

## 飞秒激光作用下光整流晶体的损伤阈值分析

于军立<sup>1</sup>,孟庆龙<sup>1</sup>,叶 荣<sup>2</sup>,钟哲强<sup>1</sup>,张 彬<sup>1</sup>

(1. 四川大学 电子信息学院,四川 成都 610065;

2. 成都师范学院 物理与工程技术学院,四川 成都 611130)

**摘 要:** 光整流效应是产生太赫兹波的有效途径之一,而产生高功率太赫兹波则需要采用高强度的飞秒激光激励光整流晶体,但激光强度过大会造成晶体损伤,从而严重影响高功率太赫兹波的输出。因此,对光整流晶体的损伤阈值进行研究具有重要的理论意义与实用价值。通过对飞秒激光与非线性光整流晶体材料相互作用物理过程进行分析,建立了飞秒激光作用下光整流晶体损伤阈值的预估模型,比较分析了铌酸锂、碲化锌和硒化锌三种晶体材料的损伤阈值随飞秒激光脉宽的变化规律。结果表明,当飞秒激光的脉宽相对较小时,光致电离在整个作用过程中占主导地位,随着脉宽的增大,雪崩电离逐渐起主要作用;雪崩电离速率和光致电离速率均与晶体的禁带宽度密切相关,光整流晶体材料禁带宽度越大,晶体材料的损伤阈值越高;铌酸锂晶体的损伤阈值明显高于碲化锌和硒化锌晶体,更适合用于高功率太赫兹波的产生。

**关键词:** 非线性光学; 晶体损伤; 损伤阈值; 飞秒激光; 禁带宽度

**中图分类号:** O437 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0106004

## Analysis on damage thresholds of optical rectification crystals under femtosecond lasers

Yu Junli<sup>1</sup>, Meng Qinglong<sup>1</sup>, Ye Rong<sup>2</sup>, Zhong Zheqiang<sup>1</sup>, Zhang Bin<sup>1</sup>

(1. School of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. School of Physics and Engineering Technology, Chengdu Normal University, Chengdu 611130, China)

**Abstract:** Optical rectification effect is one of the effective ways to generate terahertz (THz) wave, and the generation of high-power THz wave requires femtosecond laser with high intensity to excite optical rectification crystals. However, the crystal will be damaged if the intensity of femtosecond laser is too high, seriously affecting the output of high-power THz wave. Therefore, it is of great importance to study the damage thresholds of optical rectification crystals for both theoretically and practically. In this paper, the interaction mechanism between the femtosecond laser and the nonlinear optical rectification crystals was analyzed, and the prediction model of damage thresholds of optical rectification crystals under femtosecond laser was built up. Then on this basis, the variation of damage thresholds of LiNbO<sub>3</sub>,

收稿日期:2015-05-05; 修订日期:2015-06-03

基金项目:中国工程物理研究院太赫兹科学技术基金(CAEP THZ201305);四川省教育厅创新团队计划(13Td0048)

作者简介:于军立(1988-),男,硕士生,主要从事太赫兹波源、晶体损伤等方面的研究。Email: yujunli@sohu.com

导师简介:张彬(1969-),女,教授,博士生导师,博士,主要从事高功率激光技术、光束传输变换和控制、非线性光学等方面的研究。Email: zhangbinff@sohu.com

ZnTe and ZnSe crystals with the pulse duration of femtosecond laser was compared and analyzed. The results show that, the photoionization dominates in the whole process when the pulse duration of femtosecond laser is relatively short, while the avalanche ionization gradually plays an important role with the increase of pulse duration. Avalanche ionization rate and photoionization rate are related closely with the forbidden band width of the crystal. Consequently, the greater the forbidden band widths of optical rectification crystals, the higher the damage thresholds are. The damage thresholds of LiNbO<sub>3</sub> are higher than those of ZnTe and ZnSe crystals, which is more suitable for the generation of high-power THz wave.

**Key words:** nonlinear optics; crystal damage; damage thresholds; femtosecond laser; forbidden band width

## 0 引言

近年来,太赫兹波(THz)以其独特的光学特性广泛应用于成像、材料分析测试、光谱探测、医学诊断等领域<sup>[1-2]</sup>,具有重大的应用价值和深远的科研意义。基于光学整流原理在非线形晶体中实现太赫兹波辐射的光子学方法,具有实验设备简单、结构紧凑、调谐波段宽、可室温工作等优点,受到广泛关注<sup>[3]</sup>。铌酸锂、碲化锌和硒化锌晶体是光整流法产生太赫兹波的三种最常见的非线性晶体,已有许多文献对此进行了报道,但主要研究集中在如何提高太赫兹波转换效率,而有关飞秒激光作用下光整流晶体损伤的研究还很少涉及。在实际工作中,为了产生高功率的太赫兹波,需要提高用于激励光整流晶体的飞秒激光的功率,然而,当激光功率过高时,则会导致光整流晶体的物理性质发生变化,从而造生晶体损伤,进而严重影响太赫兹波的产生。

文中采用非线性电离的物理模型,分析了光整流晶体在飞秒激光作用下的损伤机理,讨论了影响晶体损伤阈值的主要因素,比较分析了铌酸锂、碲化锌和硒化锌三种晶体的损伤阈值,并讨论了晶体损伤阈值随飞秒激光的脉冲宽度的变化规律。

## 1 理论模型

飞秒激光作用于晶体材料时,晶体通过吸收部分能量使价带电子以雪崩电离和光致电离的方式跃迁至导带。当激光强度较低时,产生的自由电子很少,且会很快耗散掉,不足以引起晶体表层结构性质发生变化,但当激光强度较高时,自由电子会急剧增多,等离子体振荡频率  $\omega_p(\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / m_e \xi_0})$ ,  $e$  为电子

电荷; $m_e$  为电子质量; $\xi_0$  为自由空间中的介电常数)也随之增大。当等离子体振荡频率等于激光频率时,即  $\omega_p = \omega$ ,等离子体通过共振吸收的方式,大量地吸收来自飞秒激光的能量,从而导致晶体透过率急剧下降,进而产生晶体损伤<sup>[4]</sup>。因此,可采用临界电子密度作为晶体损伤阈值的判定依据,临界电子密度  $n_{cr}$  可以由等离子体振荡频率  $\omega_p$  求得,即:

$$n_{cr} = \frac{m_e \xi_0}{e^2} \omega_p^2 = \frac{m_e \xi_0}{e^2} \omega^2 \quad (1)$$

当激光波长为 800 nm 时对应的临界电子密度  $n_{cr} = 1.74 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。

在飞秒激光作用下,晶体表面的自由电子(导带电子)源于雪崩电离过程和光致电离过程,雪崩电离所需的种子电子(部分为初始电子)大多由光致电离来提供,在飞秒脉冲作用的前期,晶体以光致电离的方式产生自由电子,而在脉冲后期,则雪崩电离和光致电离两种机制共同电离出价带中的电子。

通常情况下,晶体材料中导带电子密度  $n_e$  随时间的演化规律可用如下方程来表示<sup>[5-6]</sup>:

$$\frac{\partial n_e(t)}{\partial t} = \eta(E)n_e(t) + w_{pi}(E) - gn_e(t) - hn_e^2(t) \quad (2)$$

式中: $E$  为入射激光的电场强度; $\eta(E)$  为雪崩电离速率; $w_{pi}(E)$  为光致电离速率; $g$  和  $h$  分别为载流子扩散与复合项。由于激光脉宽  $\tau < 1 \text{ ps}$ ,公式(2)中的后两项可以忽略,于是,公式(2)可简化为:

$$\frac{\partial n_e(t)}{\partial t} = \eta(E)n_e(t) + w_{pi}(E) \quad (3)$$

对于雪崩电离过程,低能态的种子电子线性地吸收多个光子的能量后,跃迁至高能态,其能量将超过导带电子的最小能量值与禁带宽度之和。此时,导带电子通过与其它离子的碰撞,致使另一个价带电

子被激发到导带上,并形成两个低动能的导带电子,这一过程可以自我复制。

基于 Thornber 模型<sup>[7]</sup>,得到雪崩电离速率为:

$$\eta(E) = \frac{v_s e E}{E_g} \exp \left[ -\frac{E_i}{E(1 + \frac{E}{E_p}) + E_{KT}} \right] \quad (4)$$

式中: $v_s$  为饱和和漂移速率;  $E_g$  为禁带宽度;  $E_p$ 、 $E_i$  和  $E_{KT}$  分别表示载流子克服光学声子散射、电离散射以及热散射效应所需的电场强度,且  $E_{KT} = E_i kT / E_g$ 。

光致电离可细化为多光子电离和隧道电离两种。在多光子电离过程中,由于激光强度非常高,电子同时吸收多个光子而从原子场中电离出来,而激光强度的进一步提高则为隧道电离提供了条件,此时,激光电场将抑制原子势垒对价带电子的束缚,允许电子通过隧道效应变成自由电子。笔者采用 Keldysh 理论描述公式(3)中的光致电离速率<sup>[8-9]</sup>,即:

$$w_{pi} = \frac{2\omega}{9\pi} \left( \frac{\omega m}{\sqrt{\gamma_1} \hbar} \right)^{3/2} Q(\gamma, \chi) \times \exp \{ -\pi <\chi+1> \times \frac{\kappa(\gamma_1) - \xi(\gamma_1)}{\xi(\gamma_2)} \} \quad (5)$$

式中:  $m$  为电子有效质量;  $\gamma = \frac{\omega \sqrt{m E_g}}{e E}$  为晶体 Keldysh

参数,  $\gamma_1 = \frac{\gamma^2}{1+\gamma^2}$ ,  $\gamma_2 = \frac{1}{1+\gamma^2}$ ;  $Q(\gamma, \chi) = \sqrt{\frac{\pi}{2\kappa(\gamma_2)}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \{ -n\pi \times$

$\frac{\kappa(\gamma_2) - \xi(\gamma_2)}{\xi(\gamma_1)} \} \Phi \left\{ \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{2<\chi+1> - 2\chi + n}{\kappa(\gamma_2) \xi(\gamma_2)}} \right\}$ ,  $\chi = \frac{2}{\pi} \frac{E_g}{\hbar \omega} \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma} \times$

$\xi \left( \frac{1}{1+\gamma^2} \right)$ ,  $\Phi(z) = \int_0^z \exp(y^2 - z^2) dy$ ,  $\Phi(z)$  为 Dawson 积分;

$\kappa, \xi$  为第一类和第二类完全椭圆积分;  $\kappa(\gamma) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\Phi}{\sqrt{1-\gamma^2 \sin^2 \Phi}}$ ,  $\xi(\gamma) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-\gamma^2 \sin^2 \Phi} \times d\Phi$ ,  $<\chi+1>$  表示  $\chi+1$

的整数部分。

当激光在低频、强光场的情况下( $\gamma \ll 1$ ),光致电离以隧道效应为主导。然而,在相反的条件下( $\gamma \gg 1$ ),光致电离速率可由多光子吸收模型来描述。即, Keldysh 理论的光致电离将在两种极限条件下,分别呈现多光子电离和隧道电离的特性。

对公式(3)进行积分可得到脉冲末期时的导带电子密度,当导带电子密度刚好达到临界电子密度时,相应的激光能量密度即为损伤阈值,即:

$$F_{th} = \int_0^{\tau} I dt = \frac{1}{2} c n \epsilon_0 \int_0^{\tau} E_{th} dt \quad (6)$$

式中: $c$  为真空中的光速;  $n$  为晶体的折射率。

## 2 数值模拟与分析

为了验证文中所采用的理论模型和计算方法的正确性,笔者首先运用该模型计算了二氧化硅的损伤阈值,并与 An-Chun Tien 等人<sup>[10]</sup>报道的结果进行了比较。例如,文中计算得到二氧化硅的典型损伤阈值为:1.21 J/cm<sup>2</sup>(40 fs)、1.28 J/cm<sup>2</sup>(60 fs)、1.27 J/cm<sup>2</sup>(80 fs)、1.19 J/cm<sup>2</sup>(100 fs),而文献报道的二氧化硅损伤阈值为:1.20 J/cm<sup>2</sup>(40 fs)、1.30 J/cm<sup>2</sup>(60 fs)、1.29 J/cm<sup>2</sup>(80 fs)、1.31 J/cm<sup>2</sup>(100 fs)。由此可见,文中计算结果与文献报道结果吻合较好,从而间接地说明了文中理论模型和计算方法的正确性和有效性。

在笔者的理论模型中,非线性电离是研究光致晶体损伤的理论基础,下面对铌酸锂、碲化锌和硒化锌三种最常用的光整流晶体的损伤机理进行分析。表 1 给出了三种晶体的主要参数。

表 1 铌酸锂、碲化锌和硒化锌晶体的主要参数

Tab.1 Main parameters of LiNbO<sub>3</sub>, ZnTe and ZnSe crystals

Crystal type	Forbidden bandwidth/eV	Electron effective mass	Refractive index
LiNbO <sub>3</sub>	4.0	0.45	2.257
ZnTe	2.28	0.15	2.853
ZnSe	2.721	0.137	2.52

### 2.1 雪崩电离

通过求解雪崩电离速率方程式(4),得出铌酸锂、碲化锌和硒化锌三晶体分别在 800 nm 激光的辐照下,雪崩电离速率随电场强度的演化过程,如图 1 所示。

从图 1 可知,当电场强度小于 20 MV/cm 时,雪崩电离速率随着场强的增加呈指数形式增长,此时,三种晶体的雪崩电离速率基本相同;当电场强度大于 50 MV/cm 时,雪崩电离速率明显放缓,且在相同场强的情况下,铌酸锂的雪崩电离速率最小,碲化锌

的最大。这是因为三者的禁带宽度以及电子有效质量的不同,禁带宽度和电子有效质量越大,其雪崩电离速率越小。

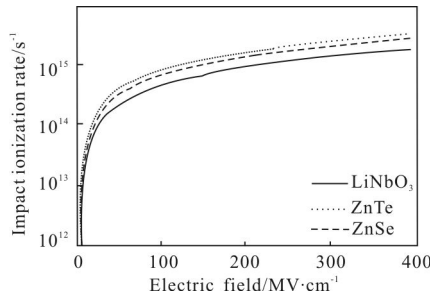


图 1 雪崩电离速率随电场强度的变化

Fig.1 Avalanche ionization rate versus electric field of incident laser

## 2.2 光致电离

基于 Keldysh 理论,笔者对公式(5)进行求解,得出铌酸锂、碲化锌和硒化锌三种晶体分别在 800 nm 激光的辐照下,光致电离速率随电场强度的演化过程,如图 2 所示。

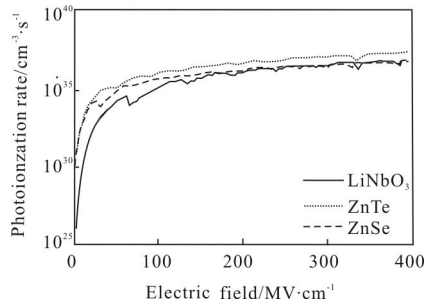


图 2 光致电离速率随电场强度的变化

Fig.2 Multiphoton ionization rate versus electric field of incident laser

从图 2 可知,电场强度在 100 MV/cm 以内时,铌酸锂晶体的光致电离速率比另外两个晶体的一个小一个量级以上,而当场强超过 100 MV/cm 后,三者的光致电离速率差距逐渐减小,直至 250 MV/cm 时基本一致,而在整个电场强度变化范围内,碲化锌和硒化锌晶体的光致电离速率大致保持相同。综合分析图 2 中曲线存在差异的原因,三种晶体的禁带宽度起到决定性作用,禁带宽度越大,光致电离速率越小。当场强较小( $\gamma \gg 1$ )时,光致电离中多光子电离占据主导地位。当波长为 800 nm 的激光(单个光子能量为 1.55 eV)分别作用于三种晶体时,铌酸锂晶体( $E_g=4$  eV)中的价带电子需同时吸收三个光子才能发生电离,而碲化锌和硒化镓晶体的禁带宽度分别为

2.28 eV 和 2.721 eV,因此发生多光子电离只需两个光子,因而导致碲化锌和硒化锌晶体的光致电离速率要高于铌酸锂晶体。当场强很大( $\gamma \gg 1$ )时,隧道电离在光致电离中占主导,对三种晶体产生的作用基本相同。

## 2.3 损伤阈值

为了说明不同脉宽的飞秒激光作用于晶体材料时,雪崩电离和光致电离在整个电离过程中所起到的作用,以铌酸锂晶体为例,当飞秒激光峰值功率为 1 TW/cm<sup>2</sup> 且中心波长为 800 nm,脉宽分别为 10 fs、25 fs、40 fs 和 100 fs (对应的激光能流密度分别为 0.01 J/cm<sup>2</sup>、0.025 J/cm<sup>2</sup>、0.04 J/cm<sup>2</sup> 和 0.1 J/cm<sup>2</sup>) 时,通过对公式(3)积分计算得出晶体表面自由电子浓度的演变过程,如图 3 所示。图中的实线表示飞秒激光的高斯脉冲波形,其数值对应右纵坐标,而点虚线和点虚线分别表示同时考虑光致电离及雪崩电离与仅考虑光致电离时自由电子数密度随时间的变化过程,其数值均对应左纵坐标。

从图 3 可以清晰地发现,当飞秒激光的脉宽为 10 fs (见图(a))时,对应的飞秒激光能流密度较小(0.01 J/cm<sup>2</sup>),仅考虑光致电离产生的自由电子浓度接近同时考虑光致电离和雪崩电离所产生的自由电子浓度,这说明此时光致电离在整个电离机制中起主要作用;当飞秒激光的脉宽增大到 25 fs (见图(b))时,对应的飞秒激光能流密度有所提高 0.025 J/cm<sup>2</sup>,光致电离产生的自由电子浓度刚好等于同时考虑两种电离时产生电子浓度的一半。随着飞秒激光的脉宽继续增大(见图(c)和(d)),飞秒激光能流密度明显提高(0.04 J/cm<sup>2</sup> 和 0.1 J/cm<sup>2</sup>),光致电离产生的自由电子占总自由电子数的比例越来越小,此时,雪崩电离已经占据主导地位。对碲化锌和硒化锌晶体的进一步分析可得出相似的结论:当飞秒激光的脉宽相对较小时,光致电离在整个作用过程中占主要地位,随着脉宽的增大,雪崩电离逐渐起主要作用,而此时光致电离只起到为雪崩电离提供种子电子的辅助作用。

结合公式(3)~(5)对公式(6)进行计算求解,得出中心波长为 800 nm 的飞秒激光作用下,铌酸锂、碲化锌和硒化锌三种晶体的损伤阈值随激光脉宽的变化,如图 4 所示。

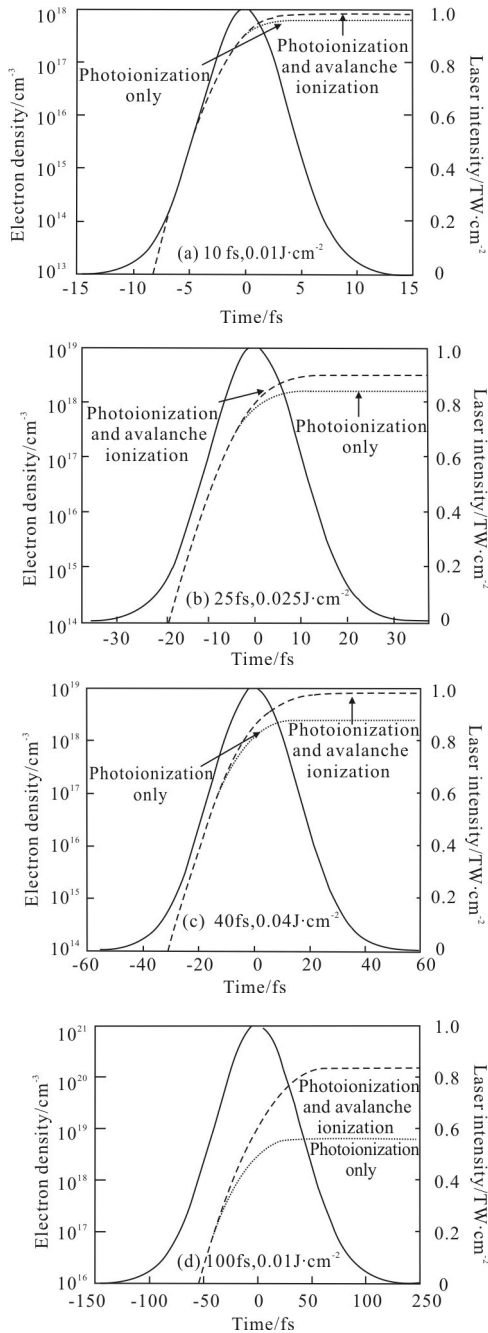


图 3 不同脉宽的飞秒激光作用下铌酸锂晶体中自由电子密度的演化过程

Fig.3 Evolutions of free electron density in LiNbO<sub>3</sub> by femtosecond lasers with different pulse width

从图 4 可以发现, 三种晶体的损伤阈值随着激光脉宽的增大而升高, 并且碲化锌和硒化锌晶体的损伤阈值基本相同。在整个脉宽变化范围内, 铌酸锂晶体的损伤阈值均远大于碲化锌和硒化锌晶体的损伤阈值。结合雪崩电离和光致电离两种电离机制

对图 4 进一步进行分析, 在相同条件的飞秒激光辐照下, 禁带宽度较大的晶体的雪崩电离速率和光致电离速率较小, 晶体表面自由电子浓度要达到临界电子密度需要更高的激光能量, 因此其损伤阈值较大。

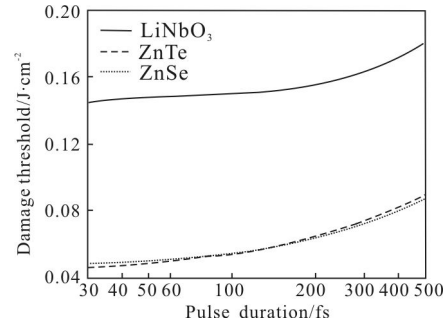


图 4 铌酸锂、碲化锌和硒化锌在 800 nm 飞秒激光作用下, 损伤阈值与脉宽的关系

Fig.4 Damage threshold versus pulse width for LiNbO<sub>3</sub>, ZnTe and ZnSe by femtosecond laser with central wavelength of 800 nm

由上述分析结果可知, 在产生高功率太赫兹波方面, 铌酸锂晶体因其具有更高的损伤阈值而有更大的优势。然而, 在一些实际应用中, 纯铌酸锂晶体的抗光损伤阈值仍然较低, 难以满足需求。为此, 研究人员将目光集中在掺杂铌酸锂晶体上。在铌酸锂晶体中掺入一定量镁离子后, 会使晶体的光学性质发生变化, 其光电导增加约一个量级, 而光电流也有显著的降低<sup>[11]</sup>, 导致光电流降低的直接原因是晶体的光学吸收系数减小。在相同条件下, 掺镁铌酸锂晶体吸收的激光能量降低, 从而导致雪崩电离速率和光致电离速率的下降, 使晶体产生损伤的难度增大, 因此, 掺杂铌酸锂晶体要比纯铌酸锂晶体具有更高的损伤阈值, 更适合用于高功率飞秒激光激励下光整流产生太赫兹波<sup>[12-13]</sup>。

### 3 结论

文中分析了飞秒激光作用下非线性光整流晶体的损伤机理, 建立了飞秒激光作用下光整流晶体损伤阈值的预估模型, 并比较分析了铌酸锂、碲化锌和硒化锌三种晶体材料的损伤阈值随飞秒激光脉宽的变化规律。研究表明, 当飞秒激光的脉宽相对较小时, 光致电离在整个作用过程中占主要地位, 随着脉宽的增大, 雪崩电离逐渐显著。雪崩电离与晶体的禁带宽度及自由电子有效质量有关, 晶体的禁

带宽度对光致电离和晶体抗损伤能力起着重要作用,禁带宽度越大,晶体的损伤阈值越高。此外,在铌酸锂晶体中掺镁可以有效提高晶体的抗损伤能力。

#### 参考文献:

- [1] Liu Rui, Gu Chunming, He Lirong, et al. Generation of terahertz radiation via optical rectification and electro-optic detection in ZnTe crystal [J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(4): 1217–1222. (in Chinese)  
刘锐, 顾春明, 贺莉蓉, 等. ZnTe 晶体中光学整流产生的 THz 辐射及其电光探测研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(4): 1217–1222.
- [2] Guo Lantao, Mu Kaijun, Deng Chao, et al. Terahertz spectroscopy and imaging [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(1): 51–56. (in Chinese)  
郭澜涛, 牧凯军, 邓朝, 等. 太赫兹波谱与成像技术 [J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(1): 51–56.
- [3] Duan Yanmin, Zhu Haiyong, Zhang Ge, et al. Nonlinear optics crystal for generating THz based on frequency difference [J]. *Laser&Infrared*, 2007, 37(12): 1241–1244. (in Chinese)  
段延敏, 朱海永, 张戈, 等. 基于差频产生太赫兹的中远红外非线性光学晶体[J]. *激光与红外*, 2007, 37(12): 1241–1244.
- [4] Chimier B, Uteza O, Sanner N, et al. Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(9): 094104(1)–094104(10).
- [5] Stuart B C, Feit M D, Herman S, et al. Optical ablation by high-power short-pulse lasers[J]. *J Opt Soc Am B*, 1996, 13(2): 459–468.
- [6] Li Yuhua, Ma Fajun, Dai Nengli. Ultra-short pulsed laser-induced damage in inorganic silicon materials [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, 34(7): 1009–1013.
- [7] Thornber K K. Applications of scaling to problems in highfield electronic transport[J]. *J Appl Phys*, 1981, 52(1): 279–290.
- [8] Alexander Q Wu, Ihtesham H Chowdhury, Xu Xianfan. Femtosecond laser absorption in fused silica: Numerical and experimental investigation[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(8): 085123(1)–085123(7).
- [9] Keldysh L V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave[J]. *Sov Phys JETP*, 1965, 20(5): 1307–1314.
- [10] An-Chun Tien, Sterling Backus, Henry Kapteyn, et al. Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration[J]. *Physical Review Letters*, 1999, 82(19): 3883–3886.
- [11] Yasunori Furukawa, Kenji Kitamura, Shunji Takekawa. Stoichiometric Mg: LiNbO<sub>3</sub> as an effective material for nonlinear optics[J]. *Optics Letters*, 1998, 23(24): 1892–1894.
- [12] Pipinyté I, Grigonis R, Stankevičiūtė K, et al. Laser-induced-damage threshold of periodically poled lithium niobate for 1030 nm femtosecond laser pulses at 100 kHz and 75 MHz [C]//Proc of SPIE, 2013, 8786: 87861N.
- [13] Caihong Zhang, Yuri Avetisyan, Andreas Glosner, et al. Bandwidth tunable THz wave generation in large-area periodically poled lithium niobate[J]. *Optics Express*, 2012, 20(8): 8784–8790.