

基于第一性原理的新型非线性光学晶体探索

梁飞 林哲帅 吴以成

First principle study of nonlinear optical crystals

Liang Fei Lin Zhe-Shuai Wu Yi-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 114203 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180189

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180189>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I11>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

四波混频光相位运算器原理及其噪声性能研究

Principle and noise performance of optical phase arithmetic devices using four wave mixing

物理学报.2018, 67(9): 094208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172638>

低分析频率压缩光的实验制备

Generation of squeezed states at low analysis frequencies

物理学报.2018, 67(2): 024207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171767>

光折变晶体 $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ 中的特殊散射现象

Special scattering in photorefractive crystal $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$

物理学报.2017, 66(8): 084206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.084206>

新型偶氮苯衍生物的三阶非线性光学特性

Third-order nonlinear optical properties of an azobenzene derivate

物理学报.2016, 65(2): 024207 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.024207>

基于数字相干叠加的相干光正交频分复用系统中光纤非线性容忍性研究

Fiber nonlinearity tolerance research of coherent optical orthogonal frequency division multiplexed system based on digital coherent superposition

物理学报.2015, 64(14): 144203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.144203>

特邀综述

编者按 2018年是《物理学报》创刊85周年,为了更好地发挥学术服务作用,学报开辟“特邀综述”特色栏目,邀请物理学各学科领域具有较高学术影响力与造诣的专家和优秀青年科研工作者,撰写有深刻内涵、有独到见解、有指导意义的综述文章,对物理学及其交叉学科的研究现状和发展方向进行评述,以期促进并引领学科发展.

基于第一性原理的新型非线性光学晶体探索*

梁飞¹⁾²⁾ 林哲帅^{1)2)†} 吴以成³⁾

1)(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)

2)(中国科学院大学,北京 100049)

3)(天津理工大学,功能晶体研究院,天津 300384)

(2018年1月26日收到;2018年4月12日收到修改稿)

非线性光学晶体能对常见波段的激光进行频率转换,从而获得宽波段、可调谐的激光光源.此类光电功能材料在军事和民用领域具有重要的战略价值和应用价值.经过30多年的发展,应用于可见光及邻近波段的非线性光学晶体技术已经基本成熟,但深紫外和中远红外波段的非线性光学晶体技术的发展仍存在诸多不足,还需要在这些波段进行新型优质的非线性光学晶体探索.近年来,为了改变传统低效的“炒菜式”实验探索,加快新材料研发速度,基于密度泛函理论的第一性原理计算方法在新型非线性光学晶体探索中得到了广泛的应用.本文总结了近几年深紫外和中红外波段非线性光学晶体的新进展,通过介绍几种新型非线性光学晶体材料的研发过程,突出了第一性原理计算在新材料探索过程中起到的关键作用;探讨了非线性光学晶体研发的研究难点与趋势,以及第一性原理方法在未来新材料探索中的重点攻关方向.

关键词: 非线性光学材料, 第一性原理, 密度泛函理论**PACS:** 42.65.-k, 31.15.ec, 42.72.Bj, 95.85.Hp**DOI:** 10.7498/aps.67.20180189

1 引言

通过激光频率转换技术,非线性光学晶体可将常见波段的激光(如近红外1064 nm激光)转换至新的波段,实现紫外、中远红外乃至太赫兹波段激光的输出.这种光电功能晶体是一类光子耦合的“催化材料”,具有转换效率高、光束质量好、可调谐、小型化、易于操控等突出优点,已被广泛应用于全固态激光器中,在光谱学、通讯和光计算、生物成像、精密制造等科技及工业前沿领域具有重要和广泛的应用^[1,2].可以说,非线性光学晶体是全固态

激光频率转换系统的核心元件,也是迫切需要不断优化和发展的关键要素.



林哲帅,中国科学院理化技术研究所研究员.2002年获中国科学院福建物质结构研究所博士学位.主要从事新型光电信息功能材料的计算机模拟和分子工程学设计.主持或参与多项国家自然科学基金重点、面上项目及国家973、863等项目.在*Adv. Mater.*, *JACS*, *Angew Chem.*, *Nat. Comm.*等学术期刊发表SCI论文200余篇.

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2015AA034203)、国家自然科学基金(批准号:91622118, 91622124, 11174297, 51602318)和中国科学院青年创新促进会优秀会员基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zslin@mail.ipc.ac.cn

根据应用波段的不同,非线性光学晶体可以分为紫外区、可见和近红外区及中远红外(含太赫兹波段)区非线性光学晶体.在紫外和可见光区,中国学者取得了举世瞩目的成果,其中BBO(β -BaB₂O₄)和LBO(LiB₃O₅)晶体在Nd:YAG激光二倍频、三倍频、四倍频研究中被广泛应用,被誉为“中国牌”晶体^[3,4].在深紫外区(波长小于200 nm),KBBF(KBe₂BO₃F₂)晶体是唯一可实用化产生深紫外谐波的非线性光学晶体.2015年,利用KBBF晶体获得最高输出功率达到200 mW的177.3 nm激光,为KBBF进一步实现产业化奠定了基础^[5].在可见近红外区,KTP(KTiOPO₄)晶体具有频率转换效率高、倍频系数大、损伤阈值高、透过范围宽和化学稳定好等优点,被誉为激光频率转换领域的“全能冠军”,是可见近红外区频率转换晶体的首选^[6].

20世纪80年代以来,以南京大学闵乃本院士为代表的研究团队^[7]提出了“介电体超晶格”的概念,将准晶结构引入介电体超晶格,建立了“多重准位相匹配理论”,发明了室温图案极化新技术,研制出能同时产生多种颜色激光的准周期超晶格和全固态红、绿、蓝三基色和白光激光器样机.另外,闵院士团队^[8,9]还研究了在光波、微波、声频三个波段内微结构对物理性质的影响,在光电子学、声电子学、材料科学的交叉领域中催生了称为“畴工程学”的新学科.该系列成果于2006年获国家自然科学一等奖.

在中远红外区,黄铜矿型的AgGaS₂, AgGaSe₂和ZnGeP₂晶体已经实现了商业化应用.2017年,我国科学家利用自主生长的ZnGeP₂晶体,经过电子辐照和退火处理后,实现了目前国际上最高效率的光学参量振荡(OPO)输出,峰值功率密度高达24 MW/cm²,光光转换效率达到75.7%^[10].近年来,我国科学家陆续生长了LiInSe₂^[11], BaGa₄S₇^[12], BaGa₄Se₇^[13]等新型的红外非线性光学晶体,并实现了光学参量放大(OPA)和OPO激光输出^[14,15].这些成果充分说明了新型硫族化合物在中红外非线性频率转换领域的应用潜力.

在太赫兹(THz)波段,常见的无机太赫兹晶体有LiNbO₃, GaSe, ZnGeP₂等,其THz调谐输出能量较高,但是调谐范围大多集中在5 THz以下.常见的有机太赫兹非线性光学晶体有4-(4-二甲氨基苯乙烯基)甲基吡啶对甲苯磺酸盐(DAST), 4-(4-二甲氨基苯乙烯基)甲基吡啶2, 4, 6-三甲基苯磺酸盐(DSTMS)和2-(3-(4-羟基苯乙烯基)-5, 5-二甲基

环己-2-烯亚基)丙二腈(OH1).这些晶体非线性光学系数更大,THz调谐范围也更宽.吴以成院士课题组^[16]通过改善生长条件,生长出了大尺寸、高质量的DAST, DSTMS, OH1单晶.2015年,他们与天津大学姚建铨课题组合作,在DSTMS和OH1晶体中实现了0.9—19.7 THz和0.02—20 THz波段的调谐输出,是目前已报道的利用DSTMS和OH1晶体差频方法产生单频可调谐THz波的国际最高水平^[17,18].

尽管已取得辉煌的成就,然而已发现的非线性光学晶体并不能满足当今激光技术迅猛发展的需求,尤其是应用于深紫外、中远红外以及太赫兹波段的非线性光学晶体还亟待研发.目前新型非线性光学晶体研究的趋势是:1)探索新的结构基元,发展新的功能材料基因,并力图实现不同功能基因的組合;2)合理的元素取代,替换晶体生长过程中会使用到的有毒原料;3)在清晰的结构功能关系的基础上,改善和优化非线性光学材料的性能.探索新型的非线性光学晶体一直是功能材料学界的一个前沿领域和研究热点^[19].

目前来看,传统的炒菜式的实验方法已经不足以满足大规模高通量的非线性光学材料的探索,必须和第一性原理方法相结合.这主要体现在两个方面:1)实验探索进度相对缓慢,很难快速确认一种新材料是否具备深入研究的价值,而第一性原理计算是快速而高效的,只要有了晶体结构,就可以在短时间计算大量新材料的非线性光学性能;通过特定限制条件的选择,可以迅速地将有研究价值的材料筛选出来,这一点已经在我们前期的研究工作中有了明显的体现,例如我们已经成功地从接近100种金属硫磷化合物中筛选出了AgZnPS₄这一具有研究价值的新型红外非线性光学晶体^[20];2)实验上得到了好的结果以后,仅靠实验本身,无法分析其优异的非线性光学性能的来源,第一性原理方法可以提供原子和电子层次上的微观分析工具,对材料的非线性光学效应的来源进行系统而深入地剖析,加深对某一大类新材料的结构与性能之间的认识,从而为进一步描绘新晶体设计的蓝图打下基础.目前,常见的CASTEP, VASP, Abinit等计算程序包均可用于非线性光学系数的计算,并取得了和实验值比较符合的结果^[21–23].在下面的章节中,我们将重点阐述第一性原理方法在新型非线性光学晶体探索中的应用;在紫外、中红外非线性光学晶体探索中进行分子设计;讨论在深入研究构效关

系的基础上, 如何建立以分子工程学为基础的专家系统; 展望第一性原理方法用于非线性光学晶体探索的发展方向.

2 利用第一性原理方法获得光学参数和构效关系

决定非线性光学晶体性能的本征关键光学参数主要包括带隙、倍频系数和双折射. 材料计算模拟方法不仅能够较准确地预测非线性光学晶体的关键光学参数, 还可以定量和直观地分析其与晶体结构特征之间的内在关系. 我们采用的计算方法是基于密度泛函理论(DFT)的随机相位近似^[24]方法, 对含时密度泛函^[25], Bethe-Salpeter 方程^[26]等方法并未深入研究. 对于倍频系数的计算, 采用由 Rashkeev 等^[23] 推导并经本课题组与台湾淡江大学李明宪教授课题组合作完善的计算公式^[27] ((1)–(4) 式), 通过共同开发的 CASTEP 计算子程序获得. 对于一个特定的非线性光学系数分量, 它的贡献主要来自于 3 部分: 1) 虚电子 (virtual electron, VE) 跃迁的贡献 ((2) 式); 2) 虚空穴 (virtual hole, VH) 跃迁的贡献 ((3) 式); 3) 双带 (two bands) 跃迁的贡献 ((4) 式). 通常而言, 3) 的贡献是非常小的, 基本可以忽略不计. 虚电子和虚空穴的贡献则与晶体材料电子的价带和导带的态密度密切相关.

我们所推导得到的倍频计算公式如下:

$$\chi_{ijk} = \chi_{ijk}(\text{VE}) + \chi_{ijk}(\text{VH}) + \chi_{ijk}(\text{two bands}), \quad (1)$$

表 1 不同体系的非线性光学材料计算和实验性能参数

Table 1. Calculated and experimental parameters of various nonlinear optical materials.

化合物	带隙/eV		二阶非线性光学系数/ $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$		双折射	
	理论	实验	理论	实验	理论	实验
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	6.30	6.56	$d_{22} = -1.38$	$d_{22} = -1.60$	0.114	0.113
LiB_3O_5	8.10	8.01	$d_{32} = 0.84$	$d_{32} = 1.05$	0.047	0.041
$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$	8.32	8.45	$d_{11} = 0.41$	$d_{11} = 0.49$	0.065	0.077
KH_2PO_4	6.95	7.10	$d_{36} = 0.42$	$d_{36} = 0.39$	0.035	0.041
KSrCO_3F	6.25	6.35	$d_{22} = 1.01$	$d_{22} = 0.50$	0.105	0.105
AgGaS_2	2.76	2.73	$d_{36} = 14.1$	$d_{36} = 13.0$	0.053	0.034
AgGaSe_2	1.41	1.83	$d_{36} = 45.2$	$d_{36} = 33.0$	0.048	0.044
BaGa_4S_7	3.31	3.58	$d_{33} = 16.6$	$d_{33} = 12.6$	0.063	0.04
BaGa_4Se_7	2.70	2.32	$d_{11} = 23.8$	$d_{11} = 24.3$	0.071	0.07
ZnGeP_2	2.00	1.92	$d_{36} = 65.14$	$d_{36} = 70$	0.037	0.05

$$\chi_{ijk}(\text{VE}) = \frac{e^3}{2\hbar^2 m^3} \sum_{\text{vc}c'} \int \frac{d^3k}{4\pi^3} P(ijk) \times \text{Im}[p_{\text{vc}}^i p_{\text{cc}'}^j p_{\text{c}'\text{v}}^k] \times \left(\frac{1}{\omega_{\text{cv}}^3 \omega_{\text{c}'\text{v}}^2} + \frac{2}{\omega_{\text{vc}}^4 \omega_{\text{c}'\text{v}}} \right), \quad (2)$$

$$\chi_{ijk}(\text{VH}) = \frac{e^3}{2\hbar^2 m^3} \sum_{\text{vv}'\text{c}} \int \frac{d^3k}{4\pi^3} P(ijk) \times \text{Im}[p_{\text{vv}'}^i p_{\text{v}'\text{c}}^j p_{\text{cv}}^k] \times \left(\frac{1}{\omega_{\text{cv}}^3 \omega_{\text{v}'\text{c}}^2} + \frac{2}{\omega_{\text{vc}}^4 \omega_{\text{cv}'\text{v}}} \right), \quad (3)$$

$$\chi_{ijk}(\text{two bands}) = \frac{e^3}{\hbar^2 m^3} \sum_{\text{vc}} \int \frac{d^3k}{4\pi^3} P(ijk) \times \frac{\text{Im}[p_{\text{vc}}^i p_{\text{cv}}^j (p_{\text{vv}}^k - p_{\text{cc}}^k)]}{\omega_{\text{vc}}^5}, \quad (4)$$

式中 e 是电子电荷, m 是电子的静态质量, $\hbar$ 是约化的普朗克常数, $P(ijk)$ 表示全交换, 下标 v 和 c 分别代表价带和导带, ω_{cv} 为导带和价带之间的频率之差, p_{cv} 代表相应的动量跃迁矩阵元.

二阶非线性光学转换过程是一个虚激发参量过程, 光子并没有真正地从业带跃迁到导带上, 因此只要准确计算基态的波函数, 就可以得到准确的二阶非线性光学系数. 但是由于二阶非线性光学系数计算的公式依赖于带隙值 E_{g} , 而使用 PBE (Perdew-Burke-Ernzerh) 或者局域密度近似 (LDA) 泛函的 DFT 计算一般会低估带隙 E_{g} , 因此需要使用剪刀算符移动导带的位置, 以获得与实验相符的短波截止边. 为了实现真正无经验参数的第

一性原理计算, 我们采用了杂化泛函计算: 对于紫外、深紫外化合物使用PBE0泛函, 对于中红外化合物使用sX-LDA或者HSE06泛函. 大量的计算测试表明, 这样的选取可获得较为准确的带隙值^[28,29]. 由于杂化泛函计算要求的资源较大, 我们采用直观判定影响材料带隙的电子云分布的方法, 提出了“非键轨道分析”和“MBVS带隙预测方法”^[30,31], 可直接从材料的原子构型出发, 准确地预测光学材料的带隙. 此外, 在我们前期的参数测试中, 测量光学性质选取的导带空带数也很重要, 一般而言应该至少是计算时考虑的价带总数的3倍, 才能得到比较准确的计算结果.

一种新发展的计算方法是否适用, 第一要素就是检验其与已有实验数据的符合度. 只有能够较好地重复出实验结果的方法, 才是可靠的、值得信赖的方法. 为此, 我们挑选了一些典型的非线性光学晶体材料, 包括硼酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硫化物、硒化物、磷化物等, 其实验值与理论计算值列于表1中^[32,33]. 从表1可以看出, 我们计算的结果与实验值有极高的符合度. 对宽带隙的氧化物, 各项性能指标的误差一般小于20%; 对窄带隙的硫族、磷族化合物, 各项性能指标的误差一般小于30%. 考虑到第一性原理方法不引入任何经验参数, 这已经是一个相当好的结果, 也为以后的性能预测与构效关系分析打下了坚实的基础.

2.1 实空间原子切割方法

利用前面公式得到的倍频系数是晶体整体表现出的物理量, 并不能从中得到晶体结构中某一个特定基团对光学性质的贡献大小. 为此, 本课题组与李明宪教授课题组合作开发了实空间原子切割

方法, 可定量分析各个结构基元对光学性质的贡献^[27]. 其基本思想是, 将某一种特定基团包含的原子挑选出来, 按照合理的半径进行球形切割, 对切割半径之内的电子波函数进行保留, 对切割半径之外的波函数做归零处理(“切割去除”), 然后重新计算光学跃迁矩阵元, 即可求出该未被切割去除部分对光学性质的贡献大小.

如表2所列, 我们对BBO和LBO两种非线性光学晶体进行了原子切割^[27,34]. 可以看出, 对几个主要的非线性光学系数分量, 碱金属和碱土金属对光学性质的贡献非常小, 而硼氧基团则起到核心作用. 这与陈创天院士等^[35]提出的阴离子基团理论得到的结论一致. 利用实空间原子切割技术, 不仅可以得到阴离子基团对光学性质的贡献, 还可得到阳离子对光学性质的贡献. 这相比阴离子基团理论更进一步. 实空间原子切割方法在分析阴离子基团和孤立A位阳离子相互作用较弱的晶体上特别有优势(比如BBO晶体孤立的(B_3O_6)基团和 Ba^{2+} 离子, KBBF晶体中二维的($Be_2BO_3F_2$)基团和 K^+ 离子), 但对于某些阳离子和阴离子基团相互作用比较强的系统, 这一方法的使用要格外小心.

1) 首先要对晶体结构进行合理划分, 不能一味地将碱金属、碱土金属、稀土金属视为孤立阳离子. 以非线性光学晶体 $La_2CaB_{10}O_{19}$ (LCB)为例^[36], 长期以来, La^{3+} 和 Ca^{2+} 都被视为孤立阳离子, 在传统阴离子基团的框架下, 其非线性光学效应的来源被视为是 B_5O_{12} 基团. 第一性原理计算其非线性光学系数 d_{21} 为0.58 pm/V, 与实验值完美匹配. 但是原子切割的结果显示, B_5O_{12} , Ca^{2+} , La^{3+} 的贡献分别为0.46, 0.01, 0.06 pm/V. 这样得到的切割结果偏小, 说明有一部分贡献被忽略了. 后来经过

表2 BBO和LBO晶体中各个离子基团对于光学性质的贡献
Table 2. Contribution of respective ionic groups to optical properties in BBO and LBO.

		BBO		LBO	
		$(B_3O_6)^{3-}$	Ba^{2+}	$(B_3O_7)^{5-}$	Li^+
折射率	n_{100}	1.528	1.2396	1.564	1.408
	n_{010}	1.528	1.2392	1.578	1.052
	n_{001}	1.414	1.2390	1.607	1.051
双折射		0.116	0.0004	0.043	0.004
二阶非线性光学系数/ $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$		$d_{22} = -1.5$	-0.36	$d_{31} = -0.496$	-0.008
				$d_{32} = 0.571$	0.002

仔细检查原子与原子之间的成键强度, 我们认为 La^{3+} 不应该被视为孤立的金属阳离子, 而应该和周围的 10 个氧原子共同视为 LaO_{10} 阴离子基团, 这样 LaO_{10} 的贡献为 0.19 pm/V, 远大于孤立的 La^{3+} 阳离子. 与之相比, Ca^{2+} 与周围的 O 原子相互作用弱, 仍应该视为孤立的阳离子. 这样就对 LCB 晶体中的非线性光学效应来源有了更为明确的认识, 为后续含稀土的非线性光学材料设计提供了更多参考.

2) 对含有 Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} 等金属阳离子的体系, 也要特别小心. 一般来说, 这些阳离子都有孤对电子效应, 可以产生较强的非线性光学响应, 如 BiB_3O_6 , PbB_4O_7 等. 在对这些阳离子做切割时, 传统的球形切割不太适用, 需要继续发展沿着电子密度奇点位置的切割方式, 这一方法正在发展中.

2.2 倍频密度分析图

实空间原子切割方法对分析晶体结构中的构效关系十分有效, 但这种方法很难直观地判断晶体中特定原子在光学性质中所扮演的角色. 为此,

我们和李明宪教授合作, 进一步发展了倍频(SHG)密度分析方法^[37]. 该工具可以将晶体中某一类基团以及基团中的原子对倍频效应的贡献直观地表示出来, 在构效关系的可视化进程中迈出了一大步. 在此, 我们以 $\beta\text{-Sr}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ ($\beta\text{-SCY}$) 晶体为例^[38], 介绍该工具的功能.

如图 1 所示, SHG 的贡献来源可以分为 4 类: 1) 虚电子占据态; 2) 虚电子未占据态; 3) 虚空穴占据态; 4) 虚空穴未占据态. 其中未占据态对应着禁带中虚激发能级, 一般其贡献远远小于电子占据态; 虚电子的占据态对应着价带顶的电子分布, 虚空穴的占据态对应着导带底的电子分布. 在 SCY 晶体中, 虚电子的占据态主要由平面 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$ 基团中的 O 和 N 贡献, 而虚空穴的占据态则主要由平面 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$ 基团中的 O 和 C 贡献. 这些情况一方面可以在电子密度图上体现出来, 另一方面也可以在 SHG 密度图上直接地展现, 而且可视化程度更高. 此外, 利用这一工具, 可以对三维的电子密度进行切割, 观察每一个切面上的特征, 做到对 SHG 来源逐点逐面分析.

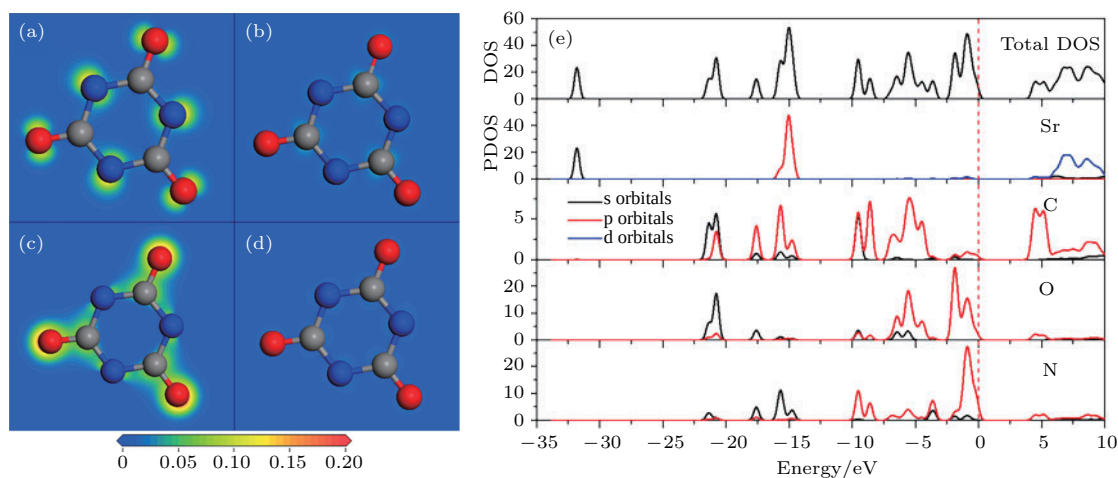


图 1 $\beta\text{-SCY}$ 晶体 d_{11} 系数的倍频密度图 (a) 虚电子占据态; (b) 虚电子未占据态; (c) 虚空穴占据态; (d) 虚空穴未占据态; (e) SCY 晶体的总电子态密度和分波电子态密度 (灰色、蓝色和红色小球分别表示碳、氮、氧原子, 红色虚线代表费米能级, 倍频电子密度大小由颜色深浅表示, 蓝色代表 0, 红色代表 $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ^[38])

Fig. 1. SHG weighted electron densities of $\beta\text{-SCY}$ crystal: (a) Occupied and (b) unoccupied VE process; (c) occupied and (d) unoccupied VH process along $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ cross section; (e) total/partial electron density of states of $\beta\text{-SCY}$; C, N, and O atoms are represented by gray, blue, and red balls, respectively, the red dotted line represents Fermi level, SHG electron density is represented from blue 0 to red ($0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$)^[38].

2.3 柔度因子模型

柔度因子是本课题组于 2014 年提出的一个对 SHG 来源的新的描述符, 用来衡量特定基团在外场扰动下对非线性光学效应的贡献大小^[39]. 柔度因子越大, 意味着基团越“软”, 有更大的感生偶极

矩, 继而对非线性光学响应的贡献也更大. 它的计算公式为

$$F = \frac{\exp[(R_o - R_a)/B]}{(\sqrt{C_a} + \sqrt{C_b})/R_a^2},$$

其中 C_a 和 C_b 代表价电子数; R_a 代表平均键长; R_o 代表标准键长; B 是经验常数, 通常取 $0.37 \text{ \AA}$. 显然,

分子表示价键电荷数而分母表示原子之间及电子之间的库仑相互作用力. 可以看出, 柔度因子的值依赖于配位环境和键长, 因此它特别适用于分析具有相似晶体结构特征的材料. 在此我们以硅酸镓铌(LGS)体系为例, 分析寻找 $\text{La}_3\text{SnGa}_5\text{O}_{14}$ (LGSn)这一优秀的非线性光学晶体的过程, 该工作与山东大学的张怀金、于浩海课题组合作完成^[40,41].

硅酸镓铌体系属于 $P321$ 空间群, 其晶体结构中的金属位置可以分为 A , B , C , D 4个位点(图2(a)). 首先以LGS为例, 采用实空间原子切割方法, 分析 $[\text{AO}_8]$, $[\text{BO}_6]$, $[\text{CO}_4]$, $[\text{DO}_4]$ 4种功能基团对非线性光学效应的影响. 我们证实 $[\text{LaO}_8]$ 基团的贡献最大, 而且一旦La被替换成碱土金属, 其非线性光学效应会迅速下降. 因此, 为了保持较大的非线性光学效应, La元素不能被替换掉. 而 $[\text{CO}_4]$ 和 $[\text{DO}_4]$ 位置由于对称性的限制, 对非线性光学效应的贡献不大. 在LGS中, $[\text{GaO}_6]$ 八面体

位置的贡献不大, 当Ga被部分替换成Ta, Nb以后, LGN和LGT的非线性光学效应相对于LGS均有增强, 这就启示我们 B 位是一个关键的非线性光学效应调控位点. 为此, 把原子半径更大、原子质量更重的Sn元素引入该结构体系. 计算结果显示, LGSn的粉末倍频效应约为LGN的1.6倍, 是目前已知的硅酸镓铌体系中效应最强的(图2(b)). 我们计算了4种化合物 $[\text{BO}_6]$ 基团的柔度因子, 发现 $[\text{SnO}_6]$ 基团的柔度因子最高(图2(c)), 这说明LGSn中增强的非线性光学响应可以归因于 $[\text{SnO}_6]$ 基团更强的柔性. 于浩海课题组实验合成了纯相LGSn粉末样品, 倍频测试表明LGSn的粉末倍频效应约为LGN的2倍, 与我们理论计算的结果相符合(图2(d)). 在LGSn的发现过程中, 理论和实验结合, 相互印证, 是新型非线性光学材料开发的一个典型例证.

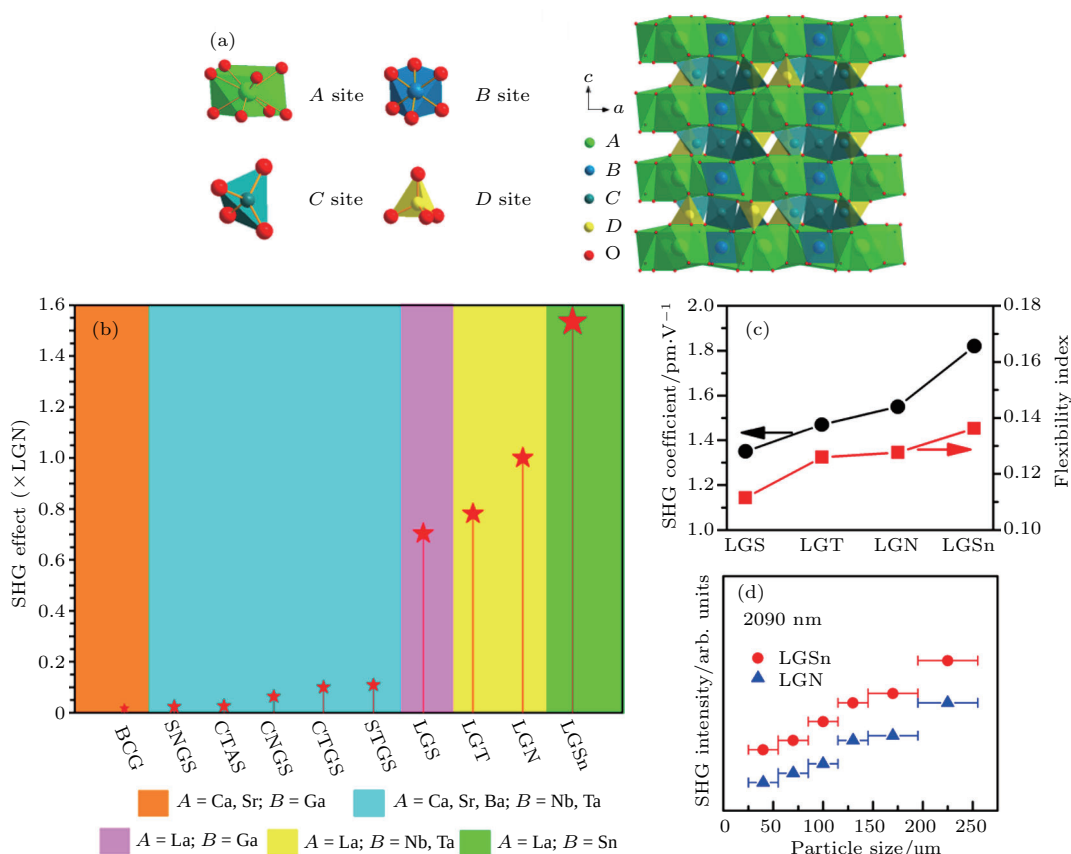


图2 (a) 硅酸镓铌系列($A_3BC_3D_2O_{14}$)晶体结构示意图(A , B , C , D 分别代表八配位、六配位和四配位晶格位点); (b) 硅酸镓铌体系中的非线性光学效应与组分的关系; (c) LGS, LGT, LGN和LGSn中非线性光学系数与 B 位 $[\text{MO}_6]$ 基团的感应柔度之间的关系; (d) 波长 $\lambda = 2090$ nm下, LGSn与LGN的粉末倍频效应对比^[41]

Fig. 2. (a) Schematic of crystal structure of langasites: three-dimensional framework, viewed along b axis; the local distorted polyhedron of different cation sites, including decahedral A site, octahedral B site, tetrahedral C site, and tetrahedral D site; (b) the structure-composition-property maps of langasite family structures with different elemental composition on A and B sites; (c) the relationship between SHG coefficients and flexibility index of (MO_6) groups in LGS, LGT, LGN, and LGSn; (d) powder SHG response of LGSn at 2090 nm, LGN is taking as a reference^[41].

除了非线性光学系数以外, 第一性原理计算还可以得到晶体的带隙、折射率、声子振动性质、杨氏模量等. 通过带隙值和声子振动频率, 可以估计晶体的紫外和红外透过截止边, 从而获得材料的透过区间; 通过折射率色散曲线, 可以得到材料的相位匹配区间, 判断其实用的工作波段; 通过计算声子谱, 可以定性地给出材料的稳定性, 对预测新材料是否存在有关键作用. 杨氏模量和体模量的大小可以初步判断材料的硬度和机械加工性能.

总而言之, 第一性原理计算方法能够在不借助任何实验参数的情况下得到材料的诸多性质, 可以大大加速新材料的研发过程. 下面我们从应用于不同光谱区域(深紫外、中红外和太赫兹)的非线性光学晶体以及具有新颖微观结构基元的非线性光学晶体两方面, 详细介绍第一性原理方法在新型非线性光学晶体材料研发中的应用.

3 深紫外、中红外和太赫兹新型非线性光学晶体

3.1 深紫外非线性光学晶体探索

深紫外激光在激光光谱学、凝聚态物理、化学反应动力学方面有重大的应用价值. 结合已有的成熟的半导体激光技术, 发展全固态深紫外光源是国际科学界共同关注的前沿科学问题. 目前我国在这一领域保持领先地位, 陈创天院士发明的KBBF晶体是目前国际上惟一在Nd:YAG激光器1.064 μm 六倍频方面得到实际应用的晶体, 这一晶体的发现、生长及其应用在国际上产生了重大影响. 2006年以来, 中国科学院物理研究所和中国科学院理化技术研究所合作, 成功地研制了包括真空紫外激光角分辨光电子能谱仪在内的基于深紫外全固态激光源的一系列谱仪^[42], 这些仪器都是国际首创, 指标国际领先. 由于KBBF晶体重要性, 《Nature》杂志于2009年专门刊发了一篇文章, 以《中国的晶体秘藏(China's crystal cache)》为题, 介绍了KBBF晶体的发展^[43]. 但是, 目前KBBF晶体在厚度上存在生长瓶颈, 严重阻碍了它的大规模应用. 对于KBBF晶体, 我们首先要从理论上回答为什么它具有如此优异的深紫外非线性光学性能, 然后针对它存在的两个问题, 即层状生长习性和原料BeO有毒, 提出相应的解决方案.

3.1.1 材料的深紫外透过性能

深紫外非线性光学晶体生成的首要条件是在深紫外波段有高的透过率, 这就要求晶体的带隙要大于6.25 eV (200 nm), 最好位于7.5—8.0 eV. 鉴于目前深紫外非线性光学晶体的研究主要集中于强共价性的硼酸盐、磷酸盐体系, 我们主要关注该体系化合物的能带特征.

深紫外区非线性光学材料中的功能基团可以分为两大类: 一类是含有平面共轭 π 键的 BO_3 , CO_3 , B_3O_6 等基团, 其电子组态是 sp^2 杂化; 另一类是四面体配位的 BO_4 , PO_4 基团, 其电子组态为 sp^3 杂化. 一般来说, sp^3 杂化基团由于没有 π 轨道, 其带隙明显大于 sp^2 杂化基团, 比如典型的 BPO_4 和 SrB_4O_7 晶体, 其带隙达到了10 eV以上, 深紫外透过截止边接近130 nm^[44,45]. 在某些磷酸盐体系($\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Cl}$)中^[46], 通过对卤素原子的合理剪裁, 带隙也可以从180 nm蓝移至167 nm($\text{Ba}_5\text{P}_6\text{O}_{20}$), 满足Nd:YAG激光六倍频(177 nm)的带隙需求^[47].

对 sp^2 杂化的平面基团, 分子设计的核心思想是要消除末端O原子的非键轨道, 进而有效地扩展带隙. 以 BO_3 为例, 含有孤立 BO_3 基团的 $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ 截止边约为190 nm, 末端连接一个Al原子的BABF晶体的截止边蓝移至170 nm, 连接两个Be原子的KBBF晶体的截止边蓝移至151 nm. 从KBBF的电子密度图(图3)上可以看出, 价带顶O原子的非键轨道带宽仅为1 eV, 说明绝大部分的非键轨道都被强的Be—O共价键有效地消除了; 而仅连接一个Be原子的 NaBeB_3O_6 晶体价带顶O原子的非键轨道带宽约为2 eV, 带隙减小, 紫外截止边相应红移^[48].

由于Nd:YAG激光六倍频位于177 nm, 因此我们格外关注那些能透过到170 nm以下, 最好能透过到150 nm以下的晶体材料. 在目前的平面基团体系中, 只有KBBF和 $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$ 两种晶体在实验中证实有极佳的深紫外透过能力^[49,50](图4). 本课题组在2013年曾经对氟碳酸盐体系进行分子设计, 发现如果能用Be或者Al元素连接 CO_3 的末端氧原子, 就可以将碳酸盐的紫外截止边扩展到160 nm左右^[51,52]. 而对于 NO_3 和 $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 体系, 目前还没有太多的实验进展, 需要更多的探索研究.

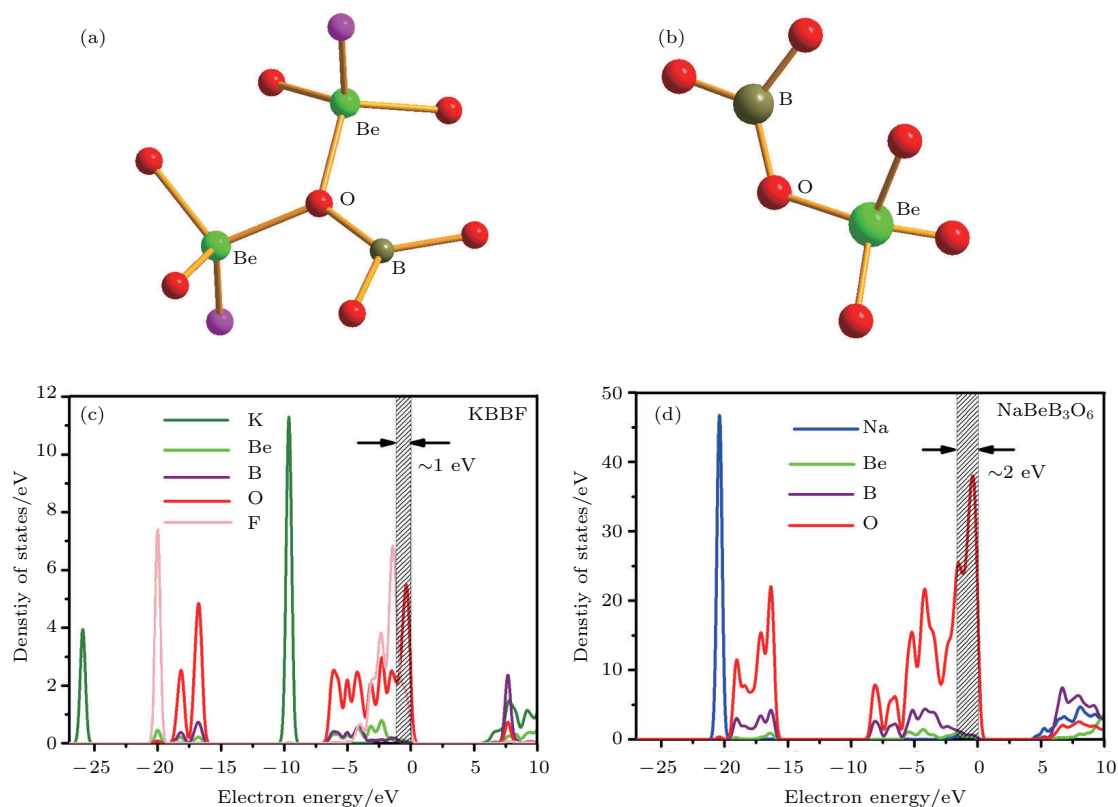


图3 (a) KBBF 和 (b) NaBeB₃O₆ 晶体中 BO₃ 周围的配位环境示意图; (c) KBBF 和 (d) NaBeB₃O₆ 的电子态密度 [48]
Fig. 3. Schematic of the coordinated environments around oxygen atoms in (a) KBBF and (b) NaBeB₃O₆; the density of states for (c) KBBF and (d) NaBeB₃O₆ [48].

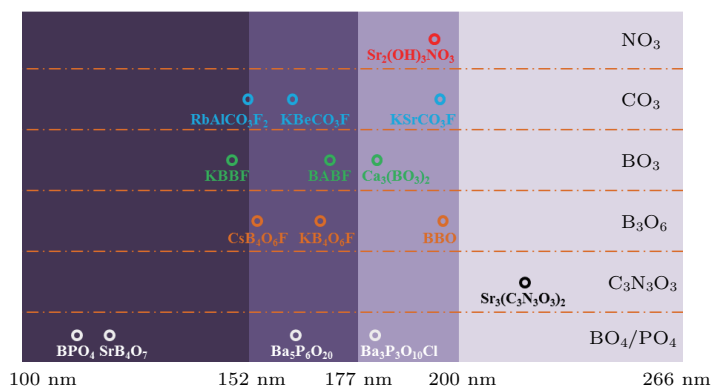


图4 含有不同功能基元的非线性光学材料的深紫外透过截止边

Fig. 4. Deep ultraviolet transparent edge of nonlinear optical materials containing various functional units.

3.1.2 折射率色散对相位匹配的关键作用

作为一个优良的深紫外非线性光学晶体,除了良好的深紫外透过性能以外,足够大的双折射也是一个重要的条件. 由于深紫外光学材料的工作区间已经十分逼近本征透过极限,因此在200 nm以下的波段,折射率色散较大,会十分显著地影响其相位匹配性能. 由于折射率的测量通常需要3 mm以上厚度的棱镜,而深紫外光源又十分短缺,因此在实验上测量完整的折射率色散曲线并不容易. 这就

为第一性原理计算发挥作用提供了广阔的空间. 在此,我们同样以KBBF和NaBeB₃O₆晶体为例,分析深紫外区折射率色散对相位匹配性能的影响 [48].

根据理论计算, KBBF的双折射率为0.064, NaBeB₃O₆的双折射率为0.08.按照之前的认识, NaBeB₃O₆的最短相位匹配波长会比KBBF更短,但是实际情况却远非如此. 根据图5所示, KBBF的相位匹配能力可以达到200 nm以下(实验测试的最短相位匹配波长为161 nm),而NaBeB₃O₆的

最短相位匹配波长仅为 226 nm. 究其原因, 我们认为 NaBeB_3O_6 晶体的折射率在深紫外区色散过大, 强烈抵消了其双折射率较大的优势. 折射率作为电子能带的一阶响应函数, 强烈依赖于禁带两侧

的电子态密度. 很明显, 与 NaBeB_3O_6 相比, KBBF 的电子态密度有更明显的局域特征, 其在深紫外波段的光学吸收函数也更低. 这和 KBBF 中较小的折射率色散相对应.

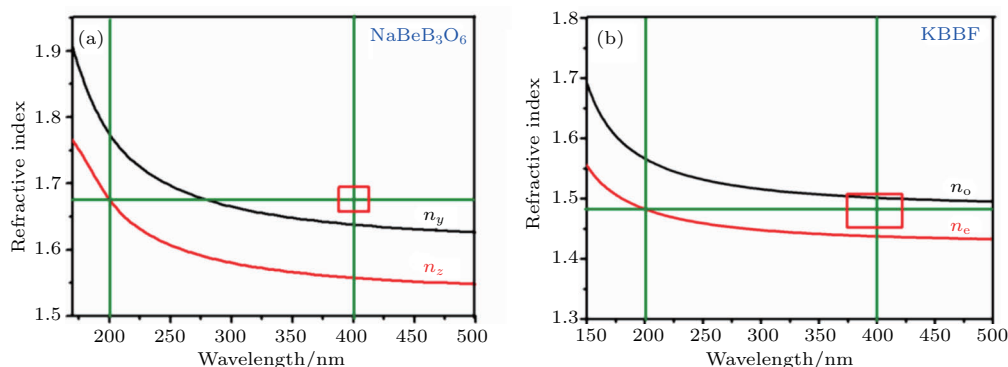


图 5 (a) NaBeB_3O_6 和 (b) KBBF 晶体模拟的折射率色散曲线 [48]

Fig. 5. Phase-matching capabilities for (a) NaBeB_3O_6 and (b) KBBF [48].

从更深层次的原因来看, 电子态密度的分布与晶体结构有关. KBBF 呈现出了明显的层状特征, 电子密度局域于二维的 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)$ 共价层上; 而 NaBeB_3O_6 则是三维的骨架结构, 其特征骨架呈现交叉的“栅栏”特征, 相应的电子密度也有更为弥散的分布空间. 正是由于这个原因, NaBeB_3O_6 在深紫外区的折射率色散更为强烈. 从这个角度来看, 准二维的层状结构仍然是探索深紫外非线性光学材料的最优构型.

3.1.3 $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (ABBF) 深紫外非线性光学晶体

虽然 KBBF 的层状结构导致其拥有优异的深紫外相位匹配能力, 但是也同样带来一个问题, 即晶体生长困难. KBBF 晶体的 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)$ 层与层之间依靠的是 $\text{K}-\text{F}$ 离子键连接, 其相互作用强度比共价键至少弱了 3 个量级. 如何增强 KBBF 层间的结合力, 是科学界关心的一个热点问题.

为了提高 KBBF 的层间结合力, 一个比较直接的思路就是对层间的金属阳离子进行替换. 基于这种考虑, RBBF 和 CBBF 被成功地合成和生长. 但是由于 Rb^+ 和 Cs^+ 的半径较大, 层间距离被进一步拉大, 严重降低了 BO_3 基团的空间堆积密度, 削弱了晶体在深紫外波段的相位匹配能力. 考虑到铵根离子 (NH_4^+) 与钾离子半径相近, 化合价相同, 因此本课题组提出用 NH_4^+ 取代 KBBF 中的 K^+ , 在保持 KBBF 基本物理性能的同时, 增强其层间

结合力 [53].

如图 6 所示, NH_4^+ 的引入在维持已有离子键相互作用的基础上, 增加了 $\text{F}-\text{H}$ 之间的氢键相互作用, 层间的相互作用进一步增强. 计算显示, ABBF 的层间结合力是 KBBF 的 1.24 倍, 沿 c 轴的杨氏模量是 KBBF 的 1.56 倍, 这说明理论上 ABBF 比 KBBF 有更优异的生长性能. 近期, 中国科学院福建物质结构研究所的叶宁研究员利用水热法在实验上合成出了 ABBF 晶体, 尽管目前晶体尺寸不大, 但是具有体块特征, 其层状生长习性相较于 KBBF 得到明显改善. 这也证明我们所做的理论预测的合理性.

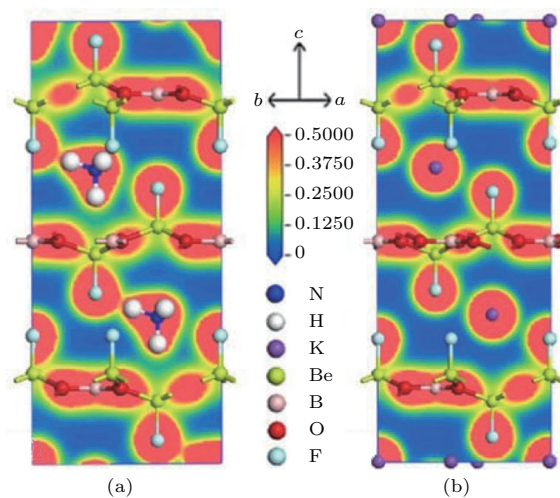


图 6 ABBF 与 KBBF 的空间电荷分布对比 [53]

Fig. 6. Comparison of electronic densities between-ABBF and KBBF [53].

3.1.4 AB_4O_6F ($A = K, Rb, Cs$) 系列深紫外非线性光学晶体

KBBF 晶体除了层状生长习性以外, 还有一个问题就是其合成原料中含有剧毒的 BeO, 对实验人员身体健康有潜在风险. 探索不含铍的深紫外非线性光学材料是目前无机化学和功能材料领域的热点方向. 在这个领域, 北京师范大学的陈玲教授、中国科学院福建物质结构研究所的罗军华研究员和赵三根博士、中国科学院新疆理化技术研究所的潘世烈研究员等做出了许多卓有成效的工作, 陆续合成了 $Ba_3P_3O_{10}X$ ($X = Cl, Br$)^[46], $K_3B_6O_{10}Cl$ ^[54], $Ba_3B_6O_{11}F_2$ ^[55], $Li_4Sr(BO_3)_2$ ^[56], $RbBa_2(PO_3)_5$ ^[57], $K_3Ba_3Li_2Al_4B_6O_{20}F$ ^[58] 等一系列能够透过到深紫外区域的非线性光学材料, 为新一代深紫外非线性光学晶体发展奠定了基础.

2015 年, 本课题组与北京大学林建华教授合作, 研究了 BiB_2O_4F 的性质, 指出 BO_3F 基元的引入有利于提高非线性光学性能^[59]. 2017 年, 潘世烈课题组^[60] 合成了含有 BO_3F 基团的 LiB_6O_9F , $Li_2B_6O_9F_2$ 和 $Li_2B_3O_4F_3$, 并指出 $Li_2B_6O_9F_2$ 是真正有希望相位匹配到深紫外波段的非线性光学晶体材料, 为无铍深紫外非线性光学材料的发展注入了新的活力. 从微观角度来看, F 原子一般不倾向于较高的配位环境, 因此 BO_3F 的引入相当于生物 DNA 结构中的终止子, 这有利于在硼酸盐体系获得低维的结构, 从而在一定程度上增大材料的双折射率.

为了预测和设计可能的氟硼酸盐深紫外非线性光学材料, 我们对无机晶体数据库 (ICSD) 进行了搜索, 最终选择 $LnB_4O_6(OH)_2Cl$ ($Ln = Ce, Pr$) 作为一个好的“母版”体系进行改造^[61]. 选择该体系主要有以下几个理由: 1) 其晶体结构呈现准二维的构型, 对深紫外非线性光学材料探索有利; 2) 结构中含有 OH 基团, 且位于末端, 很容易用 F 原子进行替换, 得到 BO_3F 基团; 3) 该化合物是一个非中心对称的化合物, 粉末倍频效应与 KB_5 晶体相当, 具有一定的结构改造潜力. 对 $LnB_4O_6(OH)_2Cl$ ($Ln = Ce, Pr$) 的结构改造主要考虑到以下几个方面: 1) 稀土元素对深紫外透过不利, 需要用碱金属或者碱土金属进行替换; 2) 孤立的 Cl^- 对能带的贡献主要集中在价带顶部, 对提升深紫外透过性能同样不利, 需要直接去掉, 同时由碱金属/碱土

金属位置补偿电荷; 3) OH^- 替换成 F^- , 这样可以将 $BO_3(OH)$ 基团替换成 BO_3F , 有利于增强基团各向异性, 提高非线性光学效应, 同时 F 原子的引入也有利于拓宽带隙, 有利于深紫外波段的透过; 4) 改造后的化合物对称性应该尽可能的高, 这样对实际应用有利.

基于以上思想, 经过合理设计与优化, 获得了两种新型化合物 $BaB_4O_6F_2$ 和 KB_4O_6F -I. 声子谱计算证实这两种材料没有虚频, 有可能在实验上合成出来; 光学性质计算显示它们的相位匹配能力都不错, 已经非常接近 KBBF. 但是这两种材料对称性太低, 是单轴晶体 (Cc 空间群), 这可能会对实际应用造成不利影响. 为此, 我们从空间对称性的角度出发, 重新设计获得了 KB_4O_6F -II 结构^[62]. 对 F 原子做改动, 新优化的 KBF-II 结构属于三方的 $P3_1c$ 空间群 (图 7), 对称性得到了提高. 值得一提的是, 我们在文章中预测了 B_3O_6 六元环和 BO_3F 四面体共顶点连接这一新颖连接方式, 可以得到优异的深紫外非线性光学性能. 计算结果显示, KBF-II 具有优良的深紫外透过区间 (截止边 161 nm)、足够大的非线性光学系数 ($d_{22} = -0.51$ pm/V) 和适中的双折射率 (0.098), 具有在深紫外区间实现相位匹配的能力, 能满足 Nd:YAG 六倍频的需求. 一旦在实验上被合成, 则有可能成为下一种实用的深紫外非线性光学晶体.

在我们的理论设计工作发表前后, 中国科学院新疆理化技术研究所的潘世烈课题组发现了 $NH_4B_4O_6F$ (ABF), RbB_4O_6F (RBF), CsB_4O_6F (CBF) 晶体等几种新型氟硼酸盐^[50,63,64], 其结构存在 B_3O_6F 和 BO_3 共同连接, 或 B_3O_6 和 BO_3F 共同连接的新颖连接方式, 从而在实验上独立验证了我们的预测. 他们通过合理地选择碱金属离子, 还成功得到三方晶系的化合物 $CsKB_8O_{12}F_2$ (CKBF) 和 $CsRbB_8O_{12}F_2$ (CRBF), 实现了阴离子基团的优化平面排列^[64]. 2018 年, 中国科学院福建物质结构研究所叶宁课题组和本课题组合作研发了首例碱土金属氟硼酸盐非线性光学材料 $M_2B_{10}O_{14}F_6$ ($M = Ca, Sr$), 同样具备 200 nm 以下的深紫外谐波输出能力^[65]. 这些结果都证明氟硼酸盐体系是一个非常具有潜力的新型深紫外非线性光学材料体系.

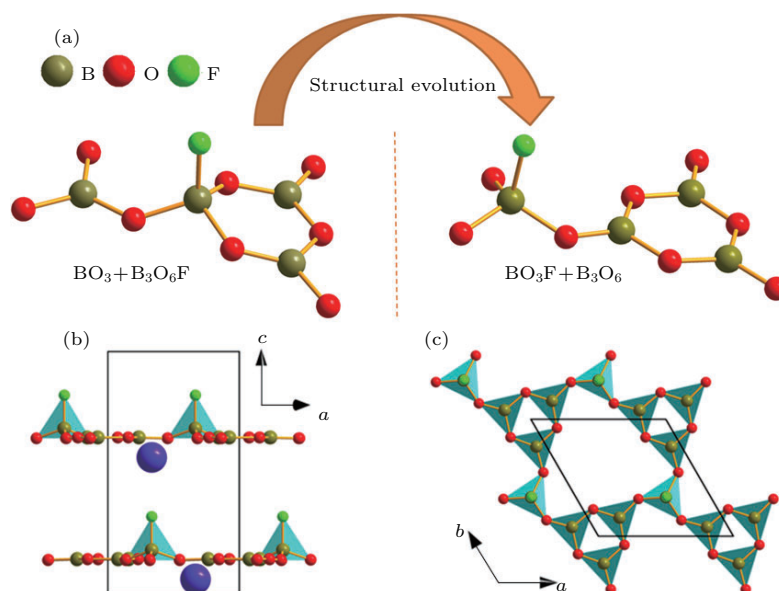


图7 (a) KBF-I到KBF-II的基团演化示意图; (b), (c) KBF-II的晶体结构示意图 [62]

Fig. 7. (a) Diagram of structural evolution from KBF-I to KBF-II; (b), (c) diagram of crystal structure of KBF-II [62].

3.2 中红外波段非线性光学探索

中红外波段激光以其高亮度、良好的相干性和极高的空间分辨率等特点在红外对抗、激光制导、红外测距、分子光谱、医学诊疗、地球遥感探测等军事和民用领域有着广泛的应用. OPO, OPA或差频(DFG)等非线性频率转换技术, 是产生中红外激光输出的主要手段 [66]. 此外, 中红外光区还是远程通讯的重要手段, 许多研究领域所需要的激光红外光谱仪的诞生也有赖于新型优良中红外波段非线性光学晶体的出现. 目前, 研究最多的中红外非线性光学晶体材料有 AgGaS_2 , AgGaSe_2 和 ZnGeP_2 等. AgGaS_2 和 AgGaSe_2 晶体已经实现了商业化应用, 但是这两种材料抗激光损伤阈值比较低 (小于 100 MW/cm^2), 无法应用于高功率的激光输出. ZnGeP_2 晶体非线性光学系数大, 相位匹配区间宽, 是目前 $3\text{--}5 \mu\text{m}$ 波段激光输出的最佳选择; 但是其带隙较窄, 对 $1 \mu\text{m}$ 的抽运光双光子吸收严重; 非本征缺陷引起 ZnGeP_2 晶体的光吸收和光散射, 造成晶体在 $2 \mu\text{m}$ 处透过率低, 同时 $8\text{--}10 \mu\text{m}$ 存在多声子吸收. 因此, 迫切需要研发具有高激光损伤阈值和强非线性光学效应的新型中红外非线性光学晶体. 但是, 激光损伤阈值 (本征地决定于晶体带隙) 与非线性光学效应存在着此消彼长的矛盾 [33]. 对于新型中红外非线性光学晶体的研究, 目前主要集中在实现大的非线性光学系数 ($d_{ij} > 10d_{\text{KDP}}$ 或 $d_{ij} > 0.5d_{\text{AgGaS}_2}$) 和高的抗激光损伤阈值 (即大带

隙 $E_g > 3.0 \text{ eV}$) 的平衡上 [33,67,68]. 第一性原理方法可以通过计算非线性光学系数和晶体带隙, 为材料筛选提供初步判断, 提高新材料的研发速度.

3.2.1 硫属化合物中各种功能基团对红外非线性光学性能的影响

近年来, 科学家们对新型硫属红外非线性光学材料进行了卓有成效的探索. 作为非线性光学晶体, 其前提是具有非中心对称的结构. 虽然目前科学家们还不能控制原子或分子的空间排列, 但是通过引入非中心对称的结构基元, 可以更大概率地获得非中心对称的化合物. 这些非中心对称的结构基元包括八面体配位的 d^0 , d^{10} 过渡金属, 含有孤对电子的主族阳离子, 以及含有共轭 π 键的平面基团 (图8) 等. 这些基团会显著影响红外非线性光学晶体材料的性质, 如何有效区分这些基团对晶体物性的影响, 优化和改善晶体的性质, 是探索新型非线性光学材料的关键问题. 下面分别对这几种基团类型进行简单总结和分析 [69].

1) 平面基团

平面基团的典型代表有两类, 一类是含有共轭 π 键的平面基团, 如 BS_3 , B_3S_6 等. 硼硫基团在电子结构上与硼氧基团有一定相似性, 但是硼硫化合物的稳定性远不如硼氧化合物. 一般来说, 硼硫化合物对空气和水分比较敏感, 必须放在高纯氩气的手套箱内保存, 因此并不适合作为实用的非线性光学晶体. 实验上也仅有少数几例硼硫化

合物的非线性光学效应被研究过, 包括 $\text{Ba}_3(\text{BS}_3)$ (SbS_3), $\text{Zn}_{0.2}\text{Ba}_2\text{B}_2\text{S}_{5.2}$ 等. 在此我们不再赘述. 另一类平面基团是以 d^{10} 金属元素为中心的平面基团, 如 ZnS_3 , HgSe_3 等. 2016 年, 中国科学院理化技术研究所课题组姚吉勇研究员^[70]报道了一种新型的红外非线性光学材料 BaHgSe_2 , 这种材料表现出了较强的非线性光学响应 ($1.5d_{\text{AgGaS}_2}$). 第一性原理计算证明平面 (HgSe_3) 基团对非线性光学系数的贡献超过 75%, 这为新型硫族红外非线性光学材料的探索提供了新的思路.

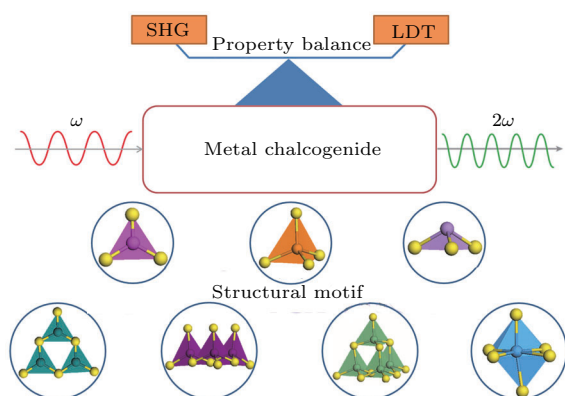


图 8 红外金属硫族化合物非线性光学晶体材料中的功能基团与评价标准^[69]

Fig. 8. Functional structural motifs and descriptors in mid-infrared metal chalcogenides NLO materials^[69].

2) 二阶姜-泰勒效应基团

姜-泰勒效应 (Jahn-Teller effect) 是指电子在简并轨道中的不对称占据会导致分子的几何构型发生畸变, 从而降低分子的对称性和轨道的简并度, 使体系的能量进一步下降. 与严格意义的基态电子简并态 (一阶姜-泰勒效应) 相比, 能量相近的电子轨道 (二阶姜-泰勒效应) 产生的畸变更大, 相应基团的偶极矩也就更大, 因此可以显著改变材料的非线性光学响应. 一般而言, 姜-泰勒效应在氧化物八面体中最为典型. 按照畸变类型划分, 可以分为 C2, C3, C4 三类畸变, 分别对应着二次轴、三次轴和四次轴的畸变方向. 在硫族化合物中, 由于 M—S 键较弱, 金属的配位数较高, 对姜-泰勒效应的定义也可以不局限于六配位八面体^[71]. 我们利用第一性原理计算了 TiP_2S_6 的非线性光学效应, 发现其非线性效应较大 ($d_{15} = 15.45 \text{ pm/V}$), 与 AgGaS_2 相当^[33]. 美国西北大学的 Kanatzidis 教授等^[72]合成了含有 ZrSe_7 基团的 AZrPSe_6 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) 化合物, 非

线性光学效应也超过了 AgGaSe_2 的 10 倍. 但是由于姜-泰勒效应理论上是在电子的占据态与非占据态之间的一种效应, 因此难以得到很大带隙, 通常情况下都小于 3.0 eV.

3) 孤对电子基团

孤对电子效应是指金属的部分价电子未与其他原子成键, 而是分布在某一个局域方向上, 如 IO_3 , TeO_4 , AsS_3 , SbS_3 等. 这样的基元一般都具有较大的极性, 从而在外场扰动有比较大的非线性光学响应. Kanatzidis 等^[73,74]合成了含有孤对电子基团的 LiAsS_2 和 $\gamma\text{-NaAsSe}_2$, 其非线性光学效应分别达到了 AgGaSe_2 的 10 倍和 75 倍, 和我们理论计算的结果一致. 值得注意的是, 有一种特殊的化合物 Cs_2TeS_2 , 其中的 TeS_2 基团含有两对孤对电子 ($5s^25p^2$), 其非线性光学系数超过了 100 pm/V, 同样证实了孤对电子可显著增强非线性光学效应^[69]. 究其原因, 孤对电子一般分布于价带的顶部, 可以显著增加价带顶的电子态密度, 因而对非线性光学效应做出贡献. 正是因为如此, 含有孤对电子的化合物的带隙通常比较窄, 激光损伤阈值比较低. 以 Ag_3SbS_3 为例, 其损伤阈值仅有 9 MW/cm^2 , 约为同等条件下 AgGaS_2 的 $1/4$ ^[75].

4) 四面体和超级四面体基团

含有四面体基团的金属硫族化合物是非线性光学材料的研究热点. 近年来, 陆续发现了多种新型材料, 如 $\text{Na}_2\text{ZnGe}_2\text{S}_6$ 等^[76], $\text{Na}_2\text{BaGeS}_4$ ^[67], $\text{BaLi}_2\text{GeS}_4$ ^[68], $[\text{A}_3\text{X}][\text{Ga}_3\text{PS}_8]$ ($A = \text{K, Rb}$; $X = \text{Cl, Br}$)^[77]. 这些材料兼具较宽的带隙和较强的非线性光学效应, 具有一定的实用价值. 其中具有类金刚石的化合物表现出了特别的应用潜力, 如 $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$, $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ ^[78] 等. 为此, 本课题组利用第一性原理方法, 系统地研究了类金刚石体系中红外非线性光学性能的构效关系, 给出了类金刚石体系的化合物族谱, 为今后大规模、高通量地探索新型红外非线性光学材料提供了理论支持和帮助^[79]. 下面进行详细介绍.

3.2.2 基于类金刚石构型的非线性光学材料探索

从晶体化学的角度看, 类金刚石构型可以看作是闪锌矿和纤锌矿 (图 9) 的衍生物. 对标准的类金刚石构型, 需要满足以下几个基本特征: 1) 结构的阴阳离子都是四配位构型, 且都呈现近似密堆积构型; 2) 所有离子的平均价电子浓度为 4; 3) 所有阴

离子的平均价电子浓度为8^[80]. 常见的黄铜矿型化合物即属于该结构体系. 按照阳离子的种类划分, 类金刚石构型化合物可以分为二元、三元和四元三种. 可以看出, 在类金刚石构型中, 所有的四面体基团朝向基本一致, 呈现宏观的偶极矩方向, 属于极性空间群, 这有利于获得较大的非线性光学效应; 同时, 四面体基团中原子之间的化学键为 sp^3 杂化, 可产生较大的带隙.

类金刚石化合物从二元演变到四元, 其结构和组分非常丰富. 我们按照化学计量比的规则, 给出

了类金刚石结构的族谱, 如图10所示. 从图10可以看出, 目前实验已经发现的类金刚石结构主要集中在三元体系和部分四元体系. 在未知的四元体系中, 还有着非常广阔的探索空间. 2017年, 中国科学院新疆理化技术研究所潘世烈课题组^[81]合成了多种新型四元类金刚石材料, 如 Li_2ZnSiS_4 ^[82], $Li_4HgGe_2S_7$ ^[83], Li_2HgMS_4 ($M = Si, Ge, Sn$) 等, 其优异的非线性光学性质得到了初步验证, 也证实了我们的理论预测.

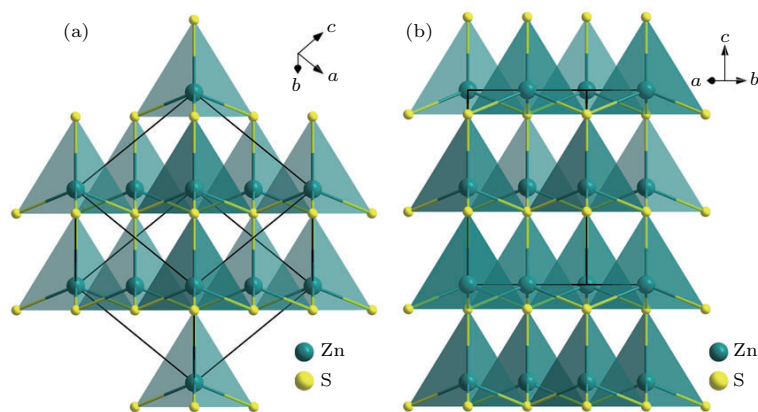


图9 晶体结构图 (a) 闪锌矿 ZnS; (b) 纤锌矿 ZnS

Fig. 9. Crystal structures: (a) Sphalerite (α -ZnS); (b) wurtzite (β -ZnS).

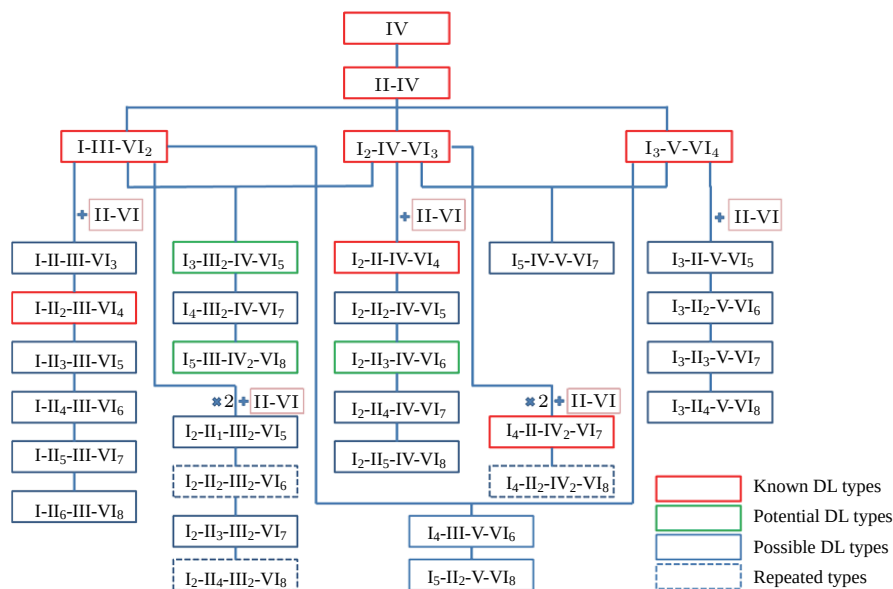


图10 常规型类金刚石硫族化合物族谱图 (红色矩形代表实验上已获得的类金刚石结构, 绿色矩形代表非常可能存在的类金刚石结构, 蓝色矩形代表有一定可能存在的类金刚石结构, 虚线矩形代表重复的类金刚石结构^[79])

Fig. 10. Family tree of normal diamond-like chalcogenides. the red boxes represent the DL structures that have been synthesized in experiments; the green boxes represent the potential DL structures which have been not synthesized yet, but have similar DL oxides or chalcogenides discovered in experiments; the cyan boxes represent the possible DL structures which are waiting for synthesis in experiments; the dotted boxes represent the repeated DL structures which are the same as other DL structures^[79].

除了标准的类金刚石构型化合物, 还有一类缺陷型的类金刚石化合物, 如 HgGa_2S_4 , Hg_2GeSe_4 , InPS_4 , LiZnPS_4 , 其主要特点是结构中的部分阳离子位置出现缺失, 而另一部分阳离子提高化合价以维持电荷平衡. 以 HgGa_2S_4 为例(图 11), 在 AgGaS_2 晶体结构的基础上, 一半 Ag^+ 缺失, 另一半 Ag^+ 替换成 Hg^{2+} , 同时 Hg^{2+} 和 Ga^{3+} 之间有部分易位替换, 晶体的空间群从 $I-42m$ 变成了 $I-4$. 由于部分阳离子缺失, 晶体中的平均价电子浓度不再等于 4, 而是大于 4. 实验发现 HgGa_2S_4 的带隙与 AgGaS_2 相差不多, 约为 2.84 eV, 但是非线性光学系数却增加到了 31.5 pm/V, 约为 AgGaS_2 的 2.5 倍^[79]. 这种反常的现象激发了我们的研究兴趣. 为此, 我们计算了 HgGa_2S_4 的电子能带结构(图 12), 发现 HgGa_2S_4 和 AgGaS_2 的能带结构有很大不同, 最关键的不同是 HgGa_2S_4 中含有大量的

未成键局域电子, 且其空间分布与 HgGa_2S_4 中的最高占据态电子的空间分布高度重叠. 因此, 与不含有局域电子的 AgGaS_2 相比, HgGa_2S_4 在价带顶的电子态密度明显提高, 对非线性光学效应的增强起到了主要贡献.

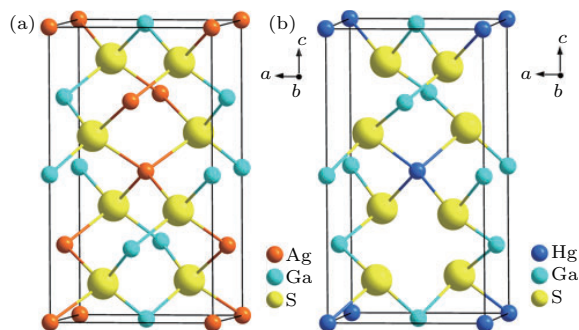


图 11 晶体结构对比 (a) AgGaS_2 ; (b) HgGa_2S_4
Fig. 11. Comparison of crystal structure: (a) AgGaS_2 ; (b) HgGa_2S_4 .

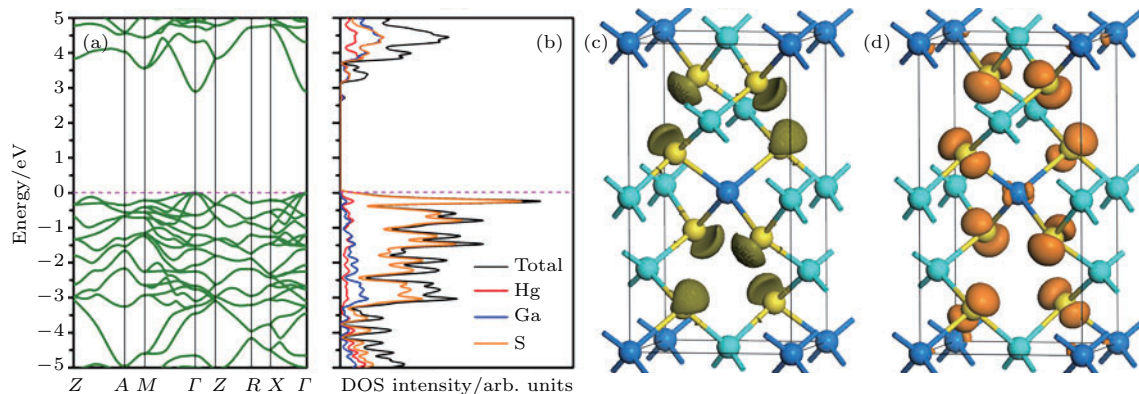


图 12 HgGa_2S_4 晶体的 (a) 能带结构、(b) 电子态密度、(c) 局域电子密度和 (d) 最高占据态轨道示意图
Fig. 12. (a) Band structure, (b) density of states, (c) electron localization function (ELF) map, (d) schematic of highest occupied molecular orbitals (HOMO) of HgGa_2S_4 .

为了验证我们的猜想是否正确, 本课题组和姚吉勇课题组合作合成了缺陷类金刚石材料 Hg_2GeSe_4 . 实验证实其非线性光学效应约为 AgGaSe_2 的 2 倍, 且增强机理与 HgGa_2S_4 类似, 说明我们的预测是正确的. 除此之外, 在其他缺陷型类金刚石化合物, 如 $\text{Zn}_3(\text{PS}_4)_2$ ^[33], InPS_4 ^[84], Ga_2S_3 ^[85] 中, 也证实增强了非线性光学效应.

除此之外, 近 5 年报道的可能的红外非线性光学晶体材料超过了 50 种, 我们在之前的综述文章中进行了系统的总结. 但是遗憾的是, 这些化合物多停留在小晶粒和粉末样品阶段, 未见大尺寸晶体的生长报道. 一个红外非线性光学晶体(硫族和磷族化合物)最后要得到实际应用, 关键是要获得大尺寸、高质量的体块晶体. 目前看来, 这需要材料是

同成分熔融的, 才能采用坩埚下降法生长大尺寸的晶体. 目前通过第一性原理的方法来预测晶体是否具有同成分熔融的性质还十分困难, 因此需要理论和实验的通力合作.

3.2.3 基于卤化物的红外非线性光学探索

卤族化合物材料具有配位环境多样、带隙较宽、激光损伤阈值高的特点, 在中红外波段也具有一定的应用潜力. 2013 年, 本课题组系统地总结了卤素化合物的配位类型, 阐明了微观结构与光学性能之间的关系, 指出具有四面体型的、三角锥状的和一维链状的混合卤素结构能够呈现出相对均衡的中红外非线性光学性能, 既可保证足够的带隙, 又能维持较大的倍频效应^[28]. 武汉大学的秦金

贵、陈兴国教授课题组与本课题组合作, 在新型卤族非线性光学材料实验探索中取得了丰硕的成果, 近年来陆续合成出了含有杂化卤素的 $\text{Cs}_2\text{HgI}_2\text{Cl}_2$ 等^[86], $\text{Rb}_2\text{CdBr}_2\text{I}_2$ ^[87] 化合物. 其中 $\text{Rb}_2\text{CdBr}_2\text{I}_2$ 同时具有大的带隙 ($> 3.0 \text{ eV}$) 和较强的非线性光学效应 (约 $4d_{\text{KDP}}$), 在中红外波段具有潜在的应用价值.

3.3 太赫兹波段的非线性光学材料探索

目前, 对于太赫兹波段的新型非线性光学晶体的探索还处于初步阶段, 理论和计算方面的研究不多. 本课题组曾经计算过 OH1 晶体和 PSDCM-I 晶体的静态非线性光学系数, 与 $2.09 \mu\text{m}$ 测到的实验值基本符合^[88]. Kwon 课题组^[89] 也计算过 OH1 和 DAT2 晶体的零频一阶超极化率, 与实验值基本符合. 但是值得注意的是, 现有的计算还局限在只考虑电子贡献的情况下, 对太赫兹波段下晶体中声子与光子非线性耦合过程的研究十分匮乏. 因此, 对太赫兹晶体光学性质的准确计算是第一性原理方法亟待发展的一个方向.

4 具有新颖微观结构基元的非线性光学材料探索

除了应用于深紫外、中远红外和太赫兹区的非线性光学晶体, 我们还重点关注了新颖的非线性光学活性基团以及基团之间的组合连接方式. 通过这些有益的尝试, 可以进一步拓展非线性光学材料研究的空间, 为新型非线性光学晶体研究提供有力的支持. 在此, 举 3 个例子, 分别是含有离域 π 键的氰尿酸盐体系、具有定域 π 键的过氧酸盐体系以及组合了多种功能基团的化合物.

4.1 氰尿酸盐非线性光学晶体

氰尿酸盐体系是一个长期被忽略的非线性光学材料体系. 2014 年, 德国的 Meyer 等^[90] 创造性地采用真空封管合成方法, 合成了一系列的含有 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 功能基团的氰尿酸盐晶体, 并发现其中部分晶体具有二阶非线性光学响应特征. 为了更好地分析和展望该体系的研究前景, 我们利用第一性原理方法对 $\text{Sr}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2$ (SCY) 化合物做了细致研究^[38].

$(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 基团与 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 是等电子体, sp^2 杂化轨道是它们的共同特征. 但是, 由于原子种类的不同, 其 π 键轨道上的电子分布有很大差别. 如图 13 所示, B_3O_6 中的 B 原子仅有 3 个价电子, 因此仅能提供一个空的 p 轨道参与形成 π 键, 无法提供额外的 p 电子, 而其中的 O 原子则可以提供 2 个 p 电子; $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 中的 C 原子有 4 个价电子, 在 sp^2 杂化下, 不仅可以提供一个空的 p 轨道, 而且可以提供 1 个 p 电子参与形成 π 键, 而 N 原子也可以提供 1 个 p 电子参与形成 π 键, 因此在 $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 平面基团中, p 电子分布更为平均, 相应的共轭 π 键特征也更为明显. 在电子局域函数图上可以看出, C_3N_3 六元环之间有 6 个均匀分布的高亮区域, 猜测应该是对应着 6 个均匀分布的 p 电子, 而 B_3O_6 六元环中的 6 个 p 电子明显更靠近 O. 计算显示, SCY 的非线性光学系数 d_{22} 为 3.93 pm/V , 约为 BBO 的 2 倍. 实空间原子切割证实 $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)^{3-}$ 基团的贡献超过了 90%, 这与 BBO 中 B_3O_6 基团的绝对贡献相一致. Meyer 教授的实验结果也证实 SCY 在 800 nm 下的倍频响应高于 BBO^[90], 这和我们的计算结果相符合.

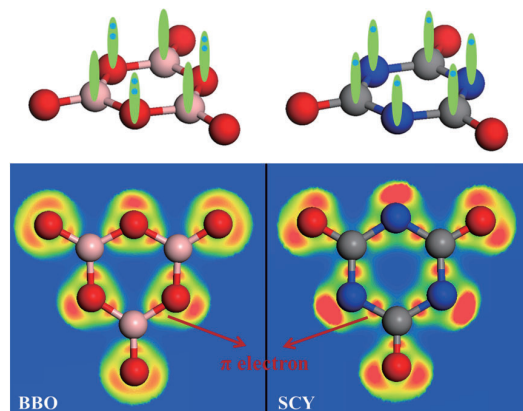


图 13 B_3O_6 和 $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 基团中的共轭 π 电子分布对比示意图

Fig. 13. Conjugated π electrons distribution in B_3O_6 and $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ groups.

值得一提的是, Meyer 等^[90] 报道的 SCY 的带隙为 2.9 eV , 这个结果可能不太准确. 如果 SCY 的带隙太窄, 那么它对于倍频光 (400 nm) 基本上是全吸收的, 应该不会有倍频信号被观察到. 我们采用杂化泛函计算的 SCY 的带隙为 5.57 eV , 与 $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 的带隙值 5.53 eV 比较一致. 最近, 印度科学家 Divya 等^[91] 合成了 $\text{Sr}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 化合物, 实验测得的带隙为 4.9 eV , 也更接近我们计算的结果. 目前, SCY 中的 $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 基团仍然是孤

立的, 其末端O原子的非键轨道并没有消除. 如果能通过引入其他共价原子的方式消除其非键轨道, 有望将氰尿酸盐的透过波段拓展到深紫外区间. 近日, 我们和中国科学院理化技术研究所的夏明军博士合作, 合成了一种新的含有 $C_3N_3O_3$ 基团的化合物 $K_6Cd_3(C_3N_3O_3)_4$, 其实验带隙为 5.23 eV. 理论计算显示其非线性光学系数 d_{14} 为 1.07 pm/V, 约为 KDP 的 3 倍^[92].

4.2 定域 π 键对非线性光学效应的影响

定域 π 键也是被大家长期忽略的一种基团, 主要原因是其在无机化合物中出现的概率比较低. 无机化合物中典型的定域 π 键有氧氧双键 ($O=O$)、硫硫双键 ($S=S$)、硒硒双键 ($Se=Se$). 在此, 我们主要关注第一种. 该工作是和中国科学院福建物质结构研究所的叶宁研究员合作完成的^[93].

在化合物 $K_3[V(O_2)_2O]CO_3$ 中, 同时含有两种共轭 π 键基团: 离域的 CO_3 和定域的 $O=O$. 实验上观测到该化合物的粉末倍频效应极大, 约为 KDP 的 20 倍. 如何解释这种巨大倍频效应的来源呢? 对此, 我们首先计算了化合物的最高占据态轨道 (HOMO) 和最低的未占据态轨道 (LUMO), 发现其占据态轨道绝大部分是 $O=O$ 双键中平行排列的 p 电子, 而未占据态轨道主要是 V 的 d 电子 (图 14). 电子局域函数图上也可以看出在两种共轭 π 键的周围存在着明显的未成对电子, 这将对非线性光学效应起到重要作用. $K_3[V(O_2)_2O]CO_3$ 有两个比较大的非线性光学系数分量, 分别是 d_{11} 和 d_{24} . 将非线性光学系数的分波贡献与电子态密度进

行比对, 发现 d_{11} 的主要贡献来源于 CO_3 中的 O 原子, 而 d_{24} 的主要贡献则来源于 $O=O$ 中的 O 原子, 这说明定域 π 键和离域 π 键的作用是截然不同的. $O=O$ 的能带位置更高, 对决定带隙的大小起到了决定作用. 这也和陈玲课题组^[94] 在 $Ba_4Ga_2(\mu-S_2)S_6$ 中 $S=S$ 双键决定带隙的结论一致.

4.3 新型基团组合方式的研究

Bi_3TeBO_9 是中国科学院理化技术研究所夏明军博士等^[95] 于 2016 年首次合成的新型硼酸盐化合物. 在它的晶体结构中同时含有 3 种不同的功能基团: 平面共轭基团 BO_3 、具有孤对电子效应的 BiO_6 基团和具有姜-泰勒效应的 TeO_6 基团. 其粉末倍频效应也达到了 KDP 的 20 倍, 是目前已知硼酸盐化合物中最大的. 实空间原子切割分析表明, 该化合物巨大的 SHG 效应主要来源于畸变的 TeO_6 基团. 后来, 波兰的 Piasecki 等^[96] 和德国的 Hillebrecht 等^[97] 也研究了该化合物, 证实了其非线性光学效应的来源.

类似这种多种功能基团组合的现象也在我们研究的其他化合物中有所体现, 如 $Bi_3TeO_6OH(NO_3)_2$ 同时包含了 BiO_3 , TeO_6 和 NO_3 基团^[98], $Pb_2(NO_3)_2(H_2O)F_2$ 同时包含孤对电子 Pb^{2+} , NO_3 和扩宽带隙的 F^- ^[99], $Cd_5(BO_3)_3Cl$ 同时含有 d^{10} 电子组态的 Cd^{2+} , BO_3 和 Cl^- 等^[100]. 功能基元丰富多样的连接和组合方式, 为新型非线性光学材料的探索提供了广阔的平台, 也为无机功能材料的发展提供了有利的支持.

5 非线性光学晶体中的材料基因工程

在 20 多年前, 仅从化合物的化学组成出发计算预测晶体结构被认为是不可能完成的, 但是, 随着 21 世纪以来高性能计算平台硬件和软件的发展, 这已成为可能. 因此, 利用计算机强大的计算预测能力, 结合材料计算分析工具与构效信息, 建立材料性能的精确模型, 可望大大缩短材料的开发周期. 2011 年, 奥巴马宣布了一项重大计划即“材料基因组计划”, 此计划一经提出, 便迅速席卷全球, 引起了材料界研究人员的广泛关注^[101]. 由于在锂离子电池、高熵合金、热电材料、储氢材料、金属有机框架材料、催化材料等多种功能材料领域都有着广泛的应用, 非线性光学晶体的“基因工程学”探索和研究成为大势所趋. 在陈创天院士提出的紫外

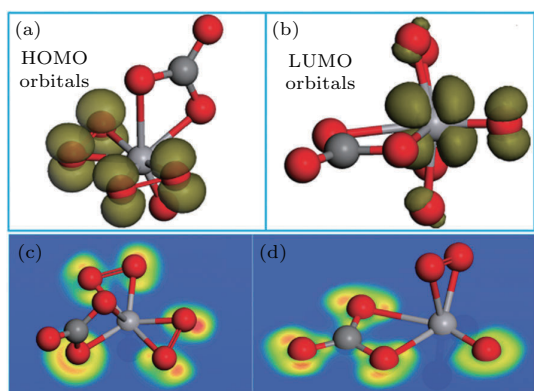


图 14 $K_3[V(O_2)_2O]CO_3$ 晶体的 (a) HOMO, (b) LUMO, (c) $O=O$ 的局域电子密度; (d) CO_3 的局域电子密度^[93]

Fig. 14. (a) HOMO, (b) LUMO, electron localized functions (ELF) distribution of (c) $O=O$ dimer and (d) the CO_3 plane^[93] of $K_3[V(O_2)_2O]CO_3$.

硼酸盐分子设计专家系统的基础上, 我们进一步拓展了其应用领域, 发展了基于第一性原理的非线性光学晶体设计系统, 如图 15 所示. 其主要研究思路是: 把第一性原理计算工具与具有超强计算能力和超大存储容量的大规模并行计算平台紧密结合, 快速准确地确定非线性光学晶体的关键光学性质, 如

倍频系数、带隙、透过率、折射率等, 实现结构与性能关系的快速识别. 利用晶体结构和各种物性数据库, 进行数据整理和挖掘, 获得非线性光学晶体的构效关系 (“材料基因”), 总结选型规律, 帮助实验快速高效地基于 “材料基因” 搜索设计新型非线性光学晶体.

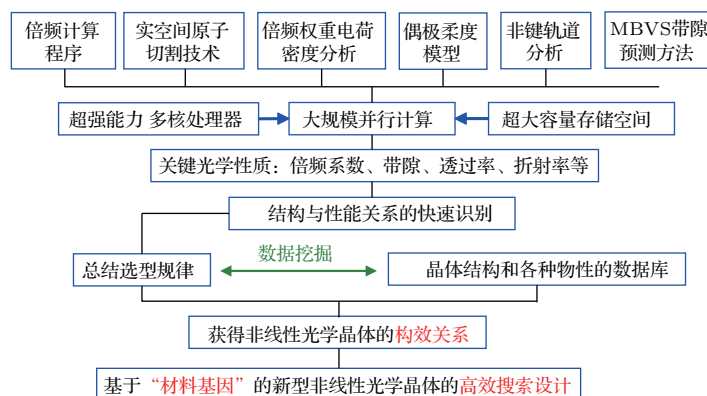


图 15 基于第一性原理的非线性光学晶体分子设计专家系统路线图

Fig. 15. Flow chart for the molecular design system of nonlinear optical crystals based on first-principle theory.

材料结构的预测是材料设计迈向实用化的关键步骤, 结构的准确预测能够了解材料在服役条件下的行为, 同时为按预先设定的物理性能成功制备新材料提供有效的途径. 目前国外的主流手段是在无机晶体数据库中进行高通量的筛选, 而没有过多地考虑功能基元的贡献, 造成计算资源的浪费. 另外, 受限于 DFT 的发展和计算资源的短缺, 目前材料基因组计划的描述符还是以单胞参数和能量为主, 对光学性质的研究比较少, 而这恰恰是非线性光学晶体最为关心的. 第一性原理方法在新型非线性光学材料探索中可着重于以下几个方向.

1) 准确的电子能带结构计算

由于非线性光学效应涉及到外场对电子能带的二阶和高阶微扰, 因此对电子能带结构的计算精度要求很高. 目前的准静态计算方法和附加频率色散的计算方法的精度都不高, 因此有必要继续发展新的计算方法. 另一方面, 非线性光学系数的准确预测离不开对晶体带隙的准确计算. 鉴于 LDA 和 GGA 泛函都会显著地低估带隙, 因此特别需要发展计算速度更快的杂化泛函来准确地预测材料带隙. 预测带隙非常准确的 GW 方法计算成本太高, 短期内可能还无法实现大规模使用.

2) 范德瓦耳斯作用体系和强相关体系中的光学性质

除了传统的体块非线性光学晶体, 近期实

验上也在一些低维材料 (MoS_2 [102], h-BN [103], GaSe [104]) 和拓扑材料 (TaAs , TaP) [105] 中观察到了极强的非线性光学信号. 这些材料中的非线性光学效应来源和潜在应用也是一个值得关注的方向. 由于这些材料的高质量样品制备比较困难, 因此很有必要先在理论上对其进行计算研究.

对于低维材料, 首先要解决的是非线性光学系数的定义问题. 在体块材料非线性光学系数 χ_{ijk} 的定义中, 有一个体积的概念, 但是在二维层状材料中这一物理参数应该如何处理, 目前还没有定论. 另外低维材料中的激子效应十分明显 [106], 也需要在理论计算中考虑. 对于强关联的拓扑材料, 一个亟待解决的问题就是非线性光学系数的重新定义. 在一些拓扑半金属和拓扑绝缘体材料中, 已经没有明确的带隙概念, 因此无法采用已有的物理公式进行处理. 另外拓扑材料中的自旋轨道耦合效应一般比较强烈, 这也是目前的计算公式没有考虑的.

3) 晶格振动与光学性质之间的关系

一方面, 目前的非线性光学系数计算公式中, 仅仅考虑了电子的贡献而没有考虑声子的贡献. 对于宽禁带的氧化物材料, 这一近似是合理的, 因为声子振动的能量 (一般小于 200 meV) 远远小于带隙值和光子能量. 但是对于工作在太赫兹波段的非线性光学晶体, 光子能量已经很接近声子能量, 此

时声子的贡献就不能忽略了.

另一方面, 晶格振动对非线性光学晶体的红外吸收有重要影响. 目前对晶体的红外透过和晶格振动之间的关系的认识还不够清晰, 一些课题组在实验中采用粉末红外光谱估计晶体的红外截止边的做法也是不可取的. 因此非常有必要建立一套高通量计算材料晶格振动的方法, 来详细研究晶格振动与红外透过之间的关系. 这也将有助于我们进一步开发性能优秀的红外非线性光学晶体.

总之, 第一性原理方法可以在非线性光学材料的研发过程中扮演重要的角色, 现阶段依然任重而道远.

6 总结与展望

非线性光学材料经过半个世纪的发展, 已经积累了大量成功的经验. 现阶段的主要任务是既要将有晶体材料长好, 同时又要继续研发性能优良的新晶体. 具有良好性能的非线性光学材料的设计离不开对构效关系的深刻认识和对晶体结构的准确预测, 特别是对于二阶非线性光学材料光物理性能的计算模拟. 相信随着结构预测理论方法和计算技术、计算资源的发展, 第一性原理方法将在这一领域发挥越来越重要的作用. 通过将理论模拟与“结构搜索”、“化学合成”、“粉末倍频效应测试”和“单晶生长”等实验手段紧密结合, 建立了快速高效的非线性光学材料分子设计专家系统. 发展和完善这一基于分子工程学基础的专家系统, 将能加快非线性光学晶体的研究步伐, 提升其自主创新水平. 同时, 将非线性光学效应从传统的体块晶体拓展到低维材料、拓扑材料, 也将是未来第一性原理在非线性光学领域的重要任务.

感谢台湾淡江大学李明宪教授, 山东大学王继扬、张怀金、于浩海教授, 武汉大学秦金贵、陈兴国教授, 中国科学院福建物质结构研究所罗军华研究员、赵三根博士、叶宁研究员, 中国科学院理化技术研究所姚吉勇研究员、夏明军博士的讨论与合作.

参考文献

- [1] Savage N 2007 *Nat. Photonics* **1** 83
- [2] Garmire E 2013 *Opt. Express* **21** 30532
- [3] Chen C T, Wu B C, Jiang A D, You G M 1985 *Sci. China B* **28** 235
- [4] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, Wu B C, You G M, Li R K, Lin S J 1989 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **6** 616
- [5] Xu B, Liu L, Wang X, Chen C, Zhang X, Lin S 2015 *Appl. Phys. B* **121** 489
- [6] Bierlein J D, Vanherzeele H 1989 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **6** 622
- [7] Zhu S, Zhu Y Y, Ming N B 1997 *Science* **278** 843
- [8] Lu Y L, Wei T, Duewer F, Lu Y, Ming N B, Schultz P G, Xiang X D 1997 *Science* **276** 2004
- [9] Lu Y Q, Zhu Y Y, Chen Y F, Zhu S N, Ming N B, Feng Y J 1999 *Science* **284** 1822
- [10] Wang L, Xing T, Hu S, Wu X, Wu H, Wang J, Jiang H 2017 *Opt. Express* **25** 3373
- [11] Wang S, Zhang X, Zhang X, Li C, Gao Z, Lu Q, Tao X 2014 *J. Cryst. Growth* **401** 150
- [12] Lin X, Zhang G, Ye N 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 1186
- [13] Yao J Y, Mei D J, Bai L, Lin Z S, Yin W L, Fu P Z, Wu Y C 2010 *Inorg. Chem.* **49** 9212
- [14] 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
- [15] 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 Photonics Technol. Lett.* **27** 1100
- [16] Li Y, Wu Z, Zhang X, Wang L, Zhang J, Wu Y 2014 *J. Cryst. Growth* **402** 53
- [17] Liu P, Zhang X, Yan C, Xu D, Li Y, Shi W, Zhang G, Zhang X, Yao J, Wu Y 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 011104
- [18] Liu P, Xu D, Li Y, Zhang X, Wang Y, Yao J, Wu Y 2014 *EPL* **106** 60001
- [19] Halasyamani P S, Zhang W 2017 *Inorg. Chem.* **56** 12077
- [20] Zhou M, Kang L, Yao J, Lin Z, Wu Y, Chen C 2016 *Inorg. Chem.* **55** 3724
- [21] Kong F J, Jiang G 2009 *Physica B: Condens. Matter.* **404** 2340
- [22] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [23] Rashkeev S N, Lambrecht W R L, Segall B 1998 *Phys. Rev. B* **57** 3905
- [24] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [25] Marques M A L, Gross E K U 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 427
- [26] Onida G, Reining L, Rubio A 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 601
- [27] Lin J, Lee M H, Liu Z P, Chen C T, Pickard C J 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13380
- [28] Kang L, Ramo D M, Lin Z, Bristowe P D, Qin J, Chen C 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 7363
- [29] Lin Z S, Kang L, Zheng T, He R, Huang H, Chen C T 2012 *Comput. Mater. Sci.* **60** 99
- [30] He R, Lin Z S, Zheng T, Huang H, Chen C T 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 145503
- [31] He R, Huang H, Kang L, Yao W, Jiang X, Lin Z, Qin J, Chen C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 231904
- [32] Lin Z S, Jiang X X, Kang L, Gong P F, Luo S Y, Lee M H 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 253001

- [33] Kang L, Zhou M, Yao J, Lin Z, Wu Y, Chen C 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 13049
- [34] Lin Z S, Lin J, Wang Z Z, Chen C T, Lee M H 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1757
- [35] Chen C T, Wu Y C, Li R K 1989 *Int. Rev. Phys. Chem.* **8** 65
- [36] Zhang J, Kang L, Lin T H, Jiang X, Gong P, Lee M H, Lin Z 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 85501
- [37] Lee M H, Yang C H, Jan J H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235110
- [38] Liang F, Kang L, Zhang X, Lee M H, Lin Z, Wu Y 2017 *Cryst. Growth Des.* **17** 4015
- [39] Jiang X, Zhao S, Lin Z, Luo J, Bristowe P D, Guan X, Chen C 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 530
- [40] Lan H, Liang F, Lin Z, Yu H, Zhang H, Wang J 2017 *Int. J. Opt.* **207** 1
- [41] 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
- [42] Liu G, Wang G, Zhu Y, Zhang H, Zhang G, Wang X, Zhou Y, Zhang W, Liu H, Zhao L, Meng J, Dong X, Chen C, Xu Z, Zhou X J 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 023105
- [43] Cyranoski D 2009 *Nature* **457** 953
- [44] Pan F, Shen G Q, Wang R J, Wang X Q, Shen D Z 2002 *J. Cryst. Growth* **241** 108
- [45] Zhang X, Wang L, Zhang S, Wang G, Zhao S, Zhu Y, Wu Y, Chen C 2011 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **28** 2236
- [46] Yu P, Wu L M, Zhou L J, Chen L 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 480
- [47] Zhao S, Gong P, Luo S, Bai L, Lin Z, Tang Y, Zhou Y, Hong M, Luo J 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 4217
- [48] Jiang X, Luo S, Kang L, Gong P, Huang H, Wang S, Lin Z, Chen C 2015 *ACS Photonics* **2** 1183
- [49] Chen C T, Liu L J, Wang X Y 2014 *Physics* **43** 520 (in Chinese) [陈创天, 刘丽娟, 王晓洋 2014 物理 **43** 520]
- [50] Wang X, Wang Y, Zhang B, Zhang F, Yang Z, Pan S 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 14119
- [51] Zou G, Ye N, Huang L, Lin X 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 20001
- [52] Kang L, Lin Z, Qin J, Chen C 2013 *Sci. Rep.* **3** 1366
- [53] Kang L, Luo S, Peng G, Ye N, Wu Y, Chen C, Lin Z 2015 *Inorg. Chem.* **54** 10533
- [54] Wu H, Pan S, Poeppelmeier K R, Li H, Jia D, Chen Z, Fan X, Yang Y, Rondinelli J M, Luo H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 7786
- [55] Yu H, Wu H, Pan S, Yang Z, Su X, Zhang F 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 9665
- [56] Zhao S, Gong P, Bai L, Xu X, Zhang S, Sun Z, Lin Z, Hong M, Chen C, Luo J 2014 *Nat. Commun.* **5** 4019
- [57] Zhao S, Gong P, Luo S, Bai L, Lin Z, Ji C, Chen T, Hong M, Luo J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8560
- [58] Zhao S, Kang L, Shen Y, Wang X, Asghar M A, Lin Z, Xu Y, Zeng S, Hong M, Luo J 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2961
- [59] Cong R, Wang Y, Kang L, Zhou Z, Lin Z, Yang T 2015 *Inorg. Chem. Front.* **2** 170
- [60] Zhang B, Shi G, Yang Z, Zhang F, Pan S 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 3916
- [61] Belokoneva E L, Stefanovich S Y, Dimitrova O V, Ivanova A G 2002 *Zh. Neorg. Khim.* **47** 370
- [62] Liang F, Kang L, Gong P, Lin Z, Wu Y 2017 *Chem. Mater.* **29** 7098
- [63] Shi G, Wang Y, Zhang F, Zhang B, Yang Z, Hou X, Pan S, Poeppelmeier K R 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10645
- [64] Wang Y, Zhang B, Yang Z, Pan S 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 2150
- [65] Luo M, Liang F, Song Y, Zhao D, Xu F, Ye N, Lin Z 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3884
- [66] Petrov V 2015 *Prog. Quantum Electron.* **42** 1
- [67] Wu K, Yang Z, Pan S 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 6712
- [68] Wu K, Zhang B, Yang Z, Pan S 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 14885
- [69] Liang F, Kang L, Lin Z, Wu Y 2017 *Cryst. Growth Des.* **17** 2254
- [70] Li C, Yin W L, Gong P F, Li X S, Zhou M L, Mar A, Lin Z S, Yao J Y, Wu Y C, Chen C T 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 6135
- [71] Halasyamani P S, Poeppelmeier K R 1998 *Chem. Mater.* **10** 2753
- [72] Banerjee S, Malliakas C D, Jang J I, Ketterson J B, Kanatzidis M G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 12270
- [73] Bera T K, Song J H, Freeman A J, Jang J I, Ketterson J B, Kanatzidis M G 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 7828
- [74] Bera T K, Jang J I, Song J H, Malliakas C D, Freeman A J, Ketterson J B, Kanatzidis M G 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 3484
- [75] Hanna D C, Rutt H N, Stanley C R, Smith R C, Lutherda B 1972 *IEEE J. Quantum Electron.* **8** 317
- [76] Li G, Wu K, Liu Q, Yang Z, Pan S 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7422
- [77] Liu B W, Zeng H Y, Jiang X M, Wang G E, Li S F, Xu L, Guo G C 2016 *Chem. Sci.* **7** 6273
- [78] Lekse J W, Moreau M A, McNerny K L, Yeon J, Halasyamani P S, Aitken J A 2009 *Inorg. Chem.* **48** 7516
- [79] Liang F, Kang L, Lin Z, Wu Y, Chen C 2017 *Coord. Chem. Rev.* **333** 57
- [80] Parthé E 1964 *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures* (1st Ed.) (New York: Gordon and Breach Science Publishers Inc) pp1–25
- [81] Wu K, Yang Z, Pan S 2017 *Chem. Commun.* **53** 3010
- [82] Wu K, Pan S 2017 *Crystals* **7** 107
- [83] Li G, Chu Y, Zhou Z 2018 *Chem. Mater.* **30** 602
- [84] Jantz W, Koidl P, Wettling W 1983 *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Pro.* **30** 109
- [85] Zhang M J, Jiang X M, Zhou L J, Guo G C 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 4754
- [86] Zhang G, Li Y, Jiang K, Zeng H, Liu T, Chen X, Qin J, Lin Z, Fu P, Wu Y, Chen C 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 14818
- [87] Wu Q, Meng X, Zhong C, Chen X, Qin J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5683

- [88] Zhang X, Jiang X, Li Y, Lin Z, Zhang G, Wu Y 2015 *CrystEngComm* **17** 1050
- [89] Kwon O P, Kwon S J, Jazbinsek M, Brunner F D J, Seo J I, Hunziker C, Schneider A, Yun H, Lee Y S, Guenter P 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 3242
- [90] Kalmutzki M, Strobele M, Wackenhut F, Meixner A J, Meyer H J 2014 *Inorg. Chem.* **53** 12540
- [91] Divya R, Nair L P, Bijini B R, Nair C M K, Gopakumar N, Babu K R 2017 *Physica B* **526** 37
- [92] Xia M, Zhou M, Liang F, Meng X, Yao J, Lin Z, Li R 2018 *Inorg. Chem.* **57** 32
- [93] Song Y, Luo M, Liang F, Ye N, Lin Z 2018 *Chem. Commun.* **54** 1445
- [94] Liu J W, Wang P, Chen L 2011 *Inorg. Chem.* **50** 5706
- [95] Xia M, Jiang X, Lin Z, Li R 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 14190
- [96] Majchrowski A, Chrunik M, Rudysh M, Piasecki M, Ozga K, Lakshminarayana G, Kityk I V 2017 *J. Mater. Sci.* **53** 1217
- [97] Daub M, Krummer M, Hoffmann A, Bayarjargal L, Hillebrecht H 2017 *Chem. Eur. J.* **23** 1331
- [98] Zhao S, Yang Y, Shen Y, Zhao B, Li L, Ji C, Wu Z, Yuan D, Lin Z, Hong M, Luo J 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 540
- [99] Peng G, Yang Y, Tang Y H, Luo M, Yan T, Zhou Y, Lin C, Lin Z, Ye N 2017 *Chem. Commun.* **53** 9398
- [100] Song Y, Luo M, Liang F, Lin C, Ye N, Yan G, Lin Z 2017 *Dalton Trans.* **46** 15228
- [101] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 *APL Mater.* **1** 011002
- [102] Kumar N, Najmaei S, Cui Q N, Ceballos F, Ajayan P M, Lou J, Zhao H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 161403
- [103] Li Y, Rao Y, Mak K F, You Y, Wang S, Dean C R, Heinz T F 2013 *Nano Lett.* **13** 3329
- [104] Zhou X, Cheng J X, Zhou Y B, Cao T, Hong H, Liao Z M, Wu S W, Peng H L, Liu K H, Yu D P 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7994
- [105] Wu L, Patankar S, Morimoto T, Nair N L, Thewalt E, Little A, Analytis J G, Moore J E, Orenstein J 2016 *Nat. Phys.* **13** 350
- [106] Mikhailov S A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045432

INVITED REVIEW

First principle study of nonlinear optical crystals*

Liang Fei¹⁾²⁾ Lin Zhe-Shuai^{1)2)†} Wu Yi-Cheng³⁾1) (Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Institute of Functional Crystal, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(Received 26 January 2018; revised manuscript received 12 April 2018)

Abstract

Nonlinear optical (NLO) crystal is one of the important opt-electrical functional materials that can convert laser frequency and obtain wide band tunable coherent sources, thus it possesses crucial strategic and application value in military and civil fields. On the basis of more than 30 years' efforts, the NLO crystals in visible and near infrared region, including β -BaB₂O₄, LiB₃O₅ and KTiOPO₄, have been basically mature. However, there are still many shortcomings for those NLO crystals used in deep ultraviolet (DUV) and mid/far-infrared (IR) regions, thus putting forward more requirements for high performance crystals. For DUV KBe₂BO₃F₂ (KBBF) crystals, the main shortcomings are the use of toxic BeO raw materials and strong layer growth tendency. Wide transparent region and high second harmonic generation (SHG) effect are also expected in new developed DUV NLO crystals. More importantly, a large enough birefringence is highlighted to satisfy the phase-matchable condition and DUV harmonic generation capacity below 200 nm. On the other hand, the main requirement for mid/far-infrared NLO crystals is to maintain the balance between high laser damage threshold and strong SHG response. Indeed, it is a very difficult task to search for good NLO crystals through the traditional "trial and error" experimental methods. Theoretical studies, especially first principles calculations, can provide an efficient way to investigate and design new NLO materials with superior properties. In this paper, the recent progress of deep-UV and mid-IR NLO crystals is summarized. In addition, the crucial role of first principles calculations in new material exploration and design is highlighted by introducing several typical new NLO crystals, including defect diamond-like compound AgZnPS₄, trigonal alkaline metal fluorooxoborate KB₄O₆F and alkaline earth fluorooxoborate SrB₅O₇F₃. Moreover, some advanced analysis tools are introduced, such as real space atomic cutting method, SHG-weighted mapping, flexible dipole moment model, and non-bonding atomic orbitals analysis, and used to investigate the structure-property relationship in langasite La₃SnGa₅O₁₄, metal cyanurate Ca₃(C₃N₃O₃)₂, vanadium-carbonate K₃[V(O₂)₂O]CO₃, etc. Further, the flow chart of high-throughput first principles calculations of NLO crystal is proposed. According to the known or predicted crystal structure, we can obtain the chemical stability, band gap, NLO coefficient, birefringence and phase-matchable capacity quickly, thus easily judging the research potential of a new NLO material. On the basis of these ideas, a great blueprint for NLO crystal "material genome engineering" is highly put forward. Finally, the difficulties in research and challenges in NLO material investigations are discussed, and the direction of future research priorities based on first principles calculations are pointed out.

Keywords: nonlinear optical materials, first principles, density functional theory**PACS:** 42.65.-k, 31.15.ec, 42.72.Bj, 95.85.Hp**DOI:** 10.7498/aps.67.20180189

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 20115AA034203), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91622118, 91622124, 11174297, 51602318), and the Fund for Excellent Member of Youth Innovation Promotion Association, China.

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

部分相干光束经过湍流大气传输研究进展

王飞 余佳益 刘显龙 蔡阳健

Research progress of partially coherent beams propagation in turbulent atmosphere

Wang Fei Yu Jia-Yi Liu Xian-Long Cai Yang-Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 184203 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180877

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180877>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光光强扰动对相干场成像降质影响理论研究

Theoretical research of influence of laser intensity fluctuation on imaging quality degradation of coherent field

物理学报.2017, 66(24): 244202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.244202>

具有余弦-高斯关联结构函数部分相干贝塞尔-高斯光束的传输性质及四暗空心光束的产生

Propagation properties of nonuniform cosine-Gaussian correlated Bessel-Gaussian beam through paraxial ABCD system and generation of dark-hollow beam array

物理学报.2017, 66(16): 164202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.164202>

基于谱域相位分辨光学相干层析的纳米级表面形貌成像

Nanoscale surface topography imaging using phase-resolved spectral domain optical coherence tomography

物理学报.2017, 66(15): 154202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.154202>

基于迭代重建算法的X射线光栅相位CT成像

Grating based X-ray phase contrast CT imaging with iterative reconstruction algorithm

物理学报.2017, 66(5): 054202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.054202>

非均匀拉盖尔-高斯关联光束及其传输特性

Nonuniform Laguerre-Gaussian correlated beam and its propagation properties

物理学报.2016, 65(21): 214202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.214202>

特邀综述

部分相干光束经过湍流大气传输研究进展*

王飞¹⁾²⁾ 余佳益¹⁾²⁾ 刘显龙³⁾ 蔡阳健^{1)2)3)†}

1) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

2) (苏州大学, 苏州纳米科技协同创新中心, 苏州 215006)

3) (山东师范大学物理与电子科学学院, 光场调控及应用中心, 济南 250358)

(2018年5月4日收到; 2018年5月24日收到修改稿)

相较于相干光束, 部分相干光束经过湍流大气传输能够有效地抑制湍流引起的光束展宽、光斑漂移及光强闪烁等扰动效应, 在自由空间光通信、激光雷达和激光遥感等方面有重要的应用前景. 近年来, 部分相干光束湍流大气传输研究受到越来越多学者的关注. 本文回顾了部分相干光束在湍流大气中传输特性研究的发展历程、理论基础及常用的理论方法, 介绍了处理光束经过湍流大气传输的相位屏数值模拟方法, 以及如何把该方法运用到处理部分相干光束传输.

关键词: 部分相干光束, 大气湍流, 传输特性**PACS:** 42.25.Kb, 42.25.Bs**DOI:** 10.7498/aps.67.20180877

1 引言

自由空间激光通信是以激光作为信息载体, 在不同的平台(地面平台、空对地平台等)之间开展信息传递与交换的一种技术. 与传统的无线电波通信相比, 激光通信在很多方面具有一定的优势: 1) 激光频率高, 具有超大带宽, 能极大地提高信息传输速率; 2) 激光方向性好, 在一定程度上能提高信息传输的安全性, 同时还具有较强的抗干扰能力; 3) 激光亮度高、发散角小, 同时, 激光器体积小, 易于集成, 方便搭载于不同平台上. 除了自由空间光通信, 以激光为载波的激光雷达、远程遥感也有独特的优势. 然而, 在这些应用中, 激光都是以自由空间(大气)作为信息传输通道, 大气中的微粒和分子对激光的吸收和散射及湍流对激光造成的光斑漂移、光强闪烁等效应, 严重影响通信系统的性能. 因此, 激光在大气中的传输特性及大气本身性质的研究显得尤为重要.



蔡阳健, 男, 1977年生, 博士, 山东师范大学物理与电子科学学院院长、教授、博士生导师、国家杰出青年科学基金获得者、全国百篇优秀博士学位论文获得者. 2005年获得浙江大学物理专业博士学位, 2006年获得瑞典皇家工程院电磁场理论专业博士学位. 2006年12月—2009年1月在德国爱尔兰根马普光学研究所从事博士后研究, 获洪堡学者基金资助. 2009年被聘为苏州大学特聘教授. 2013年3月—2015年2月担任国家自然科学基金委物理一处流动项目主任. 2016年入选江苏特聘教授. 2018年被聘为山东师范大学物理与电子科学学院院长. 长期从事光场调控、光束传输、大气光学、光学成像等研究, 在《Progress in Optics》、《Optics Letters》等国际权威刊物发表SCI收录论文280多篇, 邀请综述论文9篇, 英文专著章节2章, 获发明专利授权14项, 受邀做国内外会议邀请报告数十次, 担任多个国际刊物主编或编委. 入选“2010年江苏省十大青年科技之星”, 2014年—2017年连续4年入选Elsevier发布的“中国高被引用学者榜单(物理学和天文学)”, 入选2017年美国光学学会杰出审稿人.

* 国家自然科学基金重大研究计划重点项目(批准号: 91750201)、国家杰出青年科学基金(批准号: 11525418)、国家自然科学基金(批准号: 11474213)和“江苏高校”青蓝工程资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangjiancai@suda.edu.cn

当光波在大气中传输时, 将受到大气的影 响发生吸收、散射及大气折射率随机变化导致的相位随机起伏等现象. 吸收和散射主要是由组成大气的分子、大气中的悬浮颗粒及气溶胶等引起的, 并使得光波在传输路径上的能量发生衰减, 吸收和散射的强度依赖于光波的波长. 大气不规则的随机运动, 每一点上的压强、速度、温度等物理特性的随机涨落通常称为大气湍流. 它的存在导致大气的折射率随机起伏, 湍流中传输的光波的振幅和相位也随之发生无规则的起伏, 是影响光波传输特性的主要因素. 通常情况下, 大气湍流将引起光波发散角变大、光束展宽、光斑位置随机抖动、相干性退化以及到达角起伏等效应, 严重影响自由空间光通信和激光雷达等系统的信息传递和交换性能. 因此, 国内外研究人员开展了大量激光束在大气中的传播行为及如何克服或抑制大气湍流引起光波扰动的研究工作.

从物理上来讲, 大气湍流是一种非线性的随机过程, 其严格解可由著名的 Navier-Stokes (N-S) 方程导出, 然而, 从数学上严格求解 N-S 方程至今仍是一个难题. 1941 年, 苏联学者 Kolmogorov^[1] 发展了一种运用统计学方法描述湍流的统计规律, 虽然这种统计方法对实际复杂的湍流运动过程做了一些简化和近似, 但是比起理论上严格求解 N-S 方程, 这种方法显得更为简易和方便. 我们现在所知的光波在湍流大气中的传输理论研究, 几乎都是基于 Kolmogorov 的湍流统计理论发展而来的.

另一方面, 部分相干光理论经过 Zernike, Wolf, Gori 及 Friberg 等几代科学家的发展和完善, 已经形成了一套比较完善的理论框架. 部分相干光束也已经被广泛地应用在惯性约束核聚变、激光扫描、非线性光学等领域. 高斯-谢尔模光束是部分相干光中最为熟知的一种模型 (光强分布和相干度分布都满足高斯分布), 被广泛应用于各种理论和实际计算中. 目前, 研究部分相干光束传输的主要方法有张量方法、二阶矩方法、高阶矩方法、Wigner 分布函数方法和数值计算等方法.

2000 年以来, 受到自由空间光通信等应用的推动, 大气湍流效应抑制的研究成为一个重要的课题. 目前已知的抑制技术和方法有: 大孔径接收技术、编码调制技术、自适应光学方法、部分相干光束作为信息载体传输方法等. 作为一种重要的湍流效应抑制方法, 部分相干光束在湍流大气中的传输特

性的研究重新引起了国内外研究人员的重视, 已有大量关于部分相干光束在湍流大气中传输特性的研究文献发表, 推动了湍流理论和光传输理论的进一步发展. 特别是近几年来, 光场调控逐渐成为光学领域的热点研究课题之一, 部分相干光束的相干结构、相位和偏振调控理论及技术都得到了长足的发展, 多参量调控的部分相干光束与湍流大气的相互作用也逐渐成为一个重要研究课题.

本文第 2 节回顾了部分相干光束在湍流大气中传输研究的历程和进展; 第 3 节简要介绍了部分相干光束在湍流中传输的理论模型及二阶统计特性, 包括平均光强、相干度及光束发散角等二阶矩的计算方法; 第 4 节主要介绍部分相干光在湍流大气中的相位屏数值模拟方法; 最后简要展望了部分相干光束在湍流大气中传输研究今后的发展方向.

2 部分相干光束在湍流大气中传输研究回顾

光波在湍流介质中传输理论的研究可以追溯到激光器发明之前, 在 1960 年和 1961 年, 苏联学者 Chernov^[2] 和 Tatarskii^[3] 分别发表了讨论光波在湍流介质中的光束展宽、光强闪烁、相干性演化等特性的著作. 从那时起, 各国学者对光波在湍流大气中的传输行为进行了深入的研究, 详细讨论了光波在湍流中的强度分布、光束漂移、光斑展宽等物理特性. 这期间主要的理论研究方法包括: Rytov 微扰法、差分方程法、梯度近似法、几何光学近似方法等^[4-6], 研究对象主要是球面波、平面波和高斯光波. 1971 年, Lutomirski 和 Yura^[7] 引入了一种新的方法, 就是现在熟知的广义惠更斯-菲涅耳积分法, 处理有限孔径的平面波在湍流介质中的传输问题. 1972 年, Yura^[8] 运用这种方法得到了高斯光束在湍流介质中传输后的互相干函数, 在一定条件下可以退化到平面波和球面波情况. 广义惠更斯-菲涅耳积分法可以方便地处理不同模式的光束 (包括部分相干光束) 在湍流中的平均光强、光束展宽、相干性退化等特性, 因此目前仍被研究人员广泛采用并用来研究部分相干光束在湍流大气中的传输行为. 实际上, 早在 1967 年, 苏联学者 Feizulin 和 Kravtsov^[9] 就独立地发展和运用广义惠更斯-菲涅耳方法研究了高斯光束在湍流大气中的光束展宽.

1972年, Kon和Tatarskiis^[10]研究了部分相干光束(高斯-谢尔模光束)在湍流大气传输过程中有效相干长度及光束的初始相干长度对光束平均光强的影响,这可能是最早的关于部分相干光束在湍流大气中传输行为的研究文献. 1978年,美国学者Leader^[11]基于广义惠更斯-菲涅耳原理的瑞利-索末菲积分公式得到了高斯-谢尔模光束在湍流大气中传输的互相干函数和平均光强的解析表达式,并研究了相干特性和光强在湍流中的演化. 随后, Wang和Plonus^[12]结合广义惠更斯-菲涅耳原理和Rytov相位结构二次近似方法得到了在弱湍流条件下高斯-谢尔模光束的互相干函数的普适表达式,在他们的研究中,还考虑了初始光源准直特性. 除了部分相干光束的光束展宽、平均光强、相干性等二阶统计的建模,研究人员也开始关注理论上更难处理的部分相干光束在湍流介质中的光强起伏(闪烁)特性的研究. 1981年, Leader^[13]研究了在弱湍流条件下任意尺寸大小的准直或聚焦的部分相干光束在传输过程中光强闪烁因子,研究中运用了广义惠更斯-菲涅耳积分和湍流中球面波四阶关联统计的方法. 随后, Wang等^[14]运用和Leader类似的方法进一步考虑了在接收面为有限孔径(孔径平滑效应)的条件下部分相干光束经过弱湍流大气传输后的光强闪烁因子. 苏联学者Banach等^[15,16]在此期间也研究了部分相干光束在湍流大气中的光强闪烁,其研究分成两种类型,即探测器的响应时间快于和慢于部分相干光束本身光强变化速度,发现两种类型对实验探测到的光强闪烁有重要的影响. 然而在此期间,学者们的研究重点放在理论研究上,实验研究成果较少. 理论研究发现在满足“慢探测器”的前提下,部分相干光束与完全相干光束相比,能有效地降低湍流引起的光强闪烁,具有重要的应用价值. 在1990—2000年,部分相干光束在湍流大气中传输特性的研究似乎突然被研究人员忽视了,只有少数的研究成果发表^[17,18].

从2002年开始,受到自由空间光通信、激光雷达等应用发展的影响,部分相干光束在湍流介质中的传输行为又重新引起了研究人员的兴趣. Gbur和Wolf^[19]从理论上研究了部分相干光束在湍流介质中光束平均光斑半径的演化,并从这个角度揭示了部分相干光束受到湍流的影响比相同条件下的相干光束小. 随后, Dogariu和Amarande^[20]利用热板模拟大气湍流效应,从实验上验证了部分相干

光束的平均光斑半径展宽受到湍流的影响比相干光束小,并随着光束相干长度的减小而进一步减小. Shirai等^[21]利用部分相干光束的相干模式分解,研究了该光束在湍流介质中的光束展宽和平均光强分布,并从模式分解角度解释了该光束受到湍流扰动较小的物理原因. 同期,美国陆军实验室Ricklin和Davidson^[22,23]着眼于部分相干光束在自由空间通信中应用的可能性,对部分相干光束在弱湍流中的平均光强、相干性演化、光强闪烁等特性做了进一步研究,并从理论上分析了误码率和光束相干性的关系,得到低相干性光源能大幅降低误码率的结论. Korotkova等^[24]利用激光束经过随机扰动屏模拟部分相干光束,得到了计算光强闪烁因子的解析形式,并分析了该光束在湍流大气中的光强闪烁因子和误码率的大小,也得到了与文献^[23]类似的结论. 此后,国内外学者对部分相干光束及其他类型的光束在湍流介质中传输的研究投入了极大的热情,每年有大量的研究文献发表.

这一时期,研究人员关注的重点是光束的模式、偏振态、相位等与湍流介质相互作用引起的一些特异的传输特性. 各种模式的光束,如拉盖尔-高斯光束^[25]、双曲余弦高斯光束^[26]、厄米-余弦-高斯光束^[27]、椭圆高斯光束^[28]、径向偏振光束^[29]、贝塞尔-高斯光束^[30]、艾里光束^[31]、涡旋光束^[32]等,在湍流大气中的平均光强、光束展宽、光斑漂移等特性得到了详细的研究. 尽管初始的光波模式不尽相同,研究人员得到的结论可以归纳为: 1) 光束在湍流大气中传输足够远的距离时,光强分布逐渐退化成高斯分布,与初始光束的光强分布无关,且湍流强度越大,退化成高斯分布的传输距离越短; 2) 光束发散角和光束展宽随湍流强度的增加而增大. 与此同时,研究人员还把目光转向各种类型的光束阵列在湍流大气中平均光强和发散角特性^[33–39],研究发现与单束光波相比,阵列光束也能有效抑制湍流引起的光强闪烁^[40,41]. 在部分相干光束湍流传输方面,不再是考虑单纯的高斯-谢尔模光束的传输特性,与完全相干光束类似,研究人员把光束的偏振态及模式与相干性结合起来考虑在湍流大气中的平均光强演化、光束发散角等二阶统计特性. 相干性和光波模式结合各类高阶部分相干光束,包括带扭曲相位的部分相干高斯-谢尔模光束^[42,43]、部分相干高阶高斯光束^[44–51]、部分相干平顶及空心光束^[52–55]等的平均光强和光束

发散的统计特性得到了广泛的研究. 同时, 部分相干部分偏振光束(随机电磁光束)在湍流大气中的偏振特性演化、平均光强演化特性也得到了深入的研究^[56–67]. 一个比较有意思的研究结果是随机电磁光束在湍流大气中传输时, 光束在远场的偏振度的值会恢复到光源面的偏振度的值^[58], 但这个结果至今还未得到实验证实.

由于光强闪烁与信息传输的误码率直接相关(光强闪烁越小, 误码率越低), 因此光强闪烁因子的研究具有更实际的意义. 从理论上讲, 光束光强闪烁因子的计算比光束平均光强、发散角等二阶统计要复杂得多, 而且基于广义惠更斯-菲涅耳原理和Rytov四阶复相位统计理论得到的结果与从近轴波动方程出发得到结果是不相符的. 一般认为从近轴波动方程出发得到的结果更为接近实际结果, 所以基于广义惠更斯-菲涅耳原理得到的部分相干光强闪烁因子结果只能从一定程度上得到一些正确的结论. 但由于这种方法能够得到近似的解析解, 还是被很多研究人员采用. 基于此理论, 人们研究了一些不同类型的部分相干光束, 如部分相干平顶光束^[68]、随机电磁光束^[69]、部分相干多高斯光束^[70]、贝塞尔关联光束^[71]、带扭曲相位部分相干光^[72]等的光强闪烁因子. 研究表明, 这些部分相干高阶光束的光强闪烁因子在相同条件下比高斯-谢尔模光束的低. 但需要注意的是, 部分相干高阶光束的发散角在同等条件下比高斯-谢尔模光束的大, 似乎是牺牲了接收端的能量达到降低闪烁因子的效果, 这个结果在完全相干高阶高斯光束中也适用.

近年来, 光场调控成为光学领域的热点研究课题之一, 部分相干光束的相干调控研究引起了国内外众多研究人员的兴趣, 一系列具有不同相干结构的部分相干光束模型被理论建模^[73]. 部分相干光束相干结构与湍流介质相互作用引发的一些新特性及新效应的研究成为一个重要的课题. 各类具有特殊相干结构的部分相干光束在湍流大气中传输的平均光强、质量因子、光束扩散等特性得到了深入的研究^[74–87]. 由于受到湍流和相干结构两个因素的影响, 这类部分相干光束在湍流介质中的平均光强首先会演化成一些特殊的形状, 如平顶分布、空心分布等, 然后逐渐退化为类高斯分布. 值得指出的是, 在同等条件下, 特殊相干结构的部分相干光束的发散角比传统的高斯-谢尔模光

束要大. 这类特殊相干结构的部分相干光束在湍流介质中的光强闪烁因子更值得关注, 尤其是非均匀关联光束, 它在自由空间中传输会出现类似于“自聚焦”的现象^[88]. Gu和Gbur^[89]研究了弱湍流中非均匀关联光束的光强闪烁因子, 结果发现在合适的参数下, 该光束比传统的高斯光束不仅具有更低的闪烁因子, 而且中心区域的光能量更大, 这就解决了部分相干光束发散角过大导致光能量发散较快的问题. 我们课题组在理论上研究了多高斯关联光束在弱湍流大气中的光强闪烁因子, 发现这种光束也能有效降低闪烁因子^[90], 该实验结果被美国迈阿密大学Korotkova及美国海军学院Avramov-Zamurovic教授在户外实验中验证^[91,92].

总体而言, 近几年有关激光束经过湍流大气传输的研究文献主要关注不同初始参数(如偏振、相位和相干结构)的激光束与湍流介质相互作用后的统计特性, 研究的目的一方面是探讨不同类型的光源与湍流相互作用的基本物理特性, 更为重要的是期望调控光源的参数达到一些更优的效果, 比如更低的光强闪烁、更高的能量接收效率等.

3 部分相干光束经过湍流大气的传输模型

3.1 部分相干光经过湍流大气传输的平均光强和相干性统计特性

大气层中空气无规则的运动导致空气的气压、温度、密度等无规则起伏称为大气湍流. 而大气的折射率取决于上述参数, 因此大气的折射率也随空间和时间做无规则的变化, 光波在湍流中的效应主要表现为强度起伏(光强闪烁)、相位起伏(相位的空间、时间起伏)和光束漂移(方向起伏)等. 一般而言, 湍流属于弱散射介质范畴, 因此光束的后向散射效应及偏振退化(耦合)效应可以忽略不计; 再者, 我们还需要假设在光束传输方向上折射率起伏的关联函数服从狄拉克函数分布. 运用上述假设, 从经典电磁理论出发, 光波在湍流中的标量亥姆霍兹方程表示为

$$\nabla^2 U(\mathbf{R}) + k^2 n^2(\mathbf{R}) U(\mathbf{R}) = 0, \quad (1)$$

式中, $U(\mathbf{R})$ 表示光束的某一个电场分量; $\mathbf{R} \equiv (x, y, z)$ 是空间三维坐标, 其中光束假定沿 z 方向传播; $k = 2\pi/\lambda$ 是光波的波数, λ 是光波波长;

$n(\mathbf{R}) = n_0 + n_1(\mathbf{R})$ 表示湍流介质的折射率分布, 其中 $n_0 \approx 1$, $n_1(\mathbf{R})$ 表示折射率的起伏变化, $\langle n_1(\mathbf{R}) \rangle \approx 0$, 角括号表示对系综(时间)的平均. 根据湍流统计理论, 折射率起伏在空间两点 $\mathbf{R}_1$ 和 $\mathbf{R}_2$ 的协方差函数可以表示为

$$\begin{aligned} \langle n_1(\mathbf{R}_1)n_1(\mathbf{R}_2) \rangle &= B_n(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) \\ &\approx \delta(z_1 - z_2)A_n(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \end{aligned} \quad (2)$$

式中, $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{r}, z)$, $\mathbf{r} \equiv (x, y)$ 表示与 z 轴垂直平面内的笛卡尔坐标; B_n 表示折射率起伏协方差(相关)函数, 根据 Kolmogorov 湍流统计理论, 在湍流惯性区域, 协方差函数正比于两点距离差的 $2/3$ 次方. 等式最右边运用了马尔可夫近似(Markov approximation), 即: 在光波传输方向上, 折射率起伏服从狄拉克函数分布, $A_n(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ 是二维的协方差函数.

方程(1)最为人熟知的两种处理方法是 Born 微扰法和 Rytov 扰动方法. Born 微扰法是把光波电场分量写成各级散射波的求和:

$$U(\mathbf{R}) = U_0(\mathbf{R}) + U_1(\mathbf{R}) + U_2(\mathbf{R}) + \cdots, \quad (3)$$

式中, $U_0(\mathbf{R})$ 表示未被扰动(散射)的电场分量, $U_1(\mathbf{R})$ 和 $U_2(\mathbf{R})$ 分别表示一级和二级散射分量. 与此相对应的是, Rytov 扰动方法是考虑电场分量受到一个复相位的扰动, 写成如下形式:

$$U(\mathbf{R}) = U_0(\mathbf{R}) \exp[\psi(\mathbf{R})], \quad (4)$$

式中, $\psi(\mathbf{R})$ 表示由湍流引起的复相位扰动, 也可写成如下级数形式,

$$\psi(\mathbf{R}) = \psi_1(\mathbf{R}) + \psi_2(\mathbf{R}) + \cdots, \quad (5)$$

$\psi_1(\mathbf{R})$ 和 $\psi_2(\mathbf{R})$ 分别表示一级和二级复相位的扰动. 对比(3)和(4)式, Born 和 Rytov 方法的不同点是: Born 方法把扰动场表示成求和形式, 而 Rytov 方法把扰动场表示为“相乘”形式. 以往的研究中, Born 方法成功地用于各种弱散射物体散射场的计算, 但是在湍流领域普遍使用的是 Rytov 方法研究光波经过湍流介质的统计特性. 究其原因, 可能是 Born 方法更适用于短距离的散射问题, 而 Rytov 方法更适用于光波长距离传输的微扰. 早期的关于光波在湍流介质中的传输研究大多是基于 Kolmogorov 湍流统计理论, 借助于 Rytov 方法从亥姆霍兹(近轴传输方程)出发讨论光波的统计性质, 得到了一些非常基础性的结果^[2,3], 但是这种方法的

数学要求较高, 对于复杂高阶光束以及部分相干光束, 很难从数学上严格的求解.

进入 21 世纪以来, 研究人员更倾向于用 Luttomiriski 和 Yura^[7] 发展的广义惠更斯-菲涅耳积分方法处理光波在湍流大气中的统计特性. 这种方法的优点是可以方便地处理各类不同的光波模式, 如高阶高斯光束、平顶光束等复杂激光束在湍流介质中的特性, 而且在弱湍流和强湍流条件下, 所得到的平均光强、光束发散角等性质能较好地符合实验结果^[93], 甚至在做了二次方近似之后仍与实验结果较好地符合^[94].

图 1 是光波在湍流介质中从入射面到出射面的示意图. 根据广义惠更斯-菲涅耳原理, 在湍流介质中入射面和出射面上的光波电场满足如下积分关系:

$$\begin{aligned} U(\boldsymbol{\rho}, L) &= -\frac{ik}{2\pi L} \int d^2\mathbf{r} U_0(\mathbf{r}, 0) \exp\left[\frac{ik(\boldsymbol{\rho}-\mathbf{r})^2}{2L}\right] \\ &\quad \times \exp[\psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}, L)], \end{aligned} \quad (6)$$

式中, L 表示从入射面到出射面的传输距离; $\mathbf{r}$ 和 $\boldsymbol{\rho}$ 是与传输轴垂直的入射面和出射面的位置矢量; $U_0(\mathbf{r}, 0)$ 和 $U(\boldsymbol{\rho}, L)$ 分别表示入射面和出射面上光波的电场分量; $\psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}, L)$ 表示的是从入射面到出射面由湍流介质引起的 Rytov 复相位扰动, 根据惠更斯-菲涅耳原理, 在出射面上的光波是入射面上每一点发出的球面波的相干叠加, 所以 $\psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\rho}, L)$ 实际代表的是球面波情况下 Rytov 复相位扰动. 在实际应用中, 人们更关注的是光波的平均光强、发散角等物理量, 对(6)式取复共轭, 然后乘(6)式, 取系综平均后得到

$$\begin{aligned} \Gamma(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2, L) &= \langle U(\boldsymbol{\rho}_1, L)U^*(\boldsymbol{\rho}_2, L) \rangle_s \\ &= \frac{k^2}{4\pi^2 L^2} \int \Gamma_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0) \exp\left[\frac{ik(\boldsymbol{\rho}_1 - \mathbf{r}_1)^2}{2L}\right] \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{ik(\boldsymbol{\rho}_2 - \mathbf{r}_2)^2}{2L}\right] \\ &\quad \times \langle \exp[\psi(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\rho}_1, L) + \psi^*(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\rho}_2, L)] \rangle_m \\ &\quad \times d^2\mathbf{r}_1 d^2\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (7)$$

式中, $\Gamma_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0) = \langle U_0(\mathbf{r}_1, 0)U_0^*(\mathbf{r}_2, 0) \rangle_s$ 是光波任意两点之间的系综平均, 在部分相干光范畴内, 通常称为互相干函数, 包含了光波的相干信息, 如果是完全相干光, 不需要进行系综平均运算; $\Gamma(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2, L)$ 是出射面上的互相干函数, 包含光束

的平均光强、相干性等信息; 等式最后一项尖括号内表示的是由湍流引起的复相位扰动的二阶统计平均; 尖括号中的下标“s”和“m”分别表示光源本身的振幅和相位的起伏和湍流引入的复相位二阶统计. 根据Kolmogorov湍流统计理论和Rytov微扰(只考虑到二阶微扰), (7)式最后一项可以表示为^[95]

$$\langle \exp [\psi(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\rho}_1, L) + \psi^*(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\rho}_2, L)] \rangle_m = \exp [2E_1(0, 0; 0, 0) + E_2(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)], \quad (8)$$

式中, 函数 E_1 和 E_2 分别表示为

$$\begin{aligned} E_1(0, 0; 0, 0) &= -2\pi^2 k^2 L \int_0^\infty \kappa \Phi_n(\kappa) d\kappa, \quad (9) \\ E_2(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= 4\pi^2 k^2 L \int_0^1 \int_0^\infty \kappa \Phi_n(\kappa) J_0[\kappa |(1-\xi)\boldsymbol{\rho}_d + \xi\mathbf{r}_d|] \\ &\quad \times d\xi d\kappa, \end{aligned} \quad (10)$$

其中, $\boldsymbol{\rho}_d = \boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_2$ 和 $\mathbf{r}_d = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ 分别表示出射和入射面上的位置矢量差; κ 是空间频率矢量 $\boldsymbol{\kappa} \equiv (\kappa_x, \kappa_y)$ 的模, $\boldsymbol{\kappa}$ 与空间坐标 $\mathbf{r}$ 组成傅里叶变换对; J_0 是零阶贝塞尔函数; $\Phi_n(\kappa)$ 表示湍流谱密度, 是(2)式协方差函数的傅里叶变换. 其中最为人们熟知的湍流谱密度函数是Kolmogorov谱, 它的表达式为

$$\Phi_n(\kappa) = 0.033 C_n^2 \kappa^{-11/3}, 1/L_0 \ll \kappa \ll 1/l_0, \quad (11)$$

式中, C_n^2 是折射率结构常数, 是衡量湍流强弱的一个参数, 通常情况下, 当 $C_n^2 < 10^{-13} m^{-2/3}$ 时, 称为“弱湍流”, 当 $C_n^2 > 10^{-13} m^{-2/3}$ 时, 称为“强湍流”这种对湍流强弱的划分方法也不是绝对的, 因为湍流的强弱也与在湍流中的传输距离密切相关; L_0 和 l_0 是湍流的外尺度和内尺度常数. (11)式适用的条件只是在湍流的惯性区域, 即谱空间频率值在内尺度和外尺度数的倒数之间. 如果假定外尺度为无穷大, 湍流谱在 κ 非常小时发散(趋于无穷大), 为了在计算上更好地应用, Tataskii 和 von Karman 对湍流谱进行了数学上的扩展, 使之能包含全部的空间频率, 又不含有奇点. 现在常用的湍流为 von Karman 湍流谱, 其表达式为

$$\Phi_n(\kappa) = 0.033 C_n^2 \frac{\exp(-\kappa^2/\kappa_m^2)}{(\kappa^2 + \kappa_0^2)^{11/6}}, 0 \leq \kappa < \infty, \quad (12)$$

其中 $\kappa_m = 5.92/l_0$, $\kappa_0 = C_0/L_0$, C_0 的值根据具体条件可以取不同的值, 一般为 $2\pi-8\pi$, 其他湍流谱的模型可以参考文献^[96]. 在现实环境中, 大气湍流在不同的地理区域, 同一天不同的时间段及不同的气象条件下都是不同的, 而且从物理上而言, 它的统计特性并不是严格静态的, 统计特性随时间的变化而变化, 所以用固定的湍流谱模拟光波的统计性质只能从一定程度上反映光波的变化. (12)式的湍流谱还可以扩展到 non-Kolmogorov 情况. 需要指出的是, 在得到(9)和(10)式的前提是运用了马尔可夫近似条件及假定湍流是各向同性的. 把(9)和(10)式代入(7)式, 一般来说是很难得到解析表达式的. 为了得到近似的解析表达式, 还需要引入一些近似条件, 对(10)式做进一步简化. 一种常用的简化是认为(10)式中的积分函数只在贝塞尔函数的变量 $\kappa |(1-\xi)\boldsymbol{\rho}_d + \xi\mathbf{r}_d| \ll 1$ 范围内有值, 其他区域的值趋于0, 在这个条件下, 贝塞尔函数可以只取泰勒级数的前两项作为近似值, 即: $J_0(x) \approx 1 - x^2/4$. 把这个条件代入(10)式, 积分后可以得到如下解析式:

$$\langle \exp [\psi(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\rho}_1, L) + \psi^*(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\rho}_2, L)] \rangle_m = \exp \left[-\frac{\pi^2 T k^2 z}{3} (\mathbf{r}_d^2 + \mathbf{r}_d \cdot \boldsymbol{\rho}_d + \boldsymbol{\rho}_d^2) \right], \quad (13)$$

其中

$$T = \int_0^\infty \kappa^3 \Phi_n(\kappa) d\kappa. \quad (14)$$

运用(13)式, 大部分的部分相干光束模型在湍流介质中的平均光强和相干性分布都能得到解析形式, 可以比较方便地分析这类光束的平均光强及相干性的演化过程. 值得注意的是, 运用贝塞尔函数级数展开的前两项作为近似是在强湍流条件下得到的^[21], 现有的部分文献并不遵照这个条件使用级数展开研究部分相干光束的二阶统计特性, 从一定程度上来说会引入一定的误差. 另外一种在大气湍流介质中常用的二阶复相位扰动统计模型是基于球面波在湍流中的波结构函数并结合二次近似条件^[22]:

$$\begin{aligned} &\langle \exp [\psi(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\rho}_1, L) + \psi^*(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\rho}_2, L)] \rangle_m \\ &\approx \exp \left[-\frac{1}{2} D(\mathbf{r}_d, \boldsymbol{\rho}_d, L) \right] \\ &\approx \exp \left[-\frac{1}{\rho_0^2} (\mathbf{r}_d^2 + \mathbf{r}_d \cdot \boldsymbol{\rho}_d + \boldsymbol{\rho}_d^2) \right], \end{aligned} \quad (15)$$

其中, D 是从入射面到出射面的球面波结构函数; $\rho_0 = (0.546C_n^2 k^2 L)^{-3/5}$ 是球面波在湍流大气中传输的相干长度. 如果湍流谱为 Kolmogorov 谱的形式, 从数学上得到的严格解是 ρ_0 的 $5/3$ 次方, 而不是 2 次方的形式, 但是为了计算的方便, 大多数文献采用了二次方近似条件. 由二次方近似而引起的计算误差一般都在可接受的范围内.

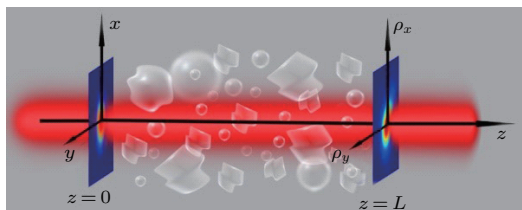


图1 光波从入射面经过湍流大气到达出射面的示意图
Fig. 1. Schematic for the propagation of light beams through turbulent atmosphere from input plane to output plane.

3.2 部分相干光束在湍流大气中的平均光斑宽度及发散角

光波在湍流介质中传输的光束平均光斑宽度及发散角的变化能提供光束能量发散快慢的信息, 同时也能计算光束在传输过程中的质量因子的演化. 光束的平均光斑宽度和发散角根据定义可以从光束的平均光强信息中直接得到, 更全面地计算部分相干光束在湍流大气中阶矩的统计信息, 需要借助于部分相干光束在湍流介质中的 Wigner 函数. 四川大学张彬课题组^[97]得到了部分相干光束在湍流介质中传输过程中光束二阶矩矩阵, 可以方便地得到各类光束的任意阶矩信息. 光束在传输过程中的平均光斑宽度定义为^[21]

$$\rho^2(z) = \frac{\iint \rho^2 \langle I(\rho, z) \rangle d^2 \rho}{\iint \langle I(\rho, z) \rangle d^2 \rho}. \quad (16)$$

根据文献^[19], 光束的平均半径可以表示成如下普适的形式:

$$\rho^2(z) = \sigma_I^2 + \sigma_J^2 z^2 + F_2 z^3, \quad (17)$$

(17) 式右端第一项表示光束的初始(光源面)的光斑宽度; 第二项表示的是光束在自由空间中传输过程中由衍射引入的光斑发散, 与传输距离的平方成正比, σ_J^2 是自由空间中远场发散角; 第三项表示的是由湍流介质引入的光束的额外发散, 与传输距离的三次方成正比, 其中

$$F_2 = \frac{2\pi^2}{3} \int_0^\infty \kappa^3 \Phi_n(\kappa) d\kappa. \quad (18)$$

(18) 式表明第三项只与湍流特性有关, 而与光束的初始状态无任何关联. 这就是说, 在传输距离足够大或者湍流强度足够强(F_2 足够大), 光束的平均光斑半径只取决于第三项, 即湍流引起的光束扩散, 而且几乎所有光束的平均半径都是一致的, 与光束的初始参数无关. 如果初始光斑是椭圆形状, 在湍流大气中椭圆率会逐渐减小, 最终变成近似圆形.

要得到部分相干光束任意阶矩的信息, 最方便的方法是借助于部分相干光束的 Wigner 分布函数:

$$h(\rho_s, \theta, z) = \left(\frac{k}{2\pi}\right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Gamma(\rho_s, \rho_d, z) \times \exp(-ik\theta \cdot \rho_d) d^2 \rho_d, \quad (19)$$

其中, $\rho_s = (\rho_1 + \rho_2)/2$, $\Gamma(\rho_s, \rho_d, z)$ 是部分相干光束在出射面上的互相干函数, θ 是与部分相干光束平均发散角相关的一个量. 从 Wigner 函数出发, 光束沿 x 轴和 y 轴的平均光斑半径及发散角阶矩定义为

$$\begin{aligned} & \langle \rho_x^{n_1} \rho_y^{n_2} \theta_x^{m_1} \theta_y^{m_2} \rangle \\ &= \frac{1}{P} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_x^{n_1} \rho_y^{n_2} \theta_x^{m_1} \theta_y^{m_2} h(\rho, \theta, z) d^2 \rho d^2 \theta, \end{aligned} \quad (20)$$

其中,

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} h(\rho, \theta, z) d^2 \rho d^2 \theta, \quad (21)$$

P 表示光束所携带的总能量. 根据(20)式, 部分相干光束的任意阶矩都可以求得. 利用 Wigner 函数分布具体计算部分相干空心光束、部分相干平顶光束及扭曲部分相干光束的二阶矩的方法, 可参考文献^[55, 98, 99].

3.3 部分相干光束在湍流大气中传输的光强闪烁

光波在湍流介质中的传输效应, 除了光束发散角变大、相干性退化、光斑位置的随机漂移等, 最主要的是光强随时间发生随机变化(光强起伏). 晚上我们观察某些星星时, 会发现星星“眨眼睛”现象, 这就是星星“发出”的光经过地球大气湍流引起的光强起伏. 在自由空间光通信中, 这个由湍流引起的随机光强起伏是导致系统误码率上升的主要因素. 通常, 用闪烁因子定义光强起伏的强弱:

$$\sigma_I^2(\rho; z) = \frac{\langle \Delta I^2(\rho; z) \rangle}{\langle I(\rho; z) \rangle^2}, \quad (22)$$

式中, $I(\boldsymbol{\rho}; z)$ 是接收面上 $\boldsymbol{\rho}$ 点处的瞬时光强; $\Delta I(\boldsymbol{\rho}; z) = I(\boldsymbol{\rho}; z) - \bar{I}(\boldsymbol{\rho}; z)$, $\bar{I}(\boldsymbol{\rho}; z) = \langle I(\boldsymbol{\rho}; z) \rangle$ 是平均光强; 尖括号表示对系综的平均. 从 (22) 式看出, 闪烁因子是光强起伏的归一化协方差.

对于部分相干光束来说, 需要考虑三个特征时间的大小: 1) 部分相干光束自身光强扰动的特征时间 τ_s ; 2) 大气湍流介质随时间变化快慢的特征时间 τ_a ; 3) 探测器探测光强的积分时间 τ_d . 这三个特征时间的大小, 将会大幅度影响探测到实际的光强闪烁因子的大小. 如果 $\tau_d \gg \tau_s$, 探测器“感受”不到部分相干光束自身的光强扰动, 如果 $\tau_d \ll \tau_s$, 那么探测器能感知部分相干光束自身引起的光强扰动. 据此可以把探测器分成两类, 一类是“快探测器”, 满足条件 $\tau_d \ll \tau_s \ll \tau_a$, 即探测器的探测时间要远小于部分相干光束自身光强扰动时间和湍流介质变化的时间, 它可以同时探测到湍流引起的和光源自身扰动导致的光强变化; 另一类是“慢探测器”, 满足 $\tau_s \ll \tau_d \ll \tau_a$, 即探测器的探测时间介于湍流介质变化特征时间和部分相干光束自身光强扰动时间, 这里部分相干光束自身引起的光强变化时间要远远小于湍流介质变化时间, 所以探测器测量只是湍流介质引起的光强起伏. 现阶段大部分研究部分相干光束在湍流介质中的光强闪烁特性的文献都是基于“慢探测器”原理而建立起来的理论框架进行的. 基于广义惠更斯-菲涅耳原理, 部分相干光束在湍流介质传输过程中入射面和出射面上的四阶统计特性的关系如下:

$$\begin{aligned} & \Gamma(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2, \boldsymbol{\rho}_3, \boldsymbol{\rho}_4, L) \\ &= \langle U(\boldsymbol{\rho}_1, L) U^*(\boldsymbol{\rho}_2, L) U(\boldsymbol{\rho}_3, L) U^*(\boldsymbol{\rho}_4, L) \rangle \\ &= \frac{k^4}{(2\pi L)^4} \iiint d^2\mathbf{r}_1 d^2\mathbf{r}_2 d^2\mathbf{r}_3 d^2\mathbf{r}_4 \\ & \times \langle U_0(\mathbf{r}_1, 0) U_0^*(\mathbf{r}_2, 0) U_0(\mathbf{r}_3, 0) U_0^*(\mathbf{r}_4, 0) \rangle_s \\ & \times \exp \left[\frac{ik(\boldsymbol{\rho}_1 - \mathbf{r}_1)^2}{2L} - \frac{ik(\boldsymbol{\rho}_2 - \mathbf{r}_2)^2}{2L} \right. \\ & \left. + \frac{ik(\boldsymbol{\rho}_3 - \mathbf{r}_3)^2}{2L} - \frac{ik(\boldsymbol{\rho}_4 - \mathbf{r}_4)^2}{2L} \right] \\ & \times \langle \exp [\psi(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\rho}_1, L) + \psi^*(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\rho}_2, L) \\ & + \psi(\mathbf{r}_3, \boldsymbol{\rho}_3, L) + \psi^*(\mathbf{r}_4, \boldsymbol{\rho}_4, L)] \rangle_m. \end{aligned} \quad (23)$$

(23) 式积分中尖括号下标“s”和“m”分别表示对部分相干光束自身引起光强起伏的平均和湍流介质复相位扰动引起的统计平均. 在慢探测器理论框架下, 并假定部分相干光束的复振幅变化满足高斯

统计, 这样我们可以把部分相干光束的四阶统计简化为

$$\begin{aligned} & \langle U_0(\mathbf{r}_1, 0) U_0^*(\mathbf{r}_2, 0) U_0(\mathbf{r}_3, 0) U_0^*(\mathbf{r}_4, 0) \rangle_s \\ &= \Gamma_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Gamma_s(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4), \end{aligned} \quad (24)$$

其中 Γ_s 为入射面上光束的互相干函数. 湍流介质引起的复相位四阶统计可以简化为

$$\begin{aligned} & \langle \exp [\psi(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\rho}_1, L) + \psi^*(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\rho}_2, L) \\ & + \psi(\mathbf{r}_3, \boldsymbol{\rho}_3, L) + \psi^*(\mathbf{r}_4, \boldsymbol{\rho}_4, L)] \rangle_m \\ &= \exp [4E_1(0, 0; 0, 0) + E_2(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ & + E_2(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_4; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) + E_2(\boldsymbol{\rho}_3, \boldsymbol{\rho}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \\ & + E_2(\boldsymbol{\rho}_3, \boldsymbol{\rho}_4; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) + E_3(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_3; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \\ & + E_3^*(\boldsymbol{\rho}_2, \boldsymbol{\rho}_4; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4)], \end{aligned} \quad (25)$$

E_1 和 E_2 表达式见 (9) 和 (10) 式, E_3 表达式为

$$\begin{aligned} & E_3(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= -4\pi^2 k^2 L \int_0^1 \int_0^\infty \kappa \Phi_n(\kappa) J_0[\kappa |(1-\xi)\boldsymbol{\rho}_d + \xi\mathbf{r}_d|] \\ & \times \exp \left[-\frac{iL\kappa^2}{k} \xi(1-\xi) \right] d\xi d\kappa. \end{aligned} \quad (26)$$

但是, (25) 式过于复杂, 利用 (25) 式很难得到部分相干光束在湍流介质传输过程中的解析表达式. 一种可行的方法是对 (25) 式简化, 得到一些近似表达式. 目前较多的是在弱湍流近似下, (25) 式可以近似表示为

$$\begin{aligned} & \langle \exp [\psi^*(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\rho}) + \psi(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\rho}) \\ & + \psi^*(\mathbf{r}_3, \boldsymbol{\rho}) + \psi(\mathbf{r}_4, \boldsymbol{\rho})] \rangle_m \\ &= \exp [-0.5D_\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - 0.5D_\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4) \\ & - 0.5D_\psi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3) - 0.5D_\psi(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)] \\ & \times \exp [0.5D_\psi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4) + 0.5D_\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)] \\ & \times \exp [2B_x(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4, 0) + 2B_x(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)] \\ & \times \exp [iD_{xs}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_4) - iD_{xs}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)], \end{aligned} \quad (27)$$

式中, $D_\psi(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) = 2|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|^2 / \rho_0^2$ ($a, b = 1, 2, 3, 4$) 是球面波的波结构函数; $D_{xs}(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|^2 / \rho_{xs}^2$ 是振幅对数相位结构函数; $\rho_{xs}^2 = (0.114k^{13/6} C_n^2 z^{5/6})^{-1/2}$ 是球面波对数振幅和相位的相干长度; $B_x(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) = \sigma_{xs}^2 - 0.5(1/\rho_x^2 - 1/\rho_x^2)|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$ 是对数振幅关联函数; $1/\rho_x^2 = 0.425C_n^2 k^{13/6} z^{5/6}$ 是球面波对数振幅方差. 基于 (27) 式, 可以计算一些相对简单的部分相干光束模

型的光强闪烁因子^[41,72,100],但是对于一些复杂的部分相干光束,依靠(27)式还是很难得到解析式.

除了上述方法之外,另外一种计算部分相干光束在湍流中的闪烁因子的方法是在完全相干光束的出射面上放置一个满足高斯统计的随机相位屏,结合湍流介质的谱特性,这种方法成功地得到了高斯-谢尔模光束和随机电磁光束的光强闪烁因子^[24,69].从原理上来说,这种方法可推广到其他更为复杂的部分相干光束情况,但是这个推广至今还未见文献报道.2006年,Berman和Chumak^[101]报道了另外一种光子流概率密度的方法计算部分相干光束的闪烁因子.

近几年,本课题组开展了一些部分相干光束经过实验室模拟湍流后的光强闪烁因子的实验研究.相比于同等条件下的部分相干光束,附加一个涡旋相位(部分相干涡旋光束)后能有效地降低光束经过湍流后的光强闪烁因子,并且光强闪烁因子还随着涡旋拓扑荷数的增加而减小^[102].除了相位的影响,我们还研究了部分相干径向偏振光束经过湍流介质后的闪烁因子,与涡旋相位类似,叠加径向偏振后,光强闪烁因子也进一步减小^[103].

4 部分相干光经过湍流大气传输的相位屏数值模拟方法

4.1 随机相位屏模拟完全相干光束在大气湍流中的传输

在第3节,我们主要回顾了基于广义惠更斯-菲涅耳原理和Rytov微扰理论计算部分相干光束经过湍流介质的传输特性.由于Rytov方法是基于长时间统计平均后的特性,所以只能计算光波在湍流介质中的平均统计特性,即平均光强、光斑半径等,而无法得知光束“瞬时”的强度特性.根据实验测量的数据,高斯光束经过湍流介质传输后出射面上的光强是偏离高斯形状的,会发生光斑变形、扭曲,在强湍流条件下,光斑会瞬时分裂成几个或多个散斑.

多相位屏是目前运用最广泛的模拟光波经过湍流大气传输的数值模拟方法,该方法不仅可以得到光束的平均光强、相干性演化及光强闪烁因子等二阶和四阶统计特性,还能得到光束的瞬时光强分布.在这一节中,先介绍多相位屏方法的原理,然后再探讨把多相位屏方法运用到部分相干光束.

相位屏方法的原理和方法在文献^[104]中已经有详细的描述和介绍,先简单回顾该方法的原理和流程.从(1)式所表达的湍流中的亥姆霍兹方程出发,如果考虑的光束是沿 z 方向传输的傍轴光波,那么 $U(\mathbf{R})$ 可以写成如下形式:

$$U(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}) \exp(ikz), \quad (28)$$

其中, $\mathbf{R} \equiv (x, y, z)$, $V(\mathbf{R})$ 是关于 z 的缓变函数.把(28)式代入(1)式,运用湍流折射率起伏 $n(\mathbf{R}) = n_0 + n_1(\mathbf{R})$ 关系,经过化简得到如下傍轴近似下光束传输方程

$$2ik\partial_z V(\mathbf{R}) + \nabla_{\perp}^2 V(\mathbf{R}) + 2k^2 n_1(\mathbf{R}) V(\mathbf{R}) = 0, \quad (29)$$

其中, $\nabla_{\perp}^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2$; $n_1(\mathbf{R})$ 是湍流折射率起伏,其平均值为零.从(29)式可以看出湍流的扰动来自于第3项.如果只考虑自由空间光波的传输方程(第3项为零):

$$2ik\partial_z V(\mathbf{r}, z) = -\nabla_{\perp}^2 V(\mathbf{r}, z), \quad (30)$$

其中, $\mathbf{r} \equiv (x, y)$.对(30)式中的 $V(\mathbf{r}, z)$ 做关于 $\mathbf{r}$ 的傅里叶变换,得到

$$\frac{\partial F(\boldsymbol{\kappa}, z)}{\partial z} = \frac{i\boldsymbol{\kappa}^2 F(\boldsymbol{\kappa}, z)}{2k}, \quad (31)$$

其中, $\boldsymbol{\kappa} \equiv (\kappa_x, \kappa_y)$ 是 $\mathbf{r}$ 对应的空间频率;函数 F 是 V 的傅里叶变换.(31)式从 z' 面传输到 z 平面的一个解可以表示为

$$F(\boldsymbol{\kappa}, z) = F(\boldsymbol{\kappa}, z') \exp[i\boldsymbol{\kappa}^2(z - z')/(2k)], \quad (32)$$

其中, $\exp[i\boldsymbol{\kappa}^2 z/(2k)]$ 是光波 V 从光源面 $z = 0$ 到 z 平面的相位传输因子.根据(32)式,可以把光波从空间频率域变换到实空间域.由于第3项的效果相当于湍流引起的相位随机扰动,从物理上讲,湍流介质在空间上是连续分布的,相位屏的原理是把连续湍流介质等效为在光波传输方向上放置一些分立随机相位屏.如图2所示,在等间隔的传输距离上放置随机相位屏,一个相位屏引起的相位扰动相当于传输 Δz 距离后的湍流累计相位扰动效果,传输 $z = n \times \Delta z$ 后得到的输出场作为通过湍流介质后的场.

根据几何光学,在实空间相位随机扰动的关联函数可以表示成

$$B_{\theta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = k^2 \int_0^{\Delta z} \int_0^{\Delta z} \langle n_1(\mathbf{R}_1) n_1(\mathbf{R}_2) \rangle dz_1 dz_2. \quad (33)$$

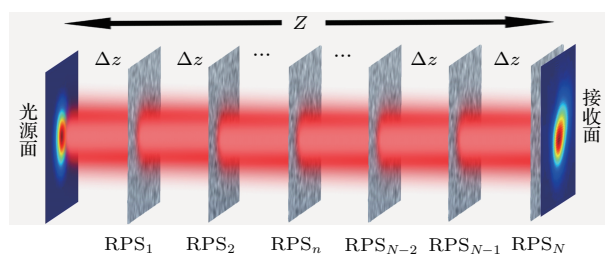


图2 光波在多相位屏中传输的示意图

Fig. 2. Schematic for light beams propagating in the multi-random phase screen.

把(2)式代入(33)式, 利用狄拉克函数的积分特性得到:

$$B_{\theta}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = k^2 \Delta z A_n(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (34)$$

$A_n(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ 是与传输轴垂直的平面内湍流折射率扰动的协方差(关联)函数, 与湍流谱密度的关系为

$$A_n(\mathbf{r}) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_n(\boldsymbol{\kappa}, \kappa_z = 0) \exp(i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}) d^2\boldsymbol{\kappa}. \quad (35)$$

根据(33)–(35)式, 可以得到湍流中相位关联谱密度与折射率关联谱密度(相位关联函数的傅里叶变换)的关系:

$$\Phi_{\theta}(\boldsymbol{\kappa}) = 2\pi \Delta z k^2 \Phi_n(\boldsymbol{\kappa}). \quad (36)$$

根据(36)式, 只要给定湍流的折射率谱密度函数, 就能通过数值方法得到相位屏上的随机相位. 具体计算方法如下: 首先产生 $N \times N$ 行和列的满足方差为1的高斯统计随机数, 然后产生的随机数矩阵与相位关联谱密度的平方根 $\Delta_k^{-1} \sqrt{\Phi_{\theta}(j\Delta_k, n\Delta_k)}$ 相乘, 其中 $\Delta_k = 2\pi/(N\Delta)$, Δ 为离散的空间频率的最小间隔(一个像素点大小). 最后对相乘后的矩阵进行二维离散傅里叶变换得到复数相位的矩阵 $\theta_1 + i\theta_2$. θ_1 和 θ_2 任取一个都可以作为相位屏的随机相位矩阵. 这样相位屏数值模拟方法的具体流程如下:

1) 对发射面上光束的电场做傅里叶变化, 通过自由空间传输到达第1个相位屏前,

$$\begin{aligned} & \tilde{E}^{(1)}(\mathbf{k}_{f1\perp}, 0) \exp[-i\mathbf{k}_{f1\perp}^2 \Delta z / (2k)] \\ & \rightarrow \tilde{E}^{(1)}(\mathbf{k}_{f1\perp}, \Delta z); \end{aligned} \quad (37)$$

2) 光束穿过第1个随机相位屏, 受到相位屏的相位扰动,

$$E^{(1)}(\mathbf{r}_1, \Delta z) \exp[i\theta_1(\mathbf{r}_1)] \rightarrow E^{(2)}(\mathbf{r}_2, \Delta z); \quad (38)$$

3) 对电场 $E^{(2)}(\mathbf{r}_2, \Delta z)$ 做傅里叶变换, 光束再通过自由空间传输到达第2个相位屏前,

$$\begin{aligned} & \tilde{E}^{(2)}(\mathbf{k}_{f2\perp}, \Delta z) \exp[-i\mathbf{k}_{f2\perp}^2 \Delta z / (2k)] \\ & \rightarrow \tilde{E}^{(2)}(\mathbf{k}_{f2\perp}, 2\Delta z); \end{aligned} \quad (39)$$

4) 光束穿过第2个随机相位屏, 受到相位屏的相位扰动,

$$E^{(2)}(\mathbf{r}_2, 2\Delta z) \exp[i\theta_2(\mathbf{r}_2)] \rightarrow E^{(3)}(\mathbf{r}_3, 2\Delta z). \quad (40)$$

如此循环, 直到通过所有的湍流随机相位屏. 上述各式中, $\Delta z = z/m$, z 是光束的传输距离, m 为湍流随机相位屏的个数; $\theta_i(\mathbf{r}_i)$ 是第 i 张湍流随机相位屏的扰动相位. 到达接收面的光波的电场分布认为是通过湍流介质后的瞬时电场, 要用数值模拟法得到光波的平均统计特性, 需要生成 n 组(每一组包含 m 个相位屏)相位屏组合放置在传输路径上, n 组之间的电场认为是不相干的, 利用这 n 组电场就可以计算平均光强、相干性变化及光强闪烁因子等特性.

在数值模拟中, 相位屏间隔的距离 Δz 之内属于弱湍流的范畴, 一般来说, 是用平面波在 Δz 距离之内的 Rytov 方差(平面波的闪烁因子) $\sigma_R^2 = 1.23 C_n^2 k^{7/6} \Delta z^{11/6} < 0.1$ 来简单的判定. 并且, 另一个需要满足的条件是在传输距离 Δz 内 Rytov 方差是整个传输距离 Rytov 方差的 10% 以内. 在合成相位屏幕过程中, 由于 Kolmogorov 湍流谱: $\Phi_n(\kappa) = 0.033 C_n^2 \kappa^{-11/3}$ 在 $\kappa \rightarrow 0$ 时趋于无穷大, 在零频附近, 湍流谱随 κ 的变化而急剧变化, 而数值模拟中一般是等间隔采样的, 这样导致在零频附近湍流谱的误差增大, 为了减小在零频处的误差, 研究人员提出了一些采样方法来修正零频附近的误差 [104,105].

4.2 部分相干光束经过湍流大气传输的相位屏模拟方法

与完全相干光不同, 部分相干光束一般是用交叉谱密度函数或者互相干函数来描述它的统计特性, 而不是直接以光束的电场来描述, 所以相位屏模拟方法无法直接应用到部分相干光束的情况. 一种可行方法是相干模式分解方法, 即把部分相干光束看成是不同模式的完全相干光束的非相干叠

加^[106],

$$W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_n \lambda_n(\omega) E_n^*(\mathbf{r}_1, \omega) E_n(\mathbf{r}_2, \omega), \quad (41)$$

式中, W 是部分相干光束的交叉谱密度; ω 是光波的圆频率; $\lambda_n(\omega)$ 是非负的本征值, 代表模式的权重; $E_n(\mathbf{r}, \omega)$ 表示其中一个模式的电场. 利用(41)式, 把组成部分相干光束的每一个模式分量经过同样的 n 个相位屏组传输进行数值模拟计算, 然后非相干叠加, 得到部分相干光束的统计特性. 然而, 对任意的部分相干光束进行(40)式的模型分解并得到对应的解析解还有一定的难度, 目前只有少数几种部分相干光束、如高斯-谢尔模光束, 带扭曲相位的高斯-谢尔模光束有解析形式的模式分解^[107,108].

另外一种方法是在完全相干光束的光源面上设置一个满足一定统计特性的随机相位屏(随机相位屏的制作方法与湍流随机相位屏的方法一致, 只是谱密度函数不同)来模拟部分相干光束^[109], 但是纯实数的随机相位屏只能用来模拟相干性分布是高斯函数的部分相干光束, 研究人员利用这个类型的随机相位屏开展了高斯-谢尔模光束、部分相干平顶涡旋光束经过湍流大气传输的相位屏数值模拟计算^[110,111]. 纯相位屏虽然可以在实验上通过空间光调制器方便地产生, 但是由于纯相位屏的相位关联函数与所产生的部分相干光束的相干函数并不一致, 导致在数值计算上只能模拟关联函数为高斯函数的部分相干光束, 存在一定的局限性. 复数屏(光源的振幅和相位同时进行调制)能很好地克服这一缺点^[112], 复数屏的关联函数严格地等于部分相干光束的关联函数, 因此可以用来模拟任意相干结构的部分相干光束. 假设一完全相干光束经过复数屏调制后的电场为

$$E(\mathbf{r}, 0) = E_0(\mathbf{r}, 0) T(\mathbf{r}), \quad (42)$$

其中, $E_0(\mathbf{r}, 0)$ 是调制前的光场的复振幅; $T(\mathbf{r})$ 为具有一定空间关联特性的随机复透射函数(复数屏), 假设 $T(\mathbf{r})$ 满足高斯统计, 其一阶统计平均为零, 二阶统计只依赖于两点间的距离变化,

$$\langle T(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad \langle T^*(\mathbf{r}_1) T(\mathbf{r}_2) \rangle = \mu(\Delta\mathbf{r}), \quad (43)$$

$\Delta\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, 二阶统计平均为对应的光源的空间关联(相干)函数.

数值模拟产生复屏的方法与产生随机相位屏的方法类似, 首先我们需要获知部分相干光场的空

间关联函数的功率谱密度函数, 对空间相干度函数进行傅里叶变化, 即

$$S(\mathbf{f}) = \int \mu(\Delta\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{f} \cdot \Delta\mathbf{r}) d^2\Delta\mathbf{r}, \quad (44)$$

其中, $\mathbf{f}$ 是空频域矢量. 在傅里叶域中, 复屏又可以表示为功率谱密度函数的平方根和零均值、单位方差的复高斯随机数的乘积, 即

$$\tilde{T}(\mathbf{f}) = R(\mathbf{f}) S^{1/2}(\mathbf{f}), \quad (45)$$

$\tilde{T}(\mathbf{f})$ 为 $T(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换. 因此对 $\tilde{T}(\mathbf{f})$ 进行反傅里叶变换就可以得到复屏 $T(\mathbf{r})$, 也就可以实现对具有 $\mu(\Delta\mathbf{r})$ 相干结构的部分相干光束的数值模拟.

在湍流理论中, 一般假设光源的振幅、相位变化时间要比探测器的积分时间小很多; 探测器的积分时间要比湍流引起的相位变化时间小很多, 即 $\tau_s \ll \tau_d \ll \tau_a$, 也就是说探测器仅仅只测量湍流引起的光束特征随时间的变化. 基于这个关系, 部分相干光束在大气湍流中的数值模拟逻辑过程表述如下:

- 1) 湍流相位屏的合成, 然后固定在传输路径上(湍流相位屏的合成上文已提及);
- 2) 通过 K_1 张复屏合成部分相干光束, 并使每一帧(一张复屏)电场单独通过由多相位屏模拟的大气湍流(上文提及)到达接收面;
- 3) 在接收面接收 K_1 帧经过多相位屏的电场, 并对 K_1 帧电场取平均, 得到的平均值就是通过大气湍流之后的一帧部分相干光束;
- 4) 步骤1—3循环 K_2 次, 得到 K_2 帧部分相干光束通过大气湍流的结果, 可以利用这 K_2 帧结果分析计算部分相干光束通过大气湍流之后的统计特性.

上述数值模拟方法也可以推广用来处理部分相干矢量光束经过湍流大气传输.

5 总结与展望

本文回顾了部分相干光在湍流大气中传输行为的研究进展、基本传输模型理论及相位屏模拟的数值方法. 与完全相干光束相比, 部分相干光束在湍流大气中传输能有效抵抗湍流带来的光束展宽、光斑漂移、光强闪烁等负面影响. 但是, 也应该注意到这种抵抗负面效应的效果是牺牲了接收面上的能量接收率, 因为同等条件下, 部分相干光束的发

散角比完全相干光束要大. 惟一例外是非均匀关联光束, 在合适的参数下, 它不仅具有较低的光强闪烁因子, 而且具有较高的能量接收效率, 但是如何高效地产生这类非均匀关联光束^[113,114], 目前还是一个难题.

近年来, 光场调控受到越来越多研究人员的关注, 逐渐成为光学领域的热点研究课题之一. 光场的多维调控, 包括振幅、相位、偏振、相干性等的方法和技术越来越成熟, 这些特殊调制光场在湍流大气中的传输行为及与湍流介质的相互作用是值得重点研究的一个课题, 特别是利用光束的某些特性变化反演大气湍流的参数. 近几年, 关于部分相干光束在湍流中的研究文献大多是关于理论计算和数值模拟研究光束的传输行为, 相应的实验研究文献较少. 开展户外部分相干光束在湍流大气中的实验研究还需要进一步加强, 这有待于部分相干光束的产生和调控技术的相对成熟.

参考文献

- [1] Kolmogorov A N 1941 *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **30** 299
- [2] Chernov L A 1960 *Wave Propagation in a Random Medium* (New York: McGraw-Hill) pp15–180
- [3] Tatarskii V I 1961 *Wave Propagation in a Turbulent Medium* (New York: McGraw-Hill) pp8–237
- [4] Beran M 1970 *J. Opt. Soc. Am.* **60** 518
- [5] Fante R L 1974 *J. Opt. Soc. Am.* **64** 592
- [6] Brown W P 1971 *J. Opt. Soc. Am.* **61** 1051
- [7] Lutomirski R F, Yura H T 1971 *Appl. Opt.* **10** 1652
- [8] Yura H T 1972 *Appl. Opt.* **11** 1399
- [9] Feizulin Z I, Kravtsov Y A 1967 *Radiophys. Quantum Electron.* **10** 33
- [10] Kon A I, Tatarskii V I 1972 *Radiophys. Quantum Electron.* **15** 1187
- [11] Leader J C 1978 *J. Opt. Soc. Am.* **68** 175
- [12] Wang S C H, Plonus M A 1979 *J. Opt. Soc. Am.* **69** 1297
- [13] Leader J C 1981 *J. Opt. Soc. Am.* **71** 542
- [14] Wang S J, Baykal Y, Plonus M A 1983 *J. Opt. Soc. Am.* **73** 831
- [15] Banach V A, Buldakov V M, Mironov V L 1983 *Opt. Spectrosc.* **54** 1054
- [16] Banakh V A, Buldakov V M 1983 *Opt. Spectrosc.* **55** 707
- [17] Wu J 1990 *J. Mod. Opt.* **37** 671
- [18] Wu J, Boardman A D 1991 *J. Mod. Opt.* **38** 1355
- [19] Gbur G, Wolf E 2002 *J. Opt. Soc. Am. A* **19** 1592
- [20] Dogariu A, Amarande S 2003 *Opt. Lett.* **28** 10
- [21] Shirai T, Dogariu A, Wolf E 2003 *J. Opt. Soc. Am. A* **20** 1094
- [22] Ricklin J C, Davidson F M 2002 *J. Opt. Soc. Am. A* **19** 1794
- [23] Ricklin J C, Davidson F M 2003 *J. Opt. Soc. Am. A* **20** 856
- [24] Korotkova O, Andrews L C, Phillips R L 2004 *Opt. Eng.* **43** 330
- [25] Young C Y, Gilchrest Y V, Macon B R 2002 *Opt. Eng.* **41** 1097
- [26] Eyyuboğlu H T, Baykal Y 2005 *Appl. Opt.* **44** 976
- [27] Eyyuboğlu H T 2005 *Opt. Commun.* **245** 37
- [28] Cai Y J, He S L 2006 *Opt. Lett.* **31** 568
- [29] Cai Y J, Lin Q, Eyyuboğlu H T, Baykal Y 2008 *Opt. Express* **16** 7665
- [30] Cil C Z, Eyyuboğlu H T, Baykal Y, Korotkova O, Cai Y J 2010 *Appl. Phys. B* **98** 195
- [31] Chu X X 2011 *Opt. Lett.* **36** 2701
- [32] Wang T, Pu J X, Chen Z Y 2009 *Opt. Commun.* **282** 1255
- [33] Cai Y J, Chen Y, Eyyuboğlu H T, Baykal Y 2007 *Appl. Phys. B* **88** 467
- [34] Zhou P, Wang X L, Ma Y X, Ma H T, Xu X J, Liu Z J 2011 *Appl. Opt.* **50** 1234
- [35] Chen C Y, Yang H M, Kavehrad M, Zhou Z 2014 *Opt. Lasers Eng.* **52** 106
- [36] Ji X L, Pu Z C 2010 *Opt. Commun.* **283** 3884
- [37] Wang K L, Zhao C L 2014 *Opt. Laser Technol.* **57** 44
- [38] Baykal Y 2014 *Appl. Opt.* **53** 1284
- [39] Cheng K, Jiao L Y, Zhong X Q 2016 *Opt. Commun.* **367** 112
- [40] Ma D T, Wei J B, Zhuang Z W 2004 *Acta Opt. Sin.* **24** 1020 (in Chinese) [马东堂, 魏急波, 庄钊文 2004 光学学报 **24** 1020]
- [41] Yuan Y S, Cai Y J 2011 *J. Opt.* **13** 125701
- [42] Cai Y J, He S L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 041117
- [43] Wang H Y, Li X Y 2008 *Opt. Commun.* **281** 2337
- [44] Eyyuboğlu H T, Baykal Y, Cai Y J 2007 *J. Opt. Soc. Am. A* **24** 2891
- [45] Wang D D, Wang F, Cai Y J, Chen J 2012 *J. Mod. Opt.* **59** 372
- [46] Ji X L, Li X Q 2010 *J. Opt.* **12** 035403
- [47] Wang F, Cai Y J, Eyyuboğlu H T, Baykal Y 2010 *Prog. Electromagn. Res.* **103** 33
- [48] Aksenov V P, Kanev F Y, Pogutsa C E 2009 *Proc. SPIE* **7388** 738807
- [49] Yang A L, Zhang E T, Ji X L, Lu B D 2008 *Opt. Express* **16** 8366
- [50] Li J H, Yang A L, Lu B D 2008 *J. Opt. Soc. Am. A* **25** 2670
- [51] Wang F, Cai Y J, Eyyuboğlu H T, Baykal Y 2011 *Appl. Phys. B* **103** 461
- [52] Alavinejad M, Khatiri M, Ghafary B 2009 *Opt. Commun.* **282** 3541
- [53] Alavinejad M, Ghafary B 2008 *Opt. Lasers Eng.* **46** 357
- [54] Wang H Y, Li X Y 2010 *Opt. Lasers Eng.* **48** 48
- [55] Yuan Y S, Cai Y, Qu J, Eyyuboğlu H T, Baykal Y, Korotkova O 2009 *Opt. Express* **17** 17344
- [56] Salem M, Korotkova O, Dogariu A, Wolf E 2004 *Waves Random Media* **14** 513
- [57] Korotkova O, Salem M, Dogariu A, Wolf E 2005 *Waves Random Complex Media* **15** 353

- [58] Korotkova O, Salem M, Wolf E 2004 *Opt. Commun.* **233** 225
- [59] Du X Y, Zhao D M, Korotkova O 2007 *Opt. Express* **15** 16909
- [60] Wu G H, Luo B, Yu S, Dang A H, Guo H 2011 *J. Opt.* **13** 035706
- [61] Lu W, Liu L R, Sun J F, Yang Q G, Zhu Y J 2007 *Opt. Commun.* **27** 1
- [62] Zhu Y, Zhao D M 2009 *Appl. Phys. B* **96** 155
- [63] Cai Y J, Korotkova O, Eyyuboğlu H T, Baykal Y 2008 *Opt. Express* **16** 15834
- [64] Roychowdhury H, Ponomarenko S A, Wolf E 2005 *J. Mod. Opt.* **52** 1611
- [65] Chen Z Y, Pu J X 2007 *J. Opt. A* **9** 1123
- [66] Wang H, Liu D, Zhou Z 2010 *Appl. Phys. B* **101** 361
- [67] Chen R, Dong Y M, Wang F, Cai Y J 2013 *Appl. Phys. B* **112** 247
- [68] Baykal Y, Eyyuboğlu H T 2007 *Appl. Opt.* **46** 5044
- [69] Korotkova O 2008 *Opt. Commun.* **281** 2342
- [70] Baykal Y, Eyyuboğlu H T, Cai Y J 2009 *Appl. Opt.* **48** 1943
- [71] Gu Y L, Gbur G 2010 *J. Opt. Soc. Am. A* **27** 2621
- [72] Wang F, Cai Y J, Eyyuboğlu H T, Baykal Y 2012 *Opt. Lett.* **37** 184
- [73] Cai Y J, Chen Y H, Wang F 2014 *J. Opt. Soc. Am. A* **31** 2083
- [74] Chen R, Liu L, Zhu S J, Wu G F, Wang F, Cai Y J 2014 *Opt. Express* **22** 1871
- [75] Cui Y, Wei C, Zhang Y T, Wang F, Cai Y J 2015 *Opt. Commun.* **354** 353
- [76] Wang X Y, Yao M W, Qiu Z L, Yi X, Liu Z J 2015 *Opt. Express* **23** 12508
- [77] Wang F, Li J, Martinez-Piedra G, Korotkova O 2017 *Opt. Express* **25** 26055
- [78] Wang F, Korotkova O 2017 *Opt. Express* **25** 5057
- [79] Tang M M, Zhao D M 2015 *Opt. Express* **23** 32766
- [80] Wang M H, Yuan X H, Ma D L 2017 *Appl. Opt.* **56** 2851
- [81] Song Z Z, Liu Z J, Zhou K Y, Sun Q G, Liu S T 2017 *Chin. Phys. B* **26** 024201
- [82] Song Z Z, Liu Z J, Zhou K Y, Sun Q G, Liu S T 2016 *Opt. Express* **24** 1804
- [83] Yu J Y, Chen Y H, Liu L, Liu X L, Cai Y J 2015 *Opt. Express* **23** 13467
- [84] Xu H F, Zhang Z, Qu J, Huang W 2014 *Opt. Express* **22** 22479
- [85] Korotkova O, Shchepakina E 2014 *J. Opt.* **16** 045704
- [86] Mei Z R, Shchepakina E, Korotkova O 2013 *Opt. Express* **21** 17512
- [87] Tong Z S, Korotkova O 2012 *Opt. Lett.* **37** 3240
- [88] Lajunen H, Saastamoinen T 2011 *Opt. Lett.* **36** 4104
- [89] Gu Y L, Gbur G 2013 *Opt. Lett.* **38** 1395
- [90] Yuan Y S, Liu X L, Wang F, Chen Y H, Cai Y J, Qu J, Eyyuboğlu H T 2013 *Opt. Commun.* **305** 57
- [91] Avramov-Zamurovic S, Nelson C, Guth S, Korotkova O 2016 *Appl. Opt.* **55** 3442
- [92] Korotkova O, Avramov-Zamurovic S, Nelson C, Malek-Madani R, Gu Y L, Gbur G 2014 *Proc. SPIE* **9224** 92240M
- [93] Banakh V A, Krekov G M, Mironov V L, Khmelevtsov S S, Tsvik R S 1974 *J. Opt. Soc. Am.* **64** 516
- [94] Banakh V A, Mironov V L 1977 *Opt. Lett.* **1** 172
- [95] Yura H T, Hanson S G 1989 *J. Opt. Soc. Am. A* **6** 564
- [96] Andrews L C, Phillips R L 2005 *Laser Beam Propagation through Random Media* (Bellingham, WA: SPIE) pp73, 74
- [97] Dan Y Q, Zhang B 2009 *Opt. Lett.* **34** 563
- [98] Dan Y Q, Zhang B 2008 *Opt. Express* **16** 15563
- [99] Wang F, Cai Y J 2010 *Opt. Express* **18** 24661
- [100] Liu X L, Yu J Y, Cai Y J, Ponomarenko S 2016 *Opt. Lett.* **41** 4182
- [101] Berman G P, Chumak A A 2006 *Phys. Rev. A* **71** 013805
- [102] Liu X L, Shen Y, Liu L, Wang F, Cai Y J 2013 *Opt. Lett.* **38** 5323
- [103] Wang F, Liu X L, Liu L, Yuan Y S, Cai Y J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 091102
- [104] Recolons J, Dios F 2005 *Proc. SPIE* **5891** 589107
- [105] Xiang J S 2012 *Opt. Express* **20** 681
- [106] Wolf E 2007 *Introduction to the Theory of Coherence and Polarization of Light* (Cambridge: Cambridge University Press) pp61, 62
- [107] Wolf E 1982 *J. Opt. Soc. Am.* **72** 343
- [108] Gori F, Santarsiero M 2015 *Opt. Lett.* **40** 1587
- [109] Xiao X F, Voelz D 2006 *Opt. Express* **14** 6986
- [110] Qian X M, Zhu W Y, Rao R Z 2009 *Opt. Express* **17** 3782
- [111] Zhang Y L, Ma D L, Zhou Z Y, Yuan X H 2017 *Appl. Opt.* **56** 2922
- [112] Basu S, Hyde M W, Xiao X F, Voelz D G, Korotkova O 2014 *Opt. Express* **22** 31691
- [113] Hyde M W, Bose-Pillai S R, Wood R A 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 101106
- [114] Hyde M W, Bose-Pillai S, Xiao X, Voelz D G 2017 *J. Opt.* **19** 025601

INVITED REVIEW

Research progress of partially coherent beams propagation in turbulent atmosphere^{*}

Wang Fei¹⁾²⁾ Yu Jia-Yi¹⁾²⁾ Liu Xian-Long³⁾ Cai Yang-Jian^{1)2)3)†}

1) (School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China)

3) (Center of Light Manipulations and Applications, College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

(Received 4 May 2018; revised manuscript received 24 May 2018)

Abstract

Compared with coherent laser beams, partially coherent beams have advantages of effectively reducing turbulence-induced extra beam spreading, beam wander and intensity scintillation on propagation through turbulent atmosphere, and have promising applications in free-space optical communications, laser radar and remote sensing. Recently, more and more attention was paid to the propagation of partially coherent beams through turbulent atmosphere. In this article, we first review historically the research progress of the propagation of partially coherent beams in atmospheric turbulence. And we describe in detail the basic theory for the calculation of average intensity, second-order moment and scintillation index of partially coherent beams in turbulence based on the extended Huygens-Fresnel principle and Rytov method. We also present a phase screen method of numerically simulating the propagation of coherent beams through turbulent atmosphere, and then extend such a method to treating the propagation of partially coherent beams.

Keywords: partially coherent beams, atmospheric turbulence, propagation characteristics

PACS: 42.25.Kb, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.67.20180877

^{*} Project supported by the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91750201), the National Natural Science Fund for Distinguished Young Scholar, China (Grant No. 11525418), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474213), and the Qing Lan Project of Jiangsu Province, China.

[†] Corresponding author. E-mail: yangjiancai@suda.edu.cn

无衍射光束的产生及其应用

刘会龙 胡总华 夏菁 吕彦飞

Generation and applications of non-diffraction beam

Liu Hui-Long Hu Zong-Hua Xia Jing Lü Yan-Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 214204 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181227

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181227>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

贝塞尔-高斯涡旋光束相干合成研究

Generation of Bessel-Gaussian vortex beam by combining technology

物理学报.2018, 67(13): 134203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180325>

考虑钕玻璃放大器增益特性的光谱色散匀滑系统性能研究

Performance of smoothing by spectral dispersion with consideration of the gain characteristic of Nd:glass amplifier

物理学报.2017, 66(12): 124204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.124204>

高非线性光子晶体光纤中优化产生宽带紫外三次谐波

Optimization of broadband third-harmonic UV generation in highly nonlinear photonic crystal fiber

物理学报.2017, 66(4): 044205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.044205>

像散飞秒贝塞尔光在石英玻璃中刻写双芯光波导的研究

Double-core optical waveguides fabricated by astigmatic femtosecond Bessel beam in silica glass

物理学报.2016, 65(19): 194210 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.194210>

四瓣高斯光束的 Gyrator 变换性质和矩形空心光束的产生

Gyrator transform of four-petal Gaussian beam and generation of rectangular hollow beam

物理学报.2016, 65(12): 124204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.124204>

特邀综述

无衍射光束的产生及其应用*

刘会龙¹⁾ 胡总华¹⁾ 夏菁¹⁾ 吕彦飞^{1)2)†}¹⁾ (云南大学物理与天文学院, 昆明 650500)²⁾ (云南省粒子天体物理重点实验室, 昆明 650500)

(2018年6月25日收到; 2018年8月2日收到修改稿)

近年来, 随着激光技术的快速发展, 相继产生了多种在远距离传输后中心光斑保持不变的无衍射光束, 包括贝塞尔光束、高阶贝塞尔光束、马丢光束、高阶马丢光束、余弦光束、抛物线光束以及艾里光束. 无衍射光束在激光打孔、激光精密准直、光学精密控制、光学微操控、光通信、等离子体导向、光子弹产生、光通信、自聚焦光束的合成以及非线性光学等领域中有着广泛的应用. 本文介绍了各类无衍射光束的数学表达式、产生方法及对应的实验结果; 就无衍射光束的特性和应用进行了归纳和讨论; 并对其在未来的研究与应用前景中发挥的重要作用进行了简要总结与展望.

关键词: 无衍射光束, 贝塞尔光束, 马丢光束, 艾里光束**PACS:** 42.60.Jf, 41.85.Ja, 42.25.-p, 42.25.Bs**DOI:** 10.7498/aps.67.20181227

1 引言

1987年, Durnin^[1]首次提出“无衍射贝塞尔光束”, 该光束是自由空间标量波动方程的特殊解, 横截面光场分布具有第一类贝塞尔函数形式. 其特点是在传输过程中保持光强分布不变、具有高度局域化强度分布. 此后, 随着激光技术的发展及其应用领域的拓展, 人们发现贝塞尔光束仅仅是无衍射光束中的一种, 采用各种方法可以产生其他一系列的新型无衍射光束: 如马蒂尔光束^[2]、余弦光束^[3]、抛物线光束^[4]以及艾里光束^[5], 这些光束形成了无衍射光束的大家族. 由于该光束族具有一系列新颖且独特的性质, 如在传播过程中具有无衍射和自愈特性^[6,7]、自弯曲和横向加速特性^[5,8]等, 成为近年来的研究热点之一. 无衍射光束可以被应用在激光打孔、微粒操控、光互联和精密准直、自成像、带电粒子加速、非线性光学、等离子体通道等领域.

自20世纪90年代以来, 人们从理论上模拟出各种不同的无衍射光束, 在实验上采用诸如环缝法、利用计算机全息图、球差透镜、轴棱锥、空间光调制器、衍射元件及主动腔等各种方法进行无衍射光束的生成. 与此同时, 无衍射光束在现代光学中的应用也成为研究热点. 随着激光技术的飞速发展, 还会有新的产生无衍射光束的方法, 且其应用领域也会越来越广. 本文第2节介绍几类无衍射



吕彦飞, 1976年2月出生, 黑龙江省青冈县人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光物理和新型激光器的研究. 先后主持并完成国家级和省部级等科研项目30余项, 以第一作者和通信作者发表SCI学术论文100余篇, 连续四年(2014—2017年)入围爱思唯尔(Elsevier)发布的“中国高被引学者榜单”.

* 国家自然科学基金(批准号: 61765015, 61475026, 61275135, 61108029)、云南省高端科技人才引进计划(批准号: 2016HE009, 2016HE010)、云南省应用基础重点研究计划(批准号: 2016FA025)和云南大学研究生科研创新项目(批准号: YDY17012)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: optik@sina.com

光束的数学表达式、产生装置及对应的实验结果;第3节简单介绍了无衍射光束的特性;第4节详细介绍无衍射光束在现代光学中的应用;第5节对本文的主要结论进行简单总结,并简要展望无衍射光束的进一步研究及其应用前景.

2 各种无衍射光束的产生

2.1 贝塞尔光束及高阶贝塞尔光束的产生

单色无衍射光的解可以表示为^[9]

$$E(x, y, z) = \frac{\exp(i\mathbf{k}_z z)}{2\pi} \int A(\theta) \exp[i\mathbf{k}_1(x \cos \theta + y \sin \theta)] d\theta, \quad (1)$$

其中 $A(\theta)$ 为复角谱分布; $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_z$ 为波矢的径向和轴向分量. 对于无衍射贝塞尔光束 $A(\theta)$ 取 $\exp(im\theta)$ 形式, 代入(1)式, 可以得到圆柱坐标系下贝塞尔光束是自由空间中的解, 其光场分布可用贝塞尔函数来描述, 解析表达式为

$$E(\rho, \varphi, z, t) = J_m(\alpha\rho)(\cos m\varphi + \sin m\varphi) \times [\exp(i\beta z) + \exp(-i\beta z)] \times [\exp(i\omega z) + \exp(-i\omega z)], \quad (2)$$

其中 m 为贝塞尔函数的阶数; α , β 分布为径向和轴向波矢.

图1给出了贝塞尔光束在横截面上的光场分布. 可以看出, 贝塞尔光束的光场呈现多个环状分布, 零阶贝塞尔光束中心光强为一个亮斑, 而高阶的贝塞尔光束中心光强为零. 对于贝塞尔光束的产生也有很多方法, 主要包括环缝法、利用计算机全息图、球差透镜、轴棱锥及主动腔等. 下面进行逐一介绍.

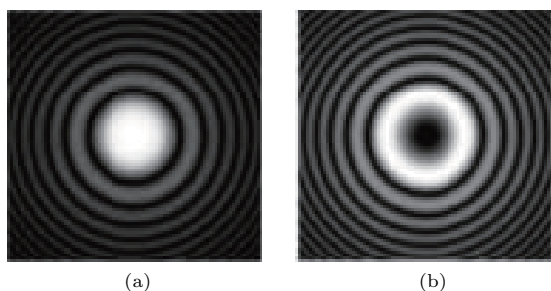


图1 贝塞尔光束的横截面光场分布 (a) 零级贝塞尔光束; (b) 一阶贝塞尔光束

Fig. 1. Transversal intensity distribution of Bessel beam: (a) 0th Bessel beam; (b) 1th Bessel beam.

2.1.1 环缝法

1987年, Durnin等^[10]在实验上首次利用环缝法实现了贝塞尔光束, 其实验装置如图2所示, 一束平面波垂直照射在圆形环缝, 该环缝置于半径为 R 、焦距为 f 的透镜焦平面上, 则在透镜后方锥形区域内形成零阶贝塞尔光束. 该装置的缺点在于大部分能量在通过环缝时被遮挡, 贝塞尔光束的转化效率极低.

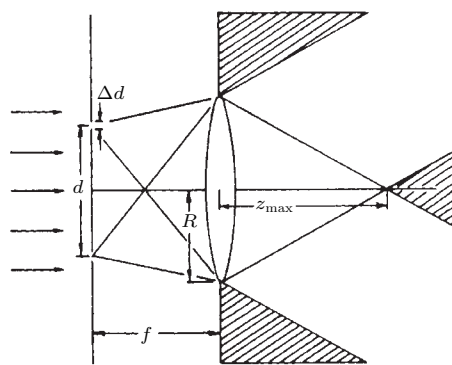


图2 环缝产生贝塞尔光束的实验装置图^[10]

Fig. 2. Experimental arrangement for the creation of Bessel beam^[10].

2.1.2 计算机全息图^[11,12]

1989年, Vasara等^[12]从理论上推导、提出并设计, 采用相位四等级量化和二元振幅的编码加工了一张全息图, 利用一台激光器和计算机生成的全息图可生成无衍射光束, 该光束的横向局域轮廓可以是任意阶的贝塞尔光束. 此方法采用单位振幅的均匀平面波入射到圆形有限孔径全息图, 其复振幅透过率函数为

$$T(\rho, \theta) = \begin{cases} A(\theta) \exp(-i2\pi\rho/\rho_0), & \rho \leq D, \\ 0, & \rho > D, \end{cases} \quad (3)$$

这里 (ρ, θ) 是 $z = 0$ 平面上的极坐标, ρ_0 是常数, $A(\theta)$ 就是(1)式中复值角谱函数, $T(\rho, \theta)$ 的数值大小限于0和1之间. 为了产生锥状光束, (3)式中引入线性变化相位因子 $\exp(-i2\pi\rho/\rho_0)$. 利用柱坐标系下的菲涅耳衍射积分公式, 可以计算出均匀平面波入射到全息图后沿 z 轴方向光场分布的传输表达式, 基于稳相位原理, 可近似地估算出含有快速振荡的被积函数的菲涅耳积分, 最后得到

$$I(x, y, z) \propto z \left| \int_0^{2\pi} A(\theta) \exp[-i2\pi(x \cos \theta_1 + y \sin \theta_2)/\gamma] d\theta_1 \right|^2 = zI(x, y), \quad (4)$$

其中 $2\pi k/\gamma = 2\pi/\rho_0$, 其中 $k = 2\pi/\lambda$, λ 为波长. 除了 z 因子外, 光强的横向强度在传输过程中不会发生变化. 对于无衍射光束的产生, 该方法可以作为一种有效途径. 在有限孔径的限制条件下, 无衍射贝塞尔光束传输最远距离 $L_{\max} = \gamma D/(2\pi) = \rho_0 D/\lambda$. 利用菲涅耳积分经过数值计算, 可以得到全息图生成的贝塞尔光束的归一化轴向光强与传输距离 z 之间的关系, 如图 3 所示. 其中参数 $D = 10$ mm, 波长 $\lambda = 632.8$ nm, $\rho_0 = 1$, 计算得到 $L_{\max} = 15.8$ m.

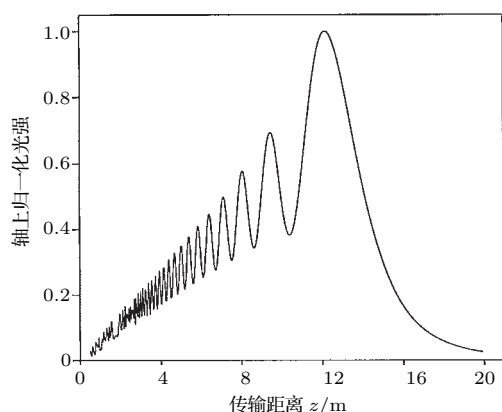


图 3 数字全息产生贝塞尔光束轴上归一化光强与传输距离的关系 [12]

Fig. 3. Normalized axial intensity of the holographically generated Bessel beam as a function of the propagation distance [12].

实际上, 制作具有 (3) 式透过率函数 T 的全息图的方法是采用 Bruch 载频方法, 通过分开全息图生成的各衍射级, 此方法表征出振幅和相位是一个余弦型光栅的位置畸变和可见度变化. 另一种方法采用简单的二元振幅编码全息图, 用来生成高阶无衍射贝塞尔光束的全息图, 透过率函数如图 4 所示.

2.1.3 球差透镜 [13,14]

Herman 和 Wiggins [13] 在 1991 年采用球面像差透镜生成了零阶贝塞尔光束. 该方法应用两个球面像差透镜, 其中一个球面像差透镜中心被遮挡, 可产生长距离传输且强度稳定的无衍射贝塞尔光束. 通过微调两球面像差透镜间距, 实现无衍射光束生成范围和尺寸的控制. 设球面像差透镜的焦距与透镜孔径的比值为 F , 负透镜焦距的绝对值小于正透镜的焦距, 两个透镜的 F 数相同而焦距的符号相反. 无衍射光束的模大小 S 、位置 Z 和两透镜间距 D 之间的关系分别为

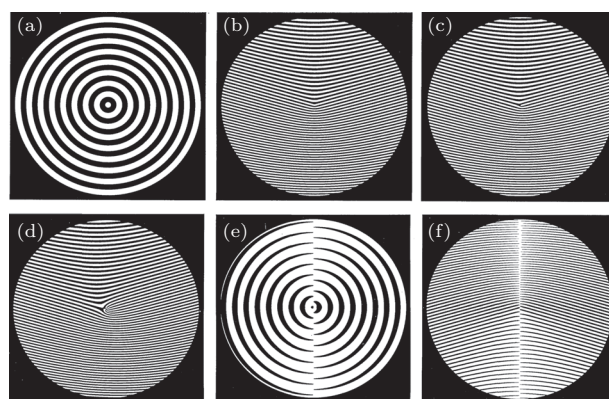


图 4 数字全息产生无衍射高阶贝塞尔光束二元振幅透过率函数 (a) 共轴全息图产生 $J_0(\alpha_1\rho)$ 光束; (b) 离轴全息图产生 $J_0(\alpha_1\rho)$ 光束; (c) 离轴全息图产生 $J_1(\alpha_1\rho)$ 光束; (d) 离轴全息图产生 $J_6(\alpha_1\rho)$ 光束; (e) 共轴全息图产生 $J_1(\alpha_1\rho)\cos\phi$ 光束; (f) 离轴全息图产生 $J_1(\alpha_1\rho)\cos\theta$ 光束 [12]

Fig. 4. Binary-amplitude-coded transmission functions of holograms generating Bessel beams: (a) On-axis hologram for $J_0(\alpha_1\rho)$ beam; (b) off-axis version of the hologram in (a); (c) off-axis hologram for $J_1(\alpha_1\rho)$ beam; (d) off-axis hologram for $J_6(\alpha_1\rho)$ beam; (e) on-axis hologram generating a $J_1(\alpha_1\rho)\cos\phi$ beam; (f) off-axis version of the hologram in (e) [12].

$$\begin{cases} S \cong \frac{\pi F_1 F_2}{k \rho_1 x_2}, \\ Z = \frac{F_2^2}{x_2} + F_2, \\ D = F_1 \left(1 - \frac{\pi Z}{k \rho_1 S} \right), \end{cases} \quad (5)$$

其中 F_1 和 F_2 分别为平行光入射到两个球面像差透镜的焦距; $\rho_1 = 2\rho_{1m}/3$, ρ_{1m} 为第一个球面像差透镜径向位置中心最大遮挡直径; $x_2 = D - F_1 - F_2$. 利用球面像差透镜产生的无衍射贝塞尔光束可以是尺寸 10 μm (范围几十厘米) 到尺寸 10 cm (范围 10^4 m).

2.1.4 谐振腔法 [15]

1991 年, Cox 和 Dibble [15] 利用固定宽度的 Fabry-Perot 谐振腔产生无衍射光束, 图 5 是该课题组采用的实验装置示意图. He-Ne 激光器发出的光通过由 20 倍透镜与 15 μm 小孔组成的系统, 经过该系统的光可以认为是一个点光源. 之后, 发散的高斯光束直接通过空气层 Fabry-Perot 腔, 腔长 $d' = 0.635$ cm, 绝缘体基底表面镀上厚度为 0.953 cm 的熔融石英 (折射率 $n = 1.46$), 每个表面的反射率 $R = 0.91$. 焦距为 $f_1 = 20$ cm 的透镜 L_1 放置在距离第二个输出表面 10.7 cm 处, 距离点光源的长度

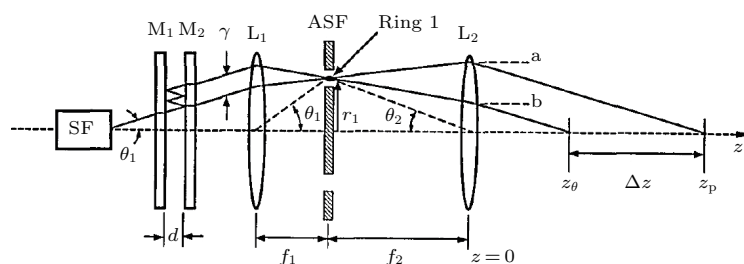

 图5 谐振腔产生贝塞尔光束的装置图(SF为空间滤波器; M_1 和 M_2 为标准具; ASF为环形空间滤波器)^[15]

Fig. 5. Diagram of the apparatus used in Bessel beam from Fabry-Perot resonator, consisting of spatial filter (SF), étalon mirrors (M_1 and M_2), annular spatial filter (ASF)^[15].

为 20.1 cm. 由腔出射的平行光经透镜 L_1 聚焦, 形成一个 Fabry-Perot 环形轮廓. 第二个焦距为 $f_2 = 40.3$ cm 的透镜 L_2 放置在距离环形空间滤波器 f_2 位置上. 在 $z > 0$ 位置, 可以在角度为 θ_2 的锥形区域内产生所需的聚焦平面波, 无衍射光束也会在该区域内形成. 把最边上最大值位置距离 e^{-1} 光强位置的轴上距离定义为有效的无衍射光束范围, $\Delta Z = Z_p - Z_e$. 经过计算可以得到

$$\Delta z = \left(\frac{Fd}{\pi\sqrt{R}} \right) \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2, \quad (6)$$

其中 $F = \pi\sqrt{R}/(1-R)$, 代入 $R = 0.91$ 可以得到 F 的值为 33.3. 经过计算衍射光束的范围为 28.7 cm, 与实验值 28.2 cm 接近.

2.1.5 轴棱锥

用轴棱锥产生贝塞尔光束的方法具有实验装置简单、转换效率高等优点, 是目前研究中最常用的方法. 轴棱锥产生贝塞尔光束原理如图 6, 光束经过轴棱锥, 即可得到经过长距离传输后其光场几乎不发生改变的贝塞尔光束. 轴棱锥产生贝塞尔光束的理论可根据相位积分来分析. 对于任何偏振的傍轴光线, 标量衍射理论是一个很好的近似. 相位积分指的是惠更斯原理的量化, 而且可以利用标准法进行处理. 将轴棱锥的平面作为一束平面波的入射面, 因此很容易得到入射面的波前相位. 为了得到光场内任意一点的光波场, 简单地对所有路径的相位因子进行求和即可. 当光波经过透镜, 可以近似看作平面波. 因此, 对于每一入射面光波可以转化成轴棱锥相应的区域, 其相位因子由光波传播到轴棱锥表面的每一点给出. 对轴棱锥出射面上的每一点和光场中的点 P 之间的路径进行路径积分. 满足 Wenzel-Kramen-Brillouin (WKB) 近似的条件下, 计算可以做进一步简化. 轴棱锥表面的

每一个区域元的 z 坐标都可以简化为 $z = -\rho \tan \gamma$, 其中 γ 是平面和轴棱锥表面的夹角.

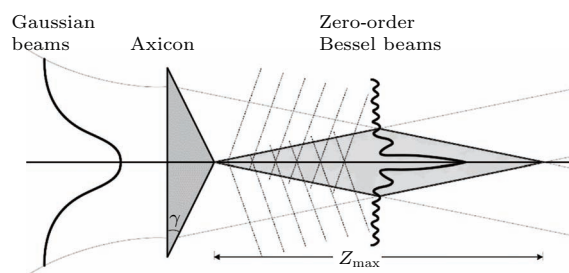


图6 轴棱锥产生无衍射贝塞尔光束

Fig. 6. Bessel beam generated from an axicon.

在标量场和 WKB 近似条件下, 光场 P 点的电场为

$$E(P) = \frac{ik}{2\pi} \int d\mathbf{a} E(d\mathbf{a}) \frac{\exp[i\{\Phi(\rho) + kl(d\mathbf{a} \rightarrow P)\}]}{l(d\mathbf{a} \rightarrow P)} \times \cos \gamma, \quad (7)$$

其中 $d\mathbf{a}$ 是圆锥体的面元, $d\mathbf{a} = \rho d\rho d\varphi / \cos \gamma$; $l(d\mathbf{a} \rightarrow P)$ 是链接 $d\mathbf{a}$ 到点 P 的直线距离; $E(d\mathbf{a})$ 和 $\Phi(\rho)$ 是光场的振幅和相位. 在光线经过轴锥体透镜后, 都会以近似同样的折射角发生折射, 形成圆锥形的波前面, 进而产生窄焦线. 通过对比环缝法产生贝塞尔光束和环缝法产生贝塞尔光束装置, 很容易看出轴锥体的作用近似于环缝的作用, 都是光束经过光学系统后以相同的角度发生折射而产生焦线. 通过对轴棱锥及其轴棱锥对应光学系统的设计, 可实现对轴上光强分布进行控制的光束, 其中主要包括中心光强不为零的零阶贝塞尔光束以及空心的高阶贝塞尔光束. Sun 等^[16] 利用单环拉盖尔-高斯光束入射带全息片的轴锥体透镜来生成高阶螺旋贝塞尔光束, 产生装置如图 7 所示. 图中全息片作用使线偏振高斯光束变成所需的拉盖尔-高斯光束, 全息片产生的次级衍射可由孔径滤掉, 孔径尺寸由拉盖尔-高斯光束的束腰半径决定,

单环拉盖尔-高斯光束意味着拉盖尔-高斯光束方位角模数为任意整数 l , 而径向模数为0. 将特殊设计的轴锥体透镜放置在生成的单环拉盖尔-高斯光束束腰处, 可在图中阴影位置产生高阶螺旋贝塞尔光束. 经过衍射光学元件后生成高阶螺旋贝塞尔光束的强度为

$$I \propto k\gamma^2 z^{2l+1} J_l^2(\sigma_c) \exp \left[-2 \left(\frac{z\gamma}{\omega_0} \right)^2 \right], \quad (8)$$

其中 l 为拉盖尔-高斯光束的阶数, σ_c 为螺旋轨迹参数. 新型的高阶螺旋贝塞尔光束在传播过程中呈现中空状, 作为一个整体环围绕光轴旋转, 形状如同一个中空的弹簧.

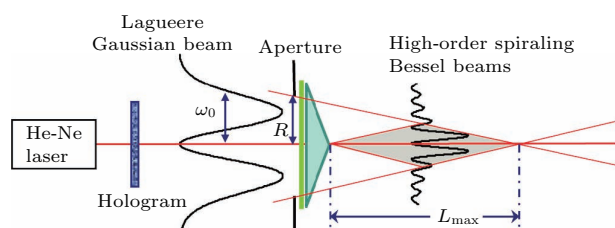


图7 轴棱锥产生高阶螺旋贝塞尔光束^[16]

Fig. 7. Higher order Bessel beam generated from an axicon^[16].

由于轴棱锥的加工技术的限制, 产生的贝塞尔光束的无衍射距离受到限制. 因此为了增大

无衍射光束的无衍射距离, 利用梯度折射率轴棱锥 (AXIGRIN) 可产生长距离无衍射光束^[17,18], 梯度折射率轴棱锥如图8所示. 郑维涛等^[19]提出利用双轴棱锥产生长距离近似无衍射光的新方法. 实验中, 光源选取波长532 nm绿光半导体激光器, 功率90 mW. 两个聚焦透镜($f_1 = 15$ mm和 $f_2 = 190$ mm)组成望远系统, 光源发出的光经过望远系统准直成为平行光, 再入射到图9的光学系统. 其中两个轴棱锥 A_1 和 A_2 的底角分别 0.5° 和 1° , 折射率 $n = 1.516$, 聚焦透镜L的焦距 f 为150 mm, 其中 $d = 800$ mm, $d_1 = 600$ mm. 相比于国外报道的成果^[20], 该方法从实验上获得的无衍射光束传输距离延长了五十多米, 中心光斑发散角减小了近 $1/22$.

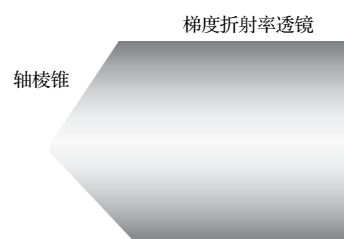


图8 梯度折射率轴棱锥示意图^[18]

Fig. 8. Scheme of the AXIGRIN^[18].

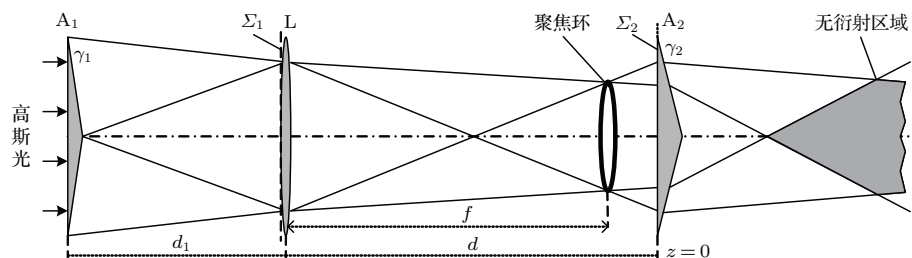


图9 产生长距离无衍射光的光路图^[19]

Fig. 9. Diagram of the apparatus generating Bessel beam with long propagation distance^[19].

2.1.6 超表面

超表面 (metasurface) 可以看成是低纬度的一种超材料, 其非常容易实现且具有超出传统平面超轻成型能力. 通常由具有空间变化的几何参数和亚波长分离的平面光学谐振器阵列组成. 通过与光的相互作用, 空间变化的光学响应功能可以允许人们随意地构造光学波前^[20]. Chen等^[21]利用电介质超表面制作了超轴棱锥 (图10(a)) (meta-axicon), 在可见波范围内数值孔径可高达0.9, 不仅可以产生零阶贝塞尔光束, 而且在不添加相位元件的条件下还可以产生半宽度为波长 $1/3$ 的高阶贝塞尔光束. 此外, 如果对超表面相移器进行适当的改进,

光束横截面的光强轮廓不会因波长的改变而发生变化. Liu等^[22]提出了太赫兹频率编码的透射型超表面 (图10(b)), 可以使太赫兹波发生异常弯曲, 在正常和倾斜方向上产生出无衍射贝塞尔光束.

综上所述, 环缝法和谐振腔法产生无衍射贝塞尔光束的不足是只利用了少部分入射光束的能量, 优点是装置结构简单, 很容易实现. 就全息法而言, 虽然入射光束的能量利用率明显提高, 结构也相对比较简单, 但是对全息片的精度和制作流程要求非常严格. 球差透镜法参数比较多, 其设计、加工复杂, 较难实现, 但该装置结构简单, 使用范围广. 轴棱锥法产生的无衍射贝塞尔光束对轴棱锥的

加工精度要求高, 但产生的无衍射贝塞尔光束尺寸稳定性好、结构简单, 是目前用来产生无衍射光束最普遍的方法. 表1将几种产生无衍射贝塞尔光束方法的优缺点进行了对比.

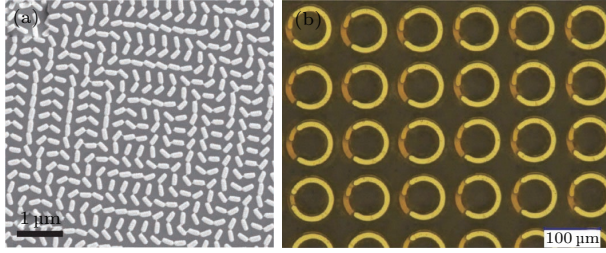


图10 构造的超表面在显微镜下的图像 (a) 超轴棱锥^[21]; (b) 投射型编码超表面^[22]

Fig. 10. Microscopy images of the fabricated metasurfaces: (a) Meta-axicon^[21]; (b) transmission-type coding metasurface^[22].

表1 几种产生无衍射贝塞尔光束方法的优缺点

Table 1. Advantages and disadvantages of several methods for generating non-diffracting Bessel beams.

产生方法	优点	缺点
环缝法	装置结构简单, 很容易实现	入射光能量利用率低
谐振腔法	装置结构简单, 很容易实现	入射光能量利用率低
全息法	结构比较简单	全息片要求高
球面像差法	结构灵活, 使用范围广	设计、加工复杂, 较难实现
轴棱锥法	产生无衍射光束尺寸稳定性好, 结构简单	器件加工精度要求高
超表面	尺寸小, 结构简单	器件加工精度要求高

2.2 马丢(Mathieu)光束及高阶马丢光束

2000年, Gutiérrez-Vega等^[2]报道了无衍射马丢光束. 在椭圆柱坐标系下, 方程(1)中的 $A(\theta)$ 取不同阶数的马丢函数 $ce_n(\theta; q)$ 时, 可以得到对应的马丢光束. 零阶马丢光束是 $A(\theta) = ce_0(\theta; q)$ 时, 对应的光场函数表达式为

$$\begin{cases} E(\zeta, \eta, z, q) = J_{e_0}(\zeta; q) ce_0(\eta; q) \exp(ik_z z), \\ q = h^3 k_t^2 / 4, \end{cases} \quad (9)$$

这里, $J_{e_0}(\xi, q)$ 是第一类零阶径向马丢函数, 其中参数 q 是因近似无衍射贝塞尔光束而设置. 椭圆柱坐标和笛卡儿坐标之间的变换关系为

$$\begin{cases} x = h \cosh \zeta \cos \eta, \\ y = h \sinh \zeta \sin \eta, \\ z = z, \end{cases} \quad (10)$$

其中 ζ 和 η 分别为径向和角向坐标, $2h$ 是椭圆在椭圆柱坐标系中的两个焦点之间的距离. 图11给出了不同阶数的零阶马丢光束以及高阶马丢光束的理论模拟图和实验图^[23]. Gutiérrez-Vega等^[2]采用产生贝塞尔光束的环缝透镜系统, 将平面波经零阶马丢函数调制后, 入射环缝透镜系统可产生零阶近似无衍射马丢光束. 由于近似无衍射马丢光束的特殊性, 传统的光学元件无法得到, 因此对于近似无衍射马丢光束的产生方法, Gutiérrez-Vega等

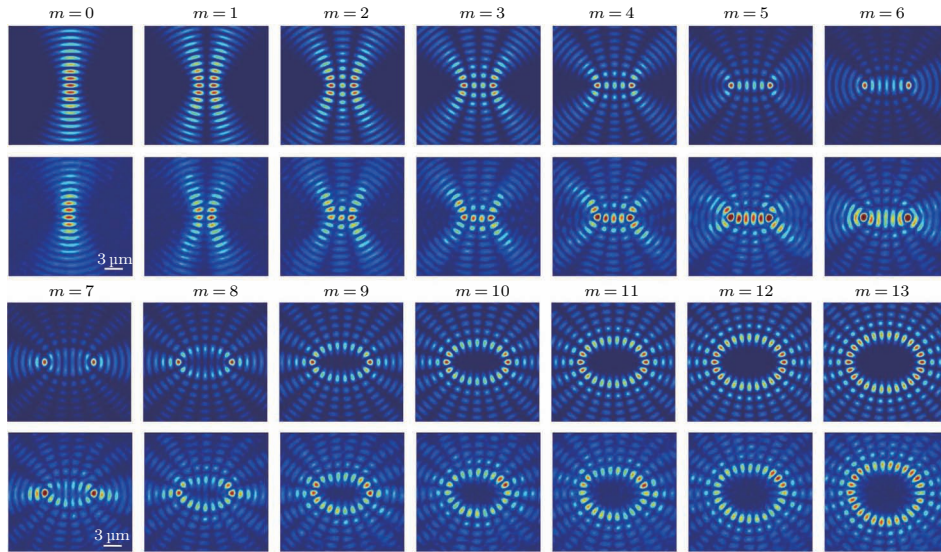


图11 理论模拟(上)和实验结果(下)得到的不同阶数的马丢光束横向光强分布(其中椭圆参数 $q = 27$)^[23]

Fig. 11. Numerical calculations (upper rows) and experimental measurements (lower rows) of intensity distributions of Mathieu beams (ellipticity parameter $q = 27$)^[23].

报道了三种方式, 分别为计算相位机全息法^[24]、基于轴棱锥的激光谐振腔方法^[25]和环缝透镜组方法^[26]. 此外, 采用空间光调制器也可产生偶数、奇数以及螺旋马丢光束. 下面就几种产生马丢光束的方法分别予以介绍.

2.2.1 计算机相位全息产生马丢光束

Chávez-Cerda 等^[24]使用计算全息相位设计出所需的马丢光束的相位分布, 该光速沿着光轴在一个很小角度范围内传输. 制作这些全息片时, 首先要制作含有灰度相位的照相底片, 在全息胶片上做一个接触印, 称之为漂白, 将灰度级转换成光学厚度. 已经制作完成的全息片, 如果光学厚度对应 2π 相位的相位延迟, 光强分布均匀的平面波通过全息片将会简单地呈现出一束倾斜的马丢光束的相位结构, 并且倾斜方向是传播方向. 但是, 实际上全息片产生的相位延迟处在不同寻常的范围. 因此, 光束通过全息片后, 分解出的衍射级次就如同一束光经过一个光栅一样. 一阶衍射级次就是所需的倾斜光束, 可以用一个环形口径 A_2 将其区分出来, 放在透镜 L_1 的后焦平面上. 制作好的全息片 H 放置在透镜 L_1 的前焦平面上, 如图 12 所示. 一阶衍射波通过第二个透镜 L_2 , 透镜 L_2 和 L_1 组成一个望远系统. 同时全息片 H' 放置在透镜 L_2 的后焦平面上.

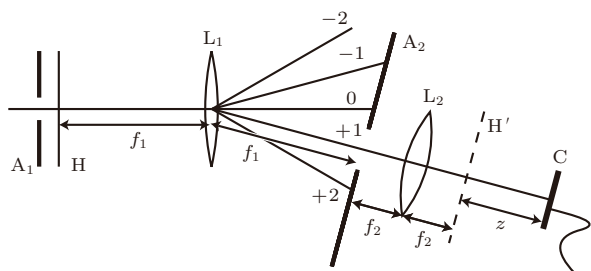


图 12 实验产生高阶马丢光束的装置图^[24]

Fig. 12. Schematic of the experiment for the creation of higher-order Mathieu beams^[24].

2.2.2 轴棱锥产生马丢光束

利用轴棱锥产生近似无衍射马丢光束的方法大致可以分为主动式和被动式两类. 由特定结构的谐振腔直接输出的无衍射马丢光束称为主动式. 被动式是指利用特殊的光学元件将其他光束转换为近似无衍射马丢光束. 图 13(a)是基于轴棱锥组成的谐振腔主动产生近似无衍射马丢光束的实验装置图^[25]. 这种基于主动式方法不仅可以产生阶数

不同的贝塞尔高斯光束, 也可以通过引入微小像散产生阶数不同的马丢-高斯光束. 基于轴棱锥的激光谐振腔产生无衍射光束, 需要对谐振腔进行精细地调节, 操作很繁琐, 不容易实现, 而且可靠性差, 致使获得的近似无衍射光束的光束质量不高. 此外, 主动式谐振腔的腔长限制了所产生的马丢光束的最大无衍射距离, 所以主动式不适合产生长距离近无衍射马丢光束. 李冬等^[27]则提出被动式产生无衍射马丢光束的方法, 如图 13(b)所示. 任志君等^[28]利用锥镜的相位调制作用和胶片的振幅调制功能也可产生无衍射马丢光束. 相比主动式, 被动式优点比较突出, 比如操作简单、所需光学元件成本较低, 更适用于产生长距离近似无衍射光束.

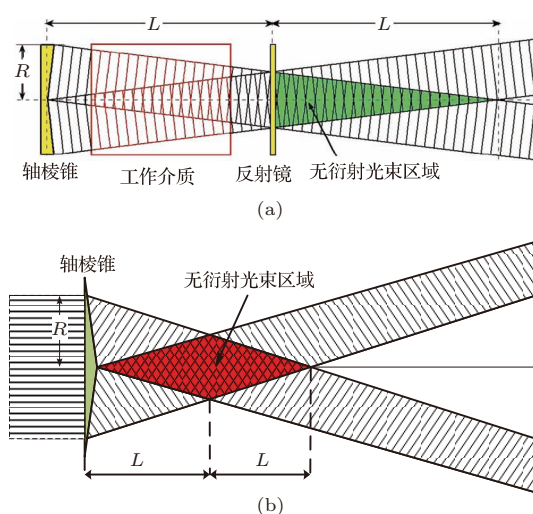


图 13 轴棱锥产生马丢光束的实验装置^[27]

Fig. 13. Schematic of the experiment for the generation of Mathieu beams using an axicon^[27].

2.2.3 空间光调制器产生马丢光束^[29]

空间光调制器产生马丢光束主要利用传统的 $4f$ 滤波系统, 选取反射式空间光调制器. 波长 532 nm 的线性极化连续波通半波片并以大约 $\pi/15$ 的角度入射到空间光调制器上. 半波片的快轴以及放置在空间光调制器后面的线偏振片 P 的方向旋转到空间光调制器的最佳位置. 实验中, 透镜 L_1 和 L_2 的聚焦长度分布为 25 cm , 实验装置如图 14 所示. 图 15 是对马丢光束理论模拟和实验结果的对比.

对于近似无衍射马丢光束, 环缝透镜也可以实现马丢光束^[26], 该方法虽然简单, 但因环缝对入射光能利用率较低, 对于高能传输的光学系统而言不适用. 基于轴棱锥产生近似无衍射马丢光束的方

法提出后, 环缝和透镜被轴棱锥所取代, 因其结构简单、入射光转换效率和损伤阈值高, 并适用的光谱宽度大, 可以用在所需光束能量高和频率不同的光学系统, 同时也被广泛用于无衍射光束的产生[30–33].

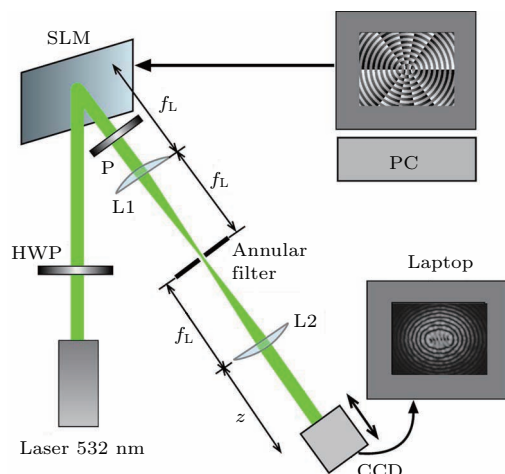


图 14 空间光调制器产生马丢光束的实验装置[29]

Fig. 14. Schematic of experiment for the generation of Mathieu beams using a spatial light modulator[29].

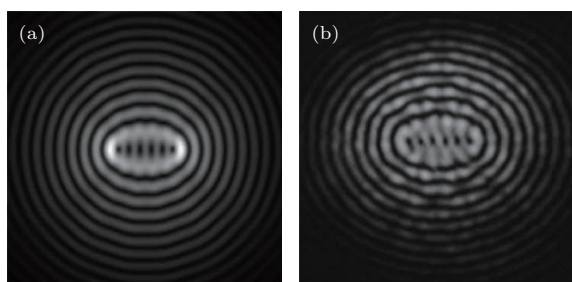


图 15 马丢光束的横向光强分布 (a) 数值模拟; (b) 实验结果[29]

Fig. 15. Intensity distributions of Mathieu beams: (a) Numerical calculation; (b) experimental measurement[29].

2.3 余弦光束

1999年, 王绍民等[34]提出余弦光束, 由中心不在同一点的两束高斯球面波相干叠加而形成. 余弦-高斯光束的光束质量因子 M^2 小于1, 可以很好地描述该课题组报道的一种新型CO₂激光器[35]. 在笛卡儿坐标系下, 方程(1)中的 $A(\theta)$ 为 $\sum_m = \varphi - \varphi_m$, 可得到最简单的无衍射光束余弦光束的具体表达式为

$$F(\mathbf{r}_t, \mathbf{k}_t) = A \cos(\mathbf{k}_t, y), \quad (11)$$

(11)式中 $\mathbf{k}_t$ 代表横向波矢, A 为归一化常数. 将高斯函数调制的近似无衍射余弦光束, 称为余弦高斯光束, 其表达式为

$$CG(r) = A \exp(-r^2/\omega_1^2) \cos(k_t, y). \quad (12)$$

图16给出了余弦高斯光束在传输距离为 $z = 0$, $z = 0.6Z_{\max}$ 和 $z = 1.2Z_{\max}$ 的光强分布. 可以看出, 在传输距离 $z = 0$ 和 $z = 0.6Z_{\max}$ 时, 余弦高斯光束横向光强基本保持不变; 当 $z = 1.2Z_{\max}$ 余弦高斯光束横向光强轮廓变大. 说明超过最大无衍射距离后, 该近无衍射光束开始发散.

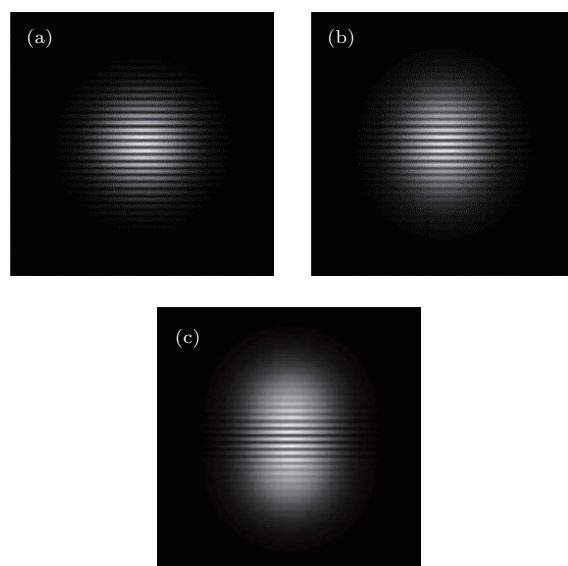


图 16 余弦高斯光束在传输距离为 (a) $z = 0$, (b) $z = 0.6Z_{\max}$, (c) $z = 1.2Z_{\max}$ 时的光强分布

Fig. 16. Transversal intensity distribution of cos-Gaussian-beam: (a) $z = 0$; (b) $z = 0.6Z_{\max}$; (c) $z = 1.2Z_{\max}$.

2.4 抛物线(parabolic)光束

2004年, Bandres等[4]在抛物线坐标系下得到的无衍射光束. 在抛物线坐标系下, 偶数角谱 A_e 和奇数角谱 A_o 方程如下:

$$A_e(\varphi, a) = \frac{1}{2(\pi|\sin \varphi|)^{1/2}} \exp\left(ia \ln \left|\tan \frac{\varphi}{2}\right|\right), \quad (13)$$

$$A_o(\varphi, a) = \frac{1}{i} \begin{cases} -A_e(\varphi, a), & \varphi \in (-\pi, 0), \\ A_e(\varphi, a), & \varphi \in (0, \pi). \end{cases} \quad (14)$$

代入方程(11), 经过运算可以得到无衍射抛物线光束的表达式:

$$U_e(\xi, \eta, a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} |\Gamma_1|^2 P_e(\sigma\xi, a) P_e(\sigma\xi, -a), \quad (15)$$

$$U_o(\xi, \eta, a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} |\Gamma_3|^2 P_o(\sigma\xi, a) P_o(\sigma\xi, -a), \quad (16)$$

这里 $\sigma = \sqrt{2k_t}$, $\Gamma_1 = \Gamma[(1/4) + (1/2)ia]$, $\Gamma_3 = \Gamma[(3/4) + (1/2)ia]$, a 为抛物线的阶数, 方程前的系数是归一化时得到的. 图 17 给出了不同阶数 a 条件下, 无衍射抛物线光束的横向光强分布. 可以看出场分布关于 x 轴对称, 即 $U_{e,o}(x, -y; a) = \pm U_{e,o}(x, y; a)$, 其中正负分别对应偶数和奇数场. 不难看出, 奇数解对于任何阶数 a 沿着 x 轴消失. 对于基模 $a = 0$, y 轴则会成为对称轴. 对于 $a > 0$, 在 x 轴的正半轴则出现暗抛物线区域. 随着 a 增加, 暗抛物线则变大. 图 18 给出了实验条件下观察到的无衍射抛物线光束的横向光强分布 [36]. 对比图 17 和图 18, 实验结果和数值模拟结果几乎符合. 零阶 $a = 0$ 无衍射抛物线光束通过采用环缝法得到, 对于 $a > 0$ 高阶的无衍射抛物线光束, 则需要借助计算机全息法生成.

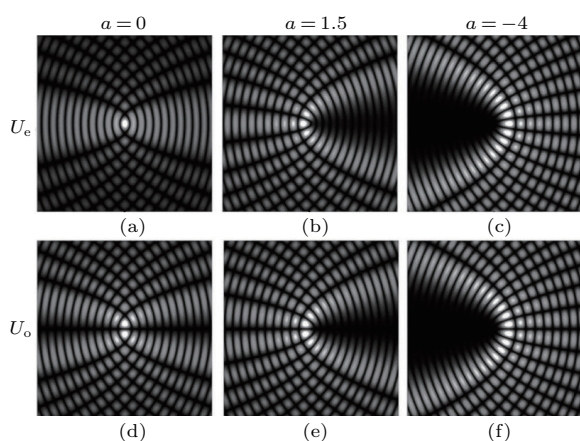


图 17 无衍射抛物线光束的横向光强分布 [4]

Fig. 17. Transversal intensity distribution of parabolic beam [4].

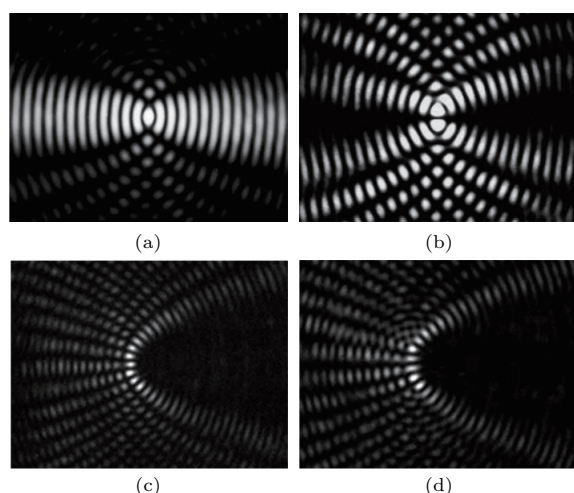


图 18 实验产生抛物线光束的横向光强分布 (a) 偶数 $a = 0$; (b) 奇数 $a = 0$; (c) 偶数 $a = 1.5$; (d) 奇数 $a = 1.5$ [36]

Fig. 18. Experimental transverse intensity profiles of parabolic beam: (a) even $a = 0$; (b) odd $a = 0$; (c) even $a = 1.5$; (d) odd $a = 1.5$ [36].

2.5 艾里光束

艾里光束是最新提出来的一种近似无衍射光束. 20 世纪 80 年代, Berry 和 Balazs [37] 在量子力学领域做了一个重要的预言: 薛定谔方程具有一个遵循艾里函数的波包解图. 由于理论上的艾里波包携带无限能量, 这在现实中并不存在, 所以这一工作没有引起研究人员的关注, 也没有引导人们在实验上产生具有自加速特性的艾里波包. 直到 2007 年, 中佛罗里达大学的 Siviloglou 等 [38] 再次对 Berry 和 Balazs 的工作进行了研究, 发现被指数“截趾”的艾里函数是薛定谔方程的解, 基于这一发现该课题组首次在实验上产生了携带有限能量的艾里光束. 作为亥姆霍兹 (Helmholtz) 方程的一个特解, 艾里光束在自由空间中解析表达式为 [5]

$$\begin{aligned} \phi(s, \xi) = & \text{Ai} \left[s - \left(\frac{\xi}{2} \right)^2 + ib\xi \right] \\ & \times \exp \left[bs - \left(\frac{b\xi^2}{2} \right) - i \left(\frac{\xi^2}{12} \right) \right. \\ & \left. + i \left(\frac{b\xi^2}{2} \right) + i \left(\frac{s\xi}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (17)$$

其中 $s = x/x_0$ 是一个无量纲的横向坐标, x_0 为任意值, $\xi = z/kx_0^2$ 为归一化的纵向传播距离, 湮灭因子 $b > 0$. 对 (17) 式做傅里叶变换可以得到其在 k 空间的数学表达式

$$\phi(k) = \exp(-bk^2) \exp \left[\frac{i}{3} (k^3 - 3b^2k - ib^3) \right], \quad (18)$$

k 空间的分布是高斯分布与三次相位分布叠加组成. 根据 (17) 式可以得到如图 19 所示的艾里光束的光强分布.

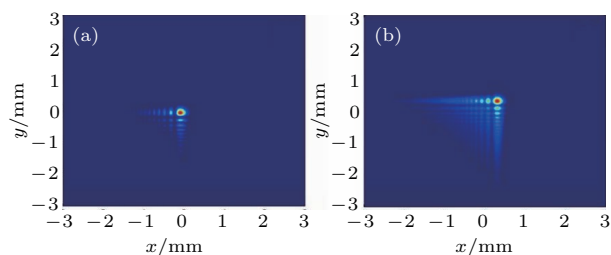


图 19 艾里光束的光强分布 (a) $z = 0$; (b) $z = 50 \text{ cm}$ [5]

Fig. 19. Transversal intensity distribution of Airy beam propagating in free space: (a) $z = 0$; (b) $z = 50 \text{ cm}$ [5].

2.5.1 空间光调制器产生艾里光束 [39]

空间光调制器产生艾里光束的实验装置如图 20 所示, 488 nm 波长的氩离子激光器产生一束高质量的线偏振高斯光束, 这束高斯光束随后被光

束扩展器准直到6.7 mm的宽度(半高全宽). 随后入射到具有立方相位膜片的空间光调制器中, 出射光经傅里叶透镜变换后, 在透镜的焦距放置电荷耦合器件(CCD)相机就可以观察到艾里光束. 光束因液晶空间光调制器损伤阈值限制, 该方法产生的艾里光束输出功率和衍射效率低, 且系统的造价昂贵, 制作过程复杂.

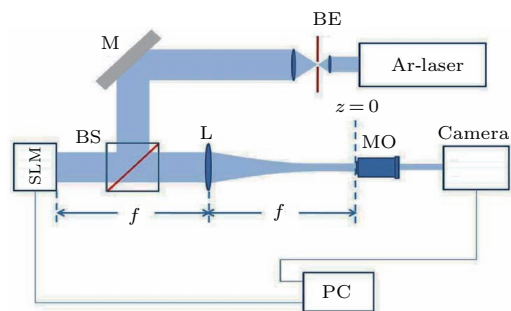


图 20 艾里光束产生的实验光路图 [39]

Fig. 20. Generation setup of Airy beams using a spatial light modulator [39].

2.5.2 基于二次非线性光子晶体也可产生艾里光束 [40]

在一定的条件下, 光束通过钽酸锂光子晶体后, 产生具有立方相位的二次谐波. 再对二次谐波进行傅里叶变换即可得到艾里光束. 通过改变抽运波长或光子晶体温度就可以对艾里光束主瓣的位置进行控制. 利用二进制相位图的高分子分散液晶 [41] 和二进制相位图电极的液晶单元 [42] 产生艾里光束. 对于基于二进制相位图的高分子分散液晶产生的艾里光束, 该系统是由电脑控制二进制图, 经过程序化的平板印刷系统转移到高分子分散液晶上, 因此产生的艾里光束易操控. 高分子分散液晶的制作多样化, 因此也可以产生不同的特殊光束. 缺点是高分子分散液晶一旦制作而成, 其调制范围就无法改变. 为了解决这一问题, 采用二进制相位图电极的液晶单元替代高分子分散液晶, 这种方法产生的艾里光束优点在于其费用低、制作过程简单和相位调节范围广, 有很好的应用前景.

2.5.3 艾里激光器

近年来, 微芯片激光器因具有体积小和单频输出特性的优势, 引起了人们的广泛关注. 其实际上是电介质涂覆在稀土掺杂、薄的激光晶体上组成的微型平面腔, 一般由红宝石激光作为抽运源. 在合适的高斯光束抽运和平面腔倾斜到一定小角度

的条件下, 就可以发射出艾里光束 [43]. 还有利用衍射光栅产生艾里光束, 如图 21 所示, 将衍射光栅作为激光器的输出镜, 对入射到其上面的光做立方相位调制. 零级衍射光反射回激光谐振腔内, ± 1 级的衍射光输出到腔外, 输出耦合光经过傅里叶透镜就可以得到艾里光束 [44]. 该方法的不足是其衍射损耗比较大, 但此方法制作简单. 为了减小衍射损耗, 可以改用高反射率的材料. 在同步抽运单谐振的光参量振荡器腔内, 对谐振的高斯光束进行立方相位调制, 再经过傅里叶变换透镜可以观察到艾里光束. 基于该方法可产生高功率、连续波艾里光束 [45], 超快艾里光束 [46], 几千兆赫兹飞秒艾里光束 [47]. 这种方法产生的高功率、高能量、波长可调谐的艾里光束在激光弯曲结构加工、弯曲等离子体通道的产生、弯曲路径上引导放电以及非线性相互作用等领域有着重要的应用. 但是该方法产生的艾里光束存在着制作成本高、系统构造复杂等缺点.

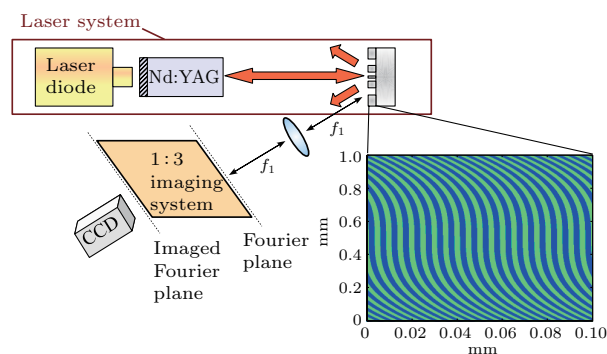


图 21 艾里激光器 [44]

Fig. 21. Airy beam-laser [44].

除了上述几种的产生方法外, 还有其他方法也可以得到艾里光束, 例如光束入射到耦合光栅中产生平面传输的等离子体激元波, 等离子体激元波进入非周期纳米凹洞阵列, 并最终在阵列两边产生等离子体激元艾里光束 [48,49]. 电子枪发射的电子先经过具有立方相位的纳米全息图调制, 再经过磁透镜也可以产生出沿弯曲的轨迹传输的电子艾里束, 这个艾里电子束同样具有艾里光束的性质 [50]. 另外, 通过满足一定条件的声光晶体时, 该晶体对入射的光束加上一个立方相位调制后经透镜即可产生艾里光束.

3 无衍射光束的特性

无衍射光束在自由空间中传输时, 光束的形状在一定的传输距离内保持不变. 因此, 被称为

“近似”无衍射光束, 当传输距离足够长时, 最终演化成为高斯光束. 无衍射光束在传输过程中主要表现为自重建特性和自加速特性.

3.1 无衍射光束的自重建特性

3.1.1 贝塞尔光束的自重建特性

Bouchal 等^[51]提出了无衍射光自重建的概念并最早研究了贝塞尔光束的自重建特性. 将档屏放在入射场的源平面 ($z = 0$) 复振幅为 U_I , 干扰场 U_D 在 $z > 0$ 空间中可以利用 Babinet 原理得到 $U_D = U_I - U_C$, U_C 为与档屏有关互补屏的衍射场的复振幅. 如果给定入射场, 经过档屏后光场的复振幅通过求解经典光衍射的方法可以得到, 则通过档屏的衍射场分布为

$$\lim_{z \rightarrow \infty} |U_D|^2 = \lim_{z \rightarrow \infty} (|U_I|^2 + |U_C|^2 - U_I U_C^* - U_I^* U_C). \quad (19)$$

随着传输距离的增加, 互补屏的衍射场复振幅 U_C 随着 $1/z$ 因子而减小, 最终在足够长的传输距离后 $U_C = 0$. 入射场的形式如 (19) 式, 其光强随着传输距离的增加而不变. 扰动场在远场的光强

分布可以写成 $\lim_{z \rightarrow \infty} |U_D|^2 = |U_I|^2$. 显而易见, 理想的无衍射光束经过档屏后在远场会自重建出原始光场. 自重建场的区域处在 $z = Z_{\min}$ 和 $z = Z_{\max}$ 之间. 距离 $Z_{\min}$ 是档屏后面阴影区域的长度, $Z_{\min} \approx d_1 k / 2\alpha$, d_1 和 k 是档屏的横向尺度和波数. 在此之后, 对于贝塞尔光束的自重建特性鲜有报道^[52–64], 吴逢铁等^[52–56]研究了轴棱锥产生无衍射贝塞尔光的重建特性、高阶贝塞尔光的自再现、无衍射贝塞尔光聚焦后的重建. Chu^[57]根据巴比涅原理, 利用高斯吸收函数来描述障碍物, 对无衍射贝塞尔光的重建特性进行了解析研究, 从坡印亭矢量角度对自愈能力进行了物理解释. 同时, 矢量无衍射贝塞尔光束的聚焦特性也得到了研究^[64].

3.1.2 艾里光束的自重建特性

作为最新引入的无衍射艾里光束也具有自重建特性^[65–70]. 对艾里光束自重建特性的研究人们通常一方面将其主瓣挡住, 观察其自愈特性. 另一方面是将其部分次瓣挡住再研究其自愈特性. 此外, 还对艾里光束经过高斯噪声后的自愈特性进行了研究^[68]. 在不同归一化传输距离 ξ 条件下, 图 22 和图 23 分别给出了部分主瓣被挡和整个主瓣

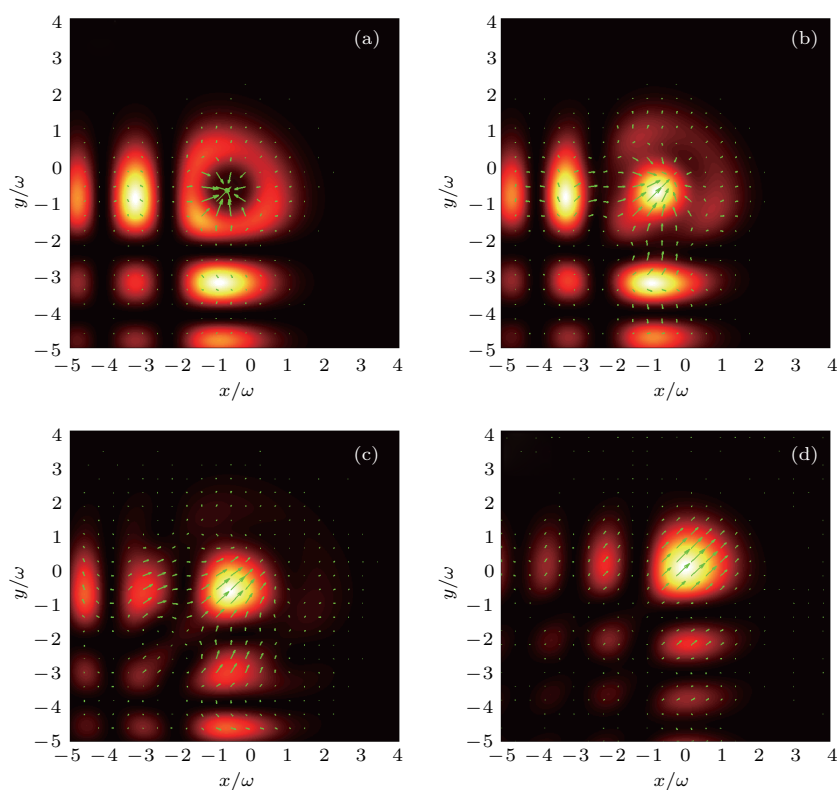


图 22 部分主瓣被挡艾里光束的自愈特性 (a) $\xi = 0.1$; (b) $\xi = 0.5$; (c) $\xi = 1$; (d) $\xi = 1.5$

Fig. 22. Self-healing properties of the Airy beam with blocked the partial main lobe: (a) $\xi = 0.1$; (b) $\xi = 0.5$; (c) $\xi = 1$; (d) $\xi = 1.5$.

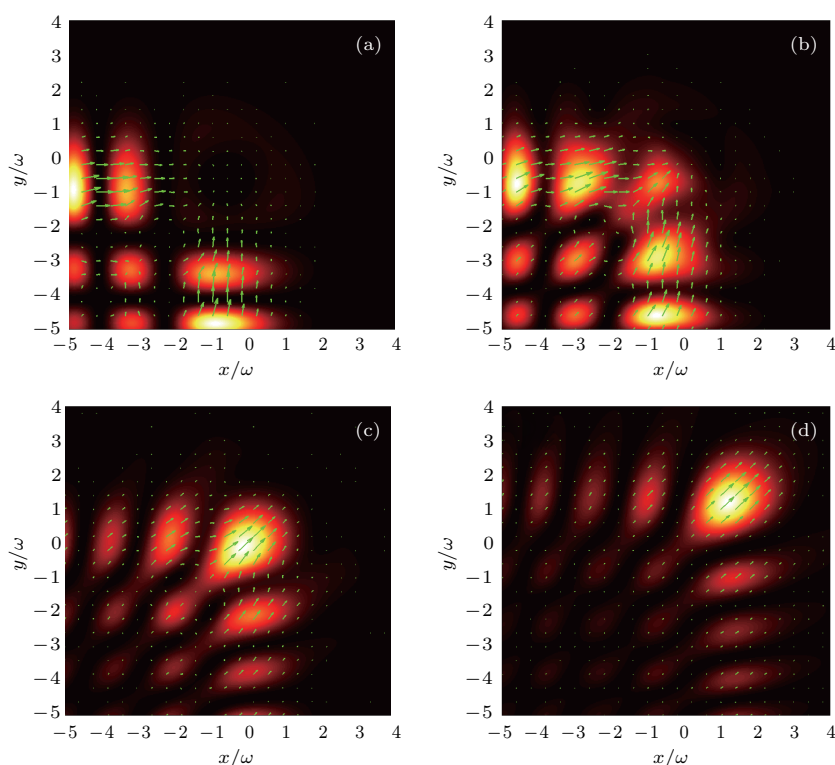

 图 23 整个主瓣被挡艾里光束的自愈特性 (a) $\xi = 0.1$; (b) $\xi = 1$; (c) $\xi = 2$; (d) $\xi = 3$

 Fig. 23. Self-healing properties of the Airy beam with blocked the whole main lobe: (a) $\xi = 0.1$; (b) $\xi = 1$; (c) $\xi = 2$; (d) $\xi = 3$.

被挡后艾里光束的自重建特性. 图中的箭头表示艾里光束的坡印亭矢量, 即能量流动的方向. 可以看出随着传输距离增加, 被遮挡的主瓣区域进行自我重建. 旁瓣的能量从周围区域向主瓣阻挡区域流动, 其强度分布几乎与未遮挡时一样. 当其他次瓣被遮挡时, 经过一定距离的传输后, 被阻挡区域也会自行恢复, 相对主瓣的自重建能力, 次瓣的自重建能力相对弱一些. 因为主瓣集中了光束的大部分能量, 被遮挡后自重建效果明显 [68].

3.2 无衍射光束的自加速特性

无衍射光束除了自重建特性, 还有一个特别重要的性质——自加速特性 [71–75]. 自加速特性在无衍射艾里光束上表现得特别突出. 图 24 给出了艾里光束传输过程中的光强分布, 可以看出艾里光束随着传输距离增加, 没有发生衍射现象, 整个波包沿着 a 方向发生横向平移. 这种自加速的现象也可以看成艾里光束的自弯曲特性, 可以利用等效性原理来理解, 也就是艾里光束可以被认为是一个沿着 z 方向运动的自由落体者观察静止的艾里波包, 则会表现出“向上”弯曲的特性 [76]. 自加速特性除了

艾里光束拥有外, 无衍射抛物线光束和贝塞尔光束在传输过程中也会表现出自加速的特性 [77–79]. 图 25 给出了实验上观察到在不同阶数下, 无衍射抛物线光束的自加速特性 [77]. 图 26 展示了理论和实验上得到的贝塞尔光束具有自加速特性 [80].

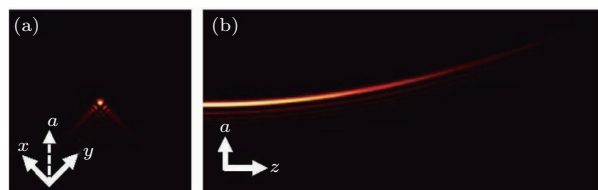

 图 24 (a) 艾里光束在入射面; (b) 沿 z 轴的传输的光强分布, 其中 a 为加速方向 [76]

 Fig. 24. (a) Transversal intensity distribution of Airy beam in incident surface; (b) cross section intensity distribution of Airy beam along propagating axis z , and a is acceleration direction [76].

4 无衍射光束的应用

4.1 在光学微操纵中的应用

利用介质表面的光辐射压力和折射梯度力可以实现对微粒的俘获和操纵, 在受到激光产生的梯度力和散射力的作用下, 微粒改变其运动轨迹,

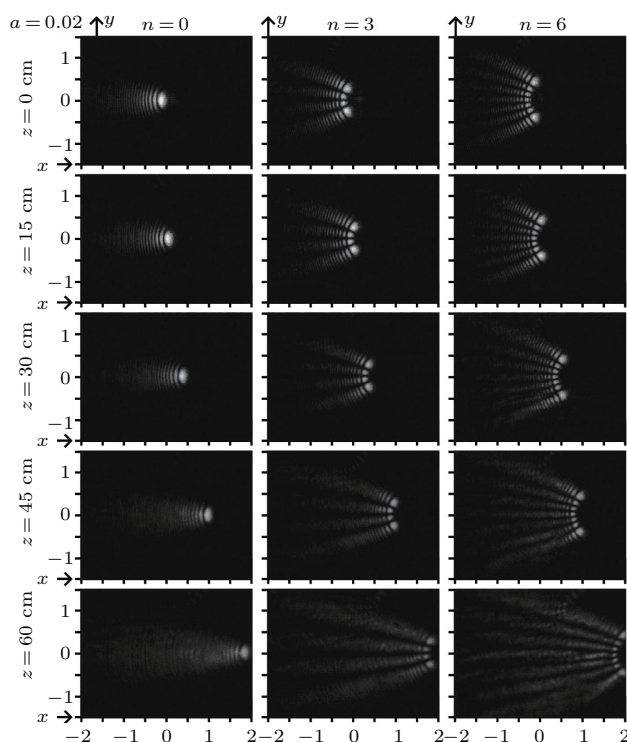


图 25 无衍射抛物线光束自加速特性的实验结果 [77]

Fig. 25. Experimental results for accelerating parabolic beams [77].

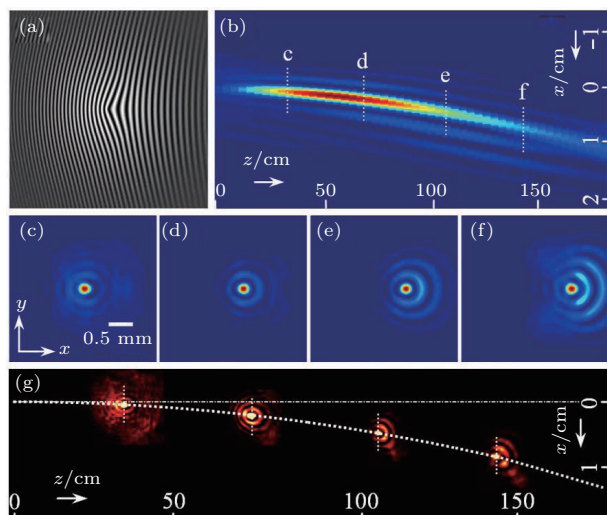


图 26 数值计算和实验观察沿着抛物线轨迹的自加速贝塞尔光束 (a) 全息图; (b) 数值模拟贝塞尔光束传输的侧面图; (c)–(f) 图 (b) 中各虚线点处光强的横截面分布; (g) 图 (b) 中各虚线点处光强的横截面分布的实验结果 [80]

Fig. 26. Numerical and experimental demonstrations of a self-accelerating Bessel-like beam along a parabolic trajectory: (a) Computer generated hologram; (b) numerically simulated side-view propagation of the generated beam; (c)–(f) snapshots of the transverse intensity patterns taken at the planes marked by the dashed lines in Fig. (b); (g) experimentally recorded transverse beam patterns at different positions marked in the predesigned parabolic trajectory (dashed curve) corresponding to Fig. (b) [80].

使其和液体流动方向产生差异. Ashkin 等 [81–84] 最早利用光学微操纵的能力研究了光束对微粒的操控. 随着激光技术的快速发展, 新型光束不断产生使得光学微操控成为了一个重要的研究方向, 在生物和胶体的研究领域广泛使用. 利用新型光束, 尤其是无衍射光束, 在微观尺度下光镊研究中越来越重要. 无衍射光束贝塞尔光和艾里光束已经被广泛用于俘获原子和微观粒子 [85–98].

传统的高斯光束可以用来操控微粒, 对粒子进行引导排列, 竖直链接成棒状粒子 [99]. 由于无衍射的特点, 贝塞尔光束在俘获多个粒子时更有优势. 零阶和一阶贝塞尔光束沿轴重叠后, 能方便同时操纵具有不同折射率的粒子. 由于高斯光束的衍射作用, 其在粒子的空间定位等方面远不及贝塞尔光束. 贝塞尔光束捕获平面结构的微粒后会形成链状结构, 微粒很容易被准确地引导和定位在预定范围内. He 等 [100] 采用贝塞尔光束很容易地将二维结构的染色单体从目标基因中分离出来并成功转移至指定位置.

螺旋贝塞尔光束具有连续螺旋状相位波前, 这种螺旋光能将信息编码成卷, 因此能比传统激光更快地传输更多信息, 由于该光束沿螺旋模式行进, 能将信息编码成不同的涡流, 所以它能携带的信息量是线性移动的传统激光的 10 倍以上 [101]. 如果研究人员能将其缩小到与计算机芯片兼容, 有望使计算机行业产生变革. 涡流激光是许多设备, 如先进的发射机和接收机的组件, 对建造更强大的计算机和数据中心而言也不可或缺. 另外, 该螺旋光束在空间形成一个空心圆环, 适用于捕获反射、吸收低介电常数的物体, 而传统的光学镊子会对这些物体造成破坏或排斥. 由于涡旋光束光镊不存在轴向射线的辐射压力, 因此与传统的光学镊子相比, 会更有效地囚禁大型介质物体 [102]. 这一优势在探测引力波的原子干涉仪中具有重要应用价值 [103–105].

利用控制光束的形状和能量分布来实现微粒的操控, 已经发展成光学微操纵领域中重要的方法 [106]. 艾里光束光场的横截面分布是由非对称的光点列构成, 这些点列可以与微粒而产生的散射力和梯度力进行作用. 具有自弯曲、自重建能力的艾里光束, 极大地丰富了对微粒操控的手段. 相比贝塞尔光束, 巧妙利用艾里光束的自弯曲和自加速特性, 可以让粒子沿着特定的轨道运动, 也可以

让粒子移动时带有加速度,并能成功地避开一些障碍物.比如在一些特殊应用中,沿直线传播的贝塞尔光束并不能完全满足光学微操纵的要求.如图27所示^[107],要想把粒子从一个分隔的区域运送到另一个区域,如果用直线传播的光束则无法实现,利用艾里光束的自弯曲特性,粒子就可以沿着艾里光束的弯曲轨道运动,从而一个区域越过分隔的墙壁到达另一个区域.艾里光束的自弯曲特性可用在细胞和粒子筛选领域,尤其是在复杂的生物环境中.

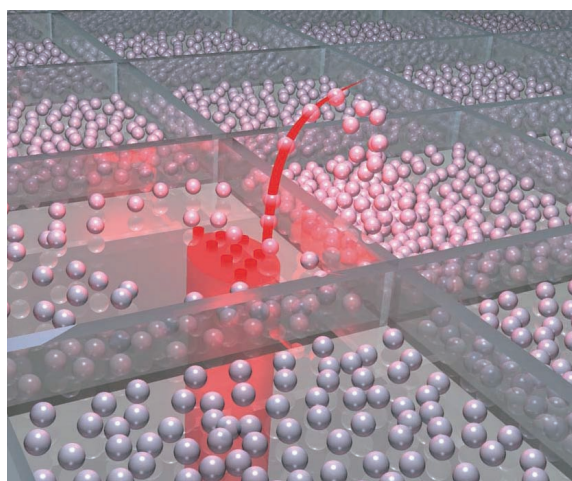


图27 利用艾里光束弯曲轨道操控微粒^[107]

Fig. 27. Particles manipulation using self-bending of Airy beam^[107].

4.2 光学成像

Mcleod^[108]曾报道过轴棱锥的成像不同于普通透镜只成像在焦点处,而是光线在不同位置处具有不同的像位置.当光经过轴棱锥时,在沿轴线各个位置处都能连续地汇聚.因为轴棱锥独特的成像特点,其产生的贝塞尔光束常常被研究人员用在成像系统中. Bialic等^[109,110]利用轴棱锥进行了多光谱成像并运用多个环形线性轴棱锥进行成像, Andrew等^[111]研究了轴棱锥的成像系统. Fahrbach和 Rohrbach^[112,113]利用贝塞尔光束作为激发光,在其垂直的方向上得到线状激发光激发的荧光,大幅度提高了成像速度. Dufour等^[114]采用无衍射贝塞尔光束进行了双光子荧光显微研究,提高了成像速度.利用无衍射贝塞尔光束可以制作显微镜系统以及高度紧凑的成像系统.从图28可以看出,在相同聚焦条件下,相比高斯光束,聚焦后的贝塞尔光束的中心光斑半径小于高斯光束的半径,并且贝

塞尔光束具有比高斯光束更长的焦深,对于显微成像,该优点有利于减小轴向扫描时间,提高成像速度.将轴棱锥产生的贝塞尔光束应用在光学成像系统中,使系统所成的像在最大无衍射距离内无需调焦,增大了焦深,且系统的成像质量和成像速度可以大幅度提高^[115].

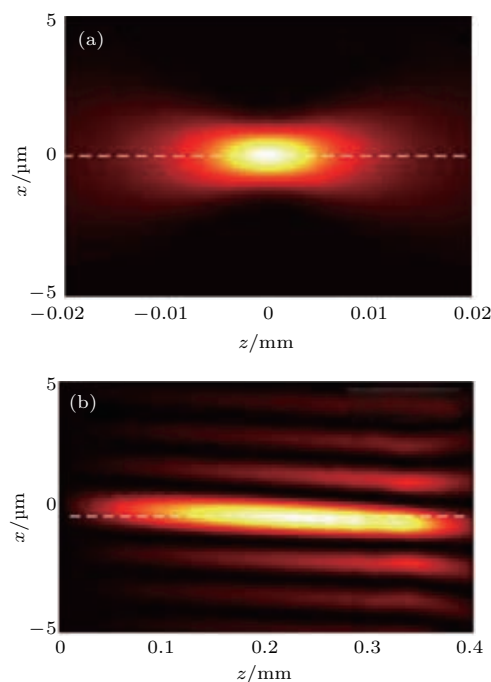


图28 聚焦的纵向场强分布 (a) 高斯光束; (b) 贝塞尔光束^[115]

Fig. 28. Focused longitudinal field intensity distribution: (a) Gaussian beam; (b) Bessel beam^[115].

4.3 在等离子体和等离子体激元方面的应用

在遥感光谱、太赫兹波、超短脉冲压缩和大气科学中,激光产生等离子体通道具有重要的应用价值.通常情况下,科研人员都是利用高斯光束在气体等介质中产生等离子体通道,其主要特点是直线对称型.近似无衍射艾里光束在空气中可以产生出弯曲的等离子体通道,解决了因高斯光束产生的等离子体通道因位置不同的锥形辐射在观测面相互重叠造成对特定切面的等离子体特性不易观察和检测的问题.利用无衍射艾里光束产生的等离子体通道由于出射角度不一样,不同切面的锥形辐射在观测面彼此错开,很容易对等离子体进行观测和研究.

利用无衍射艾里光束还可以产生和操控艾里型金属表面等离子体激元^[116,117].基于金属表面

的耦合光栅将飞秒艾里光束的特性“转移”给金属表面的等离子体激元,从而产生具有横向加速的艾里表面等离子体激元,通过施加线性势场可以控制其弯曲的程度和方向^[118],艾里型金属表面等离子体激元的产生为艾里光束在芯片表面进行微操控奠定了技术基础。

4.4 激光武器中光子弹的产生

自从世界第一台激光器问世以来,人们就希望用强激光脉冲作为武器来取代传统的武器.因为强激光脉冲作为武器有很多独特的优点,它可以用每秒30万公里速度打击目标,任何武器都不会达到这样快的速度.强激光脉冲武器一旦选中打击目标,就可以立刻击中.另一方面,在极短时间和极小面积上激光武器聚集的能量可以超过核武器百万倍,且发射方向还能灵活地控制.同时,强激光脉冲武器的反应时间短,可对突发的低空目标进行快速拦截.

由于衍射和色散效应的作用,强激光脉冲在传输过程中会发生时空展宽,其结果会造成激光束长距离传输后的能量密度大幅度降低.在非线性的条件下,克尔非线性对衍射和色散的影响可以进行补偿,在衍射长度和色散长度绝对相等时就会产生光子弹.但是因固有的调制和结构不稳定的影响,非线性介质中光子弹在实验上很难实现.自从艾里光束提出和实验证实之后,因其是一维空间中惟一的无衍射解,三维时空的传输问题就得到了有效解决.2010年,Chong等^[119]从实验产生了三维艾里-贝塞尔光子弹,这个光子弹具有很好的波形稳定性,由空间域中的贝塞尔分布和艾里时间脉冲波形组成.主要原理是在传播过程中不需要任何特定的材料,艾里光束在时域空间可以抑制色散,贝塞尔光束在空域空间可以抑制衍射.三维艾里型光子弹可以通过将脉冲光在时域和空域调制成艾里函数分布^[120].这个光子弹同时具有自愈和自弯曲传输的特性.不难想象,如果三维艾里型光子弹激光武器研制成功,直接可以打击躲藏在掩体背后的目标,将会在未来战场发挥重大作用.

4.5 在量子信息中的应用

普通光的轨道角动量为零,拉盖尔-高斯光束经过轴棱锥形成螺旋贝塞尔光束,产生的螺旋贝塞

尔光束(高阶贝塞尔涡旋光束)具有非零的轨道角动量,非零的轨道角动量可以携带大量信息.2012年,McLaren等^[121]研究了贝塞尔-高斯光束为基础的量子信息实验,人们可以相对比较容易和准确地操纵贝塞尔-高斯模方位和径向属性,使其成为高保真量子信息系统的替代选择.研究表明,在正确的实验条件下,相比方位基函数,贝塞尔-高斯基函数在产生和测量高纬度纠缠态方面具有一定的优势.次年,该课题组通过实验和理论概述如何利用贝塞尔-高斯模增加纠缠态的维度.为此,他们使用了经典的反投影作为一种实验手段来研究贝塞尔高斯模的投影测量,结果表明纠缠实验中重合相关性的强度可以进行预测.通过计算施密特数量来量化可测量的轨道角动量模式的数量,并证明维度对径向分量有着明确的依赖性,取得的实验结果与理论一致^[122].

4.6 在光通信中的应用

高斯光束由于发散角较大,在自由空间光通信中会造成互联能力下降和能量损耗.无衍射光束因中心光斑直径较小并且发散角为零,因此,在自由空间光通信领域具有良好的应用前景.1996年,MacDonald等^[123]发现了贝塞尔光束中心被阻挡后短距离传输后中心光强会自重现,轴上放置光接收器可以接收到组成贝塞尔光束的几个环.基于该特性,课题组将贝塞尔光束用在光互连系统中,为高速信号传播提供了一种很高效的方法.2000年,Yu等^[124]将高密度平行光束阵列用于自由空间互连.为了实现高密度互连,光束尺寸必须很小,而指定互连范围内的传播发散也必须很小.然而,对于传统的高斯光束,在自由空间中无法满足这种要求,对无衍射光束而言将可完全满足.该课题组^[124]使用全息技术实现的高密度无衍射光束阵列,可以在40 cm的传播距离内保持其中心光斑尺寸约95 μm .光束中心间的距离为250 μm ,远小于具有相同互连范围的准直高斯光束所实现的光束分离间距.小的中心凸角尺寸也可以进一步避免在高速光电探测接收器处使用聚焦透镜.2014年,Xu等^[125]借助6×6路多入多出均衡技术实现了在自由空间光通信中贝塞尔光束多路复用技术.2017年,Yuan等^[126]理论上计算了不同湍流强度下的高阶贝塞尔光束的光束漂移,并与实验测量结果一致.在相同的大气湍流条件下,高

阶贝塞尔光束在传输信号时误码率要小且波动也小. 除了贝塞尔光束, 艾里光束在传输时具有光束扩展小、湍流环境中抗干扰能力强、自由空间发生自聚焦等特点. 采用艾里光束作为自由空间光通信系统的信息载波, 可以解决高斯光束在传输过程中引起接收端解码错误和误码率大等一系列的问题^[127].

除了以上介绍的应用之外, 相比高斯光束, 贝塞尔光束在激光加工领域, 加工精度更高, 但是两者深径比相差不多^[128]. 根据 Courvoisier 和 Mitra 等^[129,130] 最新的报道, 相比高斯光束, 贝塞尔光束在加工高深径比的孔时具有明显的优势, 在精密加工领域有重要的应用价值. 无衍射光束在其他众多领域也有着广泛应用. 例如精密准直^[131,132]、小物体的测量^[133]、非线性光学^[133,134]、光学集成电路^[135]以及带电粒子的加速^[136–139]等.

5 结 论

光波在传输过程中光强保持近似不变的光束, 称之为“近似”无衍射光束. 所谓近似是指在一定传输距离内不发生衍射现象, 但是当传输距离足够长时, 衍射现象也会发生. 无衍射光束的应用范围非常广, 主要有微粒捕获和操作、激光成像、医学成像、光通信和检测等领域. 随着无衍射光束研究的不断深入, 将会在越来越多的领域得到广泛应用. 贝塞尔光束是最早发现的无衍射光束, 也是无衍射光束的代表. 艾里光束作为新发现的无衍射光束, 具有自加速、自弯曲等特性, 受到了广大研究人员的关注. 实际上, 艾里光束和贝塞尔光束有着共同点, 首先方程的解是有限能量的传输解, 其次是通过一个截趾小孔后, 都会使它们在传输过程中趋向于衍射. 其他无衍射光束像余弦光速、抛物线光束、马丢光束, 理论上讲, 这些解具有无限的能量也具有无衍射特性. 除了艾里光束和贝塞尔光束, 其他无衍射光束因光束本身的复杂性, 使得研究人员对其应用研究相对较少, 因此对余弦光速、抛物线光束、马丢光束的应用研究将会是一个研究方面. 对于无衍射光束的产生, 大多报道都是采用被动的方法将其他光束利用光学元器件转换成相应的无衍射光束, 由于光学元器件的光学损伤阈值低、造价成本高等缺点, 限制了所产生的无衍射光束的功率、能量和光束质量等. 如何产生高功率、高能量、

高光束质量的无衍射光束, 也将是研究人员关注的一个热点.

参考文献

- [1] Durnin J 1987 *J. Opt. Soc.* **4** 651
- [2] Gutierrez-Vega J C, Iturbe-Castillo M D, Chavez-Cerda S 2000 *Opt. Lett.* **25** 1493
- [3] Nadgaran H, Fallah R 2015 *Opt. Commun.* **341** 160
- [4] Bandres M A, Gutiérrez-Vega J C, Chávez-Cerda S 2004 *Opt. Lett.* **29** 44
- [5] Siviloglou G A, Christodoulides D N 2007 *Opt. Lett.* **32** 979
- [6] Kaganovsky Y, Heyman E 2010 *Opt. Express* **18** 8440
- [7] Mendoza-Hernández J, Arroyo-Carrasco M L, Méndez-Otero M M, Iturbe-Castillo M D, Chávez-Cerda S 2013 *Frontiers in Optics* JW3A.31
- [8] Broky J, Siviloglou G A, Dogariu A 2008 *Opt. Express* **16** 12880
- [9] Belafhal A, Hricha Z 2004 *Phys. Chem. News* **16** 33
- [10] Durnin J, Miceli J, Eberly J H 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1499
- [11] Turunen J, Vasara A, Friberg A T 1988 *Appl. Opt.* **27** 3959
- [12] Vasara A, Turunen J, Friberg A T 1989 *J. Opt. Soc. Am. A* **6** 1748
- [13] Herman R M, Wiggins T A 1991 *J. Opt. Soc. Am. A* **8** 932
- [14] Herman R M, Wiggins T A 1992 *Appl. Opt.* **31** 5913
- [15] Cox A J, Dibble D C 1992 *J. Opt. Soc. Am. A* **9** 282
- [16] Sun Q, Zhou K, Fang G, Liu Z, Liu S 2011 *Appl. Phys. B* **104** 215
- [17] Xie Z, Armbruster V, Grosjean T 2014 *Appl. Opt.* **53** 6103
- [18] Sun C, He Y L, Chen J, Wu F T 2015 *Chin. J. Lasers* **42** 0802002 (in Chinese) [孙川, 何艳林, 陈婧, 吴逢铁 2015 中国激光 **42** 0802002]
- [19] Zheng W T, Wu F T, Zhang Q A, Cheng Z M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 144201 (in Chinese) [郑维涛, 吴逢铁, 张前安, 程治明 2012 物理学报 **61** 144201]
- [20] Hsiao H H, Chu C H, Tsai D P 2017 *Small Methods* **1** 1600064
- [21] Chen W, Khorasaninejad M, Zhu A Y, Oh J, Devlin R C, Zaidi A, Capasso F 2017 *Light Sci. Appl.* **6** e16259
- [22] Liu S, Noor A, Du L, Zhang L, Xu Q, Luan K, Wang T, Tian Z, Tang W, Han J, Zhang W, Zhou X, Cheng Q, Cui T 2016 *ACS Photon.* **3** 1968
- [23] Alpmann C, Bowman R, Woerdemann M, Padgett M, Denz C 2010 *Opt. Express* **18** 26084
- [24] Chávez-Cerda S, Padgett M J, Allison I, New G H C, Gutiérrez-Vega J C, O'Neil A T, MacVicar I, Courtial J 2002 *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.* **4** S52
- [25] Alvarezelizondo M B, Rodríguezmasegosa R, Gutiérrez-vega J C 2008 *Opt. Express* **16** 18770
- [26] Gutiérrez-Vega J C, Iturbe-Castillo M D, Ramírez G A, Tepichina E, Rodríguez-Dagninob R M, Chávez-Cerda S, New G H C 2001 *Opt. Commun.* **195** 35

- [27] Li D, Wu F T, Xie X X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 152401 (in Chinese) [李冬, 吴逢铁, 谢晓霞 2014 物理学报 **63** 152401]
- [28] Ren Z J, Hu H H, Wang Y Q, Li X D, Chen Y 2018 *Acta Opt. Sin.* **38** 0926001 (in Chinese) [任志君, 胡海华, 王彦强, 李晓东, 陈跃 2018 光学学报 **38** 0926001]
- [29] Ricardezvargas I, Volksepúlveda K, Terborg R A, Hernándezhernández R J 2010 *Appl. Opt.* **49** 6903
- [30] Cheng Z M, Wu F T, Fan D D, Fang X 2012 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **42** 805 (in Chinese) [程治明, 吴逢铁, 范丹丹, 方翔 2012 中国科学: 物理学 力学 天文学 **42** 805]
- [31] Arlt J, Dholakia K 2000 *Opt. Commun.* **177** 297
- [32] Sun Q G, Zhou K Y, Fang Y G, Liu Z J, Liu S T 2012 *Chin. Phys. B* **21** 014208
- [33] Chen G M, Hua L M, Lin H C, Pu J X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 094203
- [34] Wang S M, Lin Q, Jiang X Q 1999 *Acta Phot. Sin.* **28** 367 (in Chinese) [王绍民, 林强, 江晓清 1999 光子学报 **28** 367]
- [35] Pan C, Wang A 1996 *Optik* **101** 184
- [36] López-Mariscal C, Bandres M A, Gutiérrez-Vega J C, Chávez-Cerda S 2005 *Opt. Express* **13** 2364
- [37] Berry M V, Balazs N L 1979 *Am. J. Phys.* **47** 264
- [38] Siviloglou G A, Broky J, Dogariu A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 213901
- [39] Panagiotopoulos P, Abdollahpour D, Lotti A, Couairon A, Faccio D, Papazoglou D G, Tzortzakis S 2012 *Phys. Rev. A* **86** 013842
- [40] Ellenbogen T, Voloch-Bloch N, Ganany-padowicz A, Arie A 2009 *Nat. Photon.* **3** 395
- [41] Dai H T, Sun X W, Luo D, Liu Y J 2009 *Opt. Express* **17** 19365
- [42] Luo D, Dai H T, Sun X W, Demir H V 2010 *Opt. Commun.* **283** 3846
- [43] Longhi S 2011 *Opt. Lett.* **36** 716
- [44] Porat G, Dolev I, Barlev O 2011 *Opt. Lett.* **36** 4119
- [45] Aadhi A, Chaitanya N A, Jabir M V 2016 *Sci. Rep.* **6** 25245
- [46] Chaitanya N A, Kumar S C, Aadhi A, Samanta G K, Ebrahimzadeh M 2016 *Sci. Rep.* **6** 30701
- [47] Aadhi A, Sharma V, Chaitanya N A, Samanta G K 2017 *Sci. Rep.* **7** 43913
- [48] Li L, Li T, Wang S M, et al. 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 126804
- [49] Minovich A, Klein A E, Janunts N, Pertsch T, Neshev D N, Kivshar Y S 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 116802
- [50] Fattal Y, Rudnick A, Marom D M 2011 *Opt. Express* **19** 17298
- [51] Bouchal Z, Wagner J, Chlup M 1998 *Opt. Commun.* **151** 207
- [52] Ma L, Wu F T 2011 *Chin. J. Lasers* **38** 0202011 (in Chinese) [马亮, 吴逢铁 2011 中国激光 **38** 0202011]
- [53] Liu L, Wu F T 2008 *Acta Photon. Sin.* **37** 789 (in Chinese) [刘岚, 吴逢铁 2008 光子学报 **37** 789]
- [54] Wu F T, Jiang X G, Liu B, Qiu Z X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3125 (in Chinese) [吴逢铁, 江新光, 刘彬, 邱振兴 2009 物理学报 **58** 3125]
- [55] He X, Wu F T, Li P, Sun C 2015 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **45** 014202 (in Chinese) [何西, 吴逢铁, 李攀, 孙川 2015 中国科学: 物理学 力学 天文学 **45** 014202]
- [56] Liu L, Wu F T 2008 *Acta Opt. Sin.* **28** 370 (in Chinese) [刘岚, 吴逢铁 2008 光学学报 **28** 370]
- [57] Chu X 2012 *Eur. Phys. J. D* **66** 259
- [58] Wu G, Wang F, Cai Y 2014 *Phys. Rev. A* **89** 043807
- [59] Hu H, Song J, Chen H, Wei D, Gao H, Li F 2017 *J. Opt.* **19** 065601
- [60] Sato S, Vyas S, Kozawa Y 2011 *J. Opt. Soc. Am. A* **28** 837
- [61] Qiao C, Feng X, Chu X 2016 *Opt. Commun.* **365** 24
- [62] Tao S H, Yuan X 2004 *J. Opt. Soc. Am. A* **21** 1192
- [63] Aiello A, Agarwal G S 2014 *Opt. Lett.* **39** 6819
- [64] Sogomonian S, Klewitz S, Herminghaus S 1997 *Opt. Commun.* **139** 313
- [65] Chen J, Yu Y 2010 *Opt. Commun.* **283** 1655
- [66] Chu X, Zhou G, Chen R 2012 *Phys. Rev. A* **85** 13815
- [67] Zhang L, Ye F, Cao M, Wei D, Zhang P, Gao H 2015 *Opt. Lett.* **40** 5066
- [68] Wen W, Chu X 2015 *Ann. Phys.* **360** 549
- [69] Yang B, Qin Y L, Liu X, Ren H L, Xue L L 2016 *Laser Optoelectron. Prog.* **53** 070501 (in Chinese) [杨斌, 覃亚丽, 刘鲜, 任宏亮, 薛林林 2016 激光与光电子学进展 **53** 070501]
- [70] Wang H, Fan C 2016 *J. Electron. Commun. Engineer.* **11** 9
- [71] Besieris I M, Shaarawi A M 2007 *Opt. Lett.* **32** 2447
- [72] Zhang L, Liu K, Zhong H, Zhang J, Deng J, Li Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 11843
- [73] Ren Z, Wu Q, Shi Y, Chen C, Wu J, Wang H 2014 *Opt. Express* **22** 15154
- [74] Hu Y, Siviloglou G A, Zhang P, Efremidis N K, Christodoulides D N, Chen Z G 2012 *Self-accelerating Airy Beams: Generation, Control, and Applications* (Vol. 170) (New York: Springer) p1
- [75] Peng Y, Chen B, Peng X, Zhou M L, Zhang L P, Li D D, Deng D M 2016 *Opt. Express* **24** 18973
- [76] Zhang Z, Hu Y, Zhao J Y, Zhang P, Chen Z G 2013 *Chin. Sci. Bull.* **58** 3513 (in Chinese) [张泽, 胡毅, 赵娟莹, 张鹏, 陈志刚 2013 科学通报 **58** 3513]
- [77] Davis J A, Mintry M J, Bandres M A, Cottrell D M 2008 *Opt. Express* **16** 12866
- [78] Dolev I, Libster A, Arie A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 101109
- [79] Davis J A, Mitry M J, Bandres M A, Ruiz I, McAuley K P, Cottrell D M 2009 *Appl. Opt.* **48** 3170
- [80] Zhao J, Zhang P, Deng D, Liu J, Gao Y, Chremmos I D, Efremidis N K, Christodoulides D N, Chen Z 2013 *Opt. Lett.* **38** 498
- [81] Ashkin A 1992 *Biophys. J.* **61** 1
- [82] Ashkin A, Dziedzic J M 1987 *Science* **235** 1517
- [83] Ashkin A 2000 *IEEE J. Quantum Elect.* **6** 841
- [84] Ashkin A, Schütze K, Dziedzic J M, Euteneuer U, Schliwa M 1990 *Nature* **348** 346
- [85] Curtis J E, Koss B A, Grier D G 2002 *Opt. Commun.* **207** 169
- [86] Tao S H, Lee W M, Yuan X C 2003 *Opt. Lett.* **28** 1867

- [87] Arlt J, Garcés-Chavez V, Sibbett W, Dholakia K 2001 *Opt. Commun.* **197** 239
- [88] McGloin D, Garcéschávez V, Dholakia K 2003 *Opt. Lett.* **28** 657
- [89] Čižmár T, Garceschavez V, Dholakia K, Zemanek P 2004 *Proc. SPIE* **5514** 643
- [90] Čižmár T, Tsampoula X, Dholakia K 2008 *Proc. SPIE* **7038** 70380Q
- [91] Carruthers A E, Walker J, Casey A, Orr-Ewing A J, Reid J P 2011 *Frontiers in Optics F'TuA1*
- [92] Ambrosio L A, Hernández-Figueroa H E 2011 *Appl. Opt.* **50** 4489
- [93] Sokolovskii G S, Losev S N, Soboleva K K, Dudelev V V, Deryagin A G, Sibbett W, Kuchinskii V I, Rafailov E U 2014 *Tech. Phys. Lett.* **40** 475
- [94] Liu W, Neshev D N, Shadrivov I V, Miroshnichenko A E, Kivshar Y S 2011 *Opt. Lett.* **36** 1164
- [95] Zhao Z, Zang W, Tian J 2016 *J. Opt.* **18** 025607
- [96] Cao R, Yang Y, Wang J, Bu J, Wang M, Yuan X C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 261106
- [97] Zheng Z, Zhang B F, Chen H, Ding J, Wang H T 2011 *Appl. Opt.* **50** 43
- [98] Cheng H, Zang W P, Tian J G 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** s100405 (in Chinese) [程化, 臧维平, 田建国 2011 光学学报 **31** s100405]
- [99] Gauthier R C, Ashman M, Grover C P 1999 *Appl. Opt.* **38** 4861
- [100] He W, Liu Y G, Smith M, Berns M W 1997 *Microsc. Microanal.* **3** 47
- [101] Miao P, Zhang Z, Sun J, Walasik W, Longhi S, Lit-chinitser N M, Feng L 2016 *Science* **353** 464
- [102] Grier D G 2003 *Nature* **424** 810
- [103] Chung K Y, Peters A 2001 *Metrologia* **38** 25
- [104] Dimopoulos S, Graham P W, Hogan J M, Kasevich M A, Rajendran S 2009 *Phys. Lett. B* **678** 37
- [105] Yu N, Tinto M 2011 *Gen. Relativ. Grav.* **43** 1943
- [106] Cheng H, Zang W, Zhou W, Tian J 2010 *Opt. Express* **18** 20384
- [107] Baumgartl J, Hannappel G M, Stevenson D J, Day D, Gu M, Dholakia K 2009 *Lab on a Chip* **9** 1334
- [108] Mcleod J H 1954 *J. Opt. Soc. Am.* **44** 592
- [109] Bialic E, de Bougrenet de la Tocnaye J L 2011 *Appl. Opt.* **50** 3638
- [110] Bialic E, Petiton V, de Bougrenet de la Tocnaye J L 2012 *Appl. Opt.* **51** 4775
- [111] Andrew S, Chebbi B, Golub I 2013 *Appl. Opt.* **52** 6910
- [112] Fahrbach F O, Rohrbach A 2010 *Opt. Express* **18** 24229
- [113] Fahrbach F O, Rohrbach A 2012 *Nat. Commun.* **3** 632
- [114] Dufour P, Piche M, de Koninck Y, McCarthy N 2006 *Appl. Opt.* **45** 9246
- [115] Polynkin P, Kolesik M, Moloney J V, Siviloglou G A, Christodoulides D N 2009 *Science* **324** 229
- [116] Salandrino A, Christodoulides D N 2010 *Opt. Lett.* **35** 2082
- [117] Zhang P, Wang S, Liu Y, Yin X, Lu C, Chen Z, Zhang X 2011 *Opt. Lett.* **36** 3191
- [118] Ye Z, Liu S, Lou C, Zhang P, Hu Y, Song D, Zhao J, Chen Z 2011 *Opt. Lett.* **36** 3230
- [119] Chong A, Renninger W H, Christodoulides D N, Wise F W 2010 *Nat. Photon.* **4** 103
- [120] Abdollahpour D, Suntsov S, Papazoglou D G, Tzortzakis S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 253901
- [121] McLaren M, Agnew M, Leach J, Roux F S, Padgett M J, Boyd R W, Forbes A 2012 *Opt. Express* **20** 23589
- [122] McLaren M, Romero J, Padgett M J, Roux F S, Forbes A 2013 *Phys. Rev. A* **88** 033818
- [123] MacDonald R P, Boothroyd S A, Okamoto T, Chrostowski J, Syrett B A 1996 *Opt. Commun.* **122** 169
- [124] Yu C, Wang M R, Varela A J, Chen B 2000 *Opt. Commun.* **177** 369
- [125] Xu Z D, Zhou J Y, Gui C C, Wang J 2014 *Asia Commun. Photon. Conference ATh3A.110*
- [126] Yuan Y, Lei T, Li Z, Li Y, Gao S, Xie Z, Yuan X 2017 *Sci. Rep.* **7** 42276
- [127] Chu X C, Zhao S H, Cheng Z, Li Y J, Li R X, Fang Y W 2016 *Chin. Sci. Bull.* **17** 1963 (in Chinese) [楚兴春, 赵尚弘, 程振, 李勇军, 李瑞欣, 方英武 2016 科学通报 **17** 1963]
- [128] Jiang Z P, Lu Q S, Li Z J 1996 *Opt. Technique* **1** 32 (in Chinese) [蒋志平, 陆启生, 刘泽金 1996 光学技术 **1** 32]
- [129] Courvoisier F, Zhang J, Bhuyan M K, Jacquot M, Dudley J M 2013 *Appl. Phys. A* **112** 29
- [130] Mitra S, Chanal M, Clady R, Mouskeftaras A, Grojo D 2015 *Appl. Opt.* **54** 7358
- [131] Laycock L C, Webster S C 1992 *GEC J. Res.* **10** 36
- [132] MacDonald R P, Chrostowski J, Boothroyd S A, Syrett B A 1993 *Appl. Opt.* **32** 6470
- [133] Kumar A, Varshney R K 1984 *Opt. Quantum. Electron.* **16** 349
- [134] Dolev I, Ellenbogen T, Arie A 2010 *Opt. Lett.* **35** 1581
- [135] Rose P, Diebel F, Boguslawski M, Denz C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 101101
- [136] Scully M O, Zubair M S 1991 *Phys. Rev. A* **44** 2656
- [137] Volochbloch N, Lereah Y, Lilach Y, Gover A, Arie A 2013 *Nature* **494** 331
- [138] Li J X, Zang W P, Tian J G 2010 *Opt. Express* **18** 7300
- [139] Li J X, Zang W P, Tian J G 2010 *Opt. Lett.* **35** 3258

Generation and applications of non-diffraction beam^{*}

Liu Hui-Long¹⁾ Hu Zong-Hua¹⁾ Xia Jing¹⁾ Lü Yan-Fei^{1)2)†}

1) (School of Physics and Astronomy, Yunnan University, Kunming 650500, China)

2) (Key laboratory of Astroparticle Physics of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

(Received 25 June 2018; revised manuscript received 2 August 2018)

Abstract

In recent years, with the development of laser technology, various non-diffraction beams each with a central spot unchanged after a long distance propagation, have been generated, they being the Bessel beam, higher Bessel beam, Mathieu beam, higher Mathieu beam, cosine beam, parabolic beam, and Airy beam. Diffraction-free beams are widely used in laser drilling, laser precision alignment, optical precision control, optical micromanipulation, optical communication, plasma guidance, light bullet, synthesis of autofocusing beam, nonlinear optics, etc.

In this paper, the expressions, generation methods and corresponding experimental results of the various non-diffraction beams are presented. There are many ways to generate the Bessel beam, they being circular slit, computed hologram, spherical aberration lens, resonant cavity, axicon, and metasurface. The main methods of generating the non-diffraction beams are summarized, and each method is analyzed in depth from the cost of the system, and then some suggestions for improving and perfecting are made. For the generation of non-diffraction beams, the passive methods are used most to convert other beams into corresponding non-diffraction beams by optical components. Due to the low damage threshold and high cost of optical components, the power, energy and beam quality of a non-diffracting beam will be limited. How to generate a high-power, high-beam quality non-diffracting beam will be a hot research spot.

Diffractionless beams have attracted a great deal of interest due to their unique non-diffraction, transverse-accelerating (or self-bending) and self-healing property. Transverse-accelerating property refers to that non-diffraction beams propagate along a parabola trajectory. The diffractionless beams' propagation trajectory control method implemented by changing system parameters is simple and easily successful, but cannot reverse acceleration direction, and its controlling range is limited. The self-healing property means that the non-diffraction beam tends to reform during propagation in spite of severe perturbations imposed. Both the Airy beam and the Bessel beam exhibit self-healing properties during propagation. And non-diffraction beams have potential applications in many fields. In atmosphere, such as in optical communication, non-diffracting beam exhibits more resilience against perturbations.

Finally, brief summary and outlook of non-diffraction beams playing important roles in future study, and their application prospects are presented. In addition to Airy beam and Bessel beam, for other non-diffraction beams due to the complexity of the beams themselves, by comparison, their applications are investigated very little, so the applications in Mathieu beam, cosine beam, and parabolic beam will be a hot research spot.

Keywords: non-diffraction beam, Bessel beam, Mathieu beam, Airy beam

PACS: 42.60.Jf, 41.85.Ja, 42.25.-p, 42.25.Bs

DOI: 10.7498/aps.67.20181227

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61765015, 61475026, 61275135, 61108029), the Top Talents Introduction Program of Yunnan Province, China (Grant Nos. 2016HE009, 2016HE010), the Yunnan Provincial Key Program for Basic Research, China (Grant No. 2016FA025), and the Yunnan University's Research Innovation Fund for Graduate Students (Grant No. YDY17012).

[†] Corresponding author. E-mail: optik@sina.com

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 ployphyly 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

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/ $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}\text{@}\mu\text{m}$	Thermal conduct/ $\text{W}^{-1}\cdot\text{m}\cdot\text{K}$	LIDT/ $\text{MW}^{-1}\cdot\text{cm}^2$	Ref.
AgGaS ₂	$\bar{4}2m$	0.47—13	2.7	$d_{36} = 12.6\text{@}10.6$	1.4//c	34 (15 ns@1.064 μm)	[18]
AgGaSe ₂	$\bar{4}2m$	0.76—18	1.8	$d_{36} = 39.5\text{@}10.6$	1.0//c	13 (30 ns@1.064 μm)	[18]
ZnGeP ₂	$\bar{4}2m$	0.74—12	2	$d_{36} = 75\text{@}9.6$	36//c	100 (10 ns@2.1 μm)	[19]
CdGeAs ₂	$\bar{4}2m$	2.3—18	0.54	$d_{36} = 186\text{@}10.6$	4.18	160 (30 ns@9.55 μm)	[18, 20]
CdSiP ₂	$\bar{4}2m$	0.52—9	2.2	$d_{36} = 84.5\text{@}4.56$	13.6	25 (14 ns@1.064 μm)	[21]
LiInS ₂	$mm2$	0.34—13.2	3.57	$d_{31} = 7.7\text{@}2.3$	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 ₄ S ₇	$mm2$	0.35—13.7	3.54	$d_{32} = 5.7\text{@}2.3$	1.68//c	235 (10 ns@2.1 μm)	[24]
BaGa ₄ Se 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ZnGeP₂-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KTiOPO₄(KTP), LiNbO₃(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LiInS₂和LiInSe₂晶体, 新型的BaGa₄S₇和BaGa₄Se₇晶体, 以及二元的CdSe和GaSe晶体; A^{II}B^{IV}C^V型磷族化合物, 代表性晶体包括ZnGeP₂和CdSiP₂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 AgGaS₂和AgGaSe₂——商品化成熟的参比晶体

AgGaS₂和AgGaSe₂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AgGaS₂和AgGaSe₂晶体生长方面做了大量工作^[26,29,30].

AgGaS₂属于黄铜矿结构, 四方晶系, $\bar{4}2m$ 点群, 晶胞常数 $a = 0.576 \text{ nm}$, $c = 1.031 \text{ nm}$, 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 $a = 0.599 \text{ nm}$, $c = 1.088 \text{ nm}$, 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, $42m$ 点群, 晶胞常数 $a = 0.5465 \text{ nm}$, $c = 1.0711 \text{ nm}$, 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 ($d_{36} = 75 \text{ pm/V}$), 高的损伤阈值 (2090 nm, 10 ns: 100 MW/cm²), 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 $\varphi 50 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 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].

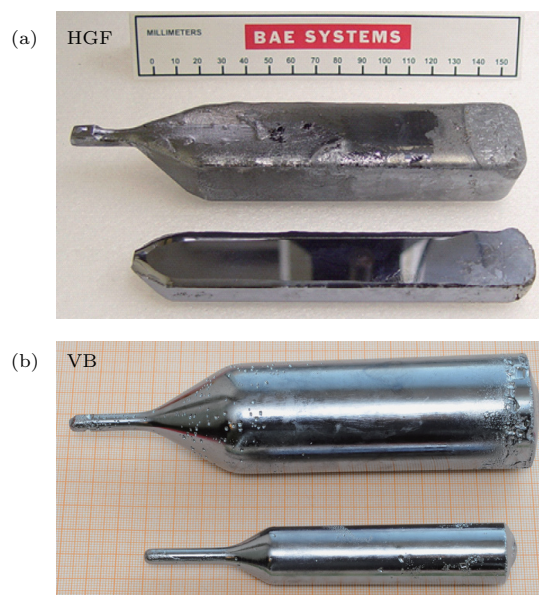


图 1 (a) HGF 法 [42] 和 (b) VB 法 [43] 生长的 ZnGeP_2 晶体

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

2.3 CdSiP₂ 晶体——有重要应用前景的新型红外晶体

CdSiP₂ 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. CdSiP₂ 属于四方晶系, $42m$ 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 AgGaS₂ 和 ZnGeP₂ 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, CdSiP₂ 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 CdSiP₂ 晶体 (70 mm × 25 mm × 8 mm), 如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 大尺寸高质量 CdSiP₂ 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 CdSiP₂ 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 CdSiP₂ 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 $\varphi 8$ mm × 40 mm 的 CdSiP₂ 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 CdSiP₂ 生长过程中的爆管概率, 并且成功地生长出尺寸为 $\varphi 18$ mm × 65 mm 的 CdSiP₂ 单晶, 并对晶体缺陷进行了研究.

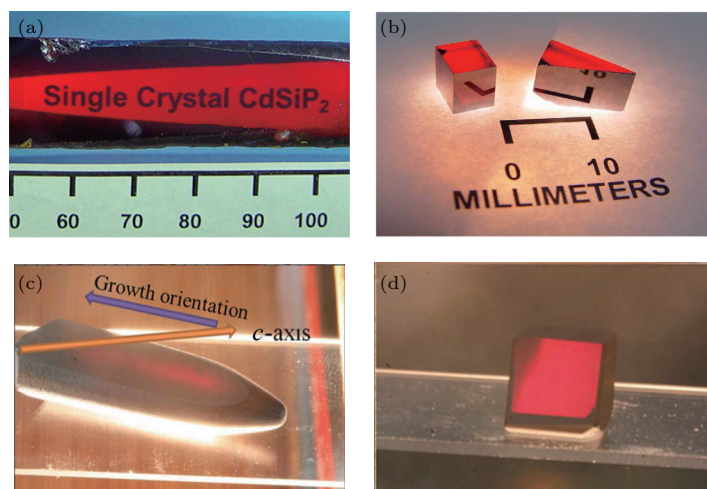


图2 (a) 和 (b) HGF 法生长的 CdSiP₂ 晶体^[55]; (c) 和 (d) VB 法生长的 CdSiP₂ 晶体^[56]

Fig. 2. CdSiP₂ 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, CdSiP₂ 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 CdSiP₂-OPO 6.4 μm 的激光输出. 近几年来, 西班牙研究人员 Kumar 在基于 CdSiP₂ 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 CdSiP₂-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 CdSiP₂-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:Al₂O₃ 直接抽运, 以 I 类相位匹配 CdSiP₂-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, CdSiP₂ 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, CdSiP₂ 是目前红外非线性光学晶体的研究热点之一.

2.4 LiInS₂ 和 LiInSe₂ ——新型含 Li⁺ 的高损伤阈值晶体

与传统的 AgGaS₂ 和 AgGaSe₂ 相比, 用 Li⁺ 替代 Ag⁺ 后形成的 LiInS₂ 及其同构 LiInSe₂ 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.

LiInS₂ 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/cm²)^[64]. 2000 年, 俄罗斯研究人员 Isaenko 等^[22,65] 首次对 LiInS₂ 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 LiInS₂ 晶体合成及生长工作, 图 3(a) 为该课题组生长的 LiInS₂ 晶体. 同时, 他们在国际上首次发明了高压釜法合成 LiInS₂ 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 LiInS₂ 多晶料的合成质量和效率. 他们采用 VB 法成功生长出 $\varphi 12$ mm $\times$ 50 mm 的优质晶体^[68], 如图 3(a) 所示. 同时, 他们还对 LiInS₂ 晶体缺陷进行了详细的研究. LiInS₂ 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/cm² 提高到 1.2 J/cm². 2014 年, 德国研究者 Beutler 等^[69] 采用 DFG 技术, 利用 LiInS₂ 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.

LiInSe₂ 属于 LiInS₂ 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. LiInSe₂ 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/cm²@1064 nm, 10 ns). 值得一提的是, LiInSe₂ 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 LiInSe₂ 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 LiInSe₂ 晶体. 2010 年, 德国科学家 Petrov 等^[23] 对 LiInSe₂ 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 LiInSe₂ 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 LiInSe₂ 晶体生长及性能的研究.

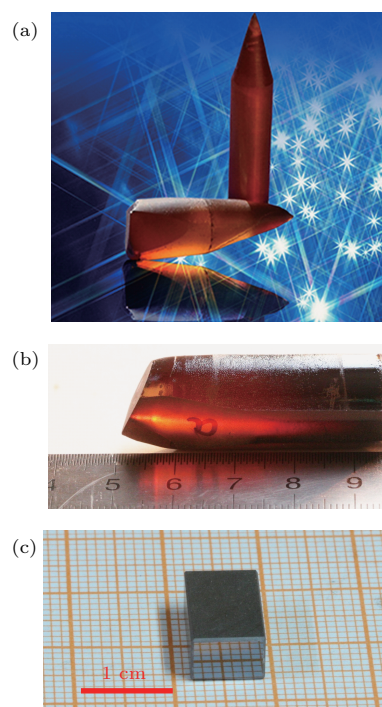


图 3 (a) VB 法生长的 LiInS₂ 晶体^[68]; (b) 和 (c) 分别为 VB 法生长的 LiInSe₂ 晶体及 OPA 测试器件^[76]

Fig. 3. (a) Photograph of LiInS₂ crystal^[68]; (b) pictures of LiInSe₂ crystal; (c) LiInSe₂-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 LiInSe₂ 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 LiInSe₂ 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 LiInSe₂-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 LiInSe₂ 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.

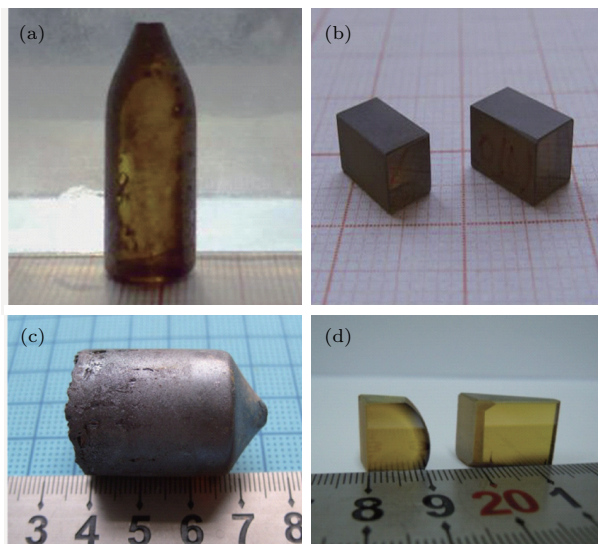


图 4 (a) 和 (b) 为 BaGa_4S_7 晶体及相关器件 [24]; (c) 和 (d) 为 BaGa_4Se_7 晶体及相关器件 [25]

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 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 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, $\beta = 121.24^\circ$. a , b , c 三个方向的热导率分别为 0.74, 0.64 和 0.56 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ [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 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:YLiF₄ (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 $^\circ\text{C}$), 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.

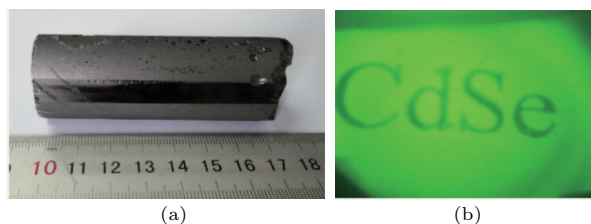


图 5 CeSe 晶体照片 (a) 及其在 920 nm 红外显微镜下的透过照片 (b)^[95]

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 $^{\circ}\text{C}$ ^[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化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: AgGeGaS₄^[108], AgGaGe₄Se₁₂^[109], AgGaGe₃Se₈^[110], AgGa_xIn_{1-x}Se₂^[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.

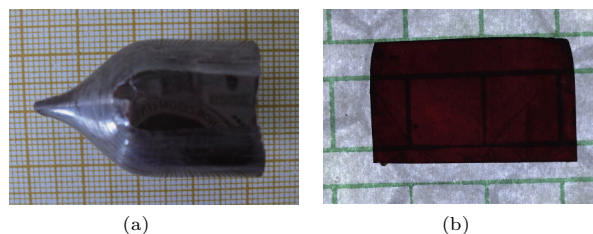


图 6 (a) VB 法生长的 GaSe 晶体及 (b) GaSe 晶体切片照片^[106]

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,

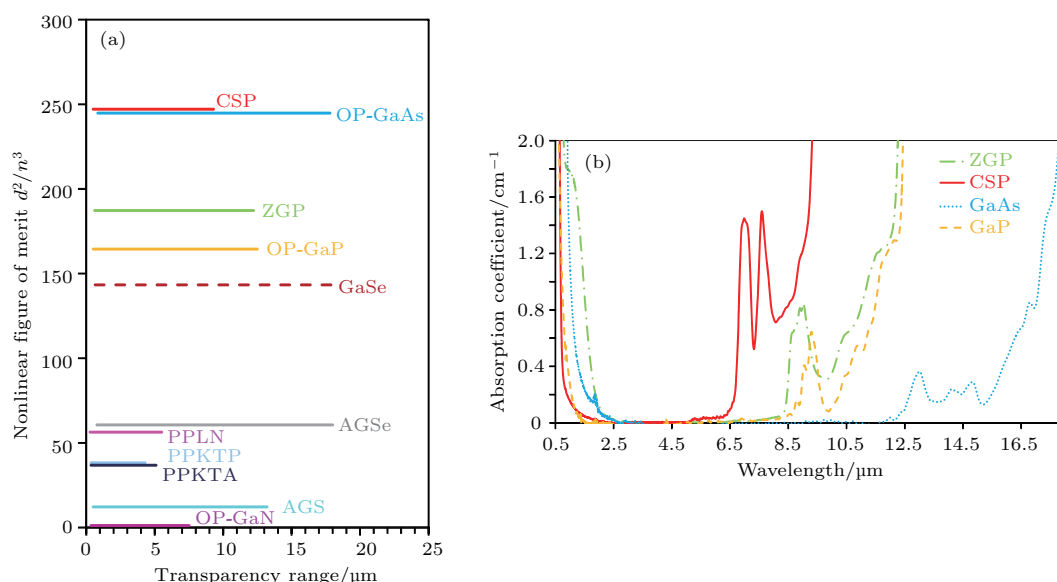


图7 (a) 不同中远红外晶体材料的非线性品质因子和透过范围; (b) ZnGeP_2 , CdSiP_2 , GaAs 以及 GaP 吸收谱图 [12]

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].

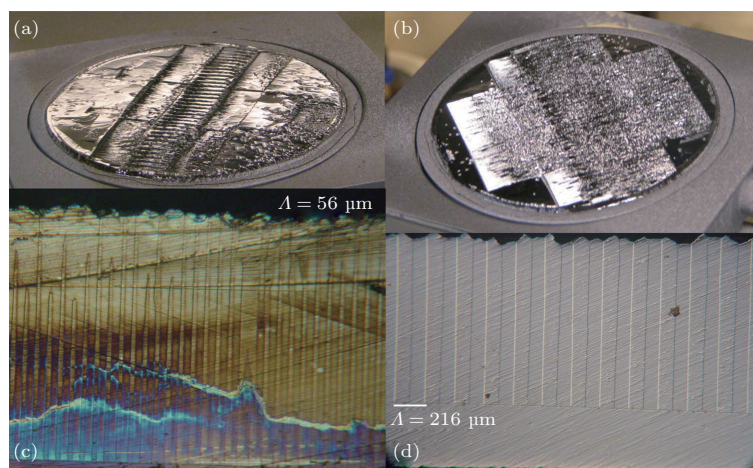


图8 HVPE法生长的OP-GaAs晶体 [12]

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

美国BAE Systems公司采用Ho:YAG ($2.1 \mu\text{m}$) 激光抽运OP-GaAs-OPO, 实现了在 $4.7 \mu\text{m}$ 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 $3.6 \mu\text{m}$ 和闲频光 $4.4 \mu\text{m}$ 共 18 W 的输出功率 [12].

OP-GaP与OP-GaAs相比, 其在 $1 \mu\text{m}$ 附近双光子吸收较弱, 可以采用成熟的 $1 \mu\text{m}$ 光源进行抽运 [113]. OP-GaP非线性系数为 $d_{14} = 70.6 \text{ pm/V}$, 热导率为 $110 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. 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 ($2.1 \mu\text{m}$) 激光抽运OP-GaP-OPO, 获得了 $4.4 \mu\text{m}$ 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:YVO₄ ($1.064 \mu\text{m}$, 10 kHz , 3.3 ns) 抽运OP-GaP-OPO, 实现了 $4.6 \mu\text{m}$ 激光输出, 最大输出功率为 1 mW . 2016年, Maidment等 [116] 采用 $1.064 \mu\text{m}$ 飞秒激光器作为抽运源, 通过OP-GaP-OPO获得了 $5.5\text{--}10.4 \mu\text{m}$ 的可调谐激光输出, 与之对应的输出功率为 $4\text{--}52 \text{ mW}$. 综合

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.

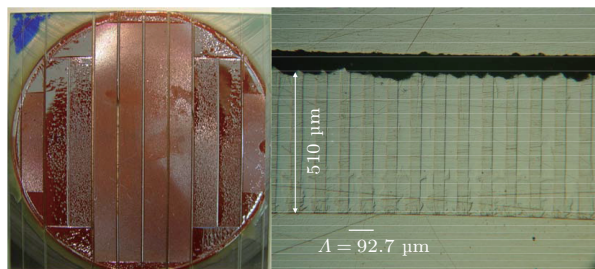


图9 3英寸 OP-GaP 晶体^[114]

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, ZnGeP₂ 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. CdSiP₂ 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. LiInS₂, LiInSe₂, BaGa₄S₇, BaGa₄Se₇ 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 ZnGeP₂ 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* (Changchun: 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, Roter-mund 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, Ferneli 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, Dallochio 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, Sleky 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, Yeliseyev 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, 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, Lanski G V 2006 *Proc. SPIE* **6258** 64
- [103] Suhre D R, Singh N B, Balakrishna V, Ferneli 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 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, LiB_3O_5 , LiNbO_3 , KTiOPO_4 , and $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, the generation of currently available NLO crystals for 3–20 μm laser is still underdeveloped. Traditional NLO oxide crystals are limited to output wavelengths $\leq 4 \mu\text{m}$ 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

高次谐波发射的亚原子尺度研究

刘艳 郭福明 杨玉军

Subatomic scale study of atom-generated higher-order harmonic

Liu Yan Guo Fu-Ming Yang Yu-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 173202 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190790

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190790>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光驱动晶体发射高次谐波的特性研究

Study of high-order harmonic generation in crystals exposed to laser fields

物理学报. 2016, 65(6): 063201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.063201>

非均匀激光场中氢分子离子高次谐波的增强

Enhancement of high-order harmonic generation from H₂⁺ in near plasmon-enhanced laser field

物理学报. 2016, 65(12): 123201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.123201>

不同核轴取向的O₂的高次谐波

High-order harmonic generation of O₂ molecules with different nuclear axis orientations

物理学报. 2016, 65(11): 114205 <https://doi.org/10.7498/aps.65.114205>

等离子体光栅靶的表面粗糙度对高次谐波产生的影响

Effect of plasma grating roughness on high-order harmonic generation

物理学报. 2017, 66(24): 244209 <https://doi.org/10.7498/aps.66.244209>

势函数对强激光辐照下原子高次谐波辐射的影响

Influence of atomic potential on the generation of high harmonic generation from the atoms irradiated by mid-infrared laser pulses

物理学报. 2016, 65(3): 033201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.033201>

中红外飞秒激光场中氮分子高次谐波的多轨道干涉特性研究

Signature of multi-channel interference in high-order harmonic generation from N₂ driven by intense mid-infrared pulses

物理学报. 2016, 65(22): 224208 <https://doi.org/10.7498/aps.65.224208>

高次谐波发射的亚原子尺度研究*

刘艳¹⁾ 郭福明²⁾ 杨玉军^{2)†}

1) (吉林化工学院理学院, 吉林 132022)

2) (吉林大学, 原子与分子物理研究所, 吉林省应用原子与分谱重点实验室, 长春 130012)

(2019 年 5 月 22 日收到; 2019 年 6 月 14 日收到修改稿)

激光与原子、分子相互作用的高次谐波是产生超短阿秒脉冲和相干高频 XUV 光源的重要手段之一. 为了产生高强度的 XUV 光源, 需要对谐波产生机制深入研究. 本文通过数值求解含时薛定谔方程, 计算了不同空间位置的含时偶极矩进而得到不同空间位置的高次谐波发射. 对不同空间位置的谐波发射谱的分析发现, 谐波发射的主要空间位置在核区附近, 不同空间位置的谐波中奇次和偶次谐波均能被观察到, 整数阶谐波能量辐射强度较大. 进一步研究不同空间位置的谐波相位发现, 在 $x = 0$ 左右两侧发射的奇次谐波相位相同, 偶次谐波相位相反. 通过滤波方法分析了不同空间位置的相同次谐波的含时偶极矩信息, 发现该相位特征导致了奇次谐波的增强, 偶次谐波的消失.

关键词: 高次谐波发射, 空间分布, 波包**PACS:** 32.80.Rm, 42.50.Hz**DOI:** 10.7498/aps.68.20190790

1 引言

超短强激光与原子分子相互作用可以产生高次谐波辐射^[1-3]. 由于谐波光谱强度随着谐波能量的增加存在独特的平台结构, 被用于产生相干软 XUV 和软 X 射线光源. 高次谐波具有较宽的频谱, 因而成为产生阿秒量级超短脉冲的重要方案之一^[4,5]. 更重要的是高次谐波产生机制是由电离电子与母体离子的复合, 谐波信息中携带了原子、分子靶的信息, 人们可以利用谐波对原子、分子电子轨道进行“成像”^[6-8].

目前, 对高次谐波的理解可以利用 Corkum^[9]提出的半经典三步模型解释: 原子在激光电场作用下, 形成一个由原子势和激光电场形成的势垒, 电子首先隧穿过这个势垒; 然后在激光电场作用下运

动, 此时核的影响很小, 被忽略, 可以看作是一个经典粒子受到激光电场的驱动; 当激光电场方向改变后, 电离的电子有机会与母体离子发生重散射回到原子的基态, 发射出高能光子. 根据这一理论预言出高次谐波截止位置能量为 $E_{\text{cutoff}} = I_p + 3.17U_p$, I_p 是电离能, $U_p = \frac{E_0}{4\omega^2}$ 是激光脉冲的有质动力能. E_0 和 ω 分别是峰值场强和激光脉冲角频率. 这一公式给出的截止能量在很多情况下都可以解释实验观察到的结果^[10], 因而被大家广泛接受.

这一机制虽然可以对谐波的截止位置给出很好的描述, 对于谐波效率以及谐波的谱结构信息却不能提供更多的解释. 其原因是此机制是基于电子的经典描述, 而没有将电子看作为波包. 近期人们利用基于波包方案计算的玻姆轨迹信息对谐波的产生机制进行了研究, 发现利用单一轨迹就可以定性地重现谐波的结构^[11,12]. 原因是玻姆轨迹的计算

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0403300)、国家自然科学基金 (批准号: 11774129, 11627807, 11534004)、吉林省自然科学基金 (批准号: 20170101153JC) 和吉林省教育厅科学研究项目 (批准号: JJKH20190183KJ) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangyj@jlu.edu.cn

是基于波函数, 其粒子受力中包含了量子力的贡献. 然而, 进一步的研究表明, 为了与数值求解的准确的谐波相比, 达到半定量的一致, 需要考虑空间分布上更多的轨迹, 这些轨迹携带不同的相位信息. 为了和数值模拟结果达到定量的一致, 需要的玻姆轨迹数目达到上万条^[13,14], 这些轨迹的计算需要非常多的计算资源. 不计算这些玻姆轨迹, 通过直接考虑波包不同空间位置的贡献来理解谐波发射过程是本文关注的内容. 本文通过数值求解含时薛定谔方程, 得到体系任意时刻的波函数. 分别计算出不同空间区域的谐波发射, 分析谐波发射在亚原子尺度的变化行为, 理解谐波发射过程. 如无特殊说明, 本文均使用原子单位.

2 理论方法

为了研究谐波发射过程, 需要数值求解原子在强激光作用下的含时薛定谔方程. 在长度规范和偶极近似下的方程表示为^[15]

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_a(x) + x \cdot E(t) \right] \psi(x, t), \quad (1)$$

其中 $V_a(x) = \frac{-1}{\sqrt{x^2 + a}}$ 为原子势函数, 这里选择的软核势, 软化参数 $a = 2.0$, 无外场时原子的基态能量为 $E_0 = -0.5$. $E(t) = F_0 f(t) \sin(\omega t)$ 是线偏振入射激光电场, $F_0 = 0.0475$ 为激光电场峰值振幅, $f(t)$ 为梯形脉冲包络, 共有 12 个光学周期, 其中上升沿和下降沿各一个光学周期. 方程 (1) 的求解可以通过分拆算符方案实现^[16–19]. 得到体系的波函数后, 可以计算加速度形式下的跃迁偶极矩:

$$a(t) = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t) \left[\frac{dV_a(x)}{dx} + E(t) \right] \psi(x, t) dx. \quad (2)$$

为了分析不同空间位置的高次谐波发射, 如 x 附近的谐波发射, 将偶极矩的计算选择为 x' 点附近一个空间步长的贡献:

$$a_{x'}(t) = - \int_{x' - \Delta x/2}^{x' + \Delta x/2} \psi^*(x, t) \left[\frac{dV_a(x)}{dx} + E(t) \right] \psi(x, t) dx. \quad (3)$$

对含时偶极矩做傅里叶变换, 可以得到相应的谐波发射谱的强度信息和相位信息^[20]:

$$P(\omega) = \left| \frac{1}{\sqrt{2\pi\omega^2} (t_f - t_i)} \int_{t_i}^{t_f} a(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2. \quad (4)$$

3 结果与讨论

利用激光电场与原子相互作用, 产生的谐波发射谱如图 1(a) 所示. 从图中可以看出, 在激光场作用下, 可以观察到清晰的平台结构, 截止能量是 20 次谐波附近, 与三步模型预言的结果一致. 由于原子的势函数的对称性质, 在图中可以观察到清晰的奇次谐波发射. 谐波发射过程主要是电子与母体离子重碰产生, 因而在核区附近的波包可以对谐波发射发挥重要的作用, 首先选择空间范围为 $x < 0$ 和 $x > 0$ 的偶极矩进行分析. $a_{x < 0}(t)$ 和 $a_{x > 0}(t)$ ^[21] 分别表示为:

$$a_{x < 0}(t) = - \int_{-\infty}^0 \psi^*(x, t) \left[\frac{dV_a(x)}{dx} + E(t) \right] \psi(x, t) dx, \quad (5)$$

$$a_{x > 0}(t) = - \int_0^{+\infty} \psi^*(x, t) \left[\frac{dV_a(x)}{dx} + E(t) \right] \psi(x, t) dx. \quad (6)$$

图 1(b) 和图 1(c) 分别给出了利用这两个部分的偶极矩计算出来的谐波谱. 从图中可以看出, 这两个谐波谱中仍然可以看到奇次谐波的发射, 但与全谱比较已经变得不明显, 同时还可以观察到强度较小的偶次谐波发射, 且谐波光谱的背景强度更大 (如图 1(d) 所示). 将整体的谐波发射记为 $P(\omega)$, $P_1(\omega)$ 和 $P_2(\omega)$ 分别是利用 $a_{x < 0}(t)$ 和 $a_{x > 0}(t)$ 计算的谐波谱, 则整体的谐波发射强度可以表示为 $|P(\omega)|^2 \approx |P_1(\omega)|^2 + |P_2(\omega)|^2 + 2\text{Re}[P_1(\omega)P_2^*(\omega)]$, 目前的计算结果表明, 公式最后的干涉项对谐波的影响较大, 从单一部分的波包计算出的结果无法重现整体的结果.

在研究了空间范围为 $x > 0$ 和 $x < 0$ 的谐波基础上, 将产生谐波的空间进一步局域化, 在 $x = -15$ a.u. 到 $x = 15$ a.u. 空间范围内, 均匀选择 300 个空间点计算相应的含时偶极矩 $a_x(t)$ 以及谐波发射谱, 结果如图 2 所示. 从图中可以看出, 随着空间位置的变化, 谐波谱的结构相差很多. 谐波强度较大的区域仍然主要位于核区附近, 在 $x = -3$ a.u. 到 $x = 3$ a.u. 之间, 超出这个区间的谐波主要是分布在整数倍谐波. 从图中还可以看出, 对于

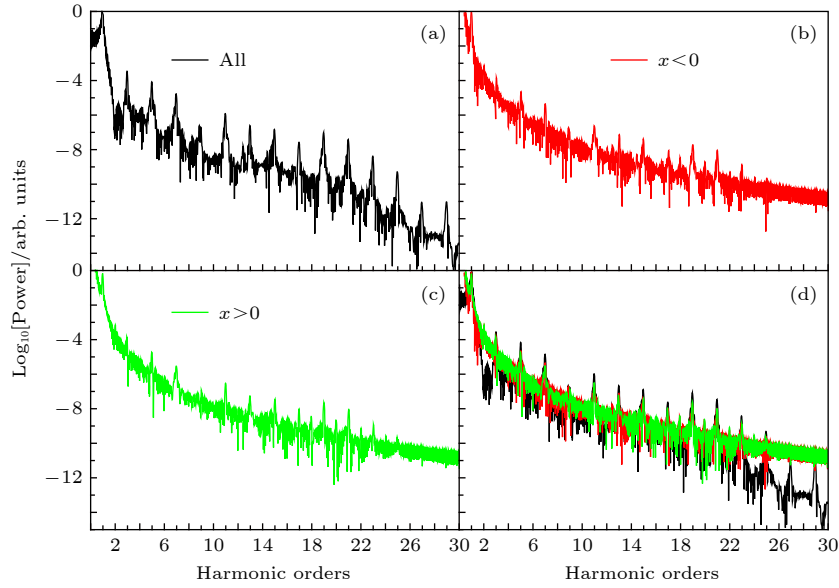


图 1 (a) 激光脉冲辐照下原子的高次谐波发射; (b) $a_{x<0}(t)$ 计算得到的谐波谱; (c) $a_{x>0}(t)$ 计算得到的谐波谱; (d) 三个谐波谱的对比

Fig. 1. (a) High-order harmonic emission of atoms irradiated by laser pulses; (b) harmonic spectra calculated from $a_{x<0}(t)$; (c) harmonic spectra calculated from $a_{x>0}(t)$; (d) the comparison of three harmonic spectra.

空间不同位置的谐波发射存在明显的偶次谐波, 产生这一现象的原因与非对称原子的偶次谐波产生机制一致, 即由于波包分布的不对称, 导致在一个周期才有一次主要的发射^[22]. 相比于奇次谐波, 偶次谐波的强度较小, 且强度较大谐波发射的空间位置也有差别. 如果将这些谐波非相干地相加, 无法重现整体的谐波结构. 如图中黑框圈出的 11 次和 12 次谐波, 对于 12 次谐波非相干强度求和不为零, 这表明不同空间产生的谐波的相位对整体谐波的影响较大.

为了分析相位对谐波发射的影响, 在图 3 中给出了利用空间不同位置偶极矩计算得到的谐波相

位. 从图中可以看出, 在不同空间位置, 偶极矩的相位分布变化较大. 但整体上还是看出具有较好的对称性, 和光谱强度分布的对称性一致. 这一对称性反映了原子波函数具有的宇称守恒特征. 在图中白色方框分别标出了 11 和 12 次谐波的主要发射区域. 对于 11 次谐波, 其相位在 $x = 0$ 正负两侧变化不大, 因而将这部分谐波相干叠加, 其谐波强度将会相干增强. 对于 12 次谐波, 其相位在 $x = 0$ 正负两侧具有较大改变, 相位相反, 因而将这部分谐波相干叠加, 其谐波强度将会相干相消. 对于图 2 中的偶次谐波发射, 在 $x = \pm 1.2$ a.u. 附近存在极小值, 该极小值的产生可以通过谐波相位的空间分布

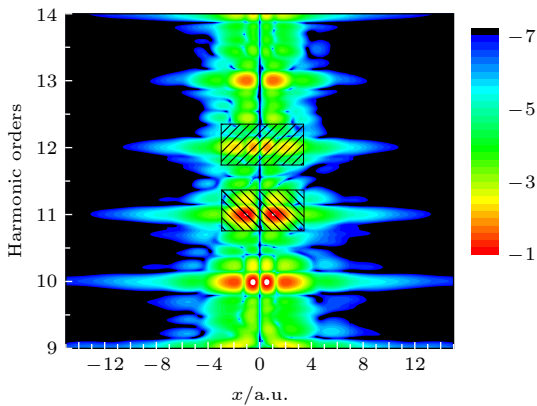


图 2 利用 $a_x(t)$ 计算的高次谐波发射谱随着 x 的改变

Fig. 2. Spatial distribution in HHG spectra as a function of the electronic coordinate calculated from $a_x(t)$.

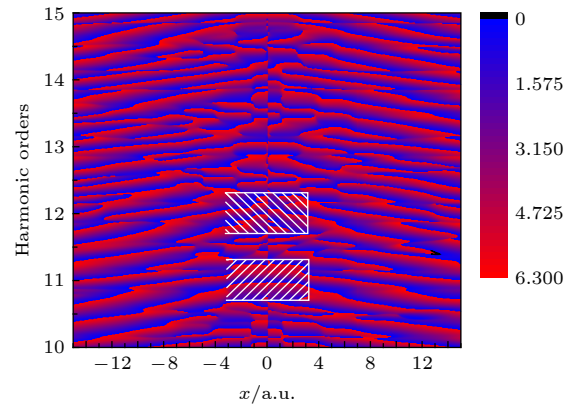


图 3 利用 $a_x(t)$ 计算的高次谐波发射相位随 x 的改变

Fig. 3. Spatial distribution of the phase of harmonic emission calculated from $a_x(t)$.

理解. 从对应的空间位置相位变化可以看出, 在该空间位置的偶次谐波相位发生较快改变, 导致叠加后该位置谐波的强度相干相消, 出现节点.

为了从时域直观地观察到这一特征, 利用谐波的振幅和相位信息进行滤波, 选择出所关注的谐波次数, 进行傅里叶逆变换, 得到该次谐波的时间变化信息. 在图 4(a) 中给出了 11 次谐波在空间位置分别为 $x = 2$ a.u. (黑色实线) 和 $x = -2$ a.u. (红色点线) 的含时偶极矩随时间的改变. 从图中可以看出, 这两个偶极矩幅值相差不大, 相位相同, 因而这两个空间点产生的 11 次谐波可以相干增强. 图 4(b)

给出了 12 次谐波相空间范围内的偶极矩随时间的变化. 从图中可以看到, 该次谐波空间对称的两个点的含时偶极矩的幅值也接近, 但相位相反.

根据上面的分析可以知道, 空间不同位置的谐波发射对整体的谐波贡献不同. 在原子核附近, 由于波包的布居较多, 电离电子返回核区后产生的谐波强度较大, 谐波发射也在这一区域. $x = 0$ 处由于其势函数导数为 0, 谐波强度较弱. 对于原子核左右两侧, 不同阶次谐波的相位不同, 对于奇次谐波, 其谐波相位相同, 对于偶次谐波其相位相反. 整体的谐波发射过程可由示意图 5 给出.

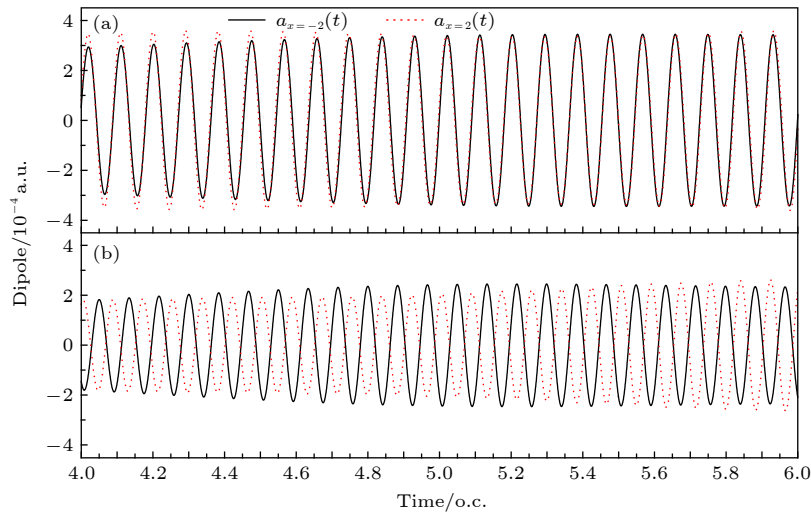


图 4 11 次谐波 (a) 和 12 次谐波 (b) 分别在空间 $x = -2$ a.u. 和 $x = 2$ a.u. 位置的偶极矩随着时间的改变

Fig. 4. Time evolution of the dipole moment at $x = -2$ a.u. (black solid curve) and $x = 2$ a.u. (red dotted curve): (a) The eleven-order harmonic; (b) the twelve-order harmonic.

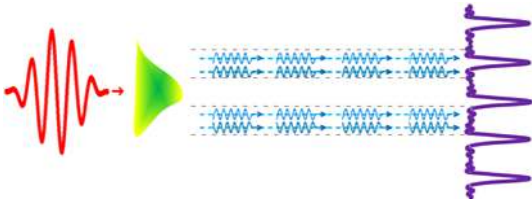


图 5 不同空间区域发射谐波的相关过程产生了原子的谐波发射

Fig. 5. The harmonic emission of atoms is produced by the process of harmonic emission in different space regions.

4 结 论

高次谐波发射过程通常由三步模型给出, 但是其不能对谐波的光谱细节信息给出预言. 此外还有谐波的诸多解释, 如不同周期产生的辐射在时间上相长干涉和相消干涉或由角动量守恒带来的跃迁选择定则等. 本文利用数值求解含时薛定谔方程方

案, 通过计算不同空间位置的含时偶极矩进而分析其谐波发射谱, 发现其产生机制可以利用空间不同位置的发光的相关性给出解释.

感谢吉林大学超算中心的技术支持.

参考文献

- [1] Ozaki T, Ganeev R A, Ishizawa A, Kanai T, Kuroda H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 253902
- [2] Dromey B, Zepf M, Gopal A, Wei M S, Tatarakis M 2006 *Nat. Phys.* **2** 456
- [3] Krausz F, Brabec T 1998 *Opt. Photonics News* **9** 46
- [4] Emma P, Akre R, Arthur J, Bionta R, Bostedt C, Bozek J, Brachmann A, Bucksbaum P, Coffee R, Decker F G, Ding Y, Dowell D, Edstrom S 2010 *Nat. Photonics* **4** 641
- [5] Gibsons A, Paul A, Wagner N 2003 *Science* **302** 95
- [6] Cingoz A, Yost D C, Allison T K, Ruehl A, Fermann M E, Hart I, Ye J 2012 *Nature* **482** 68
- [7] Goulielmakis E, Schultze M, Hofstetter M, Yakovlev V S,

- Gagnon J, Uiberacker M, Aquila A L 2008 *Science* **320** 1614
- [8] Qin M, Zhu X, Zhang Q, Lu P 2012 *Opt. Lett.* **37** 5208
- [9] Curkum P B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1994
- [10] Pan Y, Guo F M, Jin C, Yang Y J, Ding D J 2019 *Phys. Rev. A* **99** 033411
- [11] Botheron P, Pons B 2010 *Phys. Rev. A* **82** 021404
- [12] Wei S S, Li S Y, Guo F M, Yang Y J, Wang B B 2013 *Phys. Rev. A* **87** 063418
- [13] Song Y, Li S Y, Liu X S, Chen J G, Zeng S L, Yang Y J 2012 *Phys. Rev. A* **86** 033424
- [14] Song Y, Li S Y, Liu X S, Guo F M, Yang Y J 2013 *Phys. Rev. A* **88** 053419
- [15] Tian Y Y, Guo F M, Zeng S L, Yang Y J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 113201 (in Chinese) [田原野, 郭福明, 曾思良, 杨玉军 2013 物理学报 **62** 113201]
- [16] Han J X, Wang J, Qiao Y, Liu A H, Guo F M, Yang Y J 2019 *Opt. Express* **27** 8768
- [17] Yang Y J, Chen G, Chen J G, Zhu Q R 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 652
- [18] Liu Y, Jia C, Guo F M, Yang Y Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 033201 (in Chinese) [刘艳, 贾成, 郭福明, 杨玉军 2016 物理学报 **65** 033201]
- [19] Tian Y Y, Li S Y, Wei S S, Guo F M, Zeng S L, Chen J G, Yang Y J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 053202
- [20] Song W J, Guo F M, Chen J G, Yang Y J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 033201 (in Chinese) [宋文娟, 郭福明, 陈基根, 杨玉军 2018 物理学报 **67** 033201]
- [21] He X, Miranda M, Schwenke J, Giulbaud O, Ruchon T, Heyl C, Georgadiou E 2009 *Phys. Rev. A* **79** 063829
- [22] Chen Y J, Zhang B 2011 *Phys. Rev. A* **84** 053402

Subatomic scale study of atom-generated higher-order harmonic^{*}

Liu Yan¹⁾ Guo Fu-Ming²⁾ Yang Yu-Jun^{2)†}

1) (*College of Sciences, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China*)

2) (*Jilin Provincial Key Laboratory of Applied Atomic and Molecular Spectroscopy, Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 22 May 2019; revised manuscript received 14 June 2019)

Abstract

The higher-order harmonics generated from an atom irradiated by ultrashort laser pulses is one of the important ways to obtain ultrashort attosecond pulses and coherent XUV sources. In order to produce a high-intensity XUV source, one needs to study the mechanism of harmonic generation. The mechanism of the atomic high harmonic generation can be well understood by the semi-classical three-step model. First, the electron tunnels the barrier formed by the atomic potential and laser electric field, and then it propagates freely in the laser field and can be driven back to the mother ion where it recombines with the ground state of ion. Although the cutoff energy of the high harmonic can be predicted by this model, it cannot provide more information about the harmonic efficiency and the spectral structure. Recently, the generation mechanism of high harmonic has been studied by using the Bohmian trajectory scheme based on the time dependent wave packet. It is found that the harmonic structure can be reconstructed qualitatively by using a single Bohmian trajectory. The more accurate structure of harmonic spectrum needs more Bohmian trajectories. The calculation of these trajectories requires a lot of computation resources because the trajectory calculation is from the numerical solution for the time-dependent Schrödinger equation. In this work, we numerically solve the time-dependent Schrödinger equation of a model atom irradiated by ultrashort laser pulses. The time-dependent dipole moments at different spatial locations are calculated from the time-dependent wave function. The harmonic spectra are calculated from the Fourier transform of the time dipole moments. The harmonic spectra of different spatial locations show that the main emission positions of harmonic emission are near the nuclear region. One can observe the odd- and even-order harmonics at the different spatial positions. There has a larger radiation intensity for the integer-order harmonic. For the odd-order harmonics, their harmonic phases are the same on both sides of $x = 0$. For the even-order harmonics, their harmonic phases each have a π difference on both side of $x = 0$. By using the filtering scheme, we analyze the phases of an harmonic at different spatial locations. It is found that the phase difference leads the odd-order harmonics to increase and the even-order harmonics to disappear. These findings contribute to the understanding of the physical mechanism of higher harmonic generated from an atom irradiated by strong laser pulses.

Keywords: high-order harmonic emission, spatial distribution, wave packet

PACS: 32.80.Rm, 42.50.Hz

DOI: 10.7498/aps.68.20190790

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0403300), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774129, 11627807, 11534004), the Natural Science Foundation of Jilin Province, China (Grant No. 20170101153JC), and the Science and Technology Project of the Jilin Provincial Education Department, China (Grant No. JJKH20190183KJ).

[†] Corresponding author. E-mail: yangyj@jlu.edu.cn

基于二维纳米材料的超快脉冲激光器

王聪 刘杰 张晗

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterials

Wang Cong Liu Jie Zhang Han

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 188101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190751

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190751>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

1064 nm固体激光器和光纤激光器在制备压缩真空态光场实验中的对比研究

Comparative study of squeezed vacuum states prepared by using 1064-nm solid-state and fiber-laser as pump source

物理学报. 2019, 68(12): 124201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182304>

超高斯光束抽运调Q固体激光器仿真模型研究

Simulation model of super Gaussian beam pumped Q-switched solid-state laser

物理学报. 2017, 66(18): 180204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.180204>

基于阿秒抖动光纤锁模激光器的时钟同步

Timing synchronization based on mode-locked fiber lasers with attosecond timing jitter

物理学报. 2015, 64(22): 224209 <https://doi.org/10.7498/aps.64.224209>

硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究

Preparation, structure configuration, physical properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials

物理学报. 2017, 66(21): 217702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217702>

基于超材料的平板二维定向传热结构设计

Design of two-dimensional plate directional heat transmission structure based on meta materials

物理学报. 2015, 64(22): 224401 <https://doi.org/10.7498/aps.64.224401>

多模1064nm光纤激光器实现一维远失谐光晶格

One-dimensional far-detuned optical lattice realized with a multimode 1064 nm laser

物理学报. 2016, 65(4): 043701 <https://doi.org/10.7498/aps.65.043701>

特邀综述

基于二维纳米材料的超快脉冲激光器*

王聪¹⁾ 刘杰^{1)†} 张晗^{2)‡}

1) (山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

2) (深圳大学物理与光电工程学院, 深圳 518060)

(2019年5月17日收到; 2019年6月21日收到修改稿)

石墨烯以其独特的光电特性打开了二维纳米材料的大门, 随后拓扑绝缘体、过渡金属硫化物、黑磷等二维材料相继被报道, 这些材料由于具有良好的非线性光学特性, 可用作被动饱和吸收体来产生脉冲激光. 本文总结了近年来基于二维材料的光纤激光器和固体激光器的研究状况, 从激光器的中心波长、脉宽、重复频率、脉冲能量和输出功率等基本参数对发展现状进行了阐述, 最后进行了总结和展望.

关键词: 二维材料, 光纤激光器, 固体激光器**PACS:** 81.07.Bc, 42.55.Wd, 42.55.Xi**DOI:** 10.7498/aps.68.20190751

1 引言

超短脉冲激光在工业、军事等领域具有较大的需求, 并可用于激光微加工^[1]、太赫兹产生^[2]、光成像^[3]和超连续谱产生^[4]. 目前, 工业上主要以光纤激光器和固体激光器为主, 光纤激光器结构简单、成本低、稳定性好, 固体激光器输出能量大、峰值功率高、光束质量好, 两种激光器均具有各自的优势, 可根据现实需要进行选择. 目前, 获得超短脉冲激光的方式主要有两种: 一种是在谐振腔中插入饱和吸收体^[5], 另一种是利用光纤中的非线性效应 (非线性偏振旋转或非线性放大环形镜)^[6]. 在商业系统领域, 普遍使用的饱和吸收体是半导体饱和吸收镜 (semiconductor saturated absorption mirror, SESAM), 在过去的几十年间, SESAM 得到了迅速发展, 实现了商业化, 并在光纤激光器、固体激光器和薄片激光器等领域均有应用. 然而, SESAM 需要通过特定的设计, 才能实现特定波段锁模, 并

且无法实现宽波段锁模, 损伤阈值低, 成本高, 制备流程复杂, 这些缺点限制了 SESAM 的发展. 对于采用非线性偏振旋转效应实现的激光器, 容易受光纤波动的影响, 无法实现自适应脉冲产生, 因此, 探索新型饱和吸收体来实现超短脉冲激光, 仍是一个值得研究的课题.

近几年, 二维材料的出现使得超快激光器得到了迅速的发展, 二维材料指的是原子层状材料, 它的厚度可以为单层或者几层, 具有较强的层内共价键和较弱的层间范德瓦耳斯力, 在没有层间相互作用的干扰下, 电子的运动局限在二维系统内, 这导致二维材料具有许多新颖的电学特性和光学特性. 二维材料中, 石墨烯是最先被发现的单原子层材料, 具有非凡的力、热、电、光等特性, 在鲍桥梁教授和张晗教授的不断努力下, 首次实现了基于石墨烯的超快脉冲激光^[5], 由此打开了二维材料和超快激光器相结合的大门, 为超短脉冲激光技术发展注入了新的活力和动力. 随后, 拓扑绝缘体 (topology insulators, TIs)、过渡金属硫化物 (transition metal

* 国家自然科学基金 (批准号: 61875138)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61705140) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2018M643165) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jieliu@sdsu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: h Zhang@szu.edu.cn



刘杰, 山东师范大学物理与电子科学学院教授、博导. 主要从事固体激光器件与技术、非线性光学等方面的研究.



张晗, 深圳大学特聘教授、博士生导师. 主要从事超快光纤激光器、非线性光学、新型二维材料光电器件等方面的研究. 现已发表 SCI 论文百余篇, 引用次数超过 19000 次, 高引用论文 46 篇. 2018 年获得教育部自然二等奖.

dichalcogenides, TMDs)、黑磷 (black phosphorus, BP)、类黑磷材料、MXene 和钙钛矿等二维材料被相继报道 (图 1^[7]), 促进了超快激光的发展, 取得了许多突出的成就.

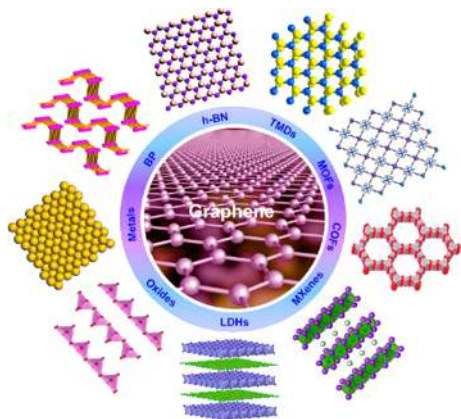


图 1 不同类型的二维纳米材料示意图^[7]

Fig. 1. Schematic illustration of different kinds of typical ultrathin two-dimensional nanomaterials^[7].

本文首先报道了二维材料的制备技术、非线性特性测量技术以及二维材料与腔体的耦合方式, 然后总结了基于二维材料的锁模和调 Q 激光器的激光特性, 并对激光器的工作波长、重复频率和脉冲宽度等性能指标进行了讨论, 最后探讨了基于二维材料的超快激光器的发展趋势并给出了相关结论, 有理由相信, 在二维材料的推动下, 超快激光技术的发展将呈现出良好的前景.

2 二维材料的简介、制备、非线性测试、耦合方法

2.1 二维材料的光电特性

石墨烯是最先被发现的二维材料, 它是一种

扁平的单层碳原子, 紧密排列成二维蜂窝状晶格, 是碳元素的同素异形体, 是石墨的基本组成部分 (图 2(a)^[8]). 单层石墨烯对入射的弱光有 2.3% 的吸收, 在室温下的电子迁移率高达 $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 由于石墨烯具有非线性光学特性和零带隙结构 (图 2(b)^[8]), 石墨烯能在可见光到红外波段实现宽带光响应. 2004 年, 石墨烯通过机械剥离法成功制得^[9], 并迅速成为最有潜力的光电子材料. 由于石墨烯具有宽带吸收、超快响应和饱和吸收等特性, 在 2009 年首次应用于锁模激光器^[5], 从此拉开了二维材料和超快激光相结合的大门.

TMDs 是一种半导体材料, 其通式为 MX_2 , 其中 M 是过渡金属元素, 例如 Mo, W; X 是氧属元素, 例如 S, Se, Te. TMDs 的每一层可看成是三明治结构, 两层 X 元素夹着一层 M 元素, 层与层之间通过范德瓦耳斯力相互作用在一起, 其种类较为丰富, 目前已报到的有 MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , WSe_2 , MoTe_2 , WTe_2 等. 图 2(c) 和图 2(d) 表示的是 MoS_2 的原子结构和带隙结构^[8], 在体态下, 它们是一种具有间接带隙的半导体, 当材料为单层状态时, 能带变为直接带隙. 目前, 实验上已证明 TMDs 的带隙可通过控制材料的层数来进行调节, 这一特性拓宽了 TMDs 在光电子学的应用领域. 2013 年, 过渡金属硫化物 MoS_2 首次应用于超快激光.

TIIs 是一种狄拉克材料, 目前已报到的有 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 , 它们在体态上是绝缘体, 带隙为 0.2—0.3 eV, 但表面是无能隙的, 可导电, TIIs 的带隙可通过改变厚度和制成异质结的方式来进行调节, 图 2(e) 和图 2(f) 展示了 Bi_2Se_3 二维材料的晶体结构和能带结构^[10]. 另外, TIIs 还具有宽带吸收特性, 在 2012 年, 拓扑绝缘体 (Bi_2Te_3) 作为饱和吸收体首次应用于超快激光^[11], 从此以后其他的 TIIs 也纷纷被发现, 并应用于各个波段的超快激光.

BP 是一种直接带隙半导体, 在 1960s 年首次合成^[12], 近几年, 单层 BP 被成功制备^[13], 由于其具有带隙可调、高载流子迁移率、各向异性等特性, 引起社会各界的广泛关注, 通过改变 BP 的层数, 可控制其带隙 (0.3—2.2 eV). 图 2(g) 和图 2(h) 表示的是 BP 的原子结构和带隙结构^[8], BP 的带隙填补了石墨烯和 TMDs 之间的空白. 2015 年, 在 1550 nm 波段, BP 首次应用于锁模激光器^[14].

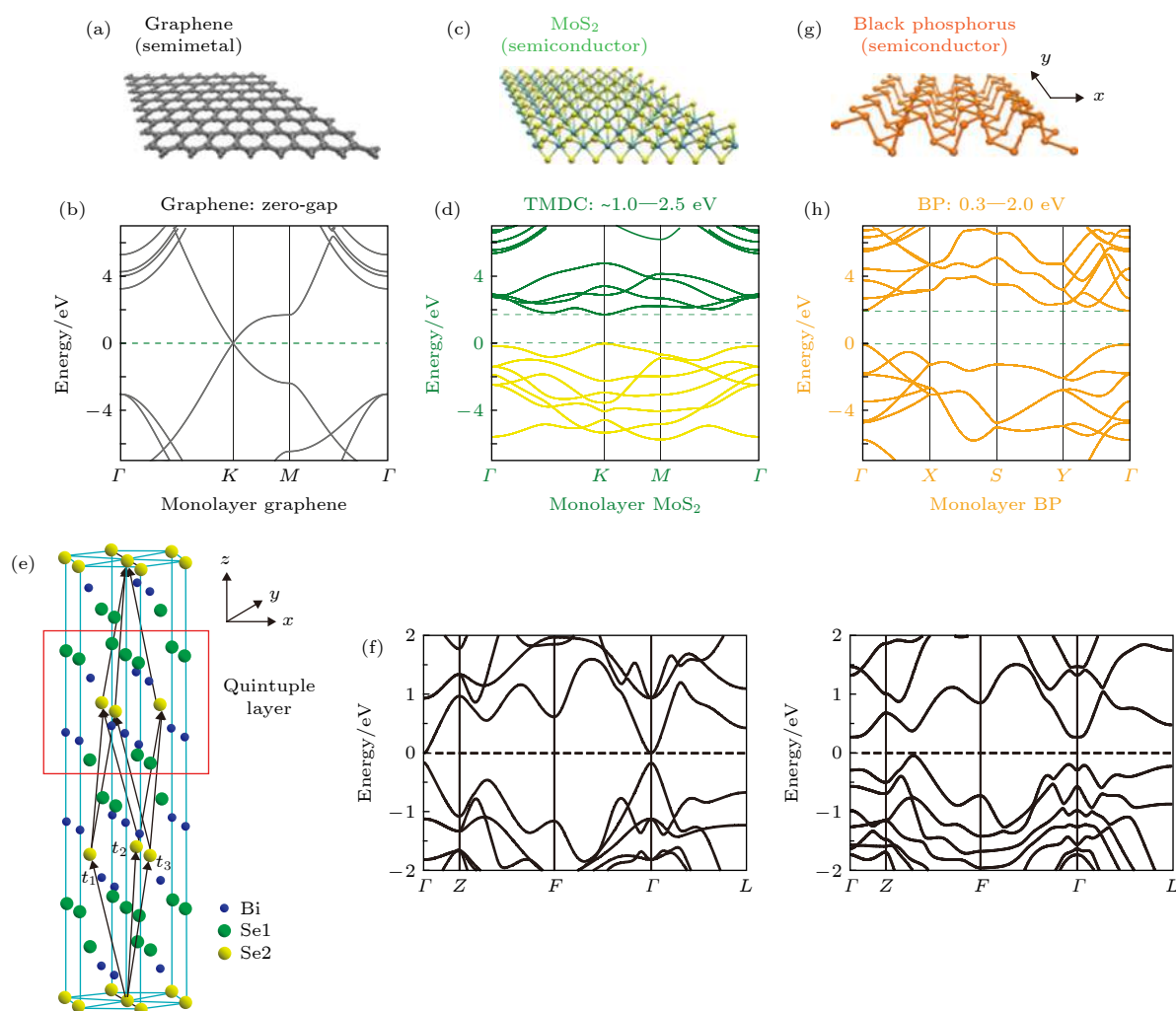


图 2 石墨烯 (a), (b) [8], MoS₂ (c), (d) [8], Bi₂Se₃ (e), (f) [10] 和 BP (g), (h) [8] 的原子结构和带隙结构

Fig. 2. Atomic structures and band structures of graphene (a), (b) [8], MoS₂ (c), (d) [8], Bi₂Se₃ (e), (f) [10] and BP (g), (h) [8]. Reprinted by permission from Ref. [8]. Copyright 2014 Nature Publishing Group. Reprinted by permission from Ref. [10]. Copyright 2009 Nature Publishing Group.

2.2 二维材料的制备方法

目前, 制备二维材料主要有两种方法: 自上而下法和自下而上法 (图 3). 自上而下法通过破坏二维材料层间的范德瓦耳斯力来制备单层或少层的二维纳米材料, 包括机械剥离法、液相剥离法等方法. 自下而上法是通过化学手段在分子级别形成二维纳米材料, 包括化学气相沉积法、分子束外延法、水热法、脉冲磁控溅射法、脉冲激光沉积法等. 在超快激光应用方面, 广泛应用的二维材料制备方法是机械剥离法、液相剥离法和化学气相沉积法, 接下来会对这三种方法进行重点介绍.

自 Geim 和 Novoselov 发现石墨烯以来 [9], 机械剥离法被广泛的应用, 并将其用来制备 TIs [15] 和 BP [16]. 机械剥离法是用胶带将块状材料剥离成

单层或少层的纳米材料, 这种方法易操作, 也较为容易获得高质量和低缺陷的纳米材料, 该方法适合用于基础研究领域, 它的短板在于产量有限, 而二维材料的产量也是一个较为重要的考虑因素. 对于液相剥离法来说, 它是一种物理方式, 通过利用高强度的超声来产生微气泡, 并不断破坏材料层间的范德瓦耳斯力, 然后再通过离心方式来去除未剥离的纳米材料, 来制备单层或少层二维纳米材料, 这是一种有效且可行的方法, 但是单层、大尺寸的纳米材料产量相对较低. 化学气相沉积法是合成高质量二维材料一种重要的方法, 通常来说, 把所需的气态或粉末状的反应物置于反应室, 在特定的化学反应和合适的条件下, 便可获得二维材料. 当把基底放入反应室, 二维材料可直接在基底上进行生长. 相比于液相剥离法和机械剥离法, 通过化学气

相沉积法制备的二维材料, 它们的层数可以通过调整反应参数来进行控制^[17], 质量和产量均有了一定的保证, 有望用于商业化生产二维材料, 但其成本和制备流程需要进一步优化.

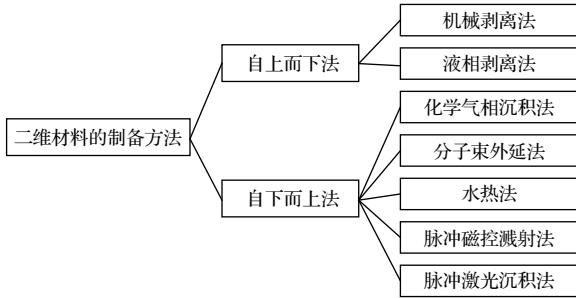


图 3 二维材料的制备方法

Fig. 3. Fabrication methods of two-dimensional materials.

2.3 二维材料的非线性测试

二维材料的非线性光学特性在光子学和光电子学具有较大的潜力, 特别是利用材料的饱和吸收特性来实现超短脉冲激光. 目前, 许多二维材料被用作饱和吸收体来实现锁模激光, 例如石墨烯、TIs、TMDs 和 BP. 饱和吸收体有 3 个重要的参数, 分别是调制深度 (α_s)、饱和强度 (I_{sat}) 和非饱和损耗 (α_{ns}), 通过以下公式便可描述吸收系数 (α) 和光强 (I) 的关系^[5]:

$$\alpha(I) = \alpha_{\text{ns}} + \frac{\alpha_s}{1 + I/I_{\text{sat}}}.$$

对于二维材料非线性光学特性的测量手段, 主要有以下两种方式: Z-scan 测量法和双臂测量法. Z-scan 测量法的实验装置如图 4(a) 所示^[18], 一个皮秒或飞秒光源被一个分束器分成两路: 测量光路

和参考光路, 在参考光路, 通过探测器 (detector2) 来测量光强, 在测量光路, 脉冲光被透镜聚焦到待测样品上, 待测样品安装在一个平移台上, 可沿着光的方向前后移动. 样品在移动的过程中, 在样品上的脉冲光的光斑也会随着变化, 从而造成能量密度的变化, 透过样品后的光通过探测器 (detector1) 来测量. 在探测器 (detector1) 前若没有光圈, 这种方法被称为开孔 Z-scan 测量, 否则, 便是闭孔 Z-scan 测量. 双臂测量法^[19]的实验装置如图 4(b) 所示, 类似光纤型开孔 Z-scan 测量装置, 所有的光被局限在光纤内, 脉冲光通过一个衰减器 attenuator 之后, 被分束分成两路: 参考光路和测量光路. 脉冲光通过待测样品后, 测量光路的光功率用功率计进行测量. 调节脉冲光源的输入功率, 可改变光与材料相互作用的强度.

2.4 耦合方法

二维材料作为饱和吸收体用于固体激光器和光纤激光器, 需要经过特殊的耦合设计使得光与材料相互作用. 对于固体激光器, 二维材料可制成透射式饱和吸收体和反射式饱和吸收体, 二维材料可通过旋涂、滴涂或者化学气相生长的方式置于石英基底上, 光可以穿过材料和基底, 这种方式被称为透射式 (图 5(a)). 当二维材料置于高反镜上, 会对入射光进行反射, 这种方式称为反射式 (图 5(b)). 对于光纤激光器, 材料和腔体耦合方法较多, 可根据现实需要进行选择. 首先, 二维材料可以和高分子聚合物混合制成薄膜, 将其放置在两跳纤接头的中间, 这称之为三明治结构 (图 5(c)). 利用薄膜组成的三明治结构, 薄膜的热损伤和热稳定性是影响

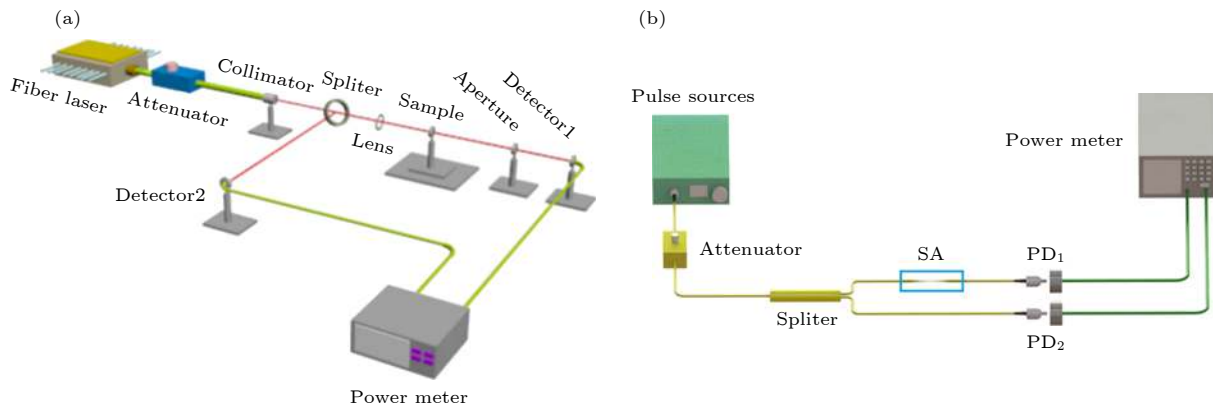


图 4 (a) Z-scan 法实验装置^[18]; (b) 双臂测量法实验装置^[19]

Fig. 4. (a) Schematic of the Z-scan measurement setup with permission from Ref. [18] © The Optical Society. (b) Schematic of the two-arm measurement setup. Reprinted by permission from Ref. [19]. Copyright 2017 Nature Publishing Group.

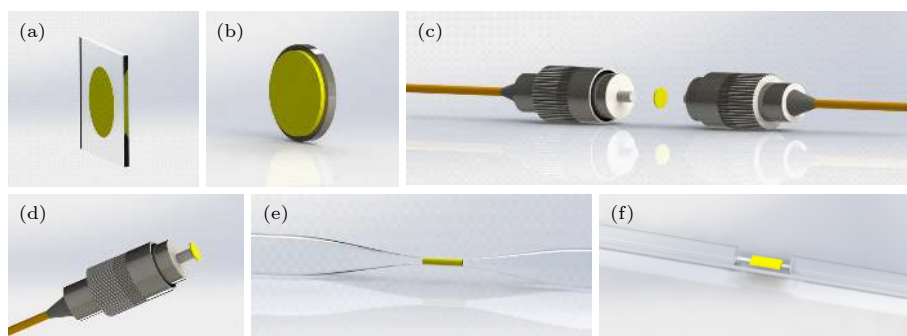


图 5 二维材料的耦合方式 (a) 二维材料转移至石英片上; (b) 二维材料转移至高反镜上; (c) 三明治结构, 二维材料转移至光纤端面 (d)、锥形光纤 (e) 和 D 型光纤 (f)

Fig. 5. Incorporation schemes for two-dimensional materials: (a) Transferring two-dimensional materials on quartz; (b) transferring two-dimensional materials on high reflection mirror; (c) sandwiching structure; transferring or depositing SA on (d) fiber end, (e) tapered fiber and (f) D-typed fiber.

激光性能的两个重要的因素. 另外, 通过机械剥离法或化学气相沉积法生长的二维材料, 可通过湿法转移或者干法转移, 将材料转移到光纤接头的端面, 也可制成三明治结构 (图 5(d)). 另外, 液相剥离法制备的纳米片溶液可通过光沉积法将二维材料沉积在锥形光纤 (图 5(e))、D 型光纤 (图 5(f)) 和光纤端面, 从而实现光与物质的相互作用.

3 基于二维材料的脉冲激光器

3.1 基于二维材料的光纤脉冲激光器

表 1 总结了基于石墨烯、TIs、TMDs 和 BP 二维材料的锁模光纤激光器的脉冲特性^[14–16,20–100]. 从表 1 可以看出, 材料的制备方式主要以三种方式为主: 化学气相沉积法、机械剥离法和液相剥离法. 光纤激光器的波段范围主要集中在 1 和 1.5 μm , 也有部分中心波长在 2 μm , 在 3 μm 波段的光纤激光器还没有被报道, 这可能与光纤器件的发展有关, 例如, 目前的光纤对 3 μm 波段具有较大的损耗. 通过对表 1 的激光性能进行总结发现: 基于二维材料的锁模光纤激光器的脉宽主要集中在 0—2 ps, 重复频率和脉冲能量主要集中在 0—100 MHz (图 6(a)). 目前, 基于二维材料的超快激光器最短脉宽是 29 fs^[20], 强度自相关曲线如图 6(b) 所示, 这是由 Purdie 等在 2015 年利用石墨烯饱和吸收体实现的输出功率约为 52 mW, 脉冲能量为 2.8 nJ 的超短脉冲激光. 基于二维材料的超快激光器最大重复频率是 3.27 GHz, 是由 Koo 等^[21]在 2016 年利用 MoSe₂/PVA 饱和吸收体实现的谐波锁模, 图 6(c) 是 212 阶谐波锁模脉冲串, 单个脉冲对应

的自相关曲线如图 6(d) 所示, 脉宽为 798 fs.

对于石墨烯二维材料, 超快光纤激光器主要集中在 1.5 μm 波段, 对 2 和 3 μm 波段的研究还较少. 利用石墨烯作为饱和吸收体实现的谐波锁模激光, 最高的重复频率是 2.22 GHz^[22]. 对于 TIs 材料, Liu 等利用脉冲激光沉积方法制备了拓扑绝缘体 Sb₂Te₃ 材料, 通过非线性偏振转化被动锁模实现了中心波长在 1542 nm 的 70 fs 和 95.4 MHz 的脉冲激光, 这是基于 TIs 的脉宽最短光纤激光器^[23]. Yan 等^[24]利用拓扑绝缘体 Bi₂Te₃ 实现了脉宽为 320 fs 的锁模脉冲激光, 通过进一步调整腔内偏振态, 获得了重复频率为 2.95 GHz, 输出功率为 45.3 mW 的谐波孤子锁模脉冲激光. 基于 TMDs 的超快激光, 获得的最小脉宽和最大重复频率为 200 fs 和 3.27 GHz^[21]. 对于二维材料 BP, 制备方法以液相剥离法为主, Jin 等^[25]利用喷墨打印技术制备的 BP 饱和吸收体, 实现了长期稳定的全光纤飞秒激光, 脉宽和中心波长分别为 102 fs 和 1555 nm. 谐波锁模可实现 GHz 的重复频率, 调查发现, 基于 BP 的谐波锁模目前还没有被报道. 除了以上的二维材料, 近几年也出现了新的二维材料, 例如锦烯^[101]、铋烯、MXene、钙钛矿, 它们均在超快激光领域展现出自己各自的优势. MXene 材料种类较多, 目前在实验上已经成功制备的已有 30 多种. John 等^[102]利用 Ti₃CN MXene 实现了 660 fs 的超快激光, 重复频率为 15.4 MHz, 波长为 1557 nm; Jiang 等^[103]测试了 Ti₃C₂T_x MXene 在 800—1800 nm 波段的非线性光响应和非线性吸收系数, 将该材料作为饱和吸收体, 在通信波段实现了脉宽为 159 fs, 重复频率为 7 MHz 的超快激光

表 1 基于石墨烯、TIs、TMDs、BP 的锁模光纤激光器的性能总结
 Table 1. Performance summary of mode-locked fiber lasers based on graphene, TIs, TMDs and BP.

Material type	Fabrication method	λ/nm	Pulse width	Repetition rate	Energy	Ref.
G	G	CVD	1069.8	580 ps	0.9 MHz	0.41 nJ [26]
		CVD	1559.12	432.47 fs	25.51 MHz	0.09 nJ [27]
		CVD	1565.3	148 fs	101 MHz	15 pJ [28]
		CVD	1545	88 fs	21.15 MHz	71 pJ [29]
		CVD	1531.3	1.21 ps	1.88 MHz	— [30]
		CVD	1559.34	345 fs	54.28 MHz	38.7 pJ [31]
		CVD	1561	1.23 ps	2.54 MHz	— [32]
		CVD	1576	415 fs	6.84 MHz	7.3 nJ [33]
		LPE	1550	29 fs	18.67 MHz	2.8 nJ [20]
		ME	1567	220 fs	15.7 MHz	83 pJ [34]
		—	1554	168 fs	63 MHz	55 pJ [35]
		ME	1560	900 fs	2.22 GHz	— [22]
		—	1560	992 fs	0.49 GHz	— [36]
		LPE	1525—1559	1 ps	8 MHz	125 pJ [37]
		CVD	1945	205 fs	58.87 MHz	220 pJ [38]
		—	2060	190 fs	20.98 MHz	2.55 nJ [39]
		CVD	2780	42 ps	25.4 MHz	0.7 nJ [40]
	GO	—	1556.5	615 fs	17.09 MHz	— [41]
	Graphene-Bi ₂ Te ₃	CVD	1565.6	1.17 ps	6.91 MHz	— [42]
TIs	Bi ₂ Se ₃	PM	1031.7	46 ps	44.6 MHz	0.76 nJ [43]
		PM	1600	360 fs	35.45 MHz	24.3 pJ [44]
		PM	1557.5	660 fs	12.5 MHz	0.14 nJ [45]
		LPE	1571	579 fs	12.54 MHz	127 pJ [46]
		LPE	1559	245 fs	202.7 MHz	37 nJ [47]
		HM	1610	0.7 ns	640.9 MHz	481 pJ [48]
		PM	1557—1565	1.57 ps	1.21 MHz	— [49]
		LPE	1567/1568	22 ps	8.83 MHz	1.1 nJ [50]
	Bi ₂ Te ₃	ME	1057.82	230 ps	1.44 MHz	0.6 nJ [51]
		HM	1064.47	960 ps	1.11 MHz	— [52]
		ME	1547	600 fs	15.11 MHz	53 pJ [53]
		PLD	1560.8	286 fs	18.55 MHz	0.03 nJ [54]
		HM	1557	1100 fs	8.635 MHz	29 pJ [55]
		PLD	1562.4	320 fs	2.95 GHz	— [24]
		—	1557.4	3.42 ps	388 MHz	— [56]
		ME	1935	795 fs	27.9 MHz	36 pJ [57]
		—	1909.5	1.26 ps	21.5 MHz	— [58]
	Sb ₂ Te ₃	LPE	1556	449 fs	22.13 MHz	39.6 pJ [59]
		ME	1564	125 fs	22.4 MHz	44.6 pJ [60]
		ME	1561	270 fs	34.58 MHz	0.03 nJ [61]
		DFT	1568.6	195 fs	33 MHz	0.27 nJ [62]
		ME	1565	128 fs	22.32 MHz	45 pJ [15]
		MS	1558	167 fs	25.38 MHz	0.21 nJ [63]
		PLD	1542	70 fs	95.4 MHz	— [23]

表 1 (续) 基于石墨烯、TIs、TMDs、BP 的锁模光纤激光器的性能总结
 Table 1 (continued). Performance summary of mode-locked fiber lasers based on graphene, TIs, TMDs and BP.

Material type	Fabrication method	λ/nm	Pulse width	Repetition rate	Energy	Ref.
TMDs	WS ₂	MS	288 fs	41.4 MHz	0.04 pJ	[64]
		LPE	595 fs	—	—	[65]
		PLD	220 fs	—	—	[66]
		LPE	1561/1563	369/563	24.93/20.39 MHz	70/136 pJ [67]
		CVD	1565	332 fs	31.11 MHz	14 pJ [68]
		PLD	1559.7	452 fs	1.04 GHz	10.9 pJ
		PLD	1558.54	585—605 fs	8.83 MHz	1.14 nJ [66]
		LPE	1941	1.3 ps	34.8 MHz	172 pJ [69]
	MoS ₂	HM	1054.3	800 ps	7 MHz	1.3 nJ [70]
		HM	1569.5	710 fs	12.09 MHz	0.147 nJ [71]
		ME	1550	200 fs	14.53 MHz	— [72]
		PLD	1561	246 fs	101.4 MHz	1.2 nJ [73]
		LPE	1573.7	630 fs	27.1 MHz	0.141 nJ [74]
		HM	1556.8	3 ps	2.5 GHz	2 pJ [75]
		LPE	1530.4	1.2 ps	125 MHz	344 pJ [76]
		LPE	1555.6	737 fs	3.27 GHz	7 pJ [21]
		LPE	1535—1565	0.96—7.1 ps	12.99 MHz	— [77]
		MS	1915.5	1.25 ps	18.72 MHz	— [78]
	WSe ₂	CVD	1557.4	163.5 fs	63.13 MHz	451 pJ [79]
		CVD	1863.96	1.16 ps	11.36 MHz	2.9 nJ [80]
	MoSe ₂	LPE	1912	920 fs	18.21 MHz	— [81]
	SnS ₂	LPE	1062.66	656 ps	39.33 MHz	57 pJ [82]
		LPE	1562.01	623 fs	29.33 MHz	41 pJ [83]
	ReS ₂	CVD	1564	1.25 ps	3.43 MHz	— [84]
		LPE	1558.6	1.6 ps	5.48 MHz	73 pJ [85]
BP		ME	1085.5	7.54 ps	13.5 MHz	5.93 nJ [86]
		LPE	1030.6	400 ps	46.3 MHz	0.70 nJ [87]
		LPE	1555	102 fs	23.9 MHz	0.08 nJ [25]
		LPE	1562	1236 fs	5.426 MHz	— [88]
		LPE	1549—1575	280 fs	60.5 MHz	— [89]
		ME	1560.7	570 fs	6.88 MHz	0.74 nJ [16]
		LPE	1559.5	670 fs	8.77 MHz	— [90]
		ME	1558.7	786 fs	14.7 MHz	0.11 nJ [91]
		ME	1571.4	946 fs	5.96 MHz	— [14]
		ME	1560.5	272 fs	28.2 MHz	2.3 nJ [92]
		LPE	1532—1570	940 fs	4.96 MHz	1.1 nJ [93]
		LPE	1562.8	291 fs	10.36 MHz	— [94]
		LPE	1562	635 fs	12.5 MHz	— [95]
		LPE	1555	687 fs	37.8 MHz	— [96]
		LPE	1561.7	882 fs	5.47 MHz	—
		LPE	1533	—	20.82 MHz	0.07 nJ [97]
		ME	1910	739 fs	36.8 MHz	0.05 nJ [98]
		LPE	1898	1580 fs	19.2 MHz	440 pJ [99]
		LPE	2094	1300 fs	290 MHz	0.39 nJ [100]

注: LPE, liquid-phase exfoliation; CVD, chemical vapor deposition; ME, mechanical exfoliation; MS, magnetron sputtering; PLD, pulsed laser deposition; HM, hydrothermal method; DFT, direct fusion technique; PM, polyol method; G, graphene; GO, graphene oxide.

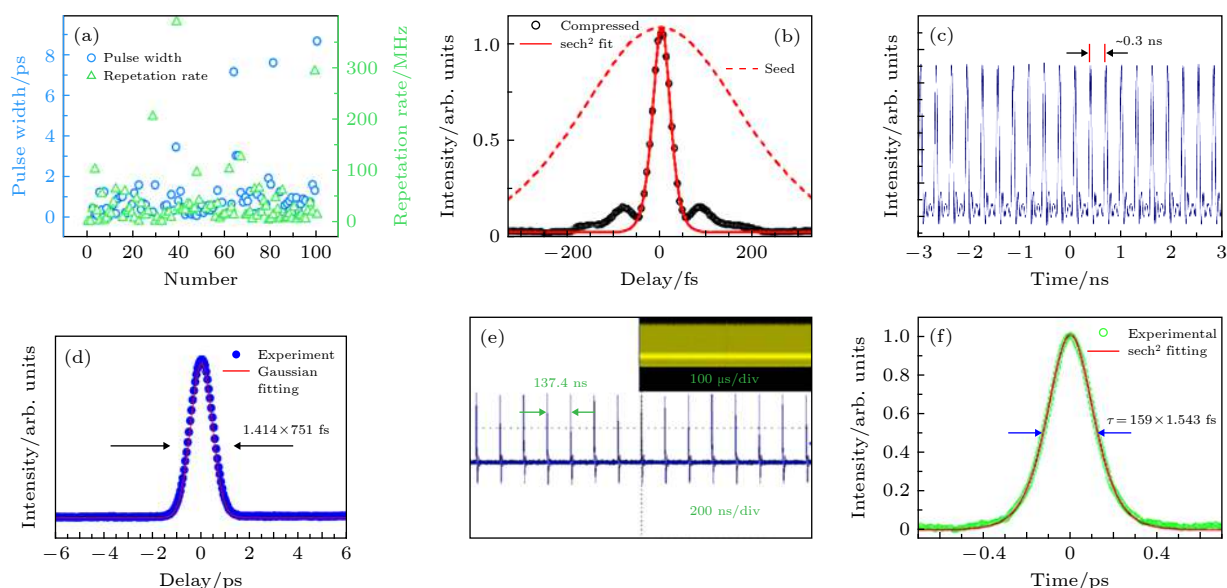


图 6 (a) 光纤激光器的脉宽和重复频率分布图; (b) 种子源和压缩脉冲的自相关曲线^[20]; (c), (d) 212 阶谐波锁模脉冲输出序列和自相关曲线^[21]; (e), (f) 锁模脉冲序列和自相关曲线^[103]

Fig. 6. (a) Scattergram of pulse width and repetition rate of fiber lasers. (b) Intensity autocorrelation trace, fitted with a sech² profile. Both seed and compressed traces are normalized to 1. Selected from Ref. [20]. (c) Measured oscilloscope traces of the 212th-harmonic-output optical pulses with permission from Ref. [21] © The Optical Society. (d) Measured autocorrelation traces of the output pulses at the maximum harmonic order with permission from Ref. [21] © The Optical Society. (e) Typical oscilloscope pulse trains of mode-locking. Reprinted by permission from Ref. [103]. Copyright 2018 Wiley-VCH Verlag. (f) Autocorrelation trace with a sech² fitting. Reprinted by permission from Ref. [103]. Copyright 2018 Wiley-VCH Verla.

(图 6(e) 和图 6(f)). Guo 等^[104]采用声化学剥离法制备的铋烯纳米片, 首次实现了 193 fs 的锁模飞秒脉冲激光. Song 等^[105]通过开孔 Z-扫描测量了铋烯的非线性光响应, 并实现了 550 fs 锁模脉冲激光. 总之, 基于二维材料的锁模激光器可以在宽波段调制, 具有高重频, 通过进一步优化吸收体和腔参数, 可获得更好的激光性能.

基于二维材料的调 Q 光纤激光器的脉宽虽然不能达到飞秒量级, 但可以获得较高的脉冲能量, 从而满足一些特定需求, 调 Q 技术类似于锁模技术, 在腔内插入一个饱和吸收体可实现调 Q 或锁模状态, 对于会实现哪种状态, 这与腔的设计和饱和吸收体的特性有关. 表 2 总结了目前基于不同二维材料的调 Q 光纤激光器的发展状况^[14,106–152]. 从表 2 可知, 基于石墨烯、TIs、TMDs 和 BP 的最大脉冲能量分别为 8.34, 3.99, 1.18, 7.7 μ J. 在可见光波段, 采用 TIs, TMDs 和 BP 吸收体实现了波长为 600 nm 的调 Q 光纤激光器, 锁模光纤激光器在可见光波段还需进一步探索. 在 2–3 μ m 波段, 基于二维材料的调 Q 光纤激光器报道得相对较少, 这与光纤器件的发展有较大关系, 而在固体激光器中, 该波段的固体激光器相继被报道, 下文中会详

细介绍. 在调 Q 激光器中, 最短的脉宽为 800 ps, 是由 Liu 等^[106]利用 Ho³⁺:ZBLAN 作为增益光纤, 石墨烯作为饱和吸收体, 采用全光纤环形腔, 实现了亚微秒脉宽, 111 kHz 重复频率的调 Q 脉冲激光.

3.2 基于二维材料的固体脉冲激光器

固体激光器通常由自由空间腔体组成, 腔体主要是由反射镜和固体增益介质构成, 具有功率高、光束质量好的特点. 目前, 固体激光器在工业制造、基础研究和军事等领域具有广泛的应用. 与光纤激光器相比, 脉冲固体激光器发展较早, 早期, 基于 SESAM、纳米材料的脉冲固体激光器已有相关的报道, 近年来二维材料的出现, 再次促进了固体激光器的发展. 上述的二维材料除了在光纤激光器中被广泛研究, 在固体激光器领域也展现出各自的优势. 目前, 已有各种各样的增益介质和饱和吸收体相结合实现脉冲激光, 在可见光波段常用的增益介质有 Pr:LuLiF₄, Pr:GdLiF₄, Pr:LiYF₄; 在 1 μ m 波段的增益介质有 Nd:YAG, Nd:GdVO₄, Nd:YLF, Nd,Mg:LiTaO₃, Nd:GYSGG, Nd:LYSO, YVO₄/Nd:YVO₄, Nd:YVO₄, Nd:Lu₂O₃, Nd:YVO₄, Nd:YVO₄, Yb:GdAl₃(BO₃), Yb:CYA, Yb:CIB, Yb:

表 2 基于石墨烯、TIs、TMDs、BP 的调 Q 光纤激光器的性能总结

 Table 2. Performance summary of Q -switched fiber lasers based on graphene, TIs, TMDs and BP.

Material type	Fabrication methods	λ	Pulse width	Repetition rate	Energy	Ref.		
G	—	1075 nm	70 ns	257 kHz	46 nJ	[107]		
	—	1192.6 nm	800 ps	111 kHz	0.44 μ J	[106]		
	G	CVD	1560 nm	2.06 μ s	73.06 kHz	93.7 nJ	[108]	
	HM	1561 nm	4.0 μ s	27.2 kHz	29 nJ	[109]		
	LPE	1555 nm	2 μ s	103 kHz	40 nJ	[110]		
	—	2.78 μ m	2.9 μ s	37.2 kHz	1.67 μ J	[111]		
	GO	—	1558 nm	2.3 μ s	123.5 kHz	1.68 nJ	[112]	
	CVD	1044 nm	1.7 μ s	215 kHz	8.37 μ J	[113]		
	—	2032 nm	3.8 μ s	45 kHz	6.71 μ J	[114]		
	TIs	Bi ₂ Se ₃	LPE	604 nm	494 ns	187.4 kHz	3.1 nJ	[115]
LPE			635 nm	244 ns	454.5 kHz	22.3 nJ	[116]	
LPE			1.06 μ m	1.95 μ s	29.1 kHz	17.9 nJ	[117]	
HM			1562.27 nm	1.6 μ s	53.7 kHz	0.08 nJ	[118]	
PM			1.5 μ m	13.4 μ s	12.88 kHz	13.3 nJ	[119]	
LPE			1.55 μ m	2.54 μ s	212 kHz	—	[120]	
LPE			1530.3 nm	24 μ s	40.1 kHz	39.8 nJ	[121]	
LPE			1.98 μ m	4.18 μ s	26.8 kHz	313 nJ	[122]	
Bi ₂ Te ₃		ME	1559 nm	4.88 μ s	21.24 kHz	89.9 nJ	[123]	
		SM	1557.5 nm	3.71 μ s	49.40 kHz	2.8 μ J	[124]	
		LPE	1.5 μ m	13 μ s	12.82 kHz	1.5 μ J	[125]	
		ME	1.56 μ m	2.81 μ s	42.8 kHz	12.7 nJ	[126]	
Sb ₂ Te ₃		MS	1530—1570 nm	400 ns	338 kHz	18 nJ	[127]	
SnS ₂		—	1532.7 nm	510 ns	233 kHz	40 nJ	[128]	
TMDs		MoS ₂	LPE	604 nm	602 ns	118.4 kHz	5.5 nJ	[129]
			LPE	635 nm	200 ns	512 kHz	28.7 nJ	[130]
			LPE	1030—1070 nm	2.88 μ s	89 kHz	126 nJ	[131]
	HM		1.56 μ m	3.2 μ s	91.7 kHz	17 nJ	[132]	
	TEM		1550—1575 nm	6 μ s	22 kHz	150 nJ	[133]	
	CVD		1529—1570 nm	1.92 μ s	114.8 kHz	8.2 nJ	[134]	
	LPE		1519—1567 nm	3.3 μ s	43.47 kHz	160 nJ	[135]	
	PLD		1549.8 nm	660 ns	131 kHz	152 nJ	[136]	
	CVD		1549.9 nm	1.66 μ s	173 kHz	27.2 nJ	[137]	
	LPE		1550 nm	9.92 μ s	41.45 kHz	184 nJ	[138]	
	LPE		1.06 μ m	5.8 μ s	28.9 kHz	32.6 nJ	[139]	
	—		1.56 μ m	5.4 μ s	27 kHz	63.2 nJ	—	
	—		2.03 μ m	1.76 μ s	48.1 kHz	1 μ J	—	
	TMDs		WS ₂	LPE	604 nm	435 ns	132.2 kHz	6.4 nJ
CVD		1027—1065 nm		1.65 μ s	97 kHz	—	[140]	
LPE		1030 nm		3.2 μ s	36.7 kHz	13.6 nJ	[141]	
LPE		1.5 μ m		0.71 μ s	134 kHz	19 nJ	[142]	
LPE		1558 nm		1.1 μ s	97 kHz	179 nJ	[141]	
LPE		1547.5 nm		958 ns	120 kHz	44 nJ	[143]	
LPE		1550 nm		3.966 μ s	77.92 kHz	1.2 μ J	[138]	

表 2 (续) 基于石墨烯、TIs、TMDs、BP 的调 Q 光纤激光器的性能总结
 Table 2 (continued). Performance summary of Q -switched fiber lasers based on graphene, TIs, TMDs and BP.

Material type	Fabrication methods	λ	Pulse width	Repetition rate	Energy	Ref.
TMDs	LPE	635.4 nm	240 ns	555 kHz	11.1 nJ	[130]
		1060 nm	2.8 μ s	60 kHz	116 nJ	
	LPE	1566 nm	4.8 μ s	35.4 kHz	825 nJ	[144]
		1924 nm	5.5 μ s	21.8 kHz	42 nJ	
	LPE	1550 nm	4.04 μ s	66.8 kHz	369 nJ	[138]
	WSe ₂	1550 nm	4.06 μ s	85.36 kHz	485 nJ	[138]
	WSe ₂	1560 nm	3.1 μ s	49.6 kHz	33.2 nJ	[145]
	TiSe ₂	1530 nm	1.12 μ s	154 kHz	75 nJ	[146]
BP	LPE	635 nm	383 ns	409.8 kHz	27.6 nJ	[147]
	ME	1064.7 nm	2.0 μ s	76 kHz	17.8 nJ	[148]
	ME	1.0 μ m	1.16 μ s	58.73 kHz	2.09 nJ	[149]
	LPE	1.5 μ m	1.36 μ s	82.64 kHz	148 nJ	[150]
	ME	1561 nm	2.96 μ s	34.32 kHz	194 nJ	[151]
	ME	1562.8 nm	10.32 μ s	15.78 kHz	94.3 nJ	[14]
	LPE	1912 nm	731 μ s	113.3 kHz	632 nJ	[152]

注: SM, solvothermal method; TEM, thermal evaporation method.

GAB, Yb:CLGGG, Yb:KLuW, Yb:LuPO₄, Yb:LuYAG, Yb:KGW, Nd:GGG; 在 1.3—1.6 μ m 波段的增益介质有 Nd:YVO₄, Nd:YAG, Nd:YLF, Nd:GGG, Nd:YGG, Nd:GdVO₄, Nd:LuAG, Nd:YLF, Er:YAG, Er:LuYAG, Er:Yb:glass, Cr:YAG, Nd, Lu:CaF₂; 在 2 μ m 波段的增益介质有 Ho:YAG, Tm:YAG, Tm:Y:CaF₂, Tm:Ho:YGG, Tm:CLNGG, Tm:KLuW, Tm:CAYO, Tm:Ho:YAP, Tm:LuAG, Tm:YAP, Tm:LuAG, Tm:Ho:YAG, Tm:CaYAlO₄, Tm:GdVO₄, Tm:CLNGG; 在 3 μ m 波段的增益介质有 Tm:YAP, Ho:ZBLAN, Er:CaF₂, Er:SrF₂, Er, Pr:CaF₂, Er:Y₂O₃, Ho, Pr:LLF. 固体激光器在可见光到中红外波段均实现了激光振荡, 这说明二维材料在固体激光领域具有较大的前景.

表 3 总结了基于石墨烯、TIs、TMDs 和 BP 二维材料的超快固体激光器的性能^[153–179]. 可以看出, 目前基于二维材料的超快固体激光还是以石墨烯为主, BP 次之, 基于其他二维材料的超快激光报道还较少, 这种现象可能与材料的制备技术有关, 通过化学气相沉积法制备出的石墨烯具有大尺寸、良好的均匀性、层数可控等特点, 这便于实现固体激光器锁模. 除了化学气相沉积法, 在固体激光器领域, 液相剥离法也是一种普遍常用的手段, 通过超声、离心等方式获得层数少、尺寸大的二维

纳米材料. 不难看出, 二维材料的制备技术对超快固体激光器的发展具有积极的促进作用.

基于二维材料的超快固体激光器主要集中在 1 μ m 波段, 在可见光波段和中红外波段也有所进展. 2017 年, Zhang 等^[153]利用 MoS₂ 饱和吸收体, 在可见光 522, 607 和 639 nm 波段实现了皮秒级的超快激光, 这一报道加快了二维材料在可见光波段实现超快光子学的步伐. 对于中红外 3 μ m 波段, 由于水对该波段具有较强的吸收和增益介质特殊的能级结构等特性, 在 3 μ m 波段实现连续锁模是较为困难的. 在 2016 年, Li 等^[179]利用增益光纤和空间光结合的方式, 实现了 3 μ m 波段的锁模, 如图 7(a) 所示, 他们利用液相剥离法制备出 BP 材料, 并对 BP 材料进行了非线性光学测试, 结果表明调制深度为 41.2%, 非饱和通量为 7.6%, 饱和强度为 3.767 MW/cm² (图 7(b)), 图 7(c) 是实现锁模激光的装置图, 增益光纤采用的是商用的双包层 Ho³⁺/Po³⁺共掺氟化光纤, 长度为 7.1 m, 对抽运光的吸收效率可超过 90%, 光纤的高增益特性便于实现高腔内脉冲能量, 这有利于实现连续光锁模. 对比表 1 和表 3 不难发现, 基于二维材料的锁模固体激光器相对于光纤激光器报道较少, 这主要是由于在固体激光器中, 二维材料直接插入腔内, 光与材料直接相互作用, 受限于目前的材料制备手段, 基于二维材料的超快固体激光器具有一定的挑

表 3 基于石墨烯、TIs、TMDs、BP 的锁模固体激光器的性能总结

Table 3. Performance summary of mode-locked solid-state lasers based on graphene, TIs, TMDs and BP.

Material	Fabrication method	Integration substrate	Bulk laser crystal	Center wavelength	Pulse width	Repetition rate	Output power	Ref.
G	CVD	Quartz	Ti:Sapphire	800 nm	63 fs	99.4 MHz	480 mW	[154]
	LPE	Quartz	Yb:YAG	1064 nm	4 ps	88 MHz	100 mW	[155]
	CVD	GM	Yb:YCOB	1.0 μm	152 fs	—	—	[156]
	CVD	Quartz	Yb:SC ₂ SiO ₅	1062.8 nm	14 ps	90.7 MHz	480 mW	[157]
	VEM	Quartz	Nd:YVO ₄	1064 nm	8.8 ps	84 MHz	3.06 W	[158]
	CVD	Sapphire	Yb:KGW	1032 nm	325 fs	66.3 MHz	1.78 W	[159]
	LPE	DM	Nd:GdVO ₄	1064 nm	16 ps	43 MHz	360 mW	[160]
	CVD	Glass	Yb:Y:CaF ₂	1051 nm	4.8 ps	60 MHz	370 mW	[161]
	CVD	Glass	Yb:Y ₂ SiO ₅	1042.6 nm	883 fs	87 MHz	1 W	[162]
	LPE	DM	Yb:KGW	1031.1 nm	428 fs	86 MHz	504 mW	[163]
	LPE	DM	Nd:GdVO ₄	1.34 μm	11 ps	100 MHz	1.29 W	[164]
	CVD	Quartz	Cr:YAG	1516 nm	91 fs	—	100 mW	[165]
	CVD	GM	Tm:CLNGG	2.0 μm	354 fs	—	NA	[156]
	CVD	DM	Tm:CLNGG	2014.4 nm	882 fs	95 MHz	60 mW	[166]
	LPE	Quartz	Tm:YAP	2023 nm	<10 ps	71.8 MHz	268 mW	[167]
	CVD	HRM	Cr:ZnS	2400 nm	41 fs	108 MHz	250 mW	[168]
	CVD	HRM	Tm:CLNGG	2018 nm	729 fs	98.7 MHz	178 mW	[169]
	CVD	Quartz	Tm:YAP	1988 nm	—	62.38 MHz	256 mW	[170]
GO	VEM	Quartz	Nd:GdVO ₄	1064 nm	4.5 ps	70 MHz	1.1 W	[171]
	VEM	Quartz	Yb:Y ₂ SiO ₅	1059 nm	763 fs	94 MHz	700 mW	[172]
Bi ₂ Te ₃	SCCA	Sapphire	Nd:YVO ₄	1064 nm	8 ps	0.98 GHz	180 mW	[173]
MoS ₂	PLD	Quartz	Pr:GdLiF ₄	522 nm	46 ps	101.4 MHz	10 mW	[153]
MoS ₂ /G	PLD	HRM	Yb:KYW	1037.2 nm	236 fs	41.84 MHz	550 mW	[174]
MoS ₂ /GO	LPE	DM	Nd:GdVO ₄	1064 nm	17 ps	1.02 GHz	508 mW	[175]
BP	LPE	DM	Nd:GdVO ₄	1064 nm	6.1 ps	140 MHz	460 mW	[176]
	LPE	HRM	Yb,Lu:CALGO	1053.4 nm	272 fs	63.3 MHz	820 mW	[177]
	LPE	Quartz	Nd:GdVO ₄	1.34 μm	9.24 ps	58.14 MHz	350 mW	[178]
	LPE	—	Ho,Pr:ZBLAN	2.8 μm	8.6 ps	13.98 MHz	87.8 mW	[179]

注: VEM, vertical evaporation method; SCCA, spin coating-coreduction approach; DM, dielectric mirror; HRM, high reflective mirror.

战和难度, 对于光纤激光器, 光纤和材料耦合的方式多种多样, 可有效实现超快脉冲激光, 因此, 通过将光纤和空间光结合的方式, 既能满足光与二维材料相互作用, 又能实现高功率超快激光输出. 采用该方式的挑战主要在于实现空间光和光纤的完美耦合, 减少不必要的损耗, 从而能够实现激光振荡. 固体锁模激光器的最大输出功率为 87.8 mW, 最大的脉冲能量为 6.28 nJ, 中心波长和谱宽分别为 2866 nm 和 4.35 nm, 重复频率为 13.987 MHz, 脉宽为 8.6 ps (图 7(d)) [179]. 目前, 基于二维材料的超快固体激光器的最短脉宽是 41 fs, 这是由 Tolstik 等 [168] 利用石墨烯饱和吸收镜实现的超短脉

冲激光, 中心波长和谱线宽度分别为 2.4 μm 和 190 nm, 脉宽、脉冲能量、平均输出功率和重复频率分别为 41 fs, 2.3 nJ, 250 mW 和 108 MHz. 2015 年, Zhao 等 [175] 通过 MoS₂/graphene 异质结材料, 并搭建 V-型谐振腔, 实现了重复频率高达 1 GHz 的锁模激光, 这是目前最大的重复频率.

表 4 总结了在 2—3 μm 波段, 基于石墨烯、TIs、TMDs 和 BP 二维材料的调 Q 固体激光器的性能 [111, 179–214]. 不难看出, 相对于表 3 中的锁模激光器, 2—3 μm 调 Q 激光器研究成果较多, 材料的制备手段以液相剥离法为主, 这再次表明, 实现锁模脉冲激光对材料要求较高. 由于石墨烯、TMDs

和 BP 具有宽带吸收特性, 他们均在 2—3 μm 波段实现了调 Q 激光, 基于这三种材料, 调 Q 激光获

得的最短脉宽分别为 157, 220 和 181 ns. 随着近几年新材料的不断出现, 铋稀、铋烯和 MXene 等

表 4 在 2—3 μm 波段下, 基于石墨烯、TIs、TMDs、BP 的调 Q 固体激光器的性能总结

Table 4. Performance summary of Q -switched solid-state lasers based on graphene, TIs, TMDs and BP at the wavelength of 2–3 μm .

Material	Fabrication method	Integration substrate	Bulk laser crystal	Center wavelength	Pulse width	Repetition rate	Output power	Ref.	
G	—	Quartz	Ho:YAG	2097 nm	2.6 μs	64 kHz	264 mW	[180]	
	—	Quartz	Tm:LGGG	2003 nm	1.29μs	43.9 kHz	140 mW	[181]	
	EG	SiC	Cr:ZnSe	2.4 μm	157 ns	169 kHz	256 mW	[182]	
	CVD	CaF ₂	Er:Y ₂ O ₃	2.7 μm	296 ns	44.2 kHz	114 mW	[183]	
	—	HRM	Er:ZBLAN	2.78 μm	2.9 μs	37 kHz	62 mW	[111]	
	CVD	Quartz	Er:CaF ₂	2.8 μm	1.3 μs	62.7 kHz	172 mW	[184]	
	CVD	Sapphire	Ho,Pr:LLF	2.95 μm	937 ns	55.7 kHz	172 mW	[185]	
	LPE	HRM	Ho:ZBLAN	3.0 μm	1.2 μs	92 kHz	102 mW	[186]	
GO	LPE	—	Tm:Y:CaF ₂	1969 nm	1.32μs	20.2 kHz	400 mW	[187]	
	LPE	Quartz	Tm:YLF	1928 nm	1.0 μs	38 kHz	379 mW	[188]	
TIs	Bi ₂ Te ₃	LPE	Tm:LuAG	2023.6 nm	620 ns	118 kHz	2.03 W	[189]	
		HEM	CaF ₂	Ho:ZBLAN	2.979 μm	1.4 μs	81.96 kHz	327 mW	[190]
	Bi ₂ Te ₃ /G	SM	SiO ₂	Tm:YAP	1980 nm	238 ns	108 kHz	2.34 W	[191]
			Er:YSGG	2796 nm	243 ns	88 kHz	110 mW		
TMDs	MoS ₂	PLD	Quartz	Tm:Ho:YGG	2.1 μm	410 ns	149 kHz	206 mW	[192]
		PLD	GM	Tm:CLNGG	1979 nm	4.8 μs	110 kHz	62 mW	[193]
		LPE	DM	Tm:CYAO	1850 nm	0.5 μs	84.9 kHz	490 mW	[194]
		LPE	Glass	Tm,Ho:YAP	2129 nm	435 ns	55 kHz	275 mW	[195]
		LPE	YAG	Er:Lu ₂ O ₃	2.84 μm	335 ns	121 kHz	1.03 W	[196]
		CVD	YAG	Ho,Pr:LLF	2.95 μm	621 ns	85.8 kHz	70 mW	[197]
	—	—	Tm:GdVO ₄	1902 nm	0.8 μs	49.1 kHz	100 mW	[198]	
	MoS ₂ /BP	LPE	SAMs	Tm:YAP	1993 nm	488 ns	86 kHz	3.6 W	[199]
	ReS ₂	LPE	Sapphire	Er:YSGG	2.8 μm	324 ns	126 kHz	104 mW	[200]
		LPE	YAG	Er:SrF ₂	2.79 μm	508 ns	49 kHz	580 mW	[201]
	WS ₂	TD	SiO ₂	Tm:LuAG	2.0 μm	660 ns	62 kHz	1.08 W	[202]
		SGM	HRM	Ho ³⁺ /Pr ³⁺ :ZBLAN	2.86 μm	1.73 us	131 kHz	48 mW	[203]
		LPE	YAG	Ho,Pr,LLF	2.95 μm	654 ns	90.4 kHz	82 mW	[204]
	BP	ME	Quartz	Tm:Ho:YAG	2.1 μm	636 ns	122 kHz	27 mW	[205]
LPE		Quartz	Tm:YAP	1988 nm	1.8 us	19.3 kHz	151 mW	[206]	
LPE		DM	Tm:YAP	1969 nm	181 ns	81 kHz	3.1 W	[207]	
ME		HRM	Tm:YAG	2 μm	3.12 us	11.6 kHz	38 mW	[208]	
LPE		—	Ho:ZBLAN	2.9 μm	2.4 μs	62.5 kHz	309 mW	[179]	
LPE		DM	Cr:ZnSe	2.4 μm	189 ns	176 kHz	36 mW	[209]	
LPE		—	Er:CaF ₂	2.8 μm	955 ns	41.9 kHz	178 mW	[210]	
LPE		GM	Tm:CaYAlO ₄	1.93 μm	3.1 μs	17.7 kHz	12 mW	[211]	
LPE		GM	Er:Y ₂ O ₃	2.72 μm	4.5 μs	12.6 kHz	6 mW	[211]	
LPE		Silicon	Er:SrF ₂	2.79 μm	702 ns	77 kHz	180 mW	[212]	
LPE		—	Er:ZBLAN	2.8 μm	1.2 μs	63 kHz	485 mW	[213]	
LPE		Silicon	Er:CaF ₂	2.8 μm	955 ns	41.9 kHz	178 mW	[210]	
LPE		CaF ₂	Ho,Pr:LLF	2.95 μm	194 ns	159 kHz	385 mW	[214]	

注: SGM, sulfidation grown method; GM, gold mirror.

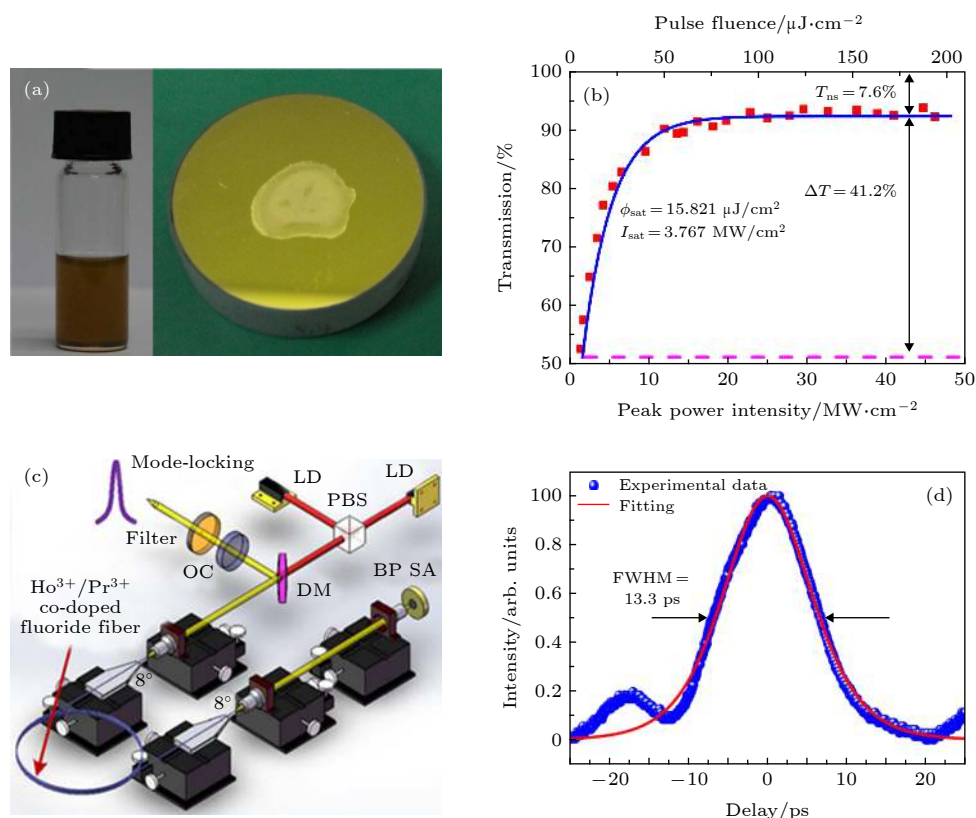


图 7 (a) 黑磷纳米片溶液; (b) 黑磷饱和吸收体的非线性曲线; (c) $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ 共掺的被动锁模光纤激光器; (d) 锁模脉冲的自相关曲线 [179]

Fig. 7. (a) Layered BP solution; (b) nonlinear transmission of BP SA; (c) passively mode-locked $\text{Ho}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped fluoride fiber laser; (d) autocorrelation trace of the mode-locked pulses. Reprinted by permission from Ref. [179]. Copyright 2016 Nature Publishing Group.

二维材料也纷纷被用于固体激光器, 2018 年, Liu 等 [215] 利用 Bi 纳米片实现了中红外全固态调 Q 激光, 重复频率和脉宽分别为 56.2 kHz 和 980 ns. 同年, 山东师范大学刘杰教授课题组, 利用 MXene 饱和吸收体分别在 1 和 2 μm 波段实现了调 Q 脉冲激光 [216,217], 证明了 MXene 具有宽带吸收调制特性.

4 总结与展望

本文总结了近年来基于二维材料脉冲激光器的研究进展. 对于二维材料, 讨论了材料的特性、制备方法和测试方法. 二维材料以其独特的光学特性成为一种重要的光学材料, 在开发宽带饱和吸收材料方面具有巨大的潜力. 能否有一种材料从广泛的材料中脱颖而出, 仍是一个待讨论的话题, 这其中包括了材料的可靠性和可重复性、是否可以在光学基片上生长大面积均匀的材料 (最好不需要转移)、非线性光学特性能否被精确和灵活地控制, 材料能

否承受在各个波长和脉宽下的高强度激光. 就目前来看, 虽然各种二维材料已经满足了部分要求, 但并不是所有的标准都在一种特定的材料中得到满足, 例如, 基于化学气相法生长的石墨烯具有大面积、可靠生长的优点, 然而, 精确控制层数的难题和相对较弱的光与物质相互作用, 限制了它在强吸收和大调制深度方面的发展潜力. 因此, 在发展和探索新型二维材料方面, 仍具有较大的挑战性.

对于脉冲激光器, 本文归纳了基于二维材料的光纤激光器和固体激光器的激光性能, 对目前的相关工作进行了详细总结, 并对这些激光器中的优良性能进行了重点描述, 例如光纤锁模激光器的锁模可达 640 MHz, 谐波锁模可达 3.27 GHz, 超快固体激光器的最短脉宽是 41 fs, 并且, 在可见光到中红外波段均实现了超快激光. 到目前为止, 基于二维材料的脉冲激光器的研究已有 10 年的时间, 二维材料成功用于各种锁模/调 Q 激光器 (光纤、固体、薄片和波导), 未来的发展可能是不断提高脉冲激光器的输出性能和宽带响应范围. 通过对腔体进

行优化设计、生长高质量的二维材料, 激光性能仍具有较大的上升空间. 由于二维材料具有宽带吸收特性, 在可见光波段到红外波段均有光响应, 激光器可进一步向更短波长或更长波长扩展. 其中, 石墨稀、TIs、TMDs 和 BP 的带隙分别为 0 eV, 0—0.7 eV, 1—2.5 eV 和 0.35—2 eV, 对应的载流子寿命分别为小于 200 fs, 0.3—2 ps, 约 1—3 ps 和 360 fs. 波长 400 nm 的光子对应的光子能量是 3.1 eV, 大于石墨烯、TMDs、TIs 和 BP 的带隙, 可以被这些材料所吸收调制. 波长为 4000 nm 的光子所对应的光子能量是 0.3 eV, 这要大于石墨烯和拓扑绝缘体的带隙, 目前, 基于二维材料的超快光纤脉冲激光器, 最短波长和最长波长分别为 1 μm 和 2.78 μm , 对于固体激光器, 实现的最短波长和最长波长分别为 522 nm 和 2.8 μm , 波长为 4 μm 的超快激光器未见报道, 随着激光增益介质和相关光学器件的发展, 石墨烯和 TIs 有望作为 4 μm 波段激光器的饱和吸收体. 另外, 现代的材料工程技术可以通过异质结构、掺杂等方式来改变现有二维材料的带隙, 使得各种材料适用于超快激光器, 这也为发现具有独特光电特性的二维材料提供了可能.

综上所述, 基于二维材料的超快光子学已经成为一个高度活跃的研究领域, 在该领域中, 人们投入了大量的精力来研究脉冲激光器的输出特性, 例如平均功率、脉宽、重复频率和脉冲能量. 由于二维材料除了具有饱和吸收特性外, 还具有较大的非线性折射率, 可用于光调制器^[218]和波长转换器. 期望在未来的几十年里, 基于二维材料的非线性光学器件迅速发展, 为人类社会的进步作出贡献.

参考文献

- [1] Gattass R R, Mazur E 2008 *Nat. Photonics* **2** 219
- [2] Dominik S, Christopher M M, Christian S, Mark S S 2010 *Opt. Lett.* **35** 3799
- [3] Shuo T, Jian L, Tatiana B K, Chen Z, Bruce J T 2009 *J. Biomed. Opt.* **14** 030508
- [4] Sobon G, Klimczak M, Sotor J, Krzempek K, Pysz D, Stepien R 2013 *Opt. Mater. Express* **4** 7
- [5] Bao Q, Zhang H, Wang Y, Ni Z, Yan Y, Shen Z 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3077
- [6] Krzempek K, Sobon G, Kaczmarek P, Abramski K M 2013 *Laser Phys. Lett.* **10** 105103
- [7] Zhang H 2015 *ACS Nano*. **9** 9451
- [8] Xia F, Wang H, Xiao D, Dubey M, Ramasubramaniam A 2014 *Nat. Photonics*. **8** 899
- [9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V 2004 *Science* **306** 666
- [10] Zhang H, Liu C, Qi X, Dai X, Fang Z, Zhang S 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
- [11] Zhao C, Zhang H, Qi X, Chen Y, Wang Z, Wen S 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 211106
- [12] Brown A, Rundqvist S 1965 *Acta Crystallogr.* **19** 684
- [13] Wang X, Lan S 2016 *Adv. Opt. Photonics* **8** 618
- [14] Chen Y, Jiang G, Chen S, Guo Z, Yu X, Zhao C, et al. 2015 *Opt. Express* **23** 12823
- [15] Sotor J, Sobon G, Abramski K M 2014 *Opt. Express* **22** 13244
- [16] Ahmed M, Latiff A, Arof H, Harun S 2016 *Laser Phys. Lett.* **13** 095104
- [17] Xia H, Li H, Lan C, Li C, Zhang X, Zhang S 2014 *Opt. Express* **22** 17341
- [18] Guo B 2018 *Chin. Opt. Lett.* **16** 20004
- [19] Du J, Zhang M, Guo Z, Chen J, Zhu X, Hu G 2017 *Sci. Rep.* **7** 42357
- [20] Purdie D G, Popa D, Wittwer V J, Jiang Z, Bonacchini G, Torrisi F, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 253101
- [21] Koo J, Park J, Lee J, Jhon Y, Lee J 2016 *Opt. Express* **24** 10575
- [22] Sobon G, Sotor J, Abramski K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 161109
- [23] Liu W, Pang L, Han H, Tian W, Chen H, Lei M 2016 *Sci. Rep.* **6** 19997
- [24] Yan P, Lin R, Ruan S, Liu A, Chen H 2015 *Opt. Express* **23** 154
- [25] Jin X, Hu G, Zhang M, Hu Y, Albrow-Owen T, Howe R 2018 *Opt. Express* **26** 12506
- [26] Zhao L, Tang D, Zhang H, Wu X, Bao Q, Loh K 2010 *Opt. Lett.* **35** 3622
- [27] Huang P, Lin S, Yeh C, Kuo H, Huang S, Lin G 2012 *Opt. Express* **20** 2460
- [28] Tarka J, Boguslawski J, Sobon G, Pasternak I, Przewłoka A, Strupinski W 2017 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **23** 60
- [29] Sotor J, Pasternak I, Krajewska A, Strupinski W, Sobon G 2015 *Opt. Express* **23** 27503
- [30] Liu X, Yang H, Cui Y, Chen G, Yang Y, Wu X 2016 *Sci. Rep.* **6** 26024
- [31] Sobon G, Sotor J, Pasternak I, Krajewska A, Strupinski W, Abramski K 2015 *Opt. Mater. Express* **5** 2884
- [32] Bao Q, Zhang H, Ni Z, Wang Y, Polavarapu L, Shen Z 2010 *Nano Res.* **4** 297
- [33] Zhang H, Tang D, Zhao L, Bao Q, Loh K 2009 *Opt. Express* **17** 17630
- [34] Steinberg D, Zapata J, Thoroh de Souza E, Saito L 2018 *J. Lightwave Technol.* **36** 1868
- [35] Tarka J, Sobon G, Boguslawski J, Sotor J, Jagiello J, Aksienionek M 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 1981
- [36] Meng Y, Zhang S, Li X, Li H, Du J, Hao Y 2012 *Laser Phys. Lett.* **9** 537
- [37] Sun Z, Popa D, Hasan T, Torrisi F, Wang F, Kelleher E 2010 *Nano Research* **3** 653
- [38] Sotor J, Boguslawski J, Martynkien T, Mergo P, Krajewska A, Przewłoka A 2017 *Opt. Lett.* **42** 1592
- [39] Pawliszewska M, Martynkien T, Przewłoka A, Sotor J 2018 *Opt. Lett.* **43** 38
- [40] Zhu G, Zhu X, Wang F, Xu S, Li Y, Guo X 2016 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **28** 7
- [41] Ko S, Lee J, Koo J, Joo B, Gu M, Lee J 2016 *J. Lightwave Technol.* **34** 3776
- [42] Wang Z, Mu H, Yuan J, Zhao C, Bao Q, Zhang H 2017 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **23** 195

- [43] Dou Z, Song Y, Tian J, Liu J, Yu Z, Fang X 2014 *Opt. Express* **22** 24055
- [44] Li K, Song Y, Yu Z, Xu R, Dou Z, Tian J 2015 *Laser Phys. Lett.* **12** 105103
- [45] Liu H, Zheng X, Liu M, Zhao N, Luo A, Luo Z 2014 *Opt. Express* **22** 6868
- [46] Xu Y, Xie H, Jiang G, Miao L, Wang K, Tang S 2017 *Opt. Commun.* **395** 55
- [47] Gao L, Zhu T, Huang W, Luo Z 2015 *IEEE Photonics J.* **7** 3300108
- [48] Meng Y, Semaan G, Salhi M, Niang A, Guesmi K, Luo Z 2015 *Opt. Express* **23** 23053
- [49] Zhao C, Zou Y, Chen Y, Wang Z, Lu S, Zhang H 2012 *Opt. Express* **20** 27888
- [50] Guo B, Yao Y, Yang Y, Yuan Y, Wang R, Wang S 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 063108
- [51] Chi C, Lee J, Koo J, Lee J 2014 *Laser Phys.* **24** 105106
- [52] Yan P, Lin R, Chen H, Zhang H, Liu A, Yang H 2015 *IEEE Photonics Tech. L.* **27** 264
- [53] Lee J, Koo J, Jhon Y, Lee J 2014 *Opt. Express* **22** 6165
- [54] Yan P, Lin R, Ruan S, Liu A, Chen H, Zheng Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 8690
- [55] Mao D, Jiang B, Gan X, Ma C, Chen Y, Zhao C 2015 *Photonics Res.* **3** A43
- [56] Liu M, Zhao N, Liu H, Zheng X, Luo A, Luo Z 2014 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **26** 983
- [57] Jung M, Lee J, Koo J, Park J, Song Y, Lee K 2014 *Opt. Express* **22** 7865
- [58] Yin K, Zhang B, Li L, Jiang T, Zhou X, Hou J 2015 *Photonics Res.* **3** 72
- [59] Boguslawski J, Sotor J, Sobon G, Tarka J, Jagiello J, Macherzynski W 2014 *Laser Phys. Lett.* **24** 105111
- [60] Shaw L, Sotor J, Sobon G, Boguslawski J, Tarka J, Abramski K 2015 *Fiber Lasers XII: Technology, Systems, and Applications* **9344** 93441Z
- [61] Sotor J, Sobon G, Grodecki K, Abramski K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 251112
- [62] Boguslawski J, Sobon G, Zybala R, Mars K, Mikula A, Abramski K 2015 *Opt. Express* **23** 29014
- [63] Boguslawski J, Sobon G, Zybala R, Sotor J 2015 *Opt. Lett.* **40** 2786
- [64] Liu M, Liu W, Pang L, Teng H, Fang S, Wei Z 2018 *Opt. Commun.* **406** 72
- [65] Wu K, Zhang X, Wang J, Li X, Chen J 2015 *Opt. Express* **23** 11453
- [66] Guo B, Yao Y, Yan P, Xu K, Liu J, Wang S 2016 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **28** 323
- [67] Khazaeinezhad R, Kassani S, Jeong H, Park K, Kim B, Yeom D 2015 *IEEE Photonics Tech. L.* **27** 1581
- [68] Khazaeinezhad R, Hosseinzadeh Kassani S, Jeong H, Yeom D 2015 *J. Lightwave Technol.* **33** 3550
- [69] Jung M, Lee J, Park J, Koo J, Jhon Y, Lee J 2015 *Opt. Express* **23** 19996
- [70] Zhang H, Lu S, Zheng J, Du J, Wen S, Tang D 2014 *Opt. Express* **22** 7249
- [71] Liu H, Luo A, Wang F, Tang R, Liu M, Luo Z 2014 *Opt. Lett.* **39** 4591
- [72] Aiub E, Steinberg D, Thoroh de Souza E, Saito L 2017 *Opt. Express* **25** 10546
- [73] Liu W, Pang L, Han H, Bi K, Lei M, Wei Z 2017 *Nanoscale* **9** 5806
- [74] Ahmed M, Latiff A, Arof H, Ahmad H, Harun S 2016 *Opt. Laser Technol.* **82** 145
- [75] Liu M, Zheng X, Qi Y, Liu H, Luo A, Luo Z 2014 *Opt. Express* **22** 22841
- [76] Wang Y, Mao D, Gan X, Han L, Ma C, Xi T 2015 *Opt. Express* **23** 205
- [77] Zhang M, Howe R, Woodward R, Kelleher E, Torrisi F, Hu G 2015 *Nano Research* **8** 1522
- [78] Wang J, Jiang Z, Chen H, Li J, Yin J, Wang J 2017 *Opt. Lett.* **42** 5010
- [79] Liu W, Liu M, Ouyang Y, Hou H, Ma G, Lei M, et al. 2018 *Nanotechnology* **29** 174002
- [80] Wang J, Lu W, Li J, Chen H, Jiang Z, Wang J 2018 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **24** 1100706
- [81] Lee J, Koo J, Jhon Y, Lee J 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 2968
- [82] Li J, Zhao Y, Chen Q, Niu K, Sun R, Zhang H 2017 *IEEE Photonics J.* **9** 1506707
- [83] Niu K, Sun R, Chen Q, Man B, Zhang H 2018 *Photonics Res.* **6** 72
- [84] Cui Y, Lu F, Liu X 2017 *Sci. Rep.* **7** 40080
- [85] Mao D, Cui X, Gan X, Li M, Zhang W, Lu H 2018 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **24** 1100406
- [86] Hisyam M, Rusdi M, Latiff A, Harun S 2017 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **23** 1100205
- [87] Song H, Wang Q, Zhang Y, Li L 2017 *Opt. Commun.* **394** 157
- [88] Mao D, Li M, Cui X, Zhang W, Lu H, Song K 2018 *Opt. Commun.* **406** 254
- [89] Chen Y, Chen S, Liu J, Gao Y, Zhang W 2016 *Opt. Express* **24** 13316
- [90] Song Y, Chen S, Zhang Q, Li L, Zhao L, Zhang H 2016 *Opt. Express* **24** 25933
- [91] Li D, Jussila H, Karvonen L, Ye G, Lipsanen H, Chen X 2015 *Sci. Rep.* **5** 15899
- [92] Sotor J, Sobon G, Macherzynski W, Paletko P, Abramski K 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 051108
- [93] Luo Z, Liu M, Guo Z N, Jiang X, Luo A P, Zhao C 2015 *Opt. Express* **23** 20030
- [94] Liu M, Jiang X, Yan Y, Wang X, Luo A, Xu W 2018 *Opt. Commun.* **406** 85
- [95] Xu Y, Jiang X, Ge Y, Guo Z, Zeng Z, Xu Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 3007
- [96] Zhang S, Zhang X, Wang H, Chen B, Wu K, Wang K 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 3159
- [97] Yun L 2017 *Opt. Express* **25** 32380
- [98] Sotor J, Sobon G, Kowalczyk M, Macherzynski W, Paletko P, Abramski K 2015 *Opt. Lett.* **40** 3885
- [99] Yu H, Zheng X, Yin K, Cheng X, Jiang T 2015 *Appl. Opt.* **54** 10290
- [100] Pawliszewska M, Ge Y, Li Z, Zhang H, Sotor J 2017 *Opt. Express* **25** 16916
- [101] Chai T, Li X, Feng T, Guo P, Song Y, Chen Y 2018 *Nanoscale* **10** 17617
- [102] Jhon Y, Koo J, Anasori B, Seo M, Lee J, Gogotsi Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702496
- [103] Jiang X, Liu S, Liang W, Luo S, He Z, Ge Y 2018 *Laser Photonics Rev.* **12** 1700229
- [104] Guo B, Wang S, Wu Z, Wang Z, Wang D, Huang H 2018 *Opt. Express* **26** 22750
- [105] Song Y, Liang Z, Jiang X, Chen Y, Li Z, Lu L 2017 *2D Mater.* **4** 045010
- [106] Liu S, Zhu X, Zhu G, Balakrishnan K, Zong J, Wiersma K 2015 *Opt. Lett.* **40** 147
- [107] Liu J, Wu S, Yang Q, Wang P 2011 *Opt. Lett.* **36** 4008

- [108] Wang R, Liu Y, Jiang M, Xu X, Wu H, Tian Y 2017 *Opt. Quant. Electron.* **49** 137
- [109] Ahmad H, Aidit S, Ooi SI, Rezayi M, Tiu Z 2017 *Laser Phys.* **27** 150302
- [110] Popa D, Sun Z, Hasan T, Torrisi F, Wang F, Ferrari A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 073106
- [111] Wei C, Zhu X, Wang F, Xu Y, Balakrishnan K, Song F 2013 *Opt. Lett.* **38** 3233
- [112] Mansoor A, Ahmed Hamida B, Eltaif T, Ismail E, Kadir N, Khan S 2018 *J. Opt. Commun.* **39** 307
- [113] Yu Z, Song Y, Dong X, Li Y, Tian J, Wang Y 2013 *Appl. Opt.* **52** 7127
- [114] Liu C, Ye C, Luo Z, Cheng H, Wu D, Zheng Y 2013 *Opt. Express* **21** 204
- [115] Lin H, Li W, Lan J, Guan X, Xu H, Cai Z 2017 *Appl. Opt.* **56** 802
- [116] Wu D, Cai Z, Zhong Y, Peng J, Weng J, Luo Z 2015 *IEEE Photon Technol. Lett.* **27** 2379
- [117] Luo Z, Huang Y, Weng J, Cheng H, Lin Z, Xu B 2013 *Opt. Express* **21** 29516
- [118] Gao L, Huang W, Zhang J D, Zhu T, Zhang H, Zhao C 2014 *Appl. Opt.* **53** 5117
- [119] Chen Y, Zhao C, Huang H, Chen S, Tang P, Wang Z 2013 *J. Lightwave Technol.* **31** 2857
- [120] Li W, Zou J, Huang Y, Wang K, Du T, Jiang S 2018 *Photonics Res.* **6** C29
- [121] Sun L, Lin Z, Peng J, Weng J, Huang Y, Luo Z 2014 *Sci. Rep.* **4** 4794
- [122] Luo Z, Liu C, Huang Y, Wu D, Wu J, Xu H 2014 *IEEE Sel. Top. Quant.* **20** 0902708
- [123] Koo J, Lee J, Lee J 2017 *J. Lightwave Technol.* **35** 2175
- [124] Yan K, Lin J, Zhou Y, Gu C, Xu L, Wang A 2016 *Appl. Opt.* **55** 3026
- [125] Chen Y, Zhao C, Chen S, Du J, Tang P, Jiang G 2014 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **20** 315
- [126] Koo J, Lee J, Chi C, Lee J 2014 *J. Opt. Soc. Am. B.* **31** 2157
- [127] Yan P, Chen H, Li K, Guo C, Ruan S, Wang J, et al. 2016 *IEEE Photonics J.* **8** 1500506
- [128] Niu K, Chen Q, Sun R, Man B, Zhang H 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 3934
- [129] Li W, Peng J, Zhong Y, Wu D, Lin H, Cheng Y 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 2031
- [130] Luo Z, Wu D, Xu B, Xu H, Cai Z, Peng J 2016 *Nanoscale* **8** 1066
- [131] Woodward R, Kelleher E, Howe R, Hu G, Torrisi F, Hasan T 2014 *Opt. Express* **22** 31113
- [132] Wei R, Zhang H, Hu Z, Qiao T, He X, Guo Q 2016 *Nanotechnology* **27** 305203
- [133] Chen J, Deng G, Yan S, Li C, Xi K, Xu F 2015 *Opt. Lett.* **40** 3576
- [134] Xia H, Li H, Lan C, Li C, Du J, Zhang S 2015 *Photonics Res.* **3** A92
- [135] Huang Y, Luo Z, Li Y, Zhong M, Xu B, Che K 2014 *Opt. Express* **22** 25258
- [136] Ren J, Wang S, Cheng Z, Yu H, Zhang H, Chen Y 2015 *Opt. Express* **23** 5607
- [137] Li H, Xia H, Lan C, Li C, Zhang X, Li J 2015 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **27** 69
- [138] Chen B, Zhang X, Wu K, Wang H, Wang J, Chen J 2015 *Opt. Express* **23** 26723
- [139] Luo Z, Huang Y, Zhong M, Li Y, Wu J, Xu B 2014 *J. Lightwave Tech.* **32** 4077
- [140] Lin J, Hu Y, Chen C, Gu C, Xu L 2015 *Opt. Express* **23** 29059
- [141] Zhang M, Hu G, Hu G, Howe RC, Chen L, Zheng Z 2015 *Sci. Rep.* **5** 17482
- [142] Kassani S, Khazaeizhad R, Jeong H, Nazari T, Yeom D 2015 *Opt. Mater. Express* **5** 373
- [143] Lin J, Yan K, Zhou Y, Xu L, Gu C, Zhan Q 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 191108
- [144] Woodward R, Howe R, Runcorn T, Hu G, Torrisi F, Kelleher E 2015 *Opt. Express* **23** 20051
- [145] Chen B, Zhang X, Guo C, Wu K, Chen J, Wang J 2016 *Opt. Eng.* **55** 081306
- [146] Liu W, Liu M, Lei M, Fang S, Wei Z 2018 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **24** 0901005
- [147] Wu D, Cai Z, Zhong Y, Peng J, Cheng Y, Weng J 2017 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **23** 7
- [148] Huang K, Lu B, Li D, Qi X, Chen H, Wang N 2017 *Appl. Opt.* **56** 6427
- [149] Rashid1 F, Azzuhri1 S, Salim M, Shaharuddin R, Ismail1 M, Ismail1 M 2016 *Laser Phys. Lett.* **13** 085102
- [150] Zhao R, He J, Su X, Wang Y, Sun X, Nie H 2018 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **24** 0900405
- [151] Mu H, Lin S, Wang Z, Xiao S, Li P, Chen Y 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1447
- [152] Yu H, Zheng X, Yin K, Cheng X, Jiang T 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 603
- [153] Zhang Y, Yu H, Zhang R, Zhao G, Zhang H, Chen Y 2017 *Opt. Lett.* **42** 547
- [154] Baek I, Lee H, Bae S, Hong B, Ahn Y, Yeom D 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 032701
- [155] Tan W, Su C, Knize R, Xie G, Li L, Tang D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 031106
- [156] Ma J, Xie G, Lv P, Gao W, Yuan P, Qian L 2014 *Sci. Rep.* **4** 5016
- [157] Cai W, Jiang S, Xu S, Li Y, Liu J, Li C 2015 *Opt. Laser Technol.* **65** 1
- [158] Feng C, Wang Y, Liu J, Tsang Y, Song Y, Yu Z 2013 *Opt. Commun.* **298** 168
- [159] Xu S, Man B, Jiang S, Feng D, Gao S, Chen C 2014 *Opt. Lett.* **39** 2707
- [160] Xu J, Li X, Wu Y, Hao X, He J, Yang K 2011 *Opt. Lett.* **36** 1948
- [161] Zhu H, Liu J, Jiang S, Xu S, Su L, Jiang D 2015 *Opt. Laser Technol.* **75** 83
- [162] Zhu H, Zhao L, Liu J, Xu S, Cai W, Jiang S 2016 *Opt. Eng.* **55** 081304
- [163] Xu J, Li X, He J, Hao X, Wu Y, Yang Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 261107
- [164] Xu J, Li X, Wu Y, He J, Liu S, Hao X 2012 *Opt. Letter* **37** 2652
- [165] Davide D, Ugolotti E, Schmidt A, Petrov V, Griebner U, Agnesi A 2013 *Opt. Lett.* **38** 1745
- [166] Xie G, Ma J, Lv P, Gao W, Yuan P, Qian L 2012 *Opt. Mater. Express* **2** 878
- [167] Liu J, Wang Y, Qu Z, Zheng L, Su L, Xu J 2012 *Laser Phys. Lett.* **9** 15
- [168] Tolstik N, Sorokin E, Sorokina I 2014 *Opt. Express* **22** 5564
- [169] Ma J, Xie G, Lv P, Gao W, Yuan P, Qian L 2012 *Opt. Lett.* **37** 2085
- [170] Wan H, Cai W, Wang F, Jiang S, Xu S, Liu J 2015 *Opt. Quant. Electron.* **48** 11
- [171] Wang Y, Qu Z, Liu J, Tsang Y 2012 *J. Lightwave Technol.* **30** 3259

- [172] Zhu H, Cai W, Wei J, Liu J, Zheng L, Su L 2015 *Opt. Laser Technol.* **68** 120
- [173] Wang Y, Sung W, Su X, Zhao Y, Zhang B, Wu C 2018 *IEEE Photonics J.* **10** 1504110
- [174] Sun X, Zhang B, Li Y, Luo X, Li G, Chen Y 2018 *ACS Nano* **12** 11376
- [175] Zhao G, Hou J, Wu Y, He J, Hao X 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 937
- [176] Zhang B, Lou F, Zhao R, He J, Li J, Su X 2015 *Opt. Lett.* **40** 3691
- [177] Su X, Wang Y, Zhang B, Zhao R, Yang K, He J 2016 *Opt. Lett.* **41** 1945
- [178] Sun X, Nie H, He J, Zhao R, Su X, Wang Y 2017 *Opt. Express* **25** 20025
- [179] Li J, Luo H, Zhai B, Lu R, Guo Z, Zhang H 2016 *Sci. Rep.* **6** 30361
- [180] Zhao T, Wang Y, Chen H, Shen D 2014 *Appl. Phys. B* **116** 947
- [181] Hou J, Jia Z, Zhang B, Yin Y, Ning J, Mu W 2016 *IEEE Photonics Tech. L.* **28** 825
- [182] Wang Z, Chen X, He J, Xu X, Zhang B, Yang K 2015 *IEEE J. Quant. Elect.* **51** 7000105
- [183] Guan X, Zhan L, Zhu Z, Xu B, Xu H, Cai Z 2018 *Appl. Opt.* **57** 371
- [184] Li C, Liu J, Jiang S, Xu S, Ma W, Wang J 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 1570
- [185] Nie H, Zhang P, Zhang B, Yang K, Zhang L, Li T 2017 *Opt. Lett.* **42** 699
- [186] Zhu G, Zhu X, Balakrishnan K, Norwood R A, Peyghambarian N 2013 *Opt. Mater. Express* **3** 1365
- [187] Zhang C, Liu J, Fan X, Peng Q, Guo X, Jiang D 2018 *Opt. Laser Technol.* **103** 89
- [188] Zu Y, Zhang C, Wu Y, Liu J, Liu J, Wang Y 2018 *Chin. Opt. Lett.* **16** 020013
- [189] Liu X, Yang K, Zhao S, Li T, Qiao W, Zhang H 2017 *Photonics Res.* **5** 461
- [190] Li J, Luo H, Wang L, Zhao C, Zhang H, Li H 2015 *Opt. Lett.* **40** 3659
- [191] You Z, Sun Y, Sun D, Zhu Z, Wang Y, Li J 2017 *Opt. Lett.* **42** 871
- [192] Wang S, Yu H, Zhang H, Wang A, Zhao M, Chen Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 3538
- [193] Kong L, Xie G, Yuan P, Qian L, Wang S, Yu H 2015 *Photonics Res.* **3** A47
- [194] Lan J, Zhang X, Zhou Z, Xu B, Xu H, Cai Z 2017 *IEEE Photonics Tech. L.* **29** 515
- [195] Luan C, Zhang X, Yang K, Zhao J, Zhao S, Li T 2017 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **23** 66
- [196] Fan M, Li T, Zhao S, Li G, Ma H, Gao X 2016 *Opt. Lett.* **41** 540
- [197] Zhang S, Liu X, Guo L, Fan M, Lou F, Gao P 2017 *IEEE Photonics Tech. L.* **29** 2258
- [198] Ge P, Liu J, Jiang S, Xu Y, Man B 2015 *Photonics Res.* **3** 256
- [199] Xue Y, Xie Z, Ye Z, Hu X, Xu J, Zhang H 2018 *Chin. Opt. Lett.* **16** 020018
- [200] Su X, Nie H, Wang Y, Li G, Yan B, Zhang B 2017 *Opt. Lett.* **42** 3502
- [201] Fan M, Li T, Zhao J, Zhao S, Li G, Yang K 2018 *Opt. Lett.* **43** 1726
- [202] Luan C, Yang K, Zhao J, Zhao S, Song L, Li T 2016 *Opt. Lett.* **41** 3783
- [203] Wei C, Luo H, Zhang H, Li C, Xie J, Li J 2016 *Laser Phys. Lett.* **13** 105108
- [204] Guo L, Li T, Zhang S, Wang M, Zhao S, Yang K 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 2090
- [205] Zhang R, Zhang Y, Yu H, Zhang H, Yang R, Yang B 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1787
- [206] Chu Z, Liu J, Guo Z, Zhang H 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 2374
- [207] Zhang H, He J, Wang Z, Hou J, Zhang B, Zhao R 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 2328
- [208] Xie Y, Kong L, Qin Z, Xie G, Zhang J 2016 *Opt. Eng.* **55** 081307
- [209] Wang Z, Zhao R, He J, Zhang B, Ning J, Wang Y 2016 *Opt. Express* **24** 1598
- [210] Li C, Liu J, Guo Z, Zhang H, Ma W, Wang J 2018 *Opt. Commun.* **406** 158
- [211] Kong L, Qin Z, Xie G, Guo Z, Zhang H, Yuan P 2016 *Laser Phys. Lett.* **13** 045801
- [212] Liu J, Liu J, Guo Z, Zhang H, Ma W, Wang J 2016 *Opt. Express* **24** 30289
- [213] Qin Z, Xie G, Zhang H, Zhao C, Yuan P, Wen S 2015 *Opt. Express* **23** 24713
- [214] Nie H, Zhang P, Zhang B, Xu M, Yang K, Sun X 2018 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **24** 1600205
- [215] Wang C, Wang Y, Jiang X, Xu J, Huang W, Zhang F 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900060
- [216] Liu J, Huang H, Zhang F, Zhang Z, Liu J, Zhang H 2018 *Photonics Res.* **6** 762
- [217] Zu Y, Zhang C, Guo X, Liang W, Liu J, Su L 2019 *Laser Phys. Lett.* **16** 015803
- [218] Feng X, Ding B, Liang W, Zhang F, Ning T, Liu J 2018 *Laser Phys. Lett.* **15** 085805

INVITED REVIEW

Ultrafast pulse lasers based on two-dimensional nanomaterials*

Wang Cong¹⁾ Liu Jie^{1)†} Zhang Han^{2)‡}¹⁾ (*School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China*)²⁾ (*College of Optoelectronics Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China*)

(Received 17 May 2019; revised manuscript received 21 June 2019)

Abstract

Ultrafast pulse laser has been widely used in many fields, such as optical communications, military and materials processing. Semiconductor saturable absorber mirror (SESAM) serving as a saturable absorber is an effective way to obtain ultrafast pulse laser with ps-level pulse width. The SESAM needs specially designing to meet different wavelength operations. And the low damage threshold and high fabrication cost of SESAM hinder its development. Exploring novel materials is becoming a hot topic to overcome these drawbacks and obtain ultrafast laser with excellent performance. The discovery of graphene opens the door for two-dimensional nanomaterials due to the unique photoelectric properties of layered materials. Subsequently, two-dimensional (2D) materials such as topological insulators, transition metal sulfides, and black phosphorus are reported. These materials are used as saturable absorber to obtain a pulsed laser. In this paper, we summarize the research status of fiber lasers and solid-state lasers based on 2D materials in recent years. The development status of the lasers in terms of central wavelength, pulse width, repetition frequency, pulse energy and output power are discussed. Finally, the summary and outlook are given. We believe that nonlinear optical devices based on 2D materials will be rapidly developed in the future several decades

Keywords: two-dimensional materials, fiber lasers, solid-state lasers**PACS:** 81.07.Bc, 42.55.Wd, 42.55.Xi**DOI:** 10.7498/aps.68.20190751

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61875138), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61705140), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2018M643165).

† Corresponding author. E-mail: h Zhang@szu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: h Zhang@szu.edu.cn

类 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 结构硼酸盐深紫外非线性光学材料的研究进展

盖敏强 王颖 潘世烈

Exploration of the deep-ultraviolet nonlinear optical materials in the derivatives of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$

Gai Min-Qiang Wang Ying Pan Shi-Lie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 024208 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182145

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182145>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超宽禁带半导体 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 及深紫外透明电极、日盲探测器的研究进展

Ultra-wide bandgap semiconductor of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and its research progress of deep ultraviolet transparent electrode and solar-blind photodetector

物理学报. 2019, 68(7): 078501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181845>

基于第一性原理的新型非线性光学晶体探索

First principle study of nonlinear optical crystals

物理学报. 2018, 67(11): 114203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180189>

铥原子收敛于 $4f13(2F7/2_o)6s(7/2, 1/2)4_o$ 和 $4f13(2F7/2_o)6s(7/2, 1/2)3_o$ 偶宇称里德伯系列能级的电子关联效应

Electron correlation effects in even Rydberg series converging to $4f13(2F7/2_o)6s(7/2, 1/2)4_o$ and $4f13(2F7/2_o)6s(7/2, 1/2)3_o$ of thulium atom

物理学报. 2018, 67(18): 183102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180797>

铯原子 $nP_{3/2}$ ($n = 70\text{--}94$)里德伯态的紫外单光子激发及量子亏损测量

Measurement of quantum defect of cesium $nP_{3/2}$ ($n = 70\text{--}94$) Rydberg states by using ultraviolet single-photon Rydberg excitation

物理学报. 2019, 68(7): 073201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182283>

高非线性光子晶体光纤中优化产生宽带紫外三次谐波

Optimization of broadband third-harmonic UV generation in highly nonlinear photonic crystal fiber

物理学报. 2017, 66(4): 044205 <https://doi.org/10.7498/aps.66.044205>

特邀综述

类 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 结构硼酸盐深紫外
非线性光学材料的研究进展*盖敏强¹⁾²⁾ 王颖¹⁾ 潘世烈^{1)†}

1) (中国科学院新疆理化技术研究所, 中国科学院特殊环境功能材料与器件重点实验室,

新疆电子信息材料与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830011)

2) (中国科学院大学材料与光电研究中心, 北京 100049)

(2018 年 12 月 6 日收到; 2018 年 12 月 25 日收到修改稿)

利用非线性光学 (NLO) 晶体材料和变频技术, 可以把波长范围有限的激光光源扩展到紫外、深紫外区, 这已成为深紫外光源的热点研究方向. 然而, 目前限制深紫外全固态激光器发展和应用的关键问题是缺乏能够在该波段进行频率转换并且产业化应用的 NLO 晶体材料. 因此, 该领域的各国科学家都在积极探索并发展新一代的深紫外 NLO 晶体材料. 目前仅有 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) 晶体能够实现 Nd:YAG 的直接六倍频深紫外激光 (波长为 177.3 nm) 输出. 然而, KBBF 晶体存在严重的层状生长习性, 并且其原料氧化铍有剧毒, 从而极大地制约了其商业化生产和应用进程. 根据阴离子基团理论, 以 BO_3 基团为基本结构单元形成的类 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}]$ 层状结构特征仍然是目前最有利于产生深紫外谐波的适宜结构之一, 因此, 基于 KBBF 层状结构进行分子工程设计, 并开发类 KBBF 结构的硼酸盐可能是探索新材料的优选策略. 本文通过回顾类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 晶体的发展历程, 系统梳理该类晶体材料层状结构特点、不同层间连接方式和光学性能, 分析限制深紫外 NLO 晶体发展的主要因素, 讨论目前发展类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 晶体材料的主要矛盾和解决策略, 以期对未来新材料的创新探索提供借鉴.

关键词: 深紫外, 非线性光学晶体, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, 倍频效应

PACS: 42.70.Mp, 95.85.Mt

DOI: 10.7498/aps.68.20182145

1 引言

激光的产生起源于著名物理学家 Einstein 提出的受激辐射概念. 1960 年, Maiman 等^[1]成功制造出了世界上第一台在红光谱区发射激光 ($\lambda = 694.3 \text{ nm}$) 的红宝石激光器. 在以后的研究中, 倍频、和频、差频、光参量放大和光参量振荡等^[2-4]二次非线性光学 (NLO) 现象相继被发现, 有力地推动了 NLO 晶体材料的发展. 通过 NLO 晶体材料的变频效应, 能把激光器的输出波长范围进一步拓宽, 从而拓展激光的应用范围. 深紫外 ($\lambda < 200 \text{ nm}$)



潘世烈, 中国科学院新疆理化技术研究所研究员, 博士生导师. 2002年6月在中国科学技术大学获理学博士学位, 2002年7月至2007年5月分别在中国科学院理化技术研究所和美国西北大学做博士后研究. 现任中国科学院新疆理化技术研究所副所长, 中国科学院“特殊环境功能材料与器件”重点实验室主任, 兼任新疆物理学会理事长, 中国青年科技工作者协会常务理事, 新疆科协常委, 中国物理学会理事, 中国晶体学会理事等. 主要从事无机光电功能晶体材料研究, 先后在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 等刊物上发表SCI论文370余篇. 获授权美国发明专利7项, 授权中国发明专利63项. 曾获新疆自然科学一等奖1项、新疆科学技术进步一等奖3项、中国青年科技奖、中国科学院青年科学家奖和人力资源和社会保障部等7部委“新世纪百千万人才工程国家级人选”等.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51602341, 51425206, 91622107) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: slpan@ms.xjb.ac.cn

相干光由于波长短、能进行更高精度加工的优点,可以应用于激光超高分辨光刻、生物医学、高精尖科研设备、光化学合成和高精度激光加工等领域^[5-8]. 深紫外全固态激光器基于倍频晶体谐波产生技术,获得新型深紫外相干光源,具有系统简单、结构紧凑、稳定性好和寿命长等优点,同时其光束质量好、线宽既可压窄也可实现宽调谐,利用 NLO 晶体材料通过各种变频技术可以把范围有限的激光光源扩展到紫外、深紫外区,成为产生深紫外光源的重要研究方向. 作为深紫外激光技术应用的核心器件, NLO 晶体的性能对深紫外激光的产生与应用至关重要,而目前限制深紫外全固态激光器发展和应用的核心问题是能够实现在该波段进行高效率频率转换的 NLO 晶体材料极为缺乏.

从材料的设计和合成角度来看,应用于深紫外全固态激光器的 NLO 晶体材料需要满足以下严格的性能要求^[9-12]: 第一,具有非中心对称的结构,只有结晶于非中心对称空间群的材料才有二阶非线性效应;第二,宽的透过范围,透过截止边到达深紫外(具有大的带隙 $E_g > 6.2$ eV),这是深紫外应用的前提条件;第三,较大的有效 NLO 系数 ($d_{\text{eff}} > 0.39$ pm/V, 即 1 倍 KH_2PO_4 (KDP)),根据倍频光转换效率正比于晶体有效倍频系数 d_{eff} 的平方,因此为了有效提升晶体的倍频光转换效率,晶体必须要有大的有效倍频系数 d_{eff} ;第四,合适的双折射率 ($\Delta n \sim 0.05-0.10$),要求晶体的双折射率既满足深紫外相位匹配条件又需尽量规避一些影响光束质量的不良效应(如走离效应、光折变效应和自聚焦等);第五,容易生长大尺寸单晶,保证能够实现规模化量产以满足产业化应用需求;第六,原料无毒,物化性能稳定、硬度大、不潮解,易于加工等. 而目前已有的深紫外 NLO 晶体材料很少能够同时满足以上性能要求. 因此,目前研发满足深紫外全固态激光器应用的新型 NLO 晶体材料是该领域亟待解决的关键问题.

由于硼-氧 (B-O) 化合物在紫外光谱范围有良好的透过性,普遍具有较高的激光损伤阈值,极有可能实现良好的紫外或深紫外倍频输出;且 B-O 基团具有非常丰富的化学配位结构,仅 B 原子就可采用 BO_3 和 BO_4 两种配位方式,通过相互聚合可以进一步形成一维的链、二维的层和三维框架网络,具有结构多型性^[13],便于大规模的探索. 因此,硼酸盐是设计合成新型深紫外 NLO 晶体材料的优选体系.

偏硼酸钡 (BBO) 和三硼酸锂 (LBO) 晶体是

中国首次研制成功,并在国际上实现广泛应用的两种“中国牌晶体”. 采用这两种 NLO 晶体,连同在此之前发现的 KTiOPO_4 (KTP) 和 LiNbO_3 等晶体,人们基本解决了在可见光、近紫外光谱区 (355—266 nm) 的激光频率转换问题. BBO^[14]和 LBO^[15]晶体不能使用直接倍频的方法产生深紫外谐波光输出: 由于 BBO^[16]中的 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 平面环受到环内 π 轨道的影响,能带只能达到 6.56 eV,这使得 BBO 的截止边为 189 nm. 此外,折射率色散严重,导致其最短相位匹配波长只能达到 205 nm;同时大的折射率增大了走离角,直接导致了倍频转换效率的减弱. 因此,以 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 平面环为基本结构单元的硼酸盐无法在深紫外波段上应用. LBO 晶体中 $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ 基团能够使该材料的带隙达到 8.16 eV,紫外截止边达到 155 nm,但是太小的双折射率使其不能实现深紫外直接倍频输出. 与其同族的晶体 CsB_3O_5 ^[17] (CBO) 和 $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ^[18] (CLBO) 亦因同样的原因,无法实现基于直接倍频方法的深紫外激光频率转换^[19]. 为了使得 NLO 晶体的吸收边紫移,陈创天等通过分析晶体材料的功能基元与性能之间的关系,发现若将 BO_3 基团作为探索新一代深紫外 NLO 晶体的基本结构单元,与 BeO_3F 基团共价连接,可以消除 B-O 基团终端氧的“悬挂键”,从而增大带隙;同时用氟离子部分取代氧离子,可以增大电负性差异,将有利于深紫外光的透过. 一般来说, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) 族晶体主要是指 KBBF^[20], $\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[21] (RBBF) 和 $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[22] (CBBF), 它们都拥有相似的结构特征和优秀的光学性能. 迄今为止, KBBF 是仅有的可以通过直接倍频的方式产生深紫外激光输出的 NLO 晶体材料. KBBF 族晶体的优异 NLO 性能主要源于其结构中的 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}]$ 层 (如图 1 所示). 在 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}]$ 层中包含了共平面排列的 BO_3 三角形,使 KBBF 具有相对较大的 NLO 效应和适中的双折射率;同时,解决了 BO_3 基团的悬挂键,使其紫外截止边蓝移至 155 nm. 其中 KBBF 和 RBBF 晶体可以通过直接倍频产生深紫外波段激光,突破了深紫外“200 nm”的壁垒^[23]. KBBF 的 NLO 效应约为 1.2 倍 KDP,在可见光区的双折射率约为 0.07—0.08,这使得 KBBF 既能实现宽波段范围相位匹配,又避免了基波光与谐波光的离散现象,在几乎在整个透光波段范围都能实现相位匹配 (KBBF 的最短相位匹配波长为 164 nm). 通过棱镜耦合技术, KBBF 晶体最终实现了 Nd:YAG 激光器直接六倍频激光的稳定输出,输出波长为

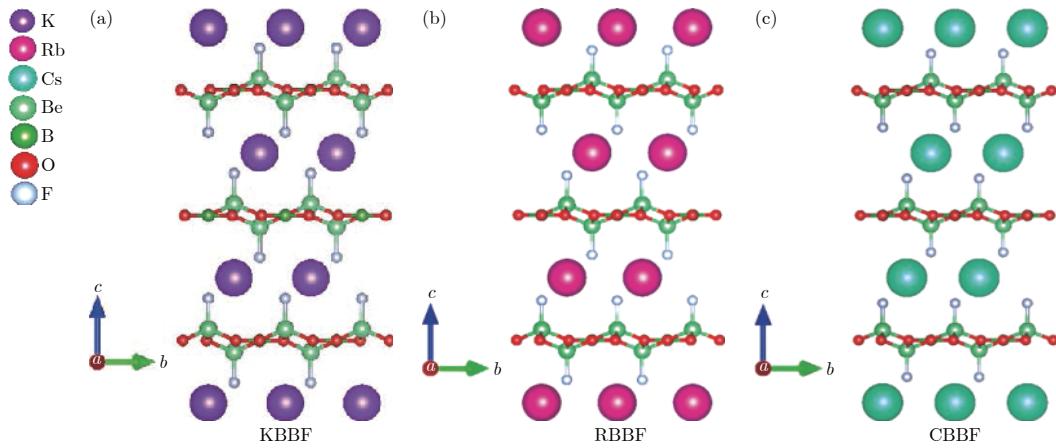


图 1 KBBF 族晶体结构模型

Fig. 1. Crystal structure model of KBBF family.

177.3 nm. 基于 KBBF 晶体研制的 8 台科学仪器目前已在石墨烯、高温超导、拓扑绝缘体、宽禁带半导体和催化剂等研究中获得了重要结果. 然而, KBBF 晶体同时也面临以下瓶颈: KBBF 晶体在结构上存在严重层状生长习性, 沿 c 方向生长困难、易解离, 导致无法直接制作器件. 尽管已发明了棱镜耦合技术克服这一不足^[24], 但输出功率的制约却难以改善. 尽管基于水热法生长出的 KBBF 晶体厚度可达厘米级, 但晶体存在严重的结构不完整性, 倍频转化效率较低, 与同等厚度熔盐法生长 KBBF 晶体相比输出功率差距明显^[25]. 此外, 合成 KBBF 的原料之一为剧毒氧化铍, 这些都严重制约了 KBBF 的产业化应用.

除了硼酸盐探索 NLO 材料也开辟了新的研究体系, 以陈创天等提出的阴离子基团理论为指导, 例如在碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐及其与硼酸盐或卤素等的复合阴离子体系相继发现了系列材料, 包括: $ABCO_3F$ ^[26,27] ($A = K, Rb, Cs, B = Mg, Ca, Sr, Ba$), $Ba_5P_6O_{20}$ ^[28], $RbBa_2(PO_3)_5$ ^[29], $LiCs_2PO_4$ ^[30,31], $Cs_2B_4SiO_9$ ^[32], $Pb_2(BO_3)(NO_3)$ ^[33], $K_3B_6O_{10}Cl$ ^[34] 和 $Mg_3B_7O_{13}Cl$ ^[35,36]. 潘世烈等^[37]近期提出了一类新的氟化磷酸盐功能基团 $(PO_3F)^{2-}$ 和 $(PO_2F_2)^-$ 替换 $(PO_4)^{3-}$ 基团来提升磷酸盐晶体的双折射率, 通过第一性原理计算, 表明 $(PO_3F)^{2-}$ 和 $(PO_2F_2)^-$ 基团具有非常大的能隙、较大的极化率各向异性和超极化率, 说明可以增强晶体的双折射, 同时产生大倍频效应和短截止边. 与此同时, 吴立明等^[38]成功设计合成了 $(NH_4)_2PO_3F$, $(C(NH_2)_3)_2PO_3F$ 和 $NaNH_4PO_3F \cdot H_2O$. 虽然这些新型晶体的短波长截止边均达到了深紫外区, 且具有一定的 NLO 效应, 但是相比于 KBBF 仍无法实现直接六倍频 (波长

为 177.3 nm) 激光的稳定输出.

为了在保留 KBBF 优良 NLO 性能的同时克服其层状生长习性, 国内外科学家们开展了大量的材料探索工作. 鉴于 KBBF 族晶体的层状结构特征仍然是目前最有利于产生深紫外谐波的适宜结构之一, 基于 KBBF 层状结构进行分子工程设计可能是探索新材料的优选策略之一. 科学家们的解决思路主要是“取其长, 补其短”, 即在保持 KBBF 的优良结构“基因”的同时, 尽量克服其层状生长习性和原料毒性的问题, 设计合成新型的深紫外 NLO 晶体材料.

在发现 KBBF 以后, 人们在铍硼酸盐体系探索获得了一系列新型 NLO 晶体, 包括 $M_2Be_2B_2O_7$ ^[39,40] ($M = Sr, Ba$), $NaCaBe_2B_2O_6F$ ^[41], $NaSr_3Be_3B_3O_9F$ ^[42], $BaBe_2BO_3F_3$ ^[43], $NaBeB_3O_6$ ^[44], $MBe_2B_3O_7$ ^[44] ($M = K, Rb$), $Na_2Cs_2Be_6B_5O_{15}$ ^[45], $Na_2Be_4B_4O_{11}$ ^[46], $Be_2(BO_3)F$ ^[43], $LiNa_5Be_{12}B_{12}O_{33}$ ^[46], $LiSr_3Be_3B_3O_9F_4$ ^[47], $NH_4Be_2BO_3F_2$ ^[48], γ - $Be_2(BO_3)F$ ^[48] 和 $BaMBe_2(BO_3)_2F_2$ ^[49] ($M = Mg, Ca$) 等. 基于 KBBF 的晶体结构框架, 通过取代铍、钾和阴离子基团, 重建 $B_xO_yF_z$ 网络, 科学家们采用 Al, Li, Pb, Zn 和 Sr 等元素替代 Be 元素, 开发了一个大的类 KBBF 结构化合物家族. 例如: $K_2Al_2B_2O_7$ ^[50], β - $Rb_2Al_2B_2O_7$ ^[51], $BaAl_2B_2O_7$ ^[52], $BaAlBO_3F_2$ ^[53], $Rb_3Al_3B_3O_{10}F$ ^[54], $A_3M_3Li_2T_4B_6O_{20}F$ ^[55–57] ($A = K, Rb; M = Ba, Sr; T = Al, Ga$), Pb_2BO_3X ^[58–60] ($X = Cl, Br, I$), $Cs_3Zn_6B_9O_{21}$ ^[61,62], $AZn_2BO_3X_2$ ^[63] ($A = K, Rb, NH_4; X = Cl, Br$), $BaZnBO_3F$ ^[64], $BaLiZn_3(BO_3)_3$ ^[65,66], $Li_4Sr(BO_3)_2$ ^[67], $Li_2B_6O_9F_2$ ^[68] 和 MB_4O_6F ^[69–72] ($M = NH_4, Na, K, Rb, Cs$) 等晶体. 这些晶体一方面消除了制备 KBBF 族晶体所需的剧毒原料, 同时增

加了晶体结构的层间作用力,从而有效改善了晶体生长习性.另一方面,继承 KBBF 结构优点,通过引入 Zn 和 Pb 等金属阳离子(尤其是重金属阳离子)有利于在形成取向一致的 BO_3 功能基团的同时,进一步增加材料的粉末倍频效应.类 KBBF 结构的硼酸盐体系的倍频效应已从 1995 年 KBBF 的约 1.2 倍 KDP,发展到 2014 年 $\text{Cs}_3\text{Zn}_6\text{B}_9\text{O}_{21}$ [61,62] 的 3.3 倍 KDP,2016 年 $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ 的 6 倍 KDP,到 2018 年 $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{Br}$ 的 9.5 倍 KDP 和 $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$ 的 10 倍 KDP(如图 2 所示).

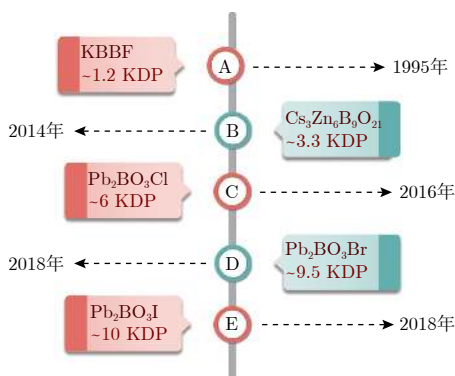


图 2 从 KBBF 到 $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$ 的倍频效应演进

Fig. 2. Second harmonic generation evolution from KBBF to $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{I}$.

在改善 KBBF 的层状生长习性方面主要是增强层间作用力.在晶体生长过程中,晶体更倾向于沿具有更大结合能的方向生长,而 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 层内的结合能比层间 K^+-F^- 离子键的结合能大得多,因此, KBBF 在 c 方向上具有严重的层状生长习性.晶体层内与层间结合能之间的比值 ($E_{\text{intra}}/E_{\text{inter}}$) 可以看作是评价晶体生长能力沿 c 方向的一个重要指标 [63], 即比例越大,分层生长趋势越明显.因此,通过加强层间的作用力,可以达到减少晶体生长缺陷的目的,目前主要是通过采用相比 K^+-F^- 离子键结合能更强的离子键或是共价键 ($\text{B}-\text{O}$ 键) 进行替代,或是采用 SBBO 族晶体 ($\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [39], $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [40,73]) 的层间双层结构可以有效改善 KBBF 的层状生长习性.

2010 年,陈创天和许祖彦 [25] 以专栏形式介绍了 KBBF 族晶体的研究进展.最近罗军华等 [12] 系统讨论了阳离子调控 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团的规律,并就如何合理设计和合成含有 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团的材料使其具有优异 NLO 性能进行了阐释.张弛等 [11] 系统论述了在紫外和深紫外区不同体系 NLO 材料的结构性能关系及其在激光变频技术领域中的应用.沈耀国 [74]

从增加层间作用力的角度论述了深紫外透过的层状硼酸盐 NLO 材料.但目前还没有文章系统论述类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构特点和最新进展,本文将研究范围限定在具有类 KBBF 结构的硼酸盐体系中,主要分析其在深紫外区的结构-性能关系,并对下一代硼酸盐深紫外 NLO 材料的发展前景进行展望,以期对未来类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 材料的创新探索提供借鉴.

2 类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 晶体的结构-光学性能分析

基于阴离子基团理论 [75–78], 为了更好地进行深紫外 NLO 晶体的探索,陈创天等根据分子工程设计方法,提出了深紫外 NLO 晶体需要满足的四个基本条件: 第一,晶体材料的基本结构单元应为 BO_3 基团; 第二, BO_3 基团的三个终端氧必须和其他原子连结,以消除 BO_3 基团中终端氧的悬挂键,从而尽可能拓宽晶体的带隙; 第三, BO_3 基团应保持共面结构,以保证足够的各向异性,从而使材料能够获得相对较大的双折射率和二次谐波发生 (SHG) 系数; 第四,晶格中 BO_3 基团的密度应尽可能大.基于此,陈创天等提出了以 BO_3 基团为基本结构单元,通过引入类 BeO_3F 四面体基元来消除“悬挂键”,从而开辟了探索深紫外 NLO 晶体的新路径.本文所提到的类 KBBF 晶体是指这样一类 NLO 晶体,它们在 ab 平面上具有 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 或类似结构基元的层状结构,层间在 c 方向彼此通过离子键和化合键等化学键连接,在每一层内,一个 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]$ 或类似结构基元是由一个四面体基团 BeO_3F 或类似结构基团分别与数个 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团通过共角连接的方式连接.这种结构的优点在于: 第一,能够有效调控 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 层内具有 π 共轭结构的 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团保持共平面且同向排列,将能够使晶体具有较大的宏观倍频效应和合适的双折射率; 第二, BO_3 基团的三个终端氧与其他共价性强的原子连结,从而消除了 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团终端氧的悬挂键,不仅拓宽了晶体的带隙也使得晶体的紫外截止边发生蓝移.本节通过分析类 KBBF 层状间不同连接方式 (离子键、共价键等) 的层状结构特点,将其分为两类: 一类是离子键,包括: 层间连接采用比 K^+-F^- 更强的键 (包括氢键); 具有类 KBBF 双层结构 NLO 晶体材料; 氟化硼酸盐系列晶体材料; 另一类是层间采用 $\text{B}-\text{O}$ 共价键连接的

类 KBBF 系列晶体, 从而系统回顾类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 晶体的发展历程.

2.1 增强层间连接的离子键

叶宁等^[79,80]基于第一性原理成功设计合成了 $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (ABBF) (如图 3 所示) 和 $\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$ ($\gamma\text{-BBF}$) 两种类 KBBF NLO 晶体, ABBF 和 $\gamma\text{-BBF}$ 均与 KBBF 同构, 属于同族化合物, 通过调控 KBBF 中 A 位金属阳离子的离子半径和配位环境, 使得在保持 KBBF 的 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 层状结构特性的同时, 通过 N—H—F 氢键和 Be—F 键强化层间连接, 有效克服了层状生长习性, 进一步提升了材料的综合光学性能. ABBF 和 $\gamma\text{-BBF}$ 的紫外截止边分别为 153 和 144.8 nm, NLO 倍频效应分别为 1.2 倍 KDP 和 2.3 倍 KDP, 在 400 nm 时的双折射率实验值和计算值分别为 0.078 和 0.105, I 类最短相位匹配波长分别可达 173.9 和 146 nm. 这些光学性能指标非常接近或优于 KBBF, 其中 $\gamma\text{-BBF}$ 的相关光学性能全面优于 KBBF, 有望成为 KBBF 的潜在替代者.

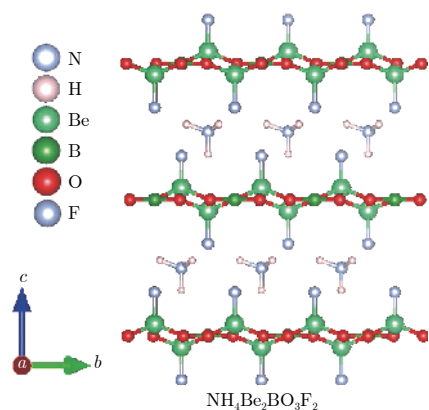


图 3 $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (ABBF) 晶体结构模型^[79,80]

Fig. 3. Ball-and-stick representations of $\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (ABBF)^[79,80].

2.1.1 含有 $[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_\infty$ 层状功能基团

叶宁等^[63]和李如康等^[81]通过将 KBBF 中的 BeO_3F 四面体替换为 ZnO_3X 四面体合成了一系列 NLO 晶体 $A\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{X}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$). 其中 $A\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{X}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) 在紫外区域保持相位匹配, 空间群与 KBBF 族晶体同为 $R32$. 由于共平面 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 三角形和 ZnO_3Cl 四面体畸变的协同效应, 使得它们的粉末倍频效应是 KBBF 的两倍多. 用 Zn—O 键替换相对强的 Be—O 键, 形成的 $[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_\infty$ 层可以减弱 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$

层内的结合能, 有利于在改善类 KBBF 结构分层习性的同时提升材料的光学性能. 其中 $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2$ 晶体中 NH_4^+ 和 $[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_\infty$ 层之间存在相对强的氢键 (如图 4), 使得其在 c 方向上生长呈现最佳, 有利于大晶体的生长. 因此, 在类 KBBF 结构 NLO 材料层状结构中, 引入氢键作为阳离子能够有效增加层间作用力, 在提升材料的光学性能同时明显改善材料的层状生长习性.

2.1.2 含有 $[\text{Al}(\text{BO}_3)_3\text{O}]_\infty$ 层状功能基团

基于元素周期表的对角线规则, 利用 Al^{3+} 取代有毒的 Be^{2+} , 国内外科学家们设计合成了一系列新型无铍深紫外类 KBBF 结构 NLO 材料. 1998 年, 陈创天^[52]和 Sasaki^[50]等几乎同时报道了 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KABO) 晶体, 该晶体是当时 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团晶体中唯一一种既生长出大尺寸、高质量又能满足器件切割要求的晶体. KABO 由 $[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ 组成 (如图 5(a)), 层间由沿着 c 方向的 Al—O 连接. 在近平面 $[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ 层中, 每个 AlO_4 四面体与三个 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 相连, 通过共享三个 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 的氧原子, 使 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 排列在同一方向, 使得 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 具有适度的 SHG 效应和合适的双折射. 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 15 倍, KABO 晶体属三方晶系, 为负单轴晶, 具有适中的双折射率, 不潮解且容易加工, 非常适合于 Nd:YAG 激光的倍频、三倍频和四倍频等高次谐波的产生. KABO 晶体的相位匹配范围较大, 允许角、允许波长范围都较宽, 可以在一定程度弥补其非线性系数较小的缺陷.

在保留 KABO 基本结构框架的基础上, Atuchin 等^[82]研究了一系列的铷掺杂 $\text{K}_{2(1-x)}\text{Rb}_{2x}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) 化合物, 发现随着 x 的增加, 晶体的双折射率存在明显的增强. 随后, Huang 等^[83]成功合成了另一种掺 Rb 的 $\text{K}_{0.67}\text{Rb}_{1.33}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 化合物, 其紫外截止边为 188 nm, 倍频效率约为 0.9 倍 KDP. 2017 年, Halasyamani 等^[51]成功合成了 $\beta\text{-Rb}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (如图 5(b)). 该晶体与 KABO 同构, 倍频效应为 2 倍 KDP, 相对于 KABO 晶体有了明显的增强, 这主要是由于碱金属阳离子的调控, 随着体系中金属阳离子离子半径的增加, 共角连接的 AlO_4 四面体为了适应这种环境会发生旋转, 调控 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团形成较为共面向向的排列.

2002 年, 胡章贵等^[84,85]在硼酸盐体系中成功制备出 $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ 晶体, 紫外截止边为 165 nm, 具有宽的透光范围, 粉末倍频效应约为 KDP 的两倍,

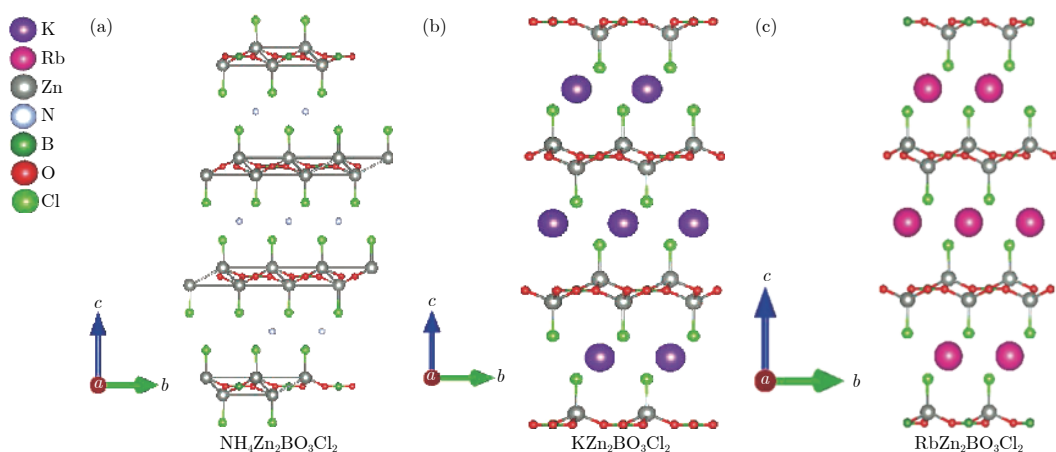


图 4 $AZn_2BO_3X_2$ ($A = K, Rb, NH_4$) 系列晶体结构模型^[63–81] (a) $NH_4Zn_2BO_3Cl_2$; (b) $KZn_2BO_3Cl_2$; (c) $RbZn_2BO_3Cl_2$

Fig. 4. Ball-and-stick representations of $AZn_2BO_3X_2$ ($A = K, Rb, NH_4$) series^[63–81]: (a) $NH_4Zn_2BO_3Cl_2$; (b) $KZn_2BO_3Cl_2$; (c) $RbZn_2BO_3Cl_2$.

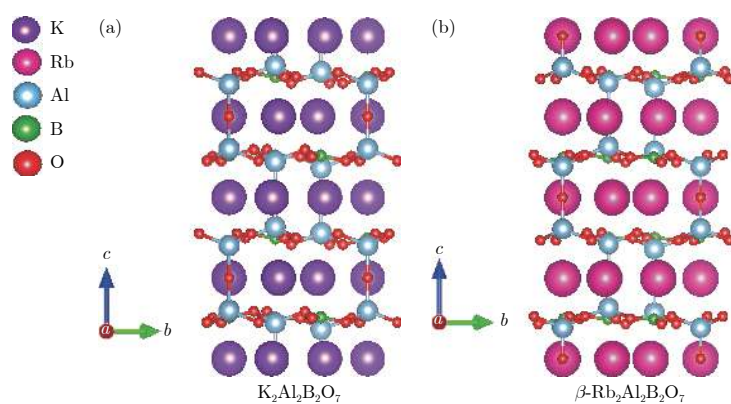


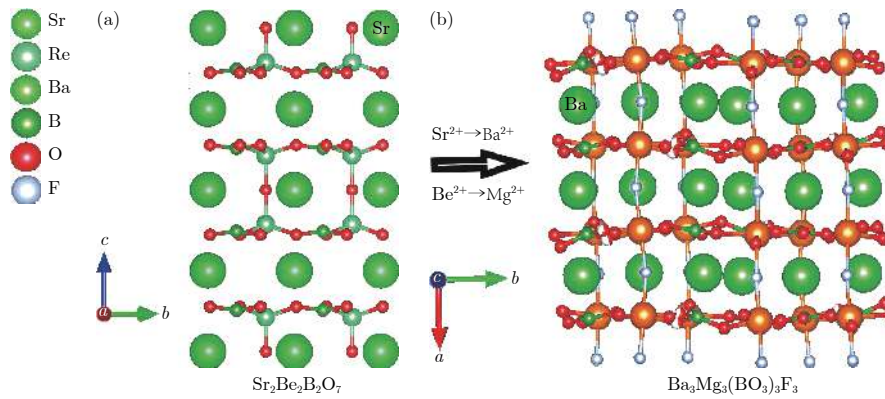
图 5 KABO 系列晶体结构模型^[50–52] (a) $K_2Al_2B_2O_7$; (b) β - $Rb_2Al_2B_2O_7$

Fig. 5. Ball-and-stick representations of KABO series^[50–52]: (a) $K_2Al_2B_2O_7$; (b) β - $Rb_2Al_2B_2O_7$.

具有良好的物化稳定性, 是一种潜在的三次谐波 NLO 晶体. 该晶体由沿 c 轴堆积的 $[AlBO_3F_2]_\infty$ 组成, 而 $[AlBO_3F_2]_\infty$ 由三个 $[BO_3]^{3-}$ 基团保持共面并围绕 AlO_3F_2 锥体排列组成, 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 1.82 倍. 罗军华等^[54] 近期成功设计合成了 $Rb_3Al_3B_3O_{10}F$ (RABF) NLO 晶体. RABF 继承了 KBBF 晶体的结构优点, 其结构中 $[Al_3(BO_3)OF]_\infty$ 平面层与 $[Be_2BO_3F_2]_\infty$ 类似, 基本保留了 KBBF 晶体中 $[BO_3]^{3-}$ 非线性基元的高度取向一致排列方式, 从而具有良好的光学性能. RABF 的透过范围达到了深紫外区, 其粉末倍频效应为 1.2 倍 KDP, 并且可以实现相位匹配. 同时, RABF 中 $[Al_3(BO_3)OF]_\infty$ 平面层之间通过 Al—F 和 Al—O 等键合力强的键紧密连接, 层间作用力有了明显增强. 计算结果表明其层间作用力约为 KBBF 的 9.5 倍, 有效地克服了 KBBF 的层状生长习性.

此外, Li 和 Chen^[86] 于 2010 年成功设计合成

了 $BaMBO_3F$ ($M = Mg, Zn$), 文中就金属阳离子配位环境对阴离子基团, 尤其是 $[BO_3]^{3-}$ 基团排列取向的调控进行了详细论述, 并解释了 $BaZnBO_3F$ 与 $BaMgBO_3F$ 倍频效应差异的主要原因. 罗军华等^[12] 最近更为系统地解释了产生这一差异的原因并提出了金属阳离子对 $[BO_3]^{3-}$ 基团排列的调控策略. 他们指出离子半径较小的金属阳离子 (如 Be, Al, Zn, Ga, Li) 通常容易与氧或氟形成 MO_4 或 MO_3F 四面体, 容易使 $[BO_3]^{3-}$ 形成一致排列取向, 而当离子半径适中的金属阳离子 (如 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}) 则容易使 $[BO_3]^{3-}$ 排列错乱, 引起材料倍频效应的降低. 潘世烈等^[87] 近期选取经典的 NLO 晶体 $Sr_2Be_2B_2O_7$ 为模板, 通过化学共替代设计策略, 用具有相似电子结构的同主族元素 Ba 和 Mg 原子共同替代 $Sr_2Be_2B_2O_7$ 结构中的 Sr 和 Be 原子, 成功设计并合成两种 $Ba_3Mg_3(BO_3)_3F_3$ 同质多晶化合物 (如图 6). 该化合物的 $^2[Mg_3O_2F_3(BO_3)_2]_\infty$ 层间通过 Mg—F 键桥接形成一个三维多层结构, 通过密立根布居分

图 6 $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ 晶体结构模型^[87] (a) $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$; (b) $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ Fig. 6. Ball-and-stick representations of $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ ^[87]: (a) $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$; (b) $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$.

析, MgO_4F_2 八面体中 $\text{Mg}-\text{O}$ 和 $\text{Mg}-\text{F}$ 的价键性质与 $\text{B}-\text{O}$ 键的共价键性质相似, 使得层间连接的作用力明显增强, 从而使得该晶体的层状生长习性改善明显. 测试结果显示正交相 $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ 具有宽的透过波段 (184—3780 nm)、高的激光损伤阈值 (6.2 GW/cm²)、适中的双折射率 (0.045@532 nm)、较大二阶倍频系数 ($d_{33} = 0.51$ pm/V) 以及良好的热稳定性能, 通过理论计算分析, 该材料的倍频效

应主要源于 MgO_4F_2 八面体和 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团的协同效应; 与此同时, 该晶体能够实现相位匹配, 晶体易于生长, 有望作为紫外 NLO 晶体材料用于紫外激光输出. 由此可见, 在层状结构中引入低配位 MO_4 或 MO_3F 四面体, 同时在层间引入高配位阳离子 (如 K, Rb, Sr, Ba 等) 将有利于调控层状结构中的 BO_3 基团在单层中平行排列, 形成类 KBBF 结构 NLO 材料. 这类材料的相关性能总结在表 1 中.

表 1 层间含有离子键和氢键连接的类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构和光学性能比较

Table 1. Comparison of structural and optical properties of some deep-UV NLO materials of KBBF family with adjacent layers connected by ionic bond and hydrogen bond.

化合物	空间群	结构	层间连接	紫外截止边/nm	d_{eff} (KDP)或 $d_{ij}/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$
$\text{NaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[20]	$C2$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	Na^+-F^-	155	$d_{\text{eff}} = 1.7 \times d_{\text{eff}}(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$
$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[20]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	K^+-F^-	147	$d_{11} = 0.47 \pm 0.01$
$\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[21]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	Rb^+-F^-	160	$d_{11} = 0.45 \pm 0.01$
$\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[22]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	Cs^+-F^-	151	$d_{11} = 0.5$
$\text{NH}_4\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[48]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{N}-\text{H}\cdot\text{F}$	153	1.2
$\gamma\text{-Be}_2\text{BO}_3\text{F}$ ^[48]	$R32$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{Be}^{2+}-\text{F}^-$	144.8	2.3
$\text{RbZn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2$ ^[63,81]	$R32$	$[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$	Rb^+-Cl^-	198	2.9
$\text{KZn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2$ ^[63,81]	$R32$	$[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$	K^+-Cl^-	193	3.0
$\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2$ ^[63]	$R32$	$[\text{Zn}_2\text{BO}_3\text{Cl}_2]_{\infty}$	$\text{N}-\text{H}\cdot\text{Cl}$	186	2.8
$\text{Be}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ ^[43]	$C2$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{Be}^{2+}-\text{F}^-$	150 ^a	0.25
$\text{BaBe}_2\text{BO}_3\text{F}_3$ ^[43]	$P6_3$	$[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{Ba}^{2+}-\text{F}^-$	<185	0.1
$\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[50,52]	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	180	0.45
$\text{K}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{Al}_2\text{BO}_7$ ^[88] ($0 < x < 0.6$)	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	180	0.45
$\text{K}_{2(1-x)}\text{Rb}_{2x}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[82] ($0 < x < 0.75$)	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	—	0.7
$\text{K}_{0.67}\text{Rb}_{1.33}\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[83]	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	188	0.9
$\beta\text{-Rb}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[51]	$P321$	$[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	<200	2.0
$\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ ^[84]	$P\bar{6}2c$	$[\text{AlBO}_3\text{F}_2]_{\infty}$	$\text{Ba}^{2+}-\text{F}^-$	165	2.0
$\text{Rb}_3\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}$ ^[54]	$P3_1c$	$[\text{Al}_3(\text{BO}_3)\text{OF}]_{\infty}$	$\text{Al}^{3+}-\text{F}^-$ $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	<200	1.2
BaZnBO_3F ^[64]	$P\bar{6}$	$[\text{ZnBO}_3\text{F}]_{\infty}$	$\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$	—	$3 \times d_{\text{eff}}$
$\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ ^[87]	$Pna2_1$	$[\text{Mg}_3\text{O}_2\text{F}_3(\text{BO}_3)_2]_{\infty}$	$\text{Ba}^{2+}-\text{F}^-$	184	$d_{33} = 0.51$

注: 上标a为计算值.

2.1.3 类 KBBF 双层结构 NLO 晶体

SBBO 家族的基本结构单元为 ${}^2[M_2(\text{BO}_3)_2(\text{O/F})]_\infty$ ($M = \text{Be}, \text{Al}$) 双层 (如图 7), 由 $M\text{BO}_3$ 单层通过角共享 O/F 原子连接组成, 这种连接方式有利于大尺寸晶体的生长. 在该系列化合物中, $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}]$ 单层变成了 $[M_2(\text{BO}_3)_2\text{O}]_\infty$ ($M = \text{Be}, \text{Al}$) 双层, 这使得 KBBF 的层状生长习性得到了极大的改善, 并且由于 $[M_2(\text{BO}_3)_2\text{O}]_\infty$ 双层中单位体积内包含了更高的 BO_3 数量, 其倍频效应也得到了极大的增强. 虽然该类晶体的层间距离普遍大于 KBBF, 但是双层结构的连接使得层间结合力明显增强, 相比 KBBF 的层状生长习性有了明显增强. 随后研究发现的 SBBO 化合物的结构中 $[M_2(\text{BO}_3)_2\text{O}]_\infty$ 双层由于存在多种取向, 导致晶体结构多型性问题, 其光学均匀性较差, 限制了其应用. 2011 年, 陈创天等^[41]将碱金属和碱土金属复合阳离子引入到氟硼铍酸盐中, 利用相对较小的碱金属原子来改善双层 SBBO 之间的小空间, 产生一系列新的结构 $MM'\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ ($M = \text{Na}$ 和 $M' = \text{Ca}$; $M = \text{K}$ 和 $M' = \text{Ca}, \text{Sr}$), 在 $MM'\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$

系列晶体中不仅消除了 SBBO 的结构多型性问题, 也呈现出了良好的生长习性, 其中 $\text{NaCaBe}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ 具有较好的 NLO 性能和深紫外截止边. $\text{NaCaBe}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ 与 KBBF 晶体具有相似的晶体结构, 由近似平行于 ab 面的 $(\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2)_\infty$ 网络为层状骨架, 其中 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团排列方向一致, 层与层之间由不同的碱金属阳离子替代, 在保持 KBBF 层状结构和优良光学性能的同时, 通过增强层间作用力来改善晶体的层状生长习性, 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 5.26 倍. 但由于原料氧化铍有剧毒, 晶体生长困难, 层状生长习性并未完全消除, $\text{NaCaBe}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ 等系列材料目前仍不能满足深紫外 NLO 的应用需求. 这类材料的相关性能总结在表 2 中.

罗军华等^[55]结合 KBBF 和 SBBO 的优点, 利用配位能力相近的 Li^+ 和 Al^{3+} 取代 Be^{2+} , 成功设计合成了 $\text{K}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ (KBLABF). KBLABF 的 $[\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}]_\infty$ 双层结构基本保持了 SBBO 的结构优势, 其层间由更强的 $\text{Ba}-\text{O}$ 离子键连接, 层间连接力约为 KBBF 的 4 倍, 有效地改善了层状

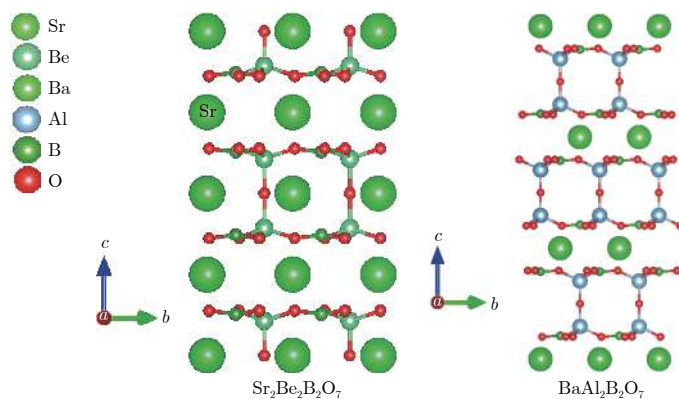
图 7 $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 和 $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 晶体结构模型Fig. 7. Ball-and-stick representations of $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

表 2 SBBO 型硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构和光学性能比较

Table 2. Comparison of structural and optical properties of some deep-UV NLO materials of SBBO family.

化合物	空间群	结构	层间连接	紫外截止边/nm	倍频效应(KDP)或 $d_{ij}/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$
$\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[39]	$P\bar{6}c2$	$[\text{Be}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}]_\infty$	$\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$	155	2.5
$\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[40,73]	$P\bar{6}2c$	$[\text{Be}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}]_\infty$	$\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$	215	2.0
$\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ^[52]	$R32$	$[\text{Al}_6\text{B}_6\text{O}_{12}]_\infty$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	—	$d_{11} = 0.75$
$\text{NaCaBe}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ ^[41]	Cc	$[\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_6\text{F}_3]_\infty$	$\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$	190	0.3
$\text{K}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ ^[55]	$P\bar{6}2c$	$[\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}]_\infty$	$\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$	190	1.5
$\text{Rb}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ ^[89]	$P\bar{6}2c$	$[\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}]_\infty$	$\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$	195	1.4
$\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ ^[57]	$R32$	$[\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}]_\infty$	$\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$	190	1.7 (0.9)
$\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{O}$ ^[90]	$P6_3$	$[\text{Al}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{O}]$	$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	185	$d_{31} = 0.032$

生长习性. 初步生长出的 KBLABF 晶体在 c 方向的厚度最高达 8 mm, 超过了 KBBF 目前的最大生长厚度 (3.7 mm). KBLABF 的紫外截止边约为 190 nm, 在 1064 nm 处的 NLO 倍频效应约为 KDP 的 1.5 倍并且相位匹配. 随后, 罗军华课题组^[89]和俞洪伟等^[56]通过元素替代设计几乎同时合成了 $\text{Rb}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ 晶体. 其中俞洪伟等生长出了大尺寸单晶 ($12\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 7.6\text{ mm}$), c 方向厚度最高达 7.6 mm, 激光损伤阈值大于

1 GW/cm^2 , 倍频效应为 1.5 倍 KDP. $\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ ^[57]与 KBLABF 晶体不同构, 相比之下具有更短的层间距离, $\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ 从 KBBF 的 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 的单层演变为 $[\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}]_\infty$ 双层, 层间距离从 0.7752 nm 缩短至 0.44269 nm, 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 4.52 倍, 层状生长习性有明显的改善 (如图 8). 该系列晶体材料组成元素对环境毒性小, 原料成本低, 且物化性能稳定.

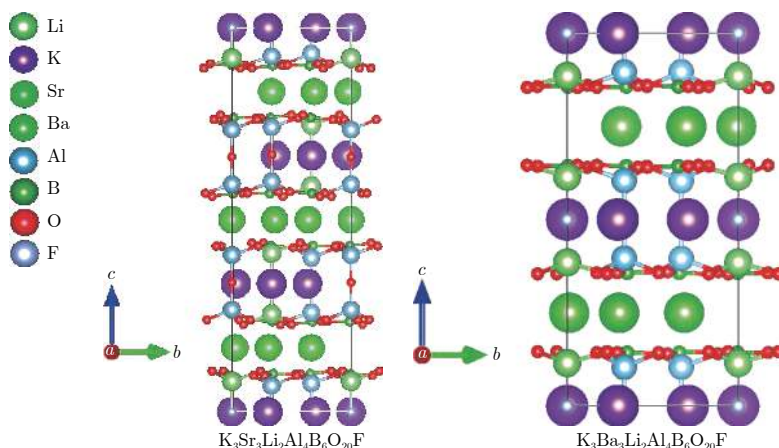


图 8 $\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ 和 $\text{K}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ (KBLABF) 的晶体结构模型

Fig. 8. Ball-and-stick representations of $\text{K}_3\text{Sr}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ and $\text{K}_3\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{20}\text{F}$ (KBLABF).

为了克服 BeO 在合成中的毒性, 在 SBBO 中成功地用 Ba 和 Al 共同取代了 Sr 和 Be, 叶宁等^[52]成功制备了 $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 晶体 ($R32$), 它具有类似于 SBBO 的双层结构 $[\text{Al}_6\text{B}_6\text{O}_{12}]_\infty$, Ba^{2+} 在层间维持电荷平衡. $[\text{Al}_6\text{B}_6\text{O}_{12}]_\infty$ 双层由 Al—O 键桥接的两个 $[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ 单层组成. 在 $[\text{Al}_3\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$ 单层中, 每个 AlO_4 四面体与三个 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团通过共角连接, 这种特殊的连接模式使 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 保持共面平行排列, 有利于产生大的宏观倍频效应. 理论计算和 NLO 效应的测量表明, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 的 NLO 系数 $d_{11} = 0.75\text{ pm/V}$, 双折射率为 0.063, 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 3 倍, 层状生长习性有了一定程度的改善.

林哲帅等^[90]通过共取代的方法成功设计和生长了第一例基于 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基本结构单元的一类 KBBF 结构 SBBO 型晶体 $\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{O}$ (CABO), SBBO 中 $\text{Be}(\text{BO}_3)_3\text{O}$ 四面体被 $\text{Al}(\text{B}_3\text{O}_6)_3\text{O}$ 四面体完全取代, 层间通过 Al—O 键相连. 随着共价 Al—O 键的增强, CABO 晶体的紫外截止边可以蓝移到 185 nm. 由于 $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ 基团和 AlO_4 四面体的连接有效增强了 SBBO 的双折射率, 拓宽了

SBBO 的带隙宽度, 使得 SBBO 晶体的相位匹配区间达到了深紫外.

2.1.4 氟化硼酸盐

制备深紫外 NLO 晶体材料关键的科学问题在于如何获得既具有宽的带隙和大的 NLO 系数, 又同时具备合适的双折射率, 且无层状生长习性的 NLO 晶体材料. 针对这一挑战, 在系统地分析了类 KBBF 硼酸盐晶体作为深紫外 NLO 材料的优势及缺点后, 潘世烈等^[68,91–93]提出含氟化硼酸盐化合物可以作为探索新深紫外 NLO 材料的优选体系. 用氟原子代替氧原子来对 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 基团进行修饰以形成 $[\text{BO}_x\text{F}_{4-x}]^{(x+1)-}$ ($x = 1, 2, 3$) 基本结构单元, 这种策略可以产生多样的阴离子基团, 包括: 零维孤立的 $[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]^{3-}$; 一维链状的 $[\text{BOF}_2]^-$, $[\text{B}_2\text{O}_4\text{F}]^{3-}$, $[\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3]^{2-}$; 二维层状的 $[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_2]^{2-}$, $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]^-$, $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}_2]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]^{2-}$, $[\text{B}_5\text{O}_8\text{F}_2]^{3-}$, $[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}]^-$, $[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$ 和 $[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_3]^{3-}$, 以及三维网状的 $[\text{B}_5\text{O}_8\text{F}]^{2-}$ 和 $[\text{B}_6\text{O}_9\text{F}_2]^{2-}$, 该策略同时避免了端氧悬挂键的形成, 有利于深紫外透过.

潘世烈等^[68]通过重新对 $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$ ^[94] 这一系列

材料^[95,96]的 NLO 特性进行了深入研究,发现含氟化硼酸盐,特别是具有 B—F 键的氟化硼酸盐,可以突破深紫外 NLO 光学材料“倍频效应-透过范围-双折射率”各性能指标之间的限制(如图 9),打破深紫外瓶颈.在此工作基础上,潘世烈等^[69–72]借鉴 KBBF 晶体的结构特征,进一步通过以 $(\text{BO}_3\text{F})^{4-}$ 替代 $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$,成功合成了 $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 族 ($M = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 系列晶体材料.通过晶体结构分析揭示了这一系列材料均由二维层状结构的 $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]^-$ 阴离子基团和在层间空隙填充的阳离子组成(如图 10).其中,阳离子对 $[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]^-$ 阴离子基团的对称性和整体结构调控方面具有重要的作用.通过理论和实验测试,这类材料都显示出非常短的紫外吸收边 ($< 190 \text{ nm}$, 最短可达 155 nm),并且粉末倍频效应分别约为 KDP 的 $0.8\text{—}3.0$ 倍,适中的双折射能够满足深紫外相位匹配,其中 $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ 的最短匹配波长为 158 nm .这是 F 原子的引入一方面可以保持硼酸盐在紫外透过方面的优点,另一方面可以增加材料的结构各向异性,提升材料的倍频系数和双折射率.不同于 O 原子,因 F 原子在结构中只与一个 B 原子相连,对 B—O 网络结构具“剪切作用”,可以打破不利于产生大双折射率的三

维 B—O 网络结构,增加结构的多样性,有利于获得大双折射率的结构.同时,与 KBBF 相比, $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 系列晶体的结构更加紧凑,通过密度泛函理论 (DFT) 计算, $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 系列晶体层间结合能大约是 KBBF 的 6 倍,层间作用力显著增强,从而削弱了层状生长习性;此外,原料不含剧毒氧化铍,倍频效应均大于 KBBF,可用于深紫外激光光源获得更高的转换效率.综上所述, $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 族晶体材料综合性能优异,有望发展成为下一代深紫外 NLO 晶体.因此,引入四面体 $\text{BO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x = 1\text{—}3$) 四面体功能基元代替 KBBF 中的 BeO_3F 四面体,不仅可在形成三维框架结构的同时保持大的双折射率,而且可通过增加层间相互作用力减小层间距离来解决晶体层状习性.这一系列材料的相关性能总结在表 3 中.

此外,潘世烈课题组^[97,98]和叶宁课题组^[99]近期分别报道了 $\text{MB}_5\text{O}_7\text{F}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) 和 $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) 碱土金属氟化硼酸盐深紫外 NLO 晶体.该系列材料具有 $[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]_\infty$ 层状结构,由共边连接的双环 $\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3$ 基本构筑基元构成,具有大的双折射率,且具有良好的热稳定性.随后 $\text{PbB}_5\text{O}_8\text{F}$ ^[100] 和 $\text{Na}_3\text{B}_7\text{O}_{11}\text{F}_2$ ^[101,102] 等一系列氟化硼酸盐被陆续

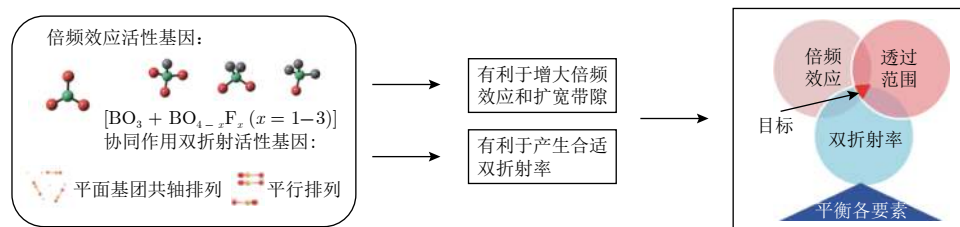


图 9 氟化硼酸盐的活性基团平衡“倍频效应-透过范围-双折射率”的关系^[68]

Fig. 9. Relationship of active group balance of fluorooxoborates among bandgap, NLO coefficient and birefringence^[68].

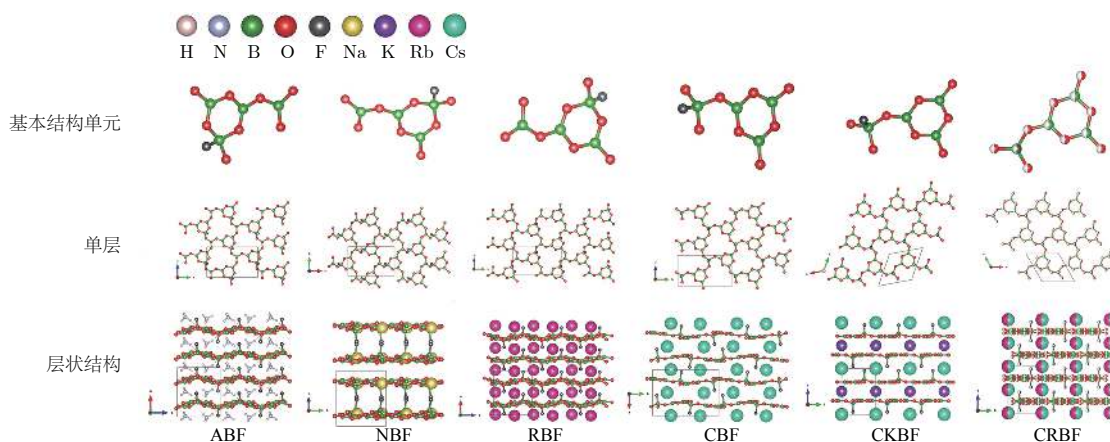


图 10 $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ 族氟化硼酸盐的晶体结构^[92]

Fig. 10. Crystal structures of the $\text{MB}_4\text{O}_6\text{F}$ family^[92].

表 3 部分氟化硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构和光学性能比较

Table 3. Comparison of structural and optical properties of some fluorooxoborates deep-UV NLO materials.

化合物	空间群	结构	层间连接方式	紫外截止边/nm	倍频效应(KDP)
$\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}^{[69]}$	$Pna2_1$	$[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]_\infty$	N—H—F	156	3.0
$\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}^{[71]}$	$Pna2_1$	$[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]_\infty$	$\text{Cs}^+ - \text{F}^-$	155	1.9
$\text{RbB}_4\text{O}_6\text{F}^{[70]}$	$Pna2_1$	$[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]_\infty$	$\text{Rb}^+ - \text{F}^-$	<190	0.8
$\text{CsKB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2^{[70]}$	$P321$	$[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]_\infty$	$\text{Cs}/\text{K}^+ - \text{F}^-$	<190	1.9
$\text{CsRbB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2^{[70]}$	$P\bar{6}2c$	$[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]_\infty$	$\text{Cs}/\text{K}^+ - \text{F}^-$	<190	1.1
$\text{NaB}_4\text{O}_6\text{F}^{[72]}$	$C2$	$[\text{B}_4\text{O}_6\text{F}]_\infty$	$\text{Na}^+ - \text{F}^-$	<180	0.9
$\text{SrB}_5\text{O}_7\text{F}_3^{[98]}$	$Cmc2_1$	$[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]_\infty$	$\text{Sr}^{2+} - \text{F}^-$	<180	1.6
$\text{Sr}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6^{[99]}$				<200	2.5
$\text{CaB}_5\text{O}_7\text{F}_3^{[97]}$	$Cmc2_1$	$[\text{B}_5\text{O}_7\text{F}_3]_\infty$	$\text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$	<180	2.0
$\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{14}\text{F}_6^{[99]}$				<200	2.3

发现. 近期, 叶宁等^[103]以 SBBO 双层结构模型为基础设计合成了同构的 $\text{MB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$), 相比于 SBBO 中存在的刚性 $[\text{Be}_6\text{B}_6\text{O}_{15}]_\infty$ 双层来说, $\text{PbB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ 和 $\text{SnB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ 具有灵活的二维 $[\text{B}_6\text{O}_{12}\text{F}_6]_\infty$ 单层, 层间距也有了明显增加, 克服了 SBBO 结构的不稳定性问题. 由于采用了具有立体化学活性的孤对阳离子, $\text{PbB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ 和 $\text{SnB}_2\text{O}_3\text{F}_2$ 的倍频效应有了明显增大, 但它们的紫外截止边相对于碱金属/碱土金属氟化硼酸盐发生的红移, 分别为 220 和 250 nm.

2.2 B—O 共价键连接

为了克服 KBBF 中层状生长习性, 另外一种设计思路是采用 B—O 共价键替代较弱的 K—F 离子键作为层间连接方式, 不仅可以通过压缩层间距离增加单位体积内阴离子基团 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 的密度来增大硼酸盐材料的倍频效应, 还可以有效改善晶体材料的层状生长习性. 基于这一设计思路, 叶宁等^[44]成功合成了 $\gamma\text{-KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$. 该晶体倍频效应约为 KDP 的 0.27 倍, 紫外截止边在 200 nm 以下. $\gamma\text{-KBe}_2\text{B}_3\text{O}_7$ 空间群为 $P2_1$, 结构中的 $[\text{Be}_2\text{BO}_5]_\infty$ 层通过 $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ 刚性基团连接 (如图 11). 其中 $[\text{Be}_2\text{BO}_5]_\infty$ 与 KBBF 中 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 相似, 可以看成 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 的

F 被 O 取代. 通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 26 倍, 层间作用力有了明显提高. 在此基础上, 叶宁等^[45]通过引入碱金属 Na 和 Cs 共同替代 K, 成功设计合成出了 $\text{Na}_2\text{CsBe}_6\text{B}_5\text{O}_{15}$, 其倍频效应约为 KDP 的 1.17 倍. 它保持了 $[\text{Be}_2\text{BO}_5]_\infty$ 层的结构, 层间连接为最短间距的 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团, 这种连接方式增加了非线性活性基元的密度, 从而提高了倍频效应. 随后, 陈创天等^[46]通过引入柔性基团 $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, 成功制备了 $\text{Na}_2\text{Be}_4\text{B}_4\text{O}_{11}$ 和 $\text{LiNa}_5\text{Be}_{12}\text{B}_{12}\text{O}_{33}$ 两种晶体, 其倍频效应分别增大到 1.3 倍和 1.4 倍的 KDP. 在这两种材料中, $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团既充当平面层的结构基元, 又充当平面层与层之间的连接媒介. 这样一来, 一方面由于 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团的密度增大, 所得新材料可能具有更大的倍频效应和更大的双折射率; 另一方面, 层与层之间依靠 $[\text{BO}_3]^{3-}$ 基团作为连接媒介, 层间连接更紧密, 所得新材料的层状生长习性得到了很大程度的改善. 这一系列材料的相关性能总结在表 4 中.

2014 年, 罗军华等^[67]成功制备了 $\text{Li}_4\text{Sr}(\text{BO}_3)_2$ (LSBO) 晶体材料. LSBO 是首个被发现包含 $[\text{SrBO}_3]_\infty$ 平面层的深紫外 NLO 晶体材料, 其中 $[\text{SrBO}_3]_\infty$ 平面层类似 KBBF 中的 $[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]_\infty$ 层,

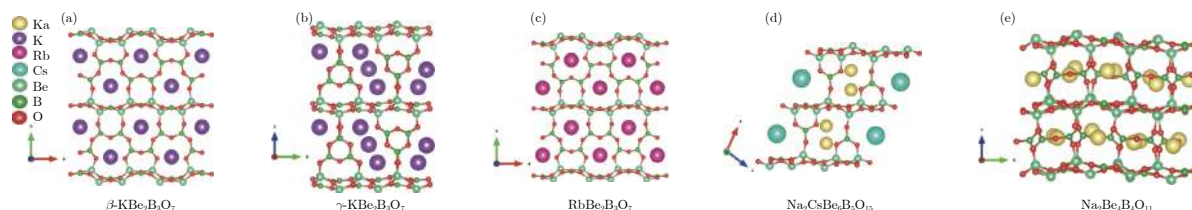


图 11 层间由 B—O 共价键连接的系列硼酸盐晶体结构

Fig. 11. Crystal structures of the series borates contain B—O covalent bond.

表 4 层间含有 B—O 共价键连接的类 KBBF 结构硼酸盐深紫外 NLO 材料的结构和光学性能比较

Table 4. Comparison of structural and optical properties of some deep-UV NLO materials of KBBF family with adjacent layers connected by rigid B—O groups.

化合物	空间群	结构	层间连接方式	紫外截止边/nm	倍频效应(KDP)
β -KBe ₂ B ₃ O ₇ ^[44]	<i>Pmn</i> 2 ₁	[Be ₂ BO ₅] _∞	[BO ₂] _∞	<200	0.75
γ -KBe ₂ B ₃ O ₇ ^[44]	<i>P</i> 2 ₁	[Be ₂ BO ₅] _∞	[B ₃ O ₆] _∞	<200	0.68
RbBe ₂ B ₃ O ₇ ^[44]	<i>Pmn</i> 2 ₁	[Be ₂ BO ₅] _∞	[BO ₂] _∞	<200	0.79
Na ₂ CsBe ₆ B ₅ O ₁₅ ^[45]	<i>C</i> 2	[Be ₂ BO ₅] _∞	[BO ₃] _∞	<200	1.17
Na ₂ Be ₄ B ₄ O ₁₁ ^[46]	<i>P</i> 1	[Be ₂ BO ₅] _∞	[B ₂ O ₅] _∞	171	1.30
LiNa ₅ Be ₁₂ B ₁₂ O ₂₃ ^[46]	<i>Pc</i>	[Be ₂ BO ₅] _∞	[B ₂ O ₅] _∞	169	1.40
Li ₄ Sr(BO ₃) ₂ ^[67]	<i>Cc</i>	[SrBO ₃] _∞	[B ₂ O ₃] _∞	186	2.00

既保持了 KBBF 晶体中[BO₃]³⁻非线性活性基元的最优排列方式,同时层间又通过[BO₃]³⁻非线性活性基元紧密连接,使得 LSBO 晶体既具有适中的双折射率,又能够实现有效相位匹配倍频输出,LSBO 的光学倍频效应约为 KDP 的 2 倍,通过库仑作用力/静电相互作用力计算其层间作用力约为 KBBF 的 4.7 倍,明显改善了层状生长习性. LSBO 晶体的紫外截止边约为 186 nm,晶体不吸潮、硬度适中、容易加工.

以上报道的进展情况不仅说明以 KBBF 为模板引入低配位 MO₄ 或 MO₃F (*M* = Li, Zn, Al 等) 的四面体,同时在层间引入高配位阳离子 (如 K, Rb, Cs, Sr, Ba 等) 将有利于调控层状结构中的 BO₃ 基团在单层中平行排列,得到具有优良光学性质的 KBBF 型化合物,还说明在层间通过连接比 K—F 更强的离子键、共价键或离子键与共价键相结合能够增强层间作用力,同时保持多面体与 B 共价连接以消除悬挂键、保持层状结构和 BO₃ 基团的最优排列能够有效改善类 KBBF 结构 NLO 晶体的层状生长习性的同时提升材料的综合光学性能.

3 讨 论

通过分类研究类 KBBF 层间不同连接方式 (离子键、共价键等) 的层状结构特点和光学性能关系,可以得出在层间引入共价键、氢键、类 SBBO 双层结构、更强的离子键或相互结合将增强材料的相邻层间作用力或减弱层内作用力,能有效改善化合物的层状生长习性.同时,以 KBBF 为模板引入低配位 (MO₄ 或 MO₃F) 的四面体和高配位阳离子 (如 K, Rb, Cs, Sr, Ba 等) 将有利于得到 KBBF 型化合物,其中用 MO₄ 或 MO₃F (*M* = Li, Zn,

Al 等) 代替 BeO₄ 是一种非常有效的方法,可以避免有毒原材料的使用,有利于调制 BO₃ 基团的共平面取向一致排列,有望开发出具有优异性能的一类 KBBF 结构新型硼酸盐 NLO 晶体.

另外,根据阴离子基团理论,四配位基团的 NLO 效应一般比较低,而将 F 引入硼酸盐、磷酸盐等体系对 BO₄ 和 PO₄ 等基团进行改性能够有效提升相关材料的综合光学性能,改善层状生长习性,目前已经成功制备了一系列氟化硼酸盐和氟化磷酸盐 NLO 材料,是探索新一代深紫外 NLO 材料的新途径.由于 F 是电负性最大的元素,具有强烈的吸电子特性,将 F 引入硼酸盐、磷酸盐等体系对 B—O 和 P—O 网络结构具有“剪切作用”,有利于紫外截止边的蓝移,有利于提高带隙,增加晶体结构畸变从而使材料产生大倍频效应,同时有利于增加功能基元极化率各向异性以提高双折射率,能够有效避免传统二维层状结构引起的晶体生长问题.因此,具有 B—F 键和 P—F 的含氟化硼酸盐和含氟磷酸盐是设计制备综合性能优异的深紫外 NLO 晶体材料较为理想的体系.

最近,林哲帅等^[104,105]通过第一性原理计算预测,PBO₃F₂ 和 PB₃O₆F₂ 这两种硼磷酸盐氟化物在深紫外倍频激光输出性能方面有望超过 KBBF,并提出通过去除 KBBF 结构中 A 位碱金属或碱土金属,在保持层间密堆积连接方式的同时来增加深紫外 NLO 光学性能的设计策略,主要是在层状结构中的层间链接方式引入 F 键合桥连接和范德瓦耳斯作用力连接可以在保持基本层状结构框架的同时有效改善材料层状生长习性并提升材料的整体光学性能,是目前探索新型深紫外 NLO 材料的新路径.

通过以上分析不难发现,探索优势功能基团是研发新型深紫外 NLO 材料研发的关键.在探索性

能优异的深紫外 NLO 晶体的过程中, 目前已经被证明可行的策略是改变类 KBBF 晶体结构的层间连接模式, 通过更换 KBBF 中的 K 和 Be, 通过材料结构性能关系研究, 建立功能基元数据库, 探索平衡性能之间相互制约的机制, 采取理论计算和实验探索、验证相结合的方式筛选优秀功能基团来平衡“深紫外透过-大倍频效应-合适双折射率”的相互矛盾, 以重建 $B_xO_yF_z$ 基本结构网络, 最终制备出综合光学性能优异、环境友好和易于生长大尺寸的下一代深紫外 NLO 材料。

4 结 论

到目前为止, 经过各国科学家的共同努力, 已经成功设计制备出了一系列从紫外到深紫外区都透过的无机 NLO 晶体, 但是能同时满足可以实现相位匹配和具有合适大小倍频系数的无机晶体很少. 如果再考虑晶体生长难易、尺寸大小和物化性能稳定性方面是否具有实用价值等问题, 适合的晶体材料就更少. 可以说, 靶向设计具有特定性能的深紫外 NLO 材料仍然是一个巨大的挑战. 鉴于 KBBF 晶体的层状结构特征仍然是目前最有利于产生深紫外谐波的适宜结构之一, 而对着对 KBBF 晶体结构-性能关系的深入研究, 利用 KBBF 层状结构优良基因为模板进行分子工程设计, 开发类 KBBF 结构硼酸盐可能是探索下一代深紫外 NLO 材料的优选策略之一. 通过系统研究对 KBBF 进行 A 位阳离子 (K) 取代、B 位阳离子 (Be) 取代和阴离子基团取代的结构-性能关系, 一些设计策略已经被证明行之有效.

1) 同时引入低配位 (MO_4 或 MO_3F) 四面体和高配位阳离子 (如 K, Rb, Cs, Sr, Ba 等) 有利于得到 KBBF 型化合物.

2) 用氟原子代替氧原子来对 $[BO_4]^{5-}$ 进行修饰以形成 $[BO_xF_{4-x}]^{(x+1)-}$ ($x = 1, 2, 3$) 基本结构单元, 这种策略可以产生多样的阴离子基团, 获得较大的双折射率和倍频效应, 能够较好平衡“倍频效应-透过范围-双折射率”三个基本指标的相互制约, 有效避免传统二维层状结构引起的晶体生长问题, 有望获得无层状习性、性能优异的类 KBBF 结构深紫外 NLO 晶体.

3) 在类 KBBF 结构化合物层间引入 B—O 等共价键、氢键、类 SBBO 双层结构、F 键合桥连接、范德瓦耳斯作用力连接和更强的离子键或相互结合将能有效改善化合物的层状生长习性.

参考文献

- [1] Maiman T H 1960 *Nature* **187** 493
- [2] Franken P A, Hill A E, Peters C W, Weinreich G 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 118
- [3] Zernike F, Berman P R 1966 *Phys. Rev. Lett.* **16** 117
- [4] Rao K S, Yoon K H 2003 *J. Mater. Sci.* **38** 391
- [5] Cyranoski D 2009 *Nature* **457** 953
- [6] Yao W J, He R, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2014 *Adv. Opt. Mater.* **2** 411
- [7] Chen C T, Liu L J, Wang X Y 2014 *Physics* **43** 520 (in Chinese) [陈创天, 刘丽娟, 王晓洋 2014 *物理* **43** 520]
- [8] Tressaud A, Poeppelmeier K R 2016 *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials: Progress in Fluorine Science Series* (Amsterdam: Elsevier)
- [9] Tran T T, Yu H W, Rondinelli J M, Poeppelmeier K R, Halasyamani P S 2016 *Chem. Mater.* **28** 5238
- [10] Halasyamani P S, Zhang W G 2017 *Inorg. Chem.* **56** 12077
- [11] Wu C, Yang G, Humphrey M G, Zhang C 2018 *Coord. Chem. Rev.* **375** 459
- [12] Shen Y G, Zhao S G, Luo J H 2018 *Coord. Chem. Rev.* **366** 1
- [13] Yang Y, Jiang X X, Lin Z S, Wu Y C 2017 *Crystals* (Basel) **7** 951
- [14] Eimerl D, Davis L, Velsko S, Graham E, Zalkin A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1968
- [15] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, Wu B C, You G M, Li R K, Lin S J 1989 *J. Opt. Soc. Am. B* **6** 616
- [16] Lu J X, Wu X T, Chen C Z, Chen W D, Liang J K 1997 *Chin. Sci. Bull.* **42** 561 (in Chinese) [卢嘉锡, 吴新涛, 陈长章, 程文旦, 梁敬魁 1997 *科学通报* **42** 561]
- [17] Krogh-Moe J 1960 *Acta Crystallogr.* **13** 889
- [18] Mori Y, Kuroda I, Nakajima S, Sasaki T, Nakai S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1818
- [19] Chen C T, Yao W J 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** 82 (in Chinese) [陈创天, 姚文娇 2011 *光学学报* **31** 82]
- [20] Mei L F, Wang Y B, Chen C T, Wu B 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 7014
- [21] Chen C T, Luo S Y, Wang X Y, Wang G L, Wen X H, Wu H X, Zhang X, Xu Z Y 2009 *J. Opt. Soc. Am. B* **26** 1519
- [22] Huang H W, Chen C T, Wang X Y, Zhu Y, Wang G L, Zhang X, Wang L R, Yao J Y 2011 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **28** 2186
- [23] Jones-Bey H 1998 *Laser Focus World* **34** 127
- [24] Chen C T, Xu Z Y 2002 *J. Synth. Cryst.* **31** 224 (in Chinese) [陈创天, 许祖彦 2002 *人工晶体学报* **31** 224]
- [25] Liu L J, Chen C T 2010 *Mater. Chin.* **29** 16 (in Chinese) [刘丽娟, 陈创天 2010 *中国材料进展* **29** 16]
- [26] Tran T T, Young J, Rondinelli J M, Halasyamani P S 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1285
- [27] Tran T T, He J G, Rondinelli J M, Halasyamani P S 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10504
- [28] Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, Bai L, Lin Z S, Tang Y Y, Zhou Y L, Hong M C, Luo J H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **127** 4291
- [29] Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, Lei B, Lin Z S, Ji C M, Chen T L, Hong M C, Luo J H 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8560
- [30] Li L, Wang Y, Lei B H, Han S J, Yang Z H, Poeppelmeier K R, Pan S L 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 9101
- [31] Shen Y G, Yang Y, Zhao S G, Zhao B Q, Lin Z S, Ji C M, Li L N, Fu P, Hong M C, Luo J H 2016 *Chem. Mater.* **28** 7110
- [32] Zhou Z Y, Qiu Y, Liang F, Palatinus L, Poupon M, Yang T,

- Cong R H, Lin Z S, Sun J L 2018 *Chem. Mater.* **30** 2203
- [33] Song J L, Hu C L, Xu X, Kong F, Mao J G 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 3679
- [34] Wu H P, Pan S L, Poeppelmeier K R, Li H Y, Jia D Z, Chen Z H, Fan X Y, Yang Y, Rondinelli J M, Luo H S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 7786
- [35] Wang Z J, Qiao H M, Su R B, Hu B, Yang X, He C, Long X 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1804089
- [36] Sun Y Z, Li Z, Lee M H, Yang Z H, Pan S L, Sadeh B 2017 *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** 044401
- [37] Zhang B B, Han G P, Wang Y, Chen X L, Yang Z H, Pan S L 2018 *Chem. Mater.* **30** 5397
- [38] Xiong L, Chen J, Lu J, Pan C Y, Wu L M 2018 *Chem. Mater.* **30** 7823
- [39] Chen C T, Wang Y B, Wu B C, Wu K, Zeng W, Yu L 1995 *Nature* **373** 322
- [40] Qi H, Chen C T 2001 *Inorg. Chem. Commun.* **4** 565
- [41] Huang H W, Yao J Y, Lin Z S, Wang X Y, He R, Yao W J, Zhai N X, Chen C T 2011 *Chem. Mater.* **23** 5457
- [42] Huang H W, Yao J Y, Lin Z S, Wang X Y, He R, Yao W J, Zhai N X, Chen C T 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **123** 9307
- [43] Guo S, Liu L J, Xia M J, Kang L, Huang Q, Li C, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2016 *Inorg. Chem.* **47** 6586
- [44] Wang S C, Ye N, Li W, Zhao D 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8779
- [45] Wang S C, Ye N 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11458
- [46] Huang H, Liu L, Jin S, Yao W, Zhang Y, Chen C 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 18319
- [47] Guo S, Liang F, Liu L J, Xia M J, Fang Z, Wu R F, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2017 *New J. Chem.* **41** 4269
- [48] Peng G, Ye N, Lin Z S, Kang L, Pan S L, Zhang M, Lin C, Long X, Luo M, Chen Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 8968
- [49] Guo S, Jiang X X, Xia M J, Liu L, Fang Z, Huang Q, Wu R, Wang X, Lin Z S, Chen C T 2017 *Inorg. Chem.* **56** 11451
- [50] Hu Z G, Higashiyama T, Yoshimura M, Yap Y K, Mori Y, Sasaki T 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**
- [51] Tran T T, Koocher N Z, Rondinelli J M, Halasyamani P S 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 2969
- [52] Ye N, Zeng W R, Wu B C, Chen C T 1998 *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* p21
- [53] Hu Z G, Yoshimura M, Muramatsu K, Mori Y, Sasaki T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 1131
- [54] Zhao S G, Gong P F, Luo S Y, Liu S J, Li L N, Asghar M A, Khan T, Hong M, Lin Z S, Luo J H 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **46** 2207
- [55] Zhao B Q, Bai L, Li B X, Zhao S G, Shen Y G, Li X F, Ding Q R, Ji C M, Lin Z S, Luo J H 2017 *Cryst. Growth Des.* **18** 1168
- [56] Yu H W, Young J, Wu H P, Zhang W, Rondinelli J M, Halasyamani S 2017 *Adv. Opt. Mater.* **5** 1700840
- [57] Wu H P, Yu H W, Pan S L, Halasyamani P S 2017 *Inorg. Chem.* **56** 8755
- [58] Zou G, Lin C, Jo H, Nam G, You T S, Ok K M 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 12078
- [59] Luo M, Song Y X, Liang F, Ye N, Lin Z S 2018 *Inorg. Chem. Front.* **5** 916
- [60] Yu H W, Koocher N, Rondinelli J, Halasyamani P S 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6100
- [61] Zhao S G, Zhang J, Zhang S Q, Sun Z H, Lin Z S, Wu Y C, Hong M C, Luo J H 2014 *Inorg. Chem.* **53** 2521
- [62] Yu H W, Wu H P, Pan S L, Yang Z H, Hou X L, Su X, Jing Q, Poeppelmeier K R, Rondinelli J M 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 1264
- [63] Yang G S, Gong P F, Lin Z S, Ye N 2016 *Chem. Mater.* **28** 9122
- [64] Xia M J, Li R K 2016 *J. Solid State Chem.* **233** 58
- [65] Chen Y N, Zhang M, Pan S L 2018 *New J. Chem.* **42** 12365
- [66] Duan M H, Xia M J, Li R K 2018 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018** 3686
- [67] Zhao S G, Gong P F, Bai L, Xu X, Zhang S Q, Sun Z H, Lin Z S, Hong M C, Chen C T, Luo J H 2014 *Nat. Commun.* **5** 4019
- [68] Zhang B B, Shi G Q, Yang Z H, Zhang F F, Pan S L 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 3916
- [69] Shi G Q, Wang Y, Zhang F F, Zhang B B, Yang Z H, Hou X L, Pan S L, Poeppelmeier K R 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10645
- [70] Wang Y, Zhang B B, Yang Z H, Pan S L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 2150
- [71] Wang X F, Wang Y, Zhang B B, Zhang F F, Yang Z H, Pan S L 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 14119
- [72] Zhang Z Z, Wang Y, Zhang B B, Yang Z H, Pan S L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6577
- [73] Qi H, Chen C T 2001 *Chem. Lett.* **30** 352
- [74] Shen Y G 2017 *Pri. Tech.* **6** 56 (in Chinese) [沈耀国 2017 民营科技 **6** 56]
- [75] Chen C T 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 146 (in Chinese) [陈创天 1976 物理学报 **25** 146]
- [76] Chen C T 1977 *Acta Phys. Sin.* **26** 486 (in Chinese) [陈创天 1977 物理学报 **26** 486]
- [77] Chen C T 1977 *Acta Phys. Sin.* **26** 124 (in Chinese) [陈创天 1977 物理学报 **26** 124]
- [78] Chen C T 1978 *Acta Phys. Sin.* **27** 41 (in Chinese) [陈创天 1978 物理学报 **27** 41]
- [79] Kang L, Luo S Y, Peng G, Ye N, Wu Y C, Chen C T, Lin Z S 2015 *Inorg. Chem.* **54** 10533
- [80] Bian Q, Yang Z H, Wang Y C, Mutailipu M, Ma Y, Pan S 2018 *Inorg. Chem.* **57** 5716
- [81] Huang Q, Liu L J, Wang X Y, Li R K, Chen C T 2016 *Inorg. Chem. Commun.* **55** 12496
- [82] Atuchin V V, Bazarov B G, Gavrilova T A, Grossman V G, Molokeev M S, Bazarova Z G 2012 *J. Alloys Compd.* **515** 119
- [83] Huang Q, Liu L J, Xia M J, Yang Y, Guo S, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2017 *Crystals* **7** 104
- [84] Hu Z G, Yoshimura M, Muramatsu K, Mori Y, Sasaki T 2002 *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **41**
- [85] Hu Z G, Yue Y C, Chen X A, Yao J Y, Wang J N, Lin Z S 2011 *Solid State Sci.* **13** 875
- [86] Li R K, Chen P 2010 *Inorg. Chem.* **49** 1561
- [87] Mutailipu M, Zhang M, Wu H P, Yang Z H, Shen Y H, Sun J L, Pan S L 2018 *Nat. Commun.* **9** 3089
- [88] He M, Chen X L, Okudera H, Simon A 2005 *Chem. Mater.* **17** 2193
- [89] Shen Y G, Zhao S G, Yang Y, Cao L L, Wang Z J, Zhao B Q, Sun Z H, Lin Z S, Luo J H 2017 *Cryst. Growth Des.* **17** 4422
- [90] Fang Z, Jiang X X, Duan M H, Hou Z Y, Tang C C, Xia M J, Liu L J, Lin Z S, Fan F D, Bai L, Chen C T 2018 *Chem. - Eur. J.* **24** 7856
- [91] Gai M Q, Wang Y, Pan S L 2018 *Chin. Sci. Bull.* **63** 998 (in Chinese) [盖敏强, 王颖, 潘世烈 2018 科学通报 **63** 998]
- [92] Han G P, Wang Y, Zhang B B, Pan S L 2018 *Chem. - Eur. J.* **24** 17638
- [93] Wang Y, Pan S L 2016 *Coord. Chem. Rev.* **323** 15

- [94] Cakmak G, Nuss J, Jansen M 2009 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** 631
- [95] Pilz T, Jansen M 2011 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637** 2148
- [96] Pilz T, Nuss H, Jansen M 2012 *J. Solid State Chem.* **186** 104
- [97] Zhang Z Z, Wang Y, Zhang B B, Yang Z H, Pan S L 2018 *Inorg. Chem.* **57** 4820
- [98] Mutailipu M, Zhang M, Zhang B B, Wang L Y, Yang Z H, Zhou X, Pan S L 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6095
- [99] Luo M, Liang F, Song Y X, Zhao D, Xu F, Ye N, Lin Z S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3884
- [100] Mutailipu M, Zhang M, Zhang B B, Yang Z H, Pan S L 2018 *Chem. Commun.* **54** 6308
- [101] Tang C C, Jiang X X, Yin W L, Liu L J, Xia M J, Huang Q, Song G M, Wang X Y, Lin Z S, Chen C T 2019 *Dalton Trans.* **48** 21
- [102] Shi G Q 2017 *M.S. Thesis*(Beijing: University of Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [史国强 2017 硕士学位论文 (北京: 中国科学院大学)]
- [103] Luo M, Liang F, Song Y X, Zhao D, Ye N, Lin Z S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 6814
- [104] Kang L, Lin Z S, Liu F, Huang B 2018 *Inorg. Chem.* **57** 11146
- [105] Kang L, Liang F, Gong P F, Lin Z S, Liu F, Huang B 2018 *Phys. Status Solidi RRL* **12** 1800276

INVITED REVIEW

Exploration of the deep-ultraviolet nonlinear optical materials in the derivatives of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ *Gai Min-Qiang¹⁾²⁾ Wang Ying¹⁾ Pan Shi-Lie^{1)†}

1) (CAS Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environments, Xinjiang Key Laboratory of Electronic Information Materials and Devices, the Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

2) (Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)
(Received 6 December 2018; revised manuscript received 25 December 2018)

Abstract

The use of nonlinear optical crystal materials to extend the limited range of laser sources to the deep-ultraviolet (deep-UV, $\lambda < 200$ nm) regions by various frequency conversion techniques, has become an attractive field for generating deep-UV light. However, the lack of nonlinear optics (NLO) crystal materials capable of frequency conversion in the deep-UV light range, limits the development and application of deep-UV all-solid-state lasers. Therefore, scientists all over the world are actively exploring the new generation of deep-UV NLO crystal materials. At present, only the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) crystal is capable of generating deep-UV light through the direct sixth harmonic generation of the Nd:YAG laser. The infinite $\infty[\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2]^-$ single layers, as the brilliant building blocks in the crystal structures of KBBF family, provide a relatively large second harmonic generation coefficient ($d_{11} = 0.47$ pm/V) and a sufficient birefringence ($\Delta n = 0.07@1064$ nm). However, the KBBF crystals have insurmountable intrinsic defects, such as the usage of high toxic beryllium oxide, and the serious layer growth habit, which greatly restrict its commercialization process. Since the layered structure of the KBBF crystal is still one of the most brilliant structures for generating deep-UV laser, an effective strategy is to change the interlayer connection mode and develop new NLO materials based on KBBF with less layering growth habit. In this paper, by reviewing the development history of borate deep-UV NLO crystals and the derivatives of KBBF, the relationship between layered structure and optical properties of different interlaminar connections of crystal materials is systematically analyzed. We discuss the main contradictions and solutions of the development of deep-UV NLO crystal materials which are similar to the KBBF structure. In order to provide a reference for the innovative exploration of new materials in the future, several design strategies are also proposed.

Keywords: deep-ultraviolet, nonlinear optical crystals, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, second harmonic generation

PACS: 42.70.Mp, 95.85.Mt

DOI: 10.7498/aps.68.20182145

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51602341, 51425206, 91622107).

† Corresponding author. E-mail: slpan@ms.xjb.ac.cn

硅超构表面上强烈增强的三次谐波

杨玖龙 元晴晨 陈润丰 方汉林 肖发俊 李俊韬 姜碧强 赵建林 甘雪涛

Enhanced third-harmonic generation in silicon metasurface

Yang Jiu-Long Yuan Qing-Chen Chen Run-Feng Fang Han-Lin Xiao Fa-Jun Li Jun-Tao Jiang Bi-Qiang Zhao Jian-Lin Gan Xue-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 214207 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190789

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190789>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高非线性光子晶体光纤中优化产生宽带紫外三次谐波

Optimization of broadband third-harmonic UV generation in highly nonlinear photonic crystal fiber

物理学报. 2017, 66(4): 044205 <https://doi.org/10.7498/aps.66.044205>

金属开口环谐振器超构分子中二次谐波偏振态的调控

Polarization state of second harmonic generation in split ring resonator based meta-molecule

物理学报. 2019, 68(21): 214205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190837>

高效率三倍频产生355 nm皮秒激光的实验研究

Efficient third harmonic generation of 355 nm picosecond laser pulse

物理学报. 2019, 68(12): 124205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190513>

等离子体光栅靶的表面粗糙度对高次谐波产生的影响

Effect of plasma grating roughness on high-order harmonic generation

物理学报. 2017, 66(24): 244209 <https://doi.org/10.7498/aps.66.244209>

基于固体薄片超连续飞秒光源驱动的高次谐波产生实验

High harmonic generation experiments based on solid-state supercontinuum

物理学报. 2017, 66(13): 134207 <https://doi.org/10.7498/aps.66.134207>

硅超构表面上强烈增强的三次谐波^{*}

杨玖龙¹⁾ 元晴晨¹⁾ 陈润丰¹⁾ 方汉林²⁾ 肖发俊¹⁾ 李俊韬²⁾

姜碧强^{1)†} 赵建林¹⁾ 甘雪涛^{1)‡}

1) (西北工业大学理学院, 超常条件材料物理与化学教育部重点实验室, 陕西省光信息技术重点实验室, 西安 710072)

2) (中山大学物理学院, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2019 年 5 月 22 日收到; 2019 年 7 月 29 日收到修改稿)

利用超构表面结构实现硅介质内局域电磁场的极大增强, 进而实现强烈增强的三次谐波激发 (THG). 该超构表面结构由 L 形的单晶硅共振子组成, 通过调节抽运波长与超构表面共振波长重合, 可以实现最高 220 倍的 THG 增强, THG 的转化效率提升至 $\sim 3 \times 10^{-7}$. 数值模拟和 THG 信号的空间扫描结果表明, 场增强主要源于超构表面结构中心区域处的共振模式耦合效应. 此外, 实验结果表明该结构的共振模式具有明显的偏振选择性, 且 THG 信号同样为线偏振光, 消光比为 15 dB.

关键词: 超构表面, 三次谐波, 硅介质

PACS: 42.65.Ky, 42.70.Nq, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.68.20190789

1 引言

硅基光子学的快速发展极大地促进了各种硅基光子器件的研制与发展^[1–3], 同时也将硅介质在光电子学方面的应用研究逐渐拓展到非线性光学领域^[4–6]. 硅在红外波段具有较低的线性损耗、高的折射率 ($n \approx 3.48$) 以及较大的三阶非线性极化系数 ($\chi^{(3)} \approx 2.79 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$, $n_{2(\text{Si})} \approx 2.7 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)^[7], 且其加工工艺符合 CMOS 流程, 因此可以作为一种理想的红外波段三阶非线性光学材料. 然而, 目前基于硅介质所实现的非线性效应普遍具有效率低的缺点, 限制了硅基非线性光学器件的实际应用. 近年来, 已经报道了多种硅基微纳光子结构用于增强其非线性效应, 如硅纳米线波

导^[8,9]、光子晶体微腔等^[10–12]. 这些工作为基于硅基光子芯片的非线性效应实现全光信号处理提供了可行的解决方案.

本文提出利用单晶硅制备具有法诺共振效应的超构表面 (metasurface) 结构^[13], 利用其共振模式的场增强效应实现高效率的三次谐波激发 (THG), 如图 1(a) 所示. 近年来, 基于高折射率纳米结构中共振效应的超构表面已被证明可以实现对光波传输以及光与物质相互作用过程的有效调控^[14–18]. 相较基于贵金属的超构表面, 硅基超构表面具有在可见光波段吸收损耗低且可有效避免热效应^[19–21]等优点. 已有多种基于硅基超构表面的线性光学器件被报道, 如宽带超构表面透镜^[22,23]、偏振无关的光束波前调制器^[24]等. 若在硅基超构表面中实现高效率的三阶非线性效应, 对进一步拓

^{*} 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0303800)、国家自然科学基金 (批准号: 61775183, 11634010)、陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2017KJXX-12, 2018JM1058) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 3102019JC008, 3102018jcc034) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: bqjiang@nwpu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: xuetaogan@nwpu.edu.cn

展这些光学器件的非线性功能至关重要. 本文通过设计与制备一种由 L 形米氏共振单元所组成的超构表面结构, 实现了硅介质 THG 信号的 220 倍增强, 其转换效率提升至 3×10^{-7} .

2 样品制备及实验测量

选用厚度为 500 μm 的蓝宝石作为衬底 (折射率 $n \approx 1.762$), 在衬底上生长一层 600 nm 厚的单晶硅薄膜. 在单晶硅薄膜表面均匀旋涂一层电子束曝光胶, 随后利用电子束直写的多点曝光技术在电子束曝光胶上定义超构表面的结构图形. 显影定影后, 利用电子束曝光胶作为掩膜, 通过感应耦合等离子体干法刻蚀工艺在硅薄膜上刻蚀出超构表面结构.

该超构表面的单个共振单元具有非对称结构, 使其面内的“亮模式”电偶极共振与面外的“暗模式”磁偶极共振发生模式耦合, 形成法诺共振. 且在阵列情况下, 单个共振单元共振模式的辐射衰减由共振单元间叠加的局域场进行补偿形成高 Q 的法诺共振和电磁场增强^[13]. 为实现最大的场增强效应, 选用的结构为由 16×15 阵列排布的共振单元构成, 如图 1(b) 所示. 图 1(c) 给出了每个共振单元的具体结构参数.

图 1(d) 给出了测量硅基超构表面 THG 的实验光路系统, 其中物镜 1 ($50 \times$ Mitutoyo Plan Apo NIR, $NA = 0.42$) 用于聚焦抽运光并收集反射信号, 物镜 2 ($20 \times$ Mitutoyo Plan Apo NIR, $NA = 0.4$) 用于收集透射以及 THG 信号. 抽运光及 THG 信号光的偏振方向分别通过起偏器 P1 和半波片以及检偏器 P2 进行控制和检测.

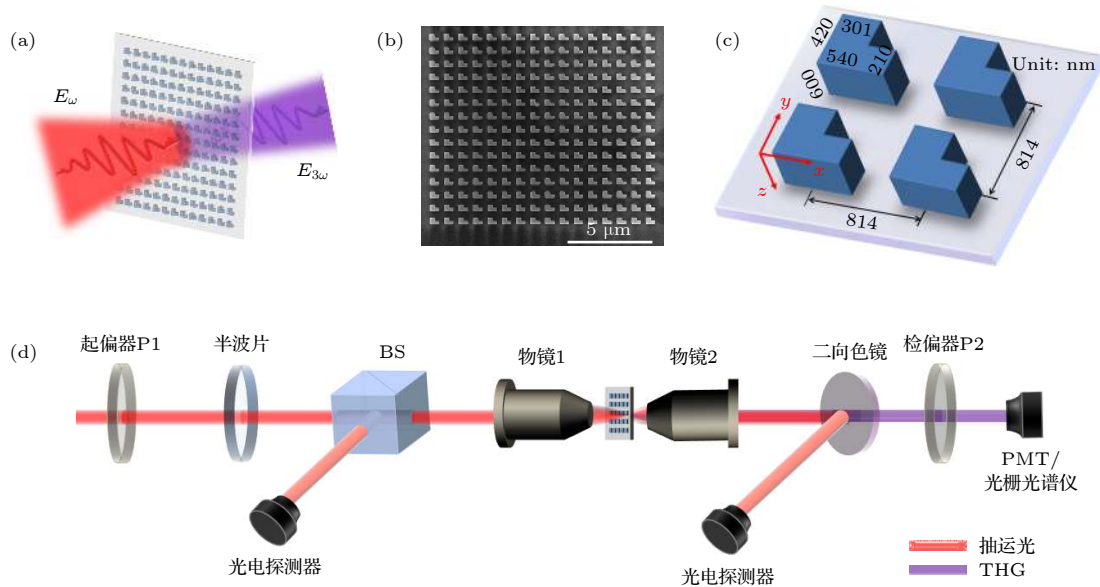


图 1 (a) 硅基超构表面中的三次谐波激发; (b) 结构正面的扫描电子显微镜图像; (c) 共振单元的尺寸示意图; (d) 光路系统示意图
Fig. 1. (a) Schematic of THG from the silica-based metasurface; (b) a top-view scan electron microscope image of the metasurface; (c) the schematic diagram of the L-shaped resonators; (d) illustration of experimental set-up.

实验中, 为测量所制备器件的法诺共振光谱, 使用波长范围在 1530—1560 nm 可调谐窄带连续激光器作为抽运光源, 系统的反射以及透射信号利用近红外光电探测器进行实时采集记录. 为观察和有效测量所制备器件激发的 THG 信号, 将抽运光源更换为可调谐皮秒脉冲光纤激光器, 其波长范围为 1540—1560 nm, 脉冲宽度为 8.8 ps, 重复频率为 18.5 MHz. 硅超构表面结构内激发的 THG 信

号穿过蓝宝石基底, 被物镜 2 收集并经二向色镜滤波后输入到光电倍增管 (PMT) 或光栅光谱仪中, 以测量其功率或波长信息.

3 实验结果与讨论

根据米氏共振理论, 当入射电磁波在亚波长尺度的光学结构内发生电磁共振时, 从共振中心散射的电磁波会沿特定方向出现增强现象^[25]. 因此, 在

对超构表面结构的光学表征中, 往往根据透射和反射信号出现的反常现象判断超构表面内是否发生共振效应以及确定共振中心波长. 如图 1(d) 所示的实验测试光路, 选用沿 y 方向偏振的线偏振连续激光作为入射光, 在 1530—1560 nm 范围内对样品进行波长扫描, 且扫描过程中入射光功率始终维持在 0.2 mW. 同时, 分别利用两个红外光探测器实时记录不同波长入射光的透射以及反射信号强度. 测量到的透射和反射谱如图 2(a) 所示.

在 1548 nm 波长处, 透射谱和反射谱分别出现极大值和极小值的情况, 意味着前向散射光在该点出现增强. 由此可以确定当抽运波长为 1548 nm 时, 可在共振单元内部激发共振效应, 共振峰半峰值宽度 (FWHM) $\Delta\lambda$ 约为 5.5 nm. 另外, 由于米氏共振单元具有 L 形, 可保证其横向电偶极子和纵向磁偶极子的米氏共振模式发生重叠, 使得共振单元间通过模式耦合形成法诺共振. 因此, 所获得共振线型呈现非对称的法诺线型, 且相较单个

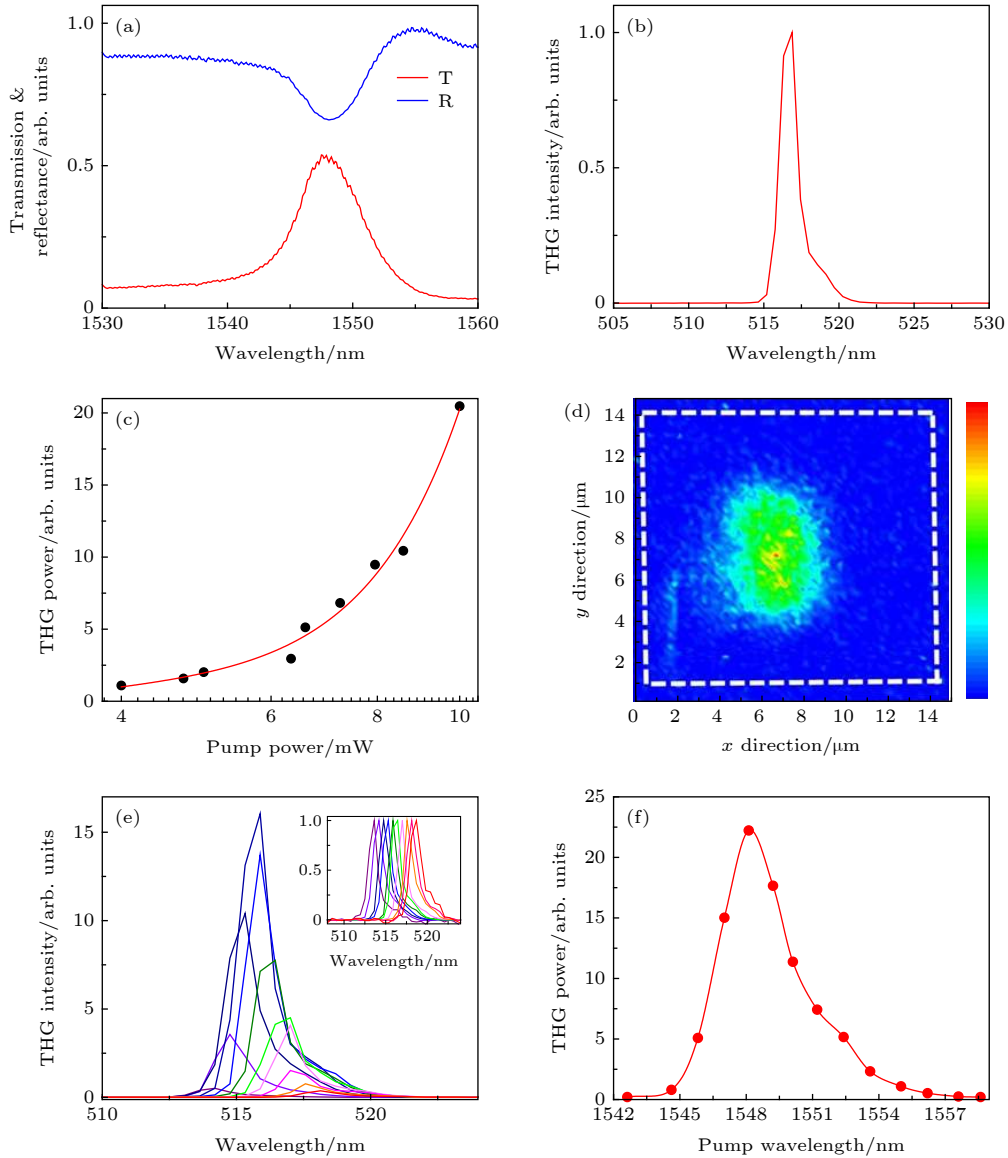


图 2 (a) 超构表面在 1530—1560 nm 范围内的反射和透射光谱 (T, 透射谱; R, 反射谱); (b) 抽运波长与共振波长 (1548 nm) 重合时产生的 THG 信号峰; (c) THG 信号相对于抽运光的功率依赖性; (d) THG 强度分布的空间扫描; (e) 不同抽运波长下 THG 信号的光谱演化, 插图为对谱线进行归一化后的结果; (f) 对 (e) 中所有 THG 信号谱线进行能量积分的结果

Fig. 2. (a) Reflection and transmission spectra of the metasurface in the wavelength range of 1530–1560 nm (T, transmission spectrum; R, reflection spectrum); (b) THG signal peak when the pump wavelength coincides with the resonant wavelength at 1548 nm; (c) power dependence of THG intensity; (d) spatial scanning of THG intensity distribution; (e) spectra of THG signals pumped with different wavelengths, and the inset shows the result of normalizing each line; (f) integral results for all THG spectra shown in panel (e).

L形共振单元, 品质因子得到提高^[13].

为了研究该共振效应对硅介质内三阶非线性效应的增强作用, 实验上采用脉冲激光激发超构表面结构的 THG 信号. 首先将激光器输出波长固定在位于共振波长中心的 1548 nm, 产生了如图 2(b) 所示中心波长约为 516 nm 的 THG 信号. 保持抽运波长恒定, 连续调节激光器的输出功率, 得到如图 2(c) 所示的 THG 信号强度随抽运光功率的响应趋势, 图中红色曲线为三次方拟合函数曲线, 可以看出 THG 信号功率与抽运光功率间存在明显的三次方依赖关系. 当形成二维阵列时, 在单个共振单元法诺共振以及单元间局域场叠加补偿的共同作用下, 阵列中心区域结构单元支持明确的法诺共振模式且电磁场增强显著. 逐渐靠近阵列边缘时, 结构单元支持的共振模式存在较大辐射损耗, 使得电磁场增强较弱^[13]. 因此, 由超构表面增强的三次谐波将呈现与超构表面共振模式分布相同的中间强、边缘弱的空间分布特性, 如图 2(d) 所示. 为了进一步提高 THG 的增强效果, 一方面, 可以通过改变共振单元的非对称系数改进共振单元模场的辐射衰减, 或者通过设计共振单元阵列的周期来扩大共振单元间模场的有效叠加区域等以增强超构表面在激发光波长处的电磁场分布. 另一方面, 可以构建在抽运激光和 THG 波长处均具有共振特性的超构表面, 通过双共振模式进一步提高 THG 的增强效果.

保持抽运光功率不变, 通过测量 THG 信号强度随抽运波长的依赖性, 进一步明确超构表面结构内所发生的共振效应对硅介质中所产生 THG 的增强效果. 图 2(e) 给出了当抽运波长从 1540 nm 逐渐移动到 1560 nm 的过程中, 所激发的 THG 光谱, 测量过程中, 所有入射波长对应的抽运激光功率均恒定为 5 mW, 经透镜聚焦后的光斑直径约为 3 μm . 由图 2(e) 光谱图可以看出, 随着抽运波长的改变, THG 信号在中心波长位置发生移动的同时, 其强度表现出先增强后减弱的现象. 为了更为直观地说明这种强度变化, 对图 2(e) 中的每条 THG 谱线分别进行能量积分, 结果如图 2(f) 所示. 可以清楚地看到, 当抽运波长位于共振中心位置 (1548 nm) 时, 超构表面结构中的共振模式被激发, 并通过其强烈局域的模场对硅中的 THG 过程进行增强, 因此实现了最大的 THG 信号强度. 随着抽运波长逐渐偏离共振波长中心, 入射激光与共振

模式不发生耦合, 仅在单次通过硅超构表面过程中对 THG 进行激发, 因此所产生的 THG 信号逐渐减弱并稳定到很低的强度. 因此, 通过对比波长位于 1548 nm 与远离 1548 nm 的抽运激光在相同功率下所激发的 THG 信号, 可以提取出超构表面结构的共振模式对 THG 的增强效果. 计算得到的增强因子约为 220. 这种提取增强因子的方法, 由于保持抽运激光聚焦在超构表面相同位置处, 可以避免由于有效硅材料不同而引起的误差. 该结果证明了所设计的超构表面内发生法诺共振效应时, 结构内部的局域电磁场强度获得了显著增强, 且利用这种增强效应可以有效提高硅介质内所激发的 THG 信号强度.

为了阐释和验证上述实验结果, 根据所设计的超构表面结构参数利用有限元数值模拟软件 (COMSOL) 计算该结构发生共振时局域电磁场的分布特性, 数值模拟模型为位于 500 μm 厚蓝宝石衬底上单晶硅 ($n = 3.48$) 的 16×15 共振单元阵列, 且 x , y 和 z 方向均使用完美匹配层. 在入射端口设置沿 y 方向偏振的 1530—1560 nm 的宽谱平面偏振激发光. 在波长扫描后, 由所采用的 COMSOL 软件中的 S 参数得到超构表面的透射和反射谱线. 图 3(a) 左侧展示了 16×15 阵列超构表面的模场分布, 表明共振模场的分布主要集中在超构表面结构的中心区域. 图 3(a) 右侧为对单个共振单元的电磁场分布的模拟结果, 呈现出横向的电场分量 (右上) 以涡旋态的形式围绕在中心部位, 而纵向的磁场分量 (右下) 则集中在电场分量的中央. 这种强烈局域的电磁场模式与硅结构的重合可有效保证三阶非线性的增强.

考虑到由 L 形结构的非对称性引起的各向异性, 通过数值模拟的方式分析了样品透射光谱对入射光偏振方向以及透射信号偏振方向的依赖关系. 数值计算了 T_{xx} (入射光具有 x 方向偏振, 透射信号沿 x 方向检偏, 余下同理), T_{xy} , T_{yx} , T_{yy} 四种透射谱线, 结果如图 3(b) 所示. 数值模拟结果表明, 入射光的偏振方向沿 x 或 y 方向, 均可在结构内激发出共振模式, 但对应的共振波长相较约有 4 nm 的偏移. 此外, 无论是入射光的偏振沿 x 方向还是 y 方向, 在结构中激发的共振模式所辐射出的透射信号能量在 y 方向偏振分量均更强. 对比四组传输谱线, 可以看出 T_{yy} 具有最大的传输率, 因此实验上采用 y 方向偏振的入射光激发超构表面的

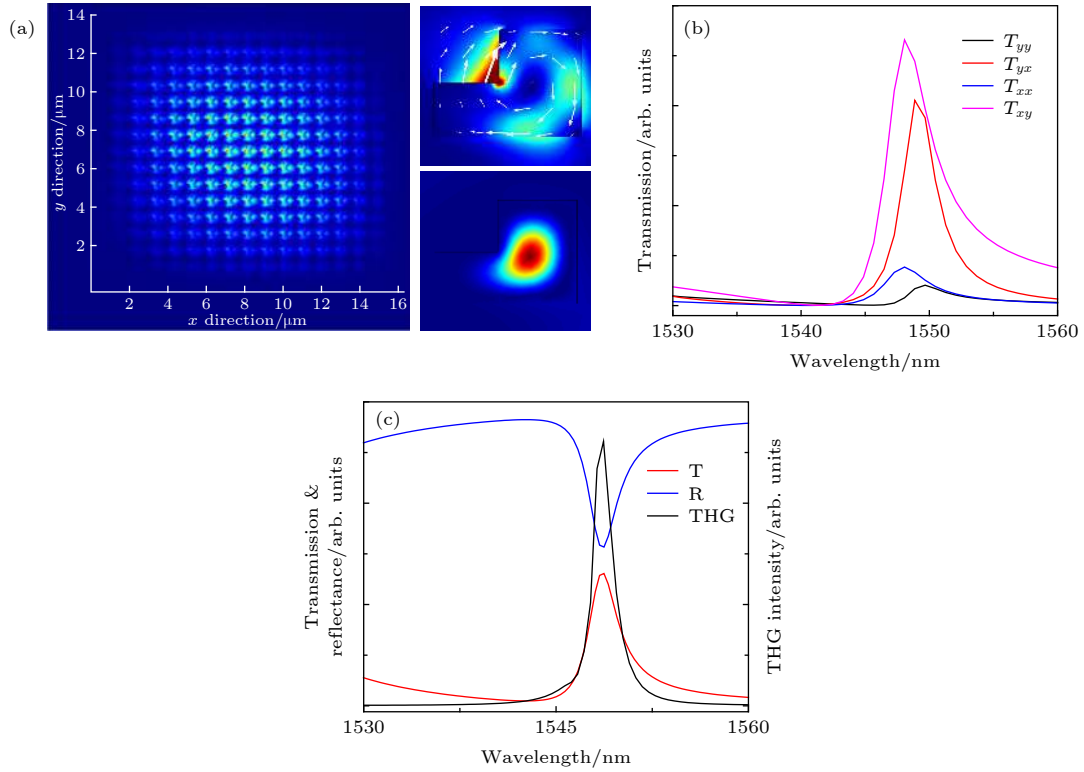


图 3 (a) 左图为超构表面电场在 x - y 平面内分布情况的数值模拟, 右图为单共振单元横向的电场分量 (右上) 和纵向的磁场分量 (右下); (b) 样品各向异性透射谱的数值模拟; (c) 透射、反射信号以及 THG 信号强度的数值计算结果

Fig. 3. (a) Numerical simulation of the distribution of electric field of the metasurface in the x - y plane; (b) numerical simulation of the anisotropic transmission spectra of the sample; (c) numerical simulation of reflection (R), transmission (T) spectra and intensity of THG signals.

共振模式, 如图 2(a) 所示. 进一步模拟计算了不同波长情况下超构表面结构内的局域电场分布, 并分别计算该结构在 y 偏振入射情况下共振波长处反射和透射信号的远场辐射强度 (无检偏情况下), 结果如图 3(c) 所示. 数值模拟所获得共振线型与实验结果相符, 均为非对称的法诺线型, 且具有接近的共振线宽. 在此基础上, 根据模拟得到的局域电场分布 (E_x , E_y , E_z), 结合硅材料的三阶非线性极化系数可以获得超构表面结构中激发的三阶非线性极化强度 ($P_x^{(3)}$, $P_y^{(3)}$, $P_z^{(3)}$) [26]

$$P_i^{(3)} = \epsilon_0 [3\chi_{1122}^{(3)} E_i (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) + (\chi_{1111}^{(3)} - 3\chi_{1122}^{(3)}) E_i^3],$$

其中, ϵ_0 为真空中的电介质常数, i 代表坐标方向 x , y , z ; $\chi_{1122}^{(3)}$, $\chi_{1111}^{(3)}$ 分别代表单晶硅两个非 0 的三阶非线性极化系数, 且 $\chi_{1122}^{(3)} = 0.48\chi_{1111}^{(3)}$ [27], $\mathbf{E}$ 为由 (E_x , E_y , E_z) 所决定的电场矢量. 根据偶极子发射性质, 并非所有极化信号都能被显微物镜收集, 往往只有横向 (沿 x - y 平面) 极化对信号的收集产生贡献. 因此, 只考虑结构内的横向极化的情况下, 系统收集到的三阶非线性极化响应 $I^{(3)}$ 具有如下

形式:

$$\begin{aligned} I^{(3)} &= \sqrt{(P_x^{(3)})^2 + (P_y^{(3)})^2} \\ &= \epsilon_0 \chi_{1111}^{(3)} \left\{ [3E_x (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) - 0.44E_x^3]^2 \right. \\ &\quad \left. + [3E_y (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) - 0.44E_y^3]^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

不同激发波长对应的 THG 信号强度经归一化处理后由图 3(c) 中的黑色曲线所给出. 该结果同样表现为当抽运波长在共振波长位置时 THG 信号强度达到最大, 与实验测量结果相符.

考虑到共振单元两臂 (分别沿图 1(c) 中的 x 和 y 方向) 具有不同的尺寸, 当入射光的偏振方向发生改变时, 每个共振单元可能产生不同的共振响应. 因此, 测量了该超构表面结构对入射光偏振方向的敏感特性以及所激发 THG 信号的偏振依赖性, 结果如图 4 所示. 实验中选择 y 方向为基准方向, 入射光偏振方向相对于 y 方向的旋转角度由 ϕ 表示, 如图 4(a) 所示.

实验测量中, 激光器输出波长为 1548 nm 的

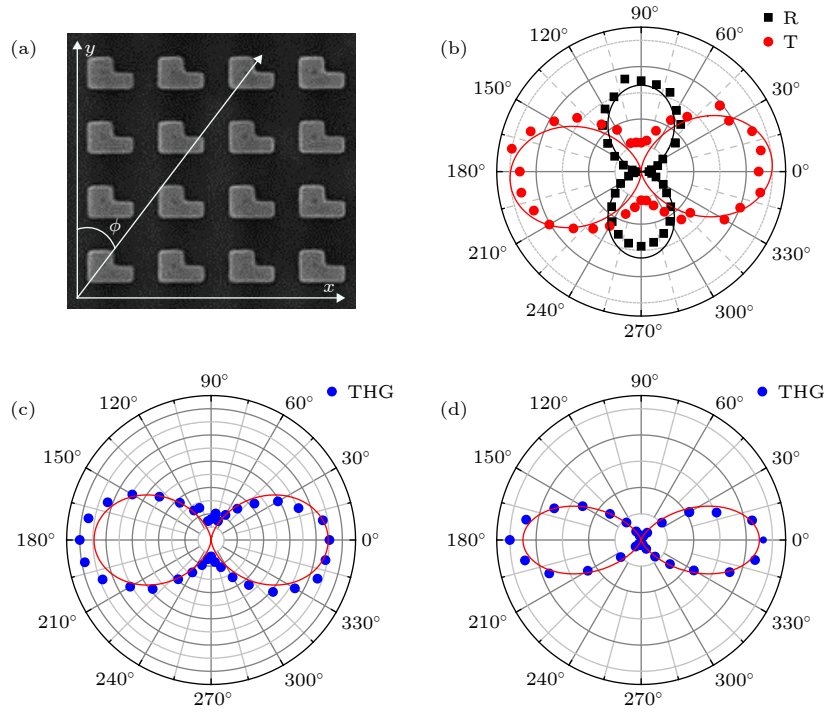


图 4 (a) 方位示意图; (b) 实验测量透射/反射信号的偏振依赖性; (c) 实验测量 THG 信号强度对抽运光的偏振依赖性; (d) THG 信号的偏振检测

Fig. 4. (a) Orientation illustrated in the metasurface; (b) experimental measurement of polarization dependence of transmitted and reflected signals; (c) experimental measurement of the polarization dependence of THG signal intensity on pump light; (d) polarization detection of THG signals.

抽运光经过起偏器和半波片调制后可形成沿任意方向偏振的线偏振抽运光. 透射/反射信号以及 THG 信号收集光路均无检偏器, 即系统的透射/反射光信号和 THG 信号均直接由光电探测器收集. 图 4(b) 展示了随着抽运光偏振态的改变, 收集到的透射和反射信号的强度变化. 可以看出, 当抽运光偏振方向与共振单元宽臂 (沿 y 方向) 平行时, 透射信号最强且反射信号最弱, 消光比超过了 10 dB; 而当抽运光偏振方向与窄臂 (沿 x 方向) 平行时, 反射信号达到最强, 同时透射信号降到最低. 该结果表明, 当抽运光沿 y 方向偏振时能够最有效地激发该超构表面的共振效应, 使得入射光向前向散射光的转化效率达到最高 [28]. 同时, 随着抽运光偏振方向由 x 方向至 y 方向转变的过程中, 结构内的共振效应以及局域电磁场强度逐渐增强, 并进一步表现为 THG 信号强度的提高, 如图 4(c) 所示, THG 信号的消光比约为 7 dB. 值得注意的是, 图 4(b) 和图 4(c) 中结果在 90° 情况下 (入射光具有 x 方向偏振) 均未能实现完全消光. 该结果可以借助图 3(b) 中的模拟结果进行解释. 虽然 x 方向偏振入射光激发出的共振模式与 y 方向

偏振入射光激发的共振模式之间存在 4 nm 的中心波长差, 但波长为 1548 nm 的 x 方向偏振入射光仍然可以激发出部分共振模式, 使得透射信号和 THG 信号在 x 方向偏振入射光激发下仍可以测到.

基于以上结果, 将抽运光的偏振方向固定在 y 方向, 实现结构内的最强共振激发效果, 进而在 THG 信号收集光路上添加检偏器 P2 并对 THG 信号的偏振方向进行检测. 如图 4(f) 所示, 结果表明, 当抽运光为沿 y 方向偏振的线偏振光时, THG 信号光同样为沿 y 方向偏振的线偏振光, 且其消光比达到 15 dB. 这些偏振相关特性意味着只需要改变抽运光的偏振态或者共振单元的排列方式, 即可有效地控制超构表面结构中所产生 THG 的强度或偏振方向, 这将进一步为提高硅基超构表面的功能性提供新的思路.

4 结 论

本文主要研究了利用超构表面结构对硅介质内三阶非线性效应的增强特性. 理论和实验均证明

了当激发超构表面结构的共振模式时,局域电磁场强度出现极大的增强,进而促进光与物质的相互作用.通过对硅基超构表面上 THG 的空间扫描并结合数值模拟,可确定这种增强效果来自于单个共振单元中米氏共振以及多个共振单元间模式耦合的共同作用.同时,THG 对抽运波长的依赖性测量结果表明,当抽运波长与超构表面结构的共振波长一致时,THG 信号的强度相比二者偏离时增强了 220 倍.此外,通过改变抽运光的偏振或 L 型共振单元的排列方向,可实现超构表面结构激发 THG 强度和偏振态的有效控制.因此,这种利用超构表面强烈增强硅介质中的三阶非线性效应,为开发硅基新型非线性光学器件提供了新的途径.

参考文献

- [1] Priolo F, Gregorkiewicz T, Galli M, Krauss T F 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 19
- [2] Koos C, Vorreau P, Vallaitis T, Dumon P, Bogaerts W, Baets R, Esembedson B, Biaggio I, Michinobu T, Diederich F, Freude W, Leuthold J 2009 *Nat. Photon.* **3** 216
- [3] Ji H, Pu M, Hu H, Galili M, Oxenlowe L K, Yvind K, Hvam J M, Jeppesen P 2011 *J. Lightwave Technol.* **29** 426
- [4] Rong H, Jones R, Liu A, Cohen O, Hak D, Fang A, Paniccia M 2005 *Nature* **433** 725
- [5] Foster M A, Turner A C, Sharping J E, Schmidt B S, Lipson M, Gaeta A L 2006 *Nature* **441** 960
- [6] Chen S, Rahmani M, Li K F, Miroshnichenko A, Zentgraf T, Li G, Neshev D, Zhang S 2018 *ACS Photonics* **5** 1671
- [7] Boyd R, Fischer G 2001 *Nonlinear Optical Materials* (Oxford: Elsevier) p6237
- [8] Jung Y, Tong L, Tanaudomongkon A, Cheng J X, Yang C 2009 *Nano Lett.* **9** 2440
- [9] Wiecha P R, Arbouet A, Kallel H, Periwal P, Baron T, Paillard V 2015 *Phys. Rev. B* **91** 121416
- [10] Soljačić M, Joannopoulos J D 2004 *Nat. Mater.* **3** 211
- [11] Bravo-Abad J, Rodriguez A, Bernel P, Johnson S G, Joannopoulos J D, Soljačić M 2007 *Opt. Express* **15** 16161
- [12] Martemyanov M G, Kim E M, Dolgova T V, Fedyanin A A, Aktsipetrov O A, Marowsky G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 073311
- [13] Campione S, Liu S, Basilio L I, Warne L K, Langston W L, Luk T S, Wendt J R, Reno J L, Keeler G A, Brener I, Sinclair M B 2016 *ACS Photonics* **3** 2362
- [14] Yan J H, Liu P, Lin Z Y, Wang H, Chen H J, Wang C X, Yang G W 2015 *Nat. Commun.* **6** 7042
- [15] Wang L, Kruk S, Koshelev K, Kravchenko I, Luther-Davies B, Kivshar Y 2018 *Nano Lett.* **18** 3978
- [16] Markovich D, Baryshnikova K, Shalin A, Samusev A, Krasnok A, Belov P, Ginzburg P 2016 *Sci. Rep.* **6** 22546
- [17] Albella P, Shibamura T, Maier S A 2015 *Sci. Rep.* **5** 18322
- [18] Yuan Q, Fang L, Fang H, Li J, Wang T, Jie W, Zhao J, Gan X 2019 arXiv: 1904.06027[physics.optics]
- [19] Boltasseva A, Atwater H A 2011 *Science* **331** 290
- [20] Staude I, Schilling J 2017 *Nat. Photon.* **11** 274
- [21] Bar-David J, Levy U 2019 *Nano Lett.* **19** 1044
- [22] Khorasaninejad M, Aieta F, Kanhaiya P, Kats M A, Genevet P, Rousso D, Capasso F 2015 *Nano Lett.* **15** 5358
- [23] West P R, Stewart J L, Kildishev A V, Shalaev V M, Shkunov V V, Strohkindl F, Zakharenkov Y A, Dodds R K, Byren R 2014 *Opt. Express* **22** 26212
- [24] Chong K E, Staude I, James A, Dominguez J, Liu S, Campione S, Subramania G S, Luk T S, Decker M, Neshev D N, Brener I, Kivshar Y S 2015 *Nano Lett.* **15** 5369
- [25] Mie G 1908 *Ann. Phys.-Berlin* **330** 377
- [26] Wynne J J 1969 *Phys. Rev.* **178** 1295
- [27] Jha S S, Bloembergen N 1968 *Phys. Rev.* **171** 891
- [28] Yang Z J, Jiang R, Zhuo X, Xie Y M, Wang J, Lin H Q 2017 *Phys. Rep.* **701** 1

Enhanced third-harmonic generation in silicon metasurface^{*}Yang Jiu-Long¹⁾ Yuan Qing-Chen¹⁾ Chen Run-Feng¹⁾ Fang Han-Lin²⁾Xiao Fa-Jun¹⁾ Li Jun-Tao²⁾ Jiang Bi-Qiang^{1)†}Zhao Jian-Lin¹⁾ Gan Xue-Tao^{1)‡}

1) (MOE Key Laboratory of Material Physics and Chemistry under Extraordinary Conditions, and Shaanxi Key Laboratory of Optical Information Technology, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 22 May 2019; revised manuscript received 29 July 2019)

Abstract

We report the enhanced third-harmonic generation (THG) from a silicon metasurface consisting of an array of L-shaped nanoresonators. The L-shaped nanoresonator is designed as a small cuboid with a notch cut from one corner. And 16×15 L-shaped nanoresonators are arranged into an array with a square lattice. In order to fabricate the structure, a 600-nm-thick silicon layer is first deposited on a 500- μm -thick sapphire substrate, which is then patterned into the metasurface structure by using electron beam lithography and inductively coupled plasma dry etching process. To evaluate the linear optical property of the fabricated metasurface, a continuous-wave narrow band laser with a tunable wavelength range of 1530–1560 nm is employed to measure the transmission and reflection spectrum. The measurement results show a Fano resonance at a wavelength of 1548 nm when the incident laser is linearly polarized along the long arm of the L-shaped nanoresonator. Pumping at the resonant wavelength, the metasurface shows significant polarization sensitivity for the transmitted light and the reflected light. To excite the THG signal from the metasurface, a femtosecond pulsed laser with a tunable wavelength range of 1540–1560 nm is then employed as the pump. Strong THG signal is observed when the laser wavelength is tuned on the resonant wavelength (1548 nm), indicating a conversion efficiency of $\sim 3 \times 10^{-7}$. By comparing the THG signals triggered on- and off-resonance, an enhancement factor of 220 is extracted, which is attributed to the field-enhancement of the Fano resonance. The resonance enhanced THG signal also has polarization-dependence with an extinction ratio of 15 dB. These experimental results are verified well by numerical simulations based on a finite-element technique, including the Fano resonance and the enhanced THG process. By combining the numerically calculated electrical field of the resonant mode and the calculation of nonlinear polarizations, the resonance enhanced THG as well as its polarization-dependence are confirmed numerically. The realized strongly enhanced THG from the silicon metasurface promises to extend their linear optical functionalities into nonlinear regime.

Keywords: metasurface, third-harmonic generation, silicon

PACS: 42.65.Ky, 42.70.Nq, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.68.20190789

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017 YFA0303800), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61775183, 11634010), the Basic Research Plan of the Natural Science Research Project of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2017KJXX-12, 2018JM1058), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 3102019JC008, 3102018jcc034).

[†] Corresponding author. E-mail: bqjiang@nwpu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: xuetaogan@nwpu.edu.cn

三重简并拓扑半金属MoP中超快圆偏振光产生和调控光生热电流

加孜拉·哈赛恩 朱恪嘉 孙飞 吴艳玲 石友国 赵继民

Generation and control of photo-excited thermal currents in triple degenerate topological semimetal MoP with circularly polarized ultrafast light pulses

Jiazila Hasaien Zhu Ke-Jia Sun Fei Wu Yan-Ling Shi You-Guo Zhao Ji-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 207801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200031

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200031>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三重简并拓扑半金属磷化钼的时间分辨超快动力学

Time-resolved ultrafast dynamics in triple degenerate topological semimetal molybdenum phosphide

物理学报. 2020, 69(7): 077801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191816>

非线性克尔效应对飞秒激光偏振的超快调制

Ultrafast polarization modulation of laser pulses at terahertz frequencies via optical Kerr effect

物理学报. 2018, 67(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181450>

铁磁异质结构中的超快自旋流调制实现相干太赫兹辐射

Coherent terahertz radiation via ultrafast manipulation of spin currents in ferromagnetic heterostructures

物理学报. 2018, 67(19): 197202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181178>

磁性硅烯超晶格中电场调制的谷极化和自旋极化

Valley and spin polarization manipulated by electric field in magnetic silicene superlattice

物理学报. 2018, 67(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180080>

Fe₃GeTe₂纳米带的结构稳定性、磁电子性质及调控效应

Structure stability, magneto-electronic properties, and modulation effects of Fe₃GeTe₂ nanoribbons

物理学报. 2019, 68(20): 208502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191103>

拓扑绝缘体中的超快电荷自旋动力学

Ultrafast charge and spin dynamics on topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 227202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191433>

专题：太赫兹自旋光电子

三重简并拓扑半金属 MoP 中超快圆偏振光产生和调控光生热电流*

加孜拉·哈赛恩^{1)2)#} 朱恪嘉^{1)2)#} 孙飞¹⁾²⁾吴艳玲¹⁾ 石友国¹⁾³⁾ 赵继民^{1)2)3)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2020 年 1 月 6 日收到; 2020 年 4 月 6 日收到修改稿)

超快激光可以用来产生和调控拓扑量子材料中的拓扑相变和自旋极化电流, 这些光诱导产生的新奇物性源于材料中受到体系对称性保护的线性色散能带结构的简并节点. 作为一种同时具有两重和三重简并节点的拓扑半金属, 磷化钼 (MoP) 是一类非常独特的拓扑半金属体系. 本文初步探索了三重简并拓扑半金属晶体 MoP 中产生自旋极化电流和奇异光学响应的机理, 设计并搭建了以圆偏振光产生并调控光电流的实验装置. 首先采用该装置成功在拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中产生了光电流, 与国际上已报道的实验结果对比效果很好, 证明了实验装置的可行性和可靠性; 进而对 MoP 进行了同样的光电流产生与调控实验. 采用 400 nm 的圆偏振超快激光脉冲, 在样品不同位置成功观测到了电流信号, 分析认为其为热电流, 不是与三重简并拓扑特性相关的光电流. 这为未来进一步产生和调控光电流提供了重要的研究基础, 对于研究普遍的拓扑量子材料的光电流效应具有可借鉴的意义.

关键词: 光电流, 三重简并拓扑材料, 超快光谱, 自旋极化

PACS: 78.47.J-, 03.65.Vf, 78.20.Ek, 78.20.nb

DOI: 10.7498/aps.69.20200031

1 引言

外尔半金属是凝聚态物质中一种独特的拓扑物相, 它具有非平庸的拓扑能带结构, 在动量空间中具有手性相反的两重简并节点, 并且不同手性的节点总是成对存在, 在基础物性研究具有重要意义, 为“手征电子学”和信息器件的发展提供了新的契机^[1]. 自从理论预测和实验证实了具有两重简并

的外尔半金属存在后^[2,3], 科学家们致力于寻找简并度更为丰富的准粒子, 更预言了三重、六重以及八重简并态的可能存在^[4]. 随后实验上在 MoP 中同时观测到三重简并点^[5-7]和两重简并的外尔点, 并发现他们受到体系的旋转以及镜像对称性保护. 三重简并点的发现大大促进了人们对拓扑量子态的理解, 对探索新奇物理现象及发展新型电子器件提供了一个新的发展前景.

超快激光与物质的相互作用, 可以激发固体内

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2017YFA0303603, 2016YFA0300303, 2017YFA0302901)、国家自然科学基金 (批准号: 11574383, 11774408, 11774399)、中国科学院战略重点研究计划先导专项 B (批准号: XDB30000000)、中国科学院国际合作项目 (批准号: GJHZ1826)、北京市自然科学基金 (批准号: 4191003) 和中国科学院创新交叉团队项目资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

部的准粒子产生新奇的光学或电学效应. 例如, 时间分辨抽运-探测方法研究激发态准粒子的超快动力学, 包括非常规高温超导体^[8–11]、强关联体系^[12–14]、拓扑量子态^[15–17]、半导体材料^[18,19]等以及激光诱导及调控的电子相干性^[20–24]、晶格相干性^[15,16]、声波相干性^[25]、自旋波量子压缩态^[26,27]等. 激发光的偏振可用于产生和控制表面源自拓扑特性的自旋极化光电流^[28–34](通常只有 pA—nA^[32–34]). 2012 年, Mclver 等^[32]利用 795 nm 的激光对拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 进行探测, 成功观察到了源于拓扑绝缘体表面态贡献的光电流, 并发现改变光的偏振方向会逆转光电流的方向. 2017 年, 他们还使用中红外激光 (10.6 μm) 成功探测了拓扑半金属 TaAs^[33] 中的光电流, 并分辨了外尔费米子的手性. 2019 年, Ma 等^[34]在二类外尔半金属 TaIrTe₄ 中采用中红外激光 (4 μm) 观测到了较强的圆偏振光调控的光电流响应. 拓扑半金属 MoP 内部具有三重简并费米子的自旋状态, 光电流可以在其拓扑表面产生或控制自旋极化电流.

本文设计并搭建了激光产生并调控电流的实验装置, 在 Bi₂Se₃ 中成功探测到了对激光偏振依赖的光电流的变化. 采用上述装置, 用 400 nm 圆偏振激发光对 MoP 进行了光电流的探索, 以期激发及表征其三重简并费米子的手性特征或奇异表面态性质. 观测到了不同空间位置不随激发光偏振变化的电流信号, 判断其并非光电流而是热电流, 分析总结了 MoP 中没有产生光电流的原因. 本文的实验探索为研究更多的拓扑半金属和拓扑绝缘体材料的光电流响应提供了有益的借鉴, 为拓扑材料的光生热电流等的潜在应用提供了重要的物性基础.

2 实验

2.1 光电流的实验测量

采用中心波长为 800 nm, 重复频率为 250 kHz, 脉宽为 70 fs 的掺 Ti-蓝宝石飞秒激光光源以及倍频后的 400 nm 光源进行光电流实验. 实验装置如

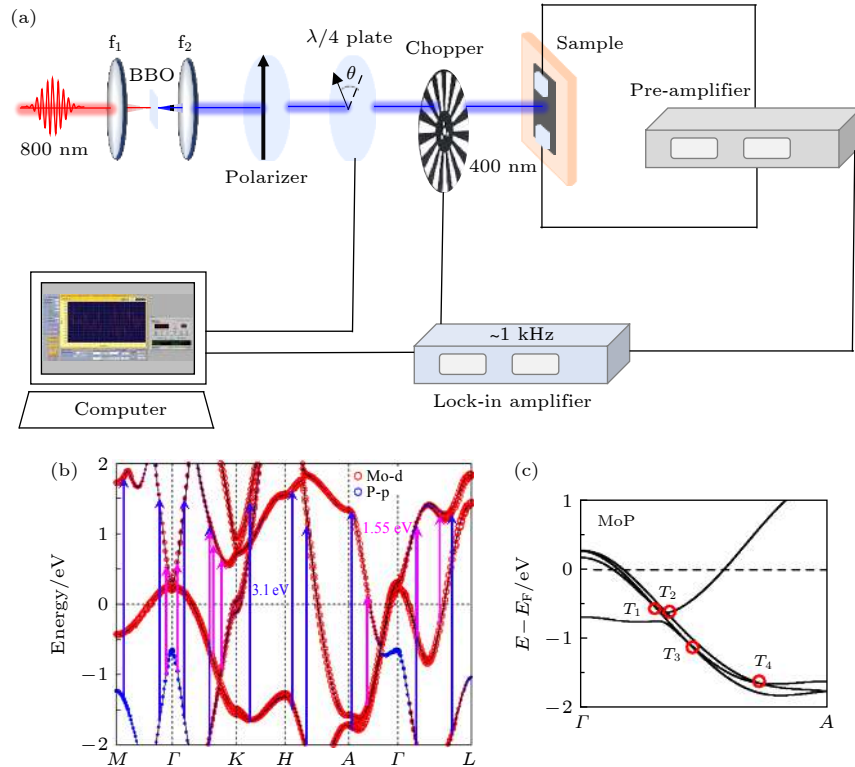


图 1 (a) 光电流产生和探测实验装置, f_1 和 f_2 为透镜, BBO 为倍频非线性晶体; (b) 800 nm (1.55 eV, 粉红色箭头) 和 400 nm (3.1 eV, 蓝紫色箭头) 脉冲激光可能激发的动量区域, 其中能带结构引自文献^[35] 计算结果; (c) MoP 中的 4 个三重简并点局域放大 (红色圆圈)^[35]

Fig. 1. (a) Schematic photocurrent experimental setup. f_1 and f_2 are focusing lenses. BBO is the doubling frequency nonlinear crystal; (b) the allowed excitation areas by 800 nm (1.55 eV, pink arrows) and 400 nm (3.1 eV, purple arrows) pulsed lasers, respectively. The band structure is adapted from Ref. [35]; (c) the four triple points are highlighted by the red circles^[35].

图 1(a) 所示, 800 nm (或经过 BBO 晶体倍频后的 400 nm) 超快激光脉冲经过偏振片后, 再通过旋转后面的 $\lambda/4$ 波片的角度周期性地改变出射光的偏振类型 (左旋光-线偏振光-右旋光). 最后入射光经过采样频率为 1 kHz 的斩波器调制后由焦距为 10 cm 的凸透镜聚焦到样品表面, 光斑直径大小为 60 μm . 由于光激发的电流信号非常小, 通常在 pA 至 nA 量级 [32–34], 需要在样品上制备两个电极接至前置放大器上将电流放大, 最终再通过锁相放大器按照斩波器的采样频率进行采集记录, 获得光电流的信号. 采用电动旋转装置精确调节 $\lambda/4$ 波片旋转的角度 θ , 由自行编制的 LabVIEW 软件对其进行控制. 图 1(b) 为引文 [35] 报道的 MoP 的能

带结构, 用粉红色和蓝紫色箭头分别表示 800 nm (1.55 eV) 和 400 nm (3.1 eV) 激光脉冲激发电子可能产生光电流的区域. 图 1(c) 为引文 [35] 报道的三重简并点, 是图 1(b) 的局域放大图. 红色圆圈为 4 个三重简并点.

2.2 样品的表征

MoP 的单晶通过固相反应合成, 样品制备详情见文献 [5]. 用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 观察样品表面, 图 2(a) 展示了样品整体的 SEM 扫描图像, 图 2(e), (f) 分别展示了样品在 5 和 20 μm 分辨率下的 SEM 扫描图像, 大小约为 1 mm $\times$ 1 mm, 样品厚度为 162 μm ,

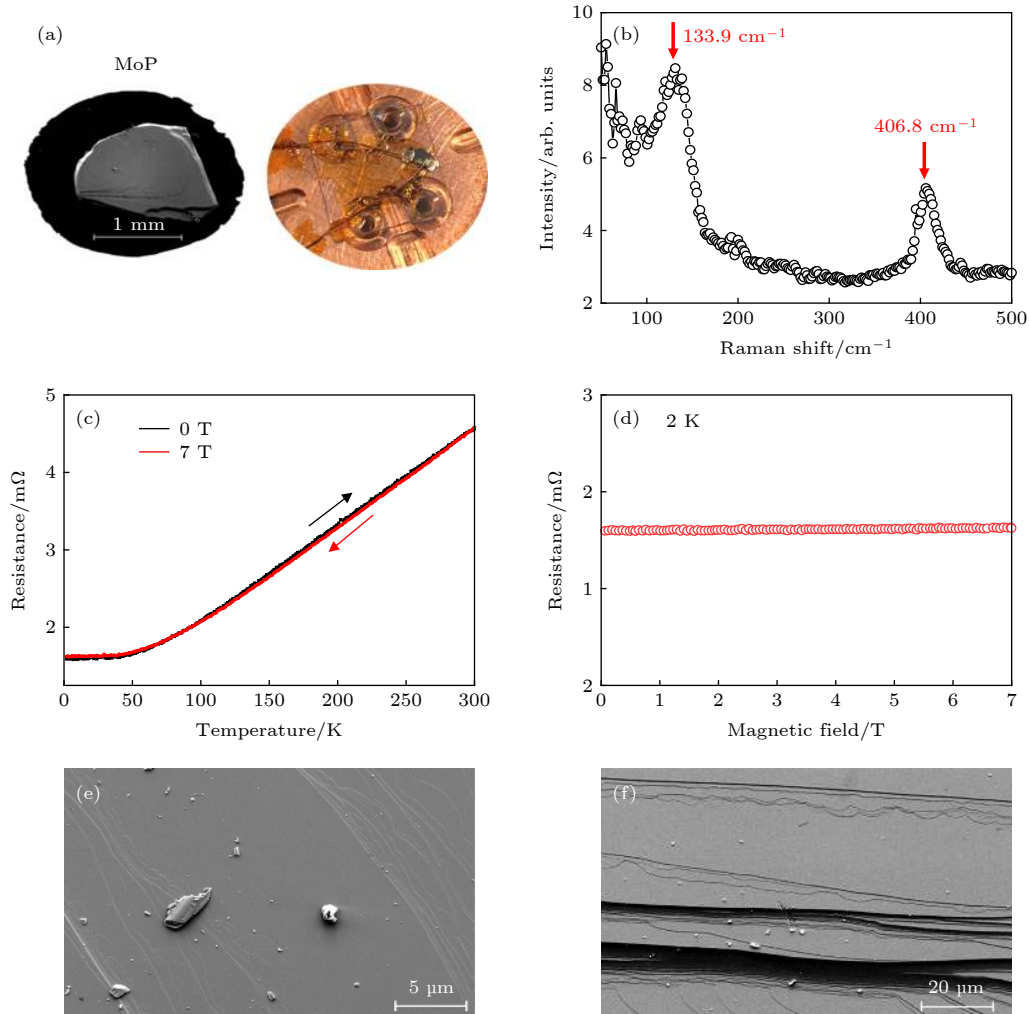


图 2 MoP 样品的表征 (a) 光电流实验所使用的 MoP 样品, 左图为 SEM 图像, 右图为加电极后粘到铜托上的样品实物图; (b) 常温下的 Raman 光谱, 红色箭头标出两个拉曼峰; (c) 0 和 7 T 下的电输运测量; (d) 2 K 温度下的电阻随磁场的变化; (e) 5 μm 分辨率样品局部放大 SEM 图; (f) 20 μm 分辨率样品局部放大 SEM 图

Fig. 2. Characterizations of the MoP sample in the photocurrent experiment: (a) SEM image (left panel) and the sample after adding the electrodes (right panel); (b) Raman spectroscopy at room temperature, two red arrows mark the Raman peaks; (c) temperature dependence of the resistance at 0 and 7 T external magnetic field; (d) magnetic field dependence of resistance at 2 K; (e) SEM image with a resolution of 5 μm ; (f) SEM image with a resolution of 20 μm .

其表面非常平整, 适合用于光电流实验及其他表征. 图 2(a) 右图展示了样品加上两个电极后底部通过低温胶粘在铜托上的实物图, 两根直径为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的 Pt 丝的一端通过银胶粘在样品两侧的表面上, 另一端连接到外电路上.

对样品进行了 Raman 和输运表征. 图 2(b) 为 MoP 样品的 Raman 散射光谱, 采用 532 nm 波长、 0.9 mW 功率的线性偏振连续激光作为光源进行了近场共聚焦拉曼光谱测量, 透过一个 $50\times$ 的物镜汇聚到样品表面, Raman 光谱的分辨率为 2 cm^{-1} . 从获得的 Raman 光谱中可以看到, 在 133.9 和 406.8 cm^{-1} 处各出现了一个 Raman 峰, 尚未发现有关 MoP 的详细的 Raman 研究工作被报道. 图 2(c) 为 MoP 在 0 和 7 T 磁场下进行的电输运测量, 其中黑色曲线为不加磁场时的数据 (黑色箭头表示升温过程), 红色曲线为 7 T 磁场下的测量数据 (红色箭头表示降温过程). 由图 2(c) 中曲线可以看出, 在有无磁场条件下, 电阻率随温度的变化曲线基本重合, 均在大约 50 K 附近出现转折.

说明磁场不会对 MoP 的输运特性产生影响. 在 0 K 时电阻率不为 0 , 经计算剩余电阻率 (residual resistance ratio, RRR) 大约为 $\text{RRR} = R_{300\text{ K}}/R_{2\text{ K}} = 2.87$; 与文献 [35] 的结果趋势相似, 仅 RRR 有些差异, 可能与样品生长条件不同、掺杂浓度不同、电极接触电阻、或样品表面有氧化等有关. 图 2(d) 所示为 MoP 在 2 K 温度下测得的电阻随磁感应强度的变化曲线, 图 2(d) 中显示其电阻随磁场基本不变; 这也与文献 [35] 报道的数值有较大出入, 可能是同样原因造成, 或者系不同样品三重简并点离费米面距离不一样所致.

3 实验结果和讨论

为了验证实验装置的可靠性, 首先利用上述实验装置对拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 进行光电流探测实验, 成功观测到了对偏振依赖的光电流信号 (图 3). 图 3(a) 为光电流实验的示意图, α 为激光入射方向与样品表面法线的夹角, θ 为 $\lambda/4$ 波片旋转的角度,

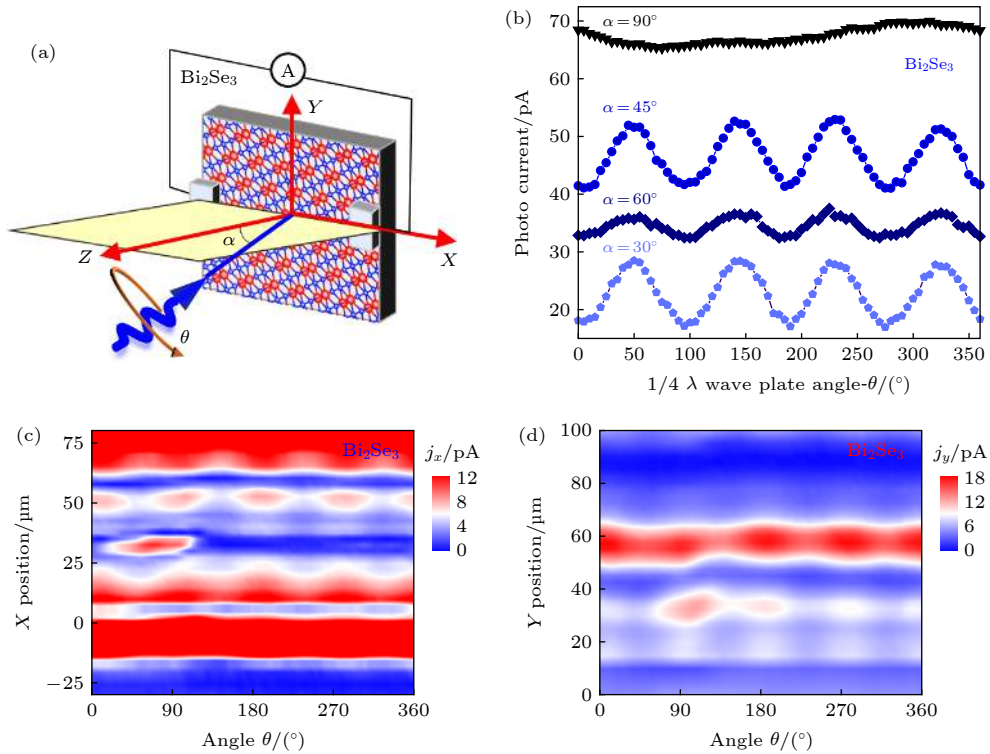


图 3 (a) 光电流实验示意图; (b) 不同入射角情形下 Bi_2Se_3 样品的光电流强度对激发光圆偏振度的依赖关系 (有 offset); (c) 光 45° 入射 Bi_2Se_3 样品情形下, 扫描 X 方向位置, 光电流强度对偏振的依赖关系图; (d) 光 45° 入射 Bi_2Se_3 样品情形下, 扫描 Y 方向位置, 光电流强度对偏振的依赖关系图

Fig. 3. (a) Schematic of the experimental geometry; (b) photocurrent intensity depending on the polarization of the laser beam under different incident angles, which is offset for clarity; (c) photocurrent intensity depending on the sample position along the X axis, where the incident angle of ultrafast pulses is 45° ; (d) photocurrent intensity depending on the sample position along the Y axis, with 45° incidence angle.

样品表面标记为 XY 平面. 图 3(b) 为不同 α 角度下光电流随 $\lambda/4$ 波片旋转角度的变化, 采用中心波长为 800 nm 的激光脉冲, 入射光斑相对于样品的位置 (对应图 3(a) 坐标) 为 (0 μm , 30 μm). 从图 3 可以看到, 其光电流随 θ 改变呈周期性变化, 说明光电流的强度受到了激发光偏振类型的周期性调制. 图 3(c), (d) 为激发光在 45° 入射下, 激光在 X 和 Y 方向的不同位置的光电流变化的彩图, 此图清楚地显示了不同位置下光电流受圆偏振周期性调制的特点, 从图 3(c), (d) 中可以看出, 在实验中探测到的电流由两部分组成, 一部分是与激光偏振类型无关, 仅与光斑位置有关的热电流; 另一部分是与激光偏振类型紧密相关的光电流. 本研究组的实验范式与国际上已经发表的工作相符, 观测到所测信号受到 $\lambda/4$ 波片调控 [32], 说明了实验方法的有效性. 本研究组实验报道了一种实验构型, 与文献 [32] 的图 2(b) 实验构型相符, 实验结果接近 (注: 文献 [32] 是 15 K 的实验结果, 本研究组的是室温结果), 与图 2(a),(c) 构型不同, 结果没有可比性. 在进行光电流实验及其所需样品与器件制备方面, 本研究组也积累了比较成熟的经验和技巧, 这为 MoP 的光电流实验探测提供了光学输运实验和样品器件制备两方面的基础.

接下来分别采用 800 和 400 nm 的激发光对 MoP 样品进行了类似的光电流实验. MoP 的晶体结构如图 4(a) 所示, 其空间群为 $P\bar{6}m2$, 具有 C_{3z} 旋转对称性和 M_y, M_z 两种镜像对称性 [5]. 图 4(a) 中, 紫色实心球为 P 原子, 位于 (0, 0, 0) 的顶点位置; 棕色实心球为 Mo 原子, 位于 (1/3, 2/3, 1/2) 的体内位置. 图 4(b) 为光激发样品时的空间位置示意图. 采用 800 nm 波长 (能量 1.55 eV) 和 400 nm 波长 (能量 3.1 eV) 的激光分别进行了光电流的实验, 其中入射角 $\alpha = 45^\circ$. 实验表明, 在 800 nm 激发下, 没有观察到光电流或热电流的信号; 在 400 nm 激发下, 观测到微弱的电流信号. 图 4(c) 中展示了该电流信号, 其中红色和蓝色小球分别代表在两个对称位置 P_1 和 P_2 处 (图 4(b)) 测得的电流强度, 作为对比同时展示了没有激光照射时的测量结果 (灰色小球). 在整个对比实验过程中, 实验室灯光是关闭的, 以剔除其他光源引起的电流效应. 图 4(c) 实验数据显示, 在没有激光照射下, 测量的均值为 0; 在有激光脉冲照射时, 在 P_1 和 P_2 两处测量到非零的电流信号 (红色和蓝色区域的中间深色横条为测量值的均值). 该电流信号是激光照射造成的样品电流, 我们认为是光照下样品表面形成了温度梯度, 进而引起的热电流, 理由有两点. 第一, 图 4(c) 的实验结果没有表现出电

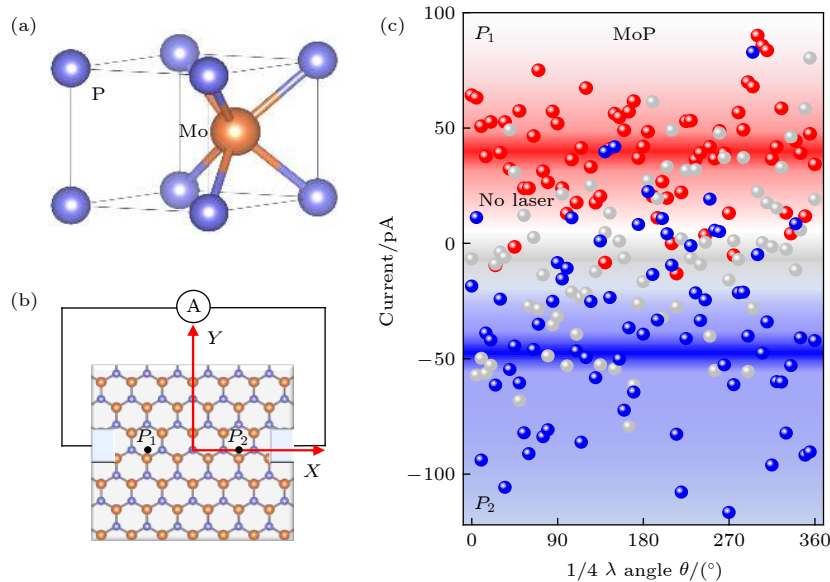


图 4 (a) MoP 样品的晶格结构示意图; (b) 光激发样品的光斑位置示意图; (c) 400 nm 超快激光照射 MoP 样品的 P_1 和 P_2 两个对称位置时, 分别测得的电流随偏振的依赖关系. 红色和蓝色代表 P_1 和 P_2 两个位置, 灰色为不加光照射时测得的电流

Fig. 4. (a) Schematic lattice structure of MoP, purple and brown spheres represent P and Mo atoms, respectively; (b) schematic diagram of the experiment illustrating the two photoexcitation positions on the sample; (c) polarization dependence of the current intensity at P_1 and P_2 under 400 nm light excitation. Solid dots in red and blue are current intensity data obtained at P_1 and P_2 , respectively. Gray dots donate the situation without any light excitation.

流信号对角度的依赖. 对图 4(c) 的数据进行傅里叶变换, 结果完全为噪声, 没有峰值迹象, 在目前实验噪声水平上可以确认没有角度依赖. 这与图 3(b) 的周期性实验结果不同, 说明没有观测到光电流的典型特征. 第二, 在 P_1 和 P_2 两处对称位置测得的电流信号绝对值相同, 方向相反, 这是热电流的典型特征.

分析在实验中未能在 MoP 单晶中观测到偏振依赖类型的光电流可能的原因有: 1) 虽然能量匹配, 但是其中只有很小一部分是直接或间接激发了三重简并点附近的电子, 在这一小部分电子中可能有一部分在室温下失去了拓扑特性, 剩余的部分自旋还受扩散等因素影响使得自旋寿命为有限, 最终的效果是使得探测光电流很具挑战性; 2) 电极制作技术不够精密, 接触电阻太大, 使得信号被淹没在背景之中, 但从较为成功的 Bi_2Se_3 对比实验看来, 这方面的影响并不是决定性的; 3) MoP 的表面存在杂质或者已经氧化; 4) 在该体系中, 外尔锥或三重简并锥不够倾斜, 不同的外尔锥附近的光激发载流子产生的电流相互抵消, 总的净电流为 0. 针对以上可能的原因, 为了进一步探测该体系中的光电流响应, 对于实验的方案进行了改进, 包括: 1) 选取更为合适的激发波长, 例如中远红外、THz 波段等, 但此方法面临拓扑量子态深埋于费米面以下等挑战; 2) 对样品电极制备进行更为精密的微加工处理, 进一步减小接触电阻; 3) 对样品表面进行抛光处理, 必要情况下尝试进行原位生长测量; 4) 增加对样品的外场调控, 诸如磁场、应力场等.

4 结 论

本研究组设计并搭建了超快圆偏振激光调控光电流的实验装置, 并成功在拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中观测到了随 $\lambda/4$ 波片角度依赖的周期性变化的光电流信号, 说明实验装置的有效性和可靠性. 进一步对拓扑半金属 MoP 进行了光电流实验的初步探索, 在 400 nm 激光照射下明确地探测到了热电流信号, 为下一步在 MoP 中产生和调制光电流信号提供了重要的实验基础, 也为研究普遍的拓扑量子材料的光电流效应提供了更为广阔的空间.

参考文献

- [1] Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015001
- [2] Wan X G, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [3] Huang X C, Zhao L X, Long Y J, Wang P P, Chen D, Yang Z H, Liang H, Xue M Q, Weng H M, Fang Z, Dai X, Chen G F 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031023
- [4] Bradlyn B, Cano J, Wang Z J, Vergniory M G, Felser C, Cava R J, Bernevig B A 2016 *Science* **353** 6299
- [5] Lü B Q, Feng Z L, Xu Q N, Gao X, Ma J Z, Kong L Y, Richard P, Huang Y B, Strocov V N, Fang C, Weng H M, Shi Y G, Qian T, Ding H 2017 *Nature* **546** 627
- [6] Chi Z H, Chen X L, An C, et al. 2018 *npj. Quantum. Materials* **3** 28
- [7] Zhu Z M, Winkler G W, Wu Q S, Li J, Soluyanov A A 2016 *Phys. Rev. X* **6** 031003
- [8] Tian Y C, Zhang W H, Li F S, Wu Y L, Wu Q, Sun F, Zhou G Y, Wang L L, Ma X C, Xue Q K, Zhao J M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 107001
- [9] Wu Q, Zhou H X, Wu Y L, Hu L L, Ni S L, Tian Y C, Sun F, Zhou F, Dong X L, Zhao Z X, Zhao J M 2020 *Chin. Phys. Lett. (Express Letter)* **37** 097802
- [10] Toda Y, Kawanokami F, Kurosawa T, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **90** 094513
- [11] Cao N, Long Y B, Zhang Z G, Gao L J, Yuan J, Zhao B R, Zhao S P, Yang Q S, Zhao J M, Fu P M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2543 (in Chinese) [曹宁, 龙拥兵, 张治国, 高丽娟, 袁洁, 赵伯儒, 赵士平, 杨乾生, 赵继民, 傅盘铭 2008 物理学报 **57** 2543]
- [12] Wu Y L, Yin X, Hasaien J, Ding Y, Zhao J M 2020 *Chin. Phys. Lett. (Express Letter)* **37** 047801
- [13] Hu L L, Yang M, Wu Y L, Wu Q, Zhao H, Sun F, Wang W, He R, He S L, Zhang H, Huang R J, Li L F, Shi Y G, Zhao J M 2019 *Phys. Rev. B* **99** 094307
- [14] Hsieh D, Mahmood F, Torchinsky D H, Cao G, Gedik N 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035128
- [15] Sun F, Yang M, Yang M W, Wu Q, Zhao H, Ye X, Shi Y G, Zhao J M 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 116301
- [16] Sun F, Wu Q, Wu Y L, Zhao H, Yi C J, Tian Y C, Liu H W, Shi Y G, Ding H, Dai X, Richard P, Zhao J M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 235108
- [17] Wang M C, Qiao S, Jiang Z, Luo S N, Qi J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 036601
- [18] Aku-Leh C, Zhao J M, Merlin R, Menéndez J, Cardona M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205211
- [19] Bragas A V, Aku-Leh C, Costantino S, Ingale A, Zhao J M, Merlin R 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205306
- [20] Wu Y L, Wu Q, Sun F, Cheng C, Meng S, Zhao J M 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 11800
- [21] Wu R, Zhang Y L, Yan S C, Bian F, Wang W L, Bai X D, Lu X H, Zhao J M 2011 *Nano Lett.* **11** 5159
- [22] Hu L L, Sun F, Zhao H, Zhao J M 2019 *Opt. Lett.* **44** 5214
- [23] Wu Y L, Zhu L L, Wu Q, et al. 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 241110
- [24] Wang W H, Wu Y L, Wu Q, Hua J J, Zhao J M 2016 *Sci. Rep.* **6** 107001
- [25] Tian Y C, Tian H, Wu Y L, Zhu L L, Tao L Q, Zhang W, Shu Y, Xie D, Yang Y, Wei Z Y, Lu X H, Ren T L, Shih C K, Zhao J M 2015 *Sci. Rep.* **5** 10582
- [26] Zhao J M, Bragas A V, Lockwood D J, Merlin R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 107203
- [27] Zhao J M, Bragas A V, Merlin R, Lockwood D J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 184434
- [28] Chan C K, Lindner N H, Refael G, Lee P A 2017 *Phys. Rev. B* **95** 041104

- [29] Morimoto T, Zhong S D, Orenstein J, Moore J E 2016 *Phys. Rev. B* **94** 245121
- [30] Juan F D, Grushin A G, Morimoto T, Moore J E 2017 *Nat. Commun.* **8** 15995
- [31] Morimoto T, Nagaosa N 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501524
- [32] McIver J W, Hsieh D, Steinberg H, Herrero P J, Gedik N 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 96
- [33] Ma Q, Xu S Y, Chan C K, Zhang C L, Chang G Q, Lin Y X, Xie W W, Palacios T, Lin H, Jia S, Lee P A, Herrero P J, Gedik N 2017 *Nat. Phys.* **13** 842
- [34] Ma J C, Gu Q Q, Liu Y N, Lai J W, Yu P, Zhuo X, Liu Z, Chen J H, Feng J, Sun D 2019 *Nat. Mater.* **18** 476
- [35] Kumar N, Sun Y, Nicklas M, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 2475

SPECIAL TOPIC—Terahertz spintronic optoelectronics

Generation and control of photo-excited thermal currents in triple degenerate topological semimetal MoP with circularly polarized ultrafast light pulses*

Jiazila Hasaien^{1)2)#} Zhu Ke-Jia^{1)2)#} Sun Fei¹⁾²⁾ Wu Yan-Ling¹⁾
Shi You-Guo¹⁾³⁾ Zhao Ji-Min^{1)2)3)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 6 January 2020; revised manuscript received 6 April 2020)

Abstract

Ultrafast spectroscopy is a powerful method to generate and control topological phase transitions and spin-polarized electrical currents in topological quantum materials. These light-induced novel physical properties originate from the topologically nontrivial states of Dirac and Weyl fermions. The topological semimetal molybdenum phosphide (MoP) exhibits double and triple degenerate points in the momentum space. We present the preliminary results of spin-polarized electrical currents and optical response investigations of MoP. We design and construct an experimental setup to perform the photocurrent generation and control by circularly polarized light in topological insulator Bi₂Se₃. The results compare well with those reported, which confirms the validity and reliability of our experimental setup. Further, we conduct the photocurrent experiment on MoP by using 400 nm laser pulses for excitation and successfully detect the current signals at different sample positions. We attribute the observed currents to photo-induced thermal currents (not the photo current associated with the triple degenerate topological properties), which facilitates generating and controlling photocurrents in MoP in the future investigation. Our thermal current investigations are of essence for further exploring the photocurrents in various types of topological quantum materials.

Keywords: photocurrent, triple degenerate topological material, ultrafast spectroscopy, spin polarization

PACS: 78.47.J-, 03.65.Vf, 78.20.Ek, 78.20.nb

DOI: 10.7498/aps.69.20200031

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2017YFA0303603, 2016YFA0300303, 2017YFA0302901), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574383, 11774408, 11774399), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB30000000), the International Partnership Program of CAS (Grant No. GJHZ1826), the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 4191003), and the CAS Interdisciplinary Innovation Team.

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

三重简并拓扑半金属磷化钼的时间分辨超快动力学

姜聪颖 孙飞 冯子力 刘世炳 石友国 赵继民

Time-resolved ultrafast dynamics in triple degenerate topological semimetal molybdenum phosphide

Jiang Cong-Ying Sun Fei Feng Zi-Li Liu Shi-Bing Shi You-Guo Zhao Ji-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 077801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191816

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191816>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

拓扑半金属材料角分辨光电子能谱研究进展

Progress of ARPES study on topological semimetals

物理学报. 2019, 68(22): 227102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191544>

拓扑半金属ZrSiSe器件中面内霍尔效应的观测

Observation of planar Hall effect in topological semimetal ZrSiSe device

物理学报. 2019, 68(22): 227203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191501>

拓扑材料中的超导

Superconductivity in topological materials

物理学报. 2020, 69(2): 020301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191627>

非线性克尔效应对飞秒激光偏振的超快调制

Ultrafast polarization modulation of laser pulses at terahertz frequencies via optical Kerr effect

物理学报. 2018, 67(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181450>

铁磁异质结构中的超快自旋流调制实现相干太赫兹辐射

Coherent terahertz radiation via ultrafast manipulation of spin currents in ferromagnetic heterostructures

物理学报. 2018, 67(19): 197202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181178>

专题：拓扑物理前沿与应用

三重简并拓扑半金属磷化钼的时间分辨超快动力学*

姜聪颖¹⁾³⁾ 孙飞¹⁾²⁾ 冯子力¹⁾²⁾ 刘世炳³⁾ 石友国¹⁾⁴⁾ 赵继民^{1)2)4)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 物理科学学院, 北京 100049)

3) (北京工业大学激光工程研究院, 强场与超快光子学实验室, 北京 100124)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2019 年 11 月 30 日收到; 2019 年 12 月 27 日收到修改稿)

拓扑半金属磷化钼 (MoP) 同时具有三重和二重简并费米子. 为了研究其费米面以上的激发态超快动力学特性, 对其进行了时间分辨超快泵浦-探测实验. 获得了 MoP 的准粒子动力学, 包含来源于电子-声子散射的快分量, 寿命为 0.3 ps, 以及来源于声子-声子散射的慢分量, 寿命为 150 ps. 温度依赖的研究表明, 快分量和慢分量的弛豫寿命均随着温度的增加产生微小增大. 同时还激发并探测到一支相干态声学支声子, 其由热应力引起, 频率为 0.033 THz 且不随温度而改变. 对于 MoP 激发态准粒子超快动力学以及相干态声子的研究为理解该体系总体的激发态超快动力学特性以及电子-声子相互作用对温度的依赖提供了有益的实验依据.

关键词: 超快光谱, 三重简并费米子, 电子-声子耦合, 拓扑半金属**PACS:** 78.47.jg, 78.47.J-, 71.38.-k, 03.65.Vf**DOI:** 10.7498/aps.69.20191816

1 引言

过去二十余年, 拓扑量子态^[1] 研究在凝聚态物理领域取得了诸多进展, 尤其是具有四重简并特征的 Dirac 型拓扑半金属^[2,3] 和具有两重简并的 Weyl 半金属^[4,5] 相继被理论预测和实验证实. 由于凝聚态物质中存在丰富的对称性, 使得具有更丰富简并度的准粒子成为了可能. 2016 年 Bernevig 等^[6] 从空间群的对称性出发, 预言了可能存在于固体中的三重、六重以及八重简并态. 随后实验上在 MoP 单晶的动量空间中同时观测到受到旋转和镜像对称性保护的三重简并点^[7-9] 和两重简并的 Weyl

点, 这大大拓展和加深了人们对于拓扑量子态的理解. 为了探索该体系中存在的复杂拓扑能带结构对激发态准粒子可能的影响, 我们利用超快光谱学手段, 对其激发态准粒子动力学进行了温度依赖的实验研究.

超快时间分辨泵浦-探测实验是探测凝聚态体系中非平衡态准粒子动力学过程的有效手段. 在非高温超导体^[10-14]、拓扑量子材料^[15-17]、强关联材料^[18,19]、二维材料^[20-23]、磁性材料^[24,25]、半导体材料^[26,27] 等体系的玻色型元激发、能隙的打开、相干态声子的产生和探测等物理过程的研究中有重要的应用. 本文通过超快时间分辨泵浦-探测实验对具有三重简并费米子特征的拓扑半金属 MoP

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0303603, 2016YFA0300303, 2017YFA0302901)、国家自然科学基金 (批准号: 11574383, 11774408, 11774399)、中国科学院战略性先导科技专项 B (批准号: XDB30000000)、中国科学院国际合作项目 (批准号: GJHZ1826)、北京市自然科学基金 (批准号: 4191003) 和中国科学院创新交叉团队资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

的激发态准粒子超快动力学和相干态声子进行了系统研究. 实验观测到两个特征寿命分别为 0.3 和 140 ps 的弛豫过程和一支频率为 0.033 THz 的相干态声学支声子. 值得一提的是, 温度依赖的研究揭示了温度在该体系的电子-声子耦合过程扮演了非常重要的角色^[16], 对全面理解该体系复杂的拓扑能带结对于激发态准粒子动力学特性的影响以及人为调控其拓扑特性和相互作用等提供有效的思路.

2 实验方法

利用中心波长为 800 nm, 重复频率为 250 kHz, 脉宽为 75 fs 的掺 Ti-蓝宝石飞秒激光光源进行时间分辨超快动力学实验. 激光被分束片分为泵浦光和探测光两束, 经过聚焦后, 最终在样品表面重合. 其中泵浦光把样品处于基态的电子激发到激发态, 探测光通过电动延迟位移台, 精密控制其到达样品表面的时间. 通过测量探测光经过样品表面后的反

射光的瞬态变化率, 获得时间分辨的准粒子超快动力学信息. 由于该信号通常淹没在巨大的噪声背底中, 需要用到锁相放大技术, 即利用斩波器对泵浦光进行斩波调制再利用锁相放大器进行采样, 斩波频率为 1 kHz. 为了进一步提高信噪比, 反射光的信号采集使用了平衡探测技术, 在探测光入射到样品表面之前, 分出一束参考光, 将探测光的反射光和参考光同时通过平衡探测器进行收集, 记录两束光的差值. 通过平衡探测技术, 有效地抑制了激光功率涨落引起的噪声, 将信噪比提高了 1—2 个数量级. 实验中使用的泵浦光和探测光的功率分别为 3.0 mW 和 1.0 mW. 所用 MoP 单晶样品利用固态反应法合成.

3 结果与讨论

样品大小约为 1 mm × 1 mm. 图 1(b) 展示了固定在铜托上样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图片, 由于 MoP 单晶是绝缘体, 进行 SEM 测量时电子

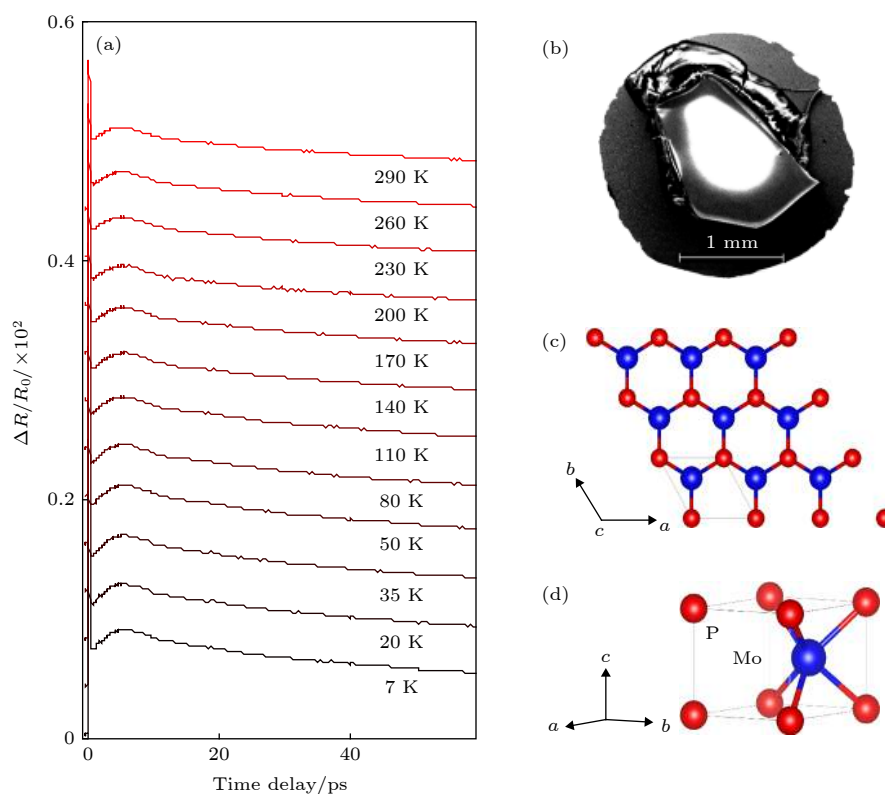


图 1 MoP 的时间分辨超快动力学过程 (a) 温度从 7 K 到 290 K 变化的 $\Delta R/R_0$ 曲线; (b) 进行泵浦探测实验所用 MoP 样品的 SEM 图片; (c) 和 (d) 分别为 MoP 样品在不同角度下的晶格结构. 蓝色和红色小球分别代表 Mo 原子和 P 原子

Fig. 1. Time-resolved pump-probe spectroscopy showing the ultrafast dynamics of MoP: (a) The $\Delta R/R_0$ of MoP at several typical temperatures from 7 to 290 K; (b) SEM image of our sample; (c) and (d) Schematic lattice structures of MoP. Blue and red balls: Mo and P atoms, respectively.

会富集在样品表面, 因此其 SEM 图片非常明亮. SEM 结果表明我们合成的样品表面平整光滑, 适合进行光学实验探测. MoP 的晶体具有 Pm2(编号 187) 空间群结构, 该结构具有旋转对称性 C_{3z} 和镜像对称性 M_y 和 M_z [7]. 图 1(c) 和图 1(d) 分别展示了不同角度下的晶格结构, 其中蓝色实心球为 Mo 原子, 红色实心球为 P 原子. 在 MoP 组成的基本六面体结构单元中, P 原子位于 (0, 0, 0) 的顶点位置, Mo 原子位于 (1/3, 2/3, 1/2) 的体内位置[7].

图 1(a) 展示了 MoP 单晶时间分辨的超快动力学原始数据, 其相对反射率瞬态变化值 ($\Delta R/R_0$) 信号由准粒子弛豫贡献的 e 指数衰减和相干态声子贡献的振荡两部分组成, 定量分析在后续段落中给出了详细讨论. 从图 1(a) 可以看出, 随着温度升高, 其动力学过程没有发生非常明显的变化. 为了更加清晰地展示温度依赖的动力学结果, 图 2 给出了原始数据的二维彩图, 从中同样可以看出, 随着温度的升高, 除了动力学曲线的绝对幅值 (图中颜色) 发生渐变外, 没有表现出其他明显的相变特征.

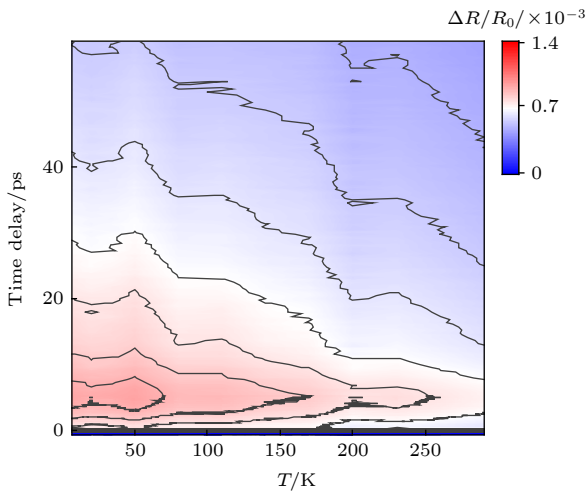


图 2 温度依赖的动力学二维彩图

Fig. 2. 2D mapping diagram of temperature-dependent dynamics.

在泵浦-探测实验中, 当泵浦光脉冲抵达样品表面时, 电子从基态被激发到激发态形成光生载流子, 其态密度正比于入射的泵浦光的光通量. 随后, 这些光生载流子通过电子-电子散射、电子-声子散射、声子-声子散射等过程逐渐弛豫回基态, 弛豫过程满足 e 指数衰减的规律. 一般地, 不同的 e 指数

对应不同的衰减通道, 具有不同的特征寿命. 本工作中 MoP 单晶超快动力学的定性表现出两个不同时间尺度的动力学弛豫分量, 并在准粒子弛豫过程的贡献之外还叠加有一个快速衰减的振荡分量, 可能来源于相干态声子. 同时考虑准粒子超快弛豫和相干态声子的贡献, $\Delta R/R_0$ 信号可以由如下函数定量描述:

$$\begin{aligned} \Delta R/R_0 = & A_0 \exp(-t/\tau_{ph}) \sin(2\pi f t + \varphi) \\ & + A_{fast} \exp(-t/\tau_{fast}) \\ & + A_{slow} \exp(-t/\tau_{slow}), \end{aligned} \quad (1)$$

其中 A_{fast} 和 A_{slow} 分别表示两个弛豫过程的幅值; τ_{fast} 和 τ_{slow} 分别表示两个弛豫过程的寿命; f , A_0 , φ , 和 τ_{ph} 分别表示相干态声子的频率、振幅、初相位以及寿命. 图 3 展示了 7 K 温度下利用 (1) 式对 $\Delta R/R_0$ 信号进行拟合的结果, 其中黑色圆圈代表原始数据, 蓝色曲线为拟合结果, 从中可以看出拟合结果与原始数据符合得较好. 据此获得了在 7 K 温度下, 两个准粒子弛豫过程的寿命分别为 0.16 ps 和 128 ps, 相干态声子的频率为 0.03 THz, 初相位为 -0.16π , 声子寿命大约为 4.7 ps. 由图 1(a) 易见, 动力学行为在各个温度下相似, 采用 (1) 式对各个温度均进行了拟合, 拟合结果也相似, 此处不再展示其它温度结果. 在图 3 的插图中展示相干

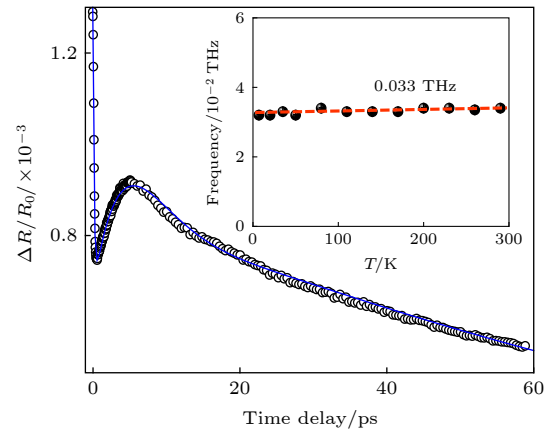


图 3 温度为 7 K 的 $\Delta R/R_0$ 的拟合结果, 其中空心圆圈代表原始实验数据, 蓝色实线代表拟合曲线. 插图为激发的相干态声学支声子的频率对温度的依赖, 在整个温区均为 0.033 THz

Fig. 3. Fitting of the $\Delta R/R_0$ at 7 K, where the black circles represent the raw data and the blue curve represents the fitting result, respectively. The inset illustrates the temperature dependence of the frequency of the coherent acoustic phonon, which stays 0.033 THz for the whole temperature range.

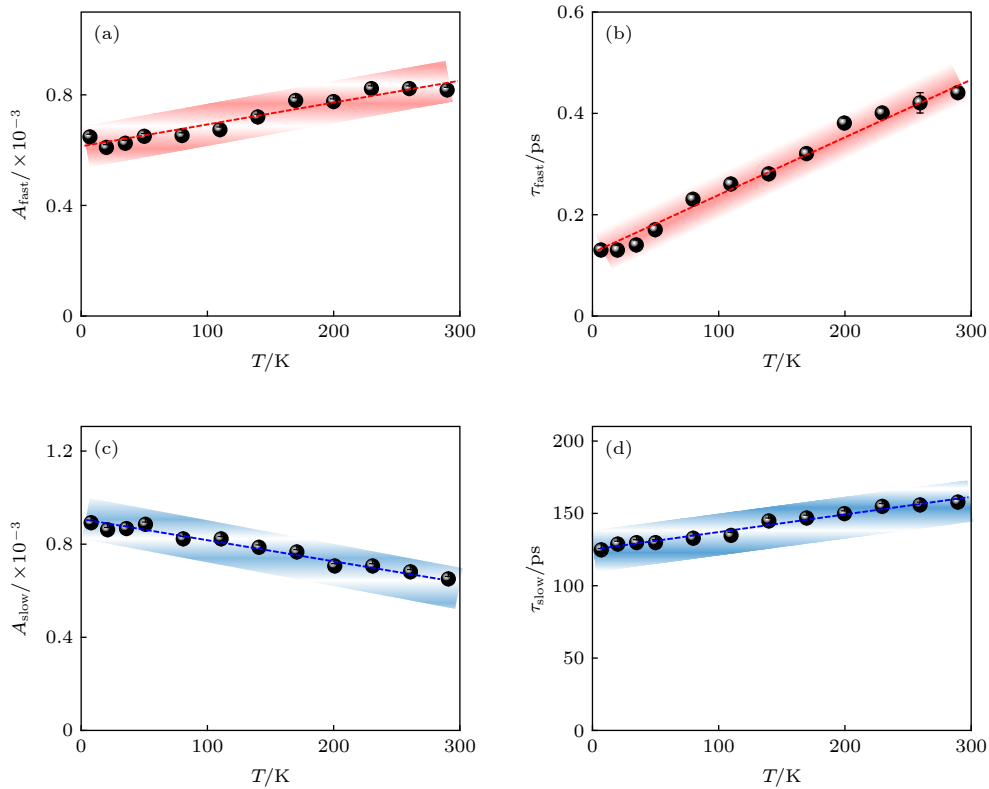


图4 光激发载流子的弛豫过程对温度的依赖 (a) A_{fast} , (b) τ_{fast} , (c) A_{slow} 和 (d) τ_{slow} 分别表示快分量和慢分量的幅值和寿命随温度的变化. 红色和蓝色分别代表快分量和慢分量

Fig. 4. Temperature dependence of the amplitudes and lifetimes: (a) A_{fast} , (b) τ_{fast} , (c) A_{slow} 和 (d) τ_{slow} . The red and blue lines denote the fast and slow components, respectively.

态声子的频率对温度的依赖关系, 声子频率稳定在 0.03 THz 附近, 基本不随温度变化^[15].

进一步利用 (1) 式对不同温度下的 $\Delta R/R_0$ 信号进行了拟合, 拟合参数对温度的依赖汇总在图 4 中. 图 4(a) 和图 4(b) 分别展示了快分量的幅值与寿命对温度的依赖, 该过程的特征寿命为 0.18—0.42 ps, 该时间尺度下反应的物理过程一般为电子-声子散射弛豫通道. 图 4(a) 和图 4(b) 中的红色虚线表征了振幅和寿命随温度的变化趋势, 这两者都随着温度增加而增加.

图 4(c) 和图 4(d) 展示了慢分量的幅值和寿命对温度的依赖规律, 该分量的特征寿命为 125—158 ps, 该时间尺度下发生的物理过程一般是源于声子-声子散射过程. 其幅值随着温度的上升线性的减小, 这与通常所观察到的许多固体材料中的规律一致^[13,14]. 对温度的依赖关系表明声子-声子散射在研究的温度区间没有发生突变. 图 4(d) 表明慢分量的寿命随着温度的上升略有增加. 室温下该弛豫过程的特征寿命相比较液氮温度增加了大约 26%, 这与许多其它材料表现出特性不同^[10,13], 它

的物理起源值得进一步研究.

4 结 论

本文对 MoP 进行了超快时间分辨泵浦-探测实验, 得到了源于电子-声子散射和声子-声子散射两个不同特征寿命的弛豫过程, 同时还产生和探测到一支频率为 0.033 THz 的相干态声学支声子. 温度依赖的实验研究发现, 快分量和慢分量的寿命均随温度的增加而微小地增强. 变温实验研究给出了 MoP 的基础超快动力学特性, 为该材料在未来新一代电子、光子、信息等器件的应用提供了基础物性方面的有益信息.

参考文献

- [1] Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015001
- [2] Wang Z J, Weng H M, Wu Q S, Dai X, Fang Z 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125427
- [3] Liu Z K, Jiang J, Zhou B, Wang Z J, Zhang Y, Weng H M, Prabhakaran D, Mo S K, Peng H, Dudin P, Kim T, Hoesch M, Fang Z, Dai X, Shen Z X, Feng D L, Hussain Z, Chen Y L

- 2014 *Nat. Mater.* **13** 677
- [4] Wan X G, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [5] Huang X C, Zhao L X, Long Y J, Wang P P, Chen D, Yang Z H, Liang H, Xue M Q, Weng H M, Fang Z, Dai X, Chen G F 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031023
- [6] Bradlyn B, Cano J, Wang Z J, Vergniory M G, Felser C, Cava R J, Bernevig B A 2016 *Science* **353** 6299
- [7] Lv B Q, Feng Z L, Xu Q N, Gao X, Ma J Z, Kong L Y, Richard P, Huang Y B, Strocov V N, Fang C, Weng H M, Shi Y G, Qian T, Ding H 2017 *Nature* **546** 627
- [8] Chi Z H, Chen X L, An C, Yang L X, Zhao J G, Feng Zili, Zhou Y H, Zhou Y, Gu C C, Zhang B W, Yuan Y F, Curtis K B, Yang W G, Wu G, Wan X G, Shi Y G, Yang X P, Yang Z R 2018 *npj. Quantum. Materials* **3** 28
- [9] Zhu Z M, Winkler G W, Wu Q S, Li J, Soluyanov A A 2016 *Phys. Rev. X* **6** 031003
- [10] Tian Y C, Zhang W H, Li F S, Wu Y L, Wu Q, Sun F, Zhou G Y, Wang L L, Ma X C, Xue Q K, Zhao J M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 107001
- [11] Wu Q, Zhou H X, Wu Y L, Hu L L, Ni S L, Tian Y C, Sun F, Zhou F, Dong X L, Zhao Z X, Zhao J M 2019 *arXiv* **1910** 09859
- [12] Toda Y, Kawanokami F, Kurosawa T, Oda M, Madan I, Mertelj T, Kabanov V V, Mihailovic D 2014 *Phys. Rev. B* **90** 094513
- [13] Cao N, Long Y B, Zang Z G, Gao L J, Yuan J, Zhao B R, Zhao S P, Yang Q S, Zhao J M, Fu P M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2543 (in Chinese) [曹宁, 龙拥兵, 张治国, 高丽娟, 袁洁, 赵伯儒, 赵士平, 杨乾生, 赵继民, 傅盘铭 2008 *物理学报* **57** 2543]
- [14] Cao N, Wei Y F, Zhao J M, Zhao S P, Yang Q S, Zhang Z G, Fu P M 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2257
- [15] Sun F, Yang M, Yang M W, Wu Q, Zhao H, Ye X, Shi Y G, Zhao J M 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 116301
- [16] Sun F, Wu Q, Wu Y L, Zhao H, Yi C J, Tian Y C, Liu H W, Shi Y G, Ding H, Dai X, Richard P, Zhao J M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 235108
- [17] Wang M C, Qiao S, Jiang Z, Luo S N, Qi J 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 036601
- [18] Hu L L, Yang M, Wu Y L, Wu Q, Zhao H, Sun F, Wang W, He R, He S L, Zhang H, Huang R J, Li L F, Shi Y G, Zhao J M 2019 *Phys. Rev. B* **99** 094307
- [19] Hsieh D, Mahmood F, Torchinisky D H, Cao G, Gedik N 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035128
- [20] SieE J, MelverJ, Lee Y H, Fu L, Kong J, Gedik N 2015 *Nat. Mater.* **14** 290
- [21] Ge S F, Liu X F, Qiao X A, Wang Q S, Xu Z, Qiu J, Tan P H, Zhao J M, Sun D 2015 *Sci. Rep.* **4** 5722
- [22] Wang R, Wang T, Zhou Y, Wu Y L, Zhang X X, He X Y, Peng H L, Zhao J M, Qiu X H 2019 *2D Mater.* **6** 035034
- [23] Wang Y J, Chen H L, Sun M T, Yao Z G, Quan B G, Liu Z, Weng Y X, Zhao J M, Gu C Z, Li J J 2017 *Carbon* **122** 98
- [24] Zhao J M, Bragas A V, Lockwood D J, Merlin R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 107203
- [25] Zhao J M, Bragas A V, Merlin R, Lockwood D J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 184434
- [26] Aku-Leh C, Zhao J M, Merlin R, Menéndez J, Cardona M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205211
- [27] Bragas A V, Aku-Leh C, Costantino S, Ingale A, Zhao J M, Merlin R 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205306

SPECIAL TOPIC—The frontiers and applications of topological physics

Time-resolved ultrafast dynamics in triple degenerate topological semimetal molybdenum phosphide^{*}

Jiang Cong-Ying¹⁾³⁾ Sun Fei¹⁾²⁾ Feng Zi-Li¹⁾²⁾ Liu Shi-Bing³⁾

Shi You-Guo¹⁾⁴⁾ Zhao Ji-Min^{1)2)4)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*Strong-Field and Ultrafast Photonics Lab, Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 30 November 2019; revised manuscript received 27 December 2019)

Abstract

We employ the time resolved pump probe experiment to investigate the ultrafast dynamics in a topological semimetal molybdenum phosphide (MoP), which exhibits triple degenerate points in the momentum space. Two relaxation processes with the lifetime of 0.3 and 150 ps have been observed. We attribute the fast component to the electron-phonon scattering and the slow component to the phonon-phonon scattering, respectively. Temperature dependence investigation shows that both the lifetimes of the fast and slow components enhance slightly with increasing temperature. We also successfully generate and detect a thermal-stress-induced coherent acoustic phonon mode with a frequency of 0.033 THz, which does not vary with temperature. Our ultrafast spectroscopy investigation of the quasiparticle dynamics and the coherent phonon in MoP provides useful experimental facts and information about the overall excited state dynamics and the temperature dependence of electron-phonon coupling.

Keywords: ultrafast spectroscopy, triple degenerate fermions, electron-phonon coupling, topological semimetal

PACS: 78.47.jg, 78.47.J-, 71.38.-k, 03.65.Vf

DOI: 10.7498/aps.69.20191816

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2017YFA0303603, 2016YFA0300303, 2017YFA0302901), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574383, 11774408, 11774399), the Strategic Priority Research Program(B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000), the International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. GJHZ1826), the Natural Science Foundation of Beijing, China(Grant No. 4191003), and the Interdisciplinary Innovation Team of CAS.

† Corresponding author. E-mail: jmzhao@iphy.ac.cn

基于深紫外激光-光发射电子显微技术的高分辨率磁畴成像

吕浩昌 赵云驰 杨光 董博闻 祁杰 张静言 朱照照 孙阳 于广华 姜勇 魏红祥 王晶 陆俊 王志宏 蔡建旺 沈保根 杨峰 张申金 王守国

High resolution imaging based on photo-emission electron microscopy excited by deep ultraviolet laser

Lü Hao-Chang Zhao Yun-Chi Yang Guang Dong Bo-Wen Qi Jie Zhang Jing-Yan Zhu Zhao-Zhao
Sun Yang Yu Guang-Hua Jiang Yong Wei Hong-Xiang Wang Jing Lu Jun Wang Zhi-Hong Cai
Jian-Wang Shen Bao-Gen Yang Feng Zhang Shen-Jin Wang Shou-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 096801 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200083

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200083>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

深紫外激光光发射与热发射电子显微镜在热扩散阴极研究中的应用

Applications of deep ultraviolet laser photo-and thermal-emission electron microscope in thermal dispenser cathode research
物理学报. 2017, 66(18): 187901 <https://doi.org/10.7498/aps.66.187901>

基于金刚石NV色心的纳米尺度磁场测量和成像技术

Nanoscale magnetic field sensing and imaging based on nitrogen-vacancy center in diamond
物理学报. 2018, 67(13): 130701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180243>

毫米级高分辨率的混沌激光分布式光纤测温技术

Distributed temperature measurement with millimeter-level high spatial resolution based on chaotic laser
物理学报. 2019, 68(10): 104208 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190018>

基于共心球透镜的多尺度广域高分辨率计算成像系统设计

Design of monocentric wide field-of-view and high-resolution computational imaging system
物理学报. 2019, 68(8): 084201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182229>

高分辨紫外电子轰击互补金属氧化物半导体器件的实验研究

High resolution electron bombarded complementary metal oxide semiconductor sensor for ultraviolet detection
物理学报. 2018, 67(1): 014209 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171729>

特邀综述

基于深紫外激光-光发射电子显微技术的
高分辨率磁畴成像^{*}

吕浩昌^{1)2)#} 赵云驰^{2)#} 杨光¹⁾ 董博闻¹⁾ 祁杰¹⁾ 张静言¹⁾ 朱照照²⁾
 孙阳²⁾ 于广华¹⁾ 姜勇¹⁾ 魏红祥²⁾ 王晶²⁾ 陆俊²⁾ 王志宏²⁾
 蔡建旺²⁾ 沈保根²⁾¹⁾ 杨峰³⁾ 张申金³⁾ 王守国^{1)2)†}

1) (北京科技大学材料科学与工程学院材料物理与化学系, 北京 100083)

2) (中国科学院物理研究所, 磁学国家重点实验室, 北京 100190)

3) (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)

(2020年1月13日收到; 2020年2月14日收到修改稿)

基于磁二色效应的光发射电子显微镜磁成像技术是研究薄膜磁畴结构的一种重要研究手段, 具有空间分辨率高、可实时成像以及对表面信息敏感等优点. 以全固态深紫外激光 (波长为 177.3 nm; 能量为 7.0 eV) 为激发光源的光发射电子显微技术相比于传统的光发射电子显微镜磁成像技术 (以同步辐射光源或汞灯为激发源), 摆脱了大型同步辐射光源的限制; 同时又解决了当前阈激发研究中由于激发光源能量低难以实现光电子直接激发的技术难题, 在实验室条件下实现了高分辨磁成像. 本文首先对最新搭建的深紫外激光-光发射电子显微镜系统做了简单介绍. 然后结合超高真空分子束外延薄膜沉积技术, 成功实现了 L_{10} -FePt 垂直磁各向异性薄膜的磁畴观测, 其空间分辨率高达 43.2 nm, 与利用 X 射线作为激发源的光发射电子显微镜磁成像技术处于同一量级, 为后续开展高分辨磁成像提供了便利. 最后, 重点介绍了在该磁成像技术方面取得的一些最新研究成果: 通过引入 Cr 的纳米“台阶”, 成功设计出 FePt 的 (001) 与 (111) 双取向外延薄膜; 并在“台阶”区域使用线偏振态深紫外激光观测到了磁线二色衬度, 其强度为圆二色衬度的 4.6 倍. 上述研究结果表明: 深紫外激光-光发射电子显微镜磁成像技术在磁性薄膜/多层膜体系磁畴观测方面具备了出色的分辨能力, 通过超高真空系统与分子束外延薄膜制备系统相连接, 可以实现高质量单晶外延薄膜制备、超高真空原位传输和高分辨磁畴成像三位一体的功能, 为未来磁性薄膜材料的研究提供了重要手段.

关键词: 光发射电子显微镜, 深紫外激光, 磁圆/线二色, 高分辨磁成像

PACS: 68.37.Xy, 42.55.-f, 87.64.ku, 68.37.-d

DOI: 10.7498/aps.69.20200083

1 引言

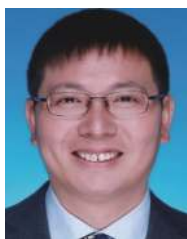
近年来, 随着自旋电子学的快速发展, 磁性薄膜材料在超高密度信息存储与逻辑运算方面展现出广阔的应用前景^[1-8]. 而磁畴结构作为磁性材料

的基本特性, 在蕴含丰富物理图像的同时也与材料性能息息相关, 因此成为相关领域的研究热点^[9-16]. 薄膜体系中的磁畴结构受材料种类、晶体结构、表面/界面结构、各向异性、杂质与缺陷、以及器件尺寸等诸多因素影响^[17-23], 在材料的器件化应用中具有重要意义.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 51625101, 51961145305, 51971026, 51431009) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: FRF-TP-16-001C2) 资助的课题.

[#] 共同第一作者.

[†] 通信作者. E-mail: sgwang@ustb.edu.cn



王守国, 北京科技大学教授、博士生导师、国家杰出青年基金获得者、国家重点研发计划首席科学家。1996 年本科毕业于安徽大学, 获理学学士学位; 2001 年研究生毕业于中国科学院固体物理研究所, 获凝聚态物理博士学位; 2001 年至 2007 年, 先后在新加坡国立大学、德国马普微结构物理研究所和英国牛津大学从事研究工作; 2007 年底回国, 加入中国科学院物理研究所磁学国家重点实验室; 2015 年 12 月调入北京科技大学材料科学与工程学院。主持的项目主要包括: 国家重点研发计划、国家杰出青年基金、基金委重点项目、国家重大科学仪器设备开发专项子课题、中国科学院仪器研制项目、基金委面上项目、科技部中国-以色列国际合作项目等。共发表 SCI 学术论文 130 余篇, 其中包括 *Adv. Mater.*, *Nat. Commun.*, *Phys. Rev. Lett.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Phys. Rev. B*, *Appl. Phys. Lett.*, *Nanoscale*, *ACS Appl. Mater. Int.* 等期刊。目前担任中国电子学会应用磁学分会副主任委员兼秘书长; 中国金属学会功能材料分会副秘书长; 中国材料研究学会纳米材料与器件分会副秘书长; 中国金属学会材料科学分会常务理事; 中国材料研究学会青年工作委员会常务理事等。担任《Rare Metals》(稀有金属英文版) 和《International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials》等期刊编委。

磁成像技术可以直观地呈现样品的磁畴结构, 同时也能够对外场 (磁场、电场、自旋极化电流等) 调控作用下的薄膜磁畴变化开展实时观测, 因此获得了越来越广泛的应用。磁成像技术的基本原理是利用光子或电子等与物质磁矩的相互作用, 从而形成可探测的光电信号, 最终转化为图像。目前, 磁成像技术主要包括磁光克尔显微镜、磁力显微镜、洛伦兹透射电子显微镜、自旋极化低能电子显微镜以及基于磁二色效应的光发射电子显微镜 (photo emission electron microscopy, PEEM) 等。上述磁成像技术各具特色, 实验中针对所测量的材料体系和不同外在条件 (如低温、高压、强场) 来选择合适的技术, 例如: 磁光克尔显微镜对样品的要求较低, 可以非常方便地对薄膜、块材样品进行磁畴观察, 但空间分辨率相对较低; 洛伦兹透射电子显微镜具有较高的空间分辨率, 但制备样品的工艺十分复杂, 技术要求较高, 难度较大; 基于磁二色效应的光发射电子显微技术在观察磁畴方面具有其独特的优势, 不仅能够更为直观地对磁畴结构进行实时成像并进行定量分析, 还能结合表面形貌与微结构等信息, 给出更为清晰、更加全面的物理图像, 是目前开展磁畴成像、磁化翻转、磁性定量分

析等研究的有力工具^[24–31]。

PEEM 系统在阈激发模式下一般是采用高压 Hg 灯 (光子能量为 4.9 eV) 作为激发光源, 主要用于样品表面形貌的观察。20 世纪 80 年代以来, 随着大型同步辐射装置在国际上的快速发展, PEEM 技术开始采用 X 射线作为激发源 (X-ray PEEM, X-PEEM), 并应用于磁性薄膜样品的磁畴成像观测。PEEM 磁成像技术利用的是偏振态 X 光激发的磁二色效应, 相关实验的开展需要依托于大型同步辐射光源。简单来说, 所谓同步辐射指的是具有相对论性的带电粒子在电磁场作用下发出的辐射。与其他光源相比, 同步辐射强度高, 能量可调, 同时具有偏振性与高准直性等优点。因此, 结合不同的测试需求, 科研人员可以利用同步辐射光源开展多种科学研究, 如小角 X 射线散射、X 射线吸收谱的精细结构测定、角分辨光电子能谱与真空紫外电离质谱等。通过椭圆偏振波荡器装置, 同步辐射光源还可以产生圆偏振态或线偏振态的 X 射线, 专门用于磁性样品磁二色谱的测定与磁畴成像。

根据所使用 X 射线偏振状态的不同, 采用 X-PEEM 可实现 X 射线磁圆二色 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 谱与 X 射线磁线二色 (X-ray magnetic linear dichroism, XMLD) 谱的测定。XMCD 技术的物理基础是磁性材料对于具有不同旋性的圆偏振态 X 射线的吸收程度不同, 即存在“二色性”^[32]。当入射 X 射线的能量超过某一阈值时, 能够实现芯能级电子激发, 将会出现共振吸收现象。对于磁性材料而言, 选择定则的限制与交换作用引发的能带劈裂使得样品对于左旋偏振态与右旋偏振态 X 射线的吸收存在差异, 体现为不同强度的吸收谱信号^[32–41], 这种强度差异可直接正比于原子磁矩, 因此, XMCD 技术常用来测定磁矩的大小和方向, 有关这方面的内容可以参考复旦大学吴义政教授^[32]和南京大学丁海峰等^[42]的综述文章。而 XMLD 的机理与 XMCD 略有不同, 需要采用线偏振态 X 射线激发, 起源于交换相互作用和自旋-轨道相互作用引起的相对于样品易磁化轴的电荷各向异性。在铁磁材料和反铁磁材料中, 自旋轨道耦合使得自旋和晶格相互作用, 产生宏观的“易磁化”轴, 使自旋沿着这个轴取向。宏观磁轴的存在使得偏振矢量与磁轴平行和垂直的 X 射线的吸收强度产生差异, 形成磁线二色性。目

前, XMCD 技术主要用来研究铁磁和亚铁磁材料的磁性行为, 而 XMLD 技术则被广泛用来研究反铁磁材料, 特别是对薄膜表面的反铁磁性轴的取向的测定, 以及对反铁磁性畴成像^[43–49].

以此为基础将电子显微技术与同步辐射光源结合后, 可利用 XMCD/XMLD 实现高分辨的磁畴成像, 相关的装置有 X 射线透射显微镜、X 射线扫描透射显微镜与 X 射线光发射电子显微镜 (X-PEEM) 等. 对于 PEEM 技术而言, 与阈激发过程产生光电子不同, X-PEEM 主要收集跃迁吸收过程中产生的二次电子, 依据电子产额的差异形成图像衬度. 与其他技术相比, PEEM 具有表面信息敏感与实时成像等优势, 可以用于动态过程与时间分辨的相关实验研究. 与 X 射线磁二色谱技术类似, X-PEEM 在进行磁成像时可以通过选择不同波长的 X 射线来实现元素分辨功能, 并通过“加和定则”进行自旋磁矩与轨道磁矩的定量计算^[31,34,50–53], 具有十分强大的磁性表征能力.

与此同时, X-PEEM 技术也具有其局限性, 依托于大型同步辐射光源装置, 使得实验的开展在空间与时间上受到了严苛的限制. 伴随着近年来理论研究的不断深入, 价带电子在激发过程中的磁二色效应被证实^[33–35,43], 这就为使用其他光源替代同步辐射光源在 PEEM 系统中进行磁二色效应研究与磁畴观察提供了可能. 在利用阈激发 PEEM 进行磁畴观察的初期实验探索中, 极化的高压 Hg 灯被用作激发光源. 例如: Marx 等^[44,54]使用光子能量为 4.9 eV 的线偏振态 UV 光在 Fe 薄膜中观测到了 0.37% 的磁线二色衬度. 此后, 单色性与偏振性更好的激光成为光源的另一选择, 比如: Nakagawa 和 Yokoyama^[55]使用波长为 325 nm 的 HeCd 激光通过对光电流的探测成功观察到了铁

磁金属表面的阈激发磁二色信号. 在结合偏振调制功能后, 不同波长的激光开始被应用到阈激发 PEEM 磁成像观测实验中, 比如波长为 635, 405, 325 和 267 nm^[55–61] 的圆偏振态激光等. 但这类应用的技术瓶颈在于: 上述激光的光子能量均未达到在单质铁磁金属与含有重金属的铁磁合金表面直接实现阈激发的能量要求 (常见铁磁金属 Fe, Co, Ni 功函数分别为 4.5, 5.0, 5.2 eV^[62], 而含有重金属的铁磁合金功函数更高). 为实现光电子激发, 研究人员需对材料表面功函数进行调制, 目前通用的做法是利用沉积 Cs 等方式降低表面功函数^[59,60,63,64], 而这一过程不可避免地干预了样品表面本征状态, 也在一定程度上导致磁衬度信号的衰减与空间分辨率的损失. 更为重要的是上述降低表面功函数的方法, 仅仅适用于比激发源能量稍高的金属磁性薄膜 (如 Fe), 而对于功函数更高的金属-重金属合金薄膜, 则无能为力. 因此, 采用具有更高光子能量的激光作为激发光源是解决上述技术瓶颈的唯一方法.

2 深紫外全固态激光器-光发射电子显微镜系统

2.1 KBBF 晶体与 177.3 nm 深紫外激光

深紫外波段的电磁辐射 (波长小于 200 nm) 主要依靠同步辐射和气体放电等传统方式获取, 虽保持了波长短、波段宽的优点, 但因受实验设备、能量分辨率、光子通量等因素的限制, 无法应用于阈激发磁成像的相关实验研究^[65]. 相比之下, 深紫外全固态激光 (deep-ultraviolet diode-pumped solid-state laser, DUV-DPL) 优势突出, 具有体积小、效率高、稳定性好等特点 (如表 1 所列).

表 1 三种光源的特性比较^[65]
Table 1. Properties comparing of the three source^[65].

	Source		
	DUV-DPL	Synchrotron radiation	Gas discharge laser
Energy resolution/meV	~0.26	1–5	~1.2
Photon circulation	10^{14} – 10^{15}	10^{10} – 10^{12}	~ 10^{12}
Photon flux density/photon·s ⁻¹ ·cm ⁻²	10^{19} – 10^{20}	10^{12} – 10^{14}	< 10^{14}
Wavelength range/nm	170–210	1–210	58.5
Mode of operation	ns, ps, fs pulse	ps pulse	continuous wave
Detection depth/nm	~10 (bulk effect)	0.5–2 (skin effect)	~0.5 (skin effect)

然而, 深紫外全固态激光的输出一般是利用非线性光学晶体通过倍频过程实现, 这要求晶体需要满足: 1) 至少达到 150 nm 的紫外截止边; 2) 能实现宽波段相位匹配的高双折射率. 而传统晶体如 LiB_3O_5 (LBO) 与 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_6$ (BBO) 均因结构或光学特性不能同时满足以上两个条件, 无法实现倍频. 为此, 中国科学院理化技术研究所的陈创天院士与许祖彦院士所领导的团队^[66]利用 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) 晶体并结合棱镜耦合技术发明了 KBBF-PCT (prism-coupled technique) 器件并通过倍频过程成功实现了波长为 $\lambda = 177.3$ nm, 光子能量为 $h\nu = 7.0$ eV 的深紫外激光的输出. 这一全新的光源技术随后被应用于能量分辨率优于 1 meV 的角分辨光电子能谱系统, 开展材料的费米面与能带结构研究; 以及作为激发光源用于具有像差校正系统的 PEEM 系统中并实现了优于 5 nm 空间分辨率的 PEEM 图像观测, 主要开展催化行为的动态研究 (非磁)^[67,68].

2.2 深紫外激光偏振态的调制

由于 PEEM 磁成像过程中磁畴的衬度与入射光的偏振状态存在关联, 激光偏振态可调对于利用 DUV-PEEM 系统开展磁畴成像的研究尤为重要, 因此需要在光路系统中引入偏振调制模块. 通过使用 $\lambda/4$ 波片可实现圆偏振态旋性的切换 (图 1(a)), 通过使用 $\lambda/2$ 波片来实现线偏振态偏振

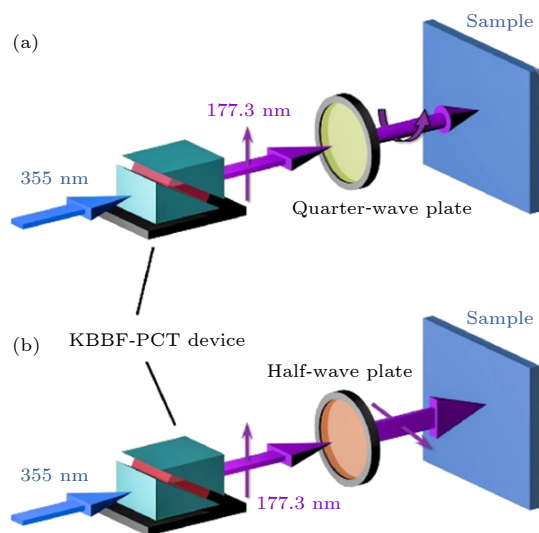


图 1 (a) 通过 $\lambda/4$ 波片输出圆偏振态 DUV 激光; (b) 通过 $\lambda/2$ 波片调制 DUV 激光线偏振态^[69]

Fig. 1. Schematic drawings of the DUV laser optical system with (a) circular and (b) linear polarizations^[69].

方向的连续可变 (图 1(b))^[69]. 以此为基础, 177.3 nm 深紫外激光将可用于磁性薄膜体系中近费米能级光电子激发的磁二色效应研究与磁畴结构观察.

2.3 深紫外激光-光发射电子显微镜系统

在本系统中, 波长为 177.3 nm 深紫外激光源以图 2 所示的方式接入 PEEM 系统, 激光穿过 PEEM 系统中的棱镜与能量选择器之间的狭缝并从物镜孔中射出, 以几乎正入射的状态到达样品表面, 此时激光圆形光斑直径约为 1 mm.

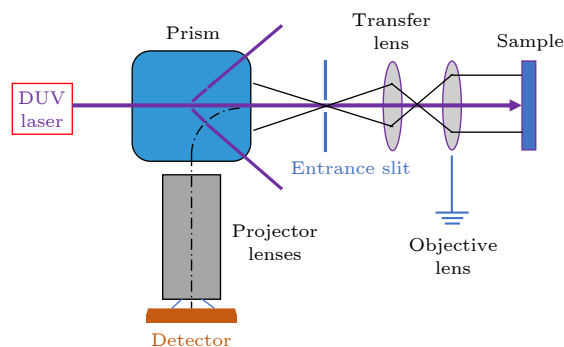


图 2 深紫外激光与 PEEM 的连接示意图

Fig. 2. Optical system of the DUV-PEEM system.

据此, 接入了深紫外激光源的 PEEM 系统可使用正入射的深紫外激光 (光子能量 $h\nu = 7.0$ eV) 与斜入射高压 Hg 灯输出的紫外光 (称为 UV 光, 光子能量 $h\nu = 4.9$ eV) 进行 PEEM 观测. 需要指出的是, PEEM 系统可结合其低能电子显微镜 (low energy electron microscopy, LEEM) 和低能电子衍射 (low energy electron diffraction, LEED) 技术, 实现多模式协同工作, 如图 3 所示^[69].

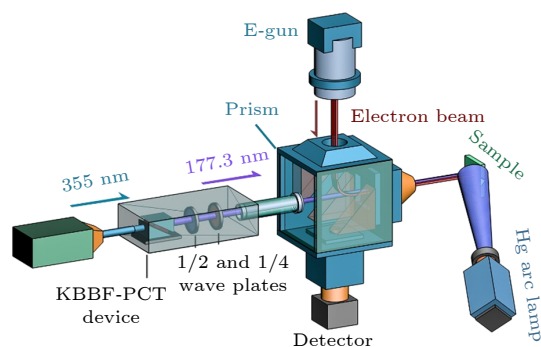


图 3 深紫外激光-光发射电子显微镜系统装置示意图^[69]

Fig. 3. A schematic layout of the DUV laser-based LEEM/PEEM system^[69].

2.4 光发射电子显微镜系统与超高真空分子束外延系统的连接

由于 PEEM 成像技术对样品表面的平整度与洁净度要求极为严苛, 为此我们构建了联合实验系统, 将上述 PEEM 系统与超高真空分子束外延 (MBE) 系统通过超高真空管道与中间腔体相互连接 (如图 4 所示), 使得样品从制备、传输、直到表征测量的整个过程不脱离超高真空环境, 可实现高质量单晶外延薄膜制备、样品传输、与高分辨 PEEM/LEEM 观测等一系列实验流程。

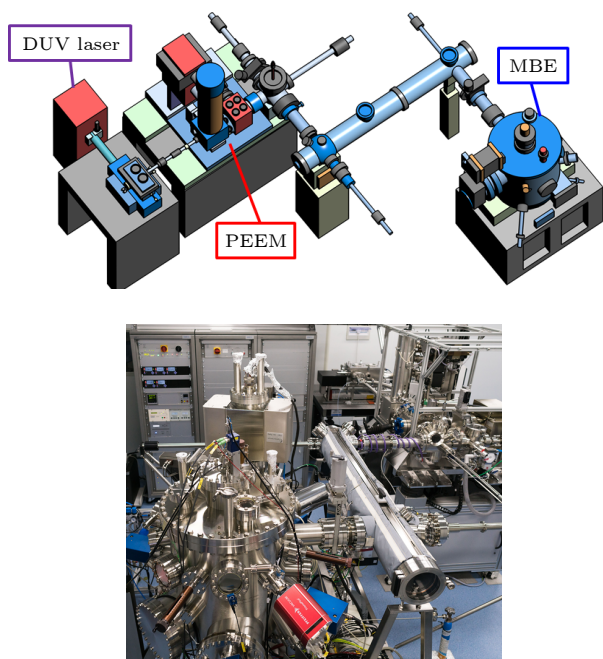


图 4 MBE-PEEM 系统连接示意图和实物照片

Fig. 4. Schematic setup and photo of MBE-PEEM combined system.

3 阈激发光发射电子/低能电子显微镜的空间分辨率

电子显微镜的空间分辨率通常指图像中邻近区域间可辨认空间几何长度的最小距离, 能够反映系统对精细结构的解析能力. 具体测定方法是: 通过对存在衬度的区域进行线扫描, 由此得到的图像强度曲线会呈现“台阶”状的变化规律, 以“台阶”高度的 16% 与 84% 之间相对应的物理距离定义为空间分辨率. 本文利用上述方法首先对 PEEM 系统使用高压 Hg 灯作为激发光源时的空间分辨率进行了测定. 实验中选取具有 (0001) 取向的 Ru 单晶

样品为研究对象, 让少量 C 原子在 Ru 表面吸附, 由于 C 与 Ru 原子的功函数存在较大的差异, 从而形成 PEEM 观测中的图像衬度. 图 5 给出了相关的实验结果, 其中图 5(a) 中亮区 (1) 对应 Ru (0001) 表面, 暗区 (2) 与 (3) 对应表面有碳原子分布区域, 同为暗区存在衬度是由于不同层数碳原子之间亦存在功函数差异^[70]. 在图 5(a) 所示的 PEEM 图像中选取一个跨过区域 (2) 与 (3) 边界的位置 (如图中标记所示) 进行强度线扫描, 结合图像灰度数值、观测视野大小与 CCD 传感器像素阵列信息可得到图 5(b) 所示的光电子收集强度关于空间位置的变化曲线^[71]. 根据上述方法, 测得 UV-PEEM 空间分辨率约为 8.9 nm, 证明了该系统具有高空间分辨 PEEM 表面观测的能力。

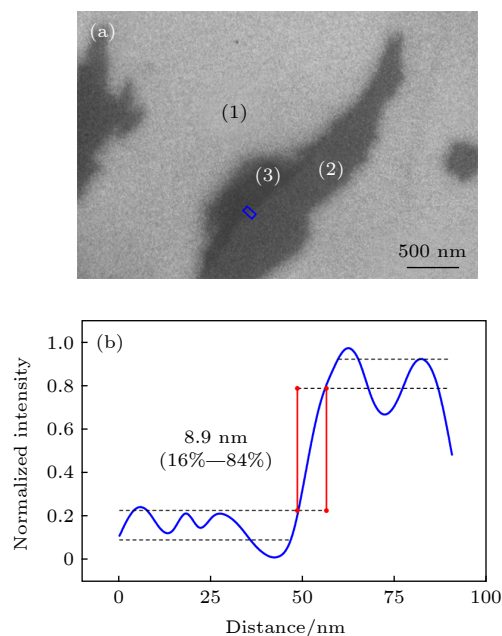


图 5 (a) Hg 灯激发下碳原子吸附于 Ru (0001) 表面的 PEEM 图像; (b) 在 PEEM 图像所示位置进行线扫描的归一化强度曲线与计算得到的空间分辨率^[71]

Fig. 5. (a) PEEM image of multilayer graphene on Ru (0001) taken with Hg arc lamp; (b) spatial resolution calculated from obtained PEEM image^[71].

当切换至 LEEM 模式时, 系统可使用冷场发射枪作为电子束源, 其电子光路如图 6 所示. 电子束发射后在 15 kV 加速电压下进入棱镜系统发生 90° 偏转并穿过物镜后正入射至样品表面. 在 LEEM 工作模式下, 除了可利用更高空间分辨率进行精细的表面形貌观察外, 还能通过 LEED 模式对样品表面重构、缺陷与晶面取向进行分析, 更深入地探究电子与材料表面的相互作用。

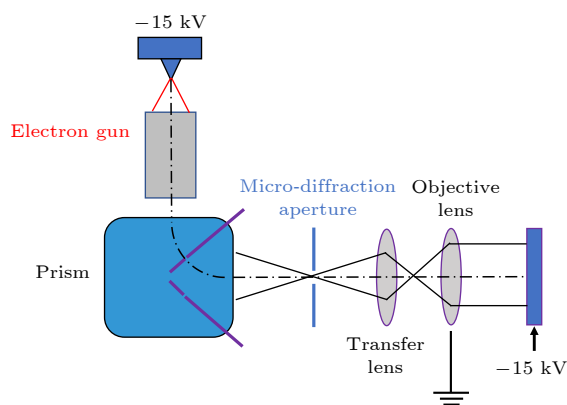
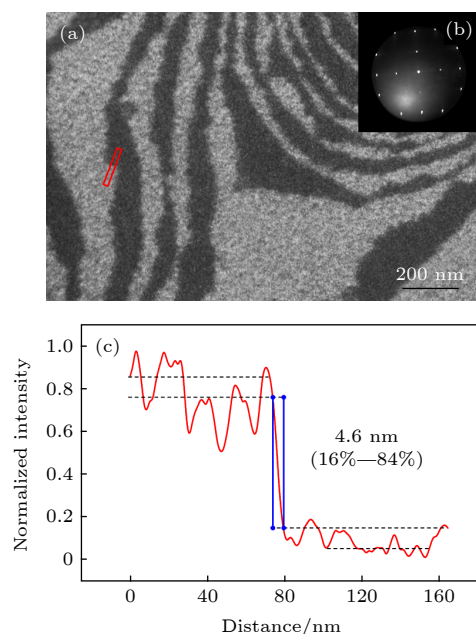


图6 LEEM模式的电子光路系统(电子枪部分)

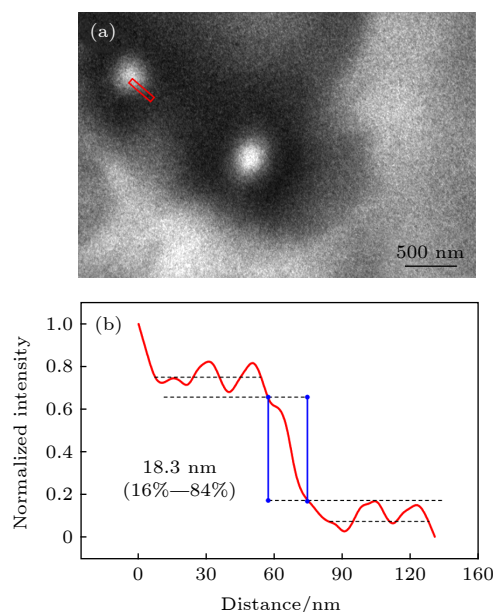
Fig. 6. Optical system of LEEM (E-Gun).

采用具有(001)取向的单晶Si衬底来测定LEEM的分辨率. 图7(a)给出了暗场像模式下所获得的Si(001)表面的LEEM图像, 其中内插图7(b)为该区域的LEED图谱, 可以观测到LEEM模式下Si(001)表面对应 (2×1) 与 (1×2) 重构的互为反相的暗场像衬度. 据此, 通过选择图像中标定的区域并使用与上述PEEM实验中相同的方法, 在图7(c)所示的强度曲线中测定出LEEM空间分辨率为4.6 nm, 优于PEEM模式下的8.9 nm, 进一步证明了LEEM技术可以对样品的表面信息进行更为精细地解析^[71].

图7 (a) Si(001)的LEEM暗场像; (b) Si(001)表面的 (2×1) 重构LEED图像; (c)在LEEM图像所示位置进行线扫描的归一化强度曲线与计算得到的空间分辨率^[71]Fig. 7. (a) Dark field image and (b) LEED pattern of a (2×1) reconstructed Si(001) surface; (c) spatial resolution calculated from obtained LEEM image^[71].

4 DUV-PEEM系统的空间分辨率和能量分辨率

深紫外激光光源成功接入PEEM系统后, 利用相同的方法可对PEEM系统使用177.3 nm深紫外激光作为激发光源时的空间分辨率及能量分辨率分别进行测定. 实验中, 以生长在(0001)取向单晶Ru表面上的岛状PbO薄膜为研究的材料对象. 图8(a)给出了生长在Ru单晶表面岛状PbO的PEEM图像, 可以看出, 岛状的PbO与Ru(0001)的功函数衬度差别显著, 可被PEEM系统明确观测到; 图8(b)中的归一化灰度曲线对应图8(a)所示PEEM图像中的标记位置, 由此测得DUV-PEEM成像的空间分辨率为18.3 nm, 这一结果有力地证明了深紫外激光作为激发光源可用于高空空间分辨率PEEM成像观测^[71].

图8 (a)单晶Ru(0001)表面生长的岛状PbO的DUV-PEEM图像; (b)在PEEM图像所示位置进行线扫描的归一化强度曲线与计算得到的空间分辨率^[71]Fig. 8. (a) DUV-PEEM image of PbO islands on Ru(0001); (b) spatial resolution calculated from obtained PEEM image^[71].

此外, 利用能量狭缝可在色散模式下对DUV-PEEM系统的能量分辨率进行测定, 其基本原理如图9(a)所示. 图9(b)所示为采集自Ru(0001)表面生长的岛状PbO样品的深紫外激光-光发射谱图, 据此可得到图9(c)所示费米边附近的强度曲线, 通过测量谱线高度16%—84%位置所对应

的动能差并扣除激光本征线宽与热效应的影响后,测定 DUV-PEEM 系统能量分辨率为 0.19 eV,表明以 177.3 nm 深紫外激光作为激发光源具有高能量分辨率.

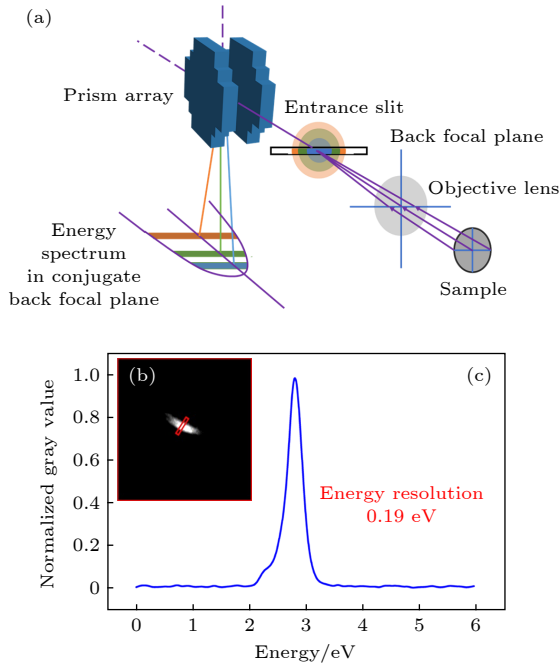


图 9 (a) PEEM 系统能量狭缝的结构示意图; (b) 色散模式下采集得到的单晶 Ru (0001) 上生长岛状 PbO 样品的深紫外激光-光发射谱图; (c) 线扫描得到的费米边附近激光光发射谱的归一化强度曲线

Fig. 9. (a) Schematic drawing of energy filter in PEEM system; (b) DUV-photo emission spectrum obtained from island-shaped PbO grown on Ru (0001) in dispersion mode; (c) normalized line profile with the calculated spatial resolution from selected area marked in panel (b).

5 DUV-PEEM 系统在单晶外延 FePt 薄膜磁畴结构研究中的应用

5.1 PEEM 磁成像中的磁二色性

前期的工作表明,磁二色性的本质来源于自旋-轨道耦合^[33,43],分为磁圆二色性(magnetic circular dichroism, MCD)和磁线二色性(magnetic linear dichroism, MLD).对 XMCD 而言,在铁磁材料中,因价电子态出现 Stoner 分裂,位于费米面附近自旋方向不同的电子态密度存在差异,对旋性不同的 X 射线激发的光电子会基于选择定则跃迁,产生不同强度的共振吸收,从而产生 XMCD^[34,35,55].与芯能级激发类似,近费米面能级光激发的磁二色性也和价电子带中的自旋-轨道耦合密不可分.在

铁磁材料具有自旋极化特性的能带结构中,自旋-轨道耦合引发的对称性破缺导致自旋方向不同的能带之间发生杂化后简并解除,使得对光电子的激发产生偏振依赖关系^[43].目前,对于光发射磁二色性效应的物理图像,已经有了一些具体的理论计算与实验结果,机理相对清晰.例如:Kuch 等^[34,35]在垂直磁化的单晶 Ni (001) 薄膜体系中观测到了价带光电子激发过程中的 MCD 信号,同时结合能带理论计算给出了具体的阐释;Rampe 和 Güntherodt^[43]在单晶 Fe (110) 体系中实现了 MLD 的观测,所采用的手段为角分辨光电子能谱技术,理论解释较为统一,认为磁二色信号来源于自旋-轨道耦合引起的轨道杂化对费米面附近能带结构的影响.

5.2 单晶 FePt 薄膜的 DUV-PEEM 磁成像研究

深紫外激光光源具有光子能量高的优势,可对 3d 磁性金属、重金属以及其合金薄膜表面实现光电子激发.下面将以 L_{10} -FePt 薄膜为研究对象,基于 DUV-PEEM 系统进行磁畴结构的观测和分析^[69].

L_{10} -FePt 合金具有面心四方结构,实验中利用 MBE 技术成功制备出具有 (001) 晶体取向的高质量单晶 L_{10} -FePt 薄膜样品,采用与 L_{10} -FePt/MgO/ L_{10} -FePt 磁性隧道结工作^[72]中类似的样品结构和制备工艺,如图 10(a) 所示.相关的磁性测量数据表明该样品具有良好的垂直磁各向异性,其中磁滞回线如图 10(a) 所示 ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$).

图 10(b) 给出了 LEEM 观测所得的图像,实验结果表明样品表面呈“岛状”形貌,同时结合 LEED 技术测定了 FePt 薄膜为 (001) 取向高质量单晶外延结构.随后,在 PEEM 工作模式下以波长为 177.3 nm 的深紫外激光作为激发源对上述薄膜样品进行磁成像实验.分别采用左旋和右旋的圆偏振态激光对 FePt 薄膜的同一区域进行 PEEM 图像采集,通过将左旋与右旋偏振态激光的 PEEM 图像做除法运算,从而将非磁的表面信息(如形貌、功函数差异等)扣除,最终得到了仅保留磁信息的 PEEM 图像^[73],如图 10(c) 所示.从图 10(c) 可以看出,FePt 表面的磁畴形状为“迷宫”畴,呈现出 L_{10} -FePt 薄膜磁畴的典型特征.为进一步确认

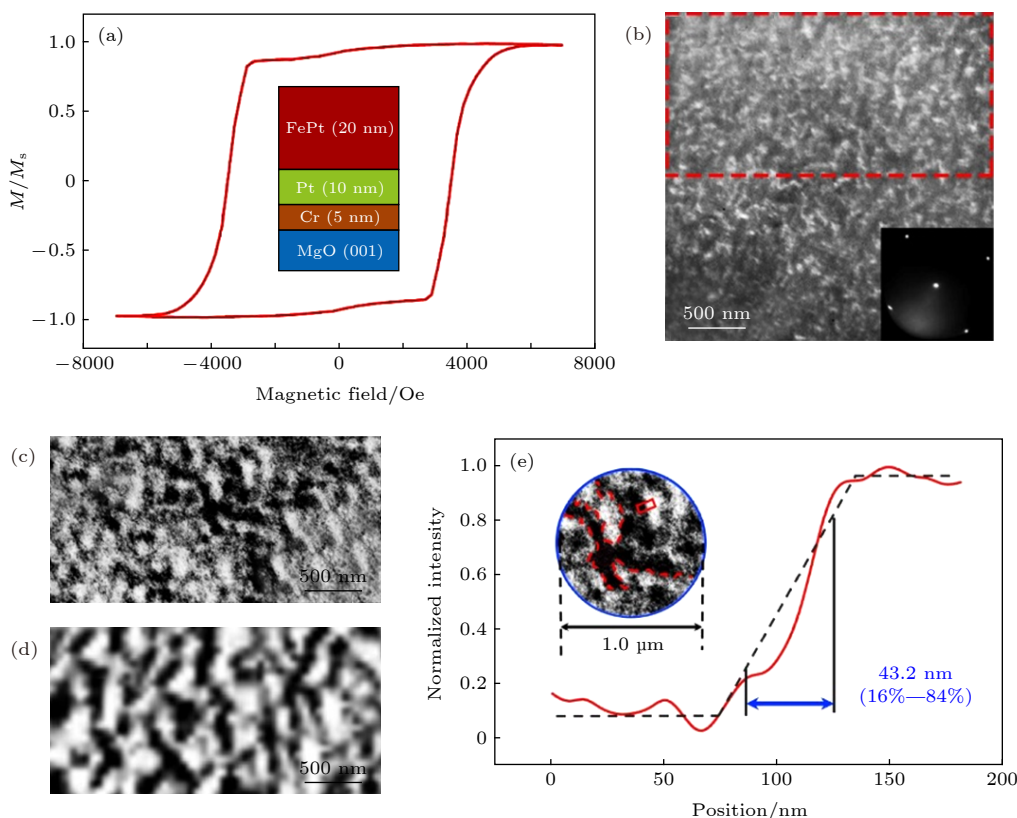


图 10 (a) MgO/Cr (5 nm)/Pt (10 nm)/FePt (20nm) 结构样品垂直于膜面的磁滞回线; (b) FePt 薄膜的 LEEM 图像 ($E_p = 8.6$ eV), 插图所示为该区域的 LEED 图像 ($E_p = 16.3$ eV); (c) 图 (b) 红色方框标识区域使用圆偏振 DUV 获得的 PEEM 磁畴图像; (d) 使用磁力显微镜采集同一样品的磁畴照片; (e) 插图所示视野内对 DUV-PEEM 磁畴成像空间分辨率的测定^[69]

Fig. 10. (a) Schematic structure and out-of-plane hysteresis loop of MgO (001) sub. /Cr (5 nm)/Pt (10 nm)/FePt (20 nm) films; (b) LEEM image ($E_p = 8.6$ eV) and LEED ($E_p = 16.3$ eV) pattern (inset) of FePt film; (c) magnetic domain (contrast enhanced) of the area marked by a red dashed rectangle in (b) taken with circularly polarized DUV laser; (d) magnetic domain image of the FePt films with the same structure obtained by magnetic force microscopy; (e) normalized line profile with the estimated spatial resolution from selected area marked in inset^[69].

图像衬度的磁性起源, 图 10(d) 给出了磁力显微镜对同一样品进行表面磁畴结构的观测结果. 将 PEEM 磁畴图像 (图 10(c)) 和磁力显微镜磁畴图像 (图 10(d)) 进行比较, 可以看出: 尺寸和形状近乎相同的磁畴结构再次证明经过图像处理后的 DUV-PEEM 图像中的衬度真实地反映了样品的磁畴结构. 这是国际上首次采用深紫外激光作为激发光源, 在 PEEM 系统中成功地对样品表面直接激发观察到清晰的磁畴图像.

目前, 采用大型同步辐射光源的 X 射线作为激发源的 X-PEEM 磁成像技术分辨率通常在 20—100 nm 范围内^[30,74–77]. 通过在图 10(e) 所示的视野中红色方框标注的区域进行图像灰度线扫描, 得到了相应的归一化强度曲线, 最终计算得到其磁成像的空间分辨率约为 43.2 nm, 这意味着在普通实验室条件下即可实现的 DUV-PEEM 技术在磁成像空间分辨率方面与大型同步辐射条件下才能完

成的 X-PEEM 技术处于同一水平, 更加方便研究人员在普通实验室中开展高分辨磁成像观测.

此外, 磁圆二色效应的强弱可以通过不对称度 (magnetic dichroism asymmetry) 来定量表示, 不对称度数值越高表明磁圆二色信号越强, 磁畴衬度的对比度越强. 较高磁畴衬度的对比度能够更好地呈现磁畴结构, 其计算方法为

$$A_{\text{MCD}} = \frac{(I_R/I_L)_1 - (I_R/I_L)_2}{(I_R/I_L)_1 + (I_R/I_L)_2},$$

其中 I_R 与 I_L 分别为右旋光与左旋光对应的图像强度, I_R/I_L 由运算后的磁畴图像给出, 区域 1 与区域 2 对应其中的亮区与暗区, 计算得到 A_{MCD} 的值为 2.2%. 对于正入射的线偏振光, 由于垂直磁各向异性薄膜中磁矩方向垂直于激光偏振方向, 所以不论电场矢量在偏振面内怎样转动, 其与磁矩的相对关系都是等效的, 因此产生的磁圆二色信号在理论

上应为零,这在实验中也得到了证实.

单晶外延生长的 FePt 薄膜晶体结构取决于先它生长的种子层 (Pt 层), 而 Pt 层的晶体取向又可以通过缓冲层 (这里选择 Cr 插层) 来进行有效的调控^[72,78,79]. 利用 MBE 系统中配置的垂直双挡板, 可以在 MgO (001) 衬底上设计出 Cr 的“台阶”底层结构 (图 11(a) 所示^[69]), 诱导实现 Pt 种子层 (001) 和 (111) 两种晶向各占据表面一半的共存状态.

图 11(b) 给出了双晶体取向 Pt 种子层结构的 UV-PEEM 成像, 视野中两侧区域呈现出明显衬度差异, 其中标记 A, B 与 C 分别对应视野中暗区、亮区与边界区位置 (图中蓝色标记), 结合 LEEM/LEED 技术对两侧区域进行更为精确的分析^[69]. 标记 A 处的 LEEM 图像中呈现的清晰原子台阶形貌与锐利的六重对称性 LEED 图谱, 如图 11(c) 所示, 证明了该处是高质量 Pt (111) 面; 标记 B 处则呈现岛状形貌的 LEEM 图像及形成 (5×1) 重构的四重对称性 LEED 图谱, 如图 11(d) 所示, 这也是高质量 Pt (001) 面的典型特征; 而标记 C 位置为 Pt(111) 晶面与 (001) 晶面区域的分界, 可通过不同电子初始能量下的 LEEM 图像得以确定, 如

图 11(e) 所示, 证实了两侧衬度的差异是由晶面取向不同导致的功函数差异造成的^[80]. 图 11(f) 给出了 Pt 种子层选区 (图 11(b) 中红色线框内) DUV-PEEM 图像, 可以看出清晰的图案. 对图 11(f) 图像区域, 采用不同线偏振态深紫外激光激发, 获得对应的图像, 扣除非磁信息后获得的图像如图 11(g) 所示. 可以看出, 经过运算后 (扣除非磁本底) 的图像, 在 Pt 双取向的“台阶”分界处没有呈现出依赖于激光偏振方向的线二色信息, 证明了线偏振的调制在非磁表面不具有线二色性. 类似的结论在圆偏振深紫外激光实验中也得到了证实.

在上述 Pt (111) 和 Pt (001) 共存的基础上, 采用 MBE 技术, 继续生长 20 nm 厚的 FePt 铁磁薄膜, 采用 DUV-PEEM 对其磁畴结构进行观察. 由于 FePt 薄膜的外延结构依然取决于其底层的 Pt 薄膜, 可以推测 FePt 薄膜也将出现两种晶体取向共存的现象.

图 12(a) 为紫外汞灯为光源的 PEEM 图像, 从 UV-PEEM 图像中仍然能够看到不同晶体取向的 FePt 间形成的功函数衬度^[69]. 图中明暗两区域的晶体取向可以通过 LEED 图谱给出, 如图 12(b)

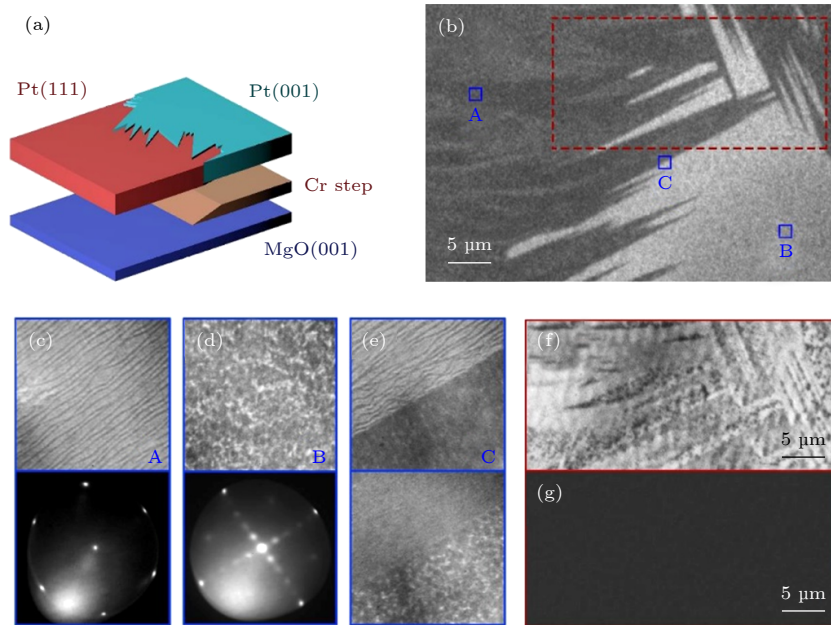


图 11 (a) Cr 纳米台阶上外延生长的 Pt 种子层结构示意图; (b) Pt 种子层的 UV-PEEM 图像; (c) 暗区 A 对应的 LEEM 与 LEED 图像; (d) 亮区 B 对应的 LEEM 与 LEED 图像; (e) 过渡区域的 LEEM 图像 (区域 A, B 与 C 的位置在 (b) 图中标出); (f) Pt 种子层选区 ((b) 图中红色线框) DUV-PEEM 图像; (g) 与 (f) 图同区域的线二色 DUV-PEEM 图像^[69]

Fig. 11. (a) Schematic drawing of a Pt seed layer with Cr step. (b) UV PEEM image of Pt seed layer consisting of two orientations. LEEM and LEED patterns of the selected areas marked by blue rectangles in panel (b): (c) dark area A, (d) light area B and (e) boundary area C. (f) DUV-PEEM image of the selected area marked by a red dashed rectangle in panel (b). (g) Linear dichroism image of the same area as panel (f)^[69].

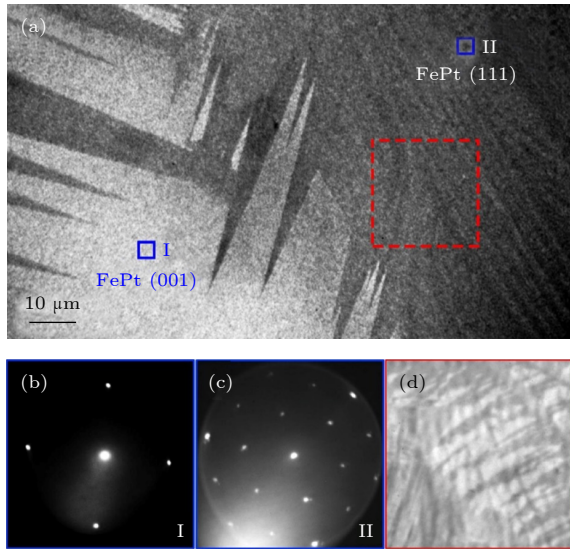


图 12 (a) 在具有双晶体取向的 Pt 种子层上生长 FePt 后的 UV-PEEM 图像; (b) 区域 I ((a) 图标注位置) 的 LEED 图像; (c) 区域 II 的 LEED 图像; (d) 使用线偏振态深紫外激光在选定区域 ((a) 图红色线框标记位置) 采集的 DUV-PEEM 图像^[69]

Fig. 12. (a) UV-PEEM image of FePt film deposited on Pt seed layer with two orientations. LEED patterns of selected areas marked by blue rectangles in panel (a): (b) light area I and (c) dark area II. (d) DUV-PEEM image of the selected area marked by a red dashed rectangle in panel (a) taken with linearly polarized laser^[69].

和图 12(c) 所示. 与在 Pt 表面观测到的结果类似, FePt 薄膜表面同样实现了 (001) 与 (111) 两种取向共存的状态. 将光源从紫外汞灯换成深紫外激光后再次进行表面结构观察, 图 12(d) 为图 12(a) 中邻近两晶体取向边界的暗区 (红色线框标注位置) 的深紫外激光 PEEM 图像. 可以明显看出与 UV-PEEM 图像相比, DUV-PEEM 图像呈现出了更多的样品表面信息. 采用旋性不同的圆偏振态激光对上述 FePt 薄膜样品区域进行 DUV-PEEM 图像采集, 通过除法运算来扣除非磁表面的信息, 可以得到该区域的磁圆二色衬度, 对应的磁畴结构如图 13(a)—(c) 所示^[69]. 与之前 (001) 取向 L1₀-FePt 表面得到的磁畴图像相比, 该区域磁畴结构差异明显, 呈“块状”形态且尺寸更大. 经过计算得到该区域的 A_{MCD} 数值为 2.5%, 与之前的实验结果相近.

值得指出的是, 除上述的 MCD 衬度外, 该区域 PEEM 图像具有明显的 MLD 衬度, 且其显示的磁畴结构与圆二色信号下的磁畴结构相一致, 如图 13(d)—(f) 所示^[69]. 与 MCD 不对称度计算类似, 计算得到的 A_{MLD} 值为 11.5%, 为 A_{MCD} 的 4.6 倍, 说明在纳米台阶的过渡区域 MLD 远强于 MCD.

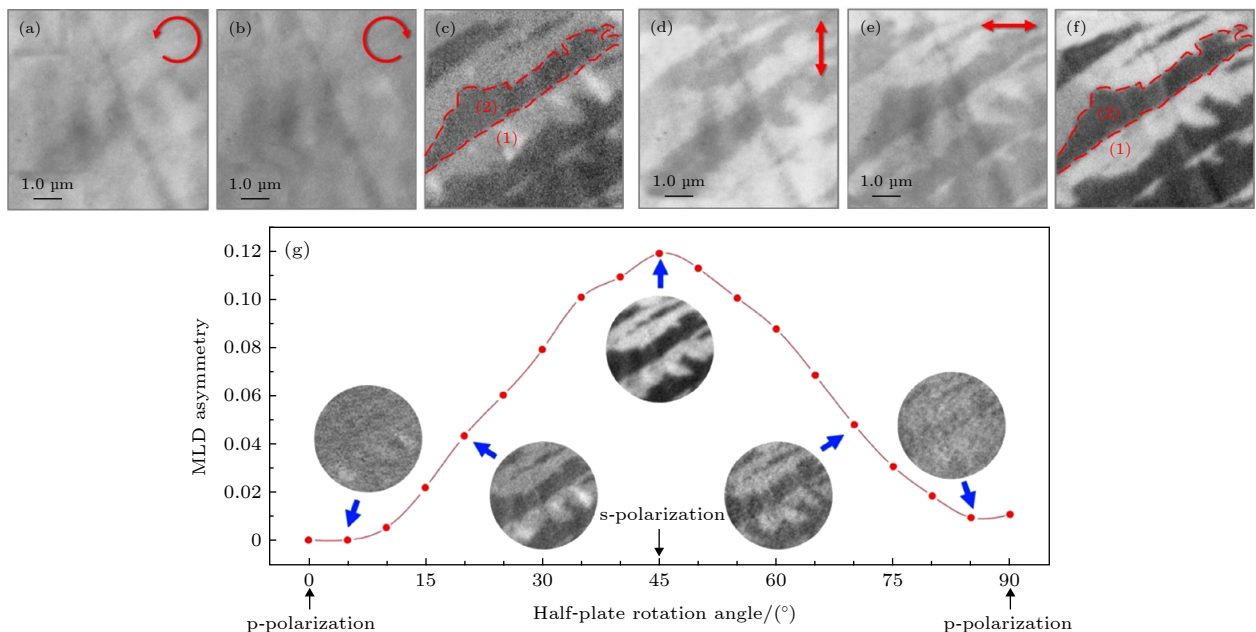


图 13 在同一视野下分别使用 (a) 左旋与 (b) 右旋的圆偏振态深紫外激光采集的 DUV-PEEM 图像; (c) 计算得到的 MCD 磁畴图像; 在同一视野下分别使用偏振方向为 (d) 竖直与 (e) 水平的线偏振态激光采集的 DUV-PEEM 图像; (f) 计算所得 MLD 磁畴图像; (g) 磁圆二色衬度随激光偏振方向的变化规律^[69]

Fig. 13. DUV-PEEM images taken with (a) left-circularly polarized and (b) right-circularly polarized light; (c) MCD image of FePt film; (d), (e) DUV-PEEM images taken with linearly-polarized laser (polarization shown by red arrow); (f) MLD image of FePt film; (g) polarization dependent MLD asymmetry for the selected area^[69].

由于线偏振光的偏振方向可通过 $\lambda/2$ 波片实现连续变化, 因此磁衬度随偏振方向的依赖关系能够较为完整地给出 (图 13(g) 所示^[69]). 类似的实验方法在以线偏振态激光或者 X 射线激发的 PEEM 系统中开展对多铁材料 BiFeO_3 铁电畴的观察以及反铁磁有序排列的研究中就使用过^[81,82], 该区域下测定的 MLD 磁畴成像的空间分辨率为 47.1 nm, 该数值与 MCD 模式对应的磁畴图像接近. 需要指出的是, 对于该过渡区域出现的 MLD 衬度, 我们尚且需要更为深入的认识, 目前更进一步的研究工作正在开展, 伴随该体系中价带电子结构、晶体结构与磁结构等物理图像之间的关联逐步清晰, 有望对于这一新奇的实验现象予以清晰地阐释. 总之, 以上的实验结果仍有力地证实了深紫外激光 PEEM 磁成像技术具备对磁性薄膜体系进行磁畴成像的能力, 这一进展将使得 PEEM 技术可在摆脱同步辐射光源限制的前提下使用深紫外激光开展高空间分辨和高能量分辨磁畴结构研究成为可能.

6 总结与展望

基于磁二色效应的 PEEM 磁成像技术具有空间分辨率高、可实时成像以及对表面信息更为敏感等优势, 在使用波长为 177.3 nm、能量为 7.0 eV 的深紫外激光作为激发源后, 可成功克服传统 X-PEEM 技术依赖大型同步辐射装置的短板, 解决了目前磁性薄膜阈激发研究中由于光源能量低难以实现光电子直接激发的难题. 利用 DUV-PEEM 系统, 以垂直磁各向异性 FePt 薄膜为研究对象, 首次从实验上证明其在磁畴成像方面具备出色的分辨能力, 在普通实验室中实现了高分辨磁成像, 该技术有望成为未来磁性材料研究的重要手段.

本研究中采用超高真空分子束外延薄膜制备技术与光发射电子显微镜联合系统 (MBE-PEEM) 成功实现了高质量单晶外延薄膜制备、超高真空原位传输和高分辨磁畴成像三位一体的功能, 系统尽管刚安装和调试完毕, 却已经获得了空间分辨率优于 50 nm 的磁成像. 但需要指出的是, 该技术虽然在空间分辨率方面已经能够与 X-PEEM 处于同一水平, 但仍存在一些局限性. 由于光电子产生于近费米能级激发过程以及入射光子能量不可调等特点, 使其目前无法兼顾实现元素分辨功能及对自旋/轨道磁矩进行的定量分析, 例如: DUV-PEEM 的

磁畴图像中衬度标度与自旋的对应关系目前尚无法明确给出, 这方面工作还处于探索阶段. 此外, DUV-PEEM 的磁成像分辨率仍具有进一步提高的空间, 光源与电子光学系统的进一步完善可为该技术的改进提供更多的可能性. 前期的工作表明, 磁二色信号与磁性样品费米面附近的态密度密切相关, 因此利用费米面以下较小范围内 (如费米面下 0.5 eV) 的电子来成像才可能获得较高的空间分辨率. 遗憾的是本研究中的 DUV-PEEM 系统使用的深紫外激光能量为 7.0 eV, 远高于普通 3d 磁性金属的功函数 (约为 5.0 eV) 或者 FePt 合金薄膜 (大于 5.0 eV), 因此该深紫外激光作为激发源将激发出费米面以下更深能级的电子, 利用上述电子进行显微成像将大大降低其空间分辨率. 在未来的研究中, 我们拟通过 PEEM 系统中的能量选择器对激发出来的电子能量进行筛选, 最终进行磁成像, 有望获得更强的磁二色信号, 并进一步提高其空间分辨率和该技术对磁畴结构的解析能力.

此外, 近费米能级光电子激发的磁二色效应中蕴含着丰富的物理图像, 与材料的晶体结构、能带结构以及电子结构等关联密切, 同时自旋-轨道耦合作用的存在也使得光电子激发过程变得更为复杂, 对这一领域的很多问题目前还没有明确的定论, 更加深入的理论分析与精确的实验论证亟需展开, 特别是微磁学模拟与能带结构计算的结合, 预期可以对价带电子在近费米能级的能量状态与自旋相关的物理图像进行更为准确的分析.

参考文献

- [1] Hoffmann A, Bader S D 2015 *Phys. Rev. Appl.* **4** 047001
- [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Von M S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Osaka T, Takai M, Hayashi K, Ohashi K, Saito M, Yamada K 1998 *Nature* **392** 796
- [4] Ohnuma S, Fujimori H, Masumoto T, Xiong X Y, Ping D H, Hono K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 946
- [5] Pan L, Bogy D B 2009 *Nat. Photonics* **3** 189
- [6] Tregenza T, Butlin R K, Wedell N 2000 *Nature* **407** 150
- [7] Allwood D A, Xiong G, Cooke M D, Faulkner C C, Atkinson D, Vernier N, Cowburn R P 2002 *Science* **296** 2003
- [8] Tudosa I, Stamm C, Kashuba A B, King F, Siegmann H C, Stöhr J, Ju G, Lu B, Weller D 2004 *Nature* **428** 831
- [9] Parkin S S P, Hayashi M, Thomas L 2008 *Science* **320** 190
- [10] Allwood D A, Xiong G, Faulkner C C, Atkinson D, Petit D, Cowburn R P 2005 *Science* **209** 1688
- [11] Jue E, Safeer C K, Drouard M, Lopez A, Balint P, Buda-Prejbeanu L, Bouille O, Auffret S, Schuhl A, Manchon A,

- Miron I M, Gaudin G 2016 *Nat. Mater.* **15** 272
- [12] Ma E Y, Cui Y T, Ueda K, Tang S, Chen K, Tamura N, Wu P M, Fujioka J, Tokura Y, Shen Z X 2015 *Science* **350** 538
- [13] Yoshimura Y, Kim K J, Taniguchi T, Tono T, Ueda K, Hiramatsu R, Moriyama T, Yamada K, Nakatani Y, Ono T 2015 *Nat. Phys.* **12** 157
- [14] Wagner K, Kakay A, Schultheiss K, Henschke A, Sebastian T, Schultheiss H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 432
- [15] Curri van-Incorvia J A, Siddiqui S, Dutta S, Evarts E R, Zhang J, Bono D, Ross C A, Baldo M A 2016 *Nat. Commun.* **7** 10275
- [16] Jiang W, Upadhyaya P, Zhang W, Yu G, Jungfleisch M B, Fradin F Y, Pearson J E, Tserkovnyak Y, Wang K L, Heinonen O, te Velthuis S G E, Hoffmann A 2015 *Science* **349** 283
- [17] Hsiao C H, Yao Y D, Lo S C, Chang H W, Ouyang C 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 142407
- [18] Pollath S, Wild J, Heinen L, Meier T N G, Kronseder M, Tutsch L, Bauer A, Berger H, Pfeleiderer C, Zweck J, Rosch A, Back C H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 207205
- [19] Cai K, Yang M, Ju H, Wang S, Ji Y, Li B, Edmonds K W, Sheng Y, Zhang B, Zhang N, Liu S, Zheng H, Wang K 2017 *Nat. Mater.* **16** 712
- [20] Je S G, Kim D H, Yoo S C, Min B C, Lee K J, Choe S B 2013 *Phys. Rev. B* **88** 214401
- [21] Welp U, Vlasko-Vlasov V K, Liu X, Furdyna J K, Wojtowicz T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 167206
- [22] Speckmann M, Oepen H P, Ibach H 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2035
- [23] Chen G, Ma T, N'Diaye A T, Kwon H, Won C, Wu Y, Schmid A K 2013 *Nat. Commun.* **4** 2671
- [24] Zhang S, Kronast F, van der Laan G, Hesjedal T 2018 *Nano Lett.* **18** 1057
- [25] Da Col S, Jamet S, Rougemaille N, Locatelli A, Montes T O, Burgos B S, Afid R, Darques M, Cagnon L, Toussaint J C, Fruchart O 2014 *Phys. Rev. B* **89** 180405
- [26] Moubah R, Elzo M, El. Moussaoui S, Colson D, Jaouen N, Belkhou R, Viret M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 042406
- [27] Nolting F, Scholl A, Stöhr J, Seo J W, Fompeyrine J, Siegwart H, Locquet J P, Anders S, Lüning J, Fullerton E E, Toney M F, Scheinfein M R, Padmore H A 2000 *Nature* **405** 767
- [28] Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, Lee K, Barry M, Doran A, Cruz M P, Chu Y H, Ederer C, Spaldin N A, Das R R, Kim D M, Baek S H, Eom C B, Ramesh R 2006 *Nat. Mater.* **5** 823
- [29] He Q, Chu Y H, Heron J T, Yang S Y, Liang W I, Kuo C Y, Lin H J, Yu P, Liang C W, Zeches R J, Kuo W C, Juang J Y, Chen C T, Arenholz E, Scholl A, Ramesh R 2011 *Nat. Commun.* **2** 225
- [30] Boulle O, Vogel J, Yang H, Pizzini S, de Souza C D, Locatelli A, Montes T O, Sala A, Buda-Prejbeanu L D, Klein O, Belmeguenai M, Roussigne Y, Stashkevich A, Cherif S M, Aballe L, Foerster M, Chshiev M, Auffret S, Miron I M, Gaudin G 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 449
- [31] Cheng X M, Keavney D J 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 026501
- [32] Wu Y Z 2010 *Physics* **39** 406 (in Chinese) [吴义政 2010 物理 **39** 406]
- [33] Kuch W, Schneider C M 2001 *Rep. Prog. Phys.* **64** 147
- [34] Kuch W, Gilles J, Kang S S, Imada S, Suga S, Kirschner J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 3824
- [35] Kuch W, Dittschar A, Meinel K, Zharnikov M, Schneider C M, Kirschner J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 11621
- [36] Stöhr J 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 470
- [37] Andersson C, Sanyal B, Eriksson O, Nordstrom L, Karis O, Arvanitis D, Konishi T, Holub-Krappe E, Dunn J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 177207
- [38] Yu P, Lee J S, Okamoto S, Rossell M D, Huijben M, Yang C H, He Q, Zhang J X, Yang S Y, Lee M J, Ramasse Q M, Erni R, Chu Y H, Arena D A, Kao C C, Martin L W, Ramesh R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 027201
- [39] Baruth A, Keavney D J, Burton J D, Janicka K, Tsybal E Y, Yuan L, Liou S H, Adenwalla S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054419
- [40] Bernien M, Miguel J, Weis C, Ali M E, Kurde J, Krumme B, Panchmatia P M, Sanyal B, Piantek M, Srivastava P, Baberschke K, Oppeneer P M, Eriksson O, Kuch W, Wende H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 047202
- [41] Park J, An K, Hwang Y, Park J G, Noh H J, Kim J Y, Park J H, Hwang N M, Hyeon T 2004 *Nat. Mater.* **3** 891
- [42] Ding H F, Dong G S, Jin X F 1998 *Physics* **27** 621 (in Chinese) [丁海峰, 董国胜, 金晓峰 1998 物理 **27** 621]
- [43] Rampe A, Güntherodt G 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14370
- [44] Marx G K L, Elmers H J, Schönhense G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5888
- [45] Arenholz E, van der Laan G, Chopdekar R V, Suzuki Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 197201
- [46] Wu J, Choi J, Scholl A, Doran A, Arenholz E, Wu Y Z, Won C, Hwang C, Qiu Z Q 2009 *Phys. Rev. B* **80** 012409
- [47] Scholl A, Stöhr J, Lüning J, Seo J W, Fompeyrine J, Siegwart H, Locquet J P, Nolting F, Anders S, Fullerton E E, Scheinfein M R, Padmore H A 2000 *Science* **287** 1014
- [48] Ohldag H, Scholl A, Nolting F, Anders S, Hillebrecht F U, Stöhr J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 2878
- [49] Schwickert M M, Guo G Y, Tomaz M A, O'Brien W L, Harp G R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 4289
- [50] Wadley P, Howells B, Železný J, Andrews C, Hills V, Champion R P, Novák V, Olejník K, Maccherozzi F, Dhesi S S, Martin S Y, Wagner T, Wunderlich J, Freimuth F, Mokrousov Y, Kuneš J, Chauhan J S, Grzybowski M J, Rushforth A W, Edmonds K W, Gallagher B L, Jungwirth T 2016 *Science* **351** 587
- [51] Sanchez-Barriga J, Varykhalov A, Springholz G, Steiner H, Kirchschlager R, Bauer G, Caha O, Schierle E, Weschke E, Unal A A, Valencia S, Dunst M, Braun J, Ebert H, Minar J, Golias E, Yashina L V, Ney A, Holy V, Rader O 2016 *Nat. Commun.* **7** 10559
- [52] Rodríguez A F, Nolting F, Bansmann J, Kleibert A, Heyderman L J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **316** 426
- [53] Scholl A, Ohldag H, Nolting F, Stöhr J, Padmore H A 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 1362
- [54] Marx G K L, Jubert P O, Bischof A, Allenspach R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2925
- [55] Nakagawa T, Yokoyama T 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 237402
- [56] Nakagawa T, Yokoyama T, Hosaka M, Katoh M 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 023907
- [57] Hild K, Maul J, Meng T, Kallmayer M, Schönhense G, Elmers H J, Ramos R, Arora S K, Shvets I V 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 235218
- [58] Hild K, Emmel J, Schönhense G, Elmers H J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 224426
- [59] Nakagawa T, Watanabe K, Matsumoto Y, Yokoyama T 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 314010
- [60] Kronseder M, Minár J, Braun J, Günther S, Woltersdorf G, Ebert H, Back C H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 132404
- [61] Taniuchi T, Kotani Y, Shin S 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 023701

- [62] Michaelson H B 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4729
- [63] Nakagawa T, Yokoyama T 2012 *J. Electron. Spectrosc.* **185** 356
- [64] Nakagawa T, Yamamoto I, Takagi Y, Yokoyama T 2010 *J. Electron. Spectrosc.* **181** 164
- [65] Xu Z Y 2009 *Chin. J. Las.* **36** 1619 (in Chinese) [许祖彦 2009 中国激光 **36** 1619]
- [66] Chen C T, Lu J H, Togashi T, Suganuma T, Sekikawa T, Watanabe S, Xu Z Y, Wang J 2002 *Opt. Lett.* **27** 637
- [67] Ning Y X, Fu Q, Bao X H 2016 *Acta. Phys. Chim. Sin.* **32** 171 (in Chinese) [宁艳晓, 傅强, 包信和 2016 物理化学学报 **32** 171]
- [68] Cao N, Fu Q, Bao X H 2012 *Bull. Chin. Acad. Sci.* **27** 103 (in Chinese) [曹凝, 傅强, 包信和 2012 中国科学院院刊 **27** 103]
- [69] Zhao Y C, Lyu H C, Yang G, Dong B W, Qi J, Zhang J Y, Zhu Z Z, Sun Y, Yu G H, Jiang Y, Wei H X, Wang J, Lu J, Wang Z H, Cai J W, Shen B G, Zhan W S, Yang F, Zhang S J, Wang S G 2019 *Ultramicroscopy* **202** 156
- [70] Cui Y, Fu Q, Bao X 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 5053
- [71] Zhao Y C 2019 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics, Chinese Academy of Science) (in Chinese) [赵云驰 2019 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]
- [72] Yang G, Li D L, Wang S G, Ma Q L, Liang S H, Wei H X, Han X F, Hesjedal T, Ward R C C, Kohn A, Elkayam A, Tal N, Zhang X G 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 083904
- [73] Hopster H, Oepen H P 2005 *Magnetic Microscopy of Nanostructures* (Berlin: Springer) p138
- [74] Stöhr J, Scholl A, Regan T J, Anders S, Lüning J, Scheinfein M R, Padmore H A, White R L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1862
- [75] Taniuchi T, Yasuhara R, Kumigashira H, Kubota M, Okazaki H, Wakita T, Yokoya T, Ono K, Oshima M, Lippmaa M, Kawasaki M, Koinuma H 2007 *Surf. Sci.* **601** 4690
- [76] Schmidt T, Sala A, Marchetto H, Umbach E, Freund H J 2013 *Ultramicroscopy* **126** 23
- [77] Sandig O, Herrero-Albillos J, Römer F M, Friedenberger N, Kurde J, Noll T, Farle M, Kronast F 2012 *J. Electron. Spectrosc.* **185** 365
- [78] Lairson B M, Visokay M R, Sinclair R, Hagstrom S, Clemens B M 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 1390
- [79] Cillessen J F M, Wolf R M, d Leeuw D M 1993 *Thin Solid Films* **226** 53
- [80] Nieuwenhuys B E, Sachtler W M H 1973 *Surf. Sci.* **34** 317
- [81] Holcomb M B, Martin L W, Scholl A, He Q, Yu P, Yang C H, Yang S Y, Glans P A, Valvidares M, Huijben M, Kortright J B, Guo J, Chu Y H, Ramesh R 2010 *Phys. Rev. B* **81** 134406
- [82] Sander A, Christl M, Chiang C-T, Alexe M, Widdra W 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 224102

INVITED REVIEW

High resolution imaging based on photo-emission electron microscopy excited by deep ultraviolet laser^{*}

Lü Hao-Chang^{1)2)#} Zhao Yun-Chi^{2)#} Yang Guang¹⁾ Dong Bo-Wen¹⁾
 Qi Jie¹⁾ Zhang Jing-Yan¹⁾ Zhu Zhao-Zhao²⁾ Sun Yang²⁾
 Yu Guang-Hua¹⁾ Jiang Yong¹⁾ Wei Hong-Xiang²⁾ Wang Jing²⁾
 Lu Jun²⁾ Wang Zhi-Hong²⁾ Cai Jian-Wang²⁾ Shen Bao-Gen²⁾¹⁾
 Yang Feng³⁾ Zhang Shen-Jin³⁾ Wang Shou-Guo^{1)2)†}

1) (*Department of Materials Physics and Chemistry, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

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

(Received 13 January 2020; revised manuscript received 14 February 2020)

Abstract

Magnetic imaging technology based on photo-emission electron microscopy (PEEM) has become an important and powerful tool for observing the magnetic domain in spintronics. The PEEM can get access to real-time imaging with high spatial resolution and is greatly sensitive to the spectroscopic information directly from the magnetic films and surfaces through photoemission process with variable excitation sources. Moreover, the breakthrough in the deep ultraviolet (DUV) laser technology makes it possible to realize domain imaging without the limitation of synchrotron radiation facilities or the direct excitation of photoelectrons due to the high enough photon energy of the source in the current threshold excitation study. In this review article, the deep ultraviolet photo-emission electron microscopy system is first introduced briefly. Then, a detailed study of the magnetic domain observation for the surface of $\text{L1}_0\text{-FePt}$ films by the DUV-PEEM technique is presented, where a spatial resolution as high as 43.2 nm is successfully achieved. The above results clearly indicate that the DUV-PEEM reaches a level equivalent to the level reached by X-ray photoemission imaging technique. Finally, a series of recent progress of perpendicular FePt magnetic thin films obtained by the DUV-PEEM technique is provided in detail. For example, a stepped Cr seeding layer is used to form the large-area epitaxial FePt films with (001) and (111) two orientations, where magnetic linear dichroism (MLD) with large asymmetry is observed in the transition area of two phases. The signal of MLD is 4.6 times larger than that of magnetic circular dichroism. These results demonstrate that the magnetic imaging technology based on DUV-PEEM with excellent resolution ability will potentially become an important method to study magnetic materials in the future.

Keywords: photo-emission electron microscopy, deep ultraviolet laser, magnetic circular/linear dichroism, high resolution magnetic imaging

PACS: 68.37.Xy, 42.55.-f, 87.64.ku, 68.37.-d

DOI: 10.7498/aps.69.20200083

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51625101, 51961145305, 51971026, 51431009) and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. FRF-TP-16-001C2).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: sgwang@ustb.edu.cn