

新型紫外非线性光学晶体 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的合成、表征及性能的研究

陈巧玲¹, 罗 敏², 林晨升²

(1. 福建工程学院 数理学院, 福州 350108; 2. 中国科学院 福建物质结构研究所, 福州 350002)

摘 要: 采用水热法合成出一种新型碳酸盐非线性光学晶体材料 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$, 该晶体属于六方晶系, 空间群为 $P6_3mc$, 晶胞参数为 $a=b=1.00786(4)$ nm, $c=1.26256(8)$ nm, $Z=2$ 。其晶体结构可以看作是由站立的 $[\text{CO}_3]$ 基团连接相邻的两个 $[\text{CaCO}_3]_\infty$ 层, 从而沿 $[010]$ 方向形成了四种不同类型的孔洞, 在这些孔洞中填充着 K、Na 和 $[\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}]$ 原子。 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 晶体的粉末倍频效应为 KDP 的 1.2 倍, 且能够在可见光区实现相位匹配。紫外-可见-近红外漫反射光谱测试结果表明其晶体具有较大的光学带隙, 大概为 5.95 eV, 是具有潜在应用前景的紫外非线性光学晶体材料。此外, 第一性原理的计算结果表明, 晶体的非线性系数主要来源于 CO_3 基团。

关 键 词: 紫外; 碳酸盐; 非线性光学晶体; 晶体生长

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis, Characterization and Property of a New UV Nonlinear Optical Crystal $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$

CHEN Qiao-Ling¹, LUO Min², LIN Chen-Sheng²

(1. College of Mathematics and Physics, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China; 2. Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A new carbonate nonlinear optical (NLO) material, $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$, was successfully synthesized by mild hydrothermal method. It crystallizes in hexagonal space group ($P6_3mc$) with lattice parameters $a=b=1.00786(4)$ and $c=1.26256(8)$ nm ($Z=2$). Structure of $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ can be described as standing-on-edge $[\text{CO}_3]$ groups connecting the adjacent infinite $[\text{CaCO}_3]_\infty$ layers in the a - b plane to construct a framework with four types of channels running parallel to $[010]$. K, Na and $[\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}]$ atoms reside in the tunnels. In the structure, the flat-lying $[\text{CO}_3]$ groups in two successive layers present an opposite orientation. This arrangement is negative for NLO susceptibilities. The macroscopic of SHG effects, however, originated from the standing-on-edge $[\text{CO}_3]$ group along c axis. It is regrettable that the standing-on-edge $[\text{C}3\text{O}_3]$ and $[\text{C}4\text{O}_3]$ groups are almost arranged oppositely to the c direction, which weakens the SHG contribution from the standing-on-edge $[\text{CO}_3]$ groups. Measurement of second harmonic generation (SHG) by the method adapted from Kurtz and Perry indicates that the compound is phase-matchable in visible region and exhibit moderate SHG response about 1.2 times higher than that of KH_2PO_4 . In addition, UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectral measurements indicate that $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ has a large optical gap about 5.95 eV. Moreover, first-principles electronic structure calculations show that the CO_3 groups play an important role in the total SHG response. Therefore, our data suggests that the new compound as NLO material may have potential applications in the UV region.

Key words: UV; carbonates; nonlinear optical crystal; crystal growth

紫外非线性光学晶体因其能够通过频率转换产生紫外相干光,在激光科学和技术领域有着重要应用^[1-7]。近几十年来,硼酸盐以其优异的性能作为紫外非线性光学材料获得了广泛关注,相继开发了大批性能优秀的非线性光学晶体,如 β -BaB₂O₄^[8]、LiB₃O₅^[9]和 CsB₃O₅^[10]等。但是,研究新的紫外非线性光学材料且同时具有较大的非线性系数,合适的双折射和较宽的透过波段,对研究者而言一直是一个重大的挑战。

根据阴离子基团理论^[11-13],共轭轨道的平面[BO₃]³⁻阴离子基团具有较大的二阶非线性光学系数和适中的双折射,是最适合构筑紫外非线性光学晶体的基本结构单元。目前为止,研究报道了许多含有[BO₃]³⁻结构单元的紫外硼酸盐非线性光学晶体^[14-17]。值得注意的是,与[BO₃]³⁻有相同平面三角构型的阴离子基团[CO₃]²⁻是一种优异的非线性光学阴离子基团。近年来,研究开发了许多优秀的紫外和深紫外碳酸盐非线性光学晶体,如 ABCO₃F (A = K, Rb, Cs; B = Mg, Ca, Sr, Ba)^[18], Ca₂Na₃(CO₃)₃F^[19], K₂₇₀Pb₅₁₅(CO₃)₅F₃^[20], Na₈Lu₂(CO₃)₆F₂^[21], Na₃Lu(CO₃)₂F₂^[21], Na₄La₂(CO₃)₅^[22], CsNa₅Ca₅(CO₃)₈^[22]和 Na₃Re(CO₃)₃ (Re = Y, Gd)^[23]。林哲帅课题组通过理论计算,证明[CO₃]²⁻基团相比[BO₃]³⁻基团在双折射和非线性倍频效应上有更加显著的优势^[24]。因此,探索以[CO₃]²⁻基团为基本结构单元的性能优异的紫外以及深紫外非线性光学材料具有重要的意义。此外,由于碱金属-氧键或碱土金属-氧键在紫外波段不会发生电子跃迁,因此设计合成出具有短紫外截止边的紫外或深紫外碳酸盐非线性光学材料的普遍方法就是将碱金属或碱土金属引入碳酸盐体系中^[25-26]。综上所述,将[CO₃]²⁻阴离子基团与碱金属或碱土金属相互结合,以期得到新的具有短紫外截止边的非线性光学材料。本工作通过水热法合成出一种新型碳酸盐非线性光学晶体 KNa₅Ca₅(CO₃)₈,并对晶体的合成、晶体结构和光学性能进行了研究和探讨。

1 实验方法

1.1 实验原料及合成

采用水热法生长 KNa₅Ca₅(CO₃)₈ 晶体,所用的分析纯原料为国药公司生产的 Na₂CO₃ (99.8%)、CaCl₂ (99.8%)和 KCl (99.8%)。首先将称量好的 Na₂CO₃ (2.12 g, 0.02 mol)、CaCl₂ (0.444 g, 0.004 mol)和 KCl

(1.49 g, 0.02 mol)放入容积为 23 mL 的水热反应釜中;然后加入蒸馏水 10 mL,封严后将水热反应釜放入烘箱中,经 2 h 升温到 220℃,在此温度恒温 5 天;最后以 3℃/h 的速率缓慢降温冷却至室温。开罐后用蒸馏水和酒精冲洗反应物,自然风干后得到无色透明的六边柱状晶体 KNa₅Ca₅(CO₃)₈。

1.2 样品的分析测试

采用 Rigaku Mercury CCD X 射线单晶衍射仪测试晶体结构;通过 Rigaku Miniflex II 粉末衍射仪 (Cu-K α 靶, $\lambda=0.15406$ nm, $2\theta=5^\circ\sim65^\circ$)对纯相粉末进行物相鉴定;采用 STA449C 综合热分析仪对样品进行热性能分析;采用 Lambda-900 紫外-可见-近红外分光光度计(美国 Perkin-Elmer 公司)对样品进行光学性能分析,以 BaSO₄ 作为标样;采用调 Q 的 Nd:YAG 激光器测试样品的粉末倍频效应。

2 结果与讨论

2.1 化合物 KNa₅Ca₅(CO₃)₈ 的物相分析

取一定量的 KNa₅Ca₅(CO₃)₈ 晶体在玛瑙研钵中研磨成粉末后进行 X 射线衍射表征。结果表明化合物 KNa₅Ca₅(CO₃)₈ 的纯相 X 射线粉末衍射谱图(图 1(a))与单晶数据拟合(图 1(b))得到的结果一致,说明合成样品为所需的目标产物。

2.2 化合物 KNa₅Ca₅(CO₃)₈ 的热性能分析

将 5~10 g 晶体粉末样品放入干净的氧化铝坩埚中,用同样的氧化铝坩埚作为参比,用 N₂ 气保护,以 10℃/min 的速率从室温升高到 1000℃。如图 2 所示,化合物 KNa₅Ca₅(CO₃)₈ 在测试温度范围内发生了两次失重:在 600~800℃发生了首次失重,失重比例

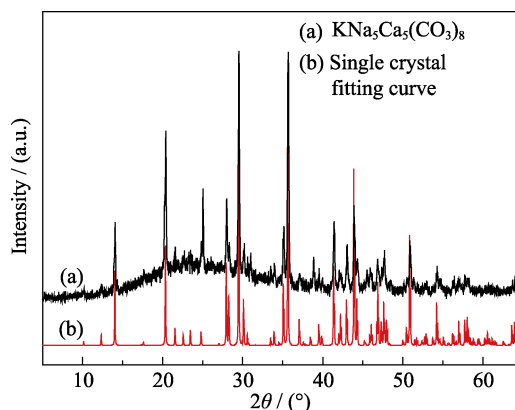


图 1 KNa₅Ca₅(CO₃)₈ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of KNa₅Ca₅(CO₃)₈

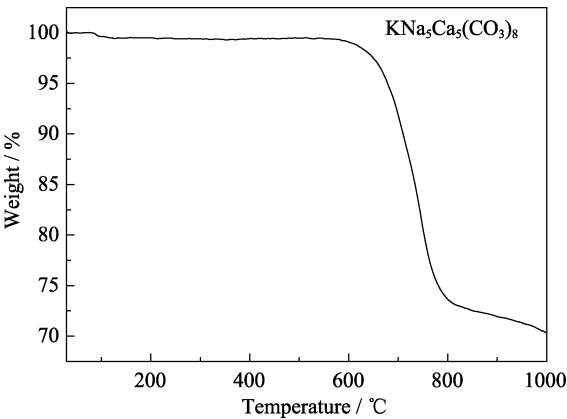


图 2 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的热重分析曲线
Fig. 2 TG diagrams for $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$

为 26.33%(理论值为 26.37%), 此段失重主要是由于 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 分解产生 CO_2 造成的; 第二步失重发生在 800~1000℃, 主要源于 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的继续分解。

2.3 晶体结构的测定及描述

晶体结构通过 SHELX-97 程序采用直接法得到^[27], 对全部所投原子的坐标以及各向异性热参数进行基于 F^2 的全矩阵最小二乘平面精修至收敛。最后, 通过 PLATON 程序^[28]对其空间群进行检查。 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的晶胞参数和结构精修数据见表 1。

$\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 晶体属于六方晶系, 空间群为 P63 mc, 晶胞参数为 $a=b=1.00786(4)$ nm, $c=1.26256(8)$ nm, $Z=2$ 。如图 3(a)和(b)所示, 其结构可以看成竖立的 $[\text{CO}_3]$ 基团连接相邻的两层 $[\text{CaCO}_3]_\infty$ 层, 从而沿着 $[010]$ 方向形成四种不同类型的孔洞, 在这些空洞中填充着 Na、K 和 $[\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}]$ 原子。

此外, 结构中存在四种不同晶格位子的 C 原子。C1, C2, C3 原子与相邻配位的 O 原子形成了平面 $[\text{CO}_3]$ 三角形基团, 由于 O7 原子的劈裂, C4 原子与周围三个 O7 和一个 O6 原子沿着 c 轴形成一个螺旋轴

形。在这个结构中, 相邻的 $[\text{CaCO}_3]_\infty$ 层中 CO_3 基团相互平行, 但是朝向相反, 使这些平面的 CO_3 基团对晶体的非线性系数贡献几乎为 0。然而, 其它站立的 C3O_3 和 C4O_3 基团与 c 轴形成了一定的倾斜角度(图 3(c))。但是, 这两类基团朝向相反, 这种排布方式使这些站立的碳酸根基团对非线性的贡献大大减小, 最终导致这个晶体的宏观非线性效应较小。

表 1 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的晶胞参数和结构精修数据
Table 1 Crystal data and structure refinement for $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$

Formula	$\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$
Formula mass/amu	834.53
Crystal system	Hexagonal
Space group	P63 mc
a/nm	1.00786(4)
c/nm	1.26256(8)
$\alpha/(\circ)$	90
$\gamma/(\circ)$	120
V/nm^3	1.11066(9)
Z	2
$\rho(\text{calcd})(\text{g}/\text{cm}^3)$	2.495
Temperature/K	293(2)
λ/nm	0.071073
$F(000)$	828
μ/mm^{-1}	3.600
$\theta/(\circ)$	2.33–27.50
Rint	0.0304
$R/wR(I>2\sigma(I))$	0.0620/0.1706
$R/wR(\text{all data})$	0.0624/0.1710
GOF on F^2	1.083
Largest Diff. peak and hole (e/nm^{-3})	0.900 and -0.000574

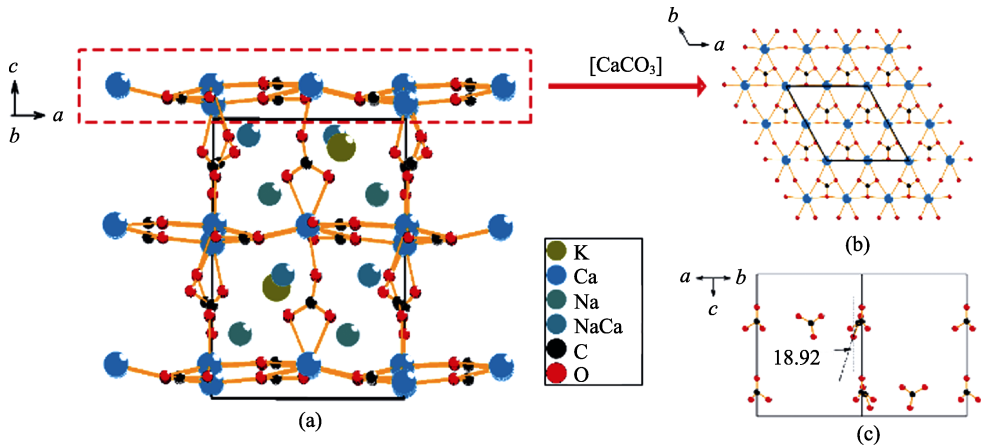


图 3 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的晶体结构
Fig. 3 Crystal structure of $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$

2.4 晶体紫外-可见-近红外漫反射光谱测试

将 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的紫外-可见-近红外漫反射光谱经过 Kubelka-Munk 方程^[29-30]转化为吸收谱。从图 4 看出晶体带隙为 5.95 eV, 且晶体在 0.5~5.95 eV 之间没有明显的吸收, 对应于 208~2500 nm 波长范围。实验进一步比较了 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 与同构化合物 $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的光学能带(见表 2), 结果表明 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 比 $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的光学能带略有提升, 同时也表明该晶体可以被用作紫外非线性光学材料。

2.5 晶体的粉末倍频效应

按照 Kurtz 和 Perry 提出的方法^[31], 将待测样品 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 晶体和标准样品 KDP 单晶研磨成粉末后过筛, 筛选出颗粒度分别为 20~44、44~74、74~105、105~149、149~210 μm 并装入载样盒内。 Nd^{3+} :YAG 调 Q 激光器输出的 1064 nm 的激光作为基频光, 依次通过载样盒内不同粒径的粉末。测试所采集的数据是在 DS1052E 50-MHz 示波器(美国 RIGOL 公司)上所显示的电压值, 其大小与测试到的倍频光强度成正比, 因此, 粉末倍频光强度的变化可以通过示波器接受到电压信号的变化来反映, 其强度的变化趋势可以反映是否相位匹配。

从图 5 中可以看到 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 粉末倍频效应

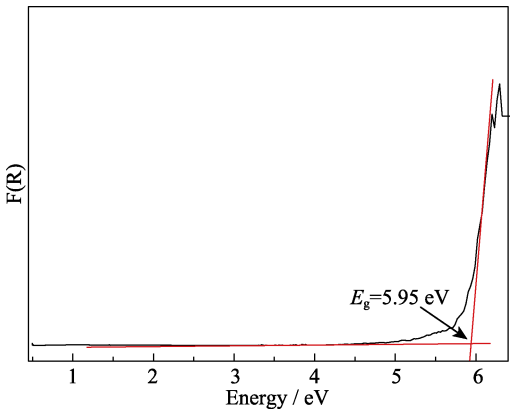


图 4 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 粉末样品经过 Kubelka-Munk 方程转化的吸收光谱
Fig. 4 Diffuse reflectance curve transformed by Kubelka-Munk equation of the powder sample of $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$

表 2 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 与 $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的光学性能对比
Table 2 Optical properties of $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ and $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$

Crystal	Band gap/eV	Nonlinear optical effect(\times KDP)	Angle between CO_3 group and c axis/($^\circ$)
$\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$	5.95	1.2	18.92
$\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$	5.92	1.0	16.00

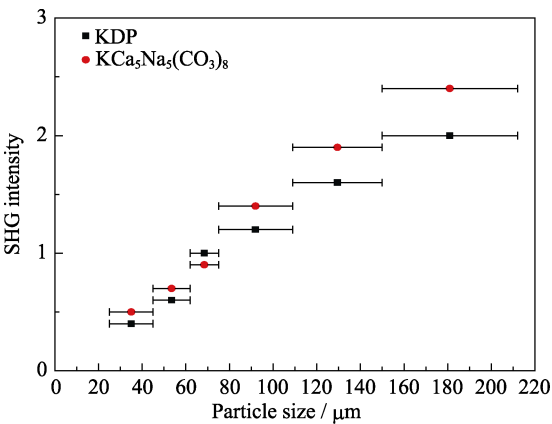


图 5 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的粉末倍频效应与颗粒度的关系
Fig. 5 SHG measurements of $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ ground crystals (red circle) with KDP (black square) as a reference

与颗粒度的关系。随着颗粒度增大, 二次谐波的电电压信号逐渐增强, 最后接近饱和, 说明化合物的相位能够匹配。与在同样测定条件下的标准晶体粉末(KDP)所产生的二次谐波强度进行比较, 发现该晶体的粉末倍频效应约为 KDP 的 1.2 倍。文献报道 KDP 的有效倍频系数为 0.39 pm/V, 因此可以计算出 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 晶体的有效倍频系数为 0.468 pm/V。

实验进一步对 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 与同构化合物 $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的非线性光学性能进行了比较(见表 2)。从表 2 可以看出, $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 晶体的非线性光学效应略强于已报道的同构化合物 $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的非线性光学效应。由阴离子基团理论可知, 这两个化合物的宏观倍频效应都是由结构中 CO_3 根阴离子基团的微观倍频效应叠加获得的。前述结构讨论部分已经阐明在该结构中只有站立的 CO_3 基团对非线性系数发挥作用。这两个同构化合物非线性效应差异的原因是由于 K 离子的半径小于 Cs 离子的半径, 影响站立 CO_3 基团相对于 c 轴的倾斜角(表 2), 进而影响站立 CO_3 基团沿着 c 轴方向对非线性系数贡献的抵消程度, 最终在宏观上导致两种非线性效应的差异。

2.6 化合物的理论计算研究

利用 DFT 方法和 CASTEP 程序^[32]对化合物 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的电子结构进行计算, 计算中采用非局域化广义梯度近似(GGA)中的 PEB 方法^[33]来处理电子相互作用中的交换和关联效应, 原子赝势选择的是 Norm-conserving 赝势。参与计算的原子轨道分别为: C: $2s^2 2p^2$, O: $2s^2 2p^4$, Na: $2s^2 2p^6 3s^1$, Ca: $3s^2 3p^6 4s^2$, K: $3s^2 3p^6 4s^1$ 。化合物 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 在计算过程中能量的截止值和精密度分别设置为 800 eV 和 1.0×10^{-5} eV/atom。根据 Monkhorst-Pack 方法^[34], 第一布里渊区的 k 点数设置为 $2 \times 2 \times 1$ 。使用的 X 射线单晶

结构数据未做进一步优化, 其余参数设置参考 CASTEP 程序的默认值。由于共占位原子化合物的光学性能不能用 CASTEP 程序计算, 因此设计了一个有序的结构来估算 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的介电函数。

$\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的能带结构如图 6 所示, 该化合物表现为直接带隙, 带隙大小为 4.168 eV。值得注意的是 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 计算的带隙(4.168 eV)小于同构化合物 $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 计算的带隙(5.572 eV)。这种计算差距主要是由于两个化合物中都存在无序原子, 而第一性原理的计算只能在有序结构下进行, 因此对化合物不同模型的优化会造成计算结果上的差异。另外, 由于 DFT 方法对带隙的偏低估计, 因此理论计算值也会小于实验值。

$\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 轨道分解的总态密度和偏态密度如图 7 所示, 由于晶体的光学性质主要由靠近费米能级附近的轨道决定, 因此图中只显示高区域的价带和底部区域的导带。显而易见, 价带顶部区域主要由 O-2p 轨道所占据。另外, 值得注意的是在此区域中 Na、K、Ca 的轨道几乎可以忽略不计。而由观察导带的底部区域可知, 在此区域主要由 Na-2s2p、K-3s、C-2p 和 O-2p 轨道所构成。其中, C-2p 和 O-2p

轨道起到主要贡献。通过对分解态密度的分析可知, 该化合物的线性光学吸收边(带隙)大小主要是由电子在 NaO_n 、 KO_n 和 CO_3 基团内从占据的 O-2p 轨道向未占据的 Na-2s2p、K-3s 和 C-2p 轨道转移决定的。而由于在导带的底部区域中, Na-2s2p 和 K-3s 的轨道贡献较小, 因此 NaO_n 和 KO_n 多面体基团对晶体非线性性质的贡献则较小, 而价带最高和导带最低的区域主要由 O-2p 和 C-2p 所占据, 因此该化合物中 $[\text{CO}_3]$ 基团对晶体的非线性性质起到了最主要的贡献。

实验进一步对比了 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 和同构化合物 $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的态密度图。从文献[22]报道可知, 在 $\text{CsNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的态密度图中, 阳离子(Cs, Na, Ca)对高区域价带和底部区域导带的贡献也几乎可以忽略不计。而在这两段区域主要分布的仍是 O-2p 和 C-2p 的轨道。因此, 可以总结出这类结构化合物的线性和非线性性质都主要来源于 CO_3 基团。

3 结论

实验采用水热法合成一种新型的碳酸盐化合物 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$, 并解析了其单晶结构。粉末倍频测试结果表明, $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 晶体具有合适的倍频系数, 大约为 KDP 样品的 1.2 倍, 并且能够实现可见波段的相位匹配。此外, 紫外-可见-近红外漫反射光谱表明该化合物具有较宽的紫外透过波段。并且基于第一性原理的计算, 揭示了化合物 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的非线性光学效应主要来自于 $[\text{CO}_3]$ 阴离子基团。初步的研究表明, 该化合物是一种潜在的紫外非线性光学晶体材料。

参考文献:

- [1] TRAN T T, HE J G, RONDINELLI J M, *et al.* RbMgCO₃F: a new beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(33): 10504–10507.
- [2] XU X, HU C L, KONG F, *et al.* Cs₂GeB₄O₉: a new second-order nonlinear-optical crystal. *Inorg. Chem.*, 2013, **52**(10): 5831–5837.
- [3] WANG S C, YE N. Nonlinear optical crystal BiAlGa₂(BO₃)₄. *Solid. State. Sci.*, 2007, **9**(8): 713–717.
- [4] CHEN J, LUO M, YE N. Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of sodium–scandium carbonate Na₅Sc(CO₃)₄·2H₂O. *Solid. State. Sci.*, 2014, **36**(46): 24–28.
- [5] HUANG L, ZOU G H, CAI H Q, *et al.* Sr₂(OH)₃NO₃: the first nitrate as a deep UV nonlinear optical material with large SHG responses. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**(20): 5268–5274.
- [6] YE N, ZENG W R, JIANG J, *et al.* New nonlinear optical crystal K₂Al₂B₂O₇. *J. Opt Soc. Am. B*, 2000, **17**(5): 764–768.
- [7] SASAKI T, MORI Y, YOSHIMURA M, *et al.* Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light. *Mat. Sci. Eng. R*, 2000, **30**(1/2): 1–54.

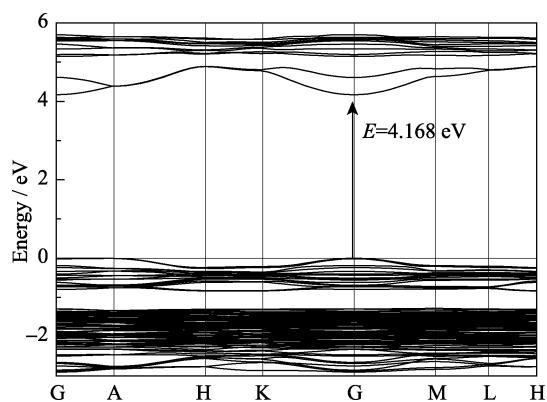


图 6 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的能带结构

Fig. 6 Band structure for $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$

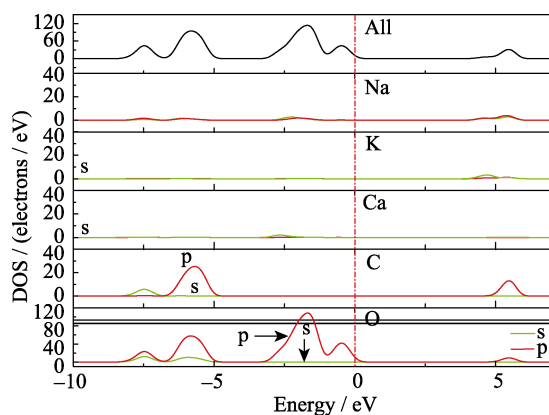


图 7 $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$ 的态密度图

Fig. 7 DOS and PDOS for $\text{KNa}_5\text{Ca}_5(\text{CO}_3)_8$

- [8] CHEN C T, WU B C, JIANG A D, *et al.* A new-type ultraviolet SHG crystal- β -BaB₂O₄. *Sci. China Ser. B*, 1985, **28(3)**: 235–243.
- [9] CHEN C, WU Y, JIANG A, *et al.* New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6(4)**: 616–621.
- [10] WU Y, SASAKI T, NAKAI S, *et al.* CsB₃O₅: a new nonlinear optical crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62(21)**: 2614–2615.
- [11] CHEN C T, LIU G Z. Recent advances in nonlinear optical and electro-optical materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1986, **16(16)**: 203–243.
- [12] CHEN C T, WU Y C, LI R K. The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1989, **8(1)**: 65–91.
- [13] CHEN C T. A localized quantal theoretical treatment, based on an anionic coordination polyhedron model, for the Eo and SHG effects in crystals of the mixed-oxide types. *Sci. China. Math.*, 1979, **22(7)**: 756–776.
- [14] ZOU G H, ZHANG L Y, YE N. Synthesis, structure, and characterization of a new promising nonlinear optical crystal: Cd₅(BO₃)₃F. *Crystengcomm*, 2013, **15(13)**: 2422–2427.
- [15] YU H W, WU H P, PAN S L, *et al.* New salt-inclusion borate, Li₃Ca₉(BO₃)₇·2[LiF]: a promising UV NLO material with the coplanar and high density BO₃ triangles. *Inorg. Chem.*, 2013, **52(9)**: 5359–5365.
- [16] ZHAO S G, GONG P F, BAI L, *et al.* Beryllium-free Li₄Sr(BO₃)₂ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications. *Nat. Commun.*, 2014, **5(6183)**: 4019.
- [17] XIA M J, LI R K. Structure and optical properties of a noncentrosymmetric borate RbSr₄(BO₃)₃. *J. Solid. State. Chem.*, 2013, **197(8)**: 366–369.
- [18] ZOU G H, YE N, HUANG L, *et al.* Alkaline-alkaline earth fluoride carbonate crystals ABCO₃F (A = K, Rb, Cs; B = Ca, Sr, Ba) as nonlinear optical materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133(49)**: 20001–20007.
- [19] LUO M, SONG Y X, LIN C S, *et al.* Molecular engineering as an approach to design a new beryllium-free fluoride carbonate as deep-ultraviolet nonlinear optical material. *Chem. Mater.*, 2016, **28(7)**: 2301–2307.
- [20] TRAN T T, HALASYAMANI P S. New fluoride carbonates: centrosymmetric KPb₂(CO₃)₂F and noncentrosymmetric K_{2.70}Pb_{5.15}(CO₃)₅F₃. *Inorg. Chem.*, 2013, **52(5)**: 2466–2473.
- [21] LUO M, YE N, ZOU G H, *et al.* Na₈Lu₂(CO₃)₆F₂ and Na₃Lu(CO₃)₂F₂: rare earth fluoride carbonates as deep-UV nonlinear optical materials. *Chem. Mater.*, 2013, **44(41)**: 3147–3153.
- [22] LUO M, WANG G X, LIN C S, *et al.* Na₄La₂(CO₃)₅ and CsNa₅Ca₃(CO₃)₈: two new carbonates as UV nonlinear optical materials. *Inorg. Chem.*, 2014, **53(15)**: 8098–8104.
- [23] LUO M, LIN C S, ZOU G H, *et al.* Sodium–rare earth carbonates with shorite structure and large second harmonic generation response. *Crystengcomm*, 2014, **16(21)**: 4414–4421.
- [24] KANG L, LUO S Y, HUANG H W, *et al.* Prospects for fluoride carbonate nonlinear optical crystals in the UV and deep-UV regions. *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117(48)**: 25684–25692.
- [25] YANG Y, PAN S L, HOU X L, *et al.* A congruently melting and deep UV nonlinear optical material: Li₃Cs₂B₅O₁₀. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21(9)**: 2890–2894.
- [26] WANG S C, YE N, LI W, *et al.* Alkaline beryllium borate NaBeB₃O₆ and ABe₂B₃O₇ (A = K, Rb) as UV nonlinear optical crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132(25)**: 8779–8786.
- [27] SHELDRICK G M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2008, **64**: 112–122.
- [28] SPEK A L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36(1)**: 7–13.
- [29] KUBELKA P, MUNK F Z. Reflection characteristics of paints. *Tech. Phys.* 1931, **12**: 593–601.
- [30] TAUC J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Mater. Res. Bull.*, 1970, **5(8)**: 721–729.
- [31] KURTZ S K, PERRY T T. A powder technique for evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.*, 1968, **39(8)**: 3798–3813.
- [32] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, *et al.* First principles methods using CASTEP. *Z Kristallogr Cryst. Mater.*, 2005, **220(5/6)**: 567–570.
- [33] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77(18)**: 3865–3868.
- [34] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 1976, **13(12)**: 5188–5192.