

三维准相位匹配研究进展

杜金恒¹, 宋伟², 张怀金^{1*}

¹山东大学晶体材料研究所晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100;

²中电科技德清华莹电子有限公司, 浙江 湖州 313000

摘要 非线性光子晶体(nonlinear photonic crystal, NPC)具有空间相关的二阶非线性系数,可以通过准相位匹配(quasi-phase matching, QPM)有效地控制非线性光学相互作用。一维和二维 NPC 已被广泛用于激光频率转换、空间光调制和非线性光学成像中。然而,受传统极化方法的限制,三维(3D)NPC 的实现仍然是非线性光学领域的最大挑战之一。从准相位匹配的基本理论出发,综述了目前利用飞秒激光选择性地擦除铌酸锂(LiNbO₃, LN)晶体非线性系数的 3D LN NPC 实验进展、在铁电钛酸钡钙(Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃, BCT)晶体的自发畴结构中实现 3D 调制的 QPM 以及使用激光直写技术在 BCT 晶体中制造 3D NPC 的进展。另外,还介绍了一种具有自发的魔方立方状畴结构的天然钽铌酸钾(KTa_{0.56}Nb_{0.44}O₃, KTN)钙钛矿 NPC,无需外部极化即可直接满足 3D QPM 条件。3D NPC 晶体可以广泛应用于需要产生和控制新频率光的领域,实现非线性光束整形、非线性成像和三维非线性全息等应用。

关键词 非线性光学;三维准相位匹配;铌酸锂晶体;钛酸钡钙晶体;钽铌酸钾晶体

中图分类号 O437.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1208001

1 引言

激光作为人类在 20 世纪最伟大的发明之一,具有高相干性、高亮度、单色性和方向性等特点。自从 1960 年 Maiman^[1]发明激光器以来,激光已经在军事、科研、娱乐和医疗等方面得到广泛的应用。作为激光的一个重要分支,非线性光学一直以来受到人们的广泛关注。1961 年, Franken 等^[2]首次报道了非线性频率转换的现象,利用石英晶体将红宝石激光器发出的波长为 694.3 nm 的激光转变成波长为 347.15 nm 的倍频激光,从而开启了非线性光学的发展之路。1962 年, Armstrong 等^[3]从理论上系统地研究了非线性光学中的基本科学问题,详细地分析了三波、四波耦合方程的解,并且首次提出在光学二次谐波产生及其他非线性过程中,可以通过周期性地调控材料的二阶非线性光学系数,补偿材料色散导致的基频光与倍频光之间的相位失配,实现相位匹配,获得高效的倍频激光输出,这种技术被称为准相位匹配技术。然而,受限于当时的技术水平,难以得到相应的材料,直到多年之后随着技术的发展,

准相位匹配技术才得以从实验中得到验证^[4-7]。随着现代科技水平的进步,晶体生长和微结构加工技术的发展极其迅速,特别是铁电畴电场极化技术等一系列材料制备工艺的发展,使得多个维度的二次非线性系数空间的周期调控得以实现。铁电晶体是一种优秀的非线性光学介质,同时由于其内部的铁电畴结构在外部电场的作用下可以发生极化反转,因而是实现准相位匹配最合适的材料之一。利用电极化技术在铁电晶体中已经实现了一维和二维铁电畴的调控,使用飞秒激光直写技术通过调控获得了三维畴结构。通过运用这些极化技术,研究者制备得到了多种实用的非线性光子晶体(nonlinear photonic crystal, NPC)^[8-12]。这些非线性光子晶体被广泛地应用在线性光学领域,如和频、差频、倍频和光参量放大等^[13-17]。目前报道的人工极化制备的光子晶体都是在一个维度极化方向上对互反的铁电畴进行空间周期调制。铁电晶体中的铁电畴结构较为丰富,若能在三维极化方向上对铁电畴的空间周期进行调制,为准相位匹配过程提供更加复杂的超晶格倒格矢,并通过充分利用内部的畴结构,在准相位匹

收稿日期: 2021-05-11; 修回日期: 2021-05-18; 录用日期: 2021-05-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51632004)、国家自然科学基金面上项目(51772172)

*E-mail: huaijinzhang@sdu.edu.cn

配过程中增加旋转角度和角度相位等可操纵的物理参数,则这种自发极化结构能够打破传统的相位匹配或准相位匹配介质对基频光入射方向及其偏振方向的刚性要求,从而拓展非线性光学效应的研究范畴。

本文对近年来三维准相位匹配的进展进行了综述,从非线性光学的基本原理着手,介绍了准相位匹配技术及非线性光子晶体的基本情况,介绍了钛酸钡钙($\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$, BCT)、铌酸锂(LiNbO_3 ,

LN)和钽铌酸钾($\text{KTa}_{0.56}\text{Nb}_{0.44}\text{O}_3$, KTN)在三维准相位匹配中的应用。

2 准相位匹配原理

2.1 非线性光学和相位匹配

当一束强光入射到非线性光学介质中时,光与介质发生相互作用,产生极化波,极化波强度与电场强度之间的关系^[18-19]表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\omega) = & \mathbf{P}^{(1)}(\omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\omega) + \dots = \\ & \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\pm \omega_2) + \\ & \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\pm \omega_2) \mathbf{E}(\pm \omega_3) + \dots, \end{aligned} \quad (1)$$

式中: $\mathbf{P}(\omega)$ 为极化波强度; $\mathbf{P}^{(1)}(\omega)$ 、 $\mathbf{P}^{(2)}(\omega)$ 、 $\mathbf{P}^{(3)}(\omega)$ 分别为线性极化波强度、二阶非线性极化波强度和三阶非线性极化波强度; ω 为光波的角频率; ϵ_0 为真空中的介电常数; \mathbf{E} 为电场强度; ω_1 、 ω_2 、 ω_3 为介质产生的几种极化波所对应的角频率; $\chi^{(1)}(\omega)$ 为介质的线性极化率; $\chi^{(2)}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2)$ 为介质的二阶非线性极化率; $\chi^{(3)}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3)$ 为介质的三阶非线性极化率。当入射光光强较弱时,只有线性极化波 $\mathbf{P}_L = \mathbf{P}^{(1)}(\omega)$,且线性极化强度与入射光强成正比;当入射光光强较强时(一般认为功率密度大于 1 MW/cm^2),产生非线性极化波 $\mathbf{P}_{NL} = \mathbf{P}^{(2)}(\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\omega) + \dots$,可以看出其非线性极化强度与入射光强不成正比,而是与入射光强的高次方成正比。

二阶非线性光学现象可以使用(1)式中的二阶极化波 $\mathbf{P}^{(2)}(\omega)$ 进行解释。从(1)式中可以看出,不同光波间的相互作用即为光学参量过程。在发生相互作用的同时,各光波需同时满足能量守恒($\omega_3 =$

$\omega_1 \pm \omega_2$)和动量守恒($k_3 = k_1 \pm k_2$,其中 k_1, k_2, k_3 为各光波对应的波矢大小)。在实际使用过程中,可以通过改变动量守恒条件来实现不同的光学参量过程,进而获得不同频率的激光输出。比如,当入射光分别为频率为 ω_1 和 ω_2 的光波时,可以产生频率为 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ 的和频光,当 $\omega_1 = \omega_2$ 时 $\omega_3 = 2\omega_1$,即产生了倍频激光;也可以产生频率为 $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ 的差频光;还可以由一束频率为 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ 的激光产生频率为 ω_1 和 ω_2 的两束光,即实现光参量放大。此外,还可以发生参量下转换、光学参量振荡等二阶非线性光学现象。

一束频率为 ω_i 的光,其光波电场可以表示为 $\mathbf{E}_i = \frac{1}{2} A_i \{ \exp\{-i[\omega_i t - k(\omega_i) \cdot r]\} + \text{c. c.} \}$,其中 A_i 代表光波的振幅, k 为光波的波矢大小, r 为光波传输的距离, t 为光波的传输时间,c. c.为常数,则二阶极化强度^[18-19]可以表示为

$$\begin{aligned} P_2(\omega_3) = & \frac{1}{4} A_1 A_2 \{ \{ \exp\{-i\{(\omega_1 + \omega_2)t - [k(\omega_1) + k(\omega_2)] \cdot r\}\} + \text{c. c.} \} + \\ & \{ \exp\{-i\{(\omega_2 - \omega_1)t - [k(\omega_2) - k(\omega_1)] \cdot r\}\} + \text{c. c.} \} \}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中: A_1, A_2 为两束入射光波的振幅。

从(2)式中可以看出,在光与物质相互作用的过程中,产生了两个极化项 $\omega_1 + \omega_2$ 和 $\omega_2 - \omega_1$,说明介质中产生了频率为 $\omega_1 + \omega_2$ 和 $\omega_2 - \omega_1$ 的电偶极矩,即产生了频率为 $\omega_1 + \omega_2$ 的和频光和频率为 $\omega_2 - \omega_1$ 的差频光。

非线性光学的本质是电磁波与非线性介质相互作用时产生耦合波,耦合波方程是使用麦克斯韦方程组推导得出的,波动方程^[18-19]可以表示为

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}_L}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}, \quad (3)$$

式中: c 为光在真空中传播的速度; \mathbf{P}_{NL} 代表介质中的非线性极化强度; \mathbf{D}_L 为介质中的电位移矢量。

介质中的介电常数与光波频率的关系可以表示为

$$\mathbf{D}_L(\omega_n) = \epsilon(\omega_n) \mathbf{E}(\omega_n), \quad (4)$$

式中: ϵ 为介质中的介电常数; ω_n 为光波 n 的角频率。

当介质中存在不同频率的光波时,光电场可以表示为 $\mathbf{E} = \sum_n \mathbf{E}(\omega_n, \mathbf{k}_n) = \sum_n A_n \times$

$\exp[-i(\omega_n t - \mathbf{k}_n \cdot \mathbf{z})]$, 不同频率的光波的波矢可以表示为 $|\mathbf{k}_n| = \frac{2\pi}{\lambda_n} n'_n$, 其中 \mathbf{k}_n 为光波 n 的波矢, A_n 为光波 n 的振幅, z 为光波在传输方向上的坐标, λ_n 为光波 n 的波长, n'_n 为光波 n 在介质中的折射率。相应地, 非线性极化波可以表示为 $\mathbf{P}_{NL} = \sum_m \mathbf{P}_{NL}(\omega_m, \mathbf{k}_m) = \sum_m A_m \exp[-i(\omega_m t - \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{z})]$, 其中 ω_m 为光波 m 的角频率, \mathbf{k}_m 为光波 m 的波矢, A_m 为光波 m 的振幅。考虑到三波混频中的特殊情况, 假设基频光频率为 ω_1 , 倍频光频率为 ω_2 , 将极化波函数和光波函数代入(3)式中, 结果^[20]为

$$\frac{dA_2}{dz} = -\frac{id_{\text{eff}}\omega_2^2}{c^2|\mathbf{k}_2|}A_1^2 \exp(i|\Delta\mathbf{k}|z), \quad (5)$$

式中: d_{eff} 为有效非线性系数; $|\Delta\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_2 - 2\mathbf{k}_1| = \frac{4\pi}{\lambda_1}(n_2 - n_1)$ 为相位失配量, 其中 λ_1 为基频光的波长, n_1 和 n_2 分别为基频光和倍频光在晶体中的折射率。

这里考虑到缓变振幅近似 $\left| \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} \right| \ll \left| k_n \frac{\partial A_n}{\partial z} \right|$, 对(5)式进行积分, 可以得到倍频光的振幅表达式^[18-19]为

$$A_2(L) = -\frac{iA_1^2 d_{\text{eff}} \omega_2^2}{c^2 |\mathbf{k}_2|} L \text{sinc}\left(\frac{|\Delta\mathbf{k}|L}{2}\right) \exp(i|\Delta\mathbf{k}|L), \quad (6)$$

式中: L 为传播距离。

进一步通过关系式 $I = \frac{1}{2} cn' \epsilon_0 |A|^2$ (I 为光强, A 为光波的振幅), 可以得到倍频光的光强表达式为

$$I_L = \frac{2d_{\text{eff}}^2 I_1^2 \omega_1^2}{c^3 n_1^2 n_2 \epsilon_0} L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{|\Delta\mathbf{k}|L}{2}\right) \quad (7)$$

式中: I_L 为倍频光的强度; I_1 为基频光强度。

从(7)式中可以看出, 倍频光的强度 I_L 与非线性光学系数 d_{eff} 、基频光强度 I_1 以及传播距离 L 有关。当相位失配量 $|\Delta\mathbf{k}| = 0$ 时, 在入射光不变的情况下可以得到最大的倍频光光强输出, 所以 $|\Delta\mathbf{k}| = 0$ 即 $n_2 = n_1$ 就是实现相位匹配的条件。

在相位匹配条件下才能获得有效的激光输出, 这是非线性光学实用化的前提条件。目前, 较为常用的实现相位匹配的方式有两种: 双折射相位匹配和准相位匹配。其中, 双折射相位匹配技术最早是在1962年提出的^[21-24], 即利用非线性光学晶体本身的双折射效应, 选取晶体中某些特定的通光方向, 在该方向上特定偏振态的基频波长和倍频波长对应的折射率相等, 从而实现相位匹配。如图1所示, 在负

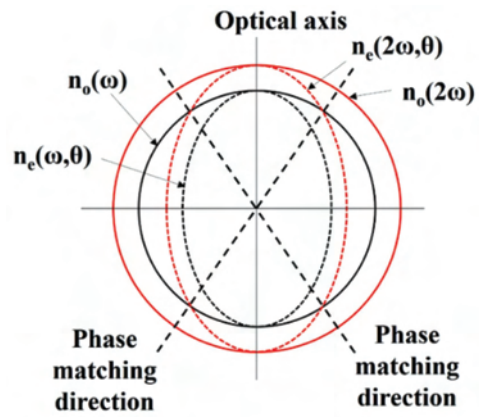


图1 负单轴晶双折射相位匹配原理示意图^[21]

Fig. 1 Principle diagram of birefringence phase matching based on negative uniaxial crystal^[21]

单轴非线性光学晶体中, 如果晶体的双折射效应足够大, 存在某个方向 θ , 使得 $n_e(2\omega, \theta) = n_o(\omega)$, 即非常光的折射率 $n_e(2\omega, \theta)$ 与寻常光的折射率 $n_o(\omega)$ 相等, 从而满足相位匹配条件, 获得最优的倍频激光输出。双折射相位匹配的优势在于加工简单且物理过程简单, 目前已经在磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , KDP)^[25]、氟化磷酸二氢钾 (KD_2PO_4 , DKDP)^[26]、三硼酸锂 (LiB_3O_5 , LBO)^[27]、磷酸钛氧钾 (KTiOPO_4 , KTP)^[28]、偏硼酸钡 ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, $\beta\text{-BBO}$)^[29] 和稀土钙氧硼酸盐 [$\text{RECa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, $\text{RE} = \text{Y, La, Gd, Sm}$]^[30] 等多种晶体中实现, 且已经广泛应用于各种激光器中, 实现波长的拓展, 满足多方面需求。这里必须说明的是, 并不是所有类型的晶体都能实现双折射相位匹配。比如立方结构的晶体, 由于其结构是各向同性的, 不具有双折射的特性; 此外, 在一些中级和低级晶系的晶体中, 双折射效应较低, 无法补偿折射率色散, 因而无法实现双折射相位匹配。当所使用的非线性光学晶体无双折射效应或者双折射效应较小或者在其有效非线性系数最大的方向上无法实现双折射相位匹配时, 可以通过准相位匹配的手段实现相位匹配。通过周期性地调控材料的二阶非线性光学系数, 使得 $|\Delta\mathbf{k}| = 0$, 从而实现相位匹配。

从倍频光的光强公式(7)式中可以看出, 倍频光的光强大小受到相位因子 $\text{sinc}^2(|\Delta\mathbf{k}|L/2)$ 的调制。当 $|\Delta\mathbf{k}| = 0$ 时, 倍频光的光强随着传播距离的增加而持续增加, 如图2中a曲线所示。当 $|\Delta\mathbf{k}| \neq 0$ 时, 倍频光的光强随着传播距离的增加反复振荡, 如图2中c曲线所示, 可以看出, 倍频光的光强以2倍相干长度 L_c 为周期发生消长, 在一个周期内的第一个相干长度内, 基频光与倍频光的相位差小于 π , 倍频光光强增加; 在周期内的第二个相干长度内, 基

频光与倍频光的相位差大于 π , 倍频光光强减弱。由此可见, 在相位失配时, 倍频光光强随着传播距离的增加而反复增强与减弱, 因而无法获得有效的倍频激光输出。为了解决上述相位失配问题, 1962年 Armstrong 等^[3,31] 提出了准相位匹配的技术, 通过对非线性光学晶体进行周期性调控来矫正非线性光学晶体中的相位差 $|\Delta k|$, 基于反转晶体中的二阶非线性系数, 使得基频光与倍频光之间的相位差发生突变(如图3所示), 且相位差突变的周期与相干长度呈周期性变化, 从而使倍频光光强持续增强, 实现有效的倍频光输出, 如图2中b曲线所示。

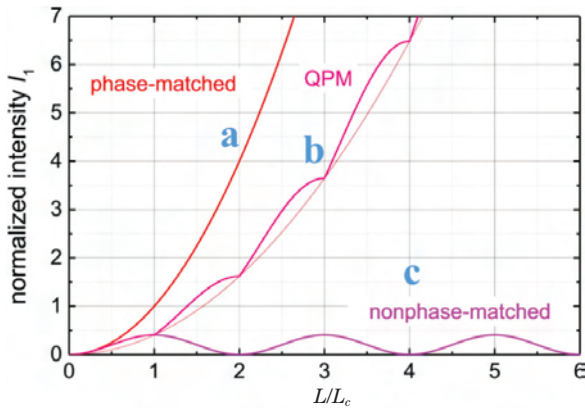


图2 不同相位匹配情况下倍频光强度与传播距离的关系示意图^[31]。(a)完全相位匹配;(b)一阶准相位匹配;(c)相位失配

Fig. 2 Schematic of relationship between frequency doubling laser intensity and propagation distance under different phase matching cases^[31]. (a) Full phase matching; (b) first-order quasi-phase matching; (c) phase mismatching

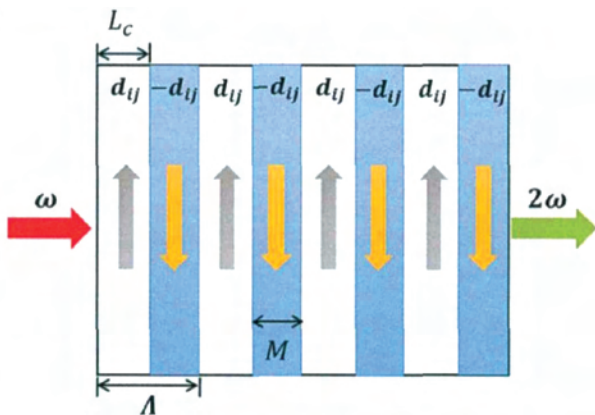


图3 一维准相位匹配的非线性系数分布示意图^[31]

Fig. 3 Schematic of nonlinear coefficient distribution for one-dimensional quasi-phase matching^[31]

接下来我们简单介绍一维、二维和三维准相位匹配的过程。

首先我们分析一维准相位匹配过程。所谓一维准相位匹配, 就是在光学超晶格结构的一个方向上对材料的二阶非线性系数进行周期性调制。在非线性光学晶体中, 以 Λ 为周期对非线性极化系数进行调制, 如图3所示, 我们可以用空域的傅里叶级数表达非线性极化系数^[32]:

$$d(z) = \sum_m d_m \exp(-i|G_m|z), \quad (8)$$

式中: $d(z)$ 为非线性极化系数; 超晶格倒格矢的大小表示为 $|G_m| = 2\pi m/\Lambda$; d_m 为对应的 m 阶傅里叶系数, 表达式为

$$d_m = d_{\text{eff}} 2\sin(\pi D)/m\pi, \quad (9)$$

式中: $D = \frac{M}{\Lambda}$, 其中 M 为正负铁电畴宽度, Λ 为极化周期。将(8)式代入(5)式, 可得

$$\frac{dA_2}{dz} = -\frac{id_{\text{eff}}\omega_2^2}{c^2|k_2|} A_1^2 \exp[i(|\Delta k - G_m|)z]. \quad (10)$$

通过对(10)式进行积分, 可以得到准相位匹配条件下倍频光的振幅和光强分布的表达式^[32]:

$$A_2 = -\frac{i\omega}{cn_2} d_{\text{eff}} \frac{2\sin(m\pi D)}{m\pi} \cdot A_1^2 \left[\frac{\exp[-i(|\Delta k - G_m|)z] - 1}{-i(|\Delta k - G_m|)L} \right], \quad (11)$$

$$I_2(L) = \frac{2I_1^2\omega^2}{c^3 n_1^2 n_2 \epsilon_0} d_m^2 L^2 \text{sinc}^2 \left[\frac{(|\Delta k - G_m|)L}{2} \right]. \quad (12)$$

可以看出, 在使用周期性调制的非线性光学晶体后, 相位失配量被倒格矢 G_m 补偿, 实现相位匹配 $|\Delta k| = |k_2 - 2k_1 - G_m| = 0$, 在此条件下, 倍频光的光强只与基频光光强 I_1 、传播距离 L 和傅里叶系数 d_m 有关, 不再受相位因子的周期性消长影响, 从而实现倍频光的持续增强。在实现准相位匹配的过程中, 通过对极化周期 Λ 的调节, 可以实现倒格矢 G_m 的方向和大小调节, 从而周期性调制的非线性光学晶体适用于不同波长的准相位匹配过程。

从图2中可以看出, 在其他条件一致时, 准相位匹配技术获得的倍频光光强的增长速率低于完全相位匹配技术获得的倍频光光强的增长速率, 但是与传统的双折射相位匹配相比, 其优势在于: 准相位匹配技术中的材料无需具有双折射效应, 从而可以在无法实现双折射相位匹配的晶体中使用准相位匹配技术实现相位匹配; 可以选择有效非线性系数最大的方向实现相位匹配, 从而获得最大效率的激光输出; 可以将相位匹配设计成非临界相位匹配, 从而避免发生双折射相位匹配时的走离角效应。

将准相位匹配技术从一维空间拓展至二维模式即为二维准相位匹配,此时非线性过程变得更灵活,这也使得不同方向上的相位匹配变得可行,该概念最早是在1998年由Berger^[33]提出的。与一维的情况相类似,可以用傅里叶展开的形式将二维平面上周期性调制的非线性系数表示为

$$d(\mathbf{r}) = d_{ij} \sum_{m,n} c_{m,n} \exp(-i\mathbf{G}_{m,n} \cdot \mathbf{r}), \quad (13)$$

式中: $d(\mathbf{r})$ 为二维平面上周期性调制的非线性系数; d_{ij} 为一个周期内的非线性系数, i, j 为整数; \mathbf{r} 为光波在空间中的位置; $\mathbf{G}_{m,n}$ 为二维模式下的倒格矢,表示为 $\mathbf{G}_{m,n} = m\mathbf{a}_1^* + n\mathbf{a}_2^*$,其中 m, n 为实数, $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$ 为点阵的倒格基矢, $\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{b}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$, δ_{ij} 为克罗内克 δ 符号; $c_{m,n}$ 为傅里叶系数。

在相位匹配发生时,动量守恒是始终满足的,在该条件下,再结合一维准相位匹配的理论推导,就能够获得二维准相位匹配中达到相位匹配的条件,表示为 $|\mathbf{k}_2 - 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_{m,n}| = 0$,对应的倍频光的光强^[34]可以表示为

$$I_2(L) = \frac{2\omega^2 d_{ij}^2 A_1^4 c_{m,n}^2 L^2}{c^3 n_1^2 n_2 \epsilon_0} \text{sinc}^2\left(\frac{|\Delta\mathbf{k} - \mathbf{G}_{m,n}|L}{2}\right). \quad (14)$$

在二维准相位匹配中实现相位匹配时, $|\Delta\mathbf{k} - \mathbf{G}_{m,n}| = 0$,与(12)式相比较可以看出,在一维和二维准相位匹配中,倍频光的光强只与傅里叶系数有关,所以为了计算出二维准相位匹配过程中的倍频光光强,只需计算出该模式下的傅里叶系数表达式。而在二维周期结构中,傅里叶系数与点阵分布、点阵基元的形状以及准相位匹配阶数有关。当点阵基元为圆形时,常用点阵的傅里叶系数^[34]如下。

简单矩形点阵:

$$c_{m,n} = \frac{2R}{\sqrt{(ma_2)^2 + (na_1)^2}} J_1\left(2\pi R \sqrt{\frac{m^2}{a_1^2} + \frac{n^2}{a_2^2}}\right), \quad (15)$$

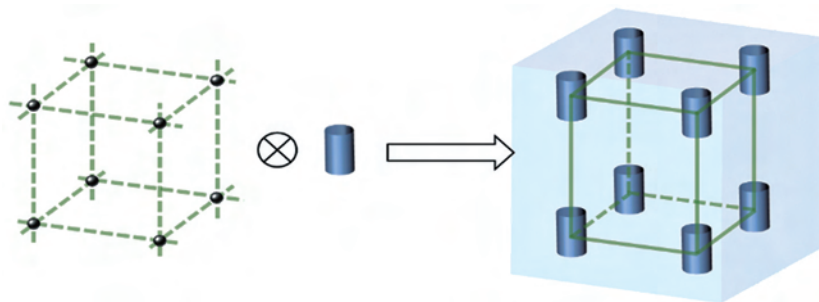


图4 简单立方点阵的三维非线性光学晶体结构示意图^[21]

Fig. 4 Structural diagram of three-dimensional nonlinear optical crystal with simple cubic lattice^[21]

正方点阵:

$$c_{m,n} = \frac{2R}{a\sqrt{m^2+n^2}} J_1\left(\frac{2\pi R}{a}\sqrt{m^2+n^2}\right), \quad (16)$$

六角点阵:

$$c_{m,n} = \frac{2R}{a\sqrt{m^2+n^2+mn}} J_1\left(\frac{4\pi R}{a\sqrt{3}}\sqrt{m^2+n^2+mn}\right), \quad (17)$$

式中: R 为点阵基元半径;六角点阵和正方点阵中的 a 为相邻格点间距;简单矩形点阵中的 a_1, a_2 分别为两边长; $J_1(\cdot)$ 为一阶贝塞尔函数。从(15)~(17)式可以看出,二维周期结构可以提供丰富多样的倒格矢,所以能够应用一维准相位匹配技术所无法实现的方式来补偿相位失配。利用光波与二维倒格矢的相互作用,可以实现多种新颖的物理现象,比如多次谐波产生、光子纠缠、非线性切伦科夫散射和非线性Talbot效应等^[35-38]。

在三个维度中对非线性系数进行周期性调制的准相位匹配过程即为三维准相位匹配。相应地,三维准相位匹配中倒格矢的分布也拓展至三维空间。三维倒格矢可以补偿的相位失配量也从单一方向或一个平面内拓展到了整个三维空间,所以在理论上可以通过三维准相位匹配实现更为复杂的光波相互作用过程。

在三维准相位匹配中,三维非线性光学晶体可以看成是由三维空间中的点阵上的基元组成,该基元具有特定形状且其内部与外部的非线性系数不同。图4所示为简单立方点阵的三维非线性光子晶体示意图,其中圆柱体基元为非线性系数的调制区域。可以通过晶体学中的晶体空间点群结构来理解;对应的三维空间点阵可分为7个晶系,每一种点阵均可由三个基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 来定义,相应可确定三个倒格基矢 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$ 和 \mathbf{a}_3^* 。联系(13)式,可以获得三维空间调制中二阶非线性系数的傅里叶展开形式^[39-40]:

$$d(\mathbf{r}) = d_{ij} \sum_{h,i,j} c_{h,i,j} \exp(-i\mathbf{G}_{h,i,j} \cdot \mathbf{r}), \quad (18)$$

式中:三维倒格矢 $\mathbf{G}_{h,i,j} = h\mathbf{a}_1^* + i\mathbf{a}_2^* + j\mathbf{a}_3^*$ 同时需要三个整数 h, i, j 来确定; $c_{h,i,j}$ 为傅里叶系数。相应地,可以将三维准相位匹配中的相位匹配条件表示为 $|\mathbf{k}_2 - 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_{h,i,j}| = 0$ 。

三维准相位匹配过程中产生的倍频光光强^[40]可表达为

$$I_2(L) = \frac{2\omega^2 d_{ij}^2 E_1^4 c_{h,i,j}^2 L^2}{c^3 n_1^2 n_2 \epsilon_0} \text{sinc}^2\left(\frac{|\Delta\mathbf{k} - \mathbf{G}_{h,i,j}|L}{2}\right). \quad (19)$$

三维非线性光子晶体可以提供更为丰富的倒格矢,对准相位匹配过程的调控更加灵活,与一维和二维准相位匹配过程相比,三维准相位匹配技术的优势显而易见:首先,三维倒格矢可以补偿的相位失配量不仅仅局限于单一方向或一个平面内,而是可以在整个三维空间提供补偿相位失配量,所以可以实现更为复杂的光波相互作用过程;其次,对于非线性过程三维调制的物理机制及其相关物理和光学现象具有重要的研究价值,可促进新型功能复合非线性光子器件的设计与发展。

2.2 非线性光子晶体

实现准相位匹配的前提条件是需要寻求一种合适的非线性光学材料以实现准相位匹配。1987年,光子晶体的概念被提出^[41],但当时是通过改变介电常数来改变光在介质中传播的性质,所以晶体折射率也发生了周期性的变化。20世纪90年代, Berger^[33]提出了非线性光子晶体的概念。在非线性光子晶体中,二阶非线性系数在空间中可以发生周期性的变化,但是晶体的折射率与线性介电常数等性质不发生改变,这也正是三维准相位匹配所需要的空间结构。

铁电晶体不仅是一种特殊的压电晶体,同时是一种优秀的非线性光学晶体,该种晶体具有自发极化和极化反转的特性^[42-43]。在铁电晶体中,极化方向相反的铁电畴区域对应的二阶非线性系数的方向也相反。所以通过对铁电晶体中的铁电畴极化方向进行调节,可以改变铁电晶体的二阶非线性系数在空间中的周期分布,从而为准相位匹配提供合适的倒格矢,以满足相位匹配的条件,实现倍频激光的有效输出。

随着电场极化技术的日益成熟^[44],使用电场极化技术在多种铁电晶体中已经成功制备了一维和二维非线性光子晶体,例如 LN、钽酸锂(LiTaO₃)和

KTP等^[11,45-46]。目前一维和二维铁电畴的调制已经较为成熟,并且有着广泛的应用,但是使用电场极化技术难以对铁电畴进行三维调制,因而难以进行非线性系数的三维空间调制,也就无法对三维准相位匹配进行深入研究。因此,要想获得三维非线性光子晶体,需要探索新的技术。随着飞秒激光器的快速发展,研究者通过将飞秒激光与全光极化技术相结合,使用飞秒激光直写的方式成功制备了三维非线性光子晶体。飞秒激光直写技术是将激光聚焦到晶体中需要调制的区域,由于铁电晶体具有热释电效应,当激光照射到晶体上时产生的高温会产生热电场,当产生的热电场大于铁电晶体内部的电畴矫顽场时,该区域内的铁电畴会发生反转,对应的非线性系数也发生反转,从而达到调节非线性系数的目的。通过不断改变激光在晶体中的聚焦位置,就可以在铁电晶体中实现非线性系数的三维空间调制,产生具有三维超晶格结构的非线性光子晶体。目前,已经通过该技术在 LN 和 BCT 晶体中成功制备了具有简单立方结构的三维光子晶体,并成功实现了三维准相位匹配条件下的倍频光输出。

目前,虽然人工制备的非线性光子晶体的应用较为广泛,但是受到材料和技术的限制,人工极化技术获得的光子晶体内部的铁电畴具有互反的单一极化方向,且以 180°周期性分布。例如目前使用较为广泛的 LN、LiTaO₃ 等晶体,其铁电畴结构沿着 c 轴极化,且只具有该轴的极化方向,也就是说无论是用电场极化技术还是用激光直写技术,都不能获得更多极化方向的铁电畴结构。此外,使用外部极化技术也只能在单一区域进行工作,无法获得与超晶格类似的三维光子晶体结构。

自发极化作为铁电晶体重要物理性质,当铁电晶体温度低于居里温度时,晶体与外界发生剧烈的能量交换,晶体由顺电相转为铁电相,晶体内部无序的铁电体转为有序的铁电体,从而在内部产生了随机分布的反向平行的铁电畴,进而实现了晶体内部二阶非线性系数的空间调制^[47]。该方式可以提供多种维度的倒格矢,从而实现较为复杂的准相位匹配。我们对目前几种铁电晶体的自发极化性质与铁电畴结构进行了总结,如表 1 所示^[31]。

从表 1 中可以看出,钙钛矿型的铁电晶体在自发极化后可同时生成 90°与 180°的铁电畴。目前研究和应用最为广泛的铌酸锂晶体等其他结构的铁电晶体只能极化生成沿 c 轴的 180°铁电畴结构。

表1 常见的铁电晶体及其基础铁电性质^[31]

Table 1 Common ferroelectric crystals and their basic ferroelectric properties^[31]

Structure	Ferroelectric crystal	Point group	Curie temperature / °C	Intensity of spontaneous polarization / ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Type of ferroelectric domain
Tungsten bronze type	$\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN)	4mm	60-250	39	180° ferroelectric domain along c axis
	$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)	4mm	124-347	11.5-31.7	180° ferroelectric domain along c axis
	$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN)	mm2	580	40	60°, 90° and 180° ferroelectric domains
Perovskite type	BaTiO_3 (BT)	4mm	120	22	90° and 180° ferroelectric domains
	KNbO_3 (KN)	4mm	435	31	71°, 109° and 180° ferroelectric domains
	BiFeO_3 (BFO)	3m	830	6.1	90° and 180° ferroelectric domains
	$\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ (BCT)	4mm	107	25.5	90° and 180° ferroelectric domains
	$\text{KTA}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (KTN)	4mm	15-435	8.0-37.3	90° and 180° ferroelectric domains
Lithium niobate type	LiNbO_3 (LN)	3m	1210	70	180° ferroelectric domain along c axis
	LiTaO_3 (LT)	3m	630	50	180° ferroelectric domain along c axis

3 三维准相位匹配研究

3.1 三维铌酸锂非线性光子晶体研究

2018年,祝世宁研究团队通过飞秒激光直写方法实现了三维LN NPC结构,并成功实现了倍频光的有效输出^[48]。在此之前,制造LN非线性光子晶体结构的最流行方法是使用电极化方法,该方法通过施加外部电场选择性地反转LN晶体中的铁电畴^[49]。也有通过化学扩散、扫描力显微镜极化、电子束极化、探针尖端极化和晶体生长技术等方法实现LN非线性光子晶体结构的,这些方法分别针对不同的特定情况,如周期性极化LN波导、表面极化和短节距极化等^[50-54]。但是,这些传统技术均不能用于制造3D NPC结构。飞秒激光直写技术可以在透明材料中有效地创建三维结构,是实现3D NPC

的潜在合适方法之一^[55-56]。近年来,研究者利用热电效应通过紫外光极化在LN和铌酸锶钽晶体的表面上实现了一维和二维畴结构^[57-58];在钛扩散的LN波导中,研究者还实验证明了局部热电场的近红外飞秒激光极化^[59]。然而,直接极化非线性晶体内部的畴仍然是一个巨大的挑战。实际上,至今尚未实现三维极化LN非线性光子晶体。

飞秒激光直写方法成功实现的3D LN NPC结构如图5所示。该方法不是试图极化LN晶体中的铁电畴,而是通过优化激光参数,有选择地擦除LN晶体的非线性系数 $\chi^{(2)}$ ^[48,60],其物理机制可以理解为通过激光照射降低结晶度。非线性相互作用波既可以在周期性极化的LN晶体中通过反向铁电畴进行相位调制,也可以在激光加工的LN晶体中进行空间幅度调制。在理想情况下,在加工区域中会形成

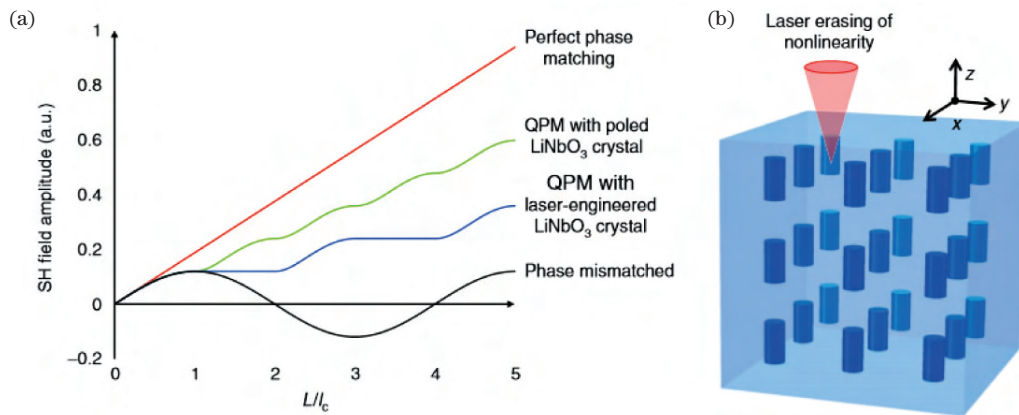


图5 激光加工LN晶体的QPM机制^[48]。(a)完全相位匹配、基于极化LN晶体的QPM、基于激光直写LN晶体的QPM与相位失配的比较;(b)飞秒激光直写实现的三维非线性光子晶体结构示意图

Fig. 5 QPM mechanism in laser-engineered LN crystal^[48]. (a) Comparison among full phase matching, QPM based on poled LN crystal, QPM based on laser-engineered LN crystal and phase mismatching; (b) structural diagram of 3D NPC fabricated by femtosecond laser direct writing

非晶结构,这可以将加工区域的非线性系数减小为0。当非线性系数被周期性地擦除时,二次谐波波在第一个相干长度 L_c 中增加,在第二个相干长度 L_c 中保持不变,然后重复这种能量增加的模式[图5(a)中的蓝线]。虽然使用激光直写 LN 晶体后,获得的 3D NPC 的理论转换效率是电极化非线性晶体理论转换效率的四分之一,但与相位失配的情况相比,仍有显著提高[图5(a)]。与激光极化方法相比,激光直写技术更容易操作,且在深度方向易于调控。更重要的是,该技术可应用于包括 LN 晶体的任一种光子晶体结构[图5(b)]。

如图5(b)所示,具有四方直写结构的三维非线性光子晶体选择圆柱体作为结构单元。研究者使用飞秒激光直写技术,在沿深度方向(z 方向)切割的

LN 晶体中制造了 3D NPC 结构。三维铌酸锂非线性光子晶体的周期为 $\Lambda_x=3\ \mu\text{m}$, $\Lambda_y=3\ \mu\text{m}$ 和 $\Lambda_z=11\ \mu\text{m}$ 。图6(a)显示了样品的 3D 结构图像^[61]。可以看出,激光直写区域呈现出符合设计的清晰的周期性结构。通过共聚焦二次谐波显微镜表征 LN 晶体中激光直写区域的非线性系数。图6(b)、(c)显示了 x - y 平面上测定的直写区域和非直写区域的二次谐波场强度。显然,直写区域光斑中心的二次谐波信号强度比非直写区域弱,这表明使用激光直写加工后,直写区域的非线性系数大大降低。图6(c)中最小倍频强度不为零,说明 χ^2 可以进一步减小。直写区域和非直写区域的最大倍频强度存在差异,这是由于未聚焦的写入激光束和三维结构中的散射损失引起了 χ^2 的轻微降低。

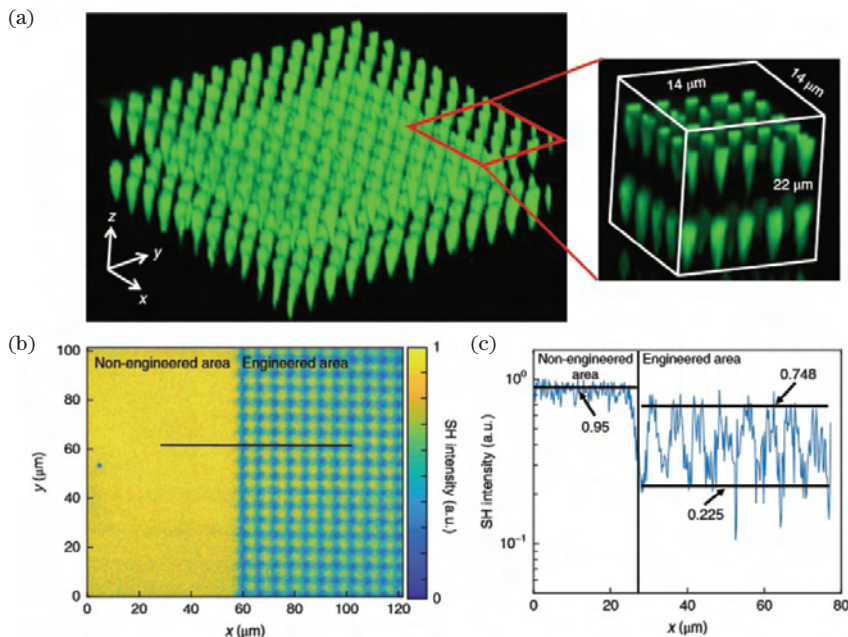


图6 样品表征。(a)切伦科夫二次谐波共聚焦显微镜记录的 3D 结构图像^[61]; (b)共聚焦二次谐波显微镜系统拍摄的 x - y 平面上的倍频图像^[62]; (c)图6(b)中黑线处二次谐波的强度分布^[48]

Fig. 6 Sample characterization. (a) Image of 3D structure recorded using Čerenkov-type second harmonic confocal microscopy^[61]; (b) second harmonic image in x - y plane taken through confocal second harmonic microscopic system^[62]; (c) intensity distribution along central black line in Fig. 6(b)^[48]

研究者通过倍频实验演示了 3D LN NPC 中的 3D QPM 过程。图7描绘了倒易点阵和典型的 3D QPM 倍频构型。3D QPM 条件可以写为 $|\mathbf{k}_2 - 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{G}_{h,i,j}| = 0$, 其中 \mathbf{k}_1 和 \mathbf{k}_2 分别代表基频波和倍频波的波矢, 三维倒格矢 $\mathbf{G}_{h,i,j}$ 可以进一步表示为

$$\mathbf{G}_{h,i,j} = h\mathbf{a}_1^* + i\mathbf{a}_2^* + j\mathbf{a}_3^* = h \frac{2\pi}{\Lambda_x} \hat{\mathbf{x}} + i \frac{2\pi}{\Lambda_y} \hat{\mathbf{y}} + j \frac{2\pi}{\Lambda_z} \hat{\mathbf{z}}, \quad (20)$$

式中: $\hat{\mathbf{x}}$ 、 $\hat{\mathbf{y}}$ 、 $\hat{\mathbf{z}}$ 为单位向量。图7(b)~(e)分别展示了当输入的基频光波长为 829, 824, 802, 780 nm 时对应的倍频光的光斑图案, 并根据倍频光束的发射角度计算结果标记了相应的倒格矢。在倍频光斑图案中可以观察到 3D QPM 过程。由前面的分析可以知道, 相位失配量的大小与基频波长的大小成反比, 随着基频光波长的减小, 要想实现相位匹配, 则需要更高阶的倒格矢来补偿相位失配, 这导致非共线倍频光斑的发射角增大。例如, 对于波长为

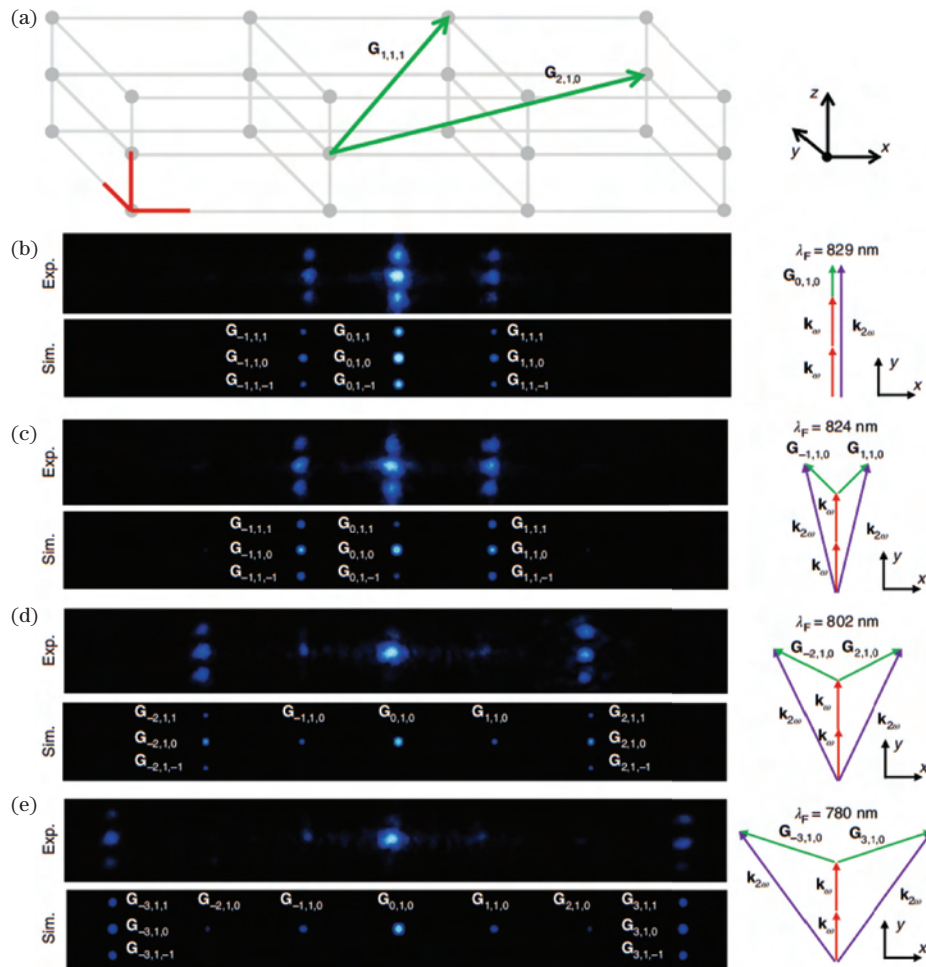


图 7 3D LN NPC 中的倍频过程演示^[48]。(a)三维倒易点阵和典型的三维倒格矢;(b)~(e)各种输入基频波长下测量和模拟的 3D QPM 倍频光束图,右栏为 QPM 调制以及相应的倒格矢

Fig. 7 Demonstration of second harmonic generation process in 3D LN NPC^[48]. (a) 3D reciprocal lattice array and typical 3D reciprocal vectors; (b)-(e) measured and simulated 3D QPM second harmonic beam patterns for various input fundamental wavelengths with QPM modulation and corresponding reciprocal vectors shown in right column

824 nm 的输入光,准相位匹配倍频过程涉及倒格矢 $\pm G_{1,1,0}$,而对于波长为 780 nm 的输入光,则需要高阶倒格矢 $\pm G_{3,1,0}$ 。因为 $j = -1, 0, 1$ 的倒格矢所对应的准相位匹配的波长彼此非常接近,所以对应的倍频光斑在一列上,如图 7 所示。

图 8(a)展示了 3D LN NPC 的共线倍频功率对基频波光长的依赖性。实验中保持基频光的功率为 0.6 W。当基频光波长为 829 nm 时倍频功率达到峰值,满足 QPM 条件,涉及的倒格矢是 $G_{0,1,0}$ 。为了进行比较,我们还测量了 LN 晶体非加工区域的倍频功率对基频波光长的依赖性。显然,在这种非准相位匹配的条件下,没有峰值出现。当基频光波长为 829 nm 时,在实现准相位匹配的条件下,与非加工区域相比,激光直写区域内测得的倍频功率得到了显著提高[图 8(a)]。图 8(b)为基频光波长为 829 nm 时,共线倍频功率随着基频光功率的变化情

况。当基频光的输入功率为 1.5 W 时,测得共线倍频光的转换效率达到 1.2×10^{-4} 左右。所有共线和非共线倍频光斑的总转换效率为 2.3×10^{-4} 。如果能更好地擦除 χ^2 ,则可以进一步提高倍频转换效率。

以上就是 2018 年祝世宁团队通过飞秒激光直写技术在 LN 晶体中制备 3D NPC 并实现 3D QPM 的情况介绍。

2020 年,德国 Denz 课题组也采用激光擦除的方法在 LN 波导中制备了 3D 非线性结构^[63],如图 9 所示。研究者将波导纤芯设计成两部分[图 9(c)]或四部分[图 9(d)],进行并行的多波长频率转换,从而实现紧凑的设计。与非线性光子晶体相比,将 3D QPM 结构集成到波导中可提高转换效率,且实现的四芯结构不通过电场极化。研究者还提出了一种用于二次谐波涡旋产生的螺旋扭曲非线性光子结

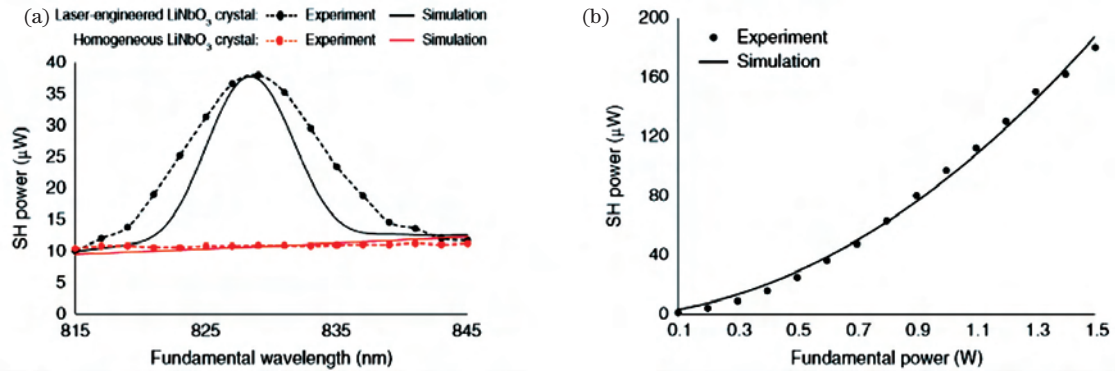


图8 倍频功率与输入参数的依赖关系^[48]。(a)倍频功率对基频光波长的依赖；
(b)基频光波长为829 nm时,QPM倍频功率与输入泵浦功率的关系

Fig. 8 Dependence of second harmonic power on input parameters^[48]. (a) Dependence of second harmonic power on fundamental wavelength; (b) relationship between QPM second harmonic power and input pump power at fundamental wavelength of 829 nm

构的概念,这显示了3D非线性结构在光束整形方面的应用潜力。

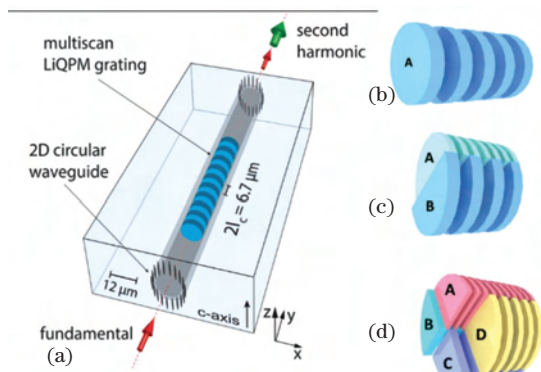


图9 QPM波导原理图^[63]。(a)QPM波导设计原理图;用于调制QPM波导芯内部 $\chi^{(2)}$ 非线性的方案:(b)一个周期(A),(c)两个周期(A,B)和(d)四个周期(A,B,C,D)

Fig. 9 Principle diagram of QPM waveguide^[63]. (a) Design diagram of QPM waveguide; schemes to modulate $\chi^{(2)}$ nonlinearity inside QPM waveguide core: (b) one period (A), (c) two periods (A, B), and (d) four periods (A, B, C, D)

3.2 钛酸钡钙自发畴结构调制的三维准相位匹配

2018年,徐天翔^[21]使用自发畴结构调制的BCT晶体实现了3D QPM过程,并通过飞秒激光直写技术在BCT晶体中直写三维畴结构,实现了3D QPM。

天然生长的钙钛矿结构铁电晶体BCT晶体内部存在着沿三个方向分布的180°铁电畴^[64],其可以为QPM过程提供三维倒格矢。通过化学腐蚀的方法对晶体表面进行腐蚀(不同取向的铁电畴腐蚀速率不同)^[65],利用腐蚀后的晶体表面的凹凸分布情况表征晶体的畴结构,从而可以直观地观察到晶体

的畴结构分布,进而对晶体的3D QPM过程进行预测。研究者在实验中使用的最佳腐蚀溶液配比为:盐酸5 mL,氢氟酸5滴,水35 mL。实验中腐蚀的样品为1 mm厚度的沿着a切向和c切向双面抛光的BCT晶体薄片,腐蚀的时间为1 h;由于BCT晶体的自发畴结构是随机的,因此实验中在不同位置切取多片薄片进行腐蚀实验。

将腐蚀后的BCT样品在电子扫描显微镜(SEM)下观察,可以得到腐蚀后的BCT样品表面的形貌,如图10(a)、(b)所示,可以清楚地看到沿晶体主轴方向分布的畴结构和沿着[110]及其等价方向分布的90°畴结构。由于BCT晶体是四方结构,且a、c方向的晶格常数相差较小,因此允许晶体内部存在较小的晶格畸变以形成90°壁垒,且不同晶面腐蚀后显示的结果类似。通过对180°反向平行的畴结构的宽度进行统计,得到了畴尺寸分布范围为 $0.099 \mu\text{m} < w < 2.200 \mu\text{m}$,如图10(c)所示。BCT晶体中的三维倒格矢是三个方向的180°畴提供的,因为90°畴不提供倒格矢的调控。在BCT晶体中,三个主轴方向提供的倒格矢的大小可以由 $|\mathbf{G}_x| = \frac{\pi}{w}$, $|\mathbf{G}_y| = \frac{\pi}{w}$, $|\mathbf{G}_z| = \frac{\pi}{w}$ 给出,从而得出倒格矢的分布范围为 $1.43 \mu\text{m}^{-1} < |\mathbf{G}| < 31.7 \mu\text{m}^{-1}$ 。因此,BCT晶体的自发三维畴结构有助于实现宽波段的准相位匹配。BCT晶体中随机分布的三维畴结构以及畴结构提供的倒格矢如图10(d)所示。从晶体腐蚀后的照片可以看出,180°畴的长度远小于晶体的厚度,长度在微米量级,所以当激光在厚度为1 mm的BCT晶体中传播时,会经过多个方向的畴结构,并与三维倒格矢发生相互作用,从而实现3D QPM,如图11所示。

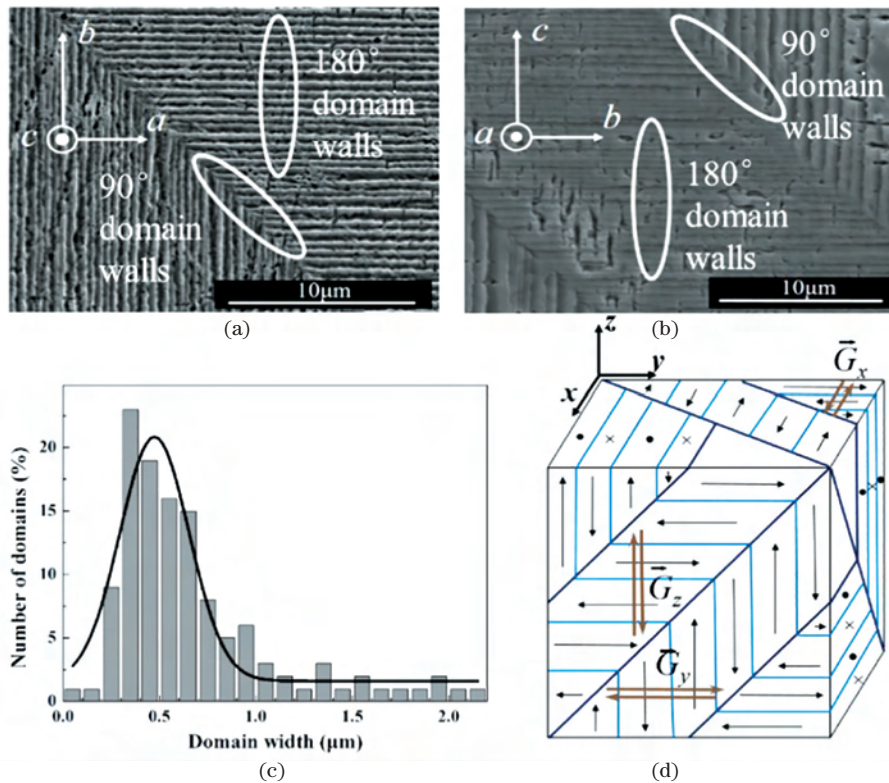


图 10 样品表征^[21]。(a) c 切向的 BCT 晶体腐蚀后的畴结构扫描电子显微镜(SEM)照片;(b) a 切向的 BCT 晶体腐蚀后的畴结构 SEM 照片;(c) BCT 晶体中随机畴宽度的统计分布结果;(d) BCT 晶体中随机三维堆垛畴的结构示意图
Fig. 10 Sample characterization^[21]. (a) SEM image of domain structure of c-direction BCT crystal after corrosion; (b) SEM image of domain structure of a-direction BCT crystal after corrosion; (c) statistical width distribution of random domains in BCT crystal; (d) structural diagram of random 3D stacking domain in BCT crystal

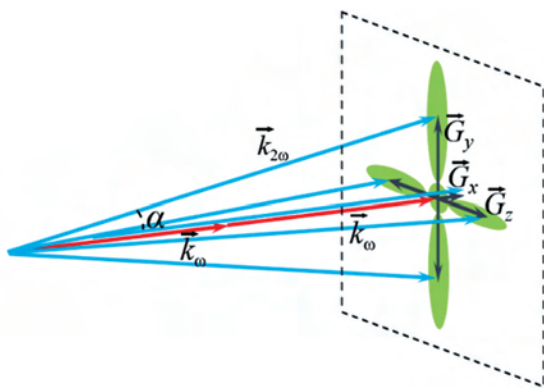


图 11 自发极化 BCT 晶体中随机畴调制的 3D QPM 过程^[21]
Fig. 11 3D QPM process with random domain modulation in self-polarized BCT crystal^[21]

为了进一步研究 BCT 晶体自发畴结构的 3D QPM 的调制作用,研究者使用光参量振荡器作为基频光光源进行实验,该激光器可以进行宽波段调谐,输出的基频光的波长调谐范围为 400~2400 nm,脉宽为 20 ns,重复频率为 20 Hz,峰值功率为 250 kW。实验中使用的晶体为沿 x 方向切的 BCT 样品,晶体尺寸为 6 mm×6 mm×1 mm,基频光的偏振方向与晶体的 y 方向一致,聚焦后基频光的光

斑半径为 0.1 mm,实验装置如图 12 所示,在晶体后约 5 mm 处利用一光屏投影倍频光斑,并使用 CCD 记录投影得到的光斑。

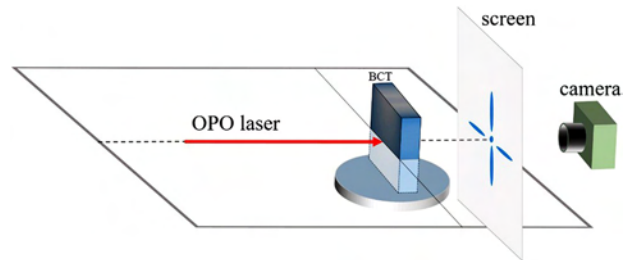


图 12 BCT 晶体 3D QPM 倍频实验装置示意图^[21]
Fig. 12 Schematic of experimental setup for 3D QPM frequency doubling using BCT crystal^[21]

当基频光的波长在 900 ~1250 nm 范围内变化时,可以得到宽波段的 3D QPM 下的倍频过程,得到的倍频光光斑如图 13 所示,倍频光斑是由分布在 y 轴和 z 轴的两个长条状的光斑和中心亮点组成,其中心亮点的产生是晶体中丰富的 90°畴结构对基频光的散射作用引起的^[66]。

在非线性光学过程中,倍频光功率随基频光功率的变化规律是一个衡量非线性光学材料非线性作

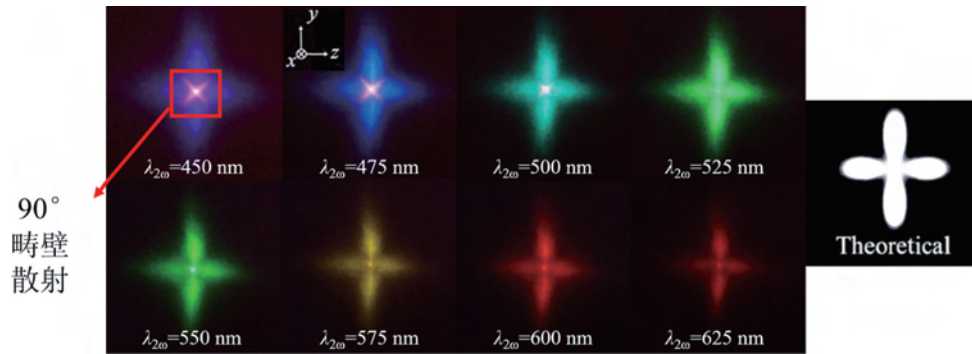


图 13 (左)BCT 晶体 3D QPM 倍频实验获得的倍频光斑和(右)理论模拟的倍频光斑^[21]

Fig. 13 Frequency-doubled laser spots obtained (left) by 3D QPM frequency doubling experiment using BCT crystal and (right) by theoretical simulation^[21]

用的重要依据。研究者在基频光的波长为 1100 nm 时测量了倍频光的功率随着基频光功率的变化情况,如图 14 所示,并将实验得到的数据进行了多项式拟合,获得了良好的二次多项式拟合曲线,这说明倍频光的功率是与基频光的功率的平方成正比的,也说明了该倍频过程是二阶非线性过程。同时研究

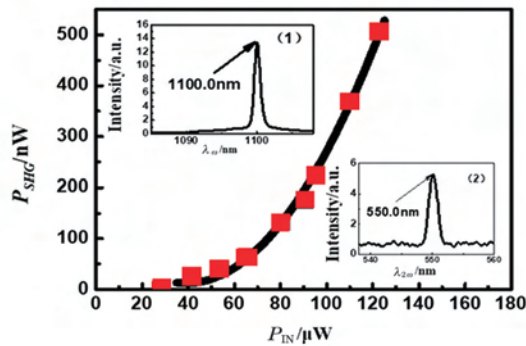


图 14 倍频光功率随基频光功率的变化,其中插图(1)、(2)分别为基频光波长为 1100 nm 时基频光和倍频光的光谱曲线^[21]

Fig. 14 Frequency-doubled laser power versus fundamental power with spectral curves of 1100 nm fundamental laser and its frequency-doubled laser shown in insets (1) and (2), respectively^[21]

者记录了基频光波长为 1100 nm 时的输出波长以及对应的倍频光的波长,结果表明,使用 BCT 进行准相位匹配调制的过程是满足能量守恒的。综合以上现象可以证明,基于三维堆垛随机畴结构调制的 BCT 晶体的非线性光学过程是 3D QPM 倍频过程。

3.3 钛酸钡钙飞秒激光直写三维畴结构与三维准相位匹配

具有自发畴结构的 BCT 晶体虽然可以实现 3D QPM 过程,但是畴结构具有随机性,倍频转化效率低,且无法实现高阶倒格矢参与的 QPM 过程,因而制备可以调控的三维铁电畴结构是深入研究 3D QPM 所必需的。前面提到,目前可以使用飞秒激光直写技术直接在 BCT 晶体中加工三维铁电畴结构,从而实现畴结构可控的 3D NPC。2018 年, Xu 等^[67]使用飞秒激光直写技术在钛酸钡钙晶体中直写了三维畴结构并实现了 3D QPM。报道中使用的飞秒激光直写装置如图 15 所示,使用的光源为 Coherent Mira 飞秒激光器,激光发射波长为 815 nm,脉宽为 180 fs,重复频率为 76 MHz,激光开关由快门(Shutter)进行控制,依次经过半波片和偏振片,通过对半波片角度的调节,可以对入射光的能量进

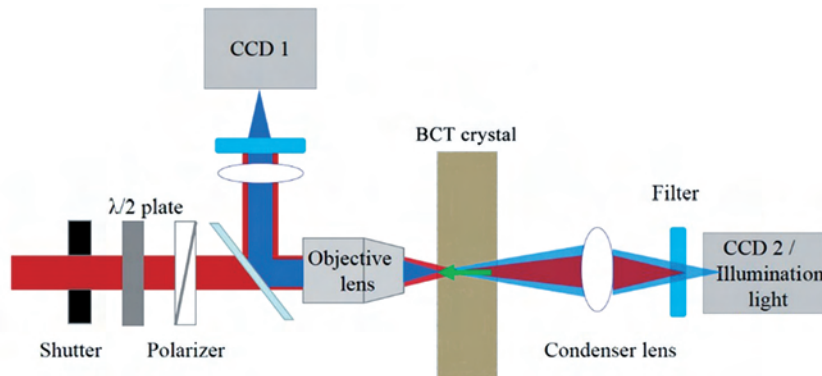


图 15 飞秒激光直写 3D 铁电畴结构的装置示意图^[67]

Fig. 15 Schematic of experimental setup for femtosecond laser direct writing of 3D ferroelectric domain structure^[67]

行连续精准调控,通过对偏振片的调节,可以获得所需的偏振光。实验中使用的激光单脉冲能量经调试后约为 6 nJ,使用聚焦物镜将激光聚焦到 BCT 晶体上,同时使用 CCD 对样品的加工情况进行实时观察,加工时激光的停留时间为 0.5 s。

图 16 所示为 NPC 及其对应的倒格矢。图 16(a) 展示的是二维 NPC,其倒易晶格矢量 $\mathbf{G}_{h,i}$ 被限制在二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 空间调制平面的垂直平面内。

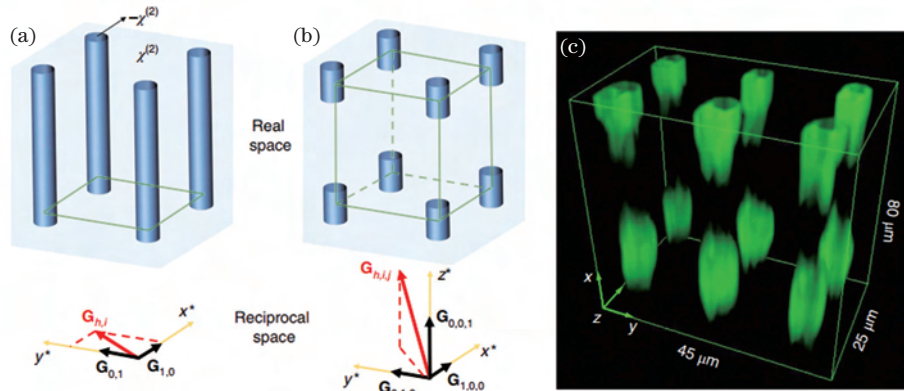


图 16 NPC 及其对应的倒格矢^[67]。(a)二维 NPC 图解;(b)三维 NPC 图解;(c)飞秒激光脉冲在 BCT 晶体中制造的 3D 铁电畴图案的切伦科夫二次谐波显微照片

Fig. 16 NPC and corresponding inverted lattice vectors^[67]. (a) Two-dimensional NPC diagram; (b) 3D NPC diagram; (c) Čerenkov second harmonic micrograph of 3D ferroelectric domain pattern fabricated in BCT crystal by femtosecond laser pulse

在实验中,飞秒激光脉冲在 BCT 晶体内部聚焦,其主表面垂直于晶体学的 x 方向(X 切面),导致形成 θ 形畴结构[图 17(a)]。因为晶体最初包含随机取向的纳米级的 180° 畴,所以 θ 形状源自这些小的随机畴的重新排列,最后这些随机畴合并为两个极性相反的大畴。 θ 状结构的中心水平线始终垂直于 BCT 的极性方向,实际上是分隔两个大型反平行畴的畴壁。利用飞秒激光极化的机理来解释这两个大域的形成。光的非线性吸收导致激光聚焦处材料的高温[图 17(b)],温度梯度在 z 轴上具有两个相反的投影,这也是晶体中自发极化的方向[图 17(c)]。因此,感应的双极热电场[图 17(d)]迫使最初随机的 180° 畴在该电场方向上重新定向,并形成两个大的反平行畴[图 17(e)、(f)]。它们可见的细长轮廓反映了以下事实:对于焦点上的圆柱对称光强度分布,感应热电场的 z 分量负责极化,是不对称的,并且在垂直于 z 的方向上下降得更快,因此该方向上的畴会变窄。

研究者进而通过最简单的二次谐波生成的二阶非线性过程验证了 3D NPC QPM 性能。图 18(a) 给出了一个简单的四边形结构(周期 $\Lambda_x = 64.0 \mu\text{m}$, $\Lambda_y = \Lambda_z = 15.0 \mu\text{m}$)在基频光波长为 $1.6 \mu\text{m}$ (沿晶

通过对 $\chi^{(2)}$ 进行三维调制,得到一个新的自由度,所得的倒格矢 $\mathbf{G}_{h,i,j}$ 位于三维空间中,从而可以补偿任意方向的二次非线性过程的相位失配,如图 16(b) 所示。图 16(c) 展示的是使用飞秒激光脉冲在 BCT 晶体中制造的 3D 铁电畴图案的切伦科夫二次谐波显微照片。畴结构的调制周期是 $\Lambda_x = 64.0 \mu\text{m}$ 和 $\Lambda_y = \Lambda_z = 15.0 \mu\text{m}$ 。激光产生的 3D 畴结构的总尺寸为 $256 \mu\text{m}(x) \times 90 \mu\text{m}(y) \times 120 \mu\text{m}(z)$ 。

体的 x 方向传播)时获得的倍频光光强分布。倍频光的发射包括两个模式:1)位于中心的排列成方格子的倍频光斑;2)外围光斑位于相对于泵浦光束方向较远的位置处,并沿一组同心环分布。尽管方格图案只是标准的非线性拉曼-尼斯衍射,但外围的倍频光斑的出现是非线性相互作用的三维特征的直接证据。为了显示这一点,我们使用了三维准相位匹配条件^[68]:

$$\mathbf{k}_2 = 2\mathbf{k}_1 + \mathbf{G}_{h,i,j}, \quad (21)$$

式中: $\mathbf{G}_{h,i,j} = h\mathbf{G}_a + i\mathbf{G}_b + j\mathbf{G}_c$ 为三维空间中的倒格矢,其中 $|\mathbf{G}_a| = 2\pi/\Lambda_x$, $|\mathbf{G}_b| = 2\pi/\Lambda_y$, $|\mathbf{G}_c| = 2\pi/\Lambda_z$ 。

以倍频光中强点 $\text{SH}_{-2,1,7}$ 的生成为例[图 18(a)中 $h = -2, i = 1, j = 7$],该过程中的相位匹配由晶格矢量 $\mathbf{G}_{-2,1,7}$ 提供。为了量化各个倍频点的发射方向,需要两个角度:波矢 \mathbf{k}_2 和晶体内部(外部) x 轴之间的内部(外部)圆锥角 $\alpha(\beta)$,以及 z 轴与 \mathbf{k}_2 在 $y-z$ 平面上的投影之间的夹角 φ [图 18(b)]。在 $\text{SH}_{-2,1,7}$ 信号下,测得的外部发射角 $\beta = 22.98^\circ$, $\varphi = 8.04^\circ$,与理论计算得到的角度 ($\beta = 22.22^\circ$, $\varphi = 8.13^\circ$)非常吻合。以类似的方式,我们证明了在实验中观察到的所有倍频光的亮点均源于某些三维倒格矢 $\mathbf{G}_{h,i,j}$ 参与的相互作用过程。

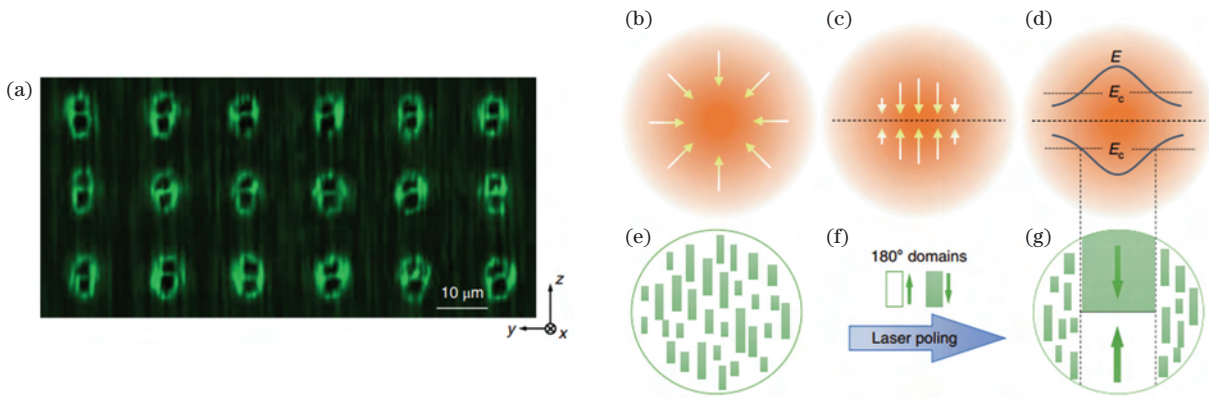


图 17 在 BCT 晶体中利用飞秒激光实现铁电畴反转^[67]。(a)切伦科夫二次谐波显微镜观察到的激光直写的铁电畴结构在 $y-z$ 平面的类似 θ 的畴结构,背景(θ 域周围的弱随机图案)来源于 BCT 晶体中固有的随机亚微米周期畴结构;BCT 晶体中 θ 形畴壁结构的形成机理:(b) BCT 晶体对近红外激光的非线性吸收引起的温度梯度(箭头指向高温区域);(c)焦点处不同位置处的温度梯度在 z 轴方向的投影;引发的(d)一对方向相反的热电场将(e)原本杂乱的随机畴极化成为(f)一对头对头的铁电畴

Fig. 17 Ferroelectric domain reversal in BCT crystal realized by using femtosecond laser^[67]. (a) Laser direct writing of ferroelectric domain structure in $y-z$ plane with θ -like domain structure observed by using Čerenkov second harmonic microscope, in which background (weak random patterns around θ domain) originates from random submicron periodic domain structure inherent in BCT crystal; mechanism of formation of θ -shaped domain wall structure in BCT crystals: (b) temperature gradient induced by nonlinear absorption of near-infrared laser by BCT crystal (arrows pointing to high temperature region); (c) projection of temperature gradient along z -axis direction at different positions around focal point; (d) pair of oppositely oriented thermoelectric fields used to polarize (e) originally disordered random domains into (f) pair of head-to-head ferroelectric domains

为了更好地了解三维准相位匹配过程,将矢量相位匹配条件分为纵向和横向分量:

$$k_2 \cos \alpha = 2k_1 + hG_a, \quad (22)$$

$$k_2 \sin \alpha = \sqrt{2(iG_b)^2 + (jG_c)^2}. \quad (23)$$

纵向相位匹配条件(22)式的实现对于实现有效的倍频光输出是至关重要的,因为它可以确保倍频光的功率随交互距离的增长而单调增长。在该种情形下,非线性相互作用也称为非线性切伦科夫型倍频^[69]。在二维非线性光子晶体中,切伦科夫型倍频的发散角仅由基频光和倍频光的折射率确定。这意味着对于特定类型的相互作用,通常可以观察到单个锥形倍频光斑发射。在 3D NPC 中,输入到 3D NPC 中的基频光会在晶体中以一定角度产生一系列圆锥型切伦科夫型倍频光束,其角度是由 $\chi^{(2)}$ 非线性的纵向周期性调制确定的角度 α_h [图 18(c)]: $\alpha_h = \arccos [(n_1 + h\lambda_2/\Lambda_x)/n_2]$, 其中 n_1 和 n_2 分别是非线性晶体在基频光和倍频光波长处的折射率。当非线性的纵向调制不存在时($h=0$), 只在角度 $\alpha_0 = \arccos (n_1/n_2)$ 处存在基本的切伦科夫型倍频光发射。

(23)式控制的是三维准相位匹配过程中的横向相位匹配条件,(23)式增强了沿特定横向方向的谐

波发射。当与切伦科夫型倍频发射结合时,(23)式定义了切伦科夫环上强倍频光束的方位角位置。即横向和纵向相位匹配条件得到了同时满足,这表明三维非线性布拉格定律得以实现。因此,为了获得方位角 φ 处倍频光的有效发射,应选择非线性光子晶体的横向周期,使得 $\Lambda_y = i\lambda_2 \sqrt{1 + \tan^2 \varphi} \div (n_2 \sin \alpha)$ 和 $\Lambda_z = j\Lambda_y / (i \tan \varphi)$ 。

值得注意的是,切伦科夫环上的倍频光的强度峰值在不同方位角下是不一致的。对于接近 $\varphi=0$ 或 π 的方位角,倍频光通常具有更强的发射[图 18(d)]。在弱转换状态下,准相位匹配的倍频光的强度为 $I_2 \propto (c_{h,i,j})^2 d_{\text{eff}}^2$, 其中 $c_{h,i,j}$ 为傅里叶变换系数, d_{eff} 为有效非线性系数,它依赖于相互作用光束的偏振和晶体内部的发射方向。考虑到各个反向域的特定 θ 形状以及相互作用几何的有效非线性,我们计算了预期信号强度(在 $h=-2$ 处)与方位角的关系[图 18(e)],理论计算结果与实验得到的值非常吻合。

以共线相互作用为例,研究者研究了飞秒激光直写三维畴结构获得的 NPC 中的倍频光的转换效率。在畴结构的厚度为 $128 \mu\text{m}$ 和纵向周期为 $\Lambda_x = 25.6 \mu\text{m}$ 的晶体中进行表征,当基频光的峰值功率

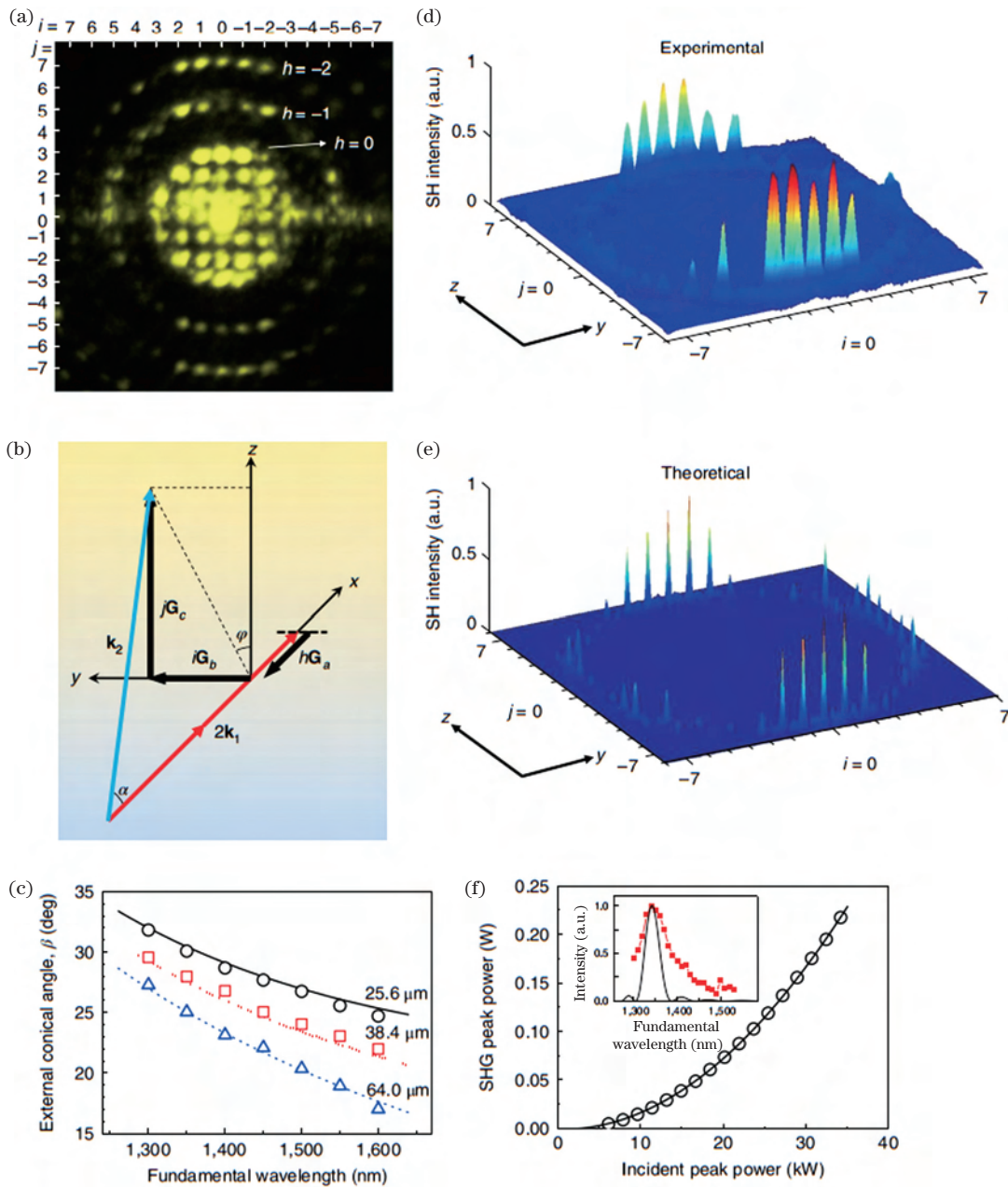


图 18 3D QPM 倍频现象^[67]。(a)在简单的四方铁电畴结构中观察到的远场倍频光斑图案,倍频光波长为 800 nm;(b)三维铁电畴结构调制的 3D QPM 示意图;(c) $h = -1$ 倍频环的发散外角随基频光波长和 Λ_x 的变化规律(曲线为理论值,空心点为测量值);(d)实验和(e)理论中 $h = -2$ 切伦科夫环上各倍频亮点的分布;(f) $\Lambda_x = 25.6 \mu\text{m}$ 的三维畴结构调制的共线倍频光功率与基频光功率的关系(空心点为实测值,实线为二次拟合曲线),插图为倍频光功率随波长的变化(实心点为实验值,曲线为理论计算值)

Fig. 18 3D QPM frequency-doubling phenomenon^[67]. (a) Far-field frequency-doubling spot pattern observed in simple tetragonal ferroelectric domain structure with frequency-doubling light wavelength of 800 nm; (b) schematic of 3D QPM of 3D ferroelectric domain structure modulation; (c) divergence outer angle of frequency-doubling loop with $h = -1$ versus fundamental wavelength and Λ_x (curve represents theoretical value, hollow point represents measured value); (d) experimental and (e) theoretical distributions of frequency-doubling bright spots on Čerenkov ring with $h = -2$; (f) relationship between fundamental frequency optical power and colinear frequency-doubling optical power modulated by 3D domain structure with $\Lambda_x = 25.6 \mu\text{m}$ (hollow point represents measured value, and solid curve represents quadratic fitting curve), and inset shows frequency doubling optical power as a function of wavelength after annealing (solid point represents experimental value, and curve represents theoretical calculation value)

为 35 kW, 倍频光波长为 $\lambda_2 = 670 \text{ nm}$ 时, 获得的倍频光的峰值功率为 2.3 W [图 18(f)]。考虑到来自 BCT 晶体前后表面的菲涅耳反射, 归一化内部转换效率为 $1.7 \times 10^{-6} \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。实验中对共线准相位匹配中倍频光的功率随波长的变化规律也进行了测量, 与理论结果吻合 [图 18(f) 插图]。

此外, 还进行了 BCT 晶体 3D 铁电畴结构的可擦除特性研究, 将激光加工后的具有畴结构的样品进行退火处理, 当退火温度低于居里温度时 (95 ~

100 °C), 如图 19(a) 所示, 畴结构保持不变; 当退火温度达到 120 °C 并缓慢降低至室温时, 从图 19(b) 中可以看出, 畴结构被擦除。实验中在畴结构附近制作了一系列组成三角形的光损伤点以标记畴结构的位置, 可以看出, 退火前后标记的点清晰可见。这也验证了当温度升至居里温度时, BCT 晶体将呈现顺电立方相, 相应的畴结构会消失。因此, 利用畴结构的可擦除特性, 对加工不理想的畴结构进行擦除后再重新加工, 这可以提高材料的重复利用率。

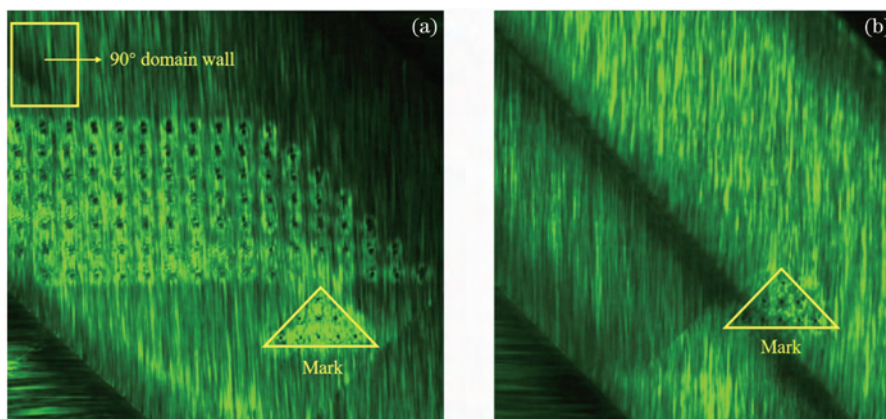


图 19 BCT 晶体畴结构的可擦除特性^[67]。(a) BCT 在居里温度以下退火后的切伦科夫二次谐波显微图像; (b) BCT 在居里温度以上退火后的切伦科夫二次谐波显微图像

Fig. 19 Erasable properties of domain structures in BCT crystals^[67]. (a) Čerenkov second harmonic microscopic image of BCT after annealing below Curie point; (b) Čerenkov second harmonic microscopic image of BCT after annealing above Curie point

3.4 自发调制的三维铁电超晶格晶体钽铌酸钾的准相位匹配

铁电体的极化方向决定了 QPM 条件。在前面提到的一维、二维或三维准相位匹配中, 为了实现有效的非线性频率转换, $|\Delta k| = 0$ 的条件对晶体切割方向和入射光的偏振均具有严格的限制。例如, 在具有上下铁电畴的周期性极化 LN 晶体中, 入射光的通光方向应沿晶体的 x 向, 以利用其最大的非线性磁化率 d_{33} , 并且基频光和倍频光的偏振方向应与 z 方向一致^[48]。因此, 打破这种约束对非线性光子晶体将会产生深远的影响。可以通过铁电畴的空间旋转来打破这种约束, 因为这些复合旋转畴可以提供任意方向的三维倒格矢以实现不同类型的相位匹配。

居里温度是调节铁电畴内部极化的关键因素, 而离散畴在居里温度附近可以重构^[70]。钙钛矿钽铌酸钾 [$\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ (KTN)] 晶体具有连续的固溶体, Ta 与 Nb 的原子数分数比值可调^[71]。值得注意的是, KTN 晶体会随着温度的减小依次变为具有顺电立方相、铁电四方相和铁电正交相对称性的晶体, 如图 20(a) 所示。相应的 KTN 的居里温度随

Ta 与 Nb 的原子数分数比值的波动而变化。当 Ta 的原子数分数约为 0.5 时, 在大约 300 K 时发生铁电正交相向四方相的转变; 在 400 K 时铁电四方相向顺电立方相转变。因此, 在适当的 Ta 与 Nb 的原子数分数比值下, 可以在室温下形成复合铁电畴, 极化方向沿三维方向分布。三维方向分布的铁电畴具有新的物理性质, 包括大的二次电光系数^[72]、大的宽带折射^[73]和无衍射光波^[74]等。受到这一点启发, 2020 年 Li 等^[75]通过选择合适的 Ta 与 Nb 的原子数分数比值, 并在 KTN 晶体中加入外源元素, 得到了第一个具有空间旋转铁电畴和二次调制磁化率的天然 3D NPC。研究者还研究了 KTN 晶体的线性光学和非线性光学特性, 实现了 450 ~ 600 nm 的宽带倍频光产生。

采用提拉法生长出室温下具有四方相 ($P4mm$ 空间群) 的 KTN 晶体^[76]。X 射线光电子能谱 (XPS) 测量结果显示, Ta 与 Nb 的半定量比为 0.56 : 0.44 [图 20 (b)], 表明 KTN 的化学式为 $\text{KTa}_{0.56}\text{Nb}_{0.44}\text{O}_3$ 。磁滞 P-E 环 [图 20(c)] 表现出标准的铁电行为, 其中正、负饱和极化强度分别为

16.98 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $-16.69 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 正、负矫顽场强度分别为 3.68 kV/cm 和 $-2.44 \text{ kV}/\text{cm}$ 。差示扫描量热法(DSC)测量结果[图 20(d)]显示,KTN 的居里温度在 40 °C 附近,这远低于 LN 的居里温度 ($\sim 1140 \text{ }^\circ\text{C}$) 和 BCT 的居里温度 ($\sim 107 \text{ }^\circ\text{C}$)。KTN 中相对较低的居里温度归因于氧八面体中较小的 B 位偏心距离。因此,KTN 晶体中的离散铁电畴会进行能量竞争,从而重构成具有空间分布极化的 3D 铁电超晶胞。用偏光显微镜观察了生长态 KTN 晶体中的铁电畴,如图 21(a)所示,可以清晰地观察到 90° 畴壁和 180° 畴壁,其分别表示水平畴

和垂直畴的面内极化方向。对观察到的铁电畴的周期长度进行统计,结果如图 21(b)所示,随机畴的周期长度范围为 $1.59 \mu\text{m} < w < 8.27 \mu\text{m}$,其中周期长度为 $3 \sim 3.5 \mu\text{m}$ 的畴结构占比最多,进而可以得到倒格矢的范围为 $0.38 \mu\text{m}^{-1} < |\mathbf{G}| < 1.98 \mu\text{m}^{-1}$,因此该晶体满足宽波段的准相位匹配条件。这种复合铁电畴结构由不同极化方向的 90° 和 180° 畴组成。KTN 晶体是一种典型的钙钛矿铁电晶体,其自发极化沿原胞的四重轴有 6 个可能的方向,这使得组成 KTN 的铁电晶体在不同方向上同时具有 180° 畴和 90° 畴。在居里点附近,KTN 晶体的三维空间中的

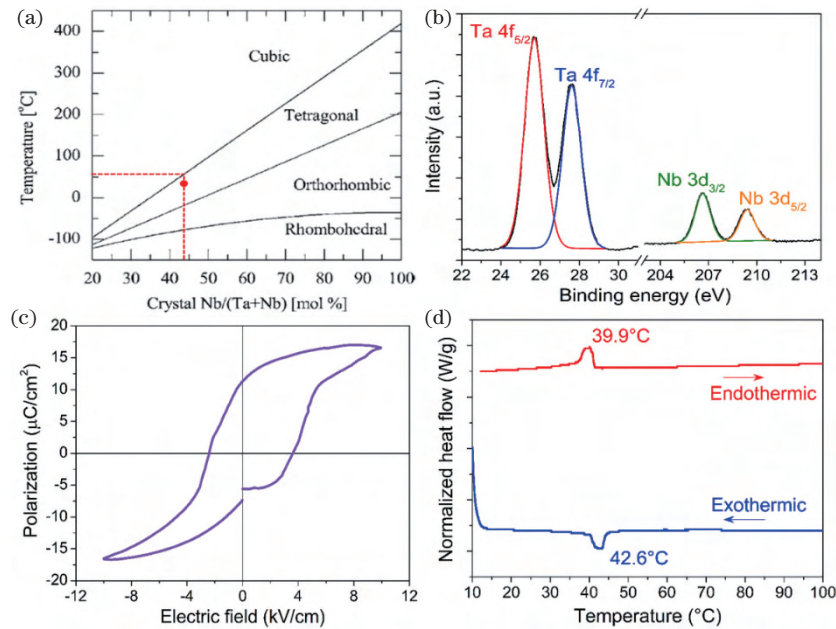


图 20 样品表征^[75]。(a)KTN 晶体结构相图;(b)KTN 晶体 Ta 4f 与 Nb 3d 的光电子峰及其相应的拟合曲线;
(c)KTN 晶体的电滞回线;(d)差示扫描量热法(DSC)测试的 KTN 晶体的吸热和放热效应曲线

Fig. 20 Sample characterization^[75]. (a) Phase diagram of KTN crystal structure; (b) photoelectron peaks of Ta 4f and Nb 3d in KTN crystal and their corresponding fitting curves; (c) electrical hysteresis loop of KTN crystal; (d) endothermic and exothermic effect curves of KTN crystal measured by differential scanning calorimetry (DSC)

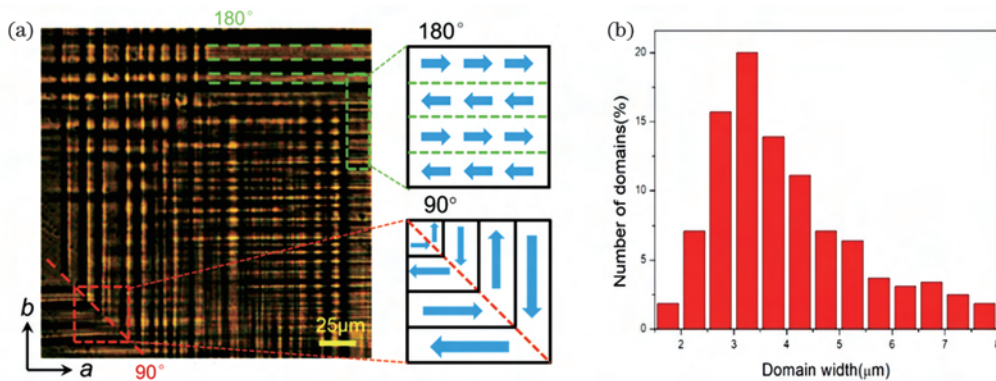


图 21 样品表征^[75]。(a)偏光显微镜下 KTN 晶体 a-b 面铁电畴结构图像;
(b)KTN 晶体 180° 随机畴的周期长度统计分布结果

Fig. 21 Sample characterization^[75]. (a) Image of ferroelectric domain structure on a-b plane of KTN crystal under polarized light microscope; (b) statistical distribution result of period length for KTN crystal 180° random domain

180°畴和 90°畴重新组合成新的周期结构,并相互镶嵌在一起形成超晶胞。超晶胞以魔方立方模式周期性排列在晶体中[图 22(a)],因此超级胞中的铁电畴可以形成一种新型的三维结构。如图 22(b)、(c)所示, x 、 y 、 z 三个方向同时存在铁电极化。换句话

说,这种偏振分布允许偏振入射光沿三个方向进行 QPM。这种天然的三维铁电超晶胞不同于之前报道的由 LN 和 BCT 组成的人工 3D NPC。据我们所知,这是第一个不借助于任何电光极化制造的自发的 3D NPC。

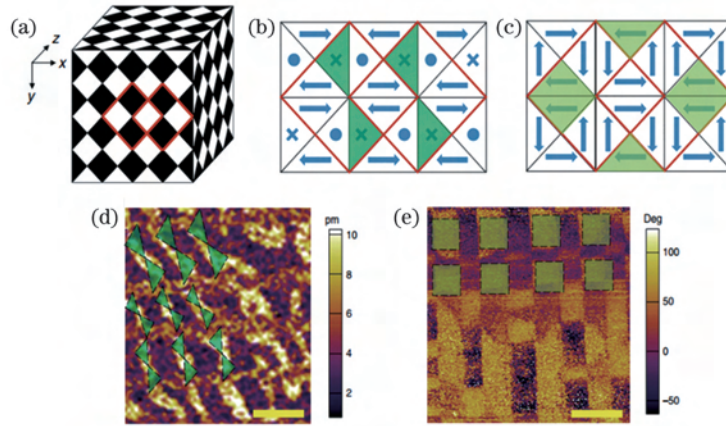


图 22 KTN 的晶体结构和铁电畴分布^[75]。(a) KTN 晶体中天然魔方结构的立方畴示意图;(b) KTN 晶体 x - y 平面铁电畴(面外)的结构模型,其中 \times 和 \cdot 表示内部和外部极化;(c)KTN 晶体 x - y 平面中铁电畴(平面内)的结构模型;同一区域中 KTN x - y 平面的(d)垂直 PFM 振幅图像和(e)横向 PFM 相位图像,其中比例尺为 $2 \mu\text{m}$

Fig. 22 Crystal structure and ferroelectric domain distributions of KTN^[75]. (a) Schematic of cubic-like domain of natural Rubik's cube structure in KTN crystal; (b) structure model of x - y plane ferroelectric domain (out-of-plane) of KTN crystal with \times and \cdot indicating internal and external polarization; (c) structure model of x - y plane ferroelectric domain (in-plane) of KTN crystal; (d) vertical PFM amplitude image and (e) transverse PFM phase image of KTN x - y plane in same area with scale bar of $2 \mu\text{m}$

压电响应力显微镜(PFM)的结果也验证了以上的说法。图 22(d)、(e)显示了 KTN 的畴结构,数据显示了纵向(面外)分量和横向(面内)分量的极化分布。振幅图像中的明暗对比反映了每个区域压电响应的相对幅度(相位)。可见纵向和横向图像中同时存在周期性的域结构。图 22(b)中的深色区域代表图 22(d)中的亮点,图 22(c)中的深色块与图 22(e)中的亮点相关。纵向 PFM 图像显示的畴区形状为沙漏形,横向 PFM 图像显示的畴区为准正方形分布,这证明了周期性的面外和面内极化自发地存在。这种奇异而稳定的铁电畴排列在 KTN 晶体中,提供了一个引人注目的光学响应。

根据菲涅耳-基尔霍夫衍射理论,远场观测到的夫琅费衍射场的分布可以看作是衍射光栅的倒置晶格矢量空间的强度分布。图 23(a)为 KTN 超晶体 Bragg 衍射示意图,图 23(b)、(c)分别为激光通过 a 切和 c 切 KTN 样品时的衍射光斑。可以看出,波长为 632.8 nm 的激光通过晶体后,在远场产生了强烈的各向异性衍射。它们在低温固体中表现为 X 射线衍射的光学类似物。衍射图可以清晰地显示一阶和二阶布拉格衍射,表明在 a 切和 c 切样品中,

KTN 晶体的内部结构同时具有多个维度。如图 22 所示,KTN 晶体在 x - y 、 y - z 平面(45° 、 90° 、 135° 、 180° 方向)上具有多维周期结构。根据铁电晶体学,铁电晶体中 90° 畴壁与晶体主轴方向成 45° ,而 180° 畴壁平行或垂直于晶体主轴方向。只有在铁电超晶

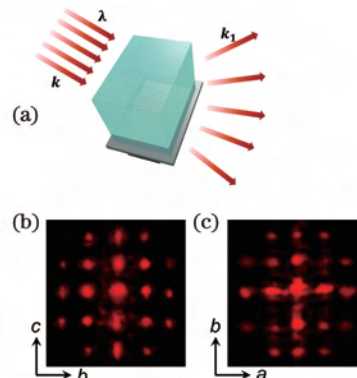


图 23 KTN 晶体的线性光学响应^[75]。(a) KTN 超晶体 Bragg 衍射示意图;室温下(b)a 切和(c)c 切 KTN 晶体样品的可见激光 Bragg 衍射光斑

Fig. 23 Linear optical response of KTN crystal^[75]. (a) Bragg diffraction diagram of KTN supercell; visible laser Bragg diffraction spots of (b) a cut and (c) c cut KTN crystal samples at room temperature

胞中同时存在 90° 和 180° 畴时, KTN 晶体才能在晶体平面上同时具有 6 个方向上的周期性铁电畴结构。这些铁电畴微结构引起折射率周期性振荡, 使光产生线性衍射。因此, 观察到的 Bragg 衍射结果与 KTN 晶体中的多周期结构一致。这种超晶胞的晶胞常数与可见激光的波长成比例, 相当于原始细胞常数的 104 倍。根据 Bragg 衍射理论, 远场一阶 Bragg 衍射角度 θ 满足 $2d \sin \theta = \lambda$, 通过测量衍射角计算得到的超晶胞参数 d 为 $4.53 \mu\text{m}$ 。

在铁电晶体中, 晶体的正负非线性系数随铁电畴的极化方向变化。周期性 180° 铁电畴图案提供了一个有效的倒易矢量来补偿折射率色散引起的相位失配, 从而实现了二次谐波强度的有效增长。然而, 90° 铁电畴不能提供非线性系数调制来补偿相位失配。因此, 通过二次谐波显微镜可以清楚地观察到超级单体的畴结构。用飞秒激光 (1030 nm 波长, 2 MHz 重复频率, 250 fs 脉冲宽度) 照射 KTN 晶体, 图 24(a) 所示为 KTN 超晶胞近场二次谐波光斑成像示意图。在显微镜下捕获倍频光, 得到图 24(b)、(c) 所示的倍频显微图像, 反向的周期性 180° 铁电畴可以沿两个正交方向提供倒格矢, 从而产生有效倍频光 (亮斑) 输出。然而, 正交铁电畴沿 45° 方向的边界是 90° 畴壁, 没有提供显著的倒易晶格来产生高倍频强度, 从而产生暗区。因此, 倍频图像中的亮点代表 180° 域区域, 暗点代表 90° 域区域。与 Bragg 衍射类似, 倍频图像在 x - y 和 y - z 平面 (45° 、 90° 、 135° 和 180° 方向) 上也具有多维周期结构, 这与图 22 中的铁电畴分析一致。实验中

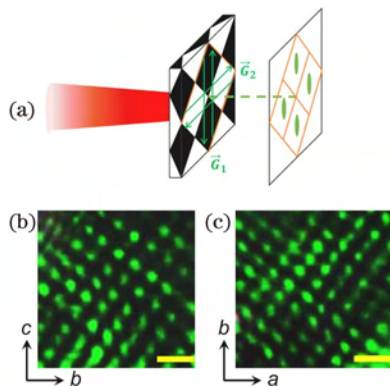


图 24 KTN 晶体的非线性光学响应^[75]。(a) KTN 超晶胞近场二次谐波光斑成像示意图; KTN 晶体中 (b) b-c 面和 (c) a-b 面的倍频显微图像, 其中比例尺为 $25 \mu\text{m}$

Fig. 24 Nonlinear optical response of KTN crystal^[75]. (a) Schematic of near-field second harmonic spot imaging of KTN supercell; second harmonic microscopy images of (b) b-c and (c) a-b planes in KTN crystal with scale bar of $25 \mu\text{m}$

统计了沿 a 和 c 切向的 KTN 晶体超晶胞的宽度, 如图 25 所示, 最窄和最宽的超晶胞的宽度分别为 $3.4 \mu\text{m}$ 和 $9.6 \mu\text{m}$, 基本覆盖了布拉格衍射计算结果。并且可以看出, a - b 面和 b - c 面中的倍频光斑与光斑尺寸相差不大, 这与远场衍射一样证明了 KTN 晶体中的超晶胞是三维空间分布的。以上是通过线性和非线性光学手段, 分别在倒空间和正空间证明了 KTN 晶体三维超晶胞结构的存在。

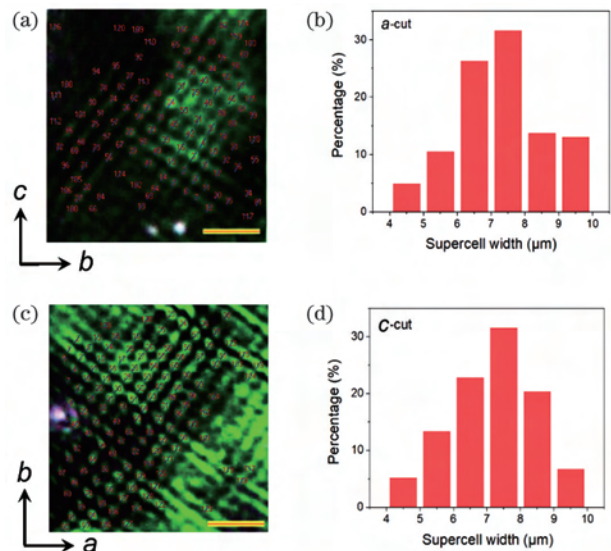


图 25 超晶胞的统计分布^[75]。(a)(b) x 切向 KTN 晶体中超晶胞的统计分布; (c)(d) z 切向 KTN 晶体中超晶胞的统计分布

Fig. 25 Statistical distributions of supercells^[75]. (a)(b) Statistical distributions of supercells in x -direction KTN crystal; (c)(d) statistical distributions of supercells in z -direction KTN crystal

KTN 晶体结构属于四方结构, 4mm 点群, 在克萊曼对称下非线性光学系数张量为

$$d_{i'j'} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (24)$$

式中: 非线性光学系数^[77]为 $d_{15} = 25 \text{ pm/V}$, $d_{31} = 20 \text{ pm/V}$, $d_{33} = 84 \text{ pm/V}$ 。在 KTN 晶体中, 由于铁电畴对非线性系数和铁电畴三维分布的调制, 非线性磁化率系数在三维空间中也呈周期性分布。利用旋转的指数表示, 旋转矩阵 \mathbf{R}_i 可表示为 $\mathbf{R}_i = \exp \boldsymbol{\theta}_i$, $\boldsymbol{\theta}_i$ 表示为

$$\boldsymbol{\theta}_i = \begin{pmatrix} 0 & -\theta_z & \theta_y \\ \theta_z & 0 & -\theta_x \\ -\theta_y & \theta_x & 0 \end{pmatrix}, \quad (25)$$

式中: θ_x , θ_y 和 θ_z 分别是沿着 x , y 和 z 主轴旋转的角度。转换后的非线性光学系数的张量表示为

$t_{i'j'} = \mathbf{R}_{i'} \mathbf{d}_{ij} \mathbf{R}_{j'}^T$, 其中 $\mathbf{R}_{i'}$ 是 \mathbf{R}_i 的转置矩阵, KTN 晶体的旋转角度分别为 90° 、 180° 和 270° 。除了空间调制的非线性磁化率外, 三维铁电极化分布还提供了丰富的三维倒格矢来满足二次谐波的相位匹配条件。如图 26(a) 所示, 三维倒格矢可以表示为

$$\mathbf{G}_{lmn} = l\mathbf{G}_{100} + m\mathbf{G}_{010} + n\mathbf{G}_{001}, \quad (26)$$

式中: l, m, n 是整数; $\mathbf{G}_{100}, \mathbf{G}_{010}, \mathbf{G}_{001}$ 是沿 x 轴、 y 轴和 z 轴方向的倒格矢。倍频现象完全不同于普通的非线性拉曼-尼斯衍射和布拉格衍射, 它类似于多个准相位匹配的叠加。在理论上, 我们首先只考虑非线性条件下 KTN 晶体的倍频光斑分布。假设

波长为 1064 nm 的基本激光束为高斯分布, 可以理论计算出倍频光斑的分布。图 26(b) 显示了基频矢量与超晶格倒格矢不共线时拉曼-尼斯衍射准相位匹配效应产生的倍频光斑。准相位匹配条件表示为光栅以及 KTN 晶体在三维空间中的超晶格倒格矢。考虑到 KTN 晶体的三维周期结构和明显的衍射效应, 基频光入射到 KTN 晶体上会产生各种各样的衍射光。基频衍射光与不同方向的超晶格倒格矢 $|\Delta\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_{2w} - 2\mathbf{k}_w - \mathbf{G}_{j,k}| = 0$, 其中 $\mathbf{G}_{j,k}$ 是基本矢量 \mathbf{G}_{010} 和 \mathbf{G}_{001} 的线性叠加, 并补偿了不同方向上的相位失配。图 26(c) 显示了基频和倍频光与超晶格

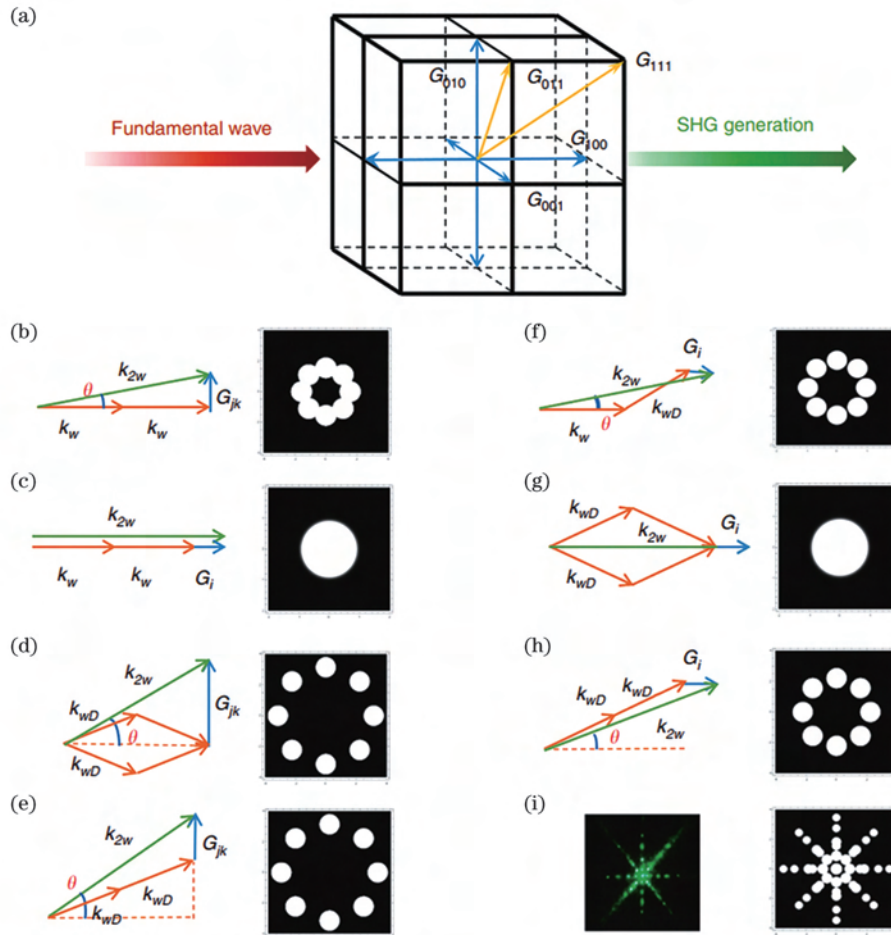


图 26 基于实验和模拟生成的 3D KTN 晶体产生二次谐波^[75]。(a)KTN 晶体超晶胞 3D 倒格矢示意图;KTN 超晶体中各个准相位匹配过程的理论拟合以及与实验结果对照;(b)二维非线性 Bragg 衍射光斑;(c)共线准相位匹配产生的二次谐波光斑;(d) (e)基频衍射光与入射光垂直面的二维倒格矢相互作用产生的二次谐波光斑;(f)~(h)基频衍射光与入射光方向倒格矢相互作用产生的二次谐波光斑;(i)倍频实验与理论拟合结果的对照

Fig. 26 Second harmonic generation based on 3D KTN crystal generated by experiment and simulation^[75]. (a) Schematic of 3D inverse lattice vector of KTN crystal supercell; theoretical fitting of each QPM process in KTN supercell and comparison with experimental results: (b) two-dimensional nonlinear Bragg diffraction spot; (c) second harmonic spot generated by collinear QPM; (d) (e) second harmonic spots generated by interaction of fundamental frequency diffracted laser with two-dimensional inverse lattice vector in vertical plane of incident laser; (f)-(h) second harmonic spots produced by interaction of fundamental frequency diffracted laser with inverse lattice vector in direction of incident laser; (i) comparison of second harmonic results obtained by experiment and theoretical fitting

倒格矢共线时的准相位匹配情况。此外, KTN 超晶胞还提供了 45°、90°、135°、180°等方向上的周期性矢量实现准相位匹配, 产生倍频光。图 26(d)~(h) 显示了不同方向的衍射基频光与超晶格倒格矢相互作用产生的倍频光斑。综上所述, 在 KTN 晶体中通过三维准相位匹配得到的总倍频光斑是四重图, 这与实验结果很好地吻合[图 26(i)]。这也证明了 KTN 晶体中三维铁电超晶胞的存在。

最后, 测量了不同偏振态下的三维准相位匹配倍频光的光斑和强度。实验装置如图 27(a) 所示。P1 和 P2 分别为 KTN 样品前后的起偏片和检偏片。

图 27(b)、(c) 分别为入射激光沿 b 轴和 c 轴偏振时的倍频光斑图像。在 KTN 非线性光子晶体中, 准相位匹配条件下入射光偏振的限制被打破。对于 a 切向的 KTN 晶体, 在 b 和 c 方向上同时存在周期性的上下铁电极化。因此, 当基频光沿 b 和 c 方向偏振时, 得到的倍频光光斑是相同的。这表明三维旋转铁电超晶胞提供了空间非线性系数调制, 打破了传统准相位匹配晶体对入射光偏振和晶体方向的严格限制, 传统的准相位匹配晶体只有一个方向的偏振可以实现相位匹配。从这个角度来看, KTN 晶体在实际应用中有了很大的改进。

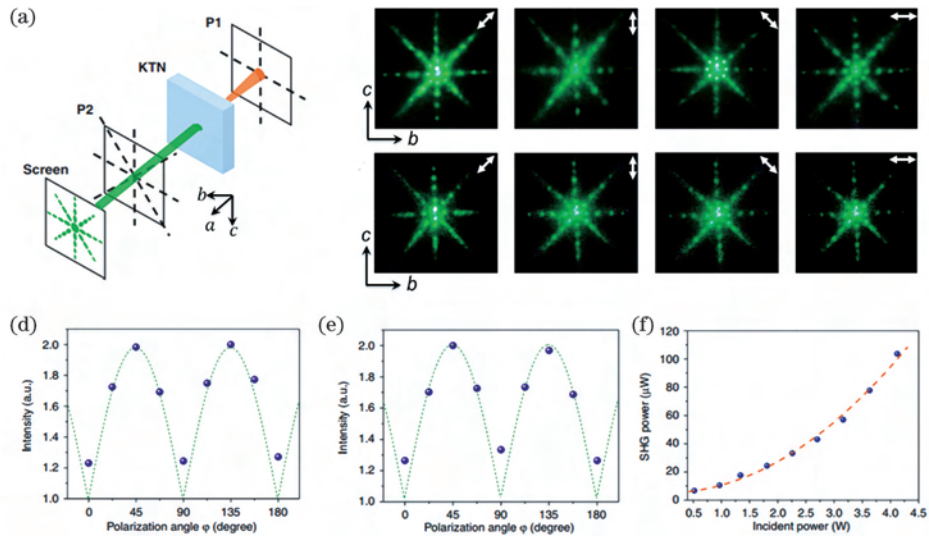


图 27 不同极化的二次谐波强度分布图^[75]。(a) 三维准相位匹配倍频实验装置示意图; (b) 入射基频光偏振方向沿 b 轴时的倍频光斑分布; (c) 入射基频光偏振方向沿 c 轴时的倍频光斑分布; (d) 入射基频光偏振方向沿 b 轴时的倍频光在不同偏振态下的相对强度; (e) 入射基频光偏振方向沿 c 轴时的倍频光在不同偏振态下的相对强度; (f) 倍频光功率与基频光功率之间的二次关系曲线

Fig. 27 Second harmonic intensity distribution images for different polarizations^[75]. (a) Schematic of experimental setup for 3D QPM second harmonic generation; (b) second harmonic spot distribution when incident fundamental laser is polarized along b-axis; (c) second harmonic spot distribution when incident fundamental laser is polarized along c-axis; (d) relative intensity of second harmonic laser at different polarization states when incident fundamental laser is polarized along b-axis; (e) relative intensity of second harmonic laser at different polarization states when incident fundamental laser is polarized along c-axis; (f) quadratic relationship curve between second harmonic laser power and fundamental laser power

如上所述, 铁电畴在一个方形超晶胞中可以分为四个区域, 它们的极化方向相互垂直, 分别为 90°、180°、270°和 360°。倍频光同时具有两个偏振态, 总的倍频光的强度是两个偏振态强度的叠加。因此, 倍频光的强度应满足 $P_{SHG} \propto (|\cos \varphi| + |\sin \varphi|)^2$, 其中 φ 为 P2 与 c 轴之间的夹角。如图 27(d)、(e) 所示, 倍频光的强度在角度 φ 为 45°和 135°时达到最大, 在角度 φ 为 0°和 90°时减小到最小, 这与分析和计算结果完全一致。不同偏振态的入射激光沿不同方向的非线性性能的相似性

表明, KTN 中的铁电畴旋转消除了一维、二维和三维相位匹配的严格方向的限制^[33]。图 27(f) 是在入射光的波长为 1064 nm 时, 倍频光功率与基频光功率之间的二次关系曲线图。当泵浦功率为 4.12 W 时, 倍频光强度为 103.67 μ W, 倍频光的共线转换效率为 2.52×10^{-5} 。这与 3D NPC BCT 晶体相当^[67], 但略小于三维非线性 LN 晶体^[48], 这可能归因于 KTN 中复杂畴壁上的额外散射。这种转换效率可以通过优化实验设备、晶体质量和入射功率来进一步提高。此外, 合理控制周期和占空比

可以在三维 KTN 光子晶体中产生丰富的非线性图案。

除了 1064 nm 外, KTN 晶体还支持基频光波长为 900~1200 nm 的宽带倍频光产生。如图 28(a)所示, 在 450, 530, 570, 600 nm 处观察到宽范

围的倍频光信号。同时还测量了基频光波长为 900, 1040, 1160 nm 时的倍频光的输出功率, 如图 28(b)、(c)、(d)所示。入射功率与倍频光的功率的二次关系表明, KTN 具有广阔的铁电畴, 可以实现宽带准相位匹配。

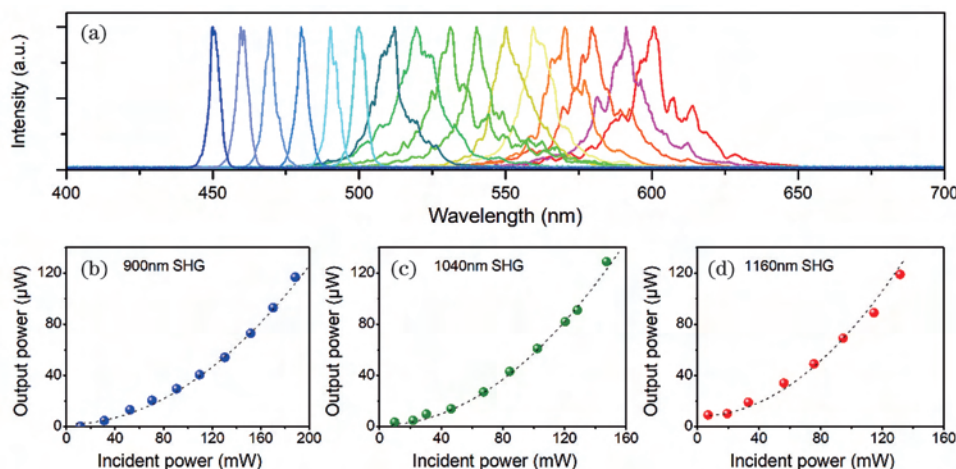


图 28 实验结果^[75]。(a) a 切向的 KTN 晶体的宽带倍频光谱; 基频光波长为 (b) 900, (c) 1040, (d) 1160 nm 时倍频光功率与入射功率的关系

Fig. 28 Experimental results^[75]. (a) Broadband second harmonic spectra of a-direction KTN crystal; second harmonic power versus incident power for fundamental laser wavelengths of (b) 900 nm, (c) 1040 nm, and (d) 1160 nm

4 结束语

重点介绍了三维准相位匹配理论和实验验证, 在 LN、BCT 和 KTN 晶体中分别实现了三维准相位匹配, 并获得了有效倍频光输出。三维准相位匹配技术提供了非线性光学相互作用的新的可行性方案, 并获得了更多的应用, 包括用于不同非线性过程的级联 QPM、非线性 Talbot 成像、片上纠缠光源、太赫兹辐射、三维非线性全息术和光束整形等。近年来, NPC 在全息方面的应用又有了一些最新的报道, 例如采用光子轨道角动量编码的大容量非线性全息技术^[78-79]和三维非线性体全息技术^[80]等。丰富的相干光源还可以应用于基础原子、分子和光学物理学, 尤其是具有宽光谱仪和高分辨率的先进科学仪器。综述了几种三维非线性光子晶体的研究进展, 包括人工制作的 3D NPC LN 和 BCT 晶体以及自发的 3D NPC BCT 和 KTN 晶体。

其中作为最流行的 NPC 材料, LN 晶体可以被轻松获得并被实验验证, 并且该实验与当前的非线性光学调制技术兼容。激光直写的要求相对容易满足, 尤其是沿纵深方向, 且该技术很容易应用于包括 LiTaO₃ 和 KTP 晶体在内的各种非线性晶体中。另外, 这种激光直写方法可以有效地用于制造更复

杂的非线性光子结构, 并对非线性光波进行精确的三维处理, 在非线性光束整形、非线性成像、三维非线性全息等方面具有潜在的应用前景。此外, 采用激光擦除的方法在 LN 波导中可制备 3D 非线性结构, 并通过将波导纤芯设计成两个或四个部分, 可实现并行的多波长频率转换, 从而实现紧凑的设计。

在铁电 BCT 晶体中, 利用紧密聚焦的飞秒激光脉冲进行 3D 铁电畴加工, 产生的 3D NPC 能够补偿任意方向的二阶非线性光学过程的相位失配。这里使用的光学极化方法与其他现有的光学制造技术完全兼容, 包括常见的飞秒激光写入折射率结构, 该项成果为实现三维非线性集成光子器件的单片制造铺平了道路。

作为一种可调制二次非线性极化的工程材料, KTN 晶体被广泛用于许多需要产生和控制新频率光的领域。它打破了入射光偏振和晶体方向的严格限制, 可在宽光谱范围内实现 QPM 条件。天然形成的 KTN 显示出丰富的倒格矢, 打破了传统极化非线性光子晶体对入射光偏振方向和晶体方向的严格要求。它很容易与激光写入技术兼容, 这意味着有可能创建分层非线性光学调制。因此, 这种钙钛矿铁电体中的三维非线性光子晶体在光通信、非线性成像和片上信号处理中具有广泛的应用。

准相位匹配技术利用二阶非线性系数的周期调制结构,将倒格矢引入频域内参与相位匹配过程,以弥补非线性光学过程中的相位失配,从而实现能量在相互作用光波间的高效转换,具有灵活多变的技术特点,已被广泛应用于多个领域。实现准相位匹配过程的关键在于选取合适的周期结构,目前常用的是有铁电畴结构的铁电晶体。自准相位匹配理论提出以来,随着材料制备工艺特别是电场极化技术的发展,研究者先后制备了具有多种周期形式的铁电畴结构,实现了多种准相位匹配过程。准相位匹配技术发展至今,已在一维和二维层面得到深入研究并取得了长足进步。准相位匹配技术从一维到二维的发展历程表明,增加调制自由度能够使相位匹配方式更加多样,从而产生更加新颖的物理光学现象。由此可见,三维准相位匹配过程能够进一步深入体现准相位匹配技术优势,因此更具研究价值。然而,由于电场极化法等传统周期结构制备技术难以实现非线性系数的三维调控,三维非线性光子晶体的制备还未有重大突破,这是目前三维准相位匹配实验研究的瓶颈。近年来,研究者不仅发现了具有自发三维畴结构的晶体,还利用激光加工技术人工获得了三维非线性光子晶体,并利用波导结构提升了转换效率。但是目前倍频激光输出的光束质量尚无长足进步,现阶段研究都是局限于激光的转换效率方面,下一步需要在提高转换效率的同时使用恰当的方式提高输出光束的光斑质量,以获得更广泛的应用。相信在各位研究者不断的努力下,三维准相位匹配应用的范围会越来越广,并出现更加丰富多彩的物理现象。

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] Feng D, Ming N B, Hong J F, et al. Enhancement of second-harmonic generation in LiNbO₃ crystals with periodic laminar ferroelectric domains [J]. *Applied Physics Letters*, 1980, 37(7): 607-609.
- [5] Piltch M S, Cantrell C D, Sze R C. Infrared second-harmonic generation in nonbirefringent cadmium telluride[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(8): 3514-3517.
- [6] Szilagyi A, Hordvik A, Schlossberg H. A quasi-phase-matching technique for efficient optical mixing and frequency doubling [J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47(5): 2025-2032.
- [7] Thompson D E, McMullen J D, Anderson D B. Second-harmonic generation in GaAs "stack of plates" using high-power CO₂ laser radiation [J]. *Applied Physics Letters*, 1976, 29(2): 113-115.
- [8] Zhu S N, Zhu Y Y, Ming N B. Quasi-phase-matched third-harmonic generation in a quasi-periodic optical superlattice[J]. *Science*, 1997, 278(5339): 843-846.
- [9] Xu T X, Lu D Z, Yu H H, et al. A naturally grown three-dimensional nonlinear photonic crystal [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(5): 051907.
- [10] Risk W P, Lau S D. Periodic electric field poling of KTiOPO₄ using chemical patterning [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(26): 3999-4001.
- [11] Zhu S N, Zhu Y Y, Zhang Z Y, et al. LiTaO₃ crystal periodically poled by applying an external pulsed field[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77(10): 5481-5483.
- [12] Ishizuki H, Taira T. High energy quasi-phase-matched optical parametric oscillation in a periodically poled MgO: LiNbO₃ device with a 5 mm × 5 mm aperture[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(21): 2918-2920.
- [13] Xu P, Li K, Zhao G, et al. Quasi-phase-matched generation of tunable blue light in a quasi-periodic structure[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(1): 95-97.
- [14] Thompson R J, Tu M, Aveline D C, et al. High power single frequency 780 nm laser source generated from frequency doubling of a seeded fiber amplifier in a cascade of PPLN crystals [J]. *Optics Express*, 2003, 11(14): 1709-1713.
- [15] Bosenberg W R, Alexander J I, Myers L E, et al. 2.5 W, continuous wave, 629 nm solid-state laser source [C] // *Advanced Solid State Lasers 1998*, February 2, 1998, Coeur d'Alene, Idaho, United States. Washington D.C.: OSA, 1998: VL9.
- [16] Petrov V. Frequency down-conversion of solid-state laser sources to the mid-infrared spectral range using non-oxide nonlinear crystals [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 2015, 42: 1-106.
- [17] Canalias C, Pasiskevicius V, Fokine M, et al. Backward quasi-phase-matched second-harmonic generation in submicrometer periodically poled flux-grown KTiOPO₄ [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(18): 181105.
- [18] Moloney J V, Newell A C. Nonlinear optics [J].

- Physica D: Nonlinear Phenomena, 1990, 44(1/2): 1-37.
- [19] Minck R W, Terhune R W, Wang C C. Nonlinear optics[J]. Applied Optics, 1966, 5(10): 1595-1612.
- [20] Zhu S N. Research on the design and preparation of periodic and quasi-periodic LiTaO superlattices and the effect of laser frequency conversion[D]. Nanjing: Nanjing University, 1996: 16-65.
祝世宁. 周期、准周期 LiTaO 超晶格设计制备及激光变频效应的研究[D]. 南京: 南京大学, 1996: 16-65.
- [21] Xu T X. Studies of growth, characterization and three-dimensional quasi phase matching properties of Barium calcium titanate crystal[D]. Jinan: Shandong University, 2018: 80-120.
徐天翔. 钛酸钡钙晶体生长、性质表征及三维准相位匹配性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2018: 80-120.
- [22] Giordmaine J A. Mixing of light beams in crystals [J]. Physical Review Letters, 1962, 8(1): 19-20.
- [23] 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.
- [24] Kleinman D A. Theory of second harmonic generation of light [J]. Physical Review, 1962, 128(4): 1761-1775.
- [25] Adhav R, Wallace R. Second harmonic generation in 90° phase-matched KDP isomorphs [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1973, 9(8): 855-856.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Driscoll T A, Hoffman H J, Stone R E, et al. Efficient second-harmonic generation in KTP crystals [J]. Journal of the Optical Society of America B, 1986, 3(5): 683-686.
- [29] Liu H, Yao J G, Puri A. Second and third harmonic generation in BBO by femtosecond Ti: sapphire laser pulses [J]. Optics Communications, 1994, 109(1/2): 139-144.
- [30] Liu Y Q, Qi H W, Lu Q M, et al. Type-II second-harmonic-generation properties of YCOB and GdCOB single crystals [J]. Optics Express, 2015, 23(3): 2163-2173.
- [31] Li C. The study of quasi phase matching of spontaneous three-dimensional ferroelectric super-crystal potassium tantalate niobate [D]. Jinan: Shandong University, 2020: 42-66.
李昶. 自发调制的三维铁电超晶体钽铌酸钾的准相位匹配研究[D]. 济南: 山东大学, 2020: 42-66.
- [32] Fejer M M, Magel G A, Jundt D H, et al. Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1992, 28(11): 2631-2654.
- [33] Berger V. Nonlinear photonic crystals [J]. Physical Review Letters, 1998, 81(19): 4136-4139.
- [34] Arie A, Voloch N. Periodic, quasi-periodic, and random quadratic nonlinear photonic crystals [J]. Laser & Photonics Reviews, 2010, 4(3): 355-373.
- [35] Zhang Y, Wen J M, Zhu S N, et al. Nonlinear talbot effect [J]. Physical Review Letters, 2010, 104(18): 183901.
- [36] Zhang Y, Qi Z, Wang W, et al. Quasi-phase-matched Čerenkov second-harmonic generation in a hexagonally poled LiTaO₃ waveguide [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(17): 171113.
- [37] Torres J P, Alexandrescu A, Carrasco S, et al. Quasi-phase matching engineering for spatial control of entangled two-photon states [J]. Optics Letters, 2004, 29(4): 376-378.
- [38] Yu X Q, Xu P, Xie Z D, et al. Transforming spatial entanglement using a domain-engineering technique [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(23): 233601.
- [39] Chen J J, Chen X F. Phase matching in three-dimensional nonlinear photonic crystals [J]. Physical Review A, 2009, 80: 013801.
- [40] Pogosian T, Lai N D. Theoretical investigation of three-dimensional quasi-phase-matching photonic structures [J]. Physical Review A, 2016, 94(6): 063821.
- [41] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20): 2059-2062.
- [42] Nakao K J, Ozaki M, Yoshino K. Reversal of spontaneous polarization direction in ferroelectric liquid crystal with temperature [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1987, 26(S2): 104-106.
- [43] Ikeda S, Saito T, Nonomura M, et al. Ferroelectric properties and polarization reversal phenomena in nylon 11 [J]. Ferroelectrics, 1995, 171(1): 329-338.
- [44] Liu Z W, Zhu S N, Zhu Y Y, et al. A scheme to realize three-fundamental-colors laser based on quasi-phase matching [J]. Solid State Communications, 2001, 119(6): 363-366.
- [45] Canalias C, Nordlöf M, Pasiskevicius V, et al. A KTiOPO₄ nonlinear photonic crystal for blue second harmonic generation [J]. Applied Physics Letters,

- 2009, 94(8): 081121.
- [46] Su H, Ruan S C, Qin Y Q, et al. Multigrating quasi-phase-matched optical parametric oscillation in periodically poled MgO: LiNbO₃ device[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(5): 053107.
- [47] Nakamura K, Miyazu J, Sasaki Y, et al. Space-charge-controlled electro-optic effect: optical beam deflection by electro-optic effect and space-charge-controlled electrical conduction [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(1): 013105.
- [48] Wei D Z, Wang C W, Wang H J, et al. Experimental demonstration of a three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystal[J]. Nature Photonics, 2018, 12(10): 596-600.
- [49] Broderick N G, Ross G W, Offerhaus H L, et al. Hexagonally poled lithium niobate: a two-dimensional nonlinear photonic crystal[J]. Physical Review Letters, 2000, 84(19): 4345-4348.
- [50] Rosenman G, Urenski P, Agronin A, et al. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(1): 103-105.
- [51] Yamada M, Nada N, Watanabe K. Fabrication of periodically reversed domain structure for second-harmonic-generation in LiNbO₃ by applying voltage [C]//Integrated Photonics Research 1992, April 13, 1992, New Orleans, Louisiana. Washington, D. C. : OSA, 1992: TuC2.
- [52] Wei D Z, Zhu Y Z, Zhong W H, et al. Directly generating orbital angular momentum in second-harmonic waves with a spirally poled nonlinear photonic crystal[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(26): 261104.
- [53] Magel G A, Fejer M M, Byer R L. Quasi-phase-matched second-harmonic generation of blue light in periodically poled LiNbO₃[J]. Applied Physics Letters, 1990, 56(2): 108-110.
- [54] Yamada M, Kishima K. Fabrication of periodically reversed domain structure for SHG in LiNbO₃ by direct electron beam lithography at room temperature [J]. Electronics Letters, 1991, 27(10): 828-829.
- [55] Wu D, Xu J, Niu L G, et al. In-channel integration of designable microoptical devices using flat scaffold-supported femtosecond-laser microfabrication for coupling-free optofluidic cell counting [J]. Light: Science & Applications, 2015, 4(1): e228.
- [56] Malinauskas M, Žukauskas A, Hasegawa S, et al. Ultrafast laser processing of materials: from science to industry [J]. Light: Science & Applications, 2016, 5(8): e16133.
- [57] Ying C Y J, Muir A C, Valdivia C E, et al. Light-mediated ferroelectric domain engineering and microstructuring of lithium niobate crystals[J]. Laser & Photonics Reviews, 2012, 6(4): 526-548.
- [58] Boes A, Crasto T, Steigerwald H, et al. Direct writing of ferroelectric domains on strontium barium niobate crystals using focused ultraviolet laser light [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(14): 142904.
- [59] Chen X, Karpinski P, Shvedov V, et al. Quasi-phase matching via femtosecond laser-induced domain inversion in lithium niobate waveguides[J]. Optics Letters, 2016, 41(11): 2410-2413.
- [60] Kroesen S, Tekce K, Imbrock J, et al. Monolithic fabrication of quasi phase-matched waveguides by femtosecond laser structuring the $\chi^{(2)}$ nonlinearity [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(10): 101109.
- [61] Zhang Y, Gao Z D, Qi Z, et al. Nonlinear Čerenkov radiation in nonlinear photonic crystal waveguides [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(16): 163904.
- [62] Sheng Y, Best A, Butt H J, et al. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation [J]. Optics Express, 2010, 18(16): 16539-16545.
- [63] Imbrock J, Wesemann L, Kroesen S, et al. Waveguide-integrated three-dimensional quasi-phase-matching structures[J]. Optica, 2020, 7(1): 28-34.
- [64] Hooton J A, Merz W J. Etch patterns and ferroelectric domains in BaTiO₃ single crystals [J]. Physical Review, 1955, 98(2): 409-413.
- [65] Hu Y H, Chan H M, Wen Z X, et al. Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy study of ferroelectric domains in doped BaTiO₃ [J]. Chemischer Informationsdienst, 2010, 69(8): 594-602.
- [66] von Hippel A. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate[J]. Reviews of Modern Physics, 1950, 22(3): 221-237.
- [67] Xu T X, Switkowski K, Chen X, et al. Three-dimensional nonlinear photonic crystal in ferroelectric barium calcium titanate[J]. Nature Photonics, 2018, 12(10): 591-595.
- [68] Saliel S M, Neshev D N, Fischer R, et al. Generation of second-harmonic conical waves via nonlinear Bragg diffraction [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(10): 103902.
- [69] Saliel S M, Sheng Y, Voloch-Bloch N, et al. Čerenkov-type second-harmonic generation in two-dimensional nonlinear photonic structures[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2009, 45(11):

- 1465-1472.
- [70] Pierangeli D, Ferraro M, di Mei F, et al. Super-crystals in composite ferroelectrics [J]. Nature Communications, 2016, 7: 10674.
- [71] Berkowski M, Fink-Finowicki J, Piekarczyk W, et al. Czochralski growth and structural investigations of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$ solid solution single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 209(1): 75-80.
- [72] Wang J Y, Guan Q C, Liu Y G, et al. Photorefractive properties and self-pumped phase conjugation of tetragonal Fe-doped $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal [J]. Applied Physics Letters, 1992, 61(23): 2761-2763.
- [73] di Mei F, Falsi L, Flammini M, et al. Giant broadband refraction in the visible in a ferroelectric perovskite [J]. Nature Photonics, 2018, 12(12): 734-738.
- [74] DelRe E, Spinozzi E, Agranat A J, et al. Scale-free optics and diffractionless waves in nano-disordered ferroelectrics [C]//CLEO: 2011-Laser Applications to Photonic Applications 2011, May 1-6, 2011, Baltimore, Maryland. Washington, D. C.: OSA, 2011: QMA4.
- [75] Li C, Wang X P, Wu Y, et al. Three-dimensional nonlinear photonic crystal in naturally grown potassium-tantalate-niobate perovskite ferroelectrics [J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 193.
- [76] Wang X P, Wang J Y, Yu Y G, et al. Growth of cubic $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ crystal by Czochralski method [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 293(2): 398-403.
- [77] Zhang H Y, He X H, Shih Y H, et al. Optical and nonlinear optical study of $\text{KTa}_{0.52}\text{Nb}_{0.48}\text{O}_3$ epitaxial film [J]. Optics Letters, 1997, 22(23): 1745-1747.
- [78] Fang X Y, Wang H J, Yang H C, et al. Multichannel nonlinear holography in a two-dimensional nonlinear photonic crystal [J]. Physical Review A, 2020, 102(4): 043506.
- [79] Fang X Y, Yang H C, Yao W Z, et al. High-dimensional orbital angular momentum multiplexing nonlinear holography [J]. Advanced Photonics, 2021, 3(1): 015001.
- [80] Liu S, Mazur L M, Krolikowski W, et al. Nonlinear volume holography in 3D nonlinear photonic crystals [J]. Laser & Photonics Reviews, 2020, 14(11): 2000224.

Advances in Three-Dimensional Quasi-Phase Matching

Du Jinheng¹, Song Wei², Zhang Huaijin^{1*}

¹ State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, Shandong 250100, China;

² CETC Deqing Huaying Electronics Co., Ltd., Huzhou, Zhejiang 313000, China

Abstract

Significance The quasi-phase matching theory proposed by Bloembergen provides an effective method for phase mismatch compensation and conversion efficiency improvement in the process of nonlinear optical interaction. In order to fulfil the quasi-phase matching conditions, nonlinear photonic crystals, domain modulated LiNbO_3 , LiTaO_3 and other ferroelectric materials, have been extensively studied in the past few decades. The quasi-phase matching technology has gained in-depth research and made a great progress at the one-dimensional and two-dimensional levels, and it is used for efficient frequency conversion in nonlinear optics. Due to the existence of collinear and non-collinear reciprocal vectors, many interesting phenomena have been discovered, including nonlinear optical frequency conversion, nonlinear Čerenkov radiation, conical second-harmonic generation, and nonlinear Talbot self-imaging.

Three-dimensional nonlinear photonic crystals can realize a variety of new nonlinear optical interaction processes, such as synchronous quasi-phase matching of different nonlinear processes, volume nonlinear holography, nonlinear beam shaping, etc. However, because the traditional periodic structure preparation techniques such as the electric field polarization method are difficult to achieve three-dimensional control of nonlinear coefficients, the preparation of three-dimensional nonlinear photonic crystals has not made a major breakthrough, which is the bottleneck of the experimental research of the current three-dimensional quasi-phase matching process.

Progress Lithium niobate crystal, one of the most popular nonlinear photonic crystal materials (Table 1), can be experimentally verified and easily obtained by researchers working in the field of nonlinear optics, and the

experiment is compatible with the current nonlinear optical modulation technology. The requirements of laser direct writing are relatively easy to meet, especially along the depth direction (Figs. 5 and 6) and can be easily extended to various nonlinear crystals including LiTaO_3 and KTP crystals. In addition, this laser direct writing method can be effectively used to manufacture more complex nonlinear photonic structures to perform precise three-dimensional processing of nonlinear light waves. It has advantages in nonlinear beam shaping, nonlinear imaging, and three-dimensional nonlinear holography, and has a wide range of application prospects. In addition, a laser erasing method is used to prepare a three-dimensional nonlinear structure in a lithium niobate waveguide, and the waveguide core can be designed into two or four parts to achieve parallel multi-wavelength frequency conversion (Fig. 9), thereby achieving a compact design.

A three-dimensional nonlinear photonic crystal is produced by processing three-dimensional ferroelectric domains with tightly focused femtosecond laser pulses in a ferroelectric barium calcium titanate crystal, which can compensate for the phase mismatch of the second-order nonlinear optical process in any directions (Figs. 15 and 16). The optical polarization method used here is fully compatible with other existing optical manufacturing technologies, including the common femtosecond laser writing for refractive index structures. This achievement is a three-dimensional nonlinear integrated photonic device that realizes next-generation optical communication and on-chip signal processing. The monolithic manufacturing has paved the way.

As an engineering material with modulated second-order nonlinear polarization, potassium tantalate niobate crystals can be widely used in many scientific and industrial fields that need to generate and control new frequency light. It breaks the strict restrictions on the incident light polarization and crystal direction, and can achieve quasi-phase matching conditions in a wide spectral range (Fig. 28). Naturally formed potassium tantalum niobate shows abundant reciprocal lattice vectors, which breaks the strict requirements of traditional polarized nonlinear photonic crystals on the polarization direction of incident light and crystal direction. It is easily compatible with laser writing technology, which means that it is possible to create layered nonlinear optical modulation. Therefore, the three-dimensional nonlinear photonic crystal in this perovskite ferroelectric should find a wide range of applications in optical communications, nonlinear imaging, and on-chip signal processing.

Conclusion and Prospect This article focuses on three-dimensional quasi-phase matching theory and experimental verification. Three-dimensional quasi-phase matching is achieved in lithium niobate, barium calcium titanate, and potassium tantalate niobate crystals, and effective frequency-doubled light output is obtained. Three-dimensional quasi-phase matching technology provides a new feasible solution for nonlinear optical interaction, and has obtained more applications, including cascaded QPM for different nonlinear processes, nonlinear Talbot imaging, on-chip entangled light source, terahertz radiation, three-dimensional nonlinear holography, and beam shaping. In recent years, there have been some recent reports on the development of NPC in holography, such as large-capacity nonlinear holography technology using photon orbital angular momentum coding and three-dimensional nonlinear volume holography technology. Abundant coherent light sources can also be applied to basic atomic, molecular and optical physics, especially advanced scientific instruments with wide spectrometers and high resolution. This article reviews the research progress of several three-dimensional nonlinear photonic crystals, including artificially made three-dimensional nonlinear photonic crystals made of lithium niobate and barium calcium titanate, integrated three-dimensional quasi-phase-matched waveguide structures made of lithium niobate, and spontaneous barium calcium titanate and potassium tantalate niobate crystals with three-dimensional nonlinear photonic crystal structure.

Key words nonlinear optics; three-dimensional quasi-phase matching; lithium niobate crystal; barium calcium titanate crystal; potassium tantalate niobate crystal

OCIS codes 190.4223; 260.1180; 190.4400