

飞秒激光制备非线性光子晶体研究进展

黎隆富^{1,3}, 张乐然², 徐力群², 李欣^{4,5**}, 廖常锐^{1,3*}, 王义平^{1,3}, 吴东²¹深圳大学物理与光电工程学院光电子器件与系统教育部 / 广东省重点实验室, 广东 深圳 518060;²中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230026;³深圳大学广东省光纤传感技术粤港联合研究中心深圳市物联网光子器件与传感系统重点实验室, 广东 深圳 518060;⁴国防科技大学电子对抗学院脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230601;⁵先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230601

摘要 非线性光子晶体能够实现高效的非线性光学过程,其制备手段吸引了该领域研究者的高度关注。飞秒激光加工技术具有极高的精度、分辨率和灵活性,相比传统的非线性结构制备工艺具有独特的优势。总结归纳了利用飞秒激光加工技术构建非线性光子晶体的研究进展,并对涉及的准相位匹配原理进行了简要介绍。讨论了飞秒激光反转铁电畴和擦除非线性系数的加工机理,论述了这两种方式在多种维度非线性光子晶体加工方面的实验成果和应用。最后分析了目前飞秒激光加工非线性光子晶体所遇到的挑战,并展望了未来的发展前景。

关键词 激光光学; 飞秒激光; 微纳加工; 非线性光子晶体; 准相位匹配; 非线性光束整形

中图分类号 O437.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221061

1 引言

自 20 世纪 60 年代以来,激光技术的日臻成熟推动了众多新兴光学领域的发展,非线性光学就是其中之一。利用非线性晶体中的二次谐波生成、和频生成、差频生成、光学参量振荡等非线性频率转换过程,能够利用原有激光波长获得新的波长,从而拓宽了激光器的输出波长范围。然而,由于晶体的色散效应,能流会在基频光波与生成的新频率光波之间交替变化,限制了非线性过程的频率转换效率。为了解决这个问题,研究者们提出了准相位匹配的概念^[1]:通过周期性地调制晶体的非线性系数,在非线性过程中引入倒格矢,弥补参与频率转换光波之间的相位失配,从而能够使生成的新频率光波获得持续的能量增长。基于准相位匹配技术能够实现高效的频率转换,极大地拓宽了非线性光学的研究范畴和应用领域。

准相位匹配概念被提出后,其理论经历了从一维、二维到三维的发展过程,基于该理论的非线性光子晶体也在实验上得到了长足的发展。最初的准相位匹配结构只在一维方向上进行非线性系数的周期调制,仅能满足共线的非线性过程,输出光方向单一。后来,研究者提出了二维非线性光子晶体的想法^[2],即非线性系数在整个平面内被周期调制,因此能够提供更为丰

富多样的倒格矢以满足复杂的非线性过程,使多波长频率转换和多方向输出成为可能。近年来,三维非线性光子晶体的出现标志着准相位匹配理论的发展达到了新的高度,在空间三个正交方向上都能够提供倒格矢,具有更高的灵活性^[3]。

铁电晶体的自发极化特性为非线性过程提供了可行性,铁电晶体成为制备非线性光子晶体的理想材料。早期的制备手段包括晶片堆积、晶体生长、化学扩散等,往往存在工艺复杂、效率低的问题,且只能制备简单的一维结构。目前主流的加工手段是外加电场极化,通过图案化电极施加电场来选择性地反转铁电晶体极化方向^[4],可以简单高效地获得一维、二维非线性光子晶体,但仍只能在单个平面内进行非线性调制,缺少在晶体内部任意深度处的调制能力。因此,三维非线性光子晶体的制备在很长一段时间内一直是个难题。飞秒激光的独特优势使其在微纳米制造领域发挥着越来越重要的作用^[5]。其通过紧聚焦超短脉冲激光得到超高能量密度的焦点,在极微小尺度范围内与材料发生非线性作用,加工分辨率能突破衍射极限,加工区域热影响小,穿透性好,极适合在透明材料内部加工三维复杂精细结构。飞秒激光的引入为非线性光子晶体制备开辟了崭新的发展空间。利用近红外波段的飞秒激光配合高数值孔径物镜和三维移动工作台,可在

收稿日期: 2022-07-18; 修回日期: 2022-07-18; 录用日期: 2022-08-31; 网络首发日期: 2022-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(61927814, 52122511, 91963127, 52075516, 51875544)、先进激光技术安徽省实验室开放研究基金(AHL2020KF01)

通信作者: *cliao@szu.edu.cn; **lixinkiller@nudt.edu.cn

铁电晶体表面或内部任意位置反转或擦除非线性系数,从而突破了三维非线性光子晶体的制备技术瓶颈。近年来国内外科研团队开展了诸多工作。

本文主要介绍了飞秒激光制备非线性光子晶体的研究进展。首先介绍了非线性光子晶体的基本理论,阐述了从一维到三维准相位匹配的原理和特性;接着将飞秒激光与非线性晶体的作用机理分为反转铁电畴和擦除非线性系数,分别论述了其原理和在加工方面的研究进展,进一步介绍了所制备结构在非线性光束整形、深紫外相干光源方面的应用。最后讨论了飞秒激光加工非线性光子晶体所面临的挑战,展望了这项技术的发展前景。

2 非线性光子晶体中的相位匹配理论

在晶体材料的非线性倍频光学过程中,频率为 ω 的基频入射光波与材料的二阶非线性极化系数 ($\chi^{(2)}$) 相互作用产生极化波,极化波进一步发射出频率为 2ω 的二次谐波,与基频光波一起在晶体中传播。由于晶体的色散特性,基频光的折射率 n_1 和二次谐波的折射率 n_2 一般不相等,因此两者的传播相速度不一致。两波的相位差不断变化,能量也在两者之间交替流动,从而造成二次谐波强度在整个传播距离上发生重复性变化:当两波相位差为 $0\sim\pi$ 时,二次谐波增强;当相位差为 $\pi\sim 2\pi$ 时,二次谐波减弱。两波相位差变化量为 π 时的传播距离被定义为相干长度 (l_c),表示为

$$l_c = \frac{\lambda}{4(n_2 - n_1)}, \quad (1)$$

式中: λ 为基频光波长。如图 1 所示,二次谐波强度以 $2l_c$ 长度为周期发生波动,无法持续增长,晶体难以实现高效的倍频光转换。为了避免这种相位失配现象,很多研究者利用各向异性晶体的自然双折射效应,寻找晶体中的特定方向,使特定偏振的基频光和二次谐波的折射率相等,这样二次谐波强度能随传播距离持续增长。然而,这种双折射相位匹配需要按特定方向切割晶体或基频光沿特定方向入射。同时,由于基频光和二次谐波偏振方向的差异,相位匹配过程无法利用晶体的对角线极化张量,限制了二次谐波转换效率的进一步提高。针对双折射相位匹配的固有缺陷,研究者们提出了准相位匹配方法以解决相位失配。下面简要介绍准相位匹配技术的理论和发展。

2.1 准相位匹配基本原理

1962 年,哈佛大学 Armstrong 研究组和密歇根大学 Franken 研究组先后提出了准相位匹配的概念^[1,6]。在晶体中每隔奇数倍的相干长度,基波和二次谐波的相对相位改变 π ,周期性地重置两者的相位差,使得二次谐波在本该衰减的区段能够得到继续增强。在最优情况下,每间隔一个相干长度,就反转下一个相干长度内两波的相对相位,这样能一直满足二次谐波增长的

相位条件,因此经过多个相干长度的传播后,二次谐波的强度能得到显著增强。在铁电晶体这种具有自发极化特性的材料中,实现准相位匹配的途径是通过反转晶体自发极化 (P_s) 的方向,改变原有 $\chi^{(2)}$ 的符号,构建周期性排列的反转畴区域。在这些区域中基波和谐波的相对相位也会跟着反转,从而使二次谐波的能量在传播过程中保持增长,如图 1 所示。

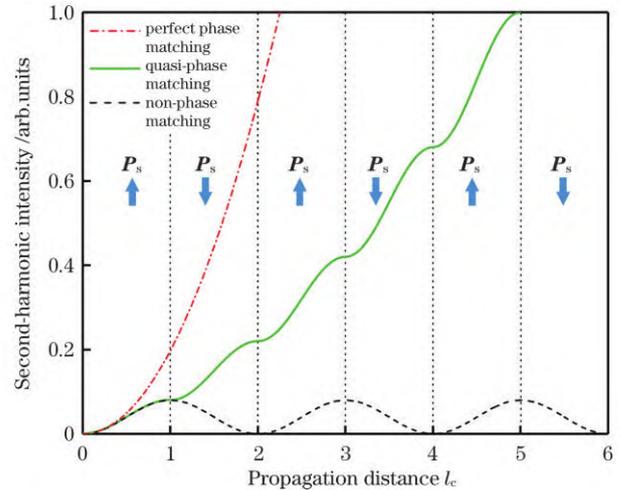


图 1 完全相位匹配、准相位匹配和非相位匹配情形下,非线性晶体中二次谐波强度随传播距离的变化

Fig. 1 Second-harmonic intensity versus propagation distance in nonlinear crystal under conditions of perfect phase matching, quasi-phase matching, and non-phase matching

通过分析典型光学非线性过程中二次谐波的演变,可以清晰地揭示出准相位匹配的基本原理^[7-8]。假设基频光为连续或长脉冲激光且在整个转换过程中无损耗,不考虑两波在传播过程中的消耗,那么在近似平行入射的基频光的作用下,晶体中主导二次谐波增长的电场强度变化方程为

$$\frac{dE_2}{dz} = \frac{i\omega E_1^2}{n_2 c} d(z) \exp(-i|\Delta k|z), \quad (2)$$

式中: z 为传播距离; E_1 、 E_2 分别为基波和二次谐波电场; c 为光速; $d(z)$ 为沿传播方向变化的非线性系数; Δk 为基波和二次谐波之间的相位失配,表示为

$$\Delta k = k_2 - 2k_1, \quad (3)$$

式中: k_1 、 k_2 分别为基波和二次谐波的波矢。对 $d(z)$ 进行归一化得到

$$g(z) = d(z)/d_{\text{eff}}, \quad (4)$$

式中: d_{eff} 为晶体的有效非线性系数。在周期性反转畴结构中,未极化反转区域和极化反转区域的 $g(z)$ 值分别为 1 和 -1。将式(4)代入式(2)并在整个晶体长度 L 上对式(2)进行积分,得到最终输出的二次谐波场为

$$E_2(L) = \frac{i\omega E_1^2}{n_2 c} d_{\text{eff}} LG(|\Delta k|), \quad (5)$$

式中: $G(|\Delta k|)$ 为 $g(z)$ 的傅里叶变换,即

$$G(|\Delta k|) = \frac{1}{L} \int_0^L g(z) \exp(-i|\Delta k|z) dz. \quad (6)$$

进一步将周期函数 $g(z)$ 展开为傅里叶级数:

$$g(z) = \sum_{m'=-\infty}^{\infty} F_{m'} \exp(i|\mathbf{K}_{m'}|z), \quad (7)$$

式中: $F_{m'}$ 为傅里叶系数; $\mathbf{K}_{m'}$ 为 m' 阶栅波矢, 表示为

$$|\mathbf{K}_{m'}| = 2\pi m' / \Lambda, \quad (8)$$

式中: Λ 为 $g(z)$ 的周期。 $\mathbf{K}_{m'}$ 在二次谐波强度表达式中引入了新的相移, 当 $\mathbf{K}_{m'}$ 接近 Δk 时, 式(6)中的积分可以近似为傅里叶级数第 m' 项的单独贡献, 代入式(5)得到

$$E_2(L) \approx -\frac{\omega E_1^2}{n_2 c} d_{\text{eff}} F_{m'} L \cdot \exp(-i|\Delta k - \mathbf{K}_{m'}|L) \text{sinc}(|\Delta k - \mathbf{K}_{m'}|L/2). \quad (9)$$

只有 $\mathbf{K}_{m'}$ 和 Δk 相等时才能消除相位失配对二次谐波转换的影响, 即准相位匹配的实现条件为

$$k_2 - 2k_1 - \mathbf{K}_{m'} = 0. \quad (10)$$

将式(10)代入式(9), 得到准相位匹配条件下最终输出的二次谐波场为

$$E_2(L) \approx -\frac{\omega E_1^2}{n_2 c} d_{\text{eff}} F_{m'} L. \quad (11)$$

对于理想的常规双折射相位匹配, 式(2)中 $|\Delta k| = 0$ 且 $d(z) = d_{\text{eff}}$, 输出二次谐波场为

$$E_2(L) = \frac{i\omega E_1^2}{n_2 c} d_{\text{eff}} L. \quad (12)$$

式(11)与式(12)相比, 可见准相位匹配产生的二次谐波强度为常规相位匹配的 $F_{m'}^2$ 倍, 由于计算得到的傅里叶系数 $F_{m'}$ 都小于 1, 因此准相位匹配的理论转换效率不如常规相位匹配。然而, 准相位匹配能够利用晶体材料的最大非线性张量, 相比只能利用非对角线张量的双折射相位匹配, 非线性转换效率反而大大提高。需要指出的是, 虽然上述分析是针对 $\chi^{(2)}$ 周期反转结构的, 但任何 $\chi^{(2)}$ 的周期调制结构也具有傅里叶级数展开形式, 因此通过改变 $\chi^{(2)}$ 幅值的大小和反转 $\chi^{(2)}$ 的符号, 都可实现准相位匹配^[7]。

基于上述分析可知, 在准相位匹配条件下, 通过调控极化反转畴结构的周期能够改变 $\mathbf{K}_{m'}$, 从而补偿不同基频光和二次谐波之间的相位失配, 实现任意波长的变频光输出, 并且不存在双折射相位匹配的诸多限制, 能应用于更广泛的场合, 具有极高的可设计性和灵活性。在上述理论的指导下, 研究者们已经在铁电晶体中设计出了各种形式的准相位匹配结构。

2.2 非线性光子晶体的理论发展

准相位匹配理论的发展指导了后续的结构设计和制备。1998年, 法国的 Berger^[2] 将准相位匹配结构和传统意义上的光子晶体类比, 提出了非线性光子晶体的概念。常规光子晶体具有随空间周期性变化的线性极化系数 ($\chi^{(1)}$), 而非线性光子晶体 $\chi^{(1)}$ 保持不变, $\chi^{(2)}$ 随

空间周期性变化。由于准相位匹配结构的周期与光波波长可比拟, 也有研究者将准相位匹配结构称为光学超晶格^[8]。对于非线性光子晶体, 常用晶格倒空间中的倒格矢来描述准相位匹配过程, 倒格矢与光波矢作用, 弥补了非线性频率转换中的相位失配。2.1 节中的理论分析是针对沿入射光方向周期分布的极化反转畴结构, 其可视为一维非线性光子晶体, (10) 式中的 $\mathbf{K}_{m'}$ 为 m' 阶倒格矢。如图 2(a) 所示, 一维非线性光子晶体仅能提供一个方向上的倒格矢, 生成的二次谐波和基频光沿同一条直线传播。南京大学闵乃本研究组设计了 Fibonacci 准周期结构^[9-10], 为一维非线性光子晶体提供了更丰富的倒格矢, 可产生三次谐波及多种波长二次谐波, 但是非线性过程仍被限制在一维空间内, 难以实现非共线的非线性过程。

为弥补一维非线性光子晶体的不足, Berger^[2] 提出了二维非线性光子晶体的概念, $\chi^{(2)}$ 在二维平面内周期性变化, 提供分布在平面内的倒格矢。将式(2)进行简单的二维推广, 可以得到当入射光位于 $\chi^{(2)}$ 调制平面内时, 生成二次谐波的二维准相位匹配条件为

$$k_2 - 2k_1 - \mathbf{G}_{m,n} = 0, \quad (13)$$

式中: k_1, k_2 分别为基波和二次谐波的波矢; $\mathbf{G}_{m,n}$ 为 (m, n) 阶倒格矢; m 和 n 分别为两个方向上参与非线性过程的基矢数目。得益于丰富多样的倒格矢, 二维非线性光子晶体能满足二次谐波和基频光在不同传播方向上的非共线相位匹配条件, 解决了一维非线性光子晶体输出光方向单一的问题。除基本的二次谐波生成外, 研究者还探索了二维非线性光子晶体实现更复杂非线性过程的能力。例如中国科学院物理研究所 Wang 研究组从理论上分析了二维非线性光子晶体的和频产生过程^[11], 澳大利亚国立大学 Kivshar 研究组从实验上展示了同步进行的多种非线性过程, 二维非线性光子晶体除了产生三次和四次谐波外^[12], 还能实现光束的偏移和分离^[13]。对于结构中 $\chi^{(2)}$ 的空间分布形式, 除了三角形、方形、六角形等常规晶格结构外, 研究者还提出了环形反转畴沿径向周期性分布的设计, 能为沿中心轴入射的基频光提供任意方位角指向的径向倒格矢, 从而产生锥形二次谐波, 实现更多样化的输出^[14-16]。

2009年, 上海交通大学陈险峰研究组将二维非线性光子晶体进一步推广^[3], 提出了三维非线性光子晶体的概念, 随后更多研究者对其理论进行了探讨^[17-19]。在三维非线性光子晶体中, $\chi^{(2)}$ 周期调制结构完全脱离了直线或平面的限制, 沿三个维度排列, 能在整个三维空间内提供丰富倒格矢。三维情况下, 二次谐波生成的准相位匹配条件为

$$k_2 - 2k_1 - \mathbf{G}_{m,n,l} = 0, \quad (14)$$

式中: $\mathbf{G}_{m,n,l}$ 为三维倒格矢; 整数 m, n 和 l 分别为三个基本方向上参与准相位匹配的基矢数目, 可表示为

$$G_{m,n,l} = mG_x + nG_y + lG_z, \quad (15)$$

式中: $G_i (i = x, y, z)$ 表示倒空间中三个正交方向的基矢, 基矢的模 $|G_i| = \frac{2\pi}{\Lambda_i}$, 其中 Λ_i 为晶体中对应三个正交方向 $\chi^{(2)}$ 的调制周期。对于沿 z 向入射的基频光, 三维准相位匹配条件可以分解为^[17]垂直于基频光传播方向的 xy 平面内的横向相位匹配(对应非线性 Raman-Nath 衍射)和沿基频光传播方向的 yz 平面内的纵向相位匹配(对应非线性 Čerenkov 衍射)。此时式(15)可写为

$$G_{m,n,l} = G_r^{(m,n)} + G_z^{(l)}, \quad (16)$$

式中: $G_r^{(m,n)} = mG_x + nG_y$ 为横向倒格矢; $G_z^{(l)} = lG_z$ 为纵向倒格矢。将式(16)代入式(14)中, 可得横向和纵向相位匹配条件分别为

$$k_2 \sin \theta' - G_r^{(m,n)} = 0, \quad (17)$$

$$k_2 \cos \theta' - 2k_1 - G_z^{(l)} = 0, \quad (18)$$

式中: θ' 为二次谐波和基频光之间的夹角。这种分解能直观地体现出三维非线性光子晶体的优势。如图 2(b) 所示, 当光垂直于二维非线性光子晶体的 $\chi^{(2)}$ 调制平面入射时, 在不同横向倒格矢补偿下, 生成的不同级次二次谐波仅能满足式(17), 仍然存在纵向相位失配。对于给定级次, 只有特定的基频光波长既能满足 $k_2 \cos \theta' - 2k_1 = 0$, 又能实现横向和纵向相位匹配。而三维非线性光子晶体由于增加了一个维度的 $\chi^{(2)}$ 调制, 如图 2(c) 所示, 选择适当的横向和纵向倒格矢, 使式(17)和式(18)同时满足, 这样不但使二维非线性光子晶体中缺少纵向匹配的级次得到增强, 理论上还能输出更多方向的二次谐波, 甚至有可能产生反向传播二次谐波^[20]。因此, 三维非线性光子晶体能以前所未有的灵活性操控准相位匹配, 实现更为复杂的非线性过程。研究者进一步设计了圆柱形等非常规准相位匹配结构^[17,20], 丰富了三维非线性光子晶体的表现形式。

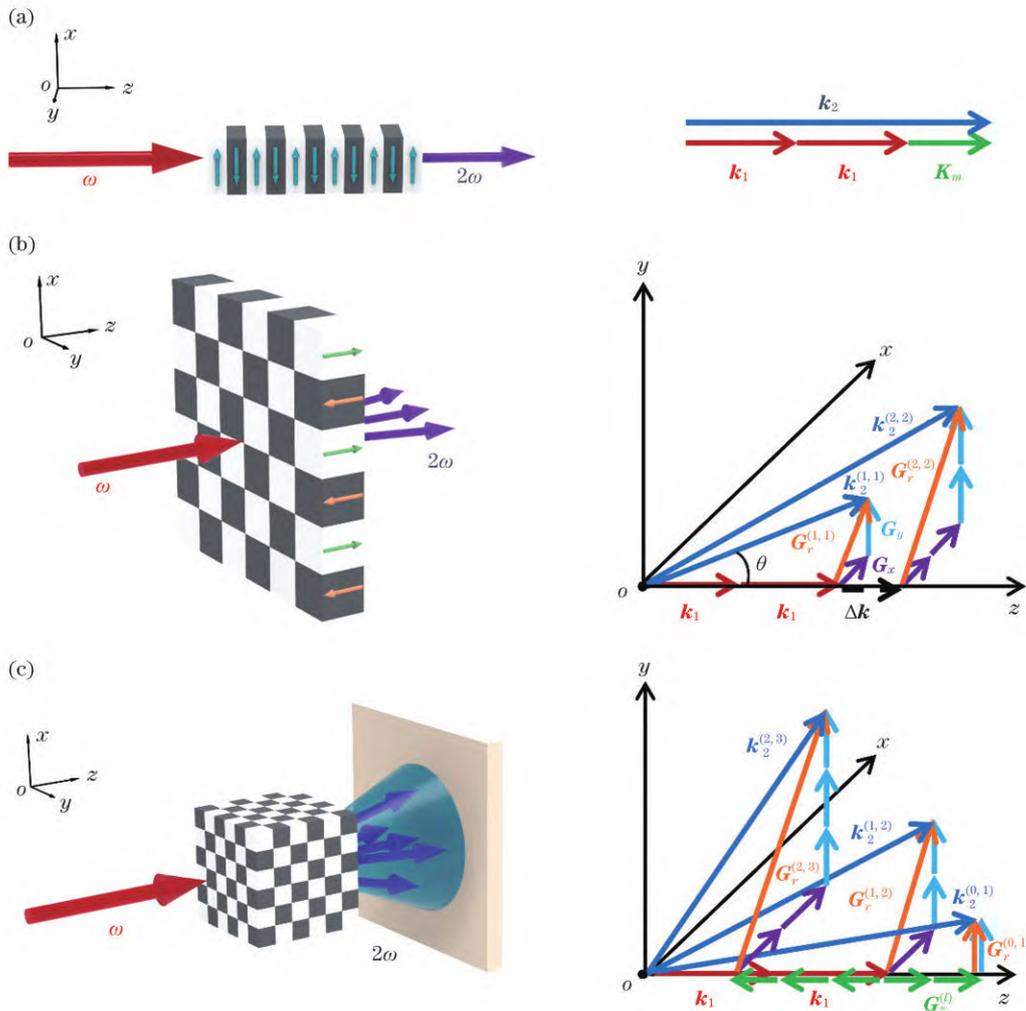


图 2 非线性光子晶体和相位匹配的示意图^[8]。(a)一维非线性光子晶体和相位匹配条件情形;(b)二维非线性光子晶体和相位匹配条件;(c)三维非线性光子晶体和相位匹配条件

Fig. 2 Schematics of nonlinear photonic crystal and involved phase-matching^[8]. (a) 1D nonlinear photonic crystal and its phase-matching condition; (b) 2D nonlinear photonic crystal and its phase-matching condition; (c) 3D nonlinear photonic crystal and its phase-matching condition

3 飞秒激光制备非线性光子晶体的方法和机制

随着微纳加工技术的快速发展,研究者们已经能够在铁电晶体中构建非线性光子晶体,实现波长变换、光学混频、光学参量振荡等光学过程。根据上文所述理论,为了补偿基频光和倍频光的相位差,需要周期性地调制材料的 $\chi^{(2)}$ 。早期,人们在晶体生长过程中引入生长条纹,实现周期性反转铁电畴结构的制备^[21-22],后续又出现了基于 Ti、Li₂O 等化学成分在晶体中扩散制备反转畴的工艺^[23-25],但这些方法往往受反转区域形状和深度的限制,且工艺复杂。进入 20 世纪 90 年代,研究者们又提出了基于电场的极化反转技术,利用光刻在晶体表面制作周期性电极,再施加与晶体自发极化方向相反的脉冲电压,使晶体内部的电偶极矩方向发生改变,从而在电极下的区域引起非线性系数的反转,获得与电极一致的周期性铁电畴结构。1993 年出现了室温电场极化工艺,逐渐成为目前应用最广泛、最成熟的非线性光子晶体制备手段,其加工的维度从一维上升到了二维,为非线性光学研究提供了新的发展空间。尽管电场极化法可控性好,适于批量制造大范围非线性光子晶体,但由于晶体材料较高的矫顽场,需要施加极高电压,易击穿晶体,且无法极化较厚的晶体。同时,受加工分辨率的限制,难以制备亚微米周期性铁电畴结构。此外,该制备方法需要借助周期性电极或掩模,故该方法局限在二维平面内,难以在晶体内任意位置处进行加工。

得益于极短的脉冲持续时间和超高的峰值功率,飞秒激光在微纳制造领域中占有重要地位,被广泛应用于微机械^[26]、微光学^[27]、微流控^[28]、生物医学^[29]等方面的器件加工。相比传统的连续激光或纳秒激光利用热效应进行材料的去除,飞秒激光脉冲持续时间只有 10^{-15} s 数量级,远小于材料中受激电子的能量释放时间,使材料免受热扩散的不利影响,热影响区域可以忽略不计,大大提高了加工精度^[5]。由于飞秒激光焦点具有超高的能量密度,在被加工材料的相互作用过程中产生了各种非线性光学效应,使加工分辨率突破了衍射极限,且加工材料不受限制,易于在非线性晶体中实现微米甚至亚微米级别的周期性畴结构。此外,飞秒激光作用于材料时,只有焦点处的能量大小才能满足多光子非线性吸收要求,激光无损耗地通过透明材料,聚焦于材料内部。这种在材料内部任意三维位置处实现精细加工的能力超越了外加电场极化等传统方法,使三维非线性光子晶体的制备成为可能。因此,研究者们采用近红外波段飞秒激光,结合三维移动工作台,实现激光焦点在非线性晶体中的扫描加工,目前已经提出了两种飞秒激光与非线性晶体的作用机制,一种是基于非线性吸收效应产生的热释电场反转铁电畴

极化方向的“反转”法,另一种是利用激光照射晶体,使晶体非晶化以降低甚至完全去除 $\chi^{(2)}$ 的“擦除”法。近年来,这两种方法各自实现了一维、二维和三维非线性光子晶体的制备。

3.1 飞秒激光反转铁电畴的机理

早在 1994 年,爱尔兰科克大学 Fahy 研究组从声子动力学的角度论证了高强度光脉冲反转铁电畴的可行性^[30]。将 LiNbO₃ 中的 Li 离子看作简谐耦合的阻尼振子,如果激光脉冲传递给振子足够的能量使其能越过能量势垒,系统就能从一个稳定状态切换到另一个稳定状态,从而造成自发极化方向的反转。陈险峰研究组在此模型基础上,把激光脉冲和晶体的作用考虑进去,分析了晶体的电场时空分布对离子加速过程的影响^[31]。他们发现,随着光脉冲电场振幅的增加,铁电畴的反转与反转后的回转交替出现,只有能量位于某些“反转窗”范围内的脉冲才能引起铁电畴反转,而脉冲能量越高,反转窗的能量宽度也越大。实验也证实了只有超过特定阈值能量的飞秒激光照射 y 向切 LiNbO₃ 晶体才能在样品表面形成圆形的反转畴区域,且区域面积随着能量的增大而增大。为了促使锂离子振荡,激光偏振方向必须和晶体自发极化方向一致,因此实验中只有偏振方向与晶体 z 轴平行的光才能形成反转畴区域。该研究组随后进一步研究了不同激光能量对反转区域半径大小的影响,发现铁电畴的反转只有在特定的能量密度范围内才能实现,与能量的大小无关^[32]。

上述观点认为,铁电畴的反转原因是飞秒激光脉冲的强电场引发了 Li 离子稳定状态的切换。与上述观点不同,有研究组观察到反转过程持续时间较长,但不是如 Fahy 模型那样在皮秒级别的时间内完成,表明铁电畴反转是随时间累积的激光脉冲加热造成的^[33]。飞秒激光焦点部位材料的多光子吸收产生极高的温度,温度梯度产生热电场或热释电场,如果电场方向和材料自发极化方向相反而强度又超过矫顽场的强度,该区域自发极化方向就能发生反转。此前有研究者基于类似机理,用高强度紫外激光辐射铁电晶体局部,从而生成反转电畴^[34-36]。根据上述机理,只有焦点从垂直于 z 轴的一 z 面沿 z 轴向垂直于 z 轴的 +z 面移动时,焦点周围热梯度的方向才与晶体自发极化方向相反,在热释电场的作用下铁电畴反转区域能持续生长,而光束聚焦在 +z 面上时,热释电场方向和自发极化方向相同,无法生成有效的反转区域。因此,理论上飞秒激光加工铁电畴反转结构的位置和方向会受到限制,但加工过程只是反转了晶体的自发极化方向,保留了晶格结构的完整性,因此与飞秒激光擦除法相比,制备的准相位匹配结构中光的传输损耗较小。

2018 年,德国明斯特大学 Denz 研究组提出了一种新型的飞秒激光反转极化机理^[37]。如图 3(a)、(b)所示,将 800 nm 波长、100 fs 脉宽、1 kHz 重复频率、50~

550 nJ 能量的飞秒激光脉冲聚焦在 LiNbO_3 晶体内部, 其在一定深度处沿 z 轴移动到晶体表面, 拉伸加工出细丝状结构, 再经过 200 °C 高温热处理, 反转畴区域便出现在丝状结构的正下方, 一直延伸到晶体底面, 如图 3(c)、(d) 所示, 200 μm 长度的丝状结构能够诱导出 800 μm 长的反转畴区域。如果焦点不移动到晶体表面, 加工出来的丝状结构则完全位于晶体内部, 经过热

处理后的丝状结构的上方和下方都将出现反转畴结构。他们对这种现象的解释是, 热处理在丝状结构周围激发出空间电荷场, 形成与晶体自发极化方向相反的热释电场, 当热释电场超过晶体的畴成核电场时, 丝状结构周围区域出现极化反转。这种方法将飞秒激光直写和热处理相结合, 能获得贯穿整个晶体深度的细长直线状反转畴区域。

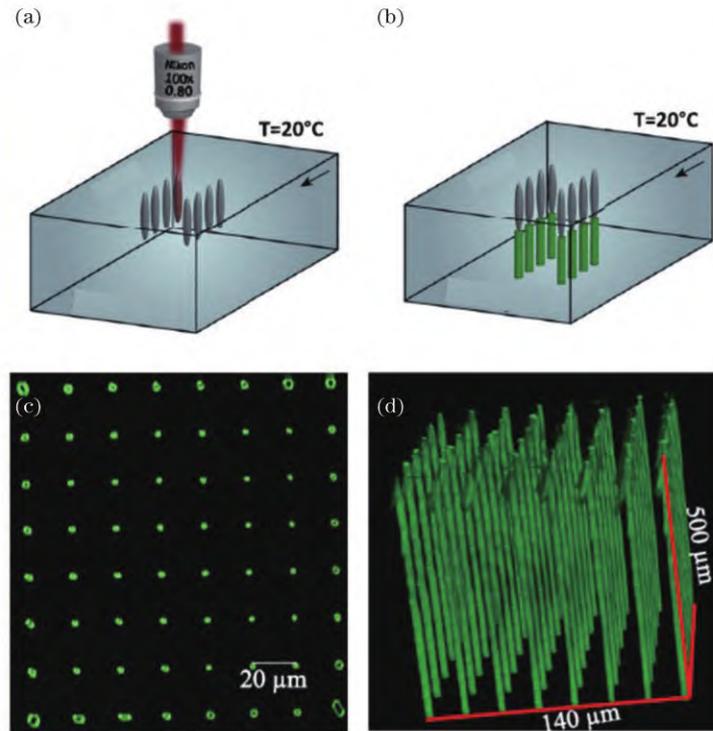


图 3 飞秒激光和热处理相结合在 LiNbO_3 晶体中制备反转畴结构^[37]。(a) 飞秒激光在样品中加工丝状结构; (b) 经过热处理后在丝状结构下方形成反转畴; (c) 反转畴晶格结构下表面的 Čerenkov 型二次谐波显微镜图; (d) 反转畴晶格结构的 Čerenkov 型二次谐波显微镜三维图

Fig. 3 Formation of inverted domains in LiNbO_3 crystals by combining femtosecond laser processing with thermal treatment^[37]. (a) Femtosecond-laser induced filaments in sample; (b) inverted domains below filaments after thermal treatment; (c) Čerenkov second-harmonic generation micrograph of lower surface of inverted domain lattice; (d) 3D Čerenkov second-harmonic generation micrograph of inverted domain lattice

3.2 飞秒激光反转铁电畴制备非线性光子晶体

2015 年, 澳大利亚国立大学 Yan 研究组首次实验演示了飞秒激光反转铁电畴^[38]。实验使用波长为 800 nm、脉宽为 180 fs、重复频率为 76 MHz、脉冲能量为 4 nJ 的飞秒激光, 激光焦点从 LiNbO_3 晶体 $-z$ 面向 $+z$ 面进行扫描加工。随后对加工区域进行 Čerenkov 型二次谐波显微表征, 观察到了锥形二次谐波信号, 证明了反转铁电畴的存在。用周期性反转畴可以构建出方形晶格和其他排布方式的阵列结构, 当相邻反转畴间距小于 1.5 μm 时, 反转畴之间相互融合, 因此能实现的最小结构周期为 1.5 μm 。晶格结构的二次谐波显微成像显示, 反转铁电畴区域延伸到晶体表面以下 60 μm , 但随着深度继续增加, 反转畴区域逐渐缩小, 难以保持初始形状, 如图 4(a)、(b) 所示。他们认为, 这是 LiNbO_3 内部球差引起的焦点变形、热应力、光折

变等因素的共同作用结果。尽管大深度处难以保证有效反转畴区域的生成, 但是在晶体表面以下 15 μm 的深度内都能保持很好的形状。这项工作表明, 飞秒激光极化反转法能够在晶体内部加工大深度、小周期的高质量周期性铁电畴结构。在此基础上, 他们制备了一种向日葵形二维非线性光子晶体^[39]。利用飞秒激光构建的反转畴区域组成多种不同参数的向日葵形图案, 在频率转换过程中, 这种特殊螺旋形二维非线性光子晶体能提供横向的倒格矢, 弥补二次谐波的横向相位失配。计算结果表明, 在 1.3 μm 波长基频光下, 二阶 Raman-Nath 和 Čerenkov 二次谐波发射角度重合, 此时二谐波和基波之间满足横向和纵向的同时相位匹配, 从而增强了晶体原有的 Čerenkov 衍射。这种二维非线性光子晶体的制备展示了飞秒激光反转极化法完全能实现各种复杂结构的非线性空间调制, 为更广泛

非线性光学器件的制备奠定了基础。

飞秒激光反转 $\chi^{(2)}$ 技术的一大优势是可以轻易地将准相位匹配结构集成到铁电晶体波导中。光波导被大量应用在集成光学器件中,将光波限制在极小的体积内进行长距离的传播,波导内具有很高的光密度,各项光学性能也有很大提高。因此,利用波导进行非线性频率转换能够获得比体材料更高的转换效率,非线性晶体波导成为极佳的倍频器件。众多研究者尝试将光学波导和准相位匹配结构结合起来以实现二次谐波的高效输出,常见的方法通常是采用电极化等手段制备周期性极化反转的铁电畴结构,随后利用飞秒激光直写等手段在周期性结构中加工波导。研究者采用该方法已经在 LiNbO_3 ^[40-41]、 KTiOPO_4 ^[42-43]、 LiTaO_3 ^[44-45]等晶体中实现了准相位匹配波导的制备。实际上,飞秒

激光既能通过修饰晶体折射率来完成波导的制备^[46],也能通过调制晶体的非线性系数,从而在波导中集成准相位匹配结构。2016年,Yan研究组第一次采用飞秒激光反转非线性系数的方法在波导中加工了一维准相位匹配结构^[47]。采用Ti扩散法在 LiNbO_3 晶体 $-z$ 表面下制备波导,接着使激光焦点在波导区域沿 z 向以 $10\ \mu\text{m/s}$ 的速度扫描,逐个加工出反转畴区域,构建出周期为 $2.74\ \mu\text{m}$ 、总长达 $10\ \text{mm}$ 的准相位匹配结构,如图4(c)所示。 $\check{\text{C}}\text{erenkov}$ 二次谐波显微图像显示,反转畴延伸到晶体表面以下 $28\ \mu\text{m}$ 处,和波导有良好的重叠,如图4(d)所示。该准相位匹配波导成功实现了波长为 $815\ \text{nm}$ 的基频光的二次谐波转换,转换效率比没有集成结构的 LiNbO_3 波导提高了440倍,且准相位匹配结构的引入对波导传输特性的影响可忽略不计。

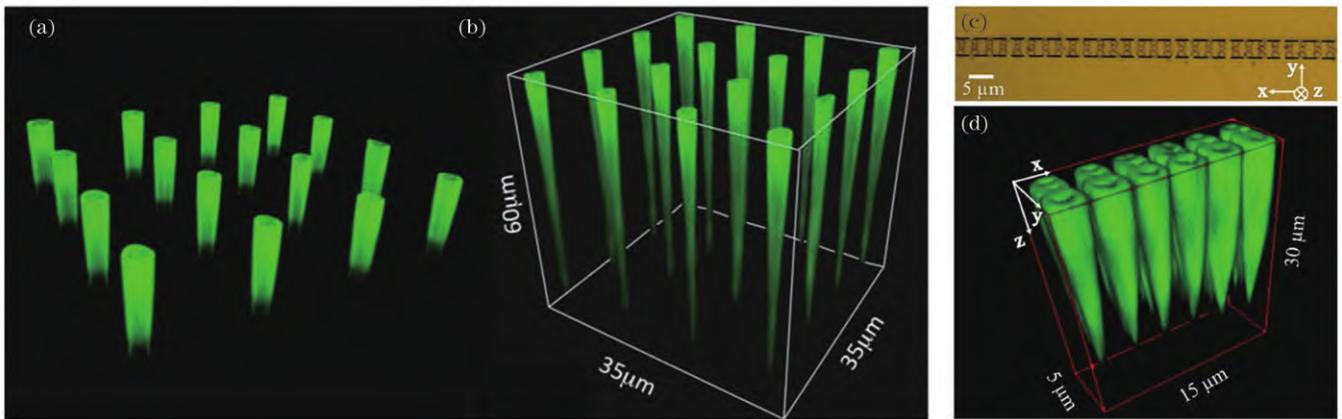


图4 飞秒激光在 LiNbO_3 晶体中反转铁电畴加工一维和二维非线性光子晶体。(a)表层 $15\ \mu\text{m}$ 深度和(b)晶体内部大深度下方晶格反转畴结构的 $\check{\text{C}}\text{erenkov}$ 型二次谐波显微镜三维图^[38]; (c)波导中反转畴结构的光学显微镜图^[47]; (d)反转畴结构的 $\check{\text{C}}\text{erenkov}$ 型二次谐波显微镜三维图^[47]

Fig. 4 Fabrications of 1D and 2D nonlinear photonic crystals in LiNbO_3 crystals by femtosecond laser domain inversion. 3D $\check{\text{C}}\text{erenkov}$ second-harmonic generation micrographs of square lattice inversion domain structure (a) at depth of $15\ \mu\text{m}$ in surface layer and (b) at large depth inside crystal^[38]; (c) optical micrograph of inverted domain structure in waveguide^[47]; (d) 3D $\check{\text{C}}\text{erenkov}$ second-harmonic generation micrograph of inverted domain structure^[47]

2018年,Yan研究组发挥飞秒激光在平面之外第三个维度上调制 $\chi^{(2)}$ 的独有优势,在四方钙钛矿铁电晶体材料 $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ (BCT)中加工出三维非线性光子晶体^[48]。与 LiNbO_3 晶体不同,天然BCT晶体呈现空间任意分布的纳米尺寸多畴结构,一定区域内的多畴往往呈 180° 指向的反平行排列。在飞秒激光焦点处,对激光的非线性吸收产生了双极性热电场,使原先自发极化方向沿 180° 任意指向的纳米畴重新排列、合并,最终形成两块极化方向相反的大范围畴区域,中间被一道垂直于两区域极化方向的畴壁分隔开,呈现“ θ ”形。 $6\ \text{nJ}$ 能量飞秒激光在 x 向切晶体内部逐点照射加工,单点曝光时间为 $0.5\ \text{s}$,最终获得由“ θ ”形畴结构周期性排列组成的三维非线性光子晶体, x 、 y 、 z 向周期分别为 64 、 15 、 $15\ \mu\text{m}$ 。在沿 x 方向入射基频光的照射下,在输出图样中同时观察到了二次谐波亮斑组成的

多个同心圆环,分别代表纵向 0 、 -1 、 -2 阶倒格矢补偿下产生的锥形 $\check{\text{C}}\text{erenkov}$ 辐射二次谐波,而圆环上特定方位角的增强二次谐波亮斑表明,在结构提供的三维倒格矢补偿下,二次谐波和基频光之间实现了完全相位匹配。这种在任意方向上满足非线性过程相位匹配条件的能力是传统二维非线性光子晶体无法企及的。但对于BCT晶体来说,未经过激光修饰的区域仍保持原有的多畴特性,既影响转换效率又会在二次谐波中引入噪声,该研究组在2021年又进一步验证了这种飞秒激光加工工艺在单畴晶体内部诱导铁电畴反转的能力^[49]。将多畴的 $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)晶体通过电场极化转换为单畴,随后用飞秒激光照射制备呈六边形图案排列的反转畴阵列,排列形成单层或多层的非线性光子晶体结构,如图5(a)所示。经过居里温度以上的高温退火处理,制备的结构可以被完全擦除,证明了飞秒激光作用确实是在晶体中诱导出了铁电

畴,而并非使晶体非晶化。所加工的非线性光子晶体展示了呈六边形分布的二次谐波衍射图案,且相比多畴晶体具有更低的噪声和更高的信号强度,如图 5(b)、(c)所示。此前在利用飞秒激光制备非线性

光子晶体的工作中^[38-39,47],反转畴都依附于单畴 LiNbO₃ 晶体表面,而该工作首次将制备的反转畴延伸到了单畴晶体内部,进一步增强了这种工艺的灵活性。

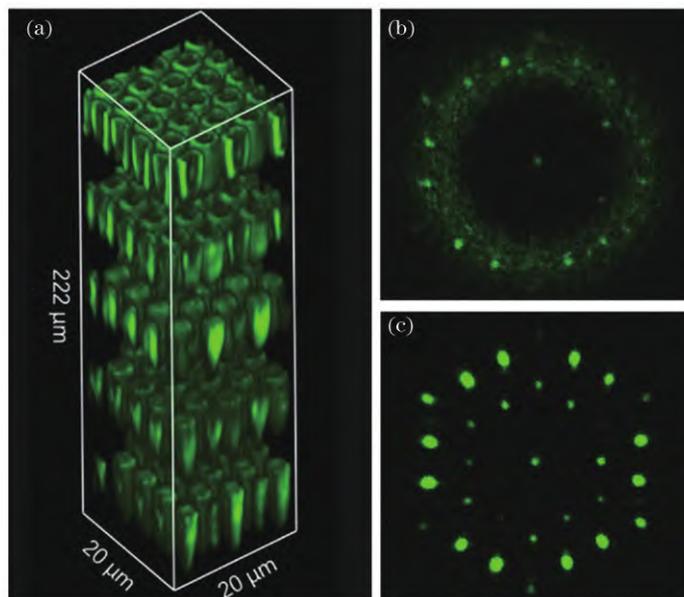


图 5 飞秒激光在 CBN 晶体中反转电畴加工三维非线性光子晶体^[49]。(a) 3D 反转畴结构的 Čerenkov 型二次谐波显微镜图;(b) 多畴晶体中制备的六边形反转畴结构生成的二次谐波图案;(c) 单畴晶体中制备的反转畴结构生成的二次谐波图案

Fig. 5 Fabrication of 3D nonlinear photonic crystals in CBN crystal by femtosecond laser domain inversion^[49]. (a) 3D inverted domain structure visualized by Čerenkov second-harmonic generation micrograph; (b) second-harmonic pattern obtained for hexagonal inverted domain structures fabricated in multidomain crystal; (c) second-harmonic pattern obtained for inverted domain structures fabricated in monodomain crystal

3.3 飞秒激光擦除 $\chi^{(2)}$ 的机理

早期一些研究者利用飞秒激光对 LiNbO₃ 的结构进行修饰,发现激光修饰区域折射率改变的同时还伴随着材料非线性的降低^[50]。也有研究者发现,在 LiNbO₃ 中,飞秒激光直写 I 型波导区域非线性的降低制约了输出二次谐波的转换效率^[51-52]。进一步研究发现,这种非线性的降低与晶体结构的改变有关。Deshpande 研究组详细研究了飞秒激光对 LiNbO₃ 的物理化学改性,对激光加工单点的形貌进行分析,发现中央烧蚀区域外围存在一圈非晶态区域^[53]。他们认为可能是瞬时的双光子吸收加热使晶体熔化,但是光束边缘区域的能量不足以使晶体再结晶,冷却后仍保持非晶态。Nolte 研究组将超快激光对铁电晶体结构的修饰作用分为两种:一种情况是焦点区域积累的能量较低,折射率升高,晶格结构会受到较弱的损伤,造成的非线性降低能通过高温处理恢复;另一种情况是较高的能量造成晶格结构被强烈破坏,应力诱导折射率降低的同时材料的非线性特性被完全去除,无法通过高温处理恢复^[54]。综合以上研究,飞秒激光擦除 $\chi^{(2)}$ 的机理可以表示为:飞秒激光照射在某种程度上破坏晶格结构,晶体结晶度的降低直接导致 $\chi^{(2)}$ 的降低。南京大学张勇研究组对加工区域进行了多种表征^[55],观察

到加工区域的微拉曼信号显著减弱,透射电子显微镜 (TEM) 衍射图像也显示出不明显的衍射斑点,表明了加工区域结构的改变和非晶成分的存在,证明了上述机理。

理想的擦除工艺使晶体周期性地引入 $\chi^{(2)}$ 为 0 的区域,当基频光在该周期结构中传播时,产生的二次谐波在未修饰区域内增加,在修饰区域内保持不变。相比非线性系数周期反转结构,二次谐波在这种结构中的增长速率明显较低,理论计算得到的转换效率只有周期性反转结构的 1/4,但是相比相位失配情形,仍然能保证二次谐波的显著增强。然而,实际中飞秒激光难以完全消除 $\chi^{(2)}$,每个周期中二次谐波向基波的能量回流仍然存在,导致谐波增长速率下降,因此结构中二次谐波的转换效率直接取决于 $\chi^{(2)}$ 降低的程度。经过调制后晶体的有效非线性系数 (d_{eff})^[56] 可描述为

$$d_{\text{eff}} = \frac{d_{\text{max}}}{\pi} (1 - \nu), \quad (19)$$

式中: d_{max} 为调制前材料的非线性系数; $\nu = d/d_{\text{max}}$ 为非线性系数调制深度,其中 d 为调制区域的非线性系数。相比反转极化的方法,擦除 $\chi^{(2)}$ 法的理论转换效率较低,且对晶格的损伤往往会在非线性光学过程中引入额外损耗,但这种工艺条件更容易满足,适用于一些

难以实现 3D 铁电畴反转的铁电晶体内部加工,甚至能在铁电晶体以外的各种非线性晶体中灵活调制 $\chi^{(2)}$, 具有更广泛的应用场合。

3.4 飞秒激光擦除 $\chi^{(2)}$ 制备非线性光子晶体

2013 年, Nolte 研究组第一次演示了利用激光擦除 $\chi^{(2)}$ 工艺制备的一维准相位匹配结构^[56]。如图 6(a)、(b)所示, 采用波长为 800 nm、脉宽为 170 fs、重复频率为 100 kHz、脉冲能量为 650 nJ 的飞秒激光, 在 x 向切 LiNbO₃ 晶片中以 1 mm/s 的速度反复单向线扫描, 填充整个长度为 9.5 μm 、横截面尺寸为 500 $\mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ 的修饰区域, 最终制备完成的一维结构包含 220 个周期, 总长 4.6 mm。1545 nm 基频光的倍频实验取得了很好的效果, 二次谐波的转换效率相比原 LiNbO₃ 晶体提高了 70 倍。然而, 由于飞秒激光工艺的限制, 结构具有较高的传输损耗(二次谐波损耗为 24.5 dB/cm), 且由式(19)估算出 $\chi^{(2)}$ 的调制深度(ν)仅为 0.82。

2015 年, Denz 研究组利用飞秒激光在 LiNbO₃ 晶

体中同时完成了波导的直写和准相位匹配结构的集成^[57], 如图 6(c)所示。采用脉宽为 120 fs、重复频率为 1 kHz、单脉冲能量为 150 nJ 的飞秒激光, 以 80 $\mu\text{m}/\text{s}$ 的扫描速度, 在 z 向切 LiNbO₃ 晶体表面以下 100 μm 深度处多次扫描加工直径为 12 μm 的圆形截面包层波导, 再利用 69 nJ 飞秒激光以相同的速度在波导中多次扫描擦除 $\chi^{(2)}$, 加工周期为 6.7 μm 的准相位匹配结构。通过测试, 该波导实现了 1064 nm 基频光的倍频转换, 估算的有效非线性系数 d_{eff} 只有 $1.36 \times 10^{-12} \text{ mV}^{-1}$, 远小于传统方法制备的周期极化 LiNbO₃ 波导, 对应的调制深度 ν 为 0.85。这种结构还存在光传播过程中散射损耗严重的问题, 给波导带来了 7.5 dB 的传输损耗。随后, 他们再次在同一块 LiNbO₃ 样品中制备了 5 条集成不同周期准相位匹配结构的波导, 每一条波导都有单独的准相位匹配温度, 通过调控温度的变化实现同一样品不同波长二次谐波的输出。这项研究首次实现了仅用飞秒激光一种方式加工集成有准相位匹配结构

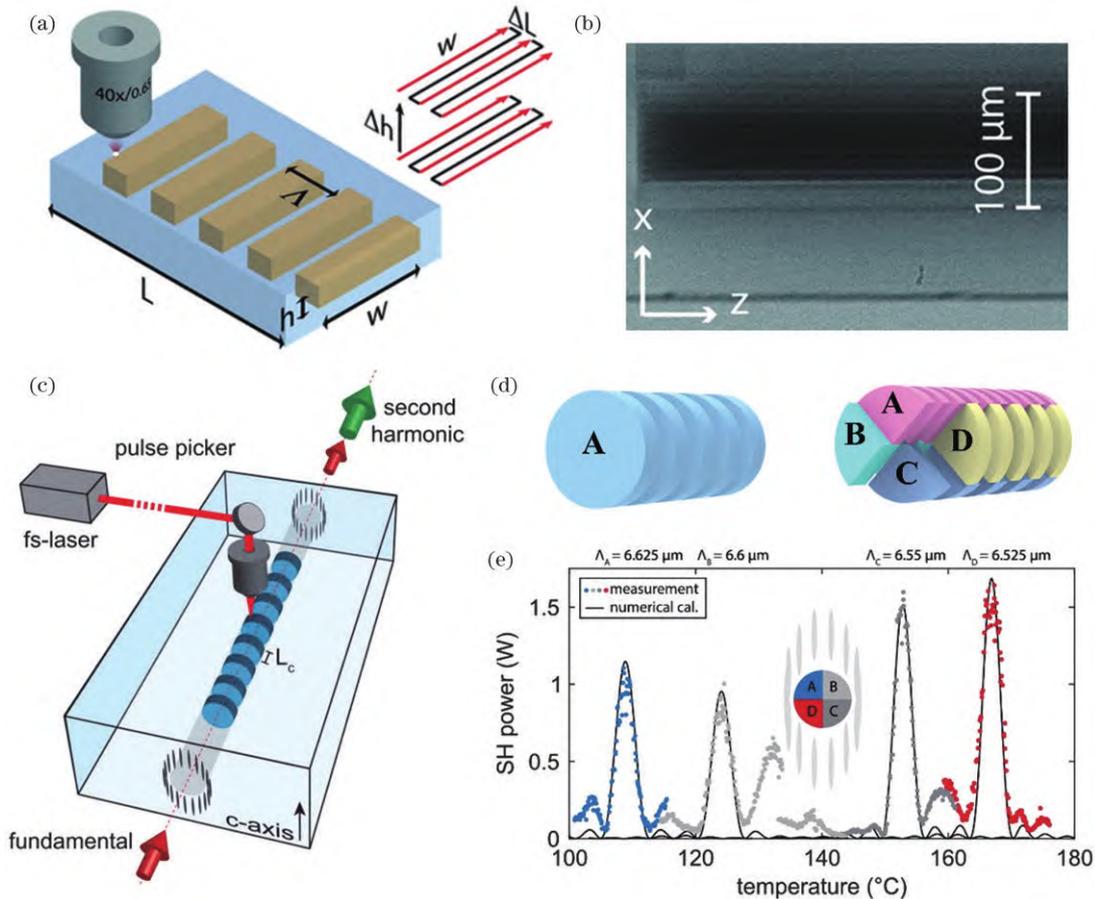


图 6 飞秒激光在 LiNbO₃ 晶体中制备一维非线性光子晶体。(a) 飞秒激光线扫描擦除非线性系数示意图^[56]; (b) 制备的准相位匹配结构的横截面显微镜图^[56]; (c) 飞秒激光直写波导和在波导中擦除非线性系数^[57]; (d) 波导中集成单周期和四周期准相位匹配结构^[58]; (e) 并行集成四段准相位匹配结构波导的温度调控曲线^[58]

Fig. 6 1D nonlinear photonic crystals fabricated inside LiNbO₃ by femtosecond laser. (a) Schematic of erasing nonlinear coefficients by femtosecond laser line scanning^[56]; (b) microscopy image of cross section of fabricated quasi-phase matching structure^[56]; (c) femtosecond laser direct writing waveguide and erasing nonlinear coefficients in waveguide^[57]; (d) quasi-phase matching structures with one period and four periods embedded in waveguides^[58]; (e) temperature tuning curves of waveguide embedded with four parallel quasi-phase matching structures^[58]

的 LiNbO₃ 波导,大大简化了原有的分步制备工艺。2020 年,该研究组进一步在 LiNbO₃ 波导中集成了更为复杂的结构^[58]。通过将波导核心分成四块区域,每个区域对应不同周期的 $\chi^{(2)}$ 调制结构,可在单个波导中实现不同准相位匹配结构的并行集成,如图 6(d) 所示。由于波导横截面的分块,单个准相位匹配结构和基波的重叠面积减小,限制了二次谐波的转换效率,但这种新颖的四部分波导结构能并行实现四种不同波长基频光的准相位匹配输出,如图 6(e) 所示。该工作充分利用飞秒激光擦除 $\chi^{(2)}$ 工艺在加工位置上的灵活性,在波导中引入了三维 $\chi^{(2)}$ 调制分布,为紧凑集成的单片式多波长非线性光子器件的发展提供了可行途径。

2018 年,张勇研究组用飞秒激光擦除 $\chi^{(2)}$ 工艺首次制备了三维 LiNbO₃ 非线性光子晶体^[55]。结构位于 z 向切 LiNbO₃ 晶体内部, x 、 y 、 z 向周期分别为 3、3、11 μm , z 向上共 4 层,每层包含 30×30 个周期。采用波长为

800 nm、脉宽为 104 fs、重复频率为 1 kHz 的飞秒激光自下而上逐层加工,每个 $\chi^{(2)}$ 擦除单元由焦点沿 z 向拉伸而成。由于第四层深度已经达到 45 μm ,为了应对焦斑畸变引起的能量损耗,对每层的加工能量进行了优化,所采用的加工能量从第一层到第四层分别为 100、150、180、200 nJ。加工结果如图 7(a)~(c) 所示,圆柱形的 $\chi^{(2)}$ 擦除单元显示出良好的周期性。这种非线性光子晶体可为多种波长基频光的准相位匹配提供三个维度的倒格矢,输出多方向的二次谐波,如图 7(d) 所示。在二次谐波产生实验中实现了 780~829 nm 四种波长基频光的高效二次谐波转换,输出图案中的每个二次谐波亮斑对应一个空间倒格矢参与的准相位匹配,随着入射基频光波长的减小,获得的二次谐波衍射角也逐渐增加,表明更高阶的倒格矢参与了相位匹配过程。在 1.5 W 基频光输入下,所有二次谐波的总转换效率高达 2.3×10^{-4} ,相比无任何相位匹配结构的 LiNbO₃ 有明显增强。

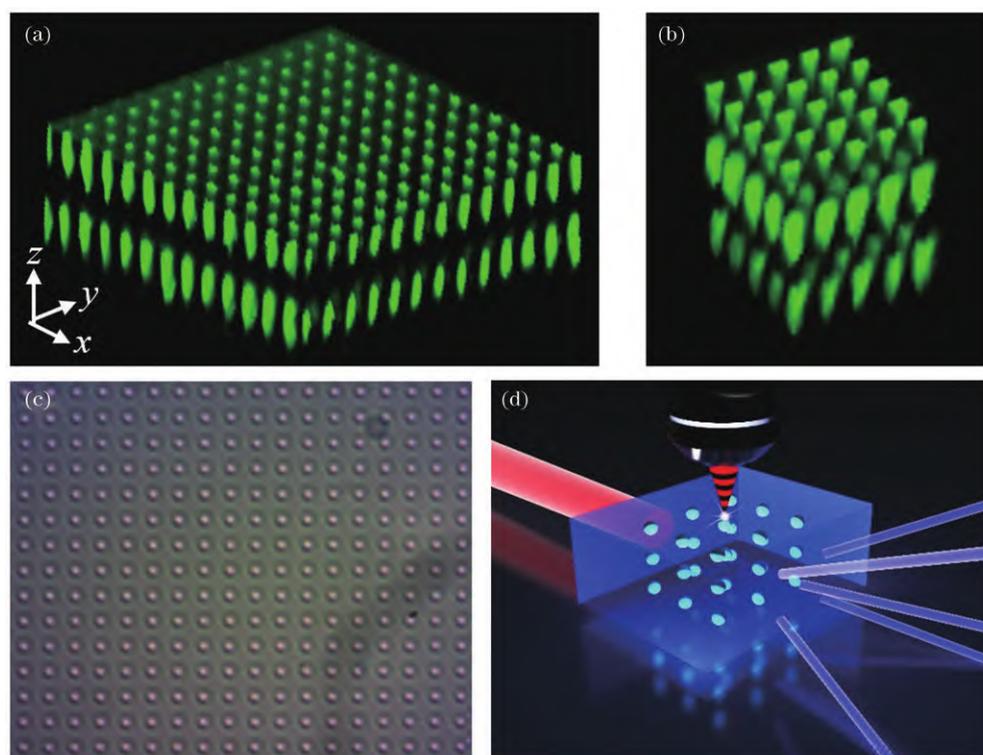


图 7 飞秒激光通过在 LiNbO₃ 晶体中擦除非线性系数加工三维非线性光子晶体^[55]。三维非线性光子晶体的 (a) 前两层结构和 (b) 局部三层结构的 Čerenkov 型二次谐波显微镜图; (c) 三维非线性光子晶体上层结构的光学显微镜图; (d) 三维准相位匹配输出二次谐波示意图

Fig. 7 3D nonlinear photonic crystal fabricated by erasing nonlinear coefficients in LiNbO₃ crystals with femtosecond laser^[55]. (a) First two-layer structure and (b) partial three-layer structure of 3D nonlinear photonic crystal visualized by Čerenkov second-harmonic generation micrographs; (c) optical micrograph of top layer structure of 3D nonlinear photonic crystal; (d) schematic of second harmonic emission enabled by 3D quasi-phase matching

4 飞秒激光制备非线性光子晶体的应用

与传统电场极化方法相比,飞秒激光加工方法在简化实验设备和工艺步骤的同时,不受限于特定的加

工方位和晶体厚度,可在晶体内部任意位置加工任意分布的 $\chi^{(2)}$ 结构,拥有极高的灵活性,使更丰富非线性器件的制备成为可能。近年来,通过将空间波前调制和非线性频率转换结合在一起,在新的波段操纵光束振幅和相位的非线性光束整形技术引起了人们的重

视。由于能在额外波段重建目标光场,非线性光束整形拓展了传统光束整形技术的自由度,在光存储、全息成像、量子信息处理等领域中具备极高的应用价值。非线性光子晶体通过调控 $\chi^{(2)}$ 在晶体中的空间分布来记录目标光场信息。传统技术制备的 $\chi^{(2)}$ 结构都局限在单个平面之内,无法同时兼顾非线性转换效率和波前整形能力。而借助飞秒激光极化或擦除工艺在第三维度上调制 $\chi^{(2)}$ 的能力,可以使调制光束满足完全相位匹配条件,从而大大提高转换效率,或实现体全息、全息复用等更复杂的非线性光学操控功能。此外,飞秒激光擦除 $\chi^{(2)}$ 机制不依赖于具有自发极化特性的晶体材料,适用于各种非中心对称晶体的准相位匹配结构构建,能够突破传统铁电晶体的频率转换波段限制,为拓宽实用化相干光源的输出波长范围奠定了技术基础。

4.1 非线性结构光生成

通过飞秒激光对晶体 $\chi^{(2)}$ 的二值化调制,研究者们将全息图编码进单层非线性光子晶体中,将入射基频光转换为非线性涡旋光、厄米高斯光束等特定振幅和相位分布的二次谐波结构光。2019年,陈险峰研究组

采用波长为 1030 nm、脉宽为 500 fs、重复频率为 1 kHz、脉冲能量为 0.9 μJ 的飞秒激光将二值化全息图加工到 LiNbO_3 晶体表面以下 30 μm 的平面上^[59]。飞秒激光在加工面上逐行扫描,根据全息图定义的二值化像素图案选择性定点擦除 $\chi^{(2)}$,实现由全息图到非线性光子晶体的映射。整个加工图案包含 512×512 个像素,单个像素尺寸为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。他们用 1064 nm 基频高斯光束照射图 8(a) 所示对应三种厄米高斯光束模式的全息图,分别在远场第一衍射级观察到了 HG_{10} 、 HG_{11} 、 HG_{12} 模式的二次谐波光束,如图 8(b) 所示。由于二维非线性光子晶体仅能满足波矢的横向相位匹配条件,该工作基于特定的切割指向使晶体在纵向上满足双折射相位匹配条件,从而使 e 偏振二次谐波和 o 偏振基频光符合完全相位匹配条件,在 300 mW 基频光输入下 +1 衍射级 HG_{11} 结构光束的转换效率达到了 $8.4\% \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。用同样的方法加工了二维叉形光栅结构,演示了非线性涡旋光的产生,证明了这种二维非线性光子晶体实现多种结构光整形的出色能力。2020年,Yan研究组在叉形光栅全息图上叠加锥透镜相位,并用飞秒激光反转铁电畴工艺加工 CBN 晶体,

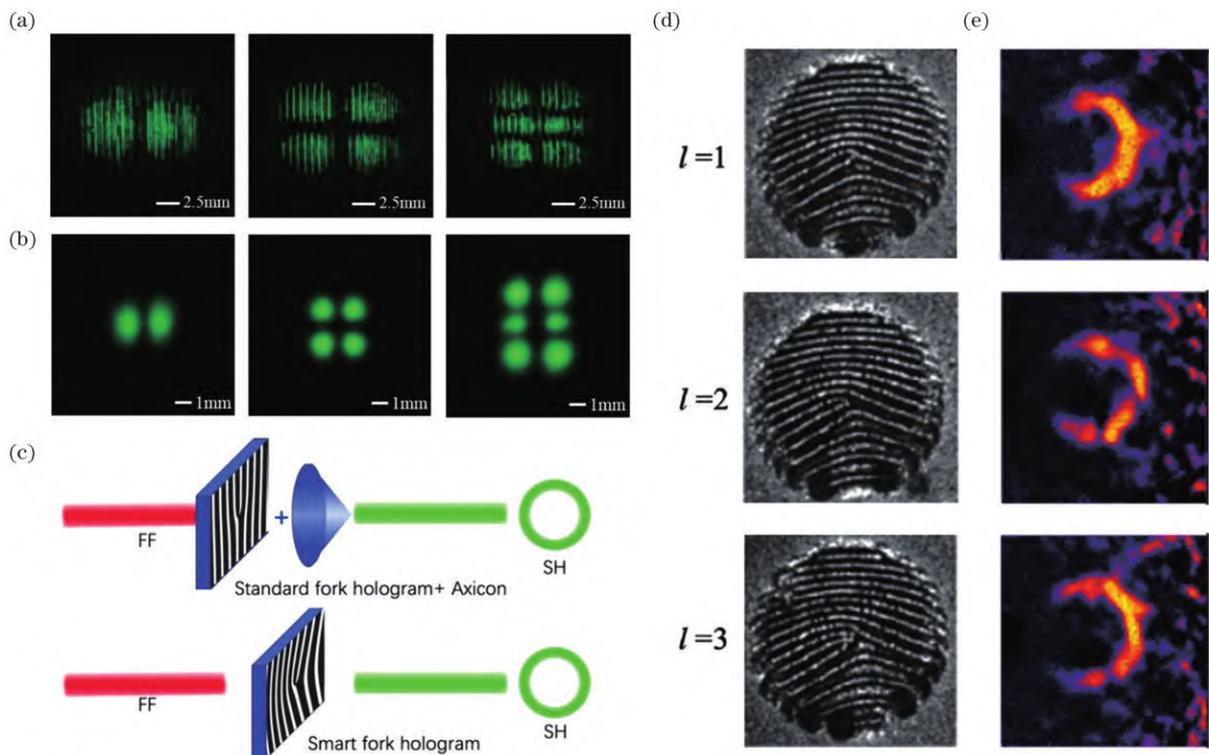


图 8 飞秒激光加工二维非线性光子晶体用于非线性结构光生成。(a)飞秒激光选择性擦除铁电畴加工得到的 HG_{10} 、 HG_{11} 、 HG_{12} 全息图案的二次谐波图^[59];(b) HG_{10} 、 HG_{11} 、 HG_{12} 结构输出的第一衍射级光束形貌^[59];(c)将叉形光栅和锥透镜功能集成在非线性光子晶体中用于生成完美涡旋光二次谐波^[60];制备的带不同拓扑荷结构的(d)非线性显微图像和(e)生成的二次谐波强度分布^[60]

Fig. 8 Femtosecond laser fabrication of two-dimensional nonlinear photonic crystals for nonlinear structured light generation. (a) Second-harmonic images of HG_{10} , HG_{11} , HG_{12} holographic patterns fabricated by femtosecond laser selective erasing ferroelectric domain^[59]; (b) beam profiles at first diffraction order in output from HG_{10} , HG_{11} , HG_{12} structures^[59]; (c) integrating function of fork grating and axicon into nonlinear photonic crystal to generate second harmonic beam of perfect vortex light^[60]; (d) nonlinear micrographs and (e) intensity distribution of emitted second harmonic beam of fabricated structures with different topological charges^[60]

生成直径不受拓扑荷影响的完美二次谐波涡旋光束,如图 8(c)所示^[60]。整个图案尺寸为 $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$,通过焦点在样品中的 z 向扫描,得到厚度为 $50\ \mu\text{m}$ 的反转铁电畴,从而保证充足的光与结构作用的距离。他们研究了实验生成的二次谐波光强分布随叉形光栅拓扑荷和锥透镜相位锥角的变化,证实在特定锥角下,涡旋光直径基本保持不变,不再随拓扑荷数的增加而增加,如图 8(d)、(e)所示。该工作展示了在单块非线性光子晶体中集成多种光学器件的可行性,可进一步提高非线性光束操控能力。

平面 $\chi^{(2)}$ 结构只能进行单一的光场调制,而新近出现的三维非线性光子晶体制备技术为单块晶体输出多个整形波前提供了可行性。2019 年, Yan 研究组运用飞秒激光极化反转法,加工出包含多层 $\chi^{(2)}$ 调制图案的三维非线性光子晶体,能将同一束基频光转换成多个不同波前的二次谐波光束^[61]。利用重复频率为 76 MHz、脉宽为 180 fs 的飞秒激光在 CBN 晶体中从深到浅逐层加工

图案,在每一层图案的加工过程中,激光焦点以 $10\ \mu\text{m}/\text{s}$ 的速度在晶体中沿 z 方向扫描 $20\ \mu\text{m}$ 以构建单个反转畴,再移动到下个点位进行相同的扫描。相邻加工点间距小于焦点直径,能确保相邻反转畴合并形成光滑的 $\chi^{(2)}$ 调制图案。最终得到的结构横向尺寸为 $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$,每层铁电畴图案厚度为 $30\ \mu\text{m}$,层间距为 $40\ \mu\text{m}$ 。在非线性光束整形过程中,沿 z 轴入射的基频光经过每层结构都产生了独立的非线性衍射,最终输出多个二次谐波的非相干叠加图样。实验演示了由三层不同旋向叉形光栅组成的三维非线性光子晶体,能同时输出 6 个分离的二次谐波涡旋光束,如图 9(a)~(c)所示。利用三层图案各为水平叉形光栅、垂直线性光栅、环形光栅的结构,在输出光场中同时观察到了涡旋光、高斯光和环形的二次谐波图案,如图 9(d)~(f)所示。他们还加工了纵向相距 $322\ \mu\text{m}$ 的两种图案,沿光束传播方向前后移动样品使基频光焦点位置在两层结构之间切换,实现了不同二次谐波整形光束输出的动态调控。

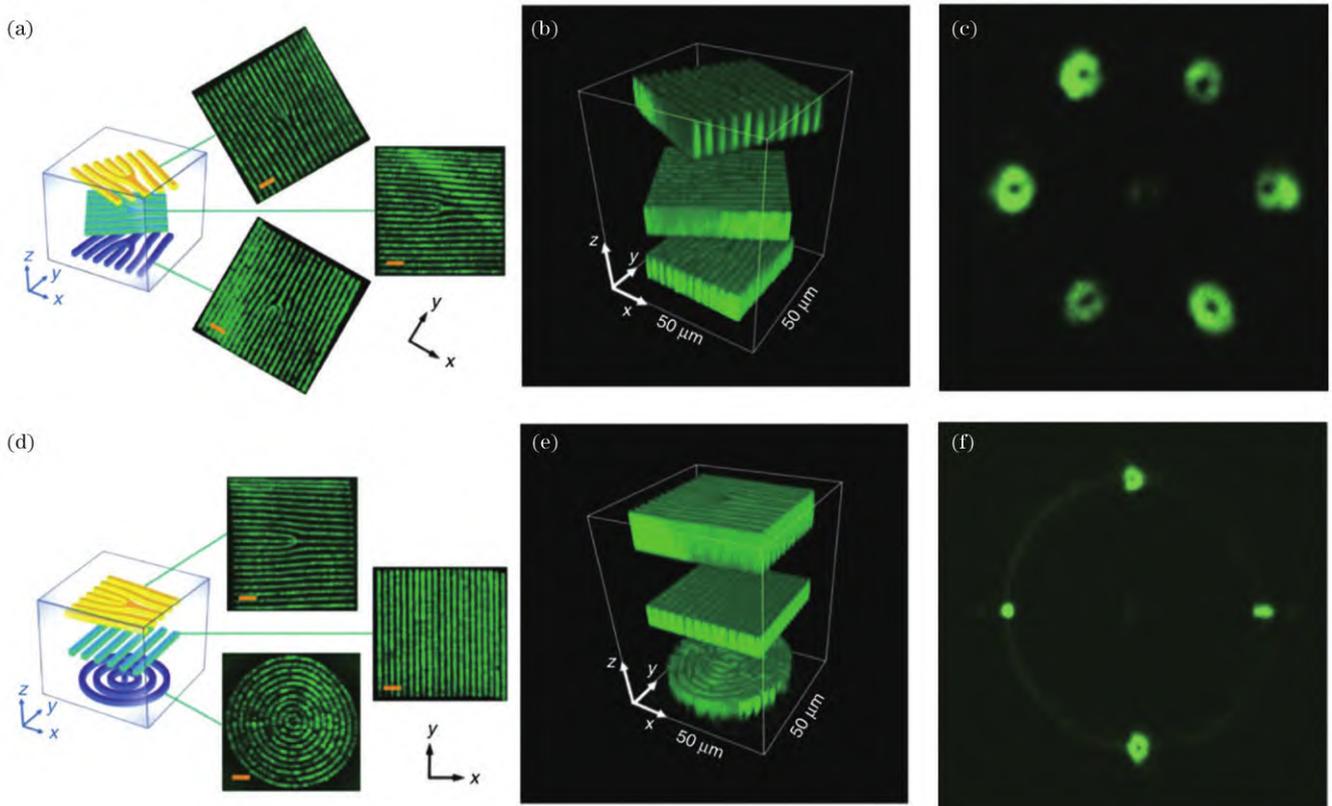


图 9 飞秒激光反转铁电畴加工的三维非线性光子晶体用于非线性光束整形^[61]。(a)由不同方向叉形光栅组成的三层结构;(b)三层叉形光栅结构的 Čerenkov 型二次谐波显微镜三维图;(c)三层叉形光栅结构输出的远场二次谐波图样;(d)由叉形光栅、线性光栅和环形光栅组成的三层结构;(e)三层不同光栅结构的 Čerenkov 型二次谐波显微镜三维图;(f)三层不同光栅结构输出的远场二次谐波图样

Fig. 9 Nonlinear beam shaping with 3D photonic crystals fabricated by femtosecond laser domain inversion^[61]. (a) Three-layer structure comprised of fork gratings with different orientations; (b) 3D three-layer fork structure visualized by Čerenkov second-harmonic generation micrograph; (c) far-field second-harmonic pattern emitted from three-layer fork structure; (d) three-layer structure comprised of fork, linear and circular gratings; (e) 3D three-layer structure comprised of different gratings visualized by Čerenkov second-harmonic generation micrograph; (f) far-field second-harmonic pattern emitted from three-layer structure comprised of different gratings

在上述工作制备的二维和三维非线性光子晶体中,对应每个调制光束的 $\chi^{(2)}$ 图案都为单层,只能提供横向倒格矢来满足 Raman-Nath 衍射条件,而二次谐波和基频光在纵向上存在相位失配,限制了转换效率的提高,只能通过特定的晶体切向引入双折射相位匹配,或将基频光调节到特定波长使 Čerenkov 衍射和 Raman-Nath 衍射重合,才能实现三维空间的完全相位匹配。2019 年,张勇研究组利用三维非线性光子晶体实现了完全相位匹配的高效非线性光束整形^[62]。整体结构为边长为 45 μm 的立方体,横向平面(xz 面)内的叉形光栅全息图沿基频光传播方向(y 向)以 3 μm 周期重复,如图 10(a)所示。飞秒激光沿 z 向聚焦到 LiNbO₃ 晶体内部,以 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 扫描速度擦除 $\chi^{(2)}$,逐层加工叉形光栅。

在非线性光束整形过程中,横向平面内的 $\chi^{(2)}$ 光栅对入射光进行波前调制并提供横向倒格矢 G_x ,传播方向的 $\chi^{(2)}$ 周期结构提供纵向倒格矢 G_y 。在 820、802、781 nm 基频光输入下,分别在二次谐波衍射图案的 ± 1 、 ± 2 、 ± 3 衍射级观察到了增强的准相位匹配涡旋光束,如图 10(b)所示。测得 1.2 W 基频光对应的 1、2、3 阶二次谐波衍射级转换效率分别为 2.8×10^{-5} 、 2.7×10^{-5} 、 0.44×10^{-5} ,相比二维非线性光束整形提高了一个数量级。此外,还演示了转换效率高达 3.9×10^{-4} 的厄米高斯光束整形。这项工作充分发挥了飞秒激光加工三维非线性光子晶体的优势,突破了传统二维结构应用于非线性光束整形时转换效率低的瓶颈,拓宽了准相位匹配技术在光束操控等领域中的应用前景。

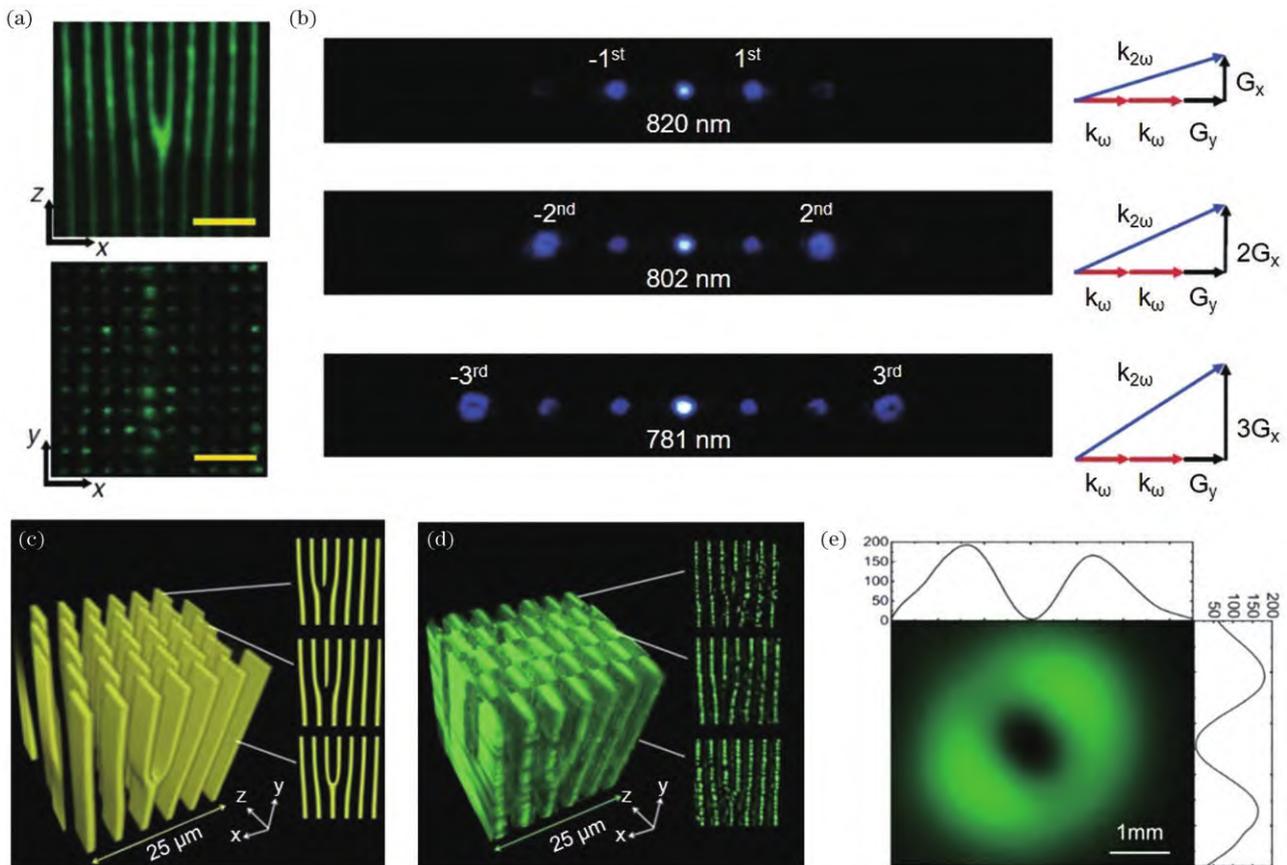


图 10 飞秒激光加工三维非线性光子晶体用于高效光束整形。(a)三维非线性光子晶体 $x-z$ 和 $x-y$ 面的二次谐波显微镜图^[62]; (b)不同输入波长下产生的二次谐波衍射图样和对应的准相位匹配形式^[62]; (c)设计得到的非线性体全息结构^[63]; (d)在 CBN 晶体中实际加工的非线性体全息结构; (e)非线性体全息重建的二次谐波涡旋光束^[63]

Fig. 10 High-efficient beam shaping with 3D nonlinear photonic crystals fabricated by femtosecond laser. (a) 3D nonlinear photonic crystal visualized by second-harmonic micrographs in $x-z$ and $x-y$ planes^[62]; (b) second-harmonic diffraction patterns at different input wavelengths and their corresponding quasi-phase matching configurations^[62]; (c) designed nonlinear volume holographic pattern^[63]; (d) fabricated nonlinear volume hologram in CBN crystal; (e) second harmonic vortex beam reconstructed from nonlinear volume hologram^[63]

2020 年, Yan 课题组继续拓展三维非线性光子晶体的设计思路,首次制备了非线性体全息结构并用于非线性涡旋光束生成^[63]。之前报道的三维非线性光子晶体由沿纵向排列的基本平面全息 $\chi^{(2)}$ 图案组成,而该工作利用基频光在晶体中诱导产生非线性极化波,并

将该非线性极化波与目标波前基频光在三维空间的干涉图案记录为晶体中的 $\chi^{(2)}$ 调制分布,从而呈现复杂的整体三维结构。为了便于飞秒激光反转极化加工,需要将设计的连续结构在 z 向上进行离散分层,最终得到图 10(c)、(d)所示的 3D 多层叉形光栅结构。全息

重建时,在基频光照射下 CBN 晶体的体全息结构内激发出空间变化的非线性极化场,输出设计波前的二次谐波。再现的涡旋光强度分布如图 10(e)所示,在 1560 nm 基频光下输出二次谐波达到能量峰值,表明此时满足完全相位匹配条件,与设计结果一致。尽管实测转换效率只有 6×10^{-8} ,但通过优化占空比及增加结构在通光方向上的长度和连续性,有望实现更高效的频率转换。

4.2 非线性全息成像

除了在新波段输出具有特定振幅和相位分布的结构光之外,非线性光束整形还可以重建更为复杂的图像信息。传统的非线性计算全息采用二值化编码,计算得到的是复杂而无序的铁电畴图案,而飞秒激光极化或擦除 $\chi^{(2)}$ 工艺难以精确地将这些图案加工到晶体中,加工结果和理论设计往往存在较大的偏差,影响了全息成像的质量。为了解决这个问题,Yan 组在 2021 年将迂回相位编码的设计思想引入到非线性全息中^[64]。对二次谐波波前相位进行精确调制的迂回相位全息图由一系列方形基本单元组成,每个单元包含一块长方形反转畴($+\chi^{(2)}$)和周围未经调制的 $-\chi^{(2)}$

区域,通过调节反转畴偏离单元中心线的距离控制该单元在远场下产生的二次谐波波前的相位,且 $-\pi \sim \pi$ 区间的相位变化与该偏移距离成正比。基于该编码原理,复杂的相位分布被简化为一系列规则的加工区域,很容易用飞秒激光配合工作台位移实现。为了便于加工,他们在整个实验中只采用四个离散相位值,对应于四种偏移距离的基本单元,飞秒激光极化反转工艺加工 CBN 晶体的制备结果与设计全息图有很好的一致性,如图 11(a)所示。他们演示了高质量的“H”形字母图案的全息生成,如图 11(b)所示,并证实了该全息成像满足高效的 Raman-Nath 相位匹配条件。如果进一步增加全息图信息容量,还能实现更高的成像质量,如图 11(c)所示。陈险峰研究组也利用迂回相位编码在非线性全息成像方面取得了进展^[65],所不同的是全息图基本单元由 $\chi^{(2)}$ 被激光擦除为 0 的区域和 $+\chi^{(2)}$ 区域组成。用 1064 nm 基频光照射迂回相位全息图,在远场下再现出与仿真高度一致的目标图案。由于晶体的切向能满足沿传播方向的双折射相位匹配条件,实验获得了 2.8% 的转换效率。

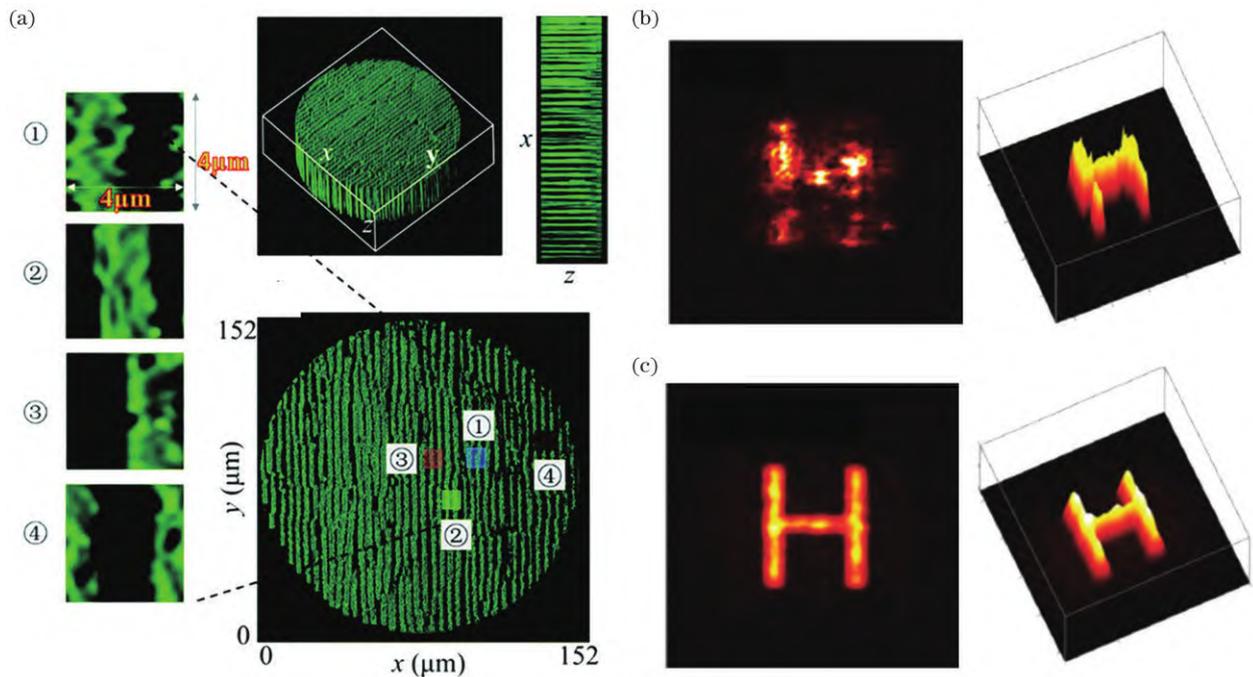


图 11 飞秒激光加工迂回相位编码全息图用于非线性全息成像^[64]。(a)所制备的迂回相位编码全息图整体和 4 种基本单元的二次谐波显微镜图;(b)实验测得的远场二次谐波字母图像;(c)通过增大全息图像素数量仿真得到的更高质量的远场二次谐波字母图像

Fig. 11 Detour phase coded holograms processed by femtosecond laser for nonlinear holographic imaging^[64]. (a) Fabricated whole detour phase coded hologram and four basic units visualized by second-harmonic micrographs; (b) experimentally measured second harmonic holographic image of letter in far field; (c) simulated second harmonic holographic image of letter in far field with improved quality obtained by increasing numbers of hologram pixels

通过非线性全息中引入多通道复用技术,可以在单个非线性光子晶体中编码多个图案信息,并在特定条件下分别再现出来。2021 年,张勇研究组提出了准相位匹配分区复用的概念^[66]。他们将多个目标图案分别编码

在 3D 倒空间的不同 Ewald 球面上,每个球面都是一组满足特定准相位匹配条件的倒格矢集合,通过改变输入的基频光波长来实现相应的准相位匹配条件,从而在远场成像区域选择性地重建不同球面上的图案,如图 12(a)

所示。利用 3D 傅里叶变换迭代算法将倒空间的 3D 倒格矢分布转换为实域的最优化 3D 相位全息图,为了将复杂的 3D 相位分布存储到 LiNbO₃ 晶体中,他们也采用了迂回相位编码方法,只是相比之前报道的 2D 全息图,该工作采用由立方体基本单元组成的 3D 阵列,利用飞秒激光在每个单元中不同位置单点擦除 $\chi^{(2)}$ 以控制该单元的相位值,如图 12(b) 所示。最终制备得到 x 、 y 、 z 方向尺寸分别为 16、16、10 pixel 的三维非线性光子晶体,分

别用三束不同波长基频光照射,输出的二次谐波各自再现了三副目标图案,如图 12(c) 所示。由于符合 3D 准相位匹配条件,存储单幅图像的转换效率达到 1.7×10^{-5} 。进一步研究了这种复用方式的容量上限,理论上存储的最大图像数能达到纵向周期数的一半,为了减少相邻通道的串扰,实验中最多展示了 6 幅图像的高质量再现。这项工作展现了非线性光子晶体在高安全性、大容量光信息存储领域中的应用前景。

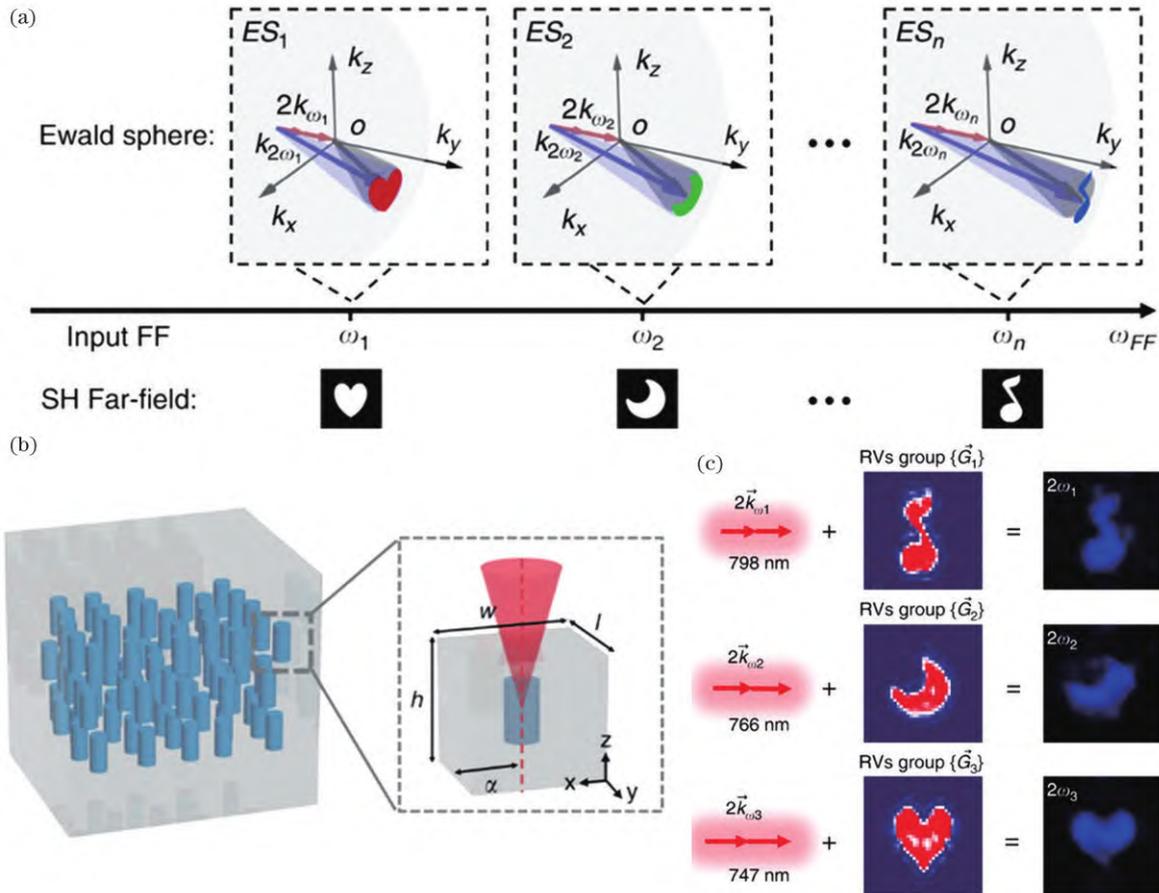


图 12 飞秒激光加工三维非线性光子晶体用于准相位匹配分区复用全息^[66]。(a) 准相位匹配分区复用非线性全息原理示意图; (b) 利用飞秒激光擦除非线性系数在 LiNbO₃ 晶体内部实现 3D 迂回相位编码; (c) 三通道准相位匹配分区复用全息的远场二次谐波成像结果

Fig. 12 3D nonlinear photonic crystals processed by femtosecond laser for quasi-phase-matching-division multiplexing holography^[66]. (a) Schematic of quasi-phase-matching-division multiplexing nonlinear holography; (b) detour phase encoding in LiNbO₃ realized by femtosecond laser erasing nonlinear coefficients; (c) far-field second harmonic imaging results of three-channel quasi-phase-matching-division multiplexing holography

4.3 深紫外激光光源

非线性晶体的频率转换特性常被用于拓宽激光器的输出波长。尽管目前常用的各种非线性晶体能通过变频获得宽广的波长范围,但一些特殊波段,如深紫外波段仍具有挑战性。实用化的深紫外相干光源需要非线性晶体有足够的透明波段下边缘和较大的双折射特性,以满足基频光和倍频光的相位匹配条件^[67-68]。目前只有 KBe₂BO₃F₂ (KBBF) 一种晶体能通过级联频率转换获得实用化的深紫外相干输出^[69-70],但这种晶体生长困难且原材料具有毒性。凭借飞秒激光擦除 $\chi^{(2)}$

工艺对材料的广泛适用性,可以在晶体中构建准相位匹配结构,解除了传统相位匹配对双折射的限制,为探索合适的深紫外非线性晶体种类开辟了新的道路。2020 年,山东大学张怀金研究组用这种方法在商业化石英晶体中实现了深紫外输出^[71]。石英具有一定的非线性,截止边缘达到 146 nm,由于属于非极性晶体,无法在其中构建反转铁电畴结构。于是他们采用波长为 1040 nm、脉宽为 350 fs、重复频率为 200 kHz 的飞秒激光在石英中周期性地诱导非晶化区域,首先用 12 μ J 和 8 μ J 能量分别加工了周期为 4.2 μ m 和 2.8 μ m 的一

准相位匹配结构,生成了 242 nm 和 214 nm 的紫外二次谐波,转换效率分别达到 1.24% 和 0.55%。如图 13(a)、(b)所示,进一步在真空箱中用 355 nm 基频光照射周期为 4.2 μm 的结构,生成了 177.3 nm 深紫外二次谐波,实现了 0.107% 的转换效率,远高于李晶石英报道中的准相位匹配结果。由于该二次谐波转换过程需要的相干长度为 0.7 μm ,现有加工精度无法达到,因此实验中只采用了三倍相干长度的周期结构进行验证,将来通过改进飞秒激光直写精度,有望实现更高效的深紫外输出。

2022 年,该课题组在石英准相位匹配结构中引入角度调控以扩宽输出波长范围^[72],将飞秒激光加工的一维周期结构在深度方向上由一层扩展为多层以满足大范围角度调控的需求。基频光以不同的空间角度入

射晶体,在经过相邻晶态/非晶态区域后,光程发生变化,从而满足不同波长二次谐波的准相位匹配条件。加工周期为 4.2 μm 的五层结构时,将图 13(c)中的入射角(Φ)固定为 90°,逐渐改变入射光与晶体 z 轴的夹角(θ),实现 221~332 nm 的宽波段二次谐波相位匹配输出,如图 13(d)所示。理论分析表明,加工误差导致的周期波动($\pm 0.4 \mu\text{m}$)会引入不确定的相位差变化,使多种偏振模式的相位匹配同时参与倍频过程,贡献 221~241 nm 的输出波段。此外,当固定 θ 而改变 Φ 时,将能观察到仅由相位差导致的不同相位匹配类型,表现为生成二次谐波中 e 偏振和 o 偏振成分能量的变化。该项工作使深紫外波段激光输出具有灵活的可调性,推动了基于非线性晶体的相干光源的实用化发展。

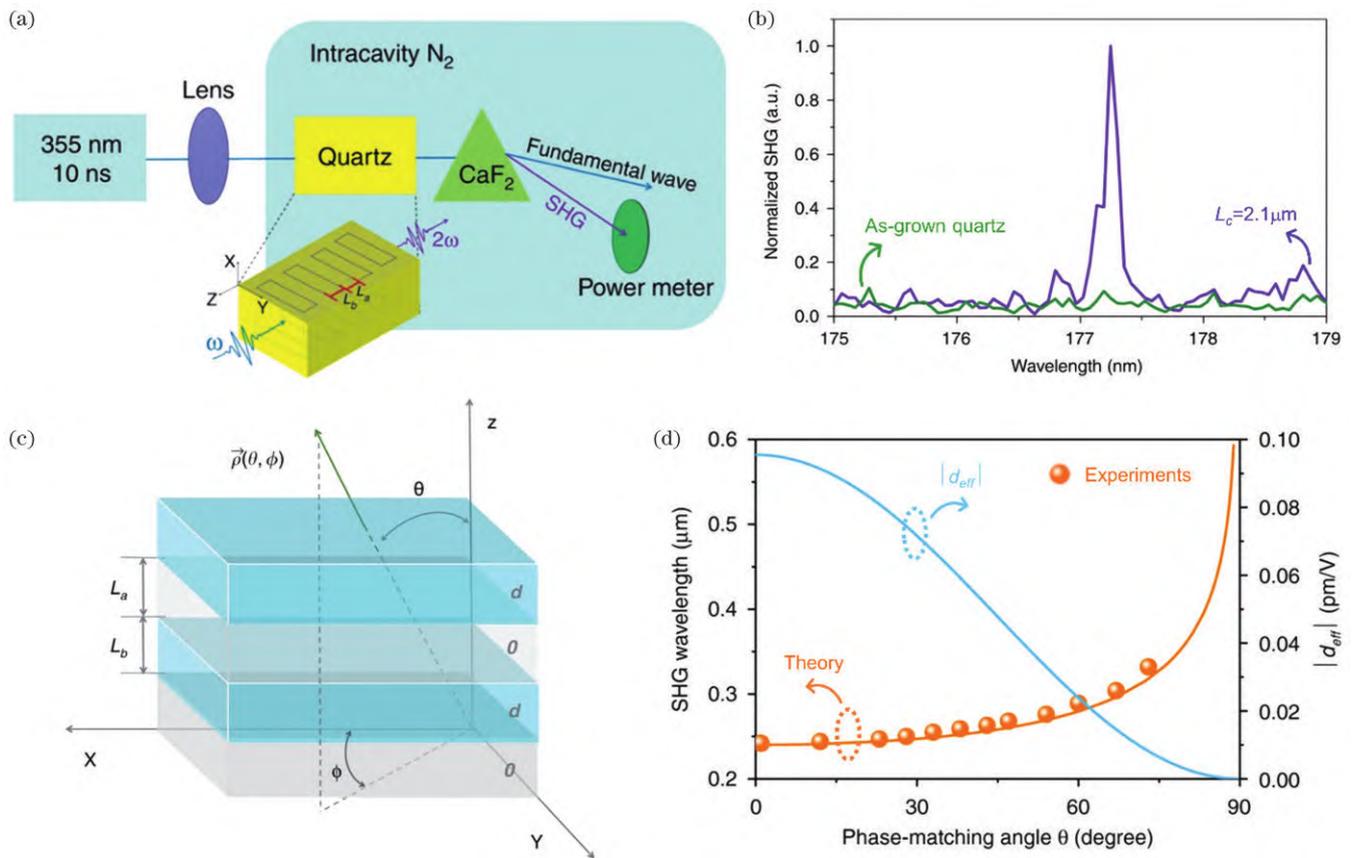


图 13 飞秒激光在石英晶体中加工准相位匹配结构用于深紫外相干输出。(a)深紫外二次谐波产生实验装置^[71]; (b)加工非线性结构的石英晶体和原生石英晶体产生的二次谐波信号^[71]; (c)石英中多层准相位匹配结构的角调控^[72]; (d)改变相位匹配角调控二次谐波输出波长和晶体的有效二阶非线性系数^[72]

Fig. 13 Femtosecond laser processing quasi-phase-matching structure in quartz crystal for deep-ultraviolet coherent output. (a) Experimental setup of deep-ultraviolet second harmonic generation^[71]; (b) second harmonic signals in quartz crystal with nonlinear structure and as-grown quartz crystal^[71]; (c) angle regulation of multilayer quasi-phase-matching structure in quartz^[72]; (d) tuning second harmonic generation wavelength and effective second-order nonlinear coefficient of crystal by varying phase-matching angle^[72]

5 结束语与展望

作为一种新兴的微纳米制造手段,飞秒激光加工技术具有极高的精度和分辨率,具有在多种材料内部

任意位置加工精细三维结构的能力,因此成为修饰非线性晶体材料的理想工具。介绍了飞秒激光构建非线性光子晶体的研究进展,基于飞秒激光反转铁电畴和擦除 $\chi^{(2)}$ 的制备技术在多种类型的非线性晶体材料中

可制备从一维到三维的准相位匹配结构,为高效频率转换、非线性光束整形等领域开辟了广阔的发展空间。目前,关于飞秒激光加工非线性光子晶体的研究虽已取得一定成果,但仍面临一些挑战。

在晶体内部进行加工时,飞秒激光需要经过两层折射率不同的介质,折射率失配引起的像差会导致聚焦光斑在光轴方向上的位置偏移和焦斑畸变,严重限制了加工的轴向分辨率和位置精确性,影响了 $\chi^{(2)}$ 结构的制备质量。因此,有必要对像差补偿机制进行研究,建立完善的补偿理论并设计合理的衍射光学元件以补偿加工过程中的像差。一种途径是在飞秒激光加工系统中引入空间光调制器,通过加载与像差等值相反的相位信息全息图来消除像差的影响,已经有研究者开展了初步的研究^[73-74],为晶体内部大深度、高质量三维非线性光子晶体的实现指明了方向。

在已报道的工作中,鲜有将非线性光子晶体与其他光学器件结合以扩展其功能的尝试。利用飞秒激光加工多种结构的灵活性以及与其他加工技术的良好兼容性,有望实现单一铁电晶体基底上电光调制器、谐振器、波导、非线性频率转换器等多种功能性光学器件的高效集成。此外,基于飞秒激光将单纯的准相位匹配结构扩展为具有更复杂结构、更强大功能的集成式光子芯片,该芯片有望在现代光通信、光信号处理、量子计算等领域中获得广泛的应用。

目前,飞秒激光擦除工艺只能使 $\chi^{(2)}$ 下降 20%,影响了非线性光子晶体的调控效率。因此,还须深入了解飞秒激光与晶格的作用机理,确定最大幅度擦除 $\chi^{(2)}$ 的优化工艺,提高所制备结构的频率转换效率。

除上述方向外,还有一些方向值得进一步探索,如利用飞秒激光制备形式多样化的径向对称型非线性光子晶体及准周期和非周期非线性光子晶体以提供更丰富的倒格矢,支持更复杂的非线性光学过程;研究结合空间光整形技术的高效率飞秒激光加工技术^[75-76],解决单点直写耗时长的问題,为产业化奠定基础;将飞秒激光加工工艺推向更丰富的非线性材料中,拓宽此技术的适用范围。总之,在飞秒激光加工技术的支持下,非线性光子晶体的发展前景不可估量,将在更多领域的科学研究和应用开发方面发挥越来越重要的作用。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Berger V. Nonlinear photonic crystals[J]. Physical Review Letters, 1998, 81(19): 4136-4139.
- [3] Chen J J, Chen X F. Phase matching in three-dimensional nonlinear photonic crystals[J]. Physical Review A, 2009, 80(1): 013801.
- [4] Yamada M, Nada N, Saitoh M, et al. First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation[J]. Applied Physics Letters, 1993, 62(5): 435-436.
- [5] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers: reliable tools for advanced materials processing[J]. Light: Science & Applications, 2014, 3(4): e149.
- [6] Franken P A, Ward J F. Optical harmonics and nonlinear phenomena[J]. Reviews of Modern Physics, 1963, 35(1): 23-39.
- [7] 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.
- [8] 马博琴,王霆. 非线性光子晶体的研究[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2013: 17-19.
- [9] Ma B Q, Wang T. Researches on nonlinear photonic crystals[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2013: 17-19.
- [10] Zhu S N, Zhu Y Y, Ming N B, et al. Quasi-phase-matched third-harmonic generation in a quasi-periodic optical superlattice[J]. Science, 1997, 278(5339): 843-846.
- [11] Zhu S N, Zhu Y Y, Qin Y Q, et al. Experimental realization of second harmonic generation in a Fibonacci optical superlattice of LiTaO₃[J]. Physical Review Letters, 1997, 78(14): 2752-2755.
- [12] Wang X H, Gu B Y. Nonlinear frequency conversion in 2D $\chi^{(2)}$ photonic crystals and novel nonlinear double-circle construction[J]. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 2001, 24(3): 323-326.
- [13] Saltiel S M, Kivshar Y S. Phase matching in nonlinear $\chi^{(2)}$ photonic crystals[J]. Optics Letters, 2000, 25(16): 1204-1206.
- [14] Saltiel S M, Kivshar Y S. All-optical deflection and splitting by second-order cascading[J]. Optics Letters, 2002, 27(11): 921-923.
- [15] Saltiel S m, Krolikowski W, Neshev D N, et al. Generation of Bessel beams by parametric frequency doubling in annular nonlinear periodic structures[J]. Optics Express, 2007, 15(7): 4132-4138.
- [16] Saltiel 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.
- [17] Arie A, PeriodicVloch N., quasi-periodic, and random quadratic nonlinear photonic crystals[J]. Laser & Photonics Reviews, 2010, 4(3): 355-373.
- [18] Zhang J, Zhao X H, Zheng Y L, et al. Universal modeling of second-order nonlinear frequency conversion in three-dimensional nonlinear photonic crystals[J]. Optics Express, 2018, 26(12): 15675-15682.
- [19] Pogosian T, Lai N D. Theoretical investigation of three-dimensional quasi-phase-matching photonic structures[J]. Physical Review A, 2016, 94(6): 063821.
- [20] 杜金恒,宋伟,张怀金. 三维准相位匹配研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(12): 1208001.
- [21] Du J H, Song W, Zhang H J. Advances in three-dimensional quasi-phase matching[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(12): 1208001.
- [22] Chen J J, Chen X F. Generation of conical and spherical second harmonics in three-dimensional nonlinear photonic crystals with radial symmetry[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2011, 28(2): 241-246.
- [23] 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.
- [24] Wang W S, Zou Q, Geng Z H, et al. Study of LiTaO₃ crystals grown with a modulated structure I. Second harmonic generation in LiTaO₃ crystals with periodic laminar ferroelectric domains[J]. Journal of Crystal Growth, 1986, 79(1/2/3): 706-709.
- [25] Lim E J, Fejer M M, Byer R L, et al. Blue light generation by frequency doubling in periodically poled lithium niobate channel waveguide[J]. Electronics Letters, 1989, 25(11): 731-732.
- [26] Lim E J, Fejer M M, Byer R L. Second-harmonic generation of green light in periodically poled planar lithium niobate waveguide [J]. Electronics Letters, 1989, 25(3): 174-175.
- [27] Webjorn J, Laurell F, Arvidsson G. Blue light generated by

- frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1989, 1(10): 316-318.
- [26] Maruo S, Ikuta K, Korogi H. Submicron manipulation tools driven by light in a liquid[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 82(1): 133-135.
- [27] Wu D, Wu S Z, Niu L G, et al. High numerical aperture microlens arrays of close packing[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(3): 031109.
- [28] Amato L, Gu Y, Bellini N, et al. Integrated three-dimensional filter separates nanoscale from microscale elements in a microfluidic chip[J]. *Lab on a Chip*, 2012, 12(6): 1135-1142.
- [29] Narayan R, Goering P. Laser micro- and nanofabrication of biomaterials[J]. *MRS Bulletin*, 2011, 36(12): 973-982.
- [30] Fahy S, Merlin R. Reversal of ferroelectric domains by ultrashort optical pulses[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 73(8): 1122-1125.
- [31] Zhu H S, Chen X F, Chen H Y, et al. Formation of domain reversal by direct irradiation with femtosecond laser in lithium niobate[J]. *Chinese Optics Letters*, 2009, 7(2): 169-172.
- [32] Lao H Y, Zhu H S, Chen X F. Threshold fluence for domain reversal directly induced by femtosecond laser in lithium niobate[J]. *Applied Physics A*, 2010, 101(2): 313-317.
- [33] Chen X, Karpinski P, Shvedov V, et al. Two-dimensional domain structures in lithium niobate via domain inversion with ultrafast light [J]. *Photonics Letters of Poland*, 2016, 8(2): 33-35.
- [34] Muir A C, Sones C L, Mailis S, et al. Direct-writing of inverted domains in lithium niobate using a continuous wave ultra violet laser [J]. *Optics Express*, 2008, 16(4): 2336-2350.
- [35] Steigerwald H, Ying Y J, Eason R W, et al. Direct writing of ferroelectric domains on the *x*- and *y*-faces of lithium niobate using a continuous wave ultraviolet laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(6): 062902.
- [36] Sones C L, Valdivia C E, Scott J G, et al. Ultraviolet laser-induced sub-micron periodic domain formation in congruent undoped lithium niobate crystals[J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(3): 341-344.
- [37] Imbrock J, Hanafi H, Ayoub M, et al. Local domain inversion in MgO-doped lithium niobate by pyroelectric field-assisted femtosecond laser lithography[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(25): 252901.
- [38] Chen X, Karpinski P, Shvedov V, et al. Ferroelectric domain engineering by focused infrared femtosecond pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(14): 141102.
- [39] Liu S, Switkowski K, Chen X, et al. Broadband enhancement of Čerenkov second harmonic generation in a sunflower spiral nonlinear photonic crystal[J]. *Optics Express*, 2018, 26(7): 8628-8633.
- [40] Zhang S G, Yao J H, Shi Q, et al. Fabrication and characterization of periodically poled lithium niobate waveguide using femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(23): 231106.
- [41] Huang Z C, Tu C H, Zhang S G, et al. Femtosecond second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate waveguides written by femtosecond laser pulses[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(6): 877-879.
- [42] Campbell S, Thomson R R, Hand D P, et al. Frequency-doubling in femtosecond laser inscribed periodically-poled potassium titanyl phosphate waveguides[J]. *Optics Express*, 2007, 15(25): 17146-17150.
- [43] Zhang S G, Yao J H, Liu W W, et al. Second harmonic generation of periodically poled potassium titanyl phosphate waveguide using femtosecond laser pulses[J]. *Optics Express*, 2008, 16(18): 14180-14185.
- [44] Wang L, Zhang X T, Li L Q, et al. Second harmonic generation of femtosecond laser written depressed cladding waveguides in periodically poled MgO: LiTaO₃ crystal[J]. *Optics Express*, 2019, 27(3): 2101-2111.
- [45] Triplett M, Khaydarov J, Xu X Z, et al. Multi-watt, broadband second-harmonic-generation in MgO: PPSLT waveguides fabricated with femtosecond laser micromachining[J]. *Optics Express*, 2019, 27(15): 21102-21115.
- [46] 丁焯, 李强, 李靖怡, 等. 超快激光在无源光波导器件制造中的应用综述[J]. *中国激光*, 2021, 48(8): 0802020.
- Ding Y, Li Q, Li J Y, et al. Application of ultrafast lasers in the manufacture of passive optical waveguide devices: a review[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(8): 0802020.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] Mazur L M, Liu S, Chen X, et al. Localized ferroelectric domains via laser poling in monodomain calcium Barium niobate crystal[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2021, 15(9): 2100088.
- [50] Burghoff J, Hartung H, Nolte S, et al. Structural properties of femtosecond laser-induced modifications in LiNbO₃[J]. *Applied Physics A*, 2007, 86(2): 165-170.
- [51] Lee Y L, Yu N E, Jung C, et al. Second-harmonic generation in periodically poled lithium niobate waveguides fabricated by femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(17): 171103.
- [52] Osellame R, Lobino M, Chiodo N, et al. Femtosecond laser writing of waveguides in periodically poled lithium niobate preserving the nonlinear coefficient[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(24): 241107.
- [53] Deshpande D C, Malshe A P, Stach E A, et al. Investigation of femtosecond laser assisted nano and microscale modifications in lithium niobate[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(7): 074316.
- [54] Burghoff J, Nolte S, Tünnermann A. Origins of waveguiding in femtosecond laser-structured LiNbO₃[J]. *Applied Physics A*, 2007, 89(1): 127-132.
- [55] 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.
- [56] Thomas J, Hilbert V, Geiss R, et al. Quasi phase matching in femtosecond pulse volume structured *x*-cut lithium niobate[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2013, 7(3): L17-L20.
- [57] 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.
- [58] Imbrock J, Wesemann L, Kroesen S, et al. Waveguide-integrated three-dimensional quasi-phase-matching structures[J]. *Optica*, 2020, 7(1): 28-34.
- [59] Zhu B, Liu H G, Chen Y P, et al. High conversion efficiency second-harmonic beam shaping via amplitude-type nonlinear photonic crystals[J]. *Optics Letters*, 2019, 45(1): 220-223.
- [60] Liu D W, Liu S, Mazur L M, et al. Smart optically induced nonlinear photonic crystals for frequency conversion and control[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(5): 051104.
- [61] Liu S, Switkowski K, Xu C L, et al. Nonlinear wavefront shaping with optically induced three-dimensional nonlinear photonic crystals [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3208.
- [62] Wei D Z, Wang C W, Xu X Y, et al. Efficient nonlinear beam shaping in three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystals[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 4193.
- [63] Liu S, Mazur L M, Królikowski W, et al. Nonlinear volume holography in 3D nonlinear photonic crystals[J]. *Laser & Photonics Review*, 2020, 14(11): 2000224.
- [64] Wang B X, Hong X M, Wang K, et al. Nonlinear detour phase holography[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(4): 2693-2702.

- [65] Zhu B, Liu H G, Liu Y A, et al. Second-harmonic computer-generated holographic imaging through monolithic lithium niobate crystal by femtosecond laser micromachining[J]. Optics Letters, 2020, 45(15): 4132-4135.
- [66] Chen P C, Wang C W, Wei D Z, et al. Quasi-phase-matching-division multiplexing holography in a three-dimensional nonlinear photonic crystal[J]. Light: Science & Applications, 2021, 10(1): 146.
- [67] Halasyamani P S, Rondinelli J M. The must-have and nice-to-have experimental and computational requirements for functional frequency doubling deep-UV crystals[J]. Nature Communications, 2018, 9: 2972.
- [68] 赵智刚, 玄洪文, 王景冲, 等. 真空紫外 193 nm 波段固体激光器研究进展综述[J]. 光学学报, 2022, 42(11): 1134010.
Zhao Z G, Xuan H W, Wang J C, et al. Research progresses on vacuum-ultraviolet 193-nm band solid-state lasers[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(11): 1134010.
- [69] Togashi T, Kanai T, Sekikawa T, et al. Generation of vacuum-ultraviolet light by an optically contacted, prism-coupled $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal[J]. Optics Letters, 2003, 28(4): 254-256.
- [70] Dai S B, Chen M, Zhang S J, et al. 2.14 mW deep-ultraviolet laser at 165 nm by eighth-harmonic generation of a 1319 nm Nd: YAG laser in KBBF[J]. Laser Physics Letters, 2016, 13(3): 035401.
- [71] Shao M C, Liang F, Yu H H, et al. Pushing periodic-disorder-induced phase matching into the deep-ultraviolet spectral region: theory and demonstration[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 45.
- [72] Shao M C, Liang F, Yu H H, et al. Angular engineering strategy of an additional periodic phase for widely tunable phase-matched deep-ultraviolet second harmonic generation[J]. Light: Science & Applications, 2022, 11: 31.
- [73] Jesacher A, Booth M J. Parallel direct laser writing in three dimensions with spatially dependent aberration correction[J]. Optics Express, 2010, 18(20): 21090-21099.
- [74] Cumming B P, Jesacher A, Booth M J, et al. Adaptive aberration compensation for three-dimensional micro-fabrication of photonic crystals in lithium niobate[J]. Optics Express, 2011, 19(10): 9419-9425.
- [75] 孙伟高, 季凌飞, 郑锦灿, 等. 飞秒贝塞尔光束直写铌酸锂高深径比光子晶体结构[J]. 中国激光, 2022, 49(10): 1002503.
Sun W G, Ji L F, Zheng J C, et al. High-aspect-ratio photonic-crystal structure of lithium niobate fabricated via femtosecond Bessel beam direct writing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(10): 1002503.
- [76] 丁铠文, 王聪, 罗志, 等. 超快激光光束整形原理与方法及其在功能性微结构制造中的应用[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 0202005.
Ding K W, Wang C, Luo Z, et al. Principle and method of ultrafast laser beam shaping and its application in functional microstructure fabrication[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(2): 0202005.

Research Progress on Femtosecond Laser Fabrication of Nonlinear Photonic Crystals

Li Longfu^{1,3}, Zhang Leran², Xu Liqun², Li Xin^{4,5}, Liao Changrui^{1,3*}, Wang Yiping^{1,3}, Wu Dong²

¹Key Laboratory of Optoelectronic Devices and Systems of Ministry of Education/Guangdong Province, College of Physics and Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China;

²Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;

³Shenzhen Key Laboratory of Photonic Devices and Sensing Systems for Internet of Things, Guangdong and Hong Kong Joint Research Centre for Optical Fibre Sensors, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China;

⁴State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, College of Electronics Engineering, National University of Defense Technology, Hefei 230601, Anhui, China;

⁵Anhui Laboratory of Advanced Laser Technology, Hefei 230601, Anhui, China

Abstract

Significance The fabrication strategy for nonlinear photonic crystals has drawn substantial research interest because of their highly efficient nonlinear optical interactions. Femtosecond laser engineering has distinct advantages over conventional methods for the fabrication of nonlinear structures. These advantages include its high precision, resolution, and flexibility. This paper summarizes the research progress of femtosecond laser processing technology for constructing nonlinear photonic crystals and provides a brief introduction to the quasi-phase matching theory involved. The processing mechanism of femtosecond-laser-induced ferroelectric domain inversion and laser erasure of second order nonlinear polarization coefficients ($\chi^{(2)}$) are discussed, and the experimental results and applications of nonlinear photonic crystals in different dimensions realized by these two approaches are demonstrated. Finally, the challenges of the femtosecond laser technique in the processing of nonlinear photonic crystals are analyzed, and the prospects for future development are presented.

Progress This paper summarizes the research progress of femtosecond laser processing technology for constructing nonlinear photonic crystals and also provides a brief introduction to the quasi-phase matching theory involved. The processing mechanism of femtosecond-laser-induced ferroelectric domain inversion and laser erasure of $\chi^{(2)}$ are discussed, and the experimental results and applications of nonlinear photonic crystals in different dimensions realized by these two approaches are demonstrated. Finally, the challenges faced by the femtosecond laser technique for processing nonlinear photonic crystals are analyzed, and the prospects for

future development are discussed.

Tightly focused femtosecond laser pulses can induce a thermoelectric field in the ferroelectric crystal that inverts the direction of spontaneous polarization. On the basis of this mechanism, an arbitrary arrangement of 2D inverted domains can be constructed to enhance the second-harmonic emission from the crystal, and quasi-phase-matching structures can be integrated in the LiNbO_3 waveguide to achieve efficient frequency conversion (Fig. 4). This technique can also be used to fabricate 3D nonlinear photonic crystals in multi-domain/single-domain $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ (BCT)/ $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) crystals, which demonstrate second harmonic diffraction with 3D quasi-phase matching (Fig. 5). Another technique that relies on the laser-induced amorphization of the crystal to partially erase $\chi^{(2)}$ shows versatility for processing non-ferroelectric crystals. Multiple quasi-phase-matching structures can be inscribed into the waveguide core to realize a parallel multiwavelength output (Fig. 6). A 3D nonlinear photonic crystal has also been obtained using this technique in LiNbO_3 to provide abundant 3D reciprocal vectors for second-harmonic generation in various directions (Fig. 7). When processing inside the crystal, the aberration resulting from the mismatch of the refractive index causes an axial shift of the focal spot, which seriously limits the axial resolution as well as the fabrication quality of the structures. Reasonable diffractive optical components for aberration compensation must be implemented during fabrication. One method is to introduce a spatial light modulator into the femtosecond laser processing system, thereby eliminating the effect of aberration by loading a specific phase hologram. To date, few attempts have been made to combine nonlinear photonic crystals with other optical devices to extend their functionalities. Various functional optical devices, such as electro-optic modulators, resonators, waveguides, and nonlinear frequency converters, can be integrated within a single ferroelectric crystal by combining the flexibility of the femtosecond laser and other processing techniques. The integrated photonic chips exhibit more powerful functions in modern optical signal processing and quantum computing. Currently, $\chi^{(2)}$ can only be reduced by 20% using the femtosecond laser erasure technique, which restricts the modulation efficiency of the structures. Therefore, a deep understanding of the femtosecond laser interaction mechanism with the lattice is required to determine the optimal fabrication parameters for large-amplitude $\chi^{(2)}$ erasure, thereby improving the frequency conversion efficiency of the as-prepared structures. In addition to the aforementioned development trends, certain topics, such as the development of a fabrication strategy with high efficiency to lay the foundation for mass production, must be investigated further. With improved femtosecond laser processing technology, nonlinear photonic crystals show promising prospects.

The spatial distribution of $\chi^{(2)}$ can modulate wavefronts in a new wavelength range; thus, it can be applied in optical communication, optical storage, and quantum information processing. Nonlinear patterns constructed flexibly by a femtosecond laser are capable of the nonlinear generation of vortices and Hermite - Gaussian beams. The as-prepared 3D nonlinear photonic crystal can realize the simultaneous conversion of the fundamental beam into multiple structured beams (Fig. 9) or efficient beam shaping based on full-dimensional phase matching and nonlinear volume holography (Fig. 10). In the past few years, researchers have also introduced detour phase encoding by femtosecond laser fabrication into nonlinear holography to realize the reconstruction of arbitrary target images (Fig. 11). Moreover, the strategy of erasing nonlinear coefficients using femtosecond lasers can be applied to quartz crystals to obtain efficient frequency doubling in the challenging deep-ultraviolet region (Fig. 13).

Conclusions and Prospects While substantial progress has been made in the femtosecond laser processing of nonlinear photonic crystals, some challenges remain.

When processing inside the crystal, the aberration resulting from the mismatch of the refractive index causes an axial shift of the focal spot, which seriously limits the axial resolution as well as the fabrication quality of the structures. Reasonable diffractive optical components for aberration compensation must be implemented during fabrication. One method is to introduce a spatial light modulator into the femtosecond laser processing system, thereby eliminating the effect of aberration by loading a specific phase hologram.

To date, few attempts have been made to combine nonlinear photonic crystals with other optical devices to extend their functionalities. Various functional optical devices, such as electro-optic modulators, resonators, waveguides, and nonlinear frequency converters, can be integrated within a single ferroelectric crystal by combining the flexibility of the femtosecond laser and other processing techniques. The integrated photonic chip will exhibit more powerful functions in modern optical signal processing and quantum computing.

Currently, $\chi^{(2)}$ can only be reduced by 20% using the femtosecond laser erasure technique, which restricts the modulation efficiency of the structures. Therefore, a deep understanding of the femtosecond laser interaction mechanism with the lattice is required to determine the optimal fabrication parameters for large-amplitude $\chi^{(2)}$ erasure, thereby improving the frequency conversion efficiency of the as-prepared structures.

In addition to the aforementioned development trends, certain topics, such as the development of a fabrication strategy with high efficiency to lay the foundation for mass production, must be investigated further. With improved femtosecond laser processing technology, nonlinear photonic crystals show promising prospects.

Key words laser optics; femtosecond laser; micro/nano fabrication; nonlinear photonic crystal; quasi-phase matching; nonlinear beam shaping