

非线性光学晶体及相位匹配方法研究进展(特邀)

姚光杰¹, 李家成¹, 刘华展¹, 马超杰¹, 洪浩¹, 刘开辉^{1,2,3*}¹北京大学物理学院人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871;²北京大学量子材料科学中心, 北京 100871;³松山湖材料实验室, 广东 东莞 523808

摘要 非线性光学晶体是现代光学基础研究和应用的重要组成部分,同时也是锁模激光器、非线性频率转换器和量子光源等设备的核心组件。高性能的光学晶体材料体系一直是相关科研工作者追求的目标。与此同时,适用于光学晶体材料特性的相位匹配方法可以有效提高非线性过程的转换效率,是构建光学晶体体系并使之走向实用化的关键。本文总结了不同特征的体材料光学晶体及其对应的相位匹配方法的发展历程,以及近期出现的低维材料光学晶体及其转角相位匹配方法的研究成果。

关键词 非线性光学; 光学晶体; 相位匹配; 低维材料

中图分类号 O437 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL241077

1 引言

随着光学技术的发展,更宽的波段(深紫外到太赫兹)、更窄的脉冲宽度(阿秒)和全新的量子态光源在基础研究和前沿应用领域都广受关注。光学晶体中发生的非线性光学过程,如谐波产生、差频产生和自发参量下转换等,在上述功能的实现过程中起到了至关重要的作用^[1-5]。目前已有多种不同的非线性光学晶体材料体系完成了研究与开发^[6-14],用于满足不同应用场景(波段、强度和使用环境等)下的需求。其中,以KBBF^[15-16]等为代表的“中国牌”光学晶体,在非线性光学领域得到了广泛应用,并已被成功地用于通过直接光学倍频的方式产生深紫外波段(200 nm以下)光束。尽管非线性光学晶体的研究已经取得了长足进展,但是,具备更高极限性能、应用全新材料体系的非线性光学晶体仍然一直是光学和光子学领域的研究热点。

由于材料的本征色散,在光学晶体中发生的所有非线性参量过程都会不可避免地受到相位失配的影响。相位失配会极大地降低非线性过程的转换效率,严重限制了非线性光学晶体的使用。因此,寻找适用于不同非线性光学晶体的相位匹配方法就显得尤为重要。相位匹配方法的开发需要考虑不同光学晶体的材料特性。1962年,利用各向异性晶体双折射性质的双折射相位匹配方法首先被提出并得到应用^[17-19]。在毫米尺度的晶体中,这种相位匹配方法可以使非线性过

程达到极高的转换效率(大于50%)。随后,基于铁电材料极化反转的准相位匹配方法被提出^[20-21],该方法具有更高的可控性,极大地提高了光学晶体的设计自由度。近年来,低维材料光学晶体以其高非线性系数和高集成性等优点,展现出了巨大的应用潜力^[22-26],但其较弱的内双折射和难以实现极化反转的特性又使得以上两种相位匹配方案难以被应用,从而严重限制了它的进一步发展。鉴于此,一种全新的、利用二维材料层间转角的相位匹配方法被提出^[27-28]。这一方法可以精确地控制相位累积过程,被称为“转角相位匹配”。

本文旨在介绍一系列具有不同特性的光学晶体及其适用的相位匹配方法,包括:1)各向异性材料及利用其双折射性质的双折射相位匹配方法;2)拥有特定极化方向的铁电材料及利用其周期性极化的准相位匹配方法。此外,对于近些年来兴起的低维材料光学晶体体系,本文将详细介绍其设计和控制理念,以及与之高度适配的转角相位匹配方法。在文末,对光学晶体及其相位匹配技术的未来发展趋势进行了前瞻性分析,展望了这一领域可能取得的突破和创新。

2 光学晶体应用及相位失配

2.1 光学晶体的应用

材料所展现出的光学性质可以分为两大类:1)包含线性吸收、线性折射率和双折射等的线性特性,即式(1)中的 $\chi_{ij}E_j$ 。2)由各阶非线性极化率描述的非线性

收稿日期: 2024-07-22; 修回日期: 2024-08-18; 录用日期: 2024-08-22; 网络首发日期: 2024-08-28

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1403500, 2021YFA1400201)、国家自然科学基金(52025023, 51991342, 12374167, 12104018, 12034003)、中国科学院战略性先导科技专项(XDB33000000)、科学探索奖、中国博士后科学基金(2024T170007)

通信作者: *khliu@pku.edu.cn

特性,包括二阶非线性效应和三阶非线性效应等,其中:二阶非线性效应包括二次谐波(SHG)、光学差频(DFG)和线性电光效应等,对应式(1)中的 $\chi_{ijk}^{(2)}E_jE_k$;三阶非线性效应包括三次谐波(THG)、四波混频(FWM)等,对应式(1)中的 $\chi_{ijkl}^{(3)}E_jE_kE_l$ 。光学晶体种类繁多,应用广泛。因此,探索、表征具备极限或全新功能的光学晶体一直是非线性光学研究中的重要课题。

$$P_i = \epsilon_0 (\chi_{ij} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (1)$$

式中: P 为极化强度; ϵ_0 为真空介电常数; χ 为极化率; E 为光电场强度。

光学晶体能够用于各类光源与调制器中,如图 1 所示。其中,利用谐波产生、和频、差频等过程产生常规光源难以输出的特定波段的光束,是非线性光学晶体的典型应用。利用半导体、稀土和染料等增益介质可以产生紫外到红外波段的激光。然而,在深紫外和远红外乃至太赫兹波段,由于显著的吸收和能级限制,往往很难找到合适的增益介质来产生对应频率的激光。非线性频率转换是解决这一问题的主要方案。早在 1986 年, Kato^[29]就在 BBO 晶体中通过二次谐波直接产生了最短波长为 204.8 nm 的深紫外光。1996 年,国内研究团队研制出了新的晶体——氟代硼铍酸钾(KBBF),并基于该晶体将二次谐波直接产生的深紫外光的波长拓展到了 172.5 nm^[15]。利用和频产生深紫外光的研究起源于 20 世纪 70 年代,这种方法需要使用近红外光束与接近截止波长的紫外光束作为泵浦源(为了实现相位匹配),能够获得接近 200 nm 的深紫外

光^[30]。在过去几十年中,随着固体激光器的发展以及人们对晶体材料的探索,利用四次谐波产生高功率深紫外光束的研究取得了长足进步。这类方法大多通过 1 μm 左右的激光泵浦来产生深紫外四次谐波^[31-32],目前已被广泛应用于科学研究设备,如自由电子激光器,甚至已被应用于宽带隙材料的激光加工等工业领域,具有高功率和高稳定性等优点。

近些年来,太赫兹光源一直受到广泛关注。同样,利用光学晶体非线性过程产生太赫兹光也是实现太赫兹光源的主要方案之一。1971 年, Yajima 和 Takeuchi^[33]首先在实验上证实了这一方案的可行性。他们利用 LiNbO₃ 晶体将模式锁定的铷玻璃(Nd:glass)激光器产生的宽频谱 1060 nm 激光中的频率成分进行差频产生,并通过角度调谐相位匹配得到了频率在 0.58~0.47 THz 范围内可调的太赫兹激光。在这一成果发表的第二年,美国贝尔实验室的 Boyd 等^[34]使用两台频率不同的 CO₂ 激光器作为光源,在 ZnGeP₂ 晶体中利用相位匹配的光学差频产生了 3.3~2.1 THz 的激光。近些年来,太赫兹光源在射电天文学、分子光谱学以及生物医学成像等领域的应用越广泛,同时太赫兹光源技术也在不断地发展。为了实现高转换效率,需要使用红外波段吸收低的晶体,这一点十分重要。2002 年, Shi 和 Ding 等^[35]注意到 GaSe 晶体在太赫兹波段具有明显低于其他晶体的吸收。基于此,他们使用角度调谐方法在 GaSe 晶体中进行差频,产生了 5.27~0.18 THz 超宽范围连续可调的高相干亚毫米光束,并实现了高达 3.3% 的光子转换效率。

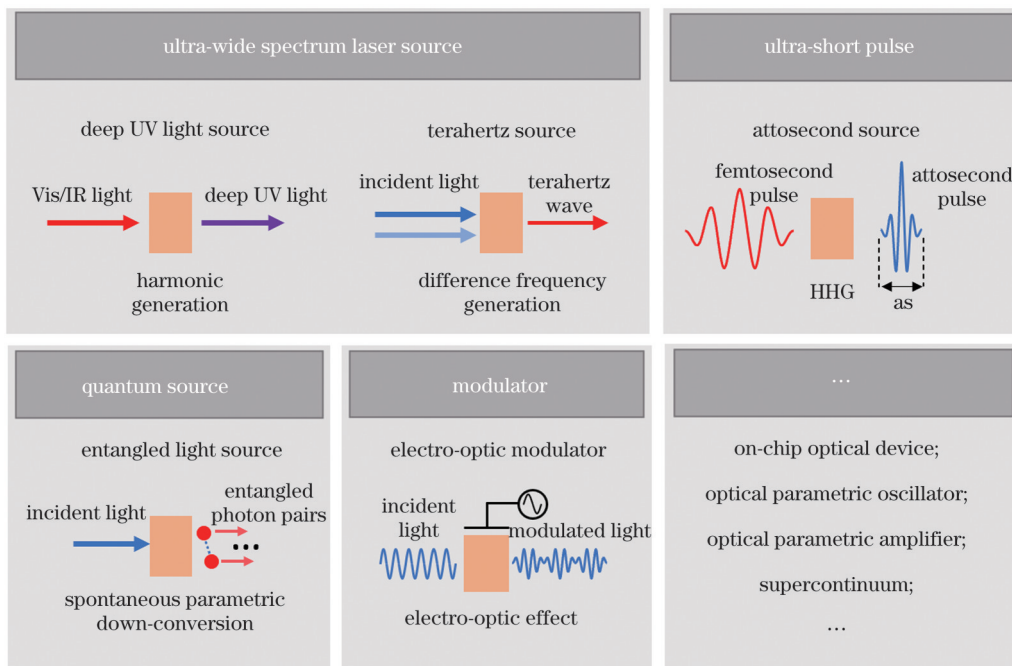


图 1 光学非线性过程及光学晶体的应用场景

Fig. 1 Nonlinear processes and applications of optical crystals

在通过非线性过程产生新频率的过程中,时域信息也会相应地发生改变。对于时域脉冲宽度为 τ 的基频光来说,其经过 n 次谐波激发后得到的高能量光束的脉冲宽度将被极大压缩。因此,高次谐波激发过程是将脉冲激光的脉宽从飞秒尺度压缩到阿秒尺度的有效手段^[36-40],可以达到研究阿秒尺度原子、分子及凝聚态体系超快科学的时间分辨需求。凭借阿秒脉冲产生方法,三位科学家被授予了 2023 年诺贝尔物理学奖。此外,在自发参量下转换过程中,泵浦光产生的光子对(信号光和闲频光)之间满足能量守恒和动量守恒,将该光子对称为“纠缠光子对”。利用参量过程产生的纠缠光子对已被广泛应用于量子通信、量子计算和量子测量等领域,是光量子信息科学研究的重要工具^[41-44]。

除了上述应用外,光学晶体还可以通过电光效应来实现高频光调制^[45-47],也可以借助光学参量振荡^[48-49]和光学参量放大^[50-51]过程来实现高效的频率转化,还可以利用自相位调制等过程来产生超连续宽谱激光光源^[52-54]、光频梳^[55-58]以及实现片上集成光路应用^[59-60]等。然而,在实际应用中,光学晶体内的所有非线性参量过程的转换效率都会受到相位失配效应的严重制约。

2.2 相位失配

在非线性光学中,特别是在参量过程中,相位失配是一个十分重要的概念。参量过程是一类能量只在光

场之间转移,而作用前后非线性光学介质状态不发生变化的过程。以二次谐波产生(SHG)为例,在这一过程中,两个频率为 ω_1 的光子通过引起介质的(虚)能级跃迁转化成频率为 $\omega_2 = 2\omega_1$ 的光子[如图 2(a)所示],满足能量守恒。介质在这一过程前后的状态没有发生改变,仅仅是作为光场转换的媒介。然而,光子的动量在这一过程中却并不一定守恒,如图 2(b)所示。根据 $P^{(2)}(\omega_2 = 2\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega_2, \omega_1, \omega_1): E(\omega_1) E(\omega_1)$, 基频光场引起的介质的倍频极化场具有 $2k_1$ 的波矢,而由之产生的倍频光场波矢却由于介质的色散并不等于极化场的波矢,即 $k_2 \neq 2k_1$ (图中展示了共线情形),存在相位失配量 $\Delta k = k_2 - 2k_1$ 。在 $\Delta k \neq 0$ ($\Delta k = |\Delta k|$) 的参量过程中,光场的转换效率在传播过程中由于相位失配将会大幅降低。以 SHG 过程为例,如图 2(c)所示,基频光入射至非线性光学晶体中,通过二阶非线性极化产生倍频极化场,从而产生倍频光场。但是由于波矢差,随着光场在介质中传播,极化场与倍频光场之间产生了相位差。定义相干长度 $l_c = \pi/\Delta k$,在第一个 l_c 内,倍频光场与倍频极化场的相位差小于 π ,为相干相长;在下一个 l_c 内,二者的相位差大于 π ,变为相干相消。以此周而复始。在不考虑介质的吸收时,倍频光强度将以 $2l_c$ 为周期随传播距离的增加而振荡,严重限制了倍频转换效率。

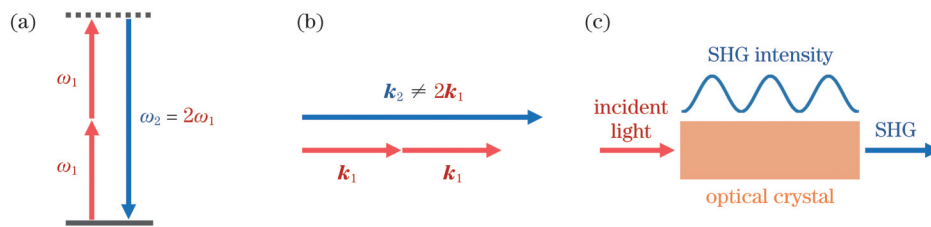


图 2 相位失配。(a)SHG 过程中的能量守恒;(b)SHG 过程中的动量失配;(c)SHG 在光学晶体中传播时的强度变化示意图
Fig. 2 Phase mismatch. (a) Energy conservation in SHG; (b) momentum mismatch in SHG; (c) illustration of intensity variation of SHG during it propagates through an optical crystal

因此,为保证参量过程具有可观的转换效率,实现相位匹配是必要的步骤。在非线性光学的发展过程中,如何在各类参量过程中实现相位匹配一直都是重要的研究课题。目前基于体相光学晶体实现相位匹配的方法主要有双折射相位匹配方法和准相位匹配方法,而在低维材料的非线性光学过程中,近几年提出的转角相位匹配方法则更为适用。下面,本文将逐一介绍这些非线性光学晶体体系,以及与之对应的相位匹配方法。

3 体相光学晶体及相位匹配方法

3.1 双折射相位匹配

对于具有较大双折射性质的各向异性的光学晶体来说,可以利用双折射来补偿相位失配^[61-62]。以负单轴 KDP 晶体为例,1962 年,Maker 及其合作者^[17]与 Giordmaine^[19]分别独立地提出了利用晶体的线性双折

射性质实现基频与倍频光场折射率相等 [$n_1 = n_2$ ($k_2 = 2k_1$)] 的方法,并基于该方法实现了 KDP 晶体中二次谐波过程的共线相位匹配,解决了早期非线性光学实验中的一大难题。

在 KDP 这类单轴晶体中,根据传播光场的偏振方向是否垂直于晶体光轴,传播光场可以分为 o 光与 e 光。其中:o 光的折射率不随传播方向而改变;e 光的折射率受到传播方向与光轴夹角 θ 的调控,即

$$\frac{1}{N_e(\theta)^2} = \frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2} \quad (2)$$

其中 $N_e(\theta)$ 是 e 光的折射率, n_o 、 n_e 是单轴晶体的主轴折射率(o 光的折射率 $N_o = n_o$)。适当选取基频、倍频光场的偏振,当光场传播方向与晶体光轴成特定角度时,恰好能够满足基频光折射率与倍频光折射率相等,相位失配量为 0,此时的角度被称为相位匹配角 θ_m 。以 KDP 晶体为例,在相位匹配角下,晶体中传播的具

有特定波长 λ 的 o 光的折射率与波长为 $\lambda/2$ 的 e 光的折射率相等 [如图 3(a) 所示], 所以当波长为 λ 的 o 光沿着与光轴成 θ_m 角方向入射到光学晶体内时, 产生的在此方向上传播的倍频 e 光的折射率与之相等, 满足了相位匹配条件, 从而能够产生稳定的输出, 实现 $o + o \rightarrow e$ 的二次谐波转换, 如图 3(b) 所示。从光子动量的角度来看 [如图 3(c) 所示], 基于偏振态、传播角度调

控的双折射补偿了介质色散, 使得倍频光场的波矢与倍频极化场的波矢相同, 实现了共线双折射相位匹配。一般来说, 在正单轴晶体 ($n_e > n_o$) 中, 二次谐波的双折射相位匹配有 $e + e \rightarrow o$ 与 $o + e \rightarrow o$ 两种过程; 而在负单轴晶体 ($n_e < n_o$) 中, 有 $o + o \rightarrow e$ 与 $o + e \rightarrow e$ 两种过程。图 3(d) 展示了负单轴晶体中 $o + o \rightarrow e$ 的折射率匹配过程。

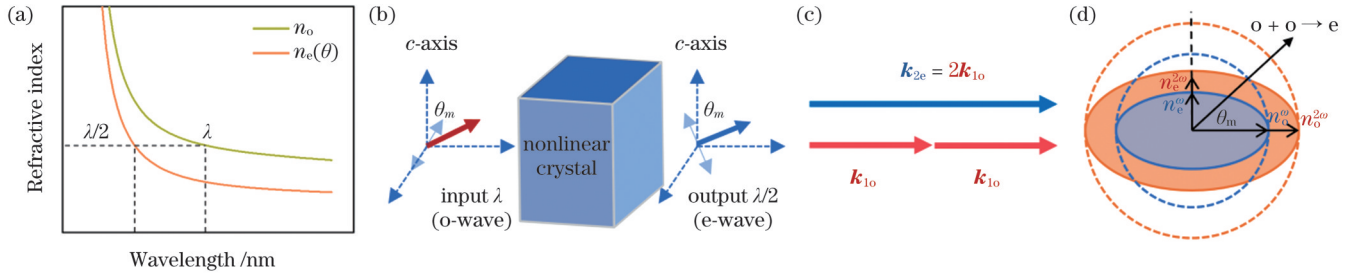


图 3 双折射相位匹配。(a) o 光和 e 光的折射率随波长的变化; (b) 双折射相位匹配入射条件; (c) 双折射相位匹配中的动量守恒; (d) 双折射效应折射率匹配示意图

Fig. 3 Birefringent phase matching. (a) Refractive index of o- and e-wave as a function of wavelength; (b) birefringent phase matching incidence conditions; (c) momentum conservation in birefringent phase matching; (d) refractive index matching through birefringent effect

此外, 双折射相位匹配方法十分依赖于不同偏振方向折射率的差异, 因而存在一定的限制。这一方法不仅要求晶体具有较为明显的双折射效应, 还对传播角度有着特定的要求, 故而通常无法利用晶体的具有最大非线性系数的传播方向, 影响了非线性过程的转换效率。值得一提的是, 这一方法往往还无法实现晶体全透明波长范围内的相位匹配。负单轴晶体 I 型 ($o + o \rightarrow e$) 双折射相位匹配条件为

$$\sin^2(\theta_m) = \frac{\frac{n_o^2(2\omega)}{n_o^2(\omega)} - 1}{\frac{n_o^2(2\omega)}{n_e^2(2\omega)} - 1} \quad (3)$$

该方程有解的条件是 $n_e(2\omega) \leq n_o(\omega)$, 这一条件决定了最短的相位匹配的倍频波长 λ_{PM} 。晶体的短波截止波长 $\lambda_{cut-off}$ 对应于原子的基态电离能, 一般位于紫外波段, 色散较大, 双折射有限, 往往不能满足上述条件。这使得在目前的非线性光学晶体中总是会不可避免地出现一定的相位匹配波长损失 $\Delta\lambda_L = \lambda_{PM} - \lambda_{cut-off}$, 从而导致可实现相位匹配的谐波波长无法达到介质的截止波长。2023 年, Mutailipu 等^[63]提出并表征了一种新的光学晶体—— $C(NH_2)_3BF_4$ 晶体 (GFB 晶体)。受益于该晶体化学键键能的强烈各向异性, 在其紫外截止波长 (193.2 nm) 附近, 该晶体仍能够利用双折射来补偿色散。Mutailipu 等成功地在 GFB 晶体中实现了相位匹配的倍频深紫外光 (193.2 nm) 输出, 这不仅证明了 GFB 晶体几乎没有相位匹配波长损失, 能够在全透明波段内实现相位匹配, 还表明 GFB 晶体是为数不多的能够直接通过二次谐波产生低于 200 nm 深紫外

光的晶体。图 4 是不同的非线性光学晶体的紫外截止波长 $\lambda_{cut-off}$ (图中红点) 与通过 I 型 ($o + o \rightarrow e$) 双折射相位匹配所能达到的最短的相位匹配波长 λ_{PM} (图中蓝点) 的比较图, GFB 是其中唯一一种没有波长损失 ($\Delta\lambda_L \approx 0$) 的光学晶体。

3.2 准相位匹配

1962 年, Armstrong 与 Bloembergen 等^[20]在介绍光场与非线性介质相互作用的一篇论文中首次提出了利用介质的周期性极化反转来实现相位匹配的方法, 该方法被称为“准相位匹配法”。这一方法主要适用于容易通过光电手段实现极化反转的材料, 如铁电材料。该方法具有接近双折射相位匹配 (完美相位匹配) 的转换效率。1998 年, Berger^[64]将这一方法推广到了二维, 并引入了光子晶体的概念。

图 5(a) 展示了准相位匹配方法的基本过程。通过调控晶体的铁电畴等手段, 使晶体内的极化方向每经过一个相干长度 l_c 便发生一次反转, 形成周期为 $\Lambda = 2l_c$ 的一维周期性极化结构, 此时沿周期方向入射光场所产生的倍频光将具有较高的转换效率。简单来说, 由于在传播方向上极化场发生了周期性反转, 倍频极化场将额外具有 $k_{QPM} = 2\pi/\Lambda$ 的倒格矢, 设定 $\Lambda = 2l_c$ 时正好能够补偿介质色散引起的相位失配, 如图 5(b) 所示。从倍频光场的传播来看, 每经过 l_c 长度, 倍频极化方向就发生反转, 补偿 π 的相位差, 从而使得极化场与倍频场始终相干相长, 实现倍频光强的持续增加。图 5(c) 展示了同一基频光场入射时, 完美相位匹配、准相位匹配与相位失配条件下倍频光强度随传播距离的变化, 可以看到准相位匹配具有接近完美相位匹配的倍频转换效率, 光强变化曲线接近二次函数。

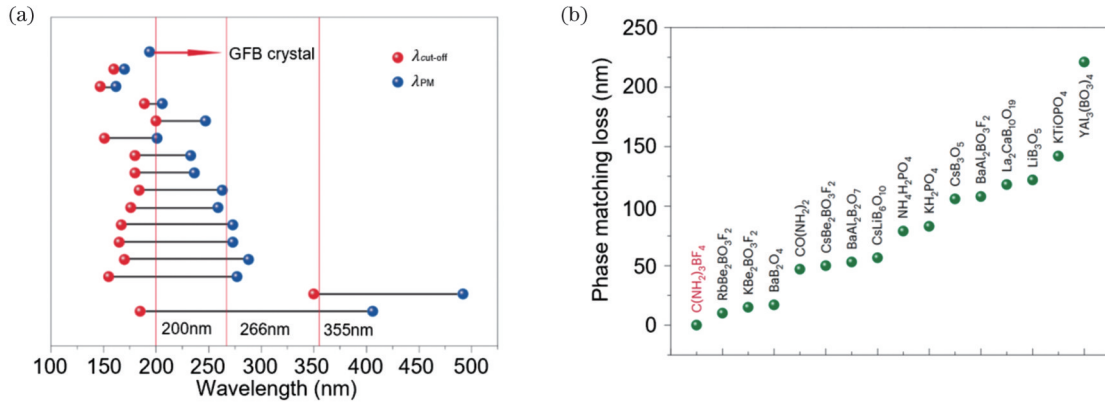


图 4 双折射相位匹配中的相位匹配损失^[63]。(a)不同光学晶体的最短匹配波长和截止波长;(b)不同光学晶体的相位匹配损失
Fig. 4 Phase matching loss in birefringent phase matching^[63]. (a) Minimum phase matching wavelength and cut-off wavelength of different optical crystals; (b) phase matching loss of different optical crystals

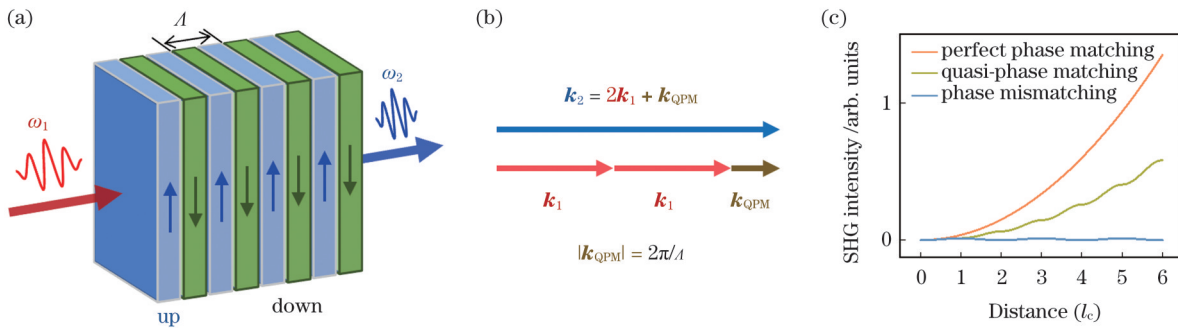


图 5 准相位匹配。(a)准相位匹配示意图;(b)动量守恒;(c)双折射相位匹配、准相位匹配和相位失配下 SHG 强度随距离的变化
Fig. 5 Quasi-phase matching. (a) Illustration of quasi-phase matching; (b) momentum conservation; (c) SHG intensity as a function of distance in birefringent phase matching, quasi-phase matching and phase mismatching

相比于双折射相位匹配,准相位匹配具有很多优点。本课题组参照姚建铨^[65]的研究将准相位匹配的优点总结为:1) 能够利用晶体的全部透明范围;2) 可以利用晶体的更大的非线性系数;3) 非线性转换效率高;4) 可以避免空间走离效应;5) 可以实现非临界相位匹配;6) 调谐方式简单、多样。

准相位匹配的诸多优点决定了它是实验中使用最为广泛的相位匹配手段之一。目前,人们已经发展出了许多准相位匹配的变种,并将其应用于各类参量过程中。南京大学祝世宁团队^[21]曾在 1997 年使用一种斐波那契排列的准周期晶体——LiTaO₃ 晶体,实现了三次谐波准相位匹配过程。准周期 LiTaO₃ 晶体在结构上由 A、B 两种基本块组成 [如图 6(a) 所示], 其中: l_{A1} 和 l_{B1} 表示正向极化区块长度, 并且 l_{A1} = l_{B1} = l; l_{A2} 和 l_{B2} 表示反向极化区块长度, l_{A2} = l(1 + η), l_{B2} = l(1 - η)。式中, l, η 均为可变参数, τ 则是黄金比例值 (1 + √5)/2。这一准周期结构能够提供倒格矢 G_{m,n} = 2πD⁻¹(m + nτ), 其中 D = τl_A + l_B 被称为“平均结构参数”, m 和 n 为整数。三次谐波的产生过程分为两步——基频光场产生二次谐波以及二次谐波与基频光场和频产生三次谐波, 故而实现准相位匹配需要同时补偿这

两个过程中的相位失配量。也就是说, 应当适当地选取 l, η 参数, 以便使等于两个相位失配量的倒格矢同时存在于结构中。记二次谐波过程中的相干长度为 l_{c2}, 和频产生三次谐波过程中的相干长度为 l_{c3}, 当参数选择为 l = l_{c2} = τ²l_{c3} = 10.7 μm 和 η = 0.23 时 (G_{1,1} = π/l_{c2}, G_{2,3} = π/l_{c3}), 在实验中成功观察并测量到了红外入射光 (1570 nm) 在 8 mm 长准周期 LiTaO₃ 晶体中产生的准相位匹配的三次谐波绿光, 如图 6(b) 所示。

2015 年, 华南理工大学李志远团队^[66]设计并实现了另一种啁啾周期极化铌酸锂晶体 (CPPLN) 结构, 如图 6(c) 所示。这一结构的极化周期为 Δ(z) = Δ₀ / {1 + [D_gΔ₀z / (2π)]}, 其中 Δ₀ = 2l_c, l_c 是倍频过程的相干长度, D_g 为啁啾率。在每个周期内, 反向极化块长度 L₋ = 15.7 μm 不变, 正向极化块长度 L₊ = [Δ(z) - L_{-}] 随传播距离的增加而减小 (正啁啾)。在适当的啁啾率 (约 1.2) 下, 对此啁啾周期结构作傅里叶变换并分析倒格矢成分, 可以发现它大约能在 3400~3800 nm 的基频波长范围内实现 2~8 次谐波的准相位匹配。实验中使用中心波长为 3600 nm 的红外飞秒激光进行泵浦, 分析了 CPPLN 输出光场的频域特征, 观察到了 2~8 次谐波。输出光在 350~1000 nm 内的频}

谱如图 6(d)中的黑色曲线所示。为了计算转换效率,实验中还测量了输出光经过带通滤波器(Filter 2)后的频谱,如图 6(d)中的红色曲线所示。计算得到频谱图中 4~8 次谐波的总转换效率达到了 18%,这一高次谐波转换效率显著高于通常使用气体或等离子体设备实现的高次谐波转换效率。

此外,2020 年,山东大学张怀金、于浩海团队^[67]提出了另一种附加周期相位(APP)的准相位匹配方法,如图 6(e)所示。对于一般的非铁电材料晶体,想要实现周期性极化反转往往比较困难,传统的准相位匹配方法并不适用。新提出的 APP 准相位匹配方法由于并不依赖于材料极性或非铁电畴的存在,具有更为广泛的适用性。在该方法中,晶体由长度为 L_a 的有序晶态区块和长度为 L_b 的无序非晶态区块以周期 $\Lambda = L_a + L_b$ 排列而成(其中, L_a, L_b 可以等于相干长度,也可以

为相干长度的整数倍)。由于非晶态实际上是各向同性的,对宏观二次谐波响应为 0,故而二次谐波将仅在有序晶态区块产生。如此一来,在倍频极化场与倍频光场相位差大于 π 的传播距离内,二次谐波的产生将受到抑制,从而能够实现倍频场的持续增长。简单来说,这一方法改极化反转为晶态-非晶态,仍然通过提供倒格矢来补偿相位失配,相比原本的准相位匹配方法更具适用性,而且不依赖于铁电材料等的选取。在实验中,该团队成功地通过倍频在 APP 结构的石英晶体(非极性)中产生了 177.3 nm 的高功率深紫外光输出,转换效率为 1.07%。就理论计算来说,APP 准相位匹配方法转换效率略低于传统的铁电反转准相位匹配,这是由于光场在非晶态部分传播时并不产生增益。APP 准相位匹配与传统相位匹配方法的 SHG 过程对比如图 6(f)所示。

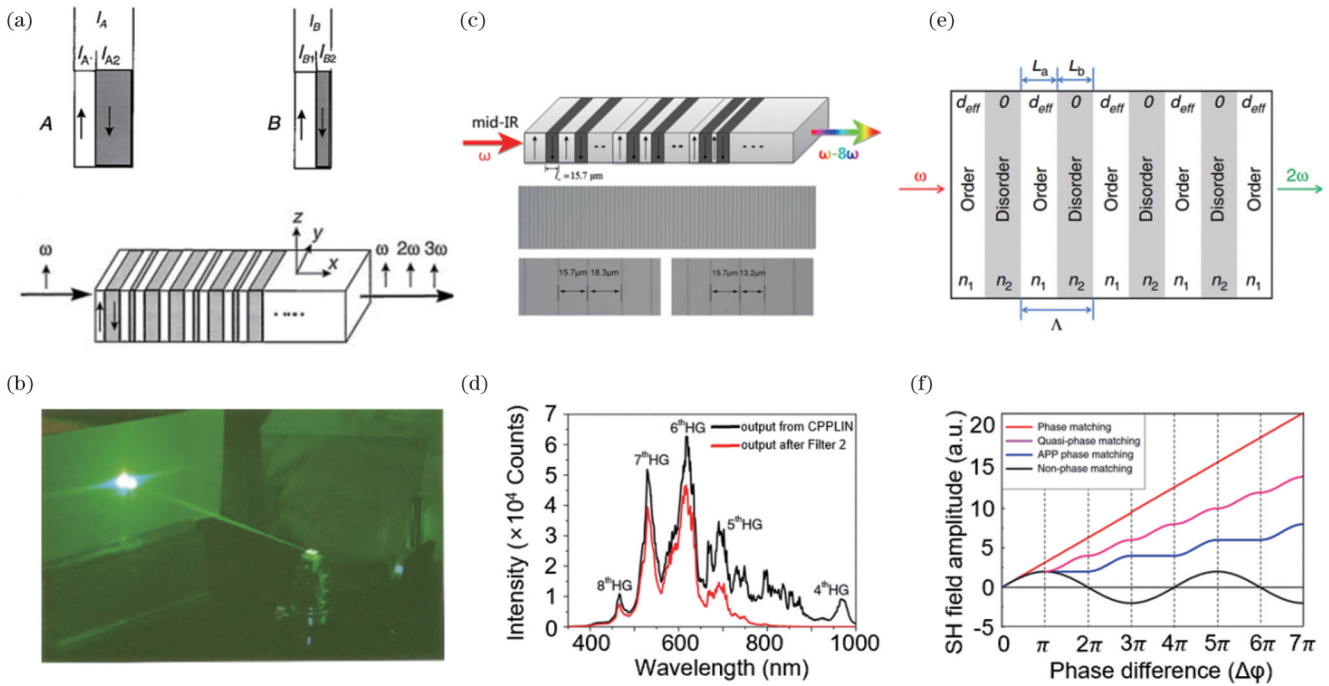


图 6 特殊准相位匹配。(a)准周期结构实现三次谐波相位匹配^[21];(b) 1570 nm 三次谐波产生^[21];(c)啁啾周期极化铌酸锂晶体^[66];(d) 2~8 次谐波的准相位匹配^[66];(e)附加周期相位匹配方法^[67];(f)附加周期相位匹配方法的效果^[67]

Fig. 6 Special quasi-phase matching. (a) Quasi-periodic optical superlattice for THG phase matching^[21]; (b) THG under 1570 nm excitation^[21]; (c) chirped periodic poled lithium niobate^[66]; (d) quasi-phase matching from SHG to 8th harmonic generation^[66]; (e) illustration of the additional periodic phase (APP) matching^[67]; (f) effect of APP matching^[67]

4 低维光学晶体及相位匹配方法

4.1 低维光学晶体材料

近年来,低维材料的兴起使得光与物质相互作用的研究进入了全新阶段。由于量子限制与弱介电屏蔽效应,低维材料中往往可以发生极强的光与物质的相互作用,这使得低维材料可以在很小的几何尺度下实现高效的吸收、发光,乃至激射。此外,低维材料以其原子级别的厚度和范德瓦耳斯力的接触特性,在集成光路领域具有巨大的应用潜力,为光学器件的研究注

入了新的动力^[68-69]。

长期以来,低维材料的非线性性质受到了广泛关注^[70-74]。以二维材料为例,其具有较弱的介电屏蔽作用,并且其电子态被局域在二维平面内,因而往往具有非常大的非线性系数。例如,典型的二维半导体过渡金属硫族化合物(如 $\text{MoS}_2, \text{WS}_2$ 等)的非线性系数 $\chi^{(2)}$ 通常超过了 50 pm/V,而常规体材料光学晶体如 BBO 的非线性系数仅约为 3 pm/V。最近研究人员发现二维光学晶体材料 NbOCl_2 的非线性系数高达 200 pm/V^[22]。该材料的单层晶体呈非中心反演对称

结构,如图 7(a)所示,所以在单层样品中可以产生二次谐波响应。此外,由于其层与层之间的相互作用非常弱,在纵向堆垛时可以认为是二维层的线性叠加,所以当 NbOCl₂ 的材料层数达到几十时,仍然可以保持约 200 pm/V 的超高非线性系数,如图 7(b)所示。利用其可叠加的高二维非线性系数,能够在厚度仅为 150 nm 的 NbOCl₂ 薄膜中实现自发参量下转换过程,产生纠缠光子对。因此,以 NbOCl₂ 为代表的二维材料光学晶体在超薄、集成化量子光源等方面具有广阔的应用前景。

非线性转换效率不仅会受到非线性系数的影响,还和光与物质相互作用的长度息息相关。因此,要想利用二维材料光学晶体实现高的转换效率,纵向厚度的增加必不可少。但是,由于二维材料层间表现为较弱的范德瓦耳斯力相互作用,其层间堆垛方式往往是多种多样的。以过渡金属硫族化合物为例,双层 MoS₂ 通常存在两种相对稳定的构型,即 2H 相和 3R 相。在 2H 相中,单层的中心反演非对称相互抵消,新的反演中心出现在两层的中心,因此几乎没有二阶非线性响

应。而在 3R-MoS₂[如图 7(c)所示]中,中心反演非对称的性质得到保留并累积^[23,26]。因此,在二维光学晶体系系中,纵向厚度的增加必须基于严格的晶体堆垛控制。在厚度较小的情况下,非线性转换效率随厚度快速增大,如图 7(d)中厚度小于 200 nm 的部分。随后,带隙跃迁吸收以及较大的折射率(在 1.63 eV 时折射率 $n=4.5$ ^[23])造成了多次反射,非线性转换效率无法进一步升高,被限制在远小于 1% 的水平。因此,寻找一种具有高非线性系数、可控堆垛、大光学带隙以及合适折射率等特点的二维体系极为重要。近年来,菱方堆垛氮化硼(rBN)二维光学晶体^[24]被成功制备,如图 7(e)所示。利用独特设计的晶格传质和界面生长方案,可以精确控制层间堆垛,得到厚度在微米量级的菱方氮化硼单晶。该晶体具有较大的非线性系数(30 pm/V)、紫外波段的光学带隙和相对较小的折射率,非常适合作为二维材料光学晶体研究和技术应用的平台。例如,利用厚度为 1.6 μm 的菱方氮化硼晶体可以实现高达 1% 的二次谐波(532 nm)转换效率,这是二维材料中的最高值,如图 7(f)^[24]所示。

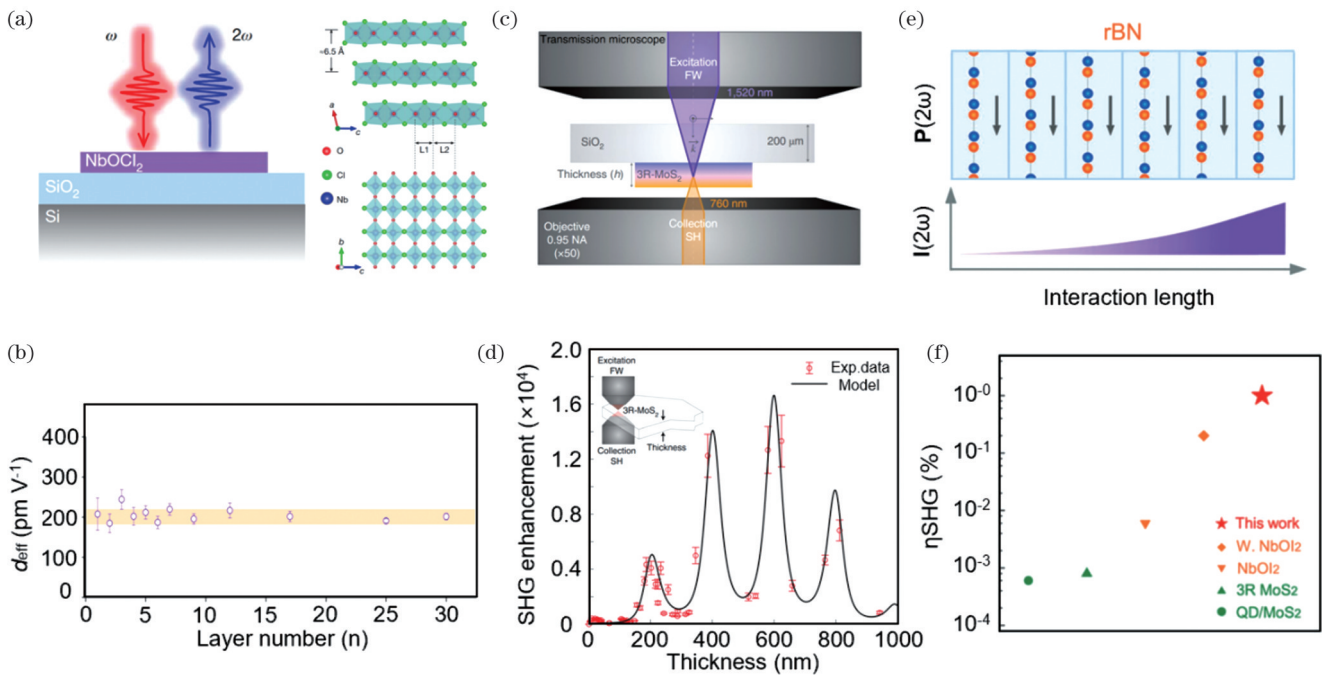


图 7 二维光学晶体材料体系。(a)NbOCl₂晶体结构^[22];(b)NbOCl₂非线性系数随层数的变化^[22];(c)3R-MoS₂用于 SHG^[23];(d)SHG 增强效果随 MoS₂厚度的变化^[23];(e)rBN 光学晶体^[24];(f)不同二维光学晶体材料的转换效率^[24]

Fig. 7 Two-dimensional optical crystals. (a) Crystal structure of NbOCl₂^[22]; (b) nonlinear coefficient of NbOCl₂ as a function of layer number^[22]; (c) 3R-MoS₂ for SHG^[23]; (d) thickness-dependent SHG enhancement^[23]; (e) rBN optical crystal^[24]; (f) conversion efficiency of different two-dimensional optical crystal materials^[24]

4.2 低维光学晶体转角相位匹配

随着二维光学晶体厚度的进一步增加,材料本身的色散导致的相位失配的影响变得不可忽略。以 rBN 内的二次谐波过程为例,在 1064 nm 基频光转换为 532 nm 倍频光过程中,相干长度(l_c)约为 1.6 μm,在材料厚度较薄时可以实现较高的转换效率。然而,当

rBN 厚度超过 1.6 μm 时,倍频转换效率会下降,限制了它的实际应用。因此,寻找合适的相位匹配方法尤为重要。

传统的相位匹配方法,如双折射相位匹配与准相位匹配,往往难以应用于低维非线性材料。就双折射相位匹配而言,低维材料原子层面内的双折射系数较

小,而且层间为范德瓦耳斯力作用,易发生滑移,因此难以对材料进行精确切割。此外,低维材料纵向的小尺度特征无疑增加了准确调整相位匹配角的难度。低维材料的区域结构朝向一般难以通过电、光或磁等手段形成反转,因此周期性极化附加倒格矢的准相位匹配方法难以适用。

北京大学凝聚态物理所刘开辉课题组^[27]提出的转角相位匹配(Twist-PM)是目前低维材料体系尤其是二维体系中实现相位匹配的最有效方案之一。该方法通过控制多层二维材料的堆叠转向向不同层之间的二阶极化场引入几何相位差,从而补偿色散引起的相位差。下面以具有三重旋转与镜面反射对称性的氮化硼层状材料(D_{3h} 点群)为例对该方案的原理进行阐述。分别以材料的 armchair 与 zigzag 方向为 x 轴与 y 轴,垂直于平面方向为 z 轴,则其二阶非线性极化率张量中有 4 个非零元: $\chi_{xxx} = -\chi_{xyy} = -\chi_{yyx} = -\chi_{xyx} = \chi$ 。因此,面内二阶极化为 $P_x = \epsilon_0 \chi (E_x^2 - E_y^2)$ 和 $P_y = -2\epsilon_0 \chi E_x E_y$ 。在圆偏振入射光情形下,以 $(1, \pm i, 0)$ 为基矢,二阶极化能够简化为

$$\begin{cases} P_- = \sqrt{2} \epsilon_0 \chi E_+^2 \\ P_+ = \sqrt{2} \epsilon_0 \chi E_-^2 \end{cases} \quad (4)$$

圆偏振的基频光沿着垂直于材料平面的方向入射,将产生相反螺旋度的倍频光场。当多层材料的层间堆叠存在转角 θ 时,在旋转矩阵 $R = \begin{bmatrix} \exp(i\theta) & 0 \\ 0 & \exp(-i\theta) \end{bmatrix}$ 作用下,二阶极化变为

$$\begin{cases} P'_- = \sqrt{2} \epsilon_0 \chi E_+^2 \exp(i3\theta) \\ P'_+ = \sqrt{2} \epsilon_0 \chi E_-^2 \exp(-i3\theta) \end{cases} \quad (5)$$

可以看出,层间转角的存在并不会改变极化场的大小,只是增加了 $\pm 3\theta$ 的几何相位。

这一附加的几何相位可以用于实现相位匹配。在以等厚度 t 堆叠的 N 层二维材料中,如图 8(a) 所示,层与层的转角为 θ ,一束频率为 ω 的基频左旋圆偏振光入射,当满足相位匹配条件 ($3\theta = \pm \Delta k \cdot t$, 正负取决于入射光左右旋偏振态的选取) 时,基频光场每经过一层材料,色散引起的倍频极化场与倍频光场的相位差 ($\Delta k \cdot t$) 将被几何相位抵消,从而能够实现相位匹配,产生较强的右旋圆偏振倍频光输出。这一相位匹配方法并不依赖于材料结构的单个参量,具有较强的可调控性,并且能够达到高于准相位匹配的转换效率,是介于双折射相位匹配(完美相位匹配)与准相位匹配之间的一种相位匹配方案。可以使用图 8(b) 来形象地比较转角相位匹配与传统相位匹配方法(双折射相位匹配和准相位匹配)在转换效率上的优劣,图中蓝色箭头表示在单层材料中积累的倍频电场的大小,箭头数目代表层数。在满足相位匹配条件 $3\theta = \Delta k \cdot t$ 时,通过小信号近似

求解传播方程可以得到单个箭头长度(即单层材料中积累的倍频电场振幅)正比于 $[t \cdot \text{sinc}(3\theta/2)]$, 在 $\{t, \theta\}$ 取值从 $\{L_c, 60^\circ\}$ 连续变化趋近于 $\{0, 0\}$ 过程中,单箭头末端将沿图中蓝色圆弧连续改变。在材料总厚度不变(即 $N \cdot t$ 不变)的条件下,箭头总长将正比于 $\text{sinc}(3\theta/2)$, 这反映了总的倍频电场的大小。由于转角相位匹配方法在 $\{t, \theta\} = \{L_c, 60^\circ\}$ 时等效于准相位匹配,在 $\{t, \theta\} = \{0, 0\}$ 时等效于双折射相位匹配(完美相位匹配),因此,这一方法具有介于双折射相位匹配与准相位匹配之间的转换效率[如图 8(c) 所示],具体值依赖于 $\{t, \theta\}$ 的选取。需要指出的是,上述讨论不仅限于 D_{3h} 对称性材料或二次谐波过程,对于具有其他对称性的材料或非线性参量过程同样适用,只是转角引起的几何相位中的系数(在圆偏振激发二次谐波产生相反圆偏振光过程中,这一系数为 3)将根据具体过程有所改变,相位匹配条件也会发生相应的改变。

层间转角引起的几何相位不仅能够用于相位匹配,也能够解释以一定手性角相干堆叠的多层氮化硼纳米管的 SHG 和手性响应^[25]。对于由单壁和多壁管组成的一维体系,受单壁管极小的相互作用尺度^[75](沿光传播方向以及垂直于一维材料轴的方向上均为纳米量级)和多壁管不同层管壁间堆叠的限制^[76-77],非线性产生往往十分微弱。而通过催化化学气相沉积法得到的多层氮化硼纳米管具有近单一手性、单一螺旋性和单一极性,组件管间相干叠加[如图 8(d) 所示],是非线性转换和手性响应研究的理想的一维材料体系。在理论模型计算与实验测量中,使用等强度左旋与右旋圆偏振光垂直于相干叠加的多层纳米管的管轴方向入射,均观察到了较高的二次谐波圆二向色性[如图 8(e) 所示],这一结果能够用如下的简化模型定量解释。由于纳米管的谐波响应主要来自管顶与管底,因此将纳米管简化为上下两层氮化硼层的叠加。原本管的手性角为 θ ,上下层间具有 2θ 的转角,当左(右)旋圆偏振基频光入射时,在上下层间将会引起 $\pm 6\theta$ 的几何相位差。在小信号近似下求解传播方程,能够得到这一模型的圆偏振二次谐波响应为

$$E_{\pm, 2\omega} = \frac{i\sqrt{2} \omega}{cn(2\omega)} \chi E_{\mp, \omega}^2 [\exp(-i\Delta kt) - 1] \cdot \{1 + \exp[-i(\Delta kt \pm 6\theta)]\} \quad (6)$$

式中: $E_{\pm, 2\omega}$ 是右(左)旋倍频电场复振幅; $E_{\mp, \omega}$ 是左(右)旋基频电场复振幅; ω 是基频频率; $n(2\omega)$ 是倍频光折射率; χ 是有效非线性系数; Δk 为相位失配量; c 是真空光速。可见,二次谐波圆二色性对手性角的依赖可以由 $\{1 + \exp[-i(\Delta kt \pm 6\theta)]\}$ 这一相位因子来描述。

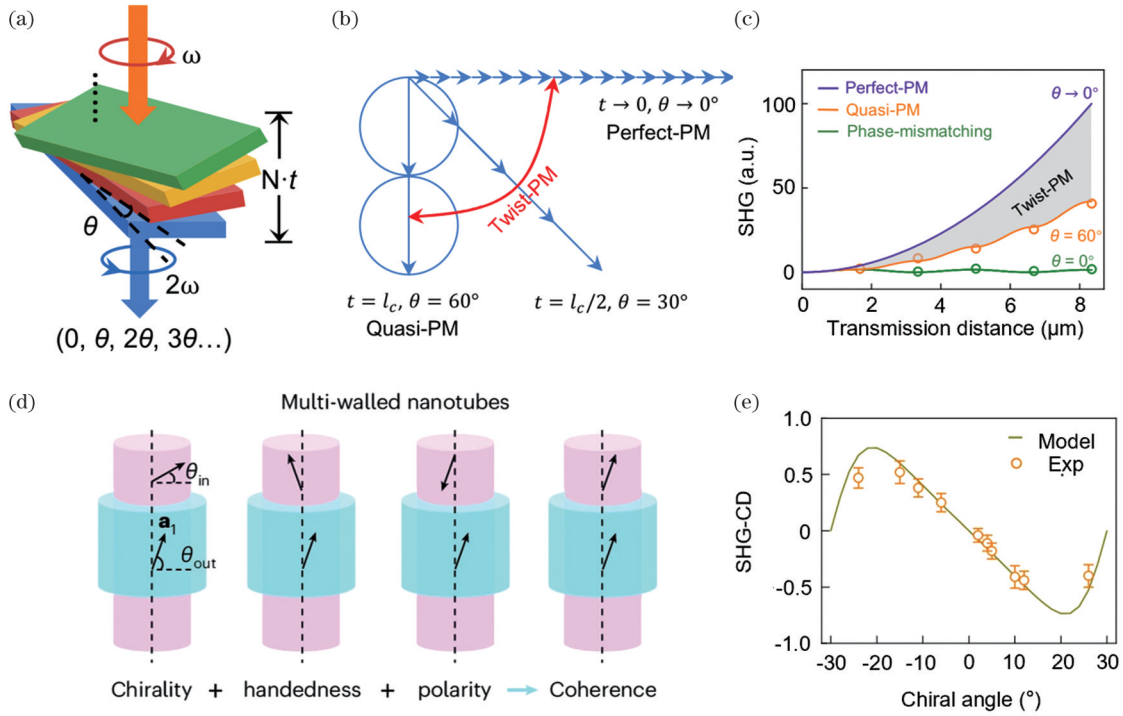


图 8 转角相位匹配。(a)转角相位匹配示意图^[27];(b)转角相位匹配图像说明^[27];(c)转角相位匹配效果^[27];(d)相干堆叠的多层氮化硼纳米管^[25];(e)圆二向色性 SHG^[25]

Fig. 8 Twist phase matching. (a) Schematic of twist phase matching^[27]; (b) illustration of the physical picture of the twist phase matching^[27]; (c) effect of twist phase matching^[27]; (d) multiwalled BNNTs with coherent stacking^[25]; (e) chiral SHG^[25]

5 总结与展望

综上所述,无论是光学晶体材料本身,还是与之适配的相位匹配方法,对于高效的非线性光场转换来说都至关重要。

在非线性光学研究领域,寻找具有更高参数指标(深紫外、高功率、太赫兹等)或更出色综合性能的光学晶体体系、探索全新的相位匹配理论的研究得

到了广泛关注。不同的相位匹配方法适用于不同的材料,相位匹配条件及产生的效果也有所不同,如表 1 所示。双折射相位匹配主要适用于双折射晶体,利用不同光轴的折射率差异来实现波矢匹配;准相位匹配利用超晶格的倒格矢来补偿波矢失配,主要适用于极化晶体;转角相位匹配利用层间转角来补偿相位,目前主要被应用于层状二维晶体和多层一维体系。

表 1 不同相位匹配方法的特点

Table 1 Features of different kinds of phase matching methods

Phase matching method	Phase matching condition for SHG	Typical application system	SHG conversion efficiency (max)
Birefringent phase matching	$n_o = n_e$	Nonlinear crystals with (high) birefringence	>50%
Quasi-phase matching & variants	$\Delta k = k_{QPM}$	Periodic poling nonlinear crystals, e.g. ferroelectric crystals	>50%
Twist phase matching	$3\theta = \pm \Delta k \cdot t$	2D nonlinear crystals	~8%

经过数十年的研究,非线性光学晶体已经取得了长足进步并实现了众多重要应用,但仍有一些亟待解决的问题。例如:拓展光学晶体及相位匹配方法的应用波段,在晶体中实现更高光子能量的深紫外光(乃至极紫外光)有效输出和相应的相位匹配方法;制备大规模的非线性光学集成芯片,使微型集成器件实现高效、快速、低功耗的光学计算及量子信息处理;利用高功率激发下光致损伤耐受更强、散热效能更高的非线性晶体实现超高功率密度输出的非线性过程。突破现有体

系,追寻更加高效的非线性光学晶体材料和更加普适的相位匹配理论仍在发展过程中。

参 考 文 献

[1] Bloembergen N. *Nonlinear optics*[M]. 4th ed. Singapore: World Scientific, 1996.
 [2] Boyd R W. *Nonlinear optics*[M]. 3rd ed. Burlington: Academic Press, 2008.
 [3] Shen Y R. *The principles of nonlinear optics*[M]. New York: Wiley-Interscience, 2003.
 [4] Nikogosyan D N. *Nonlinear optical crystals: a complete survey*[M].

- New York: Springer Science & Business Media, 2006.
- [5] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. Handbook of nonlinear optical crystals[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [6] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 [J]. Journal of the Optical Society of America B, 1989, 6(4): 616-621.
- [7] Roberts D A. Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1992, 28(10): 2057-2074.
- [8] Mori Y, Kuroda I, Nakajima S, et al. New nonlinear optical crystal: cesium lithium borate[J]. Applied Physics Letters, 1995, 67(13): 1818-1820.
- [9] Lin J, Lee M H, Liu Z P, et al. Mechanism for linear and nonlinear optical effects in $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystals[J]. Physical Review B, 1999, 60(19): 13380-13389.
- [10] Chen C, Lin Z, Wang Z. The development of new borate-based UV nonlinear optical crystals[J]. Applied Physics B, 2005, 80(1): 1-25.
- [11] Zheng Y L, Chen X F. Nonlinear wave mixing in lithium niobate thin film[J]. Advances in Physics X, 2021, 6(1): 1889402.
- [12] 张敏, 王浩然, 张玲. $\text{K}_3\text{B}_5\text{O}_{10}\text{Br}$ 紫外非线性光学晶体研究进展(特邀)[J]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(3): 0316002. Zhang M, Wang H R, Zhang L. Research progress of ultraviolet nonlinear optical crystal $\text{K}_3\text{B}_5\text{O}_{10}\text{Br}$ (invited) [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2024, 61(3): 0316002.
- [13] 徐明霞, 于浩海, 路大治, 等. 强激光用非线性光学晶体研究进展(特邀)[J]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(1): 0116004. Xu M X, Yu H H, Lu D Z, et al. Research progress in nonlinear optical crystals for high-power laser (invited) [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2024, 61(1): 0116004.
- [14] 潘世烈, 张方方. 新型深紫外非线性光学晶体研究进展(特邀)[J]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(1): 0116003. Pan S L, Zhang F F. Research progress of new deep ultraviolet nonlinear optical crystals (invited) [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2024, 61(1): 0116003.
- [15] Wu B C, Tang D, Ye N, et al. Linear and nonlinear optical properties of the $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF) crystal[J]. Optical Materials, 1996, 5(1/2): 105-109.
- [16] Chen C T, Xu Z Y, Deng D Q, et al. The vacuum ultraviolet phase - matching characteristics of nonlinear optical $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(21): 2930-2932.
- [17] Maker P D, Terhune R W, Nisenoff M, et al. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics[J]. Physical Review Letters, 1962, 8(1): 21-22.
- [18] Chen C T, Sasaki T, Li R K, et al. Nonlinear optical borate crystals: principals and applications[M]. Weinheim: Wiley, 2012.
- [19] Giordmaine J A. Mixing of light beams in crystals[J]. Physical Review Letters, 1962, 8(1): 19-20.
- [20] Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J, et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric[J]. Physical Review, 1962, 127(6): 1918-1939.
- [21] Zhu S N, Zhu Y Y, Ming N B. Quasi-phase-matched third-harmonic generation in a quasi-periodic optical superlattice[J]. Science, 1997, 278(5339): 843-846.
- [22] Guo Q B, Qi X Z, Zhang L S, et al. Ultrathin quantum light source with van der Waals NbOCl_2 crystal[J]. Nature, 2023, 613(7942): 53-59.
- [23] Xu X Y, Trovatiello C, Mooshammer F, et al. Towards compact phase-matched and waveguided nonlinear optics in atomically layered semiconductors[J]. Nature Photonics, 2022, 16: 698-706.
- [24] Qi J J, Ma C J, Guo Q L, et al. Stacking-controlled growth of rBN crystalline films with high nonlinear optical conversion efficiency up to 1% [J]. Advanced Materials, 2024, 36(11): e2303122.
- [25] Ma C J, Ma C J, Liu C, et al. Strong chiroptical nonlinearity in coherently stacked boron nitride nanotubes[J]. Nature Nanotechnology, 2024, 19: 1299-1305.
- [26] Qin B, Ma C J, Guo Q L, et al. Interfacial epitaxy of multilayer rhombohedral transition-metal dichalcogenide single crystals[J]. Science, 2024, 385(6704): 99-104.
- [27] Hong H, Huang C, Ma C J, et al. Twist phase matching in two-dimensional materials[J]. Physical Review Letters, 2023, 131(23): 233801.
- [28] Xie Z D, Lv X J, Zhu S N. Sub-coherence-length nonlinear optical manipulation via twist phase matching[J]. Science Bulletin, 2024, 69(9): 1170-1172.
- [29] Kato K. Second-harmonic generation to 2048 Å in $\beta\text{-Ba}_2\text{O}_4$ [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1986, 22(7): 1013-1014.
- [30] Dunning F B, Stickel R E, Jr. Sum frequency mixing in potassium pentaborate as a source of tunable coherent radiation at wavelengths below 217 nm[J]. Applied Optics, 1976, 15(12): 3131-3134.
- [31] Liu Q, Yan X P, Fu X, et al. High power all-solid-state fourth harmonic generation of 266 nm at the pulse repetition rate of 100 kHz[J]. Laser Physics Letters, 2009, 6(3): 203-206.
- [32] Délen X, Deyra L, Benoit A, et al. Hybrid master oscillator power amplifier high-power narrow-linewidth nanosecond laser source at 257 nm[J]. Optics Letters, 2013, 38(6): 995-997.
- [33] Yajima T, Takeuchi N. Spectral properties and tunability of far-infrared difference-frequency radiation produced by picosecond laser pulses[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1971, 10(7): 907.
- [34] Boyd G D, Bridges T J, Patel C K N, et al. Phase-matched submillimeter wave generation by difference - frequency mixing in ZnGeP_2 [J]. Applied Physics Letters, 1972, 21(11): 553-555.
- [35] Shi W, Ding Y J, Fernelius N, et al. Efficient, tunable, and coherent 0.18–5.27-THz source based on GaSe crystal[J]. Optics Letters, 2002, 27(16): 1454-1456.
- [36] Antoine P, L'Huillier A, Lewenstein M. Attosecond pulse trains using high-order harmonics[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(7): 1234-1237.
- [37] Paul P M, Toma E S, Breger P, et al. Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation[J]. Science, 2001, 292(5522): 1689-1692.
- [38] Hentschel M, Kienberger R, Spielmann C, et al. Attosecond metrology[J]. Nature, 2001, 414(6863): 509-513.
- [39] Agostini P, di Mauro L F. The physics of attosecond light pulses [J]. Reports on Progress in Physics, 2004, 67(6): 813-855.
- [40] Krausz F, Ivanov M. Attosecond physics[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 163-234.
- [41] Kwiat P G, Mattle K, Weinfurter H, et al. New high-intensity source of polarization-entangled photon pairs[J]. Physical Review Letters, 1995, 75(24): 4337-4341.
- [42] Wong F N C, Shapiro J H, Kim T. Efficient generation of polarization-entangled photons in a nonlinear crystal[J]. Laser Physics, 2006, 16(11): 1517-1524.
- [43] Barz S, Cronenberg G, Zeilinger A, et al. Heralded generation of entangled photon pairs[J]. Nature Photonics, 2010, 4: 553-556.
- [44] Ma X F, Fung C H F, Lo H K. Quantum key distribution with entangled photon sources[J]. Physical Review A, 2007, 76(1): 012307.
- [45] Kurtz S K, Robinson F N H. A physical model of the electro-optic effect[J]. Applied Physics Letters, 1967, 10(2): 62-65.
- [46] Kaminow I P, Johnston W D. Quantitative determination of sources of the electro-optic effect in LiNbO_3 and LiTaO_3 [J]. Physical Review, 1967, 160(3): 519-522.
- [47] Jacobsen R S, Andersen K N, Borel P I, et al. Strained silicon as a new electro-optic material[J]. Nature, 2006, 441(7090): 199-202.
- [48] Jing J T, Zhang J, Yan Y, et al. Experimental demonstration of tripartite entanglement and controlled dense coding for continuous variables[J]. Physical Review Letters, 2003, 90(16): 167903.
- [49] Giordmaine J A, Miller R C. Tunable coherent parametric

- oscillation in LiNbO_3 at optical frequencies[J]. Physical Review Letters, 1965, 14(24): 973-976.
- [50] Baumgartner R A, Byer R L. Optical parametric amplification[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1979, 15(6): 432-444.
- [51] Cerullo G, de Silvestri S. Ultrafast optical parametric amplifiers[J]. Review of Scientific Instruments, 2003, 74(1): 1-18.
- [52] Dudley J M, Genty G, Coen S. Supercontinuum generation in photonic crystal fiber[J]. Reviews of Modern Physics, 2006, 78(4): 1135-1184.
- [53] Genty G, Coen S, Dudley J M. Fiber supercontinuum sources (invited)[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2007, 24(8): 1771-1785.
- [54] Silva F, Austin D R, Thai A, et al. Multi-octave supercontinuum generation from mid-infrared filamentation in a bulk crystal[J]. Nature Communications, 2012, 3: 807.
- [55] Jones D J, Diddams S A, Ranka J K, et al. Carrier-envelope phase control of femtosecond mode-locked lasers and direct optical frequency synthesis[J]. Science, 2000, 288(5466): 635-640.
- [56] Wang C Y, Herr T, Del'Haye P, et al. Mid-infrared optical frequency combs at $2.5 \mu\text{m}$ based on crystalline microresonators[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1345.
- [57] Guo H R, Herkommer C, Billat A, et al. Mid-infrared frequency comb via coherent dispersive wave generation in silicon nitride nanophotonic waveguides[J]. Nature Photonics, 2018, 12: 330-335.
- [58] Diddams S A, Vahala K, Udem T. Optical frequency combs: coherently uniting the electromagnetic spectrum[J]. Science, 2020, 369(6501): eaay3676.
- [59] Lin J T, Yao N, Hao Z Z, et al. Broadband quasi-phase-matched harmonic generation in an on-chip monocrystalline lithium niobate microdisk resonator[J]. Physical Review Letters, 2019, 122(17): 173903.
- [60] Wang C L, Fang Z W, Yi A L, et al. High-Q microresonators on 4H-silicon-carbide-on-insulator platform for nonlinear photonics[J]. Light: Science & Applications, 2021, 10(1): 139.
- [61] Xu Z Y, Zhang S J, Zhou X J, et al. Advances in deep ultraviolet laser based high-resolution photoemission spectroscopy[J]. Frontiers of Information Technology & Electronic Engineering, 2019, 20(7): 885-913.
- [62] Mutailipu M, Pan S L. Emergent deep-ultraviolet nonlinear optical candidates[J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2020, 59(46): 20302-20317.
- [63] Mutailipu M, Han J, Li Z, et al. Achieving the full-wavelength phase matching for efficient nonlinear optical frequency conversion in $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{BF}_4$ [J]. Nature Photonics, 2023, 17: 694-701.
- [64] Berger V. Nonlinear photonic crystals[J]. Physical Review Letters, 1998, 81(19): 4136-4139.
- [65] 姚建铨. 非线性光学频率变换及准相位匹配技术[J]. 人工晶体学报, 2002, 31(3): 201-207.
- Yao J Q. Development of nonlinear optical frequency conversion and quasi-phase matching technology[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2002, 31(3): 201-207.
- [66] Chen B Q, Zhang C, Hu C Y, et al. High-efficiency broadband high-harmonic generation from a single quasi-phase matching nonlinear crystal[J]. Physical Review Letters, 2015, 115(8): 083902.
- [67] Shao M C, Liang F, Yu H H, et al. Pushing periodic-disorder-induced phase matching into the deep-ultraviolet spectral region: theory and demonstration[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 45.
- [68] Yu S L, Wu X Q, Wang Y P, et al. 2D materials for optical modulation: challenges and opportunities[J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1606128.
- [69] Ma Q J, Ren G H, Xu K, et al. Tunable optical properties of 2D materials and their applications[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(2): 2001313.
- [70] Autere A, Jussila H, Dai Y Y, et al. Nonlinear optics with 2D layered materials[J]. Advanced Materials, 2018, 30(24): 1705963.
- [71] You J W, Bongu S R, Bao Q, et al. Nonlinear optical properties and applications of 2D materials: theoretical and experimental aspects[J]. Nanophotonics, 2018, 8(1): 63-97.
- [72] Yin P, Jiang X T, Huang R, et al. 2D materials for nonlinear photonics and electro-optical applications[J]. Advanced Materials Interfaces, 2021, 8(14): 2100367.
- [73] Khan A R, Zhang L L, Ishfaq K, et al. Optical harmonic generation in 2D materials[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(3): 2105259.
- [74] Ullah K, Meng Y F, Shi Y, et al. Harmonic generation in low-dimensional materials[J]. Advanced Optical Materials, 2022, 10(7): 2101860.
- [75] Yao F R, Yu W T, Liu C, et al. Complete structural characterization of single carbon nanotubes by Rayleigh scattering circular dichroism[J]. Nature Nanotechnology, 2021, 16(10): 1073-1078.
- [76] Leven I, Guerra R, Vanossi A, et al. Multiwalled nanotube faceting unravelled[J]. Nature Nanotechnology, 2016, 11(12): 1082-1086.
- [77] Xia H M, Chen X Y, Luo S, et al. Probing the chiral domains and excitonic states in individual WS_2 tubes by second-harmonic generation[J]. Nano Letters, 2021, 21(12): 4937-4943.

Research Progress of Nonlinear Optical Crystals and Phase Matching Methods (Invited)

Yao Guangjie¹, Li Jiacheng¹, Liu Huazhan¹, Ma Chaojie¹, Hong Hao¹, Liu Kaihui^{1,2,3*}

¹State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

²The International Center for Quantum Materials, Peking University, Beijing 100871, China;

³Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, Guangdong, China

Abstract

Significance Light carries information and energy simultaneously. Manipulating light for communication and energy conversion

significantly promotes the progress of human society. Initially, different types of lenses and mirrors are used to help people view further and smaller through telescopes and microscopes. Phenomena such as reflection, refraction, interference, and diffraction are well studied. Among these, the polarization density (P) within a medium is proportional to the electric field (E) of excitation light. As light intensity increases (specifically when a high-power laser is invented and introduced to optical research and production), interactions between medium and intense light fields normally show results that are different from those under traditional conditions. The concepts and applications of nonlinear optics are currently at the optical research stage.

Nonlinear optics, which describes the nonlinear interactions between light and nonlinear medium (i.e., P depends nonlinearly on E), is a significant component of modern optics for both fundamental research and technical applications. Nonlinear interactions involve various processes such as harmonic generation, spontaneous parametric downconversion, the Kerr effect, and the electro-optic effect. Utilizing these processes, we can expand the usable laser wavelength range from deep ultraviolet to terahertz bands and create light sources carrying quantum information. Various types of instruments based on nonlinear optics are available in optical laboratories and factories. Mode-locked lasers produce ultrashort laser pulses for time-resolved measurements and laser manufacturing. Optical parametric oscillators and optical parametric amplifiers can be used to produce wavelength-tunable lasers. Quantum light sources create entangled photon pairs for quantum communication. In these applications, the core components are efficient nonlinear processes. However, weak nonlinear interactions between most medium and phase mismatches result in low conversion efficiency. There are two main ways to improve the overall efficiency: finding materials with high nonlinear coefficients and exploring a highly efficient corresponding phase matching method.

Various high-performance optical crystal materials, including organic and inorganic materials, are studied and are still being widely pursued. Simultaneously, suitable phase matching methods are required for high conversion efficiency, which is crucial for practical applications. Phase matching methods are typically developed for a series of optical crystal materials with common properties. For example, birefringent phase matching is used for crystals with strong birefringent properties, whereas quasi-phase matching is suitable for polarized crystals. Therefore, the search for new types of high-performance nonlinear optical crystals must be accompanied by the corresponding phase matching methods. With the emergence of diverse materials with different properties, optical crystal material families and phase matching methods are being replenished.

Progress Different types of nonlinear crystals and their corresponding phase matching methods have been developed over the past few decades. The most commonly used phase matching method is birefringent phase matching, which is first proposed in 1962. Here, a birefringent crystal separates the fundamental wave and second-harmonic generation (SHG) wave along different optical axes. A carefully selected incident polarization angle and cut angle of the crystal are required for precise refractive-index matching between the fundamental wave and SHG wave (Fig. 3). Utilizing birefringent phase matching, deep-ultraviolet laser generation is achieved with high conversion efficiency. Next, quasi-phase matching with inversion-poled domains is studied based on polarized materials such as lithium niobate crystals. The wavevector mismatch between the fundamental wave and the SHG wave is filled by a pre-designed superlattice (Fig. 5). Through a unique periodic structure design, phase matching for third- and higher-order harmonic generation is realized, demonstrating the flexibility of quasi-phase matching (Fig. 6). Two-dimensional optical crystal materials attract significant attention because of their high nonlinear coefficients and excellent integration abilities (Fig. 7). However, traditional phase matching methods, such as birefringent and quasi-phase matching, cannot be applied to two-dimensional materials directly. The newly developed twist phase matching method can be used on layered materials, which exhibits high conversion efficiency and flexibility for two-dimensional materials such as rhombohedral boron nitride and one-dimensional materials such as multiwalled boron nitride nanotubes (Fig. 8).

Conclusions and Prospects In conclusion, different types of nonlinear optical crystals and their corresponding phase matching methods are developed for various applications. Nowadays, new families of optical crystals are under study for higher conversion efficiencies, broader wavelength ranges, and novel functionalities. New phase matching mechanisms for highly efficient and universally applicable nonlinear crystal materials are also being pursued. In the future, optical crystals together with corresponding phase matching methods working in the extreme wavelength range (i.e., deeper ultraviolet and longer terahertz wavebands), generating ultrahigh output power, integrating with on-chip photonic circuits, and carrying quantum information are predicted to remain in high demand.

Key words nonlinear optics; optical crystal; phase matching; low-dimensional materials