



密度泛函和 π 共轭限域理论研究 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 深紫外非线性光学性能的构效关系

刘欣¹, 陈玲^{2*}, 吴立明^{1*}

1. 北京师范大学化学学院, 理论及计算光化学教育部重点实验室, 北京 100875

2. 北京师范大学化学学院, 能量转换与存储材料北京市重点实验室, 北京 100875

*通讯作者, E-mail: chenl@bnu.edu.cn, wlm@bnu.edu.cn

收稿日期: 2021-12-31; 接受日期: 2022-02-07; 网络版发表日期: 2022-02-17

国家自然科学基金(编号: 22193043, 21971019), 北京市自然科学基金(编号: 2202022)和广东省普通高校重点领域项目(编号: 2021ZDZX1026)资助项目

摘要 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)不仅是目前唯一能够商用的深紫外倍频晶体, 还为该类材料设计提供了优秀的模板, 因此其构效关系的研究具有重要意义. 本文运用密度泛函理论(DFT)深入探讨了KBBF的成键模式和电子结构, 首次依据“ π 共轭限域”理论, 从全新的角度诠释了KBBF晶体结构的两种构筑基元(π 共轭 BO_3 基团和非 π 共轭 BeO_3F 基团)对该化合物表现出的优异深紫外非线性光学性能所起的重要作用, 并指出“ π 共轭限域”结构特征确保了KBBF能够实现带隙和双折射率的平衡, 从而使得KBBF能够在深紫外波段直接实现倍频转换. 对构效关系的理解和阐释为设计合成高效深紫外非线性光学材料提供了重要参考.

关键词 非线性光学材料, 深紫外倍频晶体, KBBF, DFT, π 共轭限域

1 引言

自1961年Franken等人发现石英晶体在红宝石激光照射下可以产生倍频效应以来, 非线性光学材料研究取得了不断进展, 也使得激光科技在医疗、军事、通讯等领域起到了不可替代的作用^[1]. 性能良好的商用非线性光学晶体的代表有 KH_2PO_4 (KDP), $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF), KTiOPO_4 (KTP), AgGaS_2 (AGS), ZnGeP_2 (ZGP)等. 按照应用波段, 非线性光学晶体可被划分为紫外, 可见和红外(含太赫兹)非线性光学晶体. 其中紫外非线性光学晶体可进一步细分出深紫外(<200 nm)

非线性光学(DUV-NLO)晶体^[2].

自20世纪90年代以来, 全固态可见和近紫外区域的激光光源基本能满足生产实际的需求, 但波长短于200 nm的深紫外全固态激光光源仍然缺乏. 而光刻、微纳米精细加工、高新尖精密仪器等领域都对稳定可靠的深紫外全固态激光光源有迫切的需要. 相比于准分子激光技术和同步辐射, 深紫外全固态激光器具有系统简单、使用方便、光束质量高、使用寿命长等优点. 深紫外全固态激光器的核心器件是深紫外倍频晶体, 目前能够在该波段应用的非线性光学晶体材料极为缺乏, 仅有KBBF一例. 但由于KBBF的组分含有Be元素,

引用格式: Liu X, Chen L, Wu LM. The dependence of crystal structure and ultraviolet nonlinear optical property of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ by density functional theory and π -conjugate confinement. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 947–955, doi: 10.1360/SSC-2021-0274

以及该晶体具有层间生长习性, 该晶体的广泛应用受到一定限制. 因此, 探索新型、高效、绿色的深紫外非线性光学晶体具有重要的研究意义和实用价值.

优秀的深紫外二阶倍频非线性光学晶体应该同时具备以下几个特性: (1)具有非中心对称的晶体结构, 只有非中心对称结构才能产生二阶倍频效应; (2)具有短波长透过特点, 至少要能够到达深紫外区域, 即光学带隙大于6.2 eV; (3)具有较大的二阶倍频系数, 通常要大于1倍KDP, 即 0.39 pm V^{-1} ; (4)具有适中的双折射率, 一般在0.05~0.1之间, 即能满足相位匹配要求, 又不会产生较大的分离效应^[3]. KBBF 的晶体结构属于手性空间群 $R32$, 带隙为8.43 eV, 能够产生 $1.2 \times \text{KDP}$ 的倍频响应, 双折射率为0.07~0.08, 符合上述各项要求.

1990年, 陈创天院士研究团队针对LBO和 β -BBO两种晶体不能实现深紫外倍频光输出的问题, 运用分子工程学方法, 基于“阴离子基团”理论^[4], 提出: 深紫外倍频光学晶体需要满足四个基本条件: 其一, 基本结构应为 BO_3 基团; 其二, BO_3 基团的悬挂氧应该要与其它基团相连, 以拓宽带隙; 其三, BO_3 基团的排列应该要尽可能平行, 从而使得双折射率和倍频响应最大化; 其四, BO_3 基团的密度应该尽可能大, 使倍频响应增大. 同年, 他们报道了 KBBF 晶体. 该发现首次将非线性光学晶体推向深紫外波段, 在国际上引起了巨大反响. 目前, 基于 KBBF 晶体的深紫外全固态激光器, 我国研发了8台国际首创的结构和性能表征科学仪器, 在石墨烯、高温超导、拓扑绝缘体、宽禁带半导体和催化剂等研究中起到重要作用. 比如, 利用深紫外激光光发射电子显微镜为石墨烯等光电子材料的发展和应用提供了有力的研究手段^[5]; 利用深紫外激光光电子能谱仪, 在变激发波长的条件下, 同时实现了高能量分辨、角分辨和体效应的观测^[6]. 在 KBBF 的非线性光学性能构效关系方面, 陈创天院士团队^[7]在2003年使用实空间原子切割技术, 提出 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 和 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 阴离子是倍频响应的主要来源. 针对助熔剂法生长的 KBBF 晶体, 具有严重的层间生长习性, 很难长出大尺寸晶体的问题, 他们团队尝试了水热法生长大尺寸单晶体, 但得到的 KBBF 存在堆积位错现象, 倍频响应弱^[8]. 为克服 KBBF 层间生长习性和含有毒元素两个问题, 以其结构为模版设计报道了很多性能优异的 KBBF 类化合物, 比如罗军华团队^[9]合成的 $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$, 潘世烈团队^[10]合成的 $\text{MgB}_5\text{O}_7\text{F}_3$. KBBF 结构是目前设计深紫外倍频

晶体的优异模板之一, 对其构效关系的深入研究有助于理解其内在机理和指导新材料的设计.

当前深紫外倍频材料, 其结构单元, 可分为 π 共轭和非 π 共轭阴离子基元两类. 在材料设计的构筑单元选择上, 存在大带隙和大双折射之间的难以实现平衡的矛盾^[11]. 吴立明和陈玲课题组^[12]在68种已知的深紫外倍频晶体结构-性能特点分析的基础上, 指出“ π 共轭限域”结构特点是所有优异深紫外倍频材料的共同特征. “ π 共轭限域”指的是在材料的晶体结构中, 利用非 π 共轭阴离子基团的分割作用, 实现 π 共轭阴离子之间强相互作用的解耦; 从而在实现材料带隙扩大的同时, 通过保持合适的 π 共轭阴离子密度, 以获得较大的光学各向异性^[12]. 比如 $\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}$ ^[13]的 $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]_\infty$ 层就是通过由非 π 共轭 BO_3F 单元, 实现了对 π 共轭 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 单元的分割, 从而展示了非常好的非线性光学性质: 截止边小于190 nm, 粉末倍频响应大于 $0.9 \times \text{KDP}$, 在1064 nm下的双折射率为0.098. 此外, 吴立明和陈玲课题组^[12]还在该策略指导下理论预测了碳酸磷酸盐体系能够在深紫外区域实现相位匹配. 这一策略能很好地在带隙和双折射率之间实现平衡. 表明该策略具有普适性. 本文采用这一观点, 深入分析 KBBF 优异的光学性能的内在结构机理, 为深紫外非线性光学材料的设计提供一定的理论参考.

2 计算方法

本文中 KBBF 所采用的计算结构均是基于实验的crystal information file (cif)文件^[14]搭建. 使用VASP^[15]的密度泛函理论(DFT)^[16]计算电子结构和光学性质. 选择广义梯度近似 (GGA)^[17]作为交换相关函数, 并使用具有投影增强波(PAW)^[18]的平面波基组. 用于模拟元素离子电子相互作用的赝势分别是: K $3s^2 3p^6 4s^1$, Be $2s^2 2p^0$, B $2s^2 2p^1$, O $2s^2 2p^4$, F $2s^2 2p^5$. 动能截止值为500 eV, Monkhorst-Pack在布里渊区的 k 点网格密度小于 $0.05/\text{\AA}^3$. 使用优化后的结构计算静态自洽、态密度和能带结构, k 点网格间距为 $0.02/\text{\AA}^3$. 介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 由光学跃迁矩阵得到, 再根据Kramers-Kronig变换^[19], 计算得到介电函数的实部 $\epsilon_1(\omega)$; 之后再基于折射率 n 和其它线性光学特性以及介电函数的实部和虚部的关系得到相关数值. 二阶极化率是基于Rashkeev在Aversa和Sipe的长度表象公式的改进公式^[20]计算而

得到. 利用章永凡教授等人编写的程序^[21], 计算出 SHG 系数. 此外为了验证 SHG 系数计算的准确性, 同时使用了 ABINIT 程序内置的完全态求和(SOS)方法^[22]计算倍频系数, 采取了较密的 K 点网格($12 \times 12 \times 12$)和剪刀值 2.26 eV 校正来确保计算结果的准确性, 并与实验值进行了对比.

3 结果与讨论

本文从晶体结构出发, 探讨 KBBF 单晶结构中各基团的排布情况, 并且与水热法合成的 KBBF 进行对比, 得到 BO_3 基团的空间排布对倍频响应的影响. 之后深入讨论了 KBBF 的电子结构和成键情况, 证明 KBBF 中层间弱范德华力作用和强 B-O 键共价性. 通过 KBBF 与其它已知紫外-可见非线性光学晶体的对比, 验证“ π 共轭限域”思想的可靠性. “ π 共轭限域”的结构特征限制了 KBBF 结构中平面三角形 $(\text{BO}_3)^{3-}$ - π 基团间的相互作用而导致带隙过小; 同时又使得 KBBF 结构中 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团朝向一致, 从而增强各向异性, 实现了带隙和双折射率的平衡.

3.1 晶体结构

KBBF 可以结晶于两种空间群, 一种是助溶剂法合成的, 三方晶系手性空间群 $R32$ (No. 155), 晶胞参数为 $a=b=4.427(4)$ Å, $c=18.744(9)$ Å, $Z=3$; 另一种是水热法合成的, 为三方晶系中心对称 $R\bar{3}c$ 空间群, 晶胞参数为 $a=b=4.422(1)$ Å, $c=37.524(3)$ Å, $Z=6$. 通常倍频晶体 KBBF 指的是三方晶系手性空间群. 两种结构基团

排布方式具有高度的相似性, 如图 1 和图 S1 所示, 单晶结构均由 K^+ 和 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 层组成, 其中 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 层与 c 轴垂直, 并且由 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BeO}_3\text{F}]$ 基团交替构成. 但是两种结构中, $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 层的堆积模式是不同的. 如果只看 $[\text{BO}_3]$ 基团, 使用助溶剂法合成的 KBBF 结构中 $[\text{BO}_3]$ 基团是以 AAA 模式堆积, 每一层的 $[\text{BO}_3]$ 在 ab 平面上保持了一致的朝向. 而使用水热法合成的中心对称 KBBF 结构中 $[\text{BO}_3]$ 基团是以 ABABAB 模式堆积, 其中 B 层中的 $[\text{BO}_3]$ 是由 A 层中的 $[\text{BO}_3]$ 沿 c 轴旋转 180° 得到; 因而 A 层和 B 层中的 $[\text{BO}_3]$ 是朝向相反, 产生三重反轴对称性. 从而晶体结构呈现中心对称, 不具备倍频响应. 为了方便陈述, 如果没有特殊说明, 讨论的均是空间群为 $R32$ 的、手性非中心对称的 KBBF.

3.2 电子结构

图 2a 的计算结果显示 KBBF 的带隙是间接带隙, 大小为 6.11 eV, 小于实验带隙 (~ 8.37 eV). 这是因为 GGA 方法电子态的本征值描述不准确而导致. 图 2b 显示了 $-6 \sim 12$ eV 范围内 K 的 3s 和 3p, Be 的 2s 和 2p, B 的 2s 和 2p, O 的 2s 和 2p, F 的 2s 和 2p 的分波电子态密度图. 结合分波电子态密度图 (partial density of states, PDOS 图) 和投影晶体轨道哈密顿布居图 (projected crystal orbital Hamilton populations, pCOHP 图) 分析 KBBF 在不同能量区域的轨道分布情况和成键情况.

VB-1 区域 ($-0.6 \sim 0$ eV) 主要由 O 和 F 的 2p 非键轨道组成的, 包含微弱的 B-O 和 Be-O 的成键和 Be-F 键的反键作用. VB-2 区域 ($-2.6 \sim -0.6$ eV) 主要由 Be、O 和 F 的 2p 轨道组成, 并且含有少量的 Be 的 2s 轨道和 B 的 2p 轨

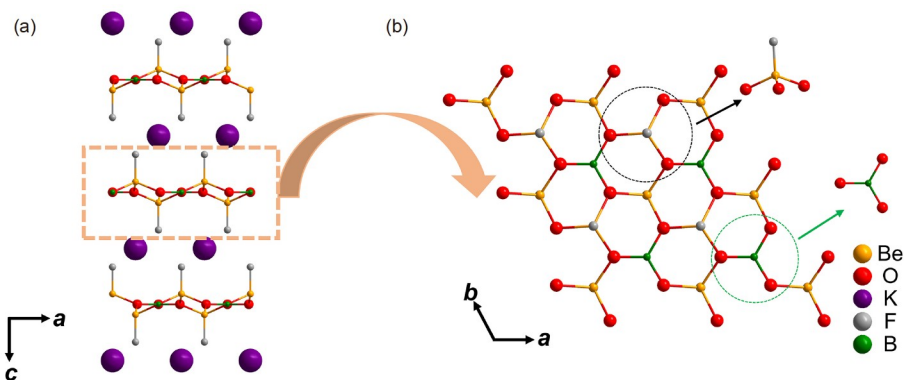


图 1 (a) 空间群为 $R32$ 的非中心对称的 KBBF 晶体结构, (b) 从 $[001]$ 方向观察的二维 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 层 (网络版彩图)

Figure 1 (a) Crystal structure of KBBF with a space group of $R32$, (b) the view of the $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ layer along the $[001]$ direction (color online).

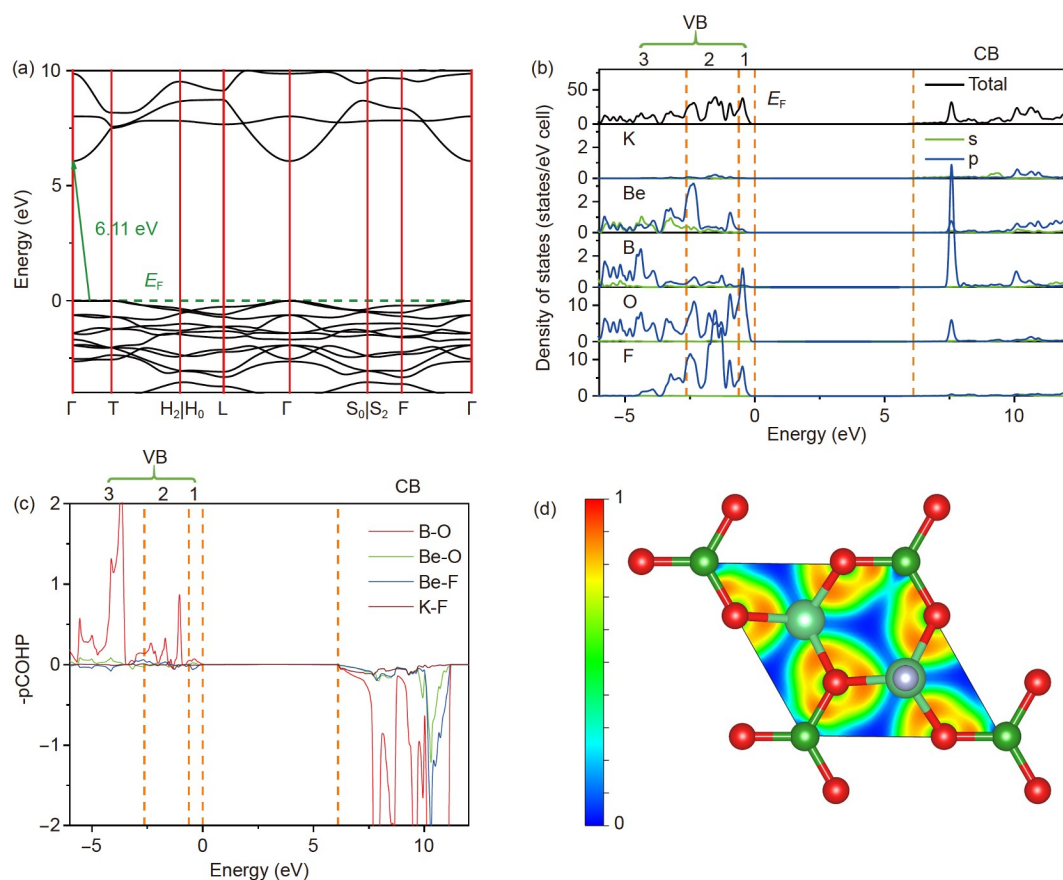


图2 KBBF的(a)能带结构, (b)分波电子态密度图(PDOS图), (c)投影晶体轨道哈密顿布居图(pCOHP图)和(d) (001)面内的电子局域密度图(ELF图) (网络版彩图)

Figure 2 (a) Band structure, (b) partial wave electron density of states (PDOS) diagram, (c) projected crystal orbital Hamiltonian populations (pCOHP) diagram and (d) the electronic local density (ELF) diagram of KBBF in the (001) planes (color online).

道成分, 有较强的B-O的成键作用, 较弱的Be-F的成键作用和Be-O的反键作用. VB-3区域($-6 \sim -2.6$ eV)成分比较复杂, 主要由Be和B的2s和2p轨道, O和F的2p轨道组成, 有较强的共价相互作用, 是B-O和Be-O的主要成键区域. CB区域($6.11 \sim 12$ eV)主要由Be、B和O的2p轨道组成, 是B-O, Be-O和Be-F的反键作用区域. 另外从pCOHP图可以看出B-O键的共价作用最强, K-F键的共价作用最弱, 基本为0; 而Be-O, Be-F之间是以离子键特征为主, 共价特征较弱. 此外, 根据文献中的报导^[23], KBBF的层内结合能与层间结合能的比值为 $E_{\text{intra}}/E_{\text{inter}}=12.71$, 所以 K^+ 作为 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 层的连接原子会导致层间作用力很小, 导致KBBF有严重的层间生长特性.

KBBF在费米能级附近的轨道表现出明显的色散,

这些轨道间的电子跃迁会强烈影响光学性质^[24]. 从图3b可以发现费米能级附近的轨道的主要成分是O、F和B的2p轨道, 可以推断 π 共轭 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团可能对倍频响应有较大的贡献.

3.3 光学性质

KBBF良好的倍频性能主要体现在: (1) 较大的光学带隙; (2) 是合适的双折射率; (3) 较大的倍频系数. 较大的光学带隙(~ 8.37 eV)远大于所谓的“深紫外墙”(6.2 eV). 合适的双折射率和大的光学带隙保证了KBBF能够实现较小的相位匹配波长(~ 163 nm). 较大的倍频系数($\sim 1.25 \times \text{KDP}@1064$ nm)保证KBBF能实现较高的倍频转换效率. 我们利用“ π 共轭限域”理论, 通过结构特征和构效关系分析, 分别阐述KBBF良好倍

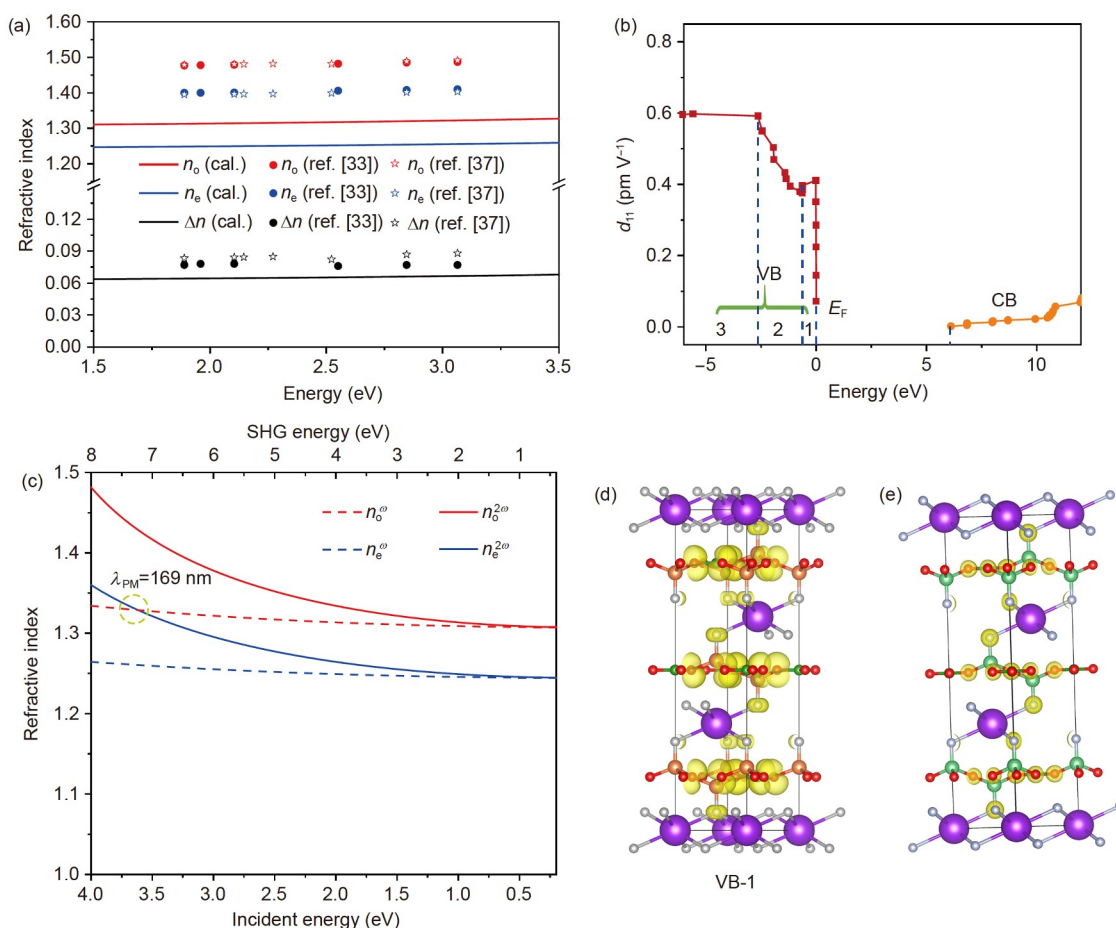


图 3 (a) KBBF 的双折射率计算结果和实验结果对比, (b) 二阶倍频系数 d_{11} 随截断能的变化图, (c) 折射率色散曲线和最短相位匹配波长, (d) VB-1 区域的电子密度图和 (e) 电荷密度图。紫球: K; 浅绿色球: Be; 深绿色球: B; 红色球: O; 灰色球: F。黄色阴影表示电荷分布密度 (网络版彩图)

Figure 3 (a) Comparison of the calculated and the experimental birefringence, (b) the change of d_{11} with the cut-off energy, (c) refractive index dispersion curves and the shortest phase-matching wavelength, and (d) the electron density diagram in the VB-1 region and (e) the charge density diagram of KBBF. Purple ball: K; light green: Be; dark green: B; red: O, and gray: F, respectively. The yellow shadow in (d) and (e) represents the charge distribution density (color online).

频性能的机制。

3.3.1 光学带隙

“木桶效应”被用于解释立方 $A^{\text{II}}_6(B^{\text{I}}_2C^{\text{II}})D^{\text{IV}}_4S_{16}$ 家族带隙的差异。研究表明带隙受限于最短板因素^[25]。本文中, 我们应用这一理论归纳了影响深紫外倍频晶体带隙的短板因素。从元素组成来看, 深紫外倍频晶体通常需要满足以下基本条件:

(1) 不能含有电子构型为 $d^1 \sim d^9$ 或者 $f^1 \sim f^{14}$ 的金属元素, 因为元素的 $d-d$ 跃迁, $d-f$ 跃迁或者 $f-f$ 跃迁会使得材料截止边红移, 从而不能到达 200 nm 以下; (2) 不能含有 d^0 元素 (Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} 等), 比如 KTP 的 TiO_6 和 LiNbO_3

中的 NbO_6 使得两者的截止边均大于 300 nm; (3) 不能含有具有 s 孤对电子的离子 (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Se^{4+} , Te^{4+}), 因为 s 孤对电子的 $n-\pi^*$ 跃迁和 $n-\sigma^*$ 跃迁会让材料的截止边红移, 从而不能到达 200 nm 以下透过。比如 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 含有 s 孤对电子的 I^{5+} 而导致截止边大于 200 nm。BiB₃O₆ 虽然同时具有非 π 共轭基团 (BO_4)⁵⁻ 和 π 共轭基团 (BO_3)³⁻, 但 Bi^{3+} 离子的存在使其无法进入深紫外区域。KBBF 的结构组成中没有包含以上三种短板因素, 所以能满足截止边小于深紫外墙 (200 nm) 的基本条件。

其次, 从 DOS 图分析来看, KBBF 的价带顶主要由 O、F 的 2p 轨道, 导带底主要由 Be、B 和 O 的 2p 轨道构成的, 可以推断: KBBF 的光学带隙主要是由 π 共轭

$(\text{BO}_3)^{3-}$ 平面三角形基团和非 π 共轭 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 四面体基团决定的. 同时, 由于KBBF的 π 共轭 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团的悬挂氧与非 π 共轭 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 基团相连, 拓宽了带隙. 从表1可以看出对于仅含非 π 共轭基团 $((\text{PO}_4)^{3-}, (\text{BO}_4)^{5-})$ 等的化合物, 截止边都小于180 nm, 而 BPO_4 的截止边更是达到了130 nm. 对于仅含 π 共轭基团 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}, (\text{BO}_3)^{3-}, (\text{NO}_3)^-$ 等的化合物, 由于 π 共轭基团能隙小且基团间存在 π - π 相互作用, 相对于仅含非 π 共轭基团的化合物, 截止边发生红移. 从表1的结果可以看出仅含 π 共轭基团的化合物截止边都大于180 nm. 例如 $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ 和 $\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ 的截止边大于200 nm, 无法通过深紫外墙, 这直接导致了它们无法在深紫外区域实现透过. KBBF的“ π 共轭限域”结构特征使得非 π 共轭 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 基团能够解耦 π 共轭 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团之间的 π - π 相互作用, 从而使得其截止边较短, 满足了深紫外透过的条件. 并且通过分析可以发现: 其它同样具有有“ π 共轭限域”结构特征的化合物, 也具有截止边较短的特点, 比如类KBBF化合物 $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 的截止边达到了155 nm.

3.3.2 双折射率

根据Neumann原理以及三方晶系的对称性, KBBF有两个独立的介电张量, 属于单轴晶体; 并且根据本文光学性质的计算结果和文献报导(图3a)可知 $n_o > n_e$, 所

以KBBF为负单轴晶体. 其中 n_o 在 ab 平面上, n_e 平行于 c 轴.

晶体的双折射率大小与材料光学各向异性直接相关. 而由于共价键具有方向性, 因此材料的光学各向异性主要由结构中具有共价特征的阴离子基团决定. 通过分析图3e中的KBBF的电荷密度图可以发现电荷主要集中在F和O原子上, 也就是电荷主要集中在 $[001]$ 方向上的 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 层上, 使得 $n_o > n_e$. 所以KBBF结构中 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 的2D层状结构, 是其大双折射率的主要来源.

材料的双折射来自于晶体结构中电子分布对外加电场的各向异性响应. 为了更好地理解元素对极化的贡献, 我们计算了Born有效电荷^[26], 它代表了对极化有效贡献的电荷量. Born有效电荷的定义是在线性范围内和零宏观电场条件下, 在 i 方向上产生的每个晶胞长度的宏观极化与原子在 j 方向上的对应的位移之间的比例系数, 计算公式为^[27]:

$$Z_{ij}^* = \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_i}{\partial u_j} = \frac{1}{e} \frac{\partial F_i}{\partial E_j} \quad i, j = x, y, z$$

其中 Ω 是单胞体积, e 是电子电荷, ∂P_i 和 ∂F_i 分别是 i 方向上的极化和力的微分, ∂u_j 和 ∂E_j 分别是 j 方向上的位移和电场强度的微分.

一旦获得Born有效电荷, 就可以获得不同方向的

表 1 三类含有 π 共轭基团/非 π 共轭基团的典型NLO材料及组成单元、截止边、双折射率(Δn)以及最短相位匹配波长(λ_{PM})

Table 1 Three representative types of typical NLO materials and the key parameters of cut-off edge, birefringence (Δn), and the shortest phase-matching wavelength (λ_{PM})

化合物	π 共轭基团	非 π 共轭基团	截止边 (nm)	$\Delta n @ \lambda$ (nm)	λ_{PM} (nm)
仅含非 π 共轭基团					
LiCs_2PO_4 ^[28]	/	$(\text{PO}_4)^{3-}$	174	0.010@1064	502
BPO_4 ^[29]	/	$(\text{BO}_4)^{5-}, (\text{PO}_4)^{3-}$	130	0.0056@589	>200
$\text{RbBa}_2[\text{PO}_3]_5$ ^[30]	/	$[\text{PO}_3]_\infty$	163	0.016@1064	460
仅含 π 共轭基团					
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ($\beta\text{-BBO}$) ^[31]	$(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$	/	189	0.114@1064	205
$\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{CO}_3]_3$	$(\text{CO}_3)^{2-}$	/	205	0.085@1064	258
$\text{Rb}_2\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ ^[32]	$(\text{NO}_3)^-$	/	270	0.091@532	>200
既含 π 共轭基团, 又含非 π 共轭基团					
$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) ^[33]	$(\text{BO}_3)^{3-}$	$(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$	148	0.084@589.3	163
$\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ ^[34]	$(\text{B}_3\text{O}_6)^{6-}$	$(\text{BO}_3\text{F})^{4-}$	155	0.114@1064	172
$\text{CsAlB}_3\text{O}_6\text{F}$ ^[35]	$(\text{B}_3\text{O}_6)^{6-}$	$(\text{AlO}_3\text{F})^{4-}$	166	0.091@1064	182
$\text{Ba}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ ^[36]	$(\text{NO}_3)^-$	$(\text{OH})^-$	190	0.080@532	<200

极化, 而宽禁带半导体中线性折射率与沿不同方向的极化直接相关. 通过Born有效电荷可方便地考察不同元素对双折射率的贡献.

由于KBBF为三方晶系, 因此寻常光的偏振方向在 xy 平面上, 非常光的偏振方向平行于 z 轴. 如图3所示, KBBF的寻常光(n_o)的折射率远大于非常光(n_e)的折射率. 从表2可以看出B和O原子的 $\Delta q > 0$ 且数值较大, 所以这两类原子对于KBBF双折射率起主要正贡献作用; 而K和F原子的 $\Delta q < 0$, 所以这两类原子对于KBBF双折射率起负贡献作用; Be原子虽然 $\Delta q > 0$, 但是由于它和O, F之间为较强的离子键作用, 因此 Δq 的数值较小, 对KBBF双折射率有弱的正贡献作用. 可以推断: 受外场影响时, KBBF中的B和O原子的极化率各向异性最大; K原子接近各向同性的. 这表明 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团对双折射率起着主要的贡献. 值得注意的是: 文献研究中对KBBF采用实空间原子切割技术分析的计算结果显示, $(\text{BO}_3)^{3-}$ 对双折射率的贡献约为60.54%, $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 贡献约为34.69%, K^+ 贡献4.08%^[21]. 根据Born有效电荷计算的结果来看, $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 中对双折射率的贡献最大的是与 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 共享的O原子而非 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 独有的Be和F原子, 所以实空间原子切割技术分析结果的使用上需要谨慎. 如果单纯只看 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 对双折射率的贡献能高达34.69%, 从而试图设计基于 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 基团的大双折射率材料是完全不可行的. 同样, 利用实空间原子切割技术分析SHG响应来源, 也存在类似需要注意的地方.

从表1的对比来看, 仅含 π 共轭基团材料的双折射率通常要比仅含非 π 共轭基团的材料大, 比如 β -BBO的双折射率达到了0.114@1064 nm. 这是因为 π 共轭基团, 如 $(\text{BO}_3)^{3-}$, $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$ 等, 比非 π 共轭基团的各向异性要大得多. 磷酸盐的双折射率通常都要小于0.05, 比如 $\text{RbBa}_2[\text{PO}_3]_5$ 的双折射率仅为0.016@

1064 nm, LiCs_2PO_4 的双折射率仅为0.010@1064 nm, 这是因为理想的磷酸根 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 具有 T_d 点群对称性, 表现为各向同性. 由于化合物同时含有 π 共轭基团和非 π 共轭基团时, 双折射率通常介于仅含 π 共轭基团的化合物和仅含非 π 共轭基团的化合物之间, 并且从理论上可能通过非 π 共轭基团的化学计量比调控 π 共轭基团的密度, 从而实现双折射率的大小调控. 由于KBBF晶体中含有 π 共轭 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团, 使其表现出较大双折射率; 同时非 π 共轭的四面体 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 基团使得 π 共轭的 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团能够排列在(001)平面上, 这种结构特点进一步使得KBBF的双折射率得到增强. 综上所述, KBBF之所以具有适中的双折射率, 主要是来源于 π 共轭 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团, 而不是非 π 共轭 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 基团. 但正是有非 π 共轭的 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 四面体基团所起到的结构协同作用, 才使得KBBF晶体结构中, π 共轭的 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团具有很好的共面性.

3.3.3 二阶倍频系数

由Kleinman对称性和 $R32$ 的空间群对称性, 可以判断KBBF有两个非零的二阶倍频系数 d_{11} 和 d_{14} , 并且根据ABINIT的计算结果(其中 $\chi_{111}=2d_{11}$, $\chi_{123}=2d_{14}$) (图S2), 可以看出使用规范守恒赝势, PAW-GGA和PAW-LDA三种方法计算得到的结果基本一致. 以规范守恒赝势为例, 静态时 $d_{11}=0.37 \text{ pm V}^{-1}$, $d_{14}=0.06 \text{ pm V}^{-1}$, 当入射光波长为1064 nm时, $d_{11}=0.48 \text{ pm V}^{-1}$, $d_{14}=0.08 \text{ pm V}^{-1}$, 这与文献报导^[27]是相符的.

从图3b可以看出对二阶倍频系数 d_{11} 贡献最大的区域是VB-1区域, 根据图3d图并结合态密度图分析可以看出VB-1区主要是由O和F的2p轨道组成的, 故对二阶倍频起着主要贡献的基团是非 π 共轭 BeO_3F 四面体基团和 π 共轭 BO_3 平面三角形基团. 根据文献中对KBBF采用实空间原子切割技术分析的结果, KBBF中 K^+ 对SHG系数仅有3%的贡献, 而 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 和 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 对SHG系数的贡献是主要的, 并且是相当的. 其中 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 的贡献约为52.3%, $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 的贡献约为44.9%^[27]. 但我们计算表明, $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 基团中Be和O, F之间为较强的离子键相互作用, 因此虽然实空间原子切割技术分析 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 对SHG系数的贡献接近50%, 但可以预知: 如果是一个仅含有 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 功能基团的化合物, 是不可能表现出强SHG响应的. 所以在SHG贡献的归属问题上, 我们还是认为 π 共轭 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团对

表 2 各个原子的Born有效电荷和 $\Delta q=|q_{xx}|-|q_{zz}|$

Table 2 The Born-effective charge and $\Delta q=|q_{xx}|-|q_{zz}|$

原子	q_{xx}	q_{yy}	q_{zz}	Δq
K	1.17872	1.17874	1.23151	-0.05279
Be	1.89794	1.89794	1.55903	0.33891
B	2.69086	2.69085	0.55807	2.13279
O	-2.33059	-1.59372	-0.77839	1.5522
F	-0.89057	-0.89057	-1.28480	-0.39423

KBBF倍频响应起主要的贡献作用; 而 K^+ 和 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 更多的只是起到结构调控的作用.

4 结论

本文通过理论计算, 研究分析了KBBF的电子结构和光学性质; 结合近期提出的“ π 共轭限域”策略指出: KBBF优异的深紫外非线性光学性能主要是来源于 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 二维层状次结构. 该次结构是由非 π 共轭的 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 基团和 π 共轭的 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团共同形成. 其中 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团对材料的功能(双折射率和SHG响应)起着决定性的作用; 而 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ 基团的贡献体现在结

构调控作用上, 也对 $(\text{BO}_3)^{3-}$ 基团起着分割限域的作用. 相对于目前已知的其它紫外可见倍频晶体而言, 正是由于KBBF的“ π 共轭限域”结构特征, 使得该晶体能够较完美地结合非 π 共轭基团和 π 共轭基团各自的优点, 在保证深紫外截止边尽可能小的同时保持了材料具有适中的双折射率, 从而实现了两者间的平衡. 这些使得KBBF具有能够穿过深紫外屏障的最短相位匹配波长, 成为目前唯一能够商用的深紫外倍频晶体. 这些结构-性能关系的理解为进一步设计和发现新型、高效的深紫外倍频晶体材料及如何在倍频材料中实现带隙和双折射率平衡提供了重要的参考.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Cyranoski D. *Nature*, 2009, 457: 953–955
- 2 Kang L, Liang F, Jiang X, Lin Z, Chen C. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 209–217
- 3 Shen Y, Zhao S, Luo J. *Coord Chem Rev*, 2018, 366: 1–28
- 4 Chen CT. *Acta Phys Sin*, 1977, 26: 486–499
- 5 Lyu HC, Zhao YC, Yang G, Dong BW, Qi J, Zhang JY, Zhu ZZ, Sun Y, Yu GH, Jiang Y, Wei HX, Wang J, Lu J, Wang ZH, Cai JW, Shen BG, Yang F, Zhang SJ, Wang SG. *Acta Phys Sin*, 2020, 69: 096801
- 6 Xu Z, Zhang S, Zhou X, Zhang F, Yang F, Wang Z, Zong N, Liu G, Zhao L, Yu L, Chen C, Wang X, Peng Q. *Front Inf Technol Electron Eng*, 2019, 20: 885–913
- 7 Lin Z, Wang Z, Chen C, Chen SK, Lee MH. *Chem Phys Lett*, 2003, 367: 523–527
- 8 Yu J, Liu L, Jin S, Zhou H, He X, Zhang C, Zhou W, Wang X, Chen X, Chen C. *J Solid State Chem*, 2011, 184: 2790–2793
- 9 Zhao S, Gong P, Bai L, Xu X, Zhang S, Sun Z, Lin Z, Hong M, Chen C, Luo J. *Nat Commun*, 2014, 5: 4019
- 10 Xia M, Li F, Mutailipu M, Han S, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 14650–14656
- 11 Liu X, Kang L, Gong P, Lin Z. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 13574–13578
- 12 Xiong L, Wu LM, Chen L. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 25063–25067
- 13 Zhang Z, Wang Y, Zhang B, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 6577–6581
- 14 Mei L, Huang X, Wang Y, Wu Q, Wu B, Chen C. *Z Krist-Cryst Mater*, 1995, 210: 93–95
- 15 Kresse G, Furthmüller J. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 16 Kohn W. *Rev Mod Phys*, 1999, 71: 1253–1266
- 17 Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 18 Kresse G, Joubert D. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758–1775
- 19 Laksari S, Chahed A, Abbouni N, Benhelal O, Abbar B. *Comput Mater Sci*, 2006, 38: 223–230
- 20 Rashkeev SN, Lambrecht WRL, Segall B. *Phys Rev B*, 1998, 57: 3905–3919
- 21 Fang Z, Lin J, Liu R, Liu P, Li Y, Huang X, Ding K, Ning L, Zhang Y. *CrystEngComm*, 2014, 16: 10569–10580
- 22 Sharma S, Ambrosch-Draxl C. *Physica Scripta*, 2004, T109: 128–134
- 23 Yang G, Gong P, Lin Z, Ye N. *Chem Mater*, 2016, 28: 9122–9131

- 24 Meng X, Gong P, Tang C, Yin W, Lin Z, Xia M. *Adv Opt Mater*, 2021, 9: 2100594
- 25 Lian YK, Li RA, Liu X, Wu LM, Chen L. *Cryst Growth Des*, 2020, 20: 8084–8089
- 26 Born M, Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: The Clarendon, 1955, 262–265
- 27 Spaldin NA. *J Solid State Chem*, 2012, 195: 2–10
- 28 Li L, Wang Y, Lei BH, Han S, Yang Z, Poeppelmeier KR, Pan S. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 9101–9104
- 29 Li Z, Lin Z, Wu Y, Fu P, Wang Z, Chen C. *Chem Mater*, 2004, 16: 2906–2908
- 30 Zhao S, Gong P, Luo S, Bai L, Lin Z, Ji C, Chen T, Hong M, Luo J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8560–8563
- 31 French RH, Ling JW, Ohuchi FS, Chen CT. *Phys Rev B*, 1991, 44: 8496–8502
- 32 Zou G, Lin C, Kim H, Jo H, Ok K. *Crystals*, 2016, 6: 42
- 33 Wu B, Tang D, Ye N, Chen C. *Optical Mater*, 1996, 5: 105–109
- 34 Wang X, Wang Y, Zhang B, Zhang F, Yang Z, Pan S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14119–14123
- 35 Liu H, Wang Y, Zhang B, Yang Z, Pan S. *Chem Sci*, 2020, 11: 694–698
- 36 Dong X, Huang L, Liu Q, Zeng H, Lin Z, Xu D, Zou G. *Chem Commun*, 2018, 54: 5792–5795
- 37 Chen CT, Wang G, Wang X, Zhu Y, Xu Z, Kanai T, Watanabe S. *IEEE J Quantum Electron*, 2008, 44: 617–621

The dependence of crystal structure and ultraviolet nonlinear optical property of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ by density functional theory and π -conjugate confinement

Xin Liu¹, Ling Chen^{2*}, Li-Ming Wu^{1*}

¹Key Laboratory of Theoretical and Computational Photochemistry, Ministry of Education, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

²Beijing Key Laboratory of Energy Conversion and Storage Materials, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

* Corresponding authors (email: chenl@bnu.edu.cn, wlm@bnu.edu.cn)

Abstract: $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) is currently the only commercialized deep-ultraviolet (DUV) nonlinear optical (NLO) crystal, and its crystal structure is one of the most-utilized templates for the rational design; therefore, the understanding and elaboration of its structure–property relationship has an important significance. Herein, on the basis of density-functional theory (DFT), the bonding mode and the electronic structure of the KBBF are deeply investigated, and the contributions of the component groups, *i.e.*, the BO_3 π -conjugated group and the BeO_3F non- π -conjugated group, to the DUV–NLO properties are explored and explained. The “ π -conjugated confinement” feature of the KBBF structure allows it to achieve the highly desired balance between the wide band-gap and the large birefringence, and eventually enables KBBF to achieve the second harmonic generation in the high-energy DUV-spectral region. These understanding and elaboration of the “ π -conjugated confinement” may provide useful insights for the future design of the DUV–NLO materials.

Keywords: nonlinear optical materials, deep-ultraviolet nonlinear optical crystals, KBBF, DFT, π -conjugated confinement

doi: 10.1360/SSC-2021-0274