材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021.04.010

单层ITO薄膜在ENZ波段增强非线性光学效应的研究

郭绮琪，陈溢杭*

（华南师范大学 物理与电信工程学院，广州 510006）

摘　要： 在玻璃基底上镀35 nm厚的ITO薄膜，通过椭偏仪测量ITO薄膜的线性介电常数。由于ITO具有高掺杂浓度，因此其介电常数可以用Drude模型来进行量化计算，得到其介电常数近零（ENZ）波长约为λ＝1 100 nm。借助双温模型计算电子温度和晶格温度随时间的变化，根据电子温度的升高计算等离子体频率的变化，将其带入Drude模型中，可以得到一个新的介电常数，最后可以通过计算折射率的变化，从而求出非线性折射率 n_2。计算结果表明，在ENZ波长入射时，可以得到最大非线性折射率 $n_2=4.66\times10^{-15}$ m²/W。因此，实验中选取的材料可在低功率光照下得到显著的折射率变化，可望应用于全光存储、全光开关等纳米光子器件的设计。

关键词： 介电常数近零材料；非线性光学；双温模型；电子温度；等离子体频率

中图分类号： O437.5　**文章编号：** 1001－5868(2021)04－0499－05

Enhanced Nonlinear Optical Effects of Monolayer ITO Films in The Epsilon-Near-Zero Wavelength

GUO Qiqi, CHEN Yihang

(College of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, CHN)

Abstract: The ITO film with the thickness of 35 nm was plated on the glass substrate, and the linear permittivity of the ITO film was measured via spectroscopic ellipsometry. Owing to the large doping concentration of ITO, its permittivity can be quantified by Drude model, and the epsilon-near-zero wavelength is obtained as 1 100 nm. The varying rules of electronic temperature and lattice temperature with time can be calculated through the double-temperature model. The change of plasma frequency can be calculated with the increasing electronic temperature, and then it is taken into the Drude model to get a new permittivity. Finally, by calculating the variation of the refractive index, the nonlinear refractive index n_2 can be obtained. The calculated results show that the maximum nonlinear refractive index of $n_2=4.66\times10^{-15}$ m²/W can be obtained at epsilon near zero wavelength. It is expected to apply in the nano photonic devices such as optical storage, all-optical switches and so on.

Key words: epsilon-near-zero material; nonlinear optics; two temperature model; electronic temperature; plasma frequency

0　引言

近年来，随着激光技术的发展，非线性光学效应研究逐渐受到重视，非线性光学为光子学技术的发展奠定了理论基础，让“以光控光”的实现成为可能。非线性光学效应在光通信、光探测、量子信息等领域发挥着举足轻重的作用，然而天然材料的光学非线性响应通常很弱。如何增强纳米尺度下的光学非线性响应，探索非线性光学效应增强成为了研究热点。

介电常数近零（Epsilon-Near-Zero，ENZ）材料[1]，是指在某一给定波长附近，存在介电常数实部

收稿日期：2021－04－29.

基金项目：广东省自然科学基金项目（2015A030311018，2017A030313035）；广州市科技计划项目（2019050001）.

* **通信作者：**陈溢杭

在零附近的一类新型材料的总称。因为其具有独特的光学特性，近年来受到研究人员的关注。ENZ 材料中，其中有一类特殊的材料称为透明导电氧化物(TCO)，其在可见光和近红外等波段具有光学透明的特性，且同时具有宽带、CMOS 兼容、可集成化等优势，受到广泛关注。研究较多的 TCO 材料主要有氧化铟锡(ITO)、氧化铝锌(AZO)、氧化镓锌(GZO)等，这些材料的掺杂浓度较高，以至于开始表现出金属的行为，因此在近红外区域一般会存在介电常数近零的波长。同时，该类材料在介电常数近零光谱区域可产生非线性光学响应的增强[2-4]。

1 实验结构设计及材料参数

1.1 结构设计

对于 ENZ 材料，根据电位移矢量在界面的连续性条件，得到垂直于界面的场分量：$E_{\perp,\mathrm{ENZ}} = \varepsilon_0 E_{\perp,0}/\varepsilon_{\mathrm{ENZ}}$，即当材料介电常数在零附近时，可以产生强场增强，因此，可以有效增强非线性光学响应。目前研究较多的 TCO 材料，例如 ITO 和 AZO，它们在近红外区域可以实现介电常数为零，且在其 ENZ 光谱区域内非线性光学响应得到巨大增强[2-5]。本文选取的 ENZ 材料为 ITO 薄膜，将 35 nm 厚的 ITO 薄膜镀在玻璃基底上，结构如图 1 所示。

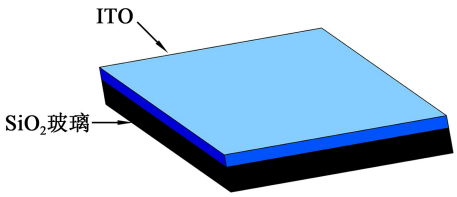

图 1 实验结构示意图

1.2 ITO 的线性响应

通过椭偏仪可以测出结构的折射率 n 与消光系数 k 对波长的依赖关系。图 2 所示为通过 K-K 关系计算得出的 ITO 薄膜介电常数与波长的依赖关系，其中介电常数与折射率、消光系数的关系为

$$\mathrm{Re}(\varepsilon) = n^2 - k^2 \tag{1}$$

$$\mathrm{Im}(\varepsilon) = 2nk \tag{2}$$

由图 2 可知，该 ITO 薄膜样品在波长为 1 100 nm 处附近介电常数实部为零，此波长被称为 ENZ 波长。由于其较大的掺杂浓度，ITO 在近红外波段的光学性质可以近似用自由电子气模型进行描述。ITO 材料的介电常数满足 Drude 模型：

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_\mathrm{p}^2}{\omega^2 + \mathrm{i}\gamma\omega} \tag{3}$$

式中，ω 为角频率，$\omega = 2\pi/\lambda$。通过模型拟合，可以求出 ITO 薄膜的相关材料参数：高频介电常数 $\varepsilon_\infty = 4.347\,9$，等离子体频率 $\omega_\mathrm{p} = 3.585\,1\times10^{15}$ rad/s，阻尼频率 $\gamma = 1.371\times10^{14}$ rad/s，根据 $\omega_\mathrm{p} = \sqrt{\frac{n_\mathrm{e}e^2}{m\varepsilon_0}}$ 可求出载流子浓度 $n_\mathrm{e} = 2.429\,9\times10^{27}$。

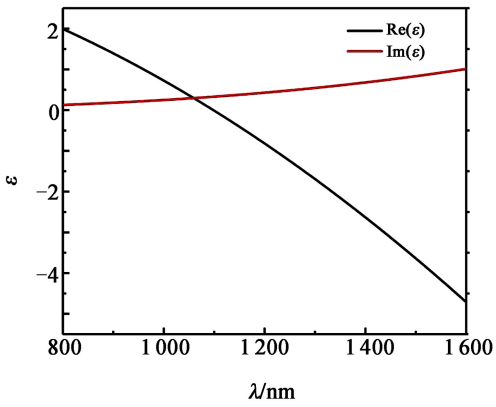

图 2 ITO 材料介电常数的实部与虚部

2 非线性折射率计算

2.1 双温模型计算电子温度变化

傅里叶定律指，在导热过程中在单位时间内通过给定截面的热量，其正比于垂直于该截面方向上的温度变化率和截面面积，而热量传递的方向则与温度升高的方向相反。一维傅里叶方程可以表示为

$$C\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(K_0\frac{\partial T}{\partial x}\right) + Q(x,t) \tag{4}$$

其中，C 为热容，K_0 为导热系数，$Q(x,t)$ 为热源项，表示激光脉冲在加热过程中单位体积内吸收的热能。

用飞秒激光照射时，由于金属中存在大量的自由电子，且这些自由电子的比热容都相对较小，因此，当激光照射到金属表面时，电子吸收激光能量，在极短的时间内实现电子温度的升高，这时候电子和晶格之间将会产生一个很大的温度差，非平衡态下的电子系统和晶格系统也随之形成，此时经典的傅里叶热传导模型不再适用。Anisinov 等率先提出双温模型来描述这种处于非平衡态电子和晶格温度的时间演化规律[6-7]。

双温模型将激光与金属相互作用形成的非平衡态过程分为两个阶段：①激光的能量通过电子在金属表面实现沉积；②通过电子热扩散作用将激光能

量传递到材料内部，同时通过电子与晶格之间的相互作用将电子能量传递给晶格，最后达到平衡状态。电子和晶格之间的能量平衡由两个微分方程描述，且通过电子-声子散射率相关的耦合参数来控制电子和晶格温度的时间和空间变化[7-8]：

$$C_e(T_e)\frac{\partial T_e}{\partial t}=\nabla(K_e\nabla T_e)-g_{ep}(T_e-T_l)+Q(x,t) \tag{5}$$

$$C_l\frac{\partial T_l}{\partial t}=\nabla(K_l\nabla T_l)+g_{ep}(T_e-T_l) \tag{6}$$

其中，C_e，C_l 分别为电子和晶格的热容，K_e，K_l 分别为电子和晶格的热导率，g_{ep} 为电子和晶格之间的耦合系数，$Q(x,t)$为激光热源项，其表达式一般为

$$Q(x,t)=I(t)(1-R)\alpha\exp(-\alpha x) \tag{7}$$

式中，$I(t)$表示激光光强关于时间的分布函数，α 为吸收系数，$(1-R)$代表材料的吸收率。

式(5)左侧为电子能量的时间演化，右侧第一项为电子的热传导项，代表电子与电子在空间上的热交换，第二项是电子-晶格的耦合项，代表电子和晶格之间的热交换；式(6)左侧为晶格能量的时间演化，右侧第一项为晶格热传导项，代表晶格和晶格之间的热交换，第二项也是电子-晶格的耦合项。

然而，在激光照射早期，上述模型具有较强的非热特性，动力学主要由非热电子分布控制，只有当电子热化完成后，双温模型的描述才是准确的。为了克服这一局限，不少研究者将双温模型与玻尔兹曼传输方程结合，聚焦于基本散射机制的详细描述。特别是 Sun 等[8]用三个耦合微分方程分别处理了电子分布的非热部分。Lisowski 等[9]提出了双温模型的改进，包括非热电子弹道能量传输的详细分析。由于电子-电子和电子-声子碰撞，瞬时非热分布可以用下式描述弛豫时间近似：

$$\frac{\partial N}{\partial t}=-\frac{\partial N}{\tau_{ee}}-\frac{\partial N}{\tau_{ep}} \tag{8}$$

式中，N 为非热电子密度，τ_{ee}，τ_{ep} 分别为电子-电子弛豫时间和电子-声子弛豫时间。

为更好地描述 TCO 材料中超快非线性光学的响应过程，可采用双温模型进行分析。对于超短激光脉冲，如飞秒激光，脉冲持续时间非常短，导致其扩散深度很小，热扩散效应也会比较微弱，可不考虑，即式(5)，(6)右侧第一项在计算过程中可以忽略不计。

据此，可以列出电子与晶格的温度变化微分方程组：

$$C_e\frac{\partial T_e}{\partial t}=-g_{ep}(T_e-T_l)+\frac{N}{2\tau_{ee}} \tag{9}$$

$$C_l\frac{\partial T_l}{\partial t}=g_{ep}(T_e-T_l)+\frac{N}{2\tau_{ep}} \tag{10}$$

$$\frac{\partial N}{\partial t}=-\frac{N}{2\tau_{ee}}-\frac{N}{2\tau_{ep}}+P \tag{11}$$

式中，T_e，T_l 分别为电子温度与晶格温度，P 为吸收功率密度。由于 ITO 薄膜在近红外光谱区域具有透明特性，计算吸收率时还需考虑透射率的影响，即：

$$P=(1-R-T)I_0\alpha\exp\left[-4\ln 2\left(\frac{t-2\tau_p}{\tau_p}\right)^2\right] \tag{12}$$

其中，R，T，α 分别为 τ_p 随波长变化的反射率、透射率和吸收系数，t 为激光脉冲弛豫时间。

接下来，将给出式(9)～(11)中待确定的参量，首先是电子-晶格耦合系数 g_{ep}，它决定了激发电子和晶格振动模式之间的能量交换，可以由式(13)进行计算：

$$g_{ep}=0.562n_e\frac{k_B^2\Theta_D^2v_F}{L_fT_lE_F} \tag{13}$$

式中，n_e 为载流子浓度，k_B 为玻尔兹曼常数，v_F 为费米速度，L_f 为电子自由程，E_F 为费米能。Θ_D 为德拜温度，即激发最高频率声子模式所需要的温度，因此在德拜温度下可以激发所有声子模式，对于 ITO 材料，我们取 $\Theta_D=1\,000$ K。

电子-电子弛豫时间以及电子-声子弛豫时间可以用下式计算：

$$\tau_{ee}=C\left\{\frac{\omega^2}{4\pi^2\omega_p}\left[1+\left(\frac{2\pi k_BT_e}{\hbar\omega}\right)^2\right]\right\}^{-1} \tag{14}$$

$$\tau_{ep}=2\frac{C_e}{g_{ep}} \tag{15}$$

其中，$\omega=2\pi c/\lambda_{ENZ}$ 为激光光束频率，实验中 $\lambda_{ENZ}=1\,100$ nm。ω_p 为等离子体频率。在式(14)中存在一个比例系数 C，用于确保在热平衡（$T_e=T_l=300$ K）状态下测量的 Drude 阻尼参数 $\gamma=1/\tau_{ee}+1/\tau_{ep}$。$C_l$ 为晶格热容，它与晶格温度之间呈现强的依赖关系。然而，当晶格温度较小时，晶格热容量渐近接近一个常值，此处取 $C_l=2.54\times10^6$ J/(m^3·K)。对于自由电子的热容 C_e，其为电子温度的函数，当电子温度比费米温度小时，电子热容的值可以表示为

$$C_e = \frac{3\pi^2 n_e k_B T_e}{\sqrt{36T_F^2 + 4\pi^4 T_e^2}} \tag{16}$$

根据以上参数，求解式(9)～(11)双温模型微分方程组，可以得到 ITO 薄膜内部，电子温度 T_e 以及晶格温度 T_l 随时间的变化曲线，如图 3 所示，电子温度最大值为 1 450 K。

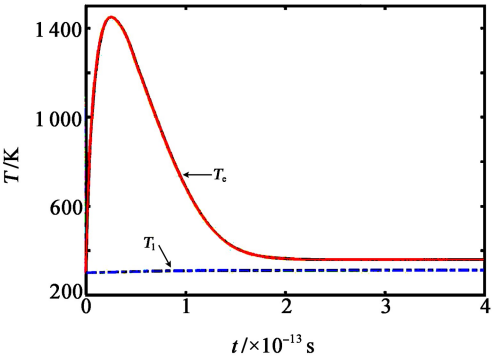

图 3 电子温度 T_e 和晶格温度 T_l 的时间演化曲线

2.2 等离子体频率随电子温度变化规律

由于 ITO 薄膜具有非抛物导带[10]的性质，接下来将通过理论模型分析 ITO 材料等离子体频率 ω_p 移动的物理机制。ITO 薄膜中存在自由电子，其由于集体振荡产生的电子密度分布可以表示为

$$n(\boldsymbol{r},t) = n_0 + \delta n(\boldsymbol{r},t) \tag{17}$$

$$\delta n(\boldsymbol{r},t) = \int \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{4\pi^3}\delta f(\boldsymbol{r},t) \tag{18}$$

根据电磁学的相关对应关系，自由电子气的电场和电势之间的关系为

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = -\nabla\varphi(\boldsymbol{r},t) \tag{19}$$

$$\nabla^2\varphi(\boldsymbol{r},t) = -\left(-\frac{e}{\varepsilon_0}\right)\delta n(\boldsymbol{r},t) \tag{20}$$

在外部电场力作用下，自由电子的线性无碰撞玻尔兹曼方程为

$$\frac{\partial\delta f(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \frac{\partial\delta f(\boldsymbol{r},t)}{\partial \boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{v} + \frac{\partial f_{FD}}{\hbar\partial\boldsymbol{k}}\cdot\boldsymbol{F} = 0 \tag{21}$$

式中，f_{FD} 为费米-狄拉克分布函数，由电势的空间和时间表达式 $\varphi(\boldsymbol{r},t) = \varphi(\boldsymbol{q})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_p t + \mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}$，可得：

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q}) = -\mathrm{i}\boldsymbol{q}\varphi(\boldsymbol{q}) \tag{22}$$

$$\varphi(\boldsymbol{q}) = -\frac{e}{\varepsilon_0 q^2}\delta n(\boldsymbol{q}) \tag{23}$$

$$\delta f(\boldsymbol{q}) = \mathrm{i}\frac{\partial f_{FD}}{\partial E}\frac{\mathrm{e}\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})\cdot v}{(\omega_p - \boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{v})} \tag{24}$$

式中 $\boldsymbol{v} = \frac{\partial E}{\hbar\partial\boldsymbol{k}}$，联立(21)至(24)可最终得到：

$$\frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2}\int\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{4\pi^3}\left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E}\right)\frac{qv\cos\theta}{(\omega_p - qv\cos\theta)} = 1 \tag{25}$$

式中，E 为对应导带最小值的电子能量，$\boldsymbol{E}$ 为电场强度。在等离子波矢 $|\boldsymbol{q}|$ 很小时，可以将式(24)展开，得：

$$\frac{\mathrm{e}^2}{\varepsilon_0 q^2}\int\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{4\pi^3}\left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E}\right)\left[\left(\frac{qv\cos\theta}{\omega_p}\right) + \left(\frac{qv\cos\theta}{\omega_p}\right)^2 + \cdots\right] = 1 \tag{26}$$

在对角度积分时，奇数项为零，若只保留到二阶项，可以得到等离子体频率表达式为

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{2\pi^2}\int_0^\pi \mathrm{d}\theta\sin\theta\cos^2\theta\int_0^\infty \mathrm{d}k k^2 v^2\left(-\frac{\partial f_{FD}}{\partial E}\right) \tag{27}$$

根据 Kane 的半导体模型[11-12]，我们可以把 ITO 材料的导带电子的色散关系 (E,k) 表示为

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E + \frac{E^2}{E_g} \tag{28}$$

其中，E_g 为导带非抛物性参数，E_g 越小非抛物性越强，当 $E_g \to \infty$ eV 时，转变为抛物导带情况。式中的有效电子质量 m 和 $1/E_g$ 决定了导带结构，对于实验中选用的 ITO 薄膜，$m = 0.6\ m_e$，$1/E_g = 0.059\ 1\ \mathrm{eV}^{-1}$。将式(28)左右两边对 k 求导，可得电子速度表达式为

$$v = \frac{\partial E}{\hbar\partial k} = \frac{\hbar k}{m(1 + 2E/E_g)} \tag{29}$$

将式(29)代入式(27)中，可消去 v，最终等离子体频率可化简得：

$$\omega_p(T_e) = \frac{e^2}{3m\varepsilon_0\pi^2}\int_0^\infty \mathrm{d}E(1+2CE)^{-1}\left(\frac{2m}{\hbar^2}(E + CE^2)\right)^{\frac{3}{2}}\left(-\frac{\partial f_{FD}(E,\mu(T_e),T_e)}{\partial E}\right) \tag{30}$$

从物理意义上理解，在激光照射下，电子温度升高，引起等离子体频率的变化，代入电子温度最大值，可求得在该温度下的等离子体频率。随着等离

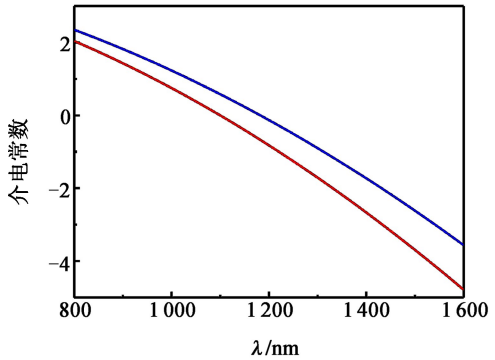

图 4 介电常数变化曲线偏移

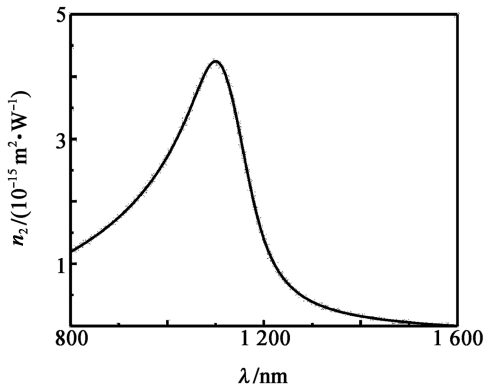

图 5　等离子体频率 ω_p 的偏移导致折射率变化的规律

子体频率的变化，介电常数变化曲线发生偏移，如图 4 所示，图中红色线为原介电常数，蓝色线为等离子体频率变化后的介电常数。据此，我们可以求得激光照射前后 ITO 薄膜折射率的变化规律，如图 5 所示。根据 $n_2=\Delta n/I_0$ 即可求出 ITO 薄膜的非线性折射率。在介电常数近零波长(1 100 nm)处，存在非线性折射率最大值，$n_2=4.66\times10^{-15}\ m^2/W$。

3　结论与展望

本文研究了单层 ITO 薄膜非线性响应的测量与计算，首先运用 Drude 模型描述了 ITO 材料的线性响应，求出实验中所用的 ITO 材料的介电常数与波长的依赖关系。通过双温模型计算在脉冲激光照射下，ITO 薄膜的非线性响应过程：由于强光照射，ITO 薄膜内部的电子温度显著升高，由此可计算出等离子体频率随电子温度的变化，进而求出折射率的变化，最终通过 $n_2=\Delta n/I_0$ 求出材料的非线性折射率。利用文中选取 ITO 薄膜结构的相关参数，可计算出其非线性折射率 $n_2=4.66\times10^{-15}\ m^2/W$。由此可以解释在激光照射下 Kerr 非线性效应产生的机理，并可以最终预测在不同激光光强照射下，材料折射率的变化规律。

由于仅在相对较窄的 ENZ 波段范围内，材料才具有较大的非线性响应，这在一定程度上限制了非线性光学器件的光谱应用范围。可以通过 ENZ 模式[13]与其他模式的强耦合实现宽带的非线性光学效应增强。

参考文献：

[1] Liberal I, Engheta N. Near-zero refractive index photonics [J]. Nature Photonics, 2017, 11(3): 149-158.

[2] Luk T S, Ceglia D D, Sheng L, et al. Enhanced third harmonic generation from the epsilon-near-zero modes of ultrathin films[J]. Appl. Phys. Lett., 2015, 106(15): 737-134.

[3] Capretti A, Wang Y, Engheta N, et al. Enhanced third-harmonic generation in Si-compatible epsilon-near-zero indium tin oxide nanolayers[J]. Opt. Lett., 2015, 40(7): 1500-1503.

[4] Caspani L, Kaipurath R, Clerici M, et al. Enhanced nonlinear refractive index in epsilon-near-zero materials[J]. Phys. Rev. Lett., 2016, 116(23): 233901.

[5] Zhou Y, Alam M Z, Karimi M, et al. Broadband frequency translation through time refraction in an epsilon-near-zero material[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2180.

[6] Anisinov S I, Kapeliovich B L, Perel'Man T L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses [J]. J. of Experimental and Theoretical Physics, 1974, 39(2): 375-377.

[7] Carpene E. Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two-temperature model[J]. Phys. Rev. B, 2006, 74(2): 4301.

[8] Sun C K, Vallée F, Acioli L H, et al. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold[J]. Phys. Rev. B. Condens Matter, 1994, 50(20): 15337-15348.

[9] Lisowski M, Loukakos P A, Bovensiepen U, et al. Ultra-fast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)[J]. Appl. Phys. A, 2004, 78(2): 165-176.

[10] Peijun, Schaller, Richard D, et al. Ultrafast switching of tunable infrared plasmons in indium tin oxide nanorod arrays with large absolute amplitude[J]. Nature Photonics, 2016, 10(4): 267-273.

[11] Kane E O. Band structure of indium antimonide[J]. J. of Physics and Chemistry of Solids, 1957, 1(4): 249-261.

[12] Pisarkiewicz T, Kolodziej A. Nonparabolicity of the conduction band structure in degenerate tin dioxide[J]. Physica Status Solidi, 2010, 158(1): K5-K8.

[13] 杨明莉，陈溢杭. 介电常数近零模式与表面声子极化模式的耦合杂化研究[J]. 半导体光电，2020，41(4)：523-526.
Yang M L, Chen Y H. Study on the coupling hybrid of dielectric constant near zero mode and surface phonon polarization mode[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2020, 41(4): 523-526.

作者简介：

郭绮琪(1995—)，女，广州人，硕士研究生，主要从事微纳光学、非线性光学等研究；

陈溢杭(1979—)，男，广州人，博士，教授，主要从事光子晶体、微纳光学的研究。