

## 激光与光电子学进展

## 不同晶面与掺杂的 ZnO 晶体的超快三阶光学非线性

王铭凯<sup>1,2</sup>, 肖政国<sup>3\*</sup>, 聂仲泉<sup>1,2\*\*</sup><sup>1</sup>太原理工大学新型传感器与智能控制教育部与山西省重点实验室, 山西 太原 030002;<sup>2</sup>太原理工大学物理与光电工程学院, 山西 太原 030002;<sup>3</sup>铜仁学院物理与电子工程系, 贵州 铜仁 554300

**摘要** 研究了不同晶面与掺杂的 ZnO 晶体在飞秒线/径向偏振光 (330 fs, 532 nm) 激发下的超快三阶光学非线性效应。首先, 采用紫外/可见吸收光谱对 ZnO 晶体的带隙进行分析; 然后, 基于 Z-Scan 技术在飞秒线/径向偏振光条件下测试了 ZnO 晶体的三阶光学非线性特性。结果表明: 在线偏振光和径向偏振光激发下, 不同晶面和掺杂的 ZnO 晶体均呈现出非线性饱和和吸收效应和自聚焦效应, 由 ZnO 晶体中缺陷态的电子跃迁导致。飞秒线偏振光激发时, ZnO[101] 的三阶光学非线性效应最强, 由 ZnO 晶体中变窄的能量带隙引起的近共振增强的三阶光学非线性导致; 而在径向偏振光激发下, ZnO[110] 的三阶光学非线性最强, 这可能是由较窄的能量带隙和飞秒矢量激光的轴对称偏振产生的各向异性非线性共同作用造成。本研究结果在可饱和吸收体、超快光场调控与超分辨率成像等领域具有潜在的应用价值。

**关键词** 非线性光学; ZnO 晶体; 径向偏振光; 饱和和吸收; 自聚焦

中图分类号 O437

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP221587

## Ultrafast Third-Order Optical Nonlinearity of ZnO Crystals with Different Crystal Planes and Doping

Wang Mingkai<sup>1,2</sup>, Xiao Zhengguo<sup>3\*</sup>, Nie Zhongquan<sup>1,2\*\*</sup><sup>1</sup>Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030002, Shanxi, China;<sup>2</sup>College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030002, Shanxi, China;<sup>3</sup>Department of Physics and Electronic Engineering, Tongren University, Tongren 554300, Guizhou, China

**Abstract** In this study, ultrafast third-order optical nonlinearity of ZnO crystals with different crystal planes and doping under femtosecond linearly/radially polarized light (330 fs, 532 nm) excitation is investigated. First, the band gap of ZnO crystals is analyzed using an ultraviolet-visible spectroscopy absorption spectrum. Next, the third-order optical nonlinearity of the ZnO crystals under femtosecond linearly/radially polarized light is measured using the Z-scan technique. The results show that the nonlinear saturation absorption effect and self-focusing effect are observed in ZnO crystals with different crystal planes and doping under the excitation of linearly and radially polarized lights owing to the electron transition in the defect state of the ZnO crystals. The third-order optical nonlinearity of ZnO[101] is the strongest for femtosecond linearly polarized light excitation, owing to the third-order optical nonlinearity of near-resonance enhancement caused by the narrowed energy bandgap in ZnO crystals. However, under the excitation of radially polarized light, ZnO[110] has the strongest third-order optical nonlinearity, probably owing to the combination of the narrow energy bandgap and the anisotropic nonlinearity caused by the axisymmetric polarization of the femtosecond vector laser. This study has potential application value in saturable absorbers, ultrafast light field regulation, and super-resolution imaging.

**Key words** nonlinear optics; ZnO crystal; radial polarized light; saturated absorption; self-focusing

## 1 引言

ZnO 是一种宽禁带的直接带隙半导体材料, 属于

六方晶系结构, 其禁带宽度约为 3.37 eV, 激子束缚能为 60 MeV<sup>[1-2]</sup>。ZnO 材料拥有的许多优异光学性能<sup>[3]</sup>, 使其在太阳能电池<sup>[4]</sup>、紫外光探测器<sup>[5]</sup>、发光二极管<sup>[6]</sup>

收稿日期: 2022-05-12; 修回日期: 2022-05-26; 录用日期: 2022-06-13; 网络首发日期: 2022-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(11974258, 11604236)、山西省重点研发计划(高新领域)(201903D121127)、山西省高等学校科技创新项目(2019L0151)、贵州省科技厅基金(黔科合基础-ZK[2021]一般 031)

通信作者: \*wangmingkai4396@163.com; \*\*niezhongquan@tyut.edu.cn

等许多方面有着十分宽泛的应用,而大多数应用本质上都与 ZnO 的非线性光学特性有关,因此调谐和增强非线性光学效应以扩展当前基于 ZnO 等非线性光学材料<sup>[7-9]</sup>器件的功能是很有必要的。

近年来,关于 ZnO 的三阶光学非线性也受到了广泛的研究,Irimpan 等<sup>[10]</sup>通过自组装、浸镀和脉冲激光烧蚀制备了 ZnO 薄膜的三阶光学非线性特性,结果发现通过浸渍涂层和脉冲激光烧蚀形成的薄膜表现出反向可饱和吸收,而自组装的薄膜则表现出可饱和吸收,这种行为可以归因于 ZnO 缺陷态的线性吸收饱和。Ning 等<sup>[11]</sup>采用 Z 扫描法在纳秒脉冲激光(532 nm)激发下,研究了 Au/ZnO 纳米颗粒阵列的非线性光学特性,结果发现,Au/ZnO 纳米颗粒阵列的三阶光学非线性表现为饱和吸收和自聚焦效应,并且存在光学非线性增强,这种增强可能是三角形金纳米粒子附近的强局域电场导致的。Abrinaei 等<sup>[12]</sup>研究了铝掺杂对 ZnO 薄膜线性和非线性光学性质的影响,未掺杂的 ZnO 薄膜具有反饱和吸收效应,而铝掺杂的 ZnO 薄膜具有饱和吸收效应,未掺杂和掺杂 ZnO 薄膜的非线性光学特性表明其在光开关和光存储方面具有潜在的应用。这种功能化的 ZnO 具有多种有趣性质的协同作用,在非线性光学研究中开辟了新前景,然而这些对非线性相关应用的贡献是有限的,因此需要从以下 2 个方面进一步探索,首先,ZnO 属于六方晶系结构,其不同的晶面也同样会影响材料的电学和光学的性能<sup>[13-14]</sup>,却很少有人关注,此外,研究者们大多数关注的是线偏振光激发 ZnO 的光学非线性特性,而对各向异性极化的矢量光(特别是飞秒脉冲情况下)激发 ZnO 的影响仍难以捉摸,探究这些情况下 ZnO 的三阶光学非线性特性将有助于进一步了解光与物质的相互作用。

研究了不同晶面与掺杂的 ZnO 晶体在飞秒线/径

向偏振光(330 fs, 532 nm)激发下的超快三阶光学非线性效应。首先,采用紫外/可见光吸收光谱对样品的带隙进行分析,然后再基于 Z-Scan 技术<sup>[15-17]</sup>探索 ZnO 晶体的超快三阶光学非线性。结果表明,在线/径向偏振光激发下,所有的 ZnO 晶体都呈现出饱和吸收和自聚焦效应,这是 ZnO 晶体中缺陷态的电子跃迁导致的;飞秒线偏振光激发时,ZnO[101]的三阶光学非线性效应最强,这是 ZnO 晶体中变窄的能量带隙引起的近共振增强的三阶光学非线性导致的;而在径向偏振光激发下,ZnO[110]的三阶光学非线性最强,这可能是较窄的能量带隙和飞秒矢量激光的轴对称偏振产生的各向异性非线性共同作用造成的。

## 2 实验方法

### 2.1 样品

样品为合肥科晶材料技术有限公司购买的表面抛光 ZnO 单晶衬底:大小为 1 cm×1 cm,厚度为 1 mm。本征衬底具有 ZnO[100]、ZnO[110]和 ZnO[101]等不同择优取向。Ga 掺杂 ZnO 衬底为 Ga:ZnO[101]择优取向。实验中,利用紫外/可见吸收光谱仪对上述本征和掺杂衬底的光学带隙等材料特性进行表征。其中,光谱仪器的型号为 Cary 5000(Agilent, America,测试波长范围为 175~3300 nm),在室温下,采集了不同晶面和掺杂的 ZnO 晶体在波长范围 200~800 nm 内的吸收特性,实验中,ZnO 的晶面与仪器的出射光垂直。

### 2.2 Z-Scan 测试及光路

实验中用到的 Z-Scan 光路如图 1 所示,图 1(b)、图 1(c)分别为实验中使用的飞秒线偏振光和径向偏振光的光斑,这种单光束的测量方法简单,能够确定非线性吸收系数( $\beta$ )和非线性折射系数( $n_2$ )的大小和正负。由超快飞秒激光器(Fianium, 532 nm、330 fs)出

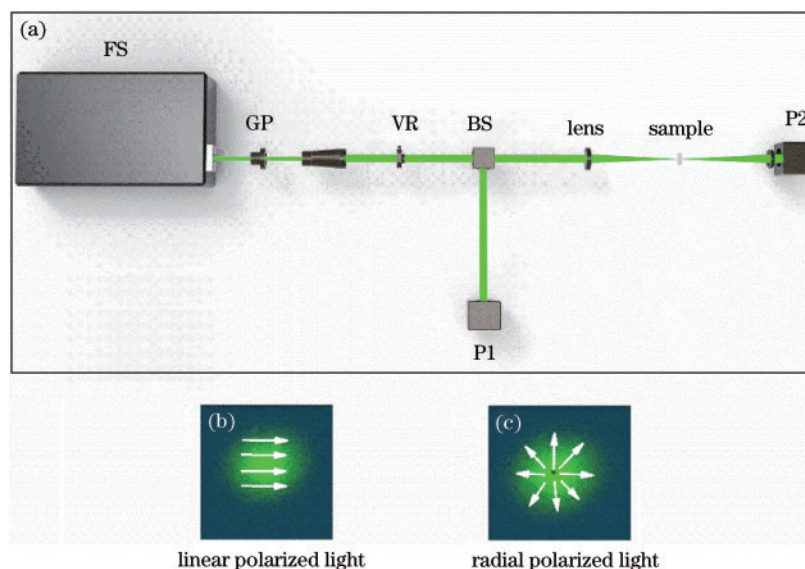


图 1 Z-Scan 实验光路。(a)示意图;(b)线偏振光;(c)径向偏振光

Fig. 1 Optical paths of Z-scan experiment. (a) Schematic diagram; (b) linearly polarized light; (c) radially polarized light

射的光先经过格兰棱镜(GP)和扩束镜变成水平方向的线偏振光,再经过一阶的涡旋波片(VR),线偏振光被调制为径向偏振光,然后经分束镜分成2个光路:一路沿着原始光束的 $90^\circ$ 方向进入光功率探头P1作为参考光束,另一路沿着原始光束的传播方向进入后面的聚焦透镜(Lens),光束经聚焦透镜聚焦后入射到样品表面,最后透射光进入光功率探头P2。通过2个光功率探头记录数据以及样品的位置,将得到的实验数据进行拟合,得到其信号曲线图,进一步可得出样品的 $\beta$ 、 $n_2$ 。实验中,样品被放置在由计算机控制的电动位移平台上,并以1 mm的步长沿着一Z到+Z的方向前后移动,其中样品的晶面方向与激发光的传播方向垂直,而且 $Z=0$ 的位置与聚焦透镜的焦点重合,经过样品的光束进一步向远场传播,可以被收集成为开孔信号;另一方面,当在光路中插入直径为1 mm的小孔光阑时,则可以收集成闭孔信号。

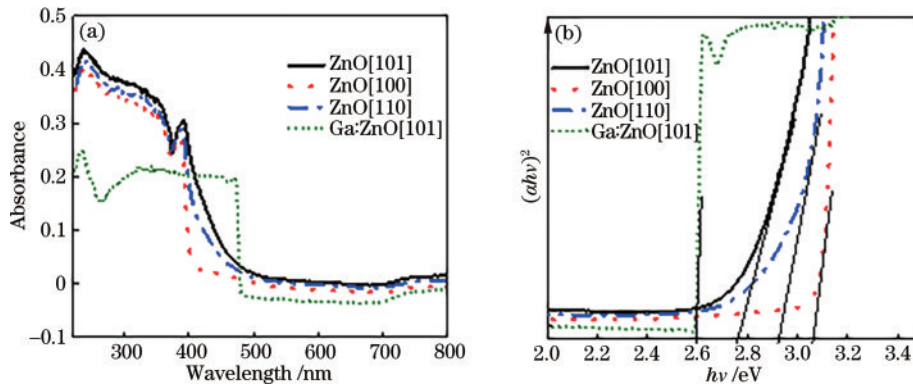


图2 不同晶面ZnO和Ga:ZnO[101]。(a)紫外/可见吸收光谱;(b)带隙图

Fig. 2 ZnO with different crystal planes and Ga:ZnO[101]. (a) UV-vis absorption spectra; (b) band gap

作为直接带隙半导体,通过如下公式计算ZnO的近带边光学带隙:

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

式中: $\alpha$ 为吸收系数; $h\nu$ 为入射光能量; $k$ 为常数; $E_g$ 为光学带隙。由图2(b)可以估算出ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]和Ga:ZnO[101]的光学带隙分别为2.77 eV、2.91 eV、3.07 eV和2.60 eV。随着本征施主缺陷增加,ZnO[101]的光学带隙比ZnO[110]小0.14 eV。通过对ZnO进行大量Ga施主掺杂,Ga:ZnO[101]的光学带隙较ZnO[101]的光学带隙可进一步红移0.17 eV。

### 3.2 非线性光学性质

首先,在超快飞秒线偏振光激发下,基于Z-Scan技术研究了不同晶面ZnO和Ga:ZnO晶体的超快三阶光学非线性吸收与折射,如图3、图4所示( $I_0$ 为峰值强度)。其中需要注意的是,图3、图4中散点为实验测量结果,实线为根据光束传输理论与薄样品近似<sup>[19]</sup>进行拟合的理论结果,实验测试时焦平面的峰值光强从 $5.83 \times 10^{12}$  W/m<sup>2</sup>到 $7.62 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup>逐渐增加,ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]的线性透过率分别为72.3%、71.4%、70.3%、64.2%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料特性表征

图2(a)为ZnO衬底的紫外/可见吸收光谱。由图2(a)可知,ZnO[100]、ZnO[110]以及ZnO[101]在390 nm存在较强的吸收,这与ZnO的吸收特性相一致。从ZnO[110]、ZnO[100]到ZnO[101],吸收边逐渐平缓且出现明显红移。这可能与本征ZnO衬底中逐渐增加的施主缺陷(如氧空位和锌间隙等)有关。施主缺陷可导致ZnO导带降低,进而导致带隙变窄。有文献报道(Ga掺杂ZnO微米线<sup>[18]</sup>),通过故意掺杂大量施主缺陷使ZnO导带进一步降低,进而导致光学带隙变得更窄。因此,在Ga:ZnO[101]中,随着大量的Ga施主缺陷掺杂到ZnO晶体,其吸收边进一步红移到480 nm。

由图3可知,所有样品的三阶光学非线性吸收效应的曲线均为对称的波峰形状,ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]的最大归一化透过率 $\Delta T_p$ (归一化曲线波峰的高度)分别为1.19、1.18、1.09、1.16,由此说明不同晶面ZnO和Ga:ZnO晶体在线偏振光激发下均表现为饱和吸收效应( $\beta < 0$ )。在峰值强度为 $7.62 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup>时,ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]的 $\beta$ 分别为 $-6.30 \times 10^{-9}$ 、 $-6.10 \times 10^{-9}$ 、 $-1.46 \times 10^{-9}$ 、 $-5.90 \times 10^{-9}$  m/W,如表1所示( $\chi^{(3)}$ 为三阶极化率)。其中,ZnO[100]的 $\beta$ 最大,意味着在飞秒线偏振光激发下ZnO[100]在4种样品中具有最弱的三阶光学非线性吸收效应,而ZnO[101]、ZnO[110]、Ga:ZnO[101]的 $\beta$ 近似,说明三者的三阶光学非线性吸收效应也近似,大约为ZnO[100]三阶光学非线性吸收效应的4倍。

由图4可知,所有样品的三阶光学非线性折射效应的曲线均为先谷后峰的形状,ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]的最大的归一化透过率差值 $\Delta T_{p-v}$ (归一化曲线波峰和波谷的高度差值)分别为0.38、0.36、0.18、0.32,由此可以说明所有的样



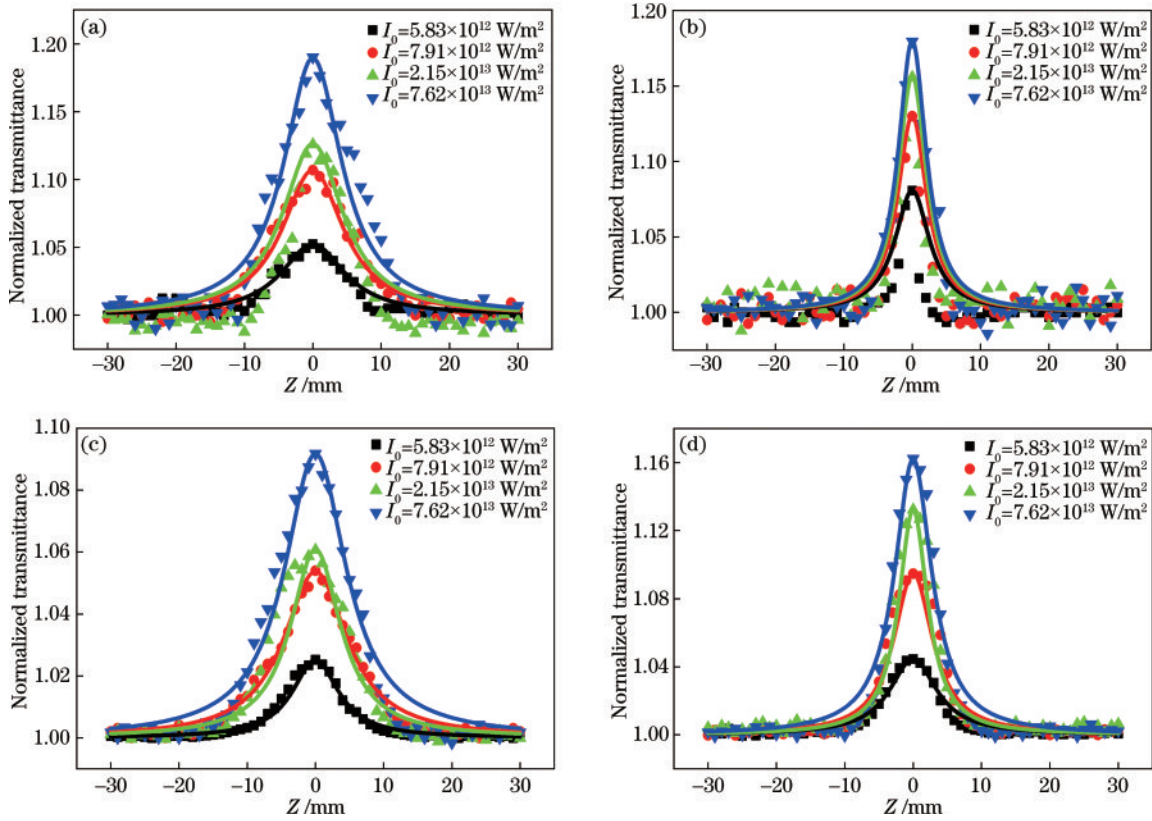


图 3 不同晶面 ZnO 和 Ga:ZnO 的开孔 Z-Scan 数据。(a) ZnO[101]; (b) ZnO[110]; (c) ZnO[100]; (d) Ga:ZnO[101]

Fig. 3 Open Z-scan data of ZnO with different crystal planes and Ga:ZnO. (a) ZnO[101]; (b) ZnO[110]; (c) ZnO[100]; (d) Ga:ZnO[101]

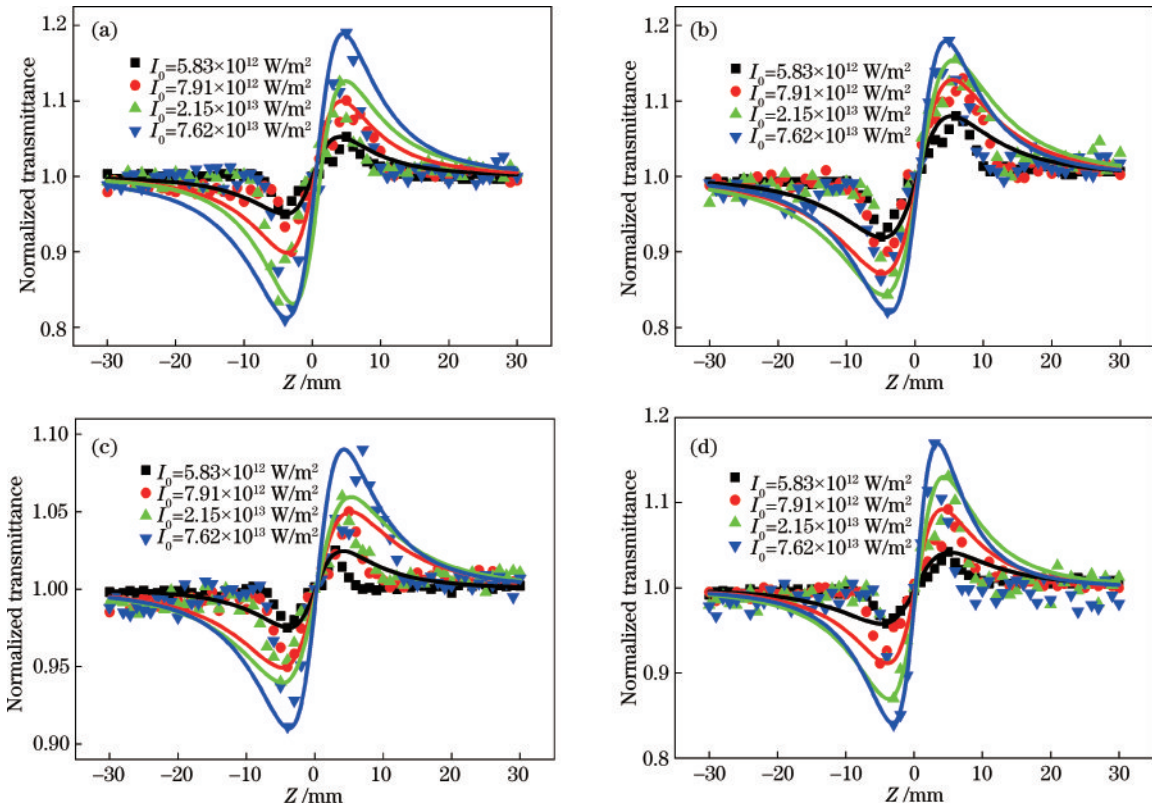


图 4 不同晶面 ZnO 和 Ga:ZnO 的闭孔 Z-Scan 数据。(a) ZnO[101]; (b) ZnO[110]; (c) ZnO[100]; (d) Ga:ZnO[101]

Fig. 4 Close Z-scan data of ZnO with different crystal planes and Ga:ZnO. (a) ZnO[101]; (b) ZnO[110]; (c) ZnO[100]; (d) Ga:ZnO[101]

表 1 峰值强度为  $7.62 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  时,不同晶面 ZnO 和 Ga:ZnO 在线偏振光和径向偏振光下的  $\beta, n_2, \chi^{(3)}$   
 Table 1  $\beta, n_2, \chi^{(3)}$  of ZnO with different crystal planes and Ga:ZnO under linearly and radially polarized light, when the peak intensity is  $7.62 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$

Sample	Linearly polarized light			Radially polarized light		
	$\beta / (\text{m} \cdot \text{W}^{-1})$	$n_2 (\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$	$\chi^{(3)} / \text{esu}$	$\beta / (\text{m} \cdot \text{W}^{-1})$	$n_2 (\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$	$\chi^{(3)} / \text{esu}$
ZnO[101]	$-6.30 \times 10^{-9}$	$1.90 \times 10^{-15}$	$8.50 \times 10^{-11}$	$-5.28 \times 10^{-9}$	$1.50 \times 10^{-15}$	$7.12 \times 10^{-11}$
ZnO[110]	$-6.10 \times 10^{-9}$	$1.80 \times 10^{-15}$	$8.23 \times 10^{-11}$	$-6.22 \times 10^{-9}$	$1.90 \times 10^{-15}$	$8.39 \times 10^{-11}$
ZnO[100]	$-1.46 \times 10^{-9}$	$3.60 \times 10^{-16}$	$1.96 \times 10^{-11}$	$-1.01 \times 10^{-9}$	$2.40 \times 10^{-16}$	$1.43 \times 10^{-11}$
Ga:ZnO[101]	$-5.90 \times 10^{-9}$	$1.75 \times 10^{-15}$	$7.96 \times 10^{-11}$	$-5.72 \times 10^{-9}$	$1.60 \times 10^{-15}$	$7.73 \times 10^{-11}$

品均具有自聚焦效应,其非线性折射率为正值( $n_2 > 0$ )。在峰值强度为  $7.62 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  时,ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]的  $n_2$  分别为  $1.90 \times 10^{-15}$ 、 $1.80 \times 10^{-15}$ 、 $3.60 \times 10^{-16}$ 、 $1.75 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$ ,如表 1 所示。其中,ZnO[100]的  $n_2$  最小,意味着在飞秒线偏振光激发下 ZnO[100]在 4 种样品中具有最弱的三阶光学非线性折射效应,而 ZnO[101]、ZnO[110]与 Ga:ZnO[101]的  $n_2$  近似,说明三者的三阶光学非线性折射效应也近似,大约为 ZnO[100]三阶光学非线性折射效应的 5 倍。值得注意的是,尽管 Ga:ZnO[101](2.6 eV)比 ZnO[101](2.77 eV)的带隙更窄,但其三阶光学非线性效应稍弱于 ZnO[101],可能是不同晶面和掺杂 ZnO 晶体的非线性饱和吸收来源

于载流子吸收光子直接从锌/氧相关的缺陷态跃迁到导带,而在 Ga:ZnO[101]晶体中,Ga 的掺入使本征锌/氧的缺陷减小,促使从缺陷态跃迁到导带的载流子数减小,将部分抑制 Ga:ZnO[101]的光学非线性饱和吸收<sup>[20]</sup>,非线性折射同理,使得 Ga:ZnO[101]的三阶光学非线性效应略低于 ZnO[101]的三阶光学非线性效应。

进一步研究了使用涡旋波片(LBTEK)将入射的飞秒线偏振光调制成为飞秒径向偏振光,在入射焦平面的峰值强度为  $7.62 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  时,对所有样品进行了开孔和闭孔的 Z-Scan 测量,使用线性偏振光激发的三阶光学非线性效应强度作为对比,结果如图 5、图 6 所示。

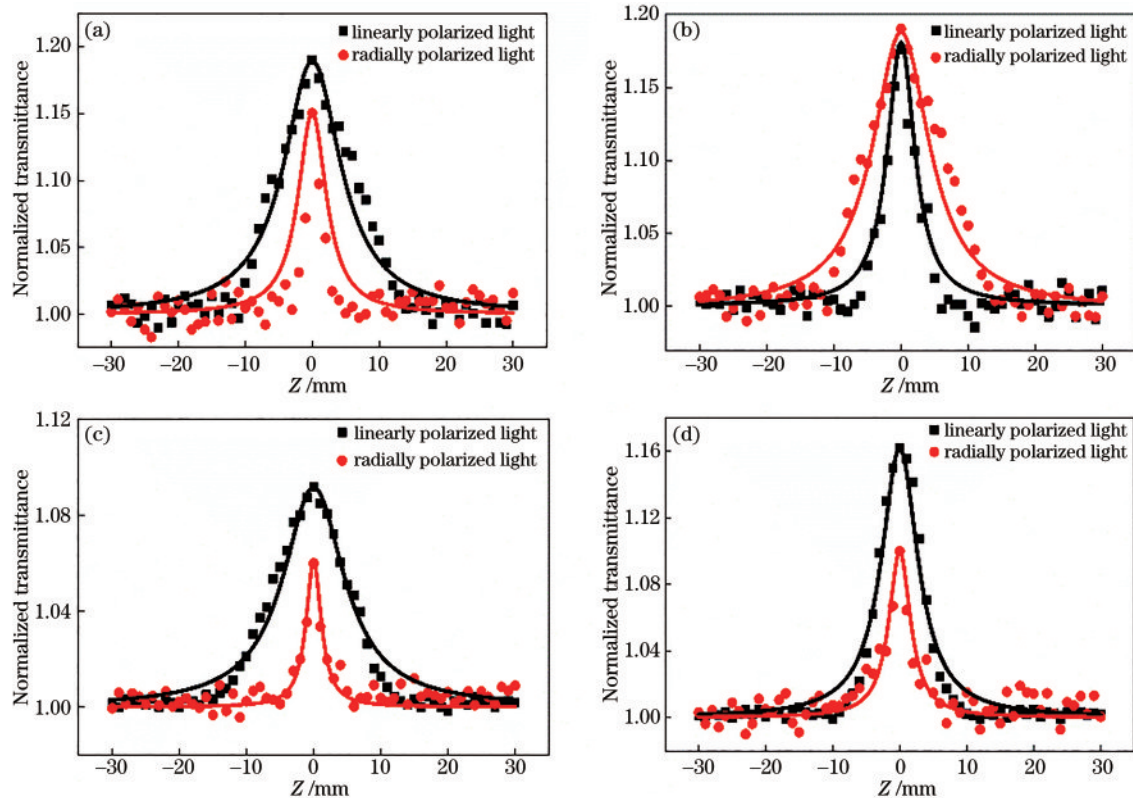


图 5 不同晶面 ZnO 和 Ga:ZnO 的不同光束对比的开孔 Z-Scan 数据。(a) ZnO[101];(b) ZnO[110];(c) ZnO[100];(d) Ga:ZnO[101]

Fig. 5 Different beam Open Z-Scan data of ZnO with different crystal planes and Ga:ZnO. (a) ZnO[101]; (b) ZnO[110]; (c) ZnO[100]; (d) Ga:ZnO[101]

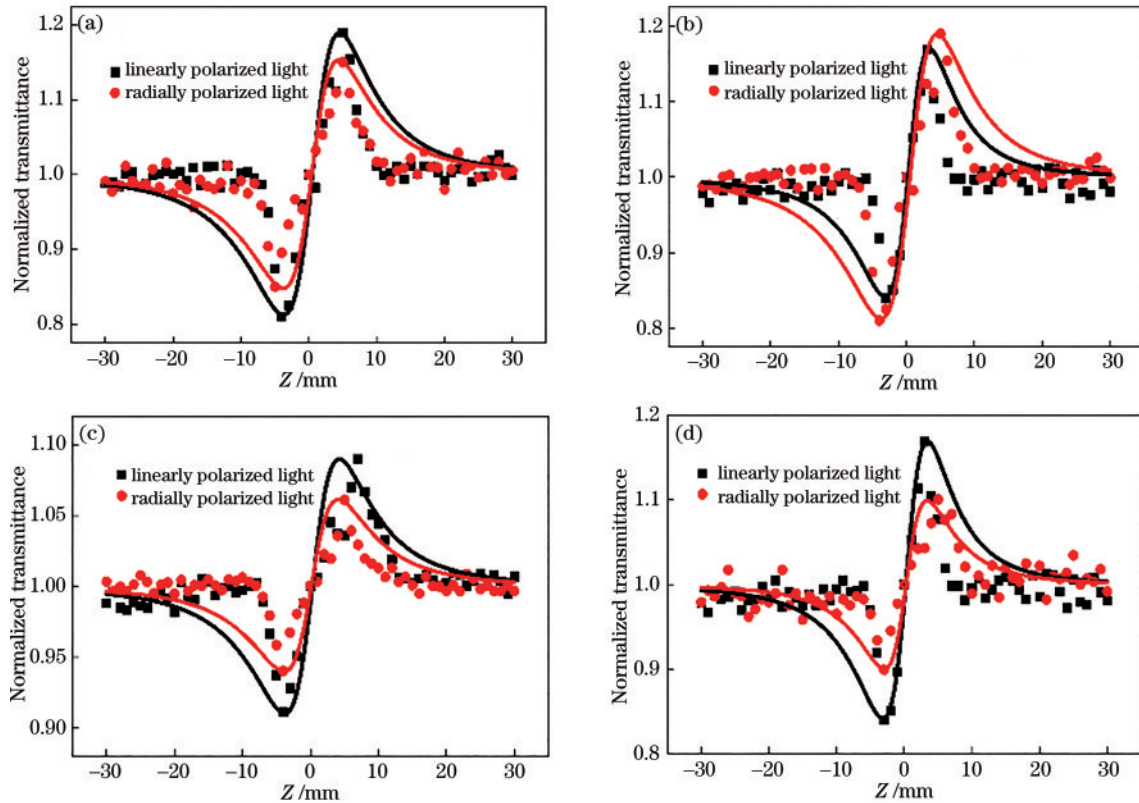


图6 不同晶面 ZnO 和 Ga:ZnO 的不同光束对比的闭孔 Z-Scan 数据。(a) ZnO[101];(b) ZnO[110];(c) ZnO[100];(d) Ga:ZnO[101]

Fig. 6 Different beam close Z-Scan data of ZnO with different crystal planes and Ga:ZnO. (a) ZnO[101]; (b) ZnO[110]; (c) ZnO[100]; (d) Ga:ZnO[101]

由图5可知,在超快飞秒径向偏振光激发下,所有样品的三阶光学非线性吸收效应的曲线仍为对称的波峰形状,说明不同晶面 ZnO 晶体和 Ga:ZnO 晶体在径向偏振光激发下仍表现为饱和吸收效应,然而 ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]最大的归一化透过率  $\Delta T_p$  分别变化为 1.15、1.20、1.06、1.10,而 ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]的  $\beta$  分别为  $-5.28 \times 10^{-9}$ 、 $-6.22 \times 10^{-9}$ 、 $-1.01 \times 10^{-9}$ 、 $-5.72 \times 10^{-9}$  m/W,如表1所示。其中,ZnO[100]的  $\beta$  最大,意味着在飞秒径向偏振光激发下 ZnO[100]在4种样品中具有最弱的三阶光学非线性吸收效应,而 ZnO[101]、ZnO[110]、Ga:ZnO[101]的  $\beta$  近似,说明三者的三阶光学非线性吸收效应也近似,大约为 ZnO[100]三阶光学非线性吸收效应的5倍,值得注意的是,在径向偏振光激发下最强的三阶光学非线性吸收效应为 ZnO[110]晶体。

由图6可知,在超快飞秒径向偏振光激发下,所有样品的三阶光学非线性折射效应的曲线仍为先谷后峰的形状,说明不同晶面 ZnO 晶体和 Ga:ZnO 晶体在径向偏振光激发下仍表现为自聚焦效应,然而 ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]最大的归一化透过率  $\Delta T_{p-v}$  分别变化为 0.30、0.40、0.12、0.20,而此时 ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]

的  $n_2$  分别为  $1.50 \times 10^{-15}$ 、 $1.90 \times 10^{-15}$ 、 $2.40 \times 10^{-16}$ 、 $1.60 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/W,其中 ZnO[100]的  $n_2$  最小,意味着在飞秒线偏振光激发下4种样品中 ZnO[100]具有最弱的三阶光学非线性折射效应,而 ZnO[101]、ZnO[110]、Ga:ZnO[101]的  $n_2$  近似,说明三者的三阶光学非线性折射效应也近似,大约为 ZnO[100]三阶光学非线性折射效应的7倍,而在径向偏振光的激发下最强的三阶光学非线性折射效应为 ZnO[110]晶体。

当入射光场焦平面的峰值强度为  $7.62 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup> 时,通过下列公式计算材料的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ :

$$\text{Im } \chi^{(3)} = (10^{-2} \epsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda / 4\pi) \beta, \quad (2)$$

$$\text{Re } \chi^{(3)} = (10^{-4} \epsilon_0 c^2 n_0^2 / \pi) n_2, \quad (3)$$

式中:Im  $\chi^{(3)}$  为  $\chi^{(3)}$  的虚部;Re  $\chi^{(3)}$  为  $\chi^{(3)}$  的实部; $\epsilon_0$  为真空介电常数; $c$  为光束在真空中的传播速度; $n_0$  为材料的线性折射率; $\lambda$  为入射光波长。 $\chi^{(3)}$  可由如下公式得到:

$$\chi^{(3)} = \sqrt{(\text{Re } \chi^{(3)})^2 + (\text{Im } \chi^{(3)})^2}. \quad (4)$$

由表1可知,在飞秒线偏振光激发下,ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga:ZnO[101]的  $\chi^{(3)}$  分别为  $8.5 \times 10^{-11}$ 、 $8.23 \times 10^{-11}$ 、 $1.96 \times 10^{-11}$ 、 $7.96 \times 10^{-11}$  esu,其中 ZnO[100]的  $\chi^{(3)}$  最小,其他3种样品的  $\chi^{(3)}$  相近,大约为 ZnO[100]的  $\chi^{(3)}$  的4倍,ZnO[101]的  $\chi^{(3)}$  最大。而



在飞秒径向偏振光激发下, ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga: ZnO[101]的 $\chi^{(3)}$ 分别为 $7.12 \times 10^{-11}$ 、 $8.39 \times 10^{-11}$ 、 $1.43 \times 10^{-11}$ 、 $7.73 \times 10^{-11}$  esu, 其中 ZnO[100]的 $\chi^{(3)}$ 最小, 其他 3 种样品的 $\chi^{(3)}$ 相近, 大约为 ZnO[100]的 $\chi^{(3)}$ 的 5 倍, ZnO[110]的 $\chi^{(3)}$ 最大, 与之前分析的结果相同。Ning 等报道了 Au/ZnO 纳米颗粒阵列的非线性光学特性, 发现 Au/ZnO 纳米颗粒阵列表现为饱和吸收和自聚焦效应, 并得到 $\chi^{(3)}$ 为 $1.15 \times 10^{-6}$  esu。Fanineh 等研究了铝掺杂对 ZnO 薄膜线性和非线性光学性质的影响, 发现铝掺杂的 ZnO 薄膜具有饱和吸收效应, 并得到 $\chi^{(3)}$ 为 $1.09 \times 10^{-4}$  esu。以上样品为单层薄膜, 厚度为纳米级别, 本文 ZnO 晶体的厚度远远大于以上样品的厚度, 所以, 得到的三阶非线性极化率比以上样品要小。

为了进一步研究材料的三阶光学非线性与入射

光强的关联,  $\beta$ 、 $n_2$  随入射光强的变化情况如图 7 所示。由图 7(a)、图 7(b) 可知, 4 种样品的  $\beta$  在线偏振光和径向偏振光激发下都呈现出先增加、后趋于饱和的趋势, 而  $n_2$  在线偏振光和径向偏振光激发下都呈现出先降低、后趋于饱和的趋势。其中, 在能量较小的阶段, 材料的非线性与入射光强的大小密切相关, 这主要是激发态吸收和折射引起的; 而在能量较大的阶段,  $\beta$ 、 $n_2$  随入射光强的增加而缓慢变化, 这是饱和吸收和光学克尔效应作用的结果。其中, 在  $7.62 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup> 入射光强下, ZnO[101]的  $\beta$  最小、 $n_2$  最大, 表明其拥有较强的超快三阶光学非线性吸收和折射, 而在径向偏振光激发下,  $\beta$  最小、 $n_2$  最大的样品变成了 ZnO[110], 说明在径向偏振光激发下, ZnO[110] 具有较强的超快三阶光学非线性吸收和折射, 这与之前分析的结果相同。

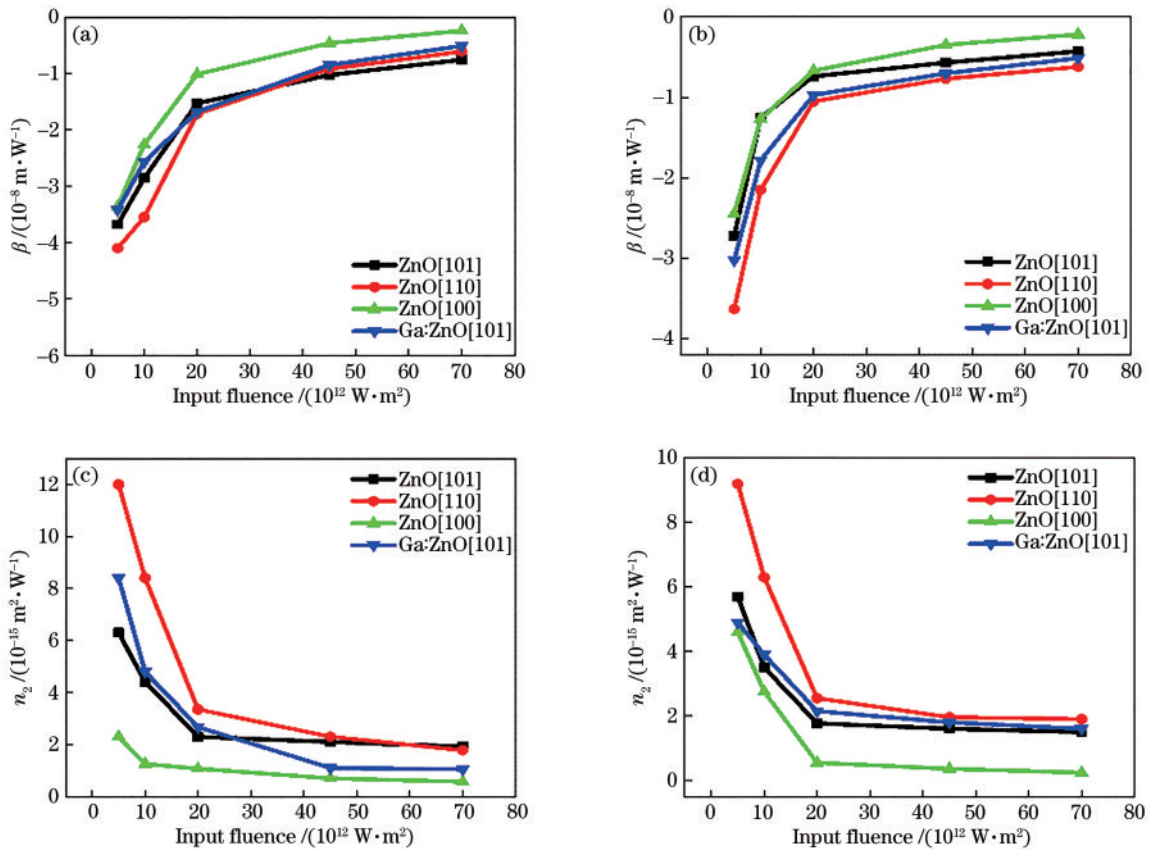


图 7 在 330 fs、532 nm 激光激发下, 4 种 ZnO 样品的  $\beta$  和  $n_2$  随着入射光强的变化关系。(a)(c) 线偏振光; (b)(d) 径向偏振光  
Fig. 7 Relationship between  $\beta$  and  $n_2$  of four ZnO samples with incident light intensity under the excitation of 330 fs, 532 nm.

(a) (c) Linearly polarized light; (b) (d) radially polarized light

综上所述, 通过改变入射激光的偏振和 ZnO 晶体的晶面与掺杂能够实现增强和可调谐的超快三阶光学非线性效应, 进一步阐述其相应的物理机制也至关重要。

首先, 不管入射飞秒激光的偏振分布, 波长为 532 nm 激光的光子能量约为 2.33 eV, 由图 2 可知, ZnO[101]、ZnO[110]、ZnO[100]、Ga: ZnO[101] 的能

量带隙分别为 2.77、2.91、3.07、2.60 eV, 显然四者均高于单个光子的能量值。因此, 原理上需要吸收 2 个光子能量才能将电子从基态跃迁到激发态(双光子吸收)。然而, 本实验结果均表现为饱和吸收, 因为不同晶面的 ZnO 具有锌/氧相关的本征缺陷<sup>[10,21]</sup>, 而 Ga: ZnO 晶体中拥有丰富的锌缺陷, 使得电子吸收单个光子可直接从缺陷态跃迁到导带, 从而实现缺陷态

相关的三阶光学非线性饱和吸收效应和自聚焦效应。

其次,对线偏振光激光激发,研究结果表明 ZnO [110]、ZnO [101]、Ga:ZnO [101] 的三阶光学非线性效应要强于 ZnO [100], 因为前三者的能量带隙更接近于入射激光的光子能量,会导致近共振增强的超快三阶光学非线性现象,而后的能量带隙与光子能量的差距更大,仅能发生较弱的离共振三阶光学非线性。因此,通过调控 ZnO 晶体的能量带隙能够实现可调的三阶光学非线性特性。

最后,在飞秒径向偏振激光激发下,ZnO [110] 的三阶光学非线性效应优于其他 3 种 ZnO 材料,这可能是由较窄的能量带隙和飞秒矢量激光的轴对称偏振产生的各向异性非线性共同造成的<sup>[19,22-24]</sup>。一方面,与线偏振光类似,在径向偏振光激发下,不同晶面与掺杂 ZnO 晶体带隙越窄,越容易产生近共振光学非线性增强;另一方面,聚焦的径向偏振光束的偏振指向  $x$ - $y$  平面上的所有方向,能够与材料在横向平面内的任意极化张量发生相互作用,同时由于 ZnO 材料具有六方晶系结构,其三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  具有 8 个独立的张量分量<sup>[25]</sup>,在所研究的材料中只有 ZnO [110] 的晶面与  $x$  轴、 $y$  轴呈现一定夹角。因此,当径向偏振激光激发 ZnO [110] 时,其呈现的三阶光学非线性是非线性极化率所有非零张量累积造成的。同理,与线偏振光(如  $x$  方向)相比,径向偏振光激发 ZnO [110] 仅能实现稍强的三阶光学非线性,因为前者的三阶光学非线性由单个方向(如  $x$  方向)非线性极化率决定,而后者是  $x$ - $y$  平面上的非线性极化率叠加的结果。因此,结合飞秒矢量光束与特定晶面的 ZnO 能实现增强的三阶光学非线性效应。

## 4 结 论

研究了不同晶面 ZnO 晶体(ZnO [101]、ZnO [110]、ZnO [100]) 和掺 Ga 的 ZnO 晶体(Ga:ZnO [101]) 在飞秒线/径向偏振光激发下的增强和可调谐的超快三阶光学非线性效应。首先,采用紫外/可见吸收光谱对样品带隙进行了分析,发现 ZnO [101]、ZnO [110]、ZnO [100]、Ga:ZnO [101] 的能量带隙分别为 2.77、2.91、3.07、2.60 eV。然后,基于 Z-Scan 技术研究了四者的超快三阶光学非线性效应,结果表明:在线/径向偏振光激发下,所有样品均表现为饱和吸收和自聚焦效应,这是 ZnO 晶体中电子从缺陷态直接跃迁到激发态导致的。而在飞秒线偏振光激发下,ZnO [101] 的三阶光学非线性效应最强,这是变窄的能量带隙引起的近共振增强的三阶光学非线性导致的,而在径向偏振光激发下,ZnO [110] 的三阶光学非线性效应最强,并且还略强于在相同条件下在飞秒线偏振光激发下的三阶光学非线性效应,这是较窄的能量带隙和飞秒矢量激光的轴对称偏振产生的各向异性非线性共同造成的。在入射光峰值强度为  $7.62 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  时,线偏振光激发下的

ZnO [101] 晶体的三阶光学非线性达到最强,此时 ZnO [101] 非线性吸收系数为  $-6.3 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ 、非线性折射率为  $1.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$ 、三阶极化率为  $8.5 \times 10^{-11} \text{ esu}$ ,是同样条件下 ZnO [100] 晶体的三阶光学非线性效应的 4 倍左右;而径向偏振光激发下的 ZnO [110] 晶体的三阶光学非线性效应达到最强,此时 ZnO [110] 非线性吸收系数为  $-6.22 \times 10^{-9} \text{ m/W}$ 、非线性折射率为  $1.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{W}$ 、三阶极化率为  $8.39 \times 10^{-11} \text{ esu}$ ,是同样条件下 ZnO [100] 晶体的三阶光学非线性效应的 5 倍左右。因此,通过调控 ZnO 晶体的能量带隙和飞秒矢量光束结合特定晶面的 ZnO 能够实现可调的、增强的三阶光学非线性特性。本研究结果在可饱和吸收体、超分辨成像、超快光场调控等领域具有广阔的应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] Zhao D X, Liu Y C, Shen D Z, et al. Structure and photoluminescence properties of ZnO microrods[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(9): 5605-5608.
- [2] Chen Y F, Jiang F Y, Wang L, et al. Structural and luminescent properties of ZnO epitaxial film grown on Si (111) substrate by atmospheric-pressure MOCVD[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 275(3/4): 486-491.
- [3] Umar A, Chauhan M S, Chauhan S, et al. Large-scale synthesis of ZnO balls made of fluffy thin nanosheets by simple solution process: structural, optical and photocatalytic properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 363(2): 521-528.
- [4] Wu D P, Gao Z Y, Xu F, et al. Hierarchical ZnO aggregates assembled by orderly aligned nanorods for dye-sensitized solar cells[J]. CrystEngComm, 2013, 15(6): 1210-1217.
- [5] Huang X, Wang M, Willinger M G, et al. Assembly of three-dimensional hetero-epitaxial ZnO/ZnS core/shell nanorod and single crystalline hollow ZnS nanotube arrays [J]. ACS Nano, 2012, 6(8): 7333-7339.
- [6] Wang Z L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009, 64(3/4): 33-71.
- [7] 褚宏伟, 赵圣之, 杨克建, 等. 沸石咪唑酯骨架材料制备与非线性光学特性研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(12): 1203001.  
Chu H W, Zhao S Z, Yang K J, et al. Advancement in preparation and nonlinear optical properties of zeolitic imidazolate frameworks[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(12): 1203001.
- [8] 褚宏伟, 李德春. 铋纳米材料制备、表征和非线性光学特性研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(12): 1208002.  
Chu H W, Li D C. Recent progress on fabrication, characterization and nonlinear optical properties of bismuth-based nanomaterials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(12): 1208002.
- [9] 董宁宁, 刘强虎, 王俊. 二维非线性光限幅材料研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(13): 1300001.  
Dong N N, Liu Q H, Wang J. Research progress of two-



- dimensional nonlinear optical limiting materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(13): 1300001.
- [10] Irimpan L, Deepthy A, Krishnan B, et al. Effect of self assembly on the nonlinear optical characteristics of ZnO thin films[J]. Optics Communications, 2008, 281(10): 2938-2943.
- [11] Ning T Y, Zhou Y L, Shen H, et al. Nonlinear optical properties of Au/ZnO nanoparticle arrays[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(7): 1900-1903.
- [12] Abrinaei F, Shirazi M. Nonlinear optical investigations on Al doping ratio in ZnO thin film under pulsed Nd: YAG laser irradiation[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(23): 17541-17550.
- [13] Nagaraja K K, Pramodini S, Poornesh P, et al. Effect of annealing on the structural and nonlinear optical properties of ZnO thin films under cw regime[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(5): 055106.
- [14] Dumont J, Hackens B, Faniel S, et al. ZnO(0001) surfaces probed by scanning tunneling spectroscopy: evidence for an inhomogeneous electronic structure[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(13): 132102.
- [15] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990, 26(4): 760-769.
- [16] 朱攀, 桑梅, 王晓龙, 等. Z扫描法测单壁碳纳米管薄膜非线性特性的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(9): 091202.  
Zhu P, Sang M, Wang X L, et al. Research on nonlinear characteristics of SWCNT film by Z-scan method measurement[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(9): 091202.
- [17] 梁志坚, 干福熹, 余保龙, 等. 酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的 Z-扫描研究[J]. 中国激光, 2000, 27(5): 419-422.
- Liang Z J, Gan F X, Yu B L, et al. Nonlinear optical properties of phthalocyanine-doped organically modified Sol gels[J]. Chinese Journal of Lasers, 2000, 27(5): 419-422.
- [18] He G H, Jiang M M, Dong L, et al. Near-infrared light-emitting devices from individual heavily Ga-doped ZnO microwires[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(10): 2542-2551.
- [19] Yan L, Wang M K, Gong L G, et al. Enhanced and tunable nonlinear optical responses of nitrogen-doped nickel oxide induced by femtosecond laser excitation[J]. Optical Materials, 2020, 106: 109987.
- [20] Uklein A V, Multian V V, Kuz'micheva G M, et al. Nonlinear optical response of bulk ZnO crystals with different content of intrinsic defects[J]. Optical Materials, 2018, 84: 738-747.
- [21] Karthikeyan B, Sandeep C S S, Pandiyarajan T, et al. Optical and nonlinear absorption properties of Na doped ZnO nanoparticle dispersions[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(2): 023118.
- [22] Gu B, Rui G H, Xue Y X, et al. Large enhancement of optical limiting effects in anisotropic two-photon absorbers by radially polarized beams[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2016, 33(12): 2512-2517.
- [23] Gu B, Wen B, Rui G H, et al. Varying polarization and spin angular momentum flux of radially polarized beams by anisotropic Kerr media[J]. Optics Letters, 2016, 41(7): 1566-1569.
- [24] Wen B, Hu Y Q, Rui G H, et al. Anisotropic nonlinear Kerr media: Z-scan characterization and interaction with hybridly polarized beams[J]. Optics Express, 2019, 27(10): 13845-13857.
- [25] Wang K, Zhou J, Yuan L Y, et al. Anisotropic third-order optical nonlinearity of a single ZnO micro/nanowire [J]. Nano Letters, 2012, 12(2): 833-838.