

La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ 晶体生长及非线性光学性能研究进展

顾洪旭, 韩金锋, 路大治, 梁 飞, 武 奎, 于浩海, 张怀金

(山东大学晶体材料研究院, 晶体材料全国重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 铌酸镓铌晶体(La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄, LGN)作为重要的中红外(2~20 μm)非线性光学材料, 具有宽的光谱透过范围(0.28~7.40 μm)、大的二阶非线性系数($d_{11} = (3.0 \pm 0.1) \text{ pm/V}$)及高的激光损伤阈值($> 1.41 \text{ GW/cm}^2 @ 1064 \text{ nm}$), 成为高功率中红外激光系统急需的优异晶体材料。本文总结了 LGN 晶体的结构特性、大尺寸生长技术、性能表征以及激光应用的研究进展。针对晶体生长过程中的热应力开裂与组分挥发难题, 通过优化温场梯度、改善生长参数, 成功制备直径 80 mm 大尺寸高质量单晶, 为目前国际上尺寸最大的光学级 LGN 单晶。首次提出通过组分调控实现双折射色散与非线性系数的协同优化策略, 开发出 La₃(Nb_{1-x}Ta_x)_{0.5}Ga_{5.5}O₁₄ (LGNT_x)系列固溶体单晶, 极大提升了有效非线性系数。利用 LGN 晶体差频产生技术实现了 4.4~5.7 μm 中红外输出, 而 LGNT_x 混晶则将差频输出波长进一步扩展至 6.84 μm, 这是目前氧化物晶体连续调谐输出的最长差频产生波长。上述研究结果为未来新型中红外非线性光学材料设计以及 LGN 晶体的规模化使用提供了重要的理论依据和应用前景。

关键词: 铌酸镓铌; 提拉法; 晶体生长; 非线性光学; 中红外激光

中图分类号: O437; O782 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3484-10

网络出版时间: 2025-10-16



非线性光学晶体的发展可追溯至 1961 年, Franken 等^[1]学者利用红宝石激光在石英晶体中首次观测到 2 次谐波产生现象, 这一发现标志着非线性光学领域的诞生。随后, Bloembergen^[2]基于非线性极化理论建立了系统的参量相互作用模型, 为后续研究奠定了理论基础。随着激光技术逐渐成为现代科技的重要支柱, 非线性光学材料在激光波长转换与功率提升方面展现出不可替代的重要价值。

近 30 年来, 非线性光学晶体在近红外至紫外波段(0.2~2.0 μm)取得系列突破。在可见光区域, KTiOPO₄(KTP)晶体凭借其宽透过范围(0.35~4.50 μm)、较高转换效率($> 70\% @ 1.064 \text{ μm}$)、灵活相位匹配特性及优异抗损伤阈值($> 1 \text{ GW/cm}^2 @ 1.064 \text{ μm}$), 成为高效频率转换的优异材料^[3]。在深紫外领域, 中国科学家陈创天院士团队研发的 BBO(β-BaB₂O₄)^[4]、LBO(LiB₃O₅)^[5]和 KBBF(KBe₂BO₃F₂)^[6]系列晶体, 因突破传统晶体的紫外截止边限制

(KBBF 可达 147 nm), 被国际学界誉为“中国牌晶体”。其中, KBBF 晶体通过棱镜耦合技术突破层状生长限制, 成功实现 1.064 μm 激光的 6 次谐波输出(177.3 nm), 迄今仍是直接产生深紫外相干辐射的唯一实现方式。此外, BiB₃O₆(BIBO)^[7]晶体因具有显著非线性系数($d_{\text{eff}} = 3.7 \text{ pm/V}$)及独特双折射特性($\Delta n = 0.12 @ 532 \text{ nm}$), 在可见-紫外波段展现出显著优势。同时, 该材料在室温下具有宽接收角度($\Delta\theta > 1 \text{ mrad} \cdot \text{cm}$)、宽谱相位匹配(0.4~3.5 μm)与低空间走离($< 1 \text{ mrad}$), 使其在宽带频率转换与高能量激光系统中具有重要应用潜力。

中红外波段(2~20 μm)覆盖众多分子振动指纹区^[8]与大气传输窗口^[9], 在痕量气体检测^[10]、超快光谱学^[11]及国防安全等^[12]领域具有战略意义。高性能非线性光学晶体是实现高效频率转换的核心材料, 然而, 现有商用晶体如 ZnGeP₂(ZGP)^[13]、AgGaS₂(AGS)^[14]、AgGaSe₂(AGSe)^[15]等虽具备较高二阶非线性系数($d_{36} \approx 75, 13, 33 \text{ pm/V}$), 但其低激

收稿日期: 2025-05-08。 修订日期: 2025-05-29。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3610603); 国家自然科学基金(52272004)。

第一作者: 顾洪旭(1999—), 男, 博士, 博士研究生。

通信作者: 于浩海(1981—), 男, 博士, 教授;

路大治(1990—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-05-08. Revised date: 2025-05-29.

First author: GU Hongxu (1999—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 202212752@mail.sdu.edu.cn

Correspondent author: YU Haohai (1981—), male, Ph. D., Professor;

LU Dazhi (1990—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: haohaiyu@sdu.edu.cn; dazhi.lu@sdu.edu.cn

光损伤阈值($<0.5 \text{ GW/cm}^2@1.064 \mu\text{m}$, 10 ns)、复杂生长工艺及易潮解特性, 难以满足高功率、高稳定性应用需求。因此, 开发兼具宽透光范围、高激光损伤阈值及易制备特性的新型中红外非线性光学晶体成为当前研究焦点。

一般而言, 金属氧化物(如 KTP、LBO、BBO) 因其宽带隙特性($>4.0 \text{ eV}$)普遍具备高激光损伤阈值(15.0 、 2.5 、 $13.5 \text{ GW/cm}^2@1.064 \mu\text{m}$, 1 ns), 显著优于硫磷族化合物(如 ZGP、AGS、AGSe: 0.03 、 0.05 、 $0.01 \text{ GW/cm}^2@1 \text{ ns}$)。然而, 传统氧化物晶体受限于高频声子振动($>1200 \text{ cm}^{-1}$), 其红外截止边多位于 $3\sim 4 \mu\text{m}$, 难以满足中红外($3\sim 8 \mu\text{m}$)波段应用需求^[16]。突破这一瓶颈的关键在于设计低声子能量($<800 \text{ cm}^{-1}$)与宽透过范围($\lambda_{\text{cut off}} > 5 \mu\text{m}$)的新型氧化物体系。根据阴离子基团理论^[17], 非线性光学响应主要源于非中心对称结构中极化单元的协同作用, 通过引入高原子质量元素(如 La^{3+} 、 Nb^{5+})及构建长键合 M—O 网络($d > 2.0 \text{ \AA}$), 可有效降低晶格振动频率, 拓展红外透光范围。

在此背景下, 铌酸镱镧($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, LGN)晶体因其独特性能, 如宽的红外透过范围、大的非线性系数以及高的激光损伤阈值等, 成为中红外激光频率转换的重要晶体材料。本文将聚焦总结 LGN 晶体从结构与基本性能、大尺寸生长技术、非线性光学特性理论创新到中红外应用等研究进展, 结合本团队及国际前沿研究成果, 系统呈现该晶体在材料生长、性能优化及器件开发中的关键进展, 为相关领域研究提供参考。

1 LGN 晶体结构与基本性能

1.1 晶体结构特征

铌酸镱镧晶体($\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$, LGN)作为非中心对称氧化物, 属于三方晶系, 32 点群, $P321$ 空间群^[18]。如图 1a 所示^[19], 该晶体多面体网络由 GaO_4 、 LaO_8 和 Nb/GaO_6 构成。同时, 由图 1b 可以看出, LaO_8 和 Nb/GaO_6 4 种多面体基团镶嵌排列形成 1 层, GaO_4 多面体基团排列形成 1 层, 2 层多面体基团沿 c 轴纵向无限延伸。

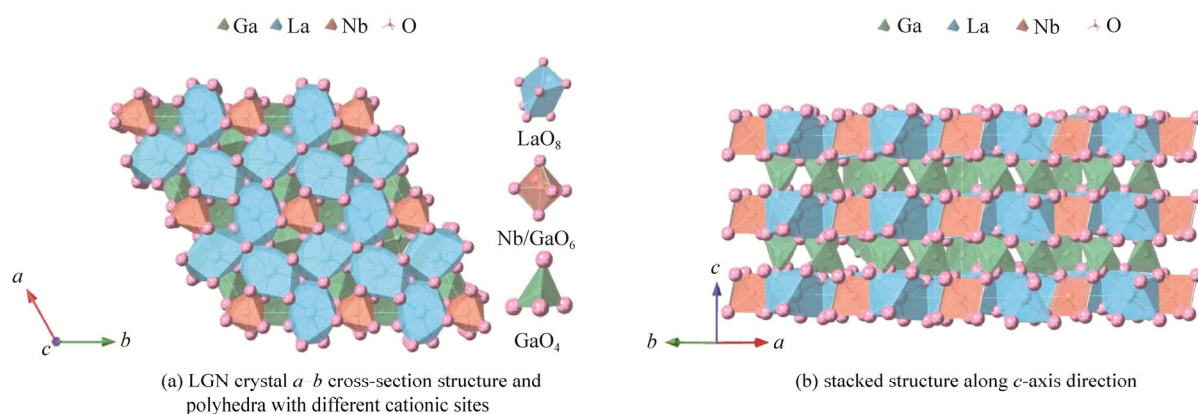


图 1 LGN 晶体 a - b 截面结构和不同阳离子位多面体以及沿 c 轴方向堆叠结构

Fig. 1 LGN crystal a - b cross-section structure and polyhedra with different cationic sites and stacked structure along c -axis direction

La^{3+} 与 8 个 O 原子配位形成十二面体结构, 这种高配位数和大离子半径(约 0.116 nm)提供了晶格框架的稳定性, 十二面体通过共享顶点和边与其他多面体连接, 形成三维刚性网络, 抑制晶格畸变, 确保材料在高温或高压下的稳定性; Nb^{5+} 与 6 个 O 原子配位形成八面体, 由于 Nb^{5+} 的高电荷和较小离子半径(约 0.064 nm), 其八面体发生畸变, 导致局部对称性降低, Nb^{5+} 的 d^0 电子构型使其成为强电子受体, 通过与 O^{2-} 的强共价键调控能带结构, 影响载流子迁移率和介电响应, 同时畸变八面体增强极化率, 对非线性光学系数(如二阶极化率 χ^2)具有显著贡献; Ga^{3+} 与 4 个 O 原子配位形成畸变四面体配

位, Ga^{3+} 的离子半径(约 0.062 nm)与 O^{2-} 的键长适配, 但四面体顶点的 O 原子分布不均引发局部畸变, 四面体的低对称性影响晶体双折射(Δn)与非线性响应。LGN 晶体结构具有高度各向异性, 沿 c 轴(光轴)的光学性质与 a 、 b 轴显著不同, 为实现相位匹配提供了结构基础。

1.2 晶体基本性能

LGN 晶体是一种新型的非线性光学晶体, 在中红外波段具有显著的性能优势, 其光学透过光谱如图 2a 所示, 紫外截止边位于 280 nm 。材料的紫外吸收边与带隙能量(E_g)直接相关, 满足 Tauc 方程^[20]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

式中: α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; h 为普朗克常数 ($h \approx 4.13567 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$); ν 为入射光子频率 ($\nu = c/\lambda$, 其中: c 为光速, $c \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$; λ 为入射光的波长); A 为比例常数。因此, LGN 晶体紫外截止边波长对应带隙能量为 4.43 eV, 较高的带隙能量有效抑制了紫外光子的电子跃迁吸收。同时, 较宽的带隙还使其在 $1 \mu\text{m}$ 泵浦时避免了非线性双光子吸收, 提升了中红外激光转换效率。又如如图 2b 所示, 1 mm 厚度、未镀膜的 LGN 晶体的红外截止边接近 $8 \mu\text{m}$, 其中, $2.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$ 范围内透过率 $> 80\%$, 表现出优异的透光性能。材料的红外吸收边主要由晶格振动的多声子吸收决定。根据 Thomas 等的模

型^[21], 吸收系数随声子频率升高而增强, 导致红外截止边向短波方向移动。如图 2c 所示, LGN 晶体的红外截止边因晶格中 Ga—O 键低声子能量使得其最高声子频率为 823 cm^{-1} (对应波长约 $12 \mu\text{m}$), 由于 LGN 的 Ga^{3+} 以畸变四面体配位为主, 其键长和键角分布降低了声子耦合强度, 多声子吸收的叠加效应将实际红外截止边限制 $8 \mu\text{m}$ 以内。尽管如此, 如图 2d 所示, 这一数值仍显著优于目前传统氧化物晶体(如 KTP 晶体的红外截止边仅为 $4.5 \mu\text{m}$)^[22]。同时如表 1 所示, LGN 晶体具有良好热稳定性及较大的双折射 $\Delta n = n_e - n_o \approx 0.03$ (@ $1.064 \mu\text{m}$), 能够实现相位匹配且满足高重频激光系统应用需求。

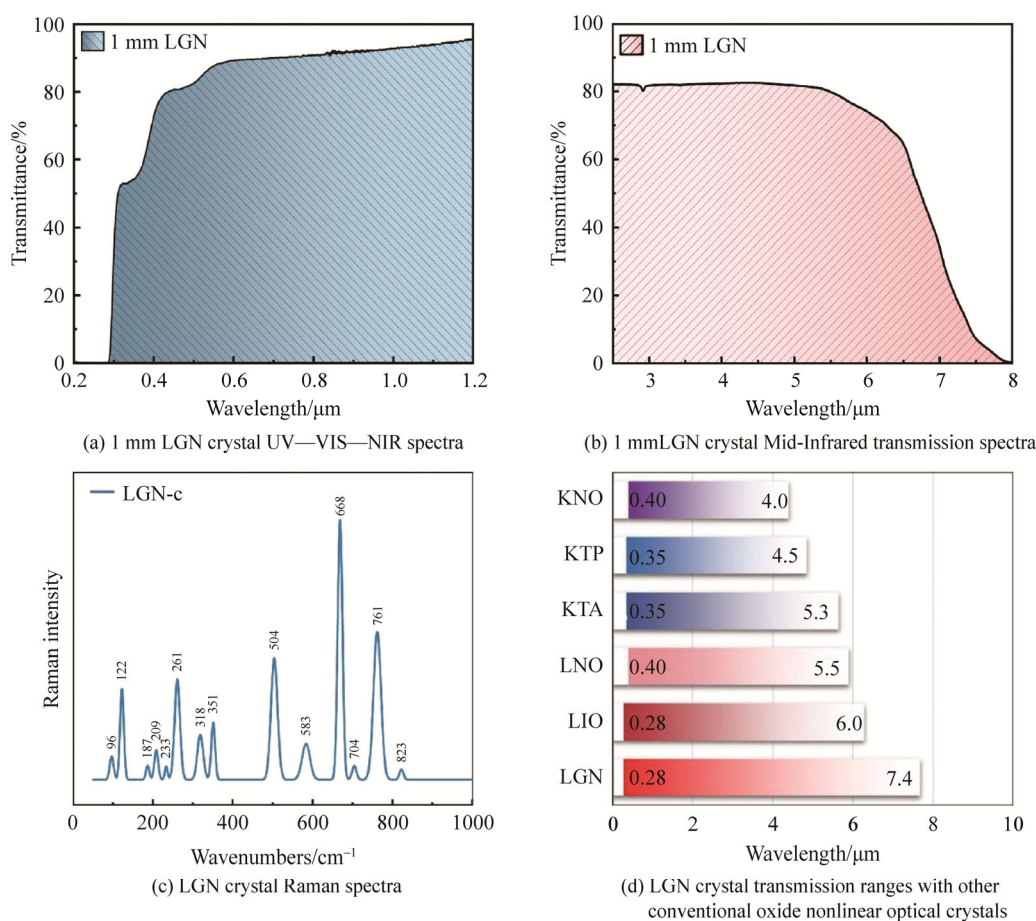


图 2 (a) 1 mm LGN 晶体紫外—可见—近红外光谱; (b) 1 mm LGN 晶体中红外透过光谱; (c) LGN 晶体 Raman 光谱; (d) LGN 晶体和其他传统氧化物非线性光学晶体透过范围

Fig. 2 (a) 1 mm LGN crystal UV—VIS—NIR; (b) 1 mm LGN crystal MIR transmission spectra; (c) LGN crystal Raman spectra; (d) LGN crystal transmission ranges with other conventional oxide nonlinear optical crystals

表 1 LGN 晶体基本性能^[16]
Table 1 Fundamental properties of LGN crystal^[16]

Cell parameters/nm	Thermal conductivity /($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Thermal expansion coefficient $\times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$	Specific Heat capacity/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Refractive index @ $1.064 \mu\text{m}$
$a=0.82$	$a:1.4$	$\alpha_{11}=6.1$	0.50	$n_o=1.95$
$c=0.51$	$c:1.7$	$\alpha_{33}=4.8$	0.50	$n_e=1.98$

2 大尺寸 LGN 晶体生长技术进展

2.1 生长方法

LGN 晶体主要生长方法如表 2 所示,主要包括提拉法(Czochralski 法)、坩埚下降法(也称垂直布里奇曼法, Vertical Bridgman 法)和助熔剂法。

提拉法因其可控性与晶体质量优势,成为 LGN 大尺寸生长的首选。1996 年, Takeda 等^[23]首次报道了采用提拉法生长的直径 1~2 in LGN 单晶,但存在化学组分不均匀问题。之后, 1999 年 Takeda 等^[24]又报道了生长大尺寸无缺陷的 LGN 晶体的最佳熔体原子数比例,但未考虑 Ga_2O_3 的挥发情况。2006 年, Kong 等^[25]采用提拉法在初始原料过量 1%~2% (质量分数)的 Ga_2O_3 成功生长出为直径 30 mm、长度为 70 mm 的 LGN 晶体。2009 年, Yu 等^[26]利用提拉法通过过量 1.0%~1.5% 的 Ga_2O_3 补偿挥发,获得了直径为 30 mm、长度为 35 mm 的高质量、无裂纹和宏观缺陷的 LGN 晶体。2016 年, Lu 等^[27]采用提拉法在含 2%(体积分数)氧气的氩气氛中(抑制 Ga_2O_3 挥发)成功获得直径为 45 mm、长度为 100 mm 的 LGN 晶体(质量 410 g)。2021 年, Wang 等^[28]通过进一步优化温场设计及生长工艺参数,成功获得直径为 60 mm、等径长度为 70 mm 的

LGN 晶体。

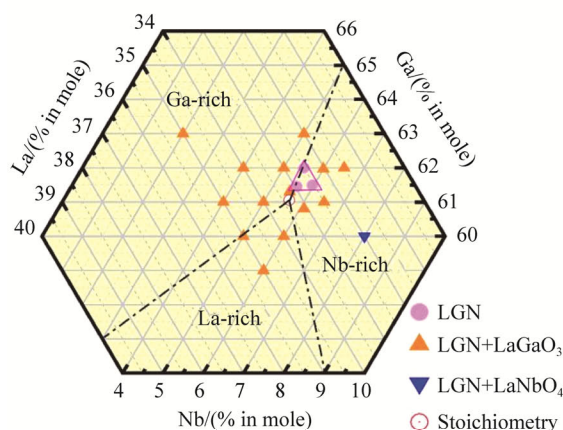
2.2 生长难点

高功率中红外非线性光学应用需要具有相当高光学均匀性的大口径晶体来降低损耗,尽管目前 LGN 晶体生长技术已相对成熟,但是其大尺寸生长仍面临诸多挑战。LGN 晶体物相作为 La_2O_3 - Nb_2O_5 - Ga_2O_3 三元体系内唯一的三元相结构。不同起始组分多晶料的 La_2O_3 - Nb_2O_5 - Ga_2O_3 体系亚固相图如图 3a 所示,其中分别有富镧、富镓、富铌 3 种不同的组分区域以及三角形实线圈出的一致固溶范围,其三元相图结构复杂,一致固溶区范围狭窄,易发生包晶反应并伴随杂相生成。此外, LGN 晶体的熔点可达 1500℃ 左右,生长原材料中的 Ga_2O_3 在高温下易挥发,导致熔体组分偏离化学计量比, Ga 缺失使晶体中出现 LaGaO_3 或 LaNbO_4 杂相,形成包裹体,降低晶体纯度。 Ga^{3+} 的四面体位点被 La^{3+} 或 Nb^{5+} 取代,引发局部电荷失衡和结构应力,影响晶体的质量和性能。此外, LGN 晶体作为单轴晶,其热学参数的各向异性(如导热系数沿晶轴方向差异)导致生长过程中温度梯度分布不均匀,从而产生较大的热应力,使得径向热应力积累,尤其是沿生长方向(c 轴)引发裂纹,容易使晶体出现开裂等缺陷。

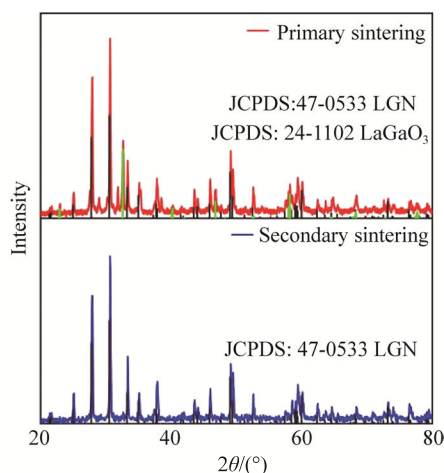
表 2 LGN 晶体主要生长方法对比

Table 2 Comparison of major growth methods for LGN crystal

Methods	Advantages	Disadvantages
Czochralski	Easy-to-observe, Lower defect density	High temperature volatilization, High requirements for insulation materials
Vertical Bridgman	Suitable for anomalous crystals, Can be mass-producible	Large radial temperature gradient, Higher defect density
Flux	Low growth temperature, Less volatilization	Fluxes are prone to residue



(a) Sub-solid phase diagram of La_2O_3 - Nb_2O_5 - Ga_2O_3



(b) Comparative XRD spectra before and after 2 solid phase sinterings

图 3 (a) La_2O_3 - Nb_2O_5 - Ga_2O_3 亚固相相图^[28]; (b) 2 次固相烧结前后对比 XRD 谱

Fig. 3 (a) Sub-solid phase diagram of La_2O_3 - Nb_2O_5 - Ga_2O_3 ^[28]; (b) Comparative XRD spectra before and after 2 solid phase sinterings

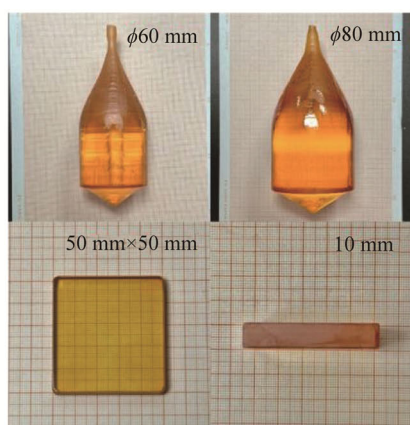
2.3 关键生长工艺优化及成果

文献[28]通过相图分析, 确定了最佳初始熔体组分并通过“过量补偿+气氛保护”策略优化了 Ga_2O_3 挥发问题。同时, 对 LGN 晶体生长前的多晶料采用 2 次固相烧结的方法进行处理, 如图 3b 所示, XRD 测试表明处理后 LaGaO_3 等杂相得到有效去除。

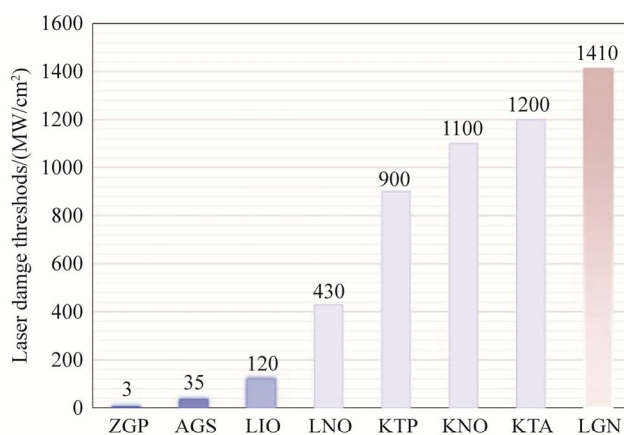
此外, 由于晶体尺寸越大, 晶体生长过程中所能承受的温度梯度就越小^[29], 因此可通过减小温度梯度以满足大尺寸晶体生长的要求。上温场使用氧化锆+氧化铝复合保温结构, 下温场使用氧化锆砂填充将铌金坩埚埋在氧化铝坩埚中, 以减少热辐射损失并均衡热流分布, 能将晶体-熔体界面温度梯度降低。同时研究人员提出并搭建了一种异质温场

结构并调整放肩角度, 以维持在较小温度梯度下, 增强初始放肩阶段的生长驱动力。

由图 4a 可见, 通过上述关键技术的优化, Wang 等^[28]成功生长出直径 60~80 mm、晶体总长度 100~160 mm 的 LGN 单晶, 无明显宏观缺陷。加工后的光学器件样品尺寸为 50 mm×50 mm×10 mm。同时采用 Zygo 干涉仪在 632.8 nm 处测得其光学均匀性优于 1×10^{-5} 。如图 4b 所示, 通过退火工艺处理优化了 LGN 晶体的激光损伤阈值, 并在 1064 nm, 10 ns 条件下测得激光损伤阈值可达 1.41 GW/cm^2 , 相较于其他非线性光学晶体具有较高水平。因此, 大尺寸 LGN 晶体可以作为中红外高能量强激光系统的关键材料, 有望在强场物理和高能物理研究等领域发挥更大作用。



(a) $\phi 60, \phi 80 \text{ mm}$ LGN crystal and $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ device



(b) LGN crystal laser damage threshold with other nonlinear optical crystals

图 4 (a) $\phi 60, \phi 80 \text{ mm}$ LGN 晶体及 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 器件; (b) LGN 晶体与其他非线性光学晶体的激光损伤阈值

Fig. 4 (a) $\phi 60, \phi 80 \text{ mm}$ LGN crystal and $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ device; (b) LGN crystal laser damage threshold with other nonlinear optical crystals

3 非线性光学性能研究及应用进展

3.1 相位匹配理论与色散特性优化

传统双折射相位匹配理论(含 I 类、II 类)以线偏振光为分析基础, 核心通过晶体双折射效应调控基波与二次谐波的波矢关系, 但其假设晶体无旋光性仅考虑双折射引起的波矢失配($\Delta k=2k_o-2k_e$, II 类), 即未考虑偏振面旋转对光场相位与振幅分布的调制, 但 LGN 晶体等三方晶系材料存在显著旋光效应, 会引入额外的偏振旋转相位 ρz (ρ 为旋光率, z 为传播距离), 导致传统相位匹配条件失效^[30]。通过琼斯矩阵等效的旋转矩阵分析, 发现旋光性使基频光的偏振态在传播过程中发生旋转, 改变有效非线性系数, 表达式为:

$$d_{\text{eff}}(z) = d_{11} \sin 2\theta \sin(2\rho_1 z) \quad (2)$$

式中: θ 为基波初始偏振面与晶体光轴的夹角; ρ 为基波偏振面旋转角速度, 在 $1 \mu\text{m}$ 波长下约为 $27^\circ/\text{mm}$, 该系数通过基波偏振旋转的非线性光学效应调制, 从而显著影响非线性转换效率。而拓扑相位的存在可以周期性地补偿具有旋光性晶体在二次谐波过程中的相位失配。Cui 等^[30]首次系统揭示了旋光对非线性相位匹配的调控规律, 发现了基于潘查拉特纳姆-贝里(PB)拓扑相的拓扑相位匹配这一新型相位匹配方式, 并修正了传统双折射相位匹配条件的适用边界, 为 LGN 等旋光晶体在高效非线性光学应用领域提供了新的理论依据。

此外, LGN 晶体作为正单轴晶体, 其寻常光折射率 n_o 和非寻常光折射率 n_e 满足 $n_e > n_o$, 双折射 $\Delta n = n_e - n_o \approx 0.03$ (@ $1.064 \mu\text{m}$), 为实现 I 类(o+o→e)

和 II 类($\text{o}+\text{e} \rightarrow \text{e}$)相位匹配提供了充足的折射率差。通过最小偏向角法对 11 个波长点(435.8~2325.4 nm)的折射率测量数据拟合得到了精确的 Sellmeier 方程^[31], 其形式为:

$$n_e^2(\lambda) = 3.7952 + \frac{0.0483}{\lambda^2 - 0.0314} - 0.0102\lambda^2 \quad (3)$$

$$n_o^2(\lambda) = 3.6836 + \frac{0.0460}{\lambda^2 - 0.0296} - 0.0094\lambda^2 \quad (4)$$

式中: λ 为波长, μm 。该方程精确描述了 LGN 的折射率随波长变化的规律, 为相位匹配计算和器件设计提供了准确的色散数据。根据此方程结合 Maker 条纹测定了 LGN 晶体的独立非线性系数 $d_{11}=3.0 \pm 0.1 \text{ pm/V}$ ^[27], 该值低于半导体晶体但高于多数氧化物晶体(如 KTP 的 1.7 pm/V)。

为了进一步充分利用 LGN 晶体的非线性光学性能, 使其能够满足高功率中红外非线性光学应用场景, 提出了一种基于晶体结构对称性的双折射色散调控方法, 用于提高 LGN 晶体的有效非线性光学系数, 以增强其中红外非线性光学转换效能^[32]。如图 5a 所示, 通过引入 Ta^{5+} 替代 Nb^{5+} , 构建并生

长了不同组分的 $\text{LGNT}_x [\text{La}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}]$ 系列混晶($x = 0.17, 0.40, 0.51, 0.77, 0.95$)。通过表征测试分析表明该系列晶体继承了 LGN 晶体在中红外波段宽透过范围以及高激光损失阈值的优势。采用最小偏向角法测得 LGNT_x 系列晶体的折射率, 并利用 Maker 条纹法测得非线性系数 d_{11} , 如图 5b 所示对测试数据结果拟合分析, 表明固溶晶体的组分 x 值在 0.1~0.5 范围内有利于提高有效非线性系数 d_{eff} 。由此通过建立 2 次函数模型:

$$n_{\text{LGNT}_x}^2 = \beta \times x^2 + [n_{\text{LGT}}^2 - n_{\text{LGN}}^2 - \beta] \times x + n_{\text{LGN}}^2 \quad (5)$$

式中: β 为拟合参数。判断出在 $x=0.40$ 处对应理论 d_{eff} 的最优值。由此, 利用提拉法成功生长直径 19 mm, 等径长度 25 mm 的 $\text{LGNT}_{0.40}$ 单晶。采用 Maker 条纹法测得了 $\text{LGNT}_{0.40}$ 固溶晶体在 532 nm 处的 $d_{11}=3.54 \text{ pm/V}$ 。同时, 利用实验测试和理论折射率计算了在 1030 nm 泵浦, I 类和 II 类光学参量放大(OPA)的有效非线性系数 d_{eff} , II 类相位匹配下, 在目标波长 $\lambda_3=5.2 \mu\text{m}$ 处, 最大 d_{eff} 为 1.93 pm/V, 较 LGN 晶体提升了 1.7 倍。

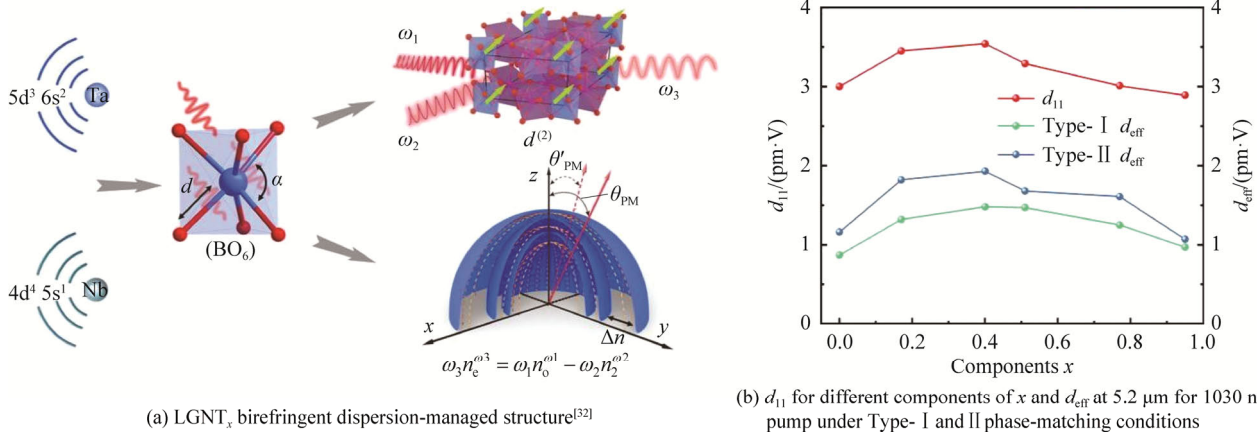


图 5 (a) LGNT_x 双折射色散管理结构^[32]; (b) 不同组分 x 的 d_{11} 及 1030 nm 泵浦在 I 类和 II 类相位匹配条件下 5.2 μm 处的 d_{eff}
Fig. 5 (a) LGNT_x birefringent dispersion-managed structure^[32]; (b) d_{11} for different components of x and d_{eff} at 5.2 μm for 1030 nm pump under Type- I and II phase-matching conditions

该双折射色散管理策略通过 Ta^{5+} 掺杂调控 LGN 晶体的 B 位八面体畸变, 在保持宽透过范围和高损伤阈值的同时, 实现了双折射色散与非线性系数的协同优化。基于组分-折射率关系模型, 成功预测并验证了 $x=0.40$ 为最优组分, 其有效非线性系数较 LGN 晶体得到提升, 为中红外 OPA 器件的高效频率转换提供了理想材料, 为新型非线性光学晶体的设计提供了重要参考。

3.2 中红外非线性光学应用

基于 LGN 晶体的优良性能, 对其非线性光学

性能进行了评估, 采用晶体球法直接测量并计算了倍频(SHG)和差频产生(DFG)的相位匹配曲线^[31]。通过算法对实验数据进行拟合, 改进了 LGN 晶体的 Sellmeier 方程。由此模拟了 LGN 在 (y,z) 平面内的 II 类光学参量产生(OPG)超连续谱输出^[27]。如图 6a 所示, 当泵浦波长为 0.982 μm 时, 理论输出范围覆盖 1.40~3.45 μm , 品质因数为 $0.15 \text{ pm}^2/\text{V}^2$ 。尽管该值低于典型非线性材料(如 AgGaS_2), 但 LGN 的大尺寸生长潜力和高热导率使其在中红外超连续谱器件中具备实用价值, 展现出中红外高功率激

光应用潜力。

此后, Cui 等设计搭建了基于 LGN 晶体的中红外纳秒激光系统, 实现氧化物 LGN 晶体在近红外激光泵浦下的可调谐中红外差频产生, 并探索了其在纳秒脉冲激光中的应用潜力^[33]。通过修正的 Sellmeier 方程计算了 LGN 晶体在中红外区域的 I 类和 II 类相位匹配调谐曲线及有效非线性系数。使用 Nd:YAG 激光器, 泵浦光波长为 1064 nm, 信号光波长范围为 1.3~1.4 μm , 在 II 类相位匹配条件下, 实现了纳秒脉冲激光差频产生。并且测试与计算表明输出激光具有较高的稳定性和良好的光束质量, 该系统首次实现了基于氧化物 LGN 晶体的可调谐中红外纳秒脉冲差频产生, 最大输出能量为 13.1 μJ (@4.45 μm), 波长范围覆盖 4.4~5.7 μm 。

在此基础上, 为了验证此前生长出的不同

LGNT_x 晶体的有效非线性系数优化方案的可行性, 设计开展并搭建了基于 LGNT_x 的中红外纳秒脉冲差频产生系统, 与 LGN 晶体进行对比测试^[34]。首先计算了 LGN 晶体以及不同 Ta/Nb 比例的 LGNT_x 晶体相位匹配调谐及 d_{eff} 对比曲线。判断出在中红外波段 LGNT_x 晶体的 II 型差频产生相位匹配更有优势, 并且选择 d_{eff} 最大的 LGNT_{0.40} 晶体作为研究对象, 输出波长为 5.02 μm , 切向为 $\theta=59.5^\circ$ 、 $\phi=0^\circ$ (II 类, o-eo)。测试结果如图 6b 所示, 发现 LGNT_{0.40} 晶体相较于 LGN 晶体最大差频输出能量提升了约 1.3 倍, 实验验证了基于结构对称性调控的双折射色散管理策略的可行性, 并且在泵浦光波长为 1064 nm, 信号光波长范围为 1.25~1.45 μm 的条件下, LGNT_{0.40} 的差频输出波长范围扩展至 4.24~6.84 μm , 最大输出能量为 16.3 μJ (@5.02 μm , 7 ns)。

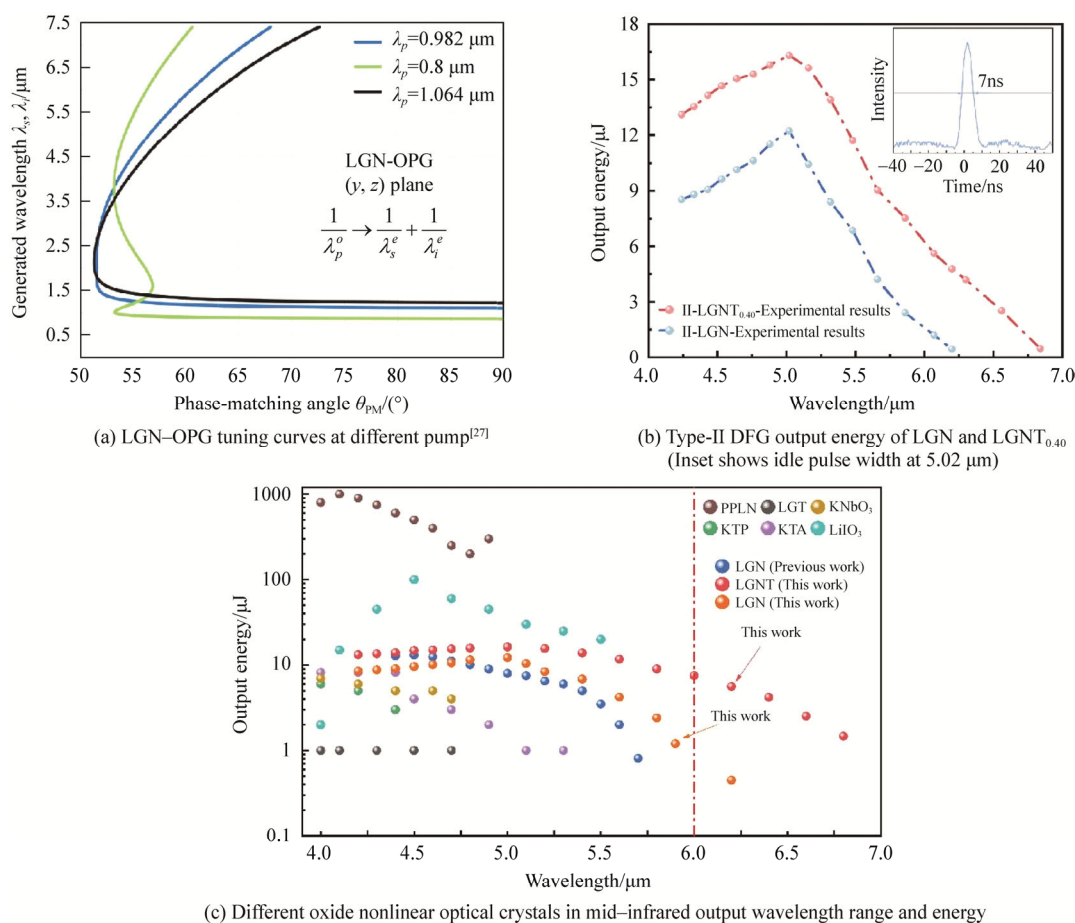


图 6 (a)不同泵浦波下 LGN-OPG 调谐曲线^[27]; (b) II 类相位匹配条件下, LGN、LGNT_{0.40} 差频产生输出能量(插图表示在 5.02 μm 处空闲光脉冲宽度)^[34]; (c)不同氧化物非线性光学晶体在中红外的输出波长范围及能量

Fig. 6 (a) LGN-OPG tuning curves at different pump^[27]; (b) Type-II DFG output energy of LGN and LGNT_{0.40}(Inset shows idle pulse width at 5.02 μm)^[34]; (c) Different oxide nonlinear optical crystals in mid-infrared output wavelength range and energy

如图 6c 所示, 比较了不同氧化物非线性光学晶体的中红外输出波长和能量, 除了周期性极化铌

酸锂(PPLN)^[35]能产生能量达到毫焦耳(mJ)级的近红外波长外, 它们中的大多数都能产生微焦耳(μJ)

级的近红外输出。然而,对于 LGT^[36]、 KNbO_3 ^[37]、KTP^[38]和 KTA^[39]等氧化物,将输出波长扩展到约 5 μm 以上仍然是一项重大挑战。 LiIO_3 晶体差频产生的输出波长范围为 4.0~5.5 μm ,而受限于强吸收限制无法覆盖 5.6~6.7 μm ,但是在 7.7 μm 附近能以低输出能量(纳焦耳级)实现最长的输出波长^[40]。在最新研究中,LGN 的输出波长范围 4.2~6.2 μm ,最大输出能量为 12.3 μJ ,比其他氧化物晶体的输出波长范围宽^[34]。与 LGN 相比,LGNT_{0.40} 差频产生的波长调谐范围(4.24~6.84 μm)更宽,输出能量最大可达 16.3 μJ 。因此,在典型氧化物非线性氧化物晶体中,LGN、LGNT_{0.40} 晶体实现了大于 6 μm 的中红外输出波长,这是利用氧化物晶体通过非线性频率下变频获得的最大微焦耳级输出。通过该方法突破了氧化物晶体在 6 μm 以上的能量输出瓶颈,为 LGN 晶体在中红外非线性光学系统中的工程化应用提供了关键实验支撑及材料选择。

4 结论与展望

本文围绕铌酸镱镧(LGN)晶体展开了全面且深入的总结,综述涵盖了晶体结构与基本性能、大尺寸生长技术、非线性光学特性以及中红外非线性光学性能及应用研究等多个关键方面的重要成果。在大尺寸晶体生长方面,突破了 LGN 生长过程中的热应力开裂与组分偏析等技术难题,稳定制备出 60~80 mm 直径大尺寸单晶。同时,LGN 晶体在非线性光学性能研究和应用拓展方面也取得了不错的研究进展,为高功率中红外激光系统的发展提供了有力支撑。未来将继续优化晶体生长,获得更精准的温度调控,进一步缩短生长周期,提高生长效率,减少内部缺陷,改进退火工艺,以获得更大尺寸(≥ 4 英寸)的高质量 LGN 晶体,为高性能中红外激光提供更优质的材料基础。除此之外还需深入研究 LGN 混晶的性能调控机制,通过元素掺杂、结构微调等手段,进一步优化其非线性光学性能,如提高非线性系数、拓宽增益带宽等,为实现高功率 OPCPA 应用提供性能优异的非线性光学晶体,开发出重要的中红外激光源和光电器件,满足生物医学、环境监测、国防安全等领域对中红外波长激光的需求,使 LGN 混晶真正成为推动相关领域技术进步的关键材料。

参考文献:

[1] FRANKEN P A, HILL A E, PETERS C W, et al. Generation of optical

harmonics[J]. *Phys Rev Lett*, 1961, 7(4): 118–119.

- [2] BLOEMBERGEN N. *Nonlinear optics*[M]. New York: W. A. Benjamin, Inc., 1965: 1–18.
- [3] BIERLEIN J D, VANHERZEELE H. Potassium titanyl phosphate: Properties and new applications[J]. *J Opt Soc Am B*, 1989, 6(4): 622.
- [4] CHEN C T, WU B C, JIANG A D, et al. A new-type ultraviolet SHG crystal-beta-BaB₂O₄[J]. *Sci. Sin. B*, 1985, 28(3): 235–43.
- [5] CHEN C T, WU Y C, JIANG A D, et al. New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅[J]. *J Opt Soc Am B*, 1989, 6(4): 616.
- [6] CHEN C T, LU J H, TOGASHI T, et al. Second-harmonic generation from a KBe₂BO₃F₂ crystal in the deep ultraviolet[J]. *Opt Lett*, 2002, 27(8): 637.
- [7] PETROV V, GHOTBI M, KOKABEE O, et al. Femtosecond nonlinear frequency conversion based on BiB₃O₆[J]. *Laser Photonics Rev*, 2010, 4(1): 53–98.
- [8] ROTHMAN L S, GORDON I E, BABIKOV Y, et al. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database[J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transf*, 2013, 130: 4–50.
- [9] PHAM-DUC B. Satellite remote sensing of the variability of the continental hydrology cycle in the lower Mekong basin over the last two decades[D]. Paris: Sorbonne Université, 2018.
- [10] ZHENG C, YE X Y, CAI S G, et al. Observation of nonlinear saturable and reverse-saturable absorption in silver nanowires and their silica gel glass composite[J]. *Appl Phys B*, 2010, 101(4): 835–840.
- [11] NAKAMURA R, INAGAKI Y, HATA H, et al. Wide-bandgap nonlinear crystal LiGaS₂ for femtosecond mid-infrared spectroscopy with chirped-pulse upconversion[J]. *Appl Opt*, 2016, 55(33): 9365–9369.
- [12] GUPTA A K, MISHRA A, FAROOQUI M, et al. Generation of mid-infrared and terahertz radiation for defence applications[M]// MOHAN M, MAINI A K, BHATTACHERJEE A B, et al. *Advances in laser physics and technology*. Foundation Books. 2014: 225–241.
- [13] DAS S, BHAR G C, GANGOPADHYAY S, et al. Linear and nonlinear optical properties of ZnGeP₂ crystal for infrared laser device applications: Revisited[J]. *Appl Opt*, 2003, 42(21): 4335–4340.
- [14] DMITRIEV V G, GURZADYAN G G, NIKOGOSYAN D N. *Handbook of nonlinear optical crystals*[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2013.
- [15] BADIKOV V, MITIN K, NOACK F, et al. Orthorhombic nonlinear crystals of Ag_xGa_xGe_{1-x}Se₂ for the mid-infrared spectral range[J]. *Opt Mater*, 2009, 31(4): 590–597.
- [16] WANG J Y, LU D Z, YU H H, et al. Langasite family nonlinear optical crystals[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2020, 36(1): 1907009.
- [17] 陈创天, 叶宁, 林蛟, 等. 运用晶体非线性光学效应的阴离子基团理论探索新型紫外非线性光学材料[J]. *自然科学进展*, 2000, 10(8): 673–683.
CHEN Chuangtian, YE Ning, LIN Jiao, et al. *Prog Nat Sci*, 2000, 10(8): 673–683.
- [18] DUDKA A P, MILL B V, PISAREVSKY Y V. Refinement of the crystal structures of the $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ and $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ compounds[J]. *Crystallogr Rep*, 2009, 54(4): 558–567.
- [19] 王玉周. 硅酸镱镧族中红外非线性光学晶体生长及其性能优化研究[D]. 济南: 山东大学, 2023.
WANG Yuzhou. Study on growth and performance optimization of mid-infrared nonlinear optical crystals of gallium lanthanum silicate family[D]. Jinan: Shandong University, 2023.
- [20] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical properties and

- electronic structure of amorphous germanium[J]. *Phys Status Solidi B*, 1966, 15(2): 627–637.
- [21] THOMAS M E, JOSEPH R I, TROPF W J. Infrared transmission properties of sapphire, spinel, yttria, and ALON as a function of temperature and frequency[J]. *Appl Opt*, 1988, 27(2): 239–245.
- [22] ZHANG Y T, WANG B, JIA X H, et al. The effect of co-substitution of heterovalent ions Ga^{3+} and Sb^{5+} on nonlinear optical properties of phosphate crystals[J]. *Mater Adv*, 2024, 5(10): 4286–4292.
- [23] TAKEDA H, SHIMAMURA K, KOHNO T, et al. Growth and characterization of $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ single crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1996, 169(3): 503–508.
- [24] TAKEDA H, SHIMAMURA K, CHANI V I, et al. Effect of starting melt composition on crystal growth of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [J]. *J Cryst Growth*, 1999, 197(1–2): 204–209.
- [25] KONG H K, WANG J Y, ZHANG H J, et al. Growth and characterization of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystal[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 292(2): 408–411.
- [26] 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 Commun*, 2009, 149(31/32): 1278–1281.
- [27] LU D Z, XU T X, YU H H, et al. Acentric langanite $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ crystal: A new nonlinear crystal for the generation of mid-infrared parametric light[J]. *Opt Express*, 2016, 24(16): 17603–17615.
- [28] 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.
- [29] BRICE J C. The cracking of czochralski-grown crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1977, 42: 427–430.
- [30] CUI C, LIANG F, LU D Z, et al. Phase-matching condition in rotatory nonlinear optics[J]. *Phys Rev A*, 2022, 105(2): 023512.
- [31] GUO F, LU D Z, SEGONDS P, et al. Phase-matching properties and refined Sellmeier equations of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ [J]. *Opt Mater Express*, 2018, 8(4): 858.
- [32] 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]. *Cryst Growth Des*, 2023, 23(1): 620–628.
- [33] 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]. *Opt Lett*, 2021, 46(4): 785–788.
- [34] GU H X, LU D Z, CUI C, et al. Extending mid-infrared wavelength to 6.84 μm in oxide nonlinear optical crystal via birefringence dispersion management[J]. *Opt Lett*, 2024, 49(19): 5643–5646.
- [35] NIU S J, WANG S T, ABABAIKE M, et al. Tunable near- and mid-infrared (1.36–1.63 μm and 3.07–4.81 μm) optical vortex laser source[J]. *Laser Phys Lett*, 2020, 17(4): 045402.
- [36] BOURSIER E, ARCHIPOVAITE G M, DELAGNES J C, et al. Study of middle infrared difference frequency generation using a femtosecond laser source in LGT[J]. *Opt Lett*, 2017, 42(18): 3698–3701.
- [37] YIN F Y, LIU L, ZHU M H, et al. Transparent lead-free ferroelectric (K, Na)NbO₃ single crystal with giant second harmonic generation and wide mid-infrared transparency window[J]. *Adv Opt Mater*, 2022, 10(23): 2201721.
- [38] CUSSAT-BLANC S, IVANOV A, LUPINSKI D, et al. KTiOPO₄, KTiOAsO₄, and KNbO₃ crystals for mid-infrared femtosecond optical parametric amplifiers: Analysis and comparison[J]. *Appl Phys B*, 2000, 70(1): S247–S252.
- [39] ARCHIPOVAITE G M, PETIT S, DELAGNES J C, et al. 100 kHz Yb-fiber laser pumped 3 μm optical parametric amplifier for probing solid-state systems in the strong field regime[J]. *Opt Lett*, 2017, 42(5): 891–894.
- [40] CHATTERJEE U, RUDRA A M, BHAR G C. Widely tunable difference frequency generation (2.6–7.7 μm) in lithium iodate[J]. *Opt Commun*, 1995, 118(3/4): 367–374.

Progress on Growth and Nonlinear Optical Properties of $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ Crystal

GU Hongxu, HAN Jinfeng, LU Dazhi, LIANG Fei, WU Kui, YU Haohai, ZHANG Huajin

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

Extended Abstract

As an important mid-infrared (at 2–20 μm) nonlinear optical material, $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) crystal has a wide spectral transmission range (at 0.28–7.40 μm), large second-order nonlinear coefficients ($d_{11} = 3.0 \pm 0.1 \text{ pm/V}$), and high laser damage thresholds ($>1.41 \text{ GW/cm}^2 @ 1064 \text{ nm}$), which makes it an excellent crystal material for high-power mid-infrared laser systems. In this review, we systematically summarize the structural properties of the LGN crystal, the large-size growth technology, the performance characterization, and the research progress of laser applications. To solve some problems of thermal stress cracking and volatilization of components during the growth process, a large-size and high-quality single crystal with a diameter of 80 mm is prepared via optimizing the temperature gradient and improving the growth parameters. Also we propose a synergistic optimization strategy of birefringent dispersion and nonlinear coefficient through component modulation, and develop $\text{La}_3(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (LGNT_x) series of solid-solution single crystals, greatly improving the effective nonlinear coefficient. The LGN crystal has 4.4–5.7 μm mid-infrared output using the difference frequency generation technique, and the LGNT_x hybrid crystals can extend the difference frequency output wavelength to 6.84 μm , which is the longest wavelength for the continuous tuning output of oxide crystals. The results above provide an important theoretical basis and application prospect for designing new mid-infrared nonlinear optical materials and the large-scale use of LGN crystal in the future.

Summary and prospects This review represents a comprehensive and in-depth summary of the $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (LGN) crystal,

covering important achievements in various key aspects, such as crystal structure and basic properties, large-size growth technology, nonlinear optical properties, mid-infrared nonlinear optical properties, and applications. In terms of large-size crystal growth, some technical problems of thermal stress cracking and component segregation during the growth of LGN are solved, and the preparation of large-size single crystals with the diameters of 60–80 mm is stabilized. Meanwhile, the LGN crystal has nonlinear optical properties and applications, which provides a support for the development of high-power mid-infrared laser systems.

In the future, we need to optimize the crystal growth to obtain more accurate temperature regulation, further shorten the growth cycle, improve the growth efficiency, reduce the internal defects, and improve the annealing process, to obtain larger size (≥ 4 inches) high-quality LGN crystal, providing a better material base for high-performance mid-infrared laser. In addition, it is also necessary to investigate the performance regulation mechanism of LGN hybrid crystals in depth, and further optimize their nonlinear optical properties *via* utilizing elemental doping and structural fine-tuning, such as improving the nonlinear coefficient and broadening the gain bandwidth, to provide nonlinear optics crystals with excellent performances for the realization of high-power OPCPA applications. Developing mid-infrared laser sources and optoelectronic devices can meet a demand for mid-infrared wavelength lasers in biomedicine, environmental monitoring, national defense, security, and *etc.*

Key words lanthanum gallium niobate; Czochralski method; crystal growth; nonlinear optics; mid-infrared lasers