电光调Q晶体研究进展

郑大怀^{1,2}, 吴婧³, 商继芳³, 张玲^{1,2}, 刘士国^{2,3}, 孙军^{2*}, 孔勇发^{1,2,3}

1. 南开大学泰达应用物理研究院, 天津 300457;
2. 弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457;
3. 南开大学物理科学学院, 天津 300071

* E-mail: sunjun@nankai.edu.cn

收稿日期: 2017-03-06; 接受日期: 2017-03-27; 网络出版日期: 2017-07-14

国家自然科学基金(批准号: 61575099)和教育部新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-13-0306)资助项目

摘要 电光调Q激光系统由于峰值功率高, 在医疗、美容、测量、加工以及军工等领域得到了广泛应用, 而电光调Q晶体是获得高峰值功率激光脉冲输出的核心光电材料, 随着短脉冲、高重率、大功率激光系统的应用需求发展和技术进步, 对电光调Q晶体的性能要求也不断提高. 本文对目前常用的电光调Q晶体的基本特性、晶体制备技术和电光调Q应用技术等研究进展进行了综述, 主要包括铌酸锂晶体、磷酸二氢钾晶体、低温相偏硼酸钡晶体、磷酸氧钛铷晶体和硅酸镓镧晶体等, 认为实用化的电光调Q晶体材料研究和开发工作亟待突破, 在相当长一段时期内, 电光系数高、激光损伤阈值高、性能稳定、温度适用性高和成本低的电光晶体材料探索仍然是晶体材料研究领域的重要课题.

关键词 电光晶体, 调Q, 激光技术

1 引言

高峰值功率激光在激光加工、光电测量等科学研究和军事工业领域有着重要的应用. 1960年世界上第一台激光器诞生, 1962年McClung就利用硝基苯克尔盒实现能量存储后快速释放的方法获得高峰值功率的脉冲激光^[1]. 调Q技术的出现是高峰值功率激光发展历史上的一个重要突破, 它将连续或宽脉冲激光能量压缩到时间宽度极窄的脉冲中发射, 使激光峰值功率提高几个数量级. 电光调Q技术具有开关时间短、脉冲输出稳定、同步性好、腔内损耗低等优点, 输出激光的峰值功率可轻松达到数百兆瓦.

电光调Q技术作为一种重要的获得窄脉宽、高峰值功率激光的调Q技术, 其原理是利用晶体的电光效应实现激光器谐振腔内损耗的突变, 从而控制能量在腔内或激光工作物质中的存储和快速释放. 晶体的电光效应是指光在晶体中折射率随晶体外加电场的强度变化而发生改变的物理现象. 其中折射率变化与外加电场强度呈线性关系的现象称为线性电光效应或普克尔(Pockels)效应, 折射率变化与外加电场强度的平方呈线性关系的现象称为二次电光效应或克尔(Kerr)效应^[2].

通常情况下晶体的线性电光效应远比二次电光效应显著, 电光调Q技术中广泛应用线性电光效应. 线

引用格式: 郑大怀, 吴婧, 商继芳, 等. 电光调Q晶体研究进展. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 1139–1148

Zheng D H, Wu J, Shang J F, et al. Progress on electro-optic crystals for Q-switches (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 1139–1148, doi: [10.1360/N092017-00070](https://doi.org/10.1360/N092017-00070)

性电光效应存在于所有的20种非中心对称点群的晶体中,但是作为理想的电光调Q晶体,不仅要求具有较明显的电光效应,同时对晶体的透光范围、激光损伤阈值、物理化学性质的稳定性、温度特性、加工难易以及是否能够获得大尺寸、高光学质量单晶等都有要求^[3]. 一般来说,实用化的电光调Q晶体需要考虑以下方面^[4]: (1) 有效电光系数; (2) 激光损伤阈值; (3) 光透过范围; (4) 电阻率; (5) 介电常数; (6) 物理化学性能; (7) 可加工性. 随着短脉冲、高重率、大功率激光系统的应用需求发展和技术进步,对电光调Q晶体的性能要求不断提高.

在电光调Q技术发展初期的相当长一段时间内,实用化的电光调Q晶体只有铌酸锂(LN)晶体和磷酸二氘钾(DKDP)晶体^[3]. LN晶体因为激光损伤阈值较低,主要应用于中低功率激光器,同时由于晶体制备技术落后,长期以来LN晶体光学质量不稳定,也限制了LN电光调Q晶体在中低功率激光器中的广泛应用; DKDP晶体为氘化的磷酸二氢钾(KDP)晶体,损伤阈值相对较高,被广泛应用于电光调Q激光系统中,但晶体易潮解、生长周期长,在一定程度上限制了其应用. 随后发展的磷酸钛氧铷(RTP)晶体、低温相偏硼酸钡(β -BBO)晶体、硅酸镓钽(LGS)晶体、钽酸锂(LT)晶体和磷酸钛氧钾(KTP)晶体等也在电光调Q激光系统中

得到了一定的应用,但也存在不同的缺点,并未得到广泛应用.

目前常用的电光调Q晶体及其主要性能参数列举在表1中,下文对这些晶体的研究进展情况进行了综述.

2 电光调Q晶体研究进展

2.1 铌酸锂(LN)晶体

铌酸锂(LiNbO_3 , 简称LN)晶体集优良的电光、声光、弹光、压电、热释电、光折变效应等物理性能于一身,是多功能、多用途的人工晶体^[15]. LN晶体属于三方晶系,室温下为铁电相, $3m$ 点群, $R3c$ 空间群. 1949年Matthias和Remeika^[16]合成了LN单晶, 1965年Ballman^[17]成功地生长出较大尺寸的LN晶体.

20世纪70年代LN晶体就开始用于制备电光调Q开关. LN晶体具有不潮解、半波电压低、横向调制、容易制作电极、使用和维护较方便等优点,但容易发生光折变,激光损伤阈值也较低,同时高光学质量晶体制备困难导致晶体质量参差不齐,长期以来仅被用于部分中低功率1064 nm激光系统中.

为解决光折变问题,国内外开展了大量工作. 由于通常使用的LN晶体组分是固液同成分共熔点配比,晶体中存在锂空位、反位铌等缺陷,易于通过改变组

表1 常用电光调Q晶体及主要性能参数

晶体种类	晶体点群	半波电压(kV)	电光系数 (pm/V)	损伤阈值 (GW/cm ²)	透过波段(μm)	潮解性	电阻率($\Omega\text{ cm}$)
LN ^[4-7]	$3m$	3.76	$\gamma_{13}=9.6$ $\gamma_{22}=6.74$ $\gamma_{33}=30.9$	0.1	0.4-5.0	否	2.0×10^{13}
DKDP ^[8,9]	$42m$	4	$\gamma_{63}=26.4$	5	0.2~2.15	是	1.3×10^{11}
β -BBO ^[4,10,11]	$3m$	7.7	$\gamma_{22}=2.2$	50	0.189~3.5	是	$10^8\sim 10^{14}$
RTP ^[12]	$mm2$	2.37	$\gamma_{e1}=23\sim 26$ $\gamma_{e2}=20\sim 23$	1.8	0.35~2.5	否	10^8
LGS ^[4,9]	32	3~4	$\gamma_{11}=2.3$ $\gamma_{41}=1.8$	0.95	0.19~2.4	否	4×10^{12}
LT ^[13,14]	$3m$	56	$\gamma_{13}=7.0$ $\gamma_{22}=1.0$ $\gamma_{33}=30.3$	0.46	0.45~1.0	否	4.25×10^{14}
KTP ^[4,7]	$mm2$	3.2	$\gamma_{e1}=28.1$ $\gamma_{e2}=22.2$	2.2	0.35~4.5	否	$10^{11}\sim 10^{12}$

分和掺杂调控晶体性能. 1980年南开大学和西南技术物理研究所合作发现掺镁量大于4.6 mol%的LN晶体抗光损伤能力提高一个数量级以上^[18]; 1988年Wen等人^[19]发现富锂的掺镁LN晶体的抗光损伤能力更高, 比名义纯LN晶体提高4个数量级; 随后其他抗光折变掺杂的LN晶体也被开发出来, 比如掺铟^[20]、掺铈^[21]、掺铟^[22]、掺铪^[23]、掺铪^[24]等系列LN晶体, 抗光折变性能均得到大幅提高. 但由于掺杂晶体的光学质量较差, 且光折变与激光损伤之间的关系缺乏研究, 这些晶体并未得到广泛应用.

针对大直径、高光学质量LN晶体生长存在的控制问题, 2004年孙军等人^[25]开发了计算机控制系统, 较好地解决了大尺寸铌酸锂晶体生长过程中的控制严重滞后的问题, 晶体生长的等径控制水平大幅提高, 克服了晶体生长过程控制不良导致的直径突变, 大幅提高了晶体的光学均匀性(图1), 3 in(1 in=2.54 cm, 余同)LN晶体的光学均匀性优于 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$; 2005年孙军等人^[26]使用同样的计算机控制技术生长了高光学质量的系列3 in高掺镁LN晶体(图2).

2010年张玲等人^[27]提出, LN晶体内的应力是导致电光调Q开关温度稳定性差的主要原因, 在计算机等径控制技术生长高光学质量LN晶体的基础上, 通过特殊热处理工艺降低毛坯的残余应力, 制备出名义纯、掺镁和掺铟等系列高温稳定性LN晶体电光调Q开关, 较好地解决了温度稳定性问题. 2013年王富章等人^[28]提出外部夹持应力与内部应力一样, 对LN晶体的电光调Q应用的温度稳定性同样存在较大影响, 进而开发了弹性装配技术, 克服了传统硬性夹持带来的外

图1 (网络版彩图)南开大学采用传统控制生长的LN晶体(a)和计算机等径控制生长的LN晶体(b)(晶体照片由南开大学提供)

图2 (网络版彩图)掺镁7.8 mol%的LN晶体(晶体照片由南开大学提供)

部应力问题, 在1064 nm系列激光器中得到推广应用.

同时, 由于LN晶体光透过波段较宽、有效电光系数较大, 可用于中红外波段激光系统中, 如2 μm 激光系统^[29]和2.28 μm 激光系统^[30].

长期以来, 虽然国内外围绕LN晶体开展了大量工作, 但LN晶体的红外光折变性能、本征激光损伤阈值以及掺杂等对损伤阈值的影响机制等仍缺乏系统研究, 这给LN晶体的电光调Q应用带来不少困惑. 同时, LN晶体的组分复杂、缺陷种类和数量丰富, 导致不同炉次、不同批次甚至同一根晶棒的不同部位晶体质量都可能存在较大差异, 电光调Q器件的性能一致性控制存在较大难度, 也在一定程度上制约了LN晶体的电光调Q应用.

2.2 磷酸二氘钾(DKDP)晶体

磷酸二氘钾($\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$, 简称DKDP)晶体是20世纪40年代发展起来的一种具有优良的电光特性的非线性光学晶体, 在光参量振荡、电光调Q、电光调制等方面广泛应用^[31]. DKDP晶体有单斜相和四方相两种晶型, 但具有实用价值的DKDP晶体为四方相, 属 $\text{D}_{2d} - \bar{4}2m$ 点群, $\text{ID}_{2d}^{\text{P}} - \bar{4}2d$ 空间群. DKDP晶体是磷酸二氢钾(KDP)的同构晶体, 氘取代KDP晶体中的氢消除了氢原子振动引起的红外吸收对晶体应用的影响, DKDP晶体氘化率越高, 晶体的电光和非线性性能越好^[32].

20世纪70年代开始, 世界各国大力发展激光惯性约束核聚变(ICF)技术^[33-37], 极大地推动了ICF用系列光电晶体的发展, 特别是KDP和DKDP晶体. 作为ICF电光和非线性光学材料, 要求晶体具有近紫外到近红外波段的高透过率, 较大的电光系数和非线性系数, 损

伤阈值高,同时要能制备出大口径的高光学质量晶体,迄今为止只有KDP和DKDP晶体能够满足应用要求^[37]。

ICF要求DKDP晶体的元件尺寸达到400~600 mm,传统水溶液降温法生长如此大尺寸的晶体一般需要1~2年的时间,因此为实现DKDP晶体的快速生长国内外开展了大量的研究工作。1982年Bespalov等人^[38]对截面为40 mm×40 mm的DKDP晶体快速生长技术进行了研究,生长速度达0.5~1.0 mm/h,较传统的提高了一个数量级;1987年Bespalov等人^[39]使用类似快速生长技术成功生长出尺寸为150 mm×150 mm×80 mm的高质量DKDP晶体;1990年Chernov等人^[40]采用点状籽晶法获得质量为800 g的DKDP晶体,z向生长速度达到40~50 mm/d,x和y向的生长速度达20~25 mm/d;劳伦斯·利弗莫尔实验室(LLNL)针对美国国家点火装置(NIF)的需求,围绕大尺寸KDP晶体和DKDP晶体的制备开展了大量研究^[41];2012年国内生长出了尺寸达510 mm×390 mm×520 mm的DKDP晶体,切割出了430 mm的II类倍频原件毛片^[42]。

电光调Q应用需要高氘含量的DKDP晶体。1995年Zaitseva等人^[43]生长了高氘含量的DKDP晶体,生长速度10~40 mm/d,1998年Zaitseva等人^[44]用连续过滤方法,得到了光学质量好、位错密度小、高光学均匀性、高损伤阈值的DKDP晶体,2006年用光浴法培育高氘DKDP晶体获得专利^[45],2015年山东大学使用点状籽晶法成功快速生长出氘化率达98%、尺寸为100 mm×105 mm×96 mm的DKDP晶体(图3),晶体无可见的宏观缺陷,晶体折射率不均性小于0.441 ppm^[46]。2015年国内首次采用快生长技术制备出氘化率90%的开关用DKDP晶体,证明快速生长技术可应用于制备ICF所需430 mm口径DKDP电光调Q开关组件^[42]。

DKDP晶体长时间暴露于大气环境中会引起表面的潮解和雾化,进而导致晶体的光学质量显著降低及

图3 (网络版彩图)点状籽晶法生长的DKDP晶体^[46]

转换效率的损失,因此在制备电光调Q开关时需要对晶体进行密封处理,同时为减少调Q开关密封窗口和晶体多个表面的光反射,常采用折射率匹配液注入晶体与窗口之间。在不镀增透膜的情况下,注入折射率匹配液将透射率从92%提高到96%~97%(波长为1064 nm)^[47]。此外,也有采用保护膜作为防潮措施。熊怀等人^[48]制备了SiO₂胶体基防潮减反膜,同时达到防潮和减反射两个目的,透过率最高可达到99.7%(波长794 nm),激光破坏阈值达16.9 J/cm²(波长1053 nm、脉宽1 ns)。王晓栋等人^[49]用聚硅氧烷玻璃树脂为原料制备了一种晶体保护膜,激光损伤阈值达到28 J/cm²(波长1064 nm、脉宽3 ns),在相对湿度高于90%的环境中在3个月内可以保持相当稳定的光学性能。

与LN晶体不同,DKDP晶体为了克服自然双折射的影响多采用纵向调制方式工作,采用环形电极时通光方向晶体长度必须大于晶体直径才能获得均匀电场,增加了晶体光吸收,在高平均功率工作时会因为热效应导致退偏^[50]。

在ICF的需求牵引下,DKDP晶体的制备、加工和应用技术都得到了快速发展,使得DKDP晶体电光调Q开关在医疗、美容、激光雕刻、激光打标以及科研等领域激光器中得到了广泛应用。但是,潮解、插入损耗高和低温无法工作等问题仍然是制约DKDP晶体获得广泛应用的瓶颈问题。

2.3 低温相偏硼酸钡(BBO)晶体

低温相偏硼酸钡(β -BaB₂O₄,简称BBO)晶体属于三方晶系,3m点群,BBO晶体系列研究成果是我国晶体领域具有世界影响力的代表性工作之一。1949年Levin等人发现低温相偏硼酸钡BaB₂O₄化合物,1968年Brixner等人用BaCl₂做助熔剂得到透明针状单晶,1969年Hubner采用Li₂O做助熔剂生长出0.5 mm×0.5 mm×0.5 mm的单晶并测试了密度、晶胞参数和空间群等基本数据,直到1982年后中国科学院福建物质结构研究所采用熔盐籽晶法生长出尺寸较大的高质量单晶,实验发现BBO晶体是一种优秀的紫外倍频材料^[51~53]。作为电光调Q应用,BBO晶体的缺点是电光系数较小导致工作时半波电压过高,但其突出优点是激光损伤阈值非常高。

中国科学院福建物质结构研究所对BBO晶体的生长开展了一系列工作,1985年生长了 ϕ 67 mm×14 mm的

单晶^[51], 1986年将晶体尺寸扩大到 $\phi 76\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ ^[53], 1988年已经可以生长 $\phi 120\text{ mm} \times 23\text{ mm}$ 的晶体^[54].

上述晶体生长均采用熔盐籽晶法(也被称为顶部籽晶法、助熔剂提拉法等), 晶体 c 轴方向生长速率慢^[55], 难以得到高质量的长晶体, 而BBO晶体的电光系数又比较小, 短晶体意味着需要更高的工作电压, 这对于电光调Q应用非常不利. 1995年Goodno等人^[56]用BBO晶体作为电光晶体对Nd:YLF激光进行电光调Q, BBO晶体的尺寸为 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 15\text{ mm}(x, y, z)$, 采用横向调制, 尽管晶体长高比达到5:1, 四分之一波电压仍高达4.6 kV, 大约是同等条件下LN晶体电光调Q的5倍.

为了降低工作电压, BBO晶体电光调Q开关采用2块或3块晶体串联使用, 这种方法增加了插入损耗, 成本也高. Nickel等人^[57]通过光多次经过BBO晶体的方法降低晶体的半波电压(图4), 如图所示激光束4次经过晶体, 45° 放置的高反镜引起的位相延迟由放置在光路中的波片进行补偿, 最终该电光开关的半波电压为3.6 kV.

为了生长 c 轴方向更长的晶体, 2011年Perlov等人^[58]探索采用NaF为助熔剂法生长了 c 轴方向长达50 mm的晶体(图5), 加工得到 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的电光器件, 光学均匀性优于 10^{-6} cm^{-1} , 满足电光调Q应用要求. 但是, 这种生长方法生长周期长达2个月以上, 成本仍然较高.

目前, BBO晶体的有效电光系数小、生长大尺寸高质量晶体困难依然制约了其电光调Q应用. 但是由于晶体激光损伤阈值高, 也可以工作在高重频, BBO晶体仍然是一种具有重要价值和有发展前途的电光调Q晶体.

2.4 磷酸钛氧铷(RTP)晶体

1976年, Zumsteg等人^[59]使用水热法生长出磷酸钛氧铷(RbTiOPO_4 , 简称RTP)晶体. RTP晶体为正交晶系, $mm2$ 点群, P_{na21} 空间群, 具有电光系数大、光损伤阈值高、电导率低、透过范围宽、不潮解、插入损耗小、可用于高重频工作(可达100 kHz)等综合优点, 且强激光辐照下不会出现灰迹, 近年来成为制备电光调Q开关的热门材料, 尤其适用于高重复频率激光系统^[60-62].

RTP晶体原料在熔化时分解, 无法采用常规的熔体提拉法生长, 通常采用助熔剂降低熔点进行生长, 由

图4 低半波电压BBO晶体电光调Q开关^[57]

图5 (网络版彩图)助熔剂法生长的BBO晶体^[58]

于原料中大量助熔剂的加入使得大尺寸、高质量RTP晶体生长困难. 1990年王继扬等人^[63]采用自助熔剂法获得优质 $15\text{ mm} \times 44\text{ mm} \times 34\text{ mm}$ 的无色、完整、均匀的RTP单晶, 并对其性能进行了系统研究; 1992年Oseledchik等人^[64]采用类似的自助熔剂方法生长了尺寸为 $30\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的高激光损伤阈值的RTP晶体; 2002年Kannan等人^[65]使用少量 MoO_3 (0.002 mol%)作为助熔剂, 采用顶部籽晶法生长出20 mm左右大小的高质量RTP晶体; 2010年Roth和Tseitlin^[66]分别使用 $[100]$ 和 $[010]$ 方向籽晶, 采用顶端籽晶法生长出大尺寸RTP晶体(图6).

与制备方法、晶体电光性质均相似的KTP晶体相比, RTP晶体电阻率高2~3个数量级达到 $10^8\text{ }\Omega\text{ cm}$, 因此RTP晶体可以作为电光调Q应用而不存在类电解损伤问题^[10]. 2008年Shaldin等人^[67]采用顶端籽晶法生长了电阻率达到约 $0.5 \times 10^{12}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 的单畴RTP晶体, 这对于更大通光孔径的电光调Q开关非常有利; 2015年第17届

图6 (网络版彩图)采用籽晶顶端籽晶法生长的RTP晶体^[66]. (a) [100]向籽晶; (b) [010]向籽晶

全国晶体生长与材料学术会议上周海涛等人^[68]报告采用水热法生长了 a 轴长度大于20 mm的RTP晶体, 电阻率也在 $10^{11} \sim 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 之间. 由于RTP晶体为双轴晶, 作为电光调Q开关应用时与LN晶体和DKDP晶体不同, 必须采用两块晶体沿通光方向旋转 90° 来补偿自然双折射^[61]. 这种设计方式不仅对晶体自身的光学均匀性要求很高, 还要求两块晶体通光方向长度尽可能接近才能精确弥补自然双折射的影响, 使开关达到较高的消光比.

作为优秀的高重频电光调Q晶体, 受制于晶体生长尺寸的限制, RTP晶体电光调Q开关通光孔径较小, 商品化产品的最大口径只有6 mm, 在许多应用方面通光孔径还不够大, 因此大尺寸、高光学质量RTP晶体的制备以及双晶匹配方面仍然需要继续开展研究工作.

2.5 硅酸镓钽(LGS)晶体

硅酸镓钽($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, 简称LGS)晶体属于三方晶系, 32点群, $P_{321}(\text{No.150})$ 空间群^[69], 具有压电、电光、旋光等效应, 还可以通过掺杂作为激光基质材料应用. LGS晶体是固液同成分共熔配比, 从熔点到室温也不存在相变, 因此可以用提拉法生长晶体. 1982年, Kaminsky等人^[70]报道了掺杂LGS晶体的生长, 2000年Uda和Buzanov^[71]生长出了直径3 in、等径部分长90 mm的LGS晶体.

LGS晶体是具有零温度系数切型的优秀压电晶体材料, 但与压电应用不同, 电光调Q应用对晶体质量提出了更高要求. 2003年Kong等人^[72]采用提拉法成功生长出无明显宏观缺陷的LGS晶体, 发现生长气氛影响晶体的颜色, 生长了无色和灰色LGS晶体并制备6.12 mm×6.12 mm×40.3 mm的电光调Q开关. 2015年

山东大学课题组成功生长尺寸 $\phi 50 \sim 55 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$, 重1100 g无明显宏观缺陷的LGS晶体, 图7所示为山东大学生长的LGS晶体(已退火), 晶体生长质量好, 无明显宏观缺陷^[4,73].

LGS晶体作为电光调Q应用时受到晶体旋光效应的影响, 2003年山东大学课题组采用激光往返两次经过晶体并插入四分之一波片来抵消旋光效应的影响, 实现了旋光性存在下LGS晶体电光效应的应用^[73], 制成第一个LGS晶体电光调Q开关并成功在激光系统中应用.

2012年, Wang等人^[74]制备了尺寸为7 mm×7 mm×45 mm的LGS电光调Q开关, 在闪光灯泵浦Cr,Tm,Ho:YAG激光系统中实现2.09 μm 脉冲520 mJ激光输出, 脉宽35 ns. 2013年在闪光灯泵浦的Cr,Er:YSGG激光器中实现2.79 μm 脉冲216 mJ激光输出, 脉宽14.36 ns^[75]. 2016年, Ma等人^[76]采用5 mm×5 mm×25 mm的LGS电光Q开关, 在Nd:LuVO₄激光系统中实现了重复频率为200 kHz的激光输出, 是目前公开报道的LGS电光调Q激光系统工作最高重复频率.

LGS晶体作为电光调Q开关具有温度稳定性较好, 损伤阈值也较高, 可以工作在高重频^[4], 但是也存在几个方面的问题: (1) 晶体原料昂贵^[68], 廉价元素铝替代镓尚未有突破性进展, 导致晶体成本高昂; (2) 电光系数相对较小^[4], 在保证通光孔径的前提下为了降低工作电压, 需要线性增加器件的晶体长度, 不仅成本高也增加了插入损耗.

2.6 钽酸锂(LT)晶体

钽酸锂(LiTaO_3 , 简称LT)晶体与LN晶体结构类似, 属于立方晶系, 3m点群, $R3c$ 空间群^[13], 优异的压电、

图7 (网络版彩图)光学级LGS晶体^[73]

铁电、热释电、声光、电光和非线性光学性质, LT晶体其物理化学性质稳定, 容易获得大尺寸、高质量的单晶, 激光损伤阈值比LN晶体高, 被大量应用于声表面波器件.

通常使用的LT晶体与LN晶体一样, 是缺锂的固液同成分共熔点配比, 可以采用铂金坩埚和铱金坩埚用熔体提拉法较为容易地生长. 1964年贝尔实验室就获得了LT单晶^[17], 2006年康平等人^[177]生长出了直径达5英寸的LT晶体.

作为电光调Q应用时, 与LN晶体不同的是LT晶体的 γ_{22} 很小^[12], 如果采用类似LN晶体的光轴通光、横向调制方式工作时, 同样条件下工作电压是LN晶体的60多倍. 因此LT晶体作为电光调Q应用时可采用与RTP晶体类似的双晶匹配结构, 采用x轴通光、y轴加电场, 利用其较大的电光系数 γ_{33} 和 γ_{13} , 对晶体光学质量和加工要求较高, 限制了LT晶体的电光调Q应用.

2.7 磷酸钛氧钾(KTP)晶体

磷酸氧钛钾(KTiOPO₄, 简称KTP)晶体是性能优异的非线性光学晶体, 为正交晶系, $mm2$ 点群, P_{na21} 空间群^[78]. 在电光调Q应用方面, KTP晶体的高电导率限制了其在电光器件方面的实际应用.

中材人工晶体研究院采用改进的顶部籽晶熔盐法和特殊的工艺技术研制新型低电导率电光KTP晶

体, 将熔盐法KTP晶体的电导率降低了3个数量级, 所制成的电光开关, 经两年多使用未出现发黑现象(半波电压1.2 kV)^[79]. 中国有色桂林矿产地质研究院采用水热法生长KTP晶体, 将晶体电导率降低3个数量级, 非常适合应用于电光调Q开关^[80].

与RTP晶体一样, 为了克服双轴晶自然双折射的影响, 也需要双晶匹配, 给应用带来一定的问题. 此外, 水热法生长晶体周期较长、对生长设备和生长条件要求苛刻^[80], 成本仍待进一步下降.

3 结语

随着激光技术在医疗、美容、测量、加工以及军工等领域应用的发展, 电光调Q激光技术的发展也呈现出高重频、高功率、高光束质量和低成本的发展动向. 作为电光调Q激光系统的核心光电材料之一, 电光调Q激光系统的发展相应对电光调Q晶体的性能也不断提出更高要求.

电光调Q晶体长期以来依靠传统LN晶体和DKDP晶体, 虽然BBO晶体、RTP晶体、LGS晶体等加入电光调Q晶体应用的阵营, 但都存在难以解决的性能问题, 电光调Q晶体材料领域仍然没有突破性的研究进展.

在相当长一段时期内, 电光系数高、激光损伤阈值高、性能稳定、温度适用性高和成本低的光电晶体材料探索仍然是晶体材料研究领域的重要课题.

参考文献

- McClung F J, Hellwarth R W. Giant optical pulsations from ruby. *J Appl Phys*, 1962, 33: 828–829
- 徐荣甫, 刘敬海. 激光器件与技术教程. 北京: 北京工业学院出版社, 1986. 189
- 王继扬, 黄林勇, 覃方丽, 等. 电光晶体研究进展及其对称性研究. *物理学进展*, 2012, 32: 33–55
- 王继扬, 郭永解, 李静, 等. 电光晶体研究进展. *中国材料进展*, 2010, 29: 49–58
- 孔勇发, 许京军, 张光寅, 等. 多功能光电材料—铌酸锂晶体. 北京: 科学出版社, 2005. 126
- 商继芳, 孙军, 张勇军, 等. 一种锥光干涉和近光轴调制结合测量晶体电光系数的方法. *人工晶体学报*, 2015, 44: 2925–2930
- 李世忱, 倪文俊, 杨天新, 等. KTP(KTiPO₄)晶体电光开关研究. *光电子·激光*, 1999, 10: 95–98
- 刁立臣, 常新安, 臧和贵. 优质DKDP晶体点状籽晶生长及其表征研究. *人工晶体学报*, 2003, 32: 35–40
- 王继扬, 尹鑫, 张少军, 等. 硅酸镓铟单晶的生长、性质及电光应用的研究. *物理学进展*, 2007, 27: 344–360
- 尹鑫, 刘耀岗, 程瑞平. β -BBO晶体的电光性能. *应用激光*, 1995, 15: 257
- 史子康, 江爱栋, 叶海涛, 等. 新型热释电晶体低温相偏硼酸钡电学性能和它的高功率红外探测器中应用的可能性. *物理学报*, 1985, 34: 140–144
- 程秀凤, 王营, 王正平. RTP晶体光学和电学性能研究. *中国测试*, 2014, 40: 9–13
- 王公堂, 胡伯清, 舒启茂, 等. LiTaO₃:Ti晶体电光系数测量. *人工晶体学报*, 1991, 20: 189–192
- 颜涛. 高品质铌酸锂、钽酸锂晶体的生长、结构与性质研究. 博士学位论文. 济南: 山东大学, 2011. 122

- 15 田甜. 掺铌铈酸锂系列晶体的生长及其光折变性能的研究. 博士学位论文. 天津: 南开大学, 2013. 1
- 16 Matthias B T, Remeika J P. Ferroelectricity in the ilmenite structure. *Phys Rev*, 1949, 76: 1886–1887
- 17 Ballman A A. Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique. *J Am Ceramic Soc*, 1965, 48: 112–113
- 18 五机部209所铌酸锂组, 南开大学物理系光伤组. 掺镁铌酸锂晶体光折变的测定. *兵器激光*, 1980, 3: 1–6
- 19 Wen J K, Wang L, Tang Y S, et al. Enhanced resistance to photorefractive and photovoltaic effect in Li-rich $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ crystals. *Appl Phys Lett*, 1988, 53: 260–261
- 20 Volk T R, Pryalkin V I, Rubina N M. Optical-damage-resistant $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystal. *Opt Lett*, 1990, 15: 996–998
- 21 Yamamoto J K, Kitamura K, Iyi N, et al. Increased optical damage resistance in Sc_2O_3 -doped LiNbO_3 . *Appl Phys Lett*, 1992, 61: 2156–2158
- 22 Kong Y F, Wen J K, Wang H F. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefractive— $\text{LiNbO}_3\text{:In}$. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 280–281
- 23 Kokanyan E P, Razzari L, Cristiani I, et al. Reduced photorefractive in hafnium-doped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1880–1882
- 24 李树奇, 刘士国, 孔勇发, 等. 四价掺杂铌酸锂晶体抗光折变性能研究. *人工晶体学报*, 2006, 35: 474–477
- 25 孙军, 孔勇发, 李兵, 等. 等径控制系统的改进及在光学级铌酸锂生长中的应用. *人工晶体学报*, 2004, 33: 305–309
- 26 孙军, 张玲, 孔勇发, 等. 大直径、高掺镁铌酸锂晶体的生长及其紫外光折变性能研究. *人工晶体学报*, 2005, 34: 576–580
- 27 张玲, 韩文卿, 孙军, 等. 高温稳定性系列铌酸锂电光调Q开关的研制. *人工晶体学报*, 2010, 39: 931–935
- 28 王富章, 陈彬, 孙军, 等. 低应力铌酸锂电光调Q开关的研究. *人工晶体学报*, 2013, 42: 1315–1318
- 29 Liu C, Yang K, Zhao S, et al. 88 ns multi-millijoule LiNbO_3 electro-optically Q-switched $\text{Tm}:\text{LuAG}$ laser. *Optics Commun*, 2015, 355: 167–171
- 30 Liu C, Zhao S, Li Y, et al. Stable kilo-hertz electro-optically Q-switched $\text{Tm},\text{Ho}:\text{YAP}$ laser at room temperature. *Optics Laser Tech*, 2016, 81: 189–193
- 31 王波, 房昌水, 王圣来, 等. KDP/DKDP晶体生长的研究进展. *人工晶体学报*, 2007, 36: 247–253
- 32 Zhang L, Yu G, Zhou H, et al. Study on rapid growth of 98% deuterated potassium dihydrogen phosphate (DKDP) crystals. *J Cryst Growth*, 2014, 401: 190–194
- 33 Foley R J, Karpender V P, Adams C H, et al. Design of the target area for the national ignition facility. In: *Proc. SPIE 3047, Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference*. 1997, 3047: 331–342
- 34 André M L. The french megajoule laser project (LMJ). *Fusion Eng Des*, 1999, 44: 43–49
- 35 Mima K, Kato Y, Azechi H, et al. Recent progress of implosion experiments with uniformity-improved GEKKO XII laser facility at the Institute of Laser Engineering, Osaka University. *Phys Plasmas*, 1996, 3: 2077–2083
- 36 闫亚东, 张法全, 何俊华, 等. 神光-III原型装置用速度干涉仪的光学系统设计. *光学精密工程*, 2010, 18: 2355–2361
- 37 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. *硅酸盐学报*, 1997, 25: 717–719
- 38 Bepalov V I, Bredikhin V I, Ershov V P, et al. Optical properties of KDP and DKDP crystals grown at high rates. *Sov J Quantum Electron*, 1982, 12: 1527–1528
- 39 Bepalov V I, Bredikhin V I, Ershov V P, et al. KDP and DKDP crystals for nonlinear optics grown at high rate. *J Cryst Growth*, 1987, 82: 776–778
- 40 Chernov A A, Zaitseva N P, Rashkovich L N. Secondary nucleation induced by the cracking of a growing crystal: KH_2PO_4 (KDP) and $\text{K}(\text{H},\text{D})_2\text{PO}_4$ (DKDP). *J Cryst Growth*, 1990, 102: 793–800
- 41 De Yoreo J J, Burnham A K, Whitman P K. Developing KH_2PO_4 and KD_2PO_4 crystals for the world's most power laser. *Int Mater Rev*, 2002, 47: 113–152
- 42 劭建达, 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. *光学精密工程*, 2016, 24: 2889–2895
- 43 Zaitseva N P, Rashkovich L N, Bogatyreva S V. Stability of KH_2PO_4 and $\text{K}(\text{H},\text{D})_2\text{PO}_4$ solutions at fast crystal growth rates. *J Cryst Growth*, 1995, 148: 276–282
- 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 Cryst Growth*, 1999, 197: 911–920
- 45 钟毅, 钟鸣. 光浴法培育高质量高氧量DKDP晶体的装置. 中国专利, CN101012572, 2007-08-08
- 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. *RSC Adv*, 2015, 5: 74858–74863
- 47 董惠芳, 常引秀, 韩季之, 等. 电光调Q晶体[KDP]折光匹配液的研究. *激光与红外*, 1983, 12: 37–41
- 48 熊怀, 李海元, 唐永兴. Sol-Gel法制备KDP晶体 SiO_2 基防潮减反膜. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(增刊): 224–227
- 49 Wang X D, Tian B T, Niu Y Y, et al. Preparation of moisture-proof protective coatings for KDP/DKDP crystals. *Rare Metal Mat Eng*, 2016,

- 45(Suppl): 370–374
- 50 张雄军, 吴登生, 鲁敬平, 等. 高平均功率热补偿电光开关. *激光与光电子学进展*, 2005, 42: 36–40
 - 51 江爱栋, 陈棻, 林绮, 等. 熔盐籽晶法生长低温相偏硼酸钡单晶. *人工晶体学报*, 1985, Z1: 148
 - 52 黄清镇, 梁敬魁. BaB_2O_4 低温相单晶体的生长及其相关体系相图的研究. *物理学报*, 1981, 30: 559–564
 - 53 江爱栋, 陈棻, 林绮, 等. 熔盐籽晶法生长低温相偏硼酸钡($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$)单晶. *人工晶体学报*, 1986, 15: 103–109
 - 54 江爱栋, 陈天彬, 郑永, 等. 生长直径120毫米的低温相偏硼酸钡大单晶. *人工晶体学报*, 1988, Z1: 280
 - 55 陈伟, 江爱栋, 王国富. 影响生长大尺寸和高质量 $\beta\text{-BBO}$ 晶体的因素. *人工晶体学报*, 2004, 33: 227–230
 - 56 Goodno G D, Guo Z, Miller R J D, et al. Investigation of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ as a Q switch for high power applications. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1575–1577
 - 57 Nickel D, Stolzenburg C, Beyertt A, et al. 200 kHz electro-optic switch for ultrafast laser systems. *Rev Sci Instrum*, 2005, 76: 033111
 - 58 Perlov D, Livneh S, Czechowicz P, et al. Progress in growth of large $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single crystals. *Cryst Res Technol*, 2011, 46: 651–654
 - 59 Zumsteg F C, Bierlein J D, Gier T E. $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$: A new nonlinear optical material. *J Appl Phys*, 1976, 47: 4980–4985
 - 60 Yu Y J, Chen X Y, Wang C, et al. High repetition rate 880 nm diode-directly-pumped electro-optic Q-switched Nd:GdVO₄ laser with a double-crystal RTP electro-optic modulator. *Optics Commun*, 2013, 304: 39–42
 - 61 刘晓峰, 高彦伟, 黄永宗, 等. RTP晶体的调Q特性研究. *光学与光电技术*, 2008, 6: 15–17
 - 62 冯宇佟, 朱小磊, 唐昊, 等. 磷酸钛氧铷高重复频率电光调Q特性. *中国激光*, 2010, 37: 617–621
 - 63 王继扬, 刘耀国, 施路平, 等. 磷酸钛氧铷晶体生长和若干性质的研究. *硅酸盐学报*, 1990, 18: 165–170
 - 64 Oseledchik Y S, Belokrys S P, Osadchuk V V, et al. Growth of RbTiOPO_4 single crystals from phosphate systems. *J Cryst Growth*, 1992, 125: 639–643
 - 65 Kannan C V, Ganesa Moorthy S, Kannan V, et al. TSSG of RbTiOPO_4 single crystals from phosphate flux and their characterization. *J Cryst Growth*, 2002, 245: 289–296
 - 66 Roth M, Tseitlin M. Growth of large size high optical quality KTP-type crystals. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 1059–1064
 - 67 Shaldin Y V, Matyjasik S, Tseitlin M, et al. Specific features of the pyroelectric properties of actual RbTiOPO_4 single crystals in the temperature range 4.2–300 K. *Phys Solid State*, 2008, 50: 1315–1321
 - 68 周海涛, 何小玲, 王金亮, 等. RbTiOPO_4 电光晶体的水热生长与性能研究. 见: 全国晶体生长与材料学术会议, 2015
 - 69 王继扬, 韩荣江, 尹鑫, 等. 硅酸镱晶体研究进展. *功能材料*, 2003, 34: 9–12
 - 70 Kaminskii A A, Silvestrova I M, Sarkisov S E, et al. Investigation of trigonal $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ crystals. II. Spectral laser and electromechanical properties. *Phys Stat Sol*, 1983, 80: 607–620
 - 71 Uda S, Buzanov O. Growth of a 3" langasite crystal with clear faceting. *J Cryst Growth*, 2000, 211: 318–324
 - 72 Kong H K, Wang J Y, Zhang H J, et al. Growth, properties and application as an electrooptic Q-switch of langasite crystal. *J Cryst Growth*, 2003, 254: 360–367
 - 73 Wang J Y, Yu H H, Wu Y C, et al. Recent developments in functional crystals in China. *Engineering*, 2015, 1: 192–210
 - 74 Wang L, Cai X, Yang J, et al. 520 mJ langasite electro-optically Q-switched Cr,Tm,Ho:YAG laser. *Opt Lett*, 2012, 37: 1986–1988
 - 75 Wang L, Wang J T, Yang J W, et al. 279 μm high peak power LGS electro-optically Q-switched Cr,Er:YSGG laser. *Opt Lett*, 2013, 38: 2150–2152
 - 76 Ma S H, Yu H H, Zhang H J, et al. Efficient high repetition rate electro-optic Q-switched laser with an optically active langasite crystal. *Sci Rep*, 2016, 6: 30517
 - 77 康平, 张振志, 周志强, 等. 5英寸钽酸锂晶体生长工艺技术研究. *人工晶体学报*, 2006, 35: 1388–1391
 - 78 王晓洋. KTP晶体生长及电光性能的研究. 硕士学位论文. 武汉: 武汉理工大学, 2002. 7–8
 - 79 沈德忠, 陈建荣. KTP晶体与器件的研究进展及市场展望. *新材料产业*, 2007, 10: 66–71
 - 80 张昌龙, 左艳彬, 何小玲, 等. 水热法生长晶体新进展. *人工晶体学报*, 2012, 41(增刊): 242–246

Progress on electro-optic crystals for Q-switches

ZHENG DaHui^{1,2}, WU Jing³, SHANG JiFang³, ZHANG Ling^{1,2}, LIU ShiGuo^{2,3}, SUN Jun²
& KONG YongFa^{1,2,3}

¹ TEDA Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457, China;

² MOE Key Laboratory of Weak-Light Nonlinear Photonics, Tianjin 300457, China;

³ School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China

Electro-optic Q-switched laser systems with high peak power have been widely applied in medical, cosmetology, measurement, processing, military industry, and other fields, while the crystal for electro-optic Q-switch is the core optoelectronic material for outputting high peak power pulse laser. With the technological progress and the development of short pulse, high repeat frequency and high power laser system application, the performance of crystals for electro-optic Q-switch is constantly improved. The paper reviews the research progress on basic characteristics, crystal preparation technology and electro-optic Q-switch application technology of several important electro-optic crystals for Q-switches including lithium niobate (LN) crystal, deuterated potassium dihydrogen phosphate (DKDP) crystal, low temperature phase barium metaborate (BBO) crystal, rubidium oxygen titanium phosphate (RTP) crystal, langasite (LGS) crystal and potassium titanium oxide phosphate (KTP) crystal, and propose that the research on practical electro-optic crystals for Q-switches is urgent to make breakthroughs. For a long time to come, exploring the electro-optic crystal materials, with high electro-optic coefficient, high laser damage threshold, stable performance, high temperature applicability and low cost, will be still an important issue in the field of crystal materials research.

electro-optic crystal, Q-switch, laser technology

doi: 10.1360/N092017-00070