

# 多晶材料随机准相位匹配研究进展

刘科飞<sup>1,2</sup>, 钟凯<sup>1,2\*</sup>, 姚建铨<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>天津大学精密仪器与光电子工程学院激光与光电子研究所, 天津 300072;

<sup>2</sup>天津大学光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300072

**摘要** 由非线性晶体颗粒烧结成的多晶材料在宏观上是各向同性的,但由于各晶粒取向的随机分布,激光与其发生作用时产生的非线性极化存在相干增强的可能,且非线性转换效率统计均值与相互作用长度存在线性关系,这被称作随机准相位匹配(RQPM)。与双折射相位匹配(BPM)及准相位匹配(QPM)相比,多晶材料的 RQPM 在带宽方面具有明显优势,因此多晶材料在宽带飞秒激光的频率变换中具有重要意义。近年来,基于多晶材料 RQPM 的差频(DFG)、倍频(SHG)及高效率光参量振荡器(OPO)等相继诞生,为实现超连续谱及宽带光频梳提供了一种低成本的新选择。对 RQPM 技术与理论的发展过程及研究现状进行了综述,对超宽带 RQPM 频率变换的最新重要成果进行了讨论,介绍了多晶陶瓷处理及建模的基本方法,并展望了 RQPM 发展前景,以期能够为国内超快激光及非线性光学频率变换等领域的研究提供参考。

**关键词** 非线性光学; 随机准相位匹配; 多晶材料; 宽带频率变换; 超连续谱; 光频梳

中图分类号 O437

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.210001

## Research Progress on Random Quasi-Phase Matching in Polycrystalline Materials

Liu Kefei<sup>1,2</sup>, Zhong Kai<sup>1,2\*</sup>, Yao Jianquan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Laser and Optoelectronics, College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*

<sup>2</sup>*Key Laboratory of Opto-Electronic Information Technology, Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China*

**Abstract** Although polycrystalline materials sintered from nonlinear crystal grains are macroscopically isotropic, the random distribution of grain orientation makes it possible that coherent enhancement of nonlinear polarization occurs when laser interacts with them. Meanwhile, the statistical average value of nonlinear conversion efficiency is proportional to the interaction length. Thus it is called random quasi-phase matching (RQPM). RQPM in polycrystalline materials has a distinct advantage in bandwidth over birefringence phase matching (BPM) and quasi-phase matching (QPM), thus polycrystalline materials are of great significance in frequency conversion for broadband femtosecond lasers. Recently, difference frequency generation (DFG), second harmonic generation (SHG), efficient optical parametric oscillation (OPO), and so on, have been realized based on RQPM in polycrystalline materials, which offers a new low-cost option for supercontinuum and broadband optical frequency combs. This paper summarizes the history and status of the technology and theories of RQPM, discusses the latest achievements on ultra-broadband frequency conversion, introduces the processing and modelling methods of polycrystalline materials, and gives an outlook on the development of RQPM. It is expected that this review can give references to domestic researchers in the fields of ultrafast lasers, nonlinear frequency conversion, etc.

**Key words** nonlinear optics; random quasi-phase matching; polycrystalline material; broadband frequency conversion; supercontinuum; optical frequency comb

**OCIS codes** 190.4223; 190.4400; 190.4410; 140.7090

收稿日期: 2020-05-07; 修回日期: 2020-06-17; 录用日期: 2020-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(61675146)、天津市自然科学基金(18JCYBJC16700)

\* E-mail: zhongkai@tju.edu.cn

# 1 引言

以二阶非线性过程为主的光学频率变换技术使激光的频率范围得以拓展,可满足不同的需求<sup>[1]</sup>。例如,倍频(SHG)及和频(SFG)技术可以使激光器直接发射的近红外光上转换到可见及紫外波段,而差频(DFG)及光学参量振荡(OPO)技术可以使激光频率下转换至红外及太赫兹波段。为了实现高效率的频率变换,非线性晶体(单晶)中相互作用的光束需要满足相位匹配(PM)条件。PM可以通过双折射效应改变相互作用的光波在非线性晶体中的折射率(速度),使二阶非线性极化的空间相位和产生光波的空间相位保持一致,从而使产生的光场随着相互作用长度的增加而持续增强,即双折射 PM<sup>[1]</sup>。双折射 PM 过程需要相互作用三波满足一定的偏振组合方式,通过改变晶体内激光的传播方向或者晶体的温度来调节折射率,但并不是所有激光波长和任意晶体都能满足角度或者温度 PM 条件<sup>[2]</sup>。在某些情况下,如果非线性晶体没有双折射或者在某些频段上不能实现共线 PM,可以采用非共线 PM 方式<sup>[1]</sup>。但非共线 PM 无法充分利用非线性晶体的长度,导致非线性转换效率较低,且非共线 PM 实现起来相对困难,实际应用较少<sup>[3]</sup>。准相位匹配(QPM)通过周期性地反转非线性晶体的取向,每经过一个相干长度使二阶非线性极化的相位重置,即改变有效非线性系数的符号,实现了入射光场向产生光场的持续转化<sup>[1]</sup>。QPM 可在非线性材料的整个透光波段工作,通过设计偏振方向就能够利用晶体的最大非线性系数,且具有无走离和实现方式灵活等优点。然而,周期结构材料加工复杂、成本高且可用尺寸小,有些材料还无法制作成周期反转的结构,因此 QPM 也具有一定的局限性。

随着非线性晶体生长和加工技术的进步及非线性光学理论的发展,目前 PM 及 QPM 的相关理论与技术体系已经非常成熟和完善,在此基础上通过 SHG、SFG、DFG 及 OPO 等技术已经能够实现从深紫外到太赫兹频段的相干光源<sup>[4-5]</sup>,为非线性晶体在医疗、军事和光谱等领域的应用奠定了基础。但在某些特殊情况下,现有的 PM 及 QPM 仍无法满足现实需求。例如:PM 及 QPM 往往具有较小的允许带宽,难以实现超短脉冲激光泵浦的宽带频率变换;此外,以 ZnSe 为代表的红外半导体材料<sup>[6]</sup>具有良好的物理、光学及机械特性,是理想的产生中红外激光的非线性材料,但其体块单晶生长困难,无双折

射而难以满足 PM 条件,且无法制作 QPM 器件,受这些问题的限制,这类性能优异的材料至今难以应用于中红外非线性频率变换器件。

在二阶非线性光学效应的研究过程中,还有一类长期以来被忽视的材料——多晶陶瓷材料。这类材料在宏观上是各向同性的,因此在非线性光学中通常被认为不能用于二阶非线性光学频率变换。然而,事实上并非如此。与完全无规则分布的气体及液体不同,多晶陶瓷在微观上是由晶粒随机排列组成,与普通单晶相比,每个晶粒内的非线性效应完全一致,但晶粒大小、方向及分布存在随机性。多晶陶瓷随机的晶畴结构导致非线性极化相位的随机波动,而这种随机性使得二阶非线性过程存在接近 QPM 的可能性。2004 年,学者研究了多晶陶瓷材料中的差频效应,发现差频光的强度随相互作用过程中的晶粒个数的增加而线性增强,并提出了随机 QPM(RQPM)的概念<sup>[7]</sup>。

多晶材料的 RQPM 不要求入射光具有特殊的偏振态,也不需要制作具有特定周期结构的材料,更重要的是,多晶材料晶粒的随机分布使得 RQPM 具有平坦的宽带响应,这使得 RQPM 在超短脉冲激光的宽带频率变换方面具有独特优势<sup>[8-10]</sup>。多晶材料 RQPM 的平均非线性增益较低,纳秒激光泵浦时转换效率远低于常规 PM 和 QPM,因此一直没有实用化的器件产生。但对于超短脉冲飞秒激光的宽带频率变换,一方面由于需要严格控制色散,通常采用厚度很小的非线性材料,这大大缩小了 RQPM 与 PM 及 QPM 的非线性增益差距;另一方面,与材料对纳秒激光的抗损伤性能相比,材料对飞秒激光的抗损伤性能高三个数量级,可以通过紧聚焦极大地提高泵浦光功率密度,从而增强非线性增益。因此,利用多晶材料 RQPM 有望实现飞秒激光的宽带非线性光学频率变换,甚至高效率的 OPO 器件。

近年来,超短脉冲激光、超连续谱及宽带光学频率梳等技术的发展对超宽带光学频率变换提出了更高的要求,基于多晶材料的 RQPM 混频在这方面表现出极大优势,具有广泛的应用前景,为宽带非线性频率变换提供了一种新思路,有望成为非线性光学技术发展的一个新方向。本文总结了 RQPM 的发展历程,重点介绍了近年来通过超短脉冲 RQPM 实现宽带频率变换的重要进展,讨论了 RQPM 的基本理论、研究方法及多晶材料的处理方法和建模方法,最后对 RQPM 的发展进行了展望。希望本文能够对超快激光及非线性光学领域的科学研究工作有所

启发。

## 2 多晶材料 RQPM 的发展过程及研究现状

### 2.1 粉末倍频效应

多晶材料 RQPM 的原型可以追溯到非线性光学发展早期的粉末倍频现象。1963 年, Peticolas 等<sup>[11]</sup>利用红宝石激光激发多环芳烃粉末, 产生了 347.1 nm 的二次谐波, 这是首次观测到粉末物质的倍频现象。1968 年, Kurtz 等<sup>[12]</sup>以石英晶体为基底, 通过粉末倍频技术研究了大量材料非线性系数的相对大小。实验中倍频的相干长度小于粉末层厚度, 且二者都小于基频光的光束直径, 以保证光束可以和足够多的粉末颗粒发生作用。研究表明, 在粉末的平均粒径远小于材料厚度时, 倍频光强随相互作用距离线性增长; 当粉末的平均粒径等于相干长度时, 倍频效率最高, 这与目前多晶材料的 RQPM 基本规律相同。直到现在, 粉末倍频仍然被广泛用于测试新型光学材料的非线性系数<sup>[13]</sup>。对于粉末物质的倍频现象, 其物理本质可以由多晶材料 RQPM 过程来解释。

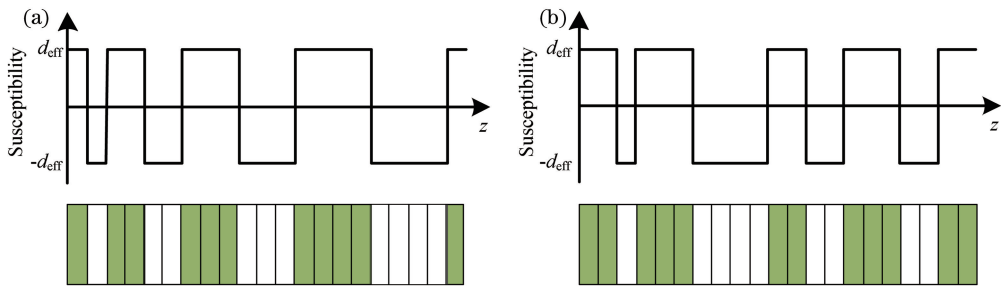


图 1 一维非周期材料示意图。(a)啁啾晶体;(b)准周期晶体

Fig. 1 Schematic of one-dimensional aperiodic materials. (a) Chirped crystal; (b) quasi-periodic crystal

### 2.3 二维针状随机材料的宽带频率变换

以铌酸锶钡(SBN)为代表的钨青铜结构铁电材料, 常被用作光折变和热释电效应的功能材料, 透光范围覆盖可见到中红外波段, 居里温度低(大约为 70 °C)而易发生相变, 在没有极化电场的情况下, 在冷却过程中, 当温度降至相变温度时系统会形成大量随机堆叠的针状畴结构<sup>[16-18]</sup>。这种针状结构材料在其中一个维度上是均匀有序的晶体, 而在另外两个维度上其尺寸及晶向是随机分布的, 因此可以认为该材料是一种二维随机材料。

1998 年, Kawai 等<sup>[17]</sup>利用 1.06 μm 激光照射针状 SBN, 在很大的视角内看到了绿色的倍频光, 如果选用适当的泵浦波长, 还可以产生其他颜色。2007

### 2.2 一维非周期材料的 QPM 过程

通过在周期结构的晶体材料中引入倒格矢, 能够补偿三波相互作用过程中的相位失配, 从而实现 QPM, 但单一的周期结构只能提供一个倒格矢, 一般无法满足多个频率变换或大带宽频率变换的 QPM 要求。为此, 研究人员设计了图 1(a)所示的啁啾晶体, 可以显著提高非线性光学频率变换的带宽和效率。其中  $d_{\text{eff}}$  为有效非线性系数,  $z$  为晶体内的三波相互作用长度。但这种方法受 PM 条件的影响, 在效率曲线顶部会产生明显的起伏, 且大带宽需要很长的晶体才能实现<sup>[14]</sup>。为了进一步降低周期结构的有序性, 提出了各种准周期光学超晶格结构<sup>[15]</sup>, 如图 1(b)所示。准周期结构具有较多的傅里叶分量, 能够提供更多的倒格矢, 有效拓展频率变换的带宽, 与啁啾晶体相比, 能够在平坦的转换带宽和较大的转换效率之间实现更好的平衡, 因此被广泛用于产生宽带连续可变激光。啁啾结构材料、准周期结构材料与均匀周期结构材料相比, 只在通光方向上引入一定的随机性, 可以认为是一维非周期材料, 但该类一维非周期材料结构仍然是预先精确设定的, 其分析方法与传统的 QPM 理论一致, 因此这类材料尚不能称之为严格意义上的“一维随机材料”。

年, Trull 等<sup>[18]</sup>研究了针状 SBN 中共线、非共线及横向等二次谐波产生机制, 理论及实验结果表明, 随机的铁电畴分布使产生的二次谐波有大的角度带宽, 且多种参量过程在宽带谱域内能够同时发生; 通过分析二次谐波的强度和偏振特性等还可以推测 SBN 畴结构的分布状况, 如畴域尺寸的平均值及标准差等。2009 年, Wang 等<sup>[19-20]</sup>利用 1550 nm 的飞秒激光激发 SBN, 实现了宽带的三次谐波, 如图 2 所示, 并结合耦合波方程与由多畴结构形成的倒格矢, 模拟了无序多畴结构对二次谐波信号的影响。2013 年, Sheng 等<sup>[21]</sup>设计了一种具有随机结构的铌酸锂晶体, 在 1.17~1.6 μm 的宽带频率变换中, 转换效率保持在 28%~43%, 同时观测到级联的三次谐波产生。



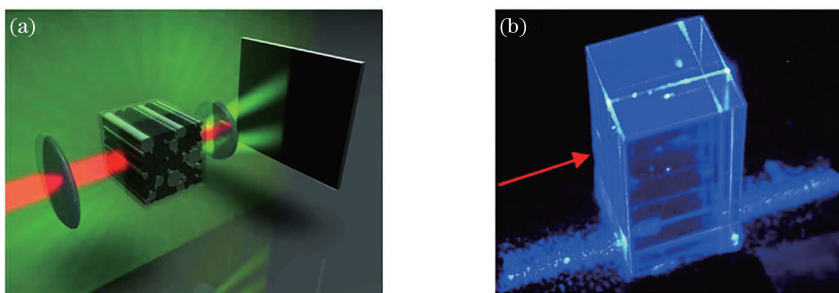


图2 二维随机SBN材料的倍频。(a)示意图;(b)实验照片(箭头表示基频光的方向)<sup>[20]</sup>

Fig. 2 SHG in two-dimensional random SBN material. (a) Schematic; (b) experimental photograph (arrow indicates direction of fundamental beam)<sup>[20]</sup>

大量研究表明,二维针状的随机结构可以实现高效率宽带频率转换,但这种结构的形成对材料特性具有很大的依赖性。除了SBN,其他材料还包括铌酸钙钡(CBN)、磷酸二氢铷(RDP)和四硼酸锶(SBO)等<sup>[22-24]</sup>。由于这类晶体并非光学各向同性,二阶非线性效应和光束的偏振方向有关,容易发生走离效应,材料的物理化学性质也不够稳定。研究者基本都是通过非谐振的频率上转换来产生可见光,关于此类材料的频率下转换的研究鲜有报道。

#### 2.4 三维多晶材料的RQPM混频

二维针状随机材料在其中一个维度上仍然保持均匀的有序性,这使得材料的制作加工存在困难,应用范围受到很大限制。真正的RQPM发生在三维多晶陶瓷材料中,如闪锌矿结构的ZnSe和ZnS等,它们属于 $\bar{4}3m$ 点群,光学上是各向同性的,但没有对称中心,具有一个非零的二阶非线性系数。这类材料的制备方法是:通过化学气相沉积(CVD)生长尺寸为几十到上百微米的晶粒粉末,然后将其高温烧结成为透明陶瓷。这类材料具备尺寸大、价格低廉和制作工艺成熟等优点,被广泛应用于中红外波段的光学窗口。2004年,Baudrier-Raybaut等<sup>[7]</sup>研究了多晶ZnSe的二阶非线性差频特性,首次提出了RQPM的概念。与PM及QPM相比,单色激光的RQPM混频转换效率较低,多晶材料的非线性效应在很长一段时间内并没有得到重视。

近年来,超快激光技术的快速发开展启了多晶材料非线性光学频率变换理论与技术研究的新篇章。多晶材料能够提供很大的RQPM带宽,在宽带飞秒激光的频率变换中极具优势,而超短脉冲激光的高峰值功率有助于解决RQPM增益弱的问题。2010年,Sorokin等<sup>[25]</sup>首次在以多晶Cr:ZnSe为增益介质的锁模飞秒激光器中,基于 $2.45\ \mu\text{m}$ 的基频光得到了 $1.22\ \mu\text{m}$ 的倍频光,但腔内倍频光功率只

有mW量级,约为基频光的万分之一。2017年,Šuminas等<sup>[26]</sup>利用中心波长可调谐的超短脉冲( $1.5\sim 2.4\ \mu\text{m}$ ,100 fs)激发多晶ZnSe材料,同时观测到了二次、三次及四次谐波信号,并通过RQPM混频得到了宽带超连续谱,如图3所示。

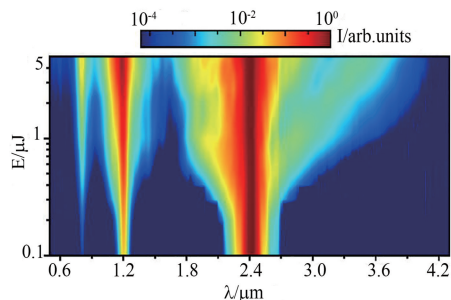


图3 中心波长为 $2.4\ \mu\text{m}$ 的飞秒激光脉冲入射到5 mm长的多晶ZnSe中通过RQPM混频引起的频率展宽<sup>[26]</sup>

Fig. 3 Spectral broadening of incident femtosecond pulse at  $2.4\ \mu\text{m}$  central wavelength in 5-mm-long polycrystalline ZnSe via RQPM frequency mixing<sup>[26]</sup>

IPG Photonics公司在超短脉冲Cr:ZnS/ZnSe中红外激光器领域开展了大量的研究工作。2016年,Vasilyev等<sup>[27]</sup>通过优化Cr:ZnS激光器的增益介质及谐振腔,在多晶Cr:ZnS中利用RQPM自倍频获得了0.52 W的 $1.05\sim 1.25\ \mu\text{m}$ 宽带光谱。2017年,研究者在具有不同晶粒尺寸的Cr:ZnS飞秒激光振荡器中观测到四次谐波信号,并在放大器中通过RQPM混频得到了 $1.8\sim 4.5\ \mu\text{m}$ 的超连续谱<sup>[28]</sup>,如图4所示。2019年,研究者基于飞秒Cr:ZnS激光器搭建了中红外光频梳系统,多晶基质的RQPM光谱宽度覆盖两个倍频程,这有利于CEO频率的测量<sup>[29-30]</sup>,并在GaSe和ZGP晶体内通过脉冲内不同光谱分量的混频将超宽带光谱拓展到近 $18\ \mu\text{m}$ 的远红外波段<sup>[31-32]</sup>。Zhang等<sup>[33]</sup>利用Ho:YAG飞秒激光泵浦多晶ZnSe/ZnS材料,利用



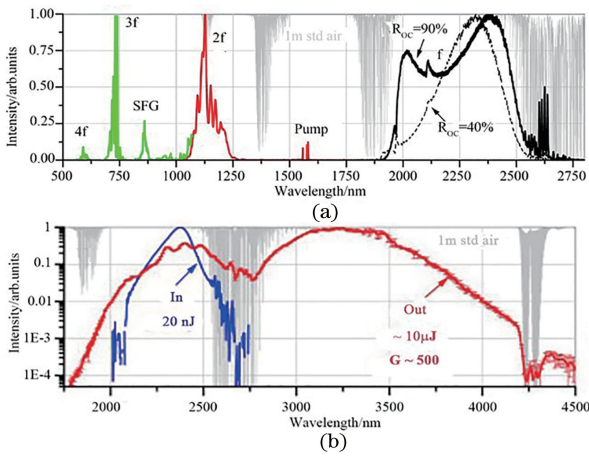


图 4 多晶 Cr:ZnS 飞秒激光器的 RQPM 谐波及超连续谱。(a)基频光的一至四次谐波;(b) 1.8~4.5 μm 超连续谱<sup>[28]</sup>

Fig. 4 Harmonic and supercontinuum generation in polycrystalline Cr : ZnS femtosecond laser. (a) 1<sup>st</sup> to 4<sup>th</sup> harmonic of fundamental beam; (b) supercontinuum spanning from 1.8 μm to 4.5 μm<sup>[28]</sup>

RQPM 混频得到了 2.7~20 μm 的超宽带光谱,平均功率达到了 16 mW,这与双折射晶体的转换效率相当。

飞秒激光激发多晶材料能够产生明显的非线性效应。除此之外,在纳秒激光(40 ns, 1 kHz, 2.051 μm)经紧聚焦后(光斑尺寸约为 3 μm)入射

到多晶 ZnSe 的过程中,研究者观察到了高次谐波的产生<sup>[34]</sup>。耦合波方程的数值求解结果表明,不同级次的谐波强度与晶粒尺寸有关,这意味着可以通过控制晶粒的粒径来增强混频效应。

### 2.5 基于多晶陶瓷的 RQPM OPO

在基频光单次通过非线性材料的过程中,二阶非线性光学效应(如差频、倍频及和频等)没有阈值,因此实现起来较为容易,但通常转换效率较低。在各种非线性光学频率变换器件中,OPO 通过谐振腔使参量信号发生多次反馈振荡来增强非线性效应,可以实现很高的转换效率。多晶材料 OPO 的实现证明了 RQPM 的实用性。

2017 年, Ru 等<sup>[8]</sup>对多晶 ZnSe 进行了倍频(4.7 μm→2.35 μm)特性测试,发现倍频效率统计均值与材料厚度成正比,且多晶 ZnSe 样品的某些区域倍频效率接近 QPM 的 OP-GaAs 晶体。以倍频测试结果作为指导,用 Cr : ZnS 飞秒激光(2.35 μm, 62 fs, 79 MHz)同步泵浦基于多晶 ZnSe 的 OPO,实现了宽带中红外激光输出。该 OPO 的实验装置为图 5(a)所示的蝶形腔结构。其泵浦阈值小于 100 mW,输出功率可达 20 mW,输出光谱覆盖 3~7.5 μm,如图 5(b)、(c)所示,泵浦光消耗率高达 79%,各项指标均接近 OP-GaAs OPO 的水平。经过对多晶 ZnSe 材料进行改进,RQPM OPO 的输出光谱范围能够扩展到 3.17~9 μm<sup>[35]</sup>。

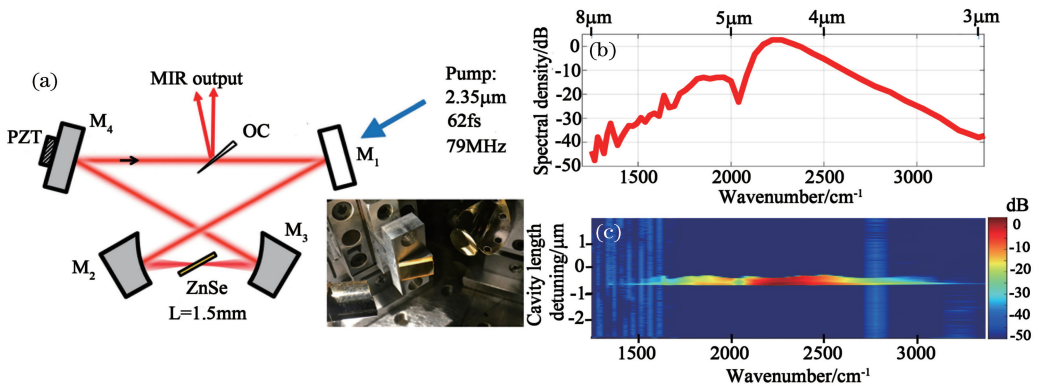


图 5 基于多晶 ZnSe 的 OPO。(a)装置示意图,右下角为在布儒斯特角度处放置 ZnSe 的照片;(b)输出的 3~7.5 μm 的宽带光谱;(c)腔长失谐图<sup>[10]</sup>

Fig. 5 OPO based on polycrystalline ZnSe. (a)Schematic of device with photo of ZnSe placed at the Brewster angle shown in bottom right; (b) broadband output spectrum spanning from 3 μm to 7.5 μm; (c) cavity length detuning<sup>[10]</sup>

众所周知,包括 ZnSe 在内的大量红外半导体材料如 ZnSe、ZnS、ZnTe、ZnO、GaP 和 GaN 等,具有良好的物理及机械特性,且透光范围宽,非线性光学系数大,是非常理想的用于产生中红外激光的材料。然而,其体块单晶生长困难,无双折射而难以满

足 PM 条件,且不能通过定向外延生长 QPM 器件,这些问题使得这类性能优异的材料至今难以应用于高效中红外非线性频率变换器件。多晶材料的 RQPM OPO 为解决上述问题提供了一种可行的途径。

### 3 多晶材料 RQPM 的相关理论及分析方法

#### 3.1 粉末倍频的半定量解释

对于早期的粉末倍频实验, Kurtz 等<sup>[12]</sup> 根据非线性光学的基础理论给出了单个粉末颗粒的倍频计算方法。该方法结合非线性系数、波长及相干长度等数据, 通过对实验中的不同情形进行合理假设, 解释了当时许多物质的粉末倍频测试结果。该理论中对于颗粒尺寸和取向的随机性, 都采用了取平均的处理方法, 这跟实际的多晶形态不相符, 因此之后的理论发展都在尽可能地还原多晶的实际形态和结构。该理论比较相干长度与粉末颗粒平均尺寸的方法、计算二阶非线性系数的方法以及处理光束通过不同颗粒后的相位变化的方法等多晶材料的非线性光学理论发展具有一定的参考意义。

#### 3.2 针状结构材料倍频的随机电报模型

2001 年, Yu 等<sup>[36]</sup> 针对二维针状随机材料 SBN 的倍频实验结果, 给出了简化的耦合波理论模型, 计算中考虑了相位失配和非线性系数波动的影响, 发现在各向异性的随机结构光学材料中, 倍频效率较低, 且倍频光强与基频光强并不是平方关系, 而是线性关系。2004 年, 他们用“随机电报过程(Random telegraph process)”对这种类周期结构的三波相互作用过程进行了解释<sup>[9]</sup>, 在耦合波方程中引入了占空比随机的“随机电报信号”, 认为非线性系数符号的改变规律符合泊松分布。理论计算结果显示, 当随机结构材料的厚度为几十个相干长度时, 在超短脉冲激光作用下可以实现高效率的频率变换。

随机电报模型能够用来解释二维针状随机材料 SBN 等的 RQPM 过程, 在一定程度上定量地说明了材料结构对非线性过程的影响。然而, 如果用该模型来描述三维随机材料的有效非线性系数, 则误差过大。

#### 3.3 三维多晶材料三波相互作用的简化理论

2004 年, Baudrier-Raybaut 等<sup>[7]</sup> 研究了多晶 ZnSe 的平均粒径和泵浦光所通过的多晶厚度对差频信号强度的影响。在小信号条件下, 假设光束通过一串不同的晶粒且忽略光束的尺寸, 从第  $n$  个晶粒处出射的差频光振幅表示为

$$E_1^n = \frac{\omega_1}{n_1 c} E_3 E_2^* \sum_{m=1}^n d_m \frac{\exp(-i\Delta k X_m) - 1}{\Delta k} \exp(-i\Delta k \sum_{j=1}^{m-1} X_j), \quad (1)$$

式中:  $E_1^n$  为从第  $n$  个晶粒处出射的差频光振幅;  $\omega_1$  为差频光频率;  $n_1$  为差频光在多晶中的折射率;  $c$  为真空中的光速;  $E_2$  和  $E_3$  为泵浦光振幅;  $*$  表示取共轭;  $d_m$  为第  $m$  个晶粒的有效非线性系数;  $\Delta k$  为相位失配量;  $X_m$  为第  $m$  个晶粒的粒径;  $j$  为晶粒编号;  $\exp(-i\Delta k \sum_{j=1}^{m-1} X_j)$  为不同晶粒引起的相位波动。晶粒尺寸  $X$  在平均值  $\Lambda$  附近波动, 概率  $P$  符合正态分布:

$$P(X) = \exp[-(X - \Lambda)^2 / 2\sigma^2] / \sigma \sqrt{2\pi}, \quad (2)$$

式中:  $\sigma$  为标准差。用  $p$  表示取向的概率密度函数, 则有效非线性系数  $d$  为各个随机方向空间积分的平均值:

$$\langle |d|^2 \rangle = \int |d(\theta, \varphi)|^2 p(\theta, \varphi) d\theta d\varphi, \quad (3)$$

式中:  $\theta$  为方向矢量在  $x$ - $y$  平面的投影与  $x$  轴的夹角;  $\varphi$  为方向矢量与  $z$  轴的夹角;  $\langle \cdot \rangle$  为取平均。根据(1)~(3)式, 差频产生的光强可表示为

$$I_1^{\text{poly}} = \frac{8\pi^2}{\lambda_1^2} Z_0 \frac{\langle |d|^2 \rangle}{n_1 n_2 n_3} \langle X^2 \text{sinc}^2(\Delta k X / 2) \rangle N I_2 I_3, \quad (4)$$

式中:  $\lambda_1$  为信号光波长;  $Z_0$  为真空阻抗(377  $\Omega$ );  $n_2$  为低频泵浦光在多晶中的折射率;  $n_3$  为高频泵浦光在多晶中的折射率;  $N$  为多晶通光方向上的晶粒个数;  $I_2$  为低频泵浦光光强;  $I_3$  为高频泵浦光光强。(4)式也可以写成  $I_1^{\text{poly}} = N_{\text{eff}} I_1^{\text{coh}}$ , 其中  $N_{\text{eff}}$  为有效的晶粒个数,  $I_1^{\text{coh}}$  为通过一个相干长度后的差频信号的光强。可以看出, 差频光强随通过的晶粒个数(即材料厚度)呈线性增长; 进一步计算可得, 当粒径均值等于相干长度时转换效率最高。

此外, Vidal 等<sup>[37]</sup> 在对二维随机材料的倍频进行理论解释时, 提出随机波动的非线性系数用  $0 \sim 1$  范围内均匀分布的随机数  $y$  构造。实际光束入射材料后会覆盖一定的区域, 而该区域中不同位置的畴域分布并不相同。该理论通过对同类型结构进行多次计算并取平均, 模拟了光束通过多个不同并排结构的情形。

上述 RQPM 差频及倍频理论的基本模型是相同的, 所得到的部分结论与针状铁电材料 RQPM 相似。不过对于发生在三维多晶材料中的三波相互作用, 该模型中有限横截面积的光束与多晶作用的长度是固定的, 用品粒或薄层数量乘以粒径或薄层厚度均值表示相互作用长度并不准确, 而且材料越薄则误差越大, 非线性系数的计算结果也不符合实际随

机多晶材料中晶粒晶向的分布规律。

### 3.4 基于多晶材料镶嵌模型的倍频理论

多晶材料是由大量晶粒压制烧结而形成的透明陶瓷,经过该工艺处理,各个晶粒会镶嵌在一起。在倍频过程中,入射的基频光束具有一定的尺寸,光束经过材料时会“照亮”不同的“晶粒串”;即使对于同一晶粒,光束的不同区域在该晶粒内经过的长度也不相同,如图 6 所示。要实现多晶材料非线性相互作用过程的准确计算,首先必须获得光束通过范围内各晶粒精确的形态模型。

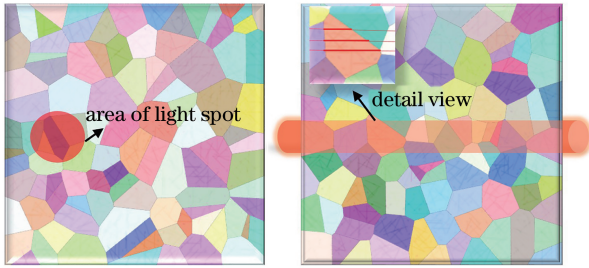


图 6 具有一定截面积的光束通过多晶材料的示意图。

(a) 主视图; (b) 侧视图

Fig. 6 Schematic of laser beam with certain cross section passing through polycrystalline material. (a) Main view; (b) side view

针对多晶材料中各个晶粒复杂的微观形态, Kawamori 等<sup>[38]</sup>使用材料领域成熟的软件生成多晶模型,经过网格化获得任意空间维度的晶粒随机分布情况,从二阶极化率张量变换的角度描述了非线性系数的随机变化。该模型能够精确还原实际多晶材料的形态和结构,避免了文献[37]中多晶形态模

型的误差,计算方法易于理解,倍频过程的 Monte-Carlo 模拟结果也得到了实验验证。

该方法采用“球面随机取点”的数学模型来确保晶粒取向的随机性<sup>[39-40]</sup>,如图 7 所示。随机在建立的参考坐标系球面上选定的一个点 $(x_0, y_0, z_0) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ ,首先使晶粒的主轴坐标系绕  $z$  轴旋转  $\phi$ ,然后绕  $y$  轴旋转  $\theta$ ,再绕  $z$  轴旋转任意角度  $\psi$ ,每次坐标变换用矩阵元表示为  $R_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ),则总的坐标变换矩阵  $\mathbf{R}$  为三次坐标变换矩阵的连乘。上述坐标系变换过程严格保证每个晶粒中非线性系数的随机性,这种随机的坐标系变换过程符合实际的随机晶向分布,通过结合极化率张量的变换,可以得到倍频光的有效非线性系数及倍频光振幅表达式。

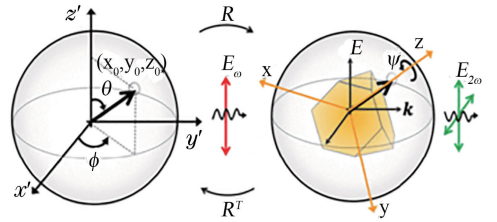


图 7 参考坐标系和晶粒主轴坐标系间的随机旋转变换示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 7 Schematic of random rotation transformation between reference coordinate and crystal coordinate<sup>[38]</sup>

以  $\bar{4}3m$  点群的 ZnSe 晶体倍频为例,该类晶体的非线性系数张量含有三个相等的非零元素  $d_{14}$ 。假设基频光沿  $x$  方向偏振,当倍频光沿  $x$  或  $y$  方向时,有效非线性系数表示为

$$d_{\text{eff},x} = d_{14} \times 6R_{11}R_{12}R_{13}, \quad (5)$$

$$d_{\text{eff},y} = d_{14} \times 2(R_{21}R_{12}R_{13} + R_{22}R_{11}R_{13} + R_{23}R_{11}R_{12}), \quad (6)$$

式中:  $d_{\text{eff},x}$  为  $x$  偏振方向上的有效非线性系数;  $d_{\text{eff},y}$  为  $y$  偏振方向上的有效非线性系数。

按照坐标随机变换和张量变换规则,只要具备足够多的随机样本,就可以获得有效非线性系数的统计规律。图 8 所示为经过 100 万次 Monte-Carlo 模拟所获得的有效非线性系数分布直方图,可以看出,不同偏振方向上产生的倍频光强取决于相应倍频过程中的有效非线性系数。

在此基础上,利用文献[37]中的理论对不同长度多晶材料的倍频过程进行计算,得到的结果如图 9 所示。虽然在较长的多晶材料中通过 RQPM 能够获得更高的倍频平均功率,但较短材料中的

RQPM 更有希望接近 QPM 的效果。例如,当多晶材料长度为 5 倍相干长度时,多晶材料某些位置的 RQPM 效率能够达到 QPM 的 50%<sup>[10]</sup>。考虑到宽带飞秒激光的非线性过程需要严格控制色散,通常采用很短的非线性材料,多晶材料的 RQPM 在转换效率上完全能够满足实际要求。

除了上述理论,关于多晶材料非线性过程的其他理论都是为了解释相应的实验现象,如 Roppo 等<sup>[20]</sup>描述光在 SBN 中传播的理论和 Kupfer 等<sup>[34]</sup>构建的 RQPM 高次谐波时域理论。总的来说, RQPM 的理论模型起源于粉末倍频,在研究二维随机针状铁电材料的非线性过程时得到了发展,在



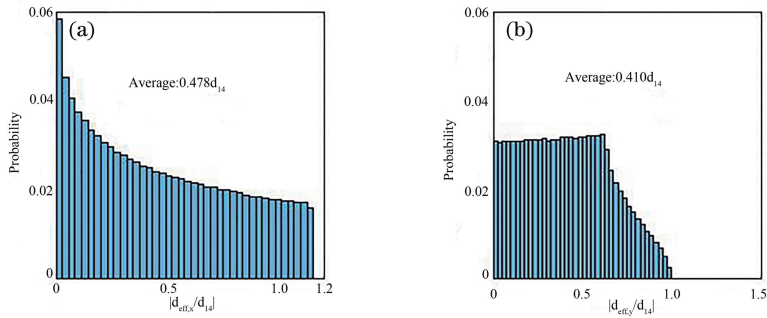


图8 晶粒随机旋转 100 万次后有效非线性系数的分布。(a)倍频光偏振方向与基频光相同;(b)倍频光偏振方向与基频光垂直<sup>[10]</sup>

Fig. 8 Effective nonlinear coefficient distribution of crystal grains after random rotation of one million times. (a) SHG with polarization parallel to that of fundamental beam; (b) SHG with polarization perpendicular to that of fundamental beam<sup>[10]</sup>

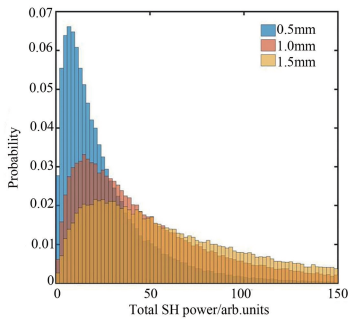


图9 不同长度的多晶 ZnSe 的倍频功率统计<sup>[10]</sup>

Fig. 9 Statistical result of SHG power of polycrystalline ZnSe with different lengths<sup>[10]</sup>

三维多晶陶瓷的三波混频研究中逐步成熟。当然,与非线性光学中完善的 PM 和 QPM 理论相比,目前 RQPM 还有待完善。

## 4 多晶材料的处理及建模

### 4.1 多晶材料的处理

正如 QPM 非线性过程对周期结构晶体的反转畴有严格要求,特定波长的高效率 RQPM 频率变换也需要多晶材料具有一定的晶粒尺寸分布。以多晶 ZnSe 材料为例,受 CVD 粉末生长工艺的影响,压制烧结成陶瓷后晶粒的平均尺寸一般为 20~100  $\mu\text{m}$ 。要满足特定三波互作用的要求,必须对多晶陶瓷进行处理,使晶粒尺寸平均值满足一定的分布规律。这可以在特定的气氛环境下,通过对多晶材料进行高温烧制及退火处理来实现。

陶瓷晶粒的生长动力学与烧制过程有关,如果烧制过程的温度足够高,原子会发生明显移动,平均晶粒大小将随时间的演化而增大,生长过程服从抛物线生长定律,且环境因素会影响陶瓷晶粒的形态

学分布<sup>[41]</sup>。Chen 等<sup>[42]</sup>通过大量的实验,系统研究了 ZnSe 陶瓷的处理过程对晶粒尺寸的影响。利用 II-VI 公司生产的商用多晶 ZnSe 产品,选取真空、硒饱和蒸气和锌饱和蒸气等气氛环境,在 850  $^{\circ}\text{C}$  及 1000  $^{\circ}\text{C}$  温度条件下进行了不同时间的烧制处理并进行了退火处理。偏振光学显微镜测试结果显示 ZnSe 的晶粒尺寸发生了明显改变,原始样品 74  $\mu\text{m}$  的平均晶粒尺寸经过 168 h 处理后,退火晶粒尺寸最大达到 1.5 mm,且不同气氛环境下晶粒尺寸随处理时间的变化规律不同。图 10 所示为处理温度为 850  $^{\circ}\text{C}$  时不同处理方法下的 ZnSe 粒径分布规律。该研究结果表明,在目前商用多晶陶瓷材料的基础上,高温处理及退火处理能够实现绝大部分三波互作用过程的 RQPM 条件。

### 4.2 多晶陶瓷材料的形态学建模

多晶陶瓷的形态学模型为非线性三波互作用过程的有效非线性系数及转换效率的计算提供了晶粒尺寸及取向的随机分布数据,因此对多晶陶瓷材料的形态进行准确建模是研究其非线性的基础。在电子陶瓷、多晶金属、复合材料及微成形制造领域,常利用维诺镶嵌模型与有限元分析软件来研究特定材料的晶粒形态和取向等对应力和形变的影响<sup>[43-47]</sup>。多晶陶瓷的形态学模型既要反映晶粒的随机性,又要符合晶粒的生长规律。以开源软件 Neper 为例,所生成的具有一定形态分布的多晶模型及网格化后的效果如图 11 所示。网格化后的数据可用于三波互作用过程的 Monte-Carlo 模拟计算。

Neper 软件基于生成的随机点所构建的三维维诺图近似代表不同的晶粒镶嵌分布, Monte Carlo Potts 模型结合统计学及生长动力学所构建的算法可以生成大量具有特定尺寸均值和标准差的晶粒。

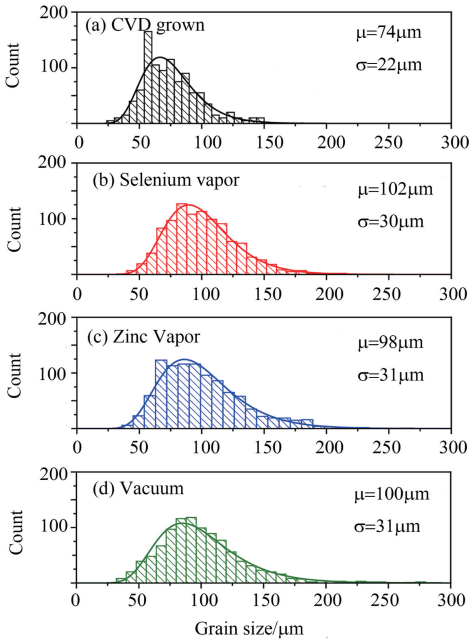


图 10 不同处理方法下 ZnSe 的粒径分布。(a)原始 CVD ZnSe;(b) 850 °C 硒蒸气环境下处理 12 h;(c) 850 °C 锌蒸气环境下处理 168 h;(d) 850 °C 真空下处理 168 h<sup>[42]</sup>

Fig. 10 Grain-size distributions of ZnSe under different treatment methods. (a) Original CVD ZnSe; (b) treatment in 850 °C Se vapor for 12 h; (c) treatment in 850 °C Zn vapor for 168 h; (d) treatment in 850 °C vacuum for 168 h<sup>[42]</sup>

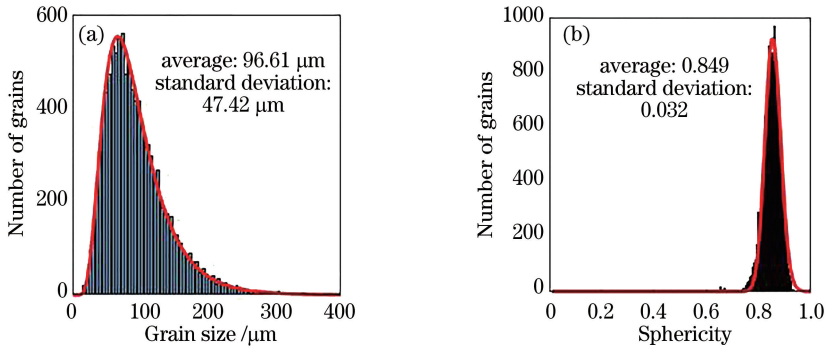


图 12 Neper 软件生成的晶粒统计特性。(a)粒径;(b)球度

Fig. 12 Statistical properties of grains generated by Neper software. (a) Grain size; (b) sphericity

## 5 结束语

随着非线性光学的发展,随机结构非线性材料的 RQPM 在理论和实验方面都已经获得了较大发展,并以其独特的特性受到越来越多的关注。RQPM 在非线性光学频率变换中具有超大带宽,且对角度和温度等因素不敏感,其在宽带飞秒激光的频率变换中表现出极好的应用前景。以多晶 ZnSe

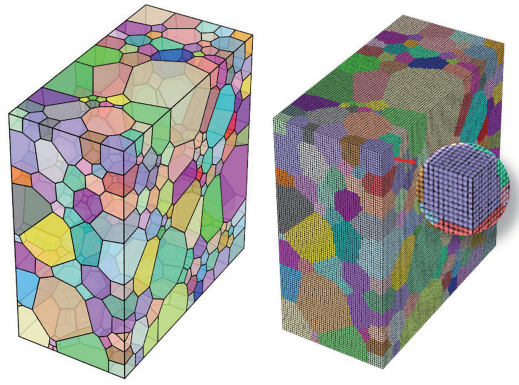


图 11 利用 Neper 生成的多晶材料(左)及其网格化形态(右)  
Fig. 11 (Left) Polycrystalline material generated by Neper and (right) its meshed morphology

利用晶体形态学中常用的对数正态分布或伽马分布来表征晶粒的粒径分布特征,晶粒球度和粒径共同影响多晶材料晶粒的密集程度。对图 11 中多晶材料的晶粒球度和粒径进行统计分析,结果如图 12 所示,可以看出,多晶材料的粒径与球度符合对数正态分布,且与软件预设值完全相符。预设值取决于实际多晶材料的参数,这些参数可以利用电子背散射衍射(EBSD)或者其他手段对材料进行测试而获得<sup>[48]</sup>。

关于多晶陶瓷材料建模的晶粒形态学知识,已有很多文献进行了详细的论述<sup>[41,49-50]</sup>,读者可以结合 Matlab 或 Neper 等软件,探索并建立适用于自己研究内容的多晶模型。

为代表的红外半导体材料,近几年在倍频、差频及高效率 OPO 等方面得到成功应用,为超宽带中红外超连续谱及中红外光频梳等热门研究领域提供了一种低成本选择。相关研究的主要意义如下。

1)在基础理论方面。RQPM 将传统意义上的各向同性材料(多晶陶瓷)用于高效的二阶非线性频率变换,有望开辟一个新的非线性光学研究领域,丰富非线性光学的理论体系,对宽带飞秒激光的频率

变换具有重要意义。

2)在光学器件方面。低成本多晶陶瓷材料通过RQPM可实现高功率超宽带中红外光源,可以替代OP-GaAs等具有技术壁垒的QPM材料,极大降低器件成本,促进中红外光频梳等领域的发展。

3)在材料应用方面。ZnSe等中红外材料具有良好的物理、光学及机械性能,是用于产生中红外激光最理想的非线性材料之一,RQPM能够克服ZnSe等生长困难及无法实现PM和QPM的缺点,是实现这类材料实用化的新途径。

虽然多晶建模、材料处理及RQPM相关理论均取得了一定的成果,但在多晶模型的准确性、材料处理的灵活性及RQPM理论体系的完善性方面,仍然有大量的问题亟待解决。相比单晶及周期结构晶体,多晶材料具有批量生产、大尺寸和低成本等优势,结合其在宽带非线性光学频率变换中的独特规律,可以预见,多晶材料在非线性光学中一定能够占据一席之地,有望制备从紫外到可见、红外甚至太赫兹频段的光源。

### 参 考 文 献

- [1] Powers P E and Joseph W H. Fundamentals of nonlinear optics[M]. Boca Raton: CRC press, 2017.
- [2] Yao J Q. Nonlinear optical frequency conversion and laser tuning technology[M]. Beijing: Science Press, 1995.  
姚建铨. 非线性光学频率变换及激光调谐技术[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [3] Zhong K, Mei J L, Liu Y, et al. Widely tunable eye-safe optical parametric oscillator with noncollinear phase-matching in a ring cavity[J]. Optics Express, 2019, 27(8): 10449-10455.
- [4] Yao J Q, Wang Y Y. Nonlinear optics and solid-state lasers: advanced concepts, tuning-fundamentals and applications[M]. Heidelberg: Springer, 2012.
- [5] Zhong K, Shi W, Xu D G, et al. Optically pumped terahertz sources [J]. Science China Technological Sciences, 2017, 60(12): 1801-1818.
- [6] Peyghambarian N, Koch S W. Semiconductor nonlinear materials[M]//Gibbs H M, Khitrova G, Peyghambarian N. Nonlinear photonics. Springer series in electronics and photonics. Heidelberg: Springer, 1990, 30:7-60.
- [7] Baudrier-Raybaut M, Haïdar R, Kupecek P, et al. Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials[J]. Nature, 2004, 432(7015): 374-376.
- [8] Ru Q T, Lee N, Chen X, et al. Optical parametric oscillation in a random polycrystalline medium [J]. Optica, 2017, 4(6): 617-618.
- [9] Morozov E Y, Chirkin A S. Stochastic quasi-phase matching in nonlinear-optical crystals with an irregular domain structure[J]. Quantum Electronics, 2004, 34(3):227-232.
- [10] Ru Q T, Kawamori T, Lee N, et al. Optical parametric oscillation in a random poly-crystalline medium: ZnSe ceramic [J]. Proceedings of SPIE, 2018, 1051: 1051615.
- [11] Peticolas W L, Goldsborough J P, Rieckhoff K. Double photon excitation in organic crystals [J]. Physical Review Letters, 1963, 10(2): 43-45.
- [12] Kurtz S K, Perry T T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials[J]. Journal of Applied Physics, 1968, 39(8): 3798-3813.
- [13] Jia J R, Xue X L, Zhang H. Research on optical properties of CsSbSO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> crystal [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(3): 394-397.  
贾俊荣, 薛小铃, 张红. CsSbSO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>晶体的光学特性研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(3): 394-397.
- [14] Tehranchi A, Kashyap R. Engineered gratings for flat broadening of second-harmonic phase-matching bandwidth in MgO-doped lithium niobate waveguides [J]. Optics Express, 2008, 16(23): 18970-18975.
- [15] Dang W R, Chen Y P, Chen X F. Performance enhancement for ultrashort-pulse wavelength conversion by using an aperiodic domain-inverted optical superlattice[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2012, 24(5): 347-349.
- [16] Molina P, Ramírez M D L O, Bausá L. Strontium Barium niobate as a multifunctional two-dimensional nonlinear “photonic glass” [J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(5): 709-715.
- [17] Kawai S, Ogawa T, Lee H, et al. Second-harmonic generation from needlelike ferroelectric domains in Sr<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Nd<sub>2</sub>O<sub>6</sub> single crystals[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(6): 768-770.
- [18] Trull J, Cojocaru C, Fischer R, et al. Second-harmonic parametric scattering in ferroelectric crystals with disordered nonlinear domain structures [J]. Optics Express, 2007, 15(24): 15868-15877.
- [19] Wang W J, Roppo V, Kalinowski K, et al. Third-harmonic generation via broadband cascading in disordered quadratic nonlinear media [J]. Optics Express, 2009, 17(22): 20117-20123.



- [20] Roppo V, Wang W J, Kalinowski K, et al. The role of ferroelectric domain structure in second harmonic generation in random quadratic media [J]. *Optics Express*, 2010, 18(5): 4012-4022.
- [21] Sheng Y, Ma D L, Krolkowski W. Randomized nonlinear photonic crystal for broadband optical frequency conversion[J]. *Journal of Physics B*, 2013, 46(21): 215401.
- [22] Sheng Y, Chen X, Lukasiewicz T, et al. Calcium barium niobate as a functional material for broadband optical frequency conversion [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(6): 1330-1332.
- [23] Le Grand Y, Rouède D, Odin C, et al. Second-harmonic scattering by domains in  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  ferroelectrics[J]. *Optics Communications*, 2001, 200 (1/2/3/4/5/6): 249-260.
- [24] Trabs P, Noack F, Aleksandrovsky A S, et al. Generation of coherent radiation in the vacuum ultraviolet using randomly quasi-phase-matched strontium tetraborate[J]. *Optics Letters*, 2016, 41 (3): 618-621.
- [25] Sorokin E, Sorokina I T. Femtosecond operation and random quasi-phase-matched self-doubling of ceramic Cr: ZnSe laser [C] // Conference on Lasers and Electro-Optics 2010, May 16-21, 2010, San Jose, California. Washington, D. C.: OSA, 2010: CTuGG2.
- [26] Šuminas R, Tamošauskas G, Valiulis G, et al. Multi-octave spanning nonlinear interactions induced by femtosecond filamentation in polycrystalline ZnSe [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110 (24): 241106.
- [27] Vasilyev S, Moskalev I, Mirov M, et al. Mid-IR Kerr-lens mode-locked polycrystalline Cr: ZnS and Cr:ZnSe lasers with intracavity frequency conversion via random quasi-phase-matching[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9731: 97310B.
- [28] Vasilyev S, Moskalev I, Mirov M, et al. Ultrafast middle-IR lasers and amplifiers based on polycrystalline Cr: ZnS and Cr: ZnSe [J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(7): 2636-2650.
- [29] Vasilyev S, Smolski V, Peppers J, et al. Middle-IR frequency comb based on Cr: ZnS laser [J]. *Optics Express*, 2019, 27(24): 35079-35087.
- [30] Vasilyev S, Moskalev I, Smolski V, et al. Octave-spanning Cr: ZnS femtosecond laser with intrinsic nonlinear interferometry [J]. *Optica*, 2019, 6 (2): 126-127.
- [31] Vasilyev S, Moskalev I S, Smolski V O, et al. Super-octave longwave mid-infrared coherent transients produced by optical rectification of few-cycle 2.5- $\mu\text{m}$  pulses [J]. *Optica*, 2019, 6 (1): 111-114.
- [32] Vasilyev S, Moskalev I, Smolski V, et al. Multi-octave visible to long-wave IR femtosecond continuum generated in Cr: ZnS-GaSe tandem [J]. *Optics Express*, 2019, 27(11): 16405-16413.
- [33] Zhang J, Fritsch K, Wang Q, et al. Intra-pulse difference-frequency generation of mid-infrared (2.7–20  $\mu\text{m}$ ) by random quasi-phase-matching [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(12): 2986-2989.
- [34] Kupfer R, Quevedo H J, Smith H L, et al. Cascade random-quasi-phase-matched harmonic generation in polycrystalline ZnSe [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(24): 243102.
- [35] Ru Q T, Kawamori T, Vasilyev S, et al. Broadband randomly phase matched OPO using a thin 0.5-mm ZnSe ceramic and a dispersion-free cavity [C] // Conference on Lasers and Electro-Optics, May 5-10, 2019, San Jose, California. Washington, D. C.: OSA, 2019: STh3J.6.
- [36] Yu Morozov E, Kaminskii A, Chirkin A S, et al. Second optical harmonic generation in nonlinear crystals with a disordered domain structure [J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2001, 73(12): 647-650.
- [37] Vidal X, Martorell J. Generation of light in media with a random distribution of nonlinear domains [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(1): 013902.
- [38] Kawamori T, Ru Q T, Vodopyanov K L. Comprehensive model for randomly phase-matched frequency conversion in zinc-blende polycrystals and experimental results for ZnSe [J]. *Physical Review Applied*, 2019, 11(5): 054015.
- [39] Marsaglia G. Choosing a point from the surface of a sphere [J]. *Annals of Mathematical Statistics*, 1972, 43(2): 645-646.
- [40] Muller M E. A note on a method for generating points uniformly on  $n$ -dimensional spheres [J]. *Communications of the ACM*, 1959, 2(4): 19-20.
- [41] Xiong Z X. Fractal study of ceramic materials [M]. Beijing: Science Press, 2000: 44-56.  
熊兆贤. 陶瓷材料的分形研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2000: 44-56.
- [42] Chen X, Gaume R. Non-stoichiometric grain-growth in ZnSe ceramics for  $\chi^{(2)}$  interaction [J]. *Optical*

- Materials Express, 2019, 9(2): 400-409.
- [43] Cao J B. Geometrical modeling and FEM analysis of electronic ceramics[D]. Tianjin: Tianjin University, 2006.  
曹金波. 电子陶瓷材料的几何建模与有限元分析[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [44] Wang Y F. 3D modeling and numerical simulation analysis for polycrystalline metal under finite deformation[D]. Xi'an: Xidian University, 2018.  
王云飞. 有限变形下三维多晶金属建模及数值模拟分析[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2018.
- [45] Gu C F. Research on ratcheting of rolling magnesium alloy and microstructure simulation [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.  
顾春飞. 轧制镁合金棘轮行为研究及微观组织数值模拟[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [46] Zhang F G. Numerical simulation of micro-upsetting process in polycrystalline plasticity model [D]. Shanghai: Shanghai JiaoTong University, 2011.  
张丰果. 基于多晶体塑性模型的微锻粗过程数值模拟[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [47] Fang B. Simulation study on microstructure evolution of ceramic tool materials during fabrication [D]. Jinan: Shandong University, 2007.  
方斌. 烧结过程中陶瓷刀具材料微观组织结构演变模拟研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [48] Zhou Y K, Sun L H, Li Y. Ceramic surface technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 249-276.  
周元康, 孙丽华, 李晔. 陶瓷表面技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 249-276.
- [49] Benedetti I, Barbe F. Modelling polycrystalline materials: an overview of three-dimensional grain-scale mechanical models [J]. Journal of Multiscale Modelling, 2013, 5(1): 1350002.
- [50] Jiang Z, Zhao J, Xie H. Microforming technology: theory, simulation and practice [M]. New York: Academic Press, 2017: 271-272.