准位相匹配材料研究新进展及应用*

张 超　朱永元　祝世宁　闵乃本

（南京大学固体微结构物理实验室　南京　210093）

摘　要　准位相匹配材料（光学超晶格）是一种人工非线性光学材料，目前已被广泛应用于倍频、三倍频、光参量振荡等激光变频领域．这种材料可以通过提供倒格矢来满足非线性光学过程中的位相失配，从而提高非线性光学过程转换效率．文章简要回顾了准位相匹配理论的发展过程，对其基本原理及主要应用做了较为详细的描述，并对近年来该领域的一些新进展做了介绍．

关键词　准位相匹配，光学超晶格，倍频，三倍频，光参量振荡

NEW DEVELOPMENTS AND APPLICATIONS OF QUASI-PHASE-MATCHED MATERIAL

ZHANG Chao　ZHU Yong-Yuan　ZHU Shi-Ning　MIN Nai-Ben

（*National Laboratory of Solid State Microstructure*，*Nanjing University*，*Nanjing*　210093，*China*）

Abstract　Quasi-phase-matched crystals（optical superlattices）are a type of artificial nonlinear optical material which has recently attracted much attention on account of its wide application in nonlinear frequency conversion such as second-harmonic generation，third-harmonic generation and optical parametric oscillation．A review is presented of the theory of quasi-phase-metching and the main achievements in this field．

Key words　quasi-phase-matching，optical superlattice，second-harmonic generation，third-harmonic generation，optical parametric oscillators

1　引言

自20世纪60年代以来，人工调制的微结构材料即超晶格材料逐渐成为凝聚态物理学的一个研究热点．从组成材料来看，超晶格可分为半导体超晶格、金属超晶格、介电体超晶格等不同种类．一开始人们对超晶格的研究主要集中于半导体超晶格和金属超晶格，因其调制周期为纳米尺度，又可称为纳米超晶格．近年来，随着光电技术的发展，介电体超晶格的研究已逐渐受到人们的重视．介电体超晶格微结构调制的尺度为微米量级，与光波的波长可比拟，超晶格的倒格矢可参与光波的激发与传播过程，从而产生新的效应．介电体超晶格可以用来实现非线性光学过程中的准位相匹配技术．准位相匹配理论由Bloembergen等人于60年代首先提出[1]，其主要思想是利用周期调制的正负畴结构来实现位相匹配．在非线性激光变频过程中，由于存在色散，如果不采取位相匹配措施，其转换效率将是很低的．为了提高转换效率，必须使转换过程满足一定的位相匹配条件．在均匀介质材料中，人们通常采用的是双折射位相匹配的方法．而在介电体超晶格材料中，可以采用准位相匹配技术．理论与实验均表明，准位相匹配技术是一种十分有效的位相匹配方法[2,3]．

90年代以来，准位相匹配技术取得了一些新的进展．随着介电体超晶格的制备工艺日趋成熟和完善，准位相匹配技术在多种材料中得以实现．超晶格结构也从一维推广到二维，从周期结构推广到准周期结构以及其他复杂结构，从而使得多参量耦合过程成为可能．准位相匹配技术的应用领域越来越广泛，除了传统的非线性频率转移领域，在非线性光学的其他方面也得到了应用．

* 国家自然科学基金（批准号：69938010）资助项目

2001－04－06收到初稿，2001－07－23修回

2 准位相匹配材料的制备

介电体超晶格可以是体块材料，也可以是波导材料．介电体超晶格的制备方法有电子束扫描法、质子交换法、生长条纹法（Czochralski 法）、激光基座法以及外电场脉冲极化法等等．波导型的介电体超晶格可用质子交换等方法制备．波导结构可以提供高的功率密度、大的相干长度以及可进行有效的电光调制，目前制备技术也已经比较成熟[4]．而体块型的介电体超晶格多用生长条纹法和外电场极化法制备．

1980 年，人们用生长条纹法首次制备成功具有周期畴结构的 $LiNbO_3$（LN）体块材料[5]，在实验上验证了 QPM 理论．随后又用同样方法制备出具有周期畴结构的 $LiTaO_3$（LT）等材料．但同时人们发现，生长条纹法也存在不少缺陷，如只能制备周期结构而难以制备其他复杂结构，成畴质量不够理想．因此人们仍在不断探求其他更好的超晶格制备方法．外电场极化法是一种比较容易想到的方法，但 $LiNbO_3$，$LiTaO_3$等材料因为矫顽场很高，过去曾被认为很难甚至无法在室温下用外电场极化的方法实现电畴反转．1993 年，人们首次利用室温脉冲外电场极化方法成功制备了周期极化的 $LiNbO_3$ 晶体，但厚度仅为 0.2mm[6]．随后，周期 LT，KTP 等其他材料也相继用室温极化法制备成功，样品的厚度也达到 0.5mm 以上[7]．最近人们发现，在理想化学配比的 LN，LT 晶体中，矫顽场可降低到只有原来的 1/5 到 1/10 左右，这使得极化法制备厚的样品成为可能．有文献报道，目前已能制备周期为 20μm 左右、厚度不小于 2mm 的理想配比的 LN 光学超晶格[8]．与生长条纹法相比，外电场极化的方法成畴质量较好，可制备各种复杂的一维结构甚至二维结构，目前已成为介电体超晶格的主要的制备方法．

图 1 是室温极化法实现电畴反转的装置示意图．脉冲发生器提供高电压脉冲电场，其脉冲宽度可以通过自动或者手动调节．R_s 为一串连的保护电阻，R_0 为取样电阻，其两端并联有一个示波器，通过观测示波器上显示的波形，可以了解样品电畴的极化反转情况．

在极化前，首先要在单畴化的晶体的 $+c$ 面以及 $-c$ 面镀上电极，其中一面为具有周期或准周期结构图案的电极，另一面则为均匀电极．极化时，高压脉冲电压加在样品两侧的电极上．极化反转过程首先从图案电极的边缘开始，迅速向前生长，形成尖劈型反转区域，然后反转区域横向扩展．总的反转区域大小由极化过程中通过的总电量决定．因此通过合适的电极图案设计以及对极化过程中电流大小和极化时间的控制，即可得到所需结构的畴结构分布．

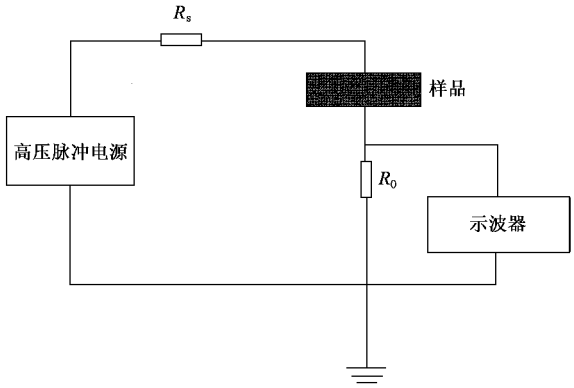

图 1　室温外电场极化装置示意图

3 准位相匹配技术的基本原理及应用

在一个非线性激光倍频过程中，输出的倍频光强度是晶体各部分产生的二次谐波的叠加．如果不采取位相匹配措施，由于存在色散，基波和谐波在晶体中的传播速度不同，晶体中不同位置产生的二次谐波位相各不相同，总的叠加效果相互抵消而不能获得有效输出．从倒格矢空间看，非线性变频过程需要同时满足能量守恒和动量守恒条件，通常情况下倍频过程存在波矢失配，转换过程不满足动量守恒因而转换效率很低．而准位相匹配技术则可以利用超晶格结构提供适当的倒格矢，补偿转换过程中的波矢失配，以满足准动量守恒条件，即

$$k_{2\omega} - 2k_{\omega} - G = 0,$$

其中 $k_{2\omega}$，k_{ω} 分别为二次谐波和基波的波矢，G 为超晶格提供的倒格矢．满足准位相匹配条件后转化效率将显著提高，如图 2 所示，其中 A 为完全位相匹配，B 为准位相匹配，C 为完全不匹配，l_c 为相干长度．

超晶格结构的设计可以有正空间和倒格矢空间两种思路．倒格矢空间结构设计通常从倒格矢的角度出发，即设计一个超晶格结构，使其具有某些特定的倒格矢；正空间的结构设计则直接从耦合方程出发，通常可以归结为一些利用数值方法求极值的问题[9]．

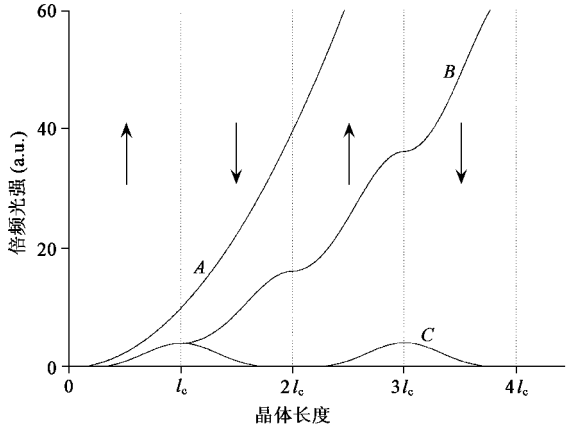

图 2　不同位相匹配条件下倍频转换效率示意图

与传统的双折射位相匹配相比，准位相匹配技术存在不少优势．准位相匹配技术常被应用于 LN，LT 等材料中，这些材料具有良好的压电、电光性质，并有较大的非线性光学系数，但它们的双折射率较小，如用常规的双折射匹配方法，匹配范围很小甚至无法实现匹配．而准位相匹配对双折射率没有要求，使得此类材料的非线性光学性能可以得到充分的发挥．准位相匹配扩大了已有非线性光学材料的使用范围．要发现一种新的、各方面性能均十分优异的非线性光学材料是十分困难的，而利用准位相匹配技术充分利用已有的非线性光学材料不失为一种好方法．其次，部分铁电晶体材料如 KTP，$LiNbO_3$ 的最大的非线性系数为 d_{33}，而传统的双折射位相匹配中，由于匹配过程要用到不同的偏振光，无法利用材料最大非线性系数；而准位相匹配中就不存在这个问题，利用准位相匹配可以实现基波和谐波偏振态相同的匹配方式（如 ee→e 的匹配），因而可以利用这些材料的最大非线性系数．另外，准位相匹配时入射光垂直入射不存在离散角问题，对不同波长均能进行非临界匹配，这也是准位相匹配的一个优点．当然，与均匀材料相比，光学超晶格也存在一些不足，如极化法制备的超晶格通光面积太小，而生长条纹法制备的超晶格结构不够均一，但随着制备工艺的提高，这些不足之处正在逐渐被克服．

准位相匹配技术最主要的应用之一是用来进行倍频．现代工业对蓝、紫等短波长激光光源需求越来越大，而这个波段的固体激光光源相对较为缺乏．通过对近红外光源的倍频、三倍频可以达到这个目的．对于倍频过程，其中只存在一个参量过程，因此只需要超晶格结构提供一个倒格矢来满足位相匹配条件．周期结构就可以很好地满足这个要求．与其他结构相比，周期结构的超晶格制备较容易，有效非线性系数高，应用最为广泛．由于短波长的倍频所需超晶格的周期较小，人们有时也利用材料的高阶倒格矢进行准位相匹配．如果使用 n 阶倒格矢进行匹配，所需超晶格周期为原来的 n 倍，但有效非线性系数降为一阶匹配时的 $1/n$．

近年来随着极化技术的发展和制备工艺的改善，可制备的超晶格最小周期越来越小，对应的匹配波长也越来越短．目前制备 5—10μm 的周期的工艺已经比较成熟，有报道说超晶格周期最小已经可以做到 1.7μm 以下[10]，对应的倍频频率波段已经达到紫外波段．能制备的超晶格的最大长度也由原先的约 1cm 增加到了 5—6cm[11]．而倍频转换效率大致与超晶格长度的平方成正比关系，长的样品长度可以使转换效率大大增加．据文献报道，在周期光学超晶格中，连续波（cw）倍频效率已经达到 42% 以上[11]，而准连续波（quasi－cw）倍频已经可以达到 65% 以上[12]，均已达到实用的水平．

光学超晶格还被应用到光参量振荡（OPO）方面[13]，光学超晶格的 OPO 具有可调范围大、低阈值、高效率等优点，可在波导材料中实现，也可在体块材料中实现．由于 OPO 对通光面积要求较高，有人利用理想配比的周期 LN 材料中实现了 OPO，取得了较好的效果[8]．

光学超晶格材料主要以研究各种一维结构为主，二维系统最近也有报道．从原理上讲，准位相匹配技术可以很方便地从一维推广到二维[14]．二维光学超晶格的倒格矢是二维矢量，可利用的倒格矢数量比一维系统更加丰富．通过调节入射角度，可以利用不同方向的倒格矢，同一块二维光学超晶格材料能同时实现对一定范围内的任意波长实现倍频和对给定波长实现三倍频．最近人们已通过外电场极化方法制备出六角排列的二维光学超晶格，并观测到高效的多波长飞秒倍频输出，实验验证了二维准位相匹配理论[15]．

4　准位相匹配技术在准周期超晶格中的应用

过去人们研究光学超晶格主要局限于周期结构．但通常周期结构只能提供一组倒格矢，因此只能同时匹配一个参量过程．80 年代后期以来，随着准晶的发现，人们发现准位相匹配理论也可以应用于准周期结构．与周期结构一样，准周期光学超晶格也可完成非线性光学过程中的准位相匹配．准周期结

构的有序度低于周期结构，倒格矢分布更加丰富，这样的晶体可以分别对多个波长实现倍频或者实现多个参量过程的耦合[16]．为与通常的单参量过程相区别，我们称这种匹配为多重准位相匹配．在这些过程中，因耦合可以导致高次谐波（如三倍频、四倍频）的产生，而通常的均匀材料一块晶体只能同时匹配一个参量过程，需要多块晶体才能完成类似过程．

三倍频是一种获得短波长光源的常见方法．通常，实现激光三倍频有两种方法：一是利用三级非线性极化率（如 $\chi^{(3)}$）直接产生三次谐波（但三级效应通常很弱，而且波矢失配大，很难实现位相匹配）；二是利用二级非线性极化率（$\chi^{(2)}$），即通过串联的两块晶体，首先在第一块晶体中进行倍频，然后倍频光与未转换的基波在第二块晶体中通过一个和频过程产生三倍频．这一方案中，倍频过程与和频过程各自独立，没有耦合，他们分别满足各自的位相匹配条件．

准周期超晶格提供了另一种实现三倍频的方法，即利用二级非线性效应，通过耦合参量过程直接产生三倍频．与周期结构相比，准周期超晶格可以提供更多的倒格矢，倍频与和频可以同时找到对应的倒格矢来实现准位相匹配并互相耦合，产生三倍频．这就是说，在这种方案中，高次谐波激光是通过二级非线性过程产生的，其转换效率比利用高级非线性极化率（$\chi^{(3)}$ 等）产生三倍频光高得多．利用这种方法，1997 年本课题组利用室温极化技术在一块 $LiTaO_3$ 晶体中制备出了菲波那契序列准周期超晶格[17]，并首次在一块样品中实现了直接三倍频的高效绿光输出（输出波长 523nm，输出效率 23%）．与一般得到三倍频的两步法相比，准位相匹配的直接三倍频有许多优点．准位相匹配直接三倍频只需要一块晶体，光路比较简单，便于实现激光器件小型化，并在相同情况下，有效非线性系数也要高得多．

在准周期结构中，人们研究得最多的是菲波那契结构，如图 3 所示．菲波那契序列是一种二组元准周期结构，由 A，B 两个单元组成．每个单元又包含一块正畴和一块负畴．菲波那契序列可以通过递推公式 $A \to AB$，$B \to A$ 不断迭代得到[18]．除了标准的菲波那契结构，人们还研究了许多其他的准周期或者非周期超晶格结构中的非线性光学过程，如三组元菲波那契结构，Thue－Morse 结构[18] 等等．不同的超晶格结构的倒格矢分布不同，对应的匹配的波长也不同．

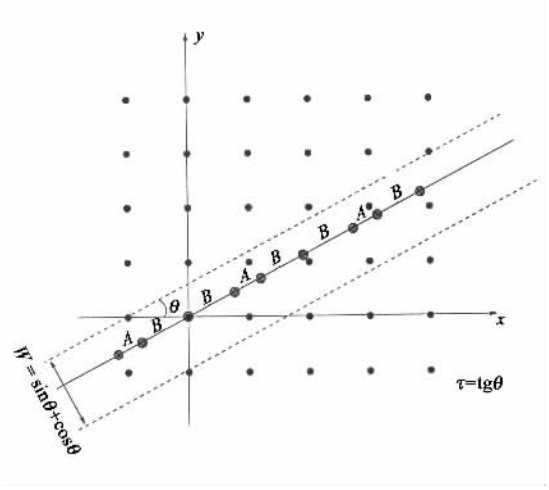

图 3　准周期结构的投影法示意图

在耦合三倍频过程中，存在 $\omega + \omega \to 2\omega$ 以及 $\omega + 2\omega \to 3\omega$ 两个参量过程．我们利用超晶格的两个倒格矢来分别补偿这两个过程中的位相失配．为了能对任意给定的波长实现三倍频，超晶格结构必须能够提供两个独立可调的倒格矢．而在标准菲波那契等结构中，由于序列本身是固定的，调节结构参数只能改变倒格矢的相对强度，无法改变倒格矢的位置分布．因此，以上几种超晶格结构，都只能在某个或者某几个特定的波长实现准位相匹配的三倍频．而利用推广的二组元准周期超晶格可以满足这个要求，对任意给定波长实现三倍频[19]．推广的二组元准周期超晶格的结构可以通过空间投影得到，其序列结构并不固定，而是随投影角不同而变化．对于某个给定的基波波长，可以设计相应的超晶格序列，实现位相匹配．

耦合三倍频的匹配过程比一般的倍频过程更为复杂．在倍频过程中，波矢失配 $\Delta k = 0$ 是唯一的匹配条件．只要超晶格满足了这个匹配条件，谐波强度即随晶体长度单调增长．而对于耦合三倍频过程，即使满足了倍频和和频两过程的失配均为零，仍然不能保证三次谐波随晶体长度单调增长．在一些情况下，虽然两过程的失配均为 0，二次谐波和三次谐波却仍然周期性振荡，和失配的情况比较类似，转换效率不高．通过研究耦合三倍频过程的耦合波方程，人们发现存在一个最佳的耦合系数比，只有当倍频过程和和频过程的耦合系数比为这个值时，三次谐波才会随晶体长度单调增长．也就是说，耦合三倍频除了要满足位相匹配条件以外，还要满足一定的‘耦合匹配’条件[20]．

5 准位相匹配技术的其他应用

在上面我们主要介绍了光学超晶格中的参量、倍频、三倍频等变频效应.类似地,四倍频、五倍频等高次谐波也能利用准位相匹配技术通过多个耦合参量过程得到.准位相匹配技术可广泛应用于各种激光变频过程.

在激光变频过程中,我们需要使超晶格材料的倒格矢完全匹配参量过程中的位相失配,从而获得高效的谐波产生.如果位相匹配或准位相匹配条件得不到满足,则谐波的产生是振荡的,其转换效率也是很低的.这种位相失配的情况对激光变频是十分不利的,然而,在这种情况下,能够产生一种匹配条件下所不存在的新的非线性效应,如二极非线性级联效应等,这些效应与频率转换一样,也具有广泛的应用前景.在位相失配情况下,非线性过程主要影响基波的相位,虽然基波强度基本不变,但相位持续变化,这就是所谓非线性相移,这与三级非线性过程中的 Kerr 效应是类似的.也就是说,通过耦合的二级非线性过程可以得到类 Kerr 效应引起的折射率变化.在超晶格材料中,我们可以通过对周期的设计来控制位相失配的大小,从而控制非线性相移的大小.这对于我们研究基于类 Kerr 效应的各种非线性现象是十分有利的.

准位相匹配技术还可以与双折射位相匹配技术相结合,实现耦合参量过程.如我们可以对倍频过程采用双折射位相匹配,对三倍频过程采用准位相匹配,这样可以直接在一块周期结构的超晶格中产生三倍频[21].

准位相匹配技术还可以用于其他非线性光学过程.例如,利用耦合二级过程的类 Kerr 效应,人们在周期极化的 LN 材料中观测到了如光学双稳或光学多稳态[22];在周期渐变的 KTP 超晶格中,实现了对飞秒脉冲的倍频脉冲压缩[23];在 Fibonacci 准周期光学超晶格中,利用 cascaded 自聚焦效应,实现了一种新型光学空间孤子[24];在周期极化的 LN 中,利用准位相匹配实现了二次谐波的量子压缩态[25].除此之外,准位相匹配理论还被应用于电光调制、声光调制等领域,也取得了良好效果.

6 小结

综上所述,准位相匹配技术的应用领域十分广泛,与常规位相匹配技术相比具有许多优点.随着人们对准位相匹配理论研究的深入以及介电体超晶格制备技术的完善,准位相匹配技术显示出十分诱人的应用前景.

参 考 文 献

[1] Armstrong J A *et al*. Phys. Rev., 1962, 127: 1918
[2] Byer R L. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 1997, 6: 549
[3] Zhu Y Y, Min N B. Optical and Quantum Electronics, 1999, 31: 1093
[4] Chanvillard L *et al*. Appl. Phy. Lett., 2000, 76: 1089
[5] Feng D *et al*. Appl. Phys. Lett., 1980, 37: 607
[6] Yamada M *et al*. Appl. Phys. Lett., 1993, 62: 435
[7] Zhu Y Y, Cheng S D, Min N B. Ferroelectrics, 1995, 173: 207
[8] Hatanaka T *et al*. Opt. Lett., 2000, 25: 651
[9] Gu B Y *et al*. Appl. Phy. Lett., 1999, 75: 2175
[10] Mizuuchi K, Yamamoto K, Kato M. Appl. Phys. Lett., 1997, 70: 1201
[11] Miller G D *et al*. Opt. Lett., 1997, 22: 1834
[12] Pruneri V, Betterworth S D, Hanna D C. Opt. Lett., 1996, 21: 390
[13] Myers L E. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1997, 33: 1663
[14] Berger V. Phys. Rev. Lett., 1998, 81: 4136
[15] Broderick N G R. Phys. Rev. Lett., 2000, 84: 4345
[16] Zhu S N *et al*. Phys. Rev. Lett., 1997, 78: 2752
[17] Zhu S N, Zhu Y Y, Min N B. Science, 1997, 278: 843
[18] Liu X J *et al*. Chin. Phys. Lett., 1998, 15: 426
[19] Zhang C *et al*. Opt. Lett., 2001, 26: 899
[20] Zhang C *et al*. Opt. Lett., 2000, 25: 436
[21] Pfister O *et al*. Opt. Lett., 1997, 22: 1211
[22] Agranovich V M, Kiselev S A, Mills D L. Phys. Rev. B, 1991, 44: 10917
[23] Loza-Alvarez P *et al*. Opt. Lett., 1999, 24: 1071
[24] Clausen C B *et al*. Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 4740
[25] Noirie L. J. Opt. Soc. Am. B, 1997, 14: 1