

## 激光与光电子学进展

## 强激光用非线性光学晶体研究进展(特邀)

徐明霞<sup>†</sup>, 于浩海<sup>\*†</sup>, 路大治, 孙洵<sup>\*\*</sup>, 许心光, 张怀金

山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100

**摘要** 以磷酸二氢钾(KDP)/磷酸二氘钾(DKDP)、三硼酸锂(LBO)、硼酸氧钙钇(YCOB)和硅酸镓镧族铈酸镓镧(LGN)为代表的非线性光学晶体已经在紫外到中红外的系列激光技术中获得了重要应用,长期受到国内外同行的广泛关注,其品质的提升和口径的扩大成为了当前国际竞争的焦点。着眼于强激光的重要需求,综述了KDP/DKDP、LBO、YCOB和LGN等重要非线性光学晶体的研究现状,介绍了其在大尺寸单晶生长及非线性光学性能等方面的研究进展,分析其在强激光非线性光学领域的应用前景。最后讨论了强激光用非线性光学晶体可能的发展方向 and 重点。

**关键词** 非线性光学; 非线性光学晶体; 晶体生长; 频率转换; 光参量啁啾脉冲放大

中图分类号 O734

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232438

## Research Progress in Nonlinear Optical Crystals for High-Power Laser (Invited)

Xu Mingxia<sup>†</sup>, Yu Haohai<sup>\*†</sup>, Lu Dazhi, Sun Xun<sup>\*\*</sup>, Xu Xinguang, Zhang Huaijin

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

**Abstract** Nonlinear optical crystals represented by potassium dihydrogen phosphate (KDP)/potassium dideuterium phosphate (DKDP), lithium triborate (LBO), yttrium oxycalcium borate (YCOB), and langanite (LGN) have obtained important applications in the series of laser technologies from ultraviolet to mid-infrared, and have been widely concerned by the researchers for a long time. The improvement of crystal quality and the expansion of aperture have become the focus of current international competition. In this paper, focusing on the important requirements of high power laser, we review the research status of important nonlinear optical crystals such as KDP/DKDP, LBO, YCOB, and LGN, introduce their research progress in the growth of large-scale single crystals and nonlinear optical properties, and analyze their application prospects in the field of nonlinear optics with high power laser. Finally, the possible key development directions and emphasis of nonlinear optical crystals for high power laser are discussed.

**Key words** nonlinear optics; nonlinear optical crystals; crystal growth; frequency conversion; optical parametric chirped-pulse amplification

## 1 引言

1960年,第一台激光器面世<sup>[1]</sup>,之后 Franken等<sup>[2]</sup>利用红宝石激光在石英晶体中率先实现了二次谐波输出。1962年,Armstrong等<sup>[3]</sup>发表了具有里程碑意义的非线性光学理论。自此之后,非线性光学晶体以其可以拓展激光波长范围的特点而受到广泛的关注和深入的研究。在过去几十年中,许多优秀的非线性光学晶体被发现,并应用于紫外、可见及近红外波段,是强激光技术发展的重要材料基础。其中典型的非线性光学晶体包括磷酸盐系列晶体、硼酸盐系列晶体以及硅酸

镓镧族晶体等。在磷酸盐晶体中,磷酸钛氧钾(KTP)晶体具有较大的非线性系数、较高的激光损伤阈值和转换效率,以及化学性质稳定、不潮解等特性,是用于可见、近红外波段的倍频晶体材料,但是无法应用于紫外波段<sup>[4]</sup>。磷酸二氢钾(KDP)及其同位素磷酸二氘钾(DKDP)<sup>[5]</sup>晶体是一类研究历史悠久、性能优越的非线性晶体,其透光波段从近红外到紫外区间,可实现激光二倍频、三倍频及四倍频(FHG),并且其具备易于生长出大尺寸单晶的优点,成为目前唯一可用于激光惯性约束核聚变(ICF)的非线性频率转换晶体,其中KDP晶体主要作为倍频晶体,DKDP晶体作为三倍频

收稿日期: 2023-11-06; 修回日期: 2023-12-07; 录用日期: 2023-12-11; 网络首发日期: 2023-12-21

通信作者: \*haohaiyu@sdu.edu.cn; \*\*sunxun@sdu.edu.cn

<sup>†</sup> 共同第一作者

晶体<sup>[6-11]</sup>,但是这类晶体的非线性系数相对较小,热学性能较差,易潮解<sup>[12]</sup>。

性能优异的新型非线性光学晶体材料一直以来都是研究人员关注的重点。偏硼酸钡(BBO)<sup>[13]</sup>、三硼酸锂(LBO)<sup>[14]</sup>等晶体以其较大的非线性系数、较短的紫外截止边以及较高的激光损伤阈值等特性,被广泛用于二倍频、三倍频、四倍频等非线性过程,为高功率激光技术的发展提供了新的可供选择的频率转换晶体。但是BBO晶体存在离散角大、角度带宽小且难以生长出大尺寸单晶等缺点<sup>[15]</sup>,LBO晶体的接收角和离散角等相位匹配参数虽然优于BBO晶体<sup>[16]</sup>,但是晶体尺寸仍然是限制其应用的瓶颈问题。硼酸钙钕钇(YCOB)晶体具有较大的非线性系数(约为KDP晶体的5倍)、宽的透光波段、高抗光损伤阈值、稳定的化学性能、良好的机械加工性能以及采用提拉法易获得较大尺寸单晶等优点,被认为是具有良好应用前景的蓝绿光和紫外(UV)波段光学倍频晶体,曾于2006年被美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室(LLNL)优选为下一代国家点火装置(NIF)的主要倍频晶体<sup>[17-19]</sup>。此外,YCOB晶体的温度带宽和增益带宽均较大,适用于光参量啁啾脉冲放大(OPCPA)系统,被欧盟极端光学基础设施(ELI)列为高重复频率超短超强激光OPCPA的候选晶体<sup>[20-22]</sup>。稀土离子掺杂( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ )的YCOB晶体还可作为自倍频晶体实现自倍频激光输出<sup>[23-25]</sup>。

上述氧化物非线性光学晶体主要应用于近红外、可见及紫外波段,其在红外波段的透明度较差,因此无法满足中红外波段的应用需求。目前获取中红外激光的主要方式是采用差频、光参量放大、光参量振荡等非线性频率转换技术,其核心器件是性能优异的中红外非线性光学晶体。现阶段常用的中红外非线性频率转换晶体多为硫镓银(AGS)、磷锆锌(ZGP)、硒镓银(AGSe)等非氧化物晶体,它们具有非线性系数大、透过波段宽等优点,但是该类晶体大多存在晶体生长难度大、激光损伤阈值低且无法用 $1\ \mu\text{m}$ 激光进行泵浦等固有的局限性,从根本上限制了高功率高重复频率激光的输出<sup>[26-27]</sup>。与半导体晶体相比,氧化物非线性晶体的激光损伤阈值高、带隙宽,因此探索透光波段宽的新型中红外氧化物非线性晶体成为挑战<sup>[28]</sup>。近年来,研究人员发现硅酸镓镧族铈镓镧(LGN)晶体的红外截止边可延伸到 $7.4\ \mu\text{m}$ ,可使用成熟的 $1\ \mu\text{m}$ 激光作为泵浦源,并且由于其相对较大的带隙能量,该晶体也不受 $1\ \mu\text{m}$ 泵浦的非线性双光子吸收影响<sup>[29-30]</sup>。同时,LGN晶体兼具激光损伤阈值高且容易生长成大尺寸单晶等优势,成为一种很有潜力的中红外非线性光学晶体。

本文以KDP/DKDP、LBO、YCOB和LGN晶体为主要对象,综述了它们在大尺寸单晶生长及非线性光学性能等方面的研究进展,结合现有的实验结果,分析其在强激光非线性光学领域的应用前景。

## 2 晶体生长

### 2.1 大尺寸KDP/DKDP晶体生长

KDP/DKDP晶体属于四方晶系(单斜相DKDP晶体室温下不稳定,本文中DKDP晶体专指四方相),空间群为 $D_{2d}^{13} - I\bar{4}2d$ ,点群为 $D_{2d} - \bar{4}2m$ 。一般采用水溶液法生长KDP/DKDP晶体,目前主要的生长方法包括传统降温法<sup>[31]</sup>、循环流动法<sup>[32]</sup>、点籽晶快速生长法<sup>[33]</sup>等。传统方法生长大尺寸KDP/DKDP晶体存在着生长速度慢( $1\sim 2\ \text{mm/d}$ )、生长周期长等问题,从而导致大尺寸单晶生长成本较高、风险较大。然而,ICF工程的进一步发展,对非线性光学晶体特别是三倍频晶体提出了更严苛的质量和尺寸要求,采用传统方法有可能获得满足工程应用需求的高质量大尺寸晶体。通过对不同生长条件下三倍频DKDP晶体性能(包括原料、生长方式、籽晶取向、氧含量等)的研究,最终确定了大尺寸单晶的最佳生长工艺<sup>[34-37]</sup>。在此基础上,Sun团队<sup>[11]</sup>采用传统方法成功生长出了大尺寸DKDP晶体(图1),制得尺寸超过400 mm的三倍频单晶光学器件。

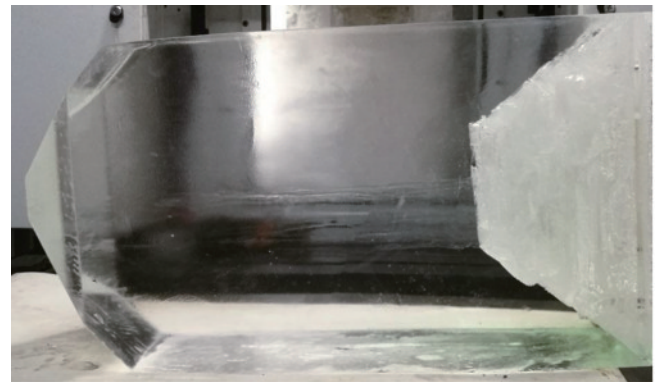


图1 传统法生长的大尺寸DKDP晶体照片<sup>[11]</sup>

Fig. 1 Photograph of large-size DKDP crystal grown by traditional method<sup>[11]</sup>

为了提高大尺寸KDP/DKDP晶体的生长速度、缩短生长周期、降低风险及生产成本,快速生长技术自20世纪90年代以来成为人们的研究热点。与传统法相比,快速生长法可以显著提高晶体的生长速度(可达 $50\ \text{mm/d}$ <sup>[38]</sup>),减小晶体的恢复区(图1晶体上的不透明区域),提高晶体利用率。实现晶体快速生长的关键是适当的水溶液稳定性和高过饱和度。若过饱和度控制不当,晶体表面会出现包藏或者添晶,溶液中也会出现杂晶,从而导致晶体生长失败。目前,快速生长技术已成功用于制备大尺寸高质量的KDP晶体,所得晶体可以满足ICF对光学器件的要求<sup>[38-43]</sup>。点籽晶快速生长技术同样可用于大尺寸DKDP晶体生长<sup>[44-47]</sup>。然而,对于三倍频晶体而言,在快速生长的晶体中,锥-柱扇形界面的存在不仅降低了晶体的光学性能,而且会导致明显的相位跃变,这将引起传播光束的强度调制,

特别是三次谐波光束调制,最终可能导致下游元件的损伤<sup>[48-52]</sup>。为了消除快速生长晶体中的锥柱扇形界并获得高产出的三倍频元件,研究人员通过改变点籽晶的切型及形状来进行大尺寸 DKDP 晶体的快速生长<sup>[9, 53-55]</sup>。美国 LLNL 采用 X 方向点籽晶成功生长出满足 NIF 尺寸要求的大口径 DKDP 晶体,但是晶体质

量并没有完全满足 NIF 的所有指标要求,因此,NIF 装置目前所用的三倍 DKDP 晶体均采用传统方法生长<sup>[9-10, 33]</sup>。Chen 等<sup>[55]</sup>采用柱状长籽晶快速生长出了无锥柱扇形界的长方体 DKDP 晶体(图 2),解决了锥柱交界的问题。该方法所生长的 DKDP 晶体质量是否满足 ICF 工程要求,还有待进一步验证。

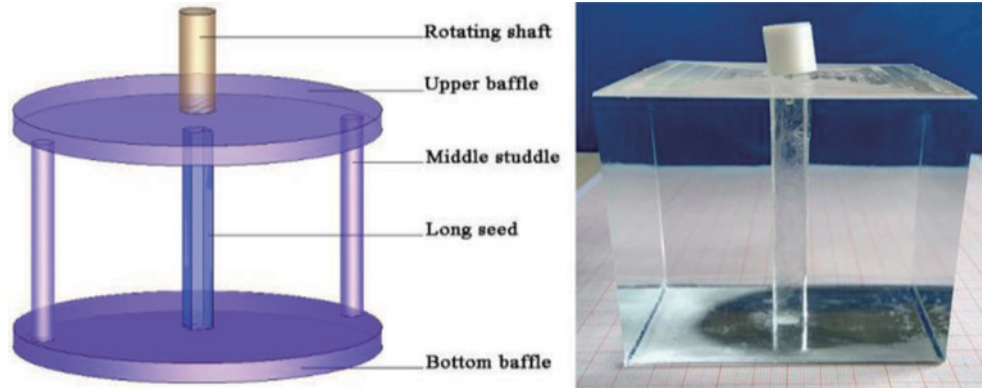


图 2 柱状长籽晶快速生长 DKDP 晶体<sup>[55]</sup>。(a)籽晶架示意图;(b)DKDP 晶体照片

Fig. 2 Cuboid DKDP crystal grown by rapid growth method<sup>[55]</sup>. (a) Schematic diagram of crystal holder; (b) photograph of DKDP crystal

## 2.2 LBO 晶体生长

1958 年, Sastry 等<sup>[56]</sup>研究了  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  的相图,指出存在一种新的化合物  $\text{Li}_2\text{O}:3\text{B}_2\text{O}_3(\text{LiB}_3\text{O}_5)$ ,其熔点接近  $834\text{ }^\circ\text{C}$ 。1978 年, König 和 Hoppe<sup>[57]</sup>通过固态反应方法制备了  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  单晶,并确定晶体属于正交晶系,空间群为  $C_{2v}^9-Pna2_1$ ,点群为  $C_{2v}-mm2$ 。1980 年, Ihara 等利用气相沉积法生长了尺寸为  $1\text{ mm}\times 1\text{ mm}\times 4\text{ mm}$  的单晶,其空间结构与 König 生长的晶体相同。由于 LBO 晶体是非同成分熔融合合物,因此生长大体块单晶需要采用助溶剂法。1989 年, Chen 等<sup>[14]</sup>使用  $\text{B}_2\text{O}_3$  作为助溶剂,利用顶部籽晶法生长出了尺寸约为  $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 15\text{ mm}$  的  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  单晶,并报道了其线性和非线性光学性质。在这种特殊的生长过程中遇到的大多数困难都与助溶剂的高黏度有关,据报道,在结晶过程中,助溶剂的黏度会在  $2\sim 20\text{ Pa}\cdot\text{s}$  范围内增加<sup>[58]</sup>。根据  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  溶液的动态黏度和晶体生长实验的结果, Shumov 等<sup>[58]</sup>在 1994 年报道了最适合 LBO 生长的条件是溶液中 LBO 的质量分数约为  $72\%\sim 82\%$ ,在这个区间内,溶液的黏度相对较低,生长速度稳定,因此生长的 LBO 晶体中无包裹体和裂纹。同年, Markgraf 等<sup>[59]</sup>详细研究了 LBO 的生长参数,如溶液组成、冷却速度、旋转等,并在  $\text{N}_2$  气氛中从过量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  溶液中获得了尺寸为  $25\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 20\text{ mm}$  的晶体。1998 年, Kima 等<sup>[60]</sup>报道了从  $\text{B}_2\text{O}_3$  自助熔剂溶液中生长 LBO,并讨论了晶种取向、转速、溶液中的温度梯度和晶体极性对晶体生长的影响。经过 10 年的发展,在各国研究人员的努力下,以  $\text{B}_2\text{O}_3$  作为自助熔剂生长 LBO 晶体取得了显著进展,促进了 LBO 晶体

的应用。然而,自助熔剂体系溶液的高黏度和由此产生的溶质输运困难,使 LBO 晶体的生长速度过慢,溶液趋于过冷状态。综上所述,采用  $\text{B}_2\text{O}_3$  作为自助熔剂很难获得大尺寸高质量的 LBO 晶体。

为了降低自助熔剂体系的黏度,研究人员选择在配料过程中加入合适的添加剂。1990 年, Zhao 等<sup>[61]</sup>发现在自助熔剂体系中加入氟化物,如  $\text{LiF}$ ,可以降低系统的黏度,但详细情况尚未报道。采用  $\text{NaCl}$  作为熔体添加剂,可以成功地降低溶液的黏度,随着溶液中  $\text{NaCl}$  浓度的增加,亚稳区变宽,生长速率显著提高<sup>[62]</sup>。然而,当加入到晶格中的  $\text{Na}^+$  离子浓度(体积分数)超过约  $2.5\times 10^{-4}$  时,晶体变得更容易破裂,并且抗光伤能力显著降低<sup>[62]</sup>。郝志武等<sup>[63]</sup>在 LBO 生长的自助熔剂体系中采用  $\text{LiF}$ 、 $\text{KF}$  作为添加剂,结果表明,  $\text{KF}$  更适合作为添加剂,它可以有效改善熔体的性质,提高晶体的生长质量。

1996 年,  $\text{MoO}_3$  被报道为 LBO 晶体生长的助熔剂。 Parfeniuk 等<sup>[64]</sup>展示了  $\text{LBO}/\text{MoO}_3$  体系的相图,发现  $\text{MoO}_3$  显著降低了溶液的黏度,并提出了坩埚转速为  $30\text{ r/min}$ 、晶种方向为  $[3\bar{1}2]$  以及  $\text{MoO}_3$  的质量分数为  $40.8\%$  的 LBO 晶体生长条件。1999 年, Pylneva 等<sup>[65]</sup>对  $\text{LiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$  三元体系进行了研究,确定了质量较好的 LBO 晶体生长区域,无需拉伸和旋转即获得了尺寸为  $100\text{ mm}\times 82\text{ mm}\times 45\text{ mm}$ 、质量为  $290\text{ g}$  的无裂纹、气泡和包裹物的 LBO 单晶。2005 年, Pylneva 等<sup>[16, 66]</sup>利用热场配置技术,采用  $\text{MoO}_3$  作为助熔剂生长出了质量达  $570\text{ g}$  的无裂纹、条纹和生长边界的 LBO 晶体。Kokh 等<sup>[67]</sup>采用热场对称控制的方法,在  $\text{LiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  的摩尔比为  $1:1.29:1.71$  的溶液中生长了

质量为 1379 g、尺寸为 148 mm×130 mm×89 mm 的 LBO 单晶。2007 年, Hu 等<sup>[16]</sup>采用 MoO<sub>3</sub> 作为助熔剂, 成功生长出尺寸为 146 mm×145 mm×62 mm、质量为 1116.8 g 的 LBO 单晶, 这也是国际上首次获得质量高达 1 kg 的 LBO 单晶。此后, 该团队通过采用新的生

长技术和助溶剂体系, 解决了大尺寸高质量 LBO 晶体生长的关键技术问题, 突破 LBO 晶体难以长大的瓶颈, 2011 年获得尺寸为 160 mm×150 mm×77 mm、质量为 1988 g 的晶体(图 3)<sup>[68]</sup>, 2013 年生长出国际上最大的 LBO 晶体, 晶体质量为 4798 g<sup>[69]</sup>。

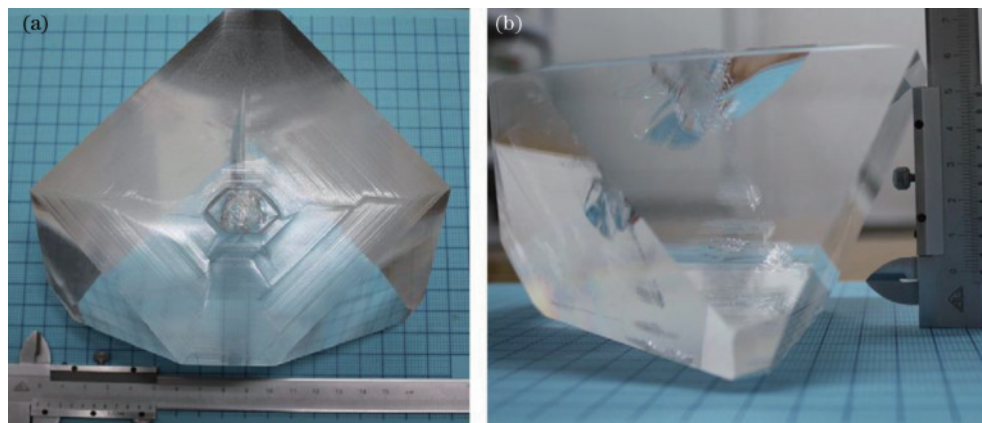


图 3 LBO 单晶顶部和侧面视图(质量为 1988 g, 整体尺寸为 160 mm×150 mm×77 mm)<sup>[68]</sup>。(a) 顶部视图; (b) 侧面视图  
Fig. 3 Top and side views of LBO single crystal (weight is 1988 g, over size is 160 mm×150 mm×77 mm)<sup>[68]</sup>. (a) Top view; (b) side view

### 2.3 YCOB 晶体生长

1992 年, Norrestam 等<sup>[70]</sup>合成了包括 Ca<sub>4</sub>YO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 在内的一系列结构相同的钙-稀土硼酸盐化合物 Ca<sub>4</sub>YO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (简称 ReCOB, Re 分别代表 La、Nd、Sm、Gd、Er 和 Y), 并通过热学分析的方法揭示了该系列化合物具有一致的熔融特性且均属于单斜晶系, Cm 空间群, m 点群。1997 年, Iwai 等<sup>[71]</sup>采用提拉法生长了 YCOB 晶体, 并对其光学性质进行了系统研究。此后, YCOB 晶体引起了研究人员的广泛兴趣。2006 年, Fei 等<sup>[72]</sup>采用提拉法成功生长出直径为 3 inch (1 inch=2.54 cm) 的未掺杂 YCOB 单晶, 并讨论了不同生长条件下的晶体形态。虽然采用提拉法生长的 YCOB 单晶尺寸达到 3 inch, 但是提拉法生长过程中存在的小面生长、螺旋生长、裂纹和包裹体等问题, 严重影响了晶体质量以及更大尺寸的晶体生长。考虑到这种化合

物是一致熔融的, Luo 等<sup>[73]</sup>于 2001 年使用了另一种方法——垂直布里奇曼法来生长 YCOB 晶体, 获得了直径为 25 mm、长度为 40 mm 以上的 YCOB 晶体。Wu 等<sup>[74]</sup>通过改进的垂直布里奇曼法生长了直径为 3 inch 的未掺杂 YCOB 晶体, 并加工出用于高平均功率二次谐波频率转换的、尺寸为 63 mm×68 mm×20 mm 的晶片。潘忠奔等<sup>[17]</sup>于 2013 年率先采用提拉法成功生长出直径为 110 mm、长度为 90 mm 的大尺寸 YCOB 晶体, 晶体质量为 3.3 kg, 解决了晶体生长过程中存在的螺旋生长及开裂等问题; 他们采用 5 mW 的绿色激光笔照射晶体时, 未发现明显的散射斑点, 说明晶体质量优良; 随后, 通过改进生长工艺, 也获得了 125 mm 口径的 YCOB 晶体(图 4), 证明了提拉法生长大尺寸 YCOB 晶体的可行性。2014 年, Tu 等<sup>[19]</sup>通过采用较小的垂直温度梯度和较低的生长速率来减小晶体中的热

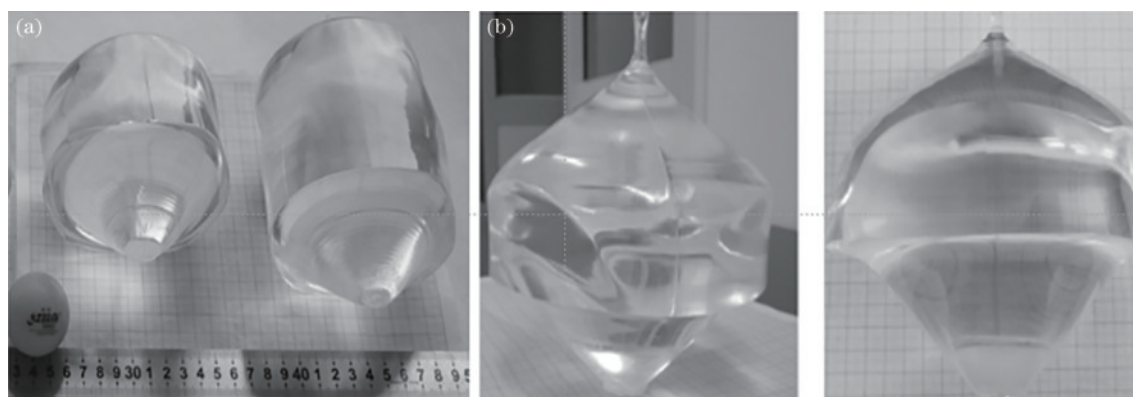


图 4 山东大学生长的大口径 YCOB 晶体<sup>[17]</sup>。(a) 110 mm 口径的 YCOB 单晶照片; (b) 125 mm 口径的 YCOB 单晶照片  
Fig. 4 Photo of YCOB crystal from Shandong University<sup>[17]</sup>. (a) 110 mm diameter YCOB single crystal; (b) 125 mm diameter YCOB single crystal

应力,最终采用提拉法生长出直径为 4 inch 的无包裹体和解理的 YCOB 晶体。2018 年,该团队继续采用提拉法生长出了 5 inch YCOB 晶体,并研究了 YCOB 熔体的相分离行为、缺陷的种类和化学成分,详细讨论了其潜在的形成机制<sup>[18]</sup>。

以往的研究几乎都报道了 YCOB 晶体具有弱解理面的特点,这就意味着晶体会由于热应力而发生开裂。虽然通过减小温度梯度和冷却速度、延长分离时间,可以减小晶体中的热冲击和过量的应力,但是在在大尺寸晶体中很难抵消热应力,因此,这仍然是采用提拉法生长大尺寸 YCOB 晶体的关键问题。与提拉法相比,YCOB 晶体在布里奇曼法生长过程中的温度梯度较小,可以有效控制晶体的开裂<sup>[75]</sup>,但是,生长出来的晶体中经常存在包裹体和缺陷,晶体质量相对较差。

### 2.4 LGN 晶体生长

$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) 晶体属于硅酸镱镧族晶体,最早是作为压电晶体被人们所熟知,该类晶体属于三方晶系,空间群为  $P321$ ,点群为  $32$ 。关于 LGN 的晶体生长的报道相对较少。1996 年,Takeda 等<sup>[76]</sup>采用提拉法按照化学计量比生长了直径分别为 1 inch 和 2 inch 的 LGN 单晶,并根据晶体沿生长方向的化学组成和晶格参数的测量数据讨论了该化合物的同熔组

成。1999 年,Takeda 等<sup>[77]</sup>报道了每个 LGN 分子式中 La、Nb、Ga 的原子数分别为  $\leq 3$ 、 $< 0.5$ 、 $> 5.5$  的熔体,该熔体被认为是生长大尺寸无缺陷的 LGN 晶体的最佳熔体(不考虑  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的挥发),但是没有给出添加  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的摩尔分数的确切范围。2006 年,Kong 等<sup>[78]</sup>为了补偿晶体生长过程中  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的挥发,在起始原料中添加了质量分数为 1%~2% 的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,最终通过提拉法获得了直径约为 30 mm、长度为 70 mm 的 LGN 晶体。2009 年,Yu 等<sup>[79]</sup>研究了高质量 LGN 单晶生长的起始原料,发现在起始原料中添加质量分数为 1.0%~1.5% 的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  有利于高质量的晶体生长,并采用提拉法分别沿 X 轴和 Z 轴生长出高质量、无裂纹和宏观缺陷的 LGN 晶体,晶体直径为 30 mm、长度为 35 mm。2016 年,Lu 等<sup>[30]</sup>在晶体生长过程中选择氧气体积分数为 2% 的氩氧气氛,以减少熔体中亚氧化镱的蒸发,并额外添加质量分数为 2% 的  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  以减少其挥发,通过提拉法生长出直径为 45 mm、长度为 100 mm 的 LGN 晶体,晶体质量为 410 g。近期,Wang 等<sup>[80]</sup>通过优化工艺实现了口径为 60 mm、等径为 70 mm 的大尺寸 LGN 晶体(图 5),激光损伤阈值为  $13.1 \text{ J/cm}^2$ (波长为 1064 nm,脉宽为 10 ns,频率为 1 Hz)<sup>[81]</sup>,并通过晶体学

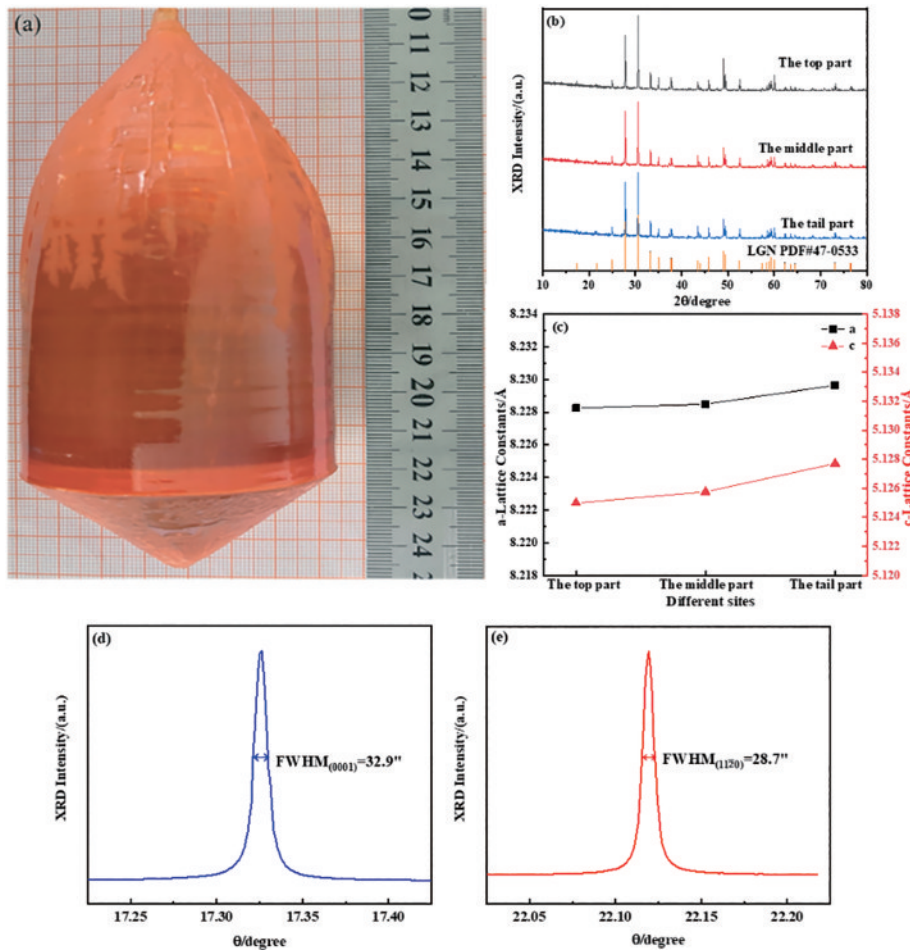


图 5 采用提拉法生长的 60 mm 口径 LGN 晶体及其表征<sup>[80]</sup>

Fig. 5 As-grown LGN crystal with diameter of 60 mm using Czochralski method and its characteristics<sup>[80]</sup>

设计生长出 LGNT 晶体,将有效非线性系数增大 1.7 倍<sup>[82]</sup>。

### 3 晶体的非线性光学性能

随着高功率激光器的问世,人们发现强激光束作用在非线性光学材料上时会产生许多非线性现象,其中非线性频率转换现象是重要的现象之一。非线性光学晶体作为强激光技术发展的重要材料基础,其非线性频率转换性能受到广泛的关注和深入的研究。下文将从频率转换和光参量放大两个方面介绍 KDP/DKDP、LBO、YCOB 和 LGN 晶体在紫外、可见及中红外波段的应用。

#### 3.1 非线性频率转换

##### 3.1.1 KDP/DKDP 晶体

20 世纪 60 年代初,激光技术出现后,Giordmaine 等<sup>[83-84]</sup>在 KDP 晶体中观察到倍频现象,开始了对非线性光学性质的研究。KDP 晶体也是最早得到应用的非线性光学晶体之一,其非线性光学系数  $\chi_{36}$  至今仍是其他晶体非线性性质的参考标准。将 KDP 晶体中的氢原子置换成氘原子可得到 DKDP 晶体,这样扩展了该类晶体的低频吸收边,高氘化的 DKDP 晶体不仅扩展了红外吸收边,而且具有比 KDP 晶体更为优良的电光和非线性光学性能<sup>[85]</sup>。KDP/DKDP 晶体具有较大的非线性光学系数、较高的激光损伤阈值和宽的透过范围,可对 1064 nm/1053 nm 激光实现二倍频、三倍频及四倍频,因此,被广泛地用于制作各种激光倍频器。随着高功率激光系统在受控核聚变中的应用,大尺寸 KDP/DKDP 晶体因其优良的非线性光学性能成为唯一可用于惯性约束核聚变的非线性频率转换和电光晶体。美国 LLNL 利用大口径钽玻璃激光器作为驱动器,在光路中使用 KDP/DKDP 晶体将钽玻璃激光器产生的 1053 nm 近红外基频光倍频到 527 nm,然后将其和频到 351 nm 紫外强脉冲激光<sup>[86]</sup>。2022 年 12 月 13 日, NIF 首次聚变“点火”成功,为未来聚变能技术的发展打开了新的大门<sup>[20]</sup>。在当前 NIF 系统的运行通量(能量约为 10 J/cm<sup>2</sup>,脉宽为 3 ns)下,晶体内部仍会出现大量影响其光学特性的损伤点,这严重限制强激光装置的输出能量和晶体使用寿命,其终端光学组件中的三倍频 DKDP 晶体每年有 48 片需要更换,因此晶体的高效制备及紫外负载问题仍有待解决<sup>[87]</sup>。

相对于三倍频来说,四倍频波长更短,输出的单光子能量更高。采用更短波长的四倍频激光打靶,可以提高激光束与靶的耦合效率,降低激光等离子体相互作用过程中的参量不稳定性,这对于提升现有大型激光装置的物理实验能力具有重要意义<sup>[88-90]</sup>。美国 LLNL 在 20 世纪 80 年代就开始在 Argus 激光装置上积极开展基于 KDP 晶体实现钽玻璃激光四次谐波转换的研究工作<sup>[91-92]</sup>,1 cm 厚的晶体的 263 nm 四倍频转换效率高达 80% (强度  $I_{2\omega}=0.5$  GW/cm<sup>2</sup>,脉宽  $\tau=$

120 ps)。与 KDP 晶体相比,DKDP 晶体的折射率随晶体氘化率的变化而变化,相应地,相位匹配角也随之变化,进而可以实现 I 类(相位匹配角  $\theta=90^\circ$ ,方位角  $\Phi=45^\circ$ )非临界相位匹配(NCPM)四倍频<sup>[93]</sup>。2002 年, Kruglik 等<sup>[94]</sup>利用氘化率为 95% 的 DKDP 晶体实现了 Nd:YAG 激光器的非临界相位匹配四倍频,四倍频输出能量为 200 mJ,转换效率为 54% (能量  $E_{2\omega}=370$  mJ,脉宽  $\tau=10$  ns,频率 1 Hz),但是,他们发现晶体在 266 nm 激光辐照下会产生吸收中心,特别是长时间辐照后吸收非常明显。2011 年, Yang 等<sup>[95]</sup>在近室温条件下利用氘化率为 70% 的 DKDP 晶体实现 1053 nm 波长非临界相位匹配四倍频,其接收角宽比 KDP 临界相位匹配四倍频提高了 20 倍,在倍频泵浦强度为 1 GW/cm<sup>2</sup> 的条件下,倍频到四倍频的谐波转换效率达到 79%。2012 年,纪少华等<sup>[96-98]</sup>研究了 1064 nm 和 1053 nm 基频波长下 DKDP 晶体的非临界相位匹配条件,包括氘化率、外角偏差和非临界相位匹配温度等,结果表明,1064 nm 波长下无法通过改变晶体氘化率实现室温非临界相位匹配,而 1053 nm 波长下氘化率合适的 DKDP 晶体可以实现室温下的非临界相位匹配(温度为 20 °C 时最佳氘化率为 86%,温度为 28 °C 时最佳氘化率为 74%)。随后,该团队开展了 ADP 和氘化 ADP 的非临界相位匹配四倍频研究工作,实验发现,1053 nm 波长下,ADP 晶体的 NCPM 温度为 33.76 °C,526 nm 到 263 nm 的转换效率为 70%,接收角宽为 55.4 mrad,这些结果优于 DKDP 晶体(图 6 和图 7);同时,60% 氘化率的 ADP 晶体在室温(24 °C)条件下实现了 1053 nm 激光的非临界相位匹配四倍频,接收角宽为 55.7 mrad,526 nm 到 263 nm 的外转换效率达到 85.3% (图 8)<sup>[99-100]</sup>。该团队的相关工作填补了国内对于非临界相位匹配四倍频的研究空白,为未来 ICF 短波长打靶提供了候选材料。2019 年, Wang 等<sup>[101]</sup>提出了一种大口径聚焦光束四倍频方案并进行了验证,实验中采用了一块尺寸为 170 mm×170 mm×7 mm、氘

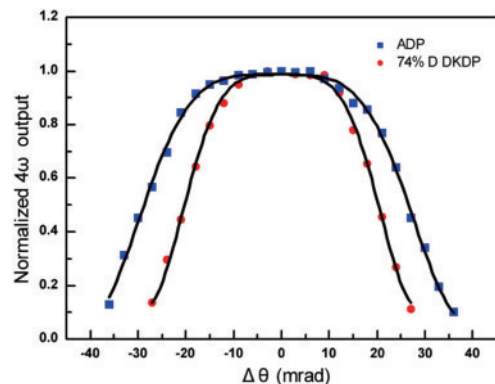


图 6 1053 nm 波长下 ADP 和 DKDP 晶体非临界相位匹配四倍频容限角<sup>[99]</sup>

Fig. 6 External angular acceptance for NCPM FHG of 1053 nm radiation in ADP and DKDP crystals<sup>[99]</sup>

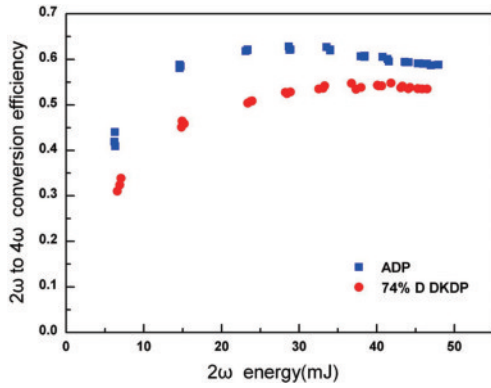


图7 非临界相位匹配四倍频效率随输入二倍频光强的变化<sup>[99]</sup>

Fig. 7 External NCPM FHG conversion efficiency as a function of input  $2\omega$  energy<sup>[99]</sup>

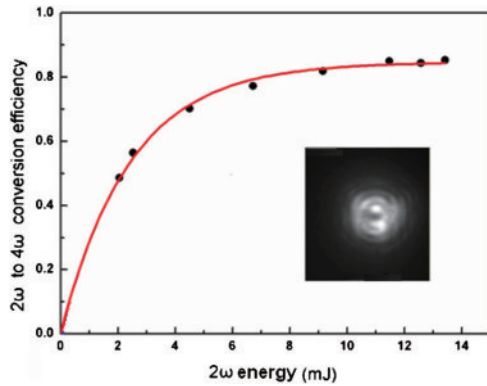


图8 60%氘化率的ADP晶体非临界相位匹配四倍频效率随输入二倍频光强的变化<sup>[100]</sup>

Fig. 8 NCPM FHG conversion efficiency as a function of input  $2\omega$  energy for ADP crystal with deuteration rate of 60%<sup>[100]</sup>

化率为65%的传统法生长的DKDP晶体(晶体由本课题组提供)作为四倍频晶体,最终获得最高182 J的四倍频激光输出,对应的 $2\omega$ - $4\omega$ 转换效率为82%。

### 3.1.2 LBO 晶体

LBO 晶体是一种性能优良的非线性光学晶体,具有较高的损伤阈值、宽的透过波段和允许角、小的走离角以及宽的 I 类和 II 类非临界相位匹配范围,一直受到研究人员的广泛关注。1989 年,Chen 等<sup>[14]</sup>报道了 LBO 晶体的线性和非线性光学性质,对 LBO 晶体的倍频系数进行了理论计算和实验验证,同时测量了晶体的损伤阈值,认为 LBO 晶体是一种很有前途的新型非线性光学晶体。同年,Wu 等<sup>[102]</sup>在 LBO 晶体中实现了 355 nm 紫外光的高效产生,获得了 60% 的转换效率,证实了 LBO 晶体在频率转换方面的应用。1990 年,Lin 等<sup>[103]</sup>系统研究了 LBO 晶体在 1.079  $\mu\text{m}$  波长处的非线性光学系数、二倍频相位匹配条件、有效二次谐波产生系数、走离角等性能参数,并与 KDP、BBO 和 KTP 晶体相比较,所有这些数据结合晶体的损伤阈值结果表明,相比于 KDP 和 BBO 晶体,LBO 晶

体可以更好地用于 Nd:YAP、Nd:YAG 激光器以及染料激光器的频率转换。1991 年,Borsutzky 等<sup>[104]</sup>比较了 LBO、BBO 和 DKDP 晶体在 Nd:YAG 激光(1064 nm)辐照下的二倍频和三倍频性质:在 LBO 和 BBO 晶体中,能量密度约为  $1.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  时,倍频转换效率为 55%~60%,三倍频转换效率为 20%~25%;而在 DKDP 晶体中,要得到 40%~55% 的倍频转换效率,需要  $2\sim 2.6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  的能量密度,三倍频转换效率在能量密度超过  $2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  时可达 20%。刘立杰等<sup>[105]</sup>对 LBO 晶体的和频与倍频转换特性进行了理论研究,计算结果表明 LBO 晶体的两种相位匹配类型(I 类和 II 类)都可以实现 Nd:YAG 激光器和染料激光器输出波长的和频转换,并且都可以实现室温下的非临界相位匹配。2004 年,Grechin 等<sup>[106]</sup>通过补偿晶体中热应变引起的温度诱导的相匹配方向偏差,对 LBO 晶体中温度非临界三倍频的产生进行了理论和实验研究,在 14.1 mm 长的 LBO 晶体中获得的三倍频相位匹配温度曲线宽度为  $73^\circ\text{C}$ 。LBO 晶体在倍频和三倍频频率转换方面的应用已经得到证实,基于其优异的光学性能,研究人员开始关注其在四倍频方面的应用。尽管 LBO 晶体不具有通过直接倍频(532 nm)产生四次谐波的相位匹配条件,但它具备基频(1064 nm)和三倍频(355 nm)和频的 I 类相位匹配条件(相位匹配方式为  $oo\rightarrow e$ ,其中  $o$  代表  $o$  光, $e$  代表  $e$  光,方位角  $\Phi=61^\circ$ ,相位匹配角  $\theta=90^\circ$ )<sup>[107]</sup>。2016 年,Nikitin 等<sup>[108]</sup>利用铽脉冲光纤激光基频(1064 nm)和三倍频(355 nm)的和频,在 LBO 晶体中产生 266 nm 激光,深紫外输出功率为 3.3 W (266 nm),红外到深紫外的转换效率为 14%。2022 年,Wang 等<sup>[109]</sup>在 LBO 晶体中通过和频产生脉宽为 270 ps 的 266 nm 深紫外激光,最高脉冲能量为 133 mJ,对应的峰值功率为 0.49 GW,红外(1064 nm)到深紫外(266 nm)的转换效率为 13.3%(图 9),这是目前已报道的深紫外亚纳秒脉冲的最高输出能量,当

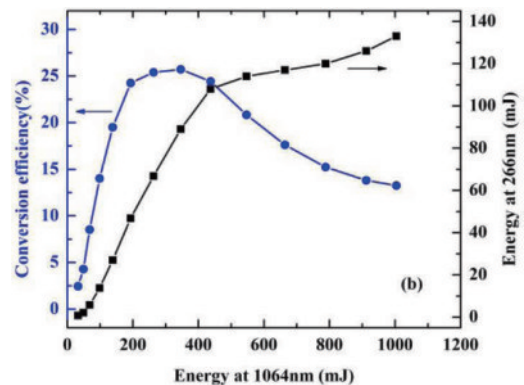


图9 10 mm 长 LBO 晶体四倍频能量(方点)和转换效率(圆点)随基频泵浦能量的变化<sup>[109]</sup>

Fig. 9 Energy (squares) and conversion efficiency (dots) of FHG as functions of energy of fundamental pump measured in LBO with crystal length of 10 mm<sup>[109]</sup>

基频能量降至 346 mJ 时,1064 nm 到 266 nm 对应的转换效率可达到 25.7%。

### 3.1.3 YCOB 晶体

1997 年, Iwai 等<sup>[71]</sup>利用 Nd:YAG 激光系统研究了 YCOB 晶体的倍频性质,包括有效非线性系数、角度和温度接收带宽,通过计算发现 YCOB 晶体可产生三倍频并通过实验进行了验证。2001 年, Umemura 等<sup>[110]</sup>报道了 YCOB 在 0.3547~1.9079  $\mu\text{m}$  范围内产生倍频和和频的相位匹配条件,改进了 YCOB 晶体的 Sellmeier 方程,同时通过实验发现, YCOB 晶体在 20  $^{\circ}\text{C}$  下沿  $z$  轴方向在 0.4168  $\mu\text{m}$  处可实现 90 $^{\circ}$  相位匹配的 I 类倍频。2003 年,该团队发现 YCOB 在 0.5321  $\mu\text{m}$  I 类倍频 ( $\theta=30.8^{\circ}$ ,  $\Phi=180^{\circ}$ ) 方向上具有相位匹配角温度变化为零的相位匹配点,并且在 0 $^{\circ}$ ~180 $^{\circ}$  传播方向上,  $zx$  平面相位匹配角的温度灵敏度是不同的,即 ( $\theta=30.8^{\circ}$ ,  $\Phi=180^{\circ}$ ) 方向的温度带宽 (>150  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}$ ) 远大于 ( $\theta=30.8^{\circ}$ ,  $\Phi=0^{\circ}$ ) 方向的温度带宽 (>75  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}$ ), 他们观察到一种热旋转现象,这被认为是两个方向之间存在巨大差异的主要原因<sup>[111]</sup>。同时, 20~120  $^{\circ}\text{C}$  范围内的倍频实验结果表明,倍频效率没有明显下降。2017 年, Kausas 等<sup>[112]</sup>利用布里奇曼法生长的 YCOB 晶体获得了能量为 1.14 mJ、持续时间为 223 ps、波长为 532 nm 的激光脉冲,倍频转换效率为 70.2%, 其与 10 mm 长 LBO 晶体的转换效率 (72.8%) 相当。同时,他们在 200  $^{\circ}\text{C}$  温度范围内对 I 类 YCOB 晶体进行

了温度调谐实验,结果表明,提拉法和布里奇曼法生长的晶体的转换效率虽然呈线性下降(斜率分别为  $-0.00057^{\circ}\text{C}^{-1}$  和  $-0.00064^{\circ}\text{C}^{-1}$ ),但是数值很小,几乎没有下降。这一结果表明, YCOB 晶体可以成为在恶劣环境下工作的具有高重复频率的峰值功率激光源的重要选择。已知 YCOB 晶体在光学主平面外的空间方向上存在最大的有效非线性系数,这也意味着该方向上的倍频输出最大<sup>[113]</sup>。然而,上述研究工作都关注于光学主平面上的热不稳定性,没有对最大偏离方向的温度接收带宽进行研究。2019 年, Wang 等<sup>[114]</sup>研究了 YCOB 晶体在最大偏离方向 ( $\theta=113^{\circ}$ ,  $\Phi=37^{\circ}$ ) 的温度接收带宽,发现该方向上的温度接收带宽(实验值为 60  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}$ )略大于 ( $\theta=30.8^{\circ}$ ,  $\Phi=0^{\circ}$ ) 方向 (48  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}$ ),但远小于 ( $\theta=30.8^{\circ}$ ,  $\Phi=180^{\circ}$ ) 方向 (218  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}$ )。尽管如此, YCOB 晶体的温度接收带宽的整体特性仍然远优于其他大多数非线性晶体,这进一步证明了 YCOB 晶体是一种对温度不敏感的非线性晶体材料,可以在不同的温度环境下使用。

2022 年, Zhao 等<sup>[115]</sup>证实了 YCOB 晶体的高效宽带二次谐波产生,他们通过理论预测 YCOB 晶体 I 类倍频的回溯点波长在 1650 nm 左右,然后以可调谐飞秒激光器为光源,在 1550~1700 nm 范围内对 YCOB 晶体进行了 I 类倍频实验,证实了这一理论预测(图 10)。与其他宽带倍频晶体相比, YCOB 晶体的最高转换效率为 58%,最高光谱带宽转化率为 65%,最宽波长接收带宽为 118.8  $\text{nm}\cdot\text{cm}^{1/2}$ 。

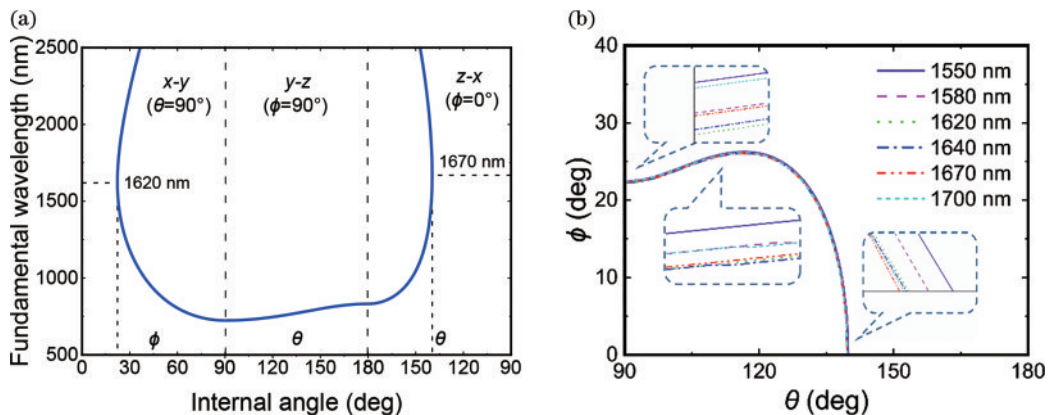


图 10 YCOB 晶体 I 类倍频相位匹配曲线<sup>[115]</sup>。(a) 主平面内的相位匹配曲线; (b) 1550~1700 nm 范围内的空间相位匹配曲线 (间隔 30 nm)

Fig. 10 Type-I SHG phase matching curves of YCOB crystal<sup>[115]</sup>. (a) Phase matching curve in principal planes; (b) spatial phase matching curves for 1550–1700 nm with interval of 30 nm

### 3.1.4 LGN 晶体

高能量的中红外激光源在分子光谱、军事激光雷达、遥感和工业制造等科学和技术应用中具有重要意义。中红外激光的实现主要是通过非线性光学频率转换,包括差频、光学参量放大和光学参量振荡,这些则取决于中红外非线性光学晶体材料和器件的突破。氧化物非线性晶体由于氧的高电负性,通常具有较宽的带隙和较高的激光损伤阈值,然而,由于高频声子的多

声子吸收,它们很少用于超过 5  $\mu\text{m}$  的中红外波段。LGN 晶体作为性能优良的中红外非线性光学晶体,其在频率转换方面的应用受到研究人员的关注。尽管这类晶体因其小的双折射率,在倍频过程中无法在短于 1  $\mu\text{m}$  的基频波长下实现相位匹配,但通过计算和实验测量发现, LGN 晶体可以在近红外激光器泵浦的中红外非线性光参量过程中进行相位匹配<sup>[30]</sup>,且放大能力更为优秀。2020 年, Liu 等<sup>[116]</sup>通过波长为 800 nm、脉



宽为 7.5 fs 的激光器的脉冲内差频实验,使 LGN 晶体产生 3~7  $\mu\text{m}$  的超短中红外激光,在 5.2  $\mu\text{m}$  处产生的最大脉冲能量约为 10 nJ,这进一步证实了 LGN 晶体在中红外强激光中的重要潜力。2021 年, Cui 等<sup>[28]</sup>展示了近红外激光以纳秒脉冲泵浦 LGN 晶体的可调谐差频产生,计算了中红外差频的 I 类和 II 类相位匹配

条件,并利用所制备的 LGN 晶体,在两种相位匹配条件下分别获得了波长为 4.4~5.7  $\mu\text{m}$  (II 类匹配条件)和 4.56~5.6  $\mu\text{m}$  (I 类匹配条件)的可调谐激光(图 11),最大输出能量为 13.1  $\mu\text{J}$ 。这项作为纳秒脉冲激光泵浦提供了一种有前途的中红外非线性晶体,并为光子应用提供了波长超过 5  $\mu\text{m}$  的可调谐中红外激光源。

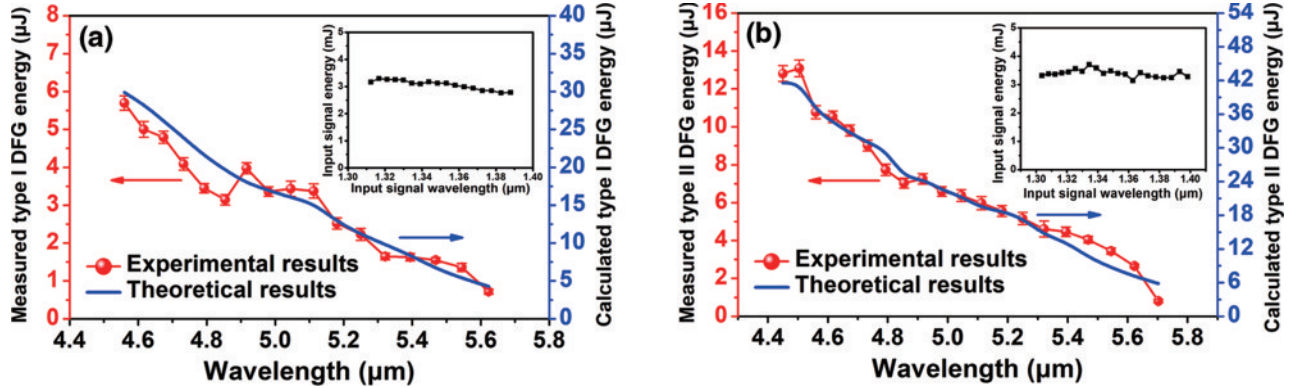


图 11 在约 12 mJ 的泵浦光与约 3 mJ 的信号光脉冲能量输入下, I 类差频(DFG)和 II 类 DFG 产生输出空闲光脉冲能量的测量数据(实心点)与计算数据(平滑曲线)随调谐波长的变化(插图显示了不同波长的输入信号光脉冲能量)<sup>[28]</sup>。(a) I 类 DFG; (b) II 类 DFG

Fig. 11 Measured (solid dots) and calculated (smooth curves) output energy varying with tunable MIR wavelength for type I and type II DFG at constant pump energy of about 12 mJ and fluctuated signal energy of about 3 mJ (insets show fluctuated energy of input signal at different signal wavelengths)<sup>[28]</sup>. (a) Type I DFG; (b) type II DFG

### 3.2 光参量啁啾脉冲放大

自 1997 年 Ross 等<sup>[117-118]</sup>提出使用 OPCPA 系统作为高功率钕玻璃激光系统前端种子的概念以来, OPCPA 技术已成为各个光谱范围内构建几拍瓦峰值功率甚至更高功率的超短超强激光系统的一种有前途的方法。许多国家和实验室正在建设的超短超强激光器,其输出功率设计达到 10 PW 甚至数百 PW,如 ELI-10 PW、Vulcan-10 PW、SULF-10 PW、LLE-200PW 和 XCELS-200PW 等<sup>[119-122]</sup>。超短超强激光器的发展对非线性晶体材料提出了更高的要求。下文回顾了了几种主要的非线性晶体在 OPCPA 系统中的应用。

#### 3.2.1 KDP/DKDP 晶体

在上述装置中, OPCPA 主放大器中使用的非线性晶体大都是 DKDP 晶体,这是因为在这种超短超强激光装置中, OPCPA 主放大器的直径一般都大于几百毫米,以支持数百焦耳的激光脉冲,目前只有 KDP/DKDP 晶体的尺寸可满足需求。而前期研究表明, DKDP 晶体相比于 KDP 晶体更适用于 OPCPA。2007 年, Lozhkarev 等<sup>[123]</sup>报道了一种峰值功率为 0.56 PW、中心波长为 910 nm 的基于 DKDP 晶体的 OPCPA,并对 KDP 和 DKDP 在 910 nm 波长附近的 OPCPA 特性进行了研究,相比于 KDP 晶体,在 526.5 nm 泵浦光的非共线几何光学参量放大器中, DKDP 可获得 >150 nm 的增益带宽。2012 年, Skrobol 等<sup>[124]</sup>通过实验证实了在 1  $\mu\text{m}$  波长附近基于 DKDP 晶体的 ps 量级脉冲泵浦的 OPCPA 中同时实现 PW 量级峰值功率和少周期脉

冲持续时间的可行性,该 OPCPA 可以实现 830~1310 nm 的宽带放大,并支持约 6 fs 的傅里叶变换限制 (FTL) 脉冲持续时间。2013 年, Galimberti 等<sup>[125]</sup>对基于 DKDP 的 OPCPA 在小信号增益带宽下的吸收和氧化率的影响进行了数值研究,计算结果表明最大带宽在氧化率为 68% 时获得,但需要共线几何结构,即必须在近场频谱和/或空间上完成闲频光与信号光的分离,这使得高能量 OPCPA 系统的使用变得困难。同时,在氧化率为 75%/80% 左右的情况下,带宽仍比纯 DKDP 的情况大,但这种情况下的非共线角和信号与闲频大部分是频谱分离的,因此, 75%/80% 的氧化率更适合高能量的 OPCPA。2017 年, Xie 等的理论和实验结果表明,氧化率高于 90% 的 DKDP 晶体可以在约 808 nm 中心波长处支持短于 30 fs 的压缩脉冲持续时间<sup>[126]</sup>。2021 年, Dorrer 等<sup>[127]</sup>报道了一种确定 DKDP 晶体氧化率的新方法,并且基于 63 mm×63 mm 口径的 70% 氧化率的 DKDP 晶体实现了压缩脉冲持续时间为 19 fs、转换效率为 37% 的 OPCPA<sup>[128]</sup>。相关研究<sup>[123-126, 129-133]</sup>已经揭示了基于 DKDP 晶体的 OPCPA 特性以及基于大口径 DKDP 晶体实现 100 PW 级超强超快激光器的潜力。因此,基于大口径 DKDP 晶体和 10 kJ 级钕玻璃激光器泵浦的 OPCPA 可以作为 100 PW 级激光器的最终放大器。2021 年, Hu 等<sup>[134]</sup>从氧化程度、吸收损耗、温度变化和零相位失配波长 (ZPMW) 优化等角度对这种高能 OPCPA 进行了全面的数值研究,结果表明,即使在氧化率为 70% 的情况

下, DKDP 晶体也能实现宽带[光谱半峰全宽(FWHM)大于 210 nm]和高效率(>37%)放大, 从而放宽了大口径 DKDP 晶体对高氙化率的要求。

### 3.2.2 LBO 晶体

在 OPCPA 中得到广泛研究和应用的非线性晶体除了 DKDP 晶体外, 还有 BBO 和 LBO 晶体<sup>[135-136]</sup>。BBO 在 800 nm 波长附近具有较大的非线性系数和增益带宽, 无论是在皮秒还是纳秒范围的脉冲持续时间, BBO 在高增益 OPCPA 中都更有利<sup>[137-139]</sup>。然而, BBO 的可用晶体口径仅有几厘米, 这限制了其在高能 OPCPA 中的应用。2018 年, Liang 等<sup>[122]</sup>在实验上提出了由 BBO 晶体作为前置放大器和两块 95% 氙化率的 DKDP 晶体作为主放大器组成的宽带 OPCPA 系统, 最终放大的频谱带宽超过 50 nm, 压缩脉冲持续时间为 27 fs。相比于 BBO 晶体, LBO 晶体尺寸更大、损伤阈值更高, 因此成为 OPCPA 的主流选择<sup>[135-136, 140-141]</sup>。2016 年, Liu 等<sup>[140]</sup>从理论上和实验上研究了在不同相位匹配几何形状下, 基于 LBO 晶体的 OPCPA 在 800 nm 波长附近的输出特性。2017 年, Zeng 等<sup>[135]</sup>在 PW 级激光装置上实现了短于 20 fs 的压缩脉冲, 全 OPCPA 系统的最高输出峰值功率提高到 4.9 PW, 随着 LBO 晶体有效直径的增大, 输出功率进一步提高, 使用 200 mm × 200 mm 的 LBO 晶体可实现几百焦耳的输出能量和 15 PW 的峰值功率。2018 年, Zhu 等<sup>[136]</sup>在 SG-II 5 PW 装置 OPCPA 中采用 150 mm × 150 mm 口径的 LBO 晶体, 获得的泵浦-信号的转换效率高达 41.9%。同年, Batysta 等<sup>[141]</sup>报道了一种具有出色的空间轮廓、高能量稳定性和可定制频谱的能量为 4 J、频率为 5 Hz 的宽带 OPCPA 系统, 脉冲在 OPCPA 的 5 个阶段被放大, 第 1 阶段以 BBO 为基础, 第 2~5 阶段则是基于 LBO 晶体。根据文献报道, 目前 OPCPA 中使用的 LBO 晶体的最大尺寸为 150 mm<sup>[136]</sup>, 而 10 PW 的 OPCPA 装置需要口径超过几百毫米的晶体, 短期内要生长出如此大尺寸的 LBO 晶体仍然是一个很大的挑战。

### 3.2.3 YCOB 晶体

近年来, YCOB 晶体作为 OPCPA 用非线性介质受到越来越多的关注。与上述晶体相比, YCOB 晶体具有大的非线性系数、高的断裂强度、适中的热导率和非线性耦合、高的损伤阈值, 同时可以生长出大尺寸晶体以支持高能量放大。因此, 该非线性晶体的综合性能使其成为构建几十焦耳脉冲、短周期持续时间、高平均功率 PW 激光器的理想选择。它已成功地应用于 OPCPA 的功率放大阶段, 作为一些以 1058 nm 为中心的 PW 激光器的预放大<sup>[142]</sup>。理论分析结果表明, 在一种以 808 nm 为中心的脉冲放大的新型 OPCPA 系统中, YCOB 可以代替 DKDP 用于 OPA 的功率放大阶段, 将啁啾脉冲放大到几焦耳, 增益带宽超过 100 nm, 可用于获得压缩后约 10 fs 的高强度脉冲<sup>[143]</sup>。Pires

等<sup>[144]</sup>用数值方法评估了 YCOB 晶体在宽相位匹配参数范围内作为非线性介质在参数放大器中的性能, 探索了通过控制在主平面外的相位匹配角来优化超宽带非共线光学参数放大的方法。Yu 等<sup>[145]</sup>报道了 800 nm 波长下 YCOB 用于焦耳级和宽带非共线 OPCPA 的实验演示, 产生了 3.36 J 的放大脉冲, 压缩脉冲持续时间为 44.3 fs, 带宽为 49 nm。然而, 该实验中注入到 OPCPA 的信号带宽为 37 nm(FWHM), 这极大地限制了 YCOB 达到 800 nm 的增益带宽容量。2019 年, Pires 等通过使用长度分别为 5 mm 和 7.4 mm 的两块 YCOB 晶体和 690 fs 的泵浦脉冲, 获得 150 nm 的增益带宽。2020 年, Yang 等<sup>[146]</sup>提出了一种完全基于 YCOB 晶体的高效超宽带 OPCPA 系统, 研究了 YCOB 在 808 nm 处的 OPCPA 特性, 获得了  $0.9 \times 10^9$  的总信号增益, 脉冲能量为 182 mJ, 光谱带宽 FWHM 仍超过 100 nm, 脉冲持续时间为 20 fs。

### 3.2.4 LGN 晶体

前文主要介绍了在近红外波段 OPCPA 常用的几种非线性晶体, 与近红外晶体的丰富选择相比, 中红外晶体相对较少。对于 2 μm OPCPA, 常用的晶体包括 BBO<sup>[147-148]</sup>、LN<sup>[149]</sup>和 PPLN<sup>[147, 149]</sup>; 对于 3 μm OPCPA, LN<sup>[150]</sup>、PPLN<sup>[151-152]</sup>以及 KTA<sup>[153-154]</sup>被广泛使用。但是, 晶体尺寸及损伤阈值等因素通常会限制这些晶体在中红外 OPCPA 中的应用, 因此亟须开发具有更好性能的新型非线性晶体。硫化镓钽(BGS)和硒镓钽(BGSe)晶体作为新型红外非线性光学晶体, 受到研究人员的广泛关注。BGS 晶体尺寸为  $\Phi 15 \times 40$  mm, 带隙为 3.59 eV, 透光波段为 0.35~13.7 μm, 激光损伤阈值为  $1.2 \text{ J/cm}^2 @ 1.064 \mu\text{m}$ <sup>[155-156]</sup>; BGSe 晶体尺寸为  $\Phi 40 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ , 带隙为 2.73 eV, 透光波段为 0.47~18 μm, 激光损伤阈值为  $557 \text{ MW/cm}^2 @ 1.064 \mu\text{m}$ <sup>[157-160]</sup>。虽然 BGS 和 BGSe 晶体具有较为优异的性能, 但是目前来看, 两者在 OPCPA 上尚难以提升现有功率水平。LGN 晶体是一种综合性能优异的中红外非线性晶体, 这里对其在中红外 OPCPA 中的应用前景进行了评估。2016 年, Ma 等<sup>[161]</sup>对 LGN 晶体的相位匹配带宽进行了理论研究, 并评估其作为非线性晶体从近红外激光泵浦的 OPA/OPCPA 中产生宽带中红外脉冲的潜力, 发现 LGN 晶体支持比其他常用的中红外晶体更大的增益带宽, 基于 LGN 的 OPCPA 可以很好地产生短至 5 个亚周期的强中红外脉冲。2019 年, Liu 等<sup>[29]</sup>基于 LGN 晶体设计了 5.2 μm 处的 TW 级 OPCPA 系统, 在 5.2 μm 下产生 0.13 TW 的 7 个周期脉冲, 基于 LGN 的两种 1.054 μm 泵浦的宽带中红外 OPCPA(2.108 μm 的 I 类简并 OPA 和 4.44 μm 的 II 类共线 OPA), 在相同泵浦强度( $10 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 0.1 ns 脉冲)下对 LGN 和 LN 进行了比较, 结果表明, 基于长度为 15.55 mm 的 LGN 晶体的 OPCPA 可实现约 900 nm 的超宽增益带宽, 而基于长度为 8.11 mm 的 LN 晶体的 OPCPA 仅

可实现 550 nm 的增益带宽;在 2.108  $\mu\text{m}$  处,为了补偿光学参量相位(OPP),他们分别对基于 LGN 和 LN 的 OPCPA 引入了 108 fs 和 243 fs 的色散补偿,将脉宽分别压缩至 13.6 fs(2 个亚周期)和 21 fs(3 个周期),这接近其傅里叶变换极限(图 12<sup>[29, 161]</sup>)<sup>[27]</sup>。此外,LGN 晶体的红外截止边在 7  $\mu\text{m}$  左右<sup>[30]</sup>,宽的透过范围有望使

其用于 4~5  $\mu\text{m}$  波段的 OPCPA 中,填补该波段范围内非线性晶体的使用空白,被理论评估为中红外波段综合优秀的 OPCPA 用非线性光学晶体,具有透过波段宽(>7  $\mu\text{m}$ )、激光损伤阈值高(13.1 J/cm<sup>2</sup>)、放大能力强(带宽是 LN 的 1.6 倍)、能长大(>60 mm 口径)等优势(图 13<sup>[29]</sup>)。

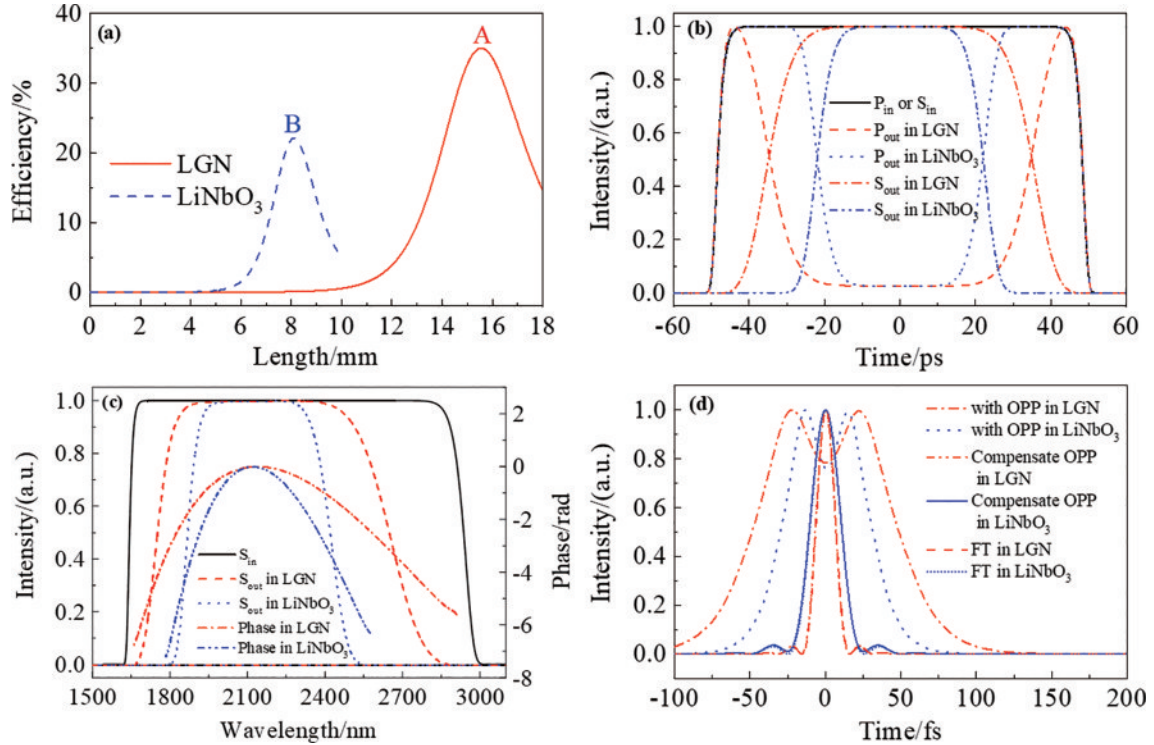


图 12 在 1.054  $\mu\text{m}$  泵浦的 I 型简并光参量啁啾脉冲放大的模拟结果<sup>[27, 161]</sup>。(a)LGN 和 LiNbO<sub>3</sub> 的效率随晶体长度的变化;(b)LGN 和 LiNbO<sub>3</sub> 中输入泵浦或啁啾信号脉冲、剩余泵浦脉冲和放大的啁啾信号脉冲的时间分布;(c)LGN 和 LiNbO<sub>3</sub> 中输入信号光和信号光放大后的光谱;(d)基于 LGN 和 LiNbO<sub>3</sub> 的 OPCPA 中无 OPP 补偿和有 OPP 补偿的压缩脉冲

Fig. 12 Simulation results for type-I degenerate OPCPA pumped at 1.054  $\mu\text{m}$ <sup>[27, 161]</sup>. (a) Efficiency evolutions along crystal length of LGN and LiNbO<sub>3</sub>; (b) temporal profiles of input pump or chirped signal pulses, residual pump pulses, and amplified chirped signal pulses in LGN and LiNbO<sub>3</sub>; (c) spectra of input signal and amplified signals in LGN and LiNbO<sub>3</sub>; (d) compressed pulses without and with OPP compensation in LGN and LiNbO<sub>3</sub>-based OPCPAs

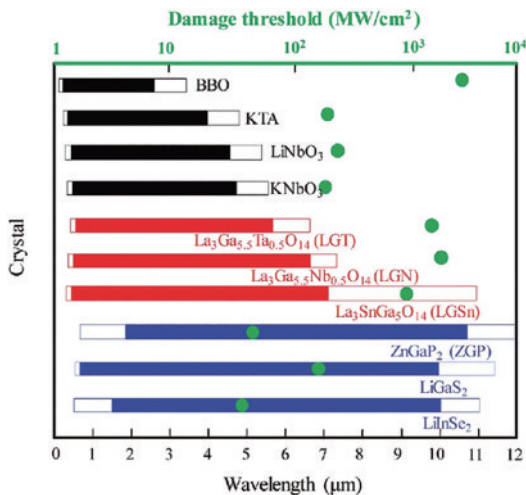


图 13 常用非线性晶体的透过波段和损伤阈值<sup>[29]</sup>

Fig. 13 Transparent regions and damage thresholds of commonly used nonlinear crystals<sup>[29]</sup>

## 4 结 论

回顾了强激光用非线性光学晶体的发展历史,及其在大尺寸单晶生长和非线性光学领域的研究进展。KDP/DKDP、LBO、YCOB 和 LGN 晶体均具有透过范围宽、非线性系数较大、激光损伤阈值较高等优势(具体参数见表 1),是目前紫外、可见、近红外及中红外波段应用较为广泛或具有应用前景的非线性光学晶体。高功率激光装置的发展始终离不开非线性光学晶体材料的发展,因此,强激光技术对非线性光学晶体的功能和性能提出了更高的要求。基于本文对于强激光用非线性光学晶体的总结,我们认为,目前还有以下几个重要方向亟待突破:

1) 高功率激光装置的发展迫切需要开发性能优异的非线性光学晶体。从目前的研究结果来看,氧化物非线性光学晶体以其优异的综合性能和易于生成成

大尺寸单晶等优势,仍然是强激光领域持续关注的晶体材料。如何在现有基础上提升晶体的质量、满足装置发展需求是研究人员需要关注的重点。

2) 发展晶体生长工艺,生长出大尺寸单晶。尽管目前新型的非线性光学晶体材料不断涌现,但根据其光学性能和生长特性,到目前为止,能满足未来装置发展所需要的高激光损伤阈值大尺寸晶体也仅有 KDP/

DKDP 晶体,因此需要积极探索新的晶体生长工艺。

3) 新型非线性光学晶体的开发。从材料设计的角度出发,注重氧化物晶体的声子设计及多声子吸收理论的研究和发展,开展宽禁带、大损伤晶体设计,在深入理解晶体结构和性质之间构效关系的基础上,实现具有特殊电子和声子结构的晶体,使其具有优异的性能,从而达到满足应用需求的目的。

表 1 几种晶体的物理参数  
Table 1 Physical parameters of crystals

| Crystal  | KDP                      | DKDP                                     | LBO                 | YCOB               | LGN                 |
|--|--------------------------|--|---------------------|--------------------|---------------------|
| Transmission range / $\mu\text{m}$                       | 0.18–1.57                | 0.20–2.10                                | 0.16–3.20           | 0.22–3.50          | 0.28–7.40           |
| Nonlinear coefficient / $(\text{pm}\cdot\text{V}^{-1})$  | $d_{36}=0.39$            | $d_{36}=0.37$                            | $d_{32}=0.85$       | $d_{32}=1.62$      | $d_{11}=3.00$       |
| Laser damage threshold / $(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$ | 15.0–18.0@1064 nm, 10 ns | >17.0@1064 nm, 10 ns;<br>16.9@355nm, 8ns | 42.0@1.064 nm, 5 ns | 29.0@1064 nm, 12ns | 13.1@1064 nm, 10 ns |
| Ref. No  | [99, 162]                | [11, 99, 162-163]                        | [21, 162, 164]      | [21, 165-166]      | [30]                |

### 参 考 文 献

- [1] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby[J]. Nature, 1960, 187(4736): 493-494.
- [2] Franken P A, Hill A E, Peters C W, et al. Generation of optical harmonics[J]. Physical Review Letters, 1961, 7(4): 118-119.
- [3] 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.
- [4] Stolzenberger R A. Nonlinear optical properties of flux growth  $\text{KTiOPO}_4$ [J]. Applied Optics, 1988, 27(18): 3883-3886.
- [5] Eimerl D. Electro-optic, linear, and nonlinear optical properties of KDP and its isomorphs[J]. Ferroelectrics, 1987, 72(1): 95-139.
- [6] 魏晓峰, 张小民, 隋展, 等. 大口径 KDP 晶体高效率倍频的实验研究[J]. 中国激光, 1990, 17(12): 737-740. Wei X F, Zhang X M, Sui Z, et al. Experimental research on efficient frequency doubling using a large aperture KDP crystal[J]. Chinese Journal of Lasers, 1990, 17(12): 737-740.
- [7] 苏根博, 曾金波, 贺友平, 等. 大截面 KDP 晶体在激光核聚变研究中的应用[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(6): 717-719. Su G B, Zeng J B, He Y P, et al. Application of large section KDP crystals in the study of laser fusion[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 25(6): 717-719.
- [8] 邵建达, 戴亚平, 许乔. 惯性约束聚变激光驱动装置用光学元器件的研究进展[J]. 光学精密工程, 2016, 24(12): 2889-2895. Shao J D, Dai Y P, Xu Q. Progress on optical components for ICF laser facility[J]. Optics and Precision Engineering, 2016, 24(12): 2889-2895.
- [9] De Yoreo J J, Burnham A K, Whitman P K. Developing  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  crystals for the world's most power laser[J]. International Materials Reviews, 2002, 47(3): 113-152.
- [10] Baisden P A, Atherton L J, Hawley R A, et al. Large optics for the national ignition facility[J]. Fusion Science and Technology, 2016, 69(1): 295-351.
- [11] Xu M X, Liu B A, Zhang L S, et al. Progress on deuterated potassium dihydrogen phosphate (DKDP) crystals for high power laser system application[J]. Light: Science & Applications, 2022, 11: 241.
- [12] Phillips J P, Banerjee S, Smith J, et al. High energy, high repetition rate, second harmonic generation in large aperture DKDP, YCOB, and LBO crystals[J]. Optics Express, 2016, 24(17): 19682-19694.
- [13] Chen C T, Wu B C, Jiang A D, et al. A new-type ultraviolet SHG crystal  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [J]. Scientia Sinica B, 1985, 28(3): 235-243.
- [14] Chen C T, Wu Y C, Jiang A D, et al. New nonlinear-optical crystal:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ [J]. Journal of the Optical Society of America B, 1989, 6(4): 616-621.
- [15] Nikogosyan D N. Nonlinear optical crystals: a complete survey[M]. New York: Springer-Science, 2005.
- [16] Hu Z G, Wu Y C. Review of the research on the nonlinear optical crystal:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ [J]. Materials China, 2010, 29(8): 12-17.
- [17] 潘忠奔, 张怀金, 于浩海, 等. 大口径 YCOB 晶体的提拉法生长[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(1): 55-57. Pan Z B, Zhang H J, Yu H H, et al. Czochralski growth of large aperture YCOB crystal[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(1): 55-57.
- [18] Tu X N, Wang S, Xiong K N, et al. Research on growth and defects of 5 in. YCOB single crystal[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 488: 23-28.
- [19] Tu X N, Zheng Y Q, Xiong K N, et al. Crystal growth and characterization of 4 in.  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  crystal[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 401: 160-163.
- [20] 郑万国, 齐红基. 人类首次实现聚变“点火”, 激光聚变取得历史性突破[J]. 人工晶体学报, 2023, 52(1): 1-7.

- Zheng W G, Qi H J. An exclusive interview with ZHENG wanguo on the “ignition” milestone in human history[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2023, 52(1): 1-7.
- [21] 潘忠奔. OPCPA 用关键硼酸盐晶体材料研制[D]. 济南: 山东大学, 2013: 16-26.  
Pan Z B. Development of the key borate crystals for OPCPA technique[D]. Jinan: Shandong University, 2013: 16-26.
- [22] Tu X N, Xiong K N, Wang S, et al. Large size Sm-doped YCOB crystal grown by Bridgman method for QPCPA application[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 535: 125543.
- [23] Chai B H T, Eichenholz J M, Ye Q, et al. Self-frequency doubled Nd: YCOB laser[C]//Advanced Solid State Lasers, Coeur d’Alene, Idaho, United States. Washington, DC: OSA, 1998: VL5.
- [24] Chai B H T, Hammonc A, Eichenholz J M, et al. Lasing, second harmonic conversion and self-frequency doubling of Yb: YCOB(Yb: YCa<sub>4</sub>B<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) [C]//Advanced Solid State Lasers (ASSL), Coeur d’Alene, Idaho, United States. Washington, DC: OSA, 1998: VL6.
- [25] 路大治, 房倩楠, 于浩海, 等. Yb: YCOB 黄光激光自倍频晶体[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(2): 246-249.  
Lu D Z, Fang Q N, Yu H H, et al. Yb: YCOB self-frequency-doubled yellow laser crystal and device[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(2): 246-249.
- [26] 崔晨. 旋光非线性晶体的相位匹配及铈酸镱镧晶体中红外差频性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2022: 16-21.  
Cui C. Study on phase matching of optically active nonlinear crystals and mid-infrared difference frequency performance of lanthanum gallium niobate crystals[D]. Jinan: Shandong University, 2022: 16-21.
- [27] 王继扬, 路大治, 于浩海, 等. 硅酸镱镧族非线性光学晶体[J]. *物理化学学报*, 2020, 36(1): 1907009.  
Wang J Y, Lu D Z, Yu H H, et al. Langanite family nonlinear optical crystals[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, 36(1): 1907009.
- [28] Cui C, Lu D Z, Liang F, et al. Mid-infrared pulsed nanosecond difference frequency generation of oxide LGN crystal up to 5.7 μm[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(4): 785-788.
- [29] Liu J S, Ma J G, Wang J, et al. Toward 5.2 μm terawatt few-cycle pulses via optical parametric chirped-pulse amplification with oxide La<sub>3</sub>Ga<sub>5.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>14</sub> crystals[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2019, 7: e61.
- [30] Lu D Z, Xu T X, Yu H H, et al. Acentric langanite La<sub>3</sub>Ga<sub>5.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>O<sub>14</sub> crystal: a new nonlinear crystal for the generation of mid-infrared parametric light[J]. *Optics Express*, 2016, 24(16): 17603-17615.
- [31] Xu M X, Sun X, Wang Z P, et al. Laser-induced damage of DKDP crystal under different wavelengths[J]. *Crystal Research and Technology*, 2010, 45(7): 763-766.
- [32] 鲁智宽, 高樟寿, 李义平, 等. 溶液循环流动法生长大尺寸 KDP 晶体[J]. *人工晶体学报*, 1996, 25(1): 19-22.  
Lu Z K, Gao Z S, Li Y P, et al. Growth of large-size KDP crystal by solution circulating flow method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1996, 25(1): 19-22.
- [33] Zaitseva N, Carman L. Rapid growth of KDP-type crystals [J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2001, 43(1): 1-118.
- [34] 孙绍涛, 季来林, 王正平, 等. 原料对 DKDP 晶体生长习性及其光学性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(3): 539-543.  
Sun S T, Ji L L, Wang Z P, et al. Effects of raw material on the growth habit and optical properties of DKDP crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(3): 539-543.
- [35] Sun S T, Ji L L, Wang Z P, et al. Effects of growth method on the growth habit and optical property of DKDP crystals[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2009, 37(11): 1914-1918.
- [36] 孙绍涛, 季来林, 王正平, 等. 不同籽晶 DKDP 晶体生长和光学性能研究[J]. *功能材料*, 2009, 40(12): 1955-1957.  
Sun S T, Ji L L, Wang Z P, et al. Study on the growth habit and optical property of DKDP crystal grown by different seed[J]. *Journal of Functional Materials*, 2009, 40(12): 1955-1957.
- [37] Xu M X, Zhang L S, Liu F F, et al. Effect of deuterium content on the optical properties of DKDP crystals[J]. *Crystal Research and Technology*, 2018, 53(6): 1700298.
- [38] Nakatsuka M, Fujioka K, Kanabe T, et al. Rapid growth over 50 mm/day of water-soluble KDP crystal[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 171(3/4): 531-537.
- [39] Zaitseva N P, De Yoreo J J, Dehaven M R, et al. Rapid growth of large-scale (40-55 cm) KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 180(2): 255-262.
- [40] Hawley-Fedder R, Robey H, Biesiada T, et al. Rapid growth of very large KDP and KD\*P crystals in support of the national ignition facility[J]. *Proceedings of SPIE*, 2000, 4102: 152-161.
- [41] Zhuang X X, Ye L W, Zheng G Z, et al. The rapid growth of large-scale KDP single crystal in brief procedure [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 318(1): 700-702.
- [42] Li G H, Zheng G Z, Qi Y K, et al. Rapid growth of a large-scale (600 mm aperture) KDP crystal and its optical quality[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2014, 2: e2.
- [43] 张力元, 王圣来, 刘慧, 等. 超大尺寸 KDP/DKDP 晶体研究进展[J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(4): 724-731.  
Zhang L Y, Wang S L, Liu H, et al. Research progress of oversized KDP/DKDP crystals[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(4): 724-731.
- [44] Zaitseva N, Atherton J, Rozsa R, et al. Design and benefits of continuous filtration in rapid growth of large KDP and DKDP crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 197(4): 911-920.
- [45] Zhang L S, Yu G W, Zhou H L, et al. Study on rapid growth of 98% deuterated potassium dihydrogen phosphate (DKDP) crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 401: 190-194.
- [46] Zhang L S, Zhang F, Xu M X, et al. Rapid growth of a large size, highly deuterated DKDP crystal and its efficient

- noncritical phase matching fourth-harmonic-generation of a Nd:YAG laser[J]. RSC Advances, 2015, 5(91): 74858-74863.
- [47] Cai X M, Lin X Q, Li G H, et al. Rapid growth and properties of large-aperture 98%-deuterated DKDP crystals[J]. High Power Laser Science and Engineering, 2019, 7: e46.
- [48] Chen D Y, Wang B, Wang H, et al. Investigation of the pyramid-prism boundary of a rapidly grown KDP crystal [J]. CrystEngComm, 2019, 21(9): 1482-1487.
- [49] Xu L Y, Lu C W, Wang S L, et al. A study on nonlinear absorption uniformity in a KDP crystal at 532 nm[J]. CrystEngComm, 2020, 22(32): 5338-5344.
- [50] Ji S H, Li F Q, Wang F, et al. Homogeneity of rapid grown DKDP crystal[J]. Optical Materials Express, 2014, 4(5): 997-1002.
- [51] Chai X X, Wang F, Feng B, et al. Deuterium homogeneity investigation of large-size DKDP crystal[J]. Optical Materials Express, 2018, 8(5): 1193-1201.
- [52] Chai X X, Li P, Wang G Z, et al. Research on the growth interfaces of pyramidal and prismatic sectors in rapid grown KDP and DKDP crystals[J]. Optical Materials Express, 2019, 9(12): 4605-4613.
- [53] Zaitseva N, Carman L, Smolsky I. Habit control during rapid growth of KDP and DKDP crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 241(3): 363-373.
- [54] Liu F F, Yu G W, Zhang L S, et al. Effect of supersaturation on hillock of directional growth of KDP crystals[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6886.
- [55] Chen D Y, Wang B, Wang H, et al. Rapid growth of a cuboid DKDP ( $KD_2H_{2-x}PO_4$ ) crystal[J]. Crystal Growth & Design, 2019, 19(5): 2746-2750.
- [56] Sastry B S R, Hummel F A. Studies in lithium oxide systems: I,  $Li_2O-B_2O_3-B_2O_5$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1958, 41(1): 7-17.
- [57] König H, Hoppe R. Über borate der alkalimetalle. II. zur kenntnis von  $LiB_3O_5$ [1][J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1978, 439(1): 71-79.
- [58] Shumov D P, Nikolov V S, Nenov A T. Growth of  $LiB_3O_5$  single crystals in the  $Li_2O-B_2O_3$  system[J]. Journal of Crystal Growth, 1994, 144(3/4): 218-222.
- [59] Markgraf S A, Furukawa Y, Sato M. Top-seeded solution growth of  $LiB_3O_5$ [J]. Journal of Crystal Growth, 1994, 140(3/4): 343-348.
- [60] Kima H G, Kang J K, Lee S H, et al. Growth of lithium triborate crystals by the TSSG technique[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 187(3/4): 455-462.
- [61] Zhao S Q, Huang C E, Zhang H W. Crystal growth and properties of lithium triborate[J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 99(1/2/3/4): 805-810.
- [62] Kim J W, Yoon C S, Gallagher H G. The effect of NaCl melt-additive on the growth and morphology of  $LiB_3O_5$  (LBO) crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 222(4): 760-766.
- [63] 郝志武, 马晓梅. 高质量非线性光学晶体三硼酸锂 (LBO) 的熔盐生长[J]. 人工晶体学报, 2002, 31(2): 124-126.
- Hao Z W, Ma X M. Growth of high quality nonlinear optical crystal LBO by flux method[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2002, 31(2): 124-126.
- [64] Parfeniuk C, Samarasekera I V, Weinberg F. Growth of lithium triborate crystals. I. mathematical model[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 158(4): 514-522.
- [65] Pylneva N A, Kononova N G, Yurkin A M, et al. Growth and non-linear optical properties of lithium triborate crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 198/199: 546-550.
- [66] Pylneva N A, Kosyakov V I, Yurkin A M, et al. Real structure of  $LiB_3O_5$  (LBO) crystals grown in  $Li_2O-B_2O_3-MoO_3$  system[J]. Crystal Research and Technology, 2001, 36: 1377-1384.
- [67] Kokh A, Kononova N, Mennerat G, et al. Growth of high quality large size LBO crystals for high energy second harmonic generation[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(10): 1774-1778.
- [68] Hu Z G, Zhao Y, Yue Y C, et al. Large LBO crystal growth at 2 kg-level[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 335(1): 133-137.
- [69] “中国晶体珍宝”: LBO 晶体[J]. 人工晶体学报, 2022, 51(8): 1.
- “Chinese crystal treasure”: LBO crystal[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2022, 51(8): 1.
- [70] Norrestam R, Nygren M, Bovin J O. Structural investigations of new calcium-rare earth (R) oxyborates with the composition  $Ca_4RO(BO_3)_3$ [J]. Chemistry of Materials, 1992, 4(3): 737-743.
- [71] Iwai M, Kobayashi T, Furuya H, et al. Crystal growth and optical characterization of rare-earth (Re) calcium oxyborate  $ReCa_4O(BO_3)_3$  (Re=Y or Gd) as new nonlinear optical material[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1997, 36(3A): L276-L279.
- [72] Fei Y T, Chai B H T, Ebberts C A, et al. Large-aperture YCOB crystal growth for frequency conversion in the high average power laser system[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 290(1): 301-306.
- [73] Luo J, Fan S J, Wang J C, et al. Growth of  $Ca_4YO(BO_3)_3$  crystals by vertical Bridgman method[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 229(1/2/3/4): 261-264.
- [74] Wu A H, Jiang L W, Qian G X, et al. Bridgman growth of large-aperture yttrium calcium oxyborate crystal[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(9): 2689-2691.
- [75] Tu X N, Wang S, Xiong K N, et al. Growth and properties of large aperture YCOB crystal for NLO application[J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 535: 125527.
- [76] Takeda H, Shimamura K, Kohno T, et al. Growth and characterization of  $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$  single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 169(3): 503-508.
- [77] Takeda H, Shimamura K, Chani V I, et al. Effect of starting melt composition on crystal growth of  $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$  [J]. Crystal Research and Technology, 1999, 34(9): 1141-1147.
- [78] Kong H K, Wang J Y, Zhang H J, et al. Growth and characterization of  $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$  crystal[J]. Journal of

- Crystal Growth, 2006, 292(2): 408-411.
- [79] Yu F P, Yuan D R, Yin X, et al. Czochralski growth and characterization of the piezoelectric single crystal  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ [J]. Solid State Communications, 2009, 149(31/32): 1278-1281.
- [80] Wang Y Z, Liang F, Wang J Y, et al. Growth of a large-aperture mid-infrared nonlinear optical  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  crystal for optical parametric chirped-pulse amplification [J]. CrystEngComm, 2021, 23(41): 7212-7218.
- [81] Wang Y Z, Liang F, Lu D Z, et al. Laser damage mechanism and threshold improvement of nonlinear optical  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  crystal for a mid-infrared high-intensity laser[J]. Optical Materials Express, 2022, 12(9): 3449-3462.
- [82] Wang Y Z, Liang F, Lu D Z, et al. Birefringence dispersion management of langasite nonlinear crystals for the improvement of mid-infrared amplification[J]. Crystal Growth & Design, 2023, 23(1): 620-628.
- [83] Giordmaine J A. Mixing of light beams in crystals[J]. Physical Review Letters, 1962, 8(1): 19-20.
- [84] Maker P D, Terhune R W, Nisenoff M, et al. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics[J]. Physical Review Letters, 1962, 8(1): 21-22.
- [85] 蒋民华. 非线性光学晶体材料的研究进展[J]. 物理学进展, 1993, 13(S1): 14-25.
- Jiang M H. Research progress of nonlinear optical crystal materials[J]. Progress in Physics, 1993, 13(S1): 14-25.
- [86] Hawley-Fedder R A, Geraghty P, Locke S N, et al. NIF Pockels cell and frequency conversion crystals[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5341: 121-126.
- [87] Manes K R, Spaeth M L, Adams J J, et al. Damage mechanisms avoided or managed for NIF large optics[J]. Fusion Science and Technology, 2016, 69(1): 146-249.
- [88] Key M H, Evans R G. Plasma physics: inertial confinement of fusion[J]. Nature, 1985, 313(5998): 94-95.
- [89] Nishimura H, Azechi H, Yamada K, et al. Experimental study of wavelength dependences of laser-plasma coupling, transport, and ablation processes[J]. Physical Review A, 1981, 23(4): 2011-2019.
- [90] 常铁强, 贺贤士, 于敏. 高增益间接驱动惯性约束聚变物理过程[J]. 强激光与粒子束, 1989, 1(3): 193-209.
- Chang T Q, He X T, Yu M. Physical processes of indirect driven high gain ICF[J]. High Power Laser & Particle Beams, 1989, 1(3): 193-209.
- [91] Giebe E, Scheibe A. Eine einfache Methode zum qualitativen Nachweis der Piezoelektrizität von Kristallen [J]. Zeitschrift für Physik, 1925, 33: 760-766.
- [92] Bruneau D, Tournade A M, Fabre E. Fourth harmonic generation of a large-aperture Nd: glass laser[J]. Applied Optics, 1985, 24(22): 3740-3745.
- [93] Bredikhin V I, Genkin V N, Kunznetsov C P, et al. The 90-degree synchronism in  $\text{KD}_{2x}\text{H}_{2(1-x)}\text{PO}_4$  crystals with doubling of the second harmonic of a Nd laser[J]. Soviet Technical Physics Letters, 1977, 3(9): 407-409.
- [94] Kruglik G, Kondratyuk N, Shagov A. Efficient fourth harmonic generation of Nd: YAG laser in DKDP crystal [J]. Proceedings of SPIE, 2002, 4751: 137-144.
- [95] Yang S T, Hennes M A, Weiland T L, et al. Noncritically phase-matched fourth harmonic generation of Nd: glass lasers in partially deuterated KDP crystals[J]. Optics Letters, 2011, 36(10): 1824-1826.
- [96] 纪少华, 张少军, 徐明霞, 等. 四倍频磷酸二氧钾晶体 [J]. 强激光与粒子束, 2012, 24(6): 1406-1408.
- Ji S H, Zhang S J, Xu M X, et al. Fourth harmonic generation of DKDP crystal[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2012, 24(6): 1406-1408.
- [97] Ji S H, Zhang S J, Xu M X, et al. Study on fourth harmonic generation of DKDP crystal[J]. Proceedings of SPIE, 2012, 8206: 82062F.
- [98] Ji S H, Zhang S J, Xu M X, et al. Non-critical phase-matching conditions for fourth harmonic generation of DKDP crystal[J]. Optical Materials Express, 2012, 2(6): 735-739.
- [99] Ji S H, Wang F, Zhu L L, et al. Non-critical phase-matching fourth harmonic generation of a 1053-nm laser in an ADP crystal[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1605.
- [100] Ji S H, Wang F, Xu M M, et al. Room temperature, high-efficiency, noncritical phase-matching fourth harmonic generation in partially deuterated ADP crystal[J]. Optics Letters, 2013, 38(10): 1679-1681.
- [101] Wang F, Li F Q, Han W, et al. Large aperture and non-critical phase-matched fourth harmonic generation of Nd: glass lasers[J]. Matter and Radiation at Extremes, 2019, 4(4): 045401.
- [102] Wu B C, Deng D Q, Xu Z Y, et al. Highly efficient ultraviolet generation at 355 nm in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ [J]. Optics Letters, 1989, 14(19): 1080-1081.
- [103] Lin S J, Sun Z Y, Wu B C, et al. The nonlinear optical characteristics of a  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal[J]. Journal of Applied Physics, 1990, 67(2): 634-638.
- [104] Borsutzky A, Brünger R, Huang C, et al. Harmonic and sum-frequency generation of pulsed laser radiation in BBO, LBO, and  $\text{KD}^*\text{P}$ [J]. Applied Physics B, 1991, 52(1): 55-62.
- [105] 刘立杰, 于荣金, 马少杰. 双轴晶体  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  和频与倍频转换特性的研究[J]. 发光学报, 1991, 12(2): 89-97.
- Liu L J, Yu R J, Ma S J. Research on the characteristics of sum-frequency generation and frequency doubling in biaxial crystal  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 1991, 12(2): 89-97.
- [106] Grechin S G, Dmitriev V G, Dyakov V A, et al. Temperature-noncritical third harmonic generation in an LBO crystal[J]. Quantum Electronics, 2004, 34(6): 565-568.
- [107] Kato K. Tunable UV generation to 0.2325  $\mu\text{m}$  in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990, 26(7): 1173-1175.
- [108] Nikitin D G, Byalkovskiy O A, Vershinin O I, et al. Sum frequency generation of UV laser radiation at 266 nm in LBO crystal[J]. Optics Letters, 2016, 41(7): 1660-1663.
- [109] Wang N, Zhang J Y, Yu H J, et al. Sum-frequency

- generation of 133 mJ, 270 ps laser pulses at 266 nm in LBO crystals[J]. *Optics Express*, 2022, 30(4): 5700-5708.
- [110] Umemura N, Nakao H, Furuya H, et al. 90° phase-matching properties of  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  and  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(2R): 596-600.
- [111] Umemura N, Ando M, Suzuki K, et al. Temperature-insensitive second-harmonic generation at 0.5321  $\mu\text{m}$  in  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(8): 5040-5042.
- [112] Kausas A, Loiseau P, Aka G, et al. Temperature stable operation of YCOB crystal for giant-pulse green microlaser[J]. *Optics Express*, 2017, 25(6): 6431-6439.
- [113] Wang Z P, Liu J H, Song R B, et al. Anisotropy of nonlinear-optical property of RCOB (R = Gd, Y) crystal [J]. *Chinese Physics Letters*, 2001, 18(3): 385-387.
- [114] Wang X L, Tian S W, Ren H K, et al. Temperature bandwidth in the spatial directions of YCOB[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 11068: 110682E.
- [115] Zhao X Z, Wu Z X, Wang Z P, et al. High-efficiency broadband second-harmonic-generation of  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  crystal[J]. *Applied Physics Express*, 2022, 15(5): 052001.
- [116] Liu J S, Ma J G, Lu D Z, et al. Few-cycle pulses tunable from 3 to 7  $\mu\text{m}$  via intrapulse difference-frequency generation in oxide LGN crystals[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(20): 5728-5731.
- [117] Ross I N, Matousek P, Towrie M, et al. The prospects for ultrashort pulse duration and ultrahigh intensity using optical parametric chirped pulse amplifiers[J]. *Optics Communications*, 1997, 144(1/2/3): 125-133.
- [118] Danson C, Hillier D, Hopps N, et al. Petawatt class lasers worldwide[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2015, 3: e3.
- [119] Lureau F, Laux S, Casagrande O, et al. Latest results of 10 petawatt laser beamline for ELI nuclear physics infrastructure[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9726: 972613.
- [120] Hernandez-Gomez C, Blake S P, Chekhlov O, et al. The vulcan 10 PW project[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 244(3): 032006.
- [121] Chu Y X, Gan Z B, Liang X Y, et al. High-energy large-aperture Ti: sapphire amplifier for 5 PW laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(21): 5011-5014.
- [122] Liang X, Xie X L, Zhang C, et al. Broadband main OPCPA amplifier at 808 nm wavelength in high deuterated DKDP crystals[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(23): 5713-5716.
- [123] Lozhkarev V V, Freidman G I, Ginzburg V N, et al. Compact 0.56 petawatt laser system based on optical parametric chirped pulse amplification in KD\*P crystals [J]. *Laser Physics Letters*, 2007, 4(6): 421-427.
- [124] Skrobol C, Ahmad I, Klingebiel S, et al. Broadband amplification by picosecond OPCPA in DKDP pumped at 515 nm[J]. *Optics Express*, 2012, 20(4): 4619-4629.
- [125] Galimberti M, Hernandez-Gomez C, Musgrave I, et al. Influence of the deuteration level of the KD\*P crystal on multi-PW class OPCPA laser[J]. *Optics Communications*, 2013, 309: 80-84.
- [126] Xie X L, Zhu J Q, Sun M Z, et al. Theoretical and experimental study of 808 nm OPCPA amplifier by using a DKDP crystal[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10238: 102380F.
- [127] Dorrer C, Begishev I A, Bahk S W, et al. Characterization of partially deuterated KDP crystals using two-wavelength phase-matching angles[J]. *Optical Materials Express*, 2021, 11(3): 774-790.
- [128] Begishev I A, Bahk S W, Dorrer C, et al. A highly efficient, 10-J output signal amplifier for ultra-intense all-OPCPA systems[J]. *Proceedings of SPIE*, 2021, 11666: 1166607.
- [129] Lozhkarev V, Freidman G, Ginzburg V, et al. Study of broadband optical parametric chirped pulse amplification in a DKDP crystal pumped by the second harmonic of a Nd:YLF laser[J]. *Laser Physics*, 2005, 15: 1319-1333.
- [130] Andreev N F, Bespalov V I, Bredikhin V I, et al. New scheme of a petawatt laser based on nondegenerate parametric amplification of chirped pulses in DKDP crystals[J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2004, 79(4): 144-147.
- [131] Freidman G I, Andreev N, Bespalov V I, et al. Multicascade broadband optical parametric chirped pulse amplifier based on KD\*P crystals[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 4972: 90-101.
- [132] Freidman G I, Andreev N, Ginzburg V, et al. Parametric amplification of chirped laser pulses at 911-nm and 1250-nm wavelengths[J]. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4630: 135-146.
- [133] Lozhkarev V V, Ginzburg V N, Freidman G I, et al. 200 terawatt femtosecond laser based on optical parametric amplification in DKDP crystal[J]. *Proceedings of SPIE*, 2006, 6100: 61001D.
- [134] Hu J B, Wang X L, Xu Y, et al. Numerical analysis of the DKDP-based high-energy optical parametric chirped pulse amplifier for a 100 PW class laser[J]. *Applied Optics*, 2021, 60(13): 3842-3848.
- [135] Zeng X M, Zhou K N, Zuo Y L, et al. Multi-petawatt laser facility fully based on optical parametric chirped-pulse amplification[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(10): 2014-2017.
- [136] Zhu J Q, Xie X L, Sun M Z, et al. Analysis and construction status of SG-II 5 PW laser facility[J]. *High Power Laser Science and Engineering*, 2018, 6: e29.
- [137] Batysta F, Antipenkov R, Novák J, et al. Broadband OPCPA system with 11 mJ output at 1 kHz, compressible to 12 fs[J]. *Optics Express*, 2016, 24(16): 17843-17848.
- [138] Papadopoulos D N, Ramirez P, Genevriev K, et al. High-contrast 10 fs OPCPA-based front end for multi-PW laser chains[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(18): 3530-3533.
- [139] Liang X, Xie X L, Kang J, et al. Design and experimental demonstration of a high conversion efficiency OPCPA pre-amplifier for petawatt laser facility[J]. *High*



- Power Laser Science and Engineering, 2018, 6: e58.
- [140] Liu X D, Xu L, Liang X Y. Output features of optical parametric chirped pulse amplification in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  near 800 nm at different phase-matching geometries[J]. Optics Letters, 2016, 41(24): 5809-5812.
- [141] Batysta F, Antipenkov R, Borger T, et al. Spectral pulse shaping of a 5 Hz, multi-joule, broadband optical parametric chirped pulse amplification frontend for a 10 PW laser system[J]. Optics Letters, 2018, 43(16): 3866-3869.
- [142] Gaul E W, Martinez M, Blakeney J, et al. Demonstration of a 1.1 petawatt laser based on a hybrid optical parametric chirped pulse amplification/mixed Nd: glass amplifier[J]. Applied Optics, 2010, 49(9): 1676-1681.
- [143] Sun M Z, Ji L L, Bi Q Y, et al. Analysis of ultra-broadband high-energy optical parametric chirped pulse amplifier based on YCOB crystal[J]. Chinese Optics Letters, 2011, 9(10): 101901.
- [144] Pires H, Galimberti M, Figueira G. Numerical evaluation of ultrabroadband parametric amplification in YCOB[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2014, 31(11): 2608-2614.
- [145] Yu L H, Liang X Y, Li J F, et al. Experimental demonstration of joule-level non-collinear optical parametric chirped-pulse amplification in yttrium calcium oxyborate [J]. Optics Letters, 2012, 37(10): 1712-1714.
- [146] Yang S H, Liang X, Xie X L, et al. Ultra-broadband high conversion efficiency optical parametric chirped-pulse amplification based on YCOB crystals[J]. Optics Express, 2020, 28(8): 11645-11651.
- [147] Hong K H, Lai C J, Siqueira J P, et al. Multi-mJ, kHz, 2.1  $\mu\text{m}$  optical parametric chirped-pulse amplifier and high-flux soft X-ray high-harmonic generation[J]. Optics Letters, 2014, 39(11): 3145-3148.
- [148] Shamir Y, Rothhardt J, Hädrich S, et al. High-average-power 2  $\mu\text{m}$  few-cycle optical parametric chirped pulse amplifier at 100 kHz repetition rate[J]. Optics Letters, 2015, 40(23): 5546-5549.
- [149] Deng Y P, Schwarz A, Fattahi H, et al. Carrier-envelope-phase-stable, 1.2 mJ, 1.5 cycle laser pulses at 2.1  $\mu\text{m}$ [J]. Optics Letters, 2012, 37(23): 4973-4975.
- [150] Zhao K, Zhong H Z, Yuan P, et al. Generation of 120 GW mid-infrared pulses from a widely tunable noncollinear optical parametric amplifier[J]. Optics Letters, 2013, 38(13): 2159-2161.
- [151] Chalus O, Bates P K, Smolarski M, et al. Mid-IR short-pulse OPCPA with micro-Joule energy at 100 kHz[J]. Optics Express, 2009, 17(5): 3587-3594.
- [152] Heese C, Phillips C R, Mayer B W, et al. 75 MW few-cycle mid-infrared pulses from a collinear apodized APPLN-based OPCPA[J]. Optics Express, 2012, 20(24): 26888-26894.
- [153] Mitrofanov A V, Voronin A A, Mitryukovskiy S I, et al. Mid-infrared-to-mid-ultraviolet supercontinuum enhanced by third-to-fifteenth odd harmonics[J]. Optics Letters, 2015, 40(9): 2068-2071.
- [154] Andriukaitis G, Balčiūnas T, Ališauskas S, et al. 90 GW peak power few-cycle mid-infrared pulses from an optical parametric amplifier[J]. Optics Letters, 2011, 36(15): 2755-2757.
- [155] Exner G, Grigorov A, Badikov V, et al. Hardness and Young's modulus of  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$  and  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  nonlinear optical crystals[J]. Optical Materials, 2022, 133: 112994.
- [156] Guo Y F, Zhou Y Q, Lin X S, et al. Growth and characterizations of  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$  crystal[J]. Optical Materials, 2014, 36(12): 2007-2011.
- [157] 白振旭, 高嘉, 赵臣, 等. 基于非线性频率变换的长波红外激光器研究进展[J]. 光学学报, 2023, 43(3): 0314001.
- Bai Z X, Gao J, Zhao C, et al. Research progress of long-wave infrared lasers based on nonlinear frequency conversion[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(3): 0314001.
- [158] 姚宝权, 杨科, 密淑一, 等. 高功率 Ho:YAG 激光器及其泵浦的磷锗锌、硒镓钡和硒化镉中波红外非线性光学频率转换研究进展[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101002.
- Yao B Q, Yang K, Mi S Y, et al. Research progress of high-power Ho: YAG lasers and its application for pumping mid-far-infrared nonlinear frequency conversion in ZGP, BGSe and CdSe crystals[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101002.
- [159] 孟祥鹤, 李壮, 姚吉勇. 新型红外非线性光学晶体硒镓钡的性质与应用[J]. 中国激光, 2022, 49(1): 0101005.
- Meng X H, Li Z, Yao J Y. Property and application of new infrared nonlinear optical crystal  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$ [J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(1): 0101005.
- [160] 李壮, 李春霄, 姚吉勇, 等.  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  和  $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$  晶体研究进展[J]. 量子电子学报, 2021, 38(2): 185-191.
- Li Z, Li C X, Yao J Y, et al. Research progress of  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  and  $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$  crystals[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2021, 38(2): 185-191.
- [161] Ma J G, Wang J, Hu D X, et al. Theoretical investigations of broadband mid-infrared optical parametric amplification based on a  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  crystal[J]. Optics Express, 2016, 24(21): 23957-23968.
- [162] Dmitriev V G, Gurzadyan G G, Nikogosyan D N. Handbook of nonlinear optical crystals[M]. Heidelberg: Springer, 1999.
- [163] Li Y G, Zhu D X, Zhang Q H, et al. Threshold fluences for conditioning, fatigue and damage effects of DKDP crystals[J]. Optical Materials, 2019, 91: 199-204.
- [164] Tu H, Hu Z G, Zhao Y, et al. Growth of large aperture LBO crystal applied in high power OPCPA schemes[J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 546: 125728.
- [165] Zheng Y Q, Wu A H, Gao P, et al. Laser damage threshold and nonlinear optical properties of large aperture elements of YCOB crystal[J]. Proceedings of SPIE, 2012, 8206: 82062G.
- [166] Pack M V, Armstrong D J, Smith A V, et al. Measurement of the  $\chi^{(2)}$  tensor of  $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  and  $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  crystals[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2005, 22(2): 417-425.