



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102681289 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201210191288. 6

(22) 申请日 2012. 06. 11

(71) 申请人 中国科学院福建物质结构研究所

地址 350002 福建省福州市杨桥西路 155 号

(72) 发明人 张明建 郭国聪

(51) Int. Cl.

G02F 1/37(2006. 01)

G02F 1/355(2006. 01)

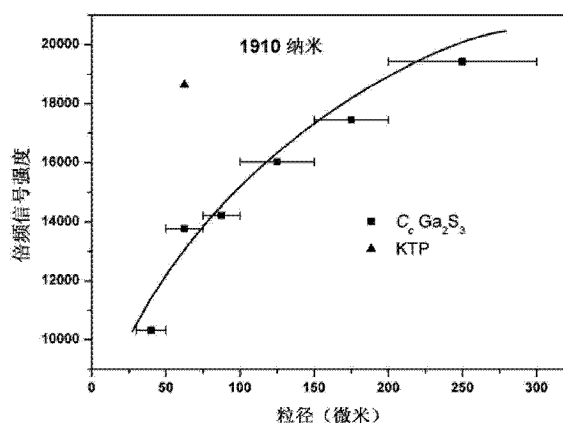
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

单斜相 Ga_2S_3 晶体在光学上的应用

(57) 摘要

本发明提供一种单斜相 Ga_2S_3 晶体可作为红外波段二阶非线性晶体材料的应用。该晶体具有大的非线性光学系数, 倍频信号约为 KTP 的 0. 7 倍, 且在 1910 nm 处相位匹配, 在 1064 nm 下激光损伤阈值为 $174 \text{ MW}/\text{cm}^2$, 高于 AGS 和 LiInS_2 , 可作为良好的非线性光学晶体材料。



1. 单斜相 Ga_2S_3 作为红外波段二阶非线性光学材料的应用。
2. 如权利要求 1 所述的单斜相 Ga_2S_3 作为红外波段二阶非线性光学材料的应用, 其特征在于: 该材料在 1910 nm 处相位匹配, 粉末倍频信号是 KTP 的 0.7 倍。
3. 如权利要求 1 所述的单斜相 Ga_2S_3 作为红外波段二阶非线性光学材料的应用, 其特征在于: 该材料在脉宽 8 ns 的 1064 nm 激光下, 粉末激光损伤阈值为 174 MW/cm^2 。

单斜相 Ga_2S_3 晶体在光学上的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及单斜相 Ga_2S_3 晶体作为红外波段二阶非线性光学材料的应用及其制备方法,属于材料科学领域和光学领域。

背景技术

[0002] 目前非线性晶体材料由于激光技术的应用越来越引起大家的重视,尤其是深紫外和中远红外波段的二阶非线性晶体材料由于种类较少,还无法满足应用的需求,而成为各国科学家研究的热点。硫属化合物体系正在成为中远红外二阶非线性晶体研究的方向,其中诸如 AgGaS_2 (AGS)、 AgGaSe_2 (AGSe)、 BaGa_4S_7 (BGS) 等已获得产业化和商品化。这些硫属化合物多为三元及三元以上化合物,二元硫属化合物的二阶非线性性质研究较少。二元硫属化合物相对于这些三元及其以上化合物,往往具有结构简单、合成方便、物化性能稳定等优点。

[0003] Ga_2S_3 有三种晶相:单斜相(Cc)、六方相($P6_3mc$)和立方相($F-43m$),都结晶于非心空间群,意味着 Ga_2S_3 可能具有二阶非线性光学效应。1961年,Goodyear 等人在 Acta Cryst. 中首次报道了 Ga_2S_3 的单斜相结构(Cc)。通过文献调研,至今没有关于 Ga_2S_3 作为红外二阶非线性光学材料应用的报道。

[0004] Ga_2S_3 的已知制备方法有两种,都是采用 Ga 和 S 单质作为起始反应物:(1)将 Ga 和 S 以合适比例混合,抽真空封入石英管中,在 450°C 保温 5 天,再以 $50^\circ\text{C}/12\text{h}$ 的速率加热到 1100°C ,自然降温得到 Ga_2S_3 的多晶粉末;(2)等量 Ga、S 在抽真空条件下分别置于密封石英管的两个石英舟中,含 Ga 的石英舟加热到 1150°C ,含 S 的石英舟加热到 $450-500^\circ\text{C}$,一天后,在含 Ga 的石英舟一端形成 Ga_2S_3 的多晶粉末。这两种方法得到的都是单斜相的 Ga_2S_3 。本发明以 Ga_2O_3 、S 粉、B 粉为原料,采用高温固相硼硫化的方法来合成单斜相的 Ga_2S_3 ,不仅降低了合成温度(950°C),避免了传统操作的繁琐步骤,而且以价格低廉的 Ga_2O_3 代替金属 Ga,缩减了成本。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种单斜相 Ga_2S_3 晶体材料在红外波段具有潜在的二阶非线性光学应用及其制备方法,该方法合成简单,易操作、原料来源充足、化合物合成的产率极高,纯度也高且重复性好,适合大规模生产的要求。

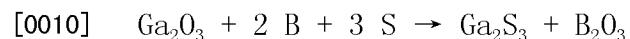
[0006] 本发明是这样来实现的,其特征是目标化合物为具有三维网络框架结构的金属硫属化合物,其化学式为 Ga_2S_3 ,单斜晶系,空间群为 Cc,单胞参数为 $a = 11.117(9) \text{ \AA}$, $b = 6.406(5) \text{ \AA}$, $c = 7.033(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 121.15(9)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$ 。

[0007] 一种具有潜在中远红外波段二阶非线性光学应用的单斜相 Ga_2S_3 的制备方法为:将 Ga_2O_3 、B 和 S 按照 1:2:3 的摩尔比例进行混合研磨,压片装入真空石英管加热,以 $30 \sim 40^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 $850 - 980^\circ\text{C}$,恒温 72 - 144 小时,再以 $2 \sim 6^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 250°C ,最后关掉电源,取出石英管,用热水洗掉副产物 B_2O_3 ,可得到单斜相 Ga_2S_3 浅黄色微

晶,产率为 90%以上。

[0008] 本发明所述的具有三维网络框架结构的二元金属硫属化合物,其特征为具有较高的二阶非线性光学效应,实验值约为 KTP 的 0.7 倍,且在 1910 nm 处相位匹配,在脉宽约 8ns 的 1064nm 激光下,该化合物的损伤阈值为 174 MW/cm²,大于经典红外非线性晶体 AGS(0.03 GW/cm²@1064nm with τ_p as 10ns)和 LiInS₂ (0.1 GW/cm²@1064nm with τ_p as 10 ns),可作为良好的潜在非线性光学晶体材料。

[0009] 本发明具体反应式为:



[0011] 本发明的优点是:1、本发明的金属硫属化合物具有大的非线性光学系数,倍频信号约为 KTP 的 0.7 倍,且在 1910nm 处相位匹配,激光损伤阈值高于 AGS 和 LiInS₂,可作为良好的非线性光学晶体材料;2、本发明的化合物的热稳定性好,透过波段宽;3、合成方法简单,易操作、原料来源充足、化合物合成的产率极高,纯度也高且重复性好,适合大规模生产的要求。

附图说明

[0012] 图 1 为本发明化合物的 x 射线粉末衍射图。

[0013] 图 2 为本发明化合物的红外吸收图。

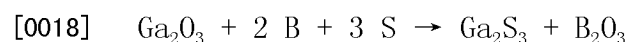
[0014] 图 3 为本发明化合物的紫外-可见漫反射光谱图。

[0015] 图 4 为本发明化合物在 1910nm 处的相位匹配图。

具体实施方式

[0016] 本发明的化合物 Ga₂S₃ 的合成:

[0017] Ga₂S₃ 是采用中高温固相合成法得到的,具体反应式为:



[0019] 具体操作步骤为:

[0020] 将 Ga₂O₃、B 和 S 按照 1:2:3 的摩尔比例进行混合,压片装入真空石英管加热,以 30 ~ 40℃/h 的速率升温至 850 - 980℃,恒温 72-144 小时,再以 2 ~ 6℃/h 的速率降温至 250℃,最后关掉电源,取出石英管,用热水冲洗掉副产物 B₂O₃,可得到浅黄色块状的化合物微晶,产率为 90%以上。经单晶衍射仪和元素分析测试表明该晶体为单斜相 Ga₂S₃。

[0021] 本发明的晶体结构参数为:a = 11.117(9) Å, b = 6.406(5) Å, c = 7.033(5) Å, α = 90°, β = 121.15(9)°, γ = 90°, Z = 4。经晶体结构分析表明,该化合物具有简单的三维网络框架结构,结晶于非心空间群 Cc。

[0022] 如图 1、图 2、图 3、所示,粉末衍射图谱无杂峰表明高温固相硼硫化法制备的该化合物纯度较高,红外透过图表明该化合物在 2.5 - 25 μm 的范围内红外透过,紫外-可见漫反射光谱图显示该化合物的能隙约为 2.80 eV。如图 4 所示,二阶非线性光学效应测试表明该化合物具有较大的二阶非线性光学效应,倍频信号强度约为 KTP 的 0.7 倍,且在 1910 nm 处相位匹配,可作为良好的潜在非线性光学晶体材料。多晶粉末样品的激光损伤阈值测试表明,在脉宽约 8ns 的 1064nm 激光下,该化合物的损伤阈值为 174 MW/cm²,大于经典红外非线性晶体 AGS (0.03 GW/cm²@1064nm with τ_p as 10ns)和 LiInS₂ (0.1 GW/cm²@1064nm

with τ_p as 10 ns)。

[0023] 实施例 1:1 mmol 单斜相 Ga_2S_3 的合成

[0024] 称取 1 mmol 的 Ga_2O_3 (187 mg)、2 mmol 的 B 粉 (22 mg)、3 mmol 的 S 粉 (97 mg)，于玛瑙研钵中研磨混合均匀，再压制成片，在 $< 10 \text{ Pa}$ 的真空度下，用氢氧焰封于约 10cm 长的石英管中。将石英管置于马弗炉中，以 $30^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 920°C ，恒温 60 小时，再以 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率降温至 250°C ，关掉电源自然降至室温，取出石英管，开管后用热水冲洗掉副产物 B_2O_3 ，可得到约 1 mmol 的单斜相 Ga_2S_3 多晶粉末，产率为 90% 以上。

[0025] 实施例 2:单斜相 Ga_2S_3 的粉末倍频相位匹配测试

[0026] 将单斜相 Ga_2S_3 多晶粉末用钢筛筛出 30-50、50-75、75-100、100-150、150-200、200-300 μm 六个粒径范围的粉末，分别装样，置于激光光路之上，用近红外 CCD 测得它们在 1910nm 红外激光波长下的倍频信号强度，作图后分析判断化合物能否相位匹配。粉末倍频相位匹配的测试结果见图 4，从中可以看到，样品随着粒径增大其倍频信号也变大，故判断单斜相 Ga_2S_3 在 1910nm 激光下是可以相位匹配。

[0027] 实施例 3:单斜相 Ga_2S_3 的激光损伤阈值测试

[0028] 将单斜相 Ga_2S_3 多晶粉末用钢筛筛出 50-75 μm 粒径范围的粉末，装样后在脉宽约为 8 ns 的 1064 nm 激光下测其激光损伤阈值，不断提高激光功率，观察样品的损伤情况，直至样品出现损伤光斑，记录此时激光器功率，并测得主损伤斑面积为 2.45 mm^2 ，可推算出样品的损伤阈值为 $174 \text{ MW}/\text{cm}^2$ 。

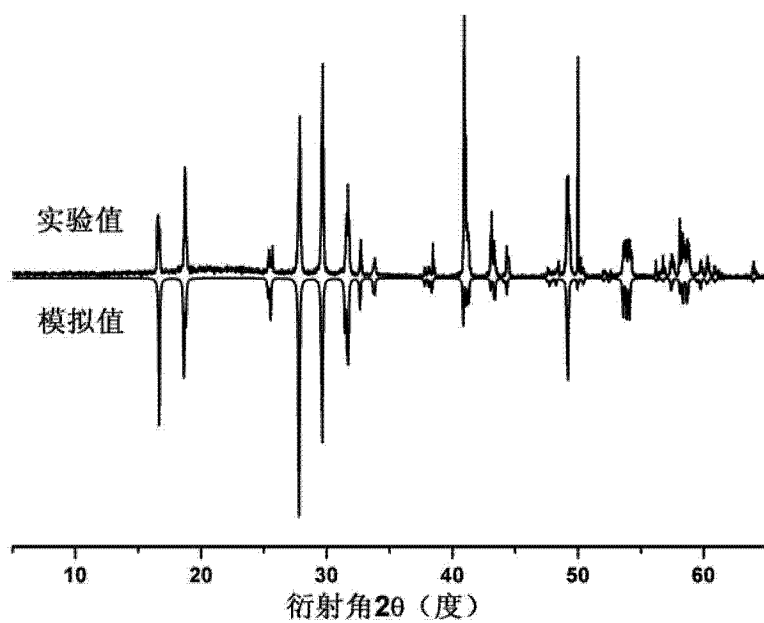


图 1

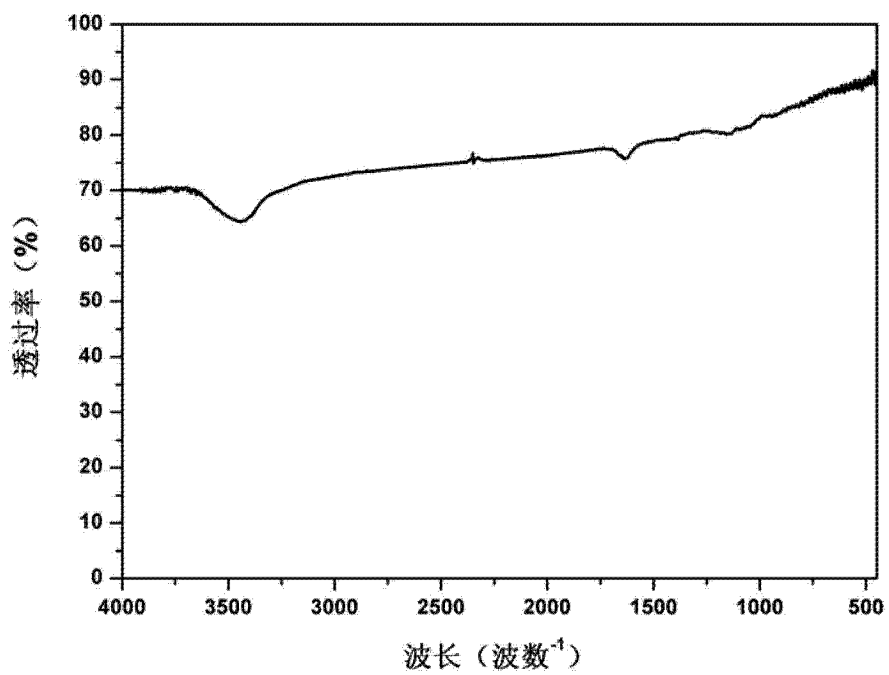


图 2

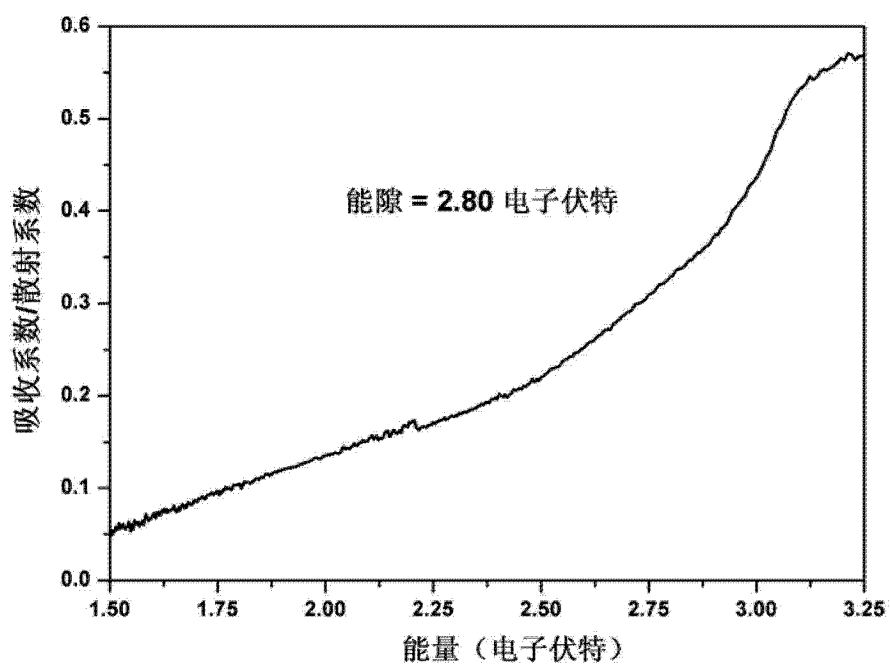


图 3

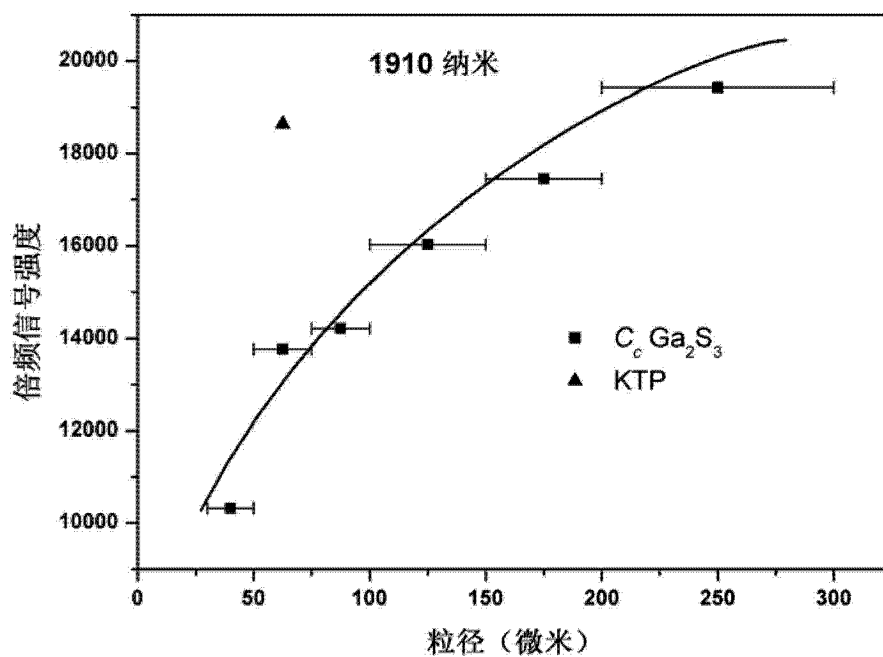


图 4