化物。例如潘世烈团队于 2013 年成功合成的 $Ba_4B_{11}O_{20}F$ 深紫外倍频化合物。 $Ba_4B_{11}O_{20}F$ 晶体的空间群为 $Cmc2_1$ ^[42], 其中 $B_{11}O_{24}$ 阴离子簇通过与 $Ba1-F1-Ba2$ 链连接, 构筑成 $Ba_4B_{11}O_{20}F$ 的三维结构(图 1.8a)。 $Ba_4B_{11}O_{20}F$ 的三维阴离子结构是由五个 B_3O_8 环通过共顶点连接形成的 $B_{11}O_{24}$ 簇进一步沿 c 轴方向相互连接形成的(图 1.8b)。 $Ba1-F1-Ba2$ 链沿着 b 轴方向填充在三维骨架的孔道之中(图 1.8c)。 $Ba_4B_{11}O_{20}F$ 的 SHG 效应约为 10 倍的 KDP, 而且是相位匹配的, 其紫外吸收截止边约为 175 nm。另一种是 F 原子与 B 原子配位而形成的化合物称之为氟硼酸盐。而在近几年氟硼酸盐成为了研究的焦点, 氟原子与硼氧阴离子基团可以形成 BO_3F^4- , $BO_2F_2^{3-}$ 和 BOF_3^{2-} 基本阴离子构筑单元^[43]。这些硼氧氟阴离子基团可以替代铍硼酸盐中的 BeO_4 四面体结构, 不仅解决了毒性的问题, 也增加了硼酸盐结构的多样性。在 2012 年, 我国新疆理化所潘世烈

所研究团队和 J. W. Kolis 等人几乎同时报道了一例钡硼氟酸盐 $Ba_3B_6O_{11}F_2$ ^[44, 45], 该化合物拥有新颖的 $B_6O_{14}^{10-}$ 阴离子单元。四个 BO_4 四面体通过共顶点连接形成了四元环, 然后每两个 BO_4 单元上各悬挂一个 BO_3 单元构成成 $B_6O_{14}^{10-}$ 簇(图 1.9)。 $B_6O_{14}^{10-}$ 阴离子单元之间进一步通过共用氧原子最终形成三维的九元环孔道, Ba^{2+} 和 F 位于九元环孔道之中。此化合物的倍频效应约为 KDP 的三倍。

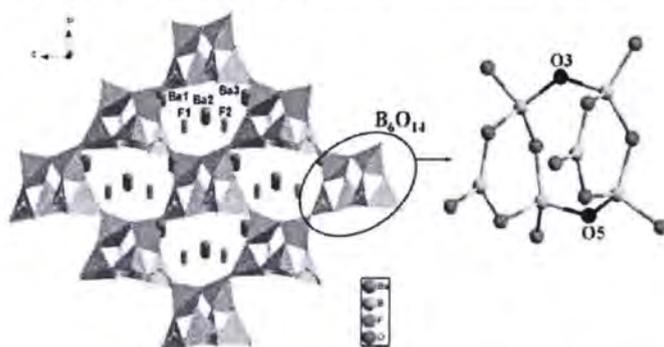


图 1.9 $Ba_3B_6O_{11}F_2$ 的三维结构和 B_6O_{14} 簇^[44, 45]

Figure 1.9 The 3D structure of $Ba_3B_6O_{11}F_2$ and B_6O_{14} cluster^[44, 45]

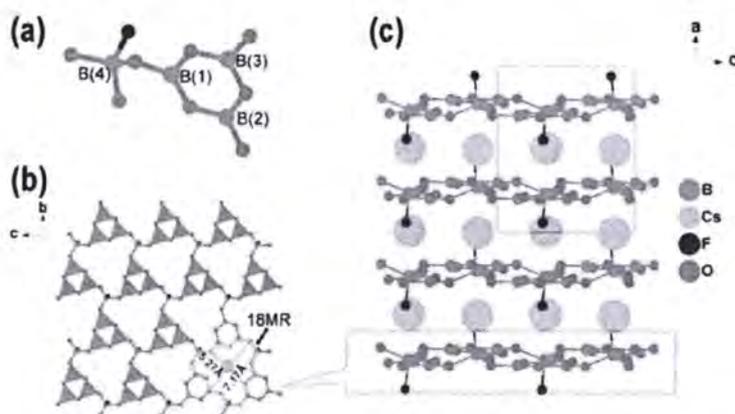


图 1.10 AB_4O_6F ($A = NH_4, Na, Rb, Cs$) 的 B_4O_6F 单元(a); $(B_4O_6F)_\infty$ 层(b); 整体结构(c)^[46-49]

Figure 1.10 The B_4O_6F unit (a), $(B_4O_6F)_\infty$ layer (b) and whole structure (c) of AB_4O_6F ($A = NH_4, Na, Rb, and Cs$)^[46-49]

近几年, 潘世烈课题组在氟硼酸盐倍频晶体体系做了大量的工作, 具有代表性的是 AB_4O_6F ($A = NH_4, Na, Rb, Cs$) 系列深紫外晶体^[46-49]。这些晶体结晶于非心空间群 $Pna2_1$, 其阴离子骨架由二维的 $(B_4O_6F)_\infty$ 构成, 抗衡阳离子填充在层与层之间(图 1.10)。该系列化合物的紫外截止边均在 200 nm 以下, 具有较强的 SHG 信

号(其中 $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ 的 SHG 效应是 KBBF 的 2.5 倍); 其双折射率很大, 可以满足相位匹配。另外, 这一系列的化合物都能获得较大尺寸的晶体, 有利于生长可实际应用的大晶体。该研究团队还合成了大量深紫外透过的氟硼酸盐和硼酸盐氟化物倍频晶体如, $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$, $\text{CsKB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2$, $\text{CsRbB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2$ 和 $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 等^[48-57]。

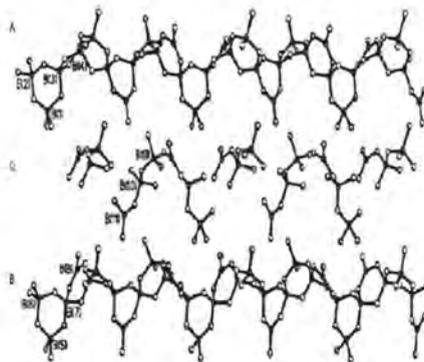


图 1.11 $\text{Pb}_6\text{B}_{11}\text{O}_{18}(\text{OH})_9$ 的链状结构图^[58]

Figure 1.11 Chain structure of $\text{Pb}_6\text{B}_{11}\text{O}_{18}(\text{OH})_9$ ^[58]

另一方面, 为了增强硼酸盐的二阶非线性效应, 通常会引入 Bi^{3+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 等具有孤电子对的金属阳离子。含孤对电子的金属离子容易具有畸变度大的不对称配位构型, 这将有利于构筑非心结构化合物以及提高其倍频效应。例如 $\text{Pb}_6\text{B}_{11}\text{O}_{18}(\text{OH})_9$ 是一例手性化合物^[58], 其阴离子骨架是由 B_5O_{12} 连接而成的螺旋链以及 BO_3 和 BO_4 单元连接而成的片段组成(图 1.11), 其 SHG 效应大约是 KDP 的 1.2 倍。2012 年, 潘世烈团队合成了一例 $\text{Pb}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ 晶体, 具有 BO_3 平面三角形和 B_2O_5 单元与 Pb_4O_{10} 聚阴离子相互连接形成的三维结构(图 1.12), 其 SHG 效应约为三倍的 KDP^[59]。 $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$ ^[60] 是一例倍频效应非常大的晶体, 其 SHG 效应约为 13.5 倍的 KDP, 其阴离子骨架是由 B_5O_9 单元相互连接而成的, I 和 Pb^{2+} 位于骨架的孔道中(图 1.13)。另外最近报道的 $\text{MB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}$) 化合物, 结晶于非心空间群 $P3_1m$, 它们是在 SBBO 的结构基础上设计合成的, 具有灵活的二维 $[\text{B}_6\text{O}_{12}\text{F}_6]_n$ 单层阴离子(图 1.14), 以及大的倍频效应, 大约分别为 KDP 的 13 倍和 4 倍, 说明 Pb^{2+} 和 Sn^{2+} 的孤对电子是有立体活性的^[61]。同样地, 最近报道了一例含三价 Sb 离子的硼酸盐 SbB_3O_6 ^[62], 其非线性效应约为 3.5 倍的 KDP, 其非

线性效应来源于 Sb^{3+} 孤对电子的立体活性和具有 π 共轭效应的 B_3O_6 单元(图 1.15), 而且在 546 nm 处有着极大的双折射率(0.290), 这是目前硼酸盐中双折射率最大的。含孤对电子的 Bi^{3+} 具有丰富的配位模式, 所以引入 Bi^{3+} 也是构筑非心化合物和增强非线性效应的常用手段。

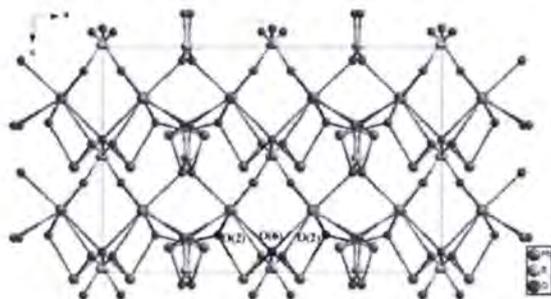


图 1.12 $\text{Pb}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ 的晶体结构^[59]

Figure 1.12 The crystal structure of $\text{Pb}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ ^[59]

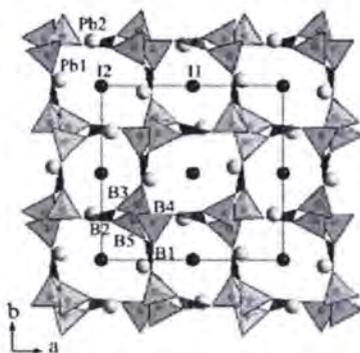


图 1.13 $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$ 的晶体结构图^[60]

Figure 1.13 The crystal structure of $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$ ^[60]

2005 年, 三例非心的硼酸铋 $\text{Bi}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{OH}$, $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}$ 和 $\text{Bi}_3[\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})]$ ^[63] 相继被报道。其中 $\text{Bi}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{OH}$ 和 $\text{Bi}_3[\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})]$ 结晶于手性空间群 $P1$, $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}$ 结晶于非心空间群 $P3_2$ 。这三个化合物的倍频效应分别为 KDP 的 0.5, 1.8 和 1.5 倍。在 $\text{Bi}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{OH}$ 中, B_3O_7 单元与 BO_3 平面三角形连成 B-O 链(图 1.16)。 $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}$ 中 B_3O_9 三元环连接成 B-O 链(图 1.17)。而在 $\text{Bi}_3[\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})]\text{B-O}$ 中 B-O 链是由 BO_3 平面三角形和 BO_4 四面体连接而成(图 1.18)。另外, 早在 1999

年报道了一例非心结构的 BiB_3O_6 [64]，在该化合物结构中， BO_4 四面体通过共顶点连接形成的层和链构筑成了具有六元环孔道的三维阴离子骨架， Bi^{3+} 就填充在孔道中(图 1.19)。

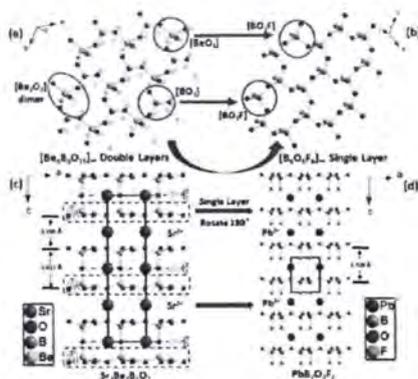


图 1.14 $\text{MB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$)的晶体结构[61]

Figure 1.14 The crystal structure of $\text{MB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$) [61]

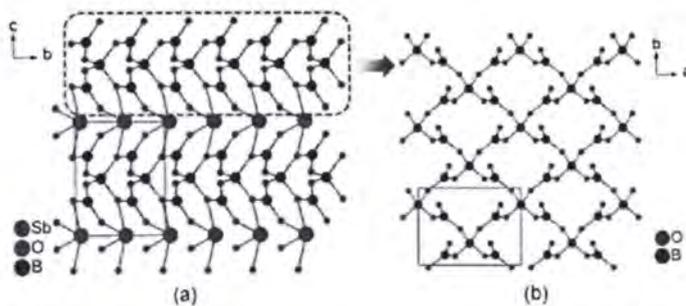


图 1.15 SbB_3O_6 的晶体结构[62]

Figure 1.15 The crystal structure of SbB_3O_6 [62]

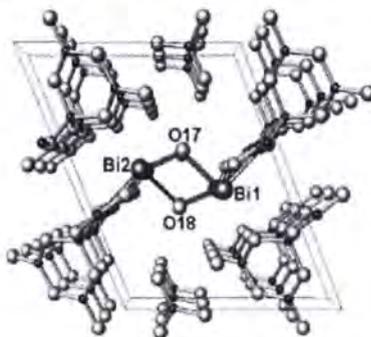
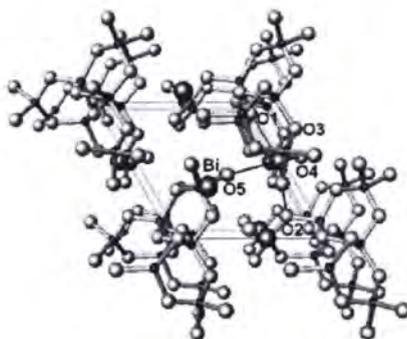


图 1.16 $\text{Bi}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{OH}$ 的晶体结构[63]

Figure 1.16 The crystal structure of $\text{Bi}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]\text{OH}^{[63]}$ 图 1.17 $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}$ 的晶体结构^[63]Figure 1.17 The crystal structure of $\text{BiB}_2\text{O}_4\text{F}^{[63]}$.

将畸变度高的过渡金属与氧原子形成的多面体引入到硼酸盐体系中也是构筑非心化合物和增强倍频效应的一个有效策略。2013年，叶宁团队报道了一例镉硼酸盐氟化物 $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}^{[65]}$ ，它结晶于极性空间群 Cm 。在其结构中，畸变的 CdO_xF_y ($x=4, 5, 7; y=0, 1, 2$) 多面体通过共边或者共顶点的方式，沿 c 轴方向形成具有孔道的三维骨架， BO_3 平面三角形填充在孔道中(图 1.20)。倍频测试表明其二阶非线性效应约为 KDP 的 4 倍。2017年，其同构化合物 $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{Cl}$ 被报道^[66]，其倍频效应增大约为 KDP 的 5 倍。

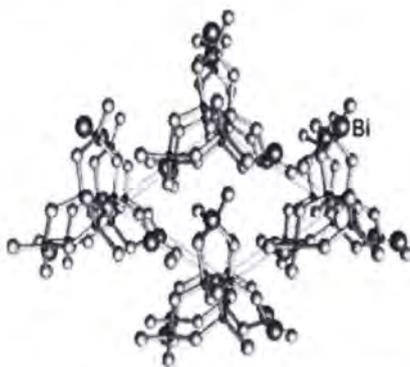
图 1.18 $\text{Bi}_3[\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})]$ 的晶体结构^[63]Figure 1.18 The crystal structure of $\text{Bi}_3[\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})]^{[63]}$


 图 1.19 BiB_3O_6 的晶体结构图^[64]

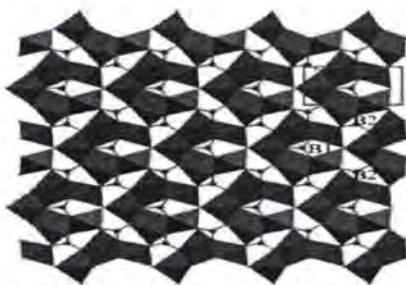
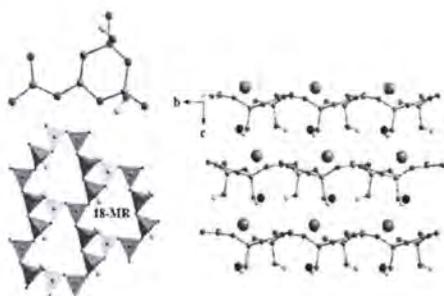
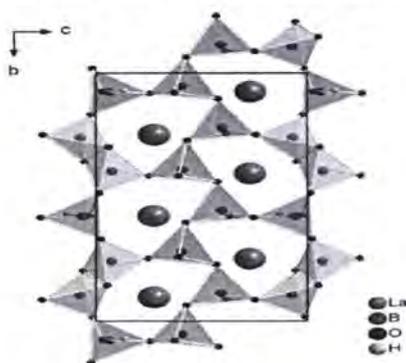
 Figure 1.19 The crystal structure of BiB_3O_6 ^[64]

 图 1.20 $\text{Cd}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}$ 的晶体结构^[65]

 Figure 1.20 The crystal structure of $\text{Cd}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ^[65]

由于稀土离子的电子结构特殊性，可以与氧原子配位形成多种多样的构型，稀土材料一直是磁性、荧光、非线性晶体等多功能材料研究的热点。另外，稀土硼酸盐也是优异的紫外晶体材料。2018年，潘世烈团队报道了两例非心的稀土硼酸盐卤化物，即 $\text{LnB}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$)^[67]。它们结晶于极性空间群 Cc ，结构和 KBBF 相似，都是由 $[\text{B}_4\text{O}_8(\text{OH})]_2$ 基本构筑单元形成 $[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]_\infty$ 二维层(图 1.21)。它们的倍频效应分别是 KDP 的 2.3 和 2.1 倍，其中 $\text{LaB}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}$ 还能够实现深紫外透过，是潜在的深紫外倍频材料。另外，最近 Hubert Huppertz 报道了一例通过高温高压水热合成的硼酸镧化合物，即 $\text{La}_3\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})$ ^[68]。该化合物结晶于手性空间群 $P2_1$ ，其阴离子骨架由共顶点和共边的 BO_4 四面体相互连接而成(图 1.22)，其倍频效应非常小。

图 1.21 $\text{LnB}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$)的晶体结构^[67]Figure 1.21 The crystal structure of $\text{LnB}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$)^[67]图 1.22 $\text{La}_3\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})$ 的晶体结构^[68]Figure 1.22 The crystal structure of $\text{La}_3\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})$ ^[68]

1.2.2 无机硼硅、硼锆酸盐倍频晶体材料的研究现状

经过不断地探索，我们对简单硼酸盐已经有了一个比较系统的认识。为了丰富硼酸盐的化学结构以及寻找性能更优异的硼酸盐晶体材料，研究者们开始将其它阴离子基团引入到硼酸盐体系中，如平面三角形的 CO_3^{2-} 和 NO_3^- ，四面体构型的 ZnO_4^{6-} 、 AlO_4^{5-} 、 GaO_4^{5-} 、 SiO_4^{4-} 、 GeO_4^{4-} 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} ，八面体构型的 TeO_6^{6-} 和 SbO_6^{7-} ，以及 SeO_3^{2-} 、 SeO_4^{2-} 等，这些基本的阴离子构筑单元与 BO_3^{3-} 或 BO_4^{5-} 单元相结合可生成各式各样的阴离子骨架，继而产生一系列新颖的硼酸盐及其衍生物，其中很多具有优异的二阶非线性光学性能，我们下面重点介绍含 SiO_4^{4-} 和 GeO_4^{4-} 的硼酸盐晶体^[69-109]。

硅原子和锆原子能构成四面体的原子类似，可以和氧原子配位形成四面体或六面体构型， SiO_4 或 GeO_4 四面体可以进一步聚合连接成丰富的 R_2O_7 ， R_3O_9 ，

R_4O_{12} , R_6O_{18} ($R=Si, Ge$)等阴离子构筑单元。硅是地壳中含量第二的元素,是岩矿和土壤的主要组分,且 B 原子与 Si 原子处于元素周期表斜对线,它们的化学性质相似, SiO_4 四面体可以与 B-O 基团形成新颖结构的硼硅酸盐。J. B. Parise 于 1992 年得到了一例锂硼硅酸盐,即 $LiBSiO_4$ ^[70],该晶体结晶于四方非心空间群 $I\bar{4}$, SiO_4 和 BO_4 四面体通过共顶点连接构成了简单的三维框架结构(图 1.23), LiO_4 四面体通

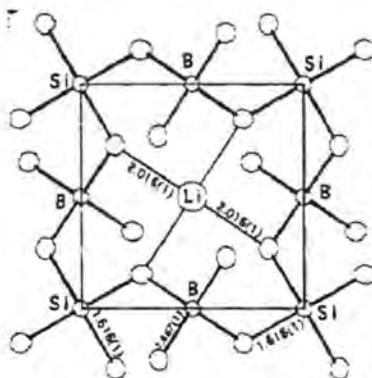


图 1.23 $LiBSiO_4$ 的晶体结构图^[70]

Figure 1.23 The crystal structure of $LiBSiO_4$ ^[70]

过共用氧原子填充在 B-O-Si 阴离子骨架的空穴中,虽然 $LiBSiO_4$ 是一个非心化合物,但是它的非线性效应还没有被研究。2013 年,潘世烈等人通过高温固相法合成了一例铯硼硅酸盐,即 $Cs_2B_4SiO_9$ ^[71],该化合物结晶于非心空间群 $I\bar{4}2$,在其晶体结构中,四个 BO_4 单元通过共边连接形成 B_4O_{10} 阴离子簇,该基团的端氧原子与 SiO_4 交错连接构成具有孔道结构的三维阴离子框架, Cs^+ 作为抗衡阳离子填充在孔道中(图 1.24)。在当时的结构认定中,认为 O1 原子的位点是部分占有的,导致了 B-O 键的键长不太符合常规, B-O 键长在 1.396(5)-1.671(9) Å 范围内,这使得 B_4O_{10} 阴离子基团的畸变度更大,增强了宏观非线性效应。然而,2016 年孙俊良等结构学专家对 $Cs_2B_4SiO_9$ 和后面要介绍的 $Cs_2B_4GeO_9$ 的结构重新进行分析,他们认为这两个化合物 B-O 键键长异常是因为它们存在非公度结构,最终确定为超空间群 $I2$ ^[72]。 $Cs_2B_4SiO_9$ 的紫外可见漫反射实验表明其紫外截止边在 190nm 以下,可以实现深紫外透过。倍频测试表明其二阶非线性光学效应约为 KDP 的 4.6 倍。潘世烈团队于 2014 年又报道了两例含盐硼硅酸盐化合物,

$Ba_4(BO_3)_3(SiO_4) \cdot Ba_3X (X=Cl, Br)$ [73], 它们都结晶于非心空间群 $P6_3mc$, Cl 原子与周围的六个 Ba(1)原子连接形成 $ClBa_6$ 畸变六配位构型, $ClBa_6$ 八面体通过共面连接形成了沿 c 轴方向的一维 $[Ba_3Cl]$ 链。 $Ba(2)O_9$ 多面体通过共边或者共面互相连接形成沿 c 轴方向具有六元环孔道的 Ba-O 多面体骨架。 $Ba(3)O_{10}$ 多面体通过

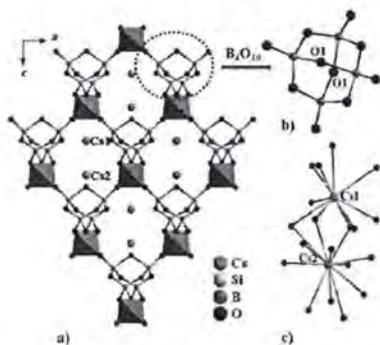


图 1.24 $Cs_2B_4SiO_9$ 的整体结构(a); B_4O_{10} 阴离子基团(b); Cs^+ 的配位环境(c) [71]

Figure 1.24 The whole crystal structure of $Cs_2B_4SiO_9$ (a), B_4O_{10} anion group (b) and the coordination environment of Cs^+ (c) [71]

共顶点或者共面与 SiO_4 四面体相连, 同时通过共边与三个 BO_3 连接, 最终形成沿 c 轴方向的一维 $[Ba(3)(BO_3)_3(SiO_4)]$ 链, 形成的链继续与 $Ba(2)O_9$ 多面体形成的骨架通过共用氧原子连接形成 $[Ba_4(BO_3)_3(SiO_4)]$ 骨架, $[Ba_3Cl]$ 链填充在此骨架中形成该化合物的三维结构(图 1.25)。这两个晶体的 SHG 效应与 KDP 相当, 均可以相位匹配。另外, 这两个化合物的紫外截止边都在 190 nm 以下, 说明它们都是潜在的深紫外非线性光学晶体材料。

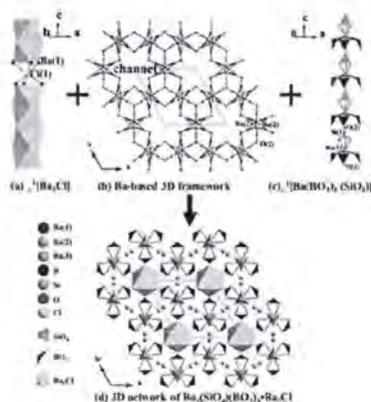
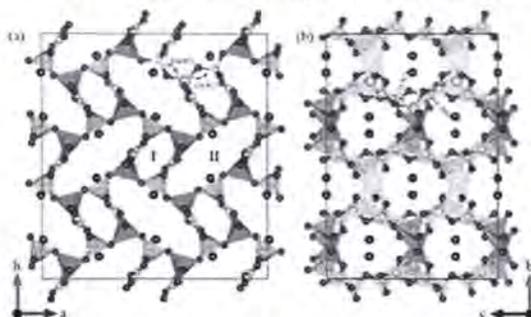


图 1.25 $Ba_4(BO_3)_3(SiO_4) \cdot Ba_3X (X=Cl, Br)$ 的晶体结构图 [73]

Figure 1.25 The crystal structure of $\text{Ba}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4) \cdot \text{Ba}_3\text{X} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ [73]图 1.26 CsSiB_3O_7 的晶体结构图 [74]Figure 1.26 The crystal structure of CsSiB_3O_7 [74]

2018年,孙俊良团队结合电子衍射和第一性原理成功合成了一例硼硅酸铯,即 CsSiB_3O_7 [74],该化合物结晶于正交的极性空间群 $Pna2_1$,在其结构中,一个 BO_4 四面体与两个 BO_3 平面三角形连接成一个常见的 $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ 阴离子单元,四个 $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ 阴离子单元的 O 原子与 Si 原子配位形成 SiO_4 单元, SiO_4 与 B_3O_7 阴离子单元相互连接构筑成 3D 的 B-O-Si 阴离子骨架,紧接着在 a 轴方向形成了一种一维孔道, c 轴方向形成另外两种不同的一维螺旋孔道(图 1.26)。 CsSiB_3O_7 在 1064 nm 处的 SHG 效应约为 KDP 的 0.7 倍,而且是相位匹配的。更重要的是 CsSiB_3O_7 的紫外吸收截止边低于 200 nm,表明该晶体是潜在的深紫外非线性光学晶体材料。2019年,潘世烈团队又报道了 $\text{Ba}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4) \cdot \text{Ba}_3\text{X} (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ 的同构化合物 $\text{Ba}_3\text{Ca}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}$ [75],该化合物是由 $[\text{Ca}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4)\text{O}_9]$ 链交替连接形成 $[\text{Ca}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4)]$ 框架, $[\text{Ba}_3\text{Cl}]$ 链填充在框架的孔道中构成。该晶体的 SHG 效应约为 KDP 的 0.6 倍,不同颗粒度晶体倍频信号测试表明该化合物可以实现相位匹配。差热分析和 XRD 测试表明 $\text{Ba}_3\text{Ca}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}$ 具有一致熔融的特性,有利于生长大晶体。另外,紫外可见漫反射测试表明 $\text{Ba}_3\text{Ca}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}$ 的紫外吸收截止边低于 190 nm,证明该化合物具有宽的带隙。同年,两例具有深紫外透过的硼硅酸盐被合成并研究了其光学性质,即 RbBSi_2O_6 和 CsBSi_2O_6 [76],这两个化合物结晶于立方非心空间群 $I\bar{4}3d$,结构中 SiO_4 和 BO_4 四面体通过共顶点连接形成具有大空穴的三维框架结构, Rb^+ 或 Cs^+ 作为抗衡阳离子填充在空穴中(图 1.27)。 RbBSi_2O_6 和 CsBSi_2O_6 的紫外吸收边分别低于 180 nm 和 185 nm,所以它们都是深紫外晶体材料,然而它们的倍频性能没有被报道。2019年,非心结

构的 $\text{Cs}_{0.92}\text{B}_{0.92}\text{Si}_{5.08}\text{O}_{12}$ 也被报道^[77]，此化合物结晶于正交极性空间群 $Ama2$ ，它的结构也是由 Cs^+ 填充在 SiO_4 和 BO_4 四面体通过共顶点连接形成三维骨架的空穴中构成的。倍频测试显示它的倍频系数约为 KDP 的 0.2 倍，是比较弱的，另

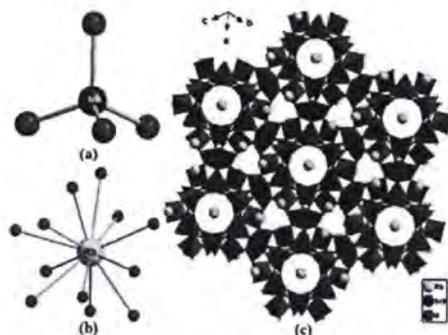


图 1.27 RbBSi_2O_6 的晶体结构图^[76]

Figure 1.27 The crystal structure of RbBSi_2O_6 ^[76]

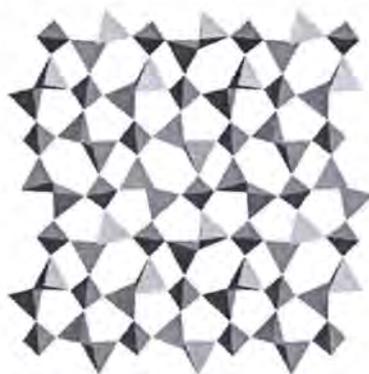


图 1.28 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$ 的 B-O-Si 三维阴离子骨架结构^[77]

Figure 1.28 The 3D B-O-Si anion framework^[77]

外它的紫外截止边也是低于 200 nm，表明 $\text{Cs}_{0.92}\text{B}_{0.92}\text{Si}_{5.08}\text{O}_{12}$ 也是一例深紫外晶体。 $\text{Li}_4\text{B}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$ 是通过高温高压水热法合成的一例非心硼硅酸锂，它结晶于单斜手性空间群 $P2_1$ ，在其结构中， BO_4 和 SiO_4 四面体通过共顶点连接形成具有 4-6 元环孔道的片层，层之间再通共用氧原子构建成三维的框架结构， Li^+ 作为抗衡阳离子填充在三维骨架的空穴中(图 1.28)^[78]。已报道的非中心对称结构硼硅酸盐还有 $\text{CaSi}_{1/3}\text{B}_{2/3}\text{O}_{8/3}$ ($Pna2_1$)， $\text{BaEu}_6(\text{Si}_3\text{B}_6\text{O}_{24})(\text{OH})_2$ ($P6mm$)， LnBRO_5 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}$) ($P3_1$)等^[79-81]。我们发现目前报道的硼硅酸盐主要集中在碱金属、碱土金属、稀土

金属硼酸盐中，而且有报道非线性效应的主要集中在碱金属硼酸盐。另外，许多非心的碱金属硼酸盐都可以在深紫外区域透过，是潜在的深紫外非线性光学晶体材料，但是大部分非中心对称硼酸盐的倍频系数并不高，有的甚至很弱而且有一定的潮解性，这阻碍了其实际应用。再者，从组分上，大多数非心硼酸盐都是单金属的，过渡金属、混金属以及含孤对电子的金属硼酸盐很少作为非线性光学晶体被报道^[70-86]。

Ge 与 Si 原子一样可以与氧原子配位形成各式各样的基本构筑单元，类似地，将 Ge-O 单元引入到 B-O 阴离子骨架结构中，也能形成了新型的硼酸盐衍生物，即硼锗酸盐。硼锗酸盐的透过波段较宽、热稳定性较高，形成非心化合物的几率也较大。另外，锗原子的半径（122.5 pm）比硼原子的半径（98 pm）大很多，因此同一骨架里存在这两种基本构筑单元时会有较大的张力，因此报道的硼锗酸盐化合物并不是很多。1992 年，J. B. Parise 用水热合成得到了化合物 LiGeBO_4 ^[70,87]，该化合物结晶于非心空间群 $I-4$ ，在 c 轴方向， BO_4 和 GeO_4 四面体共顶点相连构成具有一维六元环孔道的阴离子框架， Li^+ 离子则作为抗衡阳离子填充在六元环空穴中（图 1.29）。当年的文献中并没有报道 LiGeBO_4 的倍频系数。2019 年，潘世烈团队通过高温固相的方法重新得到了 LiGeBO_4 晶体，测得其 SHG 系数约为 KDP 的 2 倍，而且具有大的带隙（6.2 eV），实现了带隙和非线性系数的一个好的平衡，但遗憾的是， LiGeBO_4 无法实现相位匹配^[88]。

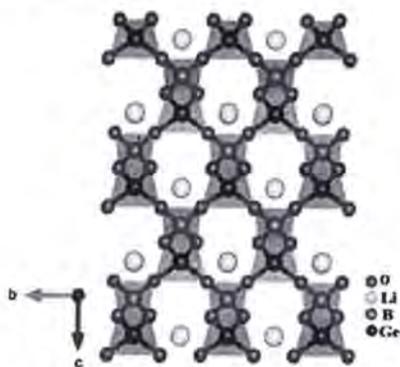


图 1.29 LiGeBO_4 的晶体结构^[88]

Figure 1.29 The crystal structure of LiGeBO_4 ^[88]

杨国昱课题组在水热合成和溶剂热合成硼锗酸盐方面做了大量的工作^[89,90]。2003年，该课题组合成了一例 KGe_2BO_6 ^[91] 化合物，该晶体结晶于正交手性空间群

$P2_12_12_1$ 。在其晶体结构中， GeO_4 四面体二聚形成的 Ge_2O_7 单元共顶点连接沿 a 轴方向形成了一维的 Ge-O 链， BO_4 四面体通过与这些 Ge-O 链连接形成了具有七元环孔道的阴离子骨架， K^+ 离子作为抗衡阳离子填充在七元环孔道中(图1.30)。然而， KGe_2BO_6 的二阶非线性效应非常弱。2004年，杨国昱团队通过水热合成法得到一例含结晶水的 $\text{K}_2\text{GeB}_4\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[92]，该化合物结晶于单斜极性空间群 Cc 。在其化学结构中，两个 BO_3 与两个 BO_4 通过共顶点连接成 B_4O_9 阴离子簇，每个 BO_3 平面三角形通过氧原子桥连两个 BO_4 四面体(图1.31b)。在 a 轴方向， B_4O_9 阴离子簇继续与 GeO_4 四面体相互连接，形成了具有十元环的三维阴离子骨架构型。作为抗衡阳离子的 K^+ 和结晶水填充于十元环孔道当中(图1.31a)。粉末倍频测试表明该化合物的二阶非线性效应约为2倍的KDP。研究发现，加热除去结晶水后其结构依然能够保持稳定。2008年，孔芳等人通过高温固相方法合成了两例非心的硼锆酸盐，即 CsGeB_3O_7 和 $\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ^[93]。 CsGeB_3O_7 结晶于正交极性空间群 $Pna2_1$ ，与 CsSiB_3O_7 是同构化合物。在 c 轴方向，环状的 B_3O_7 阴离子簇与 GeO_4 四面体相互连接构筑成拥有六元环和十元环两种空穴的3D阴离子框架， Cs^+ 离子作为抗衡离子填充在这些孔道当中(图1.32)。 CsSiB_3O_7 的SHG系数约为1.5倍的KDP。化合物 $\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ 结晶于单斜手性空间群 $I2$ 。在其结构中，三个 GeO_4 四面体通过共顶点构筑成半圆环状的 Ge_3 基元， Ge_3 基元继而与两个 BO_4 四面体首尾相连形成含有四元环的帽状 $\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ 阴离子簇(图1.33b)。在 b 轴方向， $\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ 簇之间通过共用氧原子形成具有一维孔道的三维阴离子框架， K^+ 离子作为抗衡阳离子填充在三维骨架的空穴中(图1.33a)。粉末倍频测试表明 $\text{K}_2\text{B}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ 的信号非常弱。

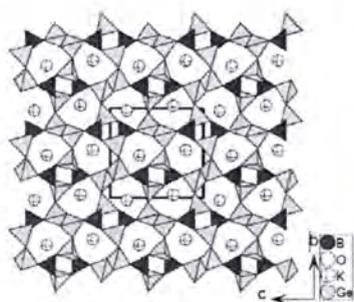


图 1.30 KGe_2BO_6 的三维晶体结构^[91]

Figure 1.30 The crystal structure of KGe_2BO_6 ^[91]

2011年，张建汉等人通过高温固相的方法合成了三例具有非心结构的硼锆酸

铷化合物,即 RbGeB_3O_7 , $\text{Rb}_2\text{GeB}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Rb}_4\text{Ge}_3\text{B}_6\text{O}_{17}$ ^[94],其中 RbGeB_3O_7 与 CsGeB_3O_7 和 CsSiB_3O_7 同构,其倍频系数约为1.3倍的KDP。化合物 $\text{Rb}_2\text{GeB}_4\text{O}_9$ 结晶于手性空间群 $P2_1$,在其结构中,两个 BO_3 平面三角形和两个 BO_4 四面体通过共顶点连接成 B_4O_9 阴离子单元, B_4O_9 阴离子单元继而与 GeO_4 四面体通过共顶点交替连接形成三维的 GeB_4O_9 阴离子骨架,该阴离子骨架在a轴方向具有9元环和10元环的孔道, Rb^+ 的作为抗衡阳离子填充在孔道中(图1.34)。 $\text{Rb}_2\text{GeB}_4\text{O}_9$ 的倍频系数约为KDP的2倍。 $\text{Rb}_4\text{Ge}_3\text{B}_6\text{O}_{17}$ 结晶于极性空间群 Cc ,该化合物是由层状的 B_3O_8 单元, Ge_2O_7 以及 GeO_4 单元通过共顶点相连构成三维的 $[\text{Ge}_3\text{B}_6\text{O}_{17}]^{4-}$ 阴离子网络框架, Rb^+ 作为抗衡阳离子填充在沿b轴方向的8元环和9元环孔道中(图1.35)。 $\text{Rb}_4\text{Ge}_3\text{B}_6\text{O}_{17}$ 的二阶非线性系数约为1.3倍的KDP。这三个化合物都能够满足一类相位匹配。2013年,徐翔等人通过高温熔融的方法合成了一例硼锆酸铷化合物,即 $\text{Cs}_2\text{GeB}_4\text{O}_9$ ^[95],它与上面介绍过的 $\text{Cs}_2\text{SiB}_4\text{O}_9$ 同构,这里不再对其结构做描述,倍频测试表明其非线性效应约为KDP的2.8倍且可以满足相位匹配。

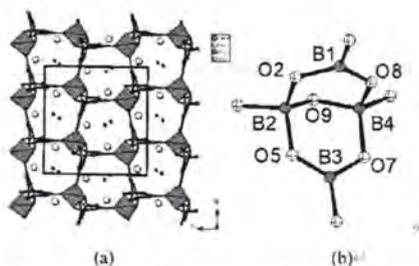


图 1.31 $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{B}_4\text{O}_9)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的整体晶体结构图(a)和 B_4O_9 簇(b)^[92]

Figure 1.31 The crystal structure of $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{B}_4\text{O}_9)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) and B_4O_9 cluster (b)^[92]

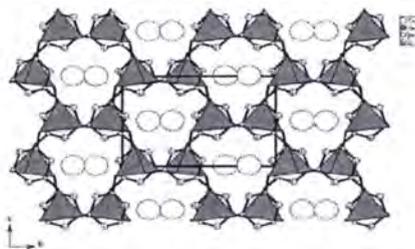


图 1.32 CsGeB_3O_7 的晶体结构图^[93]

Figure 1.32 The crystal structure of CsGeB_3O_7 ^[93]

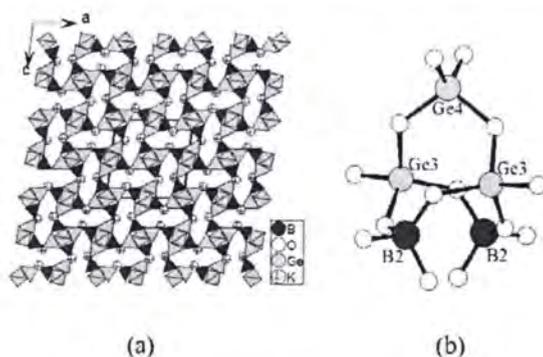


图 1.33 化合物 $K_2B_2Ge_3O_{10}$ 的晶体结构图(a); $B_2Ge_3O_{14}$ 簇(b)^[93]

Figure 1.33 The crystal structure of $K_2B_2Ge_3O_{10}$ (a) and $B_2Ge_3O_{14}$ cluster (b)^[93]

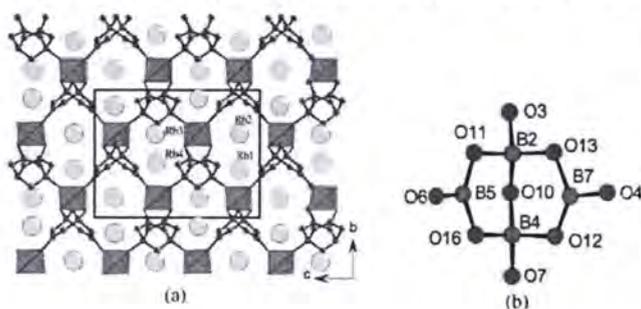


图 1.34 化合物 $Rb_2GeB_4O_9$ 的晶体结构图(a); B_4O_9 阴离子单元(b)^[94]

Figure 1.34 The crystal structure of $Rb_2GeB_4O_9$ (a) and B_4O_9 cluster (b)^[94]

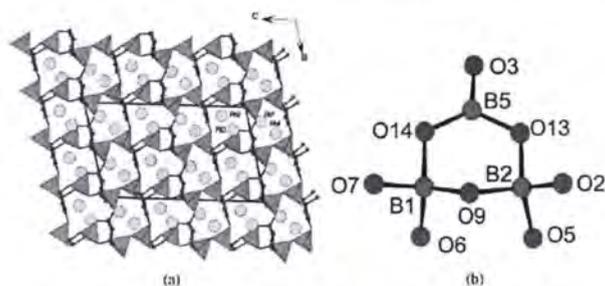


图 1.35 化合物 $Rb_4Ge_3B_6O_{17}$ 的晶体结构图(a); B_3O_8 阴离子单元(b)^[94]

Figure 1.35 The crystal structure of $Rb_4Ge_3B_6O_{17}$ (a) and B_3O_8 cluster (b)^[94]

2011 年, 一例富锗的硼酸盐 $Ca_{10}Ge_{16}B_6O_{51}$ 通过高温固相被合成^[96], $Ca_{10}Ge_{16}B_6O_{51}$ 结晶于正交极性空间群 $Pba2$, 在其晶体结构中, Ge 原子与氧原子配位形成 GeO_4 四面体和 GeO_6 八面体两种配位模式, 而所有的硼原子则与四个

氧原子配位形成 BO_4 四面体构型。在 c 轴方向, GeO_4 四面体和 GeO_6 八面体单元通过共顶点连接构筑成一维的 Ge_4O_{12} 单链(图 1.36b), 继而每四个 Ge_4O_{12} 单链共顶点连接成 $\text{Ge}_{12}\text{O}_{44}$ 四重链柱。相邻的 $\text{Ge}_{12}\text{O}_{44}$ 单元又通过共顶点连接在 ac 平面形成了锗氧厚层, BO_4 和 B_2O_7 单元连接在锗氧厚层之间, 在 c 轴方向形成了具有 5-7 元环三种孔道的三维阴离子框架结构, Ca^{2+} 作为抗衡阳离子填充在这些孔道当中(图 1.36a)。SHG 测试表明其粉末倍频信号很弱, 约为 0.1 倍的 KDP。同一年, 也得到了一个新颖的镉硼锗酸盐 $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ [96]。 $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ 结晶于四方空间群 $P-4$ 。该化合物的化学结构非常复杂, 也是一个富锗的化合物, 在 $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ 结构中, 一个 GeO_4 四面体连接四个 B_2O_7 单元形成孤立的 $\text{Ge}(\text{B}_2\text{O}_7)_4$ 阴离子簇(图 1.37c), 与 $\text{Ca}_{10}\text{Ge}_{16}\text{B}_6\text{O}_{51}$ 类似, GeO_4 四面体聚合成 Ge_4O_{12} 单链继而形成一维 $\text{Ge}_{12}\text{O}_{44}$ 四重链柱, 然而不同于 $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ 的是, 在 c 轴方向, 相邻的 $\text{Ge}_{12}\text{O}_{44}$ 四重链柱通过共顶点形成了含有超大 24 元环孔道的三维的 Ge-O 阴离子骨架(图 1.37b)。孤立的 $\text{Ge}(\text{B}_2\text{O}_7)_4$ 单元填充在 24 元环孔道中, 在 c 轴方向形成了具有 5-7 元环孔道的复杂三维阴离子骨架, 镉离子作为抗衡阳离子填充在孔道中(图 1.37a)。同样地, 虽然 $\text{Cd}_{12}\text{Ge}_{17}\text{B}_8\text{O}_{58}$ 是一个非中心对称的化合物, 但是粉末倍频测试表明其信号非常弱。

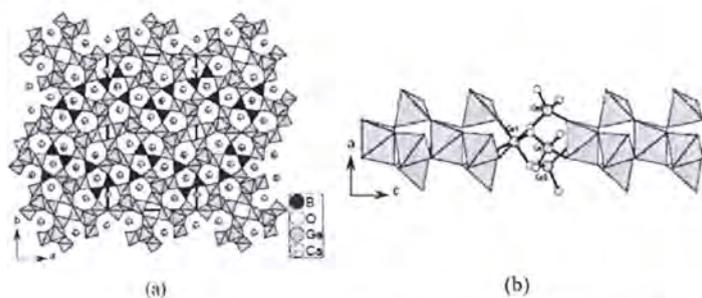


图 1.36 $\text{Ca}_{10}\text{Ge}_{16}\text{B}_6\text{O}_{51}$ 的晶体结构图(a)和 Ge_4O_{12} 单元(b) [96]

Figure 1.36 The crystal structure of $\text{Ca}_{10}\text{Ge}_{16}\text{B}_6\text{O}_{51}$ (a) and Ge_4O_{12} cluster (b) [96]

2011 年, 张建汉等人通过水热反应合成了一例钡硼锗酸盐, 即 $\text{Ba}_3[\text{Ge}_2\text{B}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_2](\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ [97], 该化合物结晶于单斜极性空间群 Cc , 为新的硼锗酸盐结构类型。在该化合物的结构中, 两个 BO_3 平面三角形和三个 BO_4 四面体基本单元通过共顶点连接形成包含两个几乎相互垂直三元环的 B_5O_{12} 阴离子构筑单元, 然后两个 $\text{BO}_3(\text{OH})$ 单元与 B_5O_{12} 通过 BO_3 平面三角形的氧原子桥连形

成 $[B_7O_{16}(OH)_2]^{13-}$ 阴离子构筑单元, 该阴离子构筑单元继续与 GeO_4 四面体通过 $Ge-O-B$ 方式连接在沿 b 轴方向形成了具有十元环的三维阴离子框架, Ba^{2+} 作为抗衡阳离子填充在三维骨架的孔道中(图 1.38)。SHG 效应测试表明其信号是非常弱的, 约为 0.3 倍的 KDP。Hubert Huppertz 团队于 2014 年报道了一例锶硼锆酸盐, 即 $Sr_{3-x/2}B_{2-x}Ge_{4+x}O_{14}$ ($x = 0.32$), 该化合物结晶于三方手性空间群 $P321$, 属于 $Pb_3Ga_2Ge_4O_{14}$ 类型结构, 其非线性效应没有被测试^[98]。

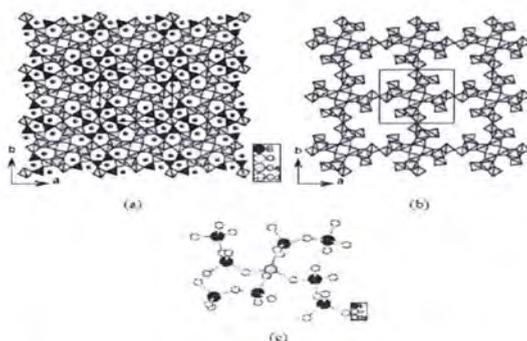


图 1.37 $Cd_{12}Ge_{17}B_8O_{58}$ 的晶体结构图(a); $Ge-O$ 骨架(b); $Ge(B_2O_7)_4$ 阴离子簇(c)^[96]

Figure 1.37 The crystal structure of $Cd_{12}Ge_{17}B_8O_{58}$ (a) and $Ge(B_2O_7)_4$ cluster (b)^[96]

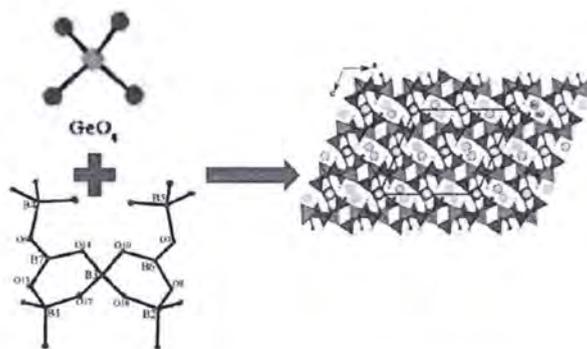


图 1.38 $Ba_3[Ge_2B_7O_{16}(OH)_2](OH)(H_2O)$ 的晶体结构图^[97]

Figure 1.38 The crystal structure of $Cd_{12}Ge_{17}B_8O_{58}$ (a) and $Ge(B_2O_7)_4$ cluster (b)^[97]

对于稀土硼锆酸盐, $Ln_{14}(GeO_4)_2(BO_3)_6O_8$ ($Ln = Pr, Nd, Sm-Gd$)系列化合物结晶于极性空间群 $P3_1$, 在它们的化学结构中, BO_3 平面三角形和 GeO_4 四面体之间没有相连(图1.39), 它们分别与6-10配位的 Ln^{3+} 形成的多面体连接形成了三维框架结构^[99-105]。

对于 $LnGeBO_5$ 系列化合物, 当 Ln^{3+} 离子半径相对较大时, $LnGeBO_5$ ($Ln = La,$

Pr, Nd(低温相))结晶于三方极性空间群 $P3_1$ 。在其结构中, BO_4 四面体通过共顶点连接在在 c 轴方向形成了一维链, GeO_4 四面体悬挂在该一维链的四周构筑成一维的 Ge-O-B 链, Ln^{3+} 离子连接在链之间形成三维网络结构(图 1.40)。然而当 Ln^{3+} 离子半径变小时, LnGeBO_5 (Ln = Nd(低温相)-Er)则结晶于中心对称空间群 $P2_1/c$, 该系列化合物属于硅灰硼石(CaBSiO_4OH)结构类型^[106-109]。

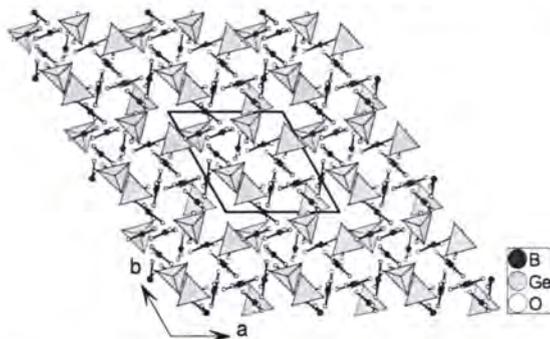


图 1.39 $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ 结构中 BO_3 和 GeO_4 单元在 c 轴方向的分布^[99-105]

Figure 1.39 The arrangement of BO_3 and GeO_4 in the structure of $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ ^[99-105]

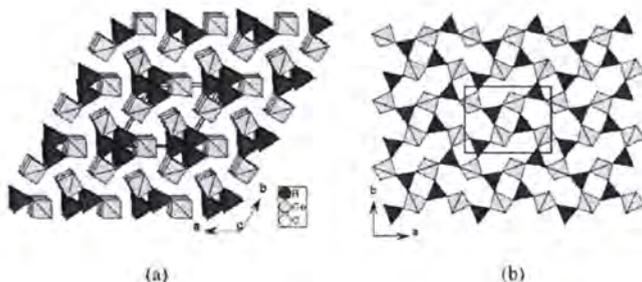


图 1.40 含一维链的 $\text{LnGeBO}_5(P31)$ 阴离子构型(a); $\text{LnGeBO}_5(P2_1/c)$ 阴离子构型(b)^[106-109]

Figure 1.40 The GeBO_5 anion framework in the structure of $\text{LnGeBO}_5(P31)$ (a) and

$\text{LnGeBO}_5(P2_1/c)$ (b)^[106-109]

1.2.3 无机硼(亚)硒、硼碲酸盐倍频晶体材料的研究现状

元素 Se 可以与氧原子形成两种价态的配位构型, 即 SeO_3 和 SeO_4 基本单元, 其价态分别为 +4 和 +6 价。2006 年, 孔芳等人得到了首例硼亚硒酸盐晶体, 即 $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$ ^[110], 该化合物结晶于正交手性空间群 $P2_12_12_1$, $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$ 的结构比较简单, 它是由通过 Se(+4) 原子相互连接的 B_2O_7 单元构筑成的三维结构组成(图 1.41)。

在当时, $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$ 是一种新类型的二阶非线性光学晶体材料, 经测试它的倍频效应约为 KDP 的 2.2 倍, 而且能够满足相位匹配。

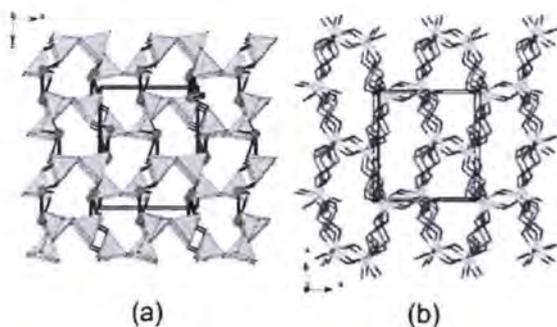


图 1.41 $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$ 沿 b 轴方向的晶体结构(a); 沿 c 轴方向的晶体结构(b)^[110]

Figure 1.41 The crystal structure of $\text{Se}_2(\text{B}_2\text{O}_7)$ along the b-axis (a) and c-axis(b)^[110]

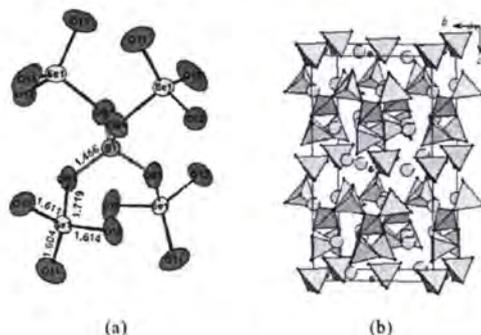


图 1.42 $\text{Na}_6[\text{B}(\text{SeO}_4)_4](\text{SeO}_4)$ 的 $[\text{B}(\text{SeO}_4)_4]^{5-}$ 单元(a)和三维结构图(b)^[112]

Figure 1.42 The $[\text{B}(\text{SeO}_4)_4]^{5-}$ group (a) and crystal structure of $\text{Na}_6[\text{B}(\text{SeO}_4)_4](\text{SeO}_4)$ (b)^[112]

2012 年张建汉等人通过真空高温固相的方法合成了四例新颖的碱金属硼亚硒酸盐, 即 $\text{K}_2\text{Se}_3\text{B}_2\text{O}_{10}$ 、 ASeB_3O_7 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) 和 $\text{Li}_2\text{SeB}_8\text{O}_{15}$ ^[111], 然而这四个化合物都属于中心对称化合物。H. Hillebrecht 团队于 2014 年第一次合成了四例硼硒酸盐^[112], 即 $\text{HK}_4[(\text{B}(\text{SeO}_4)_4)(\text{H}_3\text{O})]$ 、 $\text{Rb}_3[\text{B}(\text{SeO}_4)_3]$ 、 $\text{Cs}_3[\text{B}(\text{SeO}_4)_3]$ 和 $(\text{H}_3\text{O})\text{Na}_6[\text{B}(\text{SeO}_4)_4](\text{SeO}_4)$ 。其中化合物 $(\text{H}_3\text{O})\text{Na}_6[\text{B}(\text{SeO}_4)_4](\text{SeO}_4)$ 结晶于四方非空间群 $I-4$, 在其结构中 BO_4 四面体与周围的四个 SeO_4 四面体通过共顶点相连形成 $[\text{B}(\text{SeO}_4)_4]^{5-}$ 超四面体构型的阴离子结构单元, 这与硼硫酸盐中的 $[\text{B}(\text{SO}_4)_4]^{5-}$ 类似。继而, $[\text{B}(\text{SeO}_4)_4]^{5-}$ 阴离子基团与孤立 SeO_4 交替排列形成该化合物的阴离子框架结构(图 1.42)。虽然 $(\text{H}_3\text{O})\text{Na}_6[\text{B}(\text{SeO}_4)_4](\text{SeO}_4)$ 属于非对称中心化合物, 但其倍频性能没有被报道。H. Hillebrecht 等人于 2015 年又合成了一例混价的硼硒

酸盐 $B_2Se_3O_{10}$ ^[113], 该化合物结晶于中心对称空间群 $P2_1/c$, 分子中既存在 SeO_4 也存在 SeO_3 基本单元。2018 年, 张建汉等人得到了两例同构的亚硒酸盐, $RbSe_3B_2O_9(OH)$ 和 $CsSe_3B_2O_9(OH)$ ^[114], 它们结晶于手性空间群 $P2_12_12_1$ 。它们是由一维的 $[Se_3B_2O_9(OH)]^-$ 链连接 Rb^+ 或 Cs^+ 形成, 该一维链与 $K_2Se_3B_2O_{10}$ 相同。其中 $CsSe_3B_2O_9(OH)$ 的倍频效应约为 KDP 的 0.8 倍, 而 $RbSe_3B_2O_9(OH)$ 的二阶非线性效应很弱。

Te 和 Se 原子同族, 能与氧原子配位形成含孤对电子的 $TeO_3(+4)$ 和不含孤对电子的 $TeO_6(+6)$ 构型。因此将 TeO_3 或 TeO_6 基本构筑单元引入到硼氧阴离子簇中期望能够获得更多类型的硼酸盐材料。目前为止, 还没有含 TeO_3 基团的硼酸盐被报道, 另外含 TeO_6 基团的硼酸盐也鲜有报道。已经报道的碲硼酸盐有 $B(OTeF_5)_3$, $Na_2RE_2TeO_4(BO_3)_2$ ($RE=Y, Dy-Lu$), $Ca_{13}Te^{VI}_{2/3}Te^{IV}_{3.75}O_{15}(BO_3)_4(OH)_3$, Bi_3TeBO_9 , $Ba_4B_8TeO_{19}$ 以及 $A_2Mg_2TeB_2O_{10}$ ($A=Pb, Ba$)^[115-120]。其中具有倍频效应的化合物只有 Bi_3TeBO_9 和 $Ba_4B_8TeO_{19}$ ^[117-118]。 Bi_3TeBO_9 ^[117] 结晶于六方极性空间群 $P6_3$, 在其结构中, Bi_3O_9 单元、孤立的 TeO_6 以及 BO_3 基本单元相互相连形成 Bi_3TeBO_9 的三维结构(图 1.43)。该化合物展现了非常大的二阶非线性系数, 约为 20 倍的 KDP, 是目前无机硼酸盐中倍频系数最大的化合物。P. Shiv Halasyamani 课题组于 2018 年报道的 $Ba_4B_8TeO_{19}$ 结晶于极性空间群 Cc , $Ba_4B_8TeO_{19}$ 的三维阴离子骨架是由 $[B_8O_{17}]^\infty$ 双层与畸变的 TeO_6 八面体相互连接而成(图 1.44)。 $Ba_4B_8TeO_{19}$ 的倍频效应与 KDP 相当, 而且该化合物是能够实现相位匹配的, 另外该化合物有短的紫外截止边(210 nm)。其在 1064 nm 处的双折射率为 0.055, 说明 $Ba_4B_8TeO_{19}$ 是一例潜在的紫外倍频晶体^[181]。

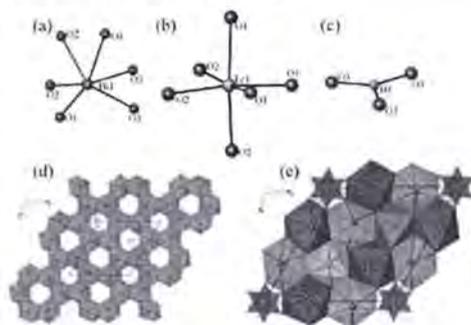


图 1.43 Bi_3TeBO_9 中的 BiO_6 和 TeO_6 八面体(a, b); BO_3 单元(c); Bi_6O_{18} 单元(d); 整体的三维骨架结构(e)^[117]

Figure 1.43 The BiO_6 and TeO_6 octahedron (a, b), BO_3 group (c), Bi_6O_{18} group (d) and crystal structure of Bi_3TeBO_9 (e)^[117]

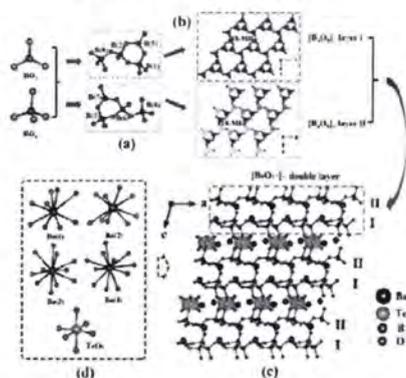


图 1.44 $\text{Ba}_4\text{B}_8\text{TeO}_{19}$ 中的两种不同的 B_4O_{11} 单元(a); 两种不同的 $[\text{B}_4\text{O}_9]_{\infty}$ 层(b); $[\text{B}_8\text{O}_{17}]_{\infty}$ 双层与 TeO_6 八面体连接形成的 $[\text{B}_8\text{TeO}_{19}]_{\infty}$ 框架结构(c); Ba 和 Te 原子的配位环境(d)^[118]

Figure 1.44 The two different B_4O_{11} groups (a), two different $[\text{B}_4\text{O}_9]_{\infty}$ layers (b), crystal structure of $\text{Ba}_4\text{B}_8\text{TeO}_{19}$ (c) and coordination environments of Ba and Te atoms(d)^[118]

1.2.3 无机硼酸硝酸盐倍频晶体材料的研究现状

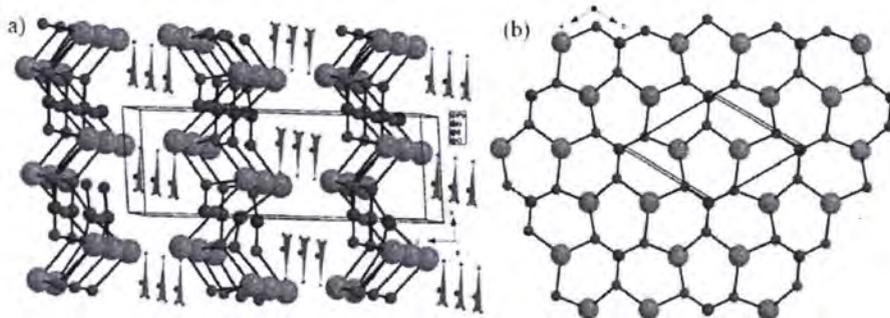


图 1.45 $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{BO}_3)$ 的整体结构(a); $\text{Pb}_2(\text{BO}_3)$ 层(b)^[127]

Figure 1.45 The whole crystal structure of $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{BO}_3)$ (a) and $\text{Pb}_2(\text{BO}_3)$ layer (b)^[127]

同样，将 NO_3^- 和硼氧基团结合，得到了一系列的硼酸硝酸盐化合物^[121-127]。2015 年，一例具有非常大倍频效应的硼酸硝酸铅化合物被合成，即 $\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{BO}_3)$ ^[127]，该化合物结晶于空间群 $P6_3mc$ ，在其结构中， $\text{Pb}_2(\text{BO}_3)$ 阴离子基元形成蜂窝状的层，孤立的 NO_3^- 填充在层间(图 1.25)，经测试，它的倍频系数约为 KDP 的 9 倍而且可以实现相位匹配。理论计算表明其大的非线性来源于含孤对电子的 Pb^{2+} 以及有共轭效应的 BO_3 和 NO_3^- 平面三角形单元的协同效应。

近些年,报道的主要集中在稀土金属、碱金属和含 Pb 的硼酸硝酸盐晶体,如 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}$)、 $\text{Lu}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{Na}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3]\text{NO}_3$ 、 $\text{Na}_3(\text{NO}_3)(\text{B}_6\text{O}_{10})$ 、 $\text{K}_3\text{Na}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3]\text{NO}_3$ 、 $[\text{Pb}_3(\text{B}_3\text{O}_7)](\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pb}_6(\mu_4\text{-O})_4(\text{BO}_3)](\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{H}[\text{Pb}_6(\mu_3\text{-O})_2(\text{BO}_3)_2](\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{H}[\text{Pb}_8(\mu_4\text{-O})_3(\mu_3\text{-O})(\text{BO}_3)_2](\text{NO}_3)_3$ 等,这些晶体均为中心对称化合物,因此硼酸硝酸盐体系还有很大的探索空间^[121-127]。

1.3 无机硅酸盐、锆酸盐倍频晶体材料的研究现状

硅和锆原子与氧原子形成四配位的四面体或者六配位的八面体也可以作为基本构筑单元形成具有非中心对称结构的硅酸盐和锆酸盐,因此硅、锆酸盐也是潜在的非线性光学材料。众所周知, $\alpha\text{-SiO}_2$ 是第一个非线性光学晶体材料,但是其不能满足相位匹配,因此不能够应用于实际^[128]。目前硅、锆酸盐作为非线性光学材料被报道的并不是很多,硅酸盐主要应用于微晶片、石英晶体、发光材料、闪烁、玻璃和制陶方面,而锆酸盐主要应用于闪烁晶体材料、微电子器件等。下面我们将介绍目前已经报道的硅、锆酸盐倍频晶体材料。

非线性光学晶体 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 是在 1965 年被报道的一例矿物^[129],其空间群为 $P4bm$,在其结构中, Si_2O_7 二聚体与高度畸变的 TiO_5 多面体连接形成二维层,高度畸变的 Ba-O 五角反棱镜填充在层与层之间(图 1.46)。2015 年,潘世烈等人用助熔剂的办法对 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 进行了大晶体的生长, $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 的 SHG 效应约为 KDP 的 5.5 倍,然而不同颗粒度的晶体测试表明该化合物不能够满足相位匹配。

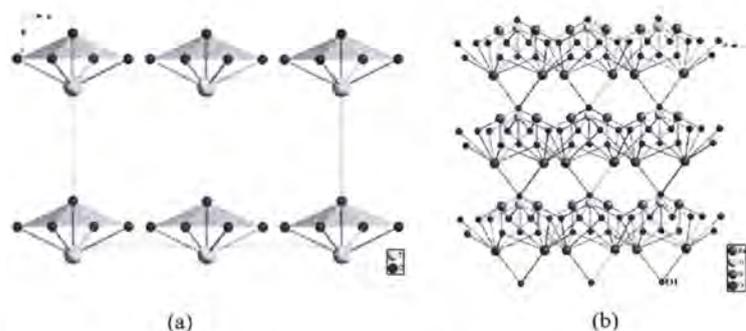


图 1.46 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 中的 TiO_5 多面体的排列(a); $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 的晶体结构(b)^[129]

Figure 1.46 The TiO_5 pyramidal units (a) and crystal structure of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ (b)^[129]

2016年, Kwang-Hwa Lii 等人得到了两例钛硅酸盐 $\text{Li}_2\text{K}_4[(\text{TiO})\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 和 $\text{Li}_2\text{Rb}_4[(\text{TiO})\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ [130], 这两例化合物结晶于四方非心空间群 $P4nc$, 与 $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ 类似, 它们的结构中也含有 TiO_5 多面体形成的无限 Ti-O 链(图 1.47)。这两个化合物的 SHG 系数约为 KDP 的 4.5 倍并且可以相位匹配。另外, 该化合物的带隙宽, 激光损伤阈值大, 热稳定性高, 因此是潜在的倍频晶体材料。

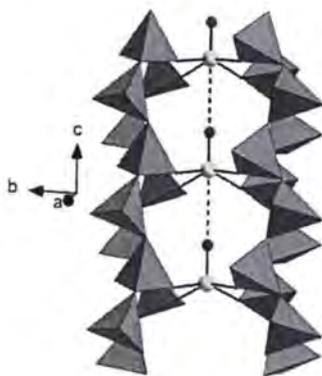


图 1.47 $\text{Li}_2\text{K}_4[(\text{TiO})\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ 中 Si_4O_{12} 和 Ti-O 链的连接 [130]

Figure 1.47 The connection of Si_4O_{12} and Ti-O chains in $\text{Li}_2\text{K}_4[(\text{TiO})\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ [130]

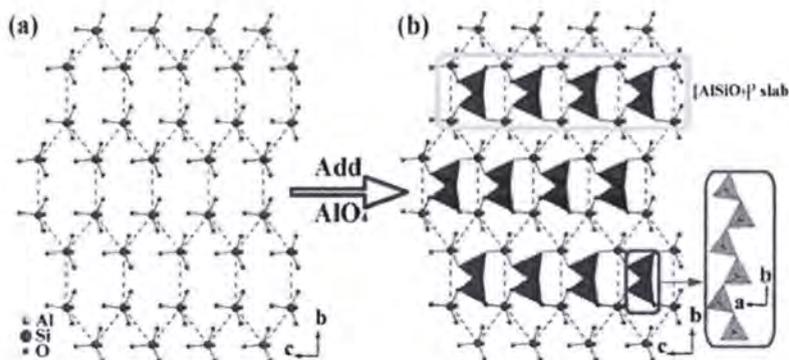


图 1.48 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 中的孤立的 SiO_4 四面体排列方式(a); $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ 阴离子骨架(b) [131]

Figure 1.48 The arrangement of SiO_4 groups (a) and $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ anion groups (b) in the crystal structure of $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ [131]

2016年, 潘世烈团队报道了一例硅铝酸盐化合物, 即 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ [131], 该化合物结晶于正交极性空间群 $Pna2_1$ (No. 33), $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 是一个类第四类金刚石结构的化合物, 由 SiO_4 , AlO_4 以及 LiO_4 四面体互相连接而成, 孤立的 SiO_4 四面体沿

a 轴方向形成具有六元环孔道的骨架，Si 原子在骨架的节点上，继而 AlO_4 四面体形成的 $[\text{AlO}_3]$ 链填充在环中形成 $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ 阴离子骨架(图 1.48)。在 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 的不对称单元中存在三种不同的 LiO_4 单元，其中 $\text{Li}(1)\text{O}_4$ 互相连接构成一维的 $[\text{Li}(1)\text{O}_3]$ 链，而 $\text{Li}(2)\text{O}_4$ 四面体通过共顶点的方式相连构成 $[\text{Li}(2)\text{O}_3]$ 一维链；另外 $\text{Li}(3)\text{O}_4$ 四面体是孤立存在的。这些 Li-O 单元与 $[\text{AlSiO}_5]^{3-}$ 阴离子骨架通过共用氧原子形成了 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 的晶体结构(图 1.49)。 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 的紫外截止边在 190 nm 以下，说明该化合物可以实现深紫外透过。另外该化合物还具有高的热稳定性、抗湿性，倍频系数约为 0.8 倍的 KDP。

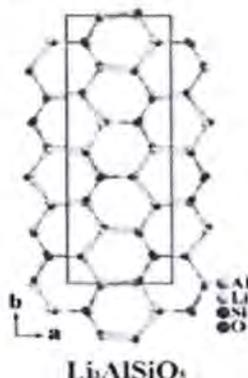


图 1.49 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 的晶体结构图^[131]

Figure 1.49 The crystal structure of $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ ^[131]

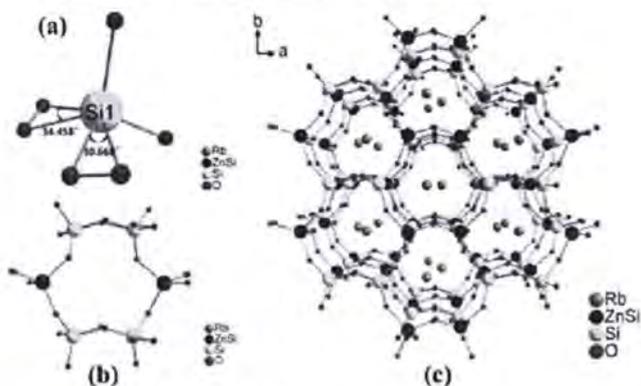


图 1.50 SiO_4 四面体的旋转无序(a); $\text{ZnSi}_5\text{O}_{18}$ 六元环(b); $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_8$ 沿 c 轴方向的晶体结构

[132]

Figure 1.50 The rotational disorder of SiO_4 tetrahedra(a), $\text{ZnSi}_5\text{O}_{18}$ six-membered rings (b), and the 3D structure of $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_5\text{O}_8$ along the c-axis (c)^[132]

2017年,赵三根等人报道了一例新的硅酸盐化合物 $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ ^[132],该化合物结晶于单斜手性空间群 $C2$,它是由 SiO_4 和 ZnO_4 四面体基本单元形成的三维骨架。畸变的 SiO_4 和 ZnO_4 四面体通过氧原子交替连接在 c 轴方向形成具有 6 元环孔道的 $\text{ZnSi}_5\text{O}_{18}$ 阴离子单元,然后 6 元环的骨架通过氧原子互相连接构筑成三维骨架, Rb^+ 作为抗衡阳离子坐落在骨架的孔道中(图 1.50)。有趣的是,结构中有两种不同的 Si 原子位点,其中一处位点出现了 Si 和 Zn 原子按 1:1 共占据的现象,这是由于它们的配位环境相似,这种情况在之前报道的化合物中也存在。该化合物的倍频性能测试表明其二阶非线性光学系数约为 2.5 倍的 $\alpha\text{-SiO}_2$,紫外可见漫反射测试表明 $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$ 可实现深紫外透过。

2018年,郭胜平等人合成了一例铕焦硅酸盐 $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ^[133],该化合物结晶于四方非心空间群 $P-42_1m$,在其结构中, SiO_4 和 MgO_4 四面体相互连接形成了二维层状结构, Eu^{2+} 则作为抗衡阳离子填充在层间隙中(图 1.51)。在 $2.1\ \mu\text{m}$ 激光照射下, $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的 SHG 效应约为 KTP 的 0.7 倍,但遗憾的是此晶体是非相位匹配的。作者运用理论计算的方法计算了同类型化合物 $\text{A}_2\text{BSi}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}; \text{B} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$) 结构和非线性光学性能的内在关系。

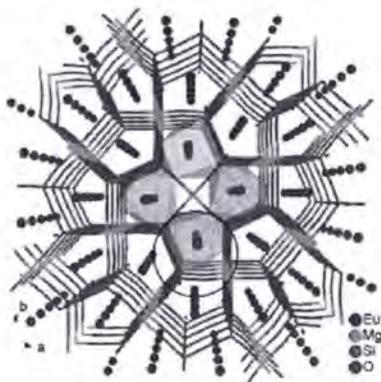


图 1.51 $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 沿 c 轴方向的晶体结构^[133]

Figure 1.51 The 2D crystal structure of $\text{Eu}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ viewed along the b -axis^[133]

最近, P. Shiv Halasyamani 等人报道了一例结构已知但物理性能没有被表征的 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 化合物^[134]。 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 结晶于六方非心空间群 $P6_3cm$, 在该化合物的结构中, $\text{Si}(1)\text{O}_4$ 与三个 $\text{Li}(1)\text{O}_4$ 单元通过共边连接, 同时三个 $\text{Li}(1)\text{O}_4$ 四面体被另外三个 $\text{Li}(1)\text{O}_4$ 四面体共边相连构筑成三维的 Li-O-Si 阴离子骨架, Ba^{2+} 作为抗衡

阳离子填充在八元环孔道中(图 1.52)。倍频测试表明 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 晶体的 SHG 效应约为 KDP 的 2.8 倍。该晶体的紫外截止边在 190 nm 以下, 同时能够实现第一类型的相位匹配, 说明 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 是良好的深紫外倍频晶体。他们对同类型化合物 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 也进行了重新合成与性能表征, 也运用理论计算算了其电子结构和光学性质。 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 的空间群为 $P3_221$, SHG 信号较弱, 约为 0.3 倍的 KDP, 同时也能够实现第一类型的相位匹配。综上所述, 硅酸盐材料也可以是很好的非线性光学晶体材料。

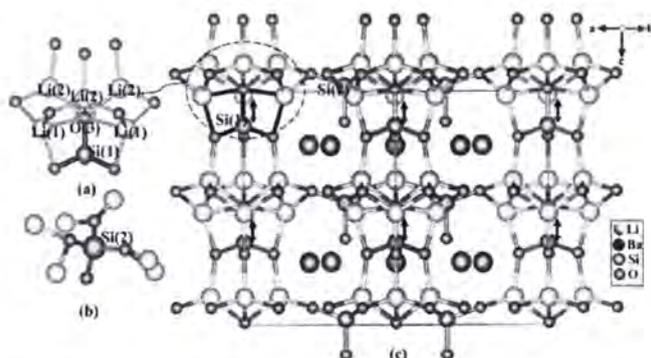


图 1.52 共边连接的 $\text{Si}(1)\text{O}_4$ 和 $\text{Li}(1)\text{O}_4$ 四面体(a); $\text{Si}(2)\text{O}_4$ 四面体的(b); LiSiO_4 三维框架结构(c)^[134]

Figure 1.52 The edge-sharing connectivity of $\text{Li}(1)\text{O}_4$ - $\text{Si}(1)\text{O}_4$ and $\text{Li}(1)\text{O}_4$ - $\text{Li}(2)\text{O}_4$ (a), the coordination environment of $\text{Si}(2)\text{O}_4$ tetrahedra (b), and the 3D LiSiO_4 framework (c)^[134]

近些年在锆酸盐体系中, 也开始出现了一些非线性光学晶体材料。最著名的锆酸盐晶体 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), 是国际著名的闪烁晶体材料^[135], BGO 结晶于正交的非中心对称空间群 $I-43d$, 是典型的硅铋石结构, 其中 Ge 原子与四个氧原子配位形成 GeO_4 四面体, Bi 原子与六个氧原子配位形成 BiO_6 八面体构型, GeO_4 四面体的每个顶点都与 BiO_6 多面体共顶点连接, 其中 Bi-O 键有两种类型, 形成 BGO 紧凑的立方结构(图 1.53)。BGO 晶体虽然结晶于非心空间群, 但是其非线性效应非常弱, 约为六倍的 $\alpha\text{-SiO}_2$ ^[136]。由于 BGO 属于立方晶系, 不能实现相位匹配, 所以 BGO 不能作为非线性光学晶体材料而应用于实际。BGO 与 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 一样都是很好的闪烁晶体。根据 ICSD 数据调研发现, 该类型的化合物很多, 都结晶于立方空间群, 都不是理想的倍频晶体^[137]。

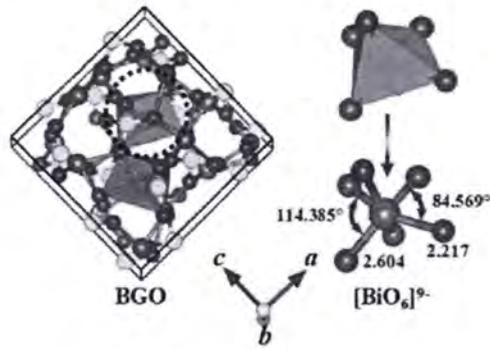


图 1.53 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)的晶体结构^[135]

Figure 1.53 The crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) ^[135]

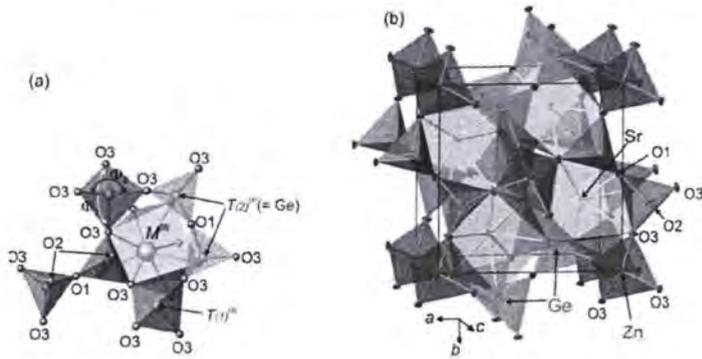


图 1.54 MgGe_2O_7 和 ZnGe_2O_7 形成的五元环与环中的金属离子(a); 整体的晶体结构(b)^[138]

Figure 1.54 The 5-MRs configuration (a) and crystal structure (b) of MgGe_2O_7 and ZnGe_2O_7 ^[138]

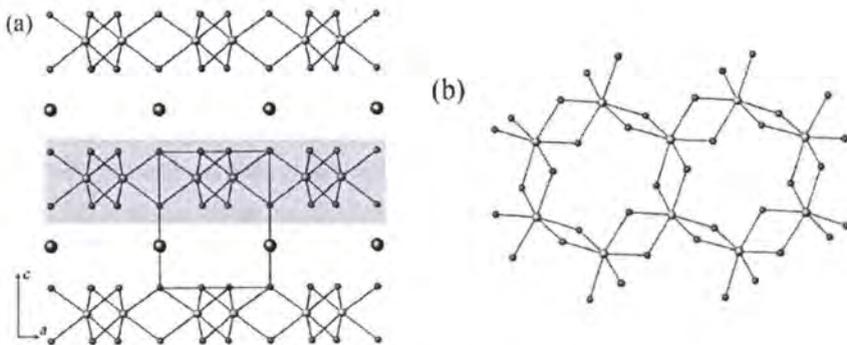


图 1.55 PbTeGeO_6 沿 b 轴方向的晶体结构(a); $[\text{TeGeO}_6]^{2-}$ 薄层(b)^[139]

Figure 1.55 The crystal structure of PbTeGeO_6 (a) and $[\text{TeGeO}_6]^{2-}$ layer (b)^[139]

2009年, P. Becker 等人报道了三例黄长石结构的锗酸盐, 即 $\text{Sr}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ ^[138], 这三例化合物均结晶于四方非心空间群 $P-42_1m$, 均为二维层状化合物, 在这三例化合物中, Ge_2O_7 二聚体与 MgO_4 或 ZnO_4 四面体通过共顶点连接形成具有五元环孔道的二维 MgGe_2O_7 或 ZnGe_2O_7 的阴离子层, Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 作为抗衡阳离子填充在层与层间(图 1.54)。这几例化合物具体的倍频系数并没有报道, 只是运用理论计算的方法计算了它们能够满足相位匹配的条件。后续该团队有一些关于这些化合物微观非线性性能的探索。

2018年, 夏明军等人报道了一例含铅的锗酸盐 PbTeGeO_6 ^[139], 它是利用 TeO_2 作为助熔剂通过高温固相的方法合成的。 PbTeGeO_6 结晶于极性空间群 $P31m$, 在其结构中, GeO_6 八面体和 TeO_6 八面体通过共边的方式连接成 $[\text{TeGeO}_6]^{2-}$ 层, 其中 Te 原子与 Ge 原子以 1: 1 的比例共占, 六配位的 Pb^{2+} 作为抗衡阳离子占据在层与层之间(图 1.55)。倍频测试表明 PbTeGeO_6 的倍频信号强度约为 1.5 倍的 KDP, 同时理论计算表明该化合物的双折射率为 0.032, 该化合物是可以实现相位匹配。

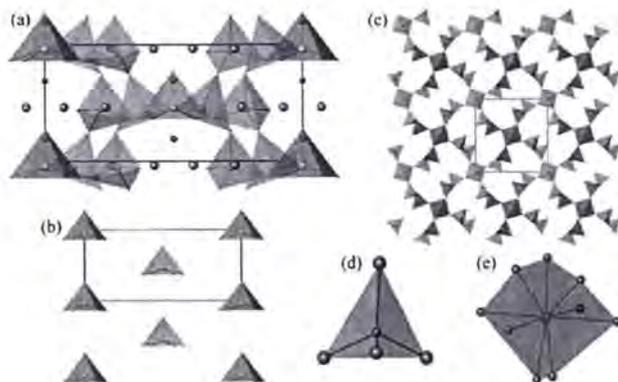


图 1.56 $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ 的晶体结构(a); TiO_5 四方锥的排列(b); $\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}^{6-}$ 阴离子骨架(c); 畸变的 LiO_4 四面体(d); Rb 原子的配位环境(e)^[140]

Figure 1.56 Crystal structure of $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ (a), alignment of TiO_5 square pyramids (b), the $\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}^{6-}$ anions (c), the distorted LiO_4 tetrahedron (d) and the coordination environment of the Rb atom (e)^[140]

2019年, 夏明军团队又合成了一例钛锗酸盐 $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ ^[140], 并对其进行了大晶体的生长。 $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ 结晶于四方极性空间群 $P4nc$, 在其结构中, GeO_4 四面体通过共顶点连接沿 c 轴方向形成了一维螺旋链, TiO_5 四方锥通过共

用氧原子与该一维链连接构筑成三维的 $\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}^{6-}$ 阴离子骨架结构, Rb^+ 和 Li^+ 作为抗衡阳离子填充在框架内(图 1.56)。 $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ 同时具有短的紫外($0.28\ \mu\text{m}$)和长的红外($5.58\ \mu\text{m}$)透过, 覆盖 $3\text{-}5\ \mu\text{m}$ 内的透过。该晶体的激光损伤阈值分别是 KTP 的两倍和 $\text{AgGaS}_2(\text{AGS})$ 的 50 倍。 $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ 的 SHG 系数约为两倍的 KDP, 并且不同颗粒度晶体倍频信号强度表明其是可以实现相位匹配的。同一年 P. Shiv Halasyamani 团队又合成了 $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ 同构化合物 $\text{Li}_2\text{K}_4\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ ^[141], 同样也进行了大晶体的生长, $\text{Li}_2\text{K}_4\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ 的透过范围为 $0.28\text{-}5.8\ \mu\text{m}$, 在 $1064\ \text{nm}$ 下的激光损伤阈值为 $910\ \text{MW}/\text{cm}^2$ 。另外, $\text{Li}_2\text{K}_4\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ 的非线性系数也约为 KDP 的两倍并且能够实现相位匹配。这两例锗酸盐晶体都是优异的近红外非线性光学晶体材料。

1.4 本论文的研究思路和研究进展

无机硼酸盐以其多样的结构类型、大的带隙、好的紫外透过、不错的化学和物理稳定性以及容易构筑非中心对称化合物等优点, 被广泛地研究与应用。经过不断地探索研究及发展, 已经产生了很多在磁性、荧光、催化、铁电、压电、非线性光学等方面物理性能优异, 有非常大的应用前景的无机金属硼酸盐晶体材料。本论文主要在现有的金属无机硼酸盐晶体材料的基础上继续探索新型金属无机硼酸盐晶体材料; 另外也想对一些报道得较少的基元进行研究, 通过结合化学结构设计和理论计算构筑性能良好的新型倍频晶体。具体的探索思路如下: 一方面, 我们将后主族元素形成的多面体基本构筑单元引入到硼氧阴离子骨架中希望可以产生种类繁多的硼酸盐衍生物。根据以上研究思路结合 ICSD 数据库和相关报道的文献, 我们将 SiO_4 , GeO_4 , SeO_3 , TeO_6 等引入到硼氧骨架中, 希望能合成更多结构新颖且具有非中心对称结构的硼衍生物, 并且研究他们的光学性能; 另一方面, 为了提高获得非心化合物的几率、增强化合物的 SHG 效应和增大双折射率等目的, 我们将含有孤对电子的金属阳离子同时引入到这些体系中; 另外, 我们将阴离子单元(NO_3^- , F^- , Cl^-)等阴离子到硼酸盐体系中希望能够构筑新的硼酸盐晶体。同时, 我们以 SiO_4 和 GeO_4 四面体作为单独的基本构筑单元合成具有非中心对称结构的硅、锗酸盐晶体, 同时进一步研究其物理性能。

基于以上研究思路, 我们通过高温固相熔融法合成了数例结构新颖的金属无机硼酸盐及其衍生物。通过一系列表征, 进一步认证了这些晶体的组分和精确结

构,同时对这些化合物的热稳定性、二阶非线性光学性能等物理性质进行了研究,另外还运用 DFT 计算方法对这些晶体的微观结构、倍频性能、双折射率等进行了理论计算以及进一步分析。这些研究成果不仅丰富了硼酸盐的结构,同时还获得一些具有潜在应用价值的非线性光学晶体,将为后续的研究提供了良好的基础和指导性的建议。

(1) 在对硼酸盐衍生物的探究过程中,我们首次将含有孤对电子的 Bi^{3+} 金属离子结合碱土金属 Ba^{2+} 离子引入到硼硅酸盐体系中得到了一例结构新颖的化合物 $\text{Ba}_4\text{Bi}_2(\text{Si}_{8-x}\text{B}_{4+x}\text{O}_{29})$ ($x=0.09$) (BBSBO) (1)。BBSBO 结晶于非中心对称空间群 $I-42m$, 其结构中存在两种不同的 B 和 Si 原子共占的情况。BBSBO 是由两种不同的 B/SiO₄ 四面体形成的 M_4O_{12} 单元通过共顶点互相连接形成三维阴离子骨架, Ba^{2+} 和 Bi^{3+} 填充在这些阴离子骨架的八元环孔道中。BBSBO 结构中的 Bi^{3+} 离子与五个氧原子形成高度畸变 BiO_5 多面体。倍频测试表明 BBSBO 的倍频系数是 KDP (KH_2PO_4) 的 5.1 倍,这是目前硼硅酸盐体系中倍频系数最大的晶体。我们通过传统的高温固相法合成了一例混碱金属碱土金属硼硅酸盐化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (2)。该化合物结晶于中心对称空间群 $P2_1/c$,是由 BO_3^{3-} 和 SiO_4^{4-} 阴离子单元通过连接 Sr-O 骨架和钠氧多面体形成的三维结构化合物。该化合物在 1200°C 前未分解,说明该化合物具有高的热稳定性。理论计算表明该化合物的双折射率为 0.029。在硼锆酸盐体系中,我们首先探索了碱土金属的硼锆酸盐,期望获得具有宽透过窗口且稳定性高的硼锆酸盐。基于以上思路,我们通过高温固相的方法成功合成了一例新的具有非心结构的硼锆酸钙化合物,即 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (3)。 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 结晶于非心空间群 $P-42_1m$,在其晶体结构中, GeO_4 四面体与 B_2O_7 单元通过共顶点连接形成二维的 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]$ 阴离子层构型, Ca^{2+} 离子作为抗衡离子填充在层与层之间。倍频测试表明此化合物的倍频系数为 KDP 的 0.4 倍, $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的紫外截止边为 194 nm,这是目前报道紫外吸收截止边最短的硼锆酸盐。另外,差热分析测试和 XRD 测试表明此化合物为一致熔融化合物,有利于大晶体的生长。在此基础上,我们用阳离子替代的方法在高温熔融条件下,用 Cd^{2+} 替代部分 Ca^{2+} 得到了一例同构化合物 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (4),该化合物是首例混碱土过渡金属硼锆酸盐且为非一致熔融化合物。倍频测试表明此化合物的倍频系数为 KDP 的 0.6 倍。我们通过固相真空封管的方法也得到了一例含孤对电

子 Bi^{3+} 的硼亚硒酸盐 BiSe_3BO_9 (5), 该化合物结晶于中心空间群 $P2_1/n$, 在该化合物结构中, 一个 BO_4 与三个 SeO_3 单元共顶点连接形成 Se_3BO_9 单元, 理论计算表明该化合物的双折射率为 0.090。通过高温固相的方法我们合成了首例铋硼碲酸盐 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (6), 该化合物结晶于四方空间群 $P4/mnc$, 一个 TeO_6 与四个 BO_3 单元共顶点连接而成了 $\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ ¹⁰-零维阴离子骨架, 理论计算表明该化合物的双折射率为 0.048。

(2) 我们合成了两例含 NO_3^- 的晶体 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (7) 和 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (8), 这两例晶体分别结晶于中心空间群 $P2_1/c$ 和 $Pnma$; 它们的三维阴离子骨架都是由 NO_3^- 和 B_6O_{10} 单元构成, 然而我们还没获得这两个化合物足够多的晶体, 因此没有进一步表征。我们通过水热合成得到了两例含卤素的硼酸盐化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ (9) 和 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (10)。 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 结晶于中心空间群 $Pbam$, 它是由 B_2O_5 单元连接 ScO_4F_2 和 ScO_5F_2 多面体形成的链继而构成的二维层状结构, 该化合物的紫外截止边在 200 nm 以下, 能够实现深紫外透过; 理论计算表明该晶体有大的双折射率(0.188)。 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结晶于极性空间群 $Pca2_1$, 由于没有收集足够的晶体, 所以没有进一步地表征。

(3) 通过高温固相的方法, 我们得到了一例新颖的锆酸盐晶体 $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ (CBGO) (11)。CBGO 的空间群为 $Pca2_1$, 在其化学结构中, Bi^{3+} BiO_5 四方锥继而通过 O 原子与 Ge_2O_7 构成七元环构型。CBGO 的 SHG 效应约为 13.7 倍的 KDP。另外 CBGO 具有一致熔融特性。CBGO 在 1064 nm 下的双折射为 0.073, 能够充分满足相位匹配条件。另外, 我们通过高温固相的方法合成了一例极性的硅酸盐晶体 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ (12), 该晶体结晶于正交极性空间群 $Pna2_1$, 遗憾的是, 我们没有成功地合成 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 的纯相, 因此没能进一步测试其物理性能, 但是在 1064 nm 的激光下该晶体有明显绿光, 说明 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 是有 SHG 效应的。

第 2 章 材料与amp;方法

2.1 试剂和仪器

使用的实验试剂如表 2.1 所示:

表 2.1 实验试剂信息

Table 2.1 The information of experimental chemicals

试剂名称	分子式	纯度	生产厂商
碳酸钠	Na ₂ CO ₃	99.9%	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钙	CaCO ₃	99.99%	国药集团化学试剂有限公司
碳酸镉	CdCO ₃	99.9%	国药集团化学试剂有限公司
碳酸铈	SrCO ₃	99.9%	国药集团化学试剂有限公司
二氧化硒	SeO ₂	99.9%	国药集团化学试剂有限公司
二氧化碲	TeO ₂	99.9%	国药集团化学试剂有限公司
硝酸银	AgNO ₃	99.9%	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钡	BaCO ₃	99.9%	泰坦试剂
碳酸钾	K ₂ CO ₃	99.9%	依凯诺试剂
碳酸铯	Cs ₂ CO ₃	99.9%	泰坦试剂
氧化铷	Sr ₂ O ₃	99.99%	国药集团化学试剂有限公司
氧化铋	Bi ₂ O ₃	99.9%	Aladdin 公司
氧化锗	GeO ₂	99.9%	中锗试剂有限公司
氧化硅	SiO ₂	99.9%	国药集团化学试剂有限公司
氟化铋	BiF ₃	99.9%	泰坦试剂
氯化钠	NaCl	99.9%	泰坦试剂
氟化钠	NaF	99.9%	泰坦试剂
氟化钾	KF	99.9%	泰坦试剂
硼酸	H ₃ BO ₃	99%	Aladdin 公司

表 2.2 实验中所需主要仪器

Table 2.2 The main instruments required in the experiments

名称	型号	生产厂商
体视显微镜	SM262-B	上海中恒仪器有限公司
电子天平	FA1004N	上海精密仪器有限公司
鼓风干燥箱	DHG9036A	上海精密实验设备有限公司
自动温控仪	A1-808P	厦门宇电自动化科技有限公司
箱式反应炉	DHG9036A	上海精密实验设备有限公司
X 射线单晶衍射仪	SuperNova	美国Agilent公司
X 射线粉末衍射仪	Miniflex II	日本Rigaku公司
傅里叶变换红外光谱仪	Magna-IR 750	美国Nicolet公司
分光光度计	Lambda-900	英国Perkin-Elmer公司
综合热分析仪	STA 449F3	德国NETZSCH公司
场发射型扫描电镜	JSM-6700F	日本JEOL公司
Nd:YAG 脉冲激光器	TBLT-100	北京时代卓易科技发展有限公司

2.2 合成方法

本论文所合成的晶体是通过高温固相和水热反应所得到的。

高温固相熔融法: 将反应原料按照一定的比例研磨均匀, 倒入模具中用压片机压成片状并放入铂金坩埚中, 最后将铂金坩埚放入有程序控温的马弗炉中在高温下进行反应。

水热反应: 将反应试剂按照一定的比例, 倒入反应釜内衬中并密封好, 最后在置于烘箱中在一定温度下进行反应。

真空封管: 将反应试剂按照一定的比例充分研磨, 倒入干净的石英管中, 抽真空形成封闭系统, 最后将装有样品的石英管置于程序控温的马弗炉中进行反应。

2.3 晶体结构测定

本论文中的晶体在大气氛围都较为稳定, 可以将晶体粘上 AB 胶置于平整的玻璃丝末端, 用单晶衍射仪收集数据。衍射数据在 SuperNova 或 Rigaku Mercury CCD 上进行, 温度为 100 K 或 293 K, 采用波长为 0.71073 Å 的射线, 探测类型为 ω -2 θ , 衍射数据经过还原软件处理后, 采纳 Multi-Scan 来吸收校正^[143,144]。我们采用 SHELXTL-2014 程序进行单晶解析^[145,146]。用传统的晶体结构解析方法来确定晶体中原子的类型和位置。运用 F^2 的全矩阵最小二乘平面来精修所有原子坐标及各向异性参数。晶体图形用 Vesta 或 Diamond 3.2 工具绘制所得。晶体学数据、键长键角和原子坐标表列于各类表中。

2.4 SHG 信号测试

粉末二阶 NLO 效应测试是依据 Kurtz 和 Perry 等整理出的方案^[147]: 需要 Nd:YAG 激光器诱发 1064 nm 或 2.05 μm 的激光照射样品, 将得到的二次谐波与同等条件下测试的 KDP 或 KTP 样品二次谐波强度对比。我们筛选出不同颗粒度分别为的干净晶体, 测试其二次谐波强度的趋势, 分析晶体是不是可以相位匹配, 最后确定其实际 SHG 系数。

2.5 理论计算方法

在量化的演变进程中, 密度泛函理论(DFT)及其实际的计算应用在近些年中扮演着不可替代的角色。密度泛函理论区别于传统量子理论的是将 N-电子体系

基态的物理特性通过粒子密度表述。粒子密度是可以直接观测的物理量，DFT 将 3N 维波函数问题转化为粒子密度问题，节约了计算时间。密度泛函理论的思路是用电子密度来体现原子、分子和物质的基态物理特性^[148]。

由于价电子对化合物的性质起着非常重要的作用，而内层电子的作用却可以忽略，因此价电子是研究的重点。在没有错误的基础上，为了节约计算成本，只对电子的波函数进行处理，内层电子和原子核合并处理，将原子核和价电子形成的位势描述成“赝势”(pseudopotential)^[149-154]。

Materials Studio (MS) 是 ACCELRY S 公司发行的新一代的计算工具，引领材料模拟进入个人计算机时代。MS 是基于 Microsoft 标准界面，能够对计算参数和物质结构进行设置和分析，方便科研人员建立晶体结构模型，进一步的分析各种类型的材料。MS 包含了数种前沿算法，使其成为强有力的计算软件。基于本论文的研究内容，我们主要应用了 CASTEP 模块。CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)^[152-154]是在 DFT 基础上对量子力学从头计算的软件，能够在原子数目和类型的基础上来预测晶体的各项数据和电子能带结构和密度以及光学性质等，高版本的软件可以计算非常大大体系。

平面波赝势方法(PWPP)是 CASTEP 软件的基础。我们用赝势(仅作用于系统的价电子有效势)代替离子势来建立材料的模型，它的功能与设置包含的板块有：任务类型；功能(计算分析能带结构、态密度和光学性质等)；任务控制与重新开始计算；特性(紫外/可见光谱、键级计算、自旋以及形变密度、计算静态弹性常数、热动力学特性、材料缺陷的特性)；其他(显示能带、设置自旋态、多个 K 点、实空间或者倒空间的赝势表示、自洽场选项)。

我们将得到的晶体结构数据运用 MS 软件中的 CASTEP 单元，模拟了晶体的微观结构和宏观物理性能等。复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来模拟晶体线性光学性能。实部 $\epsilon_1(\omega)$ 与虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 能够通过 Kramers-Kronin 公式进行变换^[155-158]：

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad \text{和} \quad \epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

模拟过程中电子相互作用中的交换和关联效应是运用非局域化广义梯度近似(GGA)中的 PBE 方法，范数不变赝势(Norm-conserving)在本文计算过程中被采用为原子赝势^[158]。参与模拟的原子轨道有 Ba-5s²5p⁶6s²，O-2s²2p⁴，Sc-3d¹4s²，

F-2s²2p⁵, Se-4s²4p², Te-5s²5p⁴, Cs-5s²5p⁶6s¹, Sr-5s²4p⁶6s², Na-2s²2p⁶, Bi-5d¹⁰6s²6p³,
Si-3s²3p², B-2s²2p¹, Ca-3s²3p⁶4s², Cd-4d¹⁰5s² 以及 Ge-4s²4p²。

第3章 复合无机硼酸盐的合成、结构与性能

3.1 引言

功能材料是人类文明发展的重要基础，是新兴技术的重要支撑。晶体材料是激光技术、电磁技术以及微电子技术等重要的应用材料，拥有通过能量形式进行交互作用和转换的光、电、声、磁、力等物理特性。目前研究得比较多二阶非线性光学晶体，在固体激光技术、红外技术、光通信和信息处理等领域扮演着非常重要的角色，在当代光学技术中的应用占有主导地位^[15-23]。随着进一步对非线性光学学科的探索和相关技术的转换，非线性光学晶体材料成为了通讯领域、激光器件、图影处理、光电转换及人工智能等众多领域不可或缺的一部分。同时随着应用的需要，现在对非线性光学晶体的性能要求又更为严苛。近年来，无机硼酸盐化合物由于多变的结构类型、短的紫外吸收截止边、较多的非心结构，较高的激光损伤阈值、良好的物理化学稳定性和适中的双折射率等优点，成为了 NLO 晶体材料研究的焦点。在 KBBF、BBO、LBO、CLBO、SBBO 等一系列“老牌”硼酸盐晶体的研究基础上，人们对硼酸盐体系进行了进一步的深入探索，相继发现了多例化学结构新颖，性能良好的非线性光学晶体。与此同时，人们对已报道的具有优良前景的化合物进行了大晶体生长的探索。使这些晶体成为激光变频、电光调制、参量振荡、实时全息存储等应用材料成为了可能。因此，研究硼酸盐体系晶体对功能材料具有很重要意义。

B 可以和 O 原子连接形成 BO_3 或 BO_4 基本构筑单元。基于氧原子桥联的特性，同时借助这两种基团，可以构筑成各种类型的阴离子结构基团^[32-68]。所以即使无机硼酸盐体系的研究已经有很多成果，目前仍然有着很大的研究空间和意义。因此，我们期望以硼酸盐作为研究体系，能够得到更多具有新颖化学结构和优良物理性能的硼酸盐晶体。

为了合成更多新颖结构、性能优良的无机硼酸盐，引入后主族金属元素与氧连接而成的多面体作为构筑单元形成阴离子骨架也是一种可行且有效的办法。根据以上的研究思路和文献调研，我们准备将 SiO_4 ， GeO_4 ， SeO_3 ， TeO_6 等引入到

硼氧阴离子骨架中,希望能够获得更多新颖拓扑学结构的符合硼酸盐晶体;基于以上思路,我们的研究主要分为以下两个方面:

(1) 在硼硅、硼锆酸盐体系,我们尝试引入 Pb^{2+} 、 Bi^{3+} 等含孤对电子和畸变度大的过渡金属阳离子来增强其倍频效应。通过高温固相合成,我们首次将含孤对电子的 Bi^{3+} 引入到硼硅酸盐中,得到了一例 $\text{Ba}_4\text{Bi}_2(\text{Si}_{8-x}\text{B}_{4+x}\text{O}_{29})$ ($x=0.09$) (BBSBO) 化合物。BBSBO 结晶于非心空间群,二阶非线性测试表明 BBSBO 的倍频系数为 KDP 的 5.1 倍。为了探索硼硅酸盐化合物新的结构类型和增大其带隙,我们同时将碱金属离子和碱土金属离子引入到硼硅酸盐体系中,通过高温熔融法得到一例新的硼酸硅酸盐晶体 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$, 该晶体结晶于中心对称空间群。该晶体具有高的热稳定性。在该化合物的结构中,硅酸根和硼酸根是孤立存在的。理论计算表明,此化合物的在 1064 nm 处的双折射率为 0.029。为了获得具有高紫外透过的硅酸盐倍频晶体,我们尝试结合碱金属和不含 f 电子的稀土金属来合成新型的硅酸盐晶体,我们通过高温固相的方法合成了一例非心的硅酸盐化合物 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$, 遗憾地是,我们没有成功地合成该晶体的纯相,因此没有进一步测试其物理性能,但是在 1064 nm 的激光下该晶体有明显绿光,说明 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 是有非线性效应的。在硼锆酸盐体系中,我们首先探索了碱土金属的硼锆酸盐,期望获得具有宽透过窗口且稳定性高的硼锆酸盐。我们成功合成了一例新的具有非心结构的 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$, 它的倍频系数约为 KDP 的 0.4 倍,紫外吸收截止边为 194 nm, 是目前报道紫外吸收截止边最短的硼锆酸盐。另外,此化合物为一致熔融化合物。在此基础上,用 Cd^{2+} 替代部分 Ca^{2+} 得到了一例同构化合物 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$, 该化合物是首例混碱土过渡金属硼锆酸盐。该化合物的倍频系数约为 KDP 的 0.6 倍。我们尝试将含孤对电子的金属离子引入硼锆酸盐或者锆酸盐体系中,期望获得倍频系数大的硼锆酸盐或者锆酸盐。我们得到了一例锆酸盐化合物 $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ (CBGO)。CBGO 具有大的倍频效应,约为 KDP 的 13.7 倍。差热分析表明 CBGO 为一致熔融化合物。理论计算表明 CBGO 在 1064 nm 下的双折射为 0.073, 能够充分满足相位匹配条件。

(2) 我们将 SeO_3 和 TeO_6 引入到硼酸盐骨架中,得到了两例中心对称的化合物 BiSe_3BO_9 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 。这两例化合物具有新颖的化学结构,其中 BiSe_3BO_9 在 1064 nm 处具有大的双折射率,约为 0.090。

3.2 硼硅、硼锶酸盐体系

3.2.1 化合物的制备

化合物 BBSBO 是由传统高温固相熔融法合成。化合物 BBSBO 是由 BiF_3 (1.50 mmol, 0.3990 g), BaCO_3 (1.50 mmol, 0.2960 g), SiO_2 (2.00 mmol, 0.1202 g) 和 H_3BO_3 (4.50 mmol, 0.2782 g) 倒入干净的玛瑙研钵中仔细研磨后放置在无污渍的铂金坩埚中, 然后小心地将铂金坩埚平放到程序控温的马弗炉中, 一天内升温到 $840\text{ }^\circ\text{C}$, 并恒温十个小时, 再以 $3\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的降温速率降至 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 关闭炉子使其自然降至室温, 在坩埚底部得到浅黄色透明块状的 BBSBO 晶体。化合物 BBSBO 的单晶扫描电镜 EDS 测试结果表明, 其中 Bi: Ba: Si: B 元素摩尔比平均值分别为 0.96: 2.05: 4.13: 2.18。这与单晶结构的解析结果是一致的。合成纯相粉末时, 首先将 Bi_2O_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 以及 H_3BO_3 按化学计量比均匀研磨投料, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 12 小时, 使得碳酸盐和硼酸分解, 然后在 $830\text{ }^\circ\text{C}$ 保温三天, 并在期间不断研磨, 最后冷却至室温即可得到。经过 XRD 粉末测试, 可以证明该粉末就是 BBSBO 的纯相。化合物 BBSBO 的晶体学数据见表 3.1 中。

化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 也是由传统高温固相熔融法合成。将 SrF_2 (0.5025 g, 4 mmol), Na_2CO_3 (0.4240 g, 4 mmol), SrCO_3 (0.5905 g, 4 mmol), NaF (0.1680 g, 4 mmol), SiO_2 (0.1202 g, 2 mmol), H_3BO_3 (0.4328 g, 7 mmol) 倒入无污渍的玛瑙研钵中慢慢研磨后倒入无污渍的铂金坩埚中, 然后小心地将铂金坩埚放入设置好程序的马弗炉, 缓慢地升温到 $880\text{ }^\circ\text{C}$, 并恒温十小时, 然后在一周内降温至 $780\text{ }^\circ\text{C}$, 最后关闭马弗炉自然冷却到室温状态。通过显微镜下观察, 可以发现在坩埚底部形成的无色透明块状的 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 晶体。化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的单晶经过扫描电镜 EDS 实验测试后表明, $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 晶体中 Na/Sr/Si 的元素摩尔比平均值分别为 0.96: 5.08: 2.06。这与单晶结构的解析结果基本吻合。为了获得 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的粉末纯相, 我们将 SrCO_3 (5.0 mmol), Na_2CO_3 (0.5 mmol), SiO_2 (2.0 mmol), H_3BO_3 (1.0 mmol) 按照化学计量比进行准确称量后充分研磨投料, 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温三天, 并在期间不断研磨, 最后冷却至室温即可得到 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的纯相粉末。经过 XRD 粉末测试与模拟的数据对比证明了它们为化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的纯相粉末。化合物的晶体学数据见表 3.2 中。

将 CaCO_3 (2 mmol, 0.2002 g), H_3BO_3 (2 mmol, 0.6183g), GeO_2 (1 mmol, 0.1046 g)混合倒入干净的玛瑙研钵中充分研磨后倒入无污染铂金坩埚中, 然后小心地将铂金坩埚固定在程序控温的马弗炉腔中, 缓慢地升温到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 并恒温十个小时, 然后在一周内降温至室温。通过显微镜观察, 在坩埚底部发现了无色透明的块状 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 晶体(图 4.2a)。化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的单晶扫描电镜 EDS 实验测试数据结果表明, 晶体中 Ca/Ge/B 元素的摩尔比平均值分别为 2.02: 1.18: 1.89。这与单晶结构的解析结果基本吻合。为了获得 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的粉末纯相, 我们将 CaCO_3 (2.0 mol), GeO_2 (1.0 mol), H_3BO_3 (2.0 mol)按照化学计量比进行准确称量, 充分碾磨后投料, 在 $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 保温三天, 并在期间不断研磨, 最后冷却至室温即可得到化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的纯相粉末。并将 XRD 粉末测试与模拟的数据对比证明了它们为化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的纯相粉末。在 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的基础上, 我们尝试用阳离子等价替代和改变 B/Ge 投料比例的方式来合成新的晶体。我们将 CaCO_3 (2 mmol, 0.2002 g), H_3BO_3 (4 mmol, 0.2473g), CdCO_3 (1 mmol, 0.1724 g), GeO_2 (1 mmol, 0.1046 g), NaF (2 mmol, 0.0840 g)混合后倒入干净的玛瑙研钵中, 充分研磨后倒入清无污染的铂金坩埚中, 然后小心地将铂金坩埚固定在程序控温的马弗炉腔中, 缓慢地升温到 $860\text{ }^\circ\text{C}$, 并恒温十个小时, 然后在一周内降温至室温。通过显微镜观察, 我们在坩埚底部发现了无色透明的块状 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 晶体(图 4.2b)。化合物 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的单晶扫描电镜 EDS 实验测试数据结果表明, 晶体中元素 Ca/Cd/Ge/B 的摩尔比平均值分别为 1.81: 0.25: 1.05: 1.93。这与单晶结构的解析结果基本吻合。为了获得 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的粉末纯相, 我们将 CaCO_3 (1.78 mol), CdCO_3 (0.22 mol), GeO_2 (1.0 mol), H_3BO_3 (2.0 mol)按照化学计量比进行准确称量, 充分碾磨后投料, 在 $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 保温三天, 并在期间不断研磨, 最后冷却至室温即可得到化合物 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的纯相粉末。将 XRD 粉末测试与模拟的数据对比, 证明了它们为化合物 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的纯相粉末。化合物的晶体学数据见表 3.3 中。

表 3.1 化合物 BBSBO 的晶体学数据

Table 3.1 The crystal data of BBSBO

Empirical formula	$\text{Ba}_4\text{Bi}_2(\text{Si}_{8-x}\text{B}_{4+x}\text{O}_{29})$ ($x=0.09$)
Formula weight	1697.72

Temperature	293(2) K
Crystal system	Tetragonal
Space group	$I \bar{4}2m$
a (Å)	11.0254(4)
b (Å)	11.0254(4)
c (Å)	10.3961(9)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1263.74
Z	2
Calculated density (g cm ⁻³)	4.462
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	20.514
F (000)	1506
θ range for data collection (°)	3.70 -26.31
Limiting indices	-13<=h<=11, -13<=k<=11, -12<=l<=12
Reflections collected / unique	4257 / 696 [R (int) = 0.0424]
Completeness to θ	26.31° 99.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	1.032
Final R indices [I>2 σ (I)] ^a	R1 = 0.0168, wR2 = 0.0327
R indices (all data)	R1 = 0.0175, wR2 = 0.0331
Flack factor	0.000(8)
Extinction coefficient	0.00050(5)
Largest diff. peak and hole	0.938 and -0.570 e. Å ⁻³

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2}{\sum w[(F_o)^2]^2} \right\}^{1/2}$$

 表 3.2 化合物 NaSr₅(BO₃)(SiO₄)₂ 的晶体学数据

 Table 3.2 The crystal data of NaSr₅(BO₃)(SiO₄)₂

Empirical formula	NaSr ₅ (BO ₃)(SiO ₄) ₂	
Formula weight	704.08	
Temperature	293(2) K	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
a (Å)	14.670(4)	
b(Å)	7.1244(16)	
c (Å)	10.897(3)	
α (°)	90	
β (°)	100.897(6)	
γ (°)	90	
Volume (Å ³)	1118.4 (5)	
Z	1	
Calculated density (g cm ⁻³)	4.182	
F (000)	1288	
Reflections collected / unique	12730 / 4030 [R (int) = 0.0382]	
Completeness to θ	25.242° 99.9 %	
Goodness-of-fit on F ²	1.160	
Final R indices [I>2 σ (I)] ^a	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0618	
R indices (all data)	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0331	
Extinction coefficient	0.00412(13)	
Largest diff. peak and hole	1.111 and -1.303 e. Å ⁻³	

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2}{\sum w[(F_o)^2]^2} \right\}^{1/2}$$

表 3.3 化合物 Ca₂GeB₂O₇ 和 Ca_{1.78}Cd_{0.22}GeB₂O₇ 的晶体学数据Table 3.3 The crystal data of Ca₂GeB₂O₇ and Ca_{1.78}Cd_{0.22}GeB₂O₇

Empirical formula	Ca ₂ GeB ₂ O ₇	Ca _{1.78} Cd _{0.22} GeB ₂ O ₇
Formula weight	286.37	302.28
Temperature	293(2) K	293(2) K

Crystal system	Tetragonal	Tetragonal
Space group	<i>P-42₁m</i>	<i>P-42₁m</i>
a	7.2548(2) Å	7.2300(2) Å
c	4.8248(3) Å	4.8066(4) Å
Volume	253.94(2) Å ³	251.25(2) Å ³
Z	2	2
Calculated density	3.745 Mg/m ³	3.996 Mg/m ³
Completeness to theta	100.0 %	100.0 %
Goodness-of-fit on F ²	1.094	1.052
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0854	R1 = 0.0182, wR2 = 0.0420
R indices (all data) ^a	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0908	R1 = 0.0189, wR2 = 0.0428
Extinction coefficient	0.033(11)	0.354(15)
Largest diff. peak and hole	0.830 and -0.832 e. Å ⁻³	0.445 and -0.617 e. Å ⁻³

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2}{\sum w[(F_o)^2]^2} \right\}^{1/2}$$

3.2.2 化合物的结构分析

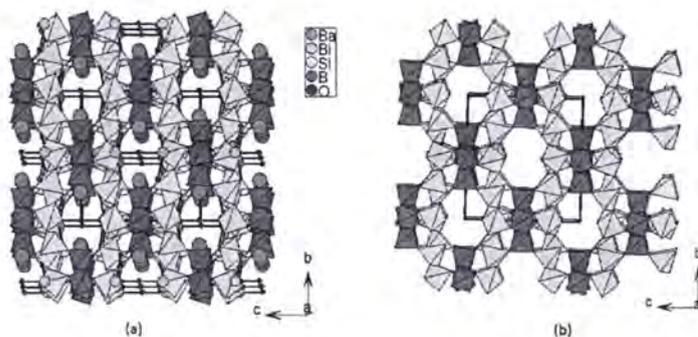


图 3.1 沿 a 轴方向 BBSBO 的三维结构(a); 沿 a 轴方向具有八元环的 BBSBO 三维阴离子骨架(b)

Figure 3.1 View of the 3D crystal structure of BBSBO down the a axis (a); view of the 3D anionic framework of BBSBO with tunnels of 8-MRs along the a axis (b)

化合物 BBSBO 结晶于非心空间群 $I\bar{4}2m$ 。该化合物的不对称单元含有两个 B^{3+}/Si^{4+} 共占据位点的基元, 一个 Bi 原子, 一个 Ba 原子以及五个氧原子。第一个共占位置处于晶体学 16j 位点, 由 92.6% 的 Si^{4+} 和 7.4% 的 B^{3+} 组成。第二个共占位置处于晶体学 8g 位置, 由 87.5% 的 B^{3+} 和 12.5% 的 Si^{4+} 组成。所有的 B^{3+} 和 Si^{4+} 都与四个氧原子连接形成四面体结构。为了更加清晰地描述该化合物的结构, 我们将第一种共占的原子命名为 M(1) (图 3.2a), 第二种命名为 M(2) (图 3.2b)。M(1) 处主要组成为 Si 原子, 它与氧原子成键的键长范围为 1.584 (4)-1.619(4) Å, 四个 M(1) O_4 四面体连接成 M(1) $_4O_{12}$ 的环状阴离子构筑单元(图 3.2c)。四个主要由 B^{3+} 组成的 M(2) O_4 四面体同样形成环状的 M(2) $_4O_{12}$ 阴离子构筑单元(图 3.2d), M(2)-O 的键长范围为 1.490 (3)-1.590(4) Å。每个 M(1) $_4O_{12}$ 阴离子单元通过共顶点与四个 M(2) $_4O_{12}$ 阴离子单元相连。而每个 M(2) $_4O_{12}$ 阴离子单元通过共顶点与八个 M(1) $_4O_{12}$ 阴离子单元相连。这种连接方式构成了 BBSBO 化合物的三维阴离子骨架(图 3.1b)。Ba $^{2+}$ 与十个氧原子相连形成十配位的 BaO $_{10}$ 多面体(图 3.2f), 键长范围为 2.734 (5) -3.2092 (4) Å。Bi $^{3+}$ 与五个氧原子相连形成 BiO $_5$ 多面体, 其中形成 BiO $_4$ 平面的 Bi-O 键长是 2.327(3) Å, 另一个轴向 Bi-O 键长为 2.0748(3) Å。Bi $^{3+}$ 的未成键电子朝向 BiO $_4$ 平面(与 O5 相反)的开口侧(图 3.2e)。所有的 Ba $^{2+}$ 和 Bi $^{3+}$ 都作为抗衡离子填充在阴离子骨架中的八元环孔洞中(图 3.2a)。键价计算结果表明 Ba、Bi、Si 以及 B 原子的键价分别是 1.892, 3.150, 4.280 和 2.827。这与 Bi, Ba, Si 以及 B 原子的标准价态是相吻合的。

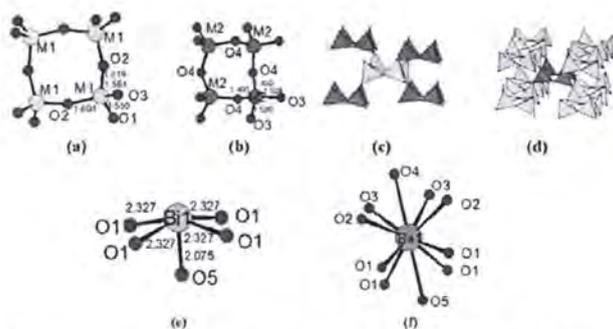


图 3.2 M(1) $_4O_{12}$ 单元(a); M(2) $_4O_{12}$ 单元(b); 一个 M(1) $_4O_{12}$ 单元共顶点连接四个 M(2) $_4O_{12}$ 单元(c); 一个 M(2) $_4O_{12}$ 单元共顶点连接八个 M(1) $_4O_{12}$ 单元(d); Bi 原子的配位环境(e); Ba 原子的配位环境(f)

Figure 3.2 M(1)₄O₁₂ unit (a); M(2)₄O₁₂ unit (b); an M(1)₄O₁₂ unit corner-sharing with four M(2)₄O₁₂ units (c); an M(2)₄O₁₂ unit corner-sharing with eight M(1)₄O₁₂ (d); the coordination environment of the Bi atom (e); and the coordination environment around the Ba atom (f)

表 3.4 化合物 BBSBO 的一些重要键长 (Å) 和键角 (°)

Table 3.4 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of BBSBO

Bi(1)-O(5)	2.0748(3)	Si(1)-O(2)	1.618(4)
Bi(1)-O(1)#3	2.327(3)	B(2)-O(4)	1.490(3)
Bi(1)-O(1)#7	2.327(3)	B(2)-O(4)#11	1.490(3)
Bi(1)-O(1)#8	2.327(3)	B(2)-O(3)	1.510(4)
Bi(1)-O(1)	2.327(3)	B(2)-O(3)#12	1.510(4)
Ba(1)-O(1)#1	2.734(5)	O(3)-Si(1)-O(1)	115.0(2)
Ba(1)-O(1)#2	2.734(5)	O(3)-Si(1)-O(2)#10	109.08(18)
Ba(1)-O(1)	2.838(5)	O(1)-Si(1)-O(2)#10	110.0(3)
Ba(1)-O(1)#3	2.838(5)	O(3)-Si(1)-O(2)	108.0(2)
Ba(1)-O(3)#4	2.842(3)	O(1)-Si(1)-O(2)	104.2(2)
Ba(1)-O(3)#5	2.842(3)	O(2)#10-Si(1)-O(2)	110.4(3)
Ba(1)-O(4)#5	3.119(5)	O(4)-B(2)-O(4)#11	115.1(5)
Ba(1)-O(2)	3.150(4)	O(4)-B(2)-O(3)	107.3(2)
Ba(1)-O(2)#3	3.150(4)	O(4)#11-B(2)-O(3)	109.1(2)
Ba(1)-O(5)	3.2092(4)	O(4)-B(2)-O(3) #12	109.1(2)
Si(1)-O(3)	1.584(4)	O(4)#11-B(2)-O(3) #12	107.3(2)
Si(1)-O(1)	1.590(3)	O(3)-B(2)-O(3) #12	108.9(4)
Si(1)-O(2)#10	1.605(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

NaSr₅(BO₃)(SiO₄)₂ 结晶于单斜空间群P2₁/c。其单胞不对称单元中包含一个钠原子, 五个锶原子, 两个硅原子, 一个硼原子以及11个氧原子。B(1)和三个氧原

子形成 BO_3 单元，其中B-O键长在1.375(5)-1.401(5) Å内，B-O-B的键角在 $118.7(4)^\circ$ - $121.4(4)^\circ$ 内。Si(1)和Si(2)原子分别与四个氧原子相连形成孤立的 SiO_4 四面体单元，其中Si-O键键长在1.623(10)-1.644(9) Å内，Si-O-Si的键角在 $105.80(17)^\circ$ - $113.97(17)^\circ$ 内。 Na^+ 和O原子配位形成 NaO_6 八面体，Na-O键长范围为2.491(4)-2.973(4) Å。Sr(1)和Sr(2)原子与八个氧原子相连形成 SrO_8 多面体，Sr(4)和Sr(5)原子与七个氧原子相连形成 SrO_7 多面体。另外，Sr(3)原子与九个氧原子相连形成 SrO_9 多面体。所有的Sr-O键键长都在2.428(3)-2.946(3) Å范围内。以上这些键长都与之前报道的相关化合物中的键长接近。键价计算表明Na(1), Sr(1)-Sr(5), Si(1)-Si(2)和B(1)键价为0.99, 1.79-2.21, 3.91-3.92以及2.88，这些键价与标准氧化态接近，表明了该化合物结构的合理性。 SiO_4 单元与多种Sr-O多面体相连构成Sr-O-Si三维骨架(图3.3a)， BO_3 平面三角形几乎平行于ac平面，它们将Sr(2)Sr(3)₂形成的三角形形状的管道分隔为Sr-O- BO_3 笼子，钠离子填充在这些笼子中(图3.3f)。

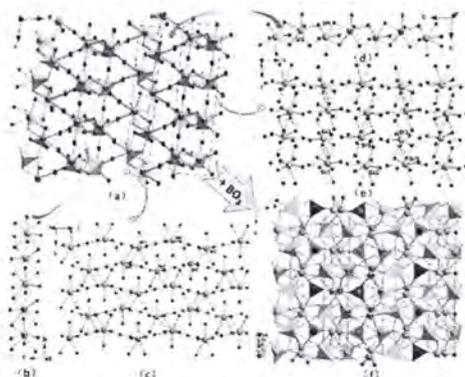


图 3.3 沿 b 轴方向 Sr-O-Si 三维骨架(a); Sr(1) O_8 形成的一维链(b); Sr(2) O_8 形成的二维层(c); Sr(4) O_7 和 Sr(5) O_7 形成的一维链(d); Sr(3) O_9 形成的二维层(e); $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的三维结构(f)

Figure 3.3 The 3D strontium silicate framework along the b-axis (a); the Sr(1) polyhedral chain (b); the Sr(2) (c) and Sr(3) (e) polyhedral layers; the edge-shared Sr(4) and Sr(4) polyhedral chain (d); the 3D structure of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (f)

我们可以发现三维的Sr-O多面体骨架结构非常复杂。在 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 非对称单元中Sr原子有五种独特的形式，形成了三种不同的配位构型，即 SrO_7 ， SrO_8 和 SrO_9 多面体。这五种独立的多面体构筑了不同维度的Sr-O阴离子构型，从零维的Sr(4) O_7 或Sr(5) O_7 多面体到一维的Sr(1) O_8 链以及二维的Sr(2) O_8 或Sr(3) O_9 层(图

3.3b,c,e)。这些丰富的Sr-O骨架进一步互相连接形成整体的三维Sr-O骨架。所有的共顶点，共边，共面连接方式都体现在三维骨架中。这些多变的阳离子单元使得阴离子骨架的空间变得紧凑，孤立的SiO₄和BO₃单元填充在三维的Sr-O骨架的孔隙中。在金属无机硼硅酸盐体系中，目前同时包含有序且孤立的SiO₄和BO₃单元的报道很少。

表 3.5 化合物 NaSr₅(BO₃)(SiO₄)₂ 的重要键长键角表

Table 3.5 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of NaSr₅(BO₃)(SiO₄)₂

Sr(1)-O(6)	2.447(3)	Si(1)-O(1)	1.625(3)
Sr(1)-O(10)	2.485(3)	Si(1)-O(9)	1.630(3)
Sr(1)-O(11)	2.590(3)	Si(1)-O(7)	1.632(3)
Sr(1)-O(11)#1	2.600(3)	Si(1)-O(2)	1.645(3)
Sr(1)-O(5)	2.628(3)	Si(2)-O(6)#15	1.629(3)
Sr(1)-O(6)#2	2.638(3)	Si(2)-O(8)#4	1.631(3)
Sr(1)-O(10)#2	2.796(3)	Si(2)-O(5)	1.632(3)
Sr(1)-O(8)#3	2.855(3)	Si(2)-O(10)#2	1.635(3)
Sr(2)-O(1)#7	2.445(3)	B(1)-O(11)#15	1.375(5)
Sr(2)-O(2)#8	2.579(3)	B(1)-O(4)#9	1.384(5)
Sr(2)-O(3)	2.581(3)	B(1)-O(3)	1.401(5)
Sr(2)-O(4)#9	2.636(3)	O(1)-Si(1)-O(9)	112.38(16)
Sr(2)-O(9)	2.714(3)	O(1)-Si(1)-O(7)	107.54(16)
Sr(2)-O(7)#10	2.735(3)	O(9)-Si(1)-O(7)	110.95(16)
Sr(2)-O(2)#10	2.807(3)	O(1)-Si(1)-O(2)	110.67(16)
Sr(2)-O(9)#8	2.946(3)	O(9)-Si(1)-O(2)	108.08(16)
Sr(3)-O(6)#8	2.548(3)	O(7)-Si(1)-O(2)	107.11(16)
Sr(3)-O(4)#8	2.613(3)	O(6)#15-Si(2)-O(8)#4	106.10(16)
Sr(3)-O(11)#1	2.655(3)	O(6)#15-Si(2)-O(5)	111.53(17)
Sr(3)-O(3)#8	2.722(3)	O(8)#4-Si(2)-O(5)	113.97(17)
Sr(3)-O(5)#8	2.736(3)	O(6)#15-Si(2)-O(10)#2	109.19(17)
Sr(3)-O(10)	2.798(3)	O(8)#4-Si(2)-O(10)#2	110.23(18)

Sr(3)-O(11)#6	2.807(3)	O(5)-Si(2)-O(10)#2	105.80(17)
Sr(3)-O(8)#3	2.831(3)	O(11)#15-B(1)-O(4)#9	121.4(4)
Sr(3)-O(10)#6	2.859(3)	O(11)#15-B(1)-O(3)	119.8(4)
Sr(4)-O(5)	2.428(3)	O(4)#9-B(1)-O(3)	118.7(4)
Sr(4)-O(2)#10	2.522(3)	Sr(4)-O(3)	2.556(3)
Sr(4)-O(9)#8	2.542(3)	Sr(4)-O(1)#5	2.580(3)
Sr(4)-O(4)	2.598(3)	Sr(4)-O(7)#5	2.664(3)
Sr(5)-O(7)#10	2.434(3)	Sr(5)-O(8)	2.455(3)
Sr(5)-O(1)#11	2.511(3)	Sr(5)-O(9)	2.524(3)
Sr(5)-O(4)#9	2.636(3)	Sr(5)-O(3)#9	2.647(3)
Sr(5)-O(2)#11	2.693(3)	Na(1)-O(7)	2.491(4)
Na(1)-O(8)#11	2.499(4)	Na(1)-O(5)#5	2.650(4)
Na(1)-O(10)#13	2.825(4)	Na(1)-O(4)#14	2.831(4)
Na(1)-O(3)#7	2.973(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, y+1/2, -z+1/2$ #2 $-x, y-1/2, -z+1/2$ #3 $x, y, z+1$ #4 $x, -y+1/2, z+1/2$ #5 $-x+1, -y+1, -z$
 #6 $-x, -y+1, -z+1$ #7 $-x+1, y+1/2, -z-1/2$ #8 $x, -y+3/2, z+1/2$ #9 $x, -y+3/2, z-1/2$ #10
 $-x+1, y-1/2, -z-1/2$ #11 $-x+1, -y+1, -z-1$ #12 $x, y, z-1$ #13 $x+1, -y+3/2, z-1/2$ #14
 $-x+1, -y+2, -z$ #15 $-x, -y+1, -z$ #16 $x, -y+1/2, z-1/2$ #17 $x-1, -y+3/2, z+1/2$

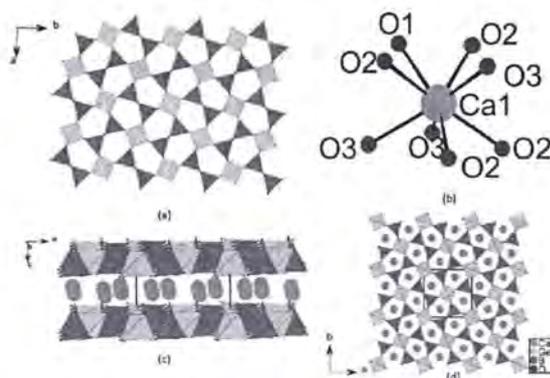


图 3.4 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]$ 层(a); Ca^{2+} 的配位环境(b); 沿 b 轴方向 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的整体结构(c); 沿 c 轴方向 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的整体结构(d)

Figure 3.4 View of the $[\text{GeB}_2\text{O}_7]$ layer (a), coordination environment of Ca^{2+} (b), and entire structure of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ along the b-axis (c) and c-axis (d)

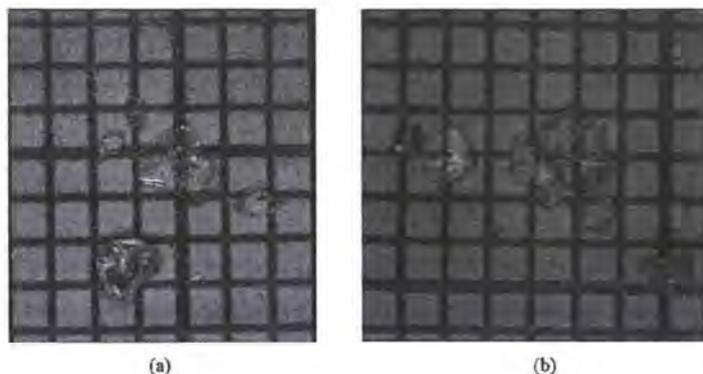


图 3.5 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的晶体照片

Figure 3.5 Images of the crystals of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)

化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (4) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (5) 是同构化合物, 都属于黄长石结构类型化合物。它们结晶于四方非心空间群 $P-42_1m$, 结构中 $[\text{B}_2\text{O}_7]$ 和 $[\text{GeO}_4]$ 通过共顶点连接形成层状的 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]^{4-}$ 阴离子骨架(图3.4a), 而 Ca^{2+} 或共占的 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ 填充在层与层之间(图3.4c)。 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的不对称单元里含有一个钙原子, 一个锗原子, 一个硼原子和三个氧原子, 其中 $\text{Ca}(1)$, $\text{B}(1)$ 和 $\text{O}(3)$ 在晶体学的特殊位点 $4e$ 处, $\text{Ge}(1)$ 在 $2a$ 位点, $\text{O}(1)$ 在 $2c$ 位点, 而 $\text{O}(3)$ 在普通位点。 Ca^{2+} 与八个氧原子配位形成 CaO_8 多面体, 其中 $\text{Ca}-\text{O}$ 键长是 $2.349(5) - 2.543(4) \text{ \AA}$ (图4.1b)。 $\text{Ge}(1)$ 与四个 $\text{O}(3)$ 原子形成 $[\text{GeO}_4]$ 基本单元, $\text{Ge}-\text{O}$ 键长为 $1.748(4) \text{ \AA}$, $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ 键角在 $107.98(12) - 112.5(3)^\circ$ 内。 B 原子也与四个氧原子配位形成 BO_4 四面体, 其中 $\text{B}-\text{O}$ 键长在 $1.391(10) - 1.586(6) \text{ \AA}$ 内, $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 键角在 $100.2(5) - 118.9(7)^\circ$ 内。 一个 $[\text{GeO}_4]$ 四面体与四个 B_2O_7 单元共顶点连接, 同时一个 B_2O_7 单元也与四个 $[\text{GeO}_4]$ 四面体相连接形成层状的 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]^{4-}$ 阴离子骨架以及 Ge_2B_3 形式的五元环(图3.4a)。 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]^{4-}$ 阴离子层的堆积形成了一个一维的五元环管道, 这些管道被抗衡阳离子 Ca^{2+} 填充。 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的键价计算表明各个原子的键价分别为 Ca : 2.241, Ge : 4.000, B : 2.874 以及 O : 1.721–2.328, 都与原子标准氧化态接近, 进一步证明了结构的合理性。

对于 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$, Ca 原子和一小部分 Cd 原子共占(其中 89% Ca + 11% Cd)。 $\text{M}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}$) 键长在 $2.333(2) - 2.5405(16) \text{ \AA}$ 内。 $\text{Ge}-\text{O}$ 键长长度与

$\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 一样, 而O-Ge-O键角在 $107.99(7)$ – $112.47(14)^\circ$ 内。B-O键长在 $1.383(5)$ – $1.574(3)$ Å内, O-B-O键角在 $99.9(3)$ – $118.44(4)^\circ$ 内。所有的这些键长键角都与之前报道的硼锗酸盐接近^[69-109]。与 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 对比, 由于 Cd^{2+} 半径比 Ca^{2+} 小, 所以 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 晶胞的三个轴都有轻微的变短, 导致单胞体积也变小。黄长石结构在硅酸盐和锗酸盐中是非常常见的, 例如 $\text{Ae}_2\text{MGe}_2\text{O}_7$ (Ae = Ba, Sr; M = Mg, Zn)和 $\text{A}_2\text{BSi}_2\text{O}_7$ (A = Ca, Sr, Ba, Eu; B = Mg, Mn, Zn)^[138]。然而在硼锗酸盐体系中, $[\text{GeB}_2\text{O}_7]^+$ 阴离子基团是第一次出现。

表 3.6 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的一些重要键长Table 3.6 The important bond lengths (Å) and bond angles ($^\circ$) of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ and

$\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$			
Ca(1)-O(1)	2.349(7)	Ca(1)-O(1)	2.333(2)
Ca(1)-O(2)#7	2.361(5)	Ca(1)-O(3)#1	2.3453(16)
Ca(1)-O(2)#8	2.361(5)	Ca(1)-O(3)#2	2.3453(16)
Ca(1)-O(3)	2.376(7)	Ca(1)-O(2)	2.382(2)
Ca(1)-O(3)#5	2.526(5)	Ca(1)-O(2)#1	2.5061(17)
Ca(1)-O(3)#9	2.526(5)	Ca(1)-O(2)#3	2.5061(17)
Ca(1)-O(2)	2.543(5)	Ca(1)-O(3)#4	2.5405(16)
Ca(1)-O(2)#10	2.543(5)	Ca(1)-O(3)#5	2.5405(16)
Ge(1)-O(2)#1	1.748(5)	Ge(1)-O(3)#8	1.7482(16)
Ge(1)-O(2)#2	1.748(5)	Ge(1)-O(3)#9	1.7482(16)
Ge(1)-O(2)#3	1.748(5)	Ge(1)-O(3)#5	1.7482(16)
Ge(1)-O(2)	1.748(5)	Ge(1)-O(3)	1.7482(16)
B(1)-O(3)#12	1.391(13)	B(1)-O(2)#9	1.380(4)
B(1)-O(1)#13	1.450(12)	B(1)-O(1)#13	1.462(3)
B(1)-O(2)#8	1.586(8)	B(1)-O(3)#14	1.576(3)
B(1)-O(2)#7	1.586(8)	B(1)-O(3)	1.576(3)
O(2)#1-Ge(1)-O(2)#2	107.98(16)	O(3)#8-Ge(1)-O(3)#9	112.42(10)
O(2)#1-Ge(1)-O(2)#3	112.5(3)	O(3)#8-Ge(1)-O(3)#5	108.02(5)
O(2)#2-Ge(1)-O(2)#3	107.98(16)	O(3)#9-Ge(1)-O(3)#5	108.02(5)

O(2)#1-Ge(1)-O(2)	107.98(16)	O(3)#8-Ge(1)-O(3)	108.02(5)
O(2)#2-Ge(1)-O(2)	112.5(3)	O(3)#9-Ge(1)-O(3)	108.02(5)
O(2)#3-Ge(1)-O(2)	107.98(16)	O(3)#5-Ge(1)-O(3)	112.42(10)
O(3)#12-B(1)-O(1)#13	119.0(9)	O(2)#9-B(1)-O(1)#13	118.5(3)
O(3)#12-B(1)-O(2)#8	115.2(6)	O(2)#9-B(1)-O(3)#14	115.92(17)
O(1)#13-B(1)-O(2)#8	102.3(6)	O(1)#13-B(1)-O(3)#14	101.95(17)
O(3)#12-B(1)-O(2)#7	115.2(6)	O(2)#9-B(1)-O(3)	115.92(17)
O(1)#13-B(1)-O(2)#7	102.3(6)	O(1)#13-B(1)-O(3)	101.95(17)
O(2)#8-B(1)-O(2)#7	100.2(7)	O(3)#14-B(1)-O(3)	99.8(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

3.2.3 化合物的 X-射线粉末衍射

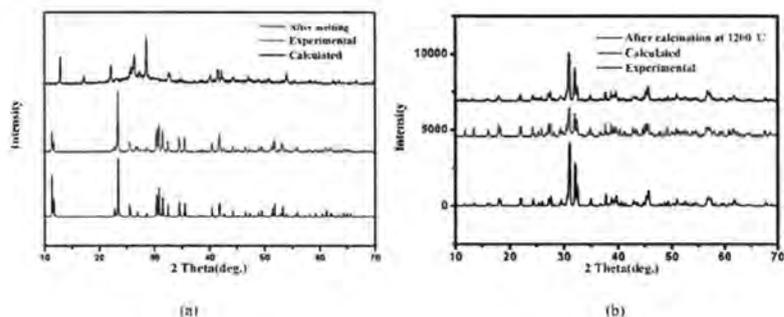


图 3.6 化合物 BBSBO (a)和 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (b)的 XRD 粉末图谱

Figure 3.6 The PXRD of BBSBO (a) and $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (b)

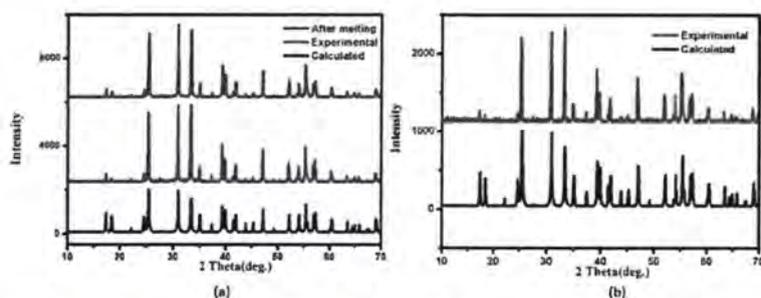


图 3.7 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的模拟、实验 X-射线粉末衍射图

Figure 3.7 Calculated and experimental PXRD of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)

如图 3.6 和 3.7 所显示,我们对晶体 BBSBO 、 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 进行了 XRD 粉末衍射实验,粉末衍射谱图的峰位与单晶衍射数据模拟得到的非常吻合,证明了我们得到的晶体粉末为纯相。

3.2.4 化合物的 TGA 和 DSC 分析

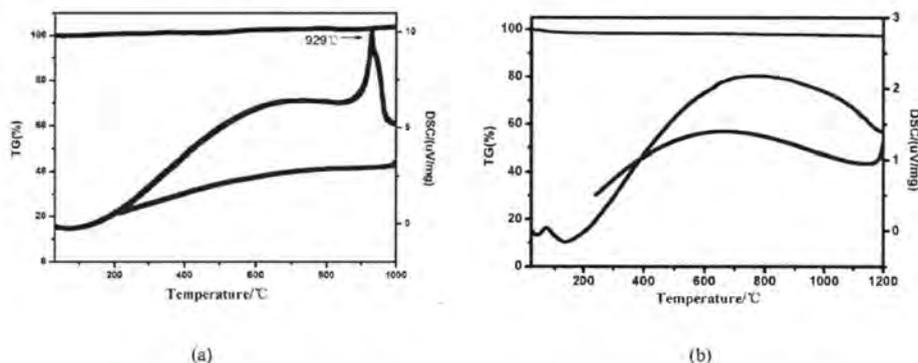


图 3.8 化合物 BBSBO (a) 和 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (b) 的 TGA 和 DSC 测试图谱

Figure 3.8 TG and DSC curves of BBSBO (a) and $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ (b)

在氮气氛围下,我们对化合物 BBSBO 、 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 CBGO 的热重和差热进行了测试和数据分析。据图 3.8a 所示,化合物 BBSBO 从 30°C 加热到 1000°C ,在 1000°C 前没有观察到明显的失重,表明化合物 BBSBO 有高的热稳定性。从差热图谱上可以看出,化合物 BBSBO 在 929°C 温度下存在一个明显的吸热峰,表明化合物 BBSBO 在此温度开始融化。另外,从差热图谱还可以发现,图中只出现了升温段的吸热峰却没有出现降温段的放热峰,因此,我们可以判定化合物 BBSBO 是一个非一致熔融的化合物。为了进一步证明这一点,我们将化合物 BBSBO 的纯粉末样品放置在 1000°C 下的

马弗炉保温了 10 h。从图 3.6a 粉末图谱中可知，煅烧后的粉末样品与原单晶数据拟合后或煅烧前的粉末图完全不一致，因此，我们证实了化合物 BBSBO 是非一致熔融的。通过 XRD 物相分析，我们得到了融化后的产物为 $\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_{2.16}$ 、 SiO_2 以及 B_2O_3 。

如图 3.8b 所示，化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 在 1200 °C 没有明显的失重也没有明显的吸热峰，由此说明该晶体可以稳定到 1200 °C 不出现融化和分解。为了进一步验证此化合物在 1200 °C 之前没有融化分解，在空气氛围下我们将化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的粉末样品在 1200 °C 下保温了一天。由图 3.6b 可知，1200 °C 下煅烧后的粉末的 X-射线粉末衍射测试图谱没有任何变化，能够和之前的实验以及模拟数据相吻合，证明了化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 有着非常高的热稳定性。

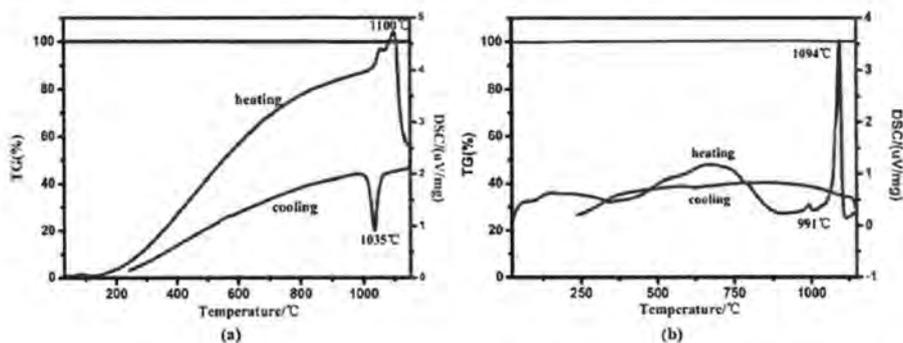


图 3.9 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的 TGA 和 DSC 图谱

Figure 3.9 TGA and DSC curves of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)

如图 3.9 所示， $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 在 30 - 1150 °C 温度范围都没有发现明显的失重。 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 在 1100 °C 处有一个吸热峰，表明化合物在该温度处开始熔化，在降温段 1035 °C 处有一个放热峰，说明 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 可能是一个一致熔融化合物。 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 在升温段 1094 °C 处有一个明显的吸热峰，在 991 °C 处有一个小的吸热峰，但是在降温段没有出现放热峰，说明 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 是一个非一致熔融化合物。为了进一步证明 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 是一致熔融化合物，我们将其粉末纯相在 1200 °C 煅烧几个小时后，进行了 XRD 粉末衍射实验，发现衍射图和模拟的图均能够很好的匹配，说明其确实是一致熔融的(图 3.7)。

3.2.5 化合物的红外 (IR)、紫外可见漫反射光谱(UV-Vis-NIR)研究

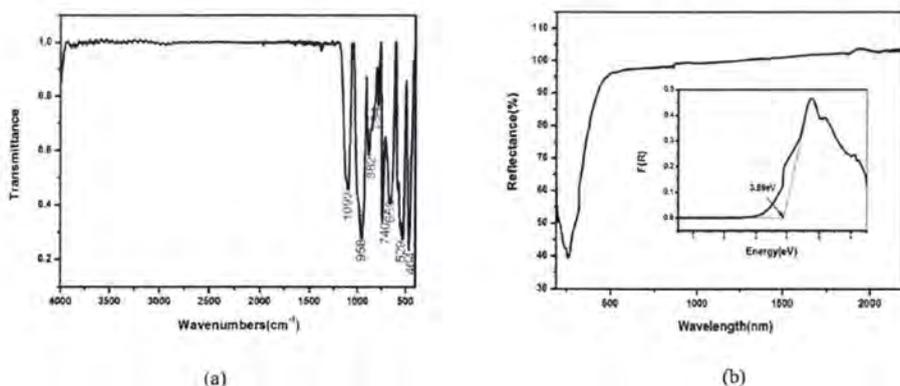


图 3.10 化合物 BBSBO 的红外(a)和紫外可见漫反射(b)测试图谱

Figure 3.10 The IR (a) and UV-Vis-NIR diffuse reflectance (b) spectras of BBSBO

化合物 BBSBO 的红外吸收峰都在 1100 cm^{-1} 以下(图 3.10)。基于之前报道的化合物的红外数据,位于 $1100 - 740\text{ cm}^{-1}$ 位置的吸收可归属于 BO_4 和 SiO_4 基团的不对称伸缩振动。低于 660 cm^{-1} 的位置的吸收峰应该归属于 BO_4 和 SiO_4 基团的不对称弯曲振动。由于 BO_4 和 SiO_4 基团有些振动峰的位置是重叠的,所以无法十分明确地划分这两个基团的归属,这种情况在之前的文献中也过有报道^[60-109]。所有吸收峰都与已有化合物报道的数据相吻合。紫外漫反射光谱表明化合物 BBSBO 为宽带半导体,带隙为 3.89 eV (图 3.10)。

$\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的红外和紫外可见漫反射光谱如图 3.11 所示。其红外光谱表明各特征吸收峰及其归属分别为:峰位在 497 cm^{-1} 处应归属于 SiO_4 四面体的对称性伸缩振动和弯曲振动;峰位在 766 cm^{-1} 处应归属于 SiO_4 四面体的对称性伸缩振动; $1440-1100\text{ cm}^{-1}$ 处的峰位可以归属为 BO_3 的对称性和非对称性振动, 874 cm^{-1} 处的峰也是 BO_3 的伸缩振动峰;在 602 cm^{-1} 处的振动峰应属于 BO_3 的弯曲振动峰。所有吸的归属都不仅与 $\text{NaCa}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 一致,同时也与先前报道的其它硼硅酸盐和硅酸盐化合物相吻合^[60-121]。其紫外截止边为 236 nm ,且 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的带隙为 4.76 eV ,这与 $\text{NaCa}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的实验带隙值相当,表明 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 是宽带隙晶体。

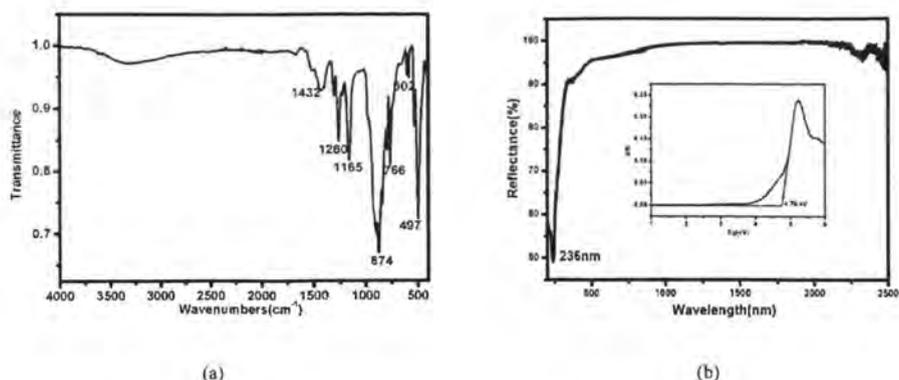


图 3.11 化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的红外(a)和紫外可见漫反射(b)光谱

Figure 3.11 The IR (a) and UV-Vis-NIR (b) diffuse reflectance spectras of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$

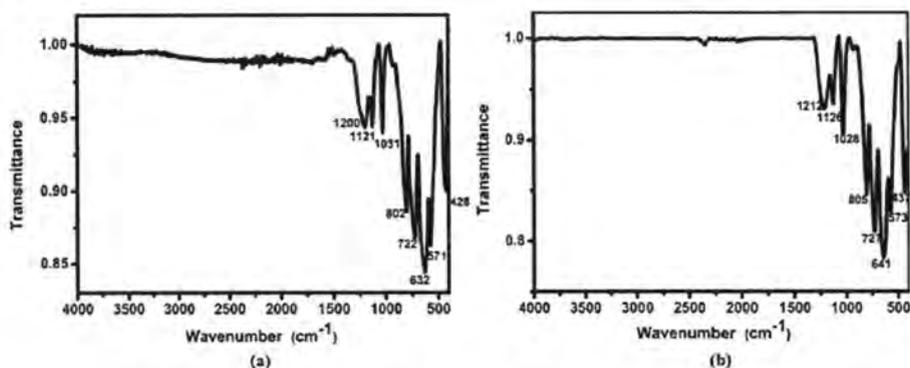


图 3.12 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a)和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)的红外吸收光谱

Figure 3.12 IR spectra of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)

化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的红外吸收光谱表明这两个化合物在 $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ 有高的透过(图3.12)。在 $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 范围内都有明显的吸收带,可归属于 BO_4 基团的B-O对称和不对称伸缩振动。在 $805\text{-}722\text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收可归属于 GeO_4 四面体的非对称振动,而在 $428\text{-}641\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰分别对应着 GeO_4 四面体的弯曲振动。由于 BO_4 和 GeO_4 四面体在低频范围内有一定的重叠,因此很难准确归属 600 cm^{-1} 以下的振动峰。所有吸收峰的归属都与之前文献报道的相接近^[150-164]。紫外可见漫反射光谱表明 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的紫外截止边在 194 nm 处(图3.13a),比 $\text{Cs}_2\text{GeB}_4\text{O}_9$ (198 nm)的略短。由于少量的 Cd^{2+} 取代了 Ca^{2+} , $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的紫外截止边约为 237 nm ,较 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 长(图3.13b)。

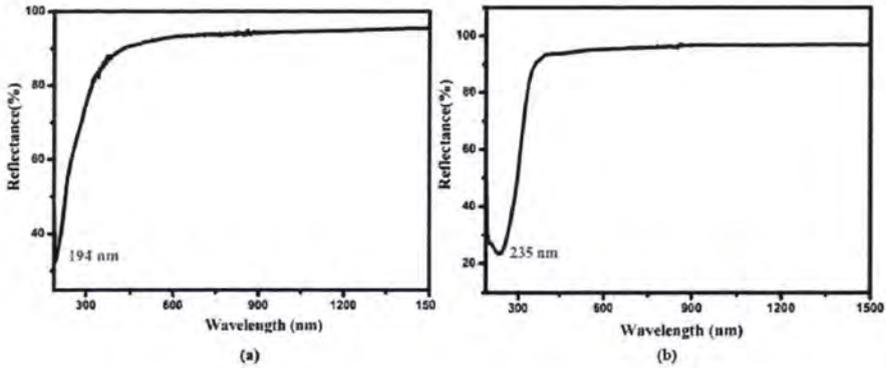


图 3.13 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的紫外可见漫反射光谱

Figure 3.13 The UV-vis-IR spectra of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)

3.2.6 化合物的二阶非线性光学效应研究

图 3.14 为 BBSBO 晶体 1064 nm 下的粉末倍频测试图, 表明 BBSBO 的二次谐波系数为 KDP 的 5.1 倍, 是目前报道倍频系数最大的硼硅酸盐, 基于 Kurtz 和 Perry 的测试方法表明 BBSBO 可以实现相位匹配。我们推测非线性的来源于 Bi^{3+} , BO_4 和 SiO_4 的协同效应。

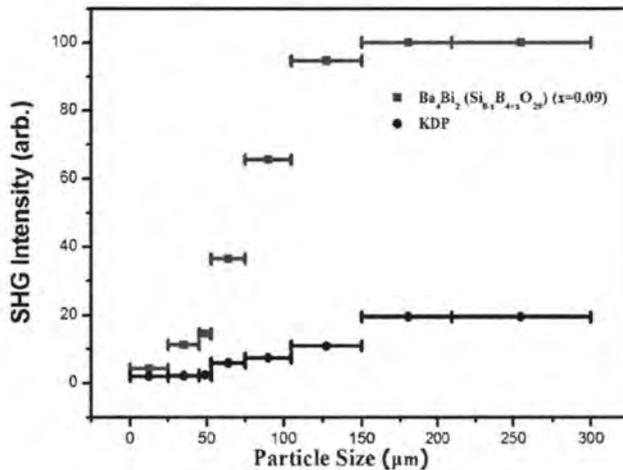


图 3.14 化合物 BBSBO 的 SHG 信号测试

Figure 3.14 SHG measurements of BBSBO

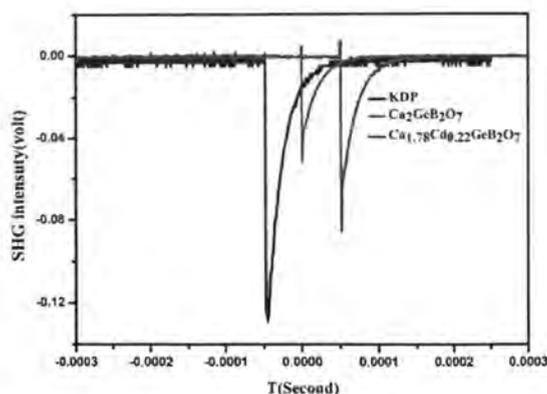


图 3.15 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 在 1064 nm 下的 SHG 信号测试

Figure 3.15 Oscilloscope traces of the SHG signals for KDP, $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$

$\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 结晶于非心空间群 $P-42_1m$, 因此它们可能有二阶非线性光学效应。测试结果显示 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的SHG效应且约为KDP的0.4倍, 而 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的SHG效应为KDP的0.6倍(图3.15)。这两个化合物的倍频效应强度随着颗粒度的增加而减弱, 表明这两个化合物都不能相位匹配。根据阴离子基团理论, BO_4 基团对SHG系数大小的贡献非常小, 另外由于 Cd^{2+} 比 Ca^{2+} 极化大, 所以 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的二阶非线性光学效应比 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 略大。

3.2.7 化合物的电子结构计算和光学性质的理论研究

为了更深入地了解BBSBO的非线性效应来源, 我们利用DFT的方法, 对理想的 $\text{Ba}_4\text{Bi}_2(\text{Si}_8\text{B}_4\text{O}_{29})$ 化学结构进行了理论计算。化合物计算过程能量的截止值是750.0 eV, 化合物BBSBO采用的k点数分别是 $2 \times 2 \times 2$, 计算的原子轨道有: $\text{Ba } 5s^25p^66s^2$, $\text{Bi } 5d^{10}6s^26p^3$, $\text{Si } 3s^23p^2$, $\text{B } 2s^22p^1$ 以及 $\text{O } 2s^22p^4$ 。

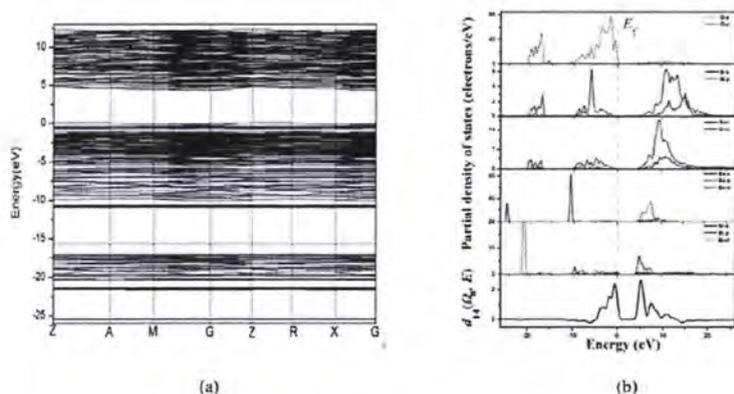


图 3.16 化合物 BBSBO 的能带结构与态密度图

Figure 3.16 The calculated band structure and DOS of BBSBO

表 3.7 BBSBO 的最低导带(LCB)和最高价带(HVB)的态能量(eV)

Table 3.7 The state energies (eV) of the lowest conduction band (LCB) and the highest valence band (HVB) for BBSBO

Compound	k-point	LCB	HVB
BBSBO	Z (0.000, 0.000, 0.500)	4.81842	-0.00244
	A (0.500, 0.500, 0.500)	4.60578	-0.00041
	M (0.500, 0.500, 0.000)	4.45306	-0.10484
	G (0.000, 0.000, 0.000)	4.34993	-0.15593
	Z (0.000, 0.000, 0.500)	4.81842	-0.00244
	R (0.000, 0.500, 0.500)	4.68341	0
	X (0.000, 0.500, 0.000)	4.51591	-0.10653
	G (0.000, 0.000, 0.000)	4.34993	-0.15593

如图3.16所示，BBSBO的导带最低点(L-CB)和价带最高点(H-VB)分别位于G点和R点，表明BBSBO是一种间接带隙晶体。理论计算该晶体的带隙为4.39 eV，比实验值3.89 eV大。这种差距源自非局域化广义梯度近似(GGA)算法通常无法精确描述导带的特征值的自身限制。这种情形在计算半导体和绝缘体带隙中是很常见的。

根据BBSBO中各原子的态密度图谱，我们对BBSBO中各原子的轨道对能带的贡献进行了分析，如图3.16所示。非常明显地，在-10到-8 eV附近的价带区域，

硅原子和硼原子的电子态能够与所配位的氧原子电子态很好地重叠,表明了硅原子和氧原子,硼原子和氧原子之间存在强的成键作用。类似地,在某些区域,Bi原子与配位氧原子的电子态也能够很好地重叠,表明了它们之间存在强的相互作用。从-5.0至0 eV的价带上部区域主要来源于O-2p非键轨道。需要的别指出的是,在价带的顶部有一些平带应该归属于O原子与Bi原子成键的非键轨道以及一些Bi-6s电子态。另外导带的最底部来自未占满Bi-6p轨道和一些与Bi成键的O-2p轨道。根据以上分析,化合物BBSBO的能带主要由BiO₅基团决定。

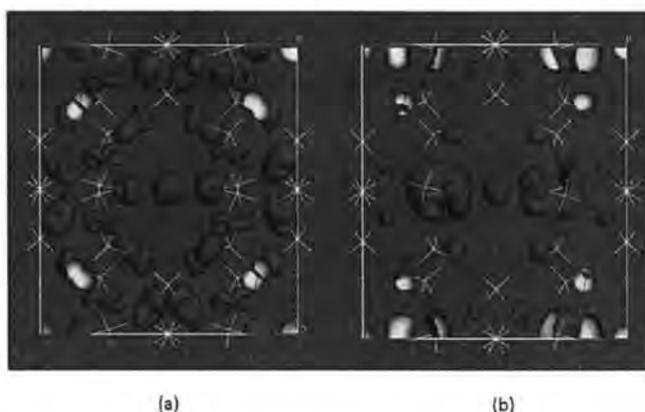


图 3.17 化合物 BBSBO 非零张量 d_{14} 价带(a)和导带(b)的 SHG 密度图

Figure 3.17 The SHG density of d_{14} in the VB (a) and CB of BBSBO (b)

进一步我们计算了BBSBO的非线性光学性质。BBSBO结晶于空间群 $\bar{4}2m$,属于点群 $\bar{4}2m$,基于克莱姆对称规律,只有一个非零张量 d_{14} 。计算所得的 d_{14} 值为 5.20×10^{-9} esu,与实验值接近。同时我们分析了BBSBO倍频效应的来源。我们对张量 d_{14} 进行了光谱组成和SHG密度进行了分析。明显地,我们可以发现价带顶部(-5.0-0 eV)以及导带底部(<10 eV)是非零张量 d_{14} 最具有SHG活性的区域,这与价带的O-2p电子轨道以及导带未占满的Bi-6p, Ba-5d, Si-3p, B-2p, O-2p轨道是一致的。值得注意的是非零张量 d_{14} 的SHG密度表明价带所有氧原子的2p非键轨道对BBSBO的倍频效应都有非常大的贡献,其中导带未占满Bi-6p轨道以及一些O-2p轨道对BBSBO的倍频效应产生的影响最大(图3.17)。通过计算总的SHG密度,我们发现27.70%的贡献来自于BiO₅多面体,34.47%的贡献来自于SiO₄基团,19.95%的贡献来自于BO₄单元以及17.88%的贡献来源于Ba²⁺。非常明显地,所有的阴离子基团对倍频效应都起到了积极的作用。同样值得注意的是,Ba²⁺作为

抗衡阳离子对SHG效应做出了很大的贡献，这与 Cs^+ 在 LiCs_2PO_4 的倍频效应中起到的作用非常相似。所有阴离子群组的协同效应使得化合物BBSBO成为一个好的倍频晶体。

为了更深入阐述化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的电子结构和光学性质，我们也对 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的电子结构和光学性质进行了理论计算。参与计算的原子轨道有 $\text{Sr}-5s^24p^66s^2$ ， $\text{Na}-2s^22p^6$ ， $\text{Si}-3s^23p^2$ ， $\text{B}-2s^22p^1$ 以及 $\text{O}-2s^22p^4$ ，采用的k点数分别是 $2 \times 4 \times 2$ ，运用了550空带做计算以确保计算光学性质时收敛。首先，我们对化合物的能带结构进行了计算。

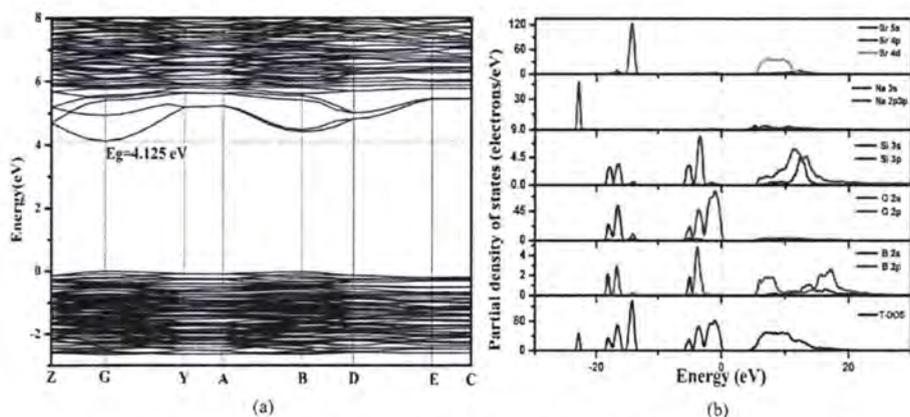


图 3.18 化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的能带结构与态密度图

Figure 3.18 The calculated band structure and DOS of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$

如图3.18所示，该化合物的导带最低处和价带最高处在同一点(G点)，说明 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 是直接带隙晶体。理论计算的带隙为4.125 eV，比4.76 eV的实验值小。这种差距源自非局域化广义梯度近似 (GGA)算法的自身限制。

根据化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 中各原子的态密度图，我们对该晶体中各原子的轨道对能带的贡献进行了归属，如图3.18所示。通过 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的总态密度(T-DOS)和部分态密度(PDOS)图我们可以更容易地理解能带和原子成键的相互作用。从-20到-10 eV和-6到0 eV区域的价带可以看出，硅原子和硼原子的电子态能够很好地与所配位的氧原子电子态重叠，表明了硅原子和氧原子，硼原子和氧原子之间存在强的成键作用。类似地，在某些区域，Sr原子与配位氧原子的电子态也能够进行很好地重叠，表明它们之间也存在强的相互作用。价带的上部区域从-6.0至0 eV主要来源于O-2p非键轨道。需要特别指出的是，在价带的顶部

有一些平带应该归属于O原子与Sr原子成键的非键轨道。另外导带的最底部来自未占满Na-3s轨道。根据以上分析,可以知道该化合物的能带主要由氧原子和钠原子决定的。

我们进一步计算了 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的键级,得到B-O键和Si-O键的键级分别为0.80-0.83 e和0.57-0.59 e,表明B-O键和Si-O键具有强的共价键,且键级大小为 $\text{B-O} > \text{Si-O}$ 。化合物中键价计算的结果与已经报道的硼酸盐,硅酸盐以及硼硅酸盐一致。

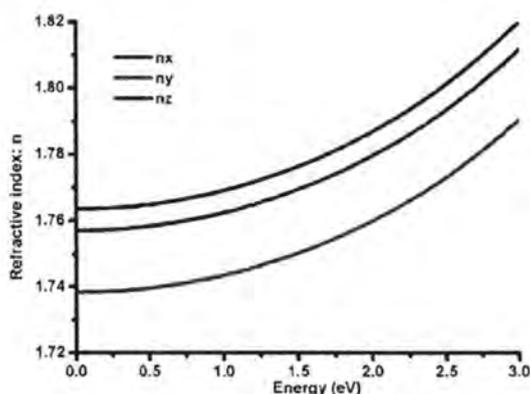


图 3.19 化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的双折射率曲线

Figure 3.19 The calculated frequency-dependent refractive indices of $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$

另外,我们计算了 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的线性光学性质。图3.19为计算所得的折射率曲线,从中可以知道该化合物各个轴向折射率表现为 $n_x > n_z > n_y$ 。 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 作为一个双轴晶体,其折射率应为 $n_x - n_y$,因此其在1064 nm处的双折射率为0.029,这与 $\text{NaCa}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 在1064 nm处的双折射率0.024相当。众所周知,由于 SiO_4 四面体具有较高的对称性,所以具有相对较小的光学各向异性。化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 的光学各向异性应该主要来源于几乎平行排列的 BO_3 平面三角形。另外,由于在化合物 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 化学结构中, BO_3 平面三角形是孤立排列的零维阴离子单元,且在整个结构中密度较小,因此导致了化合物的双折射率并不是非常大。

在对 $\text{Ca}_{178}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 理论计算中,由于 Cd^{2+} 和 Ca^{2+} 共占,我们将其结构的对称性降低到 $P-4$,同时将其单胞被扩大至 $3 \times 3 \times 1$ 的超单胞。在扩大的单胞中,四个中心的位点被设置为Cd原子,而其他32个位点被设置为Ca原子,这样既使

得所有的位置变得有序，同时Ca原子和Cd原子的比例也没有发生变化。化合物计算过程能量的截止值是800.0 eV，参与计算的原子轨道有Ca-3s²3p⁶4s²，Cd-4d¹⁰5s²，Ge-4s²4p²，B-2s²2p¹以及O-2s²2p⁴。采用的k点数分别是3 × 3 × 5和1 × 1 × 5。为了确保计算光学性质时收敛，我们设置空带的数量是价带数量的2-3倍。

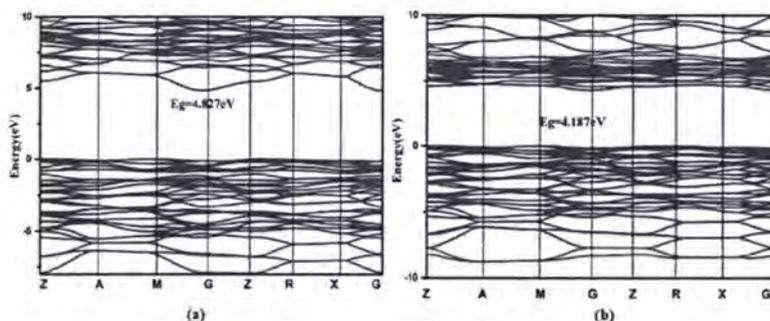


图 3.20 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b) 的能带结构图

Figure 3.20 The calculated band structure of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)

如图3.20所示，化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的导带最低点和价带最高点位于不同的K点，表明 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 是间接带隙半导体。 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的理论计算带隙分别为4.827和4.187 eV，都比实验值小。由于少量的 Cd^{2+} ， $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的带隙比 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 小。为了更精确地计算这两个化合物的光学性质，我们在计算过程中运用了合适的计算剪刀。

根据 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 中各原子的轨道投影态密度图，我们对化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 中各原子的轨道对能带的贡献进行了归属，如图3.21所示。我们发现这两个化合物的部分态密度图非常相似，从图中我们可以更容易地理解两个化合物中能带和键结构的相互作用。显而易见的是，从价带到导带，锆和硼原子的电子态能够很好地与所配位的氧原子电子态重叠，表明了锆和硼原子在与氧原子形成四面体时存在强的成键作用。价带低于-15 eV的区域主要由O-2s，Ge-4s4p，B-2s2p以及Ca-3p电子态。价带的上部分(-10-0 eV)主要由O-2p，B-2s2p和Ge-4s4p轨道组成。导带部分由B-2s2p，Ge-4s4p，O-2p和Ca-3d4s轨道(以及 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的Cd-5s5p)组成。有趣的是，价带端氧的电子态都比桥连氧原子的电子态高，这表明端氧比桥连氧原子有更多未成键的电子。因为价带部分主要由氧原子的非键轨道组成而导带主要由未占满的Ge-4s电子态(以及

$\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的Cd-5s轨道)组成, 所以这两个化合物的带隙主要由氧原子和锗原子或镉原子决定。

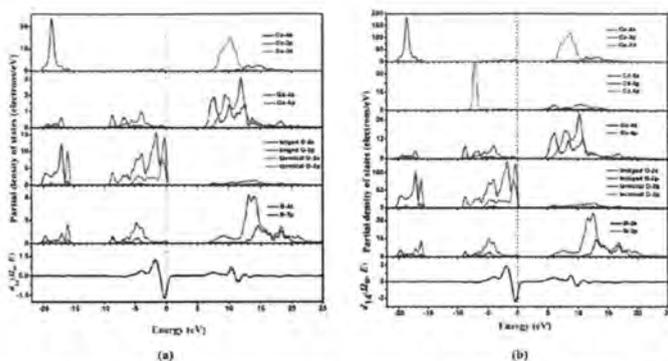


图 3.21 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a)和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)的部分态密度图

Figure 3.21 The partial density of states for $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (b)

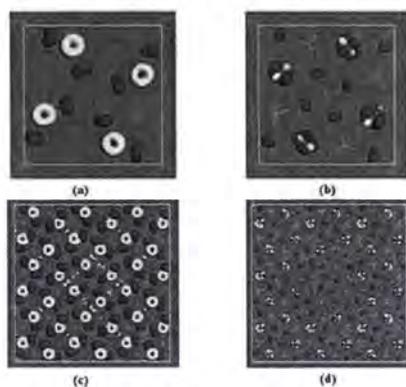


图 3.22 化合物 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a, b)和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (c, d)非零张量 d_{14} 价带和导带的SHG密度图

Figure 3.22 The SHG density of d_{14} in the VB and CB of $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ (a, b) and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ (c, d)

我们进一步计算了 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的非线性光学性质。这两个化合物结晶于空间群 $P-421m$, 属于 $-42m$ 点群, 基于克莱姆对称规律, 有唯一独立的非零SHG张量(d_{14})。计算它们数值分别为 0.37×10^{-8} , 0.89×10^{-9} esu, 与实验所测得的值接近, 也进一步证明了我们所运用的计算方法是比较合理的。我们对非零张量 d_{14} 的光谱组成进行了分析。明显地, 可以发现禁带两边($\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的 -5.5 - 12.0 eV; $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的 -5.7 - 10.5 eV)是非零张量 d_{14} 最具有SHG活性的区域, 对非线性效应起到了非常大的作用。而价带最顶部区域对非零张量 d_{14} 却

起到了负作用，在态密度图上，这部分能带主要由端氧原子的2p非键轨道组成。同时，为了阐述轨道的贡献，我们也计算了 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的SHG密度(图3.22)。从图中可以发现即使端氧有少量的负作用，价带氧原子的非键2p轨道对SHG贡献依然是最大的。这与态密度图分析的结果一致。在导带部分，未占满的 $\text{Cd}^{2+}3d$ 轨道和桥连氧原子的2p轨道对SHG贡献比较大。

3.3 硼亚硒酸盐、硼碲酸盐体系

3.3.1 化合物的制备

化合物 BiSe_3BO_9 是通过真空封管的方法合成的。首先将 Bi_2O_3 和 H_3BO_3 按一定比例充分混合研磨，然后在 500°C 的马弗炉中煅烧一天，最后关掉马弗炉自然冷却到室温。将煅烧的粉末(大约0.5g)和 SeO_2 (0.3328 g, 3 mmol)充分混合研磨后置于干净的石英管中进行抽真空处理，然后置于马弗炉中央处，缓慢地升温到 550°C 并保温一天，然后缓慢地冷却至室温。在光学显微镜下观察，石英管内有黄色的块状晶体。扫描电镜EDS实验测试数据结果表明，晶体中Bi/Se的摩尔比平均值分别为1.12: 3.04，这与X射线单晶衍射仪收集到的单晶数据的解析结果非常接近。我们将 Bi_2O_3 (1.0 mol), B_2O_3 (1.0 mol), SeO_2 (6.0 mol)进行准确称量充分研磨后置于石英管内，缓慢升温至 330°C 保温三天，最后冷却至室温即可得到 BiSe_3BO_9 的纯相粉末。通过XRD粉末测试与模拟的数据对比，证明了它们为化合物 BiSe_3BO_9 的纯相粉末。晶体学数据见表3.8中。

$\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 是通过传统高温固相熔融法合成。将 SrCO_3 (0.1476 g, 1 mmol), NaF (0.084 g, 2 mmol), TeO_2 (0.1159 g, 1 mmol), H_3BO_3 (0.2473 g, 4 mmol)倒入干净的玛瑙研钵中充分研磨后倒入清洗干净的铂金坩锅中，然后小心地将铂金坩锅放入程序控温的马弗炉的中央处，缓慢地升温到 880°C ，并恒温十小时，然后在一周内降温至 780°C ，最后关闭马弗炉自然冷却到室温状态。通过显微镜下观察，可以发现在坩锅底部形成的无色透明块状晶体。扫描电镜EDS实验测试表明晶体中Sr/Te的元素摩尔比平均值分别为4.93: 1.09。这与单晶结构的解析结果基本吻合。我们将化学计量比的 SrCO_3 , H_3BO_3 和 TeO_2 准确称量后充分研磨投料，在 830°C 保温两天，并在期间不断研磨，最后冷却至室温即可得到该化合物的纯相粉末。经过XRD粉末测试与模拟的数据对比证明了其纯度。晶体学数据见表3.9中。

表 3.8 化合物 BiSe₃BO₉ 的晶体学数据

Table 3.8 The crystal data of BiSe₃BO₉

Empirical formula	BiSe ₃ BO ₉
Formula weight	600.67
Temperature	293(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7.4592(2)
<i>b</i> (Å)	7.5073(2)
<i>c</i> (Å)	13.2483(3)
α (°)	90
β (°)	90.088
γ (°)	90
Volume (Å ³)	741.88(3)
<i>Z</i>	4
Calculated density (g cm ⁻³)	5.378
<i>F</i> (000)	1048
Reflections collected / unique	4668 / 1510 [R(int) = 0.0507]
Completeness to θ	25.242 99.7 %
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.030
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> ₁ = 0.0345, <i>wR</i> ₂ = 0.0753
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0376, <i>wR</i> ₂ = 0.0772
Extinction coefficient	0.0123(5)

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR_2 = \{ \sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \sum w[(F_o)^2]^2 \}^{1/2}$$

表 3.9 化合物 Sr₅TeO₂(BO₃)₄ 的晶体学数据

Table 3.9 The crystal data of Sr₅TeO₂(BO₃)₄

Empirical formula	Sr ₅ TeO ₂ (BO ₃) ₄
Formula weight	832.94

Temperature	293(2) K
Crystal system	Tetragonal
Space group	<i>P4/mnc</i>
a (Å)	7.6002(3)
b (Å)	7.6002(3)
c (Å)	10.4001(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	600.74(7)
Z	2
Calculated density (g cm ⁻³)	4.605
F (000)	748
Reflections collected / unique	3550 / 331 [R (int) = 0.0819]
Completeness to θ	26.33 100.0 %
Goodness-of-fit on F ²	1.100
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$] ^a	R1 = 0.0254, wR2 = 0.0646
R indices (all data)	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0682
Extinction coefficient	0.0072(7)

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, wR_2 = \{ \sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \sum w[(F_o)^2]^2 \}^{1/2}$$

3.3.2 化合物的结构分析

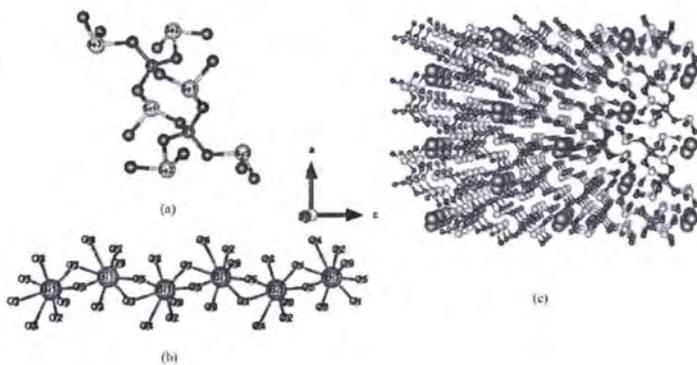


图 3.23 零维的 $[\text{B}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$ 阴离子基团(a); Bi-O 链(b); BiSe_3BO_9 沿 b 轴方向的 3D 结构
 Figure 3.23 View of the 0D anion group of $[\text{B}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$ (a); the Bi-O chain (b); the 3D structure of BiSe_3BO_9 along b-axis

BiSe_3BO_9 结晶于空间群 $P2_1/c$, 在其不对称单元中包含一个Bi原子, 三个Se原子, 一个B原子以及九个O原子。B原子和四个氧原子形成 BO_4 基本单元, 其中B-O键的键长在1.437(13)-1.514(12) Å之间, O-B-O的键角在106.2(8)°- 112.3(9)°内。所有的Se原子与三个氧原子配位形成 SeO_3 , 其中Se-O键长在1.631(7)-1.805(6) Å内, O-Se-O的键角在91.2(3)°-104.2(3)°内。 BO_4 四面体与 SeO_3 三角锥通过共顶点连接形成零维的 $[\text{B}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$ 阴离子基团(图3.34a)。 Bi^{3+} 与八个氧原子配位形成 BiO_8 多面体, 继而通过共用氧原子连接形成一维的Bi-O链(图3.34b), Bi-O键长范围为2.232(6)-2.732(7) Å。Bi-O链穿插在 $[\text{B}_2(\text{SeO}_3)_6]^{6-}$ 阴离子骨架间隙中形成 BiSe_3BO_9 的三维结构(图3.23c)。键价计算表明Bi(1), Se(1), Se(2), Se(3)和B(1)键价分别为3.081, 3.825, 3.868, 3.978和3.030, 这些键价与标准氧化态接近, 表明了该化合物结构的合理性。

表 3.10 化合物 BiSe_3BO_9 的一些重要键长(Å)和键角(°)

Table 3.10 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of BiSe_3BO_9

Bi(1)-O(6)	2.232(6)	B(1)-O(2)	1.471(13)
Bi(1)-O(4)#1	2.294(7)	B(1)-O(3)#4	1.477(13)
Bi(1)-O(1)	2.300(6)	B(1)-O(8)#5	1.514(12)
Bi(1)-O(9)	2.375(8)	O(1)-Se(1)-O(8)	100.2(3)
Bi(1)-O(1)#2	2.648(6)	O(1)-Se(1)-O(3)	92.4(3)
Bi(1)-O(6)#1	2.657(7)	O(8)-Se(1)-O(3)	101.7(3)
Bi(1)-O(2)#1	2.725(7)	O(5)-Se(2)-O(6)	104.2(3)
Bi(1)-O(3)#2	2.732(7)	O(5)-Se(2)-O(2)	101.5(3)
Se(1)-O(1)	1.693(7)	O(6)-Se(2)-O(2)	91.2(3)
Se(1)-O(8)	1.704(6)	O(9)-Se(3)-O(4)	102.9(3)
Se(1)-O(3)	1.771(6)	O(9)-Se(3)-O(7)	97.5(3)
Se(2)-O(5)	1.631(7)	O(4)-Se(3)-O(7)	99.2(3)
Se(2)-O(6)	1.736(7)	O(7)#3-B(1)-O(2)	112.3(9)
Se(2)-O(2)	1.805(6)	O(7)#3-B(1)-O(3)#4	111.0(9)

Se(3)-O(9)	1.676(7)	O(2)-B(1)-O(3)#4	110.3(8)
Se(3)-O(4)	1.681(6)	O(7)#3-B(1)-O(8)#5	106.2(8)
Se(3)-O(7)	1.770(7)	O(2)-B(1)-O(8)#5	110.1(8)
B(1)-O(7)#3	1.437(13)	O(3)#4-B(1)-O(8)#5	106.8(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ #2 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ #3 $x-1/2, -y+5/2, z+1/2$ #4 $-x+1, -y+2, -z+2$ #5 $x, y+1, z$ #6 $x+1/2, -y+5/2, z-1/2$ #7 $x, y-1, z$

$\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 结晶于四方空间群 $P4/mnc$, 是首例锶硼酸碲酸盐, 具有由零维 $[\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4]^{10-}$ 阴离子基元和独特三维锶框架结构(图3.24)。二个Sr原子, 三个O原子以及Te和B原子构成了 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的不对称单元。B原子与三个氧原子连接形成 BO_3 进本单元(图3.35b), 其中B-O键长在1.334(3)-1.460(6)Å范围内, O-B-O键角为117.3(2)到125.4(5)°之间。Te⁶⁺离子所处位置与其它报道的硼碲酸盐相比明显不同, 位于镜面的中心。Te(1)原子与四个 BO_3 中的四个桥接氧原子和两个端氧原子配位, 形成八面体结构(图3.24b), 其中Te-O键长在1.835(5)-1.957(4) Å之间, O-Te-O键角为90°和180°。Sr(1)和Sr(2)原子分别与十二面体和长方体中八个氧原子连接。Sr-O键键长为2.465至2.875Å。该化合物中所有的键长和键角数值都与之前所报道的硼酸碲酸盐中的键长和键角数据相接近。Sr, Te和B的键价(BVS)计算结果分别为1.86-2.09、5.90和3.00, 说明了Sr, Te和B原子都处于正常的氧化态。

表 3.11 化合物 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的一些重要键长(Å)和键角(°)

Table 3.11 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$

Te(1)-O(2)	1.865(5)	O(2)#1-Te(1)-O(1)#1	90
Te(1)-O(2)#1	1.865(5)	O(1)#2-Te(1)-O(1)#1	90
Te(1)-O(1)#2	1.957(4)	O(1)#3-Te(1)-O(1)#1	90
Te(1)-O(1)#3	1.957(4)	O(1)-Te(1)-O(1)#1	180
Te(1)-O(1)	1.957(4)	O(3)-B(1)-O(3)#4	125.4(5)
Te(1)-O(1)#1	1.957(4)	O(3)-B(1)-O(1)	117.3(2)
B(1)-O(3)	1.334(3)	O(3)#4-B(1)-O(1)	117.3(2)
B(1)-O(3)#4	1.334(3)	O(1)#2-Te(1)-O(1)	90

B(1)-O(1)	1.460(6)	O(1)#3-Te(1)-O(1)	90
O(2)-Te(1)-O(2)#1	180	O(2)-Te(1)-O(1)#1	90
O(2)-Te(1)-O(1)#2	90	O(1)#2-Te(1)-O(1)#3	180
O(2)#1-Te(1)-O(1)#2	90	O(2)-Te(1)-O(1)	90
O(2)-Te(1)-O(1)#3	90	O(2)#1-Te(1)-O(1)	90
O(2)#1-Te(1)-O(1)#3	90		

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

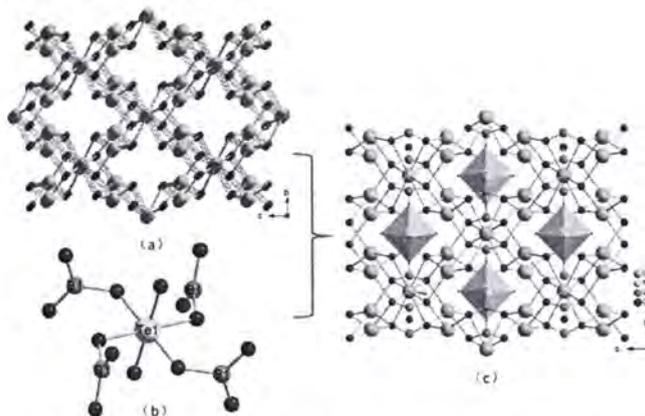
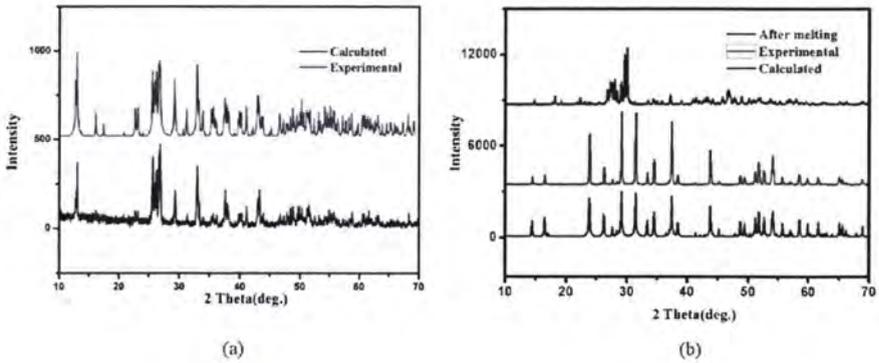


图 3.24 三维的 Sr-O 骨架(a); 零维的 $[\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4]^{10-}$ 阴离子基团(b); $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 沿 a 轴方向的 3D 结构

Figure 3.24 The 3D strontium framework (a); the 0D $[\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4]^{10-}$ anion (b); the 3D structure of $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ along the a-axis (c)

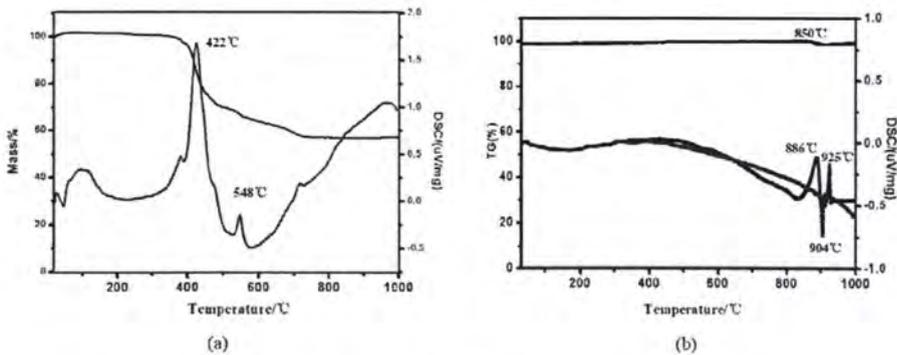
TeO_6 八面体的四个赤道氧原子与四个 BO_3 三角形形成零维的 $[\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4]^{10-}$ 阴离子基团, $\text{Sr}(1)\text{O}_8$ 十二面体通过共顶点连接形成了沿a轴方向具有四面体多元环的三维框架, $\text{Sr}(2)\text{O}_8$ 多面体孤立存在于四元环孔道中。 $[\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4]^{10-}$ 位于Sr-O多面体形成的六元环孔道中(图3.24b, c)。

3.3.3 化合物的X-射线粉末衍射测试

图 3.25 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)的 XRD 粉末图谱Figure 3.25 The PXRD of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)

如图 3.25 所显示,我们对化合物 BiSe_3BO_9 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 进行了 XRD 粉末衍射实验,粉末衍射谱图的峰位与单晶衍射数据模拟得到的非常吻合,证明了我们得到的晶体粉末没有杂质。

3.3.4 化合物的 TGA 和 DSC 分析

图 3.26 化合物 BiSe_3BO_9 (a)和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)的 TGA 和 DSC 测试图谱Figure 3.26 TG and DSC curves of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)

在氮气氛围下,我们对化合物 BiSe_3BO_9 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的热稳定性进行了测试。据图 3.26 所示,化合物 BiSe_3BO_9 从 30 °C 加热到 1000 °C,从大约 360 °C 开始失重,直到约 700 °C 不再失重。在 422 °C 存在一个明显的吸热峰,表明该化合物在此温度开始分解。另外,在 548 °C 存在一个小的吸热峰。 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的 TG-DSC 曲线表明该化合物在大约 850 °C 时分解,残留物在 925 °C 时熔化。

对加热到 1000 °C 的样品进行 XRD 测量后, 通过物相分析我们无法确定残留物的具体组成。

3.3.5 化合物的红外 (IR)、紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis-NIR) 研究

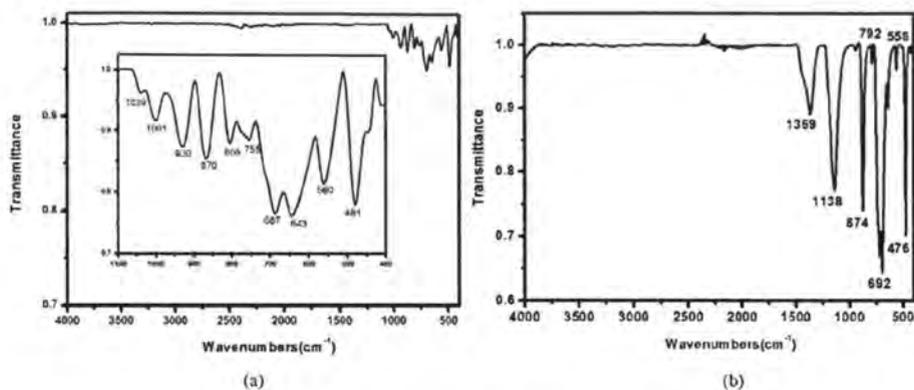


图 3.27 化合物 BiSe_3BO_9 (a) 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b) 的 IR 测试图谱

Figure 3.27 IR spectra of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)

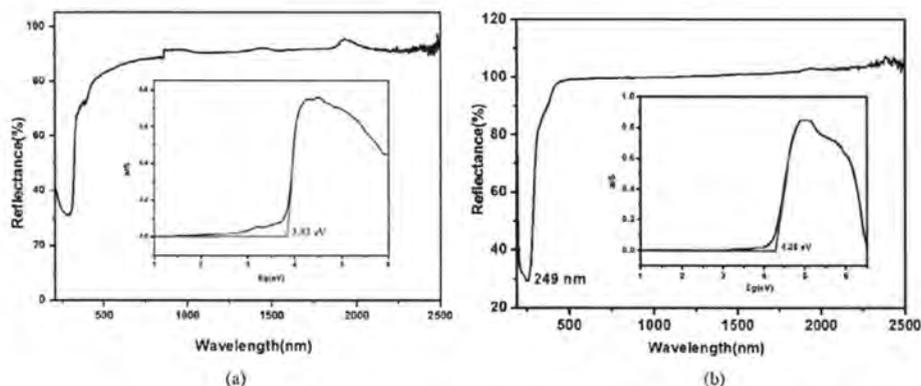


图 3.28 化合物 BiSe_3BO_9 (a) 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b) 的紫外可见吸收和漫反射光谱

Figure 3.28 UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)

如图 3.27 所示, BiSe_3BO_9 的红外吸收峰在 1100cm^{-1} 下, 其中 $870\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰应归属于 BO_4 四面体的不对称伸缩振动, 755 和 806 cm^{-1} 处的吸收峰应归属于 SeO_3 的不对称伸缩振动, 剩下的峰为 B-O 和 Se-O 键的弯曲振动。 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的红外吸收峰在 1500cm^{-1} 下。位于 1369 和 1138cm^{-1} 处的峰归属于 BO_3 基团的不对称伸缩振动, 位于 874 cm^{-1} 的峰值归属于 BO_3 基团的对称伸缩振动, 而位于 476 cm^{-1} 可归属于 BO_3 基团的弯曲振动。位于 $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ 的峰值可

归属于 TeO_6 八面体的振动。以上这些归属峰值都在与之前报道中的归属一致。 BiSe_3BO_9 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的紫外可见漫反射光谱如图 3.28 所示。这两个化合物的实验带隙值分别为 3.83 和 4.28 eV。

3.3.6 化合物的电子结构计算和光学性质的理论研究

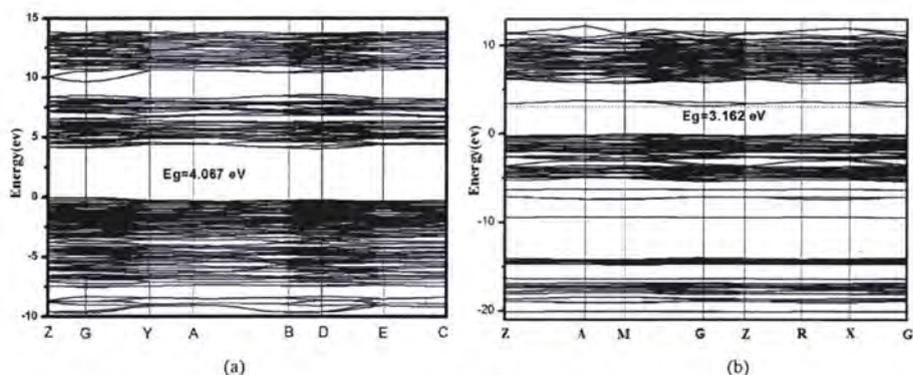


图 3.29 化合物 BiSe_3BO_9 (a) 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b) 的能带结构图

Figure 3.29 The calculated band structure of BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)

为了进一步阐明 BiSe_3BO_9 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的电子结构和光学特性的关系，我们运用第一原理性对化合物进行了计算。如图 3.29 所示， BiSe_3BO_9 是直接带隙化合物且理论带隙值为 4.067 eV，而 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 是带隙为 3.162 eV 的间接带隙化合物。由于 DFT 自身的限制，实验测得的带隙值大与理论值有所差别。

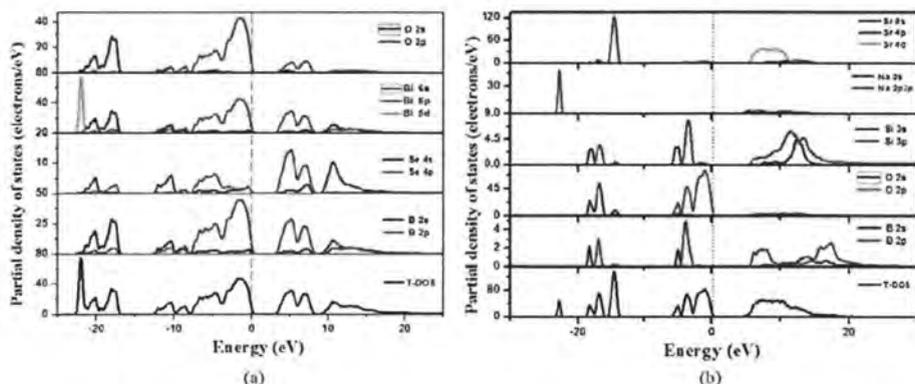


图 3.30 化合物 BiSe_3BO_9 (a) 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b) 的部分态密度图

Figure 3.30 The partial density of states for BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)

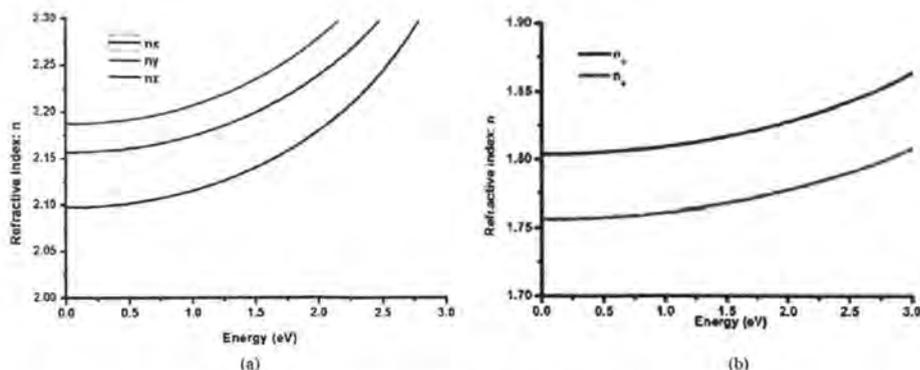


图 3.31 化合物 BiSe_3BO_9 (a) 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b) 计算所得双折射率图

Figure 3.31 The calculated frequency-dependent refractive indices for BiSe_3BO_9 (a) and $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (b)

图 3.30 展示了 BiSe_3BO_9 和 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 态密度。 BiSe_3BO_9 的价带顶部主要是由 O-2p, B-2p 和 Bi-2p 轨道组成, 而导带的底部主要由 B-2p, Se-4s4p 以及少量 O-2p 和 Bi-6s 轨道组成, 因此 BiSe_3BO_9 的带隙主要由 O, Bi 和 B 原子决定。另外, BiSe_3BO_9 的原子的态密度能够很好的重叠, 说明原子间强的成键作用。 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的价带顶部主要是由 O-2p 的非键态为主, 而导带的底部主要来自未占据的 Te-5s 和 O-2p 轨道, 因此 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的带隙由 O 和 Te 原子决定。

我们还探讨了化合物的线性光学特性, 其折射率如图 3.31 所示, BiSe_3BO_9 是 $n_y > n_x$ 的双轴晶体, 在 1064 nm 处的双折射率为 0.09, 这是硼亚硒酸盐中双折射率最大的。 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 是一个 $n_e > n_o$ 的正单轴晶体, 在 1064 nm 处的双折射计算值为 0.048。这个相对大的双折射主要可以归因于以下两个方面: BO_3 平面三角形基本上平行于 c 轴; 平面中的灵活 π 电子使沿 c 方向的极化率远大于 ab 平面。

3.5 本章小结

本节主要介绍了复合无机硼酸盐的工作。我们分别引入了四类多面体构筑单元到硼酸盐骨架中得到了一些结构新颖的硼酸盐晶体, 其中一些具有优异的倍频性能。

首先, 我们将 SiO_4 或 GeO_4 四面体与 BO_3 或 BO_4 单元结合来研究新型的硼硅酸盐和硼锗酸盐。我们首次将 Bi^{3+} 引入到硼硅酸盐体系中得到了一例结构新颖的晶体 BBSBO。BBSBO 结晶于非中心对称空间群 $I-42m$, 其结构中存在两种不同的 B

和Si原子共占的情况。BBSBO结构中的 Bi^{3+} 离子与五个氧原子构成畸变很大的 BiO_5 四方锥，其SHG系数是KDP的5.1倍，这是目前硼硅酸盐体系中倍频系数最大的晶体。我们合成了一例混碱金属碱土金属硼硅酸盐晶体 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$ 。该晶体结晶于中心对称空间群 $P2_1/c$ ，是由 BO_3^{3-} 和 SiO_4^{4-} 阴离子单元通过连接Sr-O骨架和钠氧多面体形成的三维结构化合物。该化合物在 1200°C 前未分解，说明该化合物具有高的热稳定性。计算表明该晶体的双折射率为0.029。在硼锆酸盐体系中，我们首先探索了碱土金属的硼锆酸盐，期望获得具有宽透过窗口且稳定性高的硼锆酸盐。基于以上思路，我们得到了了一例新的具有非心结构的硼锆酸钙化合物，即 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ ，在其晶体结构中， GeO_4 四面体与 B_2O_7 单元通过共顶点连接形成二维的 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]$ 阴离子层构型， Ca^{2+} 离子作为抗衡离子填充在层与层之间。倍频测试表明此化合物的倍频系数为KDP的0.4倍， $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的紫外吸收截止边为194 nm，这是目前报道紫外吸收截止边最短的硼锆酸盐。另外，此晶体为一致熔融化合物，有利于大晶体的生长。在此基础上，用 Cd^{2+} 替代部分 Ca^{2+} 得到了一例同构化合物 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 该化合物是首例混碱土过渡金属硼锆酸盐且为非一致熔融化合物，此晶体的倍频系数为KDP的0.6倍

另外，我们将Se和Te原子与氧原子配位形成的基本单元与B-O基团结合，通过真空封管和传统固相得方法合成了一例硼亚硒酸盐晶体 BiSe_3BO_9 和一例硼碲酸盐晶体 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 。这两例化合物均结晶于中心对称空间群，都具有零维的阴离子骨架，结构都很新颖。理论计算表明， BiSe_3BO_9 在1064 nm处有着较大的双折射率(0.09)，是目前硼亚硒酸盐中最大的； $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ 的双折射率为0.048。这两例化合物丰富了无机硼酸盐的结构类型，为以后继续探索硼酸盐晶体提供了新的方向和思路。

第4章 混合阴离子硼酸盐的合成、结构与性能

4.1 引言

金属无机硼酸盐在当代光电子技术应用占有不可替代的地位,是光电领域的重要基石。近些年来,科学家们致力于将理论计算和实验相结合,来设计、合成结构新颖和性能优异的硼酸盐晶体。目前硼酸盐作为二阶非线性光学晶体和双折射晶体被报道的很多。诱导非心结构和双折射率大的硼酸盐的策略有:引入具有二阶姜泰勒效应的 d^0 过渡金属离子、 d^0 阳离子偏离多面体中心形成的不对称单元、引入具有孤对电子引起空间效应(SCALP)的单元以及引入 π 共轭基团(NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-})和卤素阴离子基团。硼酸盐具有禁带宽、热稳定性高以及结构类型丰富等优点。为了获得宽透过窗口的硼酸盐晶体,一个有效的方法是引入卤素(F, Cl)到硼酸盐体系中。近几年,将F引入到硼酸盐结构中得到了许多深紫外倍频晶体材料和双折射率材料,如 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF), $\text{Sr}_3[(\text{Be}_x\text{B}_{1-x})_3\text{B}_3\text{O}_{10}][\text{Be}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)_3]$ ($x=0.30$) (SBBOF), $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (ABBF), $\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$ ($\gamma\text{-BBF}$), $\text{CsKB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2$, $\text{CsRbB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2$ 和 $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$)等^[20-57]。作为同族元素, Cl原子同样可以增大硼酸盐的带隙和倍频系数如 $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$, $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[38]。在此研究基础上我们尝试将 NO_3^- , F^- , Cl^- 等引入到硼氧骨架中,期望能够获得拥有优良光学性质的混合阴离子硼酸盐晶体。

通过硼酸熔融的方法,我们合成了一例同时含 NO_3^- 和 Bi^{3+} 的硼酸盐 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$;另外我们通过水热合成得到首例含 NO_3^- 贵金属硼酸盐 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$,这两个晶体均为中心对称结构,且具有相似的三维阴离子骨架。我们将继续努力合成这两个晶体的纯相的并进一步表征其物理性能。

我们通过水热合成得到了两例含卤素的硼酸盐化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 和 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 结晶于中心空间群 $Pbam$,它是由 B_2O_5 单元连接 ScO_4F_2 和 ScO_5F_2 多面体形成的链继而构成的二维层状结构,该化合物的紫外截止边在200 nm以下,能够实现深紫外透过;理论计算表明该化合物的双折射率为0.188,是目前深紫外晶体中双折射率最大的。 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结晶于极性

空间群 $Pca2_1$ ，通过氢键连接的 $B_6O_9(OH)_3^{3-}$ 单元构成其三维阴离子骨架，由于没有收集足够的晶体，所以没有进一步地表征。

4.2 硼酸硝酸盐体系

4.2.1 化合物的制备

$Ag_3(B_6O_{10})(NO_3)$ 是通过水热合成得到的，将 $AgNO_3$ (0.1698 g, 1 mmol), H_3BO_3 (0.1237 g, 2 mmol), Bi_2O_3 (0.2330 g, 0.5 mmol)以及 3 ml 去离子水置于 23 ml 反应釜中，然后在 200 °C 的烘箱反应一周，冷却至室温后即可得到透明的 $Ag_3(B_6O_{10})(NO_3)$ 晶体。晶体学数据见表 4.1 中。

$Bi_3O_3(B_6O_{10})(NO_3)$ 是通过硼酸熔融法合成的，将 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.4851 g, 1 mmol), H_3BO_3 (0.3092 g, 5 mmol)置于 23 ml 反应釜中，另外滴入 1-2 滴浓硝酸，然后在 240 °C 的烘箱反应一周，冷却至室温后即可得到无色透明的 $Bi_3O_3(B_6O_{10})(NO_3)$ 晶体。晶体学数据见表 4.2 中。

表 4.1 化合物 $Ag_3(B_6O_{10})(NO_3)$ 的晶体学数据

Table 4.1 The crystal data of $Ag_3(B_6O_{10})(NO_3)$

Empirical formula	$Ag_3(B_6O_{10})(NO_3)$
Formula weight	610.48
Temperature	293(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pnma$
a (Å)	12.6652(9)
b(Å)	10.1001(7)
c (Å)	7.7602(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	992.68(12)
Z	4
Calculated density (g cm ⁻³)	4.085

F (000)	1128
Reflections collected / unique	7468 / 1194 [R(int) = 0.0258]
Completeness to θ	27.48 99.3 %
Goodness-of-fit on F^2	1.102
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$] ^a	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0846
R indices (all data)	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0860
Extinction coefficient	0.0009(2)

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2}{\sum w[(F_o)^2]^2} \right\}^{1/2}$$

表 4.2 化合物 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 的晶体学数据

Table 4.2 The crystal data of $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$

Empirical formula	$\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$
Formula weight	979.83
Temperature	293(2) K
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P 2_1/c$
a (Å)	7.9063(4)
b (Å)	16.8785(8)
c (Å)	9.7997(4)
α (°)	90
β (°)	90.295
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1307.72(11)
Z	4
Calculated density (g cm ⁻³)	4.977
F (000)	1696
Reflections collected / unique	4668 / 1510 [R(int) = 0.0507]
Completeness to θ	29.53 99.2 %
Goodness-of-fit on F^2	1.078

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] ^a	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1281
R indices (all data)	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1326
Extinction coefficient	0.00027(7)

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2}{\sum w[(F_o)^2]^2} \right\}^{1/2}$$

4.2.2 化合物的结构分析

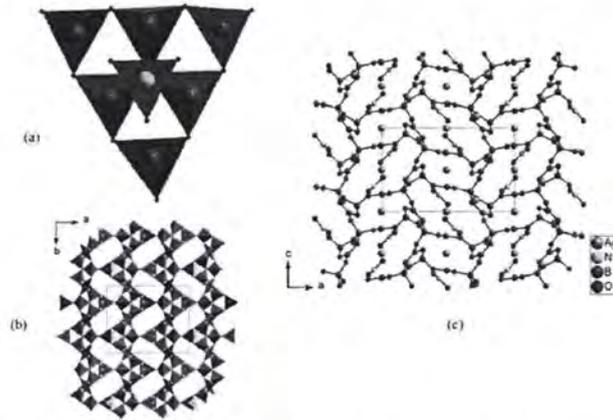


图 4.1 B_6O_{10} 和 NO_3 基本构筑单元(a); B_6O_{10} 和 NO_3 构成的阴离子骨架(b); $Ag_3(B_6O_{10})(NO_3)$ 沿 b 轴方向的 3D 结构(c)

Figure 4.1 View of the B_6O_{10} and NO_3 anion group(a); the framework formed by B_6O_{10} and NO_3 (b); the 3D structure of $Ag_3(B_6O_{10})(NO_3)$ along b-axis (c)

$Ag_3(B_6O_{10})(NO_3)$ 结晶于正交空间群 $Pnma$, 在其不对称单元中包含三个 Ag 原子, 四个 B 原子, 一个 N 原子以及八个 O 原子。B 原子和 O 原子形成 BO_4 和 BO_3 基本单元, 其中 B-O 键的键长在 1.337(9)-1.521(8) Å 之间, O-B-O 的键角在 107.1(4)°-123.9(4)° 内。N 原子与三个氧原子配位形成 NO_3 平面的三角形, 其中 N-O 键长在 1.210(9)-1.263(6) Å 内, O-N-O 的键角在 118.5(8)°-120.4(4)° 内。三个 BO_4 四面体共顶点连接形成 OB_3 单元, 继而与三个附加 BO_3 和一个 NO_3 平面三角形形成基本构筑单元(图 4.1a, b)。 Ag^+ 与氧原子配位继而与 B_6O_{10} 簇相连构成三维的 Ag-O-B 骨架, Ag-O 正常键长范围为 2.296(3)-2.574(3) Å, 其中有一些更长的次级键, 其中 N 和 Ag 原子共用一个氧原子。 Ag^+ 和 NO_3 填充在具有二十元大环的 B-O 三维骨架中(图 4.1c)。键价计算表明 Ag, N 和 B 原子键价都与标准氧化态接近, 表明其结构合理性。

表 4.3 化合物 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 的一些重要键长(Å)

 Table 4.3 The important bond lengths (Å) of $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$

Ag(1)-O(8)	2.532(6)	B(3)-O(4)	1.471(13)
Ag(1)-O(5)#1	2.574(3)	B(3)-O(2)	1.474(6)
Ag(1)-O(5)	2.574(3)	B(3)-O(3)	1.518(5)
Ag(2)-O(4)	2.472(3)	B(4)-O(5)	1.355(6)
Ag(2)-O(4)#2	2.472(3)	B(4)-O(6)	1.362(6)
Ag(3)-O(2)	2.296(3)	B(4)-O(4)	1.378(6)
Ag(3)-O(2)#3	2.296(3)	B(1)-O(6)#5	1.473(5)
N(1)-O(8)	1.210(9)	B(1)-O(3)#5	1.521(8)
N(1)-O(7)	1.263(6)	B(2)-O(1)	1.337(9)
N(1)-O(7)#1	1.263(6)	B(2)-O(2)#6	1.373(5)
B(1)-O(1)	1.422(8)	B(2)-O(2)	1.373(5)
B(1)-O(6)#4	1.473(5)	B(3)-O(5)#7	1.440(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

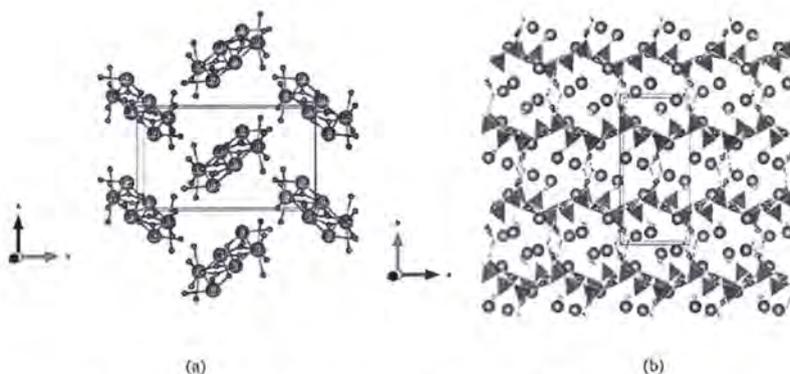


图 4.2 Bi-O 簇 (a); $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 沿 b 轴方向的 3D 结构(b)

Figure 4.2 View of the Bi-O cluster (a); the 3D structure of $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ along b-axis(b)

$\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 结晶于单斜空间群 $P2_1/c$, 在其不对称单元中包含三个 Bi 原子, 六个 B 原子, 一个 N 原子以及十七个 O 原子。与 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 一样, B 原

子和氧原子形成 BO_4 和 BO_3 基本单元，其中B-O键的键长在1.33(2)-1.528(18) Å之间，O-B-O的键角在105.2(12)°-124.6(15)°内。N原子与三个氧原子配位形成 NO_3 平面的三角形，其中N-O键长在1.24(2)-1.27(2) Å内，O-N-O的键角在117.8(17)°-121.6(17)°内。三维的 $(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)^{3-}$ 骨架结构， NO_3 是孤立存在的(图4.2a, b)。 Bi^{3+} 与氧原子配位形成4-6配位的Bi-O多面体，两个 $\text{Bi}(1)\text{O}_5$ 、两个 $\text{Bi}(2)\text{O}_6$ 和两个 $\text{Bi}(3)\text{O}_4$ 通过共用氧原子形成零位的Bi-O簇(图4.2a)，Bi-O正常键长范围为2.040(12)-2.754(11) Å， Bi^{3+} 和 NO_3 填充在B-O三维骨架中(图4.2c)。键价计算表明Bi，B和N原子键价都与标准氧化态接近，表明其结构合理性。

表 4.4 化合物 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 的一些重要键长(Å)Table 4.4 The important bond lengths (Å) of $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$

Bi(1)-O(14)	2.187(11)	Bi(3)-O(7)	2.099(11)
Bi(1)-O(14)#1	2.225(10)	Bi(3)-O(12)	2.162(13)
Bi(1)-O(12)#2	2.270(12)	Bi(3)-O(4)	2.754(11)
Bi(1)-O(13)	2.482(12)	B(1)-O(1)	1.35(2)
Bi(1)-O(7)#2	2.490(11)	B(1)-O(2)	1.358(19)
Bi(2)-O(14)	2.131(11)	B(1)-O(3)	1.374(18)
Bi(2)-O(13)	2.149(11)	B(2)-O(2)	1.44(2)
Bi(2)-O(11)	2.456(10)	B(2)-O(4)	1.479(19)
Bi(2)-O(8)#3	2.636(10)	B(2)-O(11)#5	1.501(18)
Bi(2)-O(6)#3	2.723(10)	B(2)-O(5)	1.505(18)
Bi(2)-O(9)#4	2.733(10)	B(3)-O(9)	1.455(19)
Bi(3)-O(13)	2.040(12)	B(3)-O(10)	1.456(19)
B(3)-O(3)	1.46(2)	B(3)-O(5)	1.528(18)
B(4)-O(8)	1.33(2)	B(4)-O(4)#6	1.362(19)
B(4)-O(9)	1.38(2)	B(5)-O(7)	1.41(2)
B(5)-O(8)	1.452(18)	B(5)-O(6)	1.471(19)
B(5)-O(5)	1.481(19)	B(6)-O(10)	1.336(18)
B(6)-O(6)#7	1.362(19)	B(6)-O(11)	1.40(2)
N(1)-O(17)	1.24(2)	N(1)-O(16)	1.26(2)

N(1)-O(15) 1.27(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x, -y, -z #2 -x+1, -y, -z #3 x-1, y, z #4 x-1/2, -y-1/2, z+1/2 #5 x+1/2, -y-1/2, 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, y, z

4.3 含卤素无机硼酸盐体系

4.3.1 化合物的制备

$\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 是通过水热反应合成的，将 Sc_2O_3 (0.074 g, 0.5 mmol), H_3BO_3 (0.2473 g, 4 mmol), NaF (0.0840 g, 2 mmol) 以及 3 ml 去离子水置于 23 ml 反应釜中，在 200 °C 的烘箱反应一周，冷却至室温后即可得到无色透明的 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 晶体。晶体学数据见表 4.5 中。

$\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是通过温和的水热法合成的，将 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.7627 g, 2 mmol), NaCl (0.1169 g, 2 mmol) 以及数滴去离子水置于 23 ml 反应釜中，然后在 180 °C 的烘箱内反应一周，冷却至室温后即可得到透明的 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体。晶体学数据见表 4.6 中。

表 4.5 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的晶体学数据

Table 4.5 The crystal data of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$

Empirical formula	$\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$
Formula weight	229.54
Temperature	293(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pbam</i>
a (Å)	9.6666(12)
b (Å)	14.199(2)
c (Å)	4.0395(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	554.43(14)

Z	4
Calculated density (g cm ⁻³)	2.750
F (000)	440
Reflections collected / unique	3502 / 581 [R (int) = 0.0547]
Completeness to θ	25.242 99.1 %
Goodness-of-fit on F ²	1.094
Final R indices [I > 2 σ (I)] ^a	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0745
R indices (all data)	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0787
Extinction coefficient	0.0000(7)
Largest diff. peak and hole	0.571 and -0.377 e. Å ⁻³

$$^a R_1 = \sum \|F_o| - |F_c|\| / \sum |F_o|, wR_2 = \{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2 / \sum w[(F_o)^2]^2\}^{1/2}$$

表 4.6 化合物 Na₄B₆O₉(OH)₃Cl·H₂O 的晶体学数据Table 4.6 The crystal data of Na₄B₆O₉(OH)₃Cl·H₂O

Empirical formula	Na ₄ B ₆ O ₉ (OH) ₃ Cl·H ₂ O
Formula weight	229.54
Temperature	293(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>Pca</i> 2 ₁
a (Å)	15.4867(8)
b (Å)	8.6867(4)
c (Å)	8.8551(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1191.26(10)
Z	2
Calculated density (g cm ⁻³)	2.260
F (000)	800

Reflections collected / unique	15159 / 3045 [R (int) = 0.0431]
Completeness to θ	25.242 100 %
Goodness-of-fit on F^2	1.074
Final R indices [$I > 2 \sigma(I)$] ^a	$R_1 = 0.0315, wR_2 = 0.0733$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0367, wR_2 = 0.0777$
Largest diff. peak and hole	0.61 and -0.61 e. \AA^{-3}

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2}{\sum w[(F_o)^2]^2} \right\}^{1/2}$$

4.3.2 化合物的结构分析

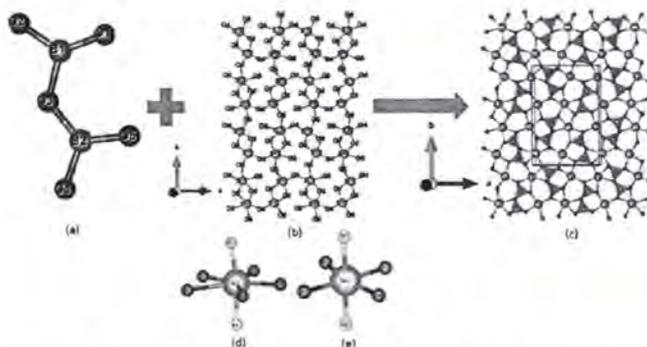


图 4.3 B_2O_5 单元(a); $[Sc_4O_{13}^{-14}]$ 链(b); $Sc_2F_2(B_2O_5)$ 沿 c 轴方向的二维层(c); $Sc(1)O_5F_2$ 和 $Sc(2)O_4F_2$ 多面体(d, e)

Figure 4.3 View of B_2O_5 unit (a), chains of $[Sc_4O_{13}^{-14}]$ (b), 2D structure of $Sc_2F_2(B_2O_5)$ along c -axis (c) and the $Sc(1)O_5F_2$ and $Sc(2)O_4F_2$ polyhedra (d, e)

化合物 $Sc_2F_2(B_2O_5)$ 结晶于中心空间群 $Pbam$, 其结构中不对称单元包括两个 Sc、两个 B、两个 F 以及六个氧原子。在 $Sc_2F_2(B_2O_5)$ 晶体结构中, $B_2O_5^{4-}$ 阴离子单元连接 Sc-O 链形成二维层状结构, 层之间通过 Sc-F 键连接(图 4.3)。两个 BO_3 二聚形成一维的 B_2O_5 阴离子单元(图 4.3a), B-O 键长在 1.337(6)-2.418(6) \AA 内, O-B-O 键角在 110.2(4) -126.6(4) $^\circ$ 内。Sc(1)原子与五个氧原子和两个氟原子配位形成 $Sc(1)O_5F_2$ 多面体, Sc(2)原子与四个氧原子和两个氟原子配位形成 $Sc(2)O_4F_2$ 多面体(图 4.3e, f), 两个桥连的 Sc(1)原子通过共用氧原子与两个桥连的 Sc(1)原子连接形成 $[Sc_4F_8O_{13}^{-22}]$ 链, 其中 Sc-O 和 Sc-F 的键长在 2.0201(3)-2.410(3) \AA 内,

之前报道的钪硼酸盐内的键长范围接近。键价计算表明 Sc(1), Sc(2), B(1)和 B(2) 的键价分别为 2.988, 3.104, 3.035 和 2.890, 进一步证明了该结构的合理性。

表 4.7 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的重要键长键角表

Table 4.7 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$

Sc(1)-F(1)	2.0267(4)	O(1)-B(1)	1.337(6)
Sc(1)-F(1)#1	2.0267(4)	O(2)-B(1)	1.350(6)
Sc(1)-O(2)	2.071(3)	B(1)-O(3)#2	1.418(6)
Sc(1)-O(2)#2	2.157(3)	B(2)-O(5)#3	1.372(6)
Sc(1)-O(4)	2.177(3)	B(2)-O(3)#6	1.412(6)
Sc(1)-O(5)#3	2.188(3)	O(4)-B(2)	1.372(6)
Sc(1)-O(3)	2.410(3)	O(1)-B(1)-O(2)	126.6(4)
Sc(2)-F(2)	2.0201(3)	O(1)-B(1)-O(3)#2	123.2(4)
Sc(2)-F(2)#1	2.0201(3)	O(2)-B(1)-O(3)#2	110.2(4)
Sc(2)-O(5)	2.047(3)	O(4)-B(2)-O(5)#3	114.9(4)
Sc(2)-O(4)	2.056(3)	O(4)-B(2)-O(3)#6	120.8(4)
Sc(2)-O(1)	2.120(3)	O(6)#3-B(2)-O(3)#6	124.2(4)
Sc(2)-O(1)#4	2.124(3)		

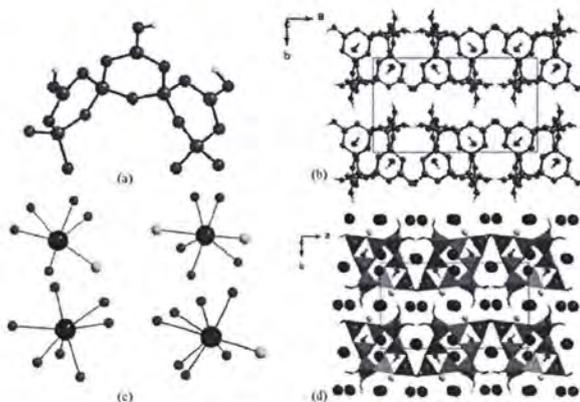


图 4.4 B-O 簇(a); $\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3^{3-}$ 阴离子骨架(b); Na 原子的配位环境(c); $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 沿 c 轴方向的三维结构(d)

Figure 4.4 View of B-O cluster (a), $\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3^{3-}$ anion framework (b) coordination environment of Na atoms (c), 3D structure of $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ along *c*-axis (d)

化合物 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结晶于极性空间群 $Pca2_1$, 其结构中不对成单元包括四个 Na、六个 B、一个 Cl 以及十三个氧原子。在 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构中, B 原子与氧原子配位形成的 BO_4 和 BO_3 基本单元通过共用氧原子相连构成三维的 B-O 簇, 结晶水填充在 B-O 簇形成的六元环孔道中 (图 4.4a, b), B-O 键长为 1.353(4)-1.509(4) Å, O-B-O 键角为 52.38(15) -144.3(2)°。Na(1) O_5Cl 多面体由 Na(1)原子与五个氧原子和一个 Cl 原子配位构成, Na(1) O_5Cl_2 多面体由 Na(2)原子与五个氧原子和两个 Cl 原子配位构成, Na(3)原子与七个氧原子配位形成 Na(3) O_7 多面体, Na(4)原子与七个氧原子和一个 Cl 原子配位形成 Na(1) O_7Cl 多面体(图 4.4c), Na^+ 作为抗衡阳离子填充在 B-O 骨架中, 其中 Na-O 和 Na-Cl 的键长为 2.328(3)-2.959(3) Å 和 2.7537(16)-2.9647(16) Å, 与之前报道的氯硼酸钠键长范围接近。键价计算表明 Sc(1), Sc(2), B(1)和 B(2)的键价分别为 2.988, 3.104, 3.035 和 2.890, 进一步证明了该结构的合理性。

 表 4.8 化合物 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的重要键长键角表

 Table 4.8 The important bond lengths (Å) of $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Cl1-Na1	2.7614(17)	B2-O1	1.493(4)
Cl1-Na2	2.7537(16)	B2-O2	1.438(4)
Cl1-Na2 ¹	2.9647(16)	B2-O5	1.459(4)
Cl1-Na4	2.8296(16)	B2-O10 ¹	1.511(4)
Na1-O4	2.605(3)	B3-O2	1.454(4)
Na1-O7	2.377(3)	B3-O3 ⁵	1.452(4)
Na1-O8 ²	2.419(3)	B3-O6 ⁸	1.500(4)
Na1-O11 ⁴	2.588(3)	B3-O9 ⁵	1.496(4)
Na1-O12 ⁵	2.376(3)	B4-O4	1.383(5)
Na2-Cl1 ³	2.9647(16)	B4-O6 ⁴	1.368(4)
Na2-O3	2.407(3)	B4-O8	1.354(4)
Na2-O6	2.371(3)	B5-O3 ¹	1.463(4)
Na2-O7	2.326(3)	B5-O5	1.437(4)
Na2-O9 ³	2.959(3)	B5-O7 ¹	1.489(4)
Na2-O11	2.725(3)	B5-O8 ¹⁰	1.509(4)

Na3-O1 ⁴	2.493(3)	B6-O9 ¹¹	1.364(5)
Na3-O4	2.588(3)	B6-O10	1.353(4)
Na3-O5 ³	2.433(3)	B6-O12	1.380(5)
Na3-O8 ²	2.524(3)	Na3-O13	2.422(3)
Na3-O10 ²	2.591(3)	Na3-O1	2.678(3)

4.3.3 化合物的 X-射线粉末衍射测试

如图 4.5 所示，我们对化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 进行了 XRD 粉末衍射实验，粉末衍射谱图的峰位与单晶衍射数据模拟得到的非常吻合，证明了我们得到的晶体粉末没有杂质。

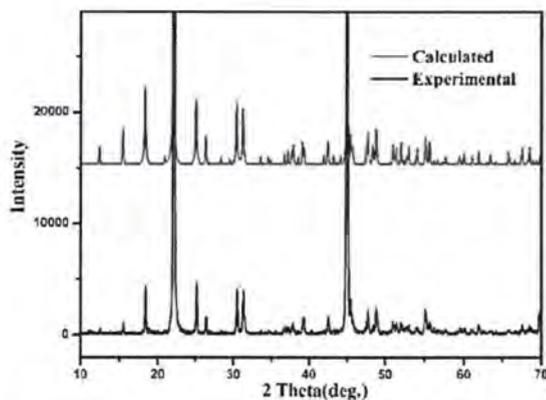


图 4.5 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的 XRD 粉末图谱

Figure 4.5 The PXRD of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$

4.3.4 化合物的 TGA 和 DSC 分析

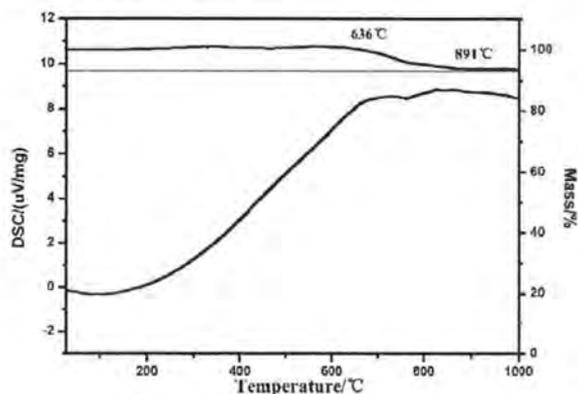


图 4.6 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的 TGA 和 DSC 测试图谱

 Figure 4.6 TG and DSC curves of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$

氮气氛围下,我们对 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 样品的热稳定性进行了测试。据图 4.6 所示,化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 从 30°C 加热到 1000°C ,从大约 636°C 开始失重,直到约 891°C 不再失重。该样品大约失重百分之七,在 DSC 曲线上没有明显的吸热峰。

4.3.5 化合物的红外 (IR)、紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis-NIR) 研究

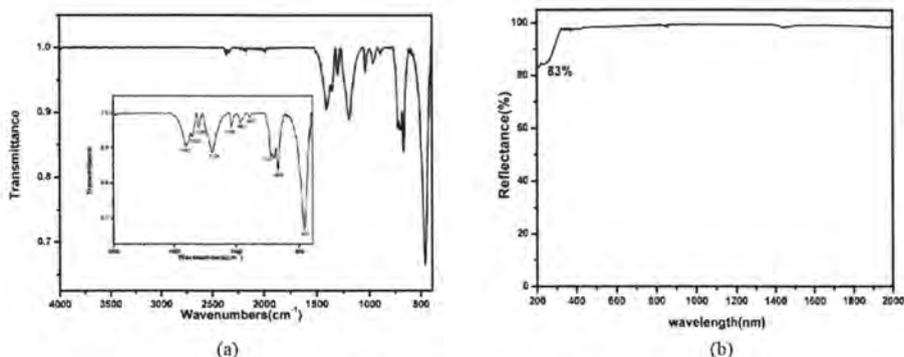

 图 4.7 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的 IR (a) 和 UV-Vis-NIR (b) 测试图谱

 Figure 4.7 IR spectra (a) and UV-Vis-NIR spectra (b) of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$

化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的红外吸收峰都在 1500 nm 以下,所有的峰应归属于 BO_3 和 B_2O_5 基团的振动(图 4.7)。由紫外可见漫反射光谱可知, $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的紫外截止边在 200 nm 以下,说明该化合物能够深紫外透过,带隙大于 6.2 eV 。

4.3.6 化合物的电子结构计算和光学性质的理论研究

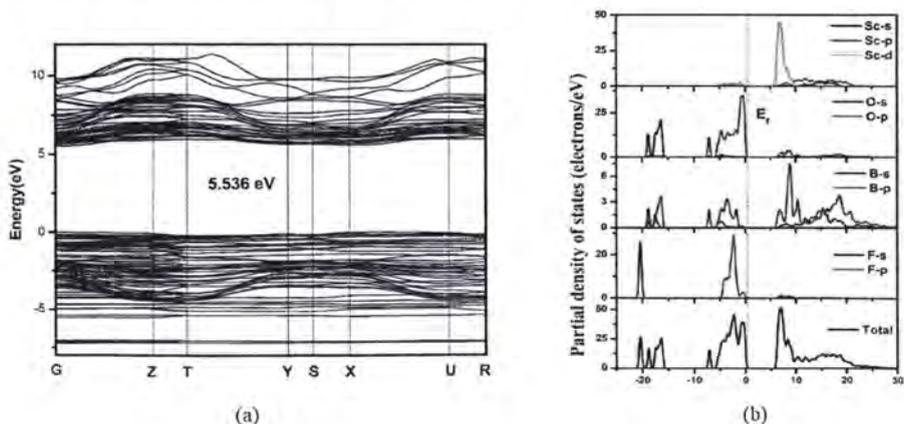


图 4.8 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的能带结构图(a)和态密度图(b)

Figure 4.8 The calculated band structure (a) and partial density of states (b) of $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$

为了更深入地了解 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的微观结构与光学性质的关系,我们利用DFT的方法,对其化学结构进行了理论计算。晶体计算过程采用的能量截止值为850.0 eV,有效计算的原子轨道分别为: $\text{Sc } 3s^23p^63d^14s^2$, $\text{F } 2s^22p^5$, $\text{B } 2s^22p^1$ 和 $\text{O } 2s^22p^4$ 。采用的k点数分别是 $3 \times 2 \times 6$ 。其它参数设置为CASTEP程序的默认值。如图4.8a所示,化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的导带最低点(L-CB)和价带最高点(H-VB)都位于G点,表明 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 是一种直接带隙晶体。该化合物的理论带隙为5.536 eV,比实验值小。这种差距源自非局域化广义梯度近似(GGA)算法通常无法精确描述导带的特征值的自身限制。这种情形在计算半导体和绝缘体带隙中是很常见的。

根据 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的PDOS图我们可以更容易地理解能带和原子的相互作用(4.8b)。低于-15 eV的价带区域由O-2s, B-2s2p, F-2s 和极少的Sc-3d轨道组成;-8至0 eV区域主要由B-2p, O-2p和F-2p轨道组成,硼原子的电子态能够与所配位的氧原子电子态很好地重叠,表明了硼和氧原子之间存在强的成键作用。另外导带的最底部主要由Sc-3d, B-2s2p以及少量的O-2p和Sc-3p4s轨道组成。根据以上分析,该化合物的能带主要由F、O以及Sc原子决定。

另外,我们对 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的键级做了计算,其中B-O的键级在0.6-0.8之间,表明B-O强的共价键; Sc-O和Sc-F的键级分别在0.02-0.14和0.09-0.16之间,是典型的离子键特点。

$\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 结晶于正交晶系,是一个双轴晶体,基于 $n^2(\omega) = \epsilon(\omega)$ 算得的折射率如图4.9所示,其中 $n_x > n_y > n_z$,其值分别为1.71795, 1.70845和1.53029,其表现出非常大的双折射率,其值为0.188,所以该化合物是潜在的双折射材料。

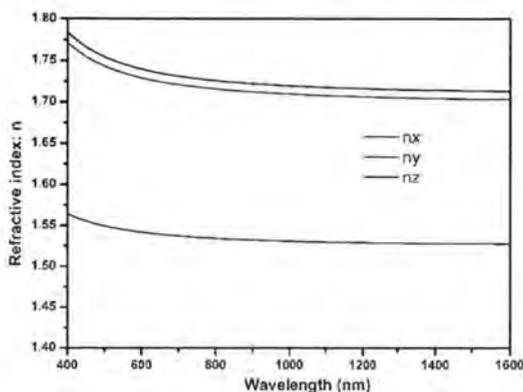


图 4.9 化合物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 计算所得双折射率图

Figure 4.9 The calculated frequency-dependent refractive indices for $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$

4.4 本章小结

本节主要介绍了混合阴离子的无机硼酸盐的工作。我们将具有平面三角形构型的 NO_3 单元与硼氧骨架结合，得到了两例硼酸硝酸盐晶体 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 和 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ ，两例晶体均为中心对称结构；这两个化合物具有相似的三维阴离子骨架。我们将继续努力合成这两个化合物的并进一步表征其物理性能。

通过温和的水热反应，在稀土金属硼酸盐中我们引入负电性大的 F^- ，得到了一例硼酸铈氟化物 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ ，它结晶于中心对称空间群，其二维层状结构是由 B_2O_5 连接 Sc-O 链形成的，层与层之间通过 Sc-F 相连。 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 的紫外截止边低于200 nm，因此可以实现深紫外透过；另外， $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 在1064 nm处有着非常大的双折射率(0.188)，表明该晶体在双折射领域有着潜在的应用价值。同样地，我们通过温和的水热方法将Cl原子引入到硼酸盐中，得到了一例极性的晶体 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，该晶体拥有新颖的阴离子骨架结构，我们将继续努力合成该化合物的纯相，对其物理性能特别是倍频性能进行测试。

第5章 无机硅、锆酸盐的合成、结构与性能

5.1 引言

硅和锆原子与氧原子构成的 SiO_4 和 GeO_4 与 BO_4 单元相似也可以作为基本构筑单元形成具有非中心对称结构的硅酸盐和锆酸盐, 因此硅、锆酸盐也是潜在的非线性光学材料。众所周知, $\alpha\text{-SiO}_2$ 是第一个非线性光学晶体材料, 但是其不能满足相位匹配, 因此不能够应用于实际^[128]。目前硅、锆酸盐作为非线性光学材料被报道的并不是很多, 硅酸盐主要应用于微晶片、石英晶体、发光材料、闪烁、玻璃和制陶方面, 而锆酸盐主要应用于闪烁晶体材料、微电子器件等。

近几年, 一些硅、锆酸盐倍频晶体材料被报道, 如 $\text{Li}_2\text{M}_4[(\text{TiO})\text{R}_4\text{O}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}; \text{R} = \text{Si}, \text{Ge}$)、 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 等^[129-140]。经过调研发现许多含孤对电子金属的无机硅、锆酸盐都具有立方结构, 因此不适用于 SHG 晶体材料, 另外稀土金属硅、锆酸盐倍频晶体鲜有报道。在此研究基础上我们希望通过结构调控和优化实验来合成拥有优良光学性质的硅、锆酸盐倍频晶体材料。

通过高温固相的方法, 我们得到了一例新颖的锆酸盐晶体 CBGO, 其空间群为 $Pca2_1$, 在其化学结构中, BiO_5 构型使该晶体较大极化率和好的各向异性。CBGO 的 SHG 效应约为 13.7 倍的 KDP, 另外 CBGO 具有一致熔融特性。理论计算表明 CBGO 在 1064 nm 下的双折射为 0.073, 能够充分满足相位匹配条件。我们通过高温固相的方法也合成了一例非心的硅酸盐化合物 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$, 该晶体结晶于正交极性空间群 $Pna2_1$ 。遗憾的是, 我们没有成功地合成 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 的纯相, 因此没能进一步测试其物理性能, 但是在 1064 nm 的激光下该晶体有明显绿光, 说明 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 是有非线性效应的。

5.2 化合物的制备

化合物 CBGO 也是通过传统高温固相熔融法合成。将一定比例的 Bi_2O_3 和 H_3BO_3 充分混合研磨, 然后在 500 °C 的马弗炉中煅烧三天, 最后关掉马弗炉自然冷却到室温。紧接着将煅烧的粉末(大约 2 g), Cs_2CO_3 (0.6516 g, 2 mmol), GeO_2 (0.2093 g, 2 mmol) 混合后倒入干净的玛瑙研钵中, 充分研磨后倒入清无污渍的铂金坩埚中, 然后小心地将铂金坩埚固定在程序控温的马弗炉腔中, 缓慢地升温到

810 °C, 并保持 810 °C 十小时, 然后在六天内降温至 650 °C, 最后关闭马弗炉自然冷却到室温状态。在光学显微镜下观察, 我们在坩埚底部发现了浅黄色透明的棒状 CBGO 晶体。扫描电镜 EDS 实验测试数据结果表明, 晶体中 Cs/Bi/Ge 的摩尔比平均值分别为 1.02: 0.93: 1.14, 这与 X 射线单晶衍射仪收集到的单晶数据的解析结果非常接近。为了获得 CBGO 的粉末纯相, 我们将 Bi₂O₃ (1.0 mol), Cs₂CO₃ (1.0 mol), GeO₂ (2.0 mol) 按照化学计量比进行准确称量充分研磨后置于铂金坩埚, 升温至 790 °C 保温三天, 并在期间不断充分地研磨, 最后冷却至室温即可得到 CBGO 的纯相粉末。通过 XRD 粉末测试与模拟的数据对比, 证明了它们为化合物 CBGO 的纯相粉末。化合物的晶体学数据见表 5.1 中。

化合物 K₅Sc₃Si₇O₂₁ 也是通过传统高温固相熔融法合成。将 Cs₂CO₃ (0.6516 g, 2 mmol), KF (0.2324 g, 4 mmol), Sc₂O₃ (0.1379 g, 1 mmol), SiO₂ (0.2093 g, 2 mmol), H₃BO₃ (0.2473 g, 4 mmol) 倒入表面干净的玛瑙研钵中充分混合后倒入无污渍的铂金坩埚中, 然后小心地将铂金坩埚放置在程序控温的马弗炉中央处, 缓慢地升温到 920 °C, 并保持十二个小时, 然后在一周内降温至 650 °C, 最后关闭马弗炉使其自然冷却到室温状态。其中 Cs₂CO₃ 和 H₃BO₃ 都起到了很好的助熔作用。通过在光学显微镜下观察, 发现在坩埚底部生成了无色透明的块状 K₅Sc₃Si₇O₂₁ 晶体。化合物 K₅Sc₃Si₇O₂₁ 的单晶扫描电镜 EDS 实验测试数据结果表明, 晶体中元素 K/Sc/Si 的摩尔比平均值分别为 5.05: 2.96: 7.12。这与 X 射线单晶衍射仪收集到的单晶数据的解析结果非常接近。遗憾的是, 我们按化学计量比未能获得该化合物的纯相, 这可能是 K₅Sc₃Si₇O₂₁ 的粉末极易吸潮而分解的缘故, 因此我们没有进一步对 K₅Sc₃Si₇O₂₁ 进行物理性能表征。化合物的晶体学数据见表 5.2 中。

表 5.1 化合物 CBGO 的晶体学数据

Table 5.1 The crystal data of CBGO

Formula	Cs ₂ Bi ₂ O(Ge ₂ O ₇)
Formula w	957.05
T/K	293(2)
crystal system	Orthorhombic
space group	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	12.2531(4)
<i>b</i> /Å	7.6106(3)

$c/\text{\AA}$	11.2562(4)
$V/\text{\AA}^3$	1049.68(7)
Z	2
$D_c(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	6.055
GOF on F^2	0.995
Flack factor	0.006(14)
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))^a$	0.0358, 0.0598
R_1, wR_2 (all data)	0.0451, 0.0633

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2}{\sum w[(F_o)^2]^2} \right\}^{1/2}$$

表 5.2 化合物 $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$ 的晶体学数据Table 5.2 The crystal data of $\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$

Empirical formula	$\text{K}_5\text{Sc}_3\text{Si}_7\text{O}_{21}$
Formula weight	1726.02
Temperature	293(2) K
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pna2_1$
$a(\text{\AA})$	12.3886(6)
$b(\text{\AA})$	16.8075(8)
$c(\text{\AA})$	10.1717(5)
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	90
$\gamma(^{\circ})$	90
Volume (\AA^3)	2117.97(18)
Z	2
Calculated density (g cm^{-3})	2.706
$F(000)$	1696
Reflections collected / unique	17155 / 5144 [R(int) = 0.0384]
Completeness to θ	25.242° 100.0 %
Goodness-of-fit on F^2	1.046

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] ^a	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0678
R indices (all data)	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0709
Extinction coefficient	0.0000(2)
Largest diff. peak and hole	0.810 and -0.518 e. Å ⁻³

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum w[(F_o)^2 - (F_c)^2]^2}{\sum w[(F_o)^2]^2} \right\}^{1/2}$$

5.3 化合物的结构分析

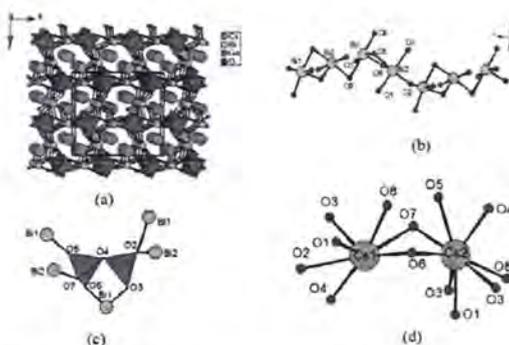


图 5.1 沿 b 轴方向 CBGO 的三维结构(a); CBGO 的 Bi₂O₈ 链(b); BiO₅ 多面体与 Ge₂O₇ 相连(c); Cs⁺ 的配位环境(d)

Figure 5.1 View of the 3D structure of CBGO along the b-axis(a); the arrangements of [Bi₂O₈] chain of CBGO (b); the connection of BiO₅ polyhedra and Ge₂O₇ dimer (c); and the coordination environment around Cs atoms (d)

化合物 CBGO 结晶于极性空间群 $Pca2_1$ 。它的晶胞参数为 $a = 12.2531(4) \text{ \AA}$, $b = 7.6106(3) \text{ \AA}$, $c = 11.2562(4) \text{ \AA}$ ，其结构中不对成单元包括两个 Cs⁺，两个 Bi³⁺，一个 Ge₂O₇ 二聚单元以及一个含氧阴离子。在 CBGO 的三维结构中，两个 BiO₅ 多面体二聚形成一维的 Bi₂O₈ 链，该一维链继续和 Ge₂O₇ 二聚单元连接构成一个具有七元环的孔道结构，Cs⁺ 作为抗衡阳离子填充在些孔道中(图 5.1a)。Bi(1)和 Bi(2)原子都是和五个氧原子配位形成四方锥的多面体结构，Bi(1)O₅ 与 Bi(2)O₅ 通过共边(O5-O8)连接形成二聚的 Bi₂O₈，这种二聚体进一步通过共顶点(O2)连接形成一条锯齿状的链(图 5.1b)。其中 Bi-O 键的键长在 2.053(13)-2.742(13) Å 内，与著名的闪烁晶体对构筑非心材料是很有效的。Bi₄(GeO₄)₃(BGO)中的 Bi-O 键的键长接近。在 CBGO 的化学结构中，Bi³⁺ 的未成对电子朝向 BiO₄ 四方形的开放位点，形成 BiO₅ 这种高度畸变的化学构型，这种具有立体活性的单元会诱导产

生大的非线性光学效应。Ge(1)O₄与Ge(2)O₄四面体通过共顶点连接形成Ge₂O₇二聚体,其中Ge-O键键长在1.718(15)-1.782(10)Å内。所有的这些键长都与之前报道的相关化合物接近^[129-140]。一个Ge₂O₇二聚体与一个Bi³⁺形成一个双齿螯合形的基元,这种基元继续同另外四个Bi³⁺相连(图5.1c)。Cs(1)原子与七个氧原子配位形成Cs(1)O₇多面体,Cs(2)原子与八个氧原子配位形成Cs(1)O₈多面体,所有的Cs-O键的键长都在2.971(12)-3.513(12)内。Cs(1)O₇多面体和Cs(1)O₈多面体通过共边连接(O6-O7)。键价计算表明Bi(1),Bi(2),Cs(1),Cs(2),Ge(1)和Ge(2)的键价分别为3.245,3.338,0.976,0.895,4.102以及4.080,证明了Bi、Ge和Cs的氧化态为3+,1+和4+。与立方结构的BGO相比,GeO₄四面体变成了Ge₂O₇二聚体,有轻微畸变的BiO₆多面体被高度畸变的BiO₅四方锥代替,这将为有益于产生大的极化。在BGO的化学结构中,每个GeO₄四面体都与BiO₆多面体共顶点连接形成一个紧凑的立方结构。为了进一步了解CBGO的化学结构,我们有必要将其和Cs₃AlGe₂O₇的晶体结构进行对比。Cs₃AlGe₂O₇是一个层状且中心对称化合物,AlO₄四面体和Ge₂O₇二聚体连接形成了AlGe₂O₇阴离子骨架,可以看出,Cs₃AlGe₂O₇的组成形式与CBGO非常相似,但BiO₅多面体取代AlO₄四面体单元导致了一个中心对称材料到一个极性材料的转变^[135]。由此看出引入含孤对电子的金属离子对构筑非心晶体是很有效的。

表 5.3 化合物 CBGO 的重要键长键角表

Table 5.3 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of CBGO

Cs(1)-O(8)#1	2.971(12)	Bi(1)-O(8) #3	2.053(13)
Cs(1)-O(3)#2	3.024(11)	Bi(1)-O(6)#4	2.190(12)
Cs(1)-O(4)#3	3.07(2)	Bi(1)-O(3)#4	2.206(12)
Cs(1)-O(1)	3.085(14)	Bi(1)-O(5)#3	2.394(16)
Cs(1)-O(6)	3.198(13)	Bi(1)-O(2)#7	2.742(13)
Cs(1)-O(7)#4	3.508(16)	Bi(2)-O(8)	2.081(12)
Cs(1)-O(2)#3	3.512(13)	Bi(2)-O(2)#7	2.248(13)
Cs(2)-O(7)#5	3.042(15)	Bi(2)-O(1)#9	2.252(13)
Cs(2)-O(8)#6	3.062(12)	Bi(2)-O(5)	2.348(11)

Cs(2)-O(4)#3	3.19(2)	Bi(2)-O(7)#3	2.360(14)
Cs(2)-O(6)#4	3.258(12)	Ge(1)-O(4)	1.744(10)
Cs(2)-O(1)#2	3.259(14)	Ge(1)-O(2)	1.745(13)
Cs(2)-O(5)#3	3.285(12)	Ge(2)-O(7)	1.718(15)
Cs(2)-O(3)#5	3.469(12)	Ge(2)-O(6)	1.729(11)
Cs(2)-O(3)#2	3.513(12)	Ge(2)-O(5)	1.737(11)
Ge(1)-O(1)	1.724(14)	Ge(2)-O(4)	1.782(10)
Ge(1)-O(3)	1.743(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x-1/2, -y+1, z$ #2 $-x, -y, z-1/2$ #3 $-x+1/2, y, z-1/2$ #4 $-x, -y+1, z-1/2$ #5 $x, y, z-1$ #6 $-x+1/2, y-1, z-1/2$ #7 $-x+1/2, y+1, z-1/2$ #8 $x, y+1, z$

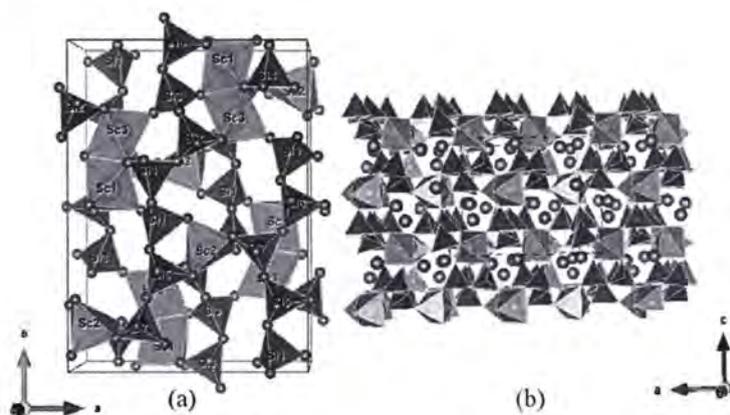


图 5.2 化合物 $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ 中一维 Si-O 链与 Sc_2O_9 和 ScO_5 连接形成的三维骨架(a); $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ 的晶体结构(b)

Figure 5.2 Connectivity between silicate chains and Sc-O polyhedra (a); 3D structure of $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ viewed along the b axis (b)

$K_5Sc_3Si_7O_{21}$ 结晶于正交极性空间群 $Pna2_1$, 晶体晶胞参数为 $a = 12.3886(6) \text{ \AA}$, $b = 16.8075(8) \text{ \AA}$, $c = 10.1717(5) \text{ \AA}$ 。在 $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ 结构中包含的不对称单元有五个 K 原子, 三个 Sc 原子和七个 Si 原子。七个 SiO_4 通过共顶点相连构成一维的 Si-O 链, ScO_6 八面体通过共面连接形成 Sc_2O_9 二聚体, 相邻的一维 Si-O 链、 Sc_2O_9 二聚体以和 ScO_5 三角双锥通过共顶点相连构成三维框架结构, K^+ 则作为抗衡阳离子

填充在空穴中(图5.2), 形成6-8的配位构型。其中Sc-O键长在2.004(3)-2.269(3) Å内, K-O键长在2.708(3)- 3.325(3) Å内, Si-O键长在范围2.004(3)-2.269(3) Å内, O-Si-O范围在114.34(16)-99.37(16)°内, 所有的这些键长键角都与之前报道过的化合物中的键长键角^[129-145]。键价计算表明K的键价在0.756-0.931内, Sc的键价在2.938-3.034内, Si的键价在3.971-4.088内, 都在合理范围内, 由此进一步说明了该化合物的结构合理性, $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ 重要的键长都列在表5.4中。由于 $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ 结晶于非心空间群, 我们人工挑了一些晶体并处理干净然后在1064 nm激光下进行测试, 发现有明显的绿光, 说明该化合物是具有非线性效应的, 后续我们将继续尝试合成该化合物的纯相来表征其相关的物理性能。

表 5.4 化合物 $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ 的重要键长表Table 5.4 The important bond lengths (Å) and bond angles (°) of $K_5Sc_3Si_7O_{21}$

K(1)-O(19)#1	2.778(3)	K(5)-O(7)#2	2.894(3)
K(1)-O(12)#1	2.793(3)	K(5)-O(16)	2.938(3)
K(1)-O(4)#1	2.820(3)	K(5)-O(3)	3.004(3)
K(1)-O(3)	2.838(3)	K(5)-O(20)#2	3.013(3)
K(1)-O(7)#2	3.002(3)	Sc(1)-O(16)	2.021(3)
K(1)-O(8)#2	3.277(3)	Sc(1)-O(9)#9	2.030(3)
K(1)-O(14)#3	3.325(3)	Sc(1)-O(18)	2.038(3)
K(2)-O(16)	2.774(3)	Sc(1)-O(2)	2.164(3)
K(2)-O(4)	2.780(3)	Sc(1)-O(1)	2.188(3)
K(2)-O(10)	2.843(3)	Sc(1)-O(6)	2.221(3)
K(2)-O(17)	2.931(3)	Sc(2)-O(3)	2.004(3)
K(2)-O(11)#5	2.934(3)	Sc(2)-O(20)	2.049(3)
K(2)-O(12)	3.211(3)	Sc(2)-O(19)#1	2.055(3)
K(2)-O(18)	3.211(3)	Sc(2)-O(10)	2.059(3)
K(3)-O(20)#6	2.752(3)	Sc(2)-O(13)#2	2.065(3)
K(3)-O(14)	2.767(3)	Sc(3)-O(4)#12	2.022(3)
K(3)-O(9)	2.847(3)	Sc(3)-O(7)#6	2.036(3)
K(3)-O(17)#5	2.930(3)	Sc(3)-O(14)#4	2.056(3)

K(3)-O(2)	3.107(3)	Sc(3)-O(1)	2.143(3)
K(3)-O(21)	3.167(3)	Sc(3)-O(6)	2.165(3)
K(3)-O(14)	2.767(3)	Sc(3)-O(2)	2.269(3)
K(3)-O(9)	2.847(3)	Si(1)-O(16)	1.581(3)
K(3)-O(17)#5	2.930(3)	Si(1)-O(3)	1.603(3)
K(3)-O(2)	3.107(3)	Si(1)-O(17)	1.636(3)
K(3)-O(21)	3.167(3)	Si(1)-O(8)	1.654(3)
K(4)-O(13)#8	2.735(3)	Si(2)-O(10)	1.586(3)
K(4)-O(21)	2.779(3)	Si(2)-O(4)	1.597(3)
K(4)-O(18)#5	2.844(3)	Si(2)-O(5)#2	1.634(3)
K(4)-O(11)#8	2.848(3)	Si(2)-O(11)#13	1.656(3)
K(4)-O(10)#6	3.053(3)	Si(3)-O(14)	1.599(3)
K(4)-O(15)	3.077(3)	Si(3)-O(2)	1.607(3)
K(4)-O(6)#8	3.235(3)	Si(3)-O(11)	1.649(3)
K(4)-O(9)#5	3.317(3)	Si(3)-O(12)#9	1.655(3)
K(5)-O(1)	2.708(3)	Si(4)-O(6)	1.599(3)
K(5)-O(19)	2.809(3)	Si(4)-O(13)	1.601(3)
K(5)-O(5)	2.867(3)	Si(4)-O(8)	1.640(3)
Si(5)-O(7)	1.605(3)	Si(4)-O(5)	1.648(3)
Si(5)-O(20)	1.607(3)	Si(5)-O(15)#11	1.642(3)
Si(5)-O(17)	1.644(3)	Si(6)-O(9)	1.591(3)
Si(6)-O(18)	1.595(3)	Si(6)-O(21)	1.643(3)
Si(6)-O(12)	1.659(3)	Si(7)-O(19)	1.576(3)
Si(7)-O(1)	1.609(3)	Si(7)-O(15)	1.637(3)
Si(7)-O(21)	1.646(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x, -y, z+1/2 #2 -x, -y, z-1/2 #3 x-1, y, z #4 x-1/2, -y+1/2, z #5 -x+1, -y, z-1/2 #6 -x+1/2, y+1/2, z-1/2 #7 x+1/2, -y+1/2, z #8 x, y, z-1 #9 -x+1, -y, z+1/2 #10 x-1/2, -y-1/2, z #11 -x+1/2, y-1/2, z+1/2 #12 -x+1/2, y+1/2, z+1/2 #13 -x+1/2, y-1/2, z-1/2 #14 x+1, y, z #15 x, y, z+1

5.4 化合物的 X-射线粉末衍射测试

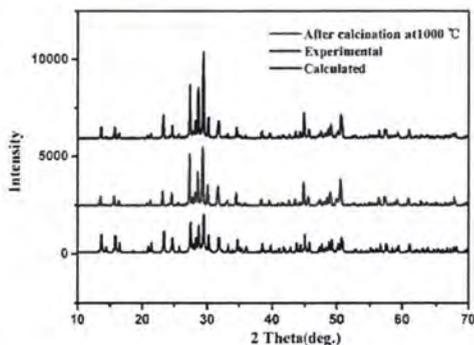


图 5.3 化合物 CBGO 的 X-射线粉末衍射图

Figure 5.3 Simulated and measured powder X-ray diffraction patterns of CBGO

如图 5.3 所示，我们对化合物 CBGO 进行了 XRD 粉末衍射实验，粉末衍射谱图的峰位与单晶衍射数据模拟得到的非常吻合，证明了我们得到的 GBGO 晶体粉末没有杂质。

5.5 化合物的 TGA 和 DSC 分析

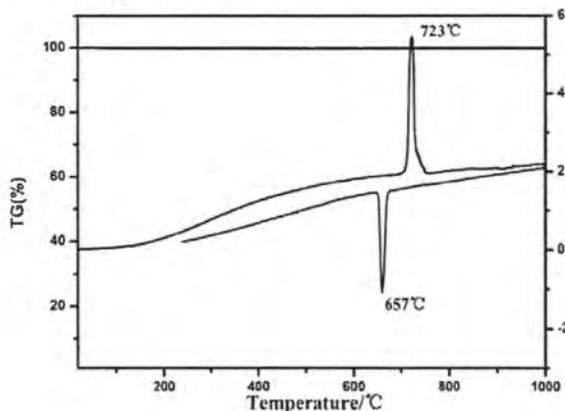


图 5.4 化合物 CBGO 的 TGA 和 DSC 图谱

Figure 5.4 TG-DSC curves of CBGO

如图 5.4 所示，CBGO 在 1000 °C 没有明显的失重但有明显的吸热峰，由此说明该化合物可以稳定到 1000 °C，熔点为 723 °C。另外，在降温的过程中，在 657 °C 有一个明显的放热峰，说明 CBGO 是一个一致熔融合合物。为了进一步验证此化合物为一一致熔融合合物，在空气氛围下我们将化合物 CBGO 的粉末样品在 1000 °C 下保温了一天，然后自然降温至室温。从图 3.12 可知，在 1000 °C

下煅烧后的粉末 X-射线粉末衍射测试图谱没有任何变化，能够和之前的实验以及模拟数据相吻合，证明了化合物 CBGO 有着非常高的热稳定性且为一致熔融化合物。

5.6 化合物的红外 (IR)、紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis-NIR) 研究

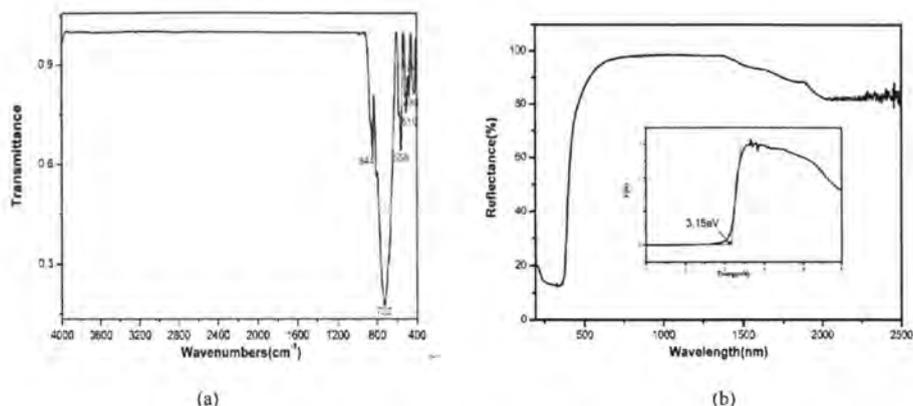


图 5.5 化合物 CBGO 的红外(a)和紫外可见漫反射(b)光谱

Figure 5.5 The IR (a) and UV-Vis-NIR (b) diffuse reflectance spectras of CBGO

CBGO 的红外和紫外可见漫反射如图 5.5 所示。基于之前报道的锆酸盐化合物红外数据, 位于 844 cm^{-1} , 722 cm^{-1} , 558 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 480 cm^{-1} 和 424 cm^{-1} 位置处的吸收峰可归属于 GeO_4 四面体的不对称振动和 Ge-O 键的振动, 所有吸收峰的归属都与之前报道的化合物数据相吻合^[193-198]。我们测试了化合物 CBGO 在 2500-190 nm 内的紫外可见漫反射光谱, 基于 Kubelka-Munk 公式, CBGO 的带隙为 3.15 eV, 表明其是宽带隙化合物, 这与碘酸盐和硫属化合物的实验带隙值相当(图 5.5)^[23-45]。

5.7 化合物的二阶非线性光学效应研究

图 3.23 为化合物 CBGO 晶体在 1064 nm 和 2.05 μm 下的粉末倍频信号测试和相位匹配图。CBGO 的倍频系数在 1064 nm 下约为 KDP 的 13.7 倍, 在 2.05 μm 下约为 KTP 的 1.1 倍, 有着大的倍频效应。基于 Kurtz 和 Perry 的测试方法表明 CBGO 可以实现相位匹配。我们推测 CBGO 非线性主要来源于高度畸变的 BiO_5 多面体。

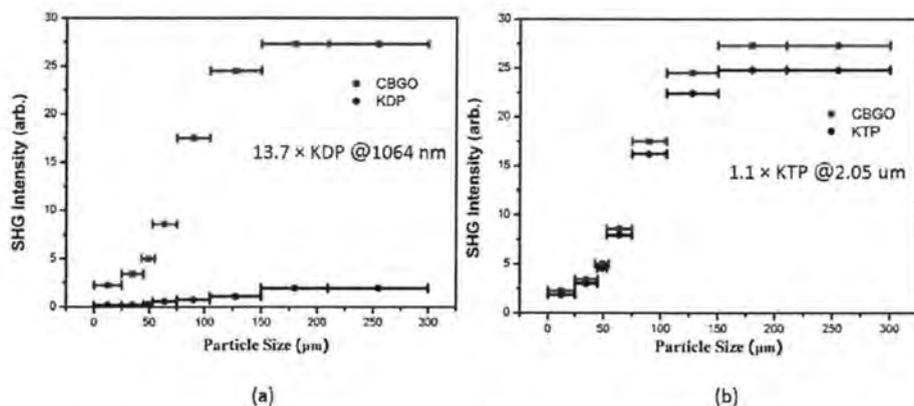


图 5.6 化合物 CBGO 在 1064 nm (a) 和 2.05 μm (b) 下的 SHG 信号测试

Figure 5.6 SHG intensity vs. particle sizes of CBGO at (a) 1064 nm and (b) 2.05 μm. KDP and KTP samples serve as the references at 1064 nm and 2.05 μm, respectively

5.8 化合物的电子结构计算和光学性质的理论研究

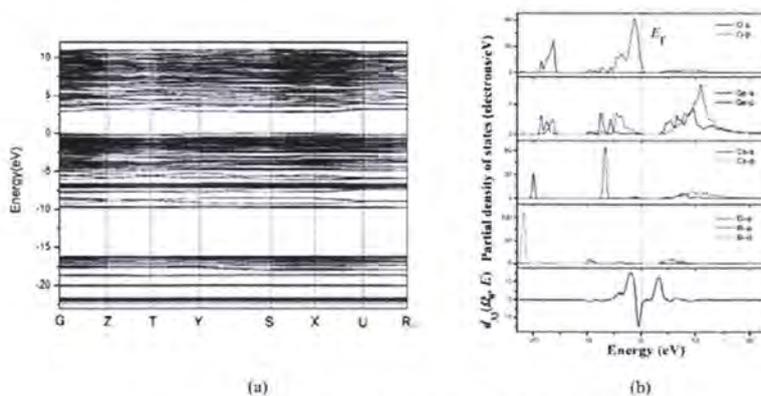


图 5.7 化合物 CBGO 的能带结构(a)和态密度(b)图

Figure 5.7 The calculated band structure (a) and DOS (b) of CBGO

为了更深入了解CBGO的倍频效应来源同其晶体结构的内在联系，我们对CBGO电子结构和光学性质进行了理论计算。该晶体计算过程能量的截止值是750.0 eV，参与计算的原子轨道有Cs-5s²5p⁶6s¹，Bi-5d¹⁰6s²6p³，Ge-4s²4p²以及O-2s²2p⁴。化合物CBGO采用的k点数分别是2 × 3 × 2。

如图5.7所示，导带最低点和价带最高点处于同一K点，表明CBGO是直接带隙晶体。理论计算带隙为2.84 eV，比实验值3.15 eV稍小，所以我们运用了0.31eV的剪刀来计算光学性质。根据化合物CBGO中各原子的态密度图，我们对CBGO

中各原子的轨道对能带的贡献进行了分析。从PDOS图中我们可以更容易地理解CBGO中能带和键结构的相互作用。非常明显地，锗原子的电子态与所配位的氧原子电子态能够很好地重叠，表明了锗原子和氧原子之间存在强的成键作用。价带的上部区域主要来源于O-2p非键轨道，导带的最底部来自未占满的Bi-6p轨道以及一些与Bi成键的O-2p轨道。根据以上分析，CBGO的能带主要由Bi和O原子决定，与 $\text{Ba}_4\text{Bi}_2(\text{Si}_{8-x}\text{B}_{4+x}\text{O}_{29})(x=0.09)$ (BBSBO)非常相似。

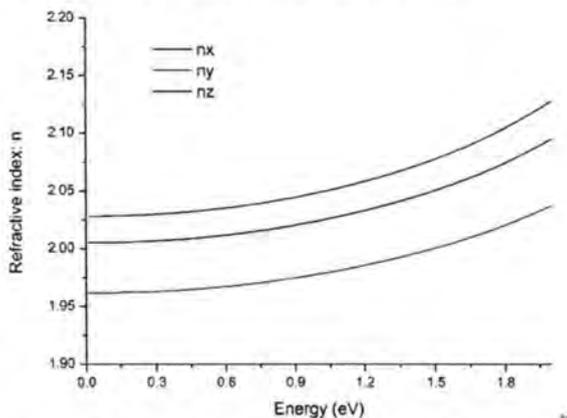


图 5.8 化合物 CBGO 的双折射率曲线

Figure 5.8 The calculated frequency-dependent refractive indices of CBGO

我们进一步计算了CBGO的非线性光学性质。CBGO结晶于空间群 $Pca2_1$ ，属于点群 $mm2$ ，基于克莱姆对称规律，有三个独立的非零SHG张量(d_{31} , d_{32} , d_{33})。三个非零SHG张量的数值分别为 1.42×10^{-8} , 1.60×10^{-10} , 1.70×10^{-8} esu，这些数值与实验所测得的值接近。重要的是，计算得到CBGO在1064 nm下的双折射率为0.073(图5.8)，这比之前报道的非线性光学晶体锗酸盐(PbTeGeO_6)的双折射率(0.032)大很多，说明CBGO容易实现相位匹配^[193-198]。一般地，包含 SiO_4 , GeO_4 以及 PO_4 的化合物有着较小的双折射率，因为四面体基元具有高的对称性。CBGO好的光学各向异性可能来源于畸变度高的 BiO_5 多面体。对非零张量 d_{33} 进行了光谱组成进的分析后，明显地，我们可以发现价带顶部(-5.8 - 0 eV)以及导带底部(<4.9 eV)是非零张量 d_{33} 最具有SHG活性的区域，对非线性效应起到了非常大的作用。而价带顶部区域(-1.0 - 0 eV)却起到了负作用。同时，为了阐述轨道的贡献，我们也计算了CBGO的SHG密度(图5.9)。我们可以清楚地发现价带氧原子的非键2p轨道对SHG贡献是最大的，即使也有少量的负作用。在导带，未占满的 $\text{Bi}^{3+}6p$

轨道和氧原子的2p轨道对SHG做出了大的贡献。最后，我们计算了各个阴离子基团和离子的SHG贡献，我们发现52.52%的贡献来自于 BiO_5 多面体，40.14%的贡献来自于 GeO_4 四面体，6.94%的贡献来源于 Cs^+ 。非常明显地， BiO_5 多面体和 GeO_4 四面体对倍频效应都起到了较大的作用，而 Cs^+ 起到的作用是可以忽略的。因此， BiO_5 多面体和 GeO_4 四面体的协同效应使得化合物CBGO成为性能优异的非线性光学晶体材料。

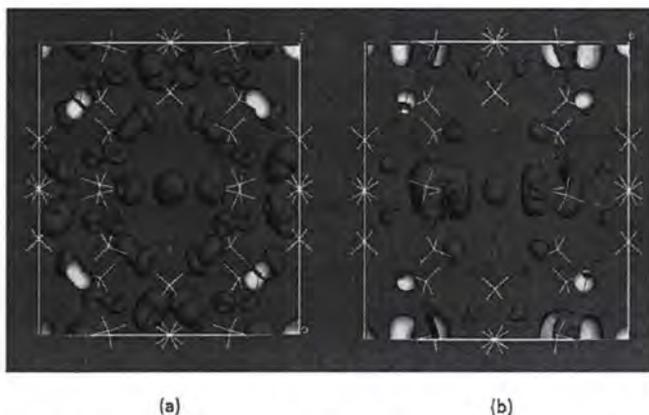


图 5.9 化合物 CBGO 的非零张量 d_{33} 价带(a)和导带(b)的 SHG 密度图

Figure 5.9 The SHG density of d_{33} in a) VB and b) CB for CBGO

由于 CBGO 结晶于极性空间群，为了更好地理解 BiO_5 多面体的排布方式，所以我们也运用了几何结构模型计算了它的偶极矩。计算结果表明， Bi(1)O_5 和 Bi(2)O_5 的局域偶极矩分别为 5.27 D 和 4.66 D。在一个 CBGO 的单胞里存在四个 Bi(1)O_5 和四个 Bi(2)O_5 。 Bi(1)O_5 和 Bi(2)O_5 在 x, y 方向的偶极矩被抵消了，而在 z 方向的偶极矩叠加量分别为 19.94 D 和 5.96 D。 Ge(1)O_4 和 Ge(2)O_4 的局域偶极矩分别为 2.17 D 和 2.09 D，在 z 方向的偶极矩叠加量分别为 1.93 D 和 2.47 D。整个单胞的偶极矩为 $0.013 \text{ D } \text{\AA}^{-3}$ 。

第 6 章 总结与展望

此章节将对本论文取得的研究成果进行整理与归纳, 希望从成功或失败的经验中获得一些规律, 这将有利益于以后继续探索新型硼酸盐晶体材料。

6.1 结论

本论文主要开展了新型无机硼酸盐和其类似物的探究工作, 并重点探索了这些晶体的合成、化学结构和物理性能特别是非线性光学性能。通过传统的高温固相和水热合成方法, 合成了一些化合物, 具体总结如下:

(1) 在对复合硼酸盐的探究过程中, 我们首次将含有孤对电子的 Bi^{3+} 金属离子结合碱土金属 Ba^{2+} 离子引入到硼硅酸盐体系中得到了一例结构新颖的化合物 BBSBO 。其结构中存在两种不同的 B 和 Si 原子共占的情况, 两种不同的 B/SiO_4 四面体形成的 M_4O_{12} 单元通过共顶点互相连接形成三维阴离子骨架, Ba^{2+} 和 Bi^{3+} 填充在这些阴离子骨架的八元环孔道中。 BBSBO 的 SHG 系数是目前硼硅酸盐体系中倍频系数最大的, 约为 KDP 的 5.1 倍。我们还得到了一例混金属硼硅酸盐晶体 $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$, 其结构是由 BO_3^{3-} 和 SiO_4^{4-} 阴离子单元通过连接 Sr-O 骨架和钠氧多面体形成的三维结构化合物。该晶体具有很高的热稳定性, 理论计算表明该化合物的双折射率为 0.029。在硼锆酸盐体系中, 我们成功得到了两例具有非心结构的硼锆酸盐晶体 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$ 。在其晶体结构中, GeO_4 四面体与 B_2O_7 单元通过共顶点连接形成二维的 $[\text{GeB}_2\text{O}_7]$ 阴离子层构型, 二价阳离子离子作为抗衡离子填充在层与层之间。它们的 SHG 系数分别为 KDP 的 0.4 和 0.6 倍。 $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ 的紫外吸收截止边为 194 nm, 这是目前报道紫外吸收截止边最短的硼锆酸盐, 另外此晶体具有一致熔融特性。我们将 SeO_3 和 TeO_6 单元与 B-O 基团结合得到了一例硼亚硒酸盐 BiSe_3BO_9 和一例硼碲酸盐 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$, 这两例晶体均为中心对称结构, 理论计算表明该它们的双折射率分别为 0.090 和 0.048。

(2) 在探究混合阴离子硼酸盐过程中, 我们得到了两例含有 NO_3 单元和两例含卤素的硼酸盐晶体 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 、 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ 、 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ 和 $\text{Na}_4\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。两个硼酸硝酸盐晶体有相同的三维阴离子骨架。 $\text{Sc}_2\text{F}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$

的紫外截止边在低于 200 nm 且其具有很大的双折射率 (0.188)。Na₄B₆O₉(OH)₃Cl·H₂O 为一例极性晶体。

(3) 以 SiO₄ 和 GeO₄ 为基本构筑单元, 我们设计合成了具有极性结构的 CBGO 和 K₅Sc₃Si₇O₂₁。CBGO 的 SHG 效应约为 13.7 倍的 KDP 且具有一致熔融特性。CBGO 在 1064 nm 下的双折射为 0.073, 能够充分满足相位匹配条件。通过此例化合物, 说明通过引入含孤对电子的金属离子到锆酸盐甚至硼锆酸盐体系中能克服晶体倍频系数不大、双折射率小等缺点。K₅Sc₃Si₇O₂₁ 在 1064 nm 的激光下该晶体有明显绿光, 说明 K₅Sc₃Si₇O₂₁ 也是有非线性效应的。

6.2 目前存在的问题和对未来工作的展望

在本论文取得的这些研究进展的基础上, 我们在总结了问题的同时也归纳了一些规律, 为继续探索这些体系找到了攻关的重点:

(1) 我们将继续合成未得到纯相的化合物, 希望通过改变实验条件来提高化合物的产率, 并对这些化合物进行物理性能表征和理论计算。

(2) 我们发现通过引入含孤对电子的金属离子对化合物的非线性光学效应贡献非常大, 所以后续我们准备将继续将引入其它含孤对电子的金属离子如 Pb²⁺/Sn²⁺/Sb³⁺ 等离子引入到硼酸盐中期望能够得到结构新颖、具有好的非线性光学效应的硼硅酸盐化合物。另外, 我们还考虑将畸变度较大的 d⁰ 过渡金属引入到硼硅酸盐体系中, 以增大化合物的倍频效应。由于目前多金属复合硼酸盐报道较少, 所以在混金属复合硼酸方面具有很大的探索空间。最后从阴离子角度方面考虑, 我们希望引入具有共轭基团的阴离子或卤素来增强硼酸盐衍生物的倍频系数, 拓宽该体系带隙, 同时也希望通过调整比例、增加 BO₃³⁻ 单元的密度和改善其排列方式等方法来提高硼酸盐的非线性系数。

(3) 对于含卤素的硼酸盐和硅、锆酸盐体系, 目前探索地还不够充分。但是为了获得更多性能良好的倍频晶体, 我们将继续引入 Pb²⁺/Bi³⁺ 等离子或者 d⁰ 过渡金属离子到这两个体系中; 另外我们还将通过结构调控的方式, 使阴离子基本构筑单元能够往有利于增强化合物非线性效应的方向排列。最后, 我们希望通过阳离子和化学结构的协同作用来改善硅、锆酸盐体系各向异性差的缺点, 希望获得更多双折射率适中、倍频效应好的硅、锆酸倍频晶体。

参考文献

- [1] 张克从, 王希敏, 非线性光学晶体材料科学. 第二版 ed. **2005**, 北京: 科学出版社.
- [2] Franken, P.A., Hill, A. E., Peters, C. W., and Weinreich, G., Generation of Optical Harmonics. *Phys. Rev. B.*, **1961**, 7(4):118-119.
- [3] 肖学峰, 杜懋陆著, 人工晶体材料的研究进展, 科技创新导报, **2009**, 08, 12-13.
- [4] 张玉龙, 唐磊主编, 人工晶体-生长技术, 性能与应用, 化学工业出版社, **2005** 北京.
- [5] K. M. Ok, E. O. Chi, P. S. Halasyamani, Bulk characterization methods for non-centrosymmetric materials: second-harmonic generation, piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 710-717.
- [6] E. Treser, V. Kramer, Crystal-Growth of AgGaS₂ by the Bridgman-Stockbarger Technique Using Shaped Crucibles. *J. Cryst. Growth*, **1993**, 128, 664-667.
- [7] B. J. Zhao, S. F. Zhu, Z. H. Li, F. L. Yu, X. H. Zhu and D. Y. Gao, Growth of AgGaS₂ single crystal by descending crucible with rotation method and observation of properties. *Chinese Sci. Bull.*, **2001**, 46, 2009-2013.
- [8] D. S. Chemla, P. J. K., D.S. Robertson, R.C. Smith, Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices. *Opt. Commun.*, **1971**, 3, 29-31.
- [9]. H. Y. P. Hong, J. C. Jr. Mikkelsen, G. W. Roland, Crystal structure of Tl₃AsSe₃. *Mater. Res. Bull.*, **1974**, 9, 365-370.
- [10] K.Sakai, T. Koide, T. Matsumoto, Silver orthoselenoarsenite. *Acta Crystallogr. B.*, **1978**, 34, 3326-3328.
- [11] D. F. Bliss, Harris, M., Horrigan, J., Higgins, W. M., Armington, A. F., and Adamski, J. A., Synthesis and Growth-Processes for Zinc Germanium Diphosphide. *J. Cryst. Growth*, **1994**, 137, 145-149.
- [12] G. A. Verozubova, A.I. Gribenyukov, V.V. Korotkova, O. Semchinova, and D. Uffmann., Synthesis and growth of ZnGeP₂ crystals for nonlinear optical applications. *J. Cryst. Growth*, **2000**, 213, 334-339.
- [13] T. Endo, Y. Sato, H. Takizawa, and M. Shimada, High-Pressure Synthesis of ZnSiP₂ and ZnGeP₂. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1992**, 11, 567-569.

- [14] 谢英明, 李新政, 郑滨, 杨兰兰, KDP (KH_2PO_4)晶体材料的研究进展, 河北工业科技, **2006**, *23*, 377-380.
- [15] 卢福华, 吕智, 左艳彬, 张昌龙, 霍汉德, 覃世杰, 张海霞, 周卫宁, 黄凌雄, 胡章贵, KTP 晶体的溶解度测定及其水热法生长, 人工晶体学报, **2008**, *37*, 372-375.
- [16] 陈创天, 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论(1). 物理学报, **1976**, *25*, 146-160.
- [17] 陈创天, 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论(2). 物理学报, **1977**, *26*, 124-131.
- [18] 陈创天, 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论(3). 物理学报, **1977**, *26*(6): p. 486-498.
- [19] 陈创天, 晶体电光和非线性光学效应的离子基团理论(4). 物理学报, **1978**, *27*, 41-45.
- [20] K. Ito, F. Marumo, M. Ohgaki, K. Tanaka, Structure refinement of beta-BaB₂O₄, Research Laboratory on Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology: Report, **1990**, *15*, 1-11.
- [21] C. T. Chen, W. Bochard, J. Aidong, A new type ultraviolet SHG crystal β -BaB₂O₄. *Sci. Sin. B*, **1985**, *18*, 235-243.
- [22] C. T. Chen, Y. C. Wu, A. D. Jiang, G. M. You, R. K. Li and S. J. Lin, New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅, *J. Opt. Soc. Am.*, **1989**, *B6*, 616-621.
- [23] Y. C. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, C. T. Chen, CsB₃O₅: a new nonlinear optical crystal, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, *62*, 2614-2616.
- [24] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, and S. Nakai, New nonlinear optical crystal: cesium lithium borate, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*, 1818-1820.
- [25] L. Mei, X. Huang, Y. Wang, Q. Wu, C. T. Chen, Crystal structure of KBe₂BO₃F₂, *Z. Kristallogr*, **1995**, *210*, 93-95.
- [26] Z. S. Lin, Z. Z. Wang, C. T. Chen, S. K. Chen, M. H. Lee, Mechanism for linear and nonlinear optical effects in KBe₂BO₃F₂(KBBF) crystal. *Chem Phys Lett*, **2003**, *367*, 523-527.
- [27] C. T. Chen, Y. B. Wang, B. C. Wu, K. C. Wu, W. I. Zeng, L. H. Yu, Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal Sr₂Be₂B₂O₇, *Nature (London)*, **1995**, *373*, 322-324.
- [28] N. Ye, W. R. Zeng, B. C. Wu, X. Y. Huang, C. T. Chen, Crystal structure of barium aluminium borate BaAl₂B₂O₇, *Z. Krist - New Cryst. St.*, **1998**, *213*, 452-452.
- [29] Z. G. Hu, T. Higashiyama, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, Redetermination of the crystal structure of dipotassium dialuminium borate, K₂Al₂B₂O₇, a new non-linear optical material, *Z.*

- Krist - New Cryst. St.*, **1999**, *214*, 433-434.
- [30] A. M. Dobrovorskii, Quantum-chemical methods and materials science problems, *J. Struct. Chem.*, **1987**, *28*, 590-595.
- [31] 袁多荣, 魏景谦, pH 对硼酸钾单晶生长形态的影响, *人工晶体学报*, **1986**, *15*, 24-27.
- [32] C. T. Chen, et al., Deep-UV nonlinear optical crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ -discovery, growth, optical properties and applications, *Appl. Phys. B-Lasers and O.*, **2009**, *97*, 9-25.
- [33] H. Qi, C. T. Chen, Synthesis and characterization of $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 565-567.
- [34] H. Qi, C. T. Chen, Growth of a new nonlinear optical crystal $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ by TSSG method, *Chem. Lett.*, **2001**, *4*, 352-353.
- [35] S. C. Wang, N. Ye, W. Li and D. Zhao, Alkaline Beryllium Borate NaBeB_3O_6 and $\text{ABe}_2\text{B}_3\text{O}_7$ (A = K, Rb) as UV Nonlinear Optical Crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8779-8786.
- [36] X. X. Jiang, S. Y. Luo, L. Kang, P. F. Gong, H. W. Huang, S. C. Wang, Z. S. Lin and C. T. Chen, First-Principles Evaluation of the Alkali and/or Alkaline Earth Beryllium Borates in Deep Ultraviolet Nonlinear Optical Applications, *ACS Photonics*, **2015**, *2*, 1183-1191.
- [37] H. W. Huang, L. J. Liu, S. F. Jin, W. J. Yao, Y. H. Zhang, and C. T. Chen, Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials: $\text{Na}_2\text{Be}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$ and $\text{LiNa}_5\text{Be}_{12}\text{B}_{12}\text{O}_{33}$, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135* (49), 18319-18322.
- [38] Yu, N.; Wang, S. C.; Ye, N.; Liang, F.; Lin, Z. S.; Luo, M.; Poepelmeier, K. R. A deep-ultraviolet nonlinear optical crystal: a strontium beryllium borate fluoride with planar $\text{Be}(\text{O}/\text{F})_3$ groups, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 4563-4571.
- [39] H. W. Huang, J. Y. Yao, Z. S. Lin, X. Y. Wang, R. He, W. J. Yao, N. X. Zhai, C. T. Chen, $\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$: a promising deepultraviolet nonlinear optical material resulting from the cooperative alignment of the $[\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_{12}\text{F}]^{10-}$ anionic group, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 9141-9144.
- [40] S. C. Wang, N. Ye, $\text{Na}_2\text{CsBe}_6\text{B}_5\text{O}_{15}$: an alkaline beryllium borate as a deep-UV nonlinear optical crystal. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11458-11461.
- [41] G. Peng, N. Ye, Z. S. Lin, L. Kang, S. L. Pan, M. Zhang, C. S. Lin, X. F. Long, M. Luo, Y. Chen, Y. H. Tang, F. Xu, T. Yan, $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ and $\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$: Overcoming the Layering

- Habit in $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ for the Next-Generation Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*(29): 8968-8972.
- [42] Wu H, Yu H, Yang Z, et al. Designing a Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Material with a Large Second Harmonic Generation Response, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *111*, 4215-4218.
- [43] W. Y. Zhang, Z. L. Wei, Z. Yang, S. L. Pan, Cation Modulation on the Crystal Structure and Band Gap of Fluorooxoborates $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ (A = Alkali and Mixed Alkali Metal), *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 13411-13417.
- [44] H. W. Yu, H. P. Wu, S. L. Pan, Z. H. Yang, X. Su, F. F. Zhang. A novel deep UV nonlinear optical crystal $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$, with a new fundamental building block, B_6O_{14} group, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 9665-9670.
- [45] C. D. McMillen, J. T. Stritzinger, J. W. Kolis. Two novel acentric borate fluorides: $\text{M}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$ (M = Sr, Ba), *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3953-3955.
- [46] Shi, G. Q.; Wang, Y.; Zhang, F. F.; Zhang, B. B.; Yang, Z. H.; Hou, X. L.; Pan, S. L.; Poeppelmeier, K. R. Finding the Next Deep Ultraviolet Nonlinear Optical Material: $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 10645-10648.
- [47] Zhang, Z. Z.; Wang, Y.; Zhang, B. B.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Polar Fluorooxoborate, $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$: A Promising Material for Ionic Conduction and Nonlinear Optics, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, *57*, 6577-6581.
- [48] Wang, Y.; Zhang, B. B.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Cation-Tuned Synthesis of Fluorooxoborates: Towards Optimal Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, *57*, 2150-2154.
- [49] Wang, X. F.; Wang, Y.; Zhang, B. B.; Zhang, F. F.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$: A Congruent-Melting Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Material by Combining Superior Functional Units, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 14119-14123.
- [50] Zhang, Z. Z.; Wang, Y.; Zhang, B. B.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. Designing Deep-UV Birefringent Crystals by Cation Regulation, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 11267-11272.
- [51] Jantz, S. G.; Pielhofer, F.; van Wüllen, L.; Wehrich, R.; Schäfer, M. J.; Höpfe, H. A. The First Alkaline-Earth Fluorooxoborate $\text{Ba}[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]$ Characterisation and Doping with Eu^{2+} . *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 443-450.
- [52] Zhang, B. B.; Shi, G. Q.; Yang, Z. H.; Zhang, F. F.; Pan, S. L. Fluorooxoborates:

- Beryllium-Free Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials without Layered Growth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, *56*, 3916-3919.
- [53] Han, S. J.; Zhang, B. B.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. From LiB_3O_5 to $\text{NaRbB}_6\text{O}_9\text{F}_2$: Fluorine-Directed Evolution of Structural Chemistry, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 10022-10027.
- [54] Zhang, Z. Z.; Wang, Y.; Zhang, B. B.; Yang, Z. H.; Pan, S. L. $\text{CaB}_5\text{O}_7\text{F}_3$: A Beryllium-Free Alkaline-Earth Fluorooxoborate Exhibiting Excellent Nonlinear Optical Performances, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 4820-4823.
- [55] Mutailipu, M.; Zhang, M.; Zhang, B. B.; Wang, L. Y.; Yang, Z. H.; Zhou, X.; Pan, S. L. $\text{SrB}_5\text{O}_7\text{F}_3$ Functionalized with $[\text{B}_5\text{O}_9\text{F}_3]^{6-}$ Chromophores: Accelerating the Rational Design of Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 6095-6099.
- [56] [1] W. Zhang, Z. Wei, Z. Yang, S. Pan, Cation Modulation on the Crystal Structure and Band Gap of Fluorooxoborates $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ (A = Alkali and Mixed Alkali Metal), *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 13411-13417.
- [57] M. Mutailipu, M. Zhang, H. Wu, Z. Yang, Y. Shen, J. Sun, S. Pan, $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ polymorphs with reversible phase transition and high performances as ultraviolet nonlinear optical materials, *Nat. Commun.*, **2018**, *9*, 3089.
- [58] Z. T. Yu, Z. Shi, Y. S. Jiang, H. M. Yuan, J. S. Chen. A chiral lead borate containing infinite and finite chains built up from BO_4 and BO_3 units, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 1314-1318.
- [59] H. Yu, S. Pan, H. Wu, W. Zhao, F. Zhang, H. Li, Z. Yang. A new congruent-melting oxyborate, $\text{Pb}_4\text{O}(\text{BO}_3)_2$ with optimally aligned BO_3 triangles adopting layered-type arrangement, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 2105-2110.
- [60] Y. Z. Huang, L. M. Wu, X. T. Wu, L. H. Li, L. Chen, Y. F. Zhang. $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{I}$: An Iodide Borate with Strong Second Harmonic Generation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 12788-12789.
- [61] M. Luo, F. Liang, Y. X. Song, D. Zhao, N. Ye, Z. S. Lin, Rational Design of the First Lead/Tin Fluorooxoborates $\text{MB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ (M = Pb, Sn), Containing Flexible Two-Dimensional $[\text{B}_6\text{O}_{12}\text{F}_6]_{\infty}$ Single Layers with Widely Divergent Second Harmonic Generation Effects, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 6814-6817.
- [62] Liu, Y., Liu, X., Liu, S., Ding, Q., Li, Y., Li, L., Zhao, S., Lin, Z., Luo, J. and Hong, M., An Unprecedented Antimony(III) Borate with Strong Linear and Nonlinear Optical Responses.

- Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, doi:10.1002/anie.202001042.
- [63] L. Y. Li, G. B. Li, Y. X. Wang, F. H. Liao, J. H. Lin. Bismuth borates: One-dimensional borate chains and nonlinear optical properties. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 4174-4180.
- [64] J. S. Knyrim, P. Becker, D. Johrendt, H. Huppertz. A new non-centrosymmetric modification of BiB_3O_6 . *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 8239-8241.
- [65] G. Zou, L. Zhang, N. Ye. Synthesis, structure, and characterization of a new promising nonlinear optical crystal: $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$. *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 2422-2427.
- [66] Y. Song, M. Luo, F. Liang, C. Lin, N. Ye, G. Yan, Z. Lin, Experimental and ab initio studies of $\text{Cd}_5(\text{BO}_3)_3\text{Cl}$: the first cadmium borate chlorine NLO material with isolated BO_3 groups, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 15228-15234.
- [67] F. Guo, J. Han, J. Cheng, Z. Yang, M. Mutailipu, S. Pan, Two Lanthanide Borate Chlorides $\text{LnB}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) with Wide Ultraviolet Transmission Windows and Large Second-Harmonic Generation Responses, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 14953-14960.
- [68] Fuchs, B., Heymann, G., Wang, X., Tudi, A., Bayarjargal, L., Siegel, R., Schmutzler, A., Senker, J., Joachim-Mrosko, B., Saxer, A., Yang, Z., Pan, S. and Huppertz, H., $\text{La}_3\text{B}_6\text{O}_{13}(\text{OH})$: The First Acentric High - Pressure Borate Displaying Edge - Sharing BO_4 Tetrahedra. *Chem. Eur. J.*, **2020**, doi:10.1002/chem.201905419.
- [69] Y. Pan, S. P. Guo, B. W. Liu, H. G. Xue, G. C. Guo, Second-order nonlinear optical crystals with mixed anions, *Coordin. Chem. Rev.*, **2018**, *374*, 464-496.
- [70] J. B. Parise, T. E. Gier, Hydrothermal syntheses and structural refinements of single crystal LiBGeO_4 and LiBSiO_4 . *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 1065-1067.
- [71] Wu, H. P.; Yu, H. W.; Pan, S. L., et al. $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$: A Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Crystal. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 3406-3410.
- [72] Z. Zhou, X. Xu, R. Fei, J. Mao, J. Sun, Structure modulations in nonlinear optical (NLO) materials $\text{Cs}_2\text{TB}_4\text{O}_9$ ($\text{T} = \text{Ge}, \text{Si}$), *Acta Cryst.*, **2016**, *B72*, 194-200.
- [73] Lin, X. X.; Zhang, F. F.; Pan, S. L.; Yu, H. W.; Zhang, F. F.; Dong, X. Y.; Han, S. J.; Dong, L. Y.; Bai, C. Y.; Wang, Z. $\text{Ba}_4(\text{BO}_3)_3(\text{SiO}_4) \cdot \text{Ba}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$): New salt-inclusion borosilicate halides as potential deep UV nonlinear optical materials, *J. Mater. Chem. C.*, **2014**, *2*, 4257-4264.
- [74] Zhou, Z. Y.; Qiu, Y.; Liang, F.; Palatinus, L.; Poupon, M.; Yang, T.; Cong, R. H.; Lin, Z. S.;

- Sun, J. L. CsSiB₃O₇: A beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material discovered by the combination of electron diffraction and first-principles calculations, *Chem. Mater.*, **2018**, *30*, 2203-2207.
- [75] Z. X. Lu, F. F. Zhang, A. Tudi, S. J. Yu, Z. H. Yang, S. L. Pan, Ba₃Ca₄(BO₃)₃(SiO₄)Cl: a new non-centrosymmetric complex alkaline-earth metal borosilicate chloride with a deep-ultraviolet cut-off edge, *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, *6*, 2200-2208.
- [76] K. Chai, H. Li, M. Zhu, B. Dai, Noncentrosymmetric cubic RbBSi₂O₆ polymorph with deep ultraviolet cut-off edge, *Solid State Sci.*, **2019**, *91*, 10-14.
- [77] K. Chai, H. Li, Synthesis, characterization and theoretical calculation of a noncentrosymmetric compound, Cs_{0.92}B_{0.92}Si_{5.08}O₁₂, *J. Phys. Chem. Solids*, **2019**, *135*, 109109.
- [78] J. B. Parise, T. E. Gier. Hydrothermal synthesis and structure of Li₄B₄Si₈O₂₄, *Int. J. Inorg. Mater.*, **2000**, *2*, 81-86.
- [79] Veron, E.; Garaga, M. N.; Pelloquin, D.; Cadars, S.; Suchomel, M.; Suard, E.; Massiot, D.; Montouillout, V.; Matzen, G.; Allix, M. Synthesis and structure determination of CaSi_{1/3}B_{2/3}O_{8/3}: A new calcium borosilicate. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 4250-4258.
- [80] C. C. Heyward, C. D. McMillen, J. W. Kolis, Hydrothermal growth of lanthanide borosilicates: a useful approach to new acentric crystals including a derivative of cappelenite, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 905-913.
- [81] L. Li, Q. Jing, Z. Yang, X. Su, B.-H. Lei, S. Pan, F. Zhang, J. Zhang, Effect of the tetrahedral groups on the optical properties of LaBRO₅ (R = Si and Ge): A first-principles study, *J. Appl. Phys.*, **2015**, *118*, 113104.
- [82] A New Europium Borosilicate, Eu₃BSi₂O₁₀, *Acta Cryst.*, **1996**, *C52*, 2385-2387.
- [83] R.S. Bubnova, S.N. Volkov, V.A. Yuhkno, M.G. Krzhizhanovskaya, Crystal structure of new polymorphic modification β-Ca₃B₂SiO₈, β-α phase transition and thermal expansion of α- and β-modifications, *Glass. Phys. Chem.*, **2016**, *42*, 349-358.
- [84] P. Chen, R.K. Li, Two high terbium content apatites: Tb₅Si₂BO₁₃ and Tb_{4.66}Si₃O₁₃, *J. Alloys Comp.*, **2015**, *622*, 859-864.
- [85] S. Bräuchle, H. Huppertz, Synthesis and structural characterization of the new rare-earth borosilicates Pr₃BSi₂O₁₀ and Tb₃BSi₂O₁₀, *Z. Naturforsch.*, **2015**, *70(12)b*: 929-934

- [86] C. Heyward, C.D. McMillen, J. Kolis, Hydrothermal synthesis and structural analysis of new mixed oxyanion borates: $Ba_{11}B_{26}O_{44}(PO_4)_2(OH)_6$, $Li_9BaB_{15}O_{27}(CO_3)$ and $Ba_3Si_2B_6O_{16}$, *J. Solid State Chem.*, **2013**, 203, 166-173.
- [87] P. Becker, Crystal growth, thermal and linear optical properties of $LiGeBO_4$. *Cryst. Res. Technol.* **2001**, 2, 119-126.
- [88] Q. Liu, C. Hu, X. Su, M. Abudourehman, S. Pan, Z. Yang, $LiGeBO_4$: a nonlinear optical material with a balance between deep-ultraviolet cut-off edge and large SHG response induced by hand-in-hand tetrahedra, *Inorg. Chem. Front.*, **2019**, 6, 914-919.
- [89] G. J. Cao, W. F. Fang, S. T. Zheng, G. Y. Yang, $(CH_3NH_3)_2[GeB_4O_9]$: An organically-templated chiral borogermanate with second-order nonlinear and ferroelectric properties, *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, 13, 1047-1049.
- [90] H. X. Zhang, J. Zhang, S. T. Zheng, G. Y. Yang, $(C_4N_3H_{15})[(BO_2)_2(GeO_2)_4]$: The first organically templated 3D borogermanate showing 1D 12-rings, large channels, and a novel zeolite-type framework topology constructed from Ge_8O_{24} and B_2O_7 cluster units, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1166-1168.
- [91] Z. E. Lin, J. Zhang, G. Y. Yang, Synthesis and structure of $KBGe_2O_6$: The first chiral zeotype borogermanate with 7-ring channels. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1797-1799.
- [92] H. X. Zhang, J. Zhang, S. T. Zheng, G. M. Wang, G. Y. Yang, $K_2[Ge(B_4O_9)] \cdot 2H_2O$: A unique 3D alternating linkage mode of a B_4O_9 cluster and GeO_4 unit in borogermanate with two pairs of interweaving double helical channels. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6148-6150.
- [93] F. Kong, H. L. Jiang, T. Hu, J. G. Mao, CsB_3GeO_7 and $K_2B_2Ge_3O_{10}$: Explorations of New Second-Order Nonlinear Optical Materials in the Borogermanate Systems. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10611-10617.
- [94] J. H. Zhang, C. L. Hu, F. Kong, J. G. Mao, New second-order NLO materials based on polymeric borate clusters and GeO_4 tetrahedra: a combined experimental and theoretical study, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 1973-1982.
- [95] X. Xu, C. L. Hu, F. Kong, J. H. Zhang, J. G. Mao, J. L. Sun, $Cs_2GeB_4O_9$: a new second-order nonlinear-optical crystal, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 5831-5837.
- [96] X. Xu, C. L. Hu, F. Kong, J. H. Zhang, J. G. Mao, $Ca_{10}Ge_{16}B_6O_{51}$ and $Cd_{12}Ge_{17}B_8O_{58}$: Two Types of New 3D Frameworks Based on BO_4 Tetrahedra and 1D $[Ge_4O_{12}]_n$ Chains. *Inorg.*

- Chem.* **2011**, *50*, 8861-8868.
- [97] J. H. Zhang, F. Kong, J. G. Mao, $Ba_3[Ge_2B_7O_{16}(OH)_2](OH)(H_2O)$ and $Ba_3Ge_2B_6O_{16}$: novel alkaline-earth borogermanates based on two types of polymeric borate units and GeO_4 tetrahedra, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3037-3043.
- [98] B. Petermuller, L.L. Petschnig, K. Wurst, G. Heymann, H. Huppertz, Synthesis and characterization of the new strontium borogermanate $Sr_{3-x/2}B_{2-x}Ge_{4+x}O_{14}$ ($x = 0.32$), *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 9722-9728.
- [99] R. Cong, T. Yang, Z. Wang, J. Sun, F. Liao, Y. Wang, J. Lin. Syntheses, structure, and luminescent properties of novel hydrated rare earth borates $Ln_2B_6O_{10}(OH)_4 \cdot H_2O$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, \text{ and } Y$). *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 1767-1774.
- [100] B. F. Dzhurinskii, A. B. Pobedina, K. K. Palkina, M. G. Komova, Stabilized Solid Solutions Based on Complex Oxide Lanthanide Compounds $Ln_{14}(GeO_4)_2(BO_3)_6O_8$, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1998**, *43*, 1488-1490.
- [101] A. B. Ilyukhin, B. F. Dzhurinskii, Crystalline-structure of $Ln_{14}(GeO_4)_2(BO_3)_6O_8$ where ($Ln=Nd, Sm$) and $Tb_{54}^{3+}Tb^{4+}(GeO_4)_{12}O_{59}$, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1994**, *39*, 556-563.
- [102] B. F. Dzhurinskii, G. V. Lysanova, M. G. Komova, L. Z. Gokhman, V. A. Krut'ko, Boratogermanates of composition $Ln_{14}B_6Ge_2O_{34}$, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1995**, *40*, 1765-1767.
- [103] B. F. Dzhurinskii, A. B. Ilyukhin, Crystal structure of $Gd_{14}(GeO_4)_2(BO_3)_6O_8$, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2000**, *45*, 5-9.
- [104] G. Heymann, H. Huppertz, Multianvil high-pressure/high-temperature synthesis, crystal structure, and thermal behaviour of the rare-earth borogermanate $Ce_6(BO_4)_2Ge_9O_{22}$, *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, 370-377.
- [105] G. A. Bandurkin, G. V. Lysanova, K. K. Palkina, V. A. Krut'ko, M. G. Komova, Oxide systems $Ln_2O_3-B_2O_3-GeO_2$ ($Ln = Er-Lu, Y$): Structural-systemic design and glass formation, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2004**, *49*, 213-224.
- [106] A. A. Kaminskii, B. V. Mill, E. L. Belokoneva, A. V. Butashin, Growth, structure, and spectroscopy of crystals of lanthanum borogermanate, $LaBGeO_5$, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1990**, *26*, 934-937.
- [107] I.Y. Nekrasov, R. A. Nekrasov, Formation conditions of synthetic analogues of stillwellite

- LaBLaBO[SiO₄], *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1971**, *201*, 1202-&.
- [108] G. V. Lysanova, B. F. Dzhurinskii, M. G. Komova, V. I. Tsaryuk, I. V. Tananaev, Synthesis and study of rare-earth boratogermanates LnBGeO₅, *Inorg. Mater.*, **1989**, *25*, 545-549.
- [109] E. L. Belokoneva, B. V. Mill, A. V. Butashin, A. A. Kaminskii, Polymorphism of LnBGeO₅ compounds, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **1991**, *27*, 1429-1436.
- [110] F. Kong, S. P. Huang, Z. M. Sun, J. G. Mao, W. D. Cheng. Se₂(B₂O₇): A New Type of Second-Order NLO Material, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7750-7751.
- [111] J. H. Zhang, F. Kong, B. P. Yang, J. G. Mao, A series of boroselenite-based open frameworks mediated by the cationic sizes of the alkali metals, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 8727-8733.
- [112] Daub, M.; Hillebrecht, H. The First Boroselenates as new Silicate Analogues. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 298-304.
- [113] M. Daub, H. Scherer, H. Hillebrecht, Synthesis, crystal structure, and spectroscopy of the mixed-valent boroseleniteselenate B₂Se₃O₁₀, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2325-2330.
- [114] J. H. Zhang, Q. B. Wang, C. L. Chen, J. X. Luo, C. L. Hu, J. L. Song, J. G. Mao, RbSe₃B₂O₉(OH) and CsSe₃B₂O₉(OH): one dimensional boroselenite-based anionic frameworks with second harmonic generation properties, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 5764-5770.
- [115] J. F. Sawyer and G. J. Schrobilgen, Tris[pentafluorotellurato(VI)]boron(III), *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1982**, *38*, 1561-1563.
- [116] J. H. Feng, C. L. Hu, X. Xu, F. Kong and J. G. Mao, Na₂RE₂TeO₄(BO₃)₂ (RE = Y, Dy-Lu): Luminescent and Structural Studies on a Series of Mixed Metal Borotellurates, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 2447-2454.
- [117] M. Xia, X. Jiang, Z. Lin and R. Li, "All-Three-in-One": A New Bismuth-Tellurium-Borate Bi₃TeBO₉ Exhibiting Strong Second Harmonic Generation Response, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14190-14193.
- [118] L. Liu, J. Young, M. Smeu and P. S. Halasyamani, Ba₄B₈TeO₁₉: A UV Nonlinear Optical Material, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 4771-4776.
- [119] M. Wen, H. Wu, C. Hu, Z. Yang and S. Pan, Experiment and First-Principles Calculations of A₂Mg₂TeB₂O₁₀ (A = Pb, Ba): Influences of the Cosubstitution on the Structure Transformation and Optical Properties, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 11127-11132.

- [120] M. Weil, G. Heymann, H. Huppertz, The High-Pressure Polymorph of $\text{Ca}_4\text{Te}_5\text{O}_{14}$ and the Mixed-Valent Compound $\text{Ca}_{13}\text{Te}^{\text{VI}}_{2/3}\text{Te}^{\text{IV}}_{3.75}\text{O}_{15}(\text{BO}_3)_4(\text{OH})_3$, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 3574-3579.
- [121] T. S. Ortner, D. Schildhammer, M. Tribus, B. Joachim, H. Huppertz, Synthesis and characterization of the alkali borate-nitrates $\text{Na}_{3-x}\text{K}_x[\text{B}_6\text{O}_{10}]\text{NO}_3$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7$), *Z. Naturforsch.*, **2017**, 72(3)b: 215-223.
- [122] T. S. Ortner, K. Wurst, B. Joachim, H. Huppertz, Syntheses, Structure Elucidation, and Characterization of the Borate-Nitrates $\text{RE}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [RE = Nd ($x = 0.85$), Sm ($x = 0$)], *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 3659-3665.
- [123] T. S. Ortner, K. Wurst, C. Hejny, H. Huppertz, Hydrothermal synthesis and characterization of the lutetium borate–nitrate $\text{Lu}_2\text{B}_2\text{O}_5(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.*, **2016**, 233, 329–334.
- [124] J. L. Song, X. Xu, C. L. Hu, F. Kong, J. G. Mao, A facile strategy to adjust the density of planar triangle units in lead borate–nitrates, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 3953-3960.
- [125] T. S. Ortner, K. Wurst, L. Perfler, M. Tribus, H. Huppertz, Hydrothermal synthesis and characterization of the first mixed alkali borate-nitrate $\text{K}_3\text{Na}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_3]\text{NO}_3$, *J. Solid State Chem.*, **2015**, 221, 66-72.
- [126] J. L. Song, C. L. Hu, X. Xu, F. Kong, J. G. Mao, $\text{Pb}_2\text{B}_3\text{O}_{5.5}(\text{OH})_2$ and $[\text{Pb}_3(\text{B}_3\text{O}_7)](\text{NO}_3)$: facile syntheses of new lead(II) borates by simply changing the pH values of the reaction systems, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 8979-8986.
- [127] J. L. Song, C. L. Hu, X. Xu, F. Kong and J. G. Mao, A Facile Synthetic Route to a New SHG Material with Two Types of Parallel π -Conjugated Planar Triangular Units, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54, 3679-3682.
- [128] Z. G. Hu, M. Yoshimura, Y. Mori and T. J. Sasaki, Design and growth of new NLO crystals for UV light generation, *J. Cryst. Growth.*, **2005**, 275, 232-239.
- [129] W. W. Zhao, F. Y. Zhang, J. Liu, B. Hao, S. L. Pan, F. F. Zhang and L. Liu, Flux crystal growth of $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$, *J. Cryst. Growth*, **2015**, 413, 46.
- [130] T. L. Chao, W. J. Chang, S. H. Wen, Y. Q. Lin, B. C. Chang and K. H. Lii., Titanosilicates with Strong Phase-Matched Second Harmonic Generation Responses, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 9061-9064.

- [131] X. Chen, F. Zhang, L. Liu, B.H. Lei, X. Dong, Z. Yang, H. Li, S. Pan, $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$: the first aluminosilicate as a potential deep-ultraviolet nonlinear optical crystal with the quaternary diamond-like structure, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 4362-4369.
- [132] B. Q. Zhao, Y. Yang, S. G. Zhao, Y. G. Shen, X. F. Li, L. N. Li, C. M. Ji, Z. S. Lin, J. H. Luo, A new phase-matchable nonlinear optical silicate: $\text{Rb}_2\text{ZnSi}_3\text{O}_8$, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *42*, 11025-11029.
- [133] Y. Chi, H.G. Xue, S.P. Guo, The first investigation of europium silicate melilite for second-order nonlinear optical application: experimental and theoretical studies, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 13434-13441.
- [134] H. Wu, B. Zhang, H. Yu, Z. Hu, J. Wang, Y. Wu, P. S. Halasyamani, Designing Silicates as Deep-UV Nonlinear Optical (NLO) Materials using Edge-Sharing Tetrahedra, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, DOI: 10.1002/anie.202001855.
- [135] R. Nitsche, Crystal Growth and Electro-Optic Effect of Bismuth Germanate, $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$. *J. Appl. Phys.*, **1965**, *36*, 2358-2360.
- [136] F. Kong, X. Xu, J.G. Mao, A series of new ternary and quaternary compounds in the $\text{Li(I)-Ga(III)-Te(IV)-O}$ system, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 11573-11580.
- [137] F. Chen, M. Ju, G. L. Gutsev, X. Kuang, C. Lu, Y. Yeung, Structure and luminescence properties of a Nd^{3+} doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ scintillation crystal: new insights from a comprehensive study, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 3079-3087.
- [138] Becker, P.; Held, P.; Liebertz, J.; Bohatý, L., Optical properties of the germanate melilites $\text{Sr}_2\text{MgGe}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ and $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$. *Crystal Res. Technol.* **2009**, *44*, 603-612.
- [139] Jia, Z.; Jiang, X.; Lin, Z. S.; Xia, M. J., PbTeGeO_6 : polar rosielite-type germanate featuring a two dimensional layered structure. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16388-16392.
- [140] M. Xia, C. Tang, R. Li, $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$: A Titanyl Nonlinear Optical Material with the Widest Transparency Range, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 18257-18260.
- [141] J. Xu, H. Wu, H. Yu, W. Zhang, Z. Hu, J. Wang, Y. Wu, P. S. Halasyamani, $\text{Li}_2\text{K}_4\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$: A Stable Mid-Infrared Nonlinear Optical Material, *Chem. Mater.*, **2020**, *32*, 2, 906-912.
- [142] W. M. Wendlandt, H. G. Hecht, Reflectance Spectroscopy; *Interscience: New York*, **1966**.
- [143] R. H. Blessing, An Empirical Correction for Absorption Anisotropy, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1995**, *51*, 33-38.

- [144] CrystalClear ver. 1.3.5. Rigaku Corp., Woodlands, TX, 1999.
- [145] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Crystallographic Software Package, SHELXTL, Version 5.1, Bruker-AXS, Madison, WI, 1998.
- [146] H. D. Flack and G. Bernardinelli, *Chirality*, **2008**, *20*, 681-690.
- [147] S. W. Kurtz, T. T. Perry, A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials, *J. Appl. Phys.*, **1968**, *39*, 3798-3813.
- [148] Z. Y. Li, W. He, J. L. Yang, Recent progress in density functional theory and its numerical methods, *Prog. Chem.*, **2005**, *17*, 192-202.
- [149] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, V. Heine, Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials, *Phys. Rev. B*, **1993**, *47*, 4174-4180.
- [150] M. H. Lee, PhD Thesis, Cambridge University. 1996.
- [151] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, **1990**, *41*, 7892-7895.
- [152] M. Segall, P. Linda, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, M. Payne. Materials Studio CASTEP version, **2002**, *2*, 2.
- [153] M. Segall, P. Linda, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, M. Payne. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2002**, *14*, 2717-2744.
- [154] D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, *43*, 1494-1497.
- [155] F. Bassani, G. P. Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, *Pergamon Press Ltd.: Oxford*, **1975**, 149-154.
- [156] E. Ghahramani, D. J. Moss, J. E. Sipe, Full-band-structure calculation of second-harmonic generation in odd-period strained, $(\text{Si})_n(\text{Ge})_n/\text{Si}$ superlattices, *Phys. Rev. B*, **1991**, *43*, 8990-9002.
- [157] E. Ghahramani, D. J. Moss, J. E. Sipe, Second-Harmonic Generation in odd-Period, Strained, $(\text{Si})_n(\text{Ge})_n/\text{Si}$ Superlattices and at Si/Ge Interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *64*, 2815-2818.
- [158] C. T. Chen, G. Z. Liu. Recent Advances in Nonlinear Optical and Electro-Optical Materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1986**, *16*, 203-243.
- [159] Z. Lin, G. Yang. Oxo Boron Clusters and Their Open Frameworks, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **122**

- 2011, 26, 3857-3867.
- [160] Z. Lin, G. Yang. Oxo Boron Clusters and Their Open Frameworks, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 26, 3857-3867.
- [161] D. M. Schubert, M. Z. Visi, S. Khan, C. B. Knobler. Synthesis and Structure of a New Heptaborate Oxoanion Isomer: $B_7O_9(OH)_5^{2-}$, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4740-4745.
- [162] C. G. Duan, J. Li, Z. Q. Gu, D. S. Wang, First-principles calculation of the second-harmonic-generation coefficients of borate crystals, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 9435-9443.
- [163] G. Y. Guo, K. C. Chu, D. S. Wang, C. G. Duan, Linear and nonlinear optical properties of carbon nanotubes from first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, **2004**, 69, 205416-205426.
- [164] G. Y. Guo, J. C. Lin, Second-harmonic generation and linear electro-optical coefficients of BN nanotubes, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, 075416-075424.
- [165] Wu, H.; Pan, S.; Poeppelmeier, K. R.; Li, H.; Jia, D. Chen, Z.; Fan, X.; Yang, Y.; Rondinelli, J. M.; Luo, H. $K_3B_6O_{10}Cl$: A New Structure Analogous to Perovskite with a Large Second Harmonic Generation Response and Deep UV Absorption Edge, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7786-7790.
- [166] Z. Liu, L. Li, W. Zhang. Two New Borates Containing the First Examples of Large Isolated Polyborate Anions: Chain $[B_7O_9(OH)_5]^{2-}$ and Ring $[B_{14}O_{20}(OH)_6]^{4-}$, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 1430-1432.
- [167] D. M. Schubert, M. Z. Visi, S. Khan, C. B. Knobler. Synthesis and Structure of a New Heptaborate Oxoanion Isomer: $B_7O_9(OH)_5^{2-}$, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 4740-4745.
- [168] C. Heyward, C. McMillen, J. Kolis. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Two New Hydrated Alkaline Earth Metal Borates $Sr_3B_6O_{11}(OH)_2$ and $Ba_3B_6O_{11}(OH)_2$, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 3956-3962.

附录 I 化合物的原子坐标、各向同性温度因子以及键角表

 表S1-1 Ba₄Bi₂(Si_{8-x}B_{4+x}O₂₉)(x=0.09) (1)的原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)。

Atom	x	y	z	Wyckoff	Occupancy	U(eq)
Ba(1)	7942(1)	7942(1)	-1(1)	8i	1	16(1)
Bi(1)	10000	10000	1996(1)	4e	1	11(1)
Si(1)	6958(1)	9859(2)	2662(1)	16j	0.926	8(1)
B(1)	6958(1)	9859(2)	2662(1)	16j	0.074	8(1)
B(2)	8291(4)	10000	5000	8g	0.875	6(2)
Si(2)	8291(4)	10000	5000	8g	0.125	6(2)
O(1)	7932(3)	10057(5)	1554(3)	16j	1	14(1)
O(2)	6083(3)	8800(4)	2112(3)	16j	1	17(1)
O(3)	7496(3)	9415(3)	3994(3)	16j	1	10(1)
O(4)	9017(3)	9017(3)	5612(4)	8i	1	9(1)
O(5)	10000	10000	0	2a	1	16(2)

 表S1-2 Ba₄Bi₂(Si_{8-x}B_{4+x}O₂₉)(x=0.09) (1)的键角($^\circ$)表

O(3)-Si(1)-O(1)	115.0(2)
O(3)-Si(1)-O(2) #10	109.08(18)
O(1)-Si(1)-O(2) #10	110.0(3)
O(3)-Si(1)-O(2)	108.0(2)
O(1)-Si(1)-O(2)	104.2(2)
O(2) #10-Si(1)-O(2)	110.4(3)
O(4)-B(2)-O(4) #11	115.1(5)
O(4)-B(2)-O(3)	107.3(2)
O(4) #11-B(2)-O(3)	109.1(2)
O(4)-B(2)-O(3) #12	109.1(2)
O(4) #11-B(2)-O(3) #12	107.3(2)
O(3)-B(2)-O(3) #12	108.9(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x, -y+2, -z; #2 -y+2, x, -z; #3 y, x, z; #4 -y+3/2, -x+3/2, z-1/2; #5 -x+3/2, -y+3/2, z-1/2; #6 y-1/2, -x+3/2, -z+1/2; #7 -x+2, -y+2, z; #8 -y+2, -x+2, z; #9 y, -x+2, -z; #10 -y+3/2, x+1/2, -z+1/2; #11 y, -x+2, -z+1; #12 x, -y+2, -z+1; #13 -x+3/2, -y+3/2, z+1/2; #14 -y+2, x, -z+1.

 表S2-1 NaSr₅(BO₃)(SiO₄)₂ (2)的原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
------	-----	-----	-----	-------

Sr(1)	347(3)	4439(5)	2550(3)	7(8)
Sr(2)	4238(3)	6592(5)	-1362(3)	8(8)
Sr(3)	1150(3)	7698(6)	370(3)	9(8)
Sr(4)	3256(2)	5012(5)	1334(3)	7(8)
Sr(5)	3365(3)	4995(5)	-4466(3)	7(8)
Na(1)	2151(15)	3355(3)	-2011(19)	23(4)
Si(1)	5618(7)	7223(16)	-3681(10)	6(19)
Si(2)	1111(7)	2515(16)	265(10)	6(19)
B(1)	2156(3)	7120(6)	-1857(4)	7(8)
O(1)	1210(2)	7369(4)	-2040(3)	10(6)
O(2)	2609(2)	6930(4)	-2854(3)	9(5)
O(3)	2669(19)	6925(4)	-642(3)	9(6)
O(4)	4519(2)	7548(4)	-3672(3)	10(5)
O(5)	5856(2)	8223(4)	4944(3)	9(5)
O(6)	5897(2)	5013(4)	-3635(3)	9(5)
O(7)	6264(2)	8241(4)	-2482(3)	11(6)
O(8)	1808(2)	1184(5)	-355(3)	14(6)
O(9)	541(2)	1255(5)	1122(3)	14(6)
O(10)	381(2)	3415(4)	-900(3)	11(6)
O(11)	1640(2)	4141(5)	1188(3)	12(6)

表S2-2 NaSr₅(BO₃)(SiO₄)₂ (2)的键角(°)表

O(1)-Si(1)-O(9)	112.38(16)
O(1)-Si(1)-O(7)	107.54(16)
O(9)-Si(1)-O(7)	110.95(16)
O(1)-Si(1)-O(2)	110.67(16)
O(9)-Si(1)-O(2)	108.08(16)
O(7)-Si(1)-O(2)	107.11(16)
O(6)#15-Si(2)-O(8)#4	106.10(16)
O(6)#15-Si(2)-O(5)	111.53(17)
O(8)#4-Si(2)-O(5)	113.97(17)
O(6)#15-Si(2)-O(10)#2	109.19(17)
O(8)#4-Si(2)-O(10)#2	110.23(18)
O(5)-Si(2)-O(10)#2	105.80(17)
O(11)#15-B(1)-O(4)#9	121.4(4)
O(11)#15-B(1)-O(3)	119.8(4)
O(4)#9-B(1)-O(3)	118.7(4)

表 S3-1 Ca₂GeB₂O₇ (4) Ca_{1.78}Cd_{0.22}GeB₂O₇ (5) 的原子坐标(×10⁴)和温度因子(Å²×10³)

Atom	x	y	z	Wyckoff	Occupancy	U(eq)
Ca(1)	3394(2)	1606(2)	5085(4)	4e	1	9(1)

Ge(1)	0	0	0	2a	1	9(1)
B(1)	1303(11)	3697(11)	9550(20)	4e	1	11(2)
O(1)	5000	0	1620(20)	2c	1	10(2)
O(2)	1844(7)	784(7)	2014(11)	4e	1	11(1)
O(3)	1448(7)	3552(7)	2415(14)	8f	1	13(2)
Ca(1)	3406(1)	1594(1)	-101(1)	4e	0.889	2(1)
Cd(1)	3406(1)	1594(1)	-101(1)	4e	0.111	2(1)
Ge(1)	0	0	5000	2a	1	1(1)
B(1)	3682(3)	1318(3)	4555(7)	4e	1	1(1)
O(1)	5000	0	3373(6)	2c	1	3(1)
O(2)	1844(2)	798(2)	2977(3)	4e	1	4(1)
O(3)	1449(2)	3551(2)	2588(5)	8f	1	3(1)

表S3-2 Ca₂GeB₂O₇ (4) Ca_{1.78}Cd_{0.22}GeB₂O₇ (5)的键角(°)表

O(2)#1-Ge(1)-O(2)#2	107.98(16)	O(3)#8-Ge(1)-O(3)#9	112.42(10)
O(2)#1-Ge(1)-O(2)#3	112.5(3)	O(3)#8-Ge(1)-O(3)#5	108.02(5)
O(2)#2-Ge(1)-O(2)#3	107.98(16)	O(3)#9-Ge(1)-O(3)#5	108.02(5)
O(2)#1-Ge(1)-O(2)	107.98(16)	O(3)#8-Ge(1)-O(3)	108.02(5)
O(2)#2-Ge(1)-O(2)	112.5(3)	O(3)#9-Ge(1)-O(3)	108.02(5)
O(2)#3-Ge(1)-O(2)	107.98(16)	O(3)#5-Ge(1)-O(3)	112.42(10)
O(3)#12-B(1)-O(1)#13	119.0(9)	O(2)#9-B(1)-O(1)#13	118.5(3)
O(3)#12-B(1)-O(2)#8	115.2(6)	O(2)#9-B(1)-O(3)#14	115.92(17)
O(1)#13-B(1)-O(2)#8	102.3(6)	O(1)#13-B(1)-O(3)#14	101.95(17)
O(3)#12-B(1)-O(2)#7	115.2(6)	O(2)#9-B(1)-O(3)	115.92(17)
O(1)#13-B(1)-O(2)#7	102.3(6)	O(1)#13-B(1)-O(3)	101.95(17)
O(2)#8-B(1)-O(2)#7	100.2(7)	O(3)#14-B(1)-O(3)	99.8(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -y, x, -z #2 -x, -y, z #3 y, -x, -z #4 x, y, z-1 #5 y, -x, -z+1 #6 -x, -y, z-1 #7 -y, x, -z+1 #8 -x-1/2, y- 1/2, -z+1 #9 -y-1, x, -z+1 #10 -y-1/2, -x-1/2, z #11 -x-1, -y, z #12 x, y, z+1 #13 y, -x-1, -z+1

表S4-1 BiSe₃BO₉ (7)的原子坐标(×10⁴)和温度因子(Å²×10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	1942(1)	9527(1)	7347(1)	11(1)
Se(1)	4171(1)	7779(1)	9492(1)	8(1)
Se(2)	890(1)	12054(1)	9628(1)	10(1)
Se(3)	6572(1)	11361(1)	7518(1)	10(1)
B(1)	2895(16)	14669(13)	10628(9)	11(2)
O(1)	2500(9)	7548(8)	8635(5)	11(1)

O(2)	2534(9)	13819(8)	9648(5)	13(2)
O(3)	5496(9)	6123(8)	8900(5)	11(1)
O(4)	5846(9)	13434(8)	7267(6)	17(2)
O(5)	2028(10)	10401(8)	10109(6)	19(2)
O(6)	1139(9)	11800(8)	8334(5)	15(2)
O(7)	6382(9)	10428(7)	6296(6)	14(2)
O(8)	3285(9)	6630(8)	10482(5)	11(1)
O(9)	4762(10)	10388(8)	8024(6)	20(2)

表S4-2 BiSe₃BO₉ (7)的键角(°)表

O(6)-Bi(1)-O(4)#1	84.2(2)	O(4)#1-Bi(1)-O(3)#2	71.9(2)
O(6)-Bi(1)-O(1)	96.2(2)	O(1)-Bi(1)-O(3)#2	148.4(2)
O(4)#1-Bi(1)-O(1)	76.5(2)	O(9)-Bi(1)-O(3)#2	134.2(2)
O(6)-Bi(1)-O(9)	79.0(3)	O(1)#2-Bi(1)-O(3)#2	55.39(18)
O(4)#1-Bi(1)-O(9)	144.7(3)	O(6)#1-Bi(1)-O(3)#2	119.4(2)
O(1)-Bi(1)-O(9)	74.7(2)	O(2)#1-Bi(1)-O(3)#2	66.11(19)
O(6)-Bi(1)-O(1)#2	71.1(2)	O(1)-Se(1)-O(8)	100.2(3)
O(4)#1-Bi(1)-O(1)#2	124.0(2)	O(1)-Se(1)-O(3)	92.4(3)
O(1)-Bi(1)-O(1)#2	152.82(13)	O(8)-Se(1)-O(3)	101.7(3)
O(9)-Bi(1)-O(1)#2	79.2(2)	O(5)-Se(2)-O(6)	104.2(3)
O(6)-Bi(1)-O(6)#1	158.95(5)	O(5)-Se(2)-O(2)	101.5(3)
O(4)#1-Bi(1)-O(6)#1	106.8(2)	O(6)-Se(2)-O(2)	91.2(3)
O(1)-Bi(1)-O(6)#1	70.0(2)	O(9)-Se(3)-O(4)	102.9(3)
O(9)-Bi(1)-O(6)#1	82.0(2)	O(9)-Se(3)-O(7)	97.5(3)
O(1)#2-Bi(1)-O(6)#1	114.1(2)	O(4)-Se(3)-O(7)	99.2(3)
O(6)-Bi(1)-O(2)#1	139.1(2)	O(7)#3-B(1)-O(2)	112.3(9)
O(4)#1-Bi(1)-O(2)#1	106.1(2)	O(7)#3-B(1)-O(3)#4	111.0(9)
O(1)-Bi(1)-O(2)#1	124.6(2)	O(2)-B(1)-O(3)#4	110.3(8)
O(9)-Bi(1)-O(2)#1	106.9(2)	O(7)#3-B(1)-O(8)#5	106.2(8)
O(1)#2-Bi(1)-O(2)#1	70.58(19)	O(2)-B(1)-O(8)#5	110.1(8)
O(6)#1-Bi(1)-O(2)#1	56.1(2)	O(3)#4-B(1)-O(8)#5	106.8(8)
O(6)-Bi(1)-O(3)#2	80.8(2)	Se(1)-O(1)-Bi(1)	124.3(3)
Se(1)-O(1)-Bi(1)#1	107.5(3)	Bi(1)-O(1)-Bi(1)#1	102.5(2)
B(1)-O(2)-Se(2)	117.0(6)	B(1)-O(2)-Bi(1)#2	138.2(6)
Se(2)-O(2)-Bi(1)#2	103.1(3)	B(1)#4-O(3)-Se(1)	123.3(6)
B(1)#4-O(3)-Bi(1)#1	128.3(5)	Se(1)-O(3)-Bi(1)#1	101.8(3)
Se(3)-O(4)-Bi(1)#2	125.4(4)	Se(2)-O(6)-Bi(1)	133.8(3)
Se(2)-O(6)-Bi(1)#2	108.0(3)	B(1)#6-O(7)-Se(3)	121.4(7)
Bi(1)-O(6)-Bi(1)#2	104.2(3)	Se(3)-O(9)-Bi(1)	132.9(4)
B(1)#7-O(8)-Se(1)	131.8(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ #2 $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ #3 $x-1/2, -y+5/2, z+1/2$ #4 $-x+1, -y+2, -z+2$ #5 $x, y+1, z$ #6 $x+1/2, -y+5/2, z-1/2$ #7 $x, y-1, z$

表S5-1 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (8)的原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U(eq)
Sr(1)	3300(6)	1699(6)	2500	15(3)
Sr(2)	0	0	0	13(3)
Te(1)	5000	5000	0	11(3)
B(1)	1377(8)	3664(8)	0	9(13)
O(1)	939(3)	2987(4)	1140(2)	17(6)
O(2)	2438(5)	5266(5)	0	18(9)
O(3)	5000	5000	1792(5)	19(12)

表S5-2 $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ (8)的键角($^\circ$)表

O(2)-Te(1)-O(2)#1	180
O(2)-Te(1)-O(1)#2	90
O(2)#1-Te(1)-O(1)#2	90
O(2)-Te(1)-O(1)#3	90
O(2)#1-Te(1)-O(1)#3	90
O(1)#2-Te(1)-O(1)#3	180
O(2)-Te(1)-O(1)	90
O(2)#1-Te(1)-O(1)	90
O(1)#2-Te(1)-O(1)	90
O(3)-B(1)-O(3)#4	125.4(5)
O(3)-B(1)-O(1)	117.3(2)
O(2)-Te(1)-O(1)#1	90

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

表S6-1 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (9)的原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	12934(1)	7500	-1341(1)	25(1)
Ag(2)	15000	5000	0	32(1)
Ag(3)	15000	5000	-5000	34(1)
N(1)	15572(5)	7500	-2021(8)	21(1)
B(1)	16855(5)	2500	-4326(10)	9(1)
B(2)	14962(6)	2500	-2922(9)	10(1)

B(3)	13281(4)	3799(5)	-2407(6)	8(1)
B(4)	12427(4)	4776(6)	169(6)	11(1)
O(1)	16010(4)	2500	-3119(7)	21(1)
O(2)	14416(2)	3671(3)	-2797(4)	13(1)
O(3)	12898(3)	2500	-1645(5)	6(1)
O(4)	13177(3)	4819(3)	-1117(4)	14(1)
O(5)	12320(3)	5921(3)	1062(4)	14(1)
O(6)	11823(3)	3680(3)	441(5)	16(1)
O(7)	15970(5)	6425(6)	-2539(7)	56(2)
O(8)	14914(5)	7500	-889(9)	37(2)

表S6-2 $\text{Ag}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (9)的键角($^\circ$)表

O(8)-Ag(1)-O(5)	101.46(14)	O(8)-Ag(1)-O(5)#1	101.46(14)
O(5)#1-Ag(1)-O(5)	76.59(15)	O(4)-Ag(2)-O(4)#2	180.00(14)
O(2)-Ag(3)-O(2)#3	180.000(1)	O(8)-N(1)-O(7)	120.4(4)
O(8)-N(1)-O(7)#1	120.4(4)	O(1)-B(1)-O(3)#5	109.1(5)
O(7)-N(1)-O(7)#1	118.5(8)	O(6)#4-B(1)-O(6)#5	108.0(6)
O(1)-B(1)-O(6)#4	111.5(4)	O(1)-B(1)-O(6)#5	111.5(4)
O(1)-B(1)-O(6)#5	111.5(4)	O(6)#4-B(1)-O(6)#5	108.0(6)
O(1)-B(1)-O(3)#5	109.1(5)	O(8)-Ag(1)-O(5)#1	101.46(14)
O(8)-Ag(1)-O(5)#1	101.46(14)	O(8)-Ag(1)-O(5)	101.46(14)
O(5)#1-Ag(1)-O(5)	76.59(15)	O(4)-Ag(2)-O(4)#2	180.00(14)
O(2)-Ag(3)-O(2)#3	180.000(1)	O(7)-N(1)-O(7)#1	118.5(8)
O(8)-N(1)-O(7)	120.4(4)	O(8)-N(1)-O(7)#1	120.4(4)
O(1)-B(1)-O(6)#4	111.5(4)		

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

$-x+3, -y+1, -z$ #3 $-x+3, -y+1, -z-1$ #4 $x+1/2, -y+1/2, -z-1/2$ #5 $x+1/2, y, -z-1/2$ #6

$x, -y+1/2, z$ #7 $-x+5/2, -y+1, z-1/2$ #8 $x-1/2, y, -z-1/2$ #9 $-x+5/2, -y+1, z+1/2$

表S7-1 $\text{Bi}_3\text{O}_3(\text{B}_6\text{O}_{10})(\text{NO}_3)$ (10)的原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	1945(1)	396(1)	612(1)	10(1)
Bi(2)	1794(1)	-1710(1)	1129(1)	9(1)
Bi(3)	5723(1)	-770(1)	2619(1)	17(1)
B(1)	4820(20)	-4188(10)	1450(16)	8(3)
B(2)	5850(20)	-2975(10)	2618(16)	6(3)
B(3)	5930(20)	-3122(10)	-18(16)	8(3)
B(4)	8580(20)	-2639(11)	-1047(16)	10(3)
B(5)	7790(20)	-2091(10)	1192(16)	6(3)
B(6)	3570(20)	-2532(11)	-1405(16)	7(3)
N(1)	4397(19)	1161(10)	3566(16)	21(3)

O(1)	4053(18)	-4889(8)	1671(12)	24(3)
O(2)	4980(14)	-3726(7)	2577(11)	11(2)
O(3)	5402(14)	-3944(6)	199(10)	8(2)
O(4)	4656(13)	-2316(6)	2872(10)	8(2)
O(5)	6745(12)	-2817(6)	1296(9)	5(2)
O(6)	8845(13)	-2047(7)	2431(10)	9(2)
O(7)	6855(14)	-1385(7)	1001(11)	12(2)
O(8)	8913(13)	-2185(6)	36(10)	9(2)
O(9)	7164(13)	-3118(6)	-1112(10)	7(2)
O(10)	4491(13)	-2601(7)	-264(11)	10(2)
O(11)	2197(12)	-2010(7)	-1300(10)	9(2)
O(12)	6868(18)	106(8)	1306(13)	24(3)
O(13)	3561(15)	-762(7)	1473(13)	18(3)
O(14)	411(13)	-681(6)	538(11)	10(2)
O(15)	5360(30)	633(12)	4060(20)	63(6)
O(16)	3570(20)	1584(9)	4385(16)	36(4)
O(17)	4340(20)	1275(10)	2316(14)	36(4)

表S7-2 Bi₃O₃(B₆O₁₀)(NO₃) (10)的键角(°)表

O(1)-B(1)-O(2)	114.4(13)	O(1)-B(1)-O(3)	124.0(14)
O(2)-B(1)-O(3)	121.6(14)	O(2)-B(2)-O(4)	111.3(12)
O(2)-B(2)-O(11)#5	110.0(12)	O(4)-B(2)-O(11)#5	110.2(12)
O(2)-B(2)-O(5)	111.0(12)	O(4)-B(2)-O(5)	108.4(12)
O(11)#5-B(2)-O(5)	108.4(12)	O(11)#5-B(2)-O(5)	105.9(11)
O(9)-B(3)-O(10)	113.7(12)	O(9)-B(3)-O(3)	107.7(13)
O(10)-B(3)-O(3)	112.0(13)	O(9)-B(3)-O(5)	109.7(12)
O(10)-B(3)-O(5)	105.2(12)	O(3)-B(3)-O(5)	108.4(11)
O(8)-B(4)-O(4)#6	122.0(14)	O(8)-B(4)-O(9)	121.9(14)
O(4)#6-B(4)-O(9)	116.0(14)	O(7)-B(5)-O(8)	108.1(12)
O(7)-B(5)-O(6)	111.1(12)	O(8)-B(5)-O(6)	107.6(12)
O(7)-B(5)-O(5)	114.4(12)	O(8)-B(5)-O(5)	107.9(12)
O(6)-B(5)-O(5)	107.4(12)	O(10)-B(6)-O(6)#7	124.6(15)
O(10)-B(6)-O(11)	114.3(13)	O(6)#7-B(6)-O(11)	121.0(13)
O(17)-N(1)-O(16)	121.6(17)	O(17)-N(1)-O(15)	120.6(18)
O(16)-N(1)-O(15)	117.8(17)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x, -y, -z #2 -x+1, -y, -z #3 x-1, y, z #4 x-1/2, -y-1/2, z+1/2 #5 x+1/2, -y-1/2, 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,y,z

表S8-1 Sc₂F₂(B₂O₅) (11)的原子坐标(×10⁴)和温度因子(Å²×10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
------	---	---	---	-------

Sc(1)	318(1)	1183(1)	5000	10(1)
Sc(2)	4364(1)	1094(1)	5000	9(1)
F(1)	195(3)	1266(2)	0	32(1)
F(2)	4326(3)	1101(2)	0	30(1)
O(1)	3741(3)	-338(2)	5000	15(1)
O(2)	1278(3)	-121(2)	5000	17(1)
O(3)	-2090(3)	1622(2)	5000	20(1)
O(4)	2435(3)	1704(2)	5000	18(1)
O(5)	5558(3)	2285(2)	5000	18(1)
B(1)	2437(5)	-651(4)	5000	14(1)
B(2)	1970(6)	2617(4)	5000	21(1)

表S8-2 Sc₂F₂(B₂O₅) (11)的键角(°)表

F(1)-Sc(1)-F(1)#1	170.51(18)	O(4)-Sc(1)-O(6)#3	64.02(12)
F(1)-Sc(1)-O(2)	94.50(9)	F(1)-Sc(1)-O(3)	85.89(9)
F(1)#1-Sc(1)-O(2)	94.50(9)	F(1)#1-Sc(1)-O(3)	85.89(9)
F(1)-Sc(1)-O(2)#2	89.93(9)	O(2)-Sc(1)-O(3)	131.61(11)
F(1)#1-Sc(1)-O(2)#2	89.93(9)	O(2)#2-Sc(1)-O(3)	59.32(10)
O(2)-Sc(1)-O(2)#2	72.29(13)	O(4)-Sc(1)-O(3)	145.12(12)
F(1)-Sc(1)-O(4)	92.02(9)	O(6)#3-Sc(1)-O(3)	81.10(11)
F(1)#1-Sc(1)-O(4)	92.02(9)	F(1)-Sc(1)-B(2)	89.44(9)
O(2)-Sc(1)-O(4)	83.27(12)	F(1)#1-Sc(1)-B(2)	89.44(9)
O(2)#2-Sc(1)-O(4)	155.56(13)	F(2)-Sc(2)-F(2)#1	177.87(18)
F(1)-Sc(1)-O(6)#3	87.03(8)	F(2)-Sc(2)-O(6)	90.36(8)
F(1)#1-Sc(1)-O(6)#3	87.03(8)	F(2)#1-Sc(2)-O(6)	90.36(8)
O(2)-Sc(1)-O(6)#3	147.29(12)	F(2)-Sc(2)-O(4)	88.95(9)
O(2)#2-Sc(1)-O(6)#3	140.41(11)	F(2)#1-Sc(2)-O(4)	88.95(9)
F(2)-Sc(2)-O(1)	89.97(8)	O(6)-Sc(2)-O(4)	99.40(13)
F(2)#1-Sc(2)-O(1)	89.96(8)	O(6)-Sc(2)-O(1)	162.18(12)
O(4)-Sc(2)-O(1)	98.42(12)	F(2)-Sc(2)-O(1)#4	91.03(8)
F(2)#1-Sc(2)-O(1)#4	91.03(8)	O(6)-Sc(2)-O(1)#4	86.07(12)
O(4)-Sc(2)-O(1)#4	174.53(12)	O(1)-Sc(2)-O(1)#4	76.11(12)
O(1)-B(1)-O(2)	126.6(4)	O(1)-B(1)-O(3)#2	123.2(4)
O(2)-B(1)-O(3)#2	110.2(4)	O(4)-B(2)-O(5)#3	114.9(4)
O(4)-B(2)-O(3)#6	120.8(4)	O(6)#3-B(2)-O(3)#6	124.2(4)
F(2)#1-Sc(2)-O(4)	88.95(9)	F(2)-Sc(2)-O(1)	89.97(8)

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

-x, -y, -z+1 #3 x-1/2, -y+1/2, z #4 -x+1, -y, -z+1 #5 x, y, z-1 #6 x+1/2, -y+1/2, z

表S9-1 Na₄B₆O₉(OH)₃Cl·H₂O (12)的原子坐标(×10⁴)和温度因子(Å²×10³)

Atom	x	y	z	U(eq)
------	---	---	---	-------

Cl1	9225.0(5)	6519.4(9)	3187.8(10)	14.31(18)
Na1	7894.3(9)	4909.8(15)	4535.1(17)	14.0(3)
Na2	10125.3(9)	4974.7(15)	5400.4(16)	12.8(3)
Na3	7435.5(9)	474.0(15)	4546.7(16)	13.3(3)
Na4	10059.3(8)	9044.6(15)	4582.6(16)	10.9(3)
B1	11253(2)	6912(4)	2370(4)	8.2(7)
B2	11114(2)	9726(4)	1917(4)	7.6(7)
B3	10209(2)	12130(4)	2652(4)	7.4(7)
B4	6319(3)	2691(4)	7068(4)	8.7(7)
B5	10903(2)	7759(4)	-238(4)	7.3(7)
B6	8234(3)	-2295(4)	6920(4)	10.5(7)
O1	11289.7(15)	8381(2)	2920(2)	8.6(5)
O2	10342.8(14)	10490(2)	2425(3)	7.9(5)
O3	9971.8(15)	2506(3)	4196(3)	7.4(4)
O4	6956.5(15)	2916(3)	5997(3)	12.0(5)
O5	11065.1(16)	9281(3)	330(3)	8.6(5)
O6	10480.7(15)	7340(2)	6583(3)	7.7(4)
O7	8925.8(15)	3451(3)	5914(3)	8.0(5)
O8	6558.3(15)	2511(3)	8529(3)	7.4(4)
O9	11003.6(15)	3013(3)	2237(3)	9.3(5)
O10	8106.3(14)	-761(3)	7057(3)	9.4(5)
O11	11396.0(16)	5733(3)	3405(3)	10.6(5)
O12	7578.2(18)	-3256(3)	6447(4)	20.0(6)
O13	6226.9(17)	-914(3)	5624(3)	15.3(5)

 表S10-1 Cs₂Bi₂O(Ge₂O₇)(CBGO) (6)的原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U(eq)
Cs(1)	869(1)	2402(2)	2972(1)	14(1)
Cs(2)	844(1)	2234(2)	-665(1)	11(1)
Bi(1)	821(1)	7270(1)	1135(1)	9(1)
Bi(2)	2476(1)	7273(1)	3698(1)	8(1)
Ge(1)	1587(1)	197(2)	6106(3)	7(1)
Ge(2)	1696(1)	4440(2)	6192(3)	8(1)
O(1)	1587(10)	-568(19)	4665(13)	26(4)
O(2)	2403(11)	-1028(17)	7069(12)	18(3)
O(3)	240(9)	478(15)	6568(10)	16(3)
O(4)	2210(8)	2250(13)	6220(30)	24(3)
O(5)	2708(9)	5514(15)	5392(10)	10(3)
O(6)	473(9)	4417(17)	5427(11)	16(3)
O(7)	1531(12)	5135(19)	7633(13)	32(4)
O(8)	3904(9)	8234(16)	4458(11)	10(3)

表S10-2 Cs₂Bi₂O(Ge₂O₇)(CBGO) (6)的键角(°)表

O(8)#1-Cs(1)-O(3)#2	79.1(3)	O(8)#1-Cs(1)-O(4)#3	167.3(4)
O(3)#2-Cs(1)-O(4)#3	88.9(4)	O(8)#1-Cs(1)-O(1)	76.3(3)
O(3)#2-Cs(1)-O(1)	85.4(4)	O(4)#3-Cs(1)-O(1)	98.7(4)
O(8)#1-Cs(1)-O(6)	57.9(3)	O(3)#2-Cs(1)-O(6)	136.9(3)
O(4)#3-Cs(1)-O(6)	133.6(4)	O(1)-Cs(1)-O(6)	82.0(3)
O(8)#1-Cs(1)-O(7)#4	57.9(3)	O(3)#2-Cs(1)-O(7)#4	87.4(3)
O(4)#3-Cs(1)-O(7)#4	126.3(4)	O(1)-Cs(1)-O(7)#4	134.3(3)
O(6)-Cs(1)-O(7)#4	73.2(3)	O(8)#1-Cs(1)-O(2)#3	122.0(3)
O(3)#2-Cs(1)-O(2)#3	65.2(3)	O(4)#3-Cs(1)-O(2)#3	47.5(3)
O(1)-Cs(1)-O(2)#3	57.4(3)	O(6)-Cs(1)-O(2)#3	134.3(3)
O(7)#4-Cs(1)-O(2)#3	150.6(3)	O(7)#5-Cs(2)-O(8)#6	136.2(4)
O(7)#5-Cs(2)-O(4)#3	102.1(4)	O(8)#6-Cs(2)-O(4)#3	84.2(3)
O(7)#5-Cs(2)-O(6)#4	78.9(4)	O(8)#6-Cs(2)-O(6)#4	144.1(3)
O(4)#3-Cs(2)-O(6)#4	96.7(4)	O(7)#5-Cs(2)-O(1)#2	127.3(4)
O(8)#6-Cs(2)-O(1)#2	72.6(3)	O(4)#3-Cs(2)-O(1)#2	127.5(4)
O(6)#4-Cs(2)-O(1)#2	79.0(3)	O(7)#5-Cs(2)-O(5)#3	61.8(3)
O(8)#6-Cs(2)-O(5)#3	133.2(3)	O(4)#3-Cs(2)-O(5)#3	49.7(3)
O(6)#4-Cs(2)-O(5)#3	62.4(3)	O(1)#2-Cs(2)-O(5)#3	138.4(3)
O(7)#5-Cs(2)-O(3)#5	76.9(3)	O(8)#6-Cs(2)-O(3)#5	71.3(3)
O(4)#3-Cs(2)-O(3)#5	139.2(4)	O(6)#4-Cs(2)-O(3)#5	122.3(3)
O(1)#2-Cs(2)-O(3)#5	76.0(3)	O(5)#3-Cs(2)-O(3)#5	137.2(3)
O(7)#5-Cs(2)-O(3)#2	169.0(4)	O(8)#6-Cs(2)-O(3)#2	54.7(3)
O(4)#3-Cs(2)-O(3)#2	79.0(4)	O(6)#4-Cs(2)-O(3)#2	90.1(3)
O(1)#2-Cs(2)-O(3)#2	49.0(3)	O(5)#3-Cs(2)-O(3)#2	113.0(3)
O(3)#5-Cs(2)-O(3)#2	109.59(7)	O(8)#3-Bi(1)-O(6)#4	89.6(5)
O(8)#3-Bi(1)-O(3)#4	91.3(4)	O(6)#4-Bi(1)-O(3)#4	96.3(4)
O(8)#3-Bi(1)-O(5)#3	75.8(4)	O(6)#4-Bi(1)-O(5)#3	95.2(4)
O(3)#4-Bi(1)-O(5)#3	162.7(4)	O(8)#3-Bi(1)-O(2)#7	93.1(4)
O(6)#4-Bi(1)-O(2)#7	172.2(4)	O(3)#4-Bi(1)-O(2)#7	90.9(4)
O(5)#3-Bi(1)-O(2)#7	78.5(4)	O(8)-Bi(2)-O(2)#7	94.4(5)
O(8)-Bi(2)-O(1)#9	87.2(5)	O(2)#7-Bi(2)-O(1)#9	90.4(5)
O(8)-Bi(2)-O(5)	76.4(4)	O(2)#7-Bi(2)-O(5)	169.2(4)
O(1)#9-Bi(2)-O(5)	94.7(5)	O(8)-Bi(2)-O(7)#3	91.0(5)
O(2)#7-Bi(2)-O(7)#3	87.0(5)	O(1)#9-Bi(2)-O(7)#3	176.7(5)
O(5)-Bi(2)-O(7)#3	87.5(5)	O(1)-Ge(1)-O(3)	108.8(6)
O(1)-Ge(1)-O(4)	111.7(11)	O(3)-Ge(1)-O(4)	106.5(6)
O(1)-Ge(1)-O(2)	113.8(6)	O(3)-Ge(1)-O(2)	115.0(6)
O(4)-Ge(1)-O(2)	100.6(8)	O(7)-Ge(2)-O(6)	111.8(7)
O(7)-Ge(2)-O(5)	115.4(6)	O(6)-Ge(2)-O(5)	111.5(6)
O(7)-Ge(2)-O(4)	108.3(11)	O(6)-Ge(2)-O(4)	107.8(7)
O(5)-Ge(2)-O(4)	101.3(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x-1/2, -y+1, z$ #2 $-x, -y, z-1/2$ #3 $-x+1/2, y, z-1/2$ #4 $-x, -y+1, z-1/2$ #5 $x, y, z-1$ #6 $-x+1/2, y-1, z-1/2$ #7 $-x+1/2, y+1, z-1/2$ #8 $-x, -y+1, z+1/2$ #9 $x, y+1, z$ #10 $-x+1/2, y, z+1/2$ #11 $x+1/2, -y+1, z$ #12 $-x+1/2, y+1, z+1/2$ #13 $-x, -y, z+1/2$ #14 $x, y, z+1$ #15 $x, y-1, z$ #16 $-x+1/2, y-1, z+1/2$

表S11-1 $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ (3)的原子坐标($\times 10^4$)和温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	-1725(1)	547(1)	916(1)	18(1)
K(2)	2638(1)	-1604(1)	-749(1)	16(1)
K(3)	6120(1)	1527(1)	-1855(1)	12(1)
K(4)	4040(1)	1336(1)	-5378(1)	13(1)
K(5)	688(1)	1074(1)	-519(1)	16(1)
Sc(1)	3577(1)	516(1)	588(1)	5(1)
Sc(2)	-671(1)	-1390(1)	791(1)	6(1)
Sc(3)	3117(1)	2315(1)	636(1)	5(1)
Si(1)	1416(1)	-426(1)	1515(1)	8(1)
Si(2)	214(1)	-2032(1)	-2053(1)	8(1)
Si(3)	5726(1)	1660(1)	1406(1)	6(1)
Si(4)	1724(1)	1066(1)	2869(1)	8(1)
Si(5)	1161(1)	-2081(1)	2638(1)	7(1)
Si(6)	4472(1)	-65(1)	-2339(1)	7(1)
Si(7)	2868(1)	1300(1)	-2320(1)	7(1)
O(1)	2827(2)	1376(2)	-744(3)	6(1)
O(2)	4623(2)	1547(2)	596(3)	7(1)
O(3)	178(2)	-389(2)	1059(3)	10(1)
O(4)	1323(2)	-2021(2)	-2853(3)	9(1)
O(5)	563(2)	1367(2)	2254(3)	10(1)
O(6)	2678(2)	1334(2)	1908(3)	8(1)
O(7)	1298(2)	-1964(2)	4195(3)	9(1)
O(8)	1614(2)	93(2)	2876(3)	9(1)
O(9)	5697(2)	-35(2)	-2809(3)	10(1)
O(10)	387(2)	-1900(2)	-524(3)	9(1)
O(11)	5434(2)	2111(2)	2801(3)	8(1)
O(12)	3810(2)	-783(2)	-3115(3)	8(1)
O(13)	1844(2)	1380(2)	4348(3)	10(1)
O(14)	6652(2)	2111(2)	603(3)	8(1)

O(15)	3115(2)	2180(2)	-2940(3)	10(1)
O(16)	2217(2)	-140(2)	401(3)	10(1)
O(17)	1766(2)	-1336(2)	1893(3)	9(1)
O(18)	4340(2)	-163(2)	-787(3)	10(1)
O(19)	1797(2)	947(2)	-2919(3)	10(1)
O(20)	-86(2)	-2139(2)	2213(3)	10(1)
O(21)	3913(2)	773(2)	-2813(3)	10(1)

表S11-2 $K_5Sc_3Si_7O_{21}$ (3)的键角($^\circ$)表

O(16)-Si(1)-O(3)	112.43(18)	O(14)-Si(3)-O(12)#9	108.87(15)
O(16)-Si(1)-O(17)	106.63(16)	O(2)-Si(3)-O(12)#9	109.94(15)
O(3)-Si(1)-O(17)	111.00(16)	O(11)-Si(3)-O(12)#9	103.41(16)
O(16)-Si(1)-O(8)	110.22(16)	O(6)-Si(4)-O(13)	114.34(16)
O(3)-Si(1)-O(8)	111.32(16)	O(6)-Si(4)-O(8)	110.16(15)
O(17)-Si(1)-O(8)	104.89(17)	O(13)-Si(4)-O(8)	109.41(16)
O(10)-Si(2)-O(4)	112.46(17)	O(6)-Si(4)-O(5)	109.07(16)
O(10)-Si(2)-O(5)#2	114.04(17)	O(13)-Si(4)-O(5)	109.67(16)
O(4)-Si(2)-O(5)#2	106.17(16)	O(8)-Si(4)-O(5)	103.66(16)
O(10)-Si(2)-O(11)#13	105.97(16)	O(7)-Si(5)-O(20)	112.02(17)
O(4)-Si(2)-O(11)#13	112.40(16)	O(7)-Si(5)-O(15)#11	112.85(16)
O(5)#2-Si(2)-O(11)#13	105.73(16)	O(20)-Si(5)-O(15)#11	112.50(16)
O(14)-Si(3)-O(2)	113.85(17)	O(7)-Si(5)-O(17)	108.24(17)
O(14)-Si(3)-O(11)	112.26(15)	O(20)-Si(5)-O(17)	111.12(16)
O(2)-Si(3)-O(11)	108.00(16)	O(15)#11-Si(5)-O(17)	99.37(16)
O(9)-Si(6)-O(18)	113.46(17)	O(9)-Si(6)-O(21)	106.66(17)
O(18)-Si(6)-O(21)	109.58(17)	O(9)-Si(6)-O(12)	110.60(16)
O(18)-Si(6)-O(12)	110.22(17)	O(21)-Si(6)-O(12)	105.98(16)
O(19)-Si(7)-O(1)	112.87(17)	O(19)-Si(7)-O(15)	110.43(17)
O(1)-Si(7)-O(15)	108.51(16)	O(19)-Si(7)-O(21)	110.02(17)
O(1)-Si(7)-O(21)	111.75(16)	O(15)-Si(7)-O(21)	102.78(16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x, -y, z+1/2 #2 -x, -y, z-1/2 #3 x-1, y, z #4 x-1/2, -y+1/2, z #5 -x+1, -y, z-1/2 #6 -x+1/2, y+1/2, z-1/2 #7 x+1/2, -y+1/2, z #8 x, y, z-1 #9 -x+1, -y, z+1/2 #10 x-1/2, -y-1/2, z #11 -x+1/2, y-1/2, z+1/2 #12 -x+1/2, y+1/2, z+1/2 #13 -x+1/2, y-1/2, z-1/2 #14 x+1, y, z #15 x, y, z+1

附录 II 作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2011 年 09 月—2015 年 06 月, 在内蒙古民族大学化学化工学院获得学士学位。

2015 年 09 月—2016 年 06 月, 在中国科学院大学雁栖湖校区理论学习。

2016 年 09 月—2020 年 06 月, 在中国科学院福建物质结构研究所、中国科学院上海高等研究院和上海科技大学联合培养攻读博士学位。

在学期间发表的论文:

1: **Ru-Ling Tang**, Chun-Li Hu, Bao-Lin Wu, Zhi Fang, Yan Chen, and Jiang-Gao Mao*

“ $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_7)$ (CBGO): A Larger SHG Effect Induced by Synergistic Polarizations of BiO_5 Polyhedra and GeO_4 Tetrahedra”

Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, *58*, 15358–15361.

2: **Ru-Ling Tang**, Chun-Li Hu, Fei-Fei Mao, Jiang-He, Feng, and Jiang-Gao Mao*

“ $\text{Ba}_4\text{Bi}_2(\text{Si}_{8-x}\text{B}_{4+x}\text{O}_{29})$ ($x = 0.09$): a new acentric metal borosilicate as a promising nonlinear optical material”

Chem. Sci. **2019**, *10*, 837–842.

3: **Ru-Ling Tang**, Chun-Li Hu, Bao-Lin Wu, Yan Chen, and Jiang-Gao Mao*

“ $\text{Ca}_2\text{GeB}_2\text{O}_7$ and $\text{Ca}_{1.78}\text{Cd}_{0.22}\text{GeB}_2\text{O}_7$: two acentric borogermanates with a melilite-like structure and short ultraviolet cutoff edge”

Inorg. Chem. Front. **2019**, *6*, 2304–2310.

4: **Ru-Ling Tang**, Chun-Li Hu, Jiang-He, Feng, Zhi Fang, Yan Chen, Fang Kong*, and Jiang-Gao Mao*

“ $\text{Sr}_5\text{TeO}_2(\text{BO}_3)_4$ and $\text{NaSr}_5(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)_2$: two inorganic metal borate derivatives with diverse zero dimensional anions”

Dalton Trans. **2020**, *49*, 3743–3749.

5: 唐如玲, 毛江高. “The preparation and structures of two new cyanurates” 中国化学会第八届全国配位化学会议. 2017年7月19-22日, 大连。

6: Bao-Lin Wu, Chun-Li Hu, Fei-Fei Mao, **Ru-Ling Tang**, and Jiang-Gao Mao*

“Highly Polarizable Hg^{2+} Induced a Strong Second Harmonic Generation Signal and Large Birefringence in LiHgPO_4 ”

J. Am. Chem. Soc. **2019**, 141,10188–10192.

7: Fei-Fei Mao, Chun-Li Hu, Jin Chen, **Ru-Ling Tang**, Bao-Lin Wu, and Jiang-Gao Mao*

“(H₃O) HCs₂Nb(IO₃)₉ and SrNbO(IO₃)₅: A Facile Synthetic Method of Using Hydrofluoric Acid as Solubilizer.”

Chem. Commun., **2019**, 55, 6906-6909.

8: Bao-Lin Wu, Chun-Li Hu, **Ru-Ling Tang**, Fei-Fei Mao, and Jiang-Gao Mao*

“Fluoroborophosphates: a family of potential deep ultraviolet NLO materials”

Inorg. Chem. Front., **2019**, 6, 723.

9: Hui Yang*, Chun-Li Hu, Bei Lv, **Ru-Ling Tang**, and Cuixia Xu

“Synthesis, Characterization and Optical Properties of Two Metal Borates Containing Two Types of Oxoboron Clusters”

ChemistrySelect, **2019**, 4, 3768–3773.

致 谢

本论文的研究工作从开题、具体的研究进程以及本论文的完成都是在我的导师毛江高研究员的精心指导下完成的。毛老师渊博精湛的专业知识、严谨细致的治学态度、精益求精的工作作风和勇于创新的科研精神给予了我无尽的启迪！同时，毛老师在生活中平易近人，处事豁达乐观，这也是我今后学习的榜样。所谓桃李不言，下自成蹊！论文完稿之际，谨向毛老师致以诚挚的感谢和崇高的敬意！

本论文的工作得到了本所测试中心众多老师的支持和帮助。感谢陈久桐、任清以及工程师等老师在X射线单晶衍射数据收集方面给予的帮助；感谢彭奇老师在红外光谱和热重分析测试方面给予的帮助；感谢傅晶晶和潘丹梅老师在光化学分析测试方面给予的帮助；感谢周丽花老师在元素分析测试方面的帮助；感谢卓继伟老师在开放实验室的测试中给予的指导和帮助。同时，感谢福建物构所研究生部的张婧、钟玲、陈小波、韩美娟以及上海科技大学苏晓芳等老师在学习和生活上给予的帮助。

在此，特别感谢本课题组胡春丽副研究员在量化计算方面给予的帮助。非常感谢北京大学周征洋博士在单晶结构解析方面的帮助。感谢本课题组已经离组的冯江河、徐翔、严冬、毛菲菲、阮婷婷、马云翔、吴宝林以及在组的孔芳、方智、杨冰苹、龙佩青、林媛、陈瑾、谢伟杰、陈艳、黄乾明、曹明阳、王晓雪、张晓涵、李小宝、李鹏飞等兄弟姐妹给予的帮助和支持。同时，也感谢同年级的胡晓静、肖晖、魏伟、于芳、张万万等朋友及同学的帮助！

感谢国家自然科学基金重点项目、面上项目等各项基金等对本课题的资助。

最后，感谢我的家人一直默默地支持，是他们的爱让我在遇到困难和挫折时可以坚强地面对！

学生生涯即将结束，谨以此文纪念这几年科研生活的点点滴滴，并献给所有关心、支持我的老师、亲人和朋友。

唐如玲

2020年6月