Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 3, с. 152 – 156 © 2021 г. 10 февраля

Эффекты усиления вынужденного комбинационного рассеяния света в средах с близким к нулю показателем преломления

А. Р. Газизов[+*], *А. В. Харитонов*[+], *С. С. Харинцев*[+*1)]

[+]*Институт физики, Казанский федеральный университет, 420008 Казань, Россия*

[*]*Институт прикладных исследований, Академия наук РТ, 420111 Казань, Россия*

Поступила в редакцию 4 декабря 2020 г.
После переработки 20 декабря 2020 г.
Принята к публикации 21 декабря 2020 г.

Материалы с близким к нулю показателем преломления открывают новые возможности для усиления нелинейно-оптических взаимодействий. Это позволяет снизить порог нелинейной генерации и уменьшить размеры существующих нелинейных устройств, а также открывает перспективы для новых приложений. Настоящая работа посвящена исследованию эффектов усиления вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в материалах, которые обладают близкой к нулю диэлектрической проницаемостью. Показано, что в данных средах наблюдается частотный сдвиг коэффициента усиления стоксовой волны, который приводит к сдвигу линий в спектре ВКР. Также получено условие для диэлектрической проницаемости среды, при которой достигается максимальное значение коэффициента усиления ВКР.

DOI: 10.31857/S1234567821030022

В последние годы класс материалов с близкими к нулю значениями оптических констант (диэлектрическая проницаемость ε и/или магнитная восприимчивость μ, и, как следствие, показатель преломления n) вызвал широкий интерес, что связано с обнаружением ряда уникальных явлений, таких как статический свет, фотонное туннелирование, нелокальная волновая динамика и др. [1, 2]. Большой практический интерес представляет гигантское усиление нелинейно-оптических взаимодействий в средах с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью (БНДП, англ. *epsilon-near-zero, ENZ*) [3]. Высокоэффективная генерация нелинейно-оптических сигналов играет важную роль в таких областях, как телекоммуникации [4, 5], оптическая обработка и хранение информации [6, 7], квантовые информационные технологии [8, 9], оптическая спектроскопия и микроскопия сверхвысокого разрешения [10, 11], и др. Обычно для этих целей используются импульсные лазерные источники с большими значениями пиковой интенсивности ($I_\mathrm{P} > 1\,\text{ГВт/см}^2$) [12]. Также для накопления нелинейного сигнала зачастую используются протяженные среды, например, оптические волокна [13]. Растущий спрос на нанофотонные технологии стимулирует поиск физических механизмов, позволяющих осуществлять нелинейно-оптические преобразования в наноразмерной области при использовании непрерывной лазерной накачки малой интенсивности (порядка $1\,\text{МВт/см}^2$). Современные методы усиленной нелинейной фотоники основаны на использовании структурированных сред. В частности, значительный прогресс был достигнут благодаря использованию оптических нановолноводов, микрорезонаторов, плазмонных наноструктур и резонансных диэлектрических антенн [14–16]. Применение данных подходов несет в себе ряд ограничений, которые связаны либо с невозможностью миниатюризации до наноразмеров, либо с большими оптическими потерями.

Среды с БНДП объединяют в себе такие свойства, как низкие оптические потери и усиление нелинейно-оптических взаимодействий на наношкале [3]. Увеличение нелинейного отклика достигается благодаря следующим эффектам: (1) снижение групповой скорости и (2) усиление продольных оптических полей на границе среды с БНДП. За последнее время в средах с БНДП было обнаружено усиление ряда нелинейных процессов, среди которых: генерация высших гармоник [17, 18], сверхбыстрое оптическое переключение [19], волновое смешение [20] и др. Вообще говоря, БНДП может наблюдаться как в природных [2], так и в искусственно синтезированных материалах [1, 21]. В том случае, когда среда является еще и активной в комбинаци-

1)e-mail: Sergey.Kharintsev@kpfu.ru

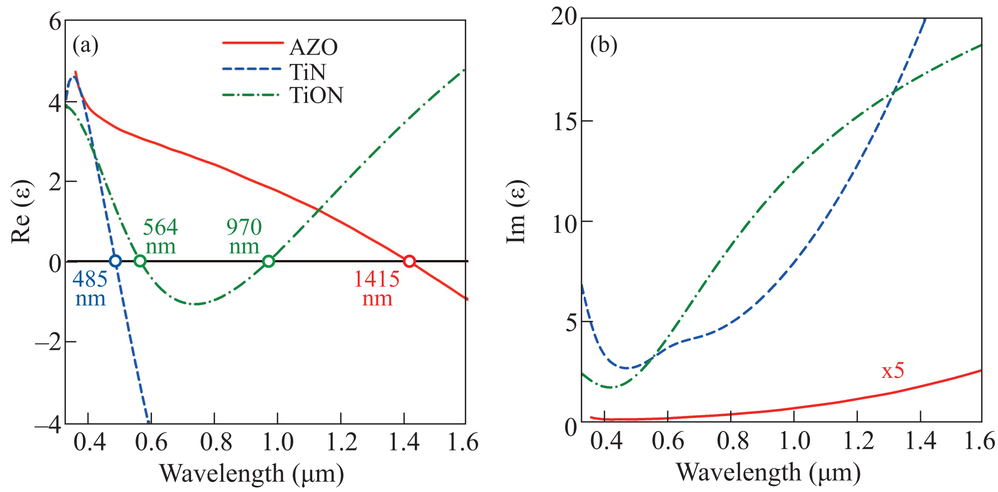

Рис. 1. (Цветной онлайн) Графики действительной (a) и мнимой (b) части диэлектрической функции для AZO, TiN и TiON. Точками на графиках отмечены нули действительной части диэлектрической функции. Для наглядности значения мнимой части диэлектрической проницаемости AZO увеличены в 5 раз

онном рассеянии (КР) света, появляются дополнительные возможности управления оптическими полями. К примеру, становится возможным наблюдение целого класса нелинейных эффектов, связанных с неупругим рассеянием света: вынужденное комбинационное рассеяние, когерентное антистоксово рассеяние, гиперкомбинационное рассеяние, вынужденное рассеяние Мандельштама–Бриллюэна и др. [22–26]. Данные явления могут быть использованы для построения таких устройств, как когерентные источники излучения и преобразователи частоты [27], усилители [28], биосенсоры [22] и плоские сверхлинзы [29–31]. Однако, процессы неупругого рассеяния света в средах с БНДП до сих пор остаются плохо изученными. Данная работа посвящена исследованию эффектов усиления вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) в материалах с БНДП.

На рисунке 1 представлены графики действительной и мнимой части диэлектрической функции для различных материалов, обладающих БНДП. Широко известным примером сред с БНДП являются металлы. В частности, плазменная частота у золота, серебра и алюминия лежит в ультрафиолетовой области спектра [32]. В видимом диапазоне было предложено использование нитридов металлов переходной группы (TiN, ZrN, HfN, . . .) [33]. Отличительная особенность нитридов металлов заключается в возможности настройки их диэлектрической функции на этапе синтеза [34]. Это позволяет управлять положением длины волны λ_{ENZ}, при которой $\mathrm{Re}\,\varepsilon = 0$, в пределах видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. К примеру, для пленок TiN, синтезированных в работе [35], $\lambda_{\mathrm{ENZ}} = 485$ нм (рис. 1a, синяя штриховая линия). Одними из наиболее часто используемых материалов в фотонике сред с нулевым показателем преломления являются прозрачные проводящие оксиды. К данному классу относятся: оксид индия-олова (ITO), оксид алюминия-цинка (AZO) и оксид галлия-цинка (GZO). Как показано на рис. 1a, в случае AZO $\lambda_{\mathrm{ENZ}} = 1415$ нм. По сравнению с металлами, данные среды обладают существенно меньшими оптическими потерями, что следует из графиков мнимой части диэлектрической функции (рис. 1b). В последнее время большой интерес привлекли оксинитриды металлов переходной группы [36, 37]. Как показано на рис. 1a, диэлектрическая функция TiON демонстрирует необычное поведение, принимая нулевое значение при двух различных длинах волн. В данной работе тонкие пленки TiON были синтезированы методом магнетронного напыления, следуя протоколу, описанному в работе [37]. Материалы, обладающие несколькими нулями диэлектрической функции, позволят увеличить пропускную способность нелинейных фотонных устройств и расширить рабочий диапазон длин волн. Важно подчеркнуть, что представленные на рис. 1 среды являются активными в комбинационном рассеянии (КР) [16, 38–41].

ВКР представляет собой нелинейно-оптический эффект, характеризующийся гигантским усилением интенсивности стоксова излучения. На практике вплоть до 50 % энергии лазерной накачки может быть перекачено в одну из стоксовых компонент [12].

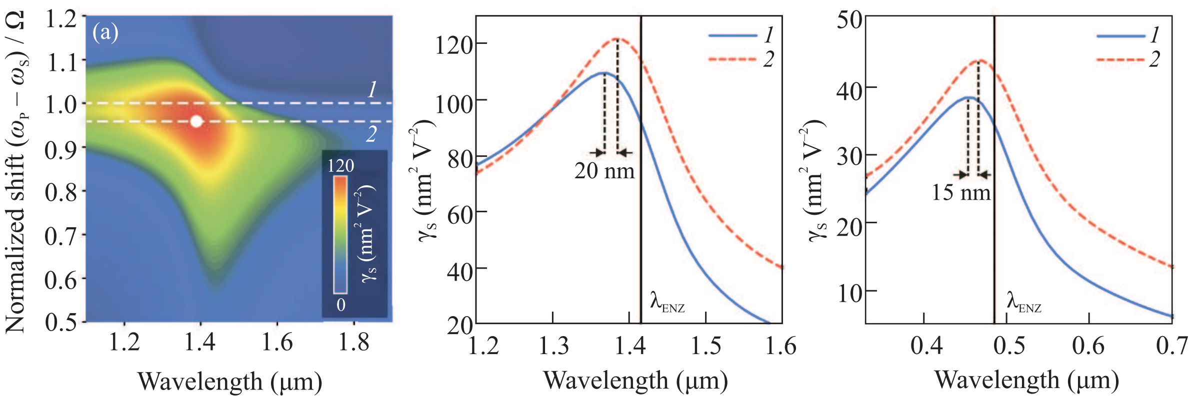

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость коэффициента усиления γ_S от длины волны и нормированного частотного сдвига, построенная с использованием диэлектрической проницаемости AZO. Точкой отмечен максимум γ_S; (b) – Зависимость γ_S от длины волны для двух случаев (отмечены пунктирными линиями *1* и *2* на рис. (a): $(\omega_P - \omega_S)/\Omega = 1$ (резонанс) – сплошная синяя линия, значение $(\omega_P - \omega_S)/\Omega$ соответствует максимуму γ_S – пунктирная красная линия. (c) – Зависимости γ_S, рассчитанные с использованием диэлектрической проницаемости TiN. Вертикальными линиями на рисунках (b) и (c) отмечены длины волн, при которых $\mathrm{Re}[\varepsilon] = 0$

Эффективность ВКР описывается коэффициентом усиления стоксовой волны g. В простейшей модели с неистощимой накачкой коэффициент g входит в формулу для интенсивности стоксовой волны следующим образом [12]:

$$I_S(x) \propto \exp\,(g|E_P|^2 x), \tag{1}$$

где g – коэффициент усиления стоксовой волны, $|E_P|^2$ – интенсивность накачки, x – длина распространения. Коэффициент усиления g записывается следующим образом:

$$g(D, \lambda_S) = -\frac{6\omega_S}{c}\,\mathrm{Im}\left[\frac{\chi_R^{(3)}(D)}{n(\lambda_S)}\right] = \\ = \frac{6\omega_S}{c}\frac{\mathrm{Re}[\chi_R^{(3)}]\,\mathrm{Im}[n_S] - \mathrm{Im}[\chi_R^{(3)}]\,\mathrm{Re}[n_S]}{(\mathrm{Re}[n_S])^2 + (\mathrm{Im}[n_S])^2}, \tag{2}$$

где $\chi_R^{(3)}$ – кубическая восприимчивость среды, $n = n(\lambda_S)$ – показатель преломления среды на стоксовой длине волны λ_S, $D = (\omega_P - \omega_S)/\Omega$ – нормированный частотный сдвиг, ω_P и ω_S – частоты волны накачки и стоксовой волны, Ω – частота колебательной моды. В явном виде зависимость кубической восприимчивости от частоты записывается следующим образом:

$$\chi_R^{(3)}(\omega_S) = \frac{A}{\Omega^2 - (\omega_P - \omega_S)^2 + 2i\Gamma(\omega_P - \omega_S)}, \tag{3}$$

где A – константа, пропорциональная квадрату компонент тензора КР, Γ – константа затухания. В дальнейшем будет анализироваться величина $\gamma_S = g\lambda_S$, которая описывает усиление стоксовой моды, приходящееся на единицу нормированной длины распространения x/λ.

На рисунке 2a построена зависимость γ_S от длины волны и нормированного частотного сдвига $(\omega_P - \omega_S)/\Omega$, рассчитанная с использованием диэлектрической функции AZO. Как видно из этого рисунка, γ_S принимает максимальное значение при некотором частотном сдвиге $(\omega_P - \omega_S)$, который не совпадает с частотой колебательной моды Ω. Следовательно, максимальное усиление будет приходиться не на центр, а на крыло линии КР. В результате линии в спектре ВКР излучения на выходе из такой среды могут быть смещены по сравнению со случаем спонтанного КР. Описанный эффект объясняется тем, что в случае поглощающей среды ($\mathrm{Im}[n_S] \neq 0$), коэффициент усиления γ_S определяется не только мнимой частью $\chi_R^{(3)}$ (максимум при $\omega_P - \omega_S = \Omega$), но и действительной частью (максимум при $\omega_P - \omega_S \neq \Omega$) (уравнение (2)).

Как следует из рис. 2b, коэффициент γ_S испытает усиление вблизи длины волны λ_{ENZ}, при которой $\mathrm{Re}[\varepsilon] = 0$. Однако положение максимума не совпадает с λ_{ENZ}. Условие, накладываемое на $\mathrm{Re}[\varepsilon]$, при котором γ_S принимает максимальное значение, можно найти с помощью уравнения (2). В случае $\omega_P - \omega_S = \Omega$ (резонанс), данное условие имеет следующий вид:

$$\mathrm{Re}[\varepsilon] = \frac{\partial\,\mathrm{Im}[n(\lambda)]/\partial\lambda}{\partial\,\mathrm{Re}[n(\lambda)]/\partial\lambda}\,\mathrm{Im}[\varepsilon]. \tag{4}$$

Из уравнения (4) следует, что максимум функции γ_S будет возникать при длине волны λ_{ENZ} только в том случае, когда $\mathrm{Im}[\varepsilon]$ при данной длине волны численно равна нулю. Очевидно, что данная ситуация не может быть реализована в силу принципа причинности. Таким образом, для того, чтобы получить максимальное усиление, длина волны стоксова излучения должна быть равна некоторому значению $\lambda_S \neq \lambda_{ENZ}$, которое зависит от оптических потерь и дисперсии материала (рис. 2b, синяя кривая). Более того, в эффекте ВКР возникает резонансное поведение кубической восприимчивости вблизи частоты накачки (в отличие, например, от эффекта Керра или генерации гармоник) [12]. Это приводит к тому, что условие, накладываемое на $\mathrm{Re}[\varepsilon]$, при которой усиление коэффициента $\gamma(\lambda)$ максимально, модифицируется. Это выражается в сдвиге максимума кривой $\gamma(\lambda)$ на величину $\Delta\lambda$ (в случае AZO $\Delta\lambda = 20$ нм) (рис. 2b). Данный эффект связан с тем, что действительная и мнимая часть $\chi_R^{(3)}$ вносят вклад в нелинейный процесс и оказываются перемешаны с действительной и мнимой частью показателя преломления n_S (уравнение (2)). В этом случае формула (4) будет иметь более сложный вид, куда будут входить $\mathrm{Re}[\chi_R^{(3)}]$ и $\mathrm{Im}[\chi_R^{(3)}]$. Таким образом, вблизи λ_{ENZ} наблюдается двукратное увеличение коэффициента γ_S по сравнению со случаем вдали от λ_{ENZ} (при длинах волн видимого диапазона). При интенсивности накачки $I_P = 3.2\,\text{ГВт/см}^2$, это приводит к усилению сигнала ВКР в ~ 90 раз по сравнению со случаем без усиления. Для нитрида титана TiN (рис. 2c), усиление коэффициента γ_S оказывается меньше по сравнению с AZO, что связано с бо́льшими оптическими потерями.

На рисунке 3 (сплошная синяя линия) построена зависимость γ_S от длины волны для случая TiON, диэлектрическая функция которого принимает нулевое значение дважды (рис. 1a). Несмотря на наличие двух длин волн λ_{ENZ} (отмечены вертикальными линиями на рис. 3), в зависимости $\gamma(\lambda_S)$ присутствует только один максимум. Причиной отсутствия усиления на длине волны λ_{ENZ2} является большое омическое поглощение, которое существенно превосходит поглощение на длине волны λ_{ENZ1} (рис. 1b). На рисунке 3 (пунктирная красная линия) построена зависимость $\gamma(\lambda_S)$ от длины волны для случая, когда мнимая часть диэлектрической проницаемости TiON искусственно уменьшена в 10 раз. Как видно, коэффициент γ_S имеет два пика на различных длинах волн. Таким образом, в средах с несколькими точками λ_{ENZ} и низким уровнем оптических потерь становится возможным усиление сигнала ВКР одновременно на нескольких длинах волн.

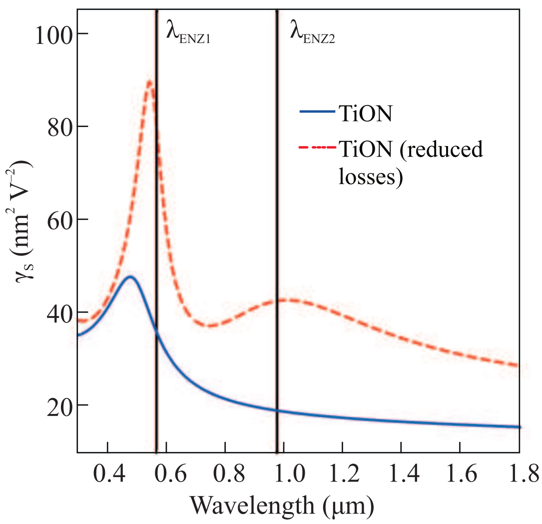

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента усиления γ_S от длины волны для случая TiON и TiON с уменьшенной в 10 раз мнимой частью диэлектрической проницаемости. График построен для частотного сдвига $(\omega_P - \omega_S)/\Omega$, соответствующего максимуму γ_S. Вертикальными линиями отмечены длины волн, при которых $\mathrm{Re}[\varepsilon] = 0$

В заключение отметим, что среды с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью являются перспективной платформой для создания устройств, способных осуществлять нелинейно-оптические преобразования в наноразмерной области и имеющих низкий порог нелинейной генерации. Полученные в данной работе результаты позволяют оптимальным образом подбирать параметры среды и условия возбуждения для достижения максимальной эффективности преобразования частоты с помощью ВКР.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (# 0671-2020-0050). Работы А. Р. Газизова и С. С. Харинцева (синтез образцов TiON) были выполнены за счет средств Российского научного фонда (# 19-12-00066).

Авторы благодарны проф. М. Х. Салахову (Академия наук Республики Татарстан) за ценные замечания к работе.

---

1. I. Liberal and N. Engheta, Nature Photon. **11**, 149 (2017).
2. N. Kinsey, C. DeVault, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev, Nat. Rev. Mater. **4**, 742 (2019).

3. O. Reshef, I. De Leon, M. Z. Alam, and R. W. Boyd, Nat. Rev. Mater. **4**, 535 (2019).
4. A. E. Willner, S. Khaleghi, M. R. Chitgarha, and O. F. Yilmaz, J. Light. Technol. **32**, 66 (2014).
5. Z. Chai, X. Y. Hu, F. F. Wang, X. X. Niu, J. Y. Xie, and Q. H. Gong, Adv. Opt. Mater. **5**, 1600665 (2017).
6. D. Cotter, R. J. Manning, K. J. Blow, A. D. Ellis, A. E. Kelly, D. Nesset, I. D. Phillips, A. J. Poustie, and D. C. Rogers, Science **286**, 1523 (1999).
7. E. N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R. J. Finlay, T. H. Her, J. P. Callan, and E. Mazur, Opt. Lett. **21**, 2023 (1996).
8. D. E. Chang, V. Vuletic, and M. D. Lukin, Nature Photon. **8**, 685 (2014).
9. F. Flamini, N. Spagnolo, and F. Sciarrino, Rep. Prog. Phys. **82**, 016001 (2019).
10. J. L. Ma and M. T. Sun, Nanophotonics **9**, 1341 (2020).
11. S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford Univ. Press, Oxford (1999).
12. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego (2008).
13. G. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, N.Y. (2013).
14. J. I. Dadap, N. C. Panoiu, X. Chen, I.-W. Hsieh, X. Liu, C.-Y. Chou, E. Dulkeith, S. J. McNab, F. Xia, W. M. J. Green, L. Sekaric, Y. A. Vlasov, and R. M. Osgood, Opt. Express **16**, 1280 (2008).
15. G. P. Lin, A. Coillet, and Y. K. Chembo, Adv. Opt. Photonics **9**, 828 (2017).
16. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, S. K. Saikin, A. M. Alekseev, and S. G. Kazarian, Nano Lett. **17**, 5533 (2017).
17. Y. M. Yang, J. Lu, A. Manjavacas, T. S. Luk, H. Z. Liu, K. Kelley, J. P. Maria, E. L. Runnerstrom, M. B. Sinclair, S. Ghimire, and I. Brener, Nat. Phys. **15**, 1022 (2019).
18. I. A. Kolmychek, V. B. Novikov, I. V. Malysheva, A. P. Leontiev, K. S. Napolskii, and T. V. Murzina, Opt. Lett. **45**, 1866 (2020).
19. Z. Chai, X. Y. Hu, F. F. Wang, C. Li, Y. T. Ao, Y. Wu, K. B. Shi, H. Yang, and Q. H. Gong, Laser Photonics Rev. **11**, 1700042 (2017).
20. M. Clerici, N. Kinsey, C. DeVault, J. Kim, E. G. Carnemolla, L. Caspani, A. Shaltout, D. Faccio, V. Shalaev, A. Boltasseva, and M. Ferrera, Nat. Commun. **8**, 15829 (2017).
21. I. Liberal and N. Engheta, Science **358**, 1540 (2017).
22. R. C. Prince, R. R. Frontiera, and E. O. Potma, Chem. Rev. **117**, 5070 (2017).
23. J. X. Cheng and X. S. Xie, J. Phys. Chem. B **108**, 827 (2004).
24. A. M. Kelley, Annu. Rev. Phys. Chem. **61**, 41 (2010).
25. B. J. Eggleton, C. G. Poulton, P. T. Rakich, M. J. Steel, and G. Bahl, Nature Photon. **13**, 664 (2019).
26. I. S. Maksymov and A. D. Greentree, Nanophotonics **8**, 367 (2019).
27. M. A. Ferrara and L. Sirleto, Micromachines **11**, 330 (2020).
28. J. Bromage, J. Lightwave Technol. **22**, 79 (2004).
29. S. S. Kharintsev, Opt. Lett. **44**, 5909 (2019).
30. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, A. R. Gazizov, and S. G. Kazarian, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 3862 (2020).
31. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, A. M. Alekseev, and S. G. Kazarian, Nanoscale **11**, 7710 (2019).
32. E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Boston (1985), p. 286, 350, 377.
33. G. V. Naik, J. Kim, and A. Boltasseva, Opt. Mater. Express **1**, 1090 (2011).
34. A. V. Kharitonov, I. V. Yanilkin, A. I. Gumarov, I. R. Vakhitov, R. V. Yusupov, L. R. Tagirov, S. S. Kharintsev, and M. Kh. Salakhov, Thin Solid Films **653**, 200 (2018).
35. H. Reddy, U. Guler, Zh. Kudyshev, A V. Kildishev, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, ACS Photonics **4**, 1413 (2017).
36. A. Kharitonov and S. Kharintsev, Opt. Mater. Express **10**, 513 (2020).
37. L. Braic, N. Vasilantonakis, A. Mihai, I. J. V. Garcia, S. Fearn, B. Zou, N. M. Alford, B. Doiron, R. F. Oulton, S. A. Maier, A. V. Zayats, and P. K. Petrov, ACS Appl. Mater. Interfaces **9**, 29857 (2017).
38. J. Gwamuri, M. Marikkannan, J. Mayandi, P. K. Bowen, and J. M. Pearce, Mater. **9**, 63 (2016).
39. A. Momot, M. N. Amini, G. Reekmans, D. Lamoen, B. Partoens, D. R. Slocombe, K. Elen, P. Adriaensens, A. Hardy, and M. K. van Bael, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 27866 (2017).
40. S. Horzum, F. Iyikanat, R. T. Senger, C. Celebi, M. Sbeta, A. Yildiz, and T. Serin, J. Mol. Struct. **1180**, 505 (2019).
41. M. Gioti, J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Chaudhuri, T. Zorba, G. Abadias, D. Gall, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, and P. Patsalas, J. Opt. **22**, 11 (2020).