



AgYb(IO₃)₄: 一个新的中红外非线性光学材料的合成、晶体结构和性能研究

吴奇, 刘宏鸣, 姜方超, 陈兴国, 秦金贵*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

*通讯作者, E-mail: jgqin@whu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-14; 接受日期: 2016-03-07; 网络版发表日期: 2016-04-25

国家自然科学基金(编号: 91022036)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2010CB630701)资助项目

摘要 本文通过水热反应合成了一种新化合物 AgYb(IO₃)₄, 用 X 射线单晶衍射技术鉴定了其晶体结构. 该晶体属于单斜晶系, 空间群为 *Cc*, 晶胞参数 $a=31.216(6)$ Å, $b=5.5379(11)$ Å, $c=12.475(2)$ Å; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=91.172(3)^\circ$; $V=2151.6(7)$ Å³; $Z=8$. 通过 X 射线衍射(XRD)、能量弥散 X 射线(EDX)、傅里叶变换衰减全反射红外(ATR-FTIR)、紫外-可见吸收(UV-Vis)、热重分析(TG)、倍频效应(SHG)等技术测试了其综合性能. 该化合物具有较强的能够相位匹配的二阶非线性光学性能, 其粉末倍频效应强度约为 KDP (KH₂PO₄)的 5 倍; 其较宽的带隙(3.35 eV)表明它应该有较高的激光损伤阈值; 其粉末的红外吸收边可达 12 μm; 其还具有良好的热稳定性能, 热分解温度可达 500°C. 以上结果表明, AgYb(IO₃)₄ 是一种有潜在应用价值的中红外非线性光学晶体材料.

关键词 含 Yb 碘酸盐, 水热合成, 单晶结构, 非线性光学材料, 中红外波段

1 引言

非线性光学晶体材料是重要的高技术材料, 在激光技术领域有着重要的应用. 根据使用波段的不同, 非线性光学晶体材料可以分为紫外光区、可见和近红外光区、中远红外光区 3 大类. 其中, 中红外波段非线性光学晶体材料在光通讯和光电对抗等方面有重要的应用^[1]. 目前, 商品化的中红外波段非线性光学晶体材料主要是黄铜矿类的硫属半导体化合物, 如 AgGaS₂^[2]、AgGaSe₂^[3]和 ZnGeP₂^[4]等. 这些材料一般有较强的非线性光学效应, 但是由于带隙很窄, 其

激光损伤阈值低, 大大限制了它们在强激光技术中的应用. 因此, 进入 21 世纪以来, 探索具有较宽带隙、从而具有较高激光损伤阈值的新型中红外非线性光学晶体材料成为该领域研究的一个新的挑战课题.

碘酸盐类化合物是一类具有较大潜力的新型中红外非线性光学晶体材料, 国内外同行近年来相继报道了不少新的三元或四元碘酸盐材料, 如 BiO(IO₃)^[5]、Bi₂(IO₄)(IO₃)₃^[6]、A₂BiI₅O₁₅ (A=K, Rb)^[7]、AgI₃O₈^[8]、BaPd(IO₃)₄^[9]和 NaYI₄O₁₂^[10]. 与此同时也出现了一些含有稀土元素的碘酸盐化合物, 如 Ln₃Pb₃-

引用格式: 吴奇, 刘宏鸣, 姜方超, 陈兴国, 秦金贵. AgYb(IO₃)₄: 一个新的中红外非线性光学材料的合成、晶体结构和性能研究. 中国科学: 化学, 2016, 46: 466–471
Wu Q, Liu HM, Jiang FC, Chen XG, Qin JG. AgYb(IO₃)₄: synthesis, crystal structure and properties of a new nonlinear optical material in the mid-IR region. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 466–471, doi: 10.1360/N032015-00262

(IO_3)₁₃(μ_3 -O) (Ln=La~Nd)^[11]和 $\text{RE}(\text{MoO}_2)(\text{IO}_3)_4(\text{OH})$ (RE=Nd, Sm, Eu)^[12]等, 其中一些含有稀土的碘酸盐材料研究^[13]主要与探索中红外波段的激光材料的基质有关, 因为这些稀土元素化合物可能同时兼有非线性光学性质和荧光.

本文的兴趣在于从含有稀土元素的碘酸盐化合物中探索具有较高激光损伤阈值的新型中红外非线性光学晶体材料. 稀土金属原子质量大, 其氧化物在中红外波段有宽的透过窗口; 稀土金属元素与氧原子连结往往会形成畸变的多面体, 容易生成非中心对称的基团, 有利于产生非线性光学效应. 而通过选择那些无色的稀土金属离子, 则有可能得到高的激光损伤阈值.

稀土金属 Yb 原子具有 $4f^{14}6s^2$ 电子结构, Yb^{3+} 离子具有 $4f^{13}$ 电子结构, 其化合物颜色为无色, 在可见光区没有吸收. 因此选取 Yb^{3+} , 成功合成出新的非中心对称的含有稀土元素的碘酸盐化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$. 本文报道了其合成、晶体结构、非线性光学性能、带隙以及其他相关性能. 研究结果表明, $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 是一个有潜在应用价值的中红外非线性光学晶体新材料.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所有原料和溶剂均为市购商品, 纯度为化学纯或分析纯, 未经进一步纯化直接使用.

Bruker SMART APEX-II 单晶衍射仪(CCD, 德国), Bruker D8 Advanced X 射线衍射仪(XRD, 德国), FEI Quanta 200 扫描电子显微镜(SEM, 美国) (配有 X 射线能谱仪), Varian Cary 5000 紫外-可见吸收光谱仪(UV-Vis, 美国), NICOLET 5700 红外光谱仪(FTIR, 美国), Netzsch STA 449c 热分析仪(德国). 非线性光学性质的测试是在 Nd:YAG 脉冲激光器产生 1064 nm 基频光条件下测试粉末的倍频性能, 标准样品为 KDP (KH_2PO_4).

2.2 实验方法

2.2.1 化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的合成

称取 AgNO_3 (0.1700 g, 1 mmol)、 Yb_2O_3 (0.5 mmol)和 HIO_3 (0.7036 g, 4 mmol), 加入到容量为

23 mL 的内衬为聚四氟乙烯材料的水热反应釜中, 加入 3 mL 蒸馏水. 密封后, 将水热反应釜放入马弗炉内, 经过 3 h 加热到 230℃, 恒温反应 4 d, 再以 3℃/h 的降温速率降到室温. 反应结束后, 抽滤, 用蒸馏水和乙醇洗涤产物, 产物为无色棒状晶体, $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的产率为 92%.

2.2.2 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的晶体结构测试

在偏光显微镜下选择大小约为 0.10 mm×0.10 mm×0.10 mm 的透明单晶, 用环氧树脂粘在玻璃丝上, 然后将粘有单晶的玻璃丝安装在 Bruker SMART APEX-II CCD 单晶衍射仪上, 再进行晶体结构数据的采集, 入射波长为 0.71073 Å (Mo K α 辐射), 测试温度为 298 K, 收集 $2.61^\circ \leq \theta \leq 27.00^\circ$ 范围内的衍射数据, 共收集 6804 个衍射, 其中独立衍射为 3434 个. 数据经最小二乘法修正后用 SHELXL 程序^[14]精修结构, 从而获得晶体的最终结构. 本工作测试的 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的晶体学数据列于表 1. 该化合物晶体的 CCDC 号码为 1453365.

3 结果与讨论

3.1 合成方法

参照类似物 $\text{NaYI}_4\text{O}_{12}$ ^[10]的合成方法, 我们合成

表 1 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的晶体学数据

Formula	$\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$
Formula weight	980.51
Temperature (K)	298(2)
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
<i>a</i> (Å)	31.216(6)
<i>b</i> (Å)	5.5379(11)
<i>c</i> (Å)	12.475(2)
β (°)	91.172(3)
<i>V</i> (Å ³)	2156.1(7)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{calcd} (g/cm ³)	6.041
<i>F</i> (000)	3400
Crystal size (mm ³)	0.1×0.1×0.1
Reflections collected	6804
Independent reflections	3434 [<i>R</i> (int)=0.0571]
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.045
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0370/0.0903
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (all data)	0.0395/0.0928
min/max $\Delta\rho$ (e/Å ³)	-2.882/2.711

了自己的目标化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$, 但不同于文献中的反应物的配比, 我们按照目标产物的化学计量比进行投料反应. 通过多次实验, 发现如果反应时间和程序降温时间不够长, 得到的产物是粉末状的固体, 而非晶体. 在此基础上最终确定了适宜的反应条件.

3.2 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的晶体结构分析

$\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的晶体学参数和实验条件、原子坐标参数和主要键长值分别列于表 1 和 2 中. 该化合物的晶体空间群为 Cc , 属于单斜晶系. 从图 1 中可以看出, 每个 I 原子都与 3 个氧原子形成三配位和三角锥构型的 $[\text{IO}_3]$ 基团, I-O 键的键长范围为 1.78(2)~1.86(2) Å, 该数值与文献报道的其他碘酸盐化合物中的键长数值比较接近^[15-17]. 每个 Yb 原子都与 8 个 O 原子形成八配位的结构, Yb-O 键的键长范围在 2.259(17)~2.478(16) Å 之间, 该数值与其他报道的镱氧化物中的键长数值也比较接近, 这样形成了 $[\text{YbO}_8]$ 的畸变的多面体结构.

$[\text{Yb}(1)\text{O}_8]$ 、 $[\text{Yb}(2)\text{O}_8]$ 和 8 个 $[\text{IO}_3]$ 形成了一个 $[\text{Yb}_2(\text{IO}_3)_8]^{2-}$ 阴离子基团(图 1), 并且所有的 $[\text{Yb}_2(\text{IO}_3)_8]^{2-}$ 阴离子基团在晶体结构中的排列均一致(图 2), 由于 $[\text{IO}_3]$ 为三角锥的构型, 因此所有的 $[\text{IO}_3]$ 都是一个非中心对称的基团, 都会产生偶极矩. 又由

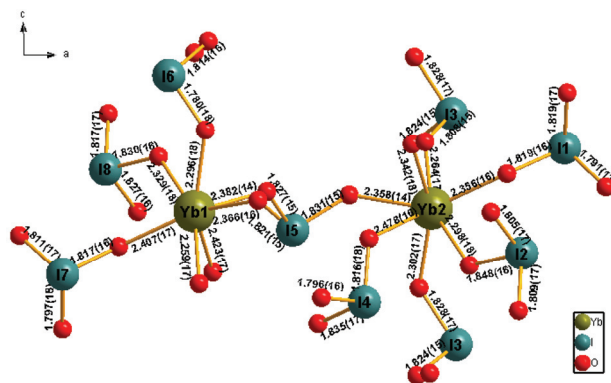


图 1 $[\text{Yb}_2(\text{IO}_3)_8]^{2-}$ 阴离子基团结构图

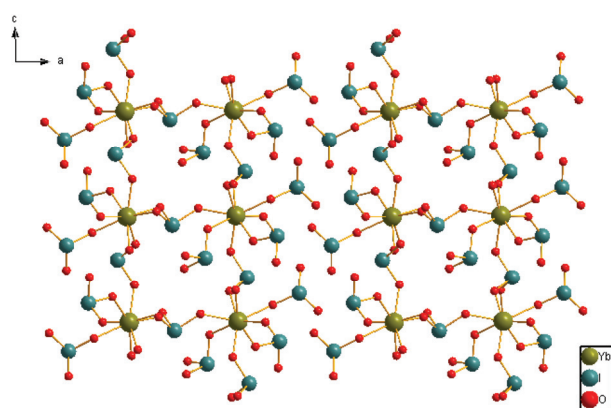


图 2 沿着 b 轴方向的 $[\text{Yb}_2(\text{IO}_3)_8]^{2-}$ 阴离子基团的排列图

表 2 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的主要键长

Bond	Bond distances (Å)	Bond	Bond distances (Å)
Yb(1)-O(13)	2.259(17)	I(5)-O(21)	1.827(15)
Yb(1)-O(12)	2.296(18)	I(5)-O(20)	1.831(14)
Yb(1)-O(14)	2.329(18)	I(8)-O(16)	1.817(17)
Yb(1)-O(15)	2.366(16)	I(8)-O(15)	1.827(16)
Yb(1)-O(22)	2.372(15)	I(8)-O(14)	1.830(16)
Yb(1)-O(21)	2.382(14)	I(6)-O(12)	1.780(18)
Yb(1)-O(17)	2.407(17)	I(6)-O(11)	1.814(16)
Yb(1)-O(11)	2.423(17)	I(6)-O(13)	1.818(15)
Yb(2)-O(9)	2.264(17)	I(1)-O(1)	1.791(17)
Yb(2)-O(5)	2.298(18)	I(1)-O(3)	1.802(18)
Yb(2)-O(8)	2.302(17)	I(1)-O(2)	1.819(16)
Yb(2)-O(7)	2.342(18)	I(2)-O(6)	1.805(17)
Yb(2)-O(2)	2.356(16)	I(2)-O(4)	1.809(17)
Yb(2)-O(20)	2.358(14)	I(2)-O(5)	1.848(16)
Yb(2)-O(6)	2.469(16)	I(3)-O(9)	1.808(15)
Yb(2)-O(23)	2.478(16)	I(3)-O(7)	1.824(15)
I(4)-O(24)	1.796(16)	I(3)-O(8)	1.828(17)
I(4)-O(23)	1.816(18)	I(7)-O(18)	1.797(18)
I(4)-O(10)	1.835(17)	I(7)-O(19)	1.811(17)
I(5)-O(22)	1.821(15)	I(7)-O(17)	1.817(16)

于 I^{5+} 带有孤对电子, 因此每个 $[\text{IO}_3]$ 阴离子基团都会有比较大的微观二阶非线性光学性质. 从图 1 可以看出, $[\text{I}(1)\text{O}_3]$ 和 $[\text{I}(7)\text{O}_3]$ 、 $[\text{I}(2)\text{O}_3]$ 和 $[\text{I}(8)\text{O}_3]$ 、 $[\text{I}(3)\text{O}_3]$ 和 $[\text{I}(6)\text{O}_3]$ 的偶极矩方向各是两两相反的, 互相抵消的比较厉害, 但 $[\text{I}(4)\text{O}_3]$ 和 $[\text{I}(5)\text{O}_3]$ 的偶极矩方向在 c 轴的负方向却有一个相互叠加的效果, 导致沿着 c 轴的负方向有个净偶极矩, 从而使化合物表现出一定的非线性光学效应.

3.3 粉末 XRD 表征

图 3 是化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的粉末 XRD 图. 从图中可以看出, 化合物的粉末 XRD 与根据单晶数据拟合而成的 XRD 数据匹配得很好, 表明我们从合成实验直接得到了纯度较高的化合物.

3.4 晶体 EDX 表征

在收集化合物晶体结构数据之前, 我们对化合

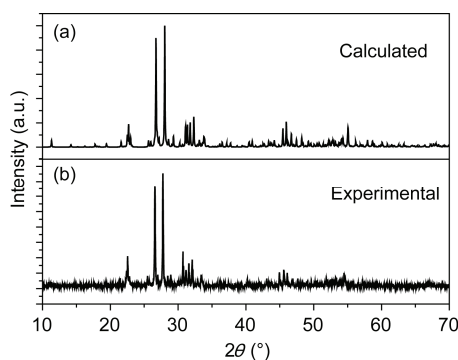


图3 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的粉末 XRD 图. (a) 根据后来测得的单晶结构数据拟合出来的曲线; (b) 从合成反应实验直接得到的化合物所测试的曲线

物的单晶进行了能量弥散 X 射线谱(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)测试, 目的是为了了解化合物中可能存在的元素组成, 以利于化合物晶体结构的解析. 该测试是在配有 X 射线能谱仪的扫描电子显微镜上完成的. 图 4 是化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 晶体的 EDX 图. 从图中可以看出, $\text{Ag}:\text{Yb}:\text{I}$ 的比例约为 1:1:4, 该结果与单晶结构分析所得化合物的分子式中的元素比例吻合.

3.5 ATR-FTIR、UV-Vis 表征

图 5 是 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 粉末的傅里叶变换衰减全反射红外(ATR-FTIR)光谱图, 从图中可以看出, $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 在红外波段的吸收峰处于 835 cm^{-1} 左右位置, 吸收截止边大约为 $12\text{ }\mu\text{m}$. 图 6 是 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的固体粉末的 UV-Vis 吸收光谱图, 从图中可以看出, 化合物的紫外吸收截止边约为 370 nm , 相对应的带

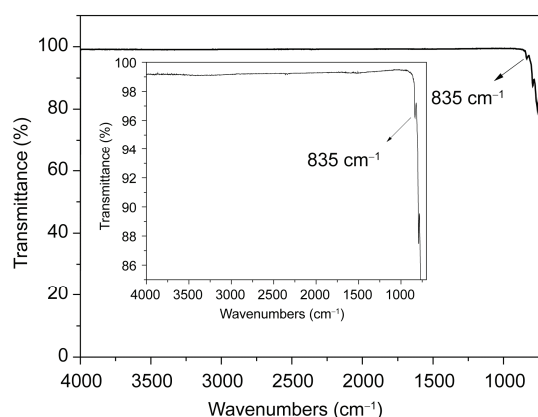


图5 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 晶体粉末的 ATR-FTIR 光谱图

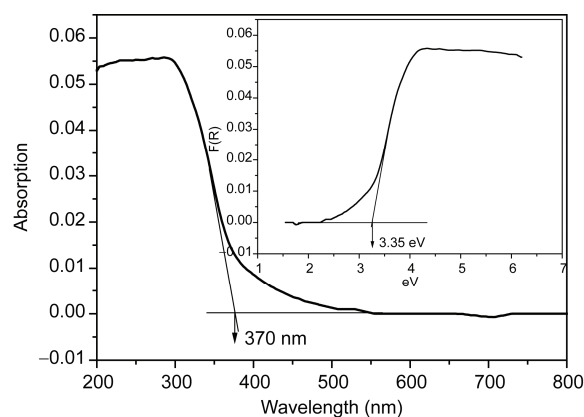


图6 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 晶体粉末的 UV-Vis 吸收光谱图

隙约为 3.35 eV . 这一数值远大于应用最广和商品化的中红外非线性光学晶体材料 AgGaS_2 (2.73 eV). 因此, 初步预测 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的激光损伤阈值应该远高于 AgGaS_2 .

基于 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的所有光谱图, 我们推测 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 固体粉末的中红外透光范围可达 $12\text{ }\mu\text{m}$. 至于其晶体的透光范围, 还有待于进一步的晶体生长和测试.

3.6 非线性光学性质

我们采用 Kurtz-Perry 粉末倍频效应(SHG)测试技术^[18]对 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的二阶非线性光学性质进行测试, 采用的标准物为 KDP (KH_2PO_4). 图 7 分别为化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 和 KDP 的粒径大小与倍频效应强度的关系, 测试表明, $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的粉末倍频效应强度约为 5 倍的 KDP. 本文合成的 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的晶体结

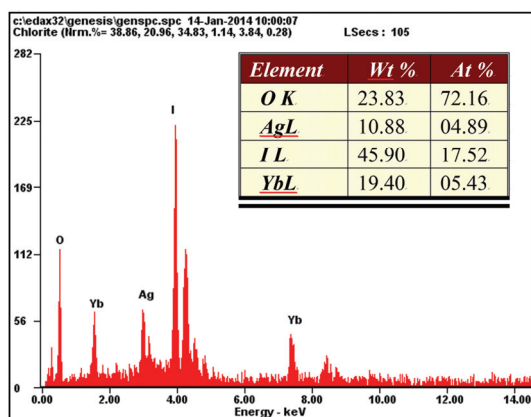


图4 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的粉末 EDX 谱图(网络版彩图)

构与最近报道的其他一些碘酸盐材料 $\text{NaM}(\text{IO}_3)_4$ ($M=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}$)和 $\text{AgM}(\text{IO}_3)_4$ ($M=\text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Bi}$)^[13]的结构很相似,基本上属于同构物.该文献也报道了它们具有粉末倍频效应,但并未报道具体的倍频效应强度数据,只指出其粉末倍频效应均弱于 $\alpha\text{-HIO}_3$.从图7可以看出,化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的尺寸大小为20~150 μm 时,随着粒径的增大,倍频效应也在逐渐增强.当粒径达到150 μm 后,倍频效应的强度逐渐饱和.材料粒径大小与粉末倍频效应强度的这种关系是判断这种效应可以相位匹配的典型特征^[18].由此可以看出,化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的倍频效应是可以实现相位匹配的.

3.7 热稳定性

图8是化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的热失重谱图.从图中

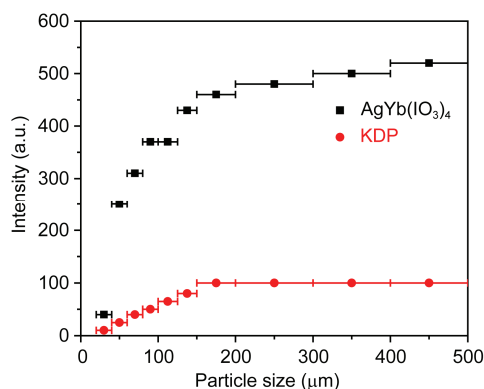


图7 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 和KDP的粒径大小与SHG强度关系图

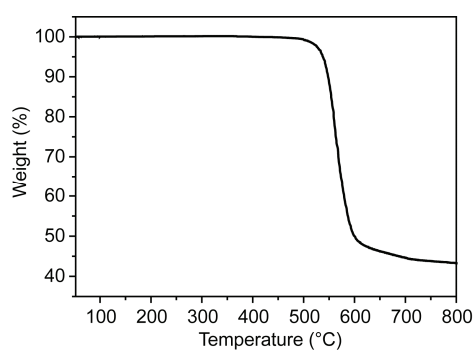


图8 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的热失重谱图

发现,化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 具有很好的热稳定性能,加热到500℃左右,才有明显的热分解现象.将 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 晶体暴露于空气中,也没有出现明显的吸潮现象.

4 结论

通过水热反应,合成了一种具有非中心对称结构的新化合物 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$,测试了 $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 的晶体结构.化合物具有较强的二阶非线性光学效应,粉末倍频效应强度约为KDP的5倍,而且能够实现相位匹配.该化合物具有良好的热稳定性(500℃)和较宽的透过范围,粉末的红外吸收边达到了12 μm .其光学带隙达到了3.35 eV,表明它将会有较高的激光损伤阈值.以上研究结果表明, $\text{AgYb}(\text{IO}_3)_4$ 是一个具有潜在应用价值的中红外非线性光学晶体材料.

参考文献

- 1 a) 卞进田, 聂劲松, 孙晓泉. 红外与激光工程, 2006, 35: 188–193; b) 谭改娟, 谢冀江, 张来明, 郭劲, 杨贵龙, 邵春雷, 陈飞, 杨欣欣, 阮鹏. 中国光学, 2013, 6: 501–512
- 2 a) Okorogu O, Mirov SB, Lee W. *Opt Commun*, 1998, 155: 307–312; b) Chemla DS, Kopeckis PJ, Robertson DS. *Opt Commun*, 1971, 3: 29–31
- 3 Boyd GD, Kasper HM, McFee JH. *IEEE J Quantum Electron*, 1972, 8: 900–908
- 4 Boyd GD, Buehler E, Storz FG. *App Phys Lett*, 1971, 18: 301–304
- 5 Nguyen SD, Yeon J, Kim SH, Halasyamani PS. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12422
- 6 Cao Z, Yue Y, Yao JY, Lin ZS, He R, Hu ZG. *Inorg Chem*, 2011, 50: 12818
- 7 Huang Y, Meng XG, Gong PF, Yang L, Lin ZS, Chen XG, Qin JG. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 4057–4062
- 8 Xu X, Hu CL, Li BX, Yang BP, Mao JG. *Chem Mater*, 2014, 26: 3219–3230
- 9 Sun CF, Hu CL, Xu X, Mao JG. *Inorg Chem*, 2010, 49: 9581–9589
- 10 OK KM, Halasyamani PS. *Inorg Chem*, 2005, 44: 9353–9359
- 11 Hu T, Qin L, Kong F, Zhou Y, Mao JG. *Inorg Chem*, 2009, 48: 2193–2199

- 12 Shehee TC, Sykora RE, Ok KM, Halasyamani PS, Albrecht-Schmitt TE. *Inorg Chem*, 2003, 42: 457–462
- 13 Phanon D, Suffren Y, Taouti MB, Benbertal D, Brenier A, Luneau IG. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 2715–2723
- 14 Sheldrick GM. *Acta Cryst*, 2008, A64: 112–122
- 15 Alcock NW. *Acta Crystallogr B*, 1972, 28: 2783–2788
- 16 Coquet E, Crettez JM, Pannetier J, Bouillot J, Damien JC. *Acta Crystallogr B*, 1983, 39: 408–413
- 17 Lucas BW. *Acta Crystallogr C*, 1984, 40: 1989–1992
- 18 Kurtz SK, Perry TT. *J Appl Phys*, 1968, 39: 3798–3813

AgYb(IO₃)₄: synthesis, crystal structure and properties of a new nonlinear optical material in the mid-IR region

Qi Wu, Hongming Liu, Fangchao Jiang, Xingguo Chen, Jingui Qin*

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

*Corresponding author (email: jgqin@whu.edu.cn)

Abstract: AgYb(IO₃)₄ was synthesized by hydrothermal method. Its crystal structure was determined by X-ray diffraction on the single crystal. It crystallizes in space group *Cc* of the monoclinic system, with the cell parameters $a=31.216(6)$ Å, $b=5.5379(11)$ Å, $c=12.475(2)$ Å; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=91.172(3)^\circ$; $V=2151.6(7)$ Å³; $Z=8$. It was characterized by the tests of XRD, EDX, ATR-FTIR, UV-Vis, TG and SHG (second harmonic generation). Its powders showed a phase-matchable SHG response of approximately 5 times that of KDP. It shows wide band gap (3.35 eV) implying that high laser damage threshold. Its infrared absorption wavelength can reach up to 12 μm. It also shows good thermal stability (up to 500 °C). All the above indicate that AgYb(IO₃)₄ is a new promising nonlinear optical (NLO) material in the mid-IR region.

Keywords: Yb-containing iodate, hydrothermal synthesis, crystal structure, nonlinear optical material, mid-IR region

doi: 10.1360/N032015-00262