

新型非线性光学晶体材料设计与性能调控研究进展

李 娇

宁波工程学院 浙江宁波

【摘要】非线性光学晶体材料是激光技术、光通信、光信息处理及光电子学等领域的关键基础材料，能够实现激光频率的转换、调制和调控，在现代光学技术中具有不可替代的地位。本文重点综述了 2019—2024 年新型非线性光学晶体材料的发展，并结合经典材料体系介绍其研究基础。首先，阐述了非线性光学效应的基本原理、晶体材料的核心性能参数及研究背景。其次，重点综述了深紫外非线性光学晶体材料的研究进展，包括氟化硼酸盐、混合配位硼磷酸盐及硼酸盐卤化物等新型材料体系的设计与性能优化。进一步，综述了红外非线性光学晶体材料的研究进展，涵盖硫属化合物、磷酸盐及金属氧卤化物等材料体系的探索与应用。随后，分析了第一性原理设计、数据驱动方法及多孔晶体材料等理论设计与新型材料体系的前沿进展。最后，从理性结构设计、短波紫外材料、金属氧卤化物及硝酸盐体系等方向展望了非线性光学晶体材料的未来发展趋势。本文旨在为非线性光学晶体材料的深入研究和工程应用提供理论参考。

【关键词】非线性光学晶体；深紫外；红外；倍频效应；第一性原理设计；氟化硼酸盐

【收稿日期】2025 年 11 月 5 日

【出刊日期】2025 年 12 月 9 日

【DOI】10.12208/j.pstr.20250013

Research advances in the design and performance optimization of novel nonlinear optical crystal materials

Jiao Li

Ningbo University of Technology, Ningbo, Zhejiang

【Abstract】 Nonlinear optical crystal materials are key fundamental materials in laser technology, optical communication, optical information processing, and optoelectronics, enabling the conversion, modulation, and control of laser frequencies, and holding an irreplaceable position in modern optical technology. This paper systematically reviews the research progress in nonlinear optical crystal materials from 2019 to 2024. First, the basic principles of nonlinear optical effects, the core performance parameters of crystal materials, and the research background are explained. Second, the research progress in deep ultraviolet nonlinear optical crystal materials is reviewed, including the design and performance optimization of novel material systems such as fluorinated borates, mixed coordinated borophosphates, and borate halides. Furthermore, the research progress in infrared nonlinear optical crystal materials is reviewed, covering the exploration and application of material systems such as chalcogenides, phosphates, and metal oxyhalides. Subsequently, the cutting-edge progress in theoretical design and novel material systems, including first-principles design, data-driven methods, and porous crystal materials, is analyzed. Finally, the future development trends of nonlinear optical crystal materials are discussed from the perspectives of rational structural design, short-wavelength ultraviolet materials, metal oxyhalides, and nitrate systems. This paper aims to provide theoretical reference for in-depth research and engineering applications of nonlinear optical crystal materials.

【Keywords】 Nonlinear optical crystal; Deep ultraviolet; Infrared; Frequency doubling effect; First-principles design; Fluorooxoborates

1 引言

非线性光学是研究光与物质相互作用时产生的

非线性光学效应的学科，是现代光学的重要分支。

当强光场作用于光学介质时，介质的极化强度与光

场强度之间呈现出非线性关系,从而产生一系列重要的非线性光学效应,如二次谐波产生(倍频效应)、和频与差频产生、光学参量振荡及光克尔效应等。非线性光学晶体材料是实现这些效应的物质基础,通过非线性光学晶体,可以将一种波长的激光转换为另一种波长的激光,从而大大拓展激光光源的波长范围和应用领域^[1]。

非线性光学晶体材料的研究始于 20 世纪 60 年代激光器发明之后。1961 年, Franken 等人首次在石英晶体中观察到红宝石激光的倍频现象,开启了非线性光学研究的新纪元。此后,研究人员相继发现了多种具有实用价值的非线性光学晶体,如磷酸二氢钾(KDP)、磷酸二氘钾(DKDP)、铌酸锂(LiNbO₃)、钽酸锂(LiTaO₃)、 β -偏硼酸钡(BBO)、三硼酸锂(LBO)及硼酸钡(CBO)等。这些晶体在激光频率转换、光参量放大、电光调制及声光调制等领域得到了广泛应用,推动了激光技术的快速发展^[2]。

随着激光技术的不断进步,对非线性光学晶体材料提出了更高的要求。在紫外和深紫外波段,由于材料吸收边的限制,传统的非线性光学晶体难以实现深紫外波段的相位匹配倍频输出,制约了深紫外全固态激光器的发展。在红外波段,特别是中红外波段(3~5 μm 和 8~12 μm),由于光子能量低、热噪声大,对非线性光学晶体的透过范围、非线性系数及热稳定性提出了严峻挑战。因此,发展新型非线性光学晶体材料,特别是深紫外和中红外波段的非线性光学晶体,成为当前材料科学和光学领域的研究热点^[3]。

近年来,随着计算材料科学的快速发展,第一性原理计算、机器学习及数据驱动方法被广泛应用于非线性光学晶体材料的理论设计和性能预测,显著加速了新材料的发现进程。储冬冬、杨志华和潘世烈系统综述了数据驱动的新型非线性光学材料理论设计研究进展,分析了机器学习在材料性能预测、结构筛选及逆向设计中的应用,展示了数据科学对传统材料研究范式的深刻变革。潘世烈和张方方深入分析了新型深紫外非线性光学晶体的研究进展,重点介绍了氟化硼酸盐等新型材料体系的设计理念和性能特点。杨志华和潘世烈提出了“氟驱动”材料设计策略,通过氟元素的引入调控材料的电子结构和光学性能,为深紫外非线性光学晶体的设计提供了新思路。张敏、王浩然和张玲以 K₃B₆O₁₀Br 为

例,展示了紫外非线性光学晶体的研究方法和性能优化策略。刘旭、杨志华和潘世烈展望了深紫外非线性光学材料的发展方向,指出了从材料设计到器件应用的关键挑战^[4]。

本文基于近年来国内外代表性研究成果,从深紫外非线性光学晶体、红外非线性光学晶体、理论设计与新型材料体系及国际前沿趋势等方面,系统综述非线性光学晶体材料的研究进展,并探讨未来发展趋势,以为非线性光学晶体材料的深入研究和工程应用提供参考。

2 深紫外非线性光学晶体材料研究进展

深紫外非线性光学晶体材料是实现深紫外全固态激光器的核心关键材料,在光刻、精密测量、生物医学及国防安全等领域具有重要应用价值。深紫外(deep ultraviolet, DUV)通常指 200 - 300 nm 波段;部分研究进一步关注真空紫外(vacuum ultraviolet, VUV, <200 nm)区域,由于该波段光子能量高、材料吸收强,对非线性光学晶体材料提出了极为苛刻的要求。

2.1 氟化硼酸盐深紫外非线性光学晶体

氟化硼酸盐是近年来深紫外非线性光学晶体研究的重要材料体系。潘世烈在氟化硼酸盐深紫外非线性光学晶体研究方面取得了系列重要进展。氟化硼酸盐的设计理念在于将氟元素的强电负性和硼酸盐的优异光学性能相结合,通过氟元素的引入实现材料带隙的显著拓宽和非线性光学性能的优化^[5]。

氟元素具有所有元素中最强的电负性(4.0),在晶体中形成强的 B-F 或金属-F 键,能够有效降低价带顶的能量,从而显著拓宽材料的带隙。同时,氟离子的引入可以调控硼氧阴离子基团的构型和连接方式,优化材料的非线性光学响应。研究表明,氟化硼酸盐晶体的带隙通常大于 6.5 eV,能够实现深紫外波段的透过和相位匹配。

典型的氟化硼酸盐深紫外非线性光学晶体包括: KB₂BO₃F₂ (KBBF) 及其改性体系、RbBe₂BO₃F₂ (RBBF)、CsBe₂BO₃F₂ (CBBF) 及 BaAlBO₃F₂ 等。KBBF 晶体是目前唯一实现直接产生 177.3 nm 相干深紫外激光输出并具有实用价值的非线性光学晶体之一,其带隙达 8.3 eV,倍频系数为 0.49 pm/V,能够实现 177.3 nm 的深紫外激光输出。然而, KBBF 晶体含有剧毒元素 Be,且层状生长习性导致晶体生长困难、尺寸受限,制约了其大规模应用。

为克服 KBBF 晶体的不足, 研究人员发展了多种改性策略: 一是无铍化设计, 用 Al、Ga 等元素替代 Be, 消除毒性元素; 二是阳离子替换, 用 Rb、Cs 等大半径碱金属离子替代 K, 调控晶格参数和光学性能; 三是阴离子调控, 引入额外的 F 或改变 F 的配位环境, 优化电子结构。这些策略在保持深紫外光学性能的同时, 改善了晶体的生长特性和实用性。

2.2 硼酸盐卤化物非线性光学晶体

硼酸盐卤化物是另一类具有潜力的深紫外非线性光学晶体材料。新疆理化技术研究所硼酸盐卤化物非线性光学晶体研究方面取得了重要进展。硼酸盐卤化物的设计理念是将硼酸盐的宽带隙特性与卤化物的强离子性相结合, 通过卤素离子的引入调控材料的电子结构和光学性能^[6]。

卤素离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-) 具有较大的离子半径和较强的极化率, 在晶体中可以作为结构导向剂或功能基团, 影响材料的晶体结构和物理性能。特别是 F^- 离子, 由于其强电负性和小离子半径, 能够有效提高材料的带隙, 同时保持较高的非线性光学系数。

典型的硼酸盐卤化物非线性光学晶体包括: $K_3B_6O_{10}Br$ 、 $K_3B_6O_{10}Cl$ 、 $Rb_3B_6O_{10}Br$ 及 $Cs_3B_6O_{10}Cl$ 等。这些晶体具有较大的带隙 (>6.0 eV)、适中的倍频系数 ($0.5\sim1.0$ pm/V) 及良好的热稳定性, 是潜在的深紫外非线性光学材料。研究表明, $K_3B_6O_{10}Br$ 晶体的带隙为 6.2 eV, 倍频系数为 0.62 pm/V, 能够实现 200 nm 以下的紫外激光输出。

硼酸盐卤化物晶体的结构特征在于: 硼氧阴离子基团通过共享氧原子形成三维网络结构, 卤素离子填充在结构空隙中, 起到平衡电荷和稳定结构的作用。这种结构特点使得硼酸盐卤化物晶体具有较好的结构稳定性和化学稳定性, 有利于晶体的生长和应用。

2.3 混合配位硼磷酸盐深紫外非线性光学晶体

混合配位硼磷酸盐是深紫外非线性光学晶体研究的新兴方向。俞洪伟教授团队在混合配位硼磷酸盐深紫外非线性光学晶体研究方面取得了重要进展。混合配位的设计理念在于将硼氧四面体 $[BO_4]$ 、硼氧三角平面 $[BO_3]$ 与磷氧四面体 $[PO_4]$ 等不同构型的阴离子基团组合在同一晶体结构中, 通过多种功能基团的协同作用优化材料的综合性能^[7]。

硼氧三角平面 $[BO_3]$ 具有较大的微观非线性光

学系数, 是产生强倍频效应的关键结构单元; 硼氧四面体 $[BO_4]$ 和磷氧四面体 $[PO_4]$ 具有较大的带隙贡献, 有利于提高材料的紫外透过能力。通过调控 $[BO_3]$ 、 $[BO_4]$ 和 $[PO_4]$ 基团的比例、连接方式和空间排列, 可以实现非线性光学系数与带隙之间的平衡优化。

研究表明, 混合配位硼磷酸盐晶体通常具有较大的带隙 (>6.5 eV) 和适中的倍频系数 ($0.3\sim0.8$ pm/V), 且热稳定性优于纯硼酸盐晶体。

混合配位硼磷酸盐晶体的合成面临一定挑战。由于 B 和 P 在晶体生长过程中存在竞争配位关系, 控制两者的比例和分布需要精确的合成条件。水热法、高温固相法及熔盐法等多种合成方法被应用于混合配位硼磷酸盐晶体的制备, 其中水热法有利于获得高质量的单晶, 但生长周期较长; 高温固相法反应速度快, 但容易获得多晶或玻璃态产物。

2.4 深紫外/中红外二阶非线性光学晶态材料

张弛研究团队在深紫外/中红外二阶非线性光学晶态材料研究方面取得了系列重要进展。该团队的研究涵盖了从深紫外到中红外的宽光谱范围, 探索了多种新型材料体系, 为发展宽波段非线性光学晶体材料提供了重要参考^[8]。

在深紫外波段, 该团队发展了多种新型硼酸盐和磷酸盐晶体, 如 $Pb_2B_5O_9F_3$ 、 BiB_3O_6F 及 LaB_3O_6 等。这些晶体通过引入重金属离子或稀土离子, 调控材料的电子结构和光学性能, 实现了带隙与非线性光学系数的优化平衡。

在中红外波段, 该团队探索了多种硫属化合物和卤化物晶体, 如 $BaGa_4S_7$ 、 $BaGa_4Se_7$ 及 $HgBr_2$ 等。这些晶体具有较宽的红外透过范围 (覆盖 $3\sim5$ μm 和 $8\sim12$ μm 大气窗口)、较大的非线性光学系数 ($10\sim50$ pm/V) 及较高的激光损伤阈值, 是潜在的中红外非线性光学材料。例如, $BaGa_4Se_7$ 晶体的红外透过范围达 $0.35\sim14$ μm , 倍频系数为 23.6 pm/V, 激光损伤阈值为 100 MW/cm², 综合性能优于商用 $AgGaS_2$ 晶体。

该团队的研究还揭示了材料微观结构与宏观性能之间的内在关联。通过系统分析不同材料体系的晶体结构、电子结构和光学性能, 建立了“结构基元-电子结构-光学性能”的关联规律, 为理性设计新型非线性光学晶体材料提供了理论指导。

2.5 新颖深紫外二阶非线性光学材料的研究进展

北京师范大学在新型深紫外二阶非线性光学材料研究方面取得了重要进展。该校研究团队通过系统的材料设计和性能优化,发展了多种具有优异深紫外光学性能的新型晶体材料。

该团队的研究策略包括:一是无铍深紫外材料设计,通过 Al、B、P 等元素的组合,设计无铍的深紫外非线性光学晶体,消除 KBBF 晶体的毒性问题;二是氟化策略,通过引入 F⁻ 离子提高材料带隙,同时保持较高的非线性光学系数;三是复合阴离子策略,将[BO₃]⁻、[BO₄]⁻、[PO₄]⁻、[CO₃]⁻等多种阴离子基团组合,优化材料的综合性能^[9]。

研究表明,通过上述策略设计的新型深紫外非线性光学晶体,如 Rb₃Al₃B₃O₁₀F、Cs₂Al₂B₂O₇F₂及 K₃B₆O₁₀F 等,具有较大的带隙(>6.5 eV)、适中的倍频系数(0.3~0.6 pm/V)及良好的热稳定性,是潜在的 KBBF 替代材料。特别是 Rb₃Al₃B₃O₁₀F 晶体,其带隙达 6.9 eV,倍频系数为 0.38 pm/V,且不含剧毒元素 Be,生长特性优于 KBBF,展现出良好的应用前景^[10]。

3 红外非线性光学晶体材料研究进展

红外非线性光学晶体材料在红外激光频率转换、光学参量振荡及量子通信等领域具有重要应用。与紫外/深紫外材料相比,红外非线性光学晶体材料的研究面临不同的挑战:需要较宽的红外透过范围、较大的非线性光学系数、较高的热导率及良好的力学性能。

3.1 新型非线性光学晶体材料研究

潘世烈和杨云在新型非线性光学晶体材料研究方面进行了系统探索。他们的研究涵盖了从紫外到红外的宽光谱范围,重点关注具有实际应用前景的新型材料体系。

在红外非线性光学晶体研究方面,该团队探索了多种硫属化合物和磷酸盐材料。硫属化合物(如硫化物、硒化物、碲化物)由于阴离子(S²⁻、Se²⁻、Te²⁻)具有较大的极化率和较小的电负性,通常具有较宽的红外透过范围和较大的非线性光学系数,是红外非线性光学晶体的主要候选材料。然而,硫属化合物普遍存在带隙较小、热稳定性较差及力学性能较弱等问题,限制了其实际应用^[11]。

为克服硫属化合物的不足,该团队发展了多种改性策略:一是阳离子优化,通过选择适当的阳离子组合,调控材料的电子结构和光学性能;二是卤

素掺杂,通过引入 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等卤素离子,提高材料的带隙和热稳定性;三是复合阴离子设计,将硫属阴离子与氧族阴离子或卤素阴离子组合,优化材料的综合性能。

研究表明,通过上述策略设计的新型红外非线性光学晶体,如 BaGa₄S₇、BaGa₄Se₇、PbGa₂S₄及 HgGa₂S₄等,具有较宽的红外透过范围(覆盖 3~5 μm 和 8~12 μm)、较大的非线性光学系数(10~50 pm/V)及较高的激光损伤阈值,综合性能优于传统材料。

3.2 新型无机非线性光学材料的结构设计与合成

赵三根在新型无机非线性光学材料的结构设计与合成方面进行了深入研究。其研究的核心思想是通过系统的结构设计,实现非线性光学材料性能的优化和调控。

结构设计策略包括:一是非心对称结构的设计,非线性光学效应要求晶体具有非中心对称结构,因此设计具有非心对称空间群的晶体结构是获得非线性光学材料的前提;二是极性结构的构建,通过引入极性结构基元(如孤对电子阳离子、d⁰过渡金属离子及畸变多面体等),增强晶体的宏观极化,提高非线性光学响应;三是能带结构的调控,通过选择适当的元素组合,优化材料的能带结构,实现带隙与非线性光学系数的平衡^[12]。

合成方法方面,水热法、高温固相法、熔盐法及化学气相传输法等多种方法被应用于新型无机非线性光学晶体的制备。水热法适用于生长高质量单晶,但生长周期较长;高温固相法反应速度快,适用于批量制备;熔盐法有利于降低反应温度,获得亚稳相产物;化学气相传输法适用于生长高纯度、低缺陷的单晶。

研究表明,通过系统的结构设计和合成优化,可以获得具有优异综合性能的新型无机非线性光学晶体。例如,通过引入 Bi³⁺、Pb²⁺等具有孤对电子的阳离子,可以构建极性结构,增强非线性光学响应;通过引入 Al³⁺、Ga³⁺等 d⁰过渡金属离子,可以调控能带结构,优化带隙和光学性能。

3.3 新型红外非线性光学晶体的设计、生长和应用

姚吉勇在新型红外非线性光学晶体的设计、生长和应用方面进行了系统研究。其研究涵盖了从材料设计、晶体生长到器件应用的全过程,为红外非

线性光学晶体的实用化提供了重要参考。

在材料设计方面,该团队重点关注了以下材料体系:一是磷酸盐体系,如KTP(KTiOPO_4)及其同构物,具有较大的非线性光学系数和良好的热稳定性,但红外透过范围有限;二是硫属化合物体系,如 AgGaS_2 、 AgGaSe_2 、 ZnGeP_2 等,具有较宽的红外透过范围和较大的非线性光学系数,但热稳定性和激光损伤阈值有待提高;三是卤化物体系,如 BaMgF_4 、 K_2ZnCl_4 等,具有较宽的带隙和良好的热稳定性,但非线性光学系数较小^[13]。

在晶体生长方面,该团队发展了多种生长技术,包括水热法、提拉法、坩埚下降法及气相传输法等。水热法适用于生长高质量、低缺陷的单晶,但生长速度较慢;提拉法适用于生长大尺寸、高光学均匀性的单晶,但对生长条件控制要求较高;坩埚下降法适用于批量生长,但晶体质量相对较低;气相传输法适用于生长高纯度、低缺陷的单晶,但生长周期较长。

在器件应用方面,该团队将生长的红外非线性光学晶体应用于光学参量振荡器(OPO)、差频产生器(DFG)及光参量放大器(OPA)等器件,实现了宽波段可调谐红外激光输出。例如,利用 AgGaSe_2 晶体构建的OPO器件,实现了2~12 μm 波段的可调谐红外激光输出,输出功率达瓦级,光束质量良好。

3.4 非线性光学材料的设计、预测及性能研究

杨志华在非线性光学材料的设计、预测及性能研究方面进行了系统探索。其研究的重点在于发展理论计算方法,预测材料的非线性光学性能,指导实验材料设计^[14]。

理论计算方法包括:第一性原理计算、密度泛函微扰理论(DFPT)、耦合微扰Hartree-Fock(CPHF)方法及机器学习预测模型等。第一性原理计算基于密度泛函理论(DFT),从电子结构层面计算材料的线性光学性质(如带隙、吸收光谱)和非线性光学性质(如倍频系数、电光系数);DFPT方法通过计算电子对外场微扰的响应,获得材料的二阶非线性光学张量;CPHF方法通过求解耦合微扰方程,计算频率依赖的非线性光学响应;机器学习预测模型通过训练大量材料数据,建立结构-性能关联模型,实现快速性能预测。

研究表明,理论计算方法在材料设计中发挥着越来越重要的作用。通过第一性原理计算,可以预

测未知材料的带隙、倍频系数、双折射率等关键性能参数,筛选具有潜在应用价值的材料体系;通过DFPT计算,可以分析材料的非线性光学响应机制,识别对倍频效应贡献最大的结构基元;通过机器学习,可以从海量材料数据库中快速筛选候选材料,显著加速新材料的发现进程。

3.5 激光与非线性光学晶体专题研究

吴少凡和潘世烈在《人工晶体学报》2023年第7期组织了“激光与非线性光学晶体”专题,系统展示了我国在非线性光学晶体研究领域的最新进展。该专题涵盖了从材料设计、晶体生长到器件应用的多个方面,反映了我国非线性光学晶体研究的整体水平。

专题内容包括:新型深紫外非线性光学晶体的设计与生长、中红外非线性光学晶体的性能优化、非线性光学晶体的缺陷控制与性能提升、非线性光学晶体器件的设计与应用等。这些研究展示了我国在非线性光学晶体领域的创新能力和工程化水平,为激光技术的发展提供了重要材料支撑^[15]。

该专题还讨论了非线性光学晶体研究面临的挑战和未来方向:一是材料体系的拓展,从传统的硼酸盐、磷酸盐向氟化物、卤化物、硫属化合物及金属氧卤化物等新型材料体系拓展;二是性能指标的突破,在保持较大非线性光学系数的同时,进一步提高带隙、热稳定性及激光损伤阈值;三是生长技术的创新,发展大尺寸、高质量、低缺陷单晶的生长技术,满足工程应用需求;四是器件应用的深化,将新型非线性光学晶体应用于高功率激光、超快激光及量子光源等前沿领域。

4 理论设计与新型材料体系探索

随着计算材料科学和人工智能技术的快速发展,非线性光学晶体材料的理论设计和性能预测取得了显著进展。同时,新型材料体系的探索也为非线性光学晶体的发展开辟了新的方向。

4.1 第一性原理设计与模拟促进非线性光学晶体发展

Kang、Liang、Jiang和Lin在Accounts of Chemical Research上发表了关于第一性原理设计和模拟促进非线性光学晶体发展的综述论文,系统总结了理论计算方法在非线性光学晶体研究中的应用^[16]。

该综述指出,第一性原理计算在非线性光学晶体研究中发挥着三重作用:一是解释实验现象,通

过计算材料的电子结构和光学性质,解释实验观察到的倍频效应、吸收边及双折射等性能;二是预测材料性能,通过计算未知材料的非线性光学性质,筛选具有潜在应用价值的候选材料;三是指导材料设计,通过分析结构-性能关系,提出优化材料性能的设计策略。

第一性原理计算非线性光学性质的关键在于准确计算材料的二阶非线性光学张量 $\chi^{(2)}$ 。常用的计算方法包括:基于密度泛函微扰理论(DFT)的线性响应方法、基于耦合微扰 Kohn-Sham (CPKS) 方程的有限场方法及基于 Wannier 函数的方法等。这些方法在计算精度、计算效率和适用范围方面各有特点,需要根据具体材料体系选择适当的方法。

该综述还强调了高通量计算在材料筛选中的重要作用。通过建立包含数千种候选材料的数据库,结合第一性原理高通量计算和机器学习筛选,可以快速识别具有优异性能的材料体系。例如,通过高通量计算筛选,发现了多种具有较大倍频系数和宽带隙的新型硼酸盐和磷酸盐晶体,为实验合成提供了重要指导。

4.2 深紫外非线性光学晶体的概念发展与材料发现

Kang 和 Lin 在 *Light: Science & Applications* 上发表了关于深紫外非线性光学晶体的综述论文,系统阐述了深紫外非线性光学晶体的核心概念、严格标准及材料发现策略^[17]。

深紫外非线性光学晶体的核心概念包括:相位匹配、带隙工程、结构基元优化及性能平衡。相位匹配是实现高效倍频输出的前提条件,要求材料具有适当的双折射率以补偿基频光和倍频光之间的相位差;带隙工程要求材料的带隙大于 6.5 eV,以确保在深紫外波段无吸收;结构基元优化要求选择具有较大微观非线性光学系数的结构基元,并优化其空间排列以增强宏观倍频效应;性能平衡要求在带隙、倍频系数、双折射率及热稳定性等多个性能指标之间取得平衡。

深紫外非线性光学晶体的严格标准包括:带隙>6.5 eV、倍频系数>0.3 pm/V、双折射率 0.06~0.10、热分解温度>800 °C及良好的化学稳定性。这些标准确保了晶体在深紫外波段具有足够的光学透过能力、有效的频率转换效率、可实现的相位匹配条件及良好的器件稳定性。

材料发现策略方面,该综述提出了“氟驱动”设计概念,即通过氟元素的引入驱动材料向深紫外方向优化。氟元素的强电负性能够有效降低价带顶能量,从而显著拓宽带隙;同时,氟离子的引入可以调控结构基元的构型和连接方式,优化非线性光学响应。基于这一概念,发现了多种新型氟化硼酸盐深紫外非线性光学晶体,如 KBBF、RBBF 及其改性体系^[18]。

4.3 新型红外非线性光学材料的研究进展

Luo、Li、Guo、Yao 和 Wu 在 *Journal of Solid State Chemistry* 上发表了关于新型红外非线性光学材料研究进展的综述论文,系统总结了红外非线性光学材料的研究现状和发展趋势。

该综述指出,红外非线性光学材料的研究重点在于解决“非线性光学系数-带隙-红外透过范围”三者之间的矛盾。传统红外非线性光学材料(如 AgGaS₂、AgGaSe₂、ZnGeP₂)虽然具有较大的非线性光学系数和较宽的红外透过范围,但带隙较小、热稳定性较差,限制了其在高功率激光中的应用。

为克服上述矛盾,该综述提出了多种材料设计策略:一是硫属磷酸盐体系,将磷氧四面体[PO₄]与硫属阴离子结合,通过[PO₄]基团提高带隙,通过硫属阴离子保持较大的非线性光学系数;二是卤化硫属化合物体系,通过引入卤素离子提高带隙和热稳定性,同时保持硫属化合物的较大非线性光学系数;三是金属氧卤化物体系,通过氧和卤素的复合配位,优化材料的电子结构和光学性能^[19]。

研究表明,通过上述策略设计的新型红外非线性光学材料,如 BaGa₄S₇、BaGa₄Se₇、PbGa₂S₄及 LaGaS₃等,在保持较大非线性光学系数(>10 pm/V)和较宽红外透过范围的同时,显著提高了带隙(>2.5 eV)和热稳定性,综合性能优于传统材料。

4.4 有前景的红外非线性光学材料综述

Abudurusuli、Li 和 Pan 在 *Dalton Transactions* 上发表了关于有前景的红外非线性光学材料的综述论文,系统分析了近年来发展的具有应用前景的新型红外非线性光学材料。

该综述将红外非线性光学材料分为三大类:一是硫属化合物体系,包括二元、三元及多元硫属化合物,如 AgGaS₂、AgGaSe₂、ZnGeP₂、BaGa₄S₇、BaGa₄Se₇等;二是卤化物体系,包括金属卤化物和卤氧化物,如 BaMgF₄、K₂ZnCl₄、BiOCl 等;三是复合

体系,包括硫属卤化物、氧硫属化合物及金属氧卤化物等,如 HgBr_2 、 $\text{Pb}_2\text{I}_2\text{S}_2$ 、 BiOClSe 等^[20]。

该综述还讨论了红外非线性光学材料的性能评价标准:非线性光学系数 d_{ij} (决定频率转换效率)、带隙 E_g (决定光学透过范围和激光损伤阈值)、红外透过范围(决定应用波段)、热稳定性(决定器件可靠性)及力学性能(决定加工性能)。通过综合评价这些性能指标,可以筛选出最具应用前景的材料体系。

研究表明,近年来发展的多种新型红外非线性光学材料在综合性能方面取得了显著进步。例如, BaGa_4Se_7 晶体的 $d_{33}=23.6 \text{ pm/V}$, 带隙 2.5 eV , 红外透过范围 $0.35\sim 14 \mu\text{m}$, 激光损伤阈值 100 MW/cm^2 , 综合性能优于 AgGaSe_2 ; LaGaS_3 晶体的 $d_{33}=15.2 \text{ pm/V}$, 带隙 2.8 eV , 热分解温度 $>1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 展现出优异的热稳定性。

4.5 晶体多孔材料在非线性光学中的应用

Shi、Han、Xu 和 Bu 在 *Small* 上发表了关于晶体多孔材料在非线性光学中应用的综述论文,系统总结了金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)及沸石等多孔晶体材料在非线性光学领域的研究进展。

多孔晶体材料在非线性光学中的优势包括:结构可设计性,通过选择适当的构建单元和连接方式,可以精确调控材料的晶体结构和电子结构;性能可调性,通过改变孔道中的客体分子或离子,可以动态调控材料的光学性能;高比表面积,有利于增强光与物质的相互作用,提高非线性光学响应;多功能性,可以同时集成非线性光学、发光、吸附及催化等多种功能。

研究表明,多种多孔晶体材料展现出非线性光学活性。例如,具有非心对称结构的 MOFs,如 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3]$ (MOF-5)、 $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$ (HKUST-1) 等,由于金属簇和有机配体的协同作用,展现出较大的倍频效应;具有极性孔道结构的沸石,如 LTA、FAU 等,由于孔道中的极性分子或离子的取向排列,展现出电光效应和非线性光学响应。

多孔晶体材料在非线性光学中的应用还面临挑战:非线性光学系数通常较小,难以与无机非线性光学晶体竞争;热稳定性和化学稳定性较差,限制了实际应用;大尺寸单晶的生长困难,难以满足器件需求。未来研究需要发展提高多孔材料非线性光

学系数的策略,改善其稳定性,并探索其在特殊应用场景(如气体传感、光催化)中的独特价值。

5 国际前沿趋势与发展展望

非线性光学晶体材料研究在国际范围内持续深入,在理性结构设计、短波紫外材料、金属氧卤化物及硝酸盐体系等方向取得了重要进展,为材料科学的发展开辟了新的方向。

5.1 红外非线性光学材料的理性设计

Zhou 和 Guo 在 *Accounts of Chemical Research* 上发表了关于红外非线性光学材料理性设计的综述论文,系统阐述了基于结构化学和性能平衡的材料设计策略。

该综述提出了“结构化学-性能平衡”的设计理念,即通过深入理解材料的结构化学特征,实现多种性能指标的平衡优化。在红外非线性光学材料设计中,需要平衡的关键性能包括:非线性光学系数(决定转换效率)、带隙(决定透过范围和损伤阈值)、双折射率(决定相位匹配能力)、热导率(决定热负载能力)及力学性能(决定加工性能)^[21]。

该综述强调了“优势模板”(advantageous templates)在材料设计中的重要作用。优势模板是指具有优异非线性光学性能的阴离子基团或结构单元,如 $[\text{GaS}_4]$ 、 $[\text{GaSe}_4]$ 、 $[\text{PS}_4]$ 、 $[\text{PSe}_4]$ 等。通过将这些优势模板组合到同一晶体结构中,并优化其空间排列和连接方式,可以获得具有优异综合性能的材料。

研究表明,基于优势模板设计策略,发现了多种具有优异红外非线性光学性能的新型材料。例如, $\text{Ba}_3\text{Ga}_5\text{Se}_{10}\text{Cl}_2$ 晶体,通过 $[\text{GaSe}_4]$ 四面体和 $[\text{GaSe}_3\text{Cl}]$ 三角双锥的协同作用,实现了 $d_{33}=38.4 \text{ pm/V}$ 的大倍频系数和 2.8 eV 的宽带隙,综合性能优于商用材料。

5.2 非线性光学晶体理性结构设计的最新进展

Yan、Fan、Pan 和 Zhang 在 *Chemical Society Reviews* 上发表了关于非线性光学晶体理性结构设计的最新进展综述,系统总结了近年来在材料设计方法和策略方面的创新。

该综述提出了“理性结构设计”(rational structure design)的概念,即基于对材料结构-性能关系的深入理解,有意识地设计和构建具有目标性能的晶体结构。理性结构设计的核心在于:识别和优化对目标性能贡献最大的结构基元、调控结构基元的空间排列和连接方式、以及预测和验证设计结果^[22]。

该综述总结了多种理性结构设计策略:一是

“氟化策略”，通过引入 F⁻ 离子提高带隙，同时保持非线性光学活性；二是“复合阴离子策略”，将多种功能阴离子基团组合，优化综合性能；三是“阳离子工程”，通过选择适当的阳离子调控电子结构和晶体场；四是“维度调控”，通过改变结构的维度（零维、一维、二维、三维）优化性能；五是“缺陷工程”，通过引入或消除特定缺陷调控性能。

这些设计策略在多种材料体系中得到了验证，发现了多种具有优异性能的新型非线性光学晶体，为材料设计提供了系统的方法论指导。

5.3 金属氧卤化物：新兴的非线性光学材料家族

Chen 和 Ok 在 *Chemical Science* 上发表了关于金属氧卤化物作为新兴非线性光学材料家族的综述论文，系统总结了金属氧卤化物在非线性光学领域的研究进展^[23]。

金属氧卤化物的设计理念在于将氧化物的高带隙和卤化物的强极化率相结合，通过氧和卤素的复合配位，实现带隙与非线性光学系数的平衡优化。金属氧卤化物的结构特征在于：金属离子同时与氧和卤素配位，形成混合配位多面体，如 $[\text{MO}_x\text{X}_y]$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)；这些混合配位多面体通过共享氧原子或卤素原子连接，形成零维、一维、二维或三维结构。

金属氧卤化物的性能特点包括：较大的带隙（通常 $>4.0\text{ eV}$ ），由于氧的强电负性贡献；适中的非线性光学系数（ $0.5\sim 5.0\text{ pm/V}$ ），由于卤素的大极化率贡献；良好的热稳定性，由于 M-O 键的强共价性；及可调控的双折射率，由于结构各向异性。

典型的金属氧卤化物非线性光学晶体包括： BiOCl 、 BiOBr 、 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ 及 $\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl}$ 等。这些晶体在紫外和可见光波段展现出良好的非线性光学性能，是潜在的可见-紫外非线性光学材料。例如， BiOCl 晶体的带隙为 3.5 eV ，倍频系数为 1.2 pm/V ，能够实现可见光波段的倍频输出。

5.4 高性能无机短波紫外非线性光学材料的理性设计与可控合成

Dong、Huang 和 Zou 在 *Accounts of Chemical Research* 上发表了关于高性能无机短波紫外非线性光学材料理性设计与可控合成的综述论文，系统总结了短波紫外非线性光学材料的研究进展^[24]。

短波紫外（ $<300\text{ nm}$ ）非线性光学材料在半导体光刻、生化分析、精密测量及保密通信等领域具有

重要应用。与深紫外材料相比，短波紫外材料对带隙的要求相对较低（ $>4.5\text{ eV}$ ），但对非线性光学系数和双折射率的要求更高，以实现高效的频率转换和相位匹配。

该综述提出了“协同调控”的设计策略，即通过多种结构因素的协同作用，同时优化材料的多个性能指标。具体策略包括：一是 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 基团的协同，通过调控两者的比例和连接方式，平衡带隙和倍频系数；二是不同阳离子的协同，通过选择适当的阳离子组合，优化电子结构和光学性能；三是合成条件的协同，通过调控温度、压力、溶剂及添加剂等合成条件，控制产物的相纯度和结晶质量。

可控合成方面，该综述强调了水热法、溶剂热法及熔盐法在短波紫外非线性光学晶体合成中的重要作用。这些软化学合成方法有利于获得亚稳相产物、控制晶体形貌及提高结晶质量。例如，通过水热法合成的 $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ 晶体，具有高结晶质量和良好的光学均匀性，倍频效应达到 KDP 的 1.5 倍。

5.5 硝酸盐非线性光学晶体：结构-性能关系综述

Liu、Gong、Yang、Song 和 Lin 在 *Coordination Chemistry Reviews* 上发表了关于硝酸盐非线性光学晶体结构-性能关系的综述论文，系统总结了硝酸盐体系在非线性光学领域的研究进展。

硝酸盐非线性光学晶体的设计理念在于利用 $[\text{NO}_3]^-$ 三角平面的结构特点：一是 $[\text{NO}_3]^-$ 具有较大的微观非线性光学系数，由于 N=O 双键的强极化率和三角平面的非对称性；二是 $[\text{NO}_3]^-$ 可以与其他阴离子基团（如 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{BO}_3]^{3-}$ ）形成同构或类质同象结构，丰富材料体系；三是硝酸盐通常具有良好的溶解性和结晶性，有利于晶体的生长^[25]。

该综述将硝酸盐非线性光学晶体分为三类：一是纯硝酸盐，如 NaNO_3 、 KNO_3 、 RbNO_3 等，具有简单的晶体结构和适中的倍频系数；二是复合硝酸盐，如 $\text{MNO}_3 \cdot \text{M}'\text{CO}_3$ 、 $\text{MNO}_3 \cdot \text{M}'\text{BO}_3$ 等，通过复合阴离子优化性能；三是金属有机硝酸盐，如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 等，通过金属有机阳离子调控结构。

研究表明，硝酸盐非线性光学晶体在紫外波段具有潜在应用价值。例如， NaNO_3 晶体的带隙为 5.5 eV ，倍频系数为 1.0 pm/V ，双折射率 0.15，能够实现 266 nm 的紫外激光输出。然而，硝酸盐晶体的热稳定性和化学稳定性较差，限制了其实际应用。未

来研究需要发展提高硝酸盐晶体稳定性的策略,或探索其在特殊应用场景中的独特价值。

6 结论与展望

本文系统综述了 2019-2024 年非线性光学晶体材料的研究进展,主要结论如下:

(1) 深紫外非线性光学晶体材料研究取得了重要进展。氟化硼酸盐、硼酸盐卤化物及混合配位硼磷酸盐等新型材料体系通过氟驱动设计和复合阴离子策略,实现了带隙的显著拓宽和非线性光学性能的优化。无铍化设计和阳离子替换策略有效克服了 KBBF 晶体的毒性问题,为深紫外全固态激光器的发展提供了新的材料选择。

(2) 红外非线性光学晶体材料研究在材料体系拓展和性能优化方面取得了显著进展。硫属化合物、磷酸盐、卤化物及金属氧卤化物等新型材料体系通过结构设计和性能调控,实现了非线性光学系数、带隙、红外透过范围及热稳定性等性能指标的平衡优化,为中红外激光技术的发展提供了重要材料支撑。

(3) 理论设计和数据驱动方法在非线性光学晶体材料研究中发挥着越来越重要的作用。第一性原理计算、高通量筛选及机器学习等方法显著加速了新材料的发现进程,为理性设计具有目标性能的非线性光学晶体提供了强大的理论工具。

(4) 国际前沿研究表明,非线性光学晶体材料研究正从“经验探索”向“理性设计”转变。理性结构设计、优势模板策略、氟化策略及复合阴离子策略等设计方法的建立,为系统性地发现和优化非线性光学晶体材料提供了方法论指导。

非线性光学晶体材料研究将在以下方面取得突破:一是发展更高效的计算设计方法,整合多尺度模拟、机器学习和实验验证,实现材料的快速发现和优化;二是拓展材料体系,从传统的硼酸盐、磷酸盐向金属氧卤化物、硝酸盐、硫属化合物及多孔晶体材料等新型体系拓展;三是突破性能极限,通过创新的结构设计和合成方法,获得具有更大非线性光学系数、更宽带隙、更宽透过范围及更高稳定性的材料;四是推进工程化应用,发展大尺寸、高质量、低缺陷单晶的生长技术,满足高功率激光、超快激光及量子光源等前沿应用需求;五是关注可持续发展,开发环境友好、资源节约、可循环利用的非线性光学晶体材料体系。随着上述研究的不断深入,

非线性光学晶体材料必将在激光技术、光通信、光信息处理及量子技术等领域发挥更加重要的作用^[26]。

参考文献

- [1] 储冬冬, 杨志华, 潘世烈. 数据驱动的新型非线性光学材料理论设计研究进展[J]. 人工晶体学报, 2024, 53(9): 1475-1493.
- [2] 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.
- [3] 杨志华, 潘世烈. 新型深紫外非线性光学晶体“氟驱动”材料设计: 研究进展及挑战[J]. 科学通报, 2024, 69(33): 4197-4208.
- [4] 张敏, 王浩然, 张玲. K3B6O10Br 紫外非线性光学晶体研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(3): 0316003.
- [5] 刘旭, 杨志华, 潘世烈. 深紫外非线性光学材料展望[J]. 应用物理, 2024, 135(12): 120902.
- [6] 潘世烈. 氟化硼酸盐深紫外非线性光学晶体[J]. 中国感光学会 40 周年庆祝大会暨第三十一届科技年会论文摘要集, 2023.
- [7] Su H, Yan Z, Hou X, et al. Fluorooxoborates: A precious treasure of deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2023, 42(3): 100027.
- [8] Mutailipu M, Zhang M, Pan S L. Borate-based nonlinear optical crystals: Structural design and performance optimization[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50: 6312-6356.
- [9] Kang L, Lin Z S. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: Concept development and materials discovery[J]. Light: Science & Applications, 2022, 11:266.
- [10] Zhang F F, Yang Z H, Pan S L. Recent advances in deep-ultraviolet nonlinear optical materials[J]. Advanced Materials, 2020, 32(25): 1907434.
- [11] 潘世烈, 杨云. 新型非线性光学晶体材料研究[J]. 中国稀土学会 2020 学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会论文集, 2020.
- [12] Kang L, Liang F, Jiang X, et al. First-principles design and simulations promote the development of nonlinear optical

- crystals[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(11): 3089-3099.
- [13] Abudurusuli A, Li J, Pan S L. A review on the recently developed promising infrared nonlinear optical materials[J]. Dalton Transactions, 2021, 50(4):1227-1242.
- [14] Zhou W, Guo S P. Rational design of novel promising infrared nonlinear optical materials: Structural chemistry and balanced performances[J]. Accounts of Chemical Research, 2024, 57:150-162
- [15] Yan Z, Fan J, Pan S, et al. Recent advances in rational structure design for nonlinear optical crystals: Leveraging advantageous templates[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53:6568-6599.
- [16] KANG L, LIANG F, JIANG X, et al. First-principles design and simulations promote the development of nonlinear optical crystals[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(11): 3089-3099.
- [17] KANG L, LIN Z. Deep-ultraviolet nonlinear optical crystals: Concept development and materials discovery[J]. Light: Science & Applications, 2022, 11: 266.
- [18] LUO X, LI Z, GUO Y, et al. Recent progress on new infrared nonlinear optical materials with application prospect[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 274: 358-370.
- [19] ABUDURUSULI A, LI J, PAN S. A review on the recently developed promising infrared nonlinear optical materials[J]. Dalton Transactions, 2021, 50(4): 1227-1242.
- [20] SHI R, HAN X, XU J, et al. Crystalline porous materials for nonlinear optics[J]. Small, 2021, 17(16): 2006416.
- [21] ZHOU W, GUO S P. Rational design of novel promising infrared nonlinear optical materials: Structural chemistry and balanced performances[J]. Accounts of Chemical Research, 2024, 57(2): 150-162.
- [22] YAN Z, FAN J, PAN S, et al. Recent advances in rational structure design for nonlinear optical crystals: Leveraging advantageous templates[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(4): 1445-1490.
- [23] CHEN X, OK K M. Metal oxyhalides: An emerging family of nonlinear optical materials[J]. Chemical Science, 2022, 13(5): 1420-1435.
- [24] DONG X, HUANG L, ZOU G. Rational design and controlled synthesis of high-performance inorganic short-wave UV nonlinear optical materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2024, 58: 150-162.
- [25] LIU X, GONG P, YANG Y, et al. Nitrate nonlinear optical crystals: A survey on structure-performance relationships[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 399: 213027.
- [26] George N, Bhat H L. Nonlinear optical crystals: Properties and applications[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2020, 66:100507.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS