

$\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$: 一个具有较高激光损伤阈值的潜在 中红外非线性光学晶体材料

王 刚¹ 刘宏鸣¹ 姜兴兴² 杨 蕾² 林哲帅^{*2}

胡章贵² 孟祥高³ 陈兴国^{*,1} 秦金贵¹

(¹ 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

(² 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

(³ 华中师范大学化学学院, 武汉 430079)

摘要: 对一个含 Pb 的混合卤化物 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 进行了合成及单晶结构与性能测试, 并首次对它的各种与非线性光学材料相关的主要性能进行了研究。发现该化合物的光学带隙宽达 4.32 eV, 粉末激光损伤阈值为 $25 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远高于同等测试条件下商品化红外非线性光学晶体材料 AgGaS_2 的粉末激光损伤阈值 ($< 5.2 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$), 它的粉末倍频效应为 $\text{KDP}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ 的 1.5 倍并能够实现相位匹配, 粉末透光范围宽为 $0.3 \sim 14 \mu\text{m}$, 热分解温度超过 650°C , 展示了较好的综合性能。

关键词: 非线性光学材料; 激光损伤阈值; 含 Pb 混合卤化物; 中红外波段

中图分类号: O614.43³; O613.41; O613.43; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)11-2117-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.248

$\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$: A Potential Mid-IR Nonlinear Optical Material with High Laser Damage Threshold

WANG Gang¹ LIU Hong-Ming¹ JIANG Xing-Xing² YANG Lei² LIN Zhe-Shuai^{*,2}

HU Zhang-Gui² MENG Xiang-Gao³ CHEN Xing-Guo^{*,1} QIN Jin-Gui¹

(¹ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(² Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(³ College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

Abstract: A Pb-containing mixed halide, $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$, was synthesized and confirmed by single X-ray diffraction. Its nonlinear optical (NLO) and related properties have been studied systematically for the first time. It shows much wide energy band gap of 4.32 eV with large laser damage threshold (LDT) value of $25 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ that is higher than that of the currently commercialized infrared (IR) NLO material AgGaS_2 measured at the same conditions ($< 5.2 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Second harmonic generation (SHG) effect test shows that its powders exhibit phase-matching SHG response of about 1.5 times as strong as that of $\text{KDP}(\text{KH}_2\text{PO}_4)$. Its powders also show good transparence in the region of $0.3 \sim 14 \mu\text{m}$ and exhibit excellent thermal stability with the decomposition temperature up to 650°C . Thus, it shows good comprehensive properties. CCDC: 1559715.

Keywords: nonlinear optical material; laser damage threshold; Pb-containing mixed halide; mid-infrared region

收稿日期: 2017-07-31。收修稿日期: 2017-09-18。

国家自然科学基金重大研究计划项目(No.91622124, 91022036)和 863 基金(No.2015AA034203)资助。

*通信联系人。E-mail: xgchen@whu.edu.cn, zslin@mail.ipc.ac.cn

由于在固态激光设备上发挥着无可替代的作用,具有频率转换功能的二阶非线性光学(NLO)晶体材料近几十年在激光科技领域受到越来越多的关注。根据晶体应用波段的不同,非线性光学晶体材料可分为紫外波段、可见-近红外波段和中远红外波段晶体材料。迄今为止,在紫外波段和可见-近红外波段的非线性光学晶体材料研究方面,已经发现了诸如 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)^[1]、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)^[2]、 LiB_3O_5 (LBO)^[3]、 KH_2PO_4 (KDP)^[4]、 KTiOPO_4 (KTP)^[5]和 LiNbO_3 (LN)^[6]等一系列综合性能非常优秀的非线性光学晶体材料,可以很好地满足实际应用需求。而在中红外波段,目前实现商品化应用的非线性光学晶体材料主要是一些黄铜矿型的硫属化合物,包括 AgGaS_2 ^[7-8]、 AgGaSe_2 ^[9]、 ZnZnP_2 ^[10]和 LiMX_2 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)^[11-12]等,尽管它们的非线性光学效应很大,但是由于其半导体特性,光学带隙较窄,易导致双光子和多光子吸收,因此激光损伤阈值普遍较低,难以耐受高强度激光的照射损伤,这使得其在中高能激光领域的应用受到极大的限制^[13-15]。而具有高激光损伤阈值的中红外非线性光学晶体材料在激光通讯、激光对抗等国防科技领域具有广阔的应用前景,无论在商业上还是在科研上都受到越来越多的重视。因此,探索具有较高激光损伤阈值,同时兼顾非线性光学效应、红外透光范围、热稳定性和晶体生长习性等综合性能的优秀中红外非线性光学晶体材料成为了非线性光学材料领域一个新的挑战。

卤族元素在同周期元素中具有最强的电负性,形成的金属卤化物大多为绝缘体化合物,具有较大的光学带隙,从而具有更高的激光损伤阈值,因此从卤化物中探索新型中红外非线性光学晶体材料是目前非线性光学材料研究领域的热点之一。本课题组是国际上最早开展含卤化合物中红外非线性光学晶体材料探索的研究组之一,先后从各种类型的含卤化合物中探索出了一些综合性能优良的潜在中红外非线性光学晶体材料^[16-25],其中包括了一系列中心金属离子为 Ge^{2+} 和 Sb^{3+} 等的新材料,如 CsGeCl_3 ^[16]、 CsCdBr_3 ^[17]、 SbF_3 ^[18]、 $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ ^[19]、 $\text{K}_2\text{SbF}_2\text{Cl}_3$ ^[20]和 $\text{KBi}_4\text{F}_{13}$ ^[21]等。近年来,国内外多个研究组也对含有孤对电子或 d^{10} 电子结构的重金属卤化物非线性光学晶体材料开展了大量探索工作,发现当中心重金属离子存在孤对电子时,其与卤素原子结合容易形成非中心对称的畸变结构和较强的电子极化作

用,使相应的化合物晶体表现出一定程度的二阶非线性光学效应^[26-32]。我们知道, Pb^{2+} 也是一个含有孤对电子结构的重金属离子。对于含 Pb^{2+} 卤化物的研究,目前文献报道大多限于具有 A 位阳离子的单一卤素化合物,如 Tl_3PbX_5 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I)^[28-29]、 Tl_4PbI_6 ^[28]等,相对而言,对混合卤素金属铅化合物关注较少。同时,卤族元素中的 F 原子具有最强的电负性,因此通过在 NLO 晶体材料中引入 F 原子成为提升 NLO 材料光学带隙并增强其激光损伤阈值的最有效策略之一^[33-35]。如果在含铅卤化物中引入氟原子,当 Pb 与 F 等成键时,两成键原子间较大的电负性差值使 Pb-F 化学键具有更强的离子性,由此将带来更宽的光学带隙和更高的激光损伤阈值。

基于以上几点,通过查阅相关文献^[36],我们发现 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 这个铅混合卤素化合物属于六方晶系, $P\bar{6}$ 空间群,具有典型的非中心对称结构。尽管文献曾报道了该化合物可以通过水热法合成,不过它只是作为一个潜在的光化学烧孔材料被研究,迄今为止没有其作为 NLO 晶体材料应用潜能的报道。而该化合物有 2 个突出的结构特点:一方面,化合物中存在大量的 F 离子,这对光学带隙的提升是有利的;另一方面,相对于 F 离子而言,Br 的质量和离子半径较大,其与 Pb^{2+} 的成键不仅稳定性较好,而且可极化性也较大,这对提高其 NLO 效应有利。基于结构分析, $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 作为中红外非线性光学晶体材料有可能实现激光损伤阈值和 NLO 效应的相对平衡。因此,我们采用文献报道的水热法重新合成了这个化合物的晶体,并再次由 X 射线单晶衍射和 X 射线粉末衍射等手段验证了其组成和结构,较系统地研究了其光物理性质和热稳定性等性质;并首次报道了其二阶非线性光学性能。为进一步理解化合物结构与非线性光学性能的关系,我们结合理论计算对其结构-性能关系进行了探讨,探索了该化合物作为中红外二阶非线性光学晶体材料的潜在应用前景。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

所有原料和溶剂均为市购商品,纯度为分析纯,未经进一步纯化直接使用。

化合物单晶测试在 Bruker SMART APEX-II CCD 单晶衍射仪进行;X 射线粉末衍射在 Bruker D8 Advanced X 射线衍射仪上完成,入射波长 $\lambda=$

0.154 056 nm($\text{Cu K}\alpha_1$ 射线源),工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ(2\theta)$;紫外-可见吸收光谱在 Varian Cary 5000 紫外-可见-近红外光谱仪上测试;红外光谱测试在 NICOLET 5700 FT-IR 红外光谱仪上进行;热稳定性能测试在 Netzsch STA 449c 热分析仪上完成。

二阶非线性光学效应(倍频效应)的测试采用 Kurtz-Perry 粉末倍频技术法^[37]进行:首先将粉晶样品研磨,然后通过标准筛筛选成粒径范围分别为 20~40 μm , 40~60 μm , 60~80 μm , 80~100 μm , 100~125 μm , 125~150 μm , 150~200 μm , 200~300 μm 和 300~400 μm 的晶体粉末样品;随后将样品固定在两片透明玻璃片之间作为样品池,测试时用 Nd:YAG 脉冲激光器产生的 1 064 nm (脉冲为 8 ns)基频光照射样品池,并利用滤光镜片除去基频光,倍频光透过后的倍频信号被光电倍增管接收、放大,并转化为电信号显示于示波器上;分别测试不同粒径范围样品的倍频信号大小,根据测试粉末样品倍频信号强弱随着样品粒径增大的变化趋势来判断晶体材料能否实现相位匹配。如果以样品的倍频信号强度对相应样品的粒径大小作图,倍频信号强度随着粒径的增大先增大后趋于平台,则表明其能够实现相位匹配;如果倍频信号强度随着粒径的增大先增大,并在达到一个最大值后又减小,则表明其不能实现相位匹配。而测试样品的倍频效应强度大小则通过与标准样品的比较来确定。通常所选择的标准样品为 KDP (KH_2PO_4),测试时以相同粒径的 KDP 晶体作为标准样品,通过比较相同粒径范围的

待测样品与标准样品 KDP 之间的倍频信号强度而确定粉末样品的二阶非线性光学效应的相对大小。激光损伤阈值的测定参考文献报道^[38]的方法进行,本文中的测试采用化合物的粉晶样品进行,并以同等测试条件下的 AgGaS_2 粉晶样品作为参照物质进行对比。先将样品研磨后过筛,取相同粒径的样品置于两片玻璃片之间,使用激光 (1 064 nm, 5 ns, 1 Hz)照射到样品上,不断提高激光能量,直到样品粉末表面变色。

1.2 化合物的合成

准确称取 2 mmol (0.206 g) 的 NaBr 和 7 mmol (1.716 g) 的 PbF_2 加入到容量为 23 mL 的聚四氟乙烯内衬中,注入 10 mL 去离子水,封盖后将内衬放入不锈钢外套中,密封好后放入马弗炉内,经 3 h 升温至 230 $^\circ\text{C}$,并在此温度恒温反应 7 d,最后经过 7 d 时间降至室温。抽滤后将所得固体样品分别用去离子水和乙醇洗涤,然后烘干,最终得到无色透明的 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 棒状晶体 1.765 g(产率约 96%,以 PbF_2 计)。

1.3 单晶结构测试

在偏光显微镜下选择尺寸约为 0.06 mm×0.05 mm×0.04 mm 的透明单晶,用 Bruker SMART APEX-II CCD 单晶衍射仪进行单晶结构数据的采集,入射波长为 0.071 073 nm($\text{Mo K}\alpha$ 辐射),测试温度为 296(2) K,收集 $\theta=2.272^\circ\sim 30.494^\circ$ 范围内的衍射数据。数据经最小二乘法修正后用 SHELXL 程序^[38]精修结构,得到晶体的最终结构。本工作测试的 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的晶体学数据列于表 1。

CCDC:1559715。

表 1 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$

Empirical formula	$\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$	Index ranges	$-13 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -5 \leq l \leq 5$
Formula weight	1 838.15	Reflection collected	3 918
Crystal system	Hexagonal	Independent reflection	865 ($R_{\text{int}}=0.049$ 6)
Space group	$P\bar{6}$	Completeness to $\theta=25.24^\circ$ / %	99.6
a / nm	1.035 1(2)	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
b / nm	1.035 1(2)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	0.402 31(8)	Data, restraint, parameter	865, 0, 45
V / nm ³	0.373 30(16)	Goodness-of-fit on F^2	1.104
Z	1	Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	$R_1=0.023$ 0, $wR_2=0.053$ 9
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	8.177	R indices (all data)	$R_1=0.024$ 1, $wR_2=0.054$ 3
Absorption coefficient / mm^{-1}	84.093	Absolute structure parameter	0.42(4)
$F(000)$	752	Extinction coefficient	0.014 6(8)
θ range for data collection / ($^\circ$)	2.272~30.494	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	2 347 and -2 664

1.4 理论计算

为进一步探究化合物结构-性能关系, 本文根据测试所得其晶体结构数据, 采用第一性原理对 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的电子结构和基本光学性能进行了理论计算。具体计算基于密度泛函平面波赝势方法^[40-41], 利用 CASTEP 软件程序包^[42]进行, 原子的坐标由其相应的晶体文件直接导入。采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函^[43], 使用完全非局域形式(Kleinman-Bylander)的模守恒赝势^[44-45], 计算了 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的非线性光学系数和双折射率。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的合成

根据文献报道^[36], $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 可以通过水热反应在 250 °C 条件下合成。我们根据此方法合成, 发现通过水热法在比文献报道的更低的温度下 (230 °C) 也能成功得到 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的多晶粉末, 并且通过降低反应物浓度、延长降温时间, 成功得到了长度近 2 mm 的针状 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 晶体。该方法所需合成温度更低, 对设备的要求也更低, 这对晶体的生长和商品化应用均有较大的好处。

2.2 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的晶体结构分析

为了从结构上更好地理解 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的非线性光学性能来源, 进而通过理论计算并结合实验测试结果探索其作为中红外二阶非线性光学晶体材料的潜在应用价值, 我们通过 X 射线单晶衍射技术重新测试了所得到的 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的晶体结构, 其相关晶体结构数据(表 1)与文献报道^[36]一致。

$\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 晶体为非中心对称的 $P\bar{6}$ 空间群, 属于六方晶系。图 1 为结构中 $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ 单元的示意图, 从图中可以看出, 五配位的 Pb1 分别与 F1、F2、F3 相连, 键长分别为 0.253 2(6)、0.245 2(21)、0.256 4(8) nm, 四配位的 Pb2 则分别与 F1、F3、F4 相连, 其键长分别为 0.244 9(16)、0.242 2(9)、0.241 9(8) nm, Pb^{2+} 的孤对电子由灰色椭球表示。图 2 为 3 组 $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ 单元在 ab 平面通过共享平面三角结构 $[\text{PbF}_3]^-$ 单元中的 F 原子而相互连接形成 $[\text{Pb}_7\text{F}_{24}]^{10-}$ 基团的结构示意图, 其中黑色箭头表示每个 Pb1 和 Pb2 与 F 形成的畸变多面体的微观偶极矩指向。从图 1 中可以看到, $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ 单元中, Pb1 和 Pb2 的孤对电子空间排布并不是相对的, 形成了一个较大的偶极矩。而图 2 显示, $[\text{Pb}_7\text{F}_{24}]^{10-}$ 基团中的 3 组 $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ 单元通过 Pb3 连接, 呈类似“轮子”的构型, $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ 基团之间的偶极矩虽有相当大的抵消, 但并未完全抵消掉, 由此产生了一个净的偶极矩。值得注意的是, 如图 3 所示,

矩虽有相当大的抵消, 但并未完全抵消掉, 由此产生了一个净的偶极矩。值得注意的是, 如图 3 所示,

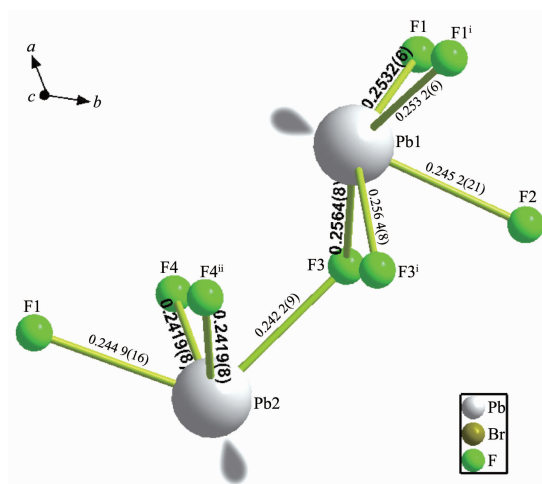


图 1 $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ 基团的结构示意图

Fig.1 Structure of $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ group

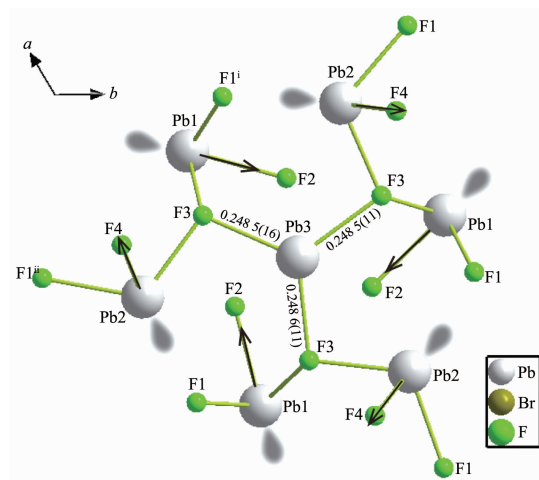


图 2 $[\text{Pb}_7\text{F}_{24}]^{10-}$ 基团的结构示意图

Fig.2 Structure of $[\text{Pb}_7\text{F}_{24}]^{10-}$ group

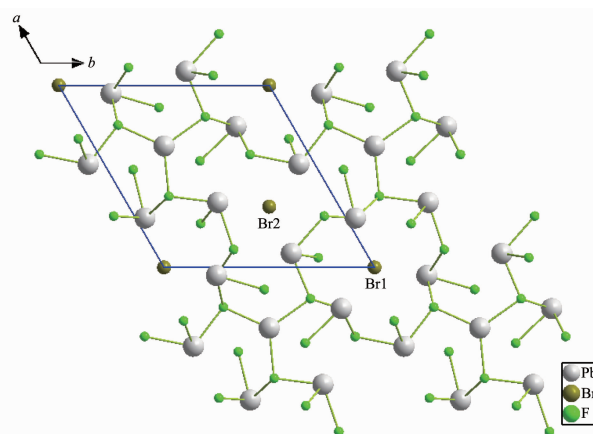


图 3 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的晶体结构示意图

Fig.3 Structure of $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$

每个晶胞的 $[\text{Pb}_7\text{F}_{24}]^{10-}$ 基团之间通过共用 F 原子形成网状结构, Br 原子填充在网状结构的孔道中, 分别位于晶胞的面和棱上。每个 $[\text{Pb}_7\text{F}_{24}]^{10-}$ 基团的排列是一致的, 因此整个晶体中形成一个宏观的净极化指向, 这是其非线性光学效应的来源。

2.3 粉末 XRD 表征

图 4 是化合物 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的粉末 XRD 图。其中, 上部(Experimental)是实验得到的化合物样品所测试的 XRD 图, 下部(Simulated)是根据单晶结构计算拟合出来的 XRD 图。从图中可以看到, 所合成化合物的粉末 XRD 与单晶结构数据拟合而成的 XRD 数据匹配得很好, 表明我们通过比文献报道的更低的温度水热合成的样品纯度依然很高。

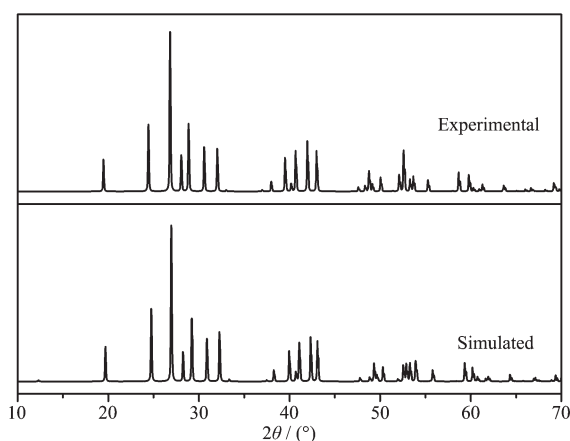


图 4 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的粉末 XRD 图

Fig.4 Powder XRD patterns of $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$

2.4 UV-Vis-NIR 表征

图 5 为 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的 UV-Vis-NIR 光谱图, 从图中可以看出, $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的紫外吸收截止边为 287 nm, 对应的光学带隙约为 4.32 eV。这一数值远大于

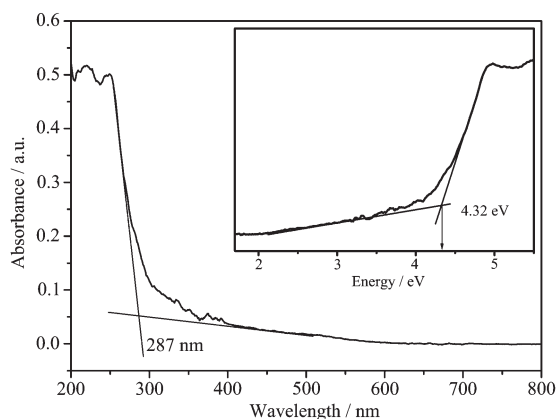


图 5 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 晶体粉末的 UV-Vis-NIR 吸收光谱图

Fig.5 UV-Vis-NIR spectrum of $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ powders

目前商品化应用的中红外非线性光学晶体材料 AgGaS_2 (2.73 eV)。光学带隙的提升能够有效地减少晶体对双光子和多光子的吸收, 从而提高其激光损伤阈值^[13]。据此可以推测 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 应具有较高的激光损伤阈值。

2.5 非线性光学性质

我们采用 Kurtz-Perry 粉末倍频技术^[37]对 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的二阶非线性光学效应进行了测试, 选用的标准物为 KDP (KH_2PO_4)。图 6 为化合物和 KDP 测试的倍频信号强度与粒径大小的关系图。从图中可以看出, 在粒径为 20~400 μm 之间, 化合物的倍频信号强度随着粒径的增大而增大并最终趋于饱和, 表明 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 在 1 064 nm 激光下能实现相位匹配, 其粉末倍频效应约为 KDP 的 1.5 倍。在化合物晶体结构分析中可以看到, $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ 是一类具有非中心对称结构的畸变基团, 其在晶体结构中的排列并不一致, 基团相互之间的偶极矩有相当大的抵消, 但并没有完全抵消。因此其非线性光学效应主要源于 $[\text{Pb}_2\text{F}_8]^{4-}$ 基团之间未被完全抵消的一个微小净偶极矩在宏观晶体结构中的有效叠加, 这也是其宏观二阶非线性光学效应并不太强的缘由。不过这是迄今为止首次报道其二阶非线性光学性能。

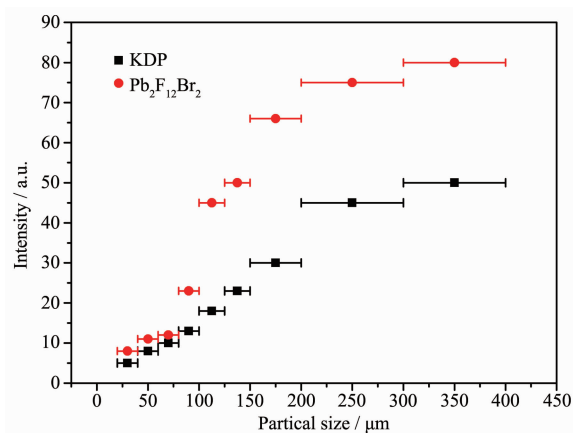


图 6 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 和 KDP 的粒径大小与 SHG 强度关系图

Fig.6 Dependence of SHG intensity on the particle size of $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ and KDP

2.6 激光损伤阈值

我们采用文献报道^[38]的方法测试了其粉末激光损伤阈值, 并在相同条件下测试了目前常用的商品化红外非线性光学晶体材料 AgGaS_2 的粉末激光损伤阈值, 以其作为标准进行比较。所取 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 样品和 AgGaS_2 标样的平均粒径均为 300 μm , 测试得

到 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的粉末激光损伤阈值为 $25 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($1\,064 \text{ nm}$, 5 ns), 而同等测试条件下的 AgGaS_2 标准样品的粉末激光损伤阈值小于 $5.2 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由此确定 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的粉末激光损伤阈值比 AgGaS_2 的高 5 倍左右, 这与其所具有的较大带隙一致, 也进一步证实 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 中 F^- 离子的引入对提高材料的激光损伤阈值是有利的。

2.7 ATR-FTIR 表征

为了确定 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 作为中红外波段非线性光学晶体材料的红外透过范围, 我们测定了其粉末 ATR-FTIR 光谱(如图 7 所示)。从图中可以看出, 该化合物在 $4\,000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5 \sim 14 \mu\text{m}$) 的测试波数范围没有红外振动吸收。结合其 UV-Vis-NIR 光谱, 发现 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的粉末透光范围宽度达 $0.3 \sim 14 \mu\text{m}$ 。

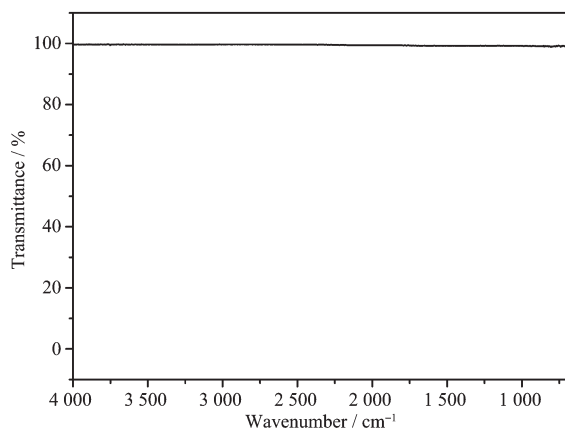


图 7 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 晶体粉末的 ATR-FTIR 光谱图

Fig.7 ATR-FTIR spectrum of $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ powders

2.8 化合物的物化稳定性能

图 8 为化合物 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的热失重图。从图中可以发现该化合物加热至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右才有明显的热

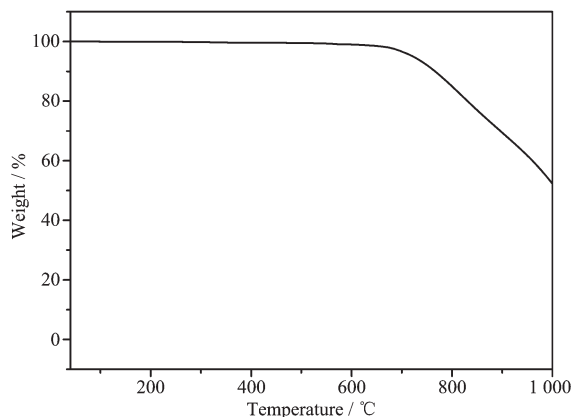


图 8 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的热失重图

Fig.8 TG curve of $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$

失重现象, 热稳定性能十分优秀。此外, 我们将其晶体长期暴露于空气中, 没有发现明显的吸潮现象, 表明其具有良好的环境稳定性。

2.9 理论计算

理论计算结果显示, $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的非线性光学系数为 $d_{11} = -0.27 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, $d_{22} = -0.34 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, 与 KDP ($d_{36} = 0.39 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$)^[46] 的非线性光学系数相当, 这与实验测试得到的结果基本一致。折射率的计算结果如图 9 所示, 结果显示, 在 $1\,064 \text{ nm}$ 激光下, $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的双折射率为 0.045, 表明在此波长的激光照射下是能够实现相位匹配的, 这也与实验结果完全吻合。

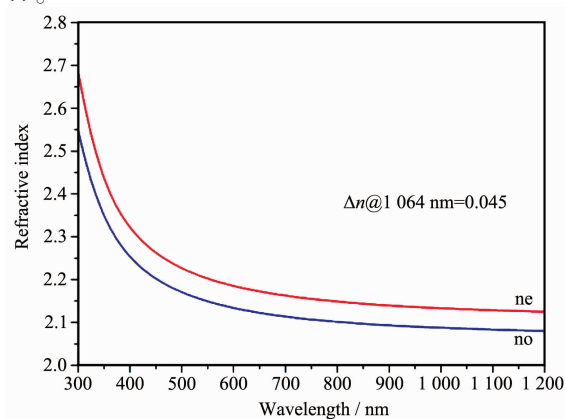


图 9 理论计算的 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 折射率

Fig.9 Calculated refractive index of $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$

3 结 论

本文以 PbF_2 和 NaBr 为原料通过水热合成重新制备了具有非中心对称结构的化合物 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 的单晶, 并首次探索了该化合物的二阶非线性光学性能。研究发现 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 具有 4.32 eV 的宽光学带隙, 远高于商用中红外非线性光学晶体材料 AgGaS_2 (2.73 eV); 其粉末激光损伤阈值为 $25 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比同等测试条件下商品化红外非线性光学晶体材料 AgGaS_2 的粉末激光损伤阈值 ($< 5.2 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$) 高 5 倍左右; 粉末倍频效应强度为 KDP 的 1.5 倍并可实现相位匹配; 其在 $0.30 \sim 14 \mu\text{m}$ 中红外波段范围内具有良好的透光性, 具有超过 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热分解温度。

以上研究结果表明, 卤化物 $\text{Pb}_7\text{F}_{12}\text{Br}_2$ 具有宽的光学带隙和较高激光损伤阈值, 同时又兼有可实现相位匹配的较高倍频效应以及较宽的中红外透光范围和优异的热稳定性, 因此在中红外波段的激光领域具有一定的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Wu B C, Tang D Y, Ye N, et al. *Opt. Mater.*, **1996**,**5**(1/2): 105-109
- [2] CHEN Chuang-Tian(陈创天), WU Bai-Chang(吴柏昌), JIANG Ai-Dong(江爱栋), et al. *Science in China*(中国科学), **1985**,**3**:13-21
- [3] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. *J. Opt. Soc. Am.*, **1989**, **B6**(4):616-621
- [4] Maker P D, Terhune R W, Nisenoff M, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **1962**,**8**:21-22
- [5] Zumsteg F C, Bierlein J D, Gier T E. *J. Appl. Phys.*, **1976**, **47**(11):4980-4985
- [6] Boyd G D, Miller R C, Nassau K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1964**,**5**(11):234-236
- [7] Okorogu O, Mirov S B, Lee W, et al. *Opt. Commun.*, **1998**, **155**:307-312
- [8] Chemla D S, Kopeck P J, Robertson D S, et al. *Opt. Commun.*, **1971**,**3**(1):29-31
- [9] Boyd G D, Kasper H M, McFee J H, et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **1972**,**8**(12):900-908
- [10] Boyd G D, Buehler E, Storz F G. *Appl. Phys. Lett.*, **1971**,**18** (7):301-304
- [11] Isaenko L, Yelissev A, Lobanov S, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2003**,**38**(3/4/5):379-387
- [12] Isaenko L, Vasilyeva I, Merkulov A, et al. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**275**(1):217-223
- [13] Kang L, Ramo D M, Lin Z, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2013**,**1** (44):7363-7370
- [14] SU Xu(苏旭), LIU Tao(刘涛), ZHANG Gang(张刚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(7):1163-1169
- [15] Bai L, Lin Z S, Wang Z Z, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**,**103** (8):083111
- [16] Zhang J, Su N B, Yang C L, et al. *Proceedings of the SPIE: Vol.3556*. Chen C T Ed., Bellingham: SPIE-Int Soc Optical Engineering, **1998**:1-3
- [17] Ren P, Qin J, Chen C. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(1):8-10
- [18] Zhang G, Liu T, Zhu T X, et al. *Opt. Mater.*, **2008**,**31**(1): 110-113
- [19] Zhang G, Qin J, Liu T, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**,**95**(26): 261104
- [20] Huang Y, Meng X, Gong P, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, **3**(37):9588-9593
- [21] WU Qi(吴奇), LIU Hong-Ming(刘宏鸣), JIANG Fang-Chao(姜方超), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(9):1875-1880
- [22] Liu T, Qin J, Zhang G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**,**93**(9): 091102
- [23] Zhang G, Qin J, Liu T, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(8): 2946-2949
- [24] Wu Q, Meng X, Zhong C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**(15):5683-5686
- [25] Zhang G, Li Y, Jiang K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134** (36):14818-14822
- [26] Bergman J G, Chemla D S, Fourcade R, et al. *J. Solid State Chem.*, **1978**,**23**(1/2):187-190
- [27] Tong Y, Meng X Y, Wang Z Z, et al. *J. Appl. Phys.*, **2005**, **98**(3):033504
- [28] Singh N B, Suhre D R, Green K, et al. *Proceedings of the SPIE: Vol.5912*. Lal R B, Frazier D O Ed., Bellingham: SPIE-Int Soc Optical Engineering, **2005**:591203(7 pages)
- [29] Ferrier A, Velázquez M, Pérez O, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**291**(2):375-384
- [30] Tang L C, Huang J Y, Chang C S, et al. *J. Phys.-Condens. Mater.*, **2005**,**17**(46):7275-7286
- [31] Lin Z G, Tang L C, Chou C P. *Inorg. Chem.*, **2008**,**47**(7): 2362-2367
- [32] Zhang H, Zhang M, Pan S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**(26):8360-8363
- [33] Zhang B, Shi G, Yang Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, **56**(14):3916-3919
- [34] Wu Q, Liu H, Jiang F, et al. *Chem. Mater.*, **2016**,**28**(5):1413-1418
- [35] Liu H, Wu Q, Jiang X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, **56**(32):9492-9496
- [36] Kubel F, Vllenk H. *Solid State Sci.*, **2000**,**2**(2):193-196
- [37] Kurtz S K, Perry T T. *J. Appl. Phys.*, **1968**,**39**(8):3798-3813
- [38] Phanon D, Gautier-Luneau I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(44):8488-8491
- [39] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**,**A64**:112-122
- [40] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev.*, **1965**,**140**(4A):A1133-A1138
- [41] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**,**64**(4):1045-1097
- [42] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. *Z. Kristallogr.*, **2005**,**220**(5/6):567-570
- [43] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**,**46**(20):12947-12954
- [44] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, **43**(20):1494-1497
- [45] Kleinman L, Bylander D M. *Phys. Rev. Lett.*, **1982**,**48**(20): 1425-1428
- [46] Eimerl D. *Ferroelectrics*, **1987**,**72**(1):95-139