



中红外波段二阶非线性光学晶体材料研究进展

苏旭¹ 刘涛¹ 张刚¹ 陈兴国¹ 秦金贵^{*,1} 陈创天^{*,2}

(¹ 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

(² 中国科学院理化技术研究所, 北京人工晶体研究发展中心, 北京 100080)

摘要: 新型无机红外波段二阶非线性光学晶体材料在光电子领域有着重要的应用, 对它们的探索是当前非线性光学材料研究领域的难点和前沿方向之一。本文将材料按组成分成三大类 (即经典的 ABC₂ 型黄铜矿结构化合物, 硫属元素其他化合物和 AMX₃ 型卤化物), 分别就新材料探索、已知材料的单晶生长等综述了近 10 余年来中红外波段二阶非线性光学晶体材料的研究进展。

关键词: 中红外波段; 二阶非线性光学材料; 晶体生长

中图分类号: O611.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)07-1163-07

Progress of Second-order Nonlinear Optical Crystals in the Mid-infrared Region

SU Xu¹ LIU Tao¹ ZHANG Gang¹ CHEN Xing-Guo¹ QIN Jin-Gui^{*,1} CHEN Chuang-Tian^{*,2}

(¹Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

(²Beijing Center for Crystal Research and Development, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080)

Abstract: Search for new inorganic second harmonic generation materials that can be used in mid-IR region is one of the current frontier topics in the field of the nonlinear optical materials. This paper reviews the progress on the materials in the past two decades, including the search for new materials and improvement of crystal quality of the known materials. The materials are divided into three categories: i.e. the classic ABC₂ type chalcopyrites, the other sulfur family compounds, and AMX₃ type halides.

Key words: mid-IR region; second-order nonlinear optical material; crystal growth

非线性光学效应起源于激光与介质的相互作用, 当激光在具有非零二阶极化率的介质中传播时, 会产生倍频、和频、差频、参量放大等非线性光学效应。利用晶体的二阶非线性光学效应, 可以制成二次谐波发生器、频率转换器、光学参量振荡器等非线性光学器件, 并可以获得波长连续可调的激光。市场化的非线性光学晶体基本上都是无机材料, 根据材料应用波段的不同, 可以分为紫外光区、可见和近红外

光区、以及中红外光区非线性光学材料三大类。

可见光区和紫外光区的非线性光学晶体材料已经能满足实际应用的要求。其中, 可见光区的 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性好等特点, 号称频率转换的“全能冠军”。在紫外光区, 我国学者取得了举世瞩目的成果, 陈创天及其合作者^[1,2]发明的 BBO (β -BaB₂O₄) 和 LBO (LiB₃O₅) 晶体, 被誉为“中国牌”

收稿日期: 2006-04-20。收修改稿日期: 2006-05-12。

国家科技部 973 计划资助项目 (No.2004CB619001)。

*通讯联系人。E-mail: jgqin@whu.edu.cn; cct@cl.cryo.ac.cn; Tel: 027-68756757

第一作者: 苏旭, 男, 30 岁, 博士生; 研究方向: 新型红外波段二阶非线性光学材料。

晶体,他们发明的 KBBF($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$)晶体,最近已经实现对 $1.064\ \mu\text{m}$ 激光的 6 倍频^[3,4]。红外光区的材料大多是 ABC_2 型的黄铜矿结构半导体材料,这类材料有两个突出的优点:非线性光学系数大和中远红外透过率高^[5,6],但是,也有一些严重的缺点,例如:激光损伤阈值太小(AgGaS_2 晶体的激光损伤阈值为 $15\ \text{MW}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[7];非本征缺陷容易引起光吸收和光散射,从而造成晶体在近、中红外区透过率降低^[8];严重的各向异性热膨胀;普遍不易得到高质量、大尺寸单晶等,因而限制了它们的应用。而中红外波段非线性光学晶体在光电子领域有着重要的应用,例如它可以通过光参量振荡或光参量放大等手段将近红外波段的激光(如 $1.064\ \mu\text{m}$)延伸到中红外区;也可以对中红外光区的重要激光(如 CO_2 激光, $10.6\ \mu\text{m}$)进行倍频,这对于获得波长连续可调的激光具有重要意义。而且中红外光区是远程通讯的重要波段,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。因此寻找优良性能的新型红外非线性光学晶体材料已成为当前非线性光学材料研究领域的难点和前沿方向之一^[9]。

本文按材料的组成,将研究对象分为三类,即经典的 ABC_2 型黄铜矿结构化合物、硫属元素其他化合物和 AMX_3 型卤化物,介绍近 10 年来中红外波段非线性光学晶体材料的研究进展,重点在新材料探索、晶体生长以及理论研究方面。

1 ABC_2 型黄铜矿结构化合物

经典的 ABC_2 型黄铜矿结构材料主要包含 II-IV- V_2 型和 I-III- VI_2 型两大类,最典型的代表化合物分别为 ZnGeP_2 和 AgGaS_2 。这两类化合物虽然有明显的缺陷,但都具有非线性光学系数大和中远红外透过率高这两个突出的优点,已获得实际应用的中

红外波段二阶非线性光学晶体基本上都属于这两类化合物。表 1 列出了具有代表性的该类材料的主要性能参数,它们都属于 $\bar{4}2m$ 点群,结构上非常相似。

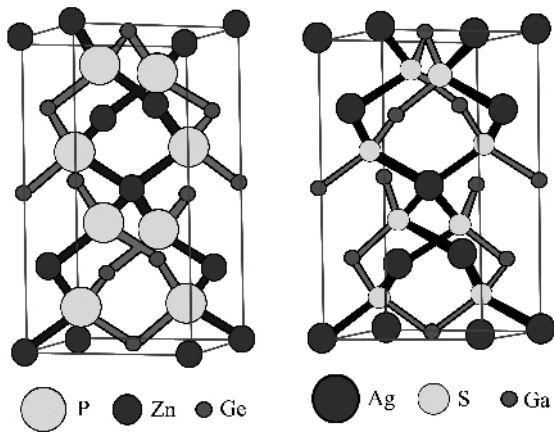
图 1 给出了 AgGaS_2 和 ZnGeP_2 的晶体结构。其中 ZnGeP_2 晶体是该类半导体晶体中综合性能最好的^[11-13],它的非线性光学系数也是所有已知非线性光学晶体中最高者之一,达到 $80\ \text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$,大约是 KDP 的非线性光学系数的 200 倍;由于热导率高、不易造成晶体和光学元件的损伤,加之具有较大的双折射,因此被认为是最具有吸引力的红外非线性光学材料。它不仅能应用于红外倍频,而且在混频、光参量振荡和产生太赫兹波等方面都有广阔的应用前景。近年来,人们对它进行了较多的研究。Verozubova 等^[14]以纯元素为原料,利用 Bridgman 技术、在 $990\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 温区内生长出 ZnGeP_2 的单晶,并对得到的单晶的亚结构缺陷进行了研究,结果表明由于生长温度的轻微振荡形成的生长条纹,以及沉淀引起的第二相会在整个透光范围内造成光损伤。沉淀主要是由于原料计量比的差异,在纵向上形成 ZnGeP_2 、 Zn_3P_2 和 Ge 的晶团所引起的,这种晶团在晶体的侧面中央形成凹型交界面,导致非本征缺陷。他们^[15,16]还以 Zn_3P_2 和 GeP 为原料在 Zn-Ge 混合物中制备并生长了 ZnGeP_2 的单晶,并发现(116), (132), (110)和(102)晶面是单晶生长的优势方向。通过材料制备、单晶生长技术的改进与提高以及退火技术的应用,目前得到的 ZnGeP_2 晶体在近、中红外的吸收明显降低,例如在 $3\sim 8\ \mu\text{m}$ 的吸收系数低于 $0.01\ \text{cm}^{-1}$;显微硬度达到 $980\ \text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ 。房昌水^[17]等利用单质为原料、以内壁镀碳的石英管为容器,在真空状态下分阶段以不同的速度升温,合成了 ZnGeP_2 的多晶料产品,并研究了真空度、原料配比、升温速度和保温时间等条件对产品的影响,然后利用得到的多晶料生长出了 ZnGeP_2 的单晶。

表 1 具有代表性的黄铜矿结构红外非线性光学材料及其主要性能参数^[10]

Table 1 Representative infrared nonlinear optical chalcopyrite structure compounds and their properties

Compound	Second NLO coefficients / ($\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$)	Transparency range / μm	Absorption coefficient / cm^{-1}	Thermal conductivity / ($\text{W}\cdot\text{mK}^{-1}$)	Band gap / eV
AgGaS_2	11	0.48~11.4	0.04	1.5	2.73
AgGaSe_2	33	0.76~17	0.002	1.1	1.83
AgGaTe_2	51 ^a	0.91~23	b	0.8	1.36
ZnGeP_2	80	0.74~12	0.4	36	2.0
GdGeAs_2	217	2.7~18	0.46	6.7	0.57

^a Conservative estimate; ^b To be determined.

图 1 AgGaS_2 和 ZnGeP_2 的晶胞结构Fig.1 Unit cells of AgGaS_2 and ZnGeP_2

最近,人们利用 Ge 的同族元素 Si、Sn 等替代 Ge 元素,设计了系列 II-IV- V_2 型化合物。Chiker^[18]等对 ZnSiP_2 、 ZnGeP_2 和 ZnSnP_2 的光学性质进行了计算,发现 ZnSiP_2 、 ZnGeP_2 和 ZnSnP_2 的能带分别具有准直接带隙、间接带隙和直接带隙,它们都有两种电子跃迁,即强的直接跃迁和弱的间接跃迁。Gehlhoffa 等^[19]利用 EPR 和电子技术研究了 ZnSiP_2 的本征点缺陷。Rashkeev^[20]则系统地研究了 ABC_2 ($\text{A}=\text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{B}=\text{Ge}, \text{Si}$; $\text{C}=\text{As}, \text{P}$) 类黄铜矿结构化合物的电子结构和光学性质,并讨论了间带和内带对光学性质的贡献。Lamberecht 等利用 LMTO (linear muffin-tin orbital method) 法计算了 II-IV- V_2 ($\text{II}=\text{Cd}, \text{Zn}$; $\text{IV}=\text{Si}, \text{Ge}$; $\text{V}=\text{P}, \text{As}$) 和 I-III-VI₂ ($\text{I}=\text{Ag}$, $\text{III}=\text{Ga}, \text{In}$, $\text{VI}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 化合物 $\chi^{(2)}$ 系数及其变化趋势^[21]。Sato 等^[22]对

II-IV- V_2 化合物室温下的铁磁(ferromagnetism)性质进行了研究。

上述研究表明,材料的非线性光学系数和它们的激光损伤阈值呈反比关系,这一趋势从表 1 也能反映出来。新得到的一些材料虽然在某些方面的性能优良,但在综合性能评价上,至今仍没有找到超过 ZnGeP_2 的材料。

除了 ZnGeP_2 外,人们对另一类红外非线性光学材料 AgGaE_2 ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 的晶体生长也进行了系列研究。朱兴华^[23]等采用二温区气相输运温度振荡法合成了高纯的单相 AgGaS_2 多晶,并用改进的 Bridgman 法生长出大的单晶。程干超等^[24]将 AgGaS_2 和 AgGaSe_2 合金化,用 Bridgman 法生长了混合 $\text{AgGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 的晶体,所得产物均为透明晶体,其中 $x=0.2, 0.5$ 和 0.75 的晶体分别呈深黄,橙和暗红色,全透光波段拓宽,并且伴随着折射率、双折射的改变,色散区向短波延伸,可匹配波段也延向短波。对 $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ 型混合材料的研究发现,材料的非线性光学效应从硫到硒,从镓到铟逐渐增大。

陈创天等^[25]通过对 AgGaC_2 ($\text{C}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 的线性和非线性光学效应计算后发现, Ga-C 键对材料的 d_{36} 系数起主要贡献,见表 2。在材料中, GaC_2 基团对非线性光学系数做主要贡献,而 Ag 的贡献很小。因此他提出用碱金属离子代替 Ag 离子,例如 LiGaS_2 , 希望在保持材料具有大的非线性光学系数的情况下,以提高化合物的离子性,从而提高他们的激光损伤阈值^[26]。

表 2 不同的化学键对 AgGaE_2 化合物 d_{36} 系数的贡献^[25]Table 2 Contributions to d_{36} from different bonds

	Ga-E		Ag-E		Ag-Ga	
	Bond ord.	$d(\text{GaC}) / (\text{pm} \cdot \text{V}^{-1})$	Bond ord.	$d(\text{AgC}) / (\text{pm} \cdot \text{V}^{-1})$	Bond ord.	$d(\text{AgGa}) / (\text{pm} \cdot \text{V}^{-1})$
AgGaS_2	0.55	14.84	0.25	4.17		1.34
		73%		20%		6%
AgGaSe_2	0.52	46.25	0.27	15.0		6.7%
		70%		23%		
AgGaTe_2	0.34	90.0	0.40	52.5		7.6
		60%		35%		5%

LGT(LiGaTe_2)就是类似的碱金属离子代替 Ag 离子得到的化合物, Isaenko^[27]等使用 Bridgman-Stockbarger 技术生长出了体积约为 0.5 cm^3 的单晶,该化合物具有非常高的光学非线性系数, d_{36} 达到 $43 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1} \pm 10\%$, 是 AgGaC_2 化合物中 d 值最高者之一,透光范围是 $0.5 \sim 12 \text{ } \mu\text{m}$,但是它的室温带隙并没

有如预料的那样大幅度提高,仍只有 2.41 eV 。

随着水热合成技术的日臻成熟,人们运用该技术成功地合成了大量的硫化物和硫属化物,其中就包括 AgGaS_2 和 AgGaSe_2 等^[28,29]。钱逸泰研究组系统地研究了硫化物和硫属化物的水热合成^[30-35],利用中温水热合成法制备出纳米二元 (ZnSe, CdSe 、

CdS、CuSe、Ag₂Se、SnS₂、CoSe₂ 等) 和三元 (Ag₃SbS₃、AgGaS₂、AgGaSe₂、CuSbS₂、PbSnS₃、CuInS₂、CdIn₂S₄、Cu₂SnS₃ 等) 硫化物和硫属化物, 以及一些混合硫硒化物[NiS₂₋₃Se_x、CuIn(Se_xS_{1-x})₂]等。这些反应一般采用水或有机胺类为溶剂, 只需在 140~180 °C 左右反应十几小时, 即可得到纯度很高的纳米尺度产品。也有人利用有机胺为溶剂的溶剂热方法, 在高温高压下得到了一系列二元、三元硫化物的单晶, 不过生长条件过于苛刻^[36]。水热法对制备高纯的硫化物(硫属化合物) 非线性光学材料以及它们的单晶生长提供了新的思路。

2 硫属元素其他化合物

对其他硫属化物的研究工作主要集中在寻找新的具有非中心对称结构的化合物, 并提高其禁带带宽以达到增强材料激光损伤阈值等方面。Ibers 研究组和 Kanatzidis 研究组^[37-44]利用助熔剂法合成了大量的三元、四元硫化物及硫属化物。表 3 列出了其中一些化合物的空间群、带隙大小和颜色。

在这些化合物中, Li₂PbGeS₄、Li₂EuGeS₄、KAg₂SbS₄^[43]、KAg₂AsS₄^[44]、(NH₄)Ag₂AsS₄^[45]、Ag₂BaGeS₄^[46]、Li₂CaGeO₄^[47]和 Li₂CaSiO₄^[47]等化合物同属于黄铜矿结构。在晶体中, Pb 或 Eu 等原子与 8 个 S 原子形成畸变的 12 面体, 其中 Li₂PbGeS₄ 有 4 个 Pb-S 键键长为

表 3 硫化物和硫属化物的空间群、带隙大小和颜色
Table 3 Space group, band gap and color of some sulfate and sulfur-type compounds

Compound	Space group	Band gap / eV	Color
Li ₂ PbGeS ₄	$I\bar{4}2m$	2.41	Yellow
Li ₂ EuGeS ₄	$I\bar{4}2m$	2.54	Yellow
Cs ₆ Ti ₆ Se ₂₇	$R\bar{3}$	—	Black
Cs ₄ BaTi ₆ Se ₂₇	$R\bar{3}$	—	Black
Rb ₅ AgTi ₆ Se ₂₇	$P\bar{3}1c$	—	Black
Cs ₅ AgTi ₆ Se ₂₇	$P\bar{3}1c$	—	Black
Ba ₄ SiSb ₂ Se ₁₁	$Cmc2_1$	1.43	Argent
KLaGeS ₄	$P2_1$	3.4	Colorless
KLaGeSe ₄	$P2_1$	—	Tan
CsSmGeS ₄	$P2_12_12_1$	—	Reseda
Cs ₂ CuP ₃ S ₉	$P6_3$	2.4	Yellow

0.318 89 nm, 另外 4 个 Pb-S 键键长为 0.306 6 nm, 有大约 12 pm 的差异; Li₂EuGeS₄ 中 4 个 Eu-S 键的键长为 0.316 3 nm, 另外 4 个 Eu-S 键的键长为 0.308 nm, 键长差为大约 8 pm。PbS₈ 和 EuS₈ 畸变 12 面体又分别通过共角的方式相互连接成三维网状结构。它们的带隙分别达到了 2.41 和 2.54 eV, 和 ZnGeP₂、AgGaS₂ 和 AgGeSe₂ 等红外非线性光学材料的带宽大小相当。Cs₂CuP₃S₉ 中四面体配位的 Cu⁺ 与环状的 [P₃S₉]³⁻ 相连形成螺旋状的 [CuP₃S₉]_n²ⁿ⁻ 链状结构(图 2), 沿 c 轴方向存在一 6₅ 螺旋轴。所有链状结构中, 偶

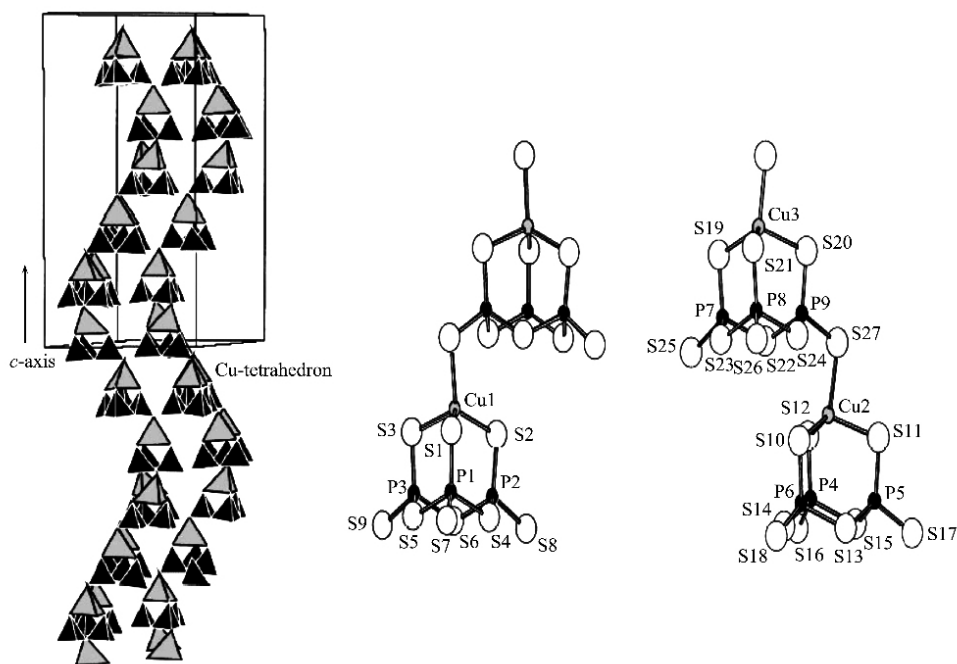


图 2 Cs₂CuP₃S₉ 中 [CuP₃S₉]_n²ⁿ⁻ 链状结构和 Cu⁺ 与环状 [P₃S₉]³⁻ 的连接方式

Fig.2 Linear structure of [CuP₃S₉]_n²ⁿ⁻ and the connection mode of Cu⁺ with [P₃S₉]³⁻ in Cs₂CuP₃S₉

极矩都指向同一个方向,形成 $P6_3$ 空间群。其带宽约为 2.4 eV,有粉末倍频效应。

Ti_3AsSe_3 (TAS)是已知的红外非线性光学材料^[48],由于晶体缺陷、杂质的存在等原因,一直难于得到优良的晶体。房昌水等^[49]用元素直接化合的方法制备出该材料的多晶料,并利用 Bridgman 法生长出了大的单晶。发现 TAS 晶体中除了容易出现 TiAsSe_2 第二相外,还可能出现 Ti_2AsSe_2 富砷相。

3 AMX_3 型卤化物

由电子吸收所引起的热效应和造成电子雪崩现象的电子效应被认为是导致材料激光损伤的主要原因^[50],因此带隙大小是决定激光损伤阈值的重要因素,它们呈正比关系。前文所述的中红外非线性光学材料都是半导体,由于带隙较窄,造成它们的激光损伤阈值普遍较低。通常,绝缘材料大多具有大的带隙,预期会有较高的激光损伤阈值,所以在绝缘体中寻找好的红外非线性光学材料是一个新的研究思路。为此我们选择金属卤化物作为突破点,就是考虑到卤化物往往具有良好的绝缘性,其带隙比较大,意味着其晶体的激光损伤阈值也相应较高;并且 M-X (X=Cl,Br)键在红外波段吸收较小,因此会具有比较宽的红外透过范围;但因为 M-X 键的离子性比 M-S 的强,电子云的可极化性相对较小,不利于表现出大的光学非线性,因此要从这类化合物中寻找出具有比较大的光学非线性的材料,必须慎重选择其“阴离子基团”,特别注意其“阴离子基团”在晶体中的排列方向。

我们研究组在 1995 年和美国同行先后各自独立地发现了一种结构理想、性能优良的中红外无机非线性光学晶体材料: CsGeCl_3 ^[51-54](CGC)。图 3 给出了它的晶胞图以及“阴离子基团” $[\text{GeCl}_3]^-$ 的堆积图^[53]。1 个 Ge 原子和 3 个 Cl 原子相连,形成 $[\text{GeCl}_3]^-$ 三角锥结构,而且在晶体中各个 $[\text{GeCl}_3]^-$ 基团的排列完全一致,因此有利于造成微观非线性光学系数的几何叠加,使得宏观上表现出较强的非线性光学效应。实验表明其粉末倍频效应达到了 KDP 的 5 倍;并且在整个近、中红外区完全透过。由于其在可见光区亦完全透明,这意味着 CsGeCl_3 拥有较宽的带隙,应该具有大的激光损伤阈值,最近,有文献报道^[55]其激光损伤阈值达到 $200 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这个材料的缺点是难以生长大尺寸的单晶,因为 CGC 在 325°C 分解,因此难以用熔融法生长,在 HCOOH-EtOH 和

HCl-CsCl-EtOH 的溶液中相对比较容易生长出晶型较好的单晶,目前最大的单晶尺寸已达 $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ^[56]。

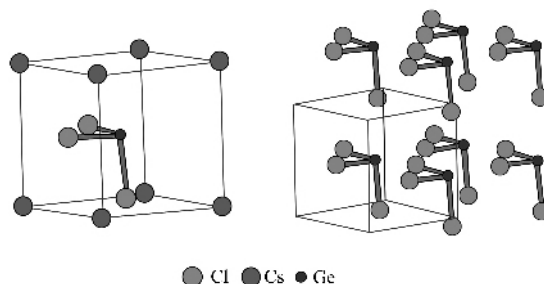


图 3 CsGeCl_3 的晶胞图和阴离子基团排列

Fig.3 Unit cell of CsGeCl_3 and ionic group arrangement

考虑到在 CGC 晶体中起主要作用的是 $[\text{GeCl}_3]^-$,而 Cl 的电负性比较强,如果用电负性相对比较弱的 Br 或 I 离子取代 Cl⁻,而且形成的 $[\text{GeBr}_3]^-$ 或 $[\text{GeI}_3]^-$ 基团保持三角锥结构不变,则可能表现出更大的倍频效应。基于这种考虑,我们又研究了 CsGeBr_3 和 CsGeI_3 ^[53],粉末倍频测试结果和我们预测的完全一致,其中 CsGeBr_3 粉末倍频效应大约为 KDP 的 12 倍。其室温导电率虽然比 CsGeCl_3 的略大,但仍属于绝缘体的范围以内,由此可以判断 CsGeBr_3 也具有较大的激光损伤阈值。但这两种化合物都严重吸潮,在空气中无法长时间保持稳定。

在此基础上我们又发现了 1 种新型三元卤化物型的非线性光学晶体材料^[57-59]: CsCdBr_3 。该化合物属于 $P6(3)mc$ 空间群, $a=0.77281(14) \text{ nm}$, $b=0.77281(14) \text{ nm}$, $c=0.6742(2) \text{ nm}$; $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$; $Z=2$ 。 CsCdBr_3 由于具有高的热稳定性、宽的透光范围($0.3 \sim 25 \mu\text{m}$)、高的激光损伤阈值以及适中的倍频(为 KDP 的 3.6 倍),而且它还比较容易从水溶液中生长单晶,因此它具有良好的应用前景。

CsCdBr_3 中 $(\text{CdBr}_3)_n$ 沿 c 轴的晶体堆积及一维链状结构见图 4。在晶体中,1 个 Cd 原子与 6 个 Br 原子形成八面体结构,这些八面体又通过共面的方式相互连接形成沿 c 轴方向的一维链状结构,且所有这些一维链状结构均平行排列。 Cd-Br 八面体中的 6 个 Cd-Br 键长分为两组,其中 3 个键长为 0.2774 nm ,而另 3 个键长为 0.2804 nm ,二者间存在 3 pm 的差距。而且所有这些八面体的畸变方式是相同的,即畸变的方向严格一致,形成宏观上的非中心对称结构,从而有利于微观基团的二阶非线性光学效应的叠加,产生大的粉末倍频效应。

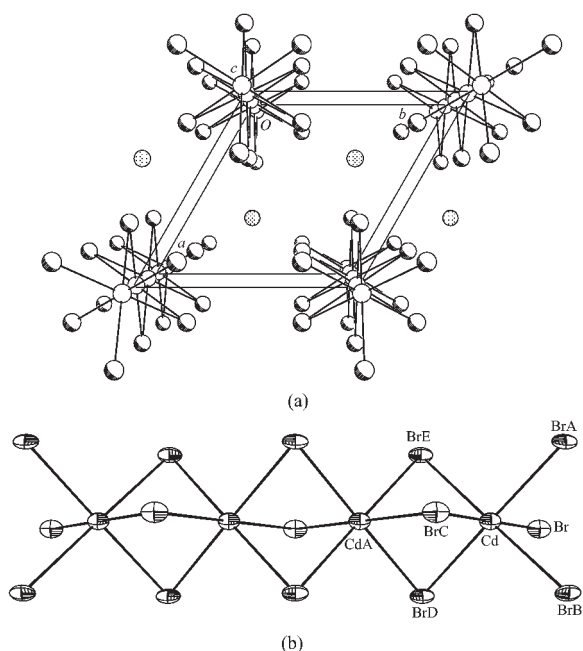


图4 CsCdBr_3 沿 c 轴的晶胞堆积(a)及 $(\text{CdBr}_3)_n$ 一维链状结构(b)

Fig.4 (a) Stack of CsCdBr_3 along c ; (b) 1D structure of $(\text{CdBr}_3)_n$

$\text{SbI}_3(\text{S}_8)_3$ 属于六方晶系,空间群为 $R3m$, Prasad 等^[60]首先报道了它具有二阶非线性光学效应,其 $\chi^{(2)}_{333}$ 达到 $23 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$, 并且能够实现相位匹配。图5给出了它的晶胞结构,从中可以看到,1个Sb原子和3个I原子连接,每个Sb原子拥有一孤对电子,形成畸变的 $[\text{SbI}_3]$ 基团,而且在晶体中,每个 $[\text{SbI}_3]$ 基团被6个 $[\text{S}_8]$ 围绕固定,使所有的 $[\text{SbI}_3]$ 基团的畸变方向完全一致,这也是它具有大的宏观二阶非线性光学效应的原因。不过该化合物的大尺寸单晶生长比较困难,而且得到的单晶也多为针状或棒状,限制了它的应用^[61]。最近,我们用溶剂热法对该化合物进行了合成^[62],对晶体的测试表明,该化合物的全透过范围为 $0.38 \sim 20 \mu\text{m}$,能应用于中红外光区;化合物

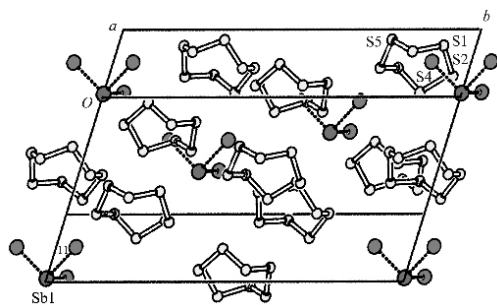


图5 $\text{SbI}_3(\text{S}_8)_3$ 的晶胞结构

Fig.5 Unit cell of $\text{SbI}_3(\text{S}_8)_3$

的带宽大小约为 2.7 eV , 远大于 ZnGeP_2 的带宽;热分解温度大于 230°C , 说明晶体内的S原子不会轻易分解出来,材料在热力学上是相当稳定的。对该晶体的研究目前仍在进行中。

4 展望

我们按三类化合物介绍了中红外光区非线性光学晶体材料的研究进展情况,虽然取得了许多进展,但还有大量的工作要做。新型材料必须具有优良的综合性质,既要有适当大小的非线性光学效应和合适的可以实现相位匹配的透光范围,又要有相当的激光损伤阈值,还要能够生长出足够尺寸、性能稳定的高质量单晶,因此难度是显而易见的。红外材料的激光损伤阈值的机理尚不是十分清楚,一些硫属化合物等红外非线性光学材料之所以表现出大的非线性光学效应的机制亦有待于现有理论的进一步发展。虽然有诸多困难,但多方面对红外非线性光学材料的需求必然会激发研究人员的兴趣和热情,相信今后会在晶体生长、新材料探索、理论计算等三方面不断取得新的进展。

参考文献:

- [1] CHEN Chang-Zhang(陈长章), CHEN Chuang-Tian(陈创天), GAO Dong-Shou(高冬寿). *Proceedings of the Fifth Chinese Crystal Growth* (第五次全国晶体生长会议文集). Beijing, 1979.44
- [2] CHEN Chuang-Tian(陈创天), WU Bo-chang(吴柏昌), JIANG Ai-Dong(江爱栋). *Zhongguo Kexue B(Sci. in China Ser. B)*, 1984,7:598~601
- [3] Wu B, Tang D. *Opt. Mater.*, 1996,5:105~109
- [4] CHEN Chuang-Tian(陈创天), WU Bo-Chang(吴柏昌). *Zhongguo Kexueyuan Yuankan(J. of Chin. Acad. of Sci.)*, 1999,6:456~457
- [5] Shay L J, Wernick J H. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors. Growth, Electronic Properties and Applications*. New York: Pergamon, 1975.
- [6] Buehler E, Shay J L. *J. Elect. Mater.*, 1973,2(4):601~608
- [7] Gry C C, Burlage D. *MRS BULLETIN*, 1998,7:31~35
- [8] Ruderman W, Zwieback I. *Mater. Resear. Soc. Sym. Proceed.*, 2000:361~372
- [9] ZHANG Ke-Cong(张克从), WANG Xi-Min(王希敏). *Nonlinear Optical Crystal Materials* (非线性光学晶体材料科学). Beijing: Science Press, 1996.
- [10] Ohemr M C, Pandey R. *MRS Bull.*, 1998,23:16~21

- [11]Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Second Edition*, Berlin: Springer Verlag, **1995**.
- [12]Rud V Y. *Semiconductors*, **1994**,**28**:633~636
- [13]Mason P D, Jackson D J, Gorton E K. *Opt. Commun.*, **1994**, **110**:163~166
- [14]Verozubova G A, Gribenyukov A I, Korotkova V V, et al. *J. of Cryst. Growth*, **2002**,**237~239**:2000~2004
- [15]Verozubova G A, Gribenyukov A I, Korotkova V V, et al. *J. of Cryst. Growth*, **2000**,**213**:334~339
- [16]Verozubova G A, Gribenyukov A I, Korotkova V V, et al. *Mater. Sci. and Eng.*, **1997**,**B48**:193~197
- [17]ZHUO Hong-Sheng(卓洪升), GU Qing-Tian(顾庆天), FANG Chang-Shui(房昌水). *Rengong Jingti Xuebao(J. of Syn. Cryst.)*, **1999**,**28**:88~90
- [18]Chiker F, Abbar B, Bresson S, et al. *J. of Solid State Chem.*, **2004**,**177**:3859~3867
- [19]Gehlhoff W, Azamat D, Krtischil A, et al. *Physica B*, **2003**, **340~342**:978~981
- [20]Rashkeev S N, Limpijumnong S, Lambrecht W R L. *Phys. Rev. B*, **1999**,**59**:2737~2768
- [21]Lambrecht W R L, Rashkeev S N. *Phys. Status Solidi B: Basic Research*, **2000**,**217**(1):599~640
- [22]Sato K, Medvedkin G A, Ishibashi T. *J. of Cryst. Growth*, **2002**,**237~239**:1363~1369
- [23]ZHU Xing-Hua(朱兴华), ZHAO Bei-Jun(赵北君), ZHU Shi-Fu(朱世富), et al. *Rengong Jingti Xuebao(J. of Syn. Cryst.)*, **2001**,**30**:63~66
- [24]CHENG Gan-Chao(程干超), YANG Lin(杨琳), WU Hai-Xin(吴海信), et al. *Rengong Jingti Xuebao(J. of Syn. Cryst.)*, **1995**,**24**:193~197
- [25]Bai L, Lin Z, Wang Z, et al. *J. of Chem. Phys.*, **2004**,**120**: 8772~8775
- [26]Chen C. *The 3rd Asian Confer. on Cryst. Growth and Cryst. Tech.*, Beijing, **2005**.1
- [27]Isaenko L, Krinitsin P, Vedenyapin V, et al. *Cryst. Growth and Design*, **2005**,**5**:1325~1329
- [28]Li Y, Ding Y, Qian Y, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**,**37**:2844~2845
- [29]Li B, Xie Y, Huang J, et al. *Solid State Ionics*, **1999**,**126**:359~362
- [30]Li B, Xie Y, Huang J, et al. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**,**3**: 462~464
- [31]Li B, Xie Y, Huang J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2000**,**153**: 170~173
- [32]Li B, Xie Y, Huang J, et al. *Y. Qian, J. Solid State Chem.*, **2000**,**149**:338~340
- [33]Su H, Xie Y, Wan S, et al. *Solid State Ionics*, **1999**,**123**:319~324
- [34]Hu J, Deng B, Zhang W, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:3130~3133
- [35]Wang C, Tang K, Yang Q, et al. *J. Solid State Chem.*, **2001**, **160**:50~53
- [36]Xiao J, Xie Y, Tang R, et al. *J. Solid State Chem.*, **2001**,**161**: 179~183
- [37]Aitken J A, Kanatzidis M G. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:2938~2939
- [38]Huang F, Ibers J A. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:865~869
- [39]Choi K, Kanatzidis M G. *Inorg. Chem.*, **2001**,**40**:101~104
- [40]Wu P, Ibers J A. *J. Solid State Chem.*, **1993**,**107**:347~355
- [41]Bucher C K, Hwu S. *Inorg. Chem.*, **1994**,**33**:5831~5835
- [42]Hanko J A, Kanatzidis M G. *J. Solid State Chem.*, **2000**,**151**: 326~329
- [43]Schimek G L, Pennington W T, Wood P T, et al. *J. Solid State Chem.*, **1996**,**123**:277~284
- [44]Schimek G L, Kolis J W. *Acta Crystallogr.*, **1997**,**C53**:991~995
- [45]Auernhammer M, Effenberger H, Irran E. *J. Solid State Chem.*, **1993**,**106**:421~427
- [46]Teske C L. *Z. Naturforsch.*, **1979**,**34b**:544~547
- [47]Gard J A, West A R. *J. Solid State Chem.*, **1973**,**7**:422~427
- [48]Feichtner J D, Roland G W. *Appl. Opt.*, **1972**,**11**(5):993~998
- [49]ZHUO Hong-Sheng(卓洪升), FANG Chang-Shui(房昌水), WANG Qing-Wu(王庆武), et al. *Rengong Jingti Xuebao(J. of Syn. Cryst.)*, **1995**,**17**:51~55
- [50]Shen Y R. *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, Inc., **1984**.
- [51]Zhang J, Su N, Yang C, et al. *Proceedings of SPIE*, **1998**, **3556**:1~2
- [52]Ewbank M D, Cunningham F, Borwick, et al. *CLEO'97 CFA7*, **1997**.462
- [53]ZHANG Jun(张俊). *Thesis for the Masterate of Wuhan University(武汉大学硕士论文)*. **1996**.
- [54]Rosker M J, Cunningham P H, Ewbank M D, et al. *US Patent*: 5721634, **1998**.(Application No:1996-729219)
- [55]Gu Q, Pan Q, Wu X, et al. *J. Cryst. Growth*, **2000**,**212**:605~607
- [56]Gu Q, Pan Q, Shi W, et al. *Progre. in Cryst. Growth and Charact. of Mater.*, **2000**,**40**:89~95
- [57]REN Peng(任鹏). *Thesis for the Doctorate of Wuhan University(武汉大学博士论文)*. **2003**.
- [58]Ren P, Qin J G, Chen C T. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**:8~10
- [59]Ren P, Qin J G, Liu T, et al. *Opt. Mater.*, **2003**,**23**:331~334
- [60]Samoc A, Samoc M, Prasad P N. *J. Opt. Soc. Am.*, **1992**,**B9**: 1819~1826
- [61]Fernando W S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981**,**43**:1141~1145
- [62]Su X, Zhang G, Liu T, et al. *The 3rd Asian Confer. on Cryst. Growth and Cryst. Tech.*, Beijing, **2005**.EB10