

不同激光脉冲作用下 ZnS 晶体非线性光学特性

常 青, 李亚蕾

(黑龙江大学 电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘 要: 用 Z-scan 技术在 532 nm 的皮秒激光脉冲和 800 nm 飞秒激光脉冲作用下分别研究了 ZnS 晶体的非线性吸收及非线性折射特性。实验结果表明, ZnS 晶体在 532 nm 的皮秒激光脉冲作用下非线性吸收为双光子吸收, 其非线性吸收系数为 5.3×10^{-11} m/W, 在 800 nm 的飞秒激光脉冲作用下非线性吸收为三光子吸收, 非线性吸收系数为 0.59×10^{-21} m²/W²; 在 532 nm 皮秒激光脉冲作用下, ZnS 晶体的非线性折射率符号为负, 自由载流子产生的非线性折射率的改变占主导, 而 800 nm 飞秒激光脉冲作用下, ZnS 晶体的非线性折射率符号为正, 束缚电子产生的非线性折射率的改变为主要因素。

关键词: ZnS 晶体; 非线性吸收; 非线性折射

中图分类号: O437 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)05-1534-05

Nonlinear optical properties of ZnS with different laser pulse

Chang Qing, Li Yalei

(Electronic Engineering College, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: Based on Z-scan technique, the nonlinear absorption and nonlinear refraction characteristics of ZnS crystal were researched in the case of wavelength of 532 nm picosecond laser pulses and wavelength of 800 nm femtosecond laser pulses. Experimental results are as follows. The absorption of ZnS crystal is two-photon absorption and the nonlinear absorption coefficient is 5.3×10^{-11} m/W in the case of wavelength of 532 nm picosecond laser pulses. The absorption of ZnS crystal is three-photon absorption and the nonlinear absorption coefficient is 0.59×10^{-21} m²/W² in the case of wavelength of 800 nm femtosecond laser pulses. Under the effect of 532 nm picosecond laser pulses, the nonlinear refractive index sign of ZnS crystal is negative and the change of nonlinear index of refraction generated by free carrier is the dominant factor. But under the effect of 800 nm femtosecond laser pulses, the nonlinear refractive index sign of ZnS crystal is positive and dominant factor is the change of nonlinear index of refraction generated by bound electron.

Key words: ZnS crystal; nonlinear absorption; nonlinear refraction

收稿日期: 2014-09-05; 修订日期: 2014-10-03

基金项目: 国家自然科学基金(51372072); 黑龙江省省高校科研创新团队支持计划(2012TD007);
黑龙江大学创新团队支持计划(Hdtd2010-15)

作者简介: 常青(1970-), 女, 教授, 博士, 主要从事功能材料与光学非线性方面的研究。Email: changqinghit@aliyun.com

0 引言

光学材料^[1]非线性的测量方法有多种:如非线性干涉法^[2]、简并四波混频^[3]、椭圆偏振法^[4]及光束畸变法^[5]等,但这些方法都有一些弊端,自 1989 年以来发展了一种测量材料非线性折射率的方法即:Z-scan 技术^[6],不仅光路简单(采用单光束),测量灵敏度高,最引人注意的是这种测量技术能同时测量非线性折射率和非线性吸收系数。

ZnS 晶体为一种宽禁带半导体,禁带宽度大约为 3.5 eV,1995 年,Todd D. Krauss 等人^[7]使用 Z-scan 技术测量了 GaAs、ZnTe、ZnS 和 ZnSe 四种半导体非线性系数的极化二向色性,1997 年,Ji 小组^[8]报道了 ZnS 和 ZnO 两种半导体材料的非线性光学系数,实验结果表明 ZnS 的非线性折射率为负值,2005 年 He 等人^[9]利用飞秒激光脉冲研究了 ZnO 和 ZnS 的双光子吸收及三光子吸收特性,结果表明 ZnO 和 ZnS 除了自由电子的非线性吸收外还有由多光子吸收诱导的载流子的非线性吸收,2012 年 Shui 等人^[10]通过 10 ps 脉冲在 600 nm 和 680 nm 波长下用非简并 PO 泵浦探测技术测量了 ZnS 的光学非线性,获得了 ZnS 的双光子吸收截面,载流子寿命等物理参数,2013 年 Shu Chen 等人^[11]在飞秒激光脉冲作用下利用泵浦探测技术对 ZnS 单晶中发生的非简并双光子吸收进行了研究。

文中采用 Z-scan 技术在波长为 532 nm,脉宽为 21 ps 和波长为 800 nm,脉宽为 130 fs 两种激光脉冲条件下,研究了 ZnS 晶体非线性吸收及非线性折射特性并对其机理进行分析。

1 实验

实验装置如图 1 所示,光源分别为调 Q 倍频 Nd:YAG 脉冲激光器(输出激光脉冲宽度为 21 ps,波长为 532 nm)和飞秒激光器(输出激光脉冲宽度为 130 fs,波长为 800 nm),重复频率为 10 Hz,激光脉冲近似为高斯分布。用一透镜 L 将入射光汇聚到样品上,透射光随着样品沿 Z 轴的移动而发生变化。将经过样品的信号光用分光镜分成两束分别探测,其中一束全部被探测器接受,探测样品的非线性吸收特性,称为开孔 Z-scan;另一束通过小孔后再被探测器接

收,探测样品的非线性折射特性,称为闭孔 Z-scan。

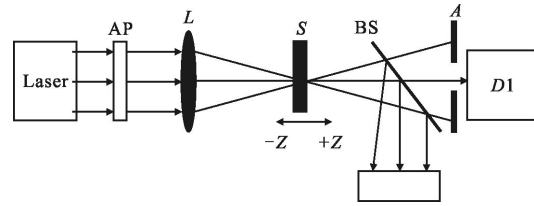


图 1 Z-scan 实验装置简图

Fig.1 Z-scan experimental apparatus

2 理论分析

在不同波长的激光脉冲作用下,ZnS 晶体的非线性吸收机制不同,这是由光子能量同带隙宽度的比决定的^[9,12]。开孔 Z-scan 主要是测量非线性吸收,在不同波长下,ZnS 会出现双光子吸收和三光子吸收,在双光子吸收和三光子吸收机制下,其透过率的表达式分别为:

$$T_{OA(2PA)}(z) = \frac{1}{\pi^{1/2} q_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0 \exp(-x^2)] dx \quad (1)$$

$$T_{OA(3PA)}(z) = \frac{1}{\pi^{1/2} p_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \{ [1 + p_0^2 \exp(-2x^2)]^{1/2} + p_0 \exp(-x^2) \} dx \quad (2)$$

式中: $T_{OA(nPA)}$ 为归一化开孔透过率; n 为非线性吸收过程中吸收的光子数; $q_0 = \beta_2 U_0 L_{eff}$, $p_0 = (2\beta_3 I_0^2 L_{eff}')^{1/2}$, $I_0 = I_{00} / (1 + z^2/z_0^2)$ 为位置 z 处的激发强度, I_{00} 为焦点处的峰值光强; z 为样品位置; z_0 为瑞利长度; β_2 为双光子吸收系数; β_3 为三光子吸收系数; $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$ 为双光子吸收过程中样品有效长度; $L_{eff}' = [1 - \exp(-2\alpha_0 L)] / 2\alpha_0$ 为三光子吸收过程中样品有效长度; α_0 为线性吸收系数; L 为样品的厚度。

光强较小时,不同波长的激光脉冲作用下,若只发生双光子吸收,ZnS 晶体中起主导作用的是三阶非线性效应,若发生三光子吸收,通常是五阶非线性折射起主导作用,同时三阶和高阶非线性折射也存在。假如只考虑三阶非线性效应,那么非线性折射率可表示为:

$$n = n_0 + \gamma I \quad (3)$$

式中: n_0 为线性折射率; γ 为三阶非线性折射率; I 为样品内部光强。在样品出射面上的光强可表示为:

$$I(r, z) = \frac{I_{00}}{1 + (z/z_0)^2} \exp \left[\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (4)$$

式中： I_0 为峰值光强； $\omega(z)=\omega_0(1+z^2/z_0^2)^{1/2}$ 表示 z 处的光束半径； ω_0 为激光脉冲的束腰半径； $z_0=\pi\omega_0^2/\lambda$ 为脉冲的共焦参量； λ 为脉冲波长； r 为径向坐标。在薄样品近似下，归一化透过率可表示为：

$$T_1(x, \Delta\phi_1)=1+\frac{4\Delta\phi_1x}{(1+x^2)(9+x^2)} \quad (5)$$

式中： $x=z/z_0$ ， $\Delta\phi_1$ 表示非线性相位的改变。其中 $\Delta\phi_1=k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$

当存在较强的五阶非线性效应时，非线性折射率可表示为：

$$n=n_0+(\lambda+\eta)I \quad (6)$$

式中： η 表示的是五阶非线性折射率，相应的存在五阶非线性的情况下，其归一化透过率为：

$$T_2(x, \Delta\phi_2)=1+\frac{8x\Delta\phi_2}{(x^2+1)^2(x^2+25)}+\frac{48(x^2-3)\Delta\phi_2^2}{(x^2+2)^4(x^2+25)(x^2+81)} \quad (7)$$

$\Delta\phi_2$ 为存在五阶非线性效应时的非线性相位的变化，其表达式如下：

$$\Delta\phi_2=k\eta L_{\text{eff}}' I_0^2 \quad (8)$$

3 实验结果与分析

不同激光脉冲作用下开孔 Z-scan 的实验结果如图 2、图 3 所示。

在波长为 532 nm，脉冲宽度为 21 ps 的激光脉冲作用下，当光强为 $2.75 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ 时，ZnS 晶体的非线性吸收曲线如图 2 所示；在波长为 800 nm 脉冲宽度为 130 fs 的激光脉冲作用下，当光强为 $2.59 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ 时，其非线性吸收曲线如图 3 所示。

对皮秒激光脉冲作用下的 ZnS 晶体采用双光子吸收理论拟合，如图 2 所示，其中圆代表实验数据，线代表理论拟合。

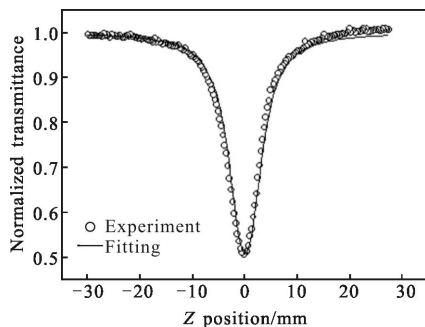


图 2 皮秒激光脉冲作用下 ZnS 晶体的双光子吸收

Fig.2 Two photon absorption of ZnS crystal under picosecond laser pulses

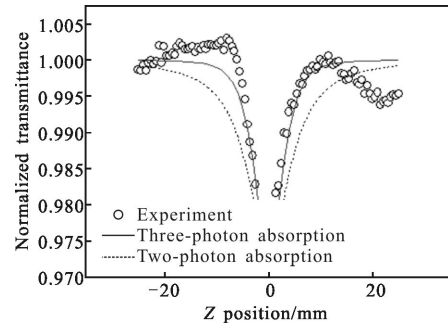


图 3 飞秒激光脉冲作用下 ZnS 晶体的三光子吸收

Fig.3 Three photon absorption of ZnS crystal under femtosecond laser pulses

理论与实验对比发现，在 532 nm 激光脉冲作用下，ZnS 晶体表现为双光子吸收，飞秒激光脉冲作用下，对 ZnS 的非线性吸收进行研究，如图 3 所示，圆形代表实验数据，实线是采用三光子吸收拟合的曲线，虚线是采用双光子吸收拟合的曲线，对比发现，在 800 nm 激光脉冲作用下，三光子吸收理论同实验数据更吻合。

与开孔 Z-scan 相同的条件下进行闭孔 Z-scan 实验，用相同光强下闭孔 Z-scan 的数据除以开孔 Z-scan 的数据获得的非线性折射率曲线如图 4、图 5 所示。其中圆形表示实验曲线，直线表示拟合曲线。

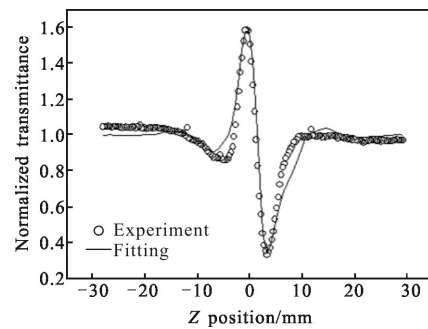


图 4 皮秒激光脉冲下 ZnS 晶体的非线性折射率曲线

Fig.4 Nonlinear refraction of ZnS crystal under picosecond laser pulses

在 532 nm 的皮秒激光脉冲作用下，ZnS 晶体的非线性折射率为负值。通过理论拟合可以得到 ZnS 晶体的非线性折射率为 $\gamma=-3.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。图 5 表明在 800 nm 的飞秒激光脉冲作用下 ZnS 晶体的非线性折射率为正值。在 800 nm 激光脉冲作用下，ZnS 晶体的非线性吸收为三光子吸收，存在五阶非线性，对实验数据进行理论拟合，得到 ZnS 晶体的三阶

非线性折射率 $\gamma=5.81 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ 和五阶非线性折射率 $\eta=1.6 \times 10^{-33} \text{ m}^4/\text{W}^2$ 。

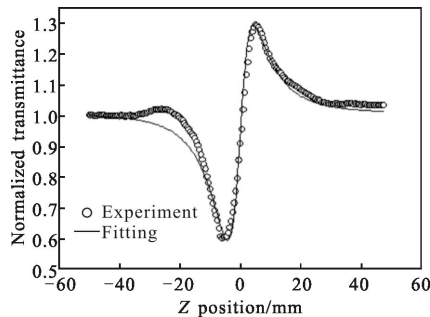


图5 飞秒激光脉冲下 ZnS 晶体的非线性折射率曲线

Fig.5 Nonlinear refraction of ZnS crystal under femtosecond laser pulses

通过实验及理论拟合可知,在不同的波长及脉冲宽度下,ZnS 晶体产生非线性的机制不同,在波长为 532 nm 的皮秒激光脉冲作用下,ZnS 晶体表现为双光子吸收,而在波长为 800 nm 的飞秒激光脉冲作用下,ZnS 表现为三光子吸收。而在皮秒和飞秒两种不同波长的激光脉冲作用下,ZnS 晶体非线性折射率的符号分别为负号和正号。

ZnS 属于直接禁带半导体,直接带隙半导体的非线性一般是自由载流子和束缚电子共同作用的结果^[12],当入射光子的能量大于 ZnS 的禁带宽度时,价带中的电子吸收入射光子的能量,跃迁到导带,而价带中留下一个空穴。处于价带和导带中的电子对折射率的贡献有差别,这使半导体的折射率不再固定不变。

ZnS 晶体的非线性折射主要来源于电子^[12],而电子的非线性折射特性包括两种机制:一种是由束缚电子效应产生的非线性折射;另一种是光激发产生的自由载流子产生的非线性折射。新加坡国立大学,W.Ji 小组对 ZnS 晶体的实验结果及其对实验数据的拟合证明束缚电子产生的非线性折射为正,而双光子吸收产生的自由载流子导致的折射率的改变为负^[12]。

在 532 nm 的激光脉冲作用下,ZnS 晶体的非线性折射曲线表现为先峰后谷,其非线性折射率的符号为负,这是因为 ZnS 吸收双光子(波长为 532 nm 的光子能量为 2.33 eV,ZnS 晶体的禁带宽度为 3.57 eV,发生双光子吸收),产生了一定数量的载流子,这些载流子又阻碍了带间跃迁,使吸收饱和,然后又导致

了折射率的降低,因此在这种情况下,ZnS 的非线性折射几乎全部是由载流子产生的负的非线性折射主导。在 800 nm 激光脉冲作用下,ZnS 晶体中因三光子吸收而产生的自由载流子引起的非线性折射可以忽略不计^[8],此时,ZnS 晶体的非线性折射几乎全部由束缚电子主导,由束缚电子引起的正的克尔非线性折射抑制了自由载流子产生的负的非线性折射,其非线性折射率的符号应该表现为正,同时闭孔 Z-scan 的实验数据表现为自聚焦效应,可以得知在 800 nm 的激光脉冲作用下非线性折射主要来自束缚电子的贡献。

532 nm 的皮秒激光脉冲作用下,ZnS 晶体的非线性折射主要是由自由载流子引起的非线性折射主导的,因此表现为负的非线性折射特性;800 nm 的飞秒激光脉冲作用下,ZnS 的非线性折射主要来自于束缚电子引起的非线性折射,所以此时的非线性折射率的符号为正。

4 结论

在波长为 532 nm 的皮秒激光脉冲和波长为 800 nm 的飞秒激光脉冲作用下,采用 Z-scan 技术对 ZnS 晶体的非线性吸收及非线性折射特性进行研究。实验结果表明,在 532 nm 激光脉冲作用下,ZnS 的非线性吸收表现为双光子吸收,其非线性折射率为负值,而在 800 nm 激光脉冲作用下,ZnS 的非线性吸收表现为三光子吸收,其非线性折射率为正值。这两种截然不同的实验现象产生的原因是在不同波长的激光脉冲作用下,ZnS 内部的主导机制不同:532 nm 的激光脉冲使 ZnS 发生双光子吸收,而其非线性折射主要是由自由载流子产生的负的非线性折射主导;800 nm 的激光脉冲使 ZnS 发生三光子吸收,而此时的非线性折射主要是由束缚电子产生的正的非线性折射为主。

参考文献:

- [1] Cao Fengzhen, Zhang Peiqing, Dai Shixun, et al. Dispersion properties of chalcogenide glass photonic crystal fiber for mid-IR supercontinuum spectrum generation[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(4): 1150-1155. (in Chinese)
- [2] Yi Chuanxiang, Song Yinglin. Recent advance in optical nonlinearity measurement technique with phase object [J].

- Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(6): 1610–1617. (in Chinese)
- [3] Friberg S R, Smith P W. Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches [J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1987, 23(12): 2089–2094.
- [4] Wyouny A D. Ellipse rotations studies in laser host materials [J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1973, 9(11): 1064–1069.
- [5] Williams W E, Soileau M J, Van Stryland E W. Optical switching and n_2 measurements in CS_2 [J]. *Opt Commun*, 1984, 50(4): 256–260.
- [6] Wu Xingzhi, Liu Dajun, Yang Junyi, et al. Optical nonlinear and optical limiting measurements of a new metal indium phthalocyanine [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(1): 108–112. (in Chinese)
- [7] Krauss T D, Ranka J K, Wise F W, et al. Measurements of the tensor properties of third-order nonlinearities in wide-gap semiconductors[J]. *Opt Lett*, 1995, 20(10): 1110–1112.
- [8] Zhang X, Fang H, Tang S, et al. Determination of two-photon-generated free-carrier lifetime in semiconductors by a single-beam Z-scan technique [J]. *Appl Phys B*, 1997, 65(4): 549–554.
- [9] He Jun, Qu Yingli, Li Heping, et al. Three-photon absorption in ZnO and ZnS crystals [J]. *Opt Express*, 2005, 13(13): 9235–9247.
- [10] Shui Min, Li Zhongguo, Jin Xiao, et al. Measurements of dynamics of nondegenerate optical nonlinearity in ZnS with pulses from optical parametric generation [J]. *Opt Comm*, 2012, 285(7): 1940–1944.
- [11] Chen Shu, Zheng Meiling, Dong Xianzi, et al. Nondegenerate two-photon absorption in a zinc blende-type ZnS single crystal using the femtosecond pump-probe technique [J]. *J Opt Soc Am B*, 2013, 30(12): 3117–3122.
- [12] Zhang X, Fang H, Tang S, et al. Determination of two-photon-generated free-carrier lifetime in semiconductors by a single-beam Z-scan technique [J]. *Appl Phys B*, 1997, 65: 549–55.