物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

中远红外非线性光学晶体研究进展

贾宁　王善朋　陶绪堂

Research progress of mid- and far-infrared nonlinear optical crystals

Jia Ning　Wang Shan-Peng　Tao Xu-Tang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, **67**, 244203 (2018)　DOI: 10.7498/aps.67.20181591
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181591
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I24

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

多系双局域态光子晶体的可调谐滤波特性分析
Tunable filtering properties of the ploy phyly photonic crystal with double local states
物理学报.2015, 64(3): 034209　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034209

对称双缺陷光子晶体的可调谐滤波特性分析
Analysis of the tunable filtering properties of a photonic crystal with symmetric dual defects
物理学报.2014, 63(15): 154207　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.154207

双包层大模场面积保偏掺镱光子晶体光纤研究
Double-clad large-mode-area polarization-maintaining ytterbium doped photonic crystal fiber
物理学报.2014, 63(2): 024202　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.024202

多芯光子晶体光纤优化掺杂分布实现同相位超模输出
Numerical analysis of in-phase supermode selection of seven-core photonic crystal fiber by gain distribution
物理学报.2014, 63(1): 014204　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.014204

新型单模大模场红外硫系玻璃光子晶体光纤设计研究
Design of a novel single-mode large mode area infrared chalcogenide glass photonic crystal fibers
物理学报.2013, 62(8): 084206　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.084206

特邀综述

中远红外非线性光学晶体研究进展*

贾宁 王善朋 陶绪堂†

(山东大学晶体材料研究所, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2018年8月27日收到; 2018年10月1日收到修改稿)

3—5 μm和8—12 μm波段中远红外激光, 在国防和民用领域均具有广泛的应用. 作为全固态激光频率转换系统的核心部件, 非线性光学晶体需要不断地优化和发展. 本文从红外非线性光学晶体材料组成角度出发, 总结了几种具有重大应用前景的磷族化合物($ZnGeP_2$, $CdSiP_2$)、硫属化合物(CdSe, GaSe, $LiInS_2$系列, $BaGa_4S_7$系列)以及准位相匹配晶体(OP-GaAs, OP-GaP)等中远红外波段非线性光学晶体的研究进展.

关键词: 中远红外激光, 非线性光学晶体, 研究进展

PACS: 42.55.Tv, 42.70.Nq, 42.72.Ai **DOI:** 10.7498/aps.67.20181591

1 引 言

由于大气成分的吸收, 红外辐射在大气中透过的3个"窗口"分别是: 近红外(1—3 μm)、中红外(3—5 μm)、远红外(8—12 μm)[1,2]. 其中, 3—5 μm和8—12 μm两个波段, 具有较好的大气传播性, 以及在海平面上较低的分子吸收系数和气悬物散射系数, 因此该波段激光可以大大增加有效作用距离[3]. 上述波段的中远红外相干光源, 在军事领域(如红外制导、红外预警、红外对抗、红外通信等)和民用领域(如红外激光诊疗、痕量气体监测、遥感、红外光谱学、工业生产过程检测、油田开采、毒品稽查等)都具有非常重要的应用价值, 一直受到各国政府和科研人员的广泛关注[3–7].

随着红外追踪、制导武器的作用距离越来越远, 以及红外寻的制导导弹的持续装备, 激光在定向红外对抗技术系统(directed infrared countermeasure, DIRCM)上的应用得以快速发展, 并且逐渐成为光电对抗技术领域的研究热点. 目前, 用于红外成像制导的探测器大多数工作在3—5 μm和8—12 μm波段, 因此对于发展机载激光DIRCM来说, 当务之急是研制可靠的中远红外非线性晶体及其激光器[8]. 3—5 μm和8—12 μm激光及应用技术既给我们提供了重大机遇, 同时又给我们带来了挑战.

陶绪堂, 江西省新建县人, 1962年9月出生, 1995年获日本东京农工大学工学博士学位. 现任山东大学教授, 博士生导师. 2002年被聘为教育部"长江学者奖励计划"特聘教授, 获2003年度国家杰出青年基金, 作为学术带头人获2007年基金委创新研究群体基金并获得二次延续资助. 现任山东大学晶体材料研究所所长, 晶体材料国家重点实验室主任. 兼任中国硅酸盐学会理事, 中国晶体学会理事, 中国硅酸盐学会晶体生长专业委员会副主任, 中国物理学会固体缺陷专业委员会副主任, 第六、七届教育部科学技术委员会交叉学部委员. 浙江大学硅材料国家重点实验室、中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室学术委员.

发表学术论文400余篇, 研究成果曾被美国的*Chem. & Eng. News*, 英国的*Chemistry & Industry*, 美国化学会, *Nature Asia*等报道. 连续四年(2014—2017)入选爱思唯尔中国高被引学者(Most Cited Chinese Researchers)榜单.

* 国家自然科学基金(批准号: 51572155, 11504389)、国家重点研发计划(批准号: 2016YFB1102201)和高等学校学科创新引智计划2.0 (批准号: BP2018013)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: txt@sdu.edu.cn

© 2018 中国物理学会 Chinese Physical Society

表 1 部分中远红外非线性光学晶体材料的物理性质

Table 1. Physical properties of some infrared nonlinear optical crystals.

Crystal	Point group	Transparency rang/μm	Band gap/eV	Nonlinear coefficient/ pm·V^{-1}@μm	Thermal conduct/ W^{-1}·m·K	LIDT/MW^{-1}·cm^2	Ref.
$AgGaS_2$	$\bar{4}2m$	0.47—13	2.7	d_{36} = 12.6@10.6	1.4//c	34 (15 ns@1.064 μm)	[18]
$AgGaSe_2$	$\bar{4}2m$	0.76—18	1.8	d_{36} = 39.5@10.6	1.0//c	13 (30 ns@1.064 μm)	[18]
$ZnGeP_2$	$\bar{4}2m$	0.74—12	2	d_{36} = 75@9.6	36//c	100 (10 ns@2.1 μm)	[19]
$CdGeAs_2$	$\bar{4}2m$	2.3—18	0.54	d_{36} = 186@10.6	4.18	160 (30 ns@9.55 μm)	[18, 20]
$CdSiP_2$	$\bar{4}2m$	0.52—9	2.2	d_{36} = 84.5@4.56	13.6	25 (14 ns@1.064 μm)	[21]
$LiInS_2$	$mm2$	0.34—13.2	3.57	d_{31} = 7.7@2.3	7.6//c	40 (14 ns@1.064 μm)	[22]
$LiInSe_2$	$mm2$	0.45—15	2.86	d_{31} = 11.78	5.5//c	40 (10 ns@1.064 μm)	[18, 23]
$BaGa_4S_7$	$mm2$	0.35—13.7	3.54	d_{32} = 5.7@2.3	1.68//c	235 (10 ns@2.1 μm)	[24]
$BaGa_4Se_7$	m	0.47—18	2.64	d_{11} = 11.82	0.56//c	557 (5 ns@1.064 μm)	[25]
$LiGaS_2$	$mm2$	0.32—11.6	4.15	d_{31} = 5.8	6—8 calc	> 240 (14 ns@1.064 μm)	[6, 18]
$LiGaSe_2$	$mm2$	0.37—13.2	3.34	d_{31} = 9.9	4.8—5.8 calc	8 (5.6 ns@1.064 μm)	[18]

非线性频率变换技术是对红外激光扩展和补充的有效手段[9−11]. 利用红外非线性光学晶体的双折射相位匹配技术或者周期极化准位相匹配技术实现激光频率转换, 可以将成熟的(近红外或可见)激光进行频率下转换, 实现中远红外波段激光输出. 此技术路线产生的中远红外激光具有波长连续可调、功率大、单色性好等优点, 并且激光器可实现小型化、全固化, 能够满足机载定向红外对抗系统的需求. 所以, 上述技术是获得可调谐中红外激光的理想方法, 其中非线性光学晶体为该技术路线的中枢元件. 例如, 由美国 BAE Systems 公司开发的先进威胁红外干扰系统[11], 其核心为利用 $ZnGeP_2$-OPO 技术产生 3—5 μm 波段红外激光. 目前, 该系统已装备美军 AH-64 “阿帕奇”, CH-47 “支努干” 和 UH-60 “黑鹰” 等主战直升机[10]. 所以, 获得大尺寸、高质量的红外非线性光学晶体是红外技术的基础.

近年来, 随着非线性光学频率变换技术的快速发展, 获得非线性系数大、透过范围宽、激光损伤阈值高、吸收系数小、物理化学性质稳定的优秀中红外非线性光学晶体材料, 已经成为当前非线性晶体材料的重要研究方向. 由于存在多声子吸收的问题, 很难用传统氧化物非线性光学晶体, 如 $KTiOPO_4$(KTP), $LiNbO_3$(LN) 等, 直接输出 4 μm 以上中远红外激光[12,13]. 所以, 当前红外非线性光学晶体材料的研究主要集中在磷族化合物、硫属化合物及准位相匹配材料[14−18].

本文从非线性晶体材料组成角度出发, 将研究对象分为三类: 硫属化合物、磷族化合物、准位相匹配晶体, 并结合其结构类型、性能特点, 全面综述了几种具有重大应用前景的红外非线性晶体在国内外的研究现状和发展趋势. 其中, 硫属化合物主要包括纤锌矿结构的 $LiInS_2$ 和 $LiInSe_2$ 晶体, 新型的 $BaGa_4S_7$ 和 $BaGa_4Se_7$ 晶体, 以及二元的 CdSe 和 GaSe 晶体; $A^{II}B^{IV}C_2^V$ 型磷族化合物, 代表性晶体包括 $ZnGeP_2$ 和 $CdSiP_2$ 晶体; 准位相匹配晶体, 包括定向图案 (orientation-patterned, OP) 技术生长的 OP-GaAs 和 OP-GaP. 表 1 列出了部分具有代表性的中远红外非线性光学晶体材料的基本性质[18−25].

2 研究进展

2.1 $AgGaS_2$ 和 $AgGaSe_2$——商品化成熟的参比晶体

$AgGaS_2$ 和 $AgGaSe_2$ 晶体开发得比较早, 目前已经实现商品化[26−28], 也常作为红外非线性光学晶体的标准参照物. 中国科学院安徽光学精密机械研究所、四川大学在 $AgGaS_2$ 和 $AgGaSe_2$ 晶体生长方面做了大量工作[26,29,30].

$AgGaS_2$ 属于黄铜矿结构, 四方晶系, $\bar{4}2m$ 点群, 晶胞常数 a = 0.576 nm, c = 1.031 nm, 禁带

宽度为2.76 eV, 常温下呈现黄色, 熔点是996 °C, 透过范围为0.53—12 μm[31]. $AgGaSe_2$是和$AgGaS_2$同系列的黄铜矿类晶体, 四方晶系, 晶胞常数$a = 0.599$ nm, $c = 1.088$ nm, 禁带宽度为1.83 eV, 常温下呈灰色, 熔点是860 °C, 透过范围为0.7—18 μm[32]. $AgGaS_2$和$AgGaSe_2$均具有适宜的双折射($\Delta n = 0.0332/0.0538$), 可以实现临界和非临界相位匹配, 进行倍频、差频(difference-frequency generation, DFG)、和频和光参量振荡(optical parametric oscillation, OPO). $AgGaS_2$晶体可用Nd:YAG激光器抽运输出2.5—10 μm可调谐激光. $AgGaSe_2$晶体制作的倍频、混频和光参量器件, 能够输出3—18 μm波长连续可调的激光. 但是, 上述晶体存在热导率较低、损伤阈值较低以及热膨胀各向异性等问题, 不利于高能量激光抽运, 严重限制了其后期激光方面的应用.

2.2 $ZnGeP_2$晶体——3—5 μm波段性能最优的非线性光学晶体

$ZnGeP_2$作为经典黄铜矿化合物, 属四方晶系, $\bar{4}2m$点群, 晶胞常数$a = 0.5465$ nm, $c = 1.0711$ nm, 熔点为1027 °C[33,34], 具有宽的透过范围(0.7—12 μm), 大的非线性系数($d_{36} = 75$ pm/V), 高的损伤阈值(2090 nm, 10 ns: 100 MW/cm^2), 适宜的双折射率($\Delta n = 0.04$)以及宽的相位匹配波段[35−41]. 同时, 该晶体化学稳定性好, 不易潮解, 机械加工性能良好. $ZnGeP_2$是目前实现的3—5 μm激光输出中综合性能最优的中红外非线性光学晶体材料, 拥有广阔的应用前景.

鉴于$ZnGeP_2$晶体优良的性质以及军事应用背景, 国内外对$ZnGeP_2$晶体开展了生长和器件应用方面的广泛研究. 目前, $ZnGeP_2$晶体主要的生长方法是水平梯度冷凝(horizontal gradient freezing, HGF)法和垂直布里奇曼(vertical Bridgman, VB)法. 国外对其研究开展较早, 主要代表为美国的BAE Systems公司[12,42]和俄罗斯的Verozubova课题组[40], 他们在国际上长期形成技术垄断. 国内哈尔滨工业大学、中国科学院安徽光学精密机械研究所、山东大学、四川新材料研究中心、四川大学等单位均在研究开发$ZnGeP_2$晶体. 其中, 哈尔滨工业大学近年来在$ZnGeP_2$晶体研究方面取得了较大进展, 生长出φ50 mm × 140 mm的大尺寸晶体, 晶体经过退火以及高能电子辐照, 2.05 μm处的吸收系数降为0.02 cm^{-1}[43]. 图1分别为BAE Systems公司采用HGF法[42]和哈尔滨工业大学采用VB方法[43]生长的大尺寸优质$ZnGeP_2$晶体照片.

$ZnGeP_2$晶体利用OPO, DFG, 光参量放大(optical parametric amplification, OPA), 光参量产生(optical parametric generation, OPG)等方法均可实现可调谐连续中红外激光输出[44−47]. 其中, 基于$ZnGeP_2$-OPO技术产生3—5 μm中红外激光, 是目前国内外研究的热点. Hemming等[48]采用Tm光纤激光器抽运Ho:YAG固体激光器, 然后再抽运$ZnGeP_2$-OPO器件, 在3—5 μm波段可实现27 W平均功率输出, 其光光转换效率达到62%, 斜效率为69%, 光束质量$M^2 = 5$. 同时, 他们采用调Q激光抽运, 最大峰值功率可达99 W. 除此之外, $ZnGeP_2$还可以实现8—10 μm激光调谐输出. Qian等[49]报道了$ZnGeP_2$长波激光实验, 获得了8.3 μm激光输出, 最大输出功率为8.2 W. 美国海军实验室正在大力研究开发$ZnGeP_2$晶体, 追求获得更高性能的$ZnGeP_2$-OPO中红外激光输出. 目前, 限制$ZnGeP_2$-OPO的关键技术在于激光器热管理、晶体质量、中红外镀膜技术等[50].

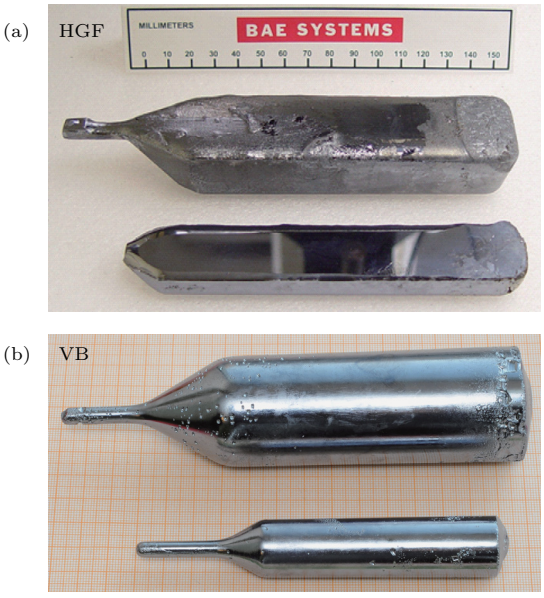


图1 (a) HGF法[42]和(b) VB法[43]生长的$ZnGeP_2$晶体

Fig. 1. Large $ZnGeP_2$ single crystal growth by transparent: (a) HGF furnace[42]; (b) VB method[43].

2.3 $CdSiP_2$ 晶体——有重要应用前景的新型红外晶体

$CdSiP_2$ 晶体是近年发展起来的一种性能优异的磷族红外非线性光学晶体. $CdSiP_2$ 属于四方晶系, $\bar{4}2m$ 点群, 晶胞常数 $a = 0.568$ nm, $c = 1.043$ nm, 负单轴晶[51]. 与目前研究比较广泛的 $AgGaS_2$ 和 $ZnGeP_2$ 相比, 其具有非线性系数大 ($d_{14} = 84.5$ pm/V), 透过范围宽 (0.53—9.5 μm), 热导率高 (13.6 W/(m·K)) 等优良特性[52]. 同时, 它的禁带宽度较大, 可采用 1.06 μm YAG 激光进行抽运. 并且, $CdSiP_2$ 具有足够大的双折射, 在 1.0, 1.5, 2.0 μm 的激光抽运下均可实现相位匹配. 在红外干扰、红外遥感、红外激光医疗、环境监测等方面具有重要的应用前景[51−54].

2010 年, 美国 BAE Systems 公司的 Zawilski 等[55] 采用 HGF 法成功生长出无开裂、高质量的 $CdSiP_2$ 晶体 (70 mm × 25 mm × 8 mm), 如图 2 (a) 和图 2 (b) 所示. 大尺寸高质量 $CdSiP_2$ 晶体的成功制备, 为其后期激光实验奠定了基础. 此外, 国内的一些课题组也对 $CdSiP_2$ 进行了跟踪研究, 研究主要集中在多晶料合成、晶体生长以及晶体的结构与性能方面. 山东大学陶绪堂课题组[21,56] 在国内率先开展了 $CdSiP_2$ 晶体的合成和生长研究, 并在国际上首次采用 VB 法成功生长出 φ8 mm × 40 mm 的 $CdSiP_2$ 单晶, 如图 2 (c) 和图 2 (d) 所示, 同时对其基本性能进行了详细表征. 四川大学朱世富课题组[57,58] 采用逐层减压坩埚装置, 有效地降低了 $CdSiP_2$ 生长过程中的爆管概率, 并且成功地生长出尺寸为 φ18 mm × 65 mm 的 $CdSiP_2$ 单晶, 并对晶体缺陷进行了研究.

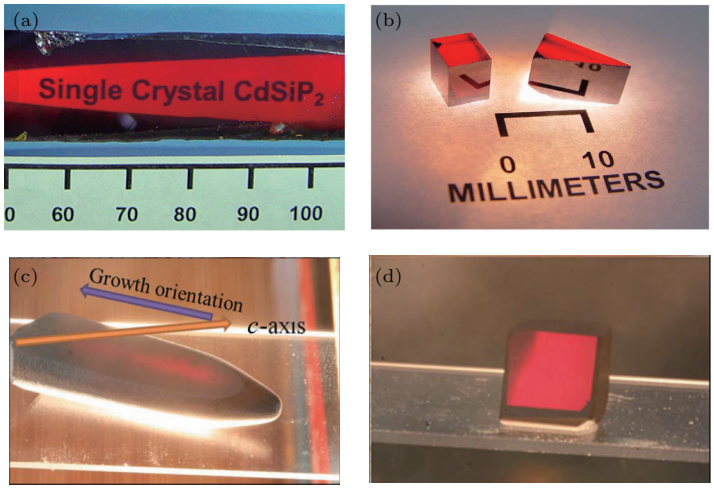


图 2 (a) 和 (b) HGF 法生长的 $CdSiP_2$ 晶体[55]; (c) 和 (d) VB 法生长的 $CdSiP_2$ 晶体[56]

Fig. 2. $CdSiP_2$ single crystal growth by different methods: (a) and (b) transparent HGF furnace[55]; (c) and (d) VB method[56].

除了晶体生长方面的进展, $CdSiP_2$ 晶体在后期激光测试方面也取得了一定的成果. 2009 年, Peremans 等[59] 首次采用非临界相位匹配技术实现了 $CdSiP_2$-OPO 6.4 μm 的激光输出. 近几年来, 西班牙研究人员 Kumar 在基于 $CdSiP_2$ 晶体激光方面取得了较大进展. 2011 年, 采用 8.6 ps, 1064 nm 光源抽运 $CdSiP_2$-OPO, 实现了闲频光中心波长 6.3 μm 的激光输出, 输出能量为 1.5 mJ, 转化效率为 29.5%, 可调谐范围为 6091—6577 nm[60]. 2012 年, 他们采用脉宽为 20 ps 的 Nd:YAG 1064 nm 光源抽运 $CdSiP_2$-OPG 输出了 33 μJ 的 6234 nm 的激光, 其调谐范围为 6153—6731 nm[61]. 2018 年, 采用 Ti:Al_2O_3 直接抽运, 以 I 类相位匹配 $CdSiP_2$-OPO 输出了中心波长为 7306 nm 的激光, 输出功率为 18 mW, 其调谐范围 7306—8329 nm[62]. 这些研究表明, $CdSiP_2$ 晶体可以实现 6 μm 以上中红外激光输出, 对于激光医疗方面有重要的意义. 所以, $CdSiP_2$ 是目前红外非线性光学晶体的研究热点之一.

2.4 $LiInS_2$ 和 $LiInSe_2$ ——新型含 Li^+ 的高损伤阈值晶体

与传统的 $AgGaS_2$ 和 $AgGaSe_2$ 相比, 用 Li^+ 替代 Ag^+ 后形成的 $LiInS_2$ 及其同构 $LiInSe_2$ 晶体的

热导率和带隙均明显增大, 有利于提高晶体材料的激光损伤阈值[63]. 同时, 晶体结构由黄铜矿转变为纤锌矿, 能够有效降低热膨胀各向异性产生的层状缺陷及应力.

$LiInS_2$ 属于正交晶系, $mm2$ 点群, 晶胞常数 $a = 0.689$ nm, $b = 0.806$ nm, $c = 0.648$ nm, 禁带宽度为3.57 eV, 熔点为1000 °C. 它具有较宽的透过范围(0.35—12.5 μm), 较大的非线性系数(d_{33} = 15.8 pm/V), 较高的热导率(7.6 W/(m· K))和较大的损伤阈值(1064 nm, 10 ns: 1 GW/cm^2)[64]. 2000年, 俄罗斯研究人员Isaenko等[22,65]首次对 $LiInS_2$ 晶体生长进行了报道, 并对其基本性能进行了详细的表征. 在国内, 山东大学陶绪堂课题组自2004年开展 $LiInS_2$ 晶体合成及生长工作, 图3(a)为该课题组生长的 $LiInS_2$ 晶体. 同时, 他们在国际上首次发明了高压釜法合成 $LiInS_2$ 多晶料[66,67], 可以有效地避免由于S蒸汽压过大所引起的石英管爆炸问题, 大大提高了 $LiInS_2$ 多晶料的合成质量和效率. 他们采用VB法成功生长出 φ12 mm×50 mm的优质晶体[68], 如图3(a)所示. 同时, 他们还对 $LiInS_2$ 晶体缺陷进行了详细的研究. $LiInS_2$ 晶体在本征气氛下退火处理之后, 其晶体质量得到明显的提升, 激光损伤阈值也从0.9 J/cm^2 提高到1.2 J/cm^2. 2014年, 德国研究者Beutler等[69]采用DFG技术, 利用 $LiInS_2$ 晶体成功实现了5—12 μm宽波段可调谐激光输出, 单脉冲能量超过了1 nJ.

$LiInSe_2$ 属于 $LiInS_2$ 同系列晶体, 正交晶系, $mm2$ 点群, 其晶胞常数 $a = 0.720$ nm, $b = 0.842$ nm, $c = 0.680$ nm. $LiInSe_2$ 具有优异的性能: 大的非线性系数(d_{33} = 16 pm/V), 透过波段向长波长方向扩展(0.5—14.5 μm)、较高的热导率(8.5 W/(m·K))、较大的激光损伤阈值(40 MW/cm^2@1064 nm, 10 ns). 值得一提的是, $LiInSe_2$ 晶体在近红外区域具有较高的透过率, 使其可以选择成熟的商业化激光光源(1064 nm Nd:YAG激光)进行抽运, 为该晶体应用提供了极大方便. 国外对 $LiInSe_2$ 晶体的研究起步较早, 并已取得较大的进展. 2002年, 俄罗斯Isaenko等[70]采用VB方法生长了直径10 mm, 长度约为20 mm的 $LiInSe_2$ 晶体. 2010年, 德国科学家Petrov等[23]对 $LiInSe_2$ 晶体进行了跟踪报道, 将尺寸增大至直径20 mm, 长度约为50 mm, 并对该晶体的基本热学、光学性质做了基本表征. 2014年, 美国科学家Tupitsyn等[71]预测了该晶体在核辐射X射线探测方面可能存在较大的应用前景. 在国内, 对于大尺寸 $LiInSe_2$ 晶体的研究相对较晚. 根据公开的文献报道, 2014年, 山东大学陶绪堂课题组[72,73]在国内率先开展了对该晶体的生长及性质的研究(图3(b)). 2015年, 哈尔滨工业大学杨春晖课题组[74]报道了 $LiInSe_2$ 晶体生长及性能的研究.

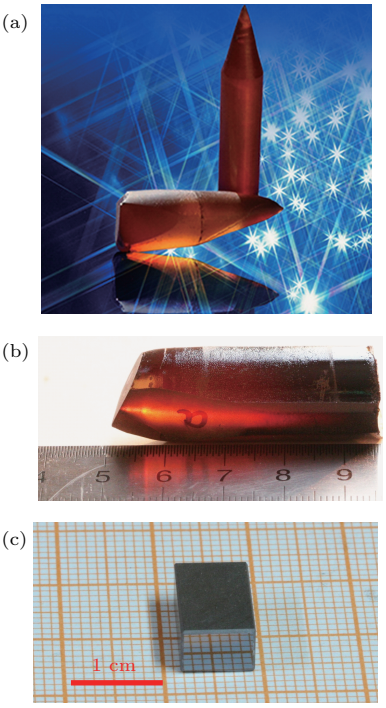


图3 (a) VB法生长的 $LiInS_2$ 晶体[68]; (b)和(c)分别为VB法生长的 $LiInSe_2$ 晶体及OPA测试器件[76]

Fig. 3. (a) Photograph of $LiInS_2$ crystal[68]; (b) pictures of $LiInSe_2$ crystal; (c) $LiInSe_2$-OPA device[76]. Both of them were grown by VB method.

在后期激光测试方面, 2009年, 德国研究者Marchev等[75]采用1064 nm抽运光源, 对 $LiInSe_2$ 晶体器件进行了OPO激光测试, 成功获得了4.7—8.7 μm的激光输出, 平均输出功率为28 mW. 2014年, 德国学者Beutler等[69]采用飞秒DFG技术, 实现了 $LiInSe_2$ 晶体4—11.5 μm的激光可调谐输出. 2017年, 山东大学与中国科学院理化技术研究所[76,77]合作在国际上首次通过 $LiInSe_2$-OPA技术实现了3.5—4.8 μm及7—12 μm宽波段调谐激光输出. 他们采用10 Hz, 30 ps, 1064 nm激光抽运未镀膜的 $LiInSe_2$ 晶体器件. 在3.5—4.8 μm波段, 当抽运光能量为17 mJ时, 获得4 μm中红外激光单脉冲能量为433 μJ, 峰值功率为14.3 MW, 能量转换效率达2.55%, 光子转换效率为9.63%. 在

7—12 μm波段, $LiInSe_2$晶体在7和12 μm处, 分别实现了121和21 μJ的激光输出. 当抽运光能量为14 mJ时, 获得7.5 μm中红外激光单脉冲能量为170 μJ, 能量转换效率达1.21%, 光子转换效率为8.6%. 以上结果表明, $LiInSe_2$是一种在3—5 μm和8—12 μm具有较大应用前景的非线性光学晶体.

2.5 $BaGa_4S_7$和$BaGa_4Se_7$——新型硫属红外非线性光学晶体

新型红外非线性光学晶体的探索与生长是目前的研究热点之一, 具有代表性的两个晶体$BaGa_4S_7$[24,78]和$BaGa_4Se_7$[25,79]分别由中国科学院福建物质结构研究所和中国科学院理化技术研究所最先开发(图4). 俄罗斯学者Badikov等[80]对这两种晶体的生长和性能进行了跟踪报道.

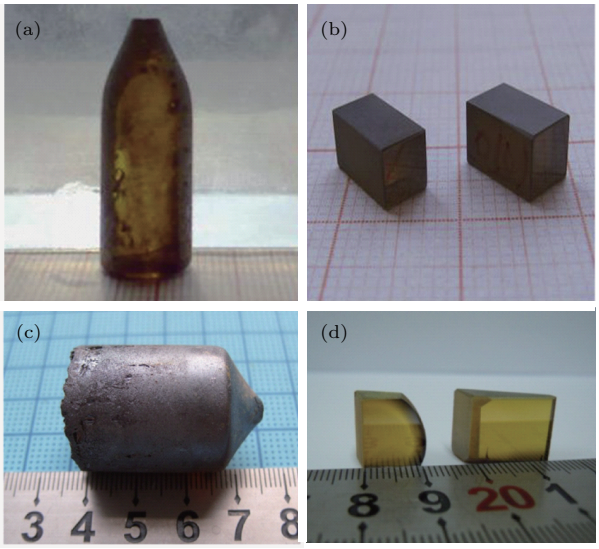


图4 (a)和(b)为$BaGa_4S_7$晶体及相关器件[24]; (c)和(d)为$BaGa_4Se_7$晶体及相关器件[25]

Fig. 4. (a) and (b) Photographs and relevant devices of $BaGa_4S_7$ [24]; (c) and (d) photographs and relevant devices of $BaGa_4Se_7$ [25].

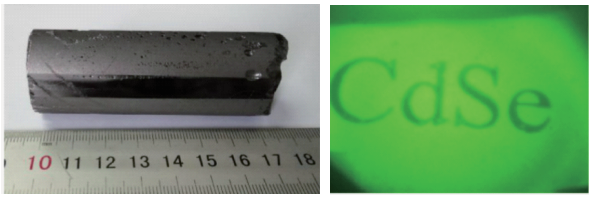
$BaGa_4S_7$晶体为正交晶系, $mm2$点群, 晶胞常数为a = 1.476 nm, b = 0.623 nm, c = 0.593 nm. a, b, c三个方向的热导率分别为1.45, 1.58和1.68 W/(m·K). 2012年, Tyazhev等[81]采用$BaGa_4S_7$-OPO方式, 通过1064 nm激光抽运, 获得能量为0.5 mJ的6.217 μm的红外激光, 其平均输出功率为50 mW. 此外, Kato等[82]利用$BaGa_4S_7$晶体实现了CO_2激光四倍频输出2.65 μm的激光. 当S替换成Se后, $BaGa_4Se_7$晶体结构变为单斜晶系, m点群, 晶胞常数a = 0.763 nm, b = 0.651 nm, c = 1.470 nm, β = 121.24°. a, b, c三个方向的热导率分别为0.74, 0.64和0.56 W/(m·K)[25]. Yang等[83,84]采用OPA技术实现了$BaGa_4Se_7$在3—5 μm和6.4—11 μm的调谐激光输出. 2016年, Yuan等[85]首次采用调Q的Ho:YAG(2.1 μm)作为抽运光源, 实现了$BaGa_4Se_7$在3—5 μm波段的OPO激光输出, 其平均功率为1.55 W, 光光转化效率达14.4%, 斜效率为19.9%. 2017年, Xu等[86]以调Q的Nd:YAG (1064 nm)激光抽运, 采用$BaGa_4Se_7$-OPO技术输出了3.12—5.16 μm的调谐激光, 在4.11 μm实现了最大2.56 mJ的能量输出, 光光转化效率为4.16%, 斜效率为7.7%. 2018年, Kolker等[87]以调Q的Nd:$YLiF_4$ (1053 nm, 10 ns, f = 100 Hz)激光抽运, 采用$BaGa_4Se_7$-OPO技术实现了2.6—10.4 μm的宽波段中远红外激光输出, 其中在3.3和8 μm处的输出能量分别为45和14 μJ.

2.6 CdSe和GaSe——具有长波红外应用潜力的两元红外非线性光学晶体

CdSe是一种性能优异的直接跃迁II-VI族半导体材料. CdSe晶体具有纤锌矿和闪锌矿等多种结构. 其中纤锌矿型CdSe晶体材料光电性能优异, 在中远红外激光应用方面具有较大的潜力. 纤锌矿的六方晶系(α-CdSe)属于$P6_3mc$空间群, 具有较宽的透过范围(0.6—20 μm), 较低的光学吸收(< 0.01 cm^{-1}, 1—10 μm)、在8—15 μm波段无声子吸收、机械性能良好等优点[88]. 但是CdSe晶体也存在以下技术难点: 熔点高(1264 °C), 蒸汽压较大(1 MPa), 在生长过程中容易出现偏析、沉淀包裹、孪晶和蜂窝组织[89]. 所以, 尽管人们在CdSe的单晶制备及其应用方面已经做了多年的研究工作, 但是制备大尺寸的优质CdSe单晶仍很困难, 严重制约了其应用.

目前, 生长CdSe晶体的方法有多种, 包括: 高压垂直布里奇曼法、高压垂直区熔法、物理气相传输法等[90—92]. 国外, 美国、俄罗斯在CdSe晶体研究方面占有领先地位. 国内, 吉林大学[93]、四川大学[94]、中国科学院安徽光学精密机械研究所[88,95]、中国电子科技集团公司第四十六研究所[90]、哈尔滨工业大学[96]等多家单位均开展了相关研究. 图5所示为中国科学院安徽光学精密机械研究所采用加压VB法生长的CdSe晶体及其相关器件.

在激光测试方面, Allik 等[97] 采用 2.79 μm 的 Cr, Er:YSGG 作为抽运源, 对 CdSe-OPO 器件进行测试, 实现了 8.5—12.3 μm 的激光输出, 与之对应的平均输出功率为 12—24 mW. 2016 年, 哈尔滨工业大学姚宝权课题组[98] 采用 2.1 μm 的 Ho:YAG 作为抽运光源, 实现了在 10.07—11.1 μm 的调谐激光输出. 其中 10.28 μm 处的激光最大输出为 140 mW, 抽运功率为 7 W; 11.1 μm 处的激光输出为 46 mW, 抽运功率为 6.3 W. 但是制备大尺寸的优质 CdSe 单晶至今仍很困难, 难以获得完整性好、能够满足非线性光学器件加工要求的单晶体, 需要进一步加强 CdSe 单晶制备及其激光器件研究.



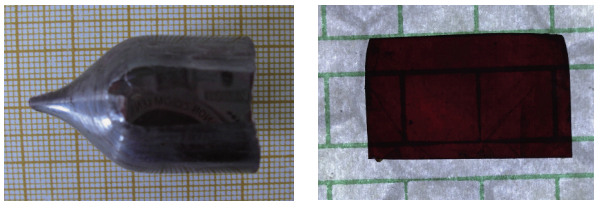
(a) (b)

图 5 CeSe 晶体照片 (a) 及其在 920 nm 红外显微镜下的透过照片 (b)[95]

Fig. 5. (a) Photograph of CdSe boules and (b) its bulk transparency image under 920 nm infrared microscope[95].

GaSe 晶体属于六方晶系, $P\bar{6}m2$ 空间群, 晶胞常数 $a = 0.378$ nm, $c = 1.595$ nm, 熔点为 960 °C[2,99,100]. 它具有较大的非线性系数 ($d_{22} = 54.4$ pm/V), 宽的透过范围 (0.62—20 μm), 较大的双折射 ($\Delta n = 0.34$), 高的热导率 (16.2 W/(m·K)) 等. GaSe 晶体是一种综合性能优异的红外非线性光学材料. 然而, 该材料的层状结构特性导致其机械性能较差, 不能按照设计的相位匹配角进行加工, 严重限制了它在非线性频率变换器件方面的应用. 研究者发现, 通过掺杂可以有效地改善其机械和光学等物理性能[101]. GaSe 晶体的掺杂元素包括同价态的 S[102], In[103], Te[102], Al[104], Er[105] 掺杂. 研究结果表明, 在上述元素掺杂中, S 掺杂是目前所有报道中效果最好的. 因为 S 可以实现高比例的掺杂, 掺杂量可以达到 0.413, 而且 GaSe 晶体性能与掺杂量呈线性关系, 所以可以用 S 的掺杂量数值估计晶体的透过波段、硬度、非线性系数及损伤阈值等物理性能. 除此之外, S 掺杂的 GaSe 晶体还具有温度色散系数较小的特点, 可以用于大功率、高能量的激光频率转换装置. 2015 年哈尔滨工业大学 Zhu 等[106] 采用 VB 法生长了直径为 20—25 mm, 长度为 40—45 mm 的大尺寸 GaSe 晶体 (图 6). 在激光测试方面, 2010 年 Zhong 等[107] 利用 GaSe-DFG 方式获得了 8.3—18.4 μm 的连续可调激光, 其中在 8.76 μm 处的脉冲能量为 31 μJ, 最大峰值功率为 7 kW. 到目前为止, 国内外研究者对于掺杂 GaSe 晶体的性能研究还很少, 主要由于现在掺杂晶体的生长技术还不成熟, 不能获得性能稳定、高质量、大尺寸的单晶体.

近年来, 红外非线性光学晶体在硫族化合物方向的研究开发较多, 发展较快, 是目前研究的热点领域之一. 各种混晶如: $AgGeGaS_4$[108], $AgGaGe_4Se_{12}$[109], $AgGaGe_3Se_8$[110], $AgGa_xIn_{1-x}Se_2$[111] 等, 相继被开发出来. 但是, 它们的物理性能及其在激光方面的应用, 还有待进一步的研究与评价.



(a) (b)

图 6 (a) VB 法生长的 GaSe 晶体及 (b) GaSe 晶体切片照片[106]

Fig. 6. Photographs of (a) the GaSe single crystal ingot and (b) the GaSe single crystal cut (3 mm in thickness)[106].

2.7 准位相匹配红外材料

准位相匹配材料, 理论上可以实现所有透光范围的相位匹配条件, 能够利用非线性系数最大的晶体方向, 且无走离效应, 在实际使用中有较大的优势[9]. 这类材料与传统无机非线性材料相比, 展现了较宽的透过范围、较高的非线性系数等特点 (图 7). 如 OP-GaAs 和 OP-GaP 材料[12], 均属于立方晶系, $\bar{4}3m$ 点群, 目前已被广泛应用于倍频、三倍频、OPO 等激光变频领域. 但是由于受制于生长方法, 目前均不能获得大口径高质量的单晶.

OP-GaAs 是首个实现采用 OP 技术生长的周期结构材料. 图 8 所示为气相外延 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE) 法生长的 OP-GaAs 材料. 它具有较大的非线性系数 ($d_{14} = 94$ pm/V), 较高的热导率 (46 W/(m·K)), 较宽的透过范围 (0.9—18 μm), 较低的吸收损耗等. 由于双光子和自由载流子吸收现象, OP-GaAs-OPO 必须采用波长 $\lambda > 1.73$ μm 的光源进行抽运[112]. 2013 年,

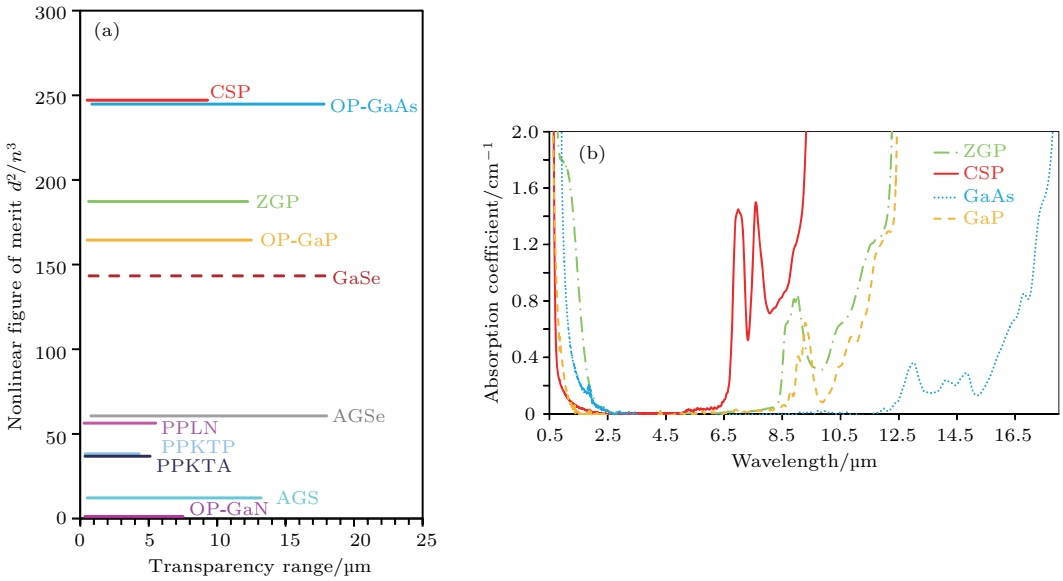


图 7 (a) 不同中远红外晶体材料的非线性品质因子和透过范围; (b) $ZnGeP_2$, $CdSiP_2$, GaAs 以及 GaP 吸收谱图 [12]

Fig. 7. (a) Nonlinear figure of merit (d^2/n^3) versus transparency range of various mid-infrared NLO crystals; (b) typical absorption spectra for $ZnGeP_2$, $CdSiP_2$, GaAs, and GaP [12].

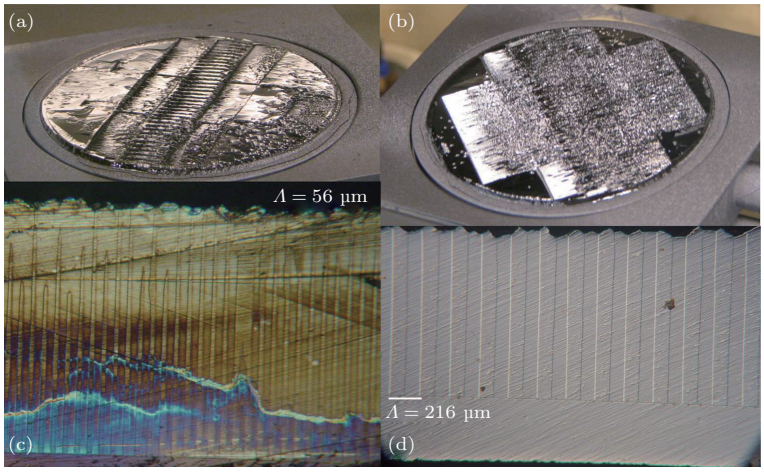


图 8 HVPE 法生长的 OP-GaAs 晶体 [12]

Fig. 8. Photographs of OP-GaAs grown by HVPE method [12].

美国 BAE Systems 公司采用 Ho:YAG (2.1 μm) 激光抽运 OP-GaAs-OPO, 实现了在 4.7 μm 处的激光输出, 平均输出功率为 4 W [112]. 并且, 他们采用 Tm 光纤脉冲激光器抽运 OP-GaAs-OPO, 获得了信号光 3.6 μm 和闲频光 4.4 μm 共 18 W 的输出功率 [12].

OP-GaP 与 OP-GaAs 相比, 其在 1 μm 附近双光子吸收较弱, 可以采用成熟的 1 μm 光源进行抽运 [113]. OP-GaP 非线性系数为 d_{14} = 70.6 pm/V, 热导率为 110 W/(m·K). 在 OP-GaAs 研究的基础上, OP-GaP 的制备工艺及激光测试方面工作得到迅速发展, 图 9 所示为 Schunemann 等 [114] 采用分子束外延法生长的 3 英寸 OP-GaP 材料, 他们以调 Q 的 Ho:YAG (2.1 μm) 激光抽运 OP-GaP-OPO, 获得了 4.4 μm 的激光输出, 最大输出功率为 350 mW, 斜效率为 16%. 2015 年, Pomeranz 等 [115] 首次报道了采用调 Q 的 Nd:YVO_4 (1.064 μm, 10 kHz, 3.3 ns) 抽运 OP-GaP-OPO, 实现了 4.6 μm 激光输出, 最大输出功率为 1 mW. 2016 年, Maidment 等 [116] 采用 1.064 μm 飞秒激光器作为抽运源, 通过 OP-GaP-OPO 获得了 5.5—10.4 μm 的可调谐激光输出, 与之对应的输出功率为 4—52 mW. 综上

所述, 准位相匹配晶体材料OP-GaAs, OP-GaP的开发与研究, 为红外非线性光学晶体材料的发展开辟了一个新的重要研究方向.

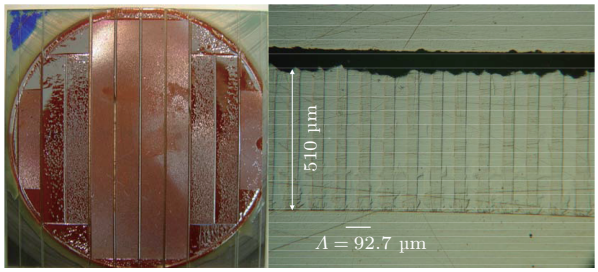


图9 3英寸OP-GaP晶体[114]

Fig. 9. 3-inch diameter OP-GaP wafer[114].

3 总结与展望

中远红外激光在军事和民用领域均具有重要的应用前景. 其中, 中远红外非线性光学晶体作为红外激光技术的核心元件, 是当今材料领域研究的热点和难点. 目前, $ZnGeP_2$晶体在3—5 μm波段表现出优异的性能, 并且已成功应用于军事领域. $CdSiP_2$作为新型磷族红外晶体, 可满足1.06 μm光源抽运, 并且可以通过非临界相位匹配实现6.1—6.6 μm的激光输出, 在激光医疗方面具有重要的应用潜力. $LiInS_2$, $LiInSe_2$, $BaGa_4S_7$, $BaGa_4Se_7$等新型硫族晶体, 在远红外8—12 μm波段展现出巨大的前景, 为远波红外晶体材料的重点研究对象. 此外, 准位相匹配晶体材料OP-GaAs, OP-GaP的开发与研究, 为红外非线性光学晶体材料的发展开辟了一个新的重要研究方向.

目前, 以$ZnGeP_2$晶体为代表, 我国在红外非线性光学晶体尤其是中波红外领域的研究已经取得了较大突破. 但是在长波红外晶体材料方面, 我国与美国、俄罗斯等国家相比, 无论是在前期晶体制备, 还是后期激光测试方面, 仍然存在较大的差距, 亟待迎头赶上.

参考文献

[1] Zhang C L 2017 *M. S. Thesis* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [张春丽 2017 硕士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]

[2] Zhang M 2012 *M. S. Thesis* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [张明 2012 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]

[3] Wang T J 2007 *Ph. D. Dissertation* (Changchui: Jilin University) (in Chinese) [王铁军 2007 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]

[4] Xie G, Pang Y F, Wang W M, Wu D Y 2009 *High Pow. Las. Part. Beams* **21** 970 (in Chinese) [谢刚, 彭跃峰, 王卫民, 武德勇 2009 强激光与粒子束 **21** 970]

[5] Yin W L, Kang B, Deng J G 2014 *High Pow. Las. Part. Beams* **26** 42 (in Chinese) [尹文龙, 康彬, 邓建国 2014 强激光与粒子束 **26** 42]

[6] Zhang G D, Wang S P, Tao X T 2012 *J. Synth. Cryst.* **41** 17 (in Chinese) [张国栋, 王善朋, 陶绪堂 2012 人工晶体学报 **41** 17]

[7] Dong C M, Wang S P, Tao X T 2006 *J. Synth. Cryst.* **35** 785 (in Chinese) [董春明, 王善朋, 陶绪堂 2006 人工晶体学报 **35** 785]

[8] Ren G G 2000 *Laser Infr.* **30** 323 (in Chinese) [任国光 2000 激光与红外 **30** 323]

[9] Ning J 2017 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [宁建 2017 博士学位论文 (济南: 山东大学)]

[10] Zhong M, Ren G 2007 *Journal of Sichuan Ordnance* **28** 3 (in Chinese) [钟鸣, 任钢 2007 四川兵工学报 **28** 3]

[11] Wang X 2014 *Wing. Missil. J.* **7** 57 (in Chinese) (in Chinese) [王玺 2014 飞航导弹 **7** 57]

[12] Schunemann P G, Zawilski K T, Pomeranz L A, Creeden D J, Budni P A 2016 *J. Opt. Soc. Am. B* **33** D36

[13] Lan H, Liang F, Jiang X, Zhang C, Yu H, Lin Z, Zhang H, Wang J, Wu Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 4684

[14] Liu T, Qin J, Zhang G, Zhu T, Niu F, Wu Y, Chen C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 091102

[15] Zhang G, Qin J, Liu T, Li Y, Wu Y, Chen C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 261104

[16] Ye N, Tu C, Long X, Hong M 2010 *Cryst. Growth Des.* **10** 4672

[17] Liang F, Kang L, Lin Z, Wu Y 2017 *Cryst. Growth Des.* **17** 2254

[18] Isaenko L I, Yelisseyev A P 2016 *Semicond. Sci. Technol.* **31** 123001

[19] Wu H, Wang Z, Ni Y, Mao M, Huang C, Cheng X 2012 *J. Cryst. Growth* **353** 158

[20] Schunemann P G, Pollak T M 1997 *J. Cryst. Growth* **174** 272

[21] Zhang G, Tao X, Ruan H, Wang S, Shi Q 2012 *J. Cryst. Growth* **340** 197

[22] Isaenko L, Yelisseyev A, Lobanov S, Petrov V, Rotermund F, Zondy J J, Knippels G H M 2001 *Mater. Sci. Semicond. Processing* **4** 665

[23] Petrov V, Zondy J J, Bidault O, Isaenko L, Vedenyapin V, Yelisseyev A. Chen W D, Tyazhev A, Lobanov S, Marchev G, Kolker D 2010 *J. Opt. Soc. Am. B* **27** 1902

[24] Guo Y F, Zhou Y Q, Lin X S, Chen W D, Ye N 2014 *Opt. Mater.* **36** 2007

[25] Yao J, Yin W, Feng K, Li X, Mei D, Lu Q, Ni Y, Zhang Z, Hu Z, Wu Y 2012 *J. Cryst. Growth* **346** 1

[26] Zhao B J, Zhu S F, Li Z H, Yu F L, Zhu X H, Gao D Y 2001 *Chin. Sci. Technol.* **46** 1132 (in Chinese) [赵北君, 朱世富, 李正辉, 于丰亮, 朱兴华, 高德友 2001 科学通报 **46** 1132]

[27] Li G, Chu Y, Zhou Z 2018 *Chem. Mater.* **30** 602

[28] Hanna D C, Rampal V V, Smith R C 1973 *Opt. Commun.* **8** 151

[29] Wu H X, Huang F, Ni Y B, Wang Z Y, Mao M S, Cheng G C 2010 *J. Synth. Cryst.* **39** 208 (in Chinese) [吴海信, 黄飞, 倪友保, 王振友, 毛明生, 程干超 2010 人工晶体学报 **39** 208]

[30] Zhao B J, Zhu S F, He Z Y, Chen B J 2012 *J. Synth. Cryst.* **41** 74 (in Chinese) [赵北君, 朱世富, 何知宇, 陈宝军 2012 人工晶体学报 **41** 74]

[31] Boyd G, Kasper H, McFee J 1971 *IEEE J. Quantum Electron.* **7** 563

[32] Singh N B, Hopkins R H, Feichtner J D 1986 *J. Mater. Sci.* **21** 837

[33] Buehler E, Wernick J H, Wiley J D 1973 *J. Electron. Mater.* **2** 445

[34] Zhang J Q, Zhao B J, Zhu S F, Chen B J, He Z Y, Wang Z C, Yang D H, Cao X L, Cao L Q 2013 *J. Synth. Cryst.* **42** 392 (in Chinese) [张建强, 赵北君, 朱世富, 陈宝军, 何知宇, 王志超, 杨登辉, 曹新玲, 曹礼强 2013 人工晶体学报 **42** 392]

[35] Zhu C Q, Lei Z T, Yang C H 2012 *J. Synth. Cryst.* **41** 160 (in Chinese) [朱崇强, 雷作涛, 杨春晖 2012 人工晶体学报 **41** 160]

[36] Wu H X, Ni Y B, Geng L, Mao M S, Wang Z Y, Cheng G C, Yang L 2007 *J. Synth. Cryst.* **36** 507 (in Chinese) [吴海信, 倪友保, 耿磊, 毛明生, 王振友, 程干超, 杨琳 2007 人工晶体学报 **36** 507]

[37] Bliss D F, Harris M, Horrigan J, Higgins W M, Armington A F, Adamski J A 1994 *J. Cryst. Growth* **137** 145

[38] Zhang G, Tao X, Wang S, Shi Q, Ruan H, Chen L 2012 *J. Cryst. Growth* **352** 67

[39] Zhang G, Tao X, Wang S, Liu G, Shi Q, Jiang M 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 717

[40] Lei Z, Okunev A O, Zhu C, Verozubova G A, Ma T, Yang A C 2016 *J. Cryst. Growth* **450** 34

[41] Zhong K, Li J S, Xu D G, Wang J L, Wang Z, Wang P, Yao J Q 2010 *Optoelectron. Lett.* **6** 179

[42] Zawilski K T, Schunemann P G, Setzler S D, Pollak T M 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 1891

[43] Lei Z, Zhu C, Xu C, Yao B, Yang C 2014 *J. Cryst. Growth* **389** 23

[44] Haakestad M W, Arisholm G, Lippert E, Nicolas S, Rustad G, Stenersen K 2008 *Opt. Express* **16** 14263

[45] Dergachev A, Armstrong D, Smith A, Drake T, Dubois M 2007 *Opt. Express* **15** 14404

[46] Petrov V, Rotermund F, Noack F, Schunemann P 1999 *Opt. Lett.* **24** 414

[47] Schunemann P G 2007 *Proc. SPIE* **6455** 64550R

[48] Hemming A, Richards J, Davidson A, Carmody N, Bennetts S, Simakov N, Haub J 2013 *Opt. Express* **21** 10062

[49] Qian C P, Shen Y J, Yao B Q, Duan X M, Ju Y L, Wang Y Z 2016 *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)* San Jose, California USA, June 5–10, 2016 p1

[50] Su N, Zhang M, Ren G, Liu Q X, Xing J G 2013 *Opt. Technol.* **39** 359 (in Chinese) [苏宁, 张茂, 任钢, 刘全喜, 幸建国 2013 光学技术 **39** 359]

[51] Wu S L, Zhao B J, Zhu S F, He Z Y, Chen B J, Yang H, Wang X Y, Sun N 2014 *J. Synth. Cryst.* **43** 492 (in Chinese) [吴圣灵, 赵北君, 朱世富, 何知宇, 陈宝军, 杨辉, 王小元, 孙宁 2014 人工晶体学报 **43** 492]

[52] Yang H, Zhu S F, Zhao B J, Chen B J, He Z Y, Fan L, Liu G Y, Wang X Y 2012 *J. Synth. Cryst.* **41** 11 (in Chinese) [杨辉, 朱世富, 赵北君, 陈宝军, 何知宇, 樊龙, 刘光耀, 王小元 2012 人工晶体学报 **41** 11]

[53] Wang C 2017 *M. S. Thesis* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [王慈 2017 硕士学位论文 (济南: 山东大学)]

[54] Kumar S C, Zawilski K T, Schunemann P G, Ebrahim-Zadeh M 2017 *Opt. Lett.* **42** 3606

[55] Zawilski K T, Schunemann P G, Pollak T C, Zelmon D E, Fernelius N C, Kenneth Hopkins F 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 1127

[56] Zhang G, Ruan H, Zhang X, Wang S, Tao X 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 4255

[57] Fan L, Zhu S, Zhao B, Chen B, He Z, Yang H, Liu G, Wang X 2013 *J. Cryst. Growth* **364** 62

[58] He Z, Zhao B, Zhu S, Chen B, Huang W, Lin L, Feng B 2018 *J. Cryst. Growth* **481** 29

[59] Peremans A, Lis D, Cecchet F, Schunemann P G, Zawilski K T, Petrov V 2009 *Opt. Lett.* **34** 3053

[60] Kumar S C, Agnesi A, Dallocchio P, Pirzio F, Reali G, Zawilski K T, Schunemann P G, Ebrahim-Zadeh M 2011 *Opt. Lett.* **36** 3236

[61] Kumar S C, Jelínek M, Baudisch M, Zawilski K T, Schunemann P G, Kubeček V, Biegert J, Ebrahim-Zadeh M 2012 *Opt. Express* **20** 15703

[62] O'Donnell C F, Kumar S C, Zawilski K T, Schunemann P G, Ebrahim-Zadeh M 2018 *Opt. Lett.* **43** 1507

[63] Bai L, Lin Z S, Wang Z Z, Chen C T 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083111

[64] Wang S P, Tao X T, Dong C M, Jiao Z B, Jiang M H 2007 *J. Synth. Cryst.* **36** 8 (in Chinese) [王善朋, 陶绪堂, 董春明, 焦正波, 蒋民华 2007 人工晶体学报 **36** 8]

[65] Isaenko L, Vasilyeva I, Yelisseyev A, Lobanov S, Malakhov V, Dovlitova L, Zondy J J, Kavun I 2000 *J. Cryst. Growth* **218** 313

[66] Wang S P, Tao X T, Dong C M, Liu J, Jiang M H 2006 *J. Synth. Cryst.* **35** 1167 (in Chinese) [王善朋, 陶绪堂, 董春明, 刘杰, 蒋民华 2006 人工晶体学报 **35** 1167]

[67] Wang S P, Tao X T, Liu G D, Dong C M, Jiang M H 2009 *J. Synth. Cryst.* **38** 851 (in Chinese) [王善朋, 陶绪堂, 刘贯东, 董春明, 蒋民华 2009 人工晶体学报 **38** 851]

[68] Wang S, Gao Z, Zhang X, Zhang X, Li C, Dong C, Lu Q, Zhao M, Tao X 2014 *Cryst. Growth Des.* **14** 5957

[69] Beutler M, Rimke I, Büttner E, Petrov V, Isaenko L 2014 *Opt. Lett.* **39** 4353

[70] Isaenko L, Yelisseyev A, Lobanov S, Petrov V, Rotermund F, Slekys G, Zondy J J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 9475

[71] Tupitsyn E, Bhattacharya P, Rowe E, Matei L, Cui Y, Buliga V, Groza M, Wiggins B, Burger A, Stowe A 2014 *J. Cryst. Growth* **393** 23

[72] Wang S, Zhang X, Zhang X, Li C, Gao Z, Lu Q, Tao X 2014 *J. Cryst. Growth* **401** 150

[73] Jia N, Wang S, Gao Z, Wu Q, Li C, Zhang X, Yu T, Lu Q, Tao X 2017 *Cryst. Growth Des.* **17** 5875

[74] Ma T, Zhu C, Lei Z, Yang C, Sun L, Zhang H 2015 *J. Cryst. Growth* **415** 132

[75] Marchev G, Tyazhev A, Vedenyapin V, Kolker D, Yelisseyev A, Lobanov S, Isaenko L, Zondy J J, Petrov V 2009 *Opt. Express* **17** 13441

[76] Wang S, Dai S, Jia N, Zong N, Li C, Shen Y, Yu T, Qiao J, Gao Z, Peng Q, Xu Z, Tao X 2017 *Opt. Lett.* **42** 2098

[77] Dai S, Jia N, Chen J, Shen Y, Yang S, Li Y, Liu Q, Yang F, Zong N, Wang Z, Zhang F, Cui D, Peng Q, Wang S, Tao X, Xu Z 2017 *Opt. Express* **25** 12860

[78] Lin X, Zhang G, Ye N 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 1186

[79] Yao J, Mei D, Bai L, Lin Z, Yin W, Fu P, Wu Y 2010 *Inorg. Chem.* **49** 9212

[80] Badikov V, Badikov D, Shevyrdyaeva G, Tyazhev A, Marchev G, Panyutin V, Petrov V, Kwasniewski A 2011 *Phys. Status Solidi RRL* **5** 31

[81] Tyazhev A, Kolker D, Marchev G, Badikov V, Badikov D, Shevyrdyaeva G, Panyutin V, Petrov V 2012 *Opt. Lett.* **37** 4146

[82] Kato K, Okamoto T, Mikami T, Petrov V, Badikov V, Badikov D, Panyutin V 2013 *Proc. SPIE* **8604** 860416

[83] Yang F, Yao J Y, Xu H Y, Feng K, Yin W L, Li F Q, Yang J, Du S F, Peng Q J, Zhang J Y, Cui D F, Wu Y C, Chen C T, Xu Z Y 2013 *Opt. Lett.* **38** 3903

[84] Yang F, Yao J Y, Xu H Y, Zhang F F, Zhai N X, Lin Z H, Zong N, Peng Q J, Zhang J Y, Cui D F, Wu Y C, Chen C T, Xu Z Y 2015 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **27** 1100

[85] Yuan J H, Li C, Yao B Q, Yao J Y, Duan X M, Li Y Y, Shen Y J, Wu Y C, Cui Z, Dai T Y 2016 *Opt. Express* **24** 6083

[86] Xu W T, Wang Y Y, Xu D G, Li C, Yao J Y, Yan C, He Y X, Nie M T, Wu Y C, Yao J Q 2017 *Appl. Phys. B* **123** 80

[87] Kolker D B, Kostyukova N Y, Boyko A A, Badikov V V, Badikov D V, Shadrintseva A G, Tretyakova N N, Zenov K G, Karapuzikov A A, Zondy J J 2018 *J. Phys. Commun.* **2** 035039

[88] Wu H X, Huang F, Ni Y B, Wang Z Y, Chen L, Cheng G C 2010 *Chin. J. Quant. Elect.* **27** 711 (in Chinese) [吴海信, 黄飞, 倪友保, 王振友, 陈林, 程干超 2010 量子电子学报 **27** 711]

[89] Zeng T X, Zhao B J, Zhu S F, He Z Y, Chen B J, Lu D Z 2009 *J. Synth. Cryst.* **38** 1068 (in Chinese) [曾体贤, 赵北君, 朱世富, 何知宇, 陈宝军, 卢大洲 2009 人工晶体学报 **38** 1068]

[90] Zhang Y W, Li H, Cheng H J 2016 *Piezoelectrics and Acoustooptics* **38** 427 (in Chinese) [张颖武, 李晖, 程红娟 2016 压电与声光 **38** 427]

[91] Kolesnikov N N, James R B, Berzigiarova N S, Kulakov M P 2003 *Proc. SPIE* **4784** 93

[92] Jie W Q 2010 *Principle and Technology of Crystal Growth* (Beijing: Science Press) p522 (in Chinese) [介万奇 2010 晶体生长原理与技术 (北京: 科学出版社) 第 522 页]

[93] Kong H Z, Shi W D, Wang D C 1986 *Journal of Semiconductors* **7** 73 (in Chinese) [孔宏志, 石伟东, 王德昌 1986 半导体学报 **7** 73]

[94] Zeng T, Zhao B, Zhu S, He Z, Chen B, Tan Z 2011 *J. Cryst. Growth* **316** 15

[95] Ni Y, Wu H, Mao M, Li W, Wang Z, Ma J, Chen S, Huang C 2018 *Opt. Mater. Express* **8** 1796

[96] Yao B Q, Li G, Zhu G L, Meng P B, Jü Y L, Wang Y Z 2012 *Chin. Phys. B* **3** 034213

[97] Allik T H, Chandra S, Rines D M, Schunemann P G, Hutchinson J A, Utano R 1997 *Opt. Lett.* **22** 597

[98] Yuan J H, Duan X M, Yao B Q, Cui Z, Li Y Y, Dai T Y, Shen Y J, Ju Y L 2016 *Appl. Phys. B* **122** 202

[99] Yang C H, Ma T H, Zhu C Q, Lei Z T 2017 *J. Chem. Ceram. Soc.* **45** 1402 (in Chinese) [杨春晖, 马天慧, 朱崇强, 雷作涛 2017 硅酸盐学报 **45** 1402]

[100] Anis M K 1981 *J. Cryst. Growth* **55** 465

[101] Petrov V, Panyutin V L, Tyazhev A, Marchev G, Zagumennyi A I, Rotermund F, Noack F, Miyata K, Iskhakova L D, Zerrouk A F 2011 *Laser Phys.* **21** 774

[102] Tikhomirov A A, Lanskii G V 2006 *Proc. SPIE* **6258** 64

[103] Suhre D R, Singh N B, Balakrishna V, Fernelius N C, Hopkins F K 1997 *Opt. Lett.* **22** 775

[104] Das S, Ghosh C, Voevodina O G, Andreev Y M, Sarkisov S Y 2006 *Appl. Phys. B* **82** 43

[105] Hsu Y K, Chang C S, Hsieh W F 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 4222

[106] Zhu C, Lei Z, Song L, Ma T, Yang C 2015 *J. Cryst. Growth* **421** 53

[107] Zhong K, Yao J Q, Li J S, Xu D, Wang P 2010 *Proc. SPIE* **7846** 78460

[108] Petrov V, Badikov V, Shevyrdyaeva G, Panyutin V, Chizhikov V 2004 *Opt. Mater.* **26** 217

[109] Petrov V, Noack F, Badikov V, Shevyrdyaeva G, Panyutin V, Chizhikov V 2004 *Appl. Opt.* **43** 4590

[110] Shevchuk M V, Atuchin V V, Kityk A V, Fedorchuk A O, Romanyuk Y E, CaŁus S, Yurchenko O M, Parasyuk O V 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 708

[111] Santos-Ortiz R, Tupitsyn E, Nieves I, Bhattacharya P, Burger A 2011 *J. Cryst. Growth* **314** 293

[112] Schunemann P G, Pomeranz L A, Setzler S D, Jones C W, Budni P A 2013 *Conference on Lasers and Electro-Optics: Europe & International Quantum Electronics Conference* Munich, Germany, May 12–16, 2013 p1

[113] Tassev V, Bliss D, Lynch C, Yapp C, Goodhue W, Termkoa K 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 1146

[114] Schunemann P G, Pomeranz L A, Magarrell D J 2015 *Conference on Lasers and Electro-Optics: Science and Innovations* San Jose, United States, May 10–15 2015 p4

[115] Pomeranz L A, Schunemann P G, Magarrell D J, McCarthy J C, Zawilski K T, Zelmon D E 2015 *Proc. SPIE* **9347** 9347K

[116] Maidment L, Schunemann P G, Reid D T 2016 *Conference on Lasers and Electro-Optics* San Jose, United States, June 5–10, 2016 pSTu1Q.5

INVITED REVIEW

Research progress of mid- and far-infrared nonlinear optical crystals*

Jia Ning Wang Shan-Peng Tao Xu-Tang†

(*State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials Shandong University, Jinan 250100, China*)

(Received 27 August 2018; revised manuscript received 1 October 2018)

Abstract

High-power tunable mid-infrared (MIR) and far-infrared (FIR) lasers in a range of 3–20 μm, especially in the atmospheric windows of 3–5 μm and 8–12 μm are essential for the applications, such as in remote sensing, minimally invasive surgery, telecommunication, national security, etc. At present, the technology of MIR and FIR laser have become a research hotspot. As the core component of all-solid-state laser frequency conversion system, nonlinear optical (NLO) crystals for coherent MIR and FIR laser are urgently needed by continuously optimizing and developing. However, compared with several outstanding near infrared, visible, and ultraviolet NLO crystals, such as β-BaB_2O_4, LiB_3O_5, $LiNbO_3$, $KTiOPO_4$, and $KBe_2BO_3F_2$, the generation of currently available NLO crystals for 3–20 μm laser is still underdeveloped. Traditional NLO oxide crystals are limited to output wavelengths $\leqslant$ 4 μm due to the multi-phonon absorption. In the past decades, the chalcopyrite-type $AgGaS_2$, $AgGaSe_2$ and $ZnGeP_2$ have become three main commercial crystals in the MIR region due to their high second-harmonic generation coefficients and wide IR transparency ranges. Up to now, $ZnGeP_2$ is still the state-of-the-art crystal for high energy and high average power output in a range of 3–8 μm. Unfortunately, there are still some intrinsic drawbacks that hinder their applications, such as in poor thermal conductivity and low laser damage threshold for $AgGaS_2$, non-phase-matching at 1.06 μm pumping for $AgGaSe_2$, and harmful two-photon absorption at 1.06 μm for $ZnGeP_2$. In addition, $ZnGeP_2$ has significant multi-phonon absorption in an 8–12 μm band, which restricts its applications in long wavelength MIR. With the development of research, several novel birefringent crystals, as well as all-epitaxial processing of orientation-patterned semiconductors GaAs (OP-GaAs) and GaP (OP-GaP), have been explored together with attractive properties, such as large NLO effect, wide transparency ranges, and high resistance to laser damage.

In this paper, from the angle of the compositions of NLO crystal materials, several kinds of phosphide crystals ($ZnGeP_2$ $CdSiP_2$) and chalcogenide crystals (CdSe, GaSe, $LiInS_2$ series, and $BaGa_4S_7$ series) are summarized. In addition, the latest achievements of the orientation-patterned materials such as OP-GaAs and OP-GaP are also reviewed systematically. In summary, we review the above-mentioned attractive properties of these materials such as in the unique capabilities, the crystal growth, and the output power in the MIR and FIR region.

Keywords: infrared laser, nonlinear optical crystals, research progress

PACS: 42.55.Tv, 42.70.Nq, 42.72.Ai **DOI:** 10.7498/aps.67.20181591

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51572155, 11504389), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB1102201), and the 111 Project 2.0, China (Grant No. BP2018013).

† Corresponding author. E-mail: txt@sdu.edu.cn