

一种钷硼酸盐 $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$ 的结构、 合成及光学性质

崔心冬¹, 耿亚茹¹, 贾贞¹, 李洪亮¹, 孙建之¹, 王志刚¹, 吕元琦², 夏明军³

(1. 德州学院化学化工学院, 德州 253023; 2. 德州学院, 实验管理中心, 德州 253023;

3. 中国科学院理化技术研究所, 人工晶体研究发展中心, 中国科学院功能晶体与激光技术重点实验室, 北京 100190)

摘要: 在 $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ 体系中, 用自发结晶的方法获得了一种钷硼酸盐 $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$ (RLGBO) 单晶, 同时, 用固相合成法获得了 RLGBO 粉末多晶。单晶结构解析表明, RLGBO 属于正交晶系, $Pbcm$ 空间群, 晶胞参数 $a = 7.0259(3) \text{ \AA}$, $b = 9.6103(4) \text{ \AA}$, $c = 10.0562(4) \text{ \AA}$ 和 $z = 4$ 。热学性质表明, RLGBO 在 $840 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持良好的热稳定性。在 RLGBO 中分别掺杂 2% 的 Ce^{3+} , 80% 的 Eu^{3+} 和 50% 的 Tb^{3+} 之后, 其结构不会发生改变。在紫外光及近紫外光激发下, RLGBO: Ce^{3+} , RLGBO: Eu^{3+} 和 RLGBO: Tb^{3+} 可分别发射蓝光, 红光和绿光。结果表明, RLGBO 化合物可作为发光物质的基质材料。

关键词: 硼酸盐; 自发结晶; 荧光; 固相反应; RLGBO

中图分类号: O734

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2020)06-1071-07

DOI: 10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2020.06.011

Structure, Synthesis and Optical Properties of Gadolinium-based Borate $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$

CUI Xindong¹, GENG Yaru¹, JIA Zhen¹, LI Hongliang¹, SUN Jianzhi¹, WANG Zhigang¹,
LYU Yuanqi², XIA Mingjun³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Dezhou University, Dezhou 253023, China; 2. Experiment Management Center, Dezhou University, Dezhou 253023, China; 3. Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology, Beijing Center for Crystal Research and Development, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The gadolinium-based borate $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$ (RLGBO) single crystals were obtained by the spontaneous crystallization method from the $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ system. Meanwhile, the polycrystalline powder RLGBO were obtained by solid phase reaction. The analysis of single crystal structure shows that RLGBO belongs to the orthorhombic system, $Pbcm$ space group, with cell parameters of $a = 7.0259(3) \text{ \AA}$, $b = 9.6103(4) \text{ \AA}$, $c = 10.0562(4) \text{ \AA}$ and $z = 4$. Thermal properties indicate that RLGBO is stable below $840 \text{ }^\circ\text{C}$. After 2% Ce^{3+} , 80% Eu^{3+} and 50% Tb^{3+} are doped in the RLGBO respectively, the host structure remains unchanged. Under ultraviolet (UV) or near-UV light excitation, RLGBO: Ce^{3+} , RLGBO: Eu^{3+} and RLGBO: Tb^{3+} can emit blue, red and green lights, respectively. The results show that RLGBO is a promising matrix compound for luminescence materials.

Key words: borate; spontaneous crystallization; fluorescence; solid phase reaction; RLGBO

0 引 言

硼酸盐化合物中, B 原子可以与 O 原子配位形成 BO_3 三角形和 BO_4 四面体两种结构单元, 二者既可以共氧桥联的方式构成更复杂的 B_3O_6 、 B_3O_7 、 B_5O_{10} 等基团, 也可以缩聚形成复杂多变的结构类型^[1-7], 因此硼

基金项目: 国家自然科学基金(21706027); 山东省本科教改项目(M2018X015); 山东省自然科学基金(ZR2018LB021); 山东省大学生创新训练计划(201910448036)

作者简介: 崔心冬(1998-), 男, 山东省人。E-mail: dzxyxd@126.com

通讯作者: 贾贞, 博士, 副教授。E-mail: dzxyjz@126.com

酸盐化合物具有结构及性质多样的优点,具有重要的研究价值。过去的几十年,硼酸盐晶体在固态激光领域有着令人瞩目的表现^[8-12],出现了偏硼酸钡晶体(β -BBO)^[8]、三硼酸锂晶体(LBO)^[9]、氟代硼铍酸钾晶体(KBBF)^[10]等性能优良的非线性光学晶体材料。

最近,作为无机发光材料的基质物质,稀土硼酸盐化合物引起了研究人员的广泛关注。例如掺杂 Eu^{3+} 的 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ 和 YBO_3 可以作为红色发光材料^[13-14], $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}^{3+}$ 可发射白光^[15]。相对于铝酸盐^[16-17]、磷酸盐^[18]和硅酸盐^[19]等基质,硼酸盐化合物具有透过性能好、结构多样、合成温度较低、稳定性好、原料价廉的优点。然而,迄今为止,还未有可商业化的硼酸盐基发光材料出现。本文以开发高性能的发光基质材料为目标,选用在紫外及可见光区有良好透光性能的 Gd^{3+} 、 Li^+ 和 Rb^+ 阳离子,以平面三角形的 BO_3 为骨架,采用助熔剂自发结晶法得到了钷基的硼酸盐 $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$ (RLGBO)单晶,同时用高温固相法合成了其粉末多晶。RLGBO化合物属于正交晶系,晶体场对称性较低,有利于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁,从而使RLGBO: Eu^{3+} 发射较纯的红光,同时, Gd^{3+} 还能被 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 替换,分别发射蓝光及绿光。

1 实 验

1.1 主要仪器与试剂

Bruker Smart APEX II型单晶衍射仪,Bruker D8 Advance粉末衍射仪,NETZSCH STA449 F5热分析仪,Edinburgh FLS980荧光光谱仪。

分析纯的 Rb_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 H_3BO_3 和 CeO_2 购于国药集团化学试剂有限公司,纯度为99.99%的 Gd_2O_3 、 Eu_2O_3 和 Tb_4O_7 购于上海跃龙有色金属有限公司。

1.2 化合物合成

按照 $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$ (RLGBO)、 $\text{Rb}_2\text{LiGd}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{B}_2\text{O}_6$ (RLGBO: $x\text{Ce}^{3+}$)、 $\text{Rb}_2\text{LiGd}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_6$ (RLGBO: $x\text{Eu}^{3+}$)和 $\text{Rb}_2\text{LiGd}_{(1-x)}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_6$ (RLGBO: $x\text{Tb}^{3+}$)化合物中各元素的化学计量比,准确称取一定量的原料置于玛瑙研钵中混合研磨均匀,然后将混合物转移至刚玉坩埚中。将盛料的刚玉坩埚置于马弗炉中,调节温度控制器以 $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,保温24 h预烧结,取出冷却到室温,研磨,然后升温至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧48 h,中间取出研磨3~4次。整个过程中用粉末X射线衍射(XRD)验证反应是否完全。所有预烧、烧结均在空气气氛中进行。

图1为合成的RLGBO化合物的XRD图谱,与计算模拟的XRD图谱相匹配,在同一晶面指数上的峰强差异是由多晶粉末的择优取向造成的。同时可以看出,在RLGBO化合物中分别掺杂2%浓度的 Ce^{3+} ,80%浓度的 Eu^{3+} 和50%浓度的 Tb^{3+} 之后,其XRD图谱没有明显的变化,也没有明显的杂质峰出现,表明上述稀土离子已经成功地占据了RLGBO化合物中 Gd^{3+} 的结晶位点。

1.3 热稳定性分析

将14.4847 mg RLGBO样品置于铂金坩埚中,在氮气气流条件下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 $1220\text{ }^\circ\text{C}$,再以同一速率降至室温,获得的热稳定性数据如图2所示。TG曲线表明,加热至 $840\text{ }^\circ\text{C}$ 时,RLGBO化合物开始失重,同时开始出现吸热现象(DSC曲线),随着温度增加,在 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一个尖锐的吸热峰,而降温过程,没有明显的放热峰出现。实验数据说明,在低于 $840\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,RLGBO化合物可以保持很好的热稳定性。

1.4 晶体生长

称取一定量的 Rb_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Gd_2O_3 和 H_3BO_3 原料(摩尔比6:3:1:10),混合研磨均匀,转移至铂金坩埚中,将盛有混合原料的铂金坩埚置于马弗炉中,以 $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,在此温度保温24 h使熔体充分匀质。然后以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率使熔体缓慢降温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,关闭电源,使熔体自然冷却到室温,得到透明的毫米级RLGBO小晶体。

1.5 结构解析

挑选尺寸为 $0.15 \times 0.10 \times 0.13\text{ mm}^3$ 的RLGBO无色透明单晶,温度为293 K进行单晶X射线衍射分析。用Crystalclear软件对单胞参数精修和数据还原,用XPREP软件进行吸收校正^[20],用SHELXS软件直接法解

析出初步结构,用 SHELXTL PC 软件对结构进行精修^[21]。RLGBO 晶体的结晶学数据、数据收集和精修情况如表 1~3 所示。

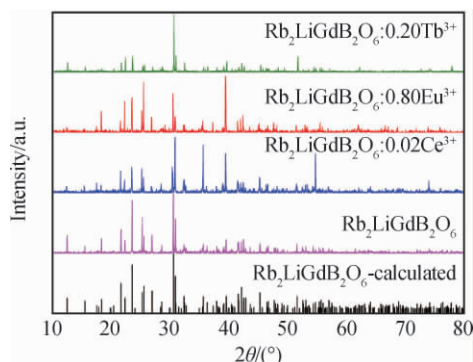


图1 合成的多晶粉末和模拟的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of as-synthesized polycrystalline powders and simulated

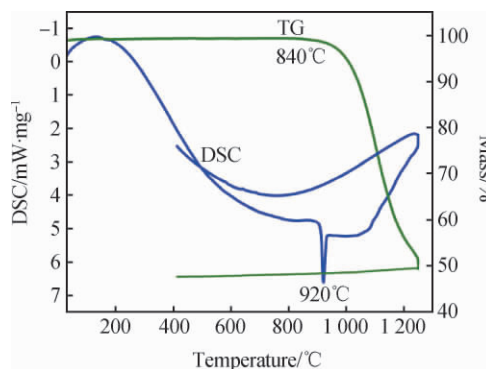


图2 RLGBO 化合物的 DSC 和 TG 曲线
Fig.2 DSC and TG curves of RLGBO

表 1 RLGBO 晶体数据与结构精修参数

Table 1 Crystallographic data and structural refinement parameters of $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$

Empirical formula	$\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$	$F(000)$	796
Formula weight	452.75	$\theta/(\circ)$	$3.59 < \theta < 26.36$
Crystal system	Orthorhombic	Data/restraints/parameters	735/0/66
Space group	$Pbcm$	GOF(F^2)	1.068
$a/\text{Å}$	7.025 9(3)	Final R indices [$F_0^2 > 2\sigma(F_c^2)$] ^a	$R_1 = 0.0136$
$b/\text{Å}$	9.610 3(4)		$wR_2 = 0.0333$
$c/\text{Å}$	10.056 2(4)	Final R indices (all data) ^a	$R_1 = 0.0144$
$\alpha = \beta = \gamma$	90°		$wR_2 = 0.0335$
$V/\text{Å}^3$	679.00(5)	Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$
Z	4		$-12 \leq k \leq 11$
$D_c/g \cdot \text{cm}^{-3}$	4.429		$-12 \leq l \leq 11$
μ/mm^{-1}	23.982		

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} \text{ and } wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)}{\sum wF_0^4} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ for } F_0^2 > 2\sigma(F_c^2)$$

表 2 RLGBO 的原子坐标和等效热参数

Table 2 Atomic coordinates, equivalent isotropic temperature factors of $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$
Rb1	0.779 3(0)	0.585 5(0)	0.444 4(0)	0.021 80(12)
Li1	1.047 7(10)	0.350 8(8)	0.250 0	0.012 0(14)
Gd1	0.636 5(0)	0.239 2(0)	0.250 0	0.007 51(10)
B1	0.344 9(6)	0.441 7(5)	0.250 0	0.010 8(9)
B2	0.802 7(8)	0.250 0	0.500 0	0.009 7(9)
O1	0.526 1(4)	0.495 9(3)	0.250 0	0.013 4(6)
O2	0.893 7(3)	0.304 3(2)	0.391 2(2)	0.012 9(4)
O3	0.605 4(5)	0.250 0	0.500 0	0.014 2(7)
O4	0.190 0(5)	0.529 5(3)	0.250 0	0.021 6(8)
O5	0.316 9(4)	0.299 5(3)	0.250 0	0.012 1(6)

^a U_{eq} is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

单晶结构解析表明,RLGBO 化合物属于正交晶系, $Pbcm$ 空间群,晶胞参数 $a = 7.025 9(3) \text{ Å}$, $b = 9.610 3(4) \text{ Å}$, $c = 10.056 2(4) \text{ Å}$ 和 $z = 4$ 。RLGBO 单胞中,Rb,Li,Gd 原子均只有一个结晶位置,其中,Rb 原

子和 Gd 原子均与 8 个 O 原子成键,分别构成 RbO_8 和 GdO_8 多面体, Li 原子与 4 个 O 原子相连形成 LiO_4 四面体构型,而 B 原子与三个 O 原子成键,形成平面三角形结构(如图 3)。

表 3 RLGBO 的部分键长数据

Table 3 Selected bond lengths of $\text{Rb}_2\text{LiGdB}_2\text{O}_6$

Bond	Length/Å	Bond	Length/Å
Rb1-O1(×1)	2.780(2)	Gd1-O1(×1)	2.603(3)
Rb1-O2(×1)	2.870(2)	Gd1-O1(×1)	2.586(3)
Rb1-O2(×1)	3.022(2)	Gd1-O2(×2)	2.382(2)
Rb1-O2(×1)	3.160(2)	Gd1-O3(×2)	2.5257(3)
Rb1-O3(×1)	3.181(3)	Gd1-O4(×1)	2.356(3)
Rb1-O4(×1)	3.2727(11)	Gd1-O5(×1)	2.319(3)
Rb1-O5(×1)	2.917(2)	B1-O1(×1)	1.376(5)
Rb1-O5(×1)	3.3347(12)	B1-O4(×1)	1.376(5)
Li1-O2(×2)	1.840(5)	B1-O5(×1)	1.380(6)
Li1-O4(×1)	1.987(8)	B2-O2(×2)	1.370(3)
Li1-O5(×1)	1.954(7)	B2-O3(×1)	1.387(6)

在 RLGBO 结构中,相邻的 GdO_8 多面体通过共用 O(3) 原子相互连接, B(2) 原子与两个 GdO_8 多面体中间的 O 原子配位生成 $\text{B}(2)\text{O}_3$ 平面三角形结构,形成 $[\text{GdO}_5\text{BO}_3]_n$ 链状结构,并在 c 方向无限延伸(图 4(a)~(b))。该连接方式与 $\text{Rb}_2\text{LiNdB}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Rb}_2\text{LiLaB}_2\text{O}_6$ 和 $\text{Rb}_2\text{LiTbB}_2\text{O}_6$ 化合物结构类似^[22-24]。进一步地,在 (b, c) 面上, $[\text{GdO}_5\text{BO}_3]_n$ 互相连接形成 $[\text{Gd}_4\text{B}_4\text{O}_{24}]_n$ 重复单元,沿着 c 方向延伸(如图 4(b))。图 4(c) 表明, $[\text{Gd}_4\text{B}_4\text{O}_{24}]_n$ 形成层状结构并沿着 b 轴无限延伸,这些层被 Rb 和 Li 原子隔开,其中, Rb 原子与 $[\text{Gd}_4\text{B}_4\text{O}_{24}]_n$ 层的距离比 Li 原子与 $[\text{Gd}_4\text{B}_4\text{O}_{24}]_n$ 层的距离要小。

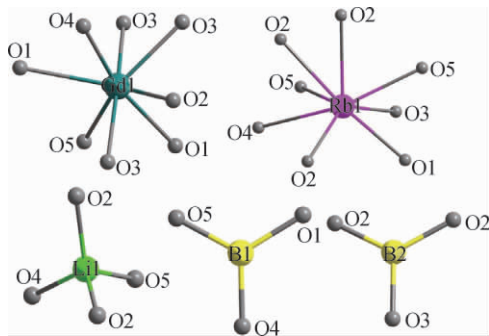


图 3 Rb, Li, Gd, B 原子的配位环境

Fig. 3 Coordination environments of Gd, Rb, Li and B atoms

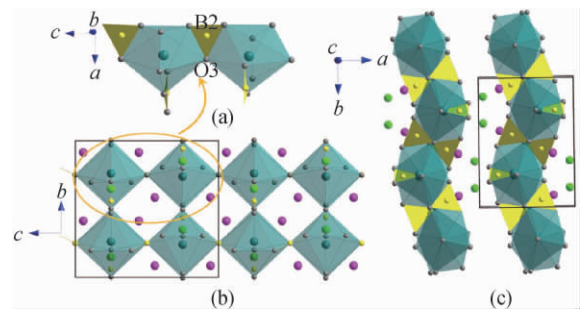


图 4 RLGBO 的晶体结构

Fig. 4 Crystal structure of RLGBO

2.2 光学性质

图 5 表明,在 310~360 nm 近紫外波段,RLGBO: Ce^{3+} 化合物表现强的吸收,峰值位于 336 nm,对应于 Ce^{3+} 的 4f 基态电子能级,与受晶体场影响分裂的激发态 5d 电子激发态之间的吸收跃迁^[25-26]。用 336 nm 作为激发波长,得到一个由 350~500 nm 范围内的宽谱带发射光,最大发射波长位于 394 nm,对应于 5d 激发态向 4f 基态的电子能级跃迁释放的能量,在 CIE 色彩图上的坐标值为(0.154 1, 0.048 4),位于蓝光区域(如图 6)。

电子组态为 $[\text{Xe}]4f^6$ 的 Eu^{3+} 很容易得到一个电子还原为半满组态 $[\text{Xe}]4f^7$ 的 Eu^{2+} 。在 RLGBO: 0.50Eu^{3+} 化合物中, Eu^{3+} 占据了 Gd^{3+} 的结晶点,形成了 Eu-O 键,电子从与其配位的 O^{2-} 的 2p 轨道迁移到 Eu^{3+} 的 4f 壳层中,发生 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移吸收,对应于图 7 中,峰值为 303 nm,从 240 nm 到 310 nm 之间的宽吸收带^[27-29]。另外,激发光谱中,峰值位于 317 nm 和 326 nm 的峰,对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_j$ 跃迁吸收,在更长波段出现的峰值为 362 nm, 378 nm, 394 nm 和 415 nm 的四组峰,分别对应于 Eu^{3+} 的电子从 ${}^7\text{F}_0$ 到 ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_{2,4}$, ${}^5\text{L}_6$ 和 ${}^5\text{D}_3$ 跃迁吸收。

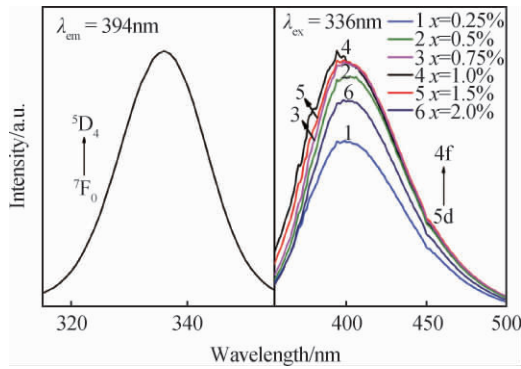


图 5 RLGB0: $x\text{Ce}^{3+}$ 的荧光激发与发射光谱
Fig. 5 Photoluminescence excitation and emission spectra of RLGB0: $x\text{Ce}^{3+}$

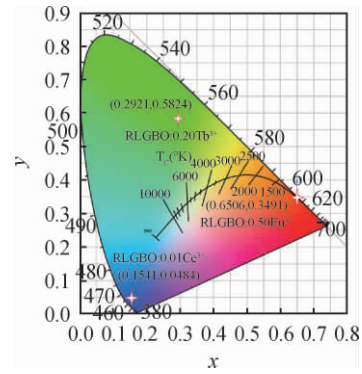


图 6 RLGB0: 0.01Ce^{3+} , RLGB0: 0.50Eu^{3+} 和 RLGB0: 0.20Tb^{3+} 的 CIE 坐标图
Fig. 6 CIE coordinates of RLGB0: 0.01Ce^{3+} , RLGB0: 0.50Eu^{3+} 和 RLGB0: 0.20Tb^{3+}

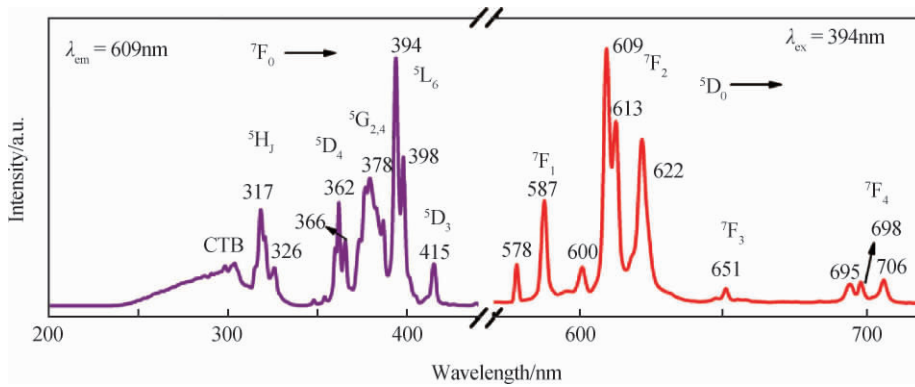


图 7 RLGB0: 0.50Eu^{3+} 的荧光激发与发射光谱
Fig. 7 Photoluminescence excitation and emission spectra of RLGB0: 0.50Eu^{3+}

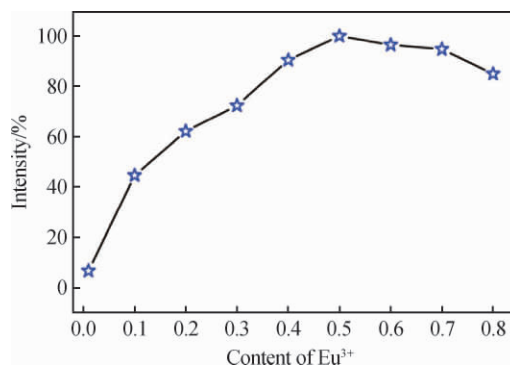
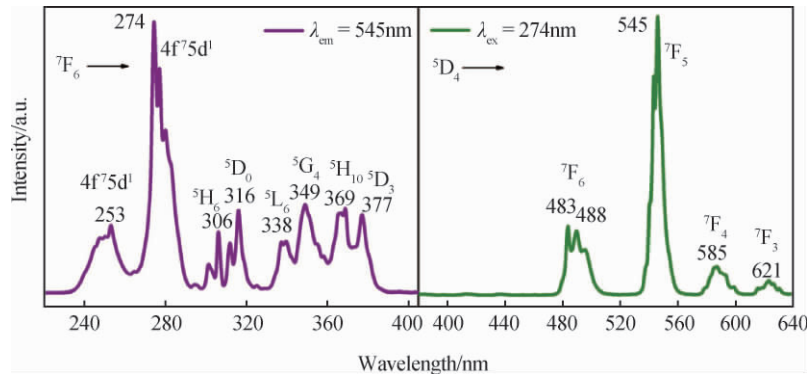


图 8 RLGB0: $x\text{Eu}^{3+}$ 发射光强度 ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ @ 609 nm)
Fig. 8 Photoluminescence intensity emission of RLGB0: $x\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ @ 609 nm)

以 394 nm 的近紫外光作为激发光, 得到 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}$ 跃迁发射特征红光光谱(如图 7)。受基质晶体场影响, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁分裂为较弱的 578 nm 和 587 nm 两组峰; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁发射光谱最强, 对应于 600 nm、609 nm、613 nm 和 622 nm 四重峰; 而 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 跃迁对应的的光谱很弱。其中, 峰值为 609 nm 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁表现典型的红色光谱, 在 CIE 色彩图上的坐标值为 (0.6506, 0.3491) (如图 6)。

RLGB0: 0.20Tb^{3+} 化合物的激发光谱位于 220 ~ 400 nm 波长范围内(如图 9), 最高峰位于 274 nm, 归属于 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 能级跃迁吸收。受晶体场影响, $^7\text{F}_6 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 跃迁分裂为多重峰, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{H}_6$ 分裂为三重峰^[30-32]。以 274 nm 作为激发波长, RLGB0: 0.20Tb^{3+} 化合物发射光谱位于 475 ~ 640 nm 范围之内, 可归属于

图 9 RLGBO:0.20Tb³⁺ 的荧光激发与发射光谱Fig. 9 Photoluminescence excitation and emission spectra of RLGBO:0.20Tb³⁺

Tb³⁺ 的⁵D₄ 到⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3) 能级跃迁发射^[33]。其中, 峰值为 545 nm 的⁵D₄→⁷F₅ 跃迁具有最大的发射强度, 表现明显的绿色光谱, CIE 色彩图上的坐标值为 (0.292 1, 0.582 4) (如图 6)。

图 5, 图 8 和图 10 表明, 在 RLGBO 基质中, 随着 Ce³⁺, Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 掺杂浓度的增加, 材料发射光强度先逐渐增加, 当 Ce³⁺, Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 浓度分别为 1.0%, 50% 和 20% 时, 发光强度达到最大值, 随着掺杂浓度继续增加, 光谱强度逐渐降低, 出现浓度猝灭现象。

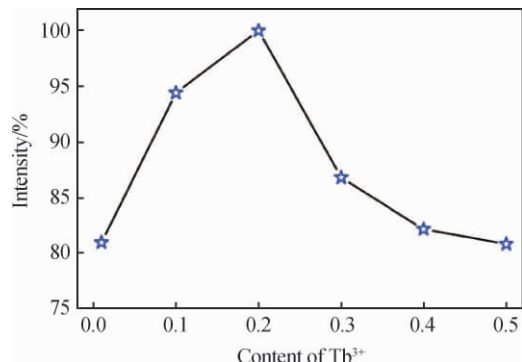
图 10 RLGBO: xTb³⁺ 发射光强度(λ_{ex} = 274 nm @ 545 nm)

Fig. 10 Photoluminescence intensity emission of

RLGBO: xTb³⁺ (λ_{ex} = 274 nm @ 545 nm)

3 结 论

用自发结晶方法获得了一种钷基硼酸盐单晶 RLGBO, 结构解析表明其空间群为 *Pbcm*, 晶胞参数 $a = 7.025\ 9(3)\ \text{\AA}$, $b = 9.610\ 3(4)\ \text{\AA}$, $c = 10.056\ 2(4)\ \text{\AA}$ 和 $z = 4$ 。用高温固相合成法得到了 RLGBO 及掺杂 Ce³⁺, Eu³⁺ 和 Tb³⁺ 的粉末多晶样品。热学稳定性测试表明 RLGBO 分解温度为 840 °C, 荧光发射光谱表明 RLGBO : Ce³⁺、RLGBO: Eu³⁺ 和 RLGBO: Tb³⁺ 可分别发射蓝色、红色、绿色光谱。

参 考 文 献

- [1] 夏明军, 李如康. KCaZn₂(BO₃)₂F 的固相合成、晶体结构及表征 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(5): 799-803.
- [2] Xia M J, Jiang X X, Lin Z S, et al. "All-Three-in-One": a new bismuth-tellurium-borate Bi₃TeBO₉ exhibiting strong second harmonic generation response [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(43): 14190-14193.
- [3] Jiang X X, Yang Y, Molokeev M S, et al. Zero linear compressibility in nondense borates with a "Lu-Ban Stool"-like structure [J]. Advanced Materials, 2018, 30(32): 1801313.
- [4] Guo J Y, Tudi A, Han S J, et al. Sn₂B₅O₉Cl: 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.
- [5] Tang R L, Hu C L, Wu B L, et al. Ca₂GeB₂O₇ and Ca_{1.78}Cd_{0.22}GeB₂O₇: two acentric borogermanates with a melilite-like structure and short ultraviolet cutoff edge [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6(9): 2304-2310.
- [6] 林哲帅, 吴以成. 非线性光学晶体探索的理论方法发展 [J]. 人工晶体学报, 2019, 48(10): 1773-1781.
- [7] 杨志华, 潘世烈. 新型非线性光学晶体设计及预测研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2019, 48(7): 1173-1189.
- [8] Chen C T, Wu B C, Jiang A D, et al. A new-type ultraviolet SHG crystal-beta-BaB₂O₄ [J]. Scientia Sinica Series B-Chemical Biological Agricultural Medical & Earth Sciences, 1985, 28(3): 235-243.
- [9] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. New nonlinear-optical crystal-LiB₃O₅ [J]. Journal of the Optical Society of America B, 1989, 6(4): 616-

- 621.
- [10] Wu B C, Tang D Y, Ye N, et al. Linear and nonlinear optical properties of the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) crystal [J]. *Optical Materials*, 1996, 5(1-2): 105-109.
- [11] 付盈, 单法宪, 李凯, 等. $\text{La}_2\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{B}_{10}\text{O}_{19}$ (Sr^{2+} : LCB) 晶体的生长及光学性质 [J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(8): 2011-2015.
- [12] Jia Z, Zhang N N, Ma Y Y, et al. Top-seeded solution growth and optical properties of deep-UV birefringent crystal $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_6)_2$ [J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17, 2: 558-562.
- [13] Zhang Y, Li Y D, Yin Y S. Red photoluminescence and morphology of Eu^{3+} doped $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ phosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 400(1-2): 222-226.
- [14] Zhang X W, Fu Y X, Zhao Z, et al. Statistical design for the optimization of the red to orange ratio in YBO_3 : Eu^{3+} phosphors [J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 194: 311-315.
- [15] Fawad U, Kim H J, Khan S, et al. Photoluminescent properties of white-light-emitting $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Dy^{3+} phosphor [J]. *Solid State Sciences*, 2016, 62: 1-5.
- [16] Nakamura S, Fasol G. The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers [M]. Beilin: Springer, 1997.
- [17] Bando K, Sakano K, Noguchi Y, et al. Development of high-bright and pure-white LED lamps [J]. *Journal of the Illuminating Engineering Institute of Japan*, 1998, 22(1): 1-5.
- [18] Long J, Chu F, Wang Y, et al. $\text{M}_8\text{MgSc}(\text{PO}_4)_7$: $x\text{Dy}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}/\text{Sr}$) single-phase full-color phosphor with high thermal emission stability [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(17): 10381-10386.
- [19] Wang J, Lin H, Huang Q, et al. Structure and luminescent behavior of the single-ion activated single-phased $\text{Ba}_2\text{Y}_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}$: Eu white-light phosphor [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5: 1789-1797.
- [20] Crystal Clear. Rigaku Corporation [M], Tokyo, Japan, 2008.
- [21] Sheldrick G. A short history of SHELX [J]. *Acta Crystallogr. A*, 2008, 64: 112-122.
- [22] Chen P Y, Xia M J, Li R K. Mixed alkali neodymium orthoborates: $\text{K}_9\text{Li}_3\text{Nd}_3(\text{BO}_3)_7$ and $\text{A}_2\text{LiNd}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2016, 642(5): 424-430.
- [23] Xu D, Zhang F, Sun Y, et al. $\text{LiRb}_2\text{LaB}_2\text{O}_6$: a new rare-earth borate with a MOF-5-like topological structure and a short UV cut-off edge [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(1): 193-199.
- [24] Jia Z, Wang D, Huang Q, et al. Synthesis, single crystal structure, optical, and magnetic properties of mixed-alkali-metal terbium borate $\text{Rb}_2\text{LiTbB}_2\text{O}_6$ [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2020, 31(8): 6288-6294.
- [25] Setlur A, Heward W, Gao Y, et al. Crystal chemistry and luminescence of Ce^{3+} -doped $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$ and its use in LED based lighting [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(14): 3314-3322.
- [26] 王运锋, 崔少博, 郭爽, 等. Ce^{3+} 敏化 YAG: Nd^{3+} 单晶的红外发光性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(3): 407-411.
- [27] Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 295: 1-45.
- [28] Zhu G, Li Z, Wang C, et al. Highly Eu^{3+} ions doped novel red emission solid solution phosphors $\text{Ca}_{18}\text{Li}_3(\text{Bi}, \text{Eu})(\text{PO}_4)_{14}$: structure design, characteristic luminescence and abnormal thermal quenching behavior investigation [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(5): 1624-1632.
- [29] 孙继强, 张振乾, 马晶, 等. 不同晶体结构 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$: Eu^{3+} 荧光粉的合成及其发光性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(2): 222-228.
- [30] Dieke G H, Crosswhite H M. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths [J]. *Applied Optics*, 1963, 2(7): 675-686.
- [31] Yuan D, Gao Z, Jia Z, et al. Growth, polarized Raman and fluorescence properties of $\text{TbCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystal [J]. *Optical Materials*, 2015, 42: 435-440.
- [32] Jia Z, Xia M J. Congruent melt terbium-rich borate $\text{Na}_2\text{Tb}_2\text{B}_2\text{O}_7$: synthesis, crystal structure, optical and magnetic properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 743: 537-542.
- [33] Atuchin V V, Aleksandrovsky A S, Chimitova O D, et al. Synthesis and spectroscopic properties of multiferroic beta- $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ [J]. *Optical Materials*, 2014, 36(10): 1631-1635.