新型红外非线性光学晶体探索取得新进展

周慧敏, 吴立明*

北京师范大学化学学院, 北京 100875

* 联系人, E-mail: wlm@bnu.edu.cn

The exploration of new infrared nonlinear optical crystals

Huimin Zhou & Liming Wu*

College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

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

doi: 10.1360/N972019-00076

波长范围在2~20 μm 之间的中远红外激光在军事和民用方面有着极其重要的应用价值(红外对抗、激光制导、激光手术、大气监测等). 产生中远红外激光的方法包括化学激光器、气体激光器、自由电子激光器、量子级联激光器和全固态激光器等方法; 其中全固态激光器具有技术成熟、调谐范围宽、光束质量好等优点, 是目前产生中远红外激光的主流方法. 该方法需要用到非线性变频技术对成熟的近红外激光光源进行频率转换从而获得红外可调谐激光输出, 其中频率转换器件是一种光功能晶体(非线性光学晶体). 由于将其应用在红外波段, 称为红外非线性光学晶体, 此类晶体是该方法的核心部件之一.

目前, 商用的红外非线性晶体仅仅包含 AgGaS_2 、 AgGaSe_2 和 ZnGeP_2 等为数不多的几个黄铜矿结构化合物. 由于存在激光损伤阈值低、高品质晶体制备困难等缺点而远不能满足高功率和宽波段输出的应用需求, 因此探究新型优质红外非线性光学晶体是当前国际光电子领域的一个热点.

硫属化合物在中、远红外区域有高的透过率和强的非线性光学效应等优点, 是新型红外非线性光学晶体材料的主要研究对象. 近几年, 国内外多个课题组积极进行探索, 取得了卓有成效的结果, 发现了包括 BaGa_4S_7 ^[1], BaGa_4Se_7 ^[2], $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$ ^[3,4], $\text{La}_4\text{InSbS}_9$ ^[5], $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ ^[6], CsM_3Se_6 ($\text{M}=\text{Ga}/\text{Sn}$, In/Sn)^[7], BaHgSe_2 ^[8]等一系列优质新型红外非线性光学晶体材料. 上述新晶体目前还处于实验室开发阶段, 具体实用性如何有待进一步研究. 2019年1月7日, 中国工程物理研究院化工材料研究所尹文龙课题组和加拿大阿尔伯塔大学Arthur Mar课题组^[9]在*Crystal Growth & Design*上在线发表题为“ SrCdGeS_4 and SrCdGeSe_4 : Promising infrared nonlinear optical materials with congruent-melting be-

haviour”的研究论文, 通过结构设计和元素调控, 在 $\text{Sr}-\text{Cd}-\text{Ge}-\text{Ch}$ ($\text{Ch}=\text{S}$, Se)四元体系中首次合成了两种具有优异红外非线性光学性能的硫属化合物 SrCdGeS_4 和 SrCdGeSe_4 , 引起广泛关注.

尹文龙课题组和Arthur Mar课题组^[9]采用高温固相法合成出 SrCdGeS_4 和 SrCdGeSe_4 小晶体和粉末纯相并精修了其晶体结构. 这两个同构化合物具有二维层状结构, 属于正交晶系 $\text{Ama}2$ 空间群(图1(a)); 紫外可见漫反射光谱表明其带隙大, 预示着较高的激光损伤阈值. SrCdGeS_4 的带隙为3.36 eV, 大于经典材料 AgGaS_2 (2.7 eV)和新材料 BaGa_4Se_7 (2.6 eV), 而 SrCdGeSe_4 带隙与传统经典红外非线性光学晶体 AgGaSe_2 (1.8 eV)和 ZnGeP_2 (2.0 eV)相当(图1(b)); 2090 nm处的倍频信号是 AgGaS_2 晶体的1.7倍(SrCdGeS_4)和5.3倍(SrCdGeSe_4)(图1(c), (d)), 并且都可以实现一类相位匹配. 另外, 难能可贵的是它们都具有同成分熔融的性质, 且熔点较低(SrCdGeS_4 为958 $^\circ\text{C}$, SrCdGeSe_4 为851 $^\circ\text{C}$)(图1(e), (f)), 可以采用布里奇曼法进行高品质晶体制备. 初步研究结果表明, SrCdGeS_4 和 SrCdGeSe_4 具有优秀的红外非线性光学性质, 在中、远红外激光频率变换领域具有潜在的应用价值.

尹文龙课题组和Arthur Mar课题组^[9]这一工作的意义在于首次对 $\text{Sr}-\text{Cd}-\text{Ge}-\text{Ch}$ ($\text{Ch}=\text{S}$, Se)四元体系开展了以寻找新型非线性光学晶体材料为目的的探索研究, 并且发现了 SrCdGeS_4 和 SrCdGeSe_4 两种非黄铜矿结构新晶体, 进一步丰富了红外非线性光学晶体材料数据库. 当然, 我们也不应忽视, 目前这两个化合物的大尺寸高品质单晶制备还未成功, 其中远红外谐波输出能力还有待实验证实, 距离实际应用还有差距. 因此, 对这两个材料的单晶制备和详细的光学、热学等性质需要作进一步的研究.

图1 (网络版彩色)SrCdGeSe₄和SrCdGeSe₄的性质表征。(a) SrCdGeSe₄晶体结构图;(b) 紫外可见漫反射光谱;(c) 150~200 μm粒径范围内SrCdGeSe₄, SrCdGeSe₄与AgGaS₂倍频信号强度对比图;(d) 2090 nm的倍频信号与一类相位匹配图;(e) SrCdGeSe₄差热曲线;(f) SrCdGeSe₄差热曲线

Figure 1 (Color online) Characterization of SrCdGeSe₄ and SrCdGeSe₄. (a) The crystal structure of SrCdGeSe₄; (b) UV-Vis diffused reflectance spectrum; (c) second harmonic generation intensity of SrCdGeSe₄, SrCdGeSe₄ and reference AgGaS₂ at 150–200 μm particle sizes; (d) phase matching curve under the laser radiation at 2090 nm; (e) thermogravimetry curve of SrCdGeSe₄; (f) thermogravimetry curve of SrCdGeSe₄.

参考文献

- Lin X, Zhang G, Ye N. Growth and characterization of BaGa₄S₇: A new crystal for Mid-IR nonlinear. *Optics Cryst Growth Des*, 2009, 9: 1186–1189
- Yao J, Mei D, Bai L, et al. BaGa₄Se₇: A new congruent-melting IR nonlinear optical material. *Inorg Chem*, 2010, 49: 9212–9216
- Yin W, Feng K, Mei D, et al. BaGa₂MQ₆ (M=Si, Ge; Q=S, Se): A new series of promising IR nonlinear optical materials. *Dalton Trans*, 2012, 41: 5653–5661
- Lin X, Guo Y, Ye N. BaGa₂GeX₆ (X=S, Se): New mid-IR nonlinear optical crystals with large band gaps. *J Solid State Chem*, 2012, 195: 172–177.
- Zhao H, Zhang Y, Chen L. Strong kleinman-forbidden second harmonic generation in chiral sulfide: La₄InSbS₉. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1993–1995
- Li G, Wu K, Liu Q, et al. Na₂ZnGe₂S₆: A new infrared nonlinear optical material with good balance between large second-harmonic generation response and high laser damage threshold. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7422–7428
- Lin H, Chen L, Yu J S, et al. Infrared SHG materials CsM₃Se₆ (M=Ga/Sn, In/Sn): Phase matchability controlled by dipole moment of the asymmetric building unit. *Chem Mater*, 2017, 29: 499–503
- Li C, Yin W, Gong P, et al. Trigonal planar [HgSe₃]⁴⁻ Unit: A new kind of basic functional group in IR nonlinear optical materials with large susceptibility and physicochemical stability. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6135–6138
- Dou Y, Chen Y, Li Z, et al. SrCdGeS₄ and SrCdGeSe₄: Promising infrared nonlinear optical materials with congruent-melting behaviour. *Cryst Growth Des*, 2019, doi: 10.1021/acs.cgd.8b01649