

激光与光电子学进展

K₃B₆O₁₀Br 紫外非线性光学晶体研究进展(特邀)张敏^{1*}, 王浩然¹, 张玲²¹中国科学院新疆理化技术研究所晶体材料研究中心, 新疆 乌鲁木齐 830011;²中国科学院半导体研究所中国科学院半导体材料科学重点实验室, 北京 100083

摘要 利用非线性光学晶体实现激光频率转换是拓展激光波长的有效手段之一, 非线性光学晶体也成为全固态激光系统中的核心器件。硼酸盐由于其丰富的结构多样性和优异的光学性能, 已成为开发可用于紫外激光输出的非线性光学晶体的重要体系。K₃B₆O₁₀Br 晶体具有短的紫外截止边(182 nm)、较大的非线性光学系数(d_{22} 为 0.83 pm/V)、适中的双折射率(0.046@1064 nm), 在激光二倍频、三倍频激光输出领域具有潜在应用。本文简要介绍了 K₃B₆O₁₀Br 晶体生长及基本性能, 对晶体倍频与和频实现可见/紫外激光及光参量啁啾脉冲放大方面的研究进展进行了总结, 并对 K₃B₆O₁₀Br 晶体未来发展及应用前景进行了简要分析。

关键词 非线性光学晶体; 紫外激光; K₃B₆O₁₀Br; 激光频率转换

中图分类号 O734+.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232281

Research Progress of Ultraviolet Nonlinear Optical Crystal K₃B₆O₁₀Br(Invited)Zhang Min^{1*}, Wang Haoran¹, Zhang Ling²¹Research Center for Crystal Materials, Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, Xinjiang, China;²Key Lab of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

Abstract Using nonlinear optical crystals for laser frequency conversion is a key method for extending laser wavelengths. These crystals, particularly borates, are crucial in all solid-state laser systems, especially for ultraviolet laser output, due to their diverse structures and superior optical properties. The K₃B₆O₁₀Br crystal, notable for its short ultraviolet cutoff edge (182 nm), significant nonlinear optical coefficient (d_{22} of 0.83 pm/V), and moderate birefringence index (0.046@1064 nm), shows promise in second and third harmonic laser output. This article provides an overview of the growth and fundamental characteristics of the K₃B₆O₁₀Br crystal. Recent advancements in visible/ultraviolet lasers and optical parametric chirped pulse amplification, achieved through crystal frequency doubling and sum frequency techniques, are summarized. Additionally, the potential future developments and applications of the K₃B₆O₁₀Br crystal are explored in this study.

Key words nonlinear optical crystal; ultraviolet laser; K₃B₆O₁₀Br; laser frequency conversion

1 引言

非线性光学晶体作为激光技术领域的关键材料, 在激光显示及微加工、航天通信、现代军事, 以及医疗安全等方面得到重要应用^[1-3]。其中, 硼酸盐晶体由于具有高紫外透过率、较大的非线性光学响应、高激光损伤阈值、最短相位匹配波长短、易于获得大尺寸晶体等优点^[4-6], 成为开发应用在紫外及更短波长波段的高性

能非线性光学晶体重要体系之一。经过几十年的发展, 以 β -BaB₂O₄(β -BBO)^[7]、LiB₃O₅(LBO)^[8]、CsLiB₆O₁₀(CLBO)^[9]、KBe₂BO₃F₂(KBBF)^[10] 为代表的硼酸盐晶体已经在紫外/深紫外波段得到应用, 尤其是 KBBF 晶体首次将全固态激光技术拓展到深紫外波段, 显示出我国在短波长非线性光学领域的世界领先地位。随着科技的发展, 探索高性能的新型非线性光学材料仍然是光电功能晶体领域的重要方向, 也是激光技术发展

收稿日期: 2023-10-11; 修回日期: 2023-11-07; 录用日期: 2023-11-14; 网络首发日期: 2023-11-24

基金项目: 国家自然科学基金(22275208, 22122509)、新疆维吾尔自治区重大科技专项(2021A01001-3)、新疆维吾尔自治区自然科学基金(2022D01E89)、“天山英才”培养计划(2022TSYCCX0072)、中国科学院科研仪器设备研制项目资助(YJKYYQ20190058)

通信作者: *zhangmin@ms.xjb.ac.cn

的重要推动力。

2006 年, Al-Ama 等^[11]首次采用水热法获得了 $K_3B_6O_{10}Br$ (KBOB) 晶体的小尺寸单晶, 确定了晶体结构(结晶于 R3m 空间群), 并初步测试了晶体的粉末倍频效应, 认为该晶体是潜在的非线性光学晶体, 有必要生长大尺寸晶体进行进一步表征和验证。2011 年, Zhang 等^[12]首次采用高温熔盐法生长出高质量厘米级 KBOB 单晶, 并进一步系统测试了晶体的线性及非线性光学性能^[13-14]: 晶体透光范围为 182~3500 nm, 双折率 Δn 为 0.046@1064 nm, 非线性光学系数 d_{22} 为 0.83 pm/V, I 类最短相位匹配波长为 290 nm, 是一种潜在的紫外非线性光学晶体。在此之后, Xia 等^[15-17]对 KBOB 晶体生长及物化性能进行了研究: 线性电光系数 γ_{22} 为 1.10 pm/V、费尔德常数为 $5.3 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 、具有高的温度折射率稳定性, 并进一步评估了晶体激光倍频性能, 实现了 45.5 W 的 532 nm 纳秒激光^[18]和 11.8 W 的 532 nm 皮秒激光^[19]倍频输出, 转换效率分别为 36.5% 和 57.3%, 和频输出了 19.3 W 的 355 nm 纳秒激光^[20]和 5.3 W 的 355 nm 飞秒激光^[21], 转换效率分别为 16.3% 和 30.8%。随后, Wu 等^[22-23]基于直接倍频输出方式, 获得了 717 μJ 的纳秒激光和 265 mW 的飞秒激光输出, 转换效率分别为 14.3% 和 18.8%。最近, Tang 等^[24]实现了 41.8 W 的 532 nm 皮秒激光和

18 mW 的 355 nm 飞秒激光直接倍频输出, 转换效率分别为 49.1% 和 33.3%。Yan 等^[25]研究了 KBOB 晶体 515 nm 倍频及 343 nm 和频飞秒激光输出性能, 获得了 7.0 W 的 515 nm 及 3.2 W 的 343 nm 激光输出, 转换效率分别为 28.5% 和 12.7%。此外, Liu 等^[26]基于 KBOB 晶体首次实现了中心波长为 800 nm 的宽带光参量啁啾脉冲放大(OPCPA), 在 $2.1 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的泵浦强度下, 0.25 mJ 信号被放大到 23.92 mJ, 能量增益为 95.68, 能量压缩后得到 15.31 mJ 的 31.9 fs 的脉冲, 证实了 KBOB 晶体是潜在的高效、宽带 OPCPA 晶体。

本文首先对 KBOB 晶体结构及采用不同助熔剂生长晶体情况进行总结, 为高温熔盐法生长含易挥发卤素体系晶体生长提供思路, 其次系统介绍 KBOB 晶体的基本性能及不同波段紫外激光倍频/和频输出、OPCPA 输出研究进展, 并对 KBOB 晶体生长及性能优化进行展望。

2 KBOB 晶体结构及晶体生长

2.1 KBOB 晶体结构

KBOB 晶体属于三方晶系, 空间群为 R3m, 晶胞参数如下: $a=10.1153(8) \text{ \AA}$, $b=10.1153(8) \text{ \AA}$, $c=8.8592(14) \text{ \AA}$, $Z=3$, $V=785.02(15) \text{ \AA}^3$ 。KBOB 晶体结构如图 1(a) 所示, 结构的基本单元 3 个 BO_3 和 3 个

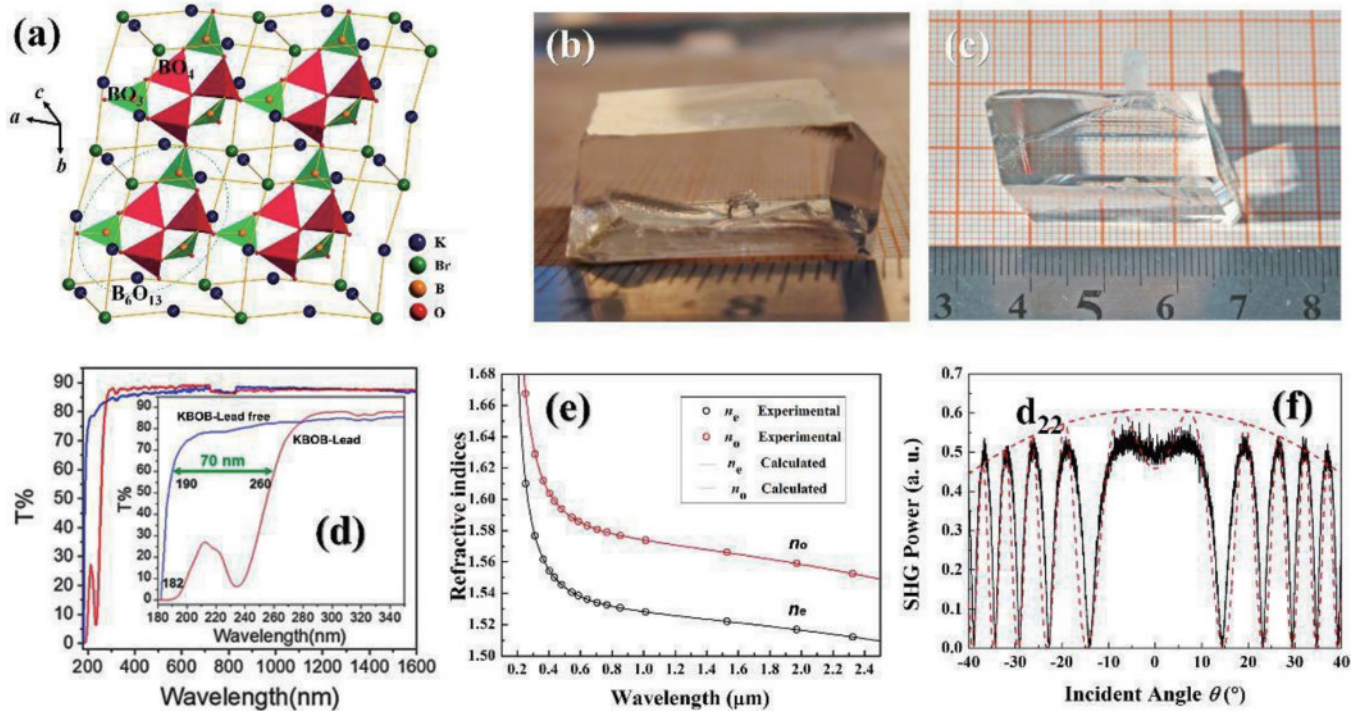


图 1 KBOB 晶体结构、晶体照片, 以及光学性能。(a) 晶体结构^[12]; (b)(c) 含铅助熔剂生长的晶体照片^[14,27]; (d) 含铅及无铅助熔剂生长的晶体在短波区的透过光谱^[27]; (e) 实验及拟合折射率色散曲线^[14]; (f) 非线性光学系数 d_{22} 的麦克条纹测试结果^[14]

Fig. 1 Crystal structure, crystal photos, and optical properties of KBOB. (a) Crystal structure^[12]; (b)(c) crystal photographs grown using lead-containing flux system^[14,27]; (d) the transmission spectra of crystals grown by lead-containing and lead-free flux in the short-wave region^[27]; (e) experimental and fitted refractive index dispersion curve^[14]; (f) experimental and theoretical Maker fringes for nonlinear optical coefficient d_{22} ^[14]

BO_4 共顶点连接组成 $[\text{B}_6\text{O}_{13}]^{8-}$ 基团:3个 BO_4 共享氧原子,每两个 BO_4 之间连接一个 BO_3 ,最终形成点边相连的3个六元环硼氧结构, $[\text{B}_6\text{O}_{13}]^{8-}$ 基团之间通过终端氧在三维方向相连扩展形成硼氧网络。KBOB结构中只含有一种晶体位置类型的K原子,它同6个O原子与2个Br原子相连形成8配位的多面体,去除K—O键可以近似认为K和Br原子相连形成K—Br三维框架,它和硼氧网络相互嵌套形成KBOB晶体结构。KBOB晶体结构中 $[\text{B}_6\text{O}_{13}]^{8-}$ 基团朝向一致的排列方式有利于微观极化率的叠加,从而形成大的宏观非线性响应及适中的双折射率。

2.2 KBOB 晶体生长

KBOB晶体的差热重分析测试表明,热量变化曲线在775℃和815℃有两个吸热峰,在775℃由于溴化物挥发导致严重的质量损失,是非同成分熔融化合物。因此,高温下生长单晶需要寻找合适的助熔剂。2011年,Zhang等^[12]基于KF·PbO复合助熔剂体系,采用高温熔盐法首次生长出尺寸为14 mm×12 mm×7 mm的高质量厘米级KBOB单晶,生长原料的物质的量之比为 $n(\text{H}_3\text{BO}_3):n(\text{KBr}):n(\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}):n(\text{PbO})=6:1.5:2:2$,并进一步将上述生长比例优化为6:1:2:1生长出尺寸为22 mm×22 mm×10 mm的规则菱形透明单晶,如图1(b)、(c)所示,并研究了不同方向籽晶生长出的晶体形貌差异。随后,Xia等^[15]采用物质的量之比为 $n(\text{K}_2\text{CO}_3):n(\text{KF}):n(\text{KBr}):n(\text{H}_3\text{BO}_3):n(\text{PbO})=1:2:1:6:0.5$ 的比例生长出尺寸为27 mm×29 mm×14 mm的近六边形晶体。

尽管上述基于含铅助熔剂体系能够有效降低晶体生长温度及粘度,生长出较高质量的透明单晶,但是PbO作为非自助熔剂极易进入KBOB晶体晶格而产生缺陷,造成晶体在紫外波段产生明显的吸收(220~270 nm)而影响晶体在紫外波段的应用。因此,亟须探索无铅助熔剂生长KBOB晶体,获得无杂质吸收的KBOB晶体。2021年,Hu等^[27]首次采用无铅助熔剂,按照物质的量之比为 $n(\text{H}_3\text{BO}_3):n(\text{KBr}):n(\text{K}_2\text{CO}_3):n(\text{KF})=6:0.6:0.5:1$ 的比例生长KBOB晶体,并研究了含铅和无铅助熔剂体系生长的晶体元素分布差异及对晶体透光率的影响,如图1(d)所示。最近,Liu等^[17]采用 $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-KBF}_4$ 复合助熔剂(物质的量之比为 $n(\text{K}_2\text{CO}_3):n(\text{H}_3\text{BO}_3):n(\text{KBr}):n(\text{KBF}_4):n(\text{MoO}_3)=5:24:4:3:1$)生长出了块体KBOB晶体。二者生长出的晶体均解决了基于含铅助熔剂体系生长的KBOB晶体在紫外波段存在的杂质离子引起的吸收问题。但是,上述无铅助熔剂生长晶体时晶体生长温度偏高,导致溴化物组分挥发较明显,且体系粘度偏大,生长出的KBOB晶体具有非常明显的宏观缺陷,透明度较低。因此,仍需要继续优化助熔剂体系及晶体生长工艺,进一步提升晶体质量以满足实际应用需求。

3 KBOB 晶体基本性质

利用无铅助熔剂生长出的KBOB晶体可解决含铅助熔剂生长出的晶体在紫外波段的吸收问题。测试表明,KBOB晶体具有宽的透光范围(182~3500 nm),其中,200~3000 nm透过率大于80%,能够满足晶体在紫外激光倍频领域的应用需求。基于含铅和无铅助熔剂生长的晶体测试摇摆曲线表明,二者具有较高的对称性及窄的半高宽(FWHM),数值分别为30.706"和28.044",均表现出较好的光学质量。KBOB晶体在 $[100]$ 、 $[001]$ 和 $[110]$ 方向的热膨胀系数测试结果分别为: $\alpha[100]=8.96\times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha[001]=13.23\times 10^{-6}/\text{K}$, $\alpha[110]=8.41\times 10^{-6}/\text{K}$ 。溴硼酸钾晶体在3个方向的热膨胀系数差别不大: c 方向热膨胀系数和 a 方向的比值为1.6。因此,溴硼酸钾晶体生长降温及加工时不易开裂,有利于获得优良的晶体器件。

KBOB晶体是负单轴晶,Sellmeier方程为

$$\begin{cases} n_o^2 = 2.4753 + 0.01450/(\lambda^2 - 0.01670) - 0.01250\lambda^2 \\ n_e^2 = 2.3315 + 0.01265/(\lambda^2 - 0.01630) - 0.00878\lambda^2 \end{cases} \quad (1)$$

图1(e)为KBOB晶体的折射率色散曲线,可以看出,在可见光范围的双折射率为0.046~0.500。基于角度相位匹配条件计算,KBOB晶体I类及II类倍频最短相位匹配波长分别为290 nm和400 nm,1064 nm激光二倍频I类相位匹配角 θ_m 为35.3°。利用麦克条纹法测试KBOB晶体的非线性光学系数结果如图1(f)所示, $d_{22}=0.83 \text{ pm/V}=2.12d_{36}(\text{KDP})$, $d_{33}=0.51 \text{ pm/V}=1.32d_{36}(\text{KDP})$,而 d_{15} 数值过小未能测出。

Xia等^[16]基于公式 $\theta=V_BBL$,采用比较法^[28]对KBOB晶体的费尔德系数 V_B 进行测试,其中, θ 、 B 和 L 分别为法拉第旋转角、外加电流下螺线管产生的磁场密度和样品长度。费尔德系数较大的磁光材料,可以有效地减小法拉第旋转器的器件尺寸。在635 nm波长下KBOB的费尔德常数为 $5.3 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$,如图2(a)所示,与BBO晶体的费尔德常数($5.6 \text{ rad}\cdot\text{T}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)相当。

Liu等^[17]利用相位补偿法对KBOB晶体的电光系数进行了精确测量。由于晶体的对称性,KBOB存在4个非零独立分量: γ_{13} 、 γ_{22} 、 γ_{42} 和 γ_{33} 。当电场施加在 X 方向,光沿着 Z 方向传输时,只有 γ_{22} 被利用,是横向电光效应。实验中使用532 nm的单模固体激光作为光源,用4 mm×4 mm×20 mm的KBOB晶体棒进行电光系数测量,如图2(b)所示。当电场施加在 X 方向时,光线被分成两个线性偏振的光线,沿着感应轴的正交极化方向并在传播中产生相应的相位差。在实验中,分别施加44.7 V、67.1 V、89.5 V、109.2 V、131.6 V等5个不同的电压,计算得到的532 nm光照下的电光系数 γ_{22} 为1.10 pm/V。与商用的电光晶体BBO和

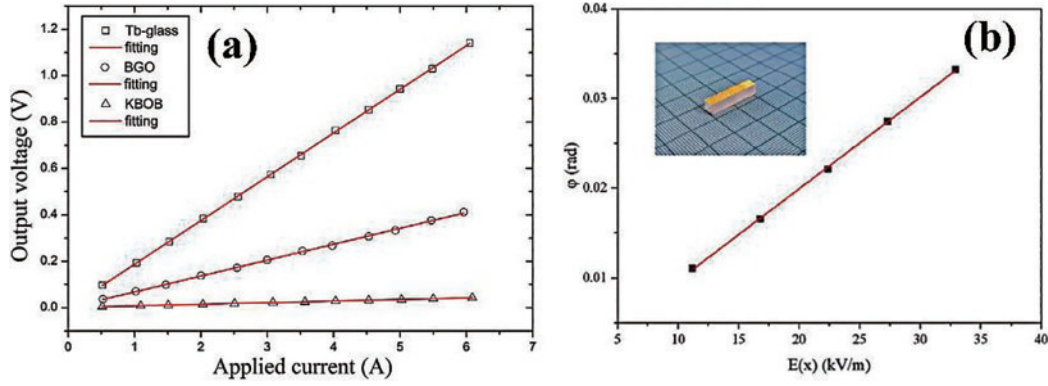


图 2 KBOB 晶体磁光及电光性能测试结果。(a) Tb 掺杂玻璃、KBOB 和 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) 晶体的实验输出电压随外加电流的变化^[16]；(b) 相位差与外加电场强度线性拟合(插入图为用于 EO 测量的 KBOB 器件)^[17]

Fig. 2 The magneto-optical and electro-optical properties of KBOB crystal. (a) Experimental output voltage versus the applied current for Tb doped glass, KBOB, and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) crystals^[16]; (b) linear fitting between phase difference and applied electric field strength (inset shows the KBOB device for EO measurement)^[17]

LiNbO_3 相比, 虽然 KBOB 晶体的电光系数要小得多, 但是考虑到其高的化学稳定性、宽的透过范围和高的激光损伤阈值, KBOB 晶体有可能成为电光调制器的潜在材料。

4 KBOB 晶体激光输出性能

4.1 532 nm 激光输出性能

Xu 等^[18] 利用 13 mm 长的 KBOB 晶体在 532 nm 处获得了 45.5 W 的纳秒级 532 nm 平均功率输出, 如图 3(a) 所示, 相应的转换效率为 36.5%, 并测量了 532 nm 波长 60 min 的功率稳定性: 在平均输出功率为 24.8 W 和 43.8 W 时, 波动分别为 1.46% 和 1.50%; 采用相位匹配方法得出有效的非线性光学系数 d_{eff} 为 0.92 pm/V, 测试二倍频容许角和容许温度分别为 1.2 mrad·cm 和 17.1 °C·cm。Hou 等^[19] 研究了 KBOB 晶体的皮秒 532 nm 激光脉冲特性, 并实现了高功率输出。在脉冲重复频率为 10 Hz、脉冲宽度为 25 ps 的激光光源下, 使

用 13.2 mm 长的 KBOB 晶体实现了 57.3% 的最高倍频转换效率。利用 80 MHz、10 ps 的基频激光成功实现了 KBOB 晶体 11.86 W 的最大功率输出, 相应的转换效率为 39.73%。平均功率输出的标准差抖动小于 0.6%, 显示出有利于实际应用的超稳定功率稳定性。Tang 等^[24] 利用 I 类相位匹配 KBOB 晶体, 采用自制高功率 1064 nm 皮秒激光器作为泵浦源, 通过二次谐波产生实现了高功率的绿光皮秒激光输出。当泵浦功率为 28.2 W、重复频率为 800 kHz 时, 获得了 14.2 W 皮秒绿光输出, 最大光-光转换效率为 50.4%。当泵浦功率为 85.2 W 时, 获得了 41.8 W 的皮秒绿光输出, 如图 3(b) 所示, 光-光转换效率为 49.1%。若 KBOB 晶体的两个表面在基频光和倍频光处都有高透膜, 有望获得更高的超快绿光激光的输出功率和转换效率。实验结果进一步证明了 KBOB 晶体在输出高功率超快激光方面的应用潜力, 为基于 KBOB 晶体产生高功率、高转换效率的超快激光提供了思路。

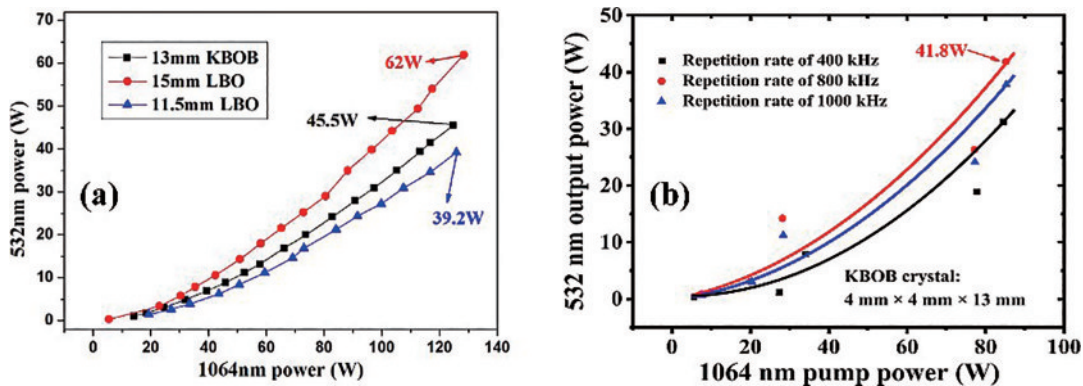


图 3 基于 KBOB 晶体获得的 532 nm 输出功率与 1064 nm 泵浦功率的关系。(a) 纳秒激光输出功率^[18]；(b) 皮秒激光输出功率^[24]

Fig. 3 The 532 nm power as a function of 1064 nm pump power for KBOB crystal. (a) Nanosecond laser output power^[18];

(b) picosecond laser output power^[24]

4.2 515 nm 和 343 nm 飞秒激光输出性能

Yan 等^[25] 研究了 KBOB 晶体在 I 类相位匹配中的二次谐波和三次谐波飞秒激光输出过程。晶体在入射

773 fs 的 1030 nm 基频激光源的情况下, 产生了高平均功率的 515 nm 绿光和 343 nm 的紫外飞秒激光输出。利用直径为 0.81 mm、平均功率为 24.6 W 的 1030 nm

激光束抽运 4.5 mm 的 KBOB 晶体获得了最高平均功率为 7.0 W 的 515nm 绿光激光输出,如图 4(a)所示,对应的光转换效率约为 28.5%。利用 KBOB 产生

515 nm 绿光激光后,和频获得了重复频率为 800 kHz、最大平均功率为 3.2 W 的 343 nm 紫外激光输出,如图 4(b)所示,对应的光转换效率为 12.7%。

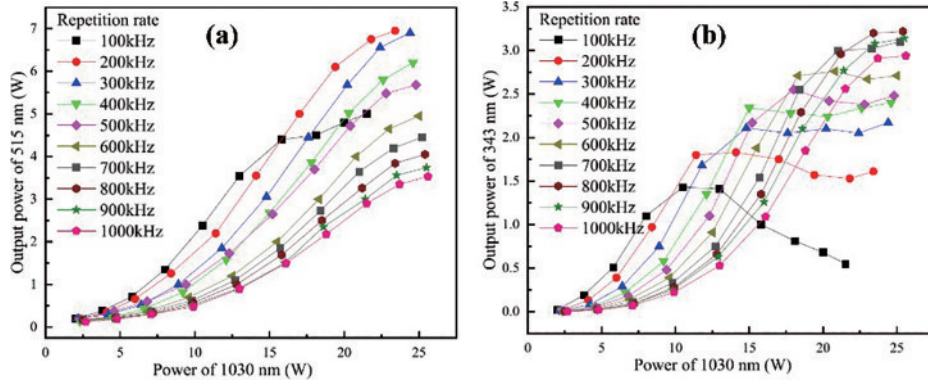


图 4 基于 KBOB 晶体获得的 515 nm 和 343 nm 输出功率与 1030 nm 泵浦功率的关系^[25]。(a)不同重复频率下 515 nm 绿光激光器的平均输出功率;(b)不同重复频率下 343 nm 紫外激光器的平均输出功率

Fig. 4 The 515 nm and 343 nm power as a function of 1030 nm pump power for KBOB crystal^[25]. (a) The output average power of 515 nm green laser with different repetition rates; (b) the output average power of 343 nm ultraviolet laser with different repetition rates

4.3 355 nm 激光输出性能

Tang 等^[24]在紫外飞秒激光产生过程中,使用重复频率为 1 kHz 的 710 nm 飞秒激光抽运 KBOB 晶体。当 710 nm 激光的泵浦功率为 54 mW 时,获得了 355 nm 的紫外飞秒激光输出,输出功率为 18 mW 时,

光-光转换效率为 33.3%,如图 5(a)所示。Xu 等^[20]利用 4 mm×4 mm×13.3 mm 的 I 类 KBOB 晶体,通过 1064 nm 和 532 nm 激光和频实现了三次谐波 355 nm 纳秒激光输出,最大平均功率为 19.3 W,对应的转换效率为 16.3%,当 355 nm 平均功率为 15.8 W 时,最大

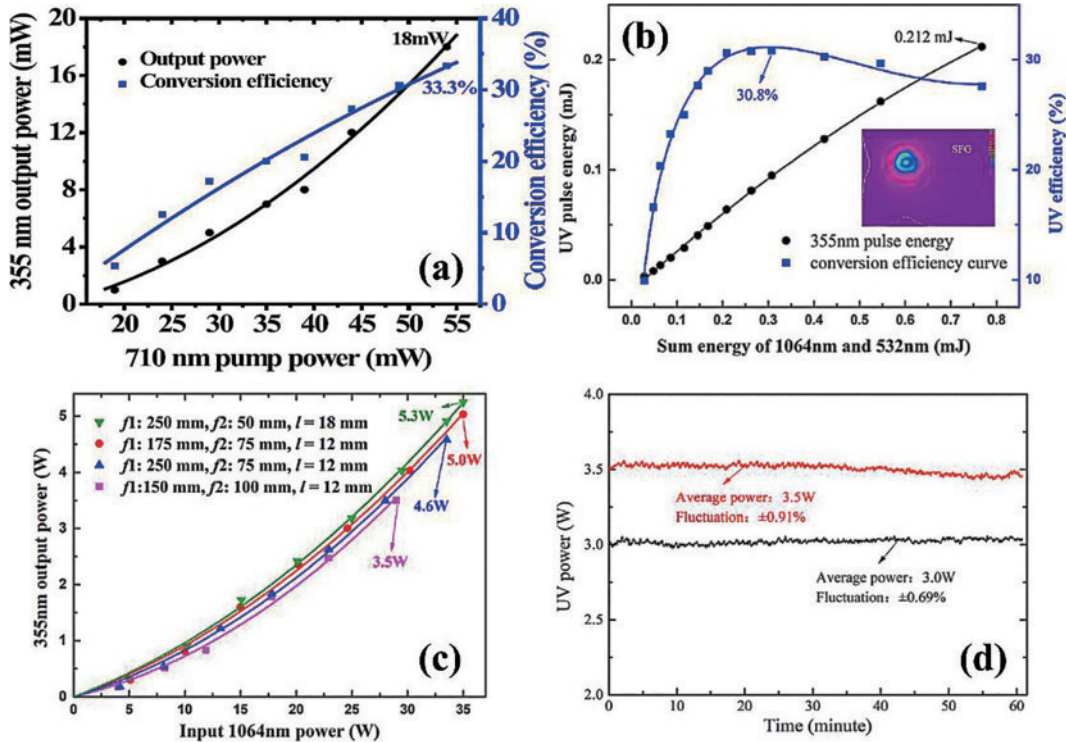


图 5 基于 KBOB 晶体获得的 355 nm 的输出结果。(a) 355 nm 飞秒激光输出功率和转换效率随 710 nm 泵浦激光的变化情况^[24];(b)SFG 的输出能量和转换效率,能量总和为总泵浦能量(插入图为 10 Hz 重复频率时 SFG 的光束轮廓)^[21];(c)使用不同的聚焦透镜时,SFG 的输出功率与 1064 nm 输入功率的关系^[21];(d)355 nm 处输出功率的稳定性^[21]

Fig. 5 The output results of 355 nm obtained based on KBOB crystal. (a) The output power and conversion efficiency of 355 nm fs laser as a function of 710 nm pump laser^[24]; (b) the output energy and conversion efficiency of SFG, the sum of energy should be total pump energy (the inset shows the beam profiles of the SFG by using 10 Hz repetition rate)^[21]; (c) SFG output power dependent with the input power at 1064 nm using different focus lenses^[21]; (d) stability of output power at 355 nm^[21]

转换效率为 18.3%，三次谐波产生时的容许角和容许温度分别为 $1.1 \text{ mrad}\cdot\text{cm}$ 和 $8.5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{cm}$ 。与性能优异的三倍频晶体 LBO 相比，其低的转换效率主要是由于生长的晶体存在散射中心、表面存在菲涅耳反射损失和走离角较大。若能生长出无散射中心的高质量 KBOB 晶体，并在晶体表面镀上减反射膜，有望进一步提高输出功率和转换效率。Hou 等^[21]利用两束不同重复频率的皮秒激光在未镀膜的 KBOB 晶体中进行了 1064 nm 和 532 nm 之间的 I 类相位匹配和频输出实验，实现了高效率、高功率、稳定的 355 nm 皮秒紫外光输出。图 5(b)表明，355 nm 处的输出功率与输入功率几乎呈线性关系，而转换效率与泵浦总能量呈非线性关系。抽运激光源在 532 nm 处提供 0.43 mJ，在 1064 nm 处提供 0.3 mJ，峰值功率密度分别为 $0.4 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ @1064 nm 和 $0.6 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ @532 nm，对应的 355 nm 输出能量为 0.212 mJ。使用 Nd:YAG 皮秒激光器(1064 nm，

10 Hz, 25 ps)，获得了高达 30.8% 的转换效率。采用重复频率为 80 MHz 的 35 W、10 ps、1064 nm 激光作为泵浦源，获得了最高 5.3 W 的平均输出功率，如图 5(c)所示。此外，对 355 nm 激光输出功率的稳定性测量结果表明，3.0 W 和 3.5 W 时，平均功率的标准偏差波动分别为 $\pm 0.69\%$ 和 $\pm 0.91\%$ ，如图 5(d)所示，激光输出具有高的稳定性。脉冲宽度的差异解释了和频转换效率的理论预测与实验数据在最佳能量比上的差异，这种差异导致了时间失配和功率强度的差异。实验结果表明，KBOB 晶体是一种很有前途的产生高功率皮秒紫外激光的非线性光学材料。

4.4 光参量啁啾脉冲放大激光输出性能

Liu 等^[26]进行的数值模拟结果表明，KBOB 可以支持 800 nm 附近的宽带放大，其带宽为 135 nm，如图 6(b)所示，比 LBO(120 nm)在长波区域扩展得更宽，并首次实现了中心波长为 800 nm 的 KBOB 晶体的

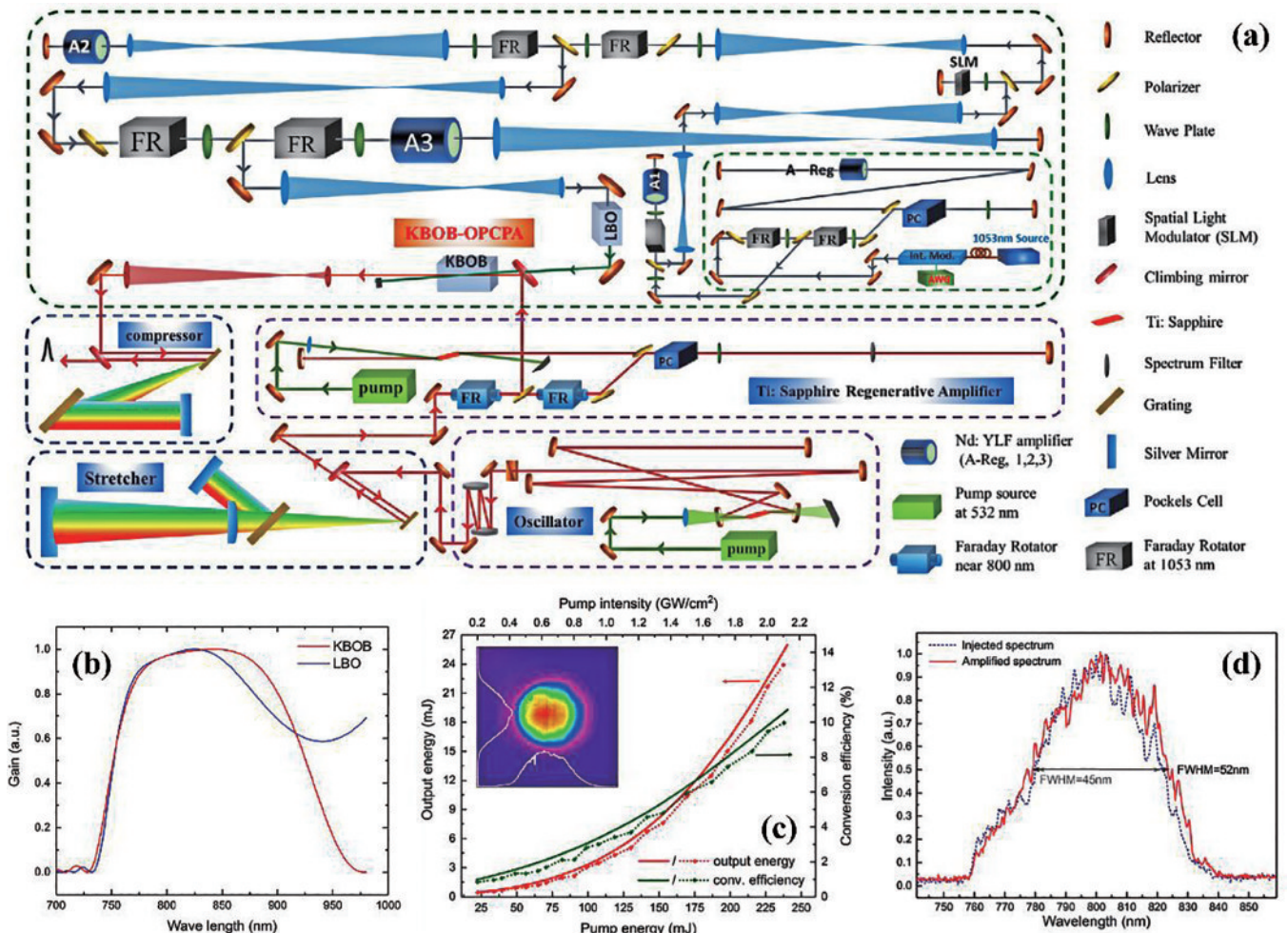


图 6 KBOB 晶体在 800 nm 附近的宽带光参量啁啾脉冲放大结果^[26]。(a)OPCPA 实验装置示意图；(b)泵浦波长为 526.5 nm 时晶体的 I 类相位匹配增益带宽；(c)放大能量和转换效率与泵浦能量/泵浦强度关系，内插图显示了 KBOB 晶体输出端的近场光束分布；(d)放大前后的光谱图

Fig. 6 Broadband optical parametric chirped pulse amplification in KBOB crystal near 800 nm^[26]. (a) Schematic of the OPCA experimental setup; (b) class I phase matching gain bandwidth of crystals at a pump wavelength of 526.5 nm; (c) amplified energy and the conversion efficiency as a function of pump energy/pump intensity, the inset shows the near-field beam profile at the output of KBOB crystal; (d) the spectra before and after amplification

宽带光参量啁啾脉冲放大。图 6(a)为 OPCPA 实验装置示意图,实验采用了紧凑型 OPCPA 系统,先使用 LiNbO_3 强度调制器从单纵模 Nd:YLF 激光器中分出一个 2.3 ns 的种子脉冲,然后经过再生放大器将其从 200 pJ 放大到 3.5 mJ。接着经过 3 个双程二极管泵浦 Nd:YLF 放大器将其放大到 400 mJ,然后在 LBO 晶体中准直和倍频,产生 526.5 nm 的二次谐波,能量约为 230 mJ,最后通过准直到 2.5 mm 进入 KBOB 晶体。实验中使用了 I 类非共线相位匹配方案,优化相位匹配角度和非共线角度,在 $2.1 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的泵浦强度下,实现了宽带信号从 0.25 mJ 到 23.92 mJ 的放大,对应能量增益为 95.68,转换效率为 9.97%,如图 6(c)所示。放大后的全光谱范围覆盖 758~839 nm,FWHM 带宽为 52 nm,如图 6(d)所示。经过压缩后,实现了 15.31 mJ 的输出能量和 31.9 fs 的脉冲宽度。该结果证实了 KBOB 晶体在 800 nm 附近是高效、宽带 OPCPA 的潜在非线性光学晶体,通过更高的泵浦强度和更宽的注入光谱有望实现输出能量的进一步提高和光谱的扩展。

5 结束语

本文总结了 KBOB 晶体的研究进展,重点介绍了其生长方法及性能测试结果。该晶体已在激光倍频输出和光参量啁啾脉冲放大方面取得了一系列重要成果,展示了其潜在的非线性光学应用价值。通过水热法和高温熔盐法等不同的生长方法,成功生长出高质量的 KBOB 晶体,并对其线性和非线性性能进行了详细研究。实验结果表明,KBOB 晶体具有较宽的透光范围(182~3500 nm)、适中的双折射($0.046@1064 \text{ nm}$)、高的非线性光学系数(d_{22} 为 0.83 pm/V),以及最短的相位匹配波长(290 nm),同时具有高激光损伤阈值($6.8 \text{ GW/cm}^2@1064 \text{ nm}$, 5 ns, 1 Hz)、大比热、易于生长大尺寸晶体等优点。在 532 nm 和 355 nm 等激光频率变换方面表现出较高的转换效率,在中心波长为 800 nm 的宽带 OPCPA 方面具有较好的潜力。研究结果显示,KBOB 晶体是一种性能优异的紫外非线性光学晶体,可用于高效率的紫外频率转换、高功率激光输出、电光调制、光通信等领域,并在宽带 OPCPA 方面具有较好的应用潜力。未来需要进一步研究和改进 KBOB 晶体的生长工艺,尤其是在自助熔剂(或无铅助熔剂)体系攻克更大尺寸、更高质量的晶体生长技术,进一步提高晶体的激光转换效率及功率,以满足更高的激光应用需求。此外,有必要研制大尺寸优质器件,优化光路设计和参数设置,提高光学角度的匹配度,制备高反射膜,减少光学元件表面的波纹和反射损失,对其在激光频率转换及放大等方面的性能进行更进一步研究,以拓宽 KBOB 晶体的应用。

参 考 文 献

- [1] Mutailipu M, Poeppelmeier K R, Pan S L. Borates: a rich source for optical materials[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3): 1130-1202.
- [2] Jiao J H, Zhang M, Pan S L. Aluminoborates as nonlinear optical materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(7): 202217037.
- [3] 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.
- [4] Shi G Q, Wang Y, Zhang F F, et al. Finding the next deep-ultraviolet nonlinear optical material: $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_6\text{F}$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(31): 10645-10648.
- [5] Wang X F, Wang Y, Zhang B B, et al. $\text{CsB}_4\text{O}_6\text{F}$: a congruent-melting deep-ultraviolet nonlinear optical material by combining superior functional units[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(45): 14119-14123.
- [6] Mutailipu M, Zhang M, Wu H P, et al. $\text{Ba}_3\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_3$ polymorphs with reversible phase transition and high performances as ultraviolet nonlinear optical materials[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3089.
- [7] Chen C T, Wu B C, Jiang A D, et al. A new-type ultraviolet SHG crystal: β - BaB_2O_4 [J]. *Scientia Sinica Series B-Chemical Biological Agricultural Medical & Earth Sciences*, 1985, 28(3): 235-243.
- [8] Lin S J, Sun Z Y, Wu B C, et al. The nonlinear optical characteristics of a LiB_3O_5 crystal[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 67(2): 634-638.
- [9] Zhou W L, Mori Y, Sasaki T, et al. High-efficiency intracavity continuous-wave ultraviolet generation using crystals $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, β - BaB_2O_4 and LiB_3O_5 [J]. *Optics Communications*, 1996, 123(4/5/6): 583-586.
- [10] Chen C T, Xu Z Y, Deng D Q, et al. The vacuum ultraviolet phase-matching characteristics of nonlinear optical $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(21): 2930-2932.
- [11] Al-Ama A G, Belokoneva E L, Stefanovich S Y, et al. Potassium bromo-borate $\text{K}_3[\text{B}_6\text{O}_{10}]\text{Br}$: a new nonlinear optical material[J]. *Crystallography Reports*, 2006, 51(2): 225-230.
- [12] Zhang M, Pan S L, Fan X Y, et al. Crystal growth and optical properties of a noncentrosymmetric haloid borate, $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(8): 2899-2903.
- [13] Fan X Y, Zhang M, Pan S L, et al. Top seeded solution growth and optical properties of a bromic borate crystal: $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ [J]. *Materials Letters*, 2012, 68: 374-377.
- [14] Zhang M, Su X, Pan S L, et al. Linear and nonlinear optical properties of $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ single crystal: experiment and calculation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(22): 11849-11856.
- [15] Xia M J, Xu B, Li R K. Growth and nonlinear optical properties of $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ crystal[J]. *Journal of Crystal*

- Growth, 2014, 404: 65-68.
- [16] Xia M J, Li C S, Li R K. Bulk growth and magneto-optical property of $K_3B_6O_{10}Br$ polar crystal[J]. Journal of Crystal Growth, 2017, 468: 710-713.
- [17] Liu Q X, Tang C, Wen Y Y, et al. Flux growth of nonlinear optical crystal $K_3B_6O_{10}Br$ with high optical quality and its electro-optical property[J]. Optical Materials, 2023, 137: 113605.
- [18] Xu B, Xia M J, Wang X Y, et al. Second-harmonic generation at 532 nm in $K_3B_6O_{10}Br$ crystal[J]. Optics Letters, 2015, 40(6): 1073-1076.
- [19] Hou Z Y, Xia M J, Wang L R, et al. Ultrastable, high efficiency picosecond green light generation using $K_3B_6O_{10}Br$ series nonlinear optical crystals[J]. Laser Physics, 2017, 27(9): 095401.
- [20] Xu B, Hou Z Y, Xia M J, et al. High average power third harmonic generation at 355 nm with $K_3B_6O_{10}Br$ crystal[J]. Optics Express, 2016, 24(10): 10345-10351.
- [21] Hou Z Y, Wang L R, Xia M J, et al. Stable, high power, high efficiency picosecond ultraviolet generation at 355 nm in $K_3B_6O_{10}Br$ crystal[J]. Optics Communications, 2018, 416: 71-76.
- [22] Wu Y, Zhang M, Zhang L, et al. 355 nm ultraviolet nanosecond lasers produced by frequency doubling in $K_3B_6O_{10}Br$ nonlinear optical crystal[J]. Journal of Russian Laser Research, 2020, 41(3): 246-249.
- [23] Zhang L, Zhang M, Wang L R, et al. A 355 nm ultraviolet femtosecond laser through second harmonic generation using $K_3B_6O_{10}Br$ nonlinear optical crystal[J]. Optical Materials, 2020, 107: 110088.
- [24] Tang G X, Yan X, Zhang M, et al. High power green picosecond laser and high efficiency ultraviolet femtosecond laser through second harmonic generation using $K_3B_6O_{10}Br$ crystal[J]. The European Physical Journal Applied Physics, 2022, 97: 41.
- [25] Yan X, Zhang L, Zhu J F, et al. Comparison of high average-power femtosecond green and ultraviolet laser emissions generated by $K_3B_6O_{10}Br$ and $K_3B_6O_{10}Cl$ nonlinear crystals[J]. Optik, 2023, 283: 170928.
- [26] Liu X D, Xu L, Zhang M, et al. Broadband optical parametric chirped pulse amplification in $K_3B_6O_{10}Br$ crystal near 800 nm[J]. Laser Physics Letters, 2017, 14(9): 095403.
- [27] Hu H Y, Zhou C, Jiao J H, et al. Flux growth and properties of volatile bromine-containing UV nonlinear optical crystal $K_3B_6O_{10}Br$ [J]. Crystals, 2021, 12(1): 33.
- [28] Li C S, Song N F, Zhang C X. Verdet constant measurements of β -barium borate and lead molybdate crystals[J]. Optical Materials Express, 2015, 5(9): 1991-1997.