

# 一种锗酸盐中红外非线性光学晶体的合成及性能研究

师海彦, 杨超凡

天津理工大学材料科学与工程学院, 天津

收稿日期: 2024年6月19日; 录用日期: 2024年7月12日; 发布日期: 2024年7月23日

## 摘要

本研究在锗酸盐体系引入含孤对电子和重元素的[PbO<sub>x</sub>]多面体, 通过高温固相法合成了一种中红外非线性光学晶体——PbSrGeO<sub>4</sub>。该化合物结晶于非中心对称空间群P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (No. 19), 具有优良的热稳定性(1066 °C)。光谱分析显示PbSrGeO<sub>4</sub>的紫外截止边位于293 nm左右, 红外截止边约为6.0 μm, 在0.293~6.0 μm范围内具有良好的透过特性, 可覆盖3~5 μm波段的关键大气透过窗口。粉末倍频测试结果表明, PbSrGeO<sub>4</sub>表现出适中的二次谐波响应(0.3 × KDP)。此外, 本研究进一步探讨了PbSrGeO<sub>4</sub>微观结构与光学性能之间的内在关系。该研究提供了一种潜在的锗酸盐中红外非线性光学晶体, 为设计探索新型锗酸盐中红外非线性光学材料提供了有益参考。

## 关键词

非线性光学晶体, 锗酸盐体系, 中红外波段, 光学性能

# Synthesis and Properties Study of a Germanate Mid-Infrared Nonlinear Optical Crystal

Haiyan Shi, Chaofan Yang

School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin

Received: Jun. 19<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jul. 12<sup>th</sup>, 2024; published: Jul. 23<sup>rd</sup>, 2024

## Abstract

In this study, a [PbO<sub>x</sub>] polyhedra containing lone pair electrons and heavy elements was intro-

duced to the germanate system, and a mid-infrared nonlinear optical crystal,  $\text{PbSrGeO}_4$ , was synthesized through high-temperature solid-state method. The compound crystallizes in the acentric space group  $P2_12_12_1$  (No. 19) and exhibits excellent thermal stability ( $1066^\circ\text{C}$ ). Spectral analysis reveals that the ultraviolet cutoff edge of  $\text{PbSrGeO}_4$  is around 293 nm, while the infrared cutoff edge is around  $6.0\ \mu\text{m}$ . It demonstrates good transmittance characteristics in the range of  $0.293\sim 6.0\ \mu\text{m}$ , effectively covering the key atmospheric windows of the  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  region. Second harmonic generation tests indicate that  $\text{PbSrGeO}_4$  exhibits moderate second harmonic response ( $0.3 \times \text{KDP}$ ) and can achieve phase matching. Furthermore, this study explores the intrinsic relationship between the microstructure of  $\text{PbSrGeO}_4$  and its optical properties. The research provides a potential mid-infrared nonlinear optical crystal in the germanate system, offering valuable insights for the design and exploration of novel germanate mid-infrared nonlinear optical materials.

## Keywords

Nonlinear Optical Crystals, Germanates System, Mid-Infrared Range, Optical Properties

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

二阶非线性光学晶体因其具有波长转换能力而能够产生多种相干光源, 极大地扩展了固态激光器波长的输出范围, 在激光倍频、激光核聚变和激光加工等领域具有重要应用价值[1] [2] [3]。近几十年来, 人们在紫外 - 可见 - 近红外波段进行了不断的研究和创新, 发现了许多性能优异的非线性光学晶体, 如  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO),  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)和  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  (CLBO)等[4]。然而, 目前在  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  中红外波段的实用非线性光学晶体主要以硫磷属化合物为主, 种类较为缺乏[5]。因此, 设计探索新型中红外波段二阶非线性光学晶体是当前光电领域的研究热点。相较于传统的硼酸盐和磷酸盐体系, 锗酸盐体系具有低的声子能量, 能够产生宽的中红外透过范围等优点。此外, 锗酸盐还具有丰富的配位类型、高的激光损伤阈值和优异的热化学稳定性, 是探索中红外非线性光学晶体的优秀候选体系[6]。

2017年[7], Kim等人合成了一系列具有蜂窝层状结构的锗酸盐化合物  $\text{ATeGeO}_6$  ( $A = \text{Cd}, \text{Pb}$ ), 它们均结晶于三方晶系  $P312$  (No. 149)空间群, 粉末倍频效应分别为 0.21 倍和 0.37 倍 KDP。2018年[8], 贾等人采用助熔剂法合成了一种极性锗酸盐晶体  $\text{PbTeGeO}_6$ , 其结构呈现出由  $[\text{TeGeO}_6]^{2-}$  组成的二维层状结构, 倍频效应为 1.5 倍 KDP。2019年[9], 夏等人报道了一种含钛锗酸盐  $\text{Rb}_4\text{Li}_2\text{TiOGe}_4\text{O}_{12}$ , 其晶体结构由  $[\text{TiO}_5]$  多面体和  $[\text{GeO}_4]$  四面体组成, 具有较强的粉末倍频效应和宽的光学透过范围, 是一种潜在的中红外非线性光学晶体。2022年[10], 韩等人通过固相合成法获得了一种非中心对称的锗酸盐  $\text{Rb}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_6$ , 其结晶于  $C222_1$  (No. 20)空间群, 具有较强的倍频效应( $\sim\text{KDP}$ )、大的带隙(3.22 eV)和高的热稳定性( $1014^\circ\text{C}$ )。综上所述, 这些锗酸盐化合物均表现出良好的非线性光学性能。然而, 目前人们还无法通过直接控制原子或分子的空间排列来设计目标化合物, 但可以利用复合结构基元来增加获得非中心对称结构化合物的概率。常见的策略之一是在锗酸盐体系中引入含  $d^0$  电子构型的过渡金属阳离子, 如  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ 等, 或者引入含有立体化学活性孤对电子的主族阳离子, 如  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ 等[11]。研究表明, 在体系中引入这两类阳离子可以有效诱导非对称的配位环境, 形成非中心对称结构[12]。本研究在锗酸盐体系中引入了含立

体化学活性孤对电子的  $\text{Pb}^{2+}$ , 利用其发生姜-泰勒效应引起的畸变来产生非对称的配位环境。同时,  $\text{Pb}^{2+}$  作为一种重元素离子, 有助于拓宽中红外透过范围。 $\text{PbSrGeO}_4$  化合物引起了我们的关注, 2014 年奥地利学者报道了其合成和结构[13], 但至今尚未有相关的非线性光学性能报道。因此, 本研究制备了一种具有良好综合性能的锗酸盐中红外非线性光学晶体—— $\text{PbSrGeO}_4$ , 并对其热学性能、线性和非线性光学性能以及微观结构与性能的关系进行了初步探究。

## 2. 实验设计

### 2.1. $\text{PbSrGeO}_4$ 纯相多晶的合成及 PXRD 测试

在玛瑙研钵中, 按化学计量比精确称取  $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{GeO}_2$  研磨均匀, 转移至氧化铝坩埚中, 在  $350^\circ\text{C}$  预烧 12 h, 以去除原料的水分和  $\text{CO}_2$ 。随后升温至  $850^\circ\text{C}$ , 煅烧 48 h, 期间多次研磨, 并辅以 PXRD 测试, 最终获得  $\text{PbSrGeO}_4$  的纯相多晶粉末。实验采用 Burker 公司生产的 X 射线衍射测试平台 SmartLab 9 kW 对其物相进行鉴定, 测试光源为 Cu 靶  $K\alpha$  射线, 波长为  $1.5418 \text{ \AA}$ , 衍射角  $2\theta$  可调范围设定为  $10^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描步进设定为  $0.01^\circ$ , 最大额定输出功率为 9 KW。

### 2.2. $\text{PbSrGeO}_4$ 光谱性质测试

**紫外-可见-近红外漫反射光谱测试。**采用日本 HITACHI 公司生产的 UH-4150 型分光光度计, 在室温下测定了  $\text{PbSrGeO}_4$  多晶样品的紫外-可见-近红外漫反射光谱(波长范围  $250\sim 2500 \text{ nm}$ ), 来研究样品的光学特性。在样品夹放入适量的样品, 并以  $\text{BaSO}_4$  作为白板参考, 可得获取样品的紫外-可见-近红外漫反射光谱。通过分析紫外-可见-近红外漫反射光谱, 可以确定样品的紫外截止边, 并根据 Kubelka-Munk 方程[14]:  $F(R) = (1 - R)^2/2R = K/S$  (其中  $R$  为反射率;  $K$  为吸收;  $S$  为散射因子)计算得到反射光谱和带隙的吸收数据。**红外光谱测试。**采用美国赛默飞世尔公司生产的傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet iS50, 对  $\text{PbSrGeO}_4$  多晶样品在  $4000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  范围内的红外光谱进行测试。经过研磨制成的多晶粉末样品, 样品量为 10 mg, 并且经过均匀研磨处理。在测试之前, 样品暴露在加热灯下照射 5~10 分钟, 以去除可能存在的水分。

### 2.3. $\text{PbSrGeO}_4$ 的热重-差热分析

采用德国耐驰同步热分析仪 STA 449 F5 来研究  $\text{PbSrGeO}_4$  的热稳定性能。测试温度区间为  $30^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ , 升降速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。测试样品的质量范围为  $13\sim 18 \text{ mg}$ , 并采用氧化铝坩埚作为样品容器, 在测试过程中使用  $\text{N}_2$  作为保护气体。在测试结束后, 使用 Origin 软件对收集的数据进行整理和绘制。

### 2.4. $\text{PbSrGeO}_4$ 的粉末倍频测试

$\text{PbSrGeO}_4$  化合物结晶于非中心对称的空间群, 因此其具有非线性光学性能。将测试样品  $\text{PbSrGeO}_4$  与 KDP 标准样品一起进行研磨, 并经过多孔筛筛选后, 分为以下不同的粒径尺寸范围:  $53\sim 75 \mu\text{m}$ ,  $75\sim 106 \mu\text{m}$ ,  $106\sim 120 \mu\text{m}$ ,  $120\sim 150 \mu\text{m}$ ,  $150\sim 180 \mu\text{m}$ ,  $180\sim 212 \mu\text{m}$ 。随后, 采用  $1064 \text{ nm}$  的 Nd: YAG 固态调 Q 激光器, 将过筛后的样品依次放入样品台进行测试, 使用滤光片将基频光滤掉, 只接收倍频过程产生的倍频光, 通过示波器的光电倍增管采集数据。

### 2.5. 理论计算

为了进一步阐明晶体结构与性能之间的内在关联, 本研究使用 Materials Studio 软件基于第一性原理计算, 分析  $\text{PbSrGeO}_4$  化合物的能带结构、态密度以及线性折射率等信息[15]。基于密度泛函理论中平面波势

法的基础上, 结合晶体学数据库中参考的单晶结构数据, 采用 CASTEP 模块对  $\text{PbSrGeO}_4$  晶体结构, 各个原子位置及晶胞参数等进行优化; 然后对材料的电子结构以及光学性质进行模拟计算, 根据不同的晶体结构, 需要选用合适的截断能、k 点密度和赝势等条件, 最终得到相应的理论计算结果。随着计算机技术和理论快速发展, 利用第一性原理计算材料双折射率越来越常见, 并且与实验结果的吻合度越来越好。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 固相合成与热性能研究

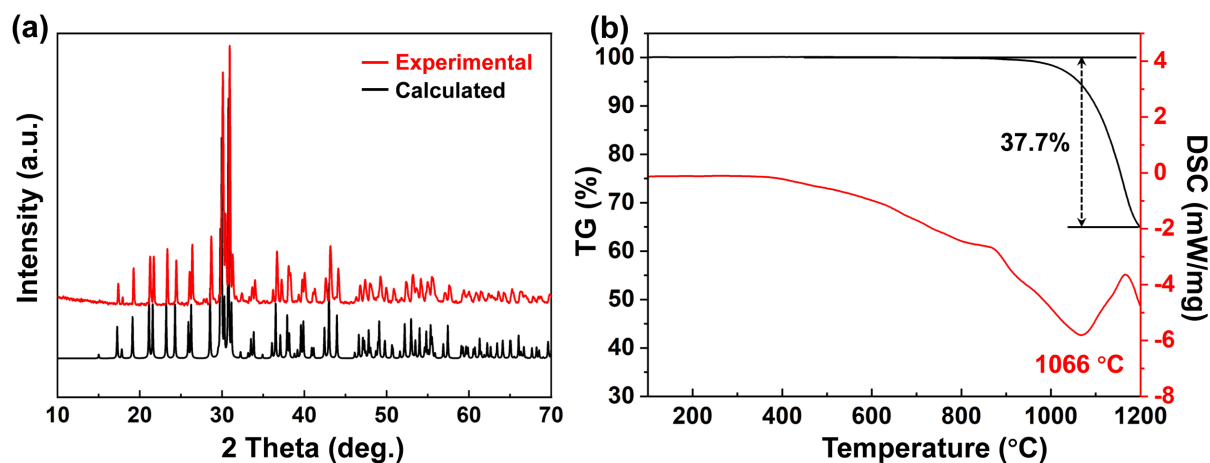
采用高温固相法合成了  $\text{PbSrGeO}_4$  多晶粉末样品。通过粉末 X 射线衍射(PXRD)测试, 对  $\text{PbSrGeO}_4$  样品的物相纯度进行了评估, 并发现实验得到的 PXRD 图谱与从晶体结构得到的理论图谱非常吻合, 如图 1(a)所示, 确认了实验所获得的多晶粉末样品是纯相  $\text{PbSrGeO}_4$ 。为了对  $\text{PbSrGeO}_4$  的热性能进行表征, 本实验使用了热重和差示扫描量热法。如图 1(b)所示, 在 DSC 模式下,  $\text{PbSrGeO}_4$  仅在  $T = 1066^\circ\text{C}$  附近出现一个明显的吸热峰, 与此同时 TG 曲线在该温度附近显示热失重约为 37.7%, 热重 - 差热分析进一步证实了  $\text{PbSrGeO}_4$  化合物具有良好的热稳定性, 不易受热分解。

#### 3.2. 晶体结构分析

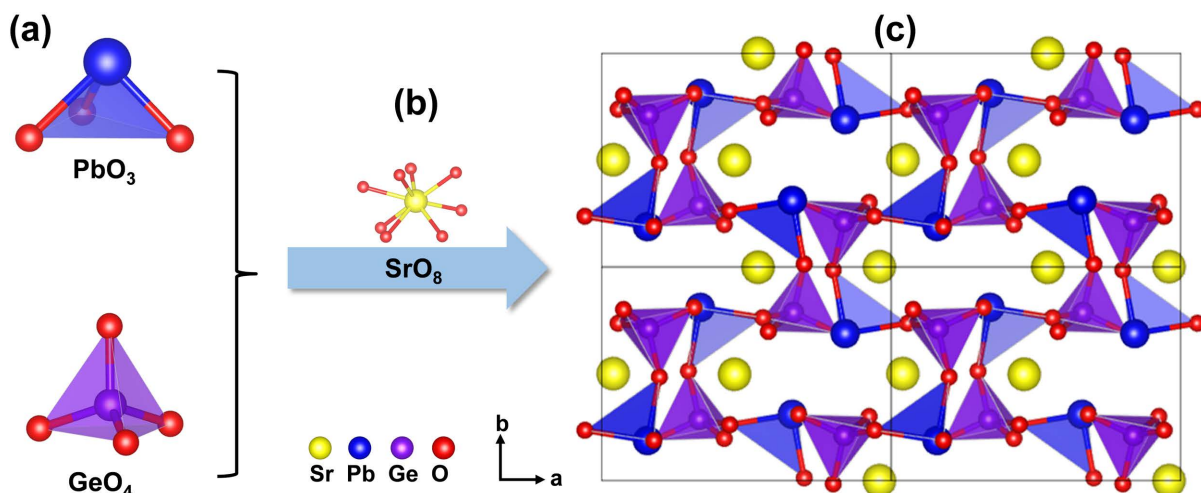
$\text{PbSrGeO}_4$  晶体结构于 2014 年首次由奥地利学者发现[13]。结构决定性能表现, 为了探讨  $\text{PbSrGeO}_4$  晶体结构与光学性能之间的关系, 本研究通过数据库中导出的结构数据, 在此对其结构进行了简要分析[13]。 $\text{PbSrGeO}_4$  晶体属于正交空间群  $P2_12_12_1$  (No. 19), 每个晶胞含有多个配位单元。如图 2(a)和图 2(b)所示,  $\text{Sr}^{2+}$  离子与 8 个  $\text{O}^{2-}$  离子配位, Sr-O 键的长度范围约为 2.49~2.79 Å。 $\text{Pb}^{2+}$  离子与 3 个  $\text{O}^{2-}$  离子形成畸变的三角锥多面体 $[\text{PbO}_3]$ 基元, Pb-O 键的长度范围约为 2.27~2.38 Å。 $\text{Ge}^{4+}$  与 4 个  $\text{O}^{2-}$  离子相连形成一种四面体结构, Ge-O 键的长度范围约为 1.76~1.79 Å。此外, 图 2(c)给出了其结构的三维框架图, 沿着  $ab$  面可以观察到, 三角锥形的 $[\text{PbO}_3]$ 基元与四面体形的 $[\text{GeO}_4]$ 基元通过角共享氧原子的方式相互桥连, 构成整体的框架结构, 而所有的  $\text{Sr}^{2+}$  阳离子则填充在结构空隙中, 以起到平衡电荷的作用。

#### 3.3. 粉末倍频与双折射测试

根据 Kurtz-Perry 规则[16], 通过粉末倍频测试来表征  $\text{PbSrGeO}_4$  的二阶非线性光学性质。如图 3(a)所示, 随着  $\text{PbSrGeO}_4$  样品粒径的增大, 样品的倍频响应也增大。当在粒径在 180~212  $\mu\text{m}$  范围内时, 倍



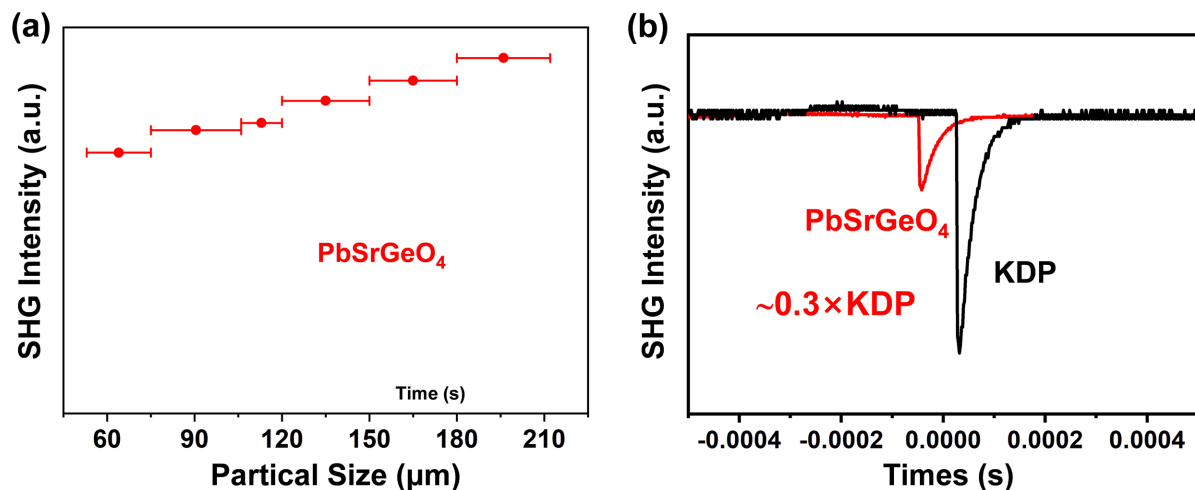
**Figure 1.** (a) Comparison of experimental and theoretical PXRD patterns of  $\text{PbSrGeO}_4$ ; (b) TG-DSC curves of  $\text{PbSrGeO}_4$   
**图 1.** (a)  $\text{PbSrGeO}_4$  实验与理论 PXRD 图谱对比; (b)  $\text{PbSrGeO}_4$  的 TG-DSC 曲线



**Figure 2.** (a) Triangular conical shaped  $[PbO_3]$  primitives and tetrahedral shaped  $[GeO_4]$  primitive; (b)  $[SrO_8]$  primitives; (c) Three-dimensional framework of the  $PbSrGeO_4$  [13]

**图 2.** (a) 三角锥形的 $[PbO_3]$ 基元和四面体形的 $[GeO_4]$ 基元; (b)  $[SrO_8]$ 多面体基元; (c)  $PbSrGeO_4$ 的三维框架图[13]

频效应达到最大值且不再增加, 这表明所得到的化合物具有一定的相位匹配能力。在倍频过程中, 频率加倍要求相位关系满足一定条件, 涉及到频率、极化方向和波矢的关系。当样品粒度较小时, 不同频率的光波在样品中传播的速度差异较大, 导致相位关系不匹配, 相位匹配难以实现, 故粒度较小的样品的倍频响应较弱。然而, 当样品粒度范围逐渐增大时, 相位匹配的概率增加。当粒度达到一定程度时, 相位匹配条件得到满足, 不同频率的光波在样品中传播的速度差异最小, 故此时倍频响应值达到最大。同时, 与标准物质 KDP 进行对比后, 发现  $PbSrGeO_4$  化合物的粉末倍频强度约为 KDP 晶体的 0.3 倍, 表现出适中的非线性光学能力, 如图 3(b)所示。其倍频表现与其他传统的铬酸盐倍频性能相仿, 以上结果表明  $PbSrGeO_4$  化合物是一种潜在的二阶非线性光学材料。



**Figure 3.** (a) Phase matching curve of  $PbSrGeO_4$  under 1064 nm laser radiation; (b) Comparison of  $PbSrGeO_4$  compounds with KDP octave intensities

**图 3.** (a)  $PbSrGeO_4$  在 1064 nm 激光辐射下的相位匹配曲线; (b)  $PbSrGeO_4$  化合物与 KDP 倍频强度对比图

### 3.4. 光学性能

透过范围是评估非线性光学晶体的重要参数之一, 因此对  $PbSrGeO_4$  进行紫外 - 可见 - 近红外漫反射光谱

和红外光谱测试, 所得结果如图 4 所示。图 4(a)为 PbSrGeO<sub>4</sub> 的紫外 - 可见 - 近红外漫反射光谱。从图中可以看出, PbSrGeO<sub>4</sub> 具有较短的紫外吸收截止边, 约为 293 nm, 通过 Kubelka-Munk 方程得到 PbSrGeO<sub>4</sub> 的实验带隙值为 3.87 eV。与同类氧化物相比, 该带隙值较大, 大的带隙可以有效抑制双光子或多光子吸收现象, 提高激光损伤阈值。因此, 可以推测 PbSrGeO<sub>4</sub> 晶体可能具有较高的激光损伤阈值, 有利于其在较高功率光电器件领域的应用。图 4(b)展示了 PbSrGeO<sub>4</sub> 多晶粉末的红外光谱结果。从图中来看, PbSrGeO<sub>4</sub> 在 4000~836 cm<sup>-1</sup> 范围内未出现明显吸收峰。基于多声子吸收理论, 可以计算出该样品的红外透过截止边长约为 6.0 μm。因此, 结合紫外吸收截止边结果, 推测该晶体具有宽的中红外透过范围(0.293~6.0 μm), 并且可覆盖 3~5 μm 波段的重要大气透过窗口。PbSrGeO<sub>4</sub> 光学透过性能表现显然优于传统的氧化物非线性光学晶体的透过表现。在图 4(b)中, 836、714、648 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰主要归因于[GeO<sub>4</sub>]基团的对称伸缩振动, 而 570、532、449 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则归因于[GeO<sub>4</sub>]基团的对称弯曲振动[17]。这一分析结果与 PbSrGeO<sub>4</sub> 的结构特征相一致。

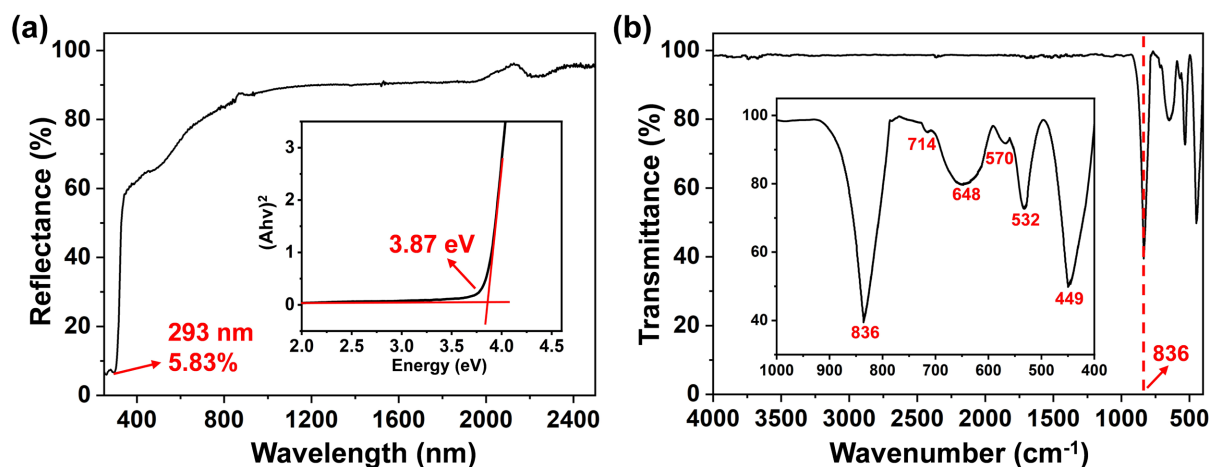


Figure 4. (a) UV-visible-NIR diffuse reflectance spectrum of PbSrGeO<sub>4</sub>; (b) Infrared spectrum of PbSrGeO<sub>4</sub>

图 4. (a) PbSrGeO<sub>4</sub> 的紫外 - 可见 - 近红外漫反射光谱; (b) PbSrGeO<sub>4</sub> 的红外光谱

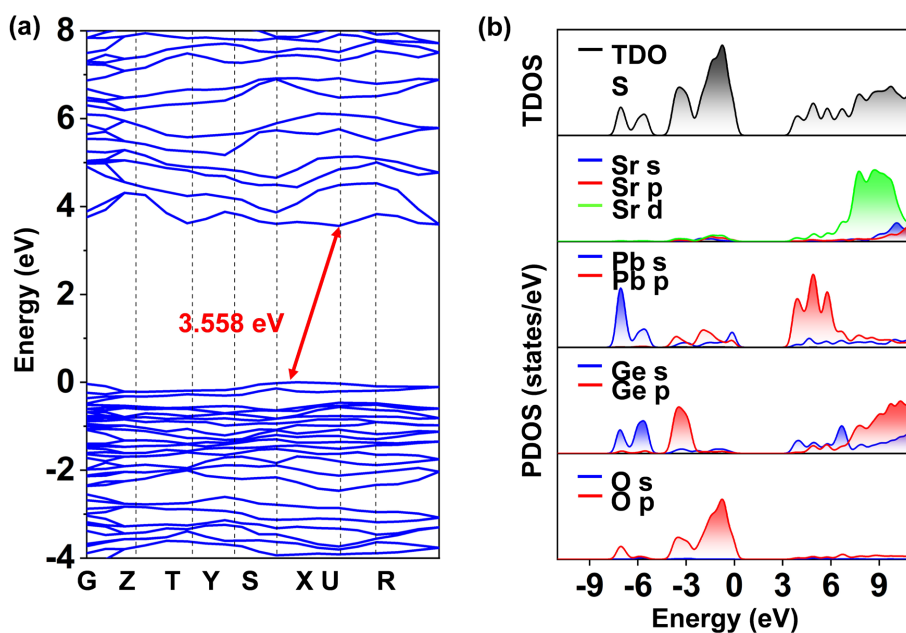
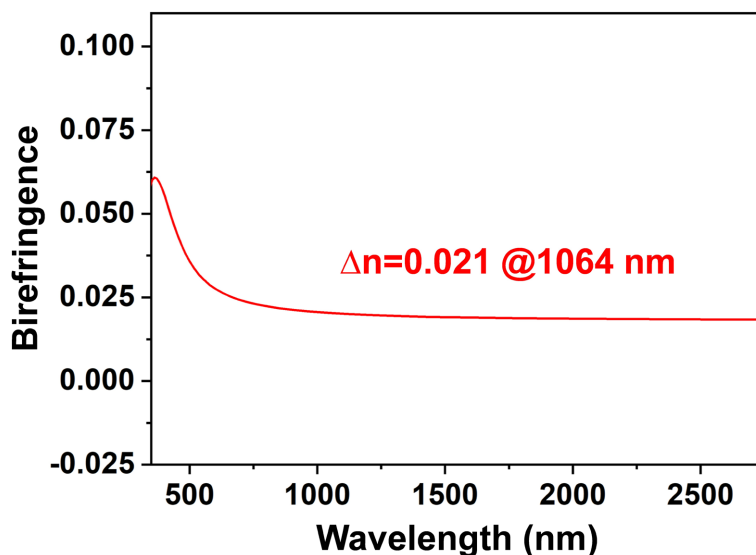


Figure 5. (a) Theoretical band gap diagram of PbSrGeO<sub>4</sub>; (b) Density of states plot of PbSrGeO<sub>4</sub>

图 5. (a) PbSrGeO<sub>4</sub> 的理论带隙图; (b) PbSrGeO<sub>4</sub> 的态密度图



**Figure 6.** Theoretical birefringence curves of PbSrGeO<sub>4</sub>  
**图 6.** PbSrGeO<sub>4</sub> 的理论双折射曲线

### 3.5. 理论计算

为了深入分析 PbSrGeO<sub>4</sub> 化合物的微观结构与光学性能之间的构效关系, 我们进行了基于密度泛函理论的第一性原理计算。如图 5(a)所示, 通过理论计算的能带结果可以看出, 其导带底与价带顶所处布里渊区(Brillouin zone)的位置并未重合, 表明 PbSrGeO<sub>4</sub> 是一种间接带隙化合物, 且理论带隙值为 3.558 eV, 与实验带隙值相近。图 5(b)展示了 PbSrGeO<sub>4</sub> 化合物的态密度分析结果。从图中分析可以得出, 能量为 -9 eV 到 -5 eV 的能带范围主要由 Pb 6s 和 Ge 4s 轨道占据; 能量大于 6 eV 的能带范围则主要由 Sr 4d、Pb 6p 和 Ge 4p 轨道占据; 靠近费米能级的能带(-4 eV 到 0 eV)主要由 Pb 6p、Ge 4p 和 O 2p 轨道决定。众所周知, 晶体材料的光学表现主要取决于禁带附近的电子态特征。因此, 我们推测 PbSrGeO<sub>4</sub> 化合物的线性和非线性光学性能主要源自畸变多面体[PbO<sub>3</sub>]和四面体[GeO<sub>4</sub>]的协同作用。此外, 本研究通过第一性原理计算分析了 PbSrGeO<sub>4</sub> 的理论双折射, 计算结果约为 0.021@1064 nm (图 6), 表明其具有适中的双折射。

### 4. 结语

本研究将含有孤对电子的重元素阳离子 Pb<sup>2+</sup>引入铈酸盐体系, 合成了一种具有良好综合性能的中红外铈酸盐非线性光学材料——PbSrGeO<sub>4</sub>。测试分析结果显示, PbSrGeO<sub>4</sub> 具有出色的热学稳定性(1066°C), 较大的光学带隙值(3.87 eV), 较宽的光学透过范围(0.293~6.0 μm)以及适中的二次谐波响应(0.3 × KDP)。此外, 通过理论计算揭示了 PbSrGeO<sub>4</sub> 微观结构与光学性能的内关联, 发现[PbO<sub>3</sub>]多面体和[GeO<sub>4</sub>]四面体的协同作用对光学性能起着关键贡献。

### 基金项目

天津理工大学校级大学生创新创业训练计划资助项目(项目编号: 202210060043)。

### 参考文献

- [1] Halasyamani, P.S. and Poeppelmeier, K.R. (1998) Noncentrosymmetric Oxides. *Chemistry of Materials*, **10**, 2753-2769. <https://doi.org/10.1021/cm980140w>
- [2] 王继扬, 于浩海, 吴以成, 等. 中国功能晶体研究进展[J]. 工程, 2015, 1(2): 67-102.

- [3] 张兵兵, 武奎, 王颖, 等. 第一性原理计算在非线性光学材料领域的应用及进展[J]. 中国科学(化学), 2021, 51(9): 1137-1149.
- [4] Xia, M., Jiang, X., Lin, Z. and Li, R. (2016) "All-Three-In-One": A New Bismuth-Tellurium-Borate  $\text{Bi}_3\text{TeBO}_9$  Exhibiting Strong Second Harmonic Generation Response. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 14190-14193. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08813>
- [5] Hu, Y., Wu, C., Jiang, X., Wang, Z., Huang, Z., Lin, Z., et al. (2021) Giant Second-Harmonic Generation Response and Large Band Gap in the Partially Fluorinated Mid-Infrared Oxide  $\text{RbTeMo}_2\text{O}_8\text{F}$ . *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 12455-12459. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06061>
- [6] Yu, J., Zhang, B., Zhang, X., Wang, Y., Wu, K. and Lee, M. (2020) Finding Optimal Mid-Infrared Nonlinear Optical Materials in Germanates by First-Principles High-Throughput Screening and Experimental Verification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 45023-45035. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15728>
- [7] Kim, S.W., Deng, Z., Yu, S., Padmanabhan, H., Zhang, W., Gopalan, V., et al. (2017) A(II)GeTeO<sub>6</sub> (A = Mn, Cd, Pb): Non-Centrosymmetric Layered Tellurates with PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Related Structure. *Inorganic Chemistry*, **56**, 9019-9024. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01013>
- [8] Jia, Z., Jiang, X., Lin, Z. and Xia, M. (2018) PbTeGeO<sub>6</sub>: Polar Rosiaite-Type Germanate Featuring a Two Dimensional Layered Structure. *Dalton Transactions*, **47**, 16388-16392. <https://doi.org/10.1039/c8dt03136c>
- [9] Xia, M., Tang, C. and Li, R. (2019) Rb<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>TiOGe<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: A Titanyl Nonlinear Optical Material with the Widest Transparency Range. *Angewandte Chemie*, **131**, 18425-18428. <https://doi.org/10.1002/ange.201911324>
- [10] Han, T., Li, C., Zhao, W., She, Y., Jiao, J., Liang, F., et al. (2021) Investigations on the Synthesis, Crystal Structure, Linear- and Nonlinear-Optical Properties of the Zinc Germanate Rb<sub>2</sub>ZnGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Inorganic Chemistry*, **61**, 706-712. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03465>
- [11] Halasyamani, P.S. (2004) Asymmetric Cation Coordination in Oxide Materials: Influence of Lone-Pair Cations on the Intra-Octahedral Distortion in D<sup>0</sup> Transition Metals. *Chemistry of Materials*, **16**, 3586-3592. <https://doi.org/10.1021/cm049297g>
- [12] Ok, K.M., Halasyamani, P.S., Casanova, D., Lluell, M., Alemany, P. and Alvarez, S. (2006) Distortions in Octahedrally Coordinated D<sup>0</sup> Transition Metal Oxides: A Continuous Symmetry Measures Approach. *Chemistry of Materials*, **18**, 3176-3183. <https://doi.org/10.1021/cm0604817>
- [13] Petschnig, L.L., Wurst, K., Perfler, L., Johrendt, D. and Huppertz, H. (2014) Synthesis and Characterization of the New Lead Strontium Germanate PbSrGeO<sub>4</sub>. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **69**, 845-850. <https://doi.org/10.5560/znb.2014-4125>
- [14] Kubelka, P. and Munk, F. (1931) An Article on Optics of Paint Layers. *Zeitschrift für Physik*, **12**, 259-274.
- [15] Jiang, X., Kang, L., Luo, S., Gong, P., Lee, M. and Lin, Z. (2014) Development of Nonlinear Optical Materials Promoted by Density Functional Theory Simulations. *International Journal of Modern Physics B*, **28**, Article ID: 1430018. <https://doi.org/10.1142/s0217979214300187>
- [16] Kurtz, S.K. and Perry, T.T. (1968) A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. *Journal of Applied Physics*, **39**, 3798-3813. <https://doi.org/10.1063/1.1656857>
- [17] Shirai, H., Morioka, Y., Nakagawa, I. and Takei, H. (1984) Raman Scattering and Phase Transitions in BaZnGeO<sub>4</sub> Crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, **53**, 456-465. <https://doi.org/10.1143/jpsj.53.456>