单氟磷酸盐为深紫外非线性光学晶体探索提供新方向

梁飞, 林哲帅*

中国科学院理化技术研究所, 功能晶体与激光技术重点实验室, 北京 100190

* 联系人, E-mail: zslin@mail.ipc.ac.cn

Monofluorophosphates: A new candidate of deep-ultraviolet nonlinear optical materials

Fei Liang & Zheshuai Lin*

Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: zslin@mail.ipc.ac.cn

doi: 10.1360/N972018-01114

非线性光学晶体是一类具有重要战略价值的功能材料, 可应用于红外军事对抗、激光频率转换、太赫兹光学、超高分辨光刻、医疗诊断等^[1]. 其中, 深紫外非线性光学晶体特指能够将激光频率转换为波长短于200 nm的非线性光学晶体. 自20世纪80年代起, 以陈创天院士为代表的我国科学家开始了探索深紫外非线性光学材料的历程, 并发现了氟硼酸钾 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)这一性能优良的新晶体, 成功应用于Nd:YAG激光器的直接六倍频(177.3 nm)激光的稳定输出. 目前最高激光输出功率已经突破200 mW^[2], 处于国际领先地位. 2009年, *Nature*以“China's crystal cache”(中国的晶体秘藏)为题, 介绍了KBBF晶体的发展^[3].

鉴于新型深紫外非线性光学材料体系的探索研究具有重要的科学意义和实用价值, 近年来国内外多个课题组积极进行探索, 方向涵盖了硼酸盐^[4]、碳酸盐^[5]、磷酸盐^[6]、氟硼酸盐^[7]等, 取得了卓有成效的结果. 2018年10月19日, 北京师范大学吴立明课题组^[8]在*Chem. Mater.*发表题为“Monofluorophosphates: A new source of deep-ultraviolet nonlinear optical materials”的研究论文, 通过结构设计和元素调控, 合成了3种具有优异非线性光学性能的单氟磷酸盐化合物, 引起广泛关注.

吴立明课题组^[8]的出色工作是基于第一性原理理论计算和实验表征两个方向完成的. 首先, 他们利用Gaussian和VASP等量子化学软件包计算了 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 和 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 基团的能带特征(图1(a)), 发现 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 基团拥有比 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 更宽的带隙、更强的极化各向异性和更高的一阶超极化率. $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 基团的分子带隙高达9.4 eV, 紫外吸收截止边预

计在132 nm, 非常适合作为深紫外非线性光学材料的构筑集团. 然后, 他们在无机晶体数据库中筛选了约100种单氟磷酸盐化合物, 综合考虑晶体结构和元素组成, 选择了5种可能的单氟磷酸盐化合物作为备选材料. 采用第一性原理方法计算了它们的电子结构及非线性光学性质, 最终选定 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3\text{F}$, $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{PO}_3\text{F}$ 和 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 三种化合物作为深紫外非线性光学晶体的备选材料.

随后, 吴立明课题组采用了多样的化学合成方法(固相反应、离子交换、溶液沉淀)合成了这3种材料并重新解析了晶体结构. 紫外可见漫反射光谱表明, 3种化合物的紫外透过截止边均在200 nm以下, 且表现出较强的非线性光学响应, 其中 $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的综合性能最优. 它属于单斜Pc空间群(图1(b)), 紫外截止边是176 nm(图1(c)), 1064 nm的倍频信号是 KH_2PO_4 (KDP)晶体的1.1倍(图1(d)), 532 nm的倍频信号是 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)晶体的1/3(图1(e)), 并且都可以实现相位匹配. 初步测量的抗激光损伤阈值为118.1 MW/cm², 是同等条件下KDP晶体的3倍. 理论计算的最大非线性光学系数分量为0.72 pm/V, 与KBBF晶体($d_{11}=0.49$ pm/V)相当. 初步的晶体生长实验已经得到了尺寸为14 mm×9 mm×2.3 mm的单晶(图1(f)), 未来有望获得尺寸更大、质量更高的晶体.

单氟磷酸盐作为一个古老的材料体系, 最早可以追溯到20世纪初. 尽管已经被广泛地应用于牙膏、口香糖、食品添加剂等工业领域, 但是它们的非线性光学性能从未得到关注. 吴立明课题组这一工作的意义在于展现了单氟磷酸盐在非线性光学材料领域的应用潜力, 扩展了其潜在的应用范围. 结合理论计算和实验表征, 预测并证实了3种单

图1 (网络版彩色)(a) 理论计算的 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 和 $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$ 基团的最占轨道和最低未占轨道; (b) $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构; (c) 深紫外透过光谱; (d) 1064 nm的倍频信号; (e) 532 nm的倍频信号; (f) $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的晶体照片^[10]

Figure 1 (Color online) (a) The calculated highest occupied molecular orbitals (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) of $(\text{PO}_4)^{3-}$ and $(\text{PO}_3\text{F})^{2-}$; (b) crystal structure, (c) transmittance spectrum, (d) powder double frequency signal under 1064 nm, (e) powder double frequency signal under 532 nm, and (f) photograph of $\text{NaNH}_4\text{PO}_3\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$

氟磷酸盐化合物的倍频效应和相位匹配能力, 突破了 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 基团中单一配位元素的局限, 从而极大丰富了深紫外非线性光学材料的探索方向, 意义十分重大。

当然, 我们也不应忽视, 目前这一体系的晶体质量还有待提高, 其深紫外谐波输出能力还有待实验证实, 因此距离实际应用还有差距。而通过理论计算、实验合成、晶

体生长、性能表征这一完整的科学研究路线, 揭示晶体结构和物理性能之间的关系, 发现新型的光学功能材料, 还有挖掘空间。随着高通量科学计算和实验合成能力的提升, 我们相信会有更多的类似体系涌现。吴立明课题组的工作就是一个理论计算结合实验合成探索新型功能材料的典型范例。

参考文献

- Garmire E. Nonlinear optics in daily life. *Opt Express*, 2013, 21: 30532–30544
- Xu B, Liu L, Wang X, et al. Generation of high power 200 mW laser radiation at 177.3 nm in $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal. *Appl Phys B Lasers Opt*, 2015, 121: 489–494
- Cyranoski D. Materials science: China's crystal cache. *Nature*, 2009, 457: 953–955
- Zhao S, Gong P, Bai L, et al. Beryllium-free $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ for deep-ultraviolet nonlinear optical applications. *Nat Commun*, 2014, 5: 4019
- Zou G, Ye N, Huang L, et al. Alkaline-alkaline earth fluoride carbonate crystals ABCO_3F ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{B}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) as nonlinear optical materials. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20001–20007
- Yu P, Wu L M, Zhou L J, et al. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$). *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 480–487
- Shi G, Wang Y, Zhang F, et al. Finding the next deep-ultraviolet nonlinear optical material: $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10645–10648
- Xiong L, Chen J, Lu J, et al. Monofluorophosphates: A new source of deep-ultraviolet nonlinear optical materials. *Chem Mater*, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b03310