

## Supplementary material

**Table S1.** Interatomic distances in the  $\text{Cs}_{1.39}\text{Tl}_{0.61}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  structure at room temperature.

| Bond                                   | Length, Å  | Bond                                  | Length, Å |
|--|------------|---------------------------------------|-----------|
| Cs-O1 <sup>i</sup>                     | 3.108(8)   | Al-B <sup>vi</sup>                    | 3.00(3)   |
| Cs-O1 <sup>ii</sup>                    | 3.013(17)  | Al-O1                                 | 1.77(2)   |
| Cs-O2 <sup>i</sup>                     | 2.967(13)  | Al-O2 <sup>vi</sup>                   | 1.749(16) |
| Cs-O3 <sup>i</sup>                     | 3.4067(16) | Al-O3                                 | 1.699(7)  |
| Cs-O3 <sup>iii</sup>                   | 3.4160(16) | Al-O4 <sup>v</sup>                    | 1.637(18) |
| Cs-O4                                  | 3.261(15)  | B-O1                                  | 1.32(4)   |
| Al-Al <sup>iv</sup>                    | 3.399(10)  | B-O2                                  | 1.41(3)   |
| Al-B                                   | 2.82(4)    | B-O4                                  | 1.27(3)   |
| Al-B <sup>v</sup>                      | 2.87(3)    |                                       |           |
| O1 <sup>i</sup> -Cs-O1 <sup>ii</sup>   | 81.0(4)    | O1-Al-O4 <sup>v</sup>                 | 107.7(10) |
| O1 <sup>i</sup> -Cs-O2 <sup>i</sup>    | 42.9(10)   | O1-Al-O4 <sup>vi</sup>                | 121.4(10) |
| O1 <sup>i</sup> -Cs-O3 <sup>i</sup>    | 53.0(5)    | O2-Al-O2 <sup>vi</sup>                | 140.7(19) |
| O1 <sup>i</sup> -Cs-O3 <sup>iii</sup>  | 92.2(3)    | O2-Al-O3                              | 95.4(5)   |
| O1 <sup>ii</sup> -Cs-O4                | 139.9(12)  | O2-Al-O4 <sup>v</sup>                 | 87.3(7)   |
| O1 <sup>ii</sup> -Cs-O2 <sup>i</sup>   | 109.3(6)   | O2-Al-O4 <sup>vi</sup>                | 145(2)    |
| O1 <sup>ii</sup> -Cs-O3 <sup>i</sup>   | 105.1(4)   | O2 <sup>vi</sup> -Al-O3               | 108.1(6)  |
| O1 <sup>ii</sup> -Cs-O3 <sup>iii</sup> | 115.4(6)   | O2 <sup>vi</sup> -Al-O4 <sup>v</sup>  | 112.9(11) |
| O1 <sup>iii</sup> -Cs-O4               | 110.1(6)   | O2 <sup>vi</sup> -Al-O4 <sup>vi</sup> | 37.1(19)  |
| O2 <sup>i</sup> -Cs-O3 <sup>i</sup>    | 76(4)      | O3-Al-O4 <sup>v</sup>                 | 109.0(8)  |
| O2 <sup>i</sup> -Cs-O3 <sup>iii</sup>  | 51.3(7)    | O3-Al-O4 <sup>vi</sup>                | 119.2(7)  |
| O2 <sup>i</sup> -Cs-O4                 | 98.7(4)    | O4 <sup>v</sup> -Al-O4 <sup>vi</sup>  | 76.0(7)   |
| O3 <sup>i</sup> -Cs-O3 <sup>iii</sup>  | 120.87(8)  | O1-B-O2                               | 109.2(18) |
| O3 <sup>i</sup> -Cs-O4                 | 144.1(13)  | O1-B-O4                               | 128(3)    |
| O3 <sup>iii</sup> -Cs-O4               | 47.9(9)    | O1-B-O4 <sup>v</sup>                  | 59(3)     |
| O1-Al-O2                               | 35.9(6)    | O2-B-O4                               | 123(2)    |
| O1-Al-O2 <sup>vi</sup>                 | 104.9(10)  | O2-B-O4 <sup>v</sup>                  | 100.1(19) |
| O1-Al-O3                               | 114.4(9)   | O4-B-O4 <sup>v</sup>                  | 114(2)    |

Symmetry codes:

(i)  $x+1, y, z$ ;(ii)  $-x+1, -y+1, -z$ ;(iii)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ;(iv)  $-x, -y, -z$ ; (v)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ;(vi)  $x, -y+1/2, z-1/2$ .