

文章编号: 1000-4734(2024)01-0033-10

稀有矿物方硼石人工合成与功能特性研究进展

汪强强, 孙瑞锦*, 武岳彤, 郭杰森, 陈飞, 马宇欣, 孟德忠, 赵长春*

(中国地质大学(北京) 数理学院, 北京 100083)

摘要: 方硼石是一个罕见的极性矿物家族, 大量针对方硼石热释电性的研究表明, 方硼石在未进行任何改性的情况下就具有接近 PZT 等材料的热释电性能, 而其结构并不是传统的钙钛矿构型, 且不含有任何毒性元素, 它作为一种热释电材料极具研究与应用价值。遗憾的是受限于材料质量等原因, 至今方硼石的热释电机理与共性构效关系并未被阐明, 因此针对方硼石的系统性改性研究还未深入开展, 其热释电应用潜力也未被很好地开发。基于以上科学问题, 本文综述了方硼石矿物晶体材料的人工合成方法和介电、热释电、铁电、铁磁、铁弹以及非线性光学等性质的研究进展, 以期后续进一步合成方硼石单晶、研究其本征物性以及性能调控提供重要参考。

关键词: 方硼石; 硼酸盐矿物; 人工合成; 性能研究

中图分类号: O782; P579

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2024.44.017

第一作者: 汪强强, 男, 1996 年生, 硕士研究生, 材料与化工. E-mail: 2119200067@cugb.edu.cn

Research progress on the synthesis and functional properties of rare mineral boracite

WANG Qiangqiang, SUN Ruijin*, WU Yuetong, GUO Jiesen, CHEN Fei,
MA Yuxin, MENG Dezhong, ZHAO Changchun*

(School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: A large number of researches on the pyroelectricity of boracite, which is a rare polar mineral family, have shown that boracite has pyroelectric properties close to those of the PZT and other materials under the situation of without any modification of its properties. Its structure is not the traditional perovskite configuration and it does not contain any toxic elements. It is of great research and application value as a pyroelectric material. Unfortunately, due to the limitation of material quality and other reasons, the pyroelectric mechanism and the common constitutive relationship of boracite have not been elucidated so far. Therefore, the study on the systematic modification of boracite has not been deeply carried out, and its potential of pyroelectric applications has not been well exploited. Based on the above scientific issues, in this paper, we have reviewed the synthetic methods of the boracite mineral crystalline material and progresses of researches on its dielectric, pyroelectric, ferroelectric, ferromagnetic, ferroelastic, and nonlinear optical properties, in order to provide important references for the further synthesis of single boracite crystal, the study of its intrinsic physical properties, and the modulation of its properties.

Keywords: boracite; borate mineral; artificial synthesis; performance research

天然方硼石最早由德国晶体学家 Werner 发现, 它是一种成分复杂的硼酸盐矿物, 被命名为镁氯方硼石(boracite)^[1]。方硼石成分较复杂, 化学通式为 $M_3B_7O_{13}X$, 其中 M 代表 2 价金属阳离子($M=Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ 等), X 代表卤族元素, 也可以是 OH^- 、 NO_3^- 。复杂多变的化学

收稿日期: 2023-09-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 51472224; 52102338)

* 通信作者, E-mail: srj@cugb.edu.cn (孙瑞锦); zhaocc@cugb.edu.cn (赵长春)

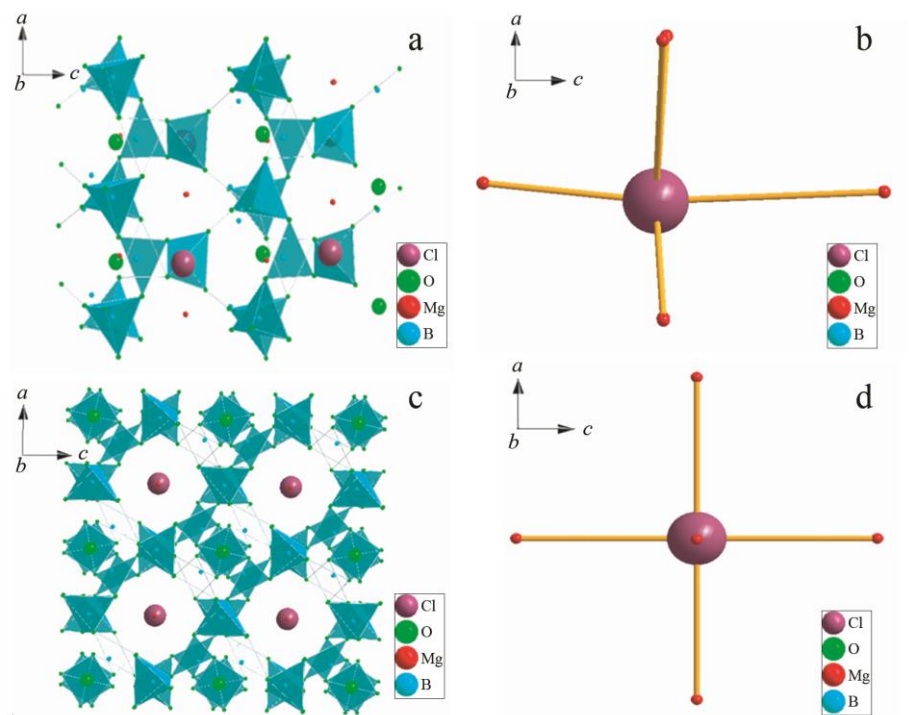
组分让方硼石派生出了一个极性矿物家族^[1-2]。其中, 卤素元素占据 X 位的卤素方硼石 (镁方硼石、锰方硼石、铜方硼石等) 表现出性能极为优异的热释电性, 引起了材料科学界极大的研究兴趣^[3]。

方硼石是最早发现具有热释电性、铁电性、铁磁性的矿物。1791 年, Haüy^[4]首先观察到天然镁方硼石具有热释电性。1964 年 Ascher 等^[5]又在镍-氯方硼石 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ 中, 通过外加电场实现自发极化的反转和/或重新定向, 同时在镍-碘方硼石 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ^[6]中发现低温下自发极化和自发磁化的共存, 并且存在磁电耦合效应。因方硼石存在的优异的热释电性和多铁性, 使得其在红外探测器和信息存储方面存在巨大的应用潜力。方硼石还是一种重要的硼酸盐矿物^[7], 由于硼及硼化物具备质轻、阻燃、高硬、高强、耐热、耐磨等独特性能, 使得方硼石在激光建筑材料、可发光基体建筑材料和核保护建筑材料等方面有着广阔的应用。同时因为其含有独特的硼氧基团, 学者们^[8]开始在方硼石族晶体中寻找和进一步发展各类具备优异性能的功能晶体, 尤其是可在深紫外区使用的非线性光学晶体。

前人关于方硼石的研究都是基于天然晶体或者气象传输生长的毫米级小晶体, 因这些材料具有晶体尺寸小、质量低 (晶体缺陷、类质同象、杂质掺杂) 等问题, 限制了对于方硼石本征热释电机理的研究, 方硼石优良热释电性的起源与机理并未被阐明。为此, 本文梳理了方硼石人工合成和开发应用研究历程, 综述方硼石矿物功能晶体材料的研究进展, 重点介绍对方硼石性能的研究进展, 针对目前方硼石的某些性能的广泛应用前景, 提出了进一步进行相关研究的展望。

1 天然方硼石矿物学和晶体学研究

天然方硼石的化学组成十分复杂多变, 其化学式如上文所述为 $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$, 当 M 位被二价阳离子 (Mg^{2+} , Mn^{2+} 等) 占据时, X 位一般为 Cl^- 、 OH^- 等一价阴离子, 而当 M 位为 Li^+ 等一价阳离子时, X 位则被二价阴离子占据^[9-11]。这其中, 卤素方硼石表现出不同寻常的热释电性、铁电性、铁磁性、铁弹性和非线性光学特性。



a. 铁电相晶体结构; b. 铁电相下不对称单元 ClMg_6 ; c. 顺电相晶体结构; d. 顺电相下不对称单元 ClMg_6

图 1 Mg-Cl 方硼石晶体结构示意图

Fig. 1. Schematic diagrams of the crystal structures for the Mg-Cl boracites.

Велов 等^[12]用原子核-射线共振技术, 对架状硼酸盐矿物锰方硼石进行了深入研究, 确定该矿物的基本结构是类似于镁方硼石的硼氧骨架, 硼原子总是和 3 个或者 4 个氧原子配位形成 BO_3 平面三角形或 BO_4 四面体基团。常见的天然方硼石单形有立方体、四面体、菱形十二面体, 集合体呈粒状, 也可呈纤维状, 均存在高温等轴晶系(中心对称)和低温斜方晶系(非中心对称)2 个同质多象变体, 同时存在丰富的结构相变, 是其极性结构产生的根本原因。以 Mg-Cl 方硼石为例, 室温下属于正交晶系, 具有 $Pca2_1$ 的空间群。图 1a 展示了 Mg-Cl 方硼石在铁电相的晶体结构, 其基本不对称单元为 B_7O_{13} (六个 BO_4 四面体与一个 BO_3 三角形)与 ClMg_6 框架, B_7O_{13} 通过共享氧原子而连接, 而 ClMg_6 框架则通过金属原子连接。 Mg-Cl 方硼石在高温下会发生结构相变, 由极性点群 $mm2$ 转变为中心对称点群 $43m$, 属于立方格子, 具有 $F\bar{4}3m$ 的空间群, 如图 1c 所示。 Mg-Cl 方硼石在由立方相向正交相转变的过程中, B_7O_{13} 中的 BO_4 与 BO_3 会发生偏离正四面体和正三角形的扭曲形变, 同时每个晶胞中的 4 个 ClMg_6 晶面, 4 个镁原子分别占据不同的晶体学位置, 一半的氯离子偏离 c 轴方向。这一过程中会产生中心反演对称性的破缺, 产生较大的自发极化^[13]。

Schnelle 解析了 Cu-Br 和 Ni-Cl 方硼石的晶体结构, 如图 2 所示^[14]。李达等研究了样品 M-Cl ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}^{2+}$), 确认了各矿物的晶面间距, 如表 1 所示^[15]。Heide^[16]等将锰方硼石与其类质同象变体方硼石 (Mg-Cl) 和 ericaite ($(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})^{2+}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$) 的光学特征进行了对比研究, 发现锰方硼石的折射率更接近于方硼石亚铁衍生物, 较其他方硼石折射率高。

表 1 Fe-Cl, Ni-Cl 和 Co-Cl 方硼石的晶格参数 a , b 和 c ^[15]
Table 1. The lattice parameters of a , b and c of Fe-Cl, Ni-Cl and Co-Cl boracites^[15]

方硼石种类	a/nm	b/nm	c/nm	测试方法
Fe-Cl	0.8600	0.8600	1.2170	XRD
	0.8650	0.8650	1.2240	TEM
Co-Cl	0.8564	0.8564	1.2125	XRD
	0.8600	0.8600	1.2160	TEM
Ni-Cl	0.8507	0.8507	1.2038	XRD
	0.8538	0.8538	1.2060	TEM

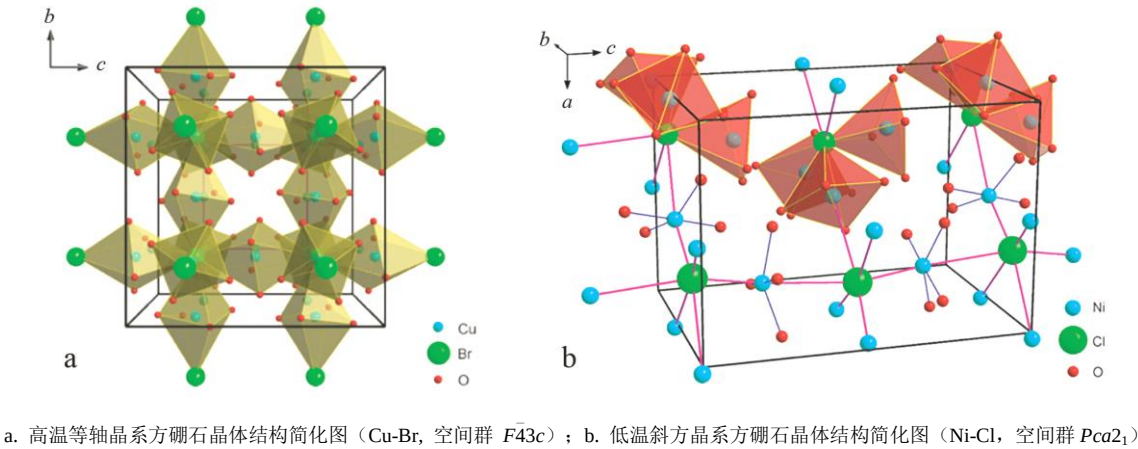


图 2 Cu-Br 和 Ni-Cl 方硼石的晶体结构^[14]
Fig. 2. The crystal structures of the Cu-Br and Ni-Cl boracites^[14].

2 方硼石人工合成研究

天然方硼石因其化学成分复杂且晶体结构存在缺陷, 使得对于其本征物性的研究存在很多的不确定性, 对此人们很早就开始探索人工合成结晶完好, 无缺陷的方硼石晶体。

卤素方硼石的合成始于上世纪末, 经过将近 100 年的探索, 人们依靠烧结助熔剂法, 气相传输法,

水热法和压力反应法^[17], 所有卤素方硼石可能的组合都已经被合成^[18], 除了 Cu-I, 它在 1985 年^[19]以前是使用高压对冷凝相合成的。

2.1 气相法

气相法是一种利用蒸汽压较大的材料, 在适当的条件下使高温蒸汽凝结成为晶体的方法, 有物理和化学输运两种方式。由于物理蒸发条件下, 方硼石的蒸汽压通常较低, 无法满足形核长大的要求, 因此方硼石气相合成生长常用化学气相输运法。这也是合成卤素方硼石单晶最广泛的技术, 其中最著名的工作就是 1964 年 Schmid^[20]通过这种方法成功合成多种卤素方硼石。他们采用了 2 价金属氧化物(铜方硼石采用的是氧化亚铜)和 B_2O_3 为原料, 在高温区将原料升华, B_2O_3 优先被输运到低温区, 经过冷凝成核而长成晶体。用这种方法生成的单晶杂质少, 体积相对较大, 为研究其本征物性提供了有力支持。

但是这种制备方法有一些不足, 实验装置比较复杂, 通常容易发生爆炸; 方硼石产率相对低, 反应温度高, 且方硼石被难以分离的金属氧化物污染。

2.2 水热法

水热法又称高温溶液法, 包括温差法、降温法(或升温法)及等温法。它的基本思想就是通过将溶液加热至特定的温度, 来让那些无法溶入水的物质溶解, 从而形成溶液中的溶剂, 最终实现对溶剂的结晶与饱和析出。通过水热法制备的晶体热应力小、宏观缺陷少, 均匀性和纯度较高。

2011 年, Nomoto^[21]等将 FeO (540 mg)、 B_2O_3 (720 mg)、NaOH (4 mol/L, 0.5 mL) 3 种化学试剂的混合物, 以银胶囊的形式放入高压反应釜, 以 0.3 mm/d 的速率进行反应, 同时保持反应室内的压力, 3 d 之后获得了一种尺寸约 1 mm×1 mm×1 mm 的单晶, 并进行了晶体学和磁学测试。然而, 这种技术的操作复杂, 需求的反应温度、压力以及溶剂的扩散传质等因素均存在一定的安全风险, 很难合成大尺寸的单晶, 而且其生长的过程相对缓慢, 周期也相对延长, 从而阻碍了其商业化的推广。此外, 由于水热法的主要产物为羟基方硼石, 无法制备卤素方硼石, 这也影响了其更广泛的应用。

2.3 压力反应法

1974 年, Bither 和 Young^[22]在 5.8×10^9 Pa 的超大气压下载合成了含有硝酸根的新型硼酸盐, $M_3B_7O_{13}NO_3$ 化合物 ($M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd$)。高压环境之下抑制了在温度达到最佳反应温度前 NO_3^- 离子的分解, 从而使得 NO_3^- 离子形成了方硼石的晶格, 但是对于在高温下铁和铬的 2 价阳离子容易形成卤素方硼石, 但在 5.8×10^9 Pa 时不能产生硝酸盐类似物, 因为它们极容易被 NO_3^- 氧化成 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 和/或 Cr^{4+} , 这类方硼石的人工合成也大大扩展了方硼石家族。

1980 年, Delfino^[18]等扩展了合成卤素方硼石技术, 利用压力反应容器, 在不到 6 h 和低至 200 °C 的温度下, 以近 100% 的产率制备了 Ni-Br、Mg-Cl、Zn-Cl、Cr-Br 和 Mn-I 等卤素方硼石, 表 2 是这几种方硼石反应条件及产率。同时对比了金属氧化物、水、氧化气氛对方硼石形成的影响,

表 2 压力反应法合成 $M_3B_7O_{13}X$ 的反应条件和产物^[18]

Table 2. Reaction conditions and products of the synthesis of $M_3B_7O_{13}X$ by using the pressure response method

产物	$T/^\circ C$	p/MPa	气体	产率/%
Ni-Br	270	1.11	air	38
Ni-Br	270	1.11	argon	55
Ni-Br	270	1.11	oxygen	12
Ni-Br	270	2.63	air	87
Ni-Br	270	2.63	argon	95
Ni-Br	270	2.02	argon	95
Ni-Br	270	3.34	argon	98
Zn-Br	270	1.82	argon	95
Cu-Cl	270	1.82	argon	91
Mn-Cl	270	0.50	argon	95
Co-Br	270	0.61	air	0
Mg-Cl	270	0.50	air	0
Mg-I	270	0.50	air	0

证明了氧化性氛围对方硼石结晶的抑制作用, 水是硼酸盐形成的必要条件, 氧化气氛可以通过优先形成金属硼酸盐来抑制方硼石的形成。

尽管压力反应方法扩大了方硼石合成的方法, 但是由于其合成过程需要超高压, 危险性比较大, 与其他方法相比, 是一种成本较高的制备技术, 并不适合大范围应用。

2.4 助熔剂法

助熔剂法可以将高熔点的晶体原料通过助熔剂转化为具有温度较低的熔体, 从而达到熔融的目的。这种技术的显著优势包括: 1) 可以应用于多种不同的物质, 可以轻松获得满足要求的熔融物; 2) 具备良好的熔融稳定性, 可以更快地产出具有良好流动性的熔融物。一个显著的问题在于, 这种熔融剂会导致混合物的产生。这种混合物的主要构成部分通常为离子和原子, 并且它们之间存在着密切的化学反应。

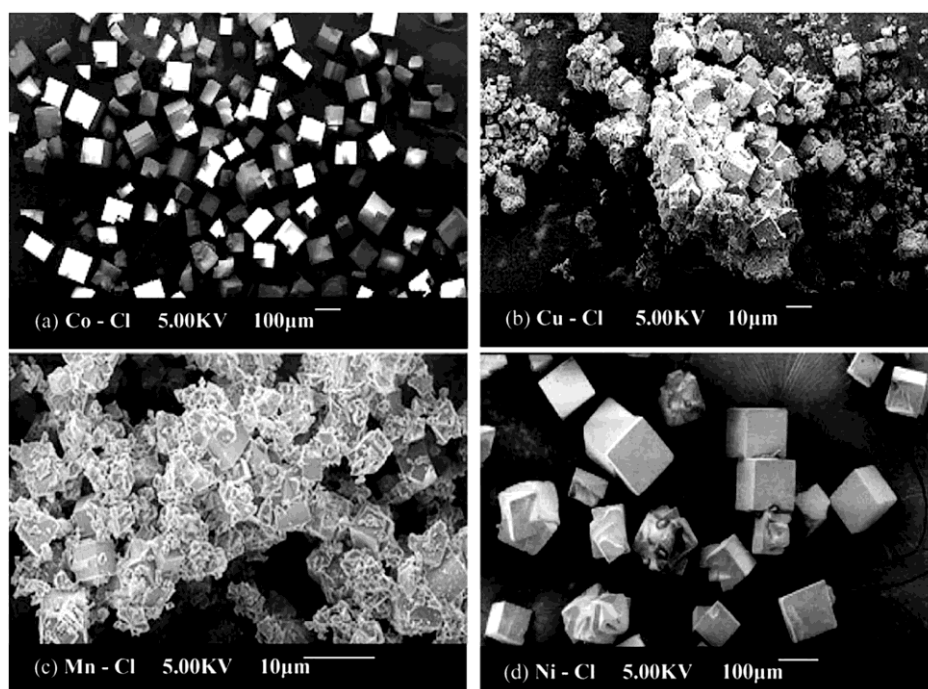
2002 年, Ju 等^[23]采用通过使用熔融硼酸作为原料, 成功地制备出 5 种不同种类的硼酸盐: Co-Cl、Cu-Cl、Ni-Cl、Mn-Cl 和 Zn-I, 表 3 列出了反应条件和产率。通过使用 SEM 技术, 我们可以看出这些硼酸盐的尺寸都在微米水平, 如图 3 所示。以 Co-Cl 方硼石的合成为例, 他们将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.1896 g, 5 mmol) 和 H_3BO_3

(4.6373 g, 75 mmol) 置于高压反应釜中, 将混合物加热到 240 °C 或 270 °C, 反应 2 d, 通过溶解多余的硼酸在水中分离出来一种紫色、结晶良好的粉末。研究发现, 在熔融硼酸中合成方硼石的反应简单、直接, 硼酸在约 170 °C 时熔化, 它会凝结成偏硼酸, 然后在开放容器中, 在熔点以上凝结成氧化硼, 在封闭体系中, 过渡金属卤化物的存在引起硼酸的脱水聚合反应, 直接生成硼酸盐。

表 3 硼酸助熔剂法合成 $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ 的反应条件和产物^[23]

Table 3. Reaction conditions and products of the synthesis of $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ by using the boric acid flux method^[23]

MX_2	$\text{MX}_2/\text{H}_3\text{BO}_3$	$T/^\circ\text{C}$	t/d	产物	产率/%
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/2-1/15	240	2	Co-Cl	85
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/2-1/15	270	2	Co-Cl	95
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/3-1/5	270	3	Ni-Cl	50
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/3-1/5	300	3	Ni-Cl	75
$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/3-1/8	240	4	Mn-Cl	80
$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/3-1/8	240	4	Cu-Cl	90
ZnI_2	1/3-1/8	240	4	Zn-I	80



a. Co-Cl; b. Cu-Cl; c. Mn-Cl; d. Ni-Cl

图 3 方硼石的 SEM^[23]

Fig. 3. SEM images for boracites^[23].

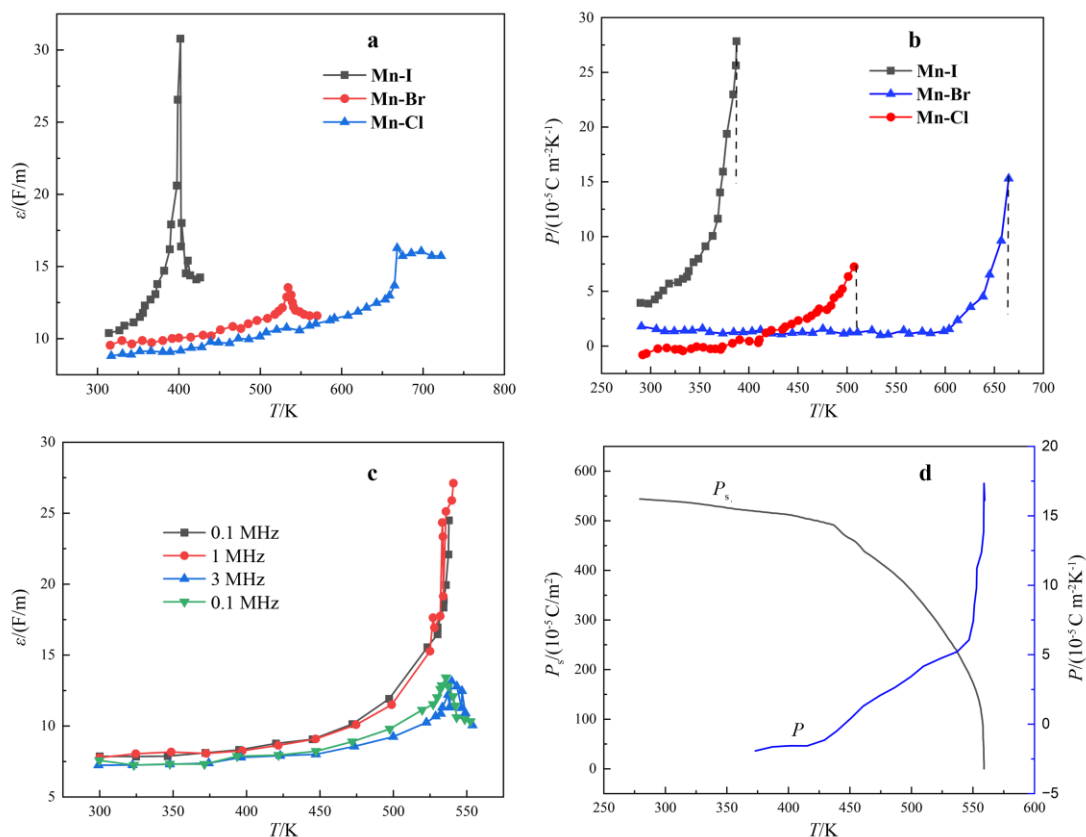
2018 年, 龙西法团队^[13] 将预烧的方硼石和助熔剂 MgCl_2 和 H_3BO_3 放入熔盐炉中, 以 $50\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速率将助熔剂加热至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 熔化并维持 2 d, 随即以 $50\text{ }^\circ\text{C/h}$ 的速度冷却, 再经过清洁的水清洗, 即可获得一种完全不同于其他助熔剂法的 Mg-Cl 方硼石晶体, 它具有无色、透明、直径达厘米的特点。

3 方硼石性能研究

3.1 方硼石介电、热释电、铁电效应

介质在电场作用下产生感应电荷的现象, 称之为介质的极化。方硼石作为一种极性晶体, 特有的自发极化性是其具有热释电性的内在原因。热释电效应分为第一热释电和第二热释电效应。第一热释电效应是当样品处于应变恒定的夹持状态时, 其热释电效应仅来源于温度改变造成的极化改变; 第二热释电效应是当样品处于应力恒定的状态时, 样品因产生热膨胀再通过压电效应而出现极化的现象。

方硼石热释电效应的研究开始源于 Haury^[24], 之后 Hankel^[1]详细研究了天然 Mg-Cl 中的这一效应。1980 年, Schmid^[25]等在畴状态可视化的状态下, 测定了 Cu-Cl 的热释电系数, 在室温下, Cu-Cl 的热释电系数接近于硫酸三甘肽 (Triglycine Sulfide, TGS), 同时电压优值随温度升高而升高。1981 年, Castellanos-Guzman^[26]等人测试了 Mn-Cl 、 Mn-Br 和 Mn-I 单晶的介电系数和热释电系数, 如图 4a、b 所示。该系列样品的室温介电系数约为 9 F/m , 远小于钛酸铅锆 (Lead Zirconium Titanate, PZT) 等压电陶瓷。1985 年, Bhalla^[27]等人制备了玻璃与 Fe-I 方硼石的复合材料, 通过测试发现: 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其热释电系数为 $2.5\times 10^{-5}\text{ C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 大于在室温下 TGS 单晶 ($1\times 10^{-5}\text{ C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) 的热释电值。1994 年,



a. Mn-Cl 、 Mn-Br 和 Mn-I 单晶的介电系数; b. Mn-Cl 、 Mn-Br 和 Mn-I 单晶方硼石的热释电系数; c. 不同频率下 Mn-Br 的介电系数; d. Mn-Br 方硼石的自发极化强度和热释电系数

图 4 Mn-Cl 、 Mn-Br 和 Mn-I 方硼石介电性能和热释电性能表征^[26]

Fig. 4. Characterization of dielectric and pyroelectric properties of the Mn-Cl , Mn-Br and Mn-I boracites^[26].

Campa-Molina^[28]等人进一步研究了 Mn-Br 方硼石单晶的介电性能和热释电性能。图 4c 显示了 Mn-Br 方硼石在 0.1~5 MHz 电场作用下, 介电常数随温度变化曲线。图 4d 显示了 Mn-Br 方硼石的自发极化强度 P_s 和热释电系数 P 随温度的变化, 在室温下其自发极化强度为 $490 \times 10^{-5} \text{ C/m}^2$, 且在 263~440 K 温度范围内, 自发极化强度表现出异常的增长, 但是并不能确定这种异常的变化是否因为产生了新的相变, Mn-Br 方硼石热释电性的产生机理等本征性质仍然不明确。

1964 年, Ascher^[6]等人成功利用气相传输法制备了 Ni-I 方硼石单晶, 尺寸达到 2 mm, 并在光学显微镜下观察到了 Ni-I 中有铁电畴, 第一次证明了方硼石中的铁电性, 这对于方硼石本征物性的研究具有重要意义, 并吸引着众多学者在矿物电学等纯科学领域和掺杂调控物性等方面进行有益探索。自从 1964 年之后, 学者先后在 Ni-I、Fe-I、Co-I、Ni-Br、Mn-Cl、Zn-Cl 中发现了铁电性^[5, 10, 29-31]。图 5a 和 b 显示了不同温度下的 Zn-Cl 方硼石, 进一步说明了铁电性的存在。一般认为, 立方-正交相的卤素方硼石均具有铁电性, 而被羟基、硫基取代之后, 并没有铁电性。

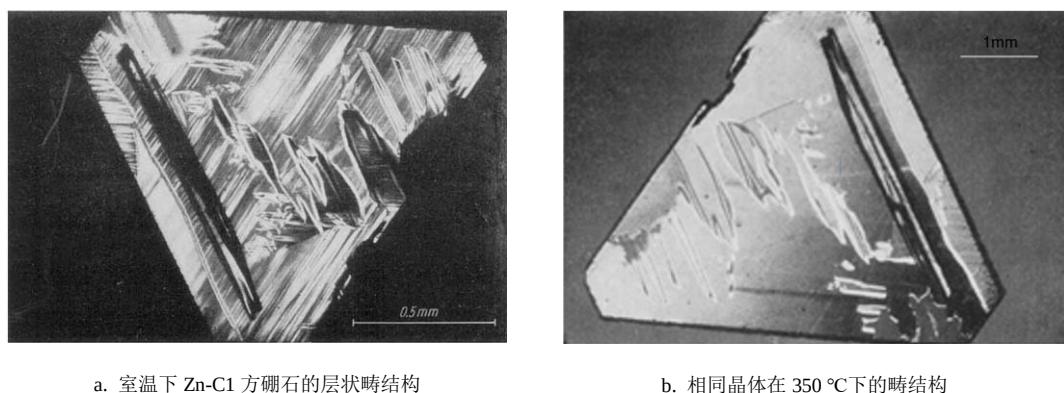


图 5 Zn-Cl 方硼石的不同温度下的畴结构^[29]

Fig. 5. Domain structures of the Zn-Cl boracite at different temperatures^[29].

3.2 方硼石铁磁、铁弹效应

多铁性材料是指同时具有 2 种或 2 种以上铁电、铁磁或铁弹性的材料^[32]。因磁有序是由自旋磁矩引起的, 而铁电有序是由于晶格畸变引起的, 所以这种耦合也被称为自旋-晶格耦合^[33]。

1894 年, Curie^[34]根据对称性推测, 可能存在通过磁场进行电极化并通过电场进行磁化的材料。之后经过六七十年的研究, 人类终于在自然界和实验室中发现了多铁性材料, 第一个被发现的多铁性体是由瑞士科学家合成的镍-碘方硼石^[6], 随后人们在此基础上合成了更多方硼石型的多铁性体。

2001 年, Nelmes^[10]综述了 Fe、Co、Ni 和 Cu 的卤素方硼石的磁化率与温度的关系, 指出它们均有反铁磁性, T_N 普遍较低, 小于 40 K。近期 Nénert^[35]对一种新的 Fe-OH 方硼石族矿物开展了磁性研究, 在小磁场作用下, 磁化率呈现反铁磁相变, 在 $T_N \approx 4.8 \text{ K}$ 时磁化率急剧下降。

2015 年, Schnelle^[14]等人系统研究了方硼石族 $M_3B_7O_{13}X$ ($M=3d$ 过渡金属 $\text{Cr} \sim \text{Zn}$ 或 Mg ; $X=\text{卤素 Cl, Br, I}$) 中的多铁性, 图 6a、b、c 展示了 Cu-Cl、Ni-I、Cr-Cl、Cr-Br 和 Cr-I 的磁化率曲线, 结果表明 3d 过渡金属的方硼石在低温下显示出磁有序现象。

3.3 方硼石的非线性光学效应

方硼石是一种重要的硼酸盐矿物, 其晶体结构中硼原子总是和 3 个或者 4 个氧原子配位形成 BO_3 平面三角形或四面体基团, BO_3 基团和 BO_4 基团可以通过共用顶点氧原子形成多聚基团。例如, B_3O_6 、 B_3O_7 、 B_3O_8 , 其余的链状、层状和骨架状基团都可看作是由这些基本结构单元无限重复而成。晶体的

非线性光学效应是一种局域化效应, BO_3 中原子以 sp^2 杂化以及 $\text{p}-\Pi$ 共轭的特性使得 BO_3 非常稳定且易于发生电子云不对称, 有利于倍频效应^[36]。

天然的方硼石晶体因含有杂质, 多为有色晶体, 阻碍了其在非线性光学方面的应用。2018 年, 龙西法团队^[13]采用高温溶液法成功获得了厘米级

镁方硼石晶体, 所生长的晶体无色透明 (图 7a), 在室温下具有 $Pca2_1$ 的空间群, 在波长 200 nm 附近透过率高达 80%, 而且紫外吸收能力优异, 吸收边可达 155 nm, 与氟代硼铍酸钾 (Potassium Beryllium Borate Fluoride, KBBF) 相当, 这使其同时具有非线性光学性质和铁电性, 从而被认定是一种适合通过准相位匹配来制造出高能量的谐振光源的理想材料。图 7b 展示了该晶体明显的铁电畴结构, 且完全可以单畴化 (图 7c), 有望通过外加电场实现晶体的周期极化。2019 年, 该团队^[37]继续扩大了非线性光学晶体家族, 又成功生长了锌方硼石晶体, 其拥有更大的非线性光学系数, 粉末倍频效应可达 2.2 倍的磷酸二氢钾 (Potassium Dihydrogen Phosphate, KDP), 紫外吸收边为 190 nm, 与镁方硼石相比, 锌方硼石的双折射效应有很大提高, 可以满足相位匹配条件。

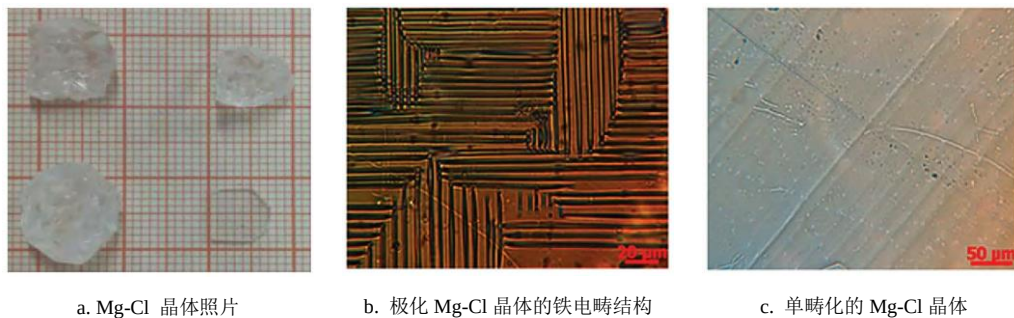


图 7 Mg-Cl 方硼石的晶体和电畴结构^[14]

Fig. 7. The crystal and domain structures of the Mg-Cl boracite^[16].

除了 Mg-Cl 和 Zn-Cl 方硼石, 方硼石族的 Cd-Cl 有望用于更广泛的深紫外光区, 且非线性光学效应约为 Mg-Cl 的 2.3 倍^[38], 但其合成需要使用到有毒的反应原料, 这限制了它的产业化应用。此外, Co-F、Mn-F、Cr-F、Ni-Cl 方硼石中因含有 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子, 所以很难达到深紫外的透

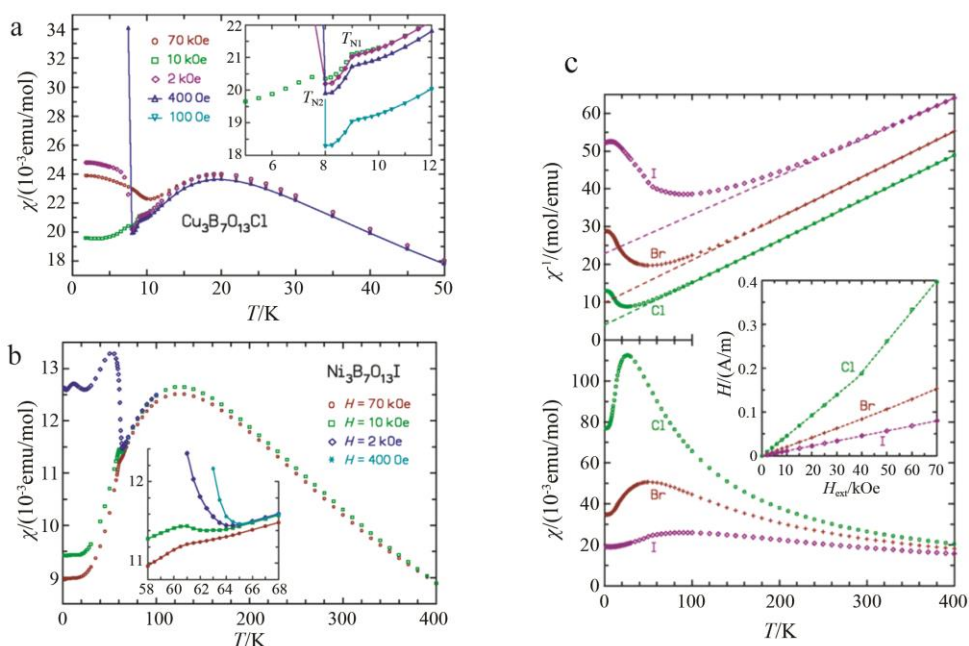


图 6 3 种随机取向的 Cu-Cl 方硼石在不同磁场下的磁化率; b. Ni-I 方硼石在不同磁场中的磁化率; c. 多晶 Cr-Cl、Cr-Br 和 Cr-I 方硼石的磁化率, 小图为 $T=2.0\text{ K}$ 时增大磁场的等温磁化曲线

图 6 Cu-Cl、Ni-I、Cr-Cl、Cr-Br 和 Cr-I 方硼石的磁化率曲线^[14]

Fig. 6. Magnetic susceptibility curves for the Cu-Cl, Ni-I, Cr-Cl, Cr-Br and Cr-I boracites.

过能力。由于 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 等因阳离子半径较大, 使得它们更容易形成水氯方硼石结构, 这种结构的化合物也具有非线性光学效应, 且能实现深紫外透过, 但不具有铁电性, 无法通过周期极化实现准相位匹配^[39]。除了在 M 位置进行取代之外, 卤素方硼石结构中的卤素离子也可以被 Br^- 、 I^- 和 NO_3^- 等取代。 Br^- 和 I^- 的取代有可能会带来非线性光学系数的提高, 但会影响吸收边红移。1974 年, Bither 等^[22] 合成了 $\text{Zn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{NO}_3$ 、 $\text{Cd}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{NO}_3$ 等新型的硼酸盐化合物。 NO_3^- 基团也是一种重要的非线性光学阴离子基团, 而且在深紫外光照射下, B_7O_{13} 和 NO_3 的非线性光学效应的阴离子基团可以共存, 并实现深紫外光的透过。然而, 目前关于这些化合物非线性光学效应和铁电性的研究较少, 因此有必要进行更深入的探索。基于方硼石族矿物在非线性光学方面的广泛应用, 探索更多的方硼石族非线性光学晶体和合成高质量的单晶是一个未来的发展趋势。

3.4 光致发光性能

过渡金属硼酸盐卤化物是重要的发光材料体系, 硼酸盐的复杂结构使其能够满足多种发光材料的基质需求, 而过渡金属元素一般作为发光过程的“激活剂”。对于锰方硼石而言, 其中 Mn 元素是具有 $4s^23d^5$ 电子构型的过渡族金属离子, 具有不完全充满的 d 电子层, 在 $4s^2$ 电子层里, 电子组态和 Ar 电子结构一样, Mn 元素在离子化时, 总是首先失去 2 个 $4s$ 电子, 从而只剩下 d 层电子。Xiong 等^[40] 在对锰方硼石结构研究的基础上, 对锰方硼石的发光特征进行了进一步的探究。基于对锰方硼石的发光特征的深入研究, 研究者们测量了其在 450 nm、460 nm、470 nm、以及更高的波长范围内的 Mn-Cl 发射率。根据图 8, 锰方硼石在光激发下的发射光谱表现出 2 个明显的峰值: 1 个位于 500~540 nm 的绿光波段, 另一个位于 670~730 nm 的红光波段, 这 2 个峰的峰值高低取决于晶体的特性, 与占据晶体不同位置的 Mn^{2+} 离子的 $d-d$ 跃迁和自旋禁止跃迁有关。

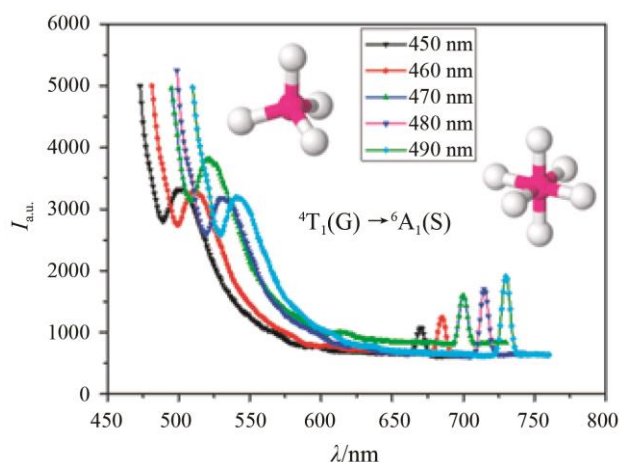


图 8 合成锰方硼石中 Mn^{2+} 在不同激发波长下的发射光谱^[40]

Fig. 8. Emission spectra of Mn^{2+} in the synthetic chambersite at different excitation wavelengths^[40].

4 结语

方硼石是一种罕见的硼酸盐矿物, 也是一种极为重要的新型功能矿物材料, 对其结构功能特性和人工合成的研究目前已经有大量文献报道。但由于人工合成大块高质量单晶技术还不完善, 极大地影响了对方硼石本征物性的研究和在压电、铁电、热释电以及非线性光学方面的应用。另外, 针对方硼石的系统性改性研究还未深入开展, 其应用潜力未被很好地开发, 通过对方硼石机理、材料结构与性能等方面的关系的进一步探索研究, 将有助于获得一系列方硼石功能材料, 推动方硼石材料的广泛应用。

参考文献:

- [1] Castellanos-Guzman A G In 200 years of research on boracites [C]//Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1994: 6-9.

- [2] Honea R M B, Frank R. Chambersite, a new mineral[J]. American Mineralogist, 1962, 47 (5/6): 665-671.
- [3] Green D I, Freier. The Boulty mine[J]. Mineralogical Record, 1996, 27 (3): 163.
- [4] Palache C, Berman H, Frondel C. The Dana's System of Mineralogy[M]. New York: John Wiley, 1947: 378-381.
- [5] Ascher E, Schmid H, Tar D. Dielectric properties of boracites and evidence for ferroelectricity[J]. Solid State Communications, 1964, 2 (2): 45-49.
- [6] Ascher E, Rieder H, Schmid H, et al. Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel - Iodine Boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [J]. Journal of Applied Physics, 1966, 37: 1404-1405.
- [7] 柏慧凝, 纪箴, 曹林, 等. 锰方硼石结构与性能的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2018, 36 (01): 73-78.
- [8] Chen C, Lin Z, Wang Z. The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals[J]. Applied Physics B, 2005, 80 (1): 1-25.
- [9] Burns P, Hawthorne F, Stirling J. Trembathite, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, a new borate mineral from the Salt Springs Potash Deposit, Sussex, New Brunswick[J]. Canadian Mineralogist, 1992, 30: 445-448.
- [10] Nelmès R J. Structural studies of boracites. A review of the properties of boracites[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1974, 7 (21): 3840.
- [11] Ito T, Morimoto N, Sadanaga R. The crystal structure of boracite[J]. Acta Crystallographica, 1951, 4 (4): 310-316.
- [12] Белов В Ф, М. J. M. Study on the chambersite $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ with nucleon γ ray resonance absorption[J]. Geol Geochem, 1980, 9 (72): 72-73.
- [13] Wang Z, Qiao H, Su R, et al. $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$: A New Quasi-Phase Matching Crystal in the Deep-Ultraviolet Region[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28 (41): 1804089.
- [14] Schnelle W, Schmid H. Magnetic and structural phase transitions of multiferroic boracites $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($\text{M} = 3d$ transition metal Cr–Zn or Mg; $\text{X} = \text{halogen Cl, Br, I}$)[J]. Physical Review B, 2015, 91 (18): 1-25.
- [15] Li D, Xu Z J, Wang Z H, et al. Synthesis and characterization of $\text{M}-\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$) boracites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 351 (1): 235-240.
- [16] Heide F W G, Urlau R. On the crystal chemistry of boracite [J]. Natural Sciences, 1961, 48 (4): 97-98.
- [17] Castellanos-Guzmán A G, Trujillo-Torrez M. Transmission electron and optical microscopy of the domain structure of $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ ferroic boracite[J]. Materials Science and Engineering: B, 2005, 120 (1/2/3): 59-63.
- [18] Delfino M, Loiacono G M, Gentile P S. Preparation and mechanistic studies of halogen boracites[J]. Inorganica Chimica Acta, 1980, 43: 59-63.
- [19] Berset G A, Depmeier W, Boutellier R, et al. Structure of boracite $\text{Cu}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ [J]. Acta Crystallographica, 1985, 41 (12): 1694-1696.
- [20] Schmid H. The synthesis of boracites with the help of chemical transport reactions-ScienceDirect [J]. J Phys Chem Solids, 1965, 26 (6): 973-976.
- [21] Nomoto I, Sato H, Fukui T, et al. Structure and Magnetic Properties of New Trigonal Iron-Boracite, $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}(\text{OH})$ [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2010, 80 (1): 014801.
- [22] Bither T A, Young H S. Nitrate- and fluoroboracites $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{NO}_3$ and $\text{M}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{F}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1974, 10 (4): 302-311.
- [23] Ju J, Hongmei. Wang, Y X. Lin J H, et al. A novel synthesis approach to transition metal boracites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12 (6): 1771-1774.
- [24] Palache C B H, Frondel C. The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana[J]. Yale University, 1951: 1837-1891.
- [25] Schmid H, Genequand P, Pouilly G, et al. Pyroelectricity of Fe-I and Cu-Cl boracite[J]. Ferroelectrics, 1980, 25 (1): 539-542.
- [26] Castellanos-guzman G A, Burfoot J C, Schmid H, et al. Dielectric properties of orthorhombic $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$, $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ boracites[J]. Ferroelectrics, 1981, 36 (1): 411-414.
- [27] Bhalla A S, Cross L E, Newnham R E. Glass Bonded Crystalline Boracite Composites for Pyroelectric Applications[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1985, 24 (S2): 454.
- [28] Campa-Molina J, Castellanos-Guzmán A G, Bárcena-Soto M, et al. Pyroelectric, ferroelectric, dielectric and thermal properties of $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ single crystals[J]. Solid State Communications, 1994, 89 (11): 963-969.
- [29] Schmid H. Trigonal Boracites - A New Type of Ferroelectric and Ferromagnetoelectric that Allows no 180° Electric Polarization Reversal[J]. Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics, 1970, 37 (1): 209-223.
- [30] Kobayashi J, Schmid H, Ascher E. Optical study on the ferroelectric orthorhombic phase of Fe-I-boracite[J]. Physica Status Solidi (B), 1968, 26 (1): 277-283.
- [31] Zimmermann A M, Bollmann W, Schmid H. Observations of ferroelectric domains in boracites[J]. Physica Status Solidi, 1970, 3 (3): 707-720.
- [32] Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics[J]. Ferroelectrics, 1994, 162 (1): 317-338.
- [33] 刘俊明, 南策文. 多铁性十年回眸[J]. 物理, 2014, 43 (2): 88-98.
- [34] Pierre C. On the symmetry of physical phenomena[J]. Acta Physica Sinica, 1894, 3: 393.
- [35] Nénert G N I, Sato H. Investigation of the crystal and magnetic structures of the trigonal multiferroic iron-boracite $\text{Fe}_3\text{B}_7\text{O}_{13}(\text{OH})$ [J]. Eprint Arxiv, 2014, DOI: 10.48550/arXiv.1410.6602.
- [36] 张克从, 王希敏. 非线性光学晶体材料科学[J]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [37] Guo S, Kang L, Liu L, et al. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystal $\text{NaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ —Structure, growth and optical properties[J]. Journal of Crystal Growth, 2019, 518: 45-50.
- [38] Zagudailova M B, Plachinda P A, Berdonosov P S, et al. Second harmonic generation in boracites[J]. Inorganic Materials, 2005, 41: 393-396.
- [39] Wang Z, He J, Hu B, et al. $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ and $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$: Nonlinear Optical Crystals with Deep-Ultraviolet Transparency Windows[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12 (4): 4632-4637.
- [40] Xiong S, Liang D, Cao L, et al. Microstructure and Luminescence characteristics of self-doped nano- $\text{Mn}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ crystal[J]. Materials Letters, 2016, 178: 87-90.