Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 4, с. 266 – 272

Компьютерное предсказание четырех перспективных нелинейно-оптических материалов для работы в длинно- и средневолновом ультрафиолетовом диапазонах

И. Алкабакиби[+1)], *Д. Д. Барма*[+1)], *Д. В. Рыбковский*[+1)], *А. Турди*[*×2)], *Ц. Сие*[*×2)], *А. Р. Оганов*[+1)]

[+] *Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия*

[*] *Research Center for Crystal Materials, State Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environmental Conditions, Xinjiang Key Laboratory of Functional Crystal Materials, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, 40-1 South Beijing Road, 830011 Urumqi, China*

[×] *Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, 100049 Beijing, China*

Поступила в редакцию 5 декабря 2024 г.
После переработки 13 декабря 2024 г.
Принята к публикации 13 декабря 2024 г.

Мы провели численный поиск перспективных нелинейно-оптических материалов, анализируя базы данных кристаллических структур. Были отобраны не обладающие центром симметрии, термодинамически стабильные и низкоэнергетические метастабильные боратные соединения с большой шириной запрещенной зоны. Для этих структур были выполнены расчеты на основе теории функционала плотности для определения значений ширины запрещенной зоны, двулучепреломления и коэффициентов тензора нелинейной восприимчивости. Наш поиск выявил четыре потенциально эффективных нелинейных боратных материала с широкими запрещенными зонами, умереными значениями двулучепреломления и высокими коэффициентами генерации второй гармоники: $K_3B_6O_{10}Cl$, $Ca_5B_3O_9F$, SrB_4O_7, $Al_4(B_2O_5)_3$.

DOI: 10.31857/S0370274X25020174, EDN: HDEPEM

Введение. Развитие лазерных технологий привело к открытию новых нелинейно-оптических эффектов [1], которые легли в основу перспективных устройств. В частности, генерация второй гармоники (ГВГ) позволяет изменять частоту излучения. Данный эффект используется для получения лазерного излучения хорошего качества на длинах волн, для которых стабильного источника излучения не существует.

Хотя нелинейно-оптические материалы изучаются с 1960-х гг., существует лишь несколько практических материалов, таких как $KBe_2BO_3F_2$ (KBBF), который используется в качестве активной среды в лазерных устройствах для генерации излучения в диапазоне длин волн коротковолнового (дальнего) ультрафиолета (УФ) (эффективный нелинейный оптический коэффициент $d_{\text{eff}} = 0.49$ пм/В, двулучепреломление $\Delta n = 0.08$, граничная длина волны $\lambda_{\text{cut off}} = 150$ нм) [2–4] и KH_2PO_4 (KDP) – один из первых открытых нелинейно-оптических кристаллов, свойства которого широко используются в качестве эталона для сравнения нелинейных свойств материалов ($d_{\text{eff}} = 0.384$ пм/В, $\Delta n = 0.033$, $\lambda_{\text{cut off}} = 200$ нм). Проблема заключается в том, что нелинейные материалы для УФ (и особенно для коротковолнового диапазона) должны одновременно соответствовать требованиям относительно высокого коэффициента нелинейной восприимчивости второго порядка, прозрачности в дальнем УФ и достаточно высокого двулучепреломления для соблюдения условия фазового синхронизма [5]. Чтобы быть прозрачным в области дальнего УФ, материал должен иметь большую ширину запрещенной зоны. В то же время отношение между значением ширины запрещенной зоны и показателем преломления является взаимно обратным. Согласно правилу Миллера, коэффициент нелинейной восприимчивости пропорционален показателю преломления в шестой степени, $(n^2-1)^3$ [6]. Это делает поиск нелинейно-оптических материалов для спектрального диапазона дальнего УФ сложной задачей.

Кристаллы с предпочтительными нелинейно активными структурными единицами, которые присутствуют в материале в большом количестве и опти-

1)e-mail: yomn.alkabakibi@skoltech.ru; daria.barma@skoltech.ru; d.rybkovskiy@skoltech.ru; a.oganov@skoltech.ru
2)A. Tudi, C. Xie.

мальном взаимном расположении, могут достигать сочетания больших значений нелинейно-оптических коэффициентов и двулучепреломления. Существуют различные группы кристаллов, которые проявляют свои свойства в УФ диапазоне длин волн. Наиболее известной группой нелинейных материалов дальнего УФ являются бораты, особенно BPO_4, а также фосфатные кристаллы, которые хорошо исследованы и демонстрируют нелинейно-оптические характеристики, перспективные для различных применений [7]. Среди них Bi_3TeBO_9 (BTBO) является кристаллом с самым высоким нелинейным откликом второго порядка равным $20 \times$ KDP [8, 9]. Также наибольшее значение двулучепреломления для материалов, прозрачных в дальнем УФ, было найдено среди боратов: кристалл $Ca(BO_2)_2$ обладает значением двулучепреломления равным 0.124 [10]. Часто используемый кристалл $KBe_2BO_3F_2$ (KBBF) может генерировать лазерное излучение с длиной волны менее 200 нм с помощью эффекта ГВГ несмотря на то, что его дальнейшие промышленные применения серьезно ограничены несколькими недостатками. Он содержит высокотоксичный бериллий, а также сложно вырастить его крупные кристаллы из-за их пластинчатой формы. Кроме того, существует множество его политипов, что также негативно сказывается на нелинейно-оптических свойствах KBBF [11]. Эта структура имеет эффективный нелинейный оптический коэффициент равный 0.49 пм/В (примерно $1.3 \times$ KDP) и двулучепреломление равное 0.08 [2–4].

Другие группы материалов включают фтороксобораты и фторид-фосфаты, которые демонстрируют многообещающие свойства в отношении анизотропии поляризуемости, гиперполяризуемости и ширины запрещенной зоны, при этом имеют проблемы, связанные с процессом роста этих структур. По сравнению с боратами, частичная замена атомов кислорода на атомы фтора снижает симметрию и, таким образом, увеличивает вероятность достижения нецентросимметричной фазы [12].

Альтернативные соединения, такие как карбонаты и нитраты, также привлекли внимание исследователей в последние годы. Данные структуры состоят исключительно из π-сопряженных групп [13]. Эта группа кристаллов демонстрирует высокую эффективность ГВГ (до $3.5 \times$ KDP), но имеет длины волн фазового синхронизма, близкие к 200 нм, что затрудняет их применение в диапазоне дальнего УФ.

Кроме того, недавно было открыто, что тетраэдр PN_2O_2 [14] может быть использован в качестве активной нелинейно-оптической структурной единицы. С использованием программы USPEX были предсказаны две структуры: одна стабильная и одна низкоэнергетическая метастабильная. Обе предсказанные структуры имеют относительно высокое значение ширины запрещенной зоны, превышающее 6.2 эВ, большое двулучепреломление (более 0.151 при 1064 нм) и высокое значение нелинейно-оптического коэффициента (примерно в 6–9 раз больше, чем у KDP).

Многие бораты не были изучены с точки зрения их нелинейно-оптических свойств [15–17], но могут быть интересными кандидатами для использования в твердотельных лазерах, работающих в УФ диапазоне длин волн. В этой работе мы проводим поиск перспективных нелинейно-оптических материалов среди боратов, сканируя существующие базы данных кристаллических структур и выполняя вычисления их нелинейно-оптических свойств по методу функционала плотности.

Вычислительные методы. Исследование оптических свойств боратных материалов было проведено в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием метода проектор-присоединенных плоских волн (PAW) [18], реализованного в программе VASP [19, 20]. Релаксация структур проводилась с использованием обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [21]. Электронные волновые функции рассчитывались при помощи разложения по плоским волнам с кинетическими энергиями до 600 эВ. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовались однородные сетки k-точек с разрешением в обратном пространстве $2\pi \times 0.04\,\text{Å}^{-1}$. Параметры ячейки и позиции атомов оптимизировались с помощью алгоритма сопряженных градиентов до выполнения условия сходимости – достижения силами, действующими на атомы, пренебрежимо малых (до 10 мэВ/Å) значений.

После оптимизации геометрии были рассчитаны ширины запрещенных зон E_g, двулучепреломление Δn и тензоры нелинейной восприимчивости второго порядка $\chi^{(2)}_{ijk}$. Поскольку функционал PBE недооценивает значение ширины запрещенной зоны, для получения надежных значений E_g был использован гибридный функционал HSE06 (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [22].

Двулучепреломление было рассчитано для длины волны 1064 нм, которая широко используется в различных применениях. Для этого был рассчитан частотно-зависимый диэлектрический тензор в рамках приближения независимых частиц на основе электронной зонной структуры [23]. Диэлектрический тензор при необходимости диагонализировался, после чего вычислялись показатели преломления. Двулучепреломление было получено как разница между наибольшим и наименьшим показателями преломления.

Тензоры нелинейной восприимчивости второго порядка $\chi^{(2)}_{ijk}$ были рассчитаны в рамках приближения независимых частиц. Метод, использованный в этой работе для расчета $\chi^{(2)}_{ijk}$, был впервые разработан в [24], а затем дополнительно модифицирован и обсужден в [25], где результаты для GaAs, GaP и вюрцитных GaN и AlN показали отличное согласие с другими первопринципными (*ab initio*) методами. Более того, дальнейшее обсуждение исследования точности этого метода по сравнению с экспериментальными результатами представлено в [26]. Мы использовали "оператор–ножницы" (*scissor operator*) для расчета ширины запрещенной зоны, в соответствии с упомянутым выше функционалом HSE06. Поскольку вычисление оптических свойств требует более плотной сетки k-точек, на этом этапе использовалась k-сетка с разрешением $2\pi \times 0.02$ Å^{-1}. Число пустых зон (зон проводимости), учитываемых в расчете, было установлено примерно в пять раз больше, чем число занятых (валентных) зон.

Результаты и их обсуждение. Поиск новых нелинейно-оптических боратов был основан на скрининге двух баз данных кристаллических структур с целью найти соединения, которые помимо высокого нелинейно-оптического отклика обладают одновременно высоким двулучепреломлением, необходимым для соблюдения условия фазового синхронизма, и большой шириной запрещенной зоны, обеспечивающей прозрачность в УФ диапазоне длин волн. Поиск в базах данных Materials Project Database [27] и Open Quantum Materials Database (OQDM) [28, 29] был направлен на поиск соединений, состоящих из 3 или 4 элементов, а именно, боратов Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sc, Y, La и допускающих дополнительные анионы F, N, Cl или I. Материалы должны были соответствовать ряду условий: обладать нецентросимметричными, термодинамически стабильными или метастабильными структурами с энергией не более 10 мэВ/атом выше стабильного состояния (так называемой выпуклой оболочки) и с ожидаемым значением ширины запрещенной зоны более 6 эВ. Учитывая систематическое недооценивание, связанное с функционалом PBE, используемым в базах данных, мы смягчили этот критерий и включили в поиск структуры с рассчитанными значениями E_g начиная с 4 эВ.

Вышеописанные критерии фильтрации были применены, в результате чего было отобрано 33 потенциально перспективных кандидата из базы данных Materials Project, а также 33 других перспективных материала из базы данных OQDM. Затем мы исключили все структуры, которые были хорошо изучены на предмет их нелинейных свойств, такие как CsB_3O_5 (CBO), $Ba(BO_2)_2$ (BBO), LiB_3O_5 (LBO), Be_2BO_3F (BBF), $Sr_3B_6O_{11}F_2$ и Al_5BO_9. Для оставшихся структур были проведены вычисления по методу функционала плотности линейных и нелинейных оптических свойств, как описано в разделе методов, и было выявлено 4 перспективных боратных фазы с составами $K_3B_6O_{10}Cl$, $Ca_5B_3O_9F$, SrB_4O_7 и $Al_4(B_2O_5)_3$. Кристалические структуры этих материалов показаны на рис. 1.

$K_3B_6O_{10}Cl$ (KBOC) кристаллизуется в нецентросимметричной полярной ромбической пространственной группе $R3m$. Кристаллическая структура состоит из гексаборатных структурных единиц $[B_6O_{10}]$ и хлор-центрированных октаэдров $[ClK_6]$. Гексаборатные единицы состоят из трех тетраэдров BO_4, соединенных через общие кислородные вершины, и трех треугольников BO_3. Экспериментальные исследования, проведенные Wu и коллегами, показали, что порошковые образцы KBOC демонстрируют эффективность ГВГ, которая в четыре раза выше, чем у KDP. Наибольший вклад в нелинейный эффект обеспечивают структурные нелинейно-активные единицы BO_3 и BO_4. Структура также имеет край поглошения в дальнем УФ, равный 180 нм [30]. Однако до сих пор нет публикаций, содержащих точные значения компонент тензора нелинейной восприимчивости.

$Ca_5(BO_3)_3F$ кристаллизуется в моноклинной пространственной группе Cm. Структура содержит октаэдры CaO_5F, где каждый ион Ca^{2+} сопряженный с пятью ионами O^{2-} и одним ионом F^-, образуя сеть полиэдров, соединенных по ребрам и углам. Кроме того, структура содержит структурные единицы BO_3, которые дают вклад в процесс ГВГ. Это соединение было изучено как экспериментально, так и теоретически в работах Флетчера и Лея [31, 32]. Однако его оптические свойства, включая нелинейно оптический тензор, не были изучены ранее.

SrB_4O_7 кристаллизуется в тригональной пространственной группе P3. В этой структуре треугольники BO_3 и тетраэдры BO_4 находятся в соотношении 1:1. Оба элемента влияют на эффективность ГВГ. По сравнению с другим известным полиморфом этого соединения, α-SrB_4O_7, эта тригональная фаза, β-SrB_4O_7, имеет два типа нелинейных активных единиц вместо одной, что может привести к более высокому нелинейно-оптическому отклику. Энергия фазы α-SrB_4O_7 выше выпуклой оболоч-

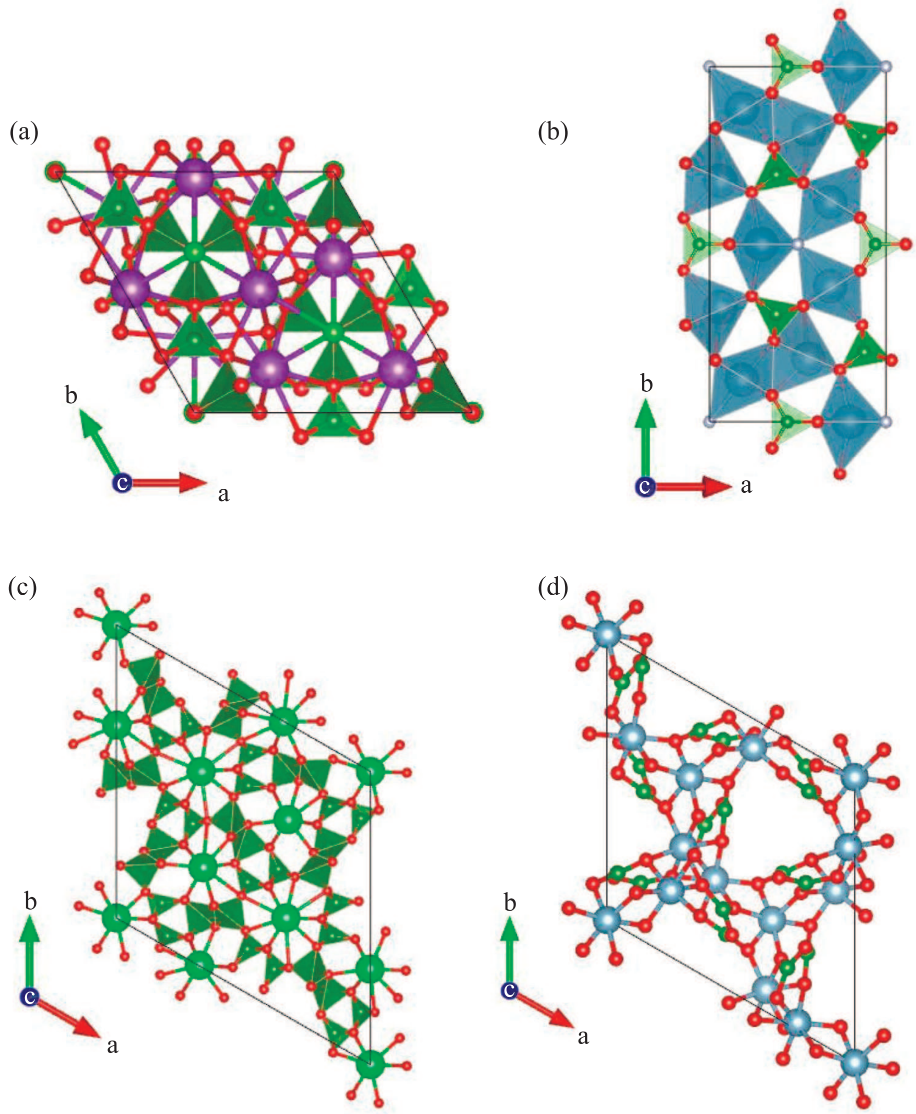

Рис. 1. (Цветной онлайн) Кристаллическая структура: (a) – $K_3B_6O_{10}Cl$, (b) – $Ca_5B_3O_9F$, (c) – SrB_4O_7, и (d) – $Al_4(B_2O_5)_3$, вдоль оси *c*. B и O атомы изображены маленькими зелеными и красными шарами соответственно. (a) – K и Cl показаны фиолетовым и светло-зеленым. (b) – Большие и маленькие серые шары обозначают Ca и F соответственно. (c) – Sr показан большими светло-зелеными шарами сферой. (d) – Al показан серым на изображении

ки составляет 0.007 эВ/атом и демонстрирует очень низкий край поглощения (∼ 130 нм) и высокое значение нелинейного коэффициента [33, 34]. β-SrB_4O_7, изучаемый в этой статье, имеет на 0.002 эВ/атом более высокую энергию, но обе фазы уже наблюдались экспериментально. Расчеты *ab initio* для α-SrB_4O_7 показали в два раза более высокое значение максимального компонента тензора ГВГ по сравнению с β-SrB_4O_7, однако α-SrB_4O_7 демонстрирует низкое двулучепреломление 0.0038, что делает его непригодным для применения в качестве нелинейно-оптического материала.

$Al_4B_6O_{15}$ кристаллизуется в тригональной пространственной группе $R3$. Структура состоит из октаэдров AlO_6, соединенных по ребрам, и диборатных групп B_2O_5, где два атома бора имеют треугольную координацию. Боратные группы и AlO_6-октаэдр делят общий атом кислорода, что приводит к образованию двух типов трехчленных кольцевых единиц: одного октаэдра и двух треугольников, а также двух октаэдров и одного треугольника [35]. Расчет нелинейно-оптического отклика этого материала с использованием другого подхода (теория возмущения функционала плотности) был описан в [36]. Метод *ab initio*, который мы используем в данном исследовании для расчета тензора ГВГ, отличается и приводит к более низким (вероятно, более правильным) значениям компонентов тензора ГВГ благодаря использованию "оператора–ножницы".

В таблице 1 представлены рассчитанные значения ширины запрещенной зоны, границы поглощения, двулучепреломления и длины волны фазового синхронизма для 4 структур, а также их химический состав, пространственные группы и параметры ячейки.

Фазовые длины волн согласования были оценены из частотных зависимостей собственных значений показателя преломления. Например, для генерации лазера в диапазоне дальнего (коротковолнового) УФ материал должен иметь фазовую длину волны согласования $\lambda_{PM} < 200$ нм, в дополнение к краю поглощения $\lambda_{\text{cutoff}} < 200$ нм и большим значениям компонентов тензора ГВГ $d_{ij} > 0.38$ пм/В. Наши результаты показывают, что все четыре соединения должны быть очень эффективны в длинноволновом УФ ($Ca_5B_3O_9F$ и SrB_4O_7) и средневолновом УФ ($K_3B_6O_{10}Cl$ и $Al_4(B_2O_5)_3$) диапазонах.

После расчета электронной зонной структуры, двулучепреломления, границы поглощения и длин волн фазового синхронизма были вычислены тензоры нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}_{ijk}$. Однако более часто используемой величиной является матрица нелинейных коэффициентов, которые определяются как $d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi^{(2)}_{ijk}$. Рассчитанные коэффициенты d, в единицах пм/В, записанные в нотации Фойгта, следующие:

$$d_{\mathrm{Ca_5B_3O_9F}} =$$

$$\begin{bmatrix} 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & -0.027 & 0.919 \\ 0.919 & -0.919 & 0.000 & -0.027 & 0.000 & 0.000 \\ -0.027 & -0.027 & 0.437 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \end{bmatrix},$$

$$d_{\mathrm{Ca_5B_3O_9F}} =$$

$$\begin{bmatrix} 0.218 & -0.701 & 0.100 & 0.000 & 0.474 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & -0.507 & 0.000 & -0.701 \\ 0.474 & -0.507 & -0.013 & 0.000 & 0.100 & 0.000 \end{bmatrix},$$

$$d_{\mathrm{SrB_4O_7}} =$$

$$\begin{bmatrix} -0.025 & 0.025 & 0.000 & 0.000 & -0.004 & -0.458 \\ -0.458 & 0.458 & 0.000 & -0.004 & 0.000 & 0.025 \\ -0.004 & -0.004 & 0.019 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \end{bmatrix},$$

$$d_{\mathrm{Al_4(B_2O_5)_3}} =$$

$$\begin{bmatrix} 0.388 & -0.388 & 0.000 & 0.000 & 0.648 & 0.018 \\ 0.018 & -0.018 & 0.000 & 0.648 & 0.000 & -0.388 \\ 0.648 & 0.648 & -0.928 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \end{bmatrix}.$$

Если полученные результаты сравнить с эталоном оптических кристаллов в дальнем УФ – KH_2PO_4 (KDP), у которого $d_{36} = 0.38$ pm/V, получается:

для $K_3B_6O_{10}Cl$:

$$|d_{16}^{\mathrm{K_3B_6O_{10}Cl}}| = |d_{21}^{\mathrm{K_3B_6O_{10}Cl}}| =$$
$$= |d_{22}^{\mathrm{K_3B_6O_{10}Cl}}| = 2.42 \times \mathrm{KDP},$$
$$|d_{33}^{\mathrm{K_3B_6O_{10}Cl}}| = 1.15 \times \mathrm{KDP},$$

для $Ca_5B_3O_9F$:

$$|d_{12}^{\mathrm{Ca_5B_3O_9F}}| = |d_{26}^{\mathrm{Ca_5B_3O_9F}}| = 1.84 \times \mathrm{KDP},$$
$$|d_{15}^{\mathrm{Ca_5B_3O_9F}}| = |d_{31}^{\mathrm{Ca_5B_3O_9F}}| = 1.25 \times \mathrm{KDP},$$
$$|d_{24}^{\mathrm{Ca_5B_3O_9F}}| = |d_{32}^{\mathrm{Ca_5B_3O_9F}}| = 1.33 \times \mathrm{KDP},$$

для SrB_4O_7:

$$|d_{16}^{\mathrm{SrB_4O_7}}| = |d_{21}^{\mathrm{SrB_4O_7}}| = |d_{22}^{\mathrm{SrB_4O_7}}| = 20 \times \mathrm{KDP},$$

и для $Al_4(B_2O_5)_3$:

$$|d_{33}^{\mathrm{Al_4(B_2O_5)_3}}| = 2.441.70 \times \mathrm{KDP},$$
$$|d_{15}^{\mathrm{Al_4(B_2O_5)_3}}| = |d_{31}^{\mathrm{Al_4(B_2O_5)_3}}| = |d_{32}^{\mathrm{Al_4(B_2O_5)_3}}| = 1.70 \times \mathrm{KDP},$$
$$|d_{11}^{\mathrm{Al_4(B_2O_5)_3}}| = |d_{12}^{\mathrm{Al_4(B_2O_5)_3}}| = |d_{26}^{\mathrm{Al_4(B_2O_5)_3}}| = 1.02 \times \mathrm{KDP}.$$

Выводы. В итоге, был проведен поиск перспективных нелинейно-оптических боратных материалов в базах данных Materials Project и Open Quantum Materials Database. Среди них были выбраны нецентросимметричные, термодинамически стабильные и низкоэнергетические метастабильные структуры с ожидаемыми значениями ширины запрещенной зоны более 6 эВ, и не исследованные в достаточной степени ранее. Для собранных таким образом структур были рассчитаны ширина запрещенной зоны, двулучепреломление, граница поглощения и длина волны фазового синхронизма и нелинейная восприимчивость второго порядка в рамках теории функционала плотности. В результате были найдены следующие перспективные боратные кристаллы: $K_3B_6O_{10}Cl$, $Ca_5B_3O_9F$, SrB_4O_7 и $Al_4(B_2O_5)_3$.

Результаты данного исследования подчеркивают критическую важность использования алгоритмов предсказания структур для наполнения баз данных новыми, стабильными и низкоэнергетическими метастабильными материалами. Это необходимо для

Таблица 1. Информация о структуре, значениях E_g, рассчитанных с помощью PBE и HSE06 методами, границах поглощения, двулучепреломлении Δn и длинах волн фазового синхронизма (*phase-matching*) λ_{PM}

Химический состав	Группа симметрии	Параметры решетки (оптимизированные PBE)	Объем ячейки	E_g (PBE), эВ	E_g (HSE06), эВ	$\lambda_{\mathrm{cut\,off}}$, нм	Δn	λ_{PM}, нм
$K_3B_6O_{10}Cl$	$R3m$	$a = 10.16$ Å $c = 9.07$ Å	810.5 Å^3	5.38	6.76	184	0.049	276
$Ca_5B_3O_9F$	Cm	$a = 8.19$ Å $b = 16.22$ Å $c = 3.57$ Å $\beta = 79.23°$	466.2 Å^3	4.25	5.94	209	0.048	328
SrB_4O_7	$P3$	$a = 17.31$ Å $c = 4.29$ Å	1112.2 Å^3	5.17	6.80	182	0.043	309
$Al_4(B_2O_5)_3$	$R3$	$a = 11.58$ Å $c = 6.53$ Å	757.6 Å^3	5.81	7.57	164	0.047	276

ускорения открытия новых перспективных материалов, особенно в области нелинейной оптики.

На основе баз данных неорганических кристаллических структур было выявлено четыре перспективных боратных нелинейно-оптических материала. Дальнейшие открытия в этой области требуют более широкого применения алгоритмов предсказания, способных находить неизвестные стабильные соединения и их кристаллические структуры.

Финансирование работы. Работа финансировалась грантом Российского научного фонда # 24-43-00162.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. E. Garmire, Opt. Express **21**, 30532 (2013).
2. S. Solgi, M.J. Tafreshi, and M.S. Ghamsari, Crystallogr. Rep. **64**, 1138 (2019).
3. B. Wu, D. Tang, N. Ye, and C. Chen, Opt. Mater. **5**, 105 (1996).
4. I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, S.A. Yakovlev, L.I. Isaenko, and S.A. Zhurkov, Phys. Solid State **54**, 735 (2012).
5. Y. Sun, Z. Yang, D. Hou, and S. Pan, RSC Adv. **7**, 2804 (2017).
6. R.E. Newnham, *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*, Oxford University Press, Oxford (2020).
7. T.T. Tran, H. Yu, J.M. Rondinelli, K.R. Poeppelmeier, and P.S. Halasyamani, Chem. Mater. **28**, 5238 (2016).
8. M. Mutailipu and S. Pan, Angew Chem. Int. Ed. **59**, 20302 (2020).
9. M. Xia, X. Jiang, Z. Lin, and R. Li, J. Am. Chem. Soc. **138**, 14190 (2016).
10. X. Chen, B. Zhang, F. Zhang, Y. Wang, M. Zhang, Z. Yang, K.R. Poeppelmeier, and S. Pan, J. Am. Chem. Soc. **140**, 16311 (2018).
11. S.M. Aksenov, N.V. Chukanov, V.P. Tarasov, D.A. Banaru, S.A. Mackley, A.M. Banaru, S.V. Krivovichev, and P.C. Burns, J. Phys. Chem. Solids **189**, 111944 (2024).
12. M. Mutailipu, M. Zhang, Z. Yang, and S. Pan, Acc. Chem. Res. **52**, 791 (2019).
13. Q. Jing, G. Yang, Z. Chen, X. Dong, and Y. Shi, Inorg. Chem. **57**, 1251 (2018).
14. C. Xie, A. Tudi, and A.R. Oganov, Chem. Commun. **58**, 12491 (2022).
15. R. Bubnova, S. Volkov, B. Albert, and S. Filatov, Crystals **7**, 93 (2017).
16. R. Arun Kumar, J. Chem. **2013**, 154862 (2013).
17. M. Cheng, X. Hou, Z. Yang, and S. Pan, Mater. Chem. Front. **7**, 4683 (2023).
18. P.E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
19. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
20. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
21. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
22. A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov, and G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. **125**, 224106 (2006).
23. M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **73**, 045112 (2006).
24. C. Aversa and J.E. Sipe, Phys. Rev. B **52**, 14636 (1995).
25. S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B **57**, 3905 (1998).
26. J.L.P. Hughes and J.E. Sipe Phys. Rev. B: Condensed Matter **53**(16), 10751 (1996).
27. A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K.A. Persson, APL Mater. **1**, 011002 (2013).
28. J.E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, and C. Wolverton, JOM **65**, 1501 (2013).
29. S. Kirklin, J.E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J.W. Doak, M. Aykol, S. Rühl, and C. Wolverton, Npj Comput Mater **1**, 15010 (2015).

30. H. Wu, S. Pan, K. R. Poeppelmeier, H. Li, D. Jia, Z. Chen, X. Fan, Y. Yang, J. M. Rondinelli, and H. Luo, J. Am. Chem. Soc. **133**, 7786 (2011).
31. J. G. Fletcher, F. P. Glasser, and R. A. Howie, Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun. **47**, 12 (1991).
32. S. Lei, Q. Huang, Y. Zheng, A. Jiang, and C. Chen, Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun. **45**, 1861 (1989).
33. A. D. Vasiliev, A. V. Cherepakhin, and A. I. Zaitsev, Acta Crystallogr. E: Struct. Rep. Online **66**, i48 (2010).
34. A. I. Zaitsev, A. S. Aleksandrovskii, A. V. Zamkov, and A. M. Sysoev, Inorg. Mater. **42**, 1360 (2006).
35. J. Ju, T. Yang, G. Li, F. Liao, Y. Wang, L. You, and J. Lin, Chemistry: A European J. **10**, 3901 (2004).
36. V. Trinquet, F. Naccarato, G. Brunin, G. Petretto, L. Wirtz, G. Hautier, and G.-M. Rignanese, Sci. Data **11**, 757 (2024).