DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2359

$K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$:具有一维链状结构的优异紫外磷酸盐双折射材料

刘昱希,邹国红
(四川大学 化学学院,四川 成都 610065)

摘　要:双折射材料具有调制偏振光的能力,在偏振器件的制造中发挥重要作用。几种已经商业化的双折射材料,受到它们自身透光区窄、双折射率小、晶体质量差等固有缺陷的限制而无法得到广泛应用。因此,设计与合成具有良好性能的双折射材料仍然是当前光学材料研究的重要课题。本文报道了一例由离子热法合成的双折射材料 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$。它具有独特的一维链状结构,表现出短的紫外截止边(272 nm)、大的双折射率(0.11@546 nm)、适中的倍频效应(0.1×KDP)及良好的热稳定性,是一例具有潜在应用价值的近紫外光学材料。

关键词:晶体结构;双折射材料;倍频效应;一维链状;孤对电子;磷酸盐
中图分类号:TB34　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)01-0032-06

$K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$: Excellent UV Phosphite Birefringent Material with One-Dimensional Chain Structure

LIU Yuxi, ZOU Guohong
(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Birefringent materials with the ability to modulate polarized light, play an important role in the manufacture of polarization devices. Several commercial birefringent materials cannot be widely used due to their inherent defects such as narrow light transmission area, low birefringence index and poor crystal quality. Therefore, the design and synthesis of birefringent materials with good performance is still an important topic in the current research of optical materials. A case of the birefringent material $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ prepared by the ionothermal synthesis method is reported in this paper. It has a unique one-dimensional chain structure with a short UV cut-off edge (272 nm), large birefringence (0.11@546 nm), moderate second harmonic generation (SHG) effect (0.1×KDP) and good thermal stability, which means that the compound is a promising UV optical material.

Key words: crystal structure; birefringence material; second harmonic generation effect; one-dimensional chain; lone pair electron; phosphate

光学晶体材料被誉为光电子产业的“芯片”,其中双折射材料,由于具有调节光偏振的能力,在偏振器件的制造中发挥重要作用,广泛应用于线性光学设备、循环器和光通信系统[1-8],一直被视为一类重要的光学晶体材料。经过不断深入地研究,在过去的几十年中,几种商用双折射材料已被开发,包括方解石 $CaCO_3$[9]、氟化镁 MgF_2[10],α-BaB_2O_4(α-BBO)[11]。然而,这些已知的双折射晶体都存在其固有的缺陷,例如高质量的 $CaCO_3$ 晶体生长困难,α-BBO 晶体的相不稳定以及 MgF_2 晶体的双折射相对较小等,这都限制了它们的实际应用。因此合成具有大的双折射率和高稳定性的双折射材料是当今的一个重要挑战。

金属磷酸盐作为光学晶体材料家族中的一个经典材料研究体系,含有 1 个不对称 $[PO_4]^{3-}$ 四面体单

收稿日期:2022-12-21
基金项目:国家自然科学基金(22122106, 22071158)
作者简介:刘昱希,1999 年生,硕士生.研究方向:无机光电晶体材料.电话:13662028557, Email: liuyux7890@163.com
通讯作者:邹国红,1985 年生,博士,教授.研究方向:无机固体光电晶体的结构设计和可控合成研究.电话:02885412284, Email: zough@scu.edu.cn
引用格式:刘昱希,邹国红. $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$:具有一维链状结构的优异紫外磷酸盐双折射材料[J].铸造技术,2023, 44(1): 32-37.
LIU Y X, ZOU G H. $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$: Excellent UV phosphite birefringent material with one-dimensional chain structure[J]. Foundry Technology, 2023, 44(1): 32-37.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

元。这样的单元结构有益于化合物产生具有非中心对称(non-centrosymmetry, NCS)晶体结构的新材料，并且它还具有较宽的光学透过光谱(深紫外–近红外)、高的抗激光损伤阈值、较强的二阶倍频效应和较大的双折射率。因此磷酸根常被当作优异的功能基团用于设计合成新型光学晶体材料。迄今为止，许多金属磷酸盐已被发现报道，并且被认为是潜在的双折射材料。例如，$Te_2P_2O_9$ 晶体具有大的双折射率，双折射值在 1 013.98 nm 处高达 0.106[12]。化合物 β-$Cd(PO_3)_2$ 具有目前已知的深紫外(deep ultraviolet lithography, DUV) 磷酸盐中最大的双折射率(0.059@1 064 nm)[13]，并在已报道的 Cd 基无机化合物中表现出最短的截止边(<190 nm)，实现了短的紫外截止边和大的双折射率之间的完美平衡。

除了阴离子基团对材料双折射率有影响外，选择含有立体化学活性孤对电子的阳离子也有利于化合物产生较大的双折射率[14]。例如 $Sn_2B_5O_9Cl$ (0.168@546 nm[15])，α-SnF_2 (0.177@546 nm[16])，$Te(OH)_3(SO_4)\cdot H_3O$(0.052@546.1 nm[17])，$Bi_2[B_2(SeO_3)_6]$(0.090@1 064 nm[18])，$Cs_2Pb(NO_3)_2Br_2$ (0.147@546 nm[19])。Sb^{3+} 呈现出丰富的配位模式，有利于获得结构和功能更多样化的化合物，因此选择 Sb^{3+} 阳离子有利于获得优良的双折射材料。目前由于 Sb^{3+} 在空气中易被氧化成更高价态的 Sb^{5+} 且容易水解，对含有 Sb^{3+} 的光学材料的报道非常有限[20-24]。近期，作者所在研究团队致力于 Sb^{3+} 基材料的探索，并通过对合成方法进行创新，获得了一系列具有优异性能的锑基光学材料，如具有较大双折射率的 $K_2SbP_2O_7F$ (0.157@546 nm[25])，$CsSbF_2SO_4$ (0.112@1 064 nm[26])。本文报道了一种具有一维链状结构的新型锑基磷酸盐化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$，其具有大的双折射率，适中的二阶倍频效应以及良好的热稳定性，是一例优异的双折射材料。

1　实验部分

1.1　合成方法

为解决 Sb^{3+} 基含氧酸盐的易水解、易氧化合成难题，在实验中引入离子热合成方法。将 Sb_2O_3 (146 g, 0.5 mmol), KF (0.116 g, 2 mmol)，1–丙基–3–甲基咪唑磷酸二氢盐 (0.778 g, 3.5 mmol)混合，在室温下搅拌 20 min，然后将混合物密封在 Teflon 高压釜(25 mL)中，并在 150 ℃下加热 5 h。随后使高压釜以 5 ℃/h 的速率冷却至室温。用无水乙醇清洗得到无色透明片状 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 晶体。晶体产率为 43%(基于 Sb)。

1.2　单晶结构的测定

单晶 X 射线衍射用于确定 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的结构。选择高质量的干净透明晶体进行分析，使用 Bruker SMART BREEZE 衍射仪测定化合物晶体结构。在 293 K 的温度下收集数据。扫描方式：ω-2θ。利用 SADABS 程序进行吸收矫正，利用 SHELX-97 程序包中的直接法求解结构，并在 F^2 上用全矩阵最小二乘法进行精修。使用 PLATON 程序中的ADDSYM 算法对空间群进行了验证，未发现更高的对称性。表 1 为 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的晶体数据和结构优化。

表 1 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的晶体数据和结构优化
Tab.1 Crystal data and structure refinements for $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

Formula	$K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$
Formula mass(atomic mass units, amu)	685.73
Crystal system	orthorhombic
Space group	$Pca2_1$
a/Å	21.240 4(5)
b/Å	5.066 4(1)
c/Å	12.941 0(3)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
V/Å^3	1392.61(5)
Z	4
ρ(calcd)/(g·cm^{-3})	3.27044
Temperature/K	293
λ/Å	0.710 73
F(000)	1 280.0
μ/mm^{-1}	5.203
R_1, wR_2(I>2σ(I))[a]	0.049 2/0.114 9
GOF on F^2	1.047

注：$R_1(F)=\sum||F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$. $wR_2(F_o^2)=[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2/\sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

2　实验结果及讨论

2.1　晶体结构说明

化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 结晶于正交晶系，空间群为 $Pca2_1$(编号 29)。晶胞参数为 a=21.240 4(5) Å，b=5.066 4 (1) Å，c=12.941 0 (3) Å，$\alpha=\beta=\gamma$=90°，Z=4。化合物的非对称单元包括 2 个独立的 Sb 原子、3 个 K 原子、2 个 F 原子、3 个 P 原子，12 个 O 原子。如图 1(a)所示，结构中其中一种 P 原子与 4 个 O 配位形成$[PO_4]^{3-}$ 四面体，另外 2 个 P 原子与 4 个 O、1 个 H 配位形成$[HPO_4]^{2-}$ 四面体，P-O 键长为1.168~2.336 Å。2 个独立的 Sb 原子分别为 Sb1、Sb2，Sb1 原子与 4 个处于同一平面的 O 原子、1 个 F 原子连接，形成扭曲的$[SbO_4F]^{6-}$ 多面体。Sb2 原子与 3 个 O 原子、1 个 F 原子配位形成具有跷跷板构型的畸变$[SbO_3F]^{4-}$ 多面

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

体。Sb-O 和 Sb-F的键长范围分别为 1.92~2.43 Å 和 1.69~2.7 Å。Sb^{3+} 离子上的孤对电子表现出强的立体化学活性，引起了 $[Sb1O_4F]^{6-}$ 多面体和 $[Sb2O_3F]^{4+}$ 跷跷板多面体的高度畸变。Sb1 与 Sb2 通过 $[HPO_4]^{-}$ 上的 O 原子(O3、O4)连接，Sb1 与 $[HPO_4]^{-}$ 上的 O 连接，Sb2 通过 O1、O2 与 $[PO_4]^{3-}$ 连接，从而在 *ab* 平面上形成 $[Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2]_\infty^{3-}$ 一维链状结构(图 1(b))。阴离子单元链 $[Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2]_\infty^{3-}$ 在 *ab* 平面交错平行排列(图 1(c))。一维阴离子链之间存在氢键，在 *ac* 平面上进行错位堆叠，其中 K^+ 作为平衡电荷阳离子位于阴离子链间(图 1(d))。

2.2 化合物的粉末 X 射线衍射分析

在室温下，使用 Mini-flex 600 粉末 X 射线衍射仪(Cu Kα)辐射(λ=1.540 598 Å)收集化合物的粉末 X射线衍射图。测量条件为 2θ:5°~50°，扫描速度为 5(°)/min。使用 MERCURY 软件模拟计算化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的 X 射线粉末衍射图。将PXRD图谱与拟合的 XRD 图谱进行对比(图 2)，可以发现实验曲线与模拟曲线基本吻合，表明化合物是纯相。

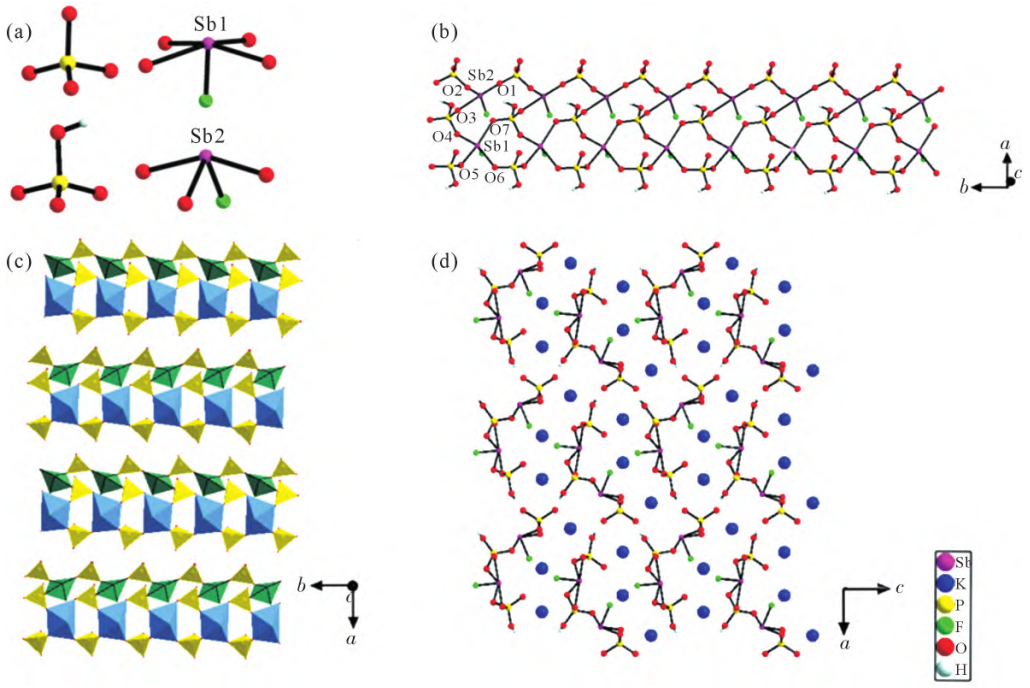


图 1 化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的结构图：(a) $[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$ 以及 $[Sb1O_4F]^{6-}$, $[Sb2O_3F]^{4+}$ 多面体的球棍模型，(b) 一维链 $[Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2]_\infty^{3-}$ 的球棍模型，(c) 阴离子单元链 $[Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2]_\infty^{3-}$ 的排列模式，(d) $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 化合物的三维框架结构

Fig.1 Structure diagram of compound $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$: (a)ball and stick modes of $[PO_4]^{3-}$ $[HPO_4]^{2-}$ and $[Sb2O_3F]^{4+}$, $[Sb1O_4F]^{6-}$ polyhedra, (b) ball and stick modes of the 1D $[Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2]_\infty^{3-}$ chain, (c) arrangement patterns of anion chain $[Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2]_\infty^{3-}$, (d) the 3D frame structure of K_3Sb_2 $(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

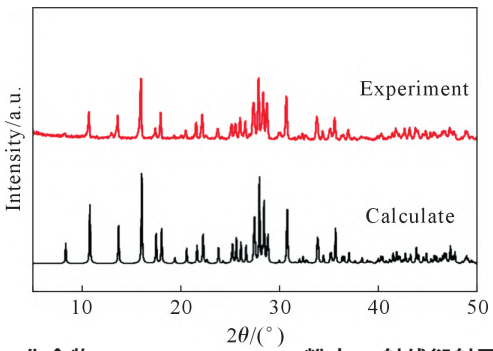


图 2 化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 粉末 X 射线衍射图谱

Fig.2 Powder X-ray diffraction of compound $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

2.3 化合物的元素分析

化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的元素分析(EDX)如图 3 所示。从 EDX 图谱可以分析出其组成元素为 K、Sb、P、O、F 元素，并且估测出 K:Sb:P 的比例大概为 2.07:1.00:2.13。这与单晶测试得到的比例相近，进一步证明了单晶结构解析的正确性。

2.4 化合物的热重分析

使用 Netzsch STA 499C 热分析仪在氮气气氛下测试了化合物的热稳定性。升温范围为室温至800 ℃，升温速率为 10 ℃/min。图 4 为 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 化合物实验测试的热重(TGA)图谱。从图中可以看出，化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 可以稳定至 300 ℃，具有良好的热稳定性。

2.5 化合物的红外光谱分析

在室温下，使用 Magna 750 FT-IR 测定 K_3Sb_2-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

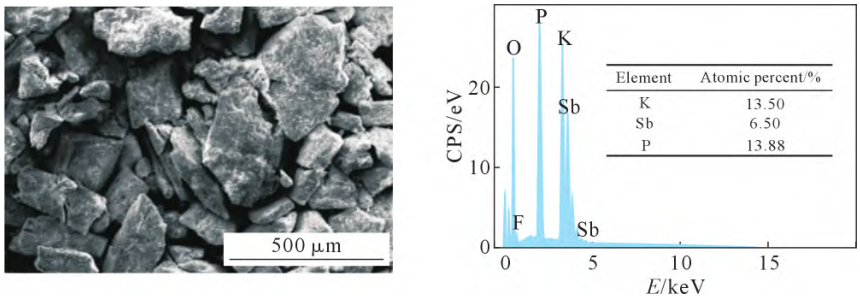


图 3　化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 元素分析(EDX)图谱

Fig.3　Energy-dispersive analysis by X-ray (EDX) data for $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

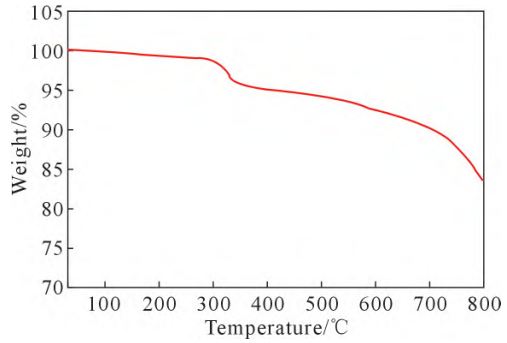


图 4　化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 热重分析图

Fig.4　Thermal analysis diagram of $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

$(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的红外光谱(IR)。红外光谱仪变换范围 400~4 000 cm^{-1}。将样品与溴化钾按 1:80 的比例混合研磨，制成待测样。化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的 IR 图谱如图 5 所示，化合物具有 4 000~1 500 cm^{-1} 的宽透过窗口。其中 3 534.62~3 781.50 cm^{-1} 处的吸收峰属于 O-H 的伸缩振动峰。920.06~1 160.20 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $[PO_4]^{3-}$ 基团的伸缩振动峰。在 546.83 cm^{-1} 处的峰为 O-P-O 的弯曲振动峰。Sb-O/F 的不对称拉伸和弯曲对称拉伸振动可以分别在 577.69、595.01 cm^{-1} 处观察到。此外，在约 700 cm^{-1} 处没有典型的[P-O-P]基团的特征峰，表明[P-O]基团是孤立的$[PO_4]^{3-}$ 四面体。

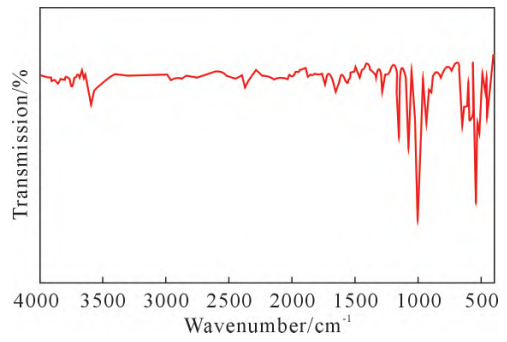


图 5　化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 红外光谱分析图

Fig.5　IR spectrum of $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

2.6　化合物的紫外可见漫反射图谱分析

室温下，以 $BaSO_4$ 为标准参比物使用 Shimadzu UV-2600 分光光度计，在 190~800 nm 波长范围内，

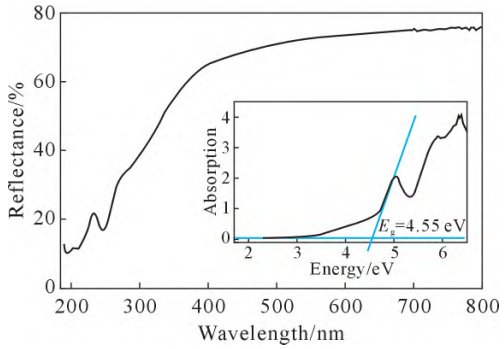


图 6　化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 紫外可见漫反射图谱

Fig.6　The UV-vis diffuse reflectance spectra of $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

测试化合物的紫外可见漫反射光谱(UV-vis)。图 6 是化合物实验测试的 UV-vis 图谱。采用 Kubelka-Munk 函数计算吸收(K/S)数据，如下式所示：

$$F(R)=(1-R)^2/(2R)=K/S \quad (1)$$

其中，R 为反射率；K 为吸收率；S 为散射率。化合物的带隙为 4.55 eV，对应的紫外吸收截止边大约是 272 nm，表明化合物具有宽的透过范围，是潜在的短波紫外双折射光学晶体。

2.7　化合物的双折射率分析

使用 ZEISS Axio A1 偏光显微镜测量了化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的双折射率。如图 7(a)所示，化合物表现出较大的双折射率，为 0.11@546 nm。图 7(b)为双折射率的理论计算值，标题化合物是双轴晶体，$n_y>n_x>n_z$，并显示出强的各向异性。双折射率的计算值为 $\Delta n=0.11$@546 nm，这与实验值一致。化合物的双折射率超过了迄今为止报道的大多数 Sb 基含氧酸盐，例如 $Rb_2SbF_3(NO_3)_2$ (0.060@1 064 nm)[27]，$K_4Sb(SO_4)_3Cl$ (0.068@546 nm)[28]，$Ba_3Sb_2(PO_4)_4$ (0.086@532 nm)[29]。

2.8　化合物的二阶非线性光学性能分析

使用 Kurtz-Perry 法测量了化合物在波长为 1 064 nm 激光照射下的粉末倍频效应，以 KDP 粉末样品作为参比物。图 8 显示化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ 的倍频效应约为 KDP 的 0.1 倍。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

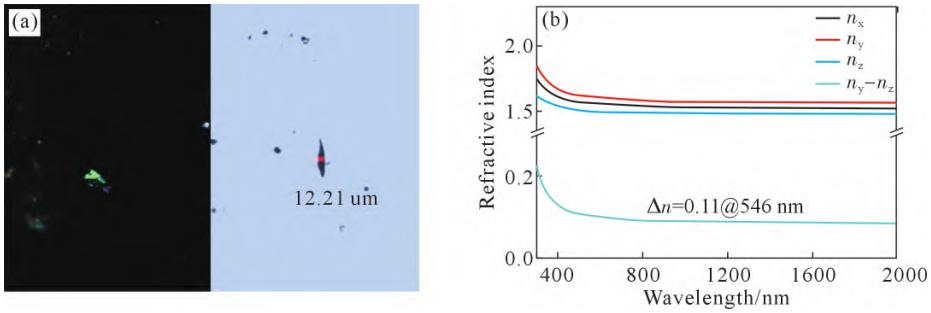


图 7 晶体的双折射率：(a) $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ **晶体的实验测试双折射率**，(b) $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ **的理论计算双折射率**

Fig.7 The birefringence index of the crystal: (a) birefringence measurements on the $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ crystal, (b) calculated linear refractive indices for $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

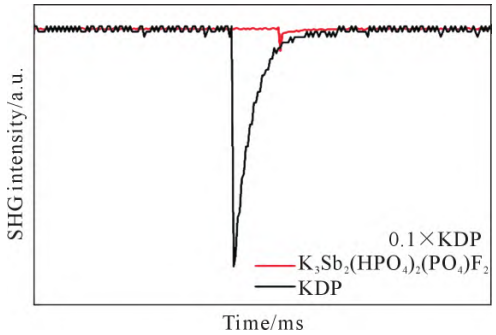


图 8 化合物 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$ **的倍频效应测试图谱**

Fig.8 Second harmonic generation (SHG) intensities of $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$

3 结论

(1)本文报道了一例通过离子热法合成的新型锑基磷酸盐 $K_3Sb_2(HPO_4)_2(PO_4)F_2$。**该化合物具有优异的一维链状结构，表现出大的双折射率**(0.11@546 nm)，**这一数值优于大多数报道的锑基含氧酸盐，表明它是一种有前途的短波紫外双折射晶体**。

(2)随着激光技术在尖端科研、材料加工、宇宙航天和生命健康等领域中的蓬勃发展，该晶体具有巨大的应用前景。

参考文献：

[1] DAGENAIS M, SEYMOUR R J. Nonlinear optical materials, devices, and applications[J]. Optical Engineering, 1985, 24(4): 244555.

[2] GHOSH S, WANG W H, MENDOZA F M, et al. Enhancement of spin coherence using Q-factor engineering in semiconductor microdisc lasers[J]. Nature Materials, 2006, 5(4): 261-264.

[3] HLUBINA P, CIPRIAN D, KNYBLOVÁ L. Interference of white light in tandem configuration of birefringent crystal and sensing birefringent fiber[J]. Optics Communications, 2006, 260(2): 535-541.

[4] GAO Z L, WU Q, LIU X T, et al. Biaxial crystal α-$BaTeMo_2O_9$: theory study of large birefringence and wide-band polarized prisms design[J]. Optics Express, 2015, 23(4): 3851-3860.

[5] YU M A, YU D A, GRECHIN S G, et al. Functional possibilities of nonlinear crystals for laser frequency conversion: Biaxial crystals [J]. Quantum Electronics, 2016, 46(11): 995.

[6] NIU S Y, JOE G, ZHAO H, et al. Giant optical anisotropy in a quasi-one-dimensional crystal [J]. Nature Photonics, 2018, 12(7): 392.

[7] WU T, JIANG X, ZHANG Y, et al. From $CeF_2(SO_4)\cdot H_2O$ to $Ce(IO_3)_2(SO_4)$: Defluorinated homovalent substitution for strong second-harmonic-generation effect and sufficient birefringence [J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(23): 9317-9325.

[8] VORONTSOV K V, GARANIN S G, EGOROV N A, et al. Nonlinear frequency conversion of a Ho: YAG laser beam[J]. Quantum Electronics, 2022, 52(3): 262.

[9] GHOSH G. Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals [J]. Optics Communications, 1999, 163(1): 95-102.

[10] SEDLMEIR F, ZELTNER R, LEUCHS G, et al. High-Q MgF_2 whispering gallery mode resonators for refractometric sensing in aqueous environment[J]. Optics Express, 2014, 22(25): 30934-30942.

[11] ZHOU G Q, XU J, CHEN X D, et al. The growth and properties of a new birefringent α-BaB_2O_4 crystal: Current Developments in Optical Elements and Manufacturing[C]. Beijing: Spie-int soc optical engineering, 1998. 15-19.

[12] JIN P Y, SHI X R, CUI X H, et al. Tellurium-oxygen group enhanced birefringence in tellurium phosphates: A first-principles investigation[J]. RSC Advances, 2020, 10(7): 4087-4094.

[13] LV J R, QIAN Y Y, JING Q, et al. Two metal phosphate nonlinear optical materials simultaneously exhibiting ultraviolet transparence and a large birefringence[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(13): 5919-5927.

[14] YANG F, WANG L, HUANG L, et al. The study of structure evolvement of $KTiOPO_4$ family and their nonlinear optical properties[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 423(15): 213491.

[15] GUO J Y, TUDI A, HAN S J, et al. $Sn_2B_5O_9Cl$: A material with large birefringence enhancement activated prepared via alkaline-earth-metal substitution by tin [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2019, 58(49): 17675-17678.

[16] GUO J Y, TUDI A, HAN S J, et al. α-SnF_2: A UV birefringent material with large birefringence and easy crystal growth [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2021, 60(7): 3540-3544.

[17] SONG Y X, HAO X, LIN C S, et al. Two tellurium (IV)-based sulfates exhibiting strong second harmonic generation and moderate birefringence as promising ultraviolet nonlinear optical materials

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(15): 11412-11418.

[18] TANG R L, HU C L, XIE W J, et al. $Bi_2[B_2(SeO_3)_6]$: A metal boroselenite with a unique zero-dimensional $[B_2(SeO_3)_6]^{6-}$ anionic group and large birefringence [J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60 (6): 3539-3542.

[19] LONG Y, DONG X H, ZENG H M, et al. Layered perovskite-like nitrate $Cs_2Pb(NO_3)_2Br_2$ as a multifunctional optical material[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(9): 4184-4192.

[20] BOURGAULT M, DUCOURANT B, FOURCADE R. Sur un nouveau compose doubleur de frequence, synthese, et structure du nitrate-bis-nitratotrifluoroantimonate de potassium $K_2SbF_3(NO_3)_2 \cdot KNO_3$[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1983, 50(1): 79-85.

[21] ADAIR B A, CHEETHAM A K. Synthesis and structure of Sb_5PO_{10}, a new phosphate of antimony (III) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 155(2): 451-454.

[22] HUANG Y, MENG X G, GONG P F, et al. A study on $K_2SbF_2Cl_3$ as a new mid-IR nonlinear optical material: New synthesis and excellent properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(37): 9588-9593.

[23] LI R A, ZHOU Z Y, LIAN Y K, et al. A_2SnS_5: A structural incommensurate modulation exhibiting strong second-harmonic generation and a high laser-induced damage threshold (A=Ba, Sr) [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59(29): 11861-11865.

[24] QI H X, JO H, CHEN X L, et al. Second-harmonic generation and photoluminescence properties of Sn(II)- and Bi(III)-based lone pair cation-pyridine dicarboxylate coordination compounds[J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(16): 11554-11561.

[25] DENG Y L, HUANG L, DONG X H, et al. $K_2Sb(P_2O_7)F$: Cairo pentagonal layer with bifunctional genes reveal optical performance [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59 (47): 21151-21156.

[26] DONG X H, HUANG L, HU C F, et al. $CsSbF_2SO_4$: An excellent ultraviolet nonlinear optical sulfate with a $KTiOPO_4$ (KTP)-type structure[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2019, 58 (20): 6528-6534.

[27] WANG L, WANG H M, ZHANG D, et al. Centrosymmetric $RbSnF_2NO_3$ vs. noncentrosymmetric $Rb_2SbF_3(NO_3)_2$[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(13): 3317-3324.

[28] YANG F, WANG L, GE Y W, et al. $K_4Sb(SO_4)_3Cl$: The first apatite-type sulfate ultraviolet nonlinear optical material with sharply enlarged birefringence[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834:155154.

[29] LI X B, HU C L, KONG F, et al. $Ba_3Sb_2(PO_4)_4$ and $Cd_3Sb_2(PO_4)_4(H_2O)_2$: Two new antimonous phosphates with distinct $Sb(PO_4)_2$ structure types and enhanced birefringence[J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(3): 1957-1964.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net