

高能强场太赫兹源与铌酸锂晶体

韩文斌¹, 孙德辉^{1,3*}, 王蒙¹, 李陈哲¹, 刘首廷¹, 刘宏^{1,2**}¹ 济南大学前沿交叉科学研究院, 山东 济南 250022;² 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100;³ 山东恒元半导体科技有限公司, 山东 济南 271100

摘要 高能强场太赫兹 (THz) 源在国土安全、通信雷达、生物医疗等领域有重要的应用价值。然而, 一直以来 THz 源的辐射输出能量小、转化效率低, 阻碍了强场 THz 前沿科学与应用研究的发展。基于铌酸锂倾斜波前技术, 飞秒激光抽运铌酸锂晶体有望实现能量更高的极端强场 THz 输出。从材料角度阐述了铌酸锂强场 THz 源产出的研究进展, 总结了强场 THz 源对铌酸锂晶体的性能要求: 均匀掺镁铌酸锂、低浓度掺镁近化学计量比铌酸锂、大口径铌酸锂晶体。最后, 介绍了近年来周期化铌酸锂和铌酸锂单晶薄膜等微纳结构的调控在 THz 源领域的应用研究。

关键词 非线性光学; 太赫兹波; 铌酸锂晶体; 强场太赫兹辐射; 均匀掺镁; 化学计量比; 大口径

中图分类号 O437

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230780

1 引言

太赫兹 (THz) 辐射的频率范围在 0.1~10 THz、波长范围在 30 μm ~3 mm, 频率介于微波与红外线之间, 能量介于电子和光子之间。THz 辐射在电磁波谱中的特殊位置决定了其能够携带丰富的信息, 并具有时空相干性高、光子能量低、穿透性强、带宽高等物理特性, 在国土安全、卫星通信、材料无损检测、医疗成像等科学领域有着巨大的应用价值。但是, 目前 THz 源的输出辐射能量小、转化效率低, 使得多方面前沿科学与应用研究受到制约。强场太赫兹辐射脉冲除具备传统弱太赫兹辐射脉冲的低光子能量和时间分辨能力之外, 还可以提供峰值电场超过 1 MV/cm 量级的超快电脉冲和特斯拉量级的超快磁脉冲, 在非平衡量子物态调控、全光电子加速、强电磁场生物医学效应等方面拥有重要的应用价值, 是当今世界科技强国前沿竞争的战略制高点。近年来, 得益于超快激光技术和半导体技术的迅速发展, 科学家们掀起了寻找高效率、高光束质量、高稳定性的 THz 强源的研究热潮。

太赫兹频段位置决定了其产生理论研究介于光学理论与微波理论的过渡区, THz 源也可分为基于光学效应和基于电子学的 THz 源^[1]。其中, 以光学方法产生的 THz 辐射是实现材料表征与器件测量的重要手段, 已逐步从实验室研究走向工业应用。基于飞秒激光作用于半导体表面、有机晶体及非线性晶体^[2]等产

生的 THz 脉冲具有超快时间分辨、超宽频谱分布等特点, 已广泛应用于 THz 时域光谱技术对材料介电响应的表征与测量、感知与成像等方面。其中, 碲化锌 (ZnTe) 和磷化镓 (GaP) 等半导体材料在泵浦光和 THz 频段的折射率差距较小, 可通过共线匹配来满足相位匹配条件, 是产生 THz 源的常用材料^[3]。然而, 由于 ZnTe 和 GaP 晶体是宽禁带半导体材料, 强飞秒激光照射易促进双光子或多光子吸收产生高载流子密度, 从而其能量转化效率难以提升, 制约了高效强场 THz 辐射的输出。另一方面, DAST^[4]、OH1^[5] 和 DSTMS^[6] 等有机晶体具有较强的非线性效应, 理论上可实现较高的 THz 产生效率。然而, 该类晶体易潮解、晶体尺寸较小, 并且所使用的长波长的高能泵浦激光器有技术不够成熟、成本较高的问题, 这些因素限制了其在强场 THz 源领域的发展。

铌酸锂 (LiNbO₃, LN) 晶体是利用提拉法制备的非线性光学材料, 具有较弱的 THz 吸收、较高的二阶非线性系数^[7-8], 且具有稳定的物理化学性质, 是最早实现 THz 脉冲输出的介质材料^[9]。由于在该晶体的泵浦激光和 THz 辐射折射率差值较大, 相位匹配问题难以解决, 早期 LiNbO₃ 晶体逐渐淡出 THz 领域。2002 年, 匈牙利佩奇大学 Hebling 等^[10]提出了铌酸锂倾斜波前技术, 通过角色散调整泵浦激光在晶体内部的能量传播方向与 THz 波的相速度传播方向, 从而实现相位匹配, 最大限度地延长了泵浦激光和 THz 波在晶体内

收稿日期: 2023-05-04; 修回日期: 2023-07-10; 录用日期: 2023-07-12; 网络首发日期: 2023-07-19

基金项目: 山东省自然科学基金重大基础研究项目 (ZR2021ZD20)、国家自然科学基金 (51802113)、山东省高等学校青创团队计划、中央引导地方科技发展专项资金 (YDZX2022074)

通信作者: *ifc_sundh@ujn.edu.cn; **hongliu@sdu.edu.cn

部共线传播的有效作用距离,极大地提高了脉冲激光-THz 脉冲的能量转化效率。从此, LiNbO₃ 晶体在有效 THz 辐射输出方面展现了突出的潜力, THz 单脉冲能量从皮焦到微焦,又实现了毫焦级的突破。因此, LiNbO₃ 晶体成为产生强场 THz 脉冲的重要材料之一,并在产生高效率、高光束质量、高稳定性的强场 THz 光源方面做出了突出贡献。近期,北京航空航天大学吴晓君课题组(Wu 等)^[11]报道了 13.9 mJ 的铌酸锂 THz 脉冲输出,实现多项指标突破,将铌酸锂强场 THz 源的研究水平提升到新高度。

鉴于高效率、高光束质量、高稳定性的强场 THz 辐射源在关键领域的重大应用前景和迫切需求,本文从铌酸锂晶体材料的结构性质出发,结合铌酸锂强场 THz 波的产出机理,综述了铌酸锂强场 THz 源的研究进展,总结了强场 THz 源对铌酸锂晶体的性能要求:均匀掺镁铌酸锂、低浓度掺镁近化学计量比铌酸锂(SLN)、大尺寸铌酸锂。同时关注了周期极化铌酸锂(PPLN)和铌酸锂单晶薄膜等新材料铌酸锂在 THz 源领域的应用前景。

2 铌酸锂强场太赫兹源输出的技术原理与研究进展

2.1 铌酸锂强场太赫兹源产生的技术原理

2.1.1 光学整流法产生太赫兹波原理

光学整流(OR)是一种特殊的非线性光学过程,可由飞秒激光来驱动,利用脉冲激光和非线性介质的相互作用产生低频电极化场。假设振幅相同、频率分别为 ω_1 和 ω_2 的两个输入项分别为 $E\cos\omega_1 t$ 和 $E\cos\omega_2 t$, 由于二阶非线性效应,输出光中存在非线性项,表示为 $E\cos\omega_2 t \times E\cos\omega_2 t$ 。三角函数变换之后,新的频率成分包括 $\omega_1 - \omega_2$ 和 $\omega_1 + \omega_2$ 。因此,宽带飞秒激光入射非线性介质之后,若输出低频项 $\omega_1 - \omega_2$ 处于太赫兹频谱范围内,即产生了 THz 波。宽带飞秒激光各频率成分之间互相产生非线性差频,从而可得到高宽带 THz 波^[12]。

早在 1971 年, Yang 等^[9]开始用电光材料研究光学整流的二阶非线性光学过程,利用皮秒脉冲激发 LiNbO₃ 晶体,观察到了第一个 THz 脉冲辐射。1984 年, Auston 等^[13]在钽酸锂(LiTaO₃)晶体中产生了第一个近单周期 THz 脉冲,但所产出的能量极其微弱。在 LiNbO₃ 晶体中, 800 nm 泵浦光脉冲的折射率为 2.36, THz 波(1 THz)的折射率为 5.2, 折射率存在巨大差异,相位匹配失调,所以产生的 THz 辐射效率很低。理论上,使用脉宽为 100 fs 的激光脉冲,其走离长度只有 10.6 μm 。故当时很难利用 LiNbO₃ 晶体材料产生高能 THz 辐射。

2.1.2 速度相位匹配技术——倾斜波前技术原理及发展

2002 年, Hebling 等^[10]提出了倾斜波前技术,在非

线性晶体的光学整流中,通过角色散引入波面倾斜的计算原理实现了泵浦光-THz 脉冲的相位匹配。

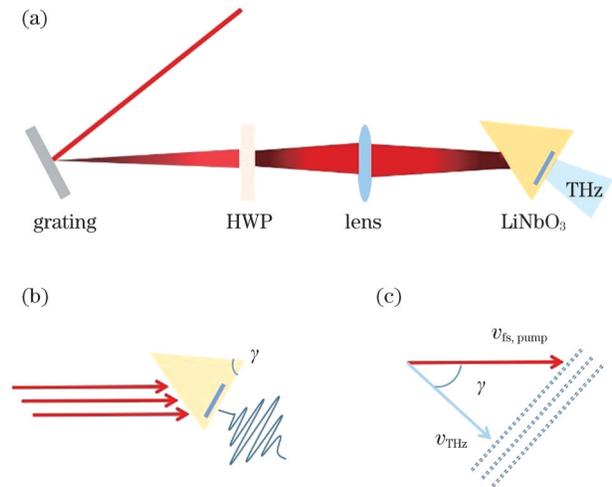


图 1 倾斜波前装置和产生的 THz 波的相位(速度)匹配示意图。(a)典型光路;(b)倾斜波前角;(c)相位(速度)匹配
Fig. 1 Diagram of phase (velocity) matching of tilted wavefront device and resulting THz wave. (a) Typical optical path; (b) tilted wavefront angle; (c) phase (velocity) matching

倾斜波前技术应用于 LiNbO₃ 晶体中产生 THz 辐射的典型光路如图 1(a)所示。LiNbO₃ 晶体器件为 z 切三棱柱形状,晶体表面高精度抛光后镀增反/透膜。从飞秒激光器出射的泵浦激光脉冲经过光栅的-1 级衍射后,能量传播方向发生倾斜,经过半波片(HWP)和透镜后入射到 LiNbO₃ 晶体,产生 THz 辐射。泵浦光偏振态平行于晶体 z 轴,从而利用铌酸锂晶体的有效非线性系数 d_{33} (约 27 pm/V),提高转化效率。

如图 1(b)和图 1(c)所示,泵浦光脉冲的等强度面即波前与等相位面之间的夹角称为倾斜波前角,泵浦光脉冲在介质中传播的群速度为 v ,波前与传播方向夹角为 γ ,所以波前的传播速度为 $v\cos\gamma$ 。因此,波前的传播速度小于泵浦光脉冲的传播速度,调节合适的倾斜角可以使波前的传播速度等于介质中 THz 波的相速度,即完成速度相位匹配。根据理论推导,在一般的倾斜波前光路中,超短脉冲经历一系列光学元件之后的倾斜波前角满足关系

$$\tan \gamma = \frac{M\lambda}{n_g} \cdot \frac{mG}{\cos \theta_d}, \quad (1)$$

式中: M 为成像缩放倍数; λ 为入射光波长; n_g 为激光在晶体中的折射率; m 为衍射阶次; G 为光栅刻线密度; θ_d 为衍射角。

由式(1)计算,波长 800 nm 的飞秒激光泵浦 LiNbO₃ 晶体,倾斜波前角度约为 62°。

随着对倾斜波前技术机理的深入理解,在满足相位匹配条件的情况下,根据级联效应^[14],泵浦激光脉冲通过频率下转换连续地产生 THz 光子,直到相位匹配

条件不再满足,这使得能量转化效率理论上可以大于 100%^[15]。另外,在 LiNbO₃ 或 LiTaO₃ 等宽带隙介质材料中,使用固定频率的飞秒激光器可以实现 THz 频率的可调性,有利于 THz 时域光谱技术的发展。2010 年,Hebling 团队 Fülöp 等^[16]通过一系列理论计算,预测了不同泵浦激光波长作用下, LiNbO₃ 晶体中产生 THz 辐射的脉冲宽度。对于 800 nm 激光泵浦 LiNbO₃ 产生 THz 辐射的最优脉冲宽度为 350 fs, THz 产生效率接近 5%。然而,后续理论计算结果表明:当波长为 800 nm 的高能量飞秒激光脉冲作用在铌酸锂晶体上时,通过多光子吸收可能产生光生载流子,进而阻碍 THz 辐射脉冲能量转化效率的进一步提高。倾斜波前技术对泵浦飞秒激光脉冲的中心波长无明显选择特性,利用波长较长的飞秒激光器产生 THz 辐射脉冲,可有效提高能量转化效率^[17]。

2.2 铌酸锂强场太赫兹源研究进展

倾斜波前技术提出之后,铌酸锂材料在 THz 辐射输出领域展现了巨大潜力,获得了快速发展^[18]。

2003 年,Stepanov 等^[19]利用掺 2% (摩尔分数) Mg 的近化学计量比铌酸锂晶体 (MgO:SLN),在 2.3 μJ、重复频率为 200 kHz 的近红外激光泵浦下,获得了 98 pJ 的 THz 脉冲,能量转化效率仅为 0.0043%,但该工作从实验上证明了基于倾斜波前技术利用飞秒激光脉冲泵浦 LiNbO₃ 晶体能够产生亚皮秒自由空间 THz 辐射。2004 年,Hebling 等^[20]理论研究了掺 0.6% Mg 的 MgO:SLN 晶体在钛宝石飞秒激光器泵浦下的 THz 脉冲输出过程,理论量子转化效率有望达到 3.4%。并进行了实验验证^[21],在 500 μJ 激光脉冲泵浦下,获得了 240 nJ 的 THz 脉冲能量,最高转化效率为 0.05%。证明了由倾斜波前激发产生的 THz 脉冲能量转化效率增大的可能性。2008 年,Stepanov 等^[22]利用较大尺寸 MgO:SLN 晶体样品并对泵浦光进行扩束,光斑直径增大到 6 mm,最终获得了 30 μJ 的单周期 THz 脉冲,将能量转化效率提高到 0.1%。随后,该团队通过提高泵浦激光功率,改用 120 mJ 的近红外激光脉冲激光泵浦 MgO:SLN,将 THz 输出功率提高到 50 μJ^[23]。该成果报道以后,将入射光进行扩束,有效降低晶体中能流密度,从而提高泵浦激光的最高入射功率,成为获得更高能量、更高效率的 THz 脉冲的有效途径。大尺寸高品质的铌酸锂晶体成为该方法的关键基础材料。2012 年,Fülöp 等^[24]在理论分析基础上,利用入射面尺寸 8.1 mm×16 mm 的 MgO:SLN 晶体,在 50 mJ 脉冲能量的高能皮秒 Yb:YAG 啁啾激光泵浦下,获得了 125 μJ THz 脉冲。进而利用入射面尺寸为 8.1 mm×20 mm 的 MgO:SLN 晶体,进一步将泵浦激光脉冲能量提高至 186 mJ,获得了 0.4 mJ 的 THz 脉冲,能量转化效率达到 0.77%^[25]。由于 MgO:SLN 晶体的制备难度较大,难以获得更大尺寸的晶体样品,因此,后来 THz 领域的科学家们改用生长技术相对容易

的掺镁同成分铌酸锂晶体 (MgO:CLN),想进一步进行激光扩束提高入射光最大功率,探索 THz 脉冲的高功率峰值。2016 年,北京航空航天大学吴晓君 (Wu) 等^[26]利用掺 5% Mg、入射面尺寸 13 mm×12.7 mm 的 MgO:CLN 晶体,通过低温冷却晶体,在数十毫焦的 Yb:YAG 激光器脉冲泵浦下,获得了 10 MV/cm 峰值功率的 0.1 THz 单周期脉冲。对于 MgO:CLN 晶体,一般 z 轴提拉有效等径高度在 40 mm 左右。为了获得更大尺寸的晶体,2021 年,中国科学院物理研究所李玉同与吴晓君课题组合作,由 Zhang 等^[27]利用拼接技术,将两块 MgO:CLN 晶体拼接成一块入射面尺寸为 64 mm×40 mm 的晶体样品,通过低温冷却晶体,在 214 mJ 飞秒激光脉冲泵浦下,成功将 THz 辐射能量提高到 1.4 mJ,自由空间 THz 峰值电磁场达到 6.3 MV/cm。最近,吴晓君课题组 (Wu 等)^[11]使用同样的拼接方法将两块掺 6% Mg 的 MgO:CLN 晶体拼接成一块入射面尺寸为 64 mm×40 mm 的晶体样品,通过低温冷却晶体,在自制的 30 fs、1.2 J 的钛宝石激光器泵浦下实现了单脉冲能量 13.9 mJ、转化效率 1.2%、峰值场强 7.5 MV/cm 的国际领先超强 THz 辐射,多项指标为该方法国际报道最高值。

LiNbO₃ 晶体对 THz 波的吸收和折射率都会受到温度的影响。在室温下,铌酸锂晶体对于 1 THz 的吸收系数较高,约为 17 cm⁻¹,研究人员很早就通过对晶体进行冷却来减少吸收^[19]。在一定范围内温度由高到低变化时,THz 波形中振荡周期在变短,包含的振荡周期数也有小幅增加,由于晶体温度的降低减少了对 THz 波高频段的线性吸收,脉冲内的频谱成分在向高频移动^[17]。2015 年,吴晓君 (Wu) 等^[28]使用太赫兹时域光谱仪 (THz-TDS) 研究了掺 6% Mg 的 MgO:CLN 晶片的折射率和吸收系数的温度依赖性。当晶体温度从 300 K 降低到 50 K 时,在 0.4 THz 处,晶体的折射率从 5.05 下降到 4.88,这一成果进一步为优化倾斜波前装置提供了思路。

综上所述,研究人员聚焦在提高泵浦激光能量、优化脉冲宽度、调整装置中各元件配置,特别是优化铌酸锂晶体样品等方面,提升 THz 辐射能量强度及转化效率。基于倾斜波前技术,通过低温冷却晶体,利用飞秒激光泵浦铌酸锂晶体可以获得更高能量、更强电场的 THz 脉冲辐射。作为光学整流技术中的核心介质材料, LiNbO₃ 在未来输出极端 THz 强源方面扮演着极为重要的角色。

3 强场太赫兹源基质材料铌酸锂晶体的种类与特性

铌酸锂晶体属于三方晶系,具有良好的热稳定性、化学稳定性和机械稳定性,易于加工。晶体生长方法为提拉法,有利于制备大尺寸晶体。1966 年,Abrahams 等^[29]对铌酸锂的晶格结构进行了测定,发现

铌酸锂晶体是典型的铁电晶体,其居里点在 1142 °C 左右,在居里温度以上为顺电相 $R\bar{3}c$,如图 2(a)所示;在居里温度以下为铁电相 $R3c$,如图 2(b)所示^[30]。对于同成分铌酸锂晶体(CLN)来说,晶体为多铁电畴结构。因此,生长出晶体后会对其进行退火及单畴化处理,使其畴方向趋于一致^[8]。

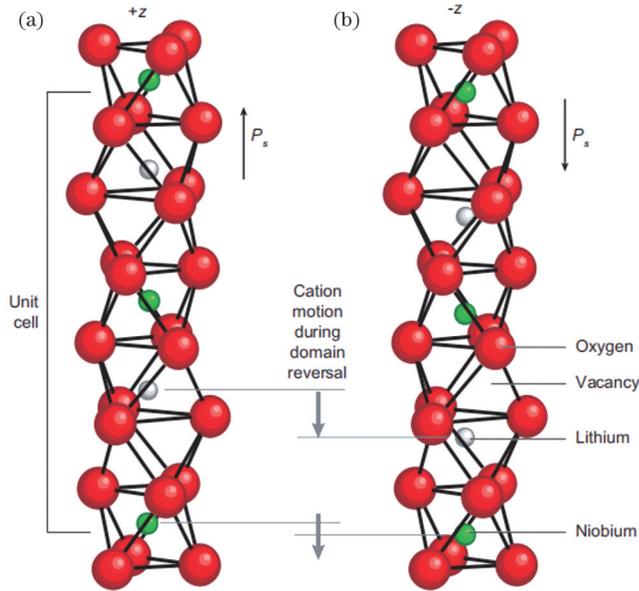


图 2 铌酸锂结构示意图^[30]。(a)居里温度以上;(b)居里温度以下。红球代表 O^{2-} ,白球代表 Li^+ ,绿球代表 Nb^{5+}

Fig. 2 Structure diagram of lithium niobate^[30]. (a) Above Curie temperature; (b) below Curie temperature. Red balls represent O^{2-} , white balls represent Li^+ , and green balls represent Nb^{5+}

$LiNbO_3$ 晶体是典型的非化学计量比晶体,其固液同成分共熔点锂铌摩尔比为 48.6/51.4。由于 CLN 组分偏离了化学计量比点,导致晶体中存在较高浓度的本征缺陷。CLN 中本征缺陷以锂空位和铌锂反位缺陷为主^[31-33]。晶体缺陷结构对晶体性能产生了巨大影响,导致铌酸锂晶体具有较高的矫顽场(约 21 kV/mm)和较低的抗光损伤阈值(ODRT,约 0.001 MW/cm²)等性能短板。改进 CLN 晶体结构和性能的两种方法是掺抗光损伤离子(Mg^{2+} 、 Zn^{2+})和近化学计量比铌酸锂。通过掺杂具有满壳层和单一价态的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 等抗光损伤离子可用光折变不敏感中心取代光折变敏感中心,从而明显削弱光折变效应,最终增强抗光损伤能力。其中,高掺镁铌酸锂晶体备受关注,当 MgO 掺杂浓度(摩尔分数)接近阈值浓度 5% 时,晶体抗光损伤阈值显著提升,克服了 $LiNbO_3$ 晶体光学应用的瓶颈。另一方面,近化学计量比铌酸锂晶体可以从富锂熔体中提拉制备,相较于 CLN 物理性能更加优越,而且在 SLN 中掺入微量的镁离子(约 0.67%),能够极大地提高晶体抗光损伤阈值。因此, $MgO:SLN$ 被认为是铌酸锂晶体家族中一种很有前途的成员材料。在早期的光学整流法实验中,科学家广泛使用 $MgO:SLN$ 晶体

输出 THz 辐射。研究发现,提高泵浦激光能量,优化脉冲宽度,有利于提升 THz 辐射能量及效率。但是高能激光极大地增加了对晶体的损伤,为了减小能流密度、降低高能泵浦光对晶体的损伤,需要增大泵浦光斑,从而需要增大晶体尺寸。

因此,下面就铌酸锂晶体应用于强场 THz 光源,从三个研究方向展开介绍:掺镁铌酸锂晶体、(掺镁)近化学计量比晶体、大口径铌酸锂晶体。

3.1 掺镁铌酸锂晶体

采用光学整流法激光泵浦铌酸锂晶体是输出 THz 辐射的有效方式,提高泵浦激光能量,优化脉冲宽度,有利于提升 THz 辐射输出能量。然而, $LiNbO_3$ 晶体抗光损伤阈值低,极易受到高能激光脉冲的损坏^[25]。如前所述,通过掺 Mg 或 Zn 离子,提高晶体的抗光损伤阈值,可以降低光学损伤^[34-35],这对于有效产生 THz 辐射至关重要。Bryan 等^[36-37]在研究中发现,在 $LiNbO_3$ 晶体中掺镁元素时有一个明显的阈值,当超过阈值时晶体光学特性显著提高。掺镁 $LiNbO_3$ 晶体开始得到广泛关注。1987 年,Arizmendi 等^[38]研究了 CLN 晶体和掺杂下 $MgO:CLN$ 的各向异性自衍射特性。在激发条件下,掺 Mg 的样品电导率增加了一个数量级,总折射率显著减小。1990 年,Wang 等^[39]研究发现在 $MgO:CLN$ 中,抗光折射能力的增强是由于晶体中出现光诱导空穴,当氧化镁掺杂水平(摩尔分数)超过 5% 时,光折射率效应大大降低。2002 年,Zhang 等^[40]研究分析了 $MgO:LiNbO_3$ 晶体近紫外光到近红外光下的吸收光谱,发现通过增加 Li/Nb 比值大小或掺 Mg 可以显著降低 $LiNbO_3$ 中反位铌的浓度,进而提升材料的抗光损伤阈值。2004 年,Hebling 团队 Pálfalvi 等^[41]利用全线可见银激光扫描的方法研究了 $LiNbO_3$ 和 $MgO:CLN$ 晶体中引起的光折变现象,在掺镁量未达到阈值时,晶体的抗损伤性能高于未掺杂的晶体,且随着 Mg 掺杂浓度的增加而增加。CLN 晶体的阈值浓度在 5.0%~6.1% 之间,超过阈值的 Mg 掺杂样品对入射激光能量损耗较大,不再利于性能的提升。2007 年,Chen 等^[42]实验发现掺 4.6% 镁的 $MgO:CLN$ 晶体承受光损伤能力远远高于未掺杂晶体。2017 年,Zhao^[43]根据锂空位模型,利用密度泛函理论(DFT)研究了 Mg^{2+} 浓度对铌酸锂晶体的影响和 Mg^{2+} 与固有点缺陷的相互作用。发现 Mg^{2+} 取代锂空位对 $LiNbO_3$ 的电子结构和光学性质影响较小,而取代晶体中的反位铌是改善其光学性质的主要原因。2018 年,济南大学孙德辉(Sun)等^[44]从精细晶格结构的热畸变过程中,结合密度泛函理论的第一性原理,利用原位变温 X 射线衍射技术研究了 $LiNbO_3$ 晶体在不同温度下的精细晶格结构,发现掺杂剂 Mg^{2+} 的位置与晶格中的 Li^+ 几乎一致,在 $LiNbO_3$ 晶体中掺入 Mg^{2+} 可以降低反位点 Nb_{Li} 缺陷浓度,纠正 CLN 晶体的晶格结构。

因此,在 CLN 晶体中掺入阈值浓度的镁离子,可

以减少晶体中的本征缺陷浓度,纠正铌酸锂晶格结构,提高晶体的抗光损伤阈值,降低晶体折射率。这些晶体性能改进都极大地促进了 MgO:CLN 晶体在强场 THz 源领域的研究进展。在利用提拉法生长铌酸锂晶体时,一般按照锂铌同成分分配比进行配料,经过混料、烧料等过程得到多晶料,将多晶料高温熔化后进行晶体生长。锂铌比采用固液同成分分配比,所以固液生长界面上锂铌离子按照熔体配比由熔体相到晶体相转变,晶体均匀性相对容易控制。但是对于生长 MgO:CLN 晶体,在配料过程中加入 5% 的氧化镁粉末原料,二元组分变成三元组分,在晶体生长过程中就存在一个关键问题:掺镁均匀性。研究发现,固相粉末混料烧料之后,仍然存在氧化镁独立相,不利于晶体中镁的均匀性,导致晶体中易存在散射颗粒、丝线等宏观缺陷^[45]。很明显,这种晶体不利于光学器件的性能表现。因此,调整生长 MgO:LiNbO₃ 熔体中各组分分配比,当掺镁量在某一范围时,三元组成中各化学成分具有统一的分凝系数,不发生偏析,生长出的 MgO:LiNbO₃ 晶体具有良好的均匀性^[46]。

3.2 (掺镁)近化学计量比铌酸锂

由图 3 所示 Li₂O/Nb₂O₅ 的二元相图^[47]可知,近化学计量比铌酸锂晶体是基于改进的生长技术/生长方法从富锂熔液中提拉生长而成,晶体中 Li/Nb 离子数比值接近 1,本征缺陷浓度小,相比 CLN 晶体物理性能也较为优越^[48]。

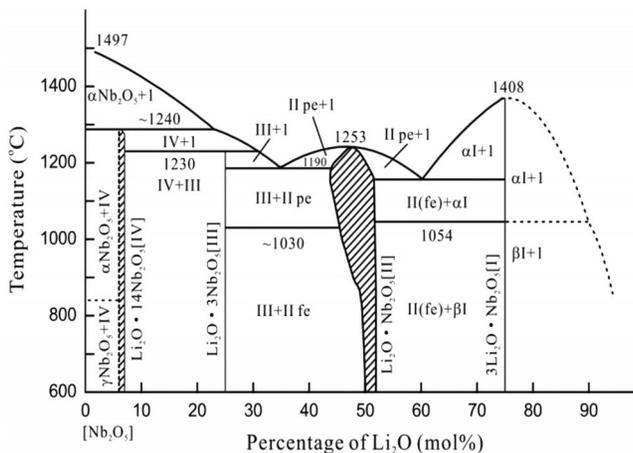


图 3 Li₂O-Nb₂O₅ 二元相图^[47]

Fig. 3 Li₂O-Nb₂O₅ binary phase diagram^[47]

2003 年, Kong 等^[49]发现掺镁浓度达 1.0% 的 MgO:SLN 晶体的抗光折变能力可达到 26 MW/cm² 以上,比 CLN 晶体提高 6 个数量级。而掺镁浓度超过 4.6% 的 MgO:CLN 晶体,其抗光损伤阈值仅比 CLN 晶体提高 2 个数量级;相比于 MgO:CLN 晶体, MgO:SLN 的抗光损伤阈值更高,可达 4.1 GW/cm²。SLN 非线性系数较大,与 CLN 相比提高了约 22%,有利于光学整流实验中提高 THz 辐射的能量转化效率;SLN 晶体矫顽场约为 5 kV/mm^[50],仅为 CLN 晶体的 1/5~

1/4,有利于制作人工周期极化铌酸锂。理论上,无论具有天然单电畴的 SLN 晶体是否掺杂了氧化镁,它们都不需要极化处理,这减少了在高温极化过程中意外引入裂纹或散射中心的可能性^[51]。SLN 晶体的阈值浓度约为 0.67%^[41],远小于 CLN,少量的 Mg 掺杂便能够极大地提高晶体的抗光损伤能力,因此,高质量 MgO:SLN 受到研究人员的广泛关注。

2014 年,济南大学刘宏团队 Yan 等^[52]利用悬挂坩埚提拉法和船闸式自动加料系统,从富锂熔体中成功生长出高质量的 SLN 和 MgO:SLN(掺镁浓度约 1%) 晶体。研究发现由于 SLN 中 Mg 的掺杂,吸收边缘向更短的波长移动, MgO:SLN 的非线性吸收和折射系数较小,矫顽场减小到 1.4 kV/mm。与 CLN 和 MgO:CLN 相比, SLN 和 MgO:SLN 具有更好的光学性质。2015 年, Unferdorben 等^[49]对比研究了 CLN、MgO:CLN 和 MgO:SLN 等 3 种晶体样品的 THz-TDS。研究发现:在 CLN 中掺入接近阈值浓度的 Mg 时,晶体对 THz 波的折射率和吸收系数最小;而在 SLN 中,晶体的折射率和吸收系数对掺镁浓度依赖性较小,有利于 THz 波的稳定输出。

2020 年, Buzády 等^[53]用 THz-TDS 方法对掺 0.7% Mg 的 MgO:SLN 晶体的折射率和吸收系数进行了详细的表征,并论证了低温冷却晶体,有利于减少铌酸锂晶体对 THz 波的折射和吸收,提高激光到太赫兹波段的转化效率。2020 年, Jang 等^[54]发现使用具有一定切割厚度的 SLN 晶体,有利于增强相互作用距离,可以产生更强的 THz 脉冲。因此,近阈值的 MgO:SLN(约 0.67%) 可能是最有前途实现高效率 THz 辐射产生的晶体材料,并且早期的 THz 光源的研究一般都采用 MgO:SLN 晶体样品。美中不足的是: MgO:SLN 晶体生长方法决定了获得大尺寸高品质的晶体样品的难度非常大。2022 年,刘宏团队 Wang 等^[55]获得了 3 英寸(1 英寸≈2.54 cm)的 z 轴 SLN 晶体,如图 4 所示。其光学均匀性为 5.83×10⁻⁵ cm⁻¹。随着未来晶体生长技术的发展,有望突破更大尺寸的 MgO:SLN 晶



图 4 3 英寸的 SLN 晶体

Fig. 4 3 inch SLN crystal

体,为后期铌酸锂太赫兹强源产出提供基础材料。

3.3 大口径铌酸锂晶体

在飞秒激光与物质相互作用产生 THz 辐射的过程中,最大 THz 非相干距离与晶体的尺寸是影响高能强场 THz 辐射产生和转化效率提升的关键因素。2013 年, Bodrov 等^[56]提出自相位调制 (SPM) 效应,并基于该理论估计了饱和能流密度,说明了通过提高能流密度来提高效率是有极限的。而且,铌酸锂晶体的低抗光损伤阈值同样也限制了入射光的能流密度。因此,光学整流实验中为了提高入射光的最高功率只能利用激光扩束获得大泵浦光斑,该方案中大口径铌酸锂晶体样品成为关键基础材料。另外,根据 Manley-Rowe 关系,产生一个 THz 光子后,激发光子的频率或能量会降低一点。若满足相位匹配条件,这个低能量的激发光子将继续产生 THz 光子,从而使得效率提升。因此,需要大尺寸晶体用以增加非线性晶体的泵浦作用距离,进而增大 THz 光子的级联效应产生效率^[15]。2015 年, Huang 等^[57]提出在光学整流法泵浦铌酸锂晶体输出 THz 辐射时,可以通过将几个较小的铌酸锂晶体结合在一起使用,起到扩大晶体尺寸的作用。增大泵浦激光尺寸并在低温增强作用下有望实现激光脉冲到 THz 波 10% 的高转化效率,从而在利用 100 mJ 激光光源进行实验时产生几十毫焦级的太赫兹脉冲。

Zhang 等^[27]采用拼接技术将两个 CLN 晶体(z 向 40 mm)拼接成一个 z 向 80 mm 的大口径三棱柱晶体样品进行实验,证明了用加大晶体尺寸,提升输入泵浦激光能量的方式获得更高能量 THz 脉冲的可行性。显然,拼接晶体存在狭缝,对泵浦光不可避免地产生损耗、散射及吸收,影响 THz 辐射的输出。因此,为了探索出其效率和能量的极限,对整块的大尺寸晶体需求

极为迫切^[58]。目前,铌酸锂强场 THz 输出实验中用到最大规格的铌酸锂晶体是由两块 z 轴 MgO:CLN 拼接而成的, z 轴高度约 40 mm,底边为等腰三角形(68.1-68.1-64 mm)。为了获得整块的 z 向 80 mm 的大口径三棱柱晶体样品,可以利用目前的晶体生长技术实现等径高度 90 mm 的 4 英寸掺 5% Mg 的 MgO:CLN 晶体,从而获得铌酸锂强场 THz 输出实验中整块的三棱柱晶体。未来要满足更高能量的强场 THz 辐射输出,则需要更大尺寸的铌酸锂晶体。铌酸锂晶体结构具有三重旋转对称性特征,传统光学铌酸锂器件一般只需要沿主轴 z 轴提拉的晶体, z 轴对称性高,生长相对容易。但是铌酸锂热导率较低^[59],生长过程对保温系统要求较高,因此沿着 z 轴提拉,无法获得等径高度超过 100 mm 的大尺寸晶体。

因此,我们提出了一种生长 x 轴超大直径铌酸锂晶体的方法以获得 z 轴超大三棱柱样品。然而, LiNbO_3 晶体 x 轴为非旋转对称轴,生长界面上各晶面生长速率不同,是生长难度最大的轴向。尤其是随着晶体尺寸的增大,雷诺数 Re 超过临界值时,熔体中的自然对流向强迫对流过渡,引起界面的翻转,在晶体的生长中极易诱发双晶,极大地增加了 x 轴铌酸锂晶体的生长难度。目前国内只有 3 英寸、4 英寸 x 轴铌酸锂晶体。济南大学刘宏、孙德辉团队重点研究铌酸锂晶体生长技术与应用,首先突破了 8 英寸 z 轴铌酸锂晶体生长技术,如图 5(a) 所示。近期,团队基于结晶学与晶体生长物理学的研究,改进了晶体生长技术,在 8 英寸 x 轴铌酸锂晶体生长技术领域实现了重要突破,如图 5(b) 所示。未来 x 切超大尺寸 MgO:CLN 有望打破现有晶体尺寸对 THz 强源能量转化效率的限制,达到 THz 输出新高度。

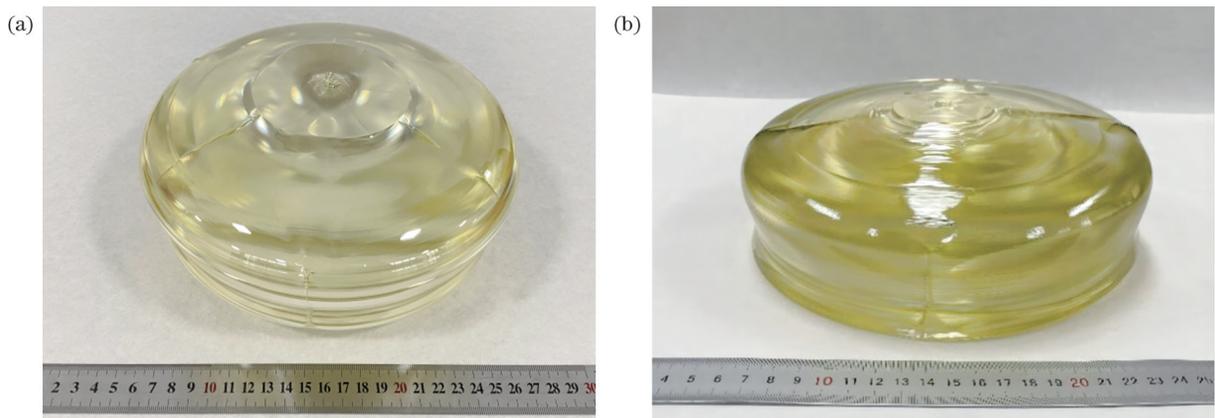


图 5 大口径铌酸锂晶体。(a) z 轴 8 英寸铌酸锂晶体(等径高度 60 mm);(b) x 轴 8 英寸铌酸锂晶体(等径高度 65 mm)

Fig. 5 Large-aperture lithium niobate crystal. (a) z -axis 8-inch lithium niobate crystal (equal-diameter height 60 mm); (b) x -axis 8-inch lithium niobate crystal (equal-diameter height 65 mm)

4 基于铌酸锂微纳结构调控的太赫兹辐射

LiNbO_3 晶体也是一种广泛应用的准相位匹配的

非线性晶体材料,理论上,可以利用外加电场法获得任意周期的周期极化铌酸锂晶体样品。基于铌酸锂的光学整流方法,利用周期极化铌酸锂晶体的准相位匹配产生多周期强场 THz 辐射已成为广泛研究的热

点^[60-62]。具有窄带频谱的多周期强场 THz 辐射产生技术近年来得到快速发展,可广泛应用于通信、成像、窄带光谱和物态调控等领域^[63-66],并有望推动全光驱动的 THz 电子加速器发展^[67-68]。近年来,铌酸锂薄膜材料——绝缘体上铌酸锂(LNOI)——成为一个很有前途的非线性光学平台^[69]。2019 年,研究发现基于 LNOI 的非线性周期超表面激发共振^[70-72],能够产生 THz 超表面增强效应,增强 THz 电场的效果明显优于非结构化的 LiNbO₃ 纳米膜。

下面分别就 PPLN 晶体和 LNOI 材料在多周期 THz 辐射产生以及 THz 增强方面的优势展开讨论。

4.1 周期极化铌酸锂晶体产生多周期太赫兹辐射

多周期强场 THz 辐射具有对称场分布、窄带频谱等特点,可提升有效作用距离,有利于转化效率的提高。整形后的泵浦脉冲通过啁啾延迟技术^[73]、迈克耳孙干涉仪产生脉冲串技术^[74]、echelon 阶梯镜方法^[75]均可以作用在铌酸锂倾斜波前装置后产生多周期强场 THz 脉冲。基于周期极化铌酸锂晶体的准相位匹配技术产生 THz 辐射为多周期强场 THz 辐射产生提供了新的思路。其核心是拍频两束高能激光脉冲,这两束脉冲之间的频率之差为预设的 THz 频段,从而产生多周期 THz 辐射。1962 年, Bloembergen 等(第一作者 Armstrong)^[76]提出了一种准相位匹配实现相位匹配的技术,如图 6 所示^[77]。其原理是通过对光学晶体非线性极化率进行周期性调制来补偿由于色散造成的光波之间的相位失配。脉冲波与输出波相位失配时,相邻相干长度产生的倍频光具有相反的非线性极化率,因此倍频光将相消相干,此时倍频光强度随着晶体非线性作用距离呈周期性振荡。若非线性极化率的符号每经历一段相干长度时改变一次,则倍频波强度将持续加强。

目前,实现准相位匹配技术存在以下几种办法:叠片法^[78]、半导体取向法^[79]以及铁电体周期极化法^[80]。

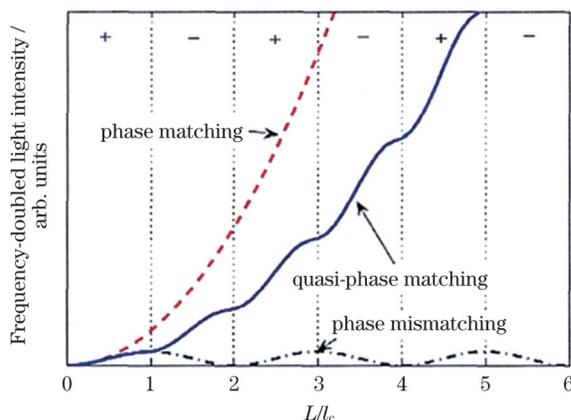


图 6 相位匹配、相位失配和准相位匹配^[77]

Fig. 6 Phase matching, phase mismatching, and quasi-phase matching^[77]

LiNbO₃ 晶体作为一种具有自发极化特性的铁电体材料,可通过周期性调控其自发极化的方向改变铁电晶体的倒格矢,进而实现相位补偿。1993 年, Yamada 等^[80]利用外加电场极化法制备出了首个 PPLN,由于具有极化反转深度高、畴反转可控周期小、重复性好等优势,该方法已经成为制备 PPLN 的主要方法。迄今为止, PPLN 器件已经从一维、二维发展到三维结构^[81],在非线性光学、量子纠缠光学、集成光学等领域发挥重要作用^[82-86]。

通过改变极化距离可选择要产生的 THz 频率,其产生 THz 频率的关系可用公式表示^[87]:

$$\Delta f_{\text{THz}} = 2l_d(n_{\text{THz}} - n_{\text{opt}})/c, \quad (2)$$

式中: f_{THz} 为 THz 频率; l_d 为极化距离; n_{THz} 为铌酸锂在 THz 频段折射率; n_{opt} 为铌酸锂在激光频段折射率; c 为真空中光速。

如图 7 所示,基于 PPLN 产生多周期 THz 脉冲时,可利用铌酸锂本身最大非线性光学系数 d_{33} ,有利于提高能量转化效率。由于不受双折射限制,因此不存在空间走离效应,故可以通过增加 PPLN 晶体长度延长作用距离,提高能量转化效率。

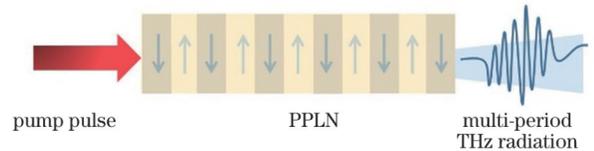


图 7 基于 PPLN 准相位匹配产生多周期强场 THz 辐射示意图
Fig. 7 Schematic diagram of generating multi-period strong-field THz radiation based on PPLN quasi-phase matching

2015 年, Carbajo 等^[88]在低温冷却的掺镁周期极化铌酸锂(MgO:PPLN)晶体中成功输出了频率为 0.5 THz、能量为微焦耳级别、转化效率大于 10^{-3} 的多周期强场 THz 辐射。为了获得更高能量的 THz 输出,增大入射激光光斑、提高入射光功率是一种有效手段。但是该方案中 PPLN 晶体的极化厚度是增大入射激光光斑的最大障碍。在采用外加电场极化法制备 PPLN 时,需要使用强电场(电压)反转晶体电偶极矩,需要精细调控该电压以使产生的极化区域满足预先设计好的周期畴结构,这对制备均匀极化的大口径 PPLN 提出了巨大的挑战。2017 年, Ahr 等^[87]利用极化厚度 3 mm 的 MgO:PPLN 晶体,在低温冷却的情况下,输出了能量 40 μJ 的多周期强场 THz 辐射,内转化效率最高达 0.13%。2019 年, Jolly 等^[89]进一步提高光斑孔径,利用极化厚度 10 mm 的 MgO:PPLN 晶体,增大泵浦激光的光斑,将多周期 THz 输出能量提高到 0.6 mJ,转化效率提高到 0.24%。在 PPLN 晶体样品制备过程中,由于铁电畴生长、合并等机制,在目前的水平上,极化厚度突破 10 mm 的难度非常大。2020 年, Lemery 等^[90]设计了多片铌酸锂晶圆堆叠的方式获得更大口径

的 PPLN 样品,使用约 300 μm 厚的周期性极化晶体,每个晶圆连续旋转 180° ,相当于制作了一个 PPLN 晶体样品,并在 10 Hz 的焦耳级激光泵浦下产生了最高能量 1.3 mJ、转化效率 0.14% 的多周期强场 THz 辐射。2022 年,Hamazaki 等^[91]引入平板波导结构,将泵浦光限域在脊形 PPLN 中的脊状结构,使产生的多周期 THz 波从晶体的整个侧表面均匀发射,转化效率比以往的研究提高了 10 倍。但因为脊形 PPLN 口径小,所承受的激光输入功率有限,所以产生的 THz 辐射能量也较小。

4.2 铌酸锂超表面产生太赫兹增强效应

为了实现有效的太赫兹相互作用,需要增加激光强度和其在晶体内部的相互作用长度。在实际应用中,传统的太赫兹输出材料尺寸大,损耗大,非线性晶体中的相位失配和强太赫兹吸收限制了输出 THz 波的转换效率和带宽^[19,92]。随着半导体加工技术的发展,人工设计和构建出超表面结构^[93-94],可以灵活地调整亚波长厚度内电磁波的相位、振幅和偏振,为超紧凑、高性能太赫兹发射器的设计提供了平台。

太赫兹集成平台需要有对 THz 波的振幅、频率、偏振等传输性质进行调控的能力。将太赫兹发射器集成到具有多方面能力的铌酸锂薄膜芯片 LNOI 中^[69-72],为研究极端 THz 科学和 THz 非线性器件提供了新思路。对于铌酸锂薄膜芯片来说,一个简单且有效的实现太赫兹调控的方法是在芯片表面或内部构建与 THz 波发生作用的微结构。2022 年,Tu 等^[95]首次通过设计如图 8 所示的光共振介电纳米结构组成的 LNOI 非线性超表面,实现了太赫兹增强效应。当超表面被共振激发时,输出的 THz 脉冲电场比在未处理的 LiNbO_3 晶体中高出一个数量级。

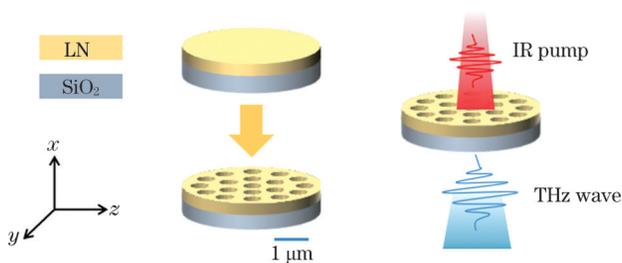


图 8 铌酸锂超表面微纳结构及 THz 增强效应^[95]

Fig. 8 Metasurface micro-nano-processing and THz enhancement effect of lithium niobate^[95]

共振激发后的 THz 电场具有很强的选择性,通过改变入射到铌酸锂超表面区域泵浦光的入射方向,能够控制辐射电场的偏振方向。LNOI 超表面由于其优良的非线性、高损伤阈值和驱动场的强增强,是一个良好的非线性变频平台。通过结合铌酸锂超表面的纳米制造技术和超快非线性光学,有利于实现太赫兹发射器的小型化,进而发展 LiNbO_3 芯片多功能集成,推动下一代太赫兹通信的全光有源太赫兹设备的研究。

5 结论与展望

研究证明,基于铌酸锂倾斜波前技术,利用光学整流法采用飞秒激光泵浦铌酸锂晶体是一种非常有前途的获得高效率、高光束质量、高稳定性的强场 THz 源的方法。铌酸锂晶体是未来最有潜力实现高能强场 THz 输出的关键材料,其中均匀掺杂铌酸锂具有高抗光伤阈值,可满足大功率飞秒激光泵浦需求;低浓度(掺杂)近化学计量比铌酸锂具有较大的非线性系数和较低的 THz 波吸收系数,是高光束质量、高效率、高稳定性强场 THz 源的首选材料。为了降低泵浦激光能量密度、减少对晶体的损伤,大口径晶体是获得高能强场 THz 源的必要条件。未来,通过生长 x 轴超大直径(300 mm)铌酸锂晶体,可以获得 z 向超过 200 mm 的超大口径 THz 源晶体材料,有望实现极端高能强场 THz 源。

参 考 文 献

- [1] Fülöp J A, Tzortzakis S, Kampfrath T. Laser-driven strong-field terahertz sources[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(3): 1900681.
- [2] Genevet P, Capasso F, Aieta F, et al. Recent advances in planar optics: from plasmonic to dielectric metasurfaces[J]. *Optica*, 2017, 4(1): 139-152.
- [3] Blanchard F, Razzari L, Bandulet H C, et al. Generation of 1.5 μJ single-cycle terahertz pulses by optical rectification from a large aperture ZnTe crystal[J]. *Optics Express*, 2007, 15(20): 13212-13220.
- [4] Hauri C P, Ruchert C, Vicario C, et al. Strong-field single-cycle THz pulses generated in an organic crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(16): 161116.
- [5] Ruchert C, Vicario C, Hauri C P. Scaling submillimeter single-cycle transients toward megavolts per centimeter field strength via optical rectification in the organic crystal OH1[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(5): 899-901.
- [6] Ruchert C, Vicario C, Hauri C P. Spatiotemporal focusing dynamics of intense supercontinuum THz pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(12): 123902.
- [7] Boyd R W. Material slow light and structural slow light: similarities and differences for nonlinear optics[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2011, 28(12): A38-A44.
- [8] Weis R S, Gaylord T K. Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure[J]. *Applied Physics A*, 1985, 37(4): 191-203.
- [9] Yang K H, Richards P L, Shen Y R. Generation of far-infrared radiation by picosecond light pulses in LiNbO_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 1971, 19(9): 320-323.
- [10] Hebling J, Almasi G, Kozma I Z, et al. Velocity matching by pulse front tilting for large area THz-pulse generation[J]. *Optics Express*, 2002, 10(21): 1161-1166.
- [11] Wu X J, Kong D Y, Hao S B, et al. Generation of 13.9-mJ terahertz radiation from lithium niobate materials[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(23): e2208947.
- [12] Chuang S L, Schmitt-Rink S, Greene B I, et al. Optical rectification at semiconductor surfaces[J]. *Physical Review Letters*, 1992, 68(1): 102-105.
- [13] Auston D H, Cheung K P, Valdmanis J A, et al. Cherenkov radiation from femtosecond optical pulses in electro-optic media[J]. *Physical Review Letters*, 1984, 53(16): 1555-1558.
- [14] Hattori T, Takeuchi K. Simulation study on cascaded terahertz

- pulse generation in electro-optic crystals[J]. *Optics Express*, 2007, 15(13): 8076-8093.
- [15] Jewariya M, Nagai M, Tanaka K. Enhancement of terahertz wave generation by cascaded $\chi^{(2)}$ processes in LiNbO₃[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2009, 26(9): A101-A106.
- [16] Fülöp J A, Pálfalvi L, Almási G, et al. Design of high-energy terahertz sources based on optical rectification[J]. *Optics Express*, 2010, 18(12): 12311-12327.
- [17] Huang S W, Granados E, Huang W R, et al. High conversion efficiency, high energy terahertz pulses by optical rectification in cryogenically cooled lithium niobate[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(5): 796-798.
- [18] Boes A, Chang L, Langrock C, et al. Lithium niobate photonics: unlocking the electromagnetic spectrum[J]. *Science*, 2023, 379(6627): eabj4396.
- [19] Stepanov A G, Hebling J, Kuhl J. Efficient generation of subpicosecond terahertz radiation by phase-matched optical rectification using ultrashort laser pulses with tilted pulse fronts[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(15): 3000-3002.
- [20] Hebling J, Stepanov A G, Almási G, et al. Tunable THz pulse generation by optical rectification of ultrashort laser pulses with tilted pulse fronts[J]. *Applied Physics B*, 2004, 78(5): 593-599.
- [21] Stepanov A G, Kuhl J, Kozma I Z, et al. Scaling up the energy of THz pulses created by optical rectification[J]. *Optics Express*, 2005, 13(15): 5762-5768.
- [22] Stepanov A G, Bonacina L, Chekalin S V, et al. Generation of 30 μ J single-cycle terahertz pulses at 100 Hz repetition rate by optical rectification[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(21): 2497-2499.
- [23] Stepanov A G, Henin S, Petit Y, et al. Mobile source of high-energy single-cycle terahertz pulses[J]. *Applied Physics B*, 2010, 101(1): 11-14.
- [24] Fülöp J A, Pálfalvi L, Klingebiel S, et al. Generation of sub-mJ terahertz pulses by optical rectification[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(4): 557-559.
- [25] Fülöp J A, Ollmann Z, Lombosi C, et al. Efficient generation of THz pulses with 0.4 mJ energy[J]. *Optics Express*, 2014, 22(17): 20155-20163.
- [26] Wu X J, Calendron A L, Ravi K, et al. Optical generation of single-cycle 10 MW peak power 100 GHz waves[J]. *Optics Express*, 2016, 24(18): 21059-21069.
- [27] Zhang B L, Ma Z Z, Ma J L, et al. 1.4-mJ high energy terahertz radiation from lithium niobates[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, 15(3): 2000295.
- [28] Wu X J, Zhou C, Huang W R, et al. Temperature dependent refractive index and absorption coefficient of congruent lithium niobate crystals in the terahertz range[J]. *Optics Express*, 2015, 23(23): 29729-29737.
- [29] Abrahams S C, Hamilton W C, Reddy J M. Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24 °C[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1966, 27(6/7): 1013-1018.
- [30] Gopalan V, Dierolf V, Scrymgeour D A. Defect-domain wall interactions in trigonal ferroelectrics[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2007, 37: 449-489.
- [31] Lerner P, Legras C, Dumas J P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1968, 3/4: 231-235.
- [32] Kong Y F, Xu J J, Chen X J, et al. Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(9): 4410-4414.
- [33] Iyi N, Kitamura K, Izumi F, et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, 101(2): 340-352.
- [34] Volk T, Wöhlecke M, Rubimina N. Optical damage resistance in lithium niobate[M]//Günter P, Huignard J P. *Photorefractive materials and their applications 2*. Springer series in optical sciences. New York: Springer New York, 2007, 114: 165-203.
- [35] Carrascosa M, Villarroel J, Carnicero J, et al. Understanding light intensity thresholds for catastrophic optical damage in LiNbO₃[J]. *Optics Express*, 2008, 16(1): 115-120.
- [36] Bryan D A, Gerson R, Tomaschke H E. Increased optical damage resistance in lithium niobate[J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 44(9): 847-849.
- [37] Sweeney K L, Halliburton L E, Bryan D A, et al. Point defects in Mg-doped lithium niobate[J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, 57(4): 1036-1044.
- [38] Arizmendi L, Powell R C. Anisotropic self-diffraction in Mg-doped LiNbO₃[J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 61(6): 2128-2131.
- [39] Wang H, Wen J K, Li J A, et al. Photoinduced hole carriers and enhanced resistance to photorefractive in Mg-doped LiNbO₃ crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 57(4): 344-345.
- [40] Zhang G Q, Tomita Y. Broadband absorption changes and sensitization of near-infrared photorefractivity induced by ultraviolet light in LiNbO₃:Mg[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(7): 4177-4180.
- [41] Pálfalvi L, Hebling J, Almási G, et al. Nonlinear refraction and absorption of Mg doped stoichiometric and congruent LiNbO₃[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(3): 902-908.
- [42] Chen S L, Liu H D, Kong Y F, et al. The resistance against optical damage of near-stoichiometric LiNbO₃:Mg crystals prepared by vapor transport equilibration[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(7): 885-888.
- [43] Zhao X A. Microscopic properties of Mg in Li and Nb sites of LiNbO₃ by first-principle hybrid functional: formation and related optical properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(16): 8968-8975.
- [44] Sun D H, Song W, Li L L, et al. Origin of ferroelectric modification: the thermal behavior of dopant ions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(9): 4860-4863.
- [45] Sun D H, Kang X L, Yu Q A, et al. Antisite defect elimination through Mg doping in stoichiometric lithium tantalate powder synthesized via a wet-chemical spray-drying method[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2015, 48(2): 377-385.
- [46] Kimura H, Uda S. Conversion of non-stoichiometry of LiNbO₃ to constitutional stoichiometry by impurity doping[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(16): 4094-4101.
- [47] Svaasand L O, Eriksrud M, Grande A P, et al. Crystal growth and properties of LiNb₃O₈[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1973, 18(2): 179-184.
- [48] Abdi F, Aillie M, Bourson P, et al. Electro-optic properties in pure LiNbO₃ crystals from the congruent to the stoichiometric composition[J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, 84(4): 2251-2254.
- [49] Kong Y, Li B, Chen Y, et al. The highly optical damage resistance of lithium niobate crystals doping with Mg near its second threshold [C]//Photorefractive Effects, Materials, and Devices. Washington D C: Optica Publishing Group, 2003: 53.
- [50] Gopalan V, Mitchell T E, Furukawa Y, et al. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 72(16): 1981-1983.
- [51] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S, et al. The correlation of MgO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ composition to the defect structure[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 211(1/2/3/4): 230-236.
- [52] Yan T, Leng Y H, Yu Y G, et al. Growth of MgO doped near stoichiometric LiNbO₃ single crystals by a hanging crucible Czochralski method using a ship lockage type powder feeding system assisted by numerical simulation[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(29): 6593-6602.
- [53] Buzády A, Gálos R, Makkai G, et al. Temperature-dependent terahertz time-domain spectroscopy study of Mg-doped stoichiometric lithium niobate[J]. *Optical Materials Express*, 2020, 10(4): 998-1006.
- [54] Jang D, Sung J H, Lee S K, et al. Generation of 0.7 mJ multicycle

- 15 THz radiation by phase-matched optical rectification in lithium niobate[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(13): 3617-3620.
- [55] Wang F L, Sun D H, Liu Q L, et al. Growth of large size near-stoichiometric lithium niobate single crystals with low coercive field for manufacturing high quality periodically poled lithium niobate[J]. *Optical Materials*, 2022, 125: 112058.
- [56] Bodrov S B, Murzanev A A, Sergeev Y A, et al. Terahertz generation by tilted-front laser pulses in weakly and strongly nonlinear regimes[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(25): 251103.
- [57] Huang W R, Huang S W, Granados E, et al. Highly efficient terahertz pulse generation by optical rectification in stoichiometric and cryo-cooled congruent lithium niobate[J]. *Journal of Modern Optics*, 2015, 62(18): 1486-1493.
- [58] Ravi K, Huang W R, Carbajo S, et al. Limitations to THz generation by optical rectification using tilted pulse fronts[J]. *Optics Express*, 2014, 22(17): 20239-20251.
- [59] Kim Y S, Smith R T. Thermal expansion of lithium tantalate and lithium niobate single crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1969, 40(11): 4637-4641.
- [60] Xu G B, Mu X D, Ding Y J, et al. Efficient generation of backward terahertz pulses from multiperiod periodically poled lithium niobate[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(7): 995-997.
- [61] Avetisyan Y, Zhang C H, Tonouchi M. Analysis of linewidth tunable terahertz wave generation in periodically poled lithium niobate[J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2012, 33(10): 989-998.
- [62] Ravi K, Schimpf D N, Kärtner F X. Pulse sequences for efficient multi-cycle terahertz generation in periodically poled lithium niobate [J]. *Optics Express*, 2016, 24(22): 25582-25607.
- [63] Pickwell E, Wallace V P. Biomedical applications of terahertz technology[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(17): R301-R310.
- [64] Lee M, Katz H E, Erben C, et al. Broadband modulation of light by using an electro-optic polymer[J]. *Science*, 2002, 298(5597): 1401-1403.
- [65] Hoffmann M C, Fülöp J A. Intense ultrashort terahertz pulses: generation and applications[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(8): 083001.
- [66] Huang Y D, Meng C, Zhao J, et al. High-harmonic and terahertz wave spectroscopy (HATS) for aligned molecules[J]. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2016, 49(23): 235601.
- [67] Tang H, Zhao L R, Zhu P F, et al. Stable and scalable multistage terahertz-driven particle accelerator[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(7): 074801.
- [68] Xu H X, Yan L X, Du Y C, et al. Cascaded high-gradient terahertz-driven acceleration of relativistic electron beams[J]. *Nature Photonics*, 2021, 15(6): 426-430.
- [69] Park H, Camper A, Kafka K, et al. High-order harmonic generations in intense MIR fields by cascade three-wave mixing in a fractal-poled LiNbO₃ photonic crystal[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(19): 4020-4023.
- [70] Carletti L, Li C, Sautter J, et al. Second harmonic generation in monolithic lithium niobate metasurfaces[J]. *Optics Express*, 2019, 27(23): 33391-33398.
- [71] Ma J J, Chen J X, Ren M X, et al. Second-harmonic generation and its nonlinear depolarization from lithium niobate thin films[J]. *Optics Letters*, 2019, 45(1): 145-148.
- [72] Shcherbakov M R, Werner K, Fan Z Y, et al. Photon acceleration and tunable broadband harmonics generation in nonlinear time-dependent metasurfaces[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1345.
- [73] Chen Z, Zhou X B, Werley C A, et al. Generation of high power tunable multicycle terahertz pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(7): 071102.
- [74] Tian Q L, Xu H X, Wang Y, et al. Efficient generation of a high-field terahertz pulse train in bulk lithium niobate crystals by optical rectification[J]. *Optics Express*, 2021, 29(6): 9624-9634.
- [75] Zhang B L, Wu X J, Wang X A, et al. Efficient multicycle terahertz pulse generation based on the tilted pulse-front technique [J]. *Optics Letters*, 2022, 47(11): 2678-2681.
- [76] 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.
- [77] Liang X, Yu Y W, Liu R J, et al. Flexoelectricity in periodically poled lithium niobate by PFM[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022, 55(33): 335303.
- [78] Rustagi K, Mehendale S, Meenakshi S. Optical frequency conversion in quasi-phase-matched stacks of nonlinear crystals[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1982, 18(6): 1029-1041.
- [79] Eyres L A, Tourreau P J, Pinguet T J, et al. All-epitaxial fabrication of thick, orientation-patterned GaAs films for nonlinear optical frequency conversion[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(7): 904-906.
- [80] Yamada M, Nada N, Saitoh M, et al. First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 62(5): 435-436.
- [81] Wang T X, Chen P C, Xu C, et al. Periodically poled LiNbO₃ crystals from 1D and 2D to 3D[J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(7): 1110-1126.
- [82] Hadfield R H. Single-photon detectors for optical quantum information applications[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(12): 696-705.
- [83] Takesue H, Nam S W, Zhang Q, et al. Quantum key distribution over a 40-dB channel loss using superconducting single-photon detectors[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(6): 343-348.
- [84] Boes A, Corcoran B, Chang L, et al. Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, 12(4): 1700256.
- [85] Desiatov B, Lončar M. Silicon photodetector for integrated lithium niobate photonics[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(12): 121108.
- [86] Kong Y F, Bo F, Wang W W, et al. Recent progress in lithium niobate: optical damage, defect simulation, and on-chip devices[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(3): 1806452.
- [87] Ahr F, Jolly S W, Matlis N H, et al. Narrowband terahertz generation with chirped-and-delayed laser pulses in periodically poled lithium niobate[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(11): 2118-2121.
- [88] Carbajo S, Schulte J, Wu X J, et al. Efficient narrowband terahertz generation in cryogenically cooled periodically poled lithium niobate[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(24): 5762-5765.
- [89] Jolly S W, Matlis N H, Ahr F, et al. Spectral phase control of interfering chirped pulses for high-energy narrowband terahertz generation[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 2591.
- [90] Lemery F, Vinatier T, Mayet F, et al. Highly scalable multicycle THz production with a homemade periodically poled macrocrystal [J]. *Communications Physics*, 2020, 3: 150.
- [91] Hamazaki J, Ogawa Y, Kishimoto T, et al. Conversion efficiency improvement of terahertz wave generation laterally emitted by a ridge-type periodically poled lithium niobate[J]. *Optics Express*, 2022, 30(7): 11472-11478.
- [92] Pastor-Graells J, Cortés L R, Fernández-Ruiz M R, et al. SNR enhancement in high-resolution phase-sensitive OTDR systems using chirped pulse amplification concepts[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(9): 1728-1731.
- [93] Shen Y C, Upadhyay P C, Linfield E H, et al. Ultrabroadband terahertz radiation from low-temperature-grown GaAs photoconductive emitters[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(15): 3117-3119.
- [94] Hafez H A, Kovalev S, Deinert J C, et al. Extremely efficient terahertz high-harmonic generation in graphene by hot Dirac fermions[J]. *Nature*, 2018, 561(7724): 507-511.
- [95] Tu Y Y, Sun X, Wu H Z, et al. Enhanced terahertz generation from the lithium niobate metasurface[J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 10(340): 883703.

High-Energy, Strong-Field Terahertz Source and Lithium Niobate Crystal

Han Wenbin¹, Sun Dehui^{1,3*}, Wang Meng¹, Li Chenzhe¹, Liu Shouting¹, Liu Hong^{1,2**}

¹*Institute for Advanced Interdisciplinary Research (iAIR), University of Jinan, Jinan 250022, Shandong, China;*

²*State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, Shandong, China;*

³*Shandong Henggyuan Semiconductor Technology Co., Ltd., Jinan 271100, Shandong, China*

Abstract

Significance Terahertz (THz) radiation, with the frequency lying between microwave and infrared, has rich information content, high temporal-spatial coherence, low photon energy, strong penetration, and high bandwidth. Therefore, the THz radiation holds immense application value in fields such as national security, satellite communications, non-destructive material testing, and medical imaging. However, the current THz sources with the small energy cannot meet the demand of scientific and application research. The strong-field THz source, with peak electric fields larger than 1 MV/cm, low photon energy, and high temporal resolution, has become the research target of many scientists.

Up to now, the THz radiation output through photonics has attracted enough interests due to its ultra-fast resolution and ultra-wide spectrum. The lithium niobate (LiNbO₃, LN) crystal, exhibiting weak THz absorption, a large second-order nonlinear coefficient, and stable physical and chemical properties, is one of the first materials to achieve THz pulse output. To be noted, since Hebling and co-workers proposed the tilted-pulse-front technique, the LN THz source has been greatly improved in terms of output power and conversion efficiency. Recently, Wu and co-workers achieved an ultra-strong LN-THz radiation with a single pulse energy of 13.9 mJ, a conversion efficiency of 1.2%, and a peak field strength of 7.5 MV/cm. Apart from the laser technique, the property of LN crystal is the main factor for the THz source. Moreover, the traditional LN crystal is a classical non-stoichiometric crystal with high-concentration intrinsic defects, which greatly affects the crystal property. Correspondingly, some improvement methods have been exploited including magnesium-doped and near-stoichiometric LN (SLN) crystals. Therefore, in order to promote the development of LN THz source, we analyze the performance requirements and development direction of LN crystals for strong-field THz sources. In 2008, Stepanov *et al.* used the large size MgO:SLN crystal pumped by the pulsed laser with 6-mm-diameter spot, and got the single-period THz pulse with 30 μ J energy. Since then, the pump light with large-size spot with the small energy flow density became an effective method for strong-field THz radiation. Herein, the large-size and high-quality LN crystal is the key matrix material. In 2012, Fülöp and co-workers achieved the 0.4 mJ THz pulse from the MgO:SLN crystal pumped by 186 mJ with the spot size of 8.1 mm \times 20 mm. The MgO:SLN crystal was grown from Li-rich melt by the Czochralski method, which increased the growth difficulty of large-size crystal. Therefore, scientists started to use the Mg-doped congruent LN crystal (MgO:CLN), and continued to explore the strong LN THz radiation. In 2021, Zhang *et al.* used a spliced MgO:CLN crystal with the size of 64 mm \times 40 mm, and achieved a 1.4 mJ THz radiation with an energy conversion efficiency of 0.7% and a peak electromagnetic field of 6.3 MV/cm. Moreover, Wu and co-workers improved the technique and achieved an ultra-strong terahertz radiation with a single pulse energy of 13.9 mJ, a conversion efficiency of 1.2%, and a peak field strength of 7.5 MV/cm. This represents the highest values reported internationally using this method.

Progress Though the LN crystal is one of the first materials to achieve THz pulse output, the LN THz radiation has not been improved due to the refractive index difference between the pump laser and the THz radiation in this crystal until the tilted-pulse-front technique. In 2002, Hebling and co-workers proposed the tilted-pulse-front technique for LN, allowing the propagation direction of the pump laser energy inside the crystal to phase-match with the group velocity of the THz waves, greatly improving the energy conversion efficiency from pulsed lasers to THz pulses. In 2003, Stepanov *et al.* used 2% Mg (molar fraction) doped MgO:SLN crystal to obtain a THz pulse of 98 pJ under a 2.3 μ J, 200 kHz near infrared laser pump, and the energy conversion efficiency was only 0.0043%. The experimental results showed that the subpicosecond free space terahertz radiation can be generated by pumping LiNbO₃ crystals using femtosecond laser pulses based on tilted wavefront technology.

Conclusions and Prospects Based on the tilted-pulse-front technique, the LN crystal pumped by femtosecond laser is a promising material for strong-field THz sources. Uniformly magnesium-doped LN, with a large laser damage threshold, can meet the demand of high-power pumping laser. The low-concentration magnesium doped near-stoichiometric LN crystal, with a larger nonlinear coefficient and lower THz wave absorption coefficient, is a promising material for high-beam-quality, high-efficiency, and high-stability strong-field THz sources. To lower the energy density of the pump laser and reduce damage to the crystal, a large-aperture crystal is necessary to obtain high-energy strong-field THz sources. In the future, the *x*-axis LN crystal with ultra-large diameter (300 mm) may support the ultra-large aperture sample exceeding 200 mm, which holds promise for achieving extremely high-energy strong-field THz sources.

Key words nonlinear optics; terahertz wave; lithium niobate crystal; strong-field terahertz radiation; uniform magnesium doping; stoichiometric ratio; large aperture