Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 11, с. 756 – 761

Усиление кубической нелинейности в средах с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью: невырожденный оптический эффект Керра[1)]

А. В. Харитонов[+], *А. Р. Газизов*[+*], *С. С. Харинцев*[+* 2)]

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

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

Поступила в редакцию 19 октября 2021 г.
После переработки 2 ноября 2021 г.
Принята к публикации 3 ноября 2021 г.

Нелинейные среды, у которых диэлектрическая проницаемость ε может быть уменьшена до квазинулевых значений, позволяют дополнительно усилить нелинейно-оптический отклик. Принято считать, что кубическая нелинейность испытывает усиление на некоторой длине волны λ_{ENZ} при условии: $\text{Re}[\varepsilon(\lambda_{\text{ENZ}})] = 0$. В настоящей работе показано, что усиление нелинейного показателя преломления n_2 в общем случае происходит на другой длине волны λ'. Данный аномальный сдвиг проявляется тогда, когда длина волны λ_{ENZ} у материала находится вблизи резонанса нелинейной восприимчивости. Получено аналитическое условие для усиления невырожденного оптического эффекта Керра.

DOI: 10.31857/S1234567821230063

Нелинейно-оптические эффекты нашли широкое практическое применение в фотонике, например, в таких областях, как телекоммуникации и оптическая обработка информации [1, 2], химическая диагностика и визуализация [3, 4], квантовые информационные технологии [5] и др. Однако для наблюдения оптических нелинейностей требуется высокоинтенсивное лазерное возбуждение и/или большой объем взаимодействия. Постоянно ведутся поиски физических механизмов, позволяющих увеличить эффективность нелинейных взаимодействий. Это позволит уменьшить размеры нелинейных фотонных устройств и снизить их энергопотребление.

Один из хорошо зарекомендовавших себя подходов к усилению нелинейности основан на использовании структурированных сред [6, 7], таких как микрорезонаторы [8], нановолноводы [9], плазмонные структуры [10, 11] и диэлектрические антенны [12]. В последние годы широкий интерес привлек класс материалов, у которых значения оптических параметров (диэлектрическая и/или магнитная проницаемость) близки к нулю. Такой интерес связан с обнаружением ряда уникальных электромагнитных явлений, например, фотонное туннелирование, усиление направленности излучения, увеличение длины волны света по сравнению с длиной волны в вакууме и др. [13–15]. Материалы с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью (англ. *epsilon-near-zero* (ENZ)) открывают новые возможности увеличения эффективности нелинейных взаимодействий [16]. Оптические нелинейности усиливаются за счет увеличения нормальной компоненты электрического поля на границе ENZ среды и уменьшения групповой скорости [16]. ENZ материалы были успешно использованы для реализации высокоэффективных нелинейных преобразований, включая генерацию гармоник [17, 18, 19], сдвиг частоты [20], сверхбыстрое оптическое переключение [21, 22], вынужденное комбинационное рассеяние [23, 24] и др. [25–27]. Данная работа посвящена оптическому эффекту Керра, в котором показатель преломления n зависит от интенсивности I падающего света: $n = n_0 + n_2 I$ (n_0 и n_2 – линейный и нелинейный показатель преломления соответственно). Более конкретно, рассматривается невырожденное нелинейное взаимодействие высокоинтенсивного пучка накачки и малоинтенсивного зондирующего пучка. В работе [28] была продемонстрирована беспрецедентно большая модуляция показателя преломления вплоть до 400 %, что было достигнуто благодаря использованию допированного алюминием оксида цинка Al : ZnO (AZO) с ENZ свойствами. Как было показано в этой работе, наибольший нелинейный набег фазы достигается тогда, когда длина волны зондирующего пучка на-

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)]e-mail: Sergey.Kharintsev@kpfu.ru

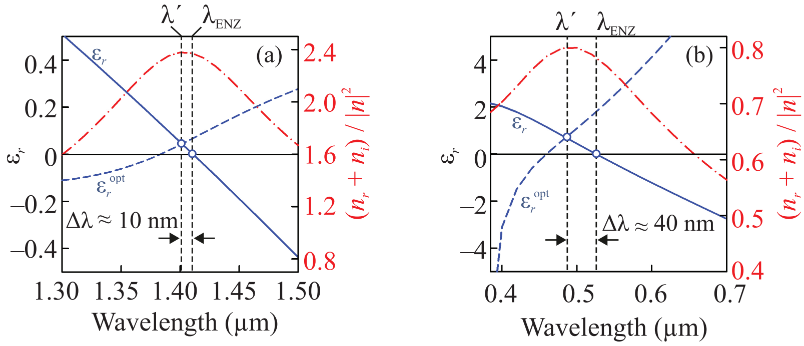

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ε_r (сплошная синяя кривая) и $\varepsilon_r^{\rm opt}$ (пунктирная синяя кривая) в зависимости от длины волны, построенная для (a) – AZO и (b) – TiN. Экспериментально измеренные значения диэлектрической проницаемости AZO и TiN взяты из работы [29]. Красная штрихпунктирная линия показывает вид зависимости n_{2r} от длины волны зондирующего излучения, рассчитанный с помощью уравнения (1) в приближении $\chi_r^{(3)} = \chi_i^{(3)} = {\rm const}$. С помощью вертикальных линий отмечены длина волны $\lambda_{\rm ENZ}$ и максимум n_{2r}

страивается на значение $\lambda_{\rm ENZ}$ ($\lambda_{\rm ENZ}$ – длина волны, при которой действительная часть диэлектрической проницаемости равна нулю). Таким образом, для наблюдения усиления нелинейности необходимо, чтобы действительная часть диэлектрической проницаемости, ${\rm Re}[\varepsilon] = \varepsilon_r$, удовлетворяла следующему условию: $\varepsilon_r = 0$.

В настоящей работе показано, что данное условие является частным случаем более общего критерия, в котором учитывается спектральная дисперсия диэлектрической проницаемости и нелинейной кубической восприимчивости, а также величина оптических потерь. Аналитически получено новое условие усиления керровского отклика в ENZ средах, позволяющее найти длину волны, при которой усиление максимально. В частности показано, что оптимальная длина волны λ' в AZO может быть сдвинута относительно $\lambda_{\rm ENZ}$ больше чем на 50 нм. Благодаря оптимизации длины волны зондирующего излучения достигается двукратное увеличение керровского отклика по сравнению со случаем возбуждения на длине волны $\lambda_{\rm ENZ}$. Значение действительной части диэлектрической проницаемости AZO при оптимальной длине волны отлично от нуля и равно $\varepsilon_r(\lambda') = 0.15$. Аналогичные оценки были сделаны для TiN: $\Delta\lambda = 30$ нм и $\varepsilon_r(\lambda') = -0.6$.

Нелинейный показатель преломления является комплексной величиной, $n_2 = n_{2r} + in_{2i}$, где действительная часть определяет нелинейный набег фазы, мнимая часть – нелинейное поглощение. Для случая невырожденного эффекта Керра n_{2r} записывается следующим образом [28]:

$$n_{2r} = \frac{3}{2\varepsilon_0 n_r^{\rm pump}} {\rm Re}\left[\frac{\chi^{(3)}}{n}\right] = \frac{3}{2\varepsilon_0 n_r^{\rm pump}} \frac{\chi_r^{(3)} n_r + \chi_i^{(3)} n_i}{|n|^2}, \tag{1}$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, c – скорость света, $n_{2r}^{\rm pump}$ – действительная часть линейного показателя преломления на длине волны накачки, $\chi_r^{(3)}$ и $\chi_i^{(3)}$ – действительная и мнимая часть нелинейной кубической восприимчивости на длине волны зондирующего пучка, n_r и n_i – действительная и мнимая часть линейного показателя преломления на длине волны зондирующего пучка. Обсуждение свойств n_{2i} в области длин волн вблизи $\lambda_{\rm ENZ}$ приведено в дополнительном материале. В работе [28] был рассмотрен простейший случай $\chi_r^{(3)} = \chi_i^{(3)} = {\rm const}$, т.е. спектральная дисперсия $\chi^{(3)}$ считалась пренебрежимо малой. В этом приближении зависимость n_{2r} от частоты определяется множителем $(n_r + n_i)/|n|^2$. Для того, чтобы найти условие максимального усиления, необходимо решить уравнение $d\left((n_r + n_i)/|n|^2\right)/d\omega = 0$ относительно n_r. Данное уравнение имеет два корня:

$$n_r^{1,2} = n_i D_\pm, \tag{2}$$

$$D_\pm = \frac{\frac{dn_r}{d\omega} + \frac{dn_i}{d\omega} \pm \sqrt{2}\sqrt{\left(\frac{dn_r}{d\omega}\right)^2 + \left(\frac{dn_i}{d\omega}\right)^2}}{\frac{dn_i}{d\omega} - \frac{dn_r}{d\omega}}. \tag{3}$$

Преобразуя показатель преломления в диэлектрическую проницаемость, можно получить следующее выражение

$$\varepsilon_r^{\rm opt}(\lambda) = \frac{\varepsilon_i(\lambda)}{2}\left(D(\lambda) - \frac{1}{D(\lambda)}\right), \tag{4}$$

где D равно либо D_+, либо D_-, так как справедливо следующее соотношение: $D_+ - D_+^{-1} = D_- - D_-^{-1}$. Таким образом, получаем условие на длину волны λ', при которой достигается максимальное усиление в ENZ среде

$$\varepsilon_r(\lambda') = \varepsilon_r^{\rm opt}(\lambda'; \varepsilon_r, \varepsilon_i). \tag{5}$$

Длину волны λ' можно найти как точку пересечения диэлектрической функции $\varepsilon_r(\lambda)$ материала и кривой $\varepsilon_r^{\mathrm{opt}}(\lambda)$ (уравнение (4)). Для того, чтобы проиллюстрировать это, на рис. 1 построены зависимости $\varepsilon_r(\lambda)$ и $\varepsilon_r^{\mathrm{opt}}(\lambda)$ для двух ENZ материалов: AZO (рис. 1a) и TiN (рис. 1b). На том же рисунке построена зависимость величины $(n_r + n_i)/|n|^2$ от длины волны.

Как видно из рис. 1, n_{2r} испытывает усиление, когда длина волны зондирующего пучка приближается к спектральному региону вблизи λ_{ENZ}. В соответствии с уравнениями (4) и (5), n_{2r} имеет максимум при λ'. Важно подчеркнуть, что λ' не совпадает с λ_{ENZ} для обоих материалов, AZO и TiN. В случае AZO, λ' сдвинута относительно λ_{ENZ} в синюю область на величину $\Delta\lambda_{\mathrm{AZO}} = 10$ нм. В случае TiN, спектральный сдвиг более выражен: $\Delta\lambda_{\mathrm{TiN}} = 40$ нм. Важно отметить, что данные оценки приведены для случая $\chi_r^{(3)} = \chi_i^{(3)} = \mathrm{const}$. Таким образом, для того, чтобы достигнуть максимального усиления керровского отклика, длина волны зондирующего излучения должна быть равна λ', а не λ_{ENZ}.

Уравнение (4) позволяет выявить границы применимости стандартного условия усиления $\varepsilon_r = 0$. Согласно уравнению (4), значение $\varepsilon_r^{\mathrm{opt}}$ в точке λ_{ENZ} равно нулю только в следующих случаях: (1) $\varepsilon_i(\lambda_{\mathrm{ENZ}}) = 0$ и/или (2) $D(\lambda_{\mathrm{ENZ}}) = \pm 1$. Далее рассматривается только корень $D = 1$, так как согласно уравнению (2) в этом случае показатель преломления всегда положительный (случай немагнитной среды). $D(\lambda_{\mathrm{ENZ}}) = 1$, когда $dn_r/d\omega = -dn_i/d\omega$ при λ_{ENZ} (уравнение (3)). В свою очередь, это выражение выполняется, когда $d\varepsilon_i/d\omega \ll d\varepsilon_r/d\omega$ (см. дополнительный материал). Таким образом, в приближении $\chi_r^{(3)} = \chi_i^{(3)} = \mathrm{const}$, условие усиления, $\varepsilon_r = 0$, справедливо только для материалов, у которых в точке λ_{ENZ} спектральная дисперсия функции $\varepsilon_i(\lambda)$ много меньше дисперсии функции $\varepsilon_r(\lambda)$ и/или пренебрежимо малые оптические потери при λ_{ENZ}. Примером таких сред являются проводящие оксиды (AZO, GZO, ITO) [15, 29]; поэтому спектральный сдвиг $\Delta\lambda_{\mathrm{AZO}}$ мал по сравнению со случаем TiN.

Предыдущий результат был получен в приближении $\chi_r^{(3)} = \chi_i^{(3)} = \mathrm{const}$. В общем случае, n_{2r} определяется линейными (n_r, n_i) и нелинейными $(\chi_r^{(3)}, \chi_i^{(3)})$ оптическими параметрами (уравнение (1)). В результате, значение $\varepsilon_r^{\mathrm{opt}}$ будет зависеть не только от спектральной дисперсии линейного показателя преломления n, но и от дисперсии $\chi^{(3)}$. Ниже будет показано, как модифицируется условие усиления керровской нелинейности в ENZ средах с большой дисперсией $\chi^{(3)}$.

Для этой цели необходимо найти максимум $\mathrm{Re}\left[\chi^{(3)}/n\right]$. Далее для простоты будем считать, что частотной зависимостью линейного показателя преломления можно пренебречь. Это приближение справедливо, например, для таких ENZ материалов, как AZO, GZO, ITO [15, 30]. Решая уравнение $d\left(\mathrm{Re}\left[\chi^{(3)}/n\right]\right)/d\omega = 0$, получаем

$$\varepsilon_r^{\mathrm{opt}}(\lambda) = \frac{\varepsilon_i}{2}\left(\frac{d\chi_r^{(3)}/d\omega}{d\chi_i^{(3)}/d\omega} - \frac{d\chi_i^{(3)}/d\omega}{d\chi_r^{(3)}/d\omega}\right). \qquad (6)$$

Уравнения (5) и (6) позволяют найти длину волны λ', при которой достигается максимальное усиление n_{2r}. Интересно, что даже в материалах с пренебрежимо малой дисперсией линейного показателя преломления, усиление n_{2r} происходит при некотором значении ε_r, которое в общем случае не равно нулю. Стандартное условие $\varepsilon_r = 0$ справедливо только в следующих случаях: (1) $\varepsilon_i = 0$ в точке λ_{ENZ} (отсутствие оптических потерь) и/или (2) $d\chi_r^{(3)}/d\omega = d\chi_i^{(3)}/d\omega$ в точке λ_{ENZ}.

В простейшей двухуровневой модели зависимость $\chi^{(3)}$ от частоты имеет следующий вид [30]

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{bNe^4/\varepsilon_0 m^3}{\left(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\gamma\omega\right)^4}, \qquad (7)$$

где N – концентрация атомов, e и m – заряд и масса электрона, b – параметр, характеризующий величину нелинейности, ω_0 – резонансная частота электронного перехода, γ – константа затухания. Для того, чтобы лучше понять, при каких условиях дисперсия $\chi^{(3)}$ играет важную роль, на рис. 2 построены зависимости $\chi^{(3)}$ и ε_r от частоты зондирующего излучения для двух типов ENZ материалов: модель Друде (рис. 2a) и модель Лоренца (рис. 2b).

Модель Друде описывает свойства материалов, оптический отклик которых определяется свободными носителями заряда. Характерный вид действительной части функции $\varepsilon(\omega)$ показан на рис. 2a. Как видно из этого графика, подобные материалы имеют одну частоту ω_{ENZ}. Значение ω_{ENZ} в различных материалах варьируется в широком спектральном диапазоне, включая ультрафиолетовый (например, благородные металлы), видимый (TiN, ZrN, TiON) и инфракрасный (AZO, GZO, ITO) диапазоны [15, 31, 32]. Зависимость $\chi^{(3)}(\omega)$ демонстрирует резонансное поведение вблизи частоты ω_0 электронного перехода. Как показано на рис. 2a, ω_{ENZ} материала может находиться как вблизи ω_0 (синяя

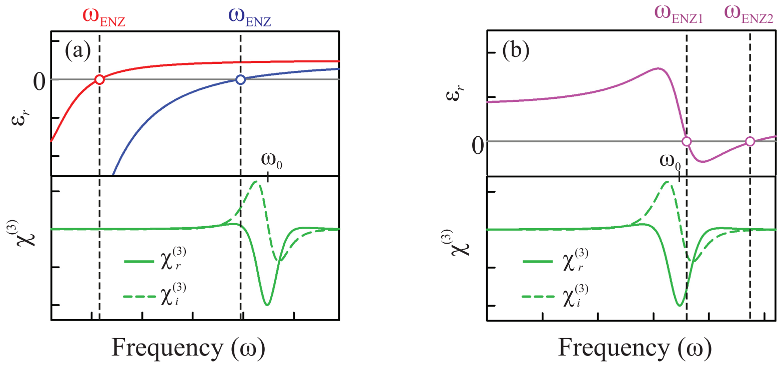

Рис. 2. (Цветной онлайн) Вид зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от частоты, построенный для: (a) – модели Друде (красная и синяя кривая) и (b) – модели Лоренца (розовая кривая). В модели Друде показаны два характерных случая с различными частотами нулевой диэлектрической проницаемости (отмечены вертикальными линиями). Зеленые кривые на рисунках (a) и (b) показывают вид зависимости действительной (сплошная линия) и мнимой (пунктирная линия) части $\chi^{(3)}$ от частоты

кривая), так и вдали от ω_0 (красная кривая). Видно, что когда $\omega_{\rm ENZ}$ находится вдали от ω_0, $\chi_r^{(3)}$ и $\chi_i^{(3)}$ имеют одинаковую дисперсию, т.е. $d\chi_r^{(3)}/d\omega = d\chi_i^{(3)}/d\omega$. Таким образом, учитывая уравнение (6), находим, что стандартное условие $\varepsilon_r = 0$ усиления нелинейности справедливо только для нерезонансных нелинейностей. В противоположном случае, когда $\omega_{\rm ENZ}$ находится вблизи ω_0, величина и знак производных $d\chi_r^{(3)}/d\omega$ и $d\chi_i^{(3)}/d\omega$ могут отличаться. Таким образом, спектральная дисперсия $\chi^{(3)}$ играет важную роль, определяя нелинейный отклик ENZ материалов.

Диэлектрическая проницаемость множества ENZ материалов может быть описана с помощью модели Лоренца для связанных электронов и колебательных резонансов. Данный класс ENZ сред включает такие материалы, как InP, GaAs, Si, SiC и др., которые известны как фононные материалы [15]. На рисунке 2b показан характерный вид зависимости действительной части диэлектрической функции в модели Друде. Подобные материалы могут иметь сразу две частоты, при которых $\varepsilon_r = 0$, $\omega_{\rm ENZ1}$ и $\omega_{\rm ENZ2}$. Стоит обратить внимание, что усиление на частоте $\omega_{\rm ENZ1}$ сильно ограничено, что связано с резонансным поглощением: $\varepsilon_i(\omega)$ имеет интенсивный пик при ω_0 (не показан на графике). Обе зависимости $\varepsilon(\omega)$ и $\chi^{(3)}(\omega)$ имеют резонанс на частоте ω_0, где ω_0 является либо резонансной частотой электронного перехода, либо частотой фононного резонанса. Как следствие, $\omega_{\rm ENZ}$ всегда находится вблизи резонанса $\chi^{(3)}$. Таким образом, зависимость $\chi^{(3)}$ от частоты в материалах, описываемых моделью Лоренца, играет важную роль и должна учитываться для достижения максимального нелинейного отклика.

Важно подчеркнуть, что данные о нелинейно-оптических параметрах большинства ENZ материалов в литературе немногочисленны. Фактически, существует всего несколько работ, в которых и диэлектрическая проницаемость, и нелинейная восприимчивость измерены в широком спектральном диапазоне, включая область вблизи $\lambda_{\rm ENZ}$ [26, 28, 33, 34]. Экспериментальные значения $\chi^{(3)}$ сильно зависят от выбранной процедуры измерения, которая может быть чувствительна к разным вкладам в нелинейный отклик [35, 36]. Как следует из уравнения (1), зависимость n_{2r} от длины волны определяется множителем $\left(\chi_r^{(3)}n_r + \chi_i^{(3)}n_i\right)/|n|^2$. На рисунке 3 показана зависимость этой величины от длины волны зондирующего пучка, рассчитанная, используя экспериментальные значения $\chi^{(3)}$ и n для AZO (рис. 3a) и TiN (рис. 3b). Экспериментальные данные были взяты из работ [26, 33]. Спектральная дисперсия нелинейной восприимчивости приводит к значительному изменению оптического отклика ENZ материала. Как видно на рис. 3a, максимум n_{2r} сдвинут в синюю область относительно $\lambda_{\rm ENZ}$ примерно на 60 нм, тогда как в приближении $\chi_r^{(3)} = \chi_i^{(3)} = \text{const}$ сдвиг равен примерно 10 нм (рис. 1a). Стоит отметить, что в работе [28] такой большой сдвиг не наблюдался. Это связано с малой дисперсией $\chi^{(3)}$ в синтезированной пленке AZO. Важно, что диэлектрическая проницаемость и нелинейная восприимчивость проводящих оксидов (AZO, GZO, ITO) и нитридов переходных металлов (TiN, ZrN, HfN, ...) зависят от таких параметров, как степень допирования, стехиометрия, кристалличность, и др. [30, 37]. Таким образом, важно определять значения $\varepsilon_r^{\rm opt}$ и λ' для каждого конкретного материала.

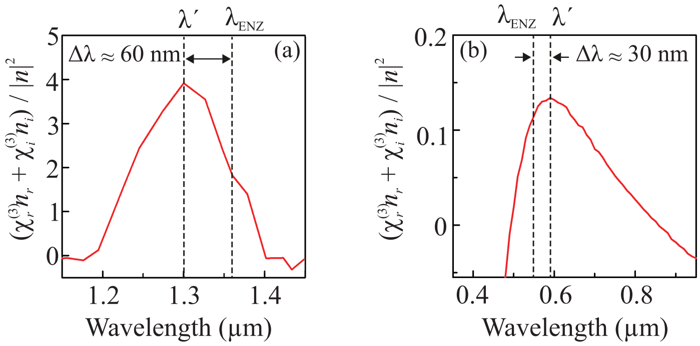

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость n_{2r} от длины волны зондирующего излучения, рассчитанная используя экспериментальные данные $\chi^{(3)}$ и n для: (a) – AZO и (b) – TiN. Вертикальными линиями отмечены λ_{ENZ} и максимум n_{2r}

Интересно, что в работах [38, 39] экспериментально был обнаружен схожий эффект, когда наиболее эффективная нелинейная генерация в ENZ материале происходит при длине волны возбуждения, смещенной относительно λ_{ENZ}. Данный результат был получен при изучении оптического выпрямления [38] и генерации второй и третьей гармоники [39] в пленке ITO. Авторы объясняют этот аномальный сдвиг изменением линейной диэлектрической проницаемости ENZ среды под воздействием лазерного импульса. В свою очередь, это связано с нелокальными эффектами и изменением эффективной массы горячих электронов [38, 39]. Данные механизмы могут вносить дополнительный вклад в сдвиг оптимальной длины волны в ENZ средах.

В случае TiN (рис. 3b) λ' сдвинута относительно λ_{ENZ} примерно на 30 нм. Интересно, что λ' для TiN сдвинута в красную область. Это отличается от случая AZO, где λ' смещена в синюю область. Это можно объяснить свойствами функции $\chi^{(3)}(\omega)$, которая определяет знак $\varepsilon_r^{\mathrm{opt}}$ (уравнение (6)). Для TiN $\varepsilon_r^{\mathrm{opt}} < 0$ в спектральной области вблизи λ_{ENZ}. Принимая во внимание, что ε_r уменьшается с ростом длины волны, λ' сдвинута в длинноволновую область. Используя график диэлектрической функции рассматриваемых материалов [26, 33], находим: $\varepsilon_r^{\mathrm{opt}} \approx 0.15$ для AZO и $\varepsilon_r^{\mathrm{opt}} \approx -0.6$ для TiN. Для того, чтобы оценить преимущество, которое может быть достигнуто, если длина волны зондирующего пучка равна λ', а не λ_{ENZ}, можно вычислить значение следующего отношения $n_{2r}(\lambda')/n_{2r}(\lambda_{\mathrm{ENZ}})$. Эта величина равна 2 и 1.15 для AZO и TiN соответственно.

Таким образом, в работе показано, что условие $\varepsilon_r = 0$ для усиления кубической нелинейности является частным случаем более общего критерия. Когда длина волны λ_{ENZ} находится вблизи резонанса кубической восприимчивости, максимальный нелинейный отклик возникает на смещенной длине волны. Получено аналитическое условие, позволяющее найти длину волны, при которой усиление невырожденного оптического эффекта Керра в ENZ средах максимально. В частности, оптимальная длина волны зондирующего излучения для AZO сдвинута относительно λ_{ENZ} больше чем на 50 нм. Когда длина волны подбирается таким образом, чтобы удовлетворить обобщенному условию усиления, достигается двукратное увеличение нелинейного набега фазы по сравнению со случаем возбуждения на λ_{ENZ}. Это исследование может быть распространено на другие нелинейно-оптические эффекты, что станет предметом будущих исследований.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (# 19-12-00066). Работа А. В. Харитонова (проведение аналитических расчетов) выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (# 0671-2020-0050).

Авторы благодарны проф. А. И. Фишману (Казанский федеральный университет) за ценные замечания к работе.

1. A. E. Willner, S. Khaleghi, M. R. Chitgarha, and O. F. Yilmaz, J. Light. Technol. **32**, 66 (2014).
2. 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).
3. C. L. Evans and X. S. Xie, Annu. Rev. Anal. Chem. **1**, 883 (2008).
4. J. L. Ma and M. T. Sun, Nanophotonics **9**, 1341 (2020).
5. D. E. Chang, V. Vuletic, and M. D. Lukin, Nat. Photonics **8**, 685 (2014).

6. A. Krasnok, M. Tymchenko, and A. Alu, Mater. Today **21**, 8 (2018).
7. G. P. Lin, A. Coillet, and Y. K. Chembo, Adv. Opt. Photonics **9**, 828 (2017).
8. 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).
9. F. Flamini, N. Spagnolo, and F. Sciarrino, Rep. Prog. Phys. **82**, 016001 (2019).
10. M. Kauranen and A. V. Zayats, Nat. Photonics **6**, 737 (2012).
11. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, S. K. Saikin, A. M. Alekseev, and S. G. Kazarian, Nano Lett. **17**, 5533 (2017).
12. K. Koshelev, S. Kruk, E. Melik-Gaykazyan, J. H. Choi, A. Bogdanov, H. G. Park, and Y. Kivshar, Science **367**, 288 (2020).
13. I. Liberal and N. Engheta, Science **358**, 1540 (2017).
14. X. X. Niu, X. Y. Hu, S. S. Chu, and Q. H. Gong, Adv. Opt. Mater. **6**, 1701292 (2018).
15. N. Kinsey, C. DeVault, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev, Nat. Rev. Mater. **4**, 742 (2019).
16. O. Reshef, I. De Leon, M. Z. Alam, and R. W. Boyd, Nat. Rev. Mater. **4**, 535 (2019).
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. W. D. Tian, F. Liang, D. Z. Lu, H. H. Yu, and H. J. Zhang, Photonics Res. **9**, 317 (2021).
20. J. B. Khurgin, M. Clerici, V. Bruno, L. Caspani, C. DeVault, J. Kim, A. Shaltout, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, M. Ferrera, D. Faccio, and N. Kinsey, Optica **7**, 226 (2020).
21. J. Bohn, T. S. Luk, C. Tollerton, S. W. Hutchings, I. Brener, S. Horsley, W. L. Barnes, and E. Hendry, Nat. Commun. **12**, 1017 (2021).
22. 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).
23. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, A. M. Alekseev, and S. G. Kazarian, Nanoscale **11**, 7710 (2019).
24. S. S. Kharintsev, A. V. Kharitonov, A. R. Gazizov, and S. G. Kazarian, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 3862 (2020).
25. S. Suresh, O. Reshef, M. Z. Alam, J. Upham, M. Karimi, and R. W. Boyd, ACS Photonics **8**, 125 (2021).
26. E. G. Carnemolla, L. Caspani, C. DeVault, M. Clerici, S. Vezzoli, V. Bruno, V. M. Shalaev, D. Faccio, A. Boltasseva, and M. Ferrera, Opt. Mater. Express **8**, 3392 (2018).
27. W. D. Tian, F. Liang, S. M. Chi, C. Li, H. H. Yu, H. Zhang, and H. J. Zhang, ACS Omega **5**, 2458 (2020).
28. L. Caspani, R. P. M. Kaipurath, M. Clerici, M. Ferrera, T. Roger, J. Kim, N. Kinsey, M. Pietrzyk, A. Di Falco, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, and D. Faccio, Phys. Rev. Lett. **116**, 233901 (2016).
29. G. V. Naik, J. Kim, and A. Boltasseva, Opt. Mater. Express **1**, 1090 (2011).
30. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego (2008).
31. A. Kharitonov and S. Kharintsev, Opt. Mater. Express **10**, 513 (2020).
32. 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).
33. R. Sato, S. Ishii, T. Nagao, M. Naito, and Y. Takeda, ACS Photonics **5**, 3452 (2018).
34. R. M. Kaipurath, M. Pietrzyk, L. Caspani, T. Roger, M. Clerici, C. Rizza, A. Ciattoni, A. Di Falco, and D. Faccio, Sci. Rep. **6**, 27700 (2016).
35. R. W. Boyd, Z. M. Shi, and I. De Leon, Opt. Commun. **326**, 74 (2014).
36. N. Kinsey, A. A. Syed, D. Courtwright, C. DeVault, C. E. Bonner, V. I. Gavrilenko, V. M. Shalaev, D. J. Hagan, E. W. van Stryland, and A. Boltasseva, Opt. Mater. Express **5**, 2395 (2015).
37. G. V. Naik, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, Adv. Mater. **25**, 3264 (2013).
38. W. H. Jia, M. Liu, Y. C. Lu, X. Feng, Q. W. Wang, X. Q. Zhang, Y. B. Ni, F. T. Hu, M. L. Gong, X. L. Xu, Y. Y. Huang, W. L. Zhang, Y. M. Yang, and J. G. Han, Light Sci. Appl. **10**, 11 (2021).
39. L. Rodríguez-Suné, M. Scalora, A. S. Johnson, C. Cojocaru, N. Akozbek, Z. J. Coppens, D. Perez-Salinas, S. Wall, and J. Trull, APL Photonics **5**, 010801 (2020).