

Ермолаев Георгий Алексеевич

**Широкополосные оптические свойства двумерного и
объемного дисульфида молибдена для фотонных
применений**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2022

Работа выполнена в лаборатории нанооптики и плазмоники центра фотоники и двумерных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: Волков Валентин Сергеевич – к. ф.-м. наук

Научный консультант: Арсенин Алексей Владимирович к. ф.-м. наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится **29 сентября 2022г. в 13 часов 00 минут** на заседании диссертационного совета ЛФИ.01.04.07.016, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ, Физтех)

по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ, Физтех и на сайте организации <https://mipt.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета**

Кузьмичев Павел Константинович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Двумерные и слоистые материалы обладают целым рядом преимуществ по сравнению с существующими технологиями для оптоэлектронных и фотонных применений благодаря сильному взаимодействию со светом и возможностью электрического контроля свойств материала [1]. Например, были продемонстрированы переключаемые ультратонкие плоские линзы нанометровой толщины вплоть до монослоя [2]. К тому же постоянно появляющиеся двумерные и слоистые материалы, число которых уже превышает 5000, добавляют функциональности и вариативности в активно развивающуюся двумерную тематику. В случае фотонных применений особый интерес вызвали дихалькогениды переходных металлов с общей структурой MX_2 , где М это переходный металл, обычно молибден (Mo) или вольфрам (W), а X обозначает атом халкогена: сера (S), селен (Se) или теллур (Te). Среди них дисульфид молибдена (MoS_2) является наиболее популярным для исследований благодаря своей высокой стабильности и возможности синтеза как в виде объемных кристаллов, так и монослоев, а также широкой доступности высокочистых природных кристаллов. Дихалькогениды переходных металлов обладают уникальным сочетанием физических свойств: атомарная толщина, прямая запрещенная зона, сильная спин-орбитальная связь и рекордное взаимодействие со светом [3]. Эти характеристики делают данные материалы перспективными для приложений оптоэлектроники и фотоники [4]: солнечных элементов, сверхчувствительных фотодетекторов, сенсорах, оптических модуляторов и лазеров. При таком широком спектре решаемых задач становится необходимым точное знание свойств материалов, например, в случае фотонных применений требуется определение оптических констант в ультрашироком диапазоне частот.

Оптические свойства двумерных дихалькогенидов переходных металлов в основном определяются экситонами, связанные пары электрона и дырки [5]. Уменьшенная размерность и слабое диэлектрическое экранирование окружающей среды (обычно воздух) и подложки (обычно диоксид кремния) обеспечивают сильное кулоновское взаимодействие между заряженными квазичастицами [6]. В результате дихалькогениды переходных металлов имеют очень высокую энергию связи экситонов ($E_{\text{binding}} \sim 500$ мэВ), что гораздо больше энергии тепловых флуктуаций ($k_B T \sim 26$ мэВ) при комнатной температуре. По этой причине дихалькогениды переходных металлов являются перспективной платформой для экситонных устройств следующего поколения [7]. Однако сложная экситонная структура дихалькогенидов переходных металлов, в том числе и MoS_2 , сильно затрудняет исследование этих материалов и замедляет развитие устройств на их основе. В дополнении результаты различных работ по оптическим константам MoS_2 показывают разные значения диэлектрической функции вплоть до 50% разницы, хотя и демонстрируют схожую форму оптического отклика [8]. Это происходит главным образом по двум причинам: (i) существующие подходы определения оптических констант достаточно сложны и не учитывают

особенности двумерных материалов и (ii) сильное различие свойств двумерных структур даже для одного и того же материала, поскольку метод синтеза и диэлектрическое окружение могут заметно менять морфологию, кристалличность, дефектность и электрический и оптический отклик двумерного материала. Таким образом, необходима быстрая, надежная и воспроизводимая методика определения оптических свойств MoS_2 и других дихалькогенидов переходных металлов.

Помимо определения свойств двумерных материалов исследователи и инженеры сталкиваются с огромными трудностями в их практическом внедрении [9]. Одной из таких ключевых проблем фотонных задач является небольшой набег оптической фазы $\Delta\varphi$ внутри двумерного материала из-за его атомарной толщины $t_{2D} \sim 0,7$ нм. Грубая оценка ($\Delta\varphi = 2\pi t_{2D} n_{2D} / \lambda$) дает $\Delta\varphi \sim 0,01\pi$, что гораздо ниже требуемого $\Delta\varphi \sim \pi$ для фотоники, и объясняет низкую эффективность (всего $\sim 1\%$) текущих двумерных оптических элементов. Следовательно, требуются новые технологии создания изменения фазы на π на атомарном масштабе. Примечательно, что влияние подложки на общий отклик часто упускается из виду. В то же время двумерные материалы почти всегда сопровождаются подложкой, что подсказывает на использование подложки для достижения значительного изменения оптической фазы посредством двумерного материала. Более того стандартная подложка SiO_2/Si , где слой оксида кремния создает интерференционную картину, которая может быть использована для усиления оптических эффектов в двумерном материале [10]. Следовательно, исследования взаимного влияния подложки на изменение оптической фазы двумерным материалом (например, MoS_2) является перспективным для решения текущих проблем двумерной оптики.

Следующим важным вопросом является оптические константы объемного MoS_2 , интерес к которому сильно возрос благодаря двумерному MoS_2 . Интересно, что объемный MoS_2 и другие дихалькогениды переходных металлов тоже показали множество преимуществ для своего применения в фотонике: высокий показатель преломления, экситоны, гигантская анизотропия и совместимость с технологиями комплементарных структур металл-оксид-полупроводник [11]. Очевидно, для эффективного использования объемного MoS_2 критически важно измерить анизотропный диэлектрический тензор, поскольку он определяет размер фотонной структуры и ее рабочие характеристики. Хотя в недавней работе [12] удалось определить анизотропные оптические свойства MoS_2 на длине волны 1530 нм, величины диэлектрического тензора остаются неизвестными для остальных длин волн. По большей части это обусловлено двумя обстоятельствами: (i) малый размер объемного MoS_2 , так как на данном этапе он получается механической эксфолиацией; (ii) высокий показатель преломления $n \sim 4$ в плоскости слоев кристалла, который приводит к малому взаимодействию электрического поля с перпендикулярной слоям диэлектрической составляющей в связи с рефракцией света (например, в эллипсометрической конфигурации падающий свет при угле падения $\theta = 80^\circ$ преломляется до всего лишь $\theta = 14^\circ$, согласно закону Снелла). Таким образом, перед ученым сообществом ставится задача разработки методики определения анизотропного диэлектрического тензора дисульфида молибдена и

других дихалькогенидов переходных металлов.

Цель диссертационной работы

Целью работы является разработка эллипсометрического подхода определения диэлектрической функции монослоев и объемных дихалькогенидов переходных металлов на примере дисульфида молибдена в широком диапазоне частот, а также разработка фотонных применений дисульфида молибдена и других дихалькогенидов переходных металлов.

Объектами исследования являются монослои MoS_2 , другие дихалькогениды переходных металлов (PdSe_2 и WS_2) и графен, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы; флейки MoS_2 , полученные из кристалла MoS_2 механической эксфолиацией на стандартную подложку SiO_2/Si .

Научная новизна диссертационной работы

- Предложен метод анализа эллипсометрических спектров MoS_2 и других дихалькогенидов переходных металлов на основе осцилляторной модели Таух-Лоренца, которая учитывает экситонную природу оптического отклика этих материалов.

- Впервые измерены оптические константы двумерного и объемного дисульфида молибдена в ультрашироком спектральном диапазоне: от ультрафиолета (290 нм) до среднего инфракрасного излучения (3300 нм).

- Удалось пронаблюдать переход темного экситона в светлый, вызванный наличием молекул тетракалийной соли перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты.

- Разработана методика на основе визуализирующей спектральной эллипсометрии и рассеивающей оптической ближнепольной микроскопии определения анизотропии слоистых кристаллов (в том числе MoS_2 и других дихалькогенидов переходных металлов) с оптической осью перпендикулярной слоям кристалла.

- Впервые количественно измерена оптическая анизотропия объемного дисульфида молибдена, которая оказалась рекордной (достигающей значения 3) среди известных анизотропных кристаллов.

- Предсказана и экспериментально продемонстрирована возможность преодоления дифракционного предела в волноведущих структурах на базе дихалькогенидов переходных металлов.

- Разработан способ усиления взаимодействия света с двумерными и атомарно тонкими материалами. В частности, достигнуто изменение оптической фазы на π при взаимодействии с двумерными материалами и продемонстрировано применение данного подхода для ультрачувствительных биосенсоров с фазовой чувствительностью $7,5 \cdot 10^4$ градусов на единицу изменения показателя преломления.

Научная и практическая значимость результатов работы

Предложенные методы определения оптических констант дихалькогенидов переходных металлов предоставляют быстрый, надежный и бесконтактный способ определения свойств этих материалов, что позволяет сделать точный расчет

характеристик оптоэлектронных и фотонных устройств на их основе. В частности, было обнаружено, что двумерный и объемный дисульфид молибдена не имеют потерь в широком спектральном диапазоне (от 1240 до 3300 нм) и при этом имеют высокий показатель преломления (около 4), что делает их отличными кандидатами для приложений диэлектрической нанофотоники. В частности, было показано достижение эффекта топологической темноты, позволивший создать сверхчувствительный биосенсор с фазовой чувствительностью $7,5 \cdot 10^4$ градусов на единицу изменения показателя преломления. Также обнаруженная рекордная оптическая анизотропия (более 1,5) в кристалле дисульфида молибдена позволила преодолеть дифракционный предел в кремниевых волноводах на интегральной схеме, что открывает совершенно новые перспективы развития интегральных схем на базе анизотропных материалов.

Личный вклад автора

Все основные результаты диссертации получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Соискателем проведены все оптические измерения, получение образцов, обработка и интерпретация всех экспериментальных данных. Автором осуществлялась разработка методик получения оптических констант и теоретическое обоснование полученных результатов. Соискатель принимал активное участие во всех стадиях выполнения работ: постановка задачи, подготовка образцов, калибровка приборов, измерения, обработка данных, презентация результатов и написание статей.

Основные методы исследования

Экспериментальными методами, которые применяются в работе, являются визуализирующая спектральная эллипсометрия, рассеивающая оптическая ближнепольная микроскопия, оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская дифракция, спектроскопии отражения и пропускания света, спектроскопия комбинационного рассеяния света и механическая эксфолиация. Для расчета многослойных структур использовался метод матриц переноса для анизотропных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Метод определения оптических констант (показатель преломления n и коэффициент экстинкции k) монослоев MoS_2 и других дихалькогенидов переходных металлов в ультрашироком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до среднего инфракрасного спектрального интервала (290 – 3300 нм).
- 2) Метод определения оптической анизотропии одноосных слоистых кристаллов (в том числе MoS_2 и других дихалькогенидов переходных металлов) с оптической осью перпендикулярной слоям кристалла в ультрашироком диапазоне длин волн от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного спектрального интервала (360 – 1700 нм).

- 3) Интегральная схема, преодолевающая дифракционный предел $\lambda/2n_{\text{core}}$ (λ – длина волны света; n_{core} – показатель преломления ядра волновода) в стандартных кремниевых волноводах, на основе дихалькогенидов переходных металлов.
- 4) Способ увеличения взаимодействия света с двумерными материалами для достижения изменения оптической фазы на π , а также создание на основе этого эффекта сверхчувствительно биосенсора с фазовой чувствительностью $7,5 \cdot 10^4$ градусов на единицу изменения показателя преломления.

Достоверность экспериментальных результатов

Достоверность всех экспериментальных результатов исследования обеспечивается использованием апробированных и калиброванных современных измерительных приборов, тестовыми измерениями стандартных образцов, воспроизводимостью результатов измерения. Достоверность полученных в результате экспериментов диэлектрических функций подтверждается квантовомеханическими расчетами и сравнением с теоретическими моделями, предложенными в предыдущих работах. Достоверность полученных оптических свойств MoS_2 и других дихалькогенидов переходных металлов обеспечивается согласием различных экспериментальных методик (эллипсометрия, спектроскопии отражения и пропускания, рассеивающая ближнепольная микроскопия) друг с другом, а также с теоретическими предсказаниями. Сформулированные в диссертации выводы получили квалифицированную апробацию на международных и российских конференциях, их достоверность подтверждается публикациями результатов исследований в международных рецензируемых научных журналах по тематике исследований.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 5 российских и 12 международных конференциях в виде устных и стендовых докладов: на ежегодной конференции МФТИ в рамках секций «Фотоники и двумерных материалов» и «Нанооптики и спектроскопии». На международных конференциях SPb POEM (Россия), ICSE-8 (Испания), METANANO (2019, 2020, 2021), 2D Materials Congress (Россия), Nanolight (Испания), Graphene EXPO (онлайн), Graphene Week (онлайн), Nanophotonics of 2D Materials (онлайн), Biosymposium (онлайн).

Публикации по тематике работы

По материалам диссертации опубликовано 23 публикаций, из них 23 – входят в базу цитирования WoS и 23 – в базу цитирования Scopus, 16 статей в рецензируемых журналах и 8 – в сборниках международных конференций. 23 публикаций входят в список изданий, рекомендованных ВАК для публикации материалов кандидатских и докторских диссертаций.

СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, указаны ее цели и задачи,

научная новизна, практическая значимость работы, основные методы исследования и положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой аналитический обзор, посвященный физико-химическим свойствам двумерного и объемного дисульфида молибдена, которые в основном определяют их оптический отклик. Также описаны основные способы оптической характеристики дисульфида молибдена и других дихалькогенидов переходных металлов, преимущества и недостатки существующих оптических методик, потенциальные применения MoS_2 в фотонике и оптоэлектронике. В разделе 1.1 приводится кристаллическая решетка и зонная структура дисульфида молибдена. Интересно, что количество слоев MoS_2 определяет характер полупроводниковых свойств этого материала: в двумерном состоянии является прямозонным, в то время как объемный MoS_2 непрямозонный.

В разделе 1.2 приводятся основные методы получения дисульфида молибдена. Они делятся на два типа: методы синтеза «сверху-вниз» и «снизу-вверх». В подходе «сверху-вниз» макроскопический объект (например, кристалл MoS_2) подвергают внешней обработке для получения заданной геометрии. В случае MoS_2 наиболее распространённым и популярным способом является механическая эксфолиация, где при помощи скотча получают монослои MoS_2 . В результате получают высококачественные образцы, но с малыми латеральными размерами (< 100 мкм), что ограничивает механическую эксфолиацию научно-фундаментальными задачами. Для масштабирования MoS_2 отлично подходит технологии синтеза «снизу-вверх», работающих на больших площадях (~ 1 см²) с помощью процессов самосборки. В случае слоистых материалов, в том числе MoS_2 , наиболее развитыми методами благодаря своей относительной простоте и универсальности подхода «снизу-вверх» стали химическое осаждение из газовой фазы и молекулярно-лучевая эпитаксия. Химическое осаждение из газовой фазы наиболее привлекательно для промышленного внедрения MoS_2 из-за дешевизны технологии, хотя данная технология приводит к малым размерам кристаллитов и, как следствие, невысокому качеству материалов. Напротив, молекулярно-лучевая эпитаксия требует дорогостоящего оборудования, зато приводит к высокой кристалличности образцов со свойствами, сравнимыми с эксфолированными образцами. Как следствие, оптические свойства MoS_2 могут отличаться от метода синтеза (механическая эксфолиация, химическое осаждение из газовой фазы или молекулярно-лучевая эпитаксия). Более того, даже одна и та же технология роста при использовании разных параметров (температура, прекурсоры и т.д.) может привести к совершенно различным характеристикам MoS_2 . Следовательно, для успешного развития фотонных и оптоэлектронных устройств на базе MoS_2 требуется стандартизация оптической характеристики MoS_2 .

С этой целью в разделе 1.3 приводится анализ публикаций о физических механизмах взаимодействия света с двумерным и объемным MoS_2 . Кратко, для монослоя дисульфида молибдена и других дихалькогенидов переходных металлов характерно образование связанных электрон-дырочных пар, экситонов, обусловленных двумерной размерностью материала. Важным параметром экситонов является энергия связи, которая составляет около 500 мэВ для MoS_2 и

намного превышает энергию температурных флуктуаций ($k_B T \sim 26$ мэВ). По этой причине экситоны определяют диэлектрическую функцию материала и ответственны за сильное поглощение видимого света ($\sim 10\%$) даже для одного слоя MoS_2 . Также в разделе 1.3 приводится краткий обзор достоинств и недостатков современных способов определения оптических констант слоистых материалов: спектроскопия микропропускания и микроотражения света, спектральная эллипсометрия и рассеивающая оптическая ближнепольная микроскопия. Помимо этого, исследуются причины низкой эффективности ($\sim 1\%$) современных оптических устройств на основе двумерных материалов. Было обнаружено, что ключевой проблемой является малое накопление оптической фазы внутри двумерного материала из-за его атомарной толщины $t \sim 0,7$ нм. Действительно, геометрическое накопление оптической фазы $\Delta\varphi$ определяется выражением $\Delta\varphi = 2\pi n t / \lambda$, где n – показатель преломления материала и λ – длина волны света, которое в двумерном случае для видимого света дает $\Delta\varphi \sim 0,01\pi$, что как раз составляет 1% от требуемого значения $\Delta\varphi \sim \pi$. В заключении раздела 1.3, отмечается, что слоистые материалы к тому же должны обладать гигантской оптической анизотропией. Она, главным образом, связана с принципиальным различием взаимодействия атомов вдоль слоев материала (ковалентная связь) и перпендикулярно слоям (Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие). Тем не менее из-за огромного количества экспериментальных трудностей (малый размер образцов, высокий показатель преломления вдоль слоев, слабая чувствительность к внеплоскостной компоненте диэлектрического тензора и т.д.) до сих пор оптическая анизотропия MoS_2 не была измерена. В итоге, в первой главе формулируются основные задачи диссертации: (i) разработка методики определения оптических констант двумерного MoS_2 ; (ii) предложить новый способ достижения больших изменений ($\sim \pi$) оптической фазы при взаимодействии света с двумерным материалом; (iii) определить количественно оптическую анизотропию объемного MoS_2 .

Вторая глава включает в себя подробное описание материалов (раздел 2.1), образцов, оборудования и методов, использованных при выполнении диссертационной работы. В разделе 2.2. кратко приведены параметры вспомогательных экспериментальных методик, которые использовались для характеристики образцов и верификации их элементного состава: оптическая визуализация образцов; атомно-силовая микроскопия; растровая электронная микроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; рентгеновская дифракция; спектроскопия отражения; спектроскопия комбинационного рассеяния света; спектроскопия пропускания. Отдельный раздел 2.3 был посвящен основной методике, использующейся в работе для нахождения оптических констант монослоев MoS_2 , – спектральная эллипсометрия. Описан алгоритм нахождения оптических констант двумерного MoS_2 и других дихалькогенидов переходных металлов. Идея алгоритма базируется на экситонной природе диэлектрической функции дихалькогенидов переходных металлов. Также в разделах 2.4 и 2.5 описаны визуализирующая спектральная эллипсометрия и алгоритм нахождения оптической анизотропии слоистых материалов, в том числе и MoS_2 . В разделе 2.6

детально описаны измерения рассеивающим оптическим ближнепольным микроскопом и анализ волноводных мод MoS_2 , которые использовались для верификации результатов анизотропных оптических констант MoS_2 , полученных из эллипсометрии.

Третья глава посвящена анализу диэлектрической функции двумерного MoS_2 и следствиям описания оптического отклика дисульфида молибдена и других дихалькогенидов переходных металлов через осцилляторы Таух-Лоренца, описывающие экситонный вклад (рисунок 1а). В разделах 3.1 и 3.2 показаны оптические константы, найденные при помощи предложенного в главе 2 алгоритме. Как и ожидалось, модель Таух-Лоренца отлично описывает экситонный отклик, а параметры модели дают представление о свойствах экситонов, как, например, положение критических точек, представленных на рисунке 1b. В добавок, разработанная методика позволила выявить два новых экситонных пика в районе 2,3 эВ (540 нм) и 3,5 эВ (354 нм), физическое происхождение которых объяснено в разделах 3.4 и 3.5, соответственно. Оказалось, что пик в районе 2,3 эВ связан с возбужденными состояниями А- и В-экситонов. К тому же его положение позволяет оценить ширину запрещенной зоны в одночастичном приближении как 2,3 эВ (теория дает точно такое же значение [13]) и энергию связи А- и В-экситонов $E_A^{\text{binding}} \approx E_B^{\text{binding}} = 450$ мэВ (в теории $E_A^{\text{binding}} \approx E_B^{\text{binding}} = 460$ мэВ [13]). Второй же пик (около 3,5 эВ) происходит благодаря переходу экситона из темного состояния (не возбуждаемый светом) в светлое (возбуждаемое светом) в присутствии органических молекул тетракалийной соли перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты.

В **четвертой главе** приводится авторское решение проблемы малого набегу оптической фазы внутри атомарно тонких слоев. Идея расписана в разделе 4.1 и схематично представлена на рисунке 2. Предлагается использование точек нулевого отражения в системе с двумерным материалом (рисунок 2а), которые благодаря пересечению кривой дисперсии материала и поверхности нулевого отражения (рисунок 2b) приобретают топологический заряд (рисунок 2с) и желаемое изменение оптической фазы на π (рисунок 2d). В разделе 4.2 показано экспериментальное подтверждение этого факта на примере атомарно тонких PdSe_2 , MoS_2 , WS_2 и графена и универсальность предложенного подхода, использующего топологические точки нулевого отражения. В последующих разделах 4.3 и 4.4 приводятся приложения разработанной технологии для фотонных применений. В частности, в работе удалось реализовать безмаркерный биосенсор с фазовой чувствительностью $7,5 \cdot 10^4$ градуса на единицу изменения показателя преломления. В заключении главы разделы 4.5 и 4.6 описывают перспективы развития топологического подхода такие как аннигиляция топологических зарядов и топологические заряды высоких порядков.

В **пятой главе** анализируется анизотропный диэлектрический тензор объемного дисульфида молибдена. Во-первых, квантовомеханические расчеты практически в точности воспроизвели результаты анализа эллипсометрических спектров и ближнепольных измерений, как показано на рисунке 3а. Также в разделе 5.1 приводится сравнение оптических свойств MoS_2 с другими широко

используемыми высокорелрактивными полупроводниками и анизотропными диэлектриками. Оказывается, что показатель преломления MoS_2 вдоль кристаллографической ab -плоскости превышает значения стандартных высокорелрактивных материалов, как Si, GaAs и GaSb (рисунок 3b), что делает MoS_2 перспективным для задач фотоники, где требуется показатель преломления $n \sim 4$. В придачу MoS_2 демонстрирует рекордное значение оптической анизотропии Δn , как следует из рисунка 3с. Эта анизотропия происходит из-за того, что вдоль слоев атомы связываются сильными ковалентными связями, а слои, в свою очередь, слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Принципиальное различие в механизме оптического отклика подтверждается и теоретическими расчетами, приведенные в разделе 5.2. Теория показывает, что компонента диэлектрического тензора вдоль слоев лучше описывается микроскопической диэлектрической функцией, в то время как перпендикулярно слоям макроскопической.

Различие показателей преломления MoS_2 между кристаллографическими ab -плоскостью и c -осью составляет $\Delta n \sim 1,5$ в инфракрасной части спектра и даже достигает $\Delta n \sim 3$ в видимом диапазоне частот. Эти значения в несколько раз превышают анизотропию предыдущих рекорсменов BaTiS_3 и h-BN и на порядок выше, чем у классических анизотропных материалов (кальцит и рутил). Следовательно, это открывает совершенно новые возможности для анизотропной нанофотоники, которые описаны в разделах 5.3 и 5.4. Для демонстрации полезности гигантской анизотропии был использован обобщенный эффект полного внутреннего отражения с анизотропным материалом (рисунок 4a-d). В отличие от классического представления, для достижение полного внутреннего отражения требуется только, чтобы перпендикулярная составляющая показателя преломления n_c была меньше показателя преломления среды откуда свет идет вне зависимости от значений плоскостной составляющей n_{ab} . Плоскостная составляющая отвечает только за скорость затухания эванесцентных волн (рисунок 4е). Это позволяет достичь дифракционного предела в системе $\text{MoS}_2/\text{Si}/\text{MoS}_2$ (рисунок 4f), что также было экспериментально подтверждено благодаря рассеивающему оптическому ближнепольному микроскопу (рисунок 4g-m).

В **заключении** обобщаются основные результаты диссертационной работы по оптическим свойствам двумерного и объемного MoS_2 и других дихалькогенидов переходных металлов, а также их приложений.

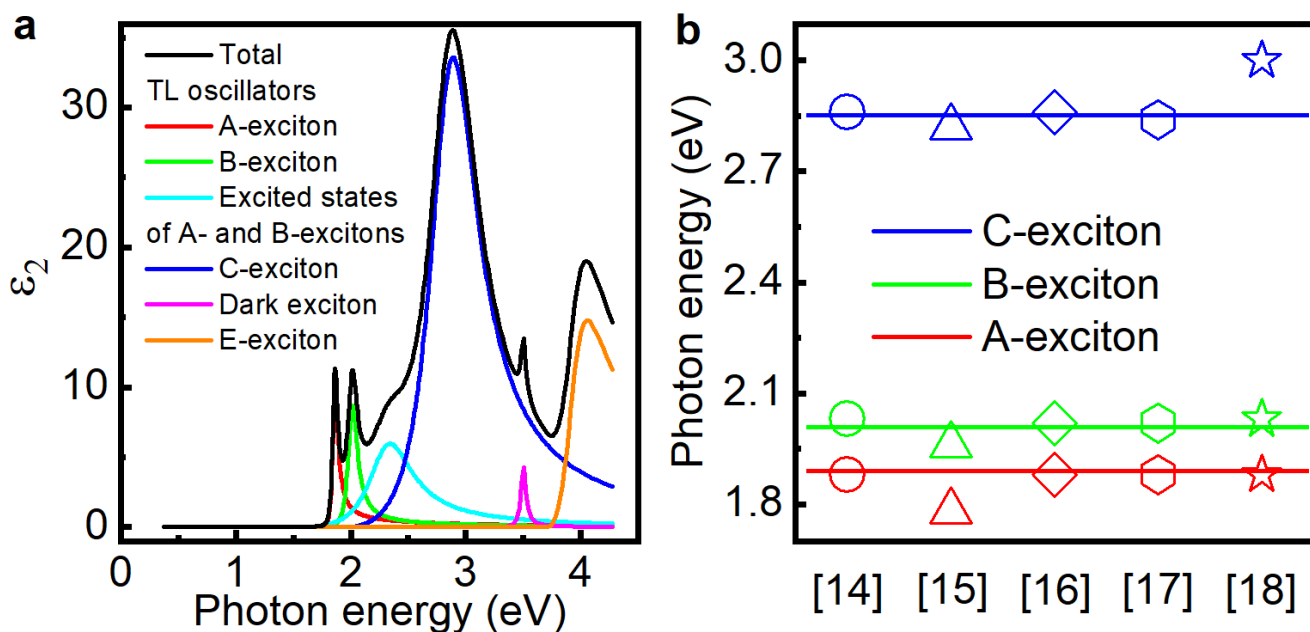


Рисунок 1. Экситонные вклады в диэлектрическую функцию для монослоя MoS_2 с молекулами тетракалийной соли перилена-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты. (a) Мнимая часть диэлектрической функции и вклады отдельных осцилляторов Таух-Лоренца (экситонов) в нее. (b) Сравнение положения критических точек для А-, В- и С-экситонов (сплошные линии), полученных из параметров осцилляторов, и ранее опубликованных экспериментальных [14,15,16] и теоретических работ [17,18].

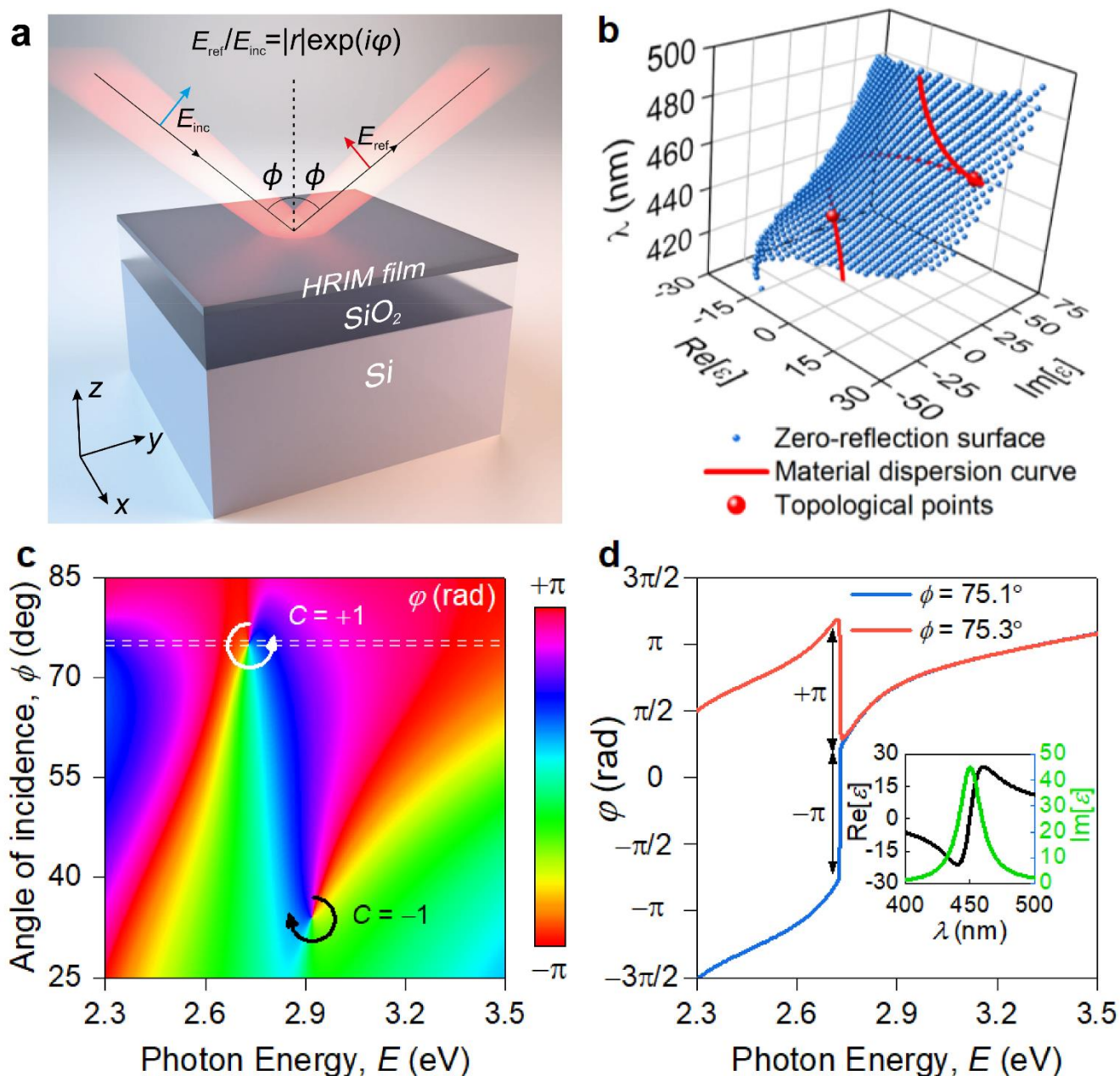


Рисунок 2. Топология фазы отражения вблизи точки сингулярности. (a) Схема обобщенной структуры для наблюдения фазовых сингулярностей, возникающих при взаимодействии мод резонатора Фабри-Перо (280 нм SiO_2/Si) с ультратонкими пленками материала с высоким диэлектрическим откликом (HRIM – high-refractive index material). (b) Точка фазовой сингулярности возникает, когда поверхность нулевого отражения системы HRIM/ SiO_2/Si пересекается с кривой дисперсии материала HRIM. (c) В непосредственной близости от точки нулевого отражения фаза становится сингулярной и приобретает топологический заряд $C = -1$ или $+1$, соответствующие набору фазы -2π или $+2\pi$ при обходе вокруг точки. (d) Фаза имеет противоположный π -градиент для углов немного выше и ниже точки сингулярности (пунктирные линии на панели (c)), что приводит к появлению топологического заряда. Вставка – диэлектрическая проницаемость HRIM, использованная для расчетов панелей (c) и (b).

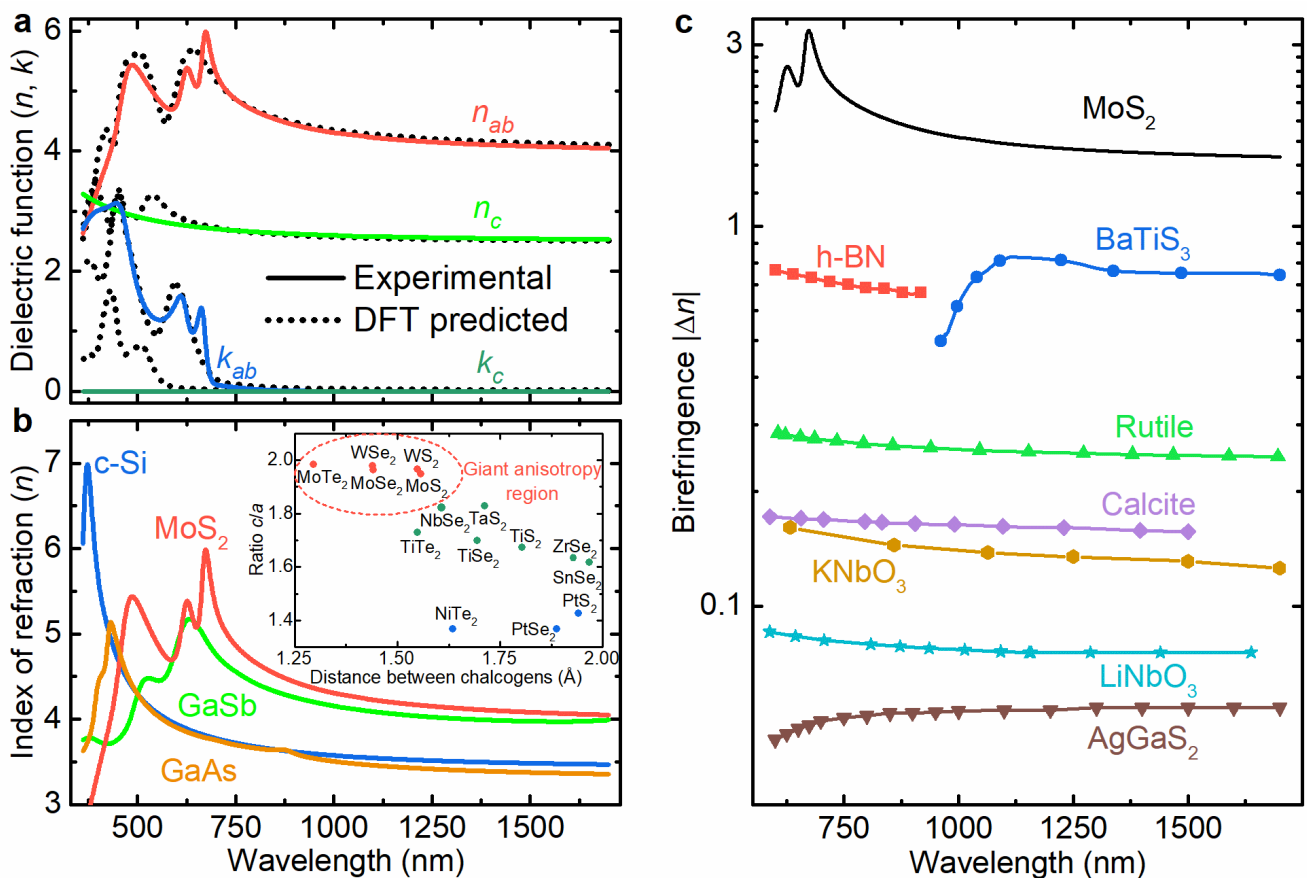


Рисунок 3. Оптическая анизотропия MoS₂. (а) Действительная n и мнимая k части комплексного показателя преломления вдоль кристаллографических ab -плоскости и c -оси. (б) Сравнение показателя преломления MoS₂ вдоль ab -плоскости с другими полупроводниками, широко используемыми в нанофотонике. Вставка показывает сравнение кристаллографических параметров дихалькогенидов переходных металлов.

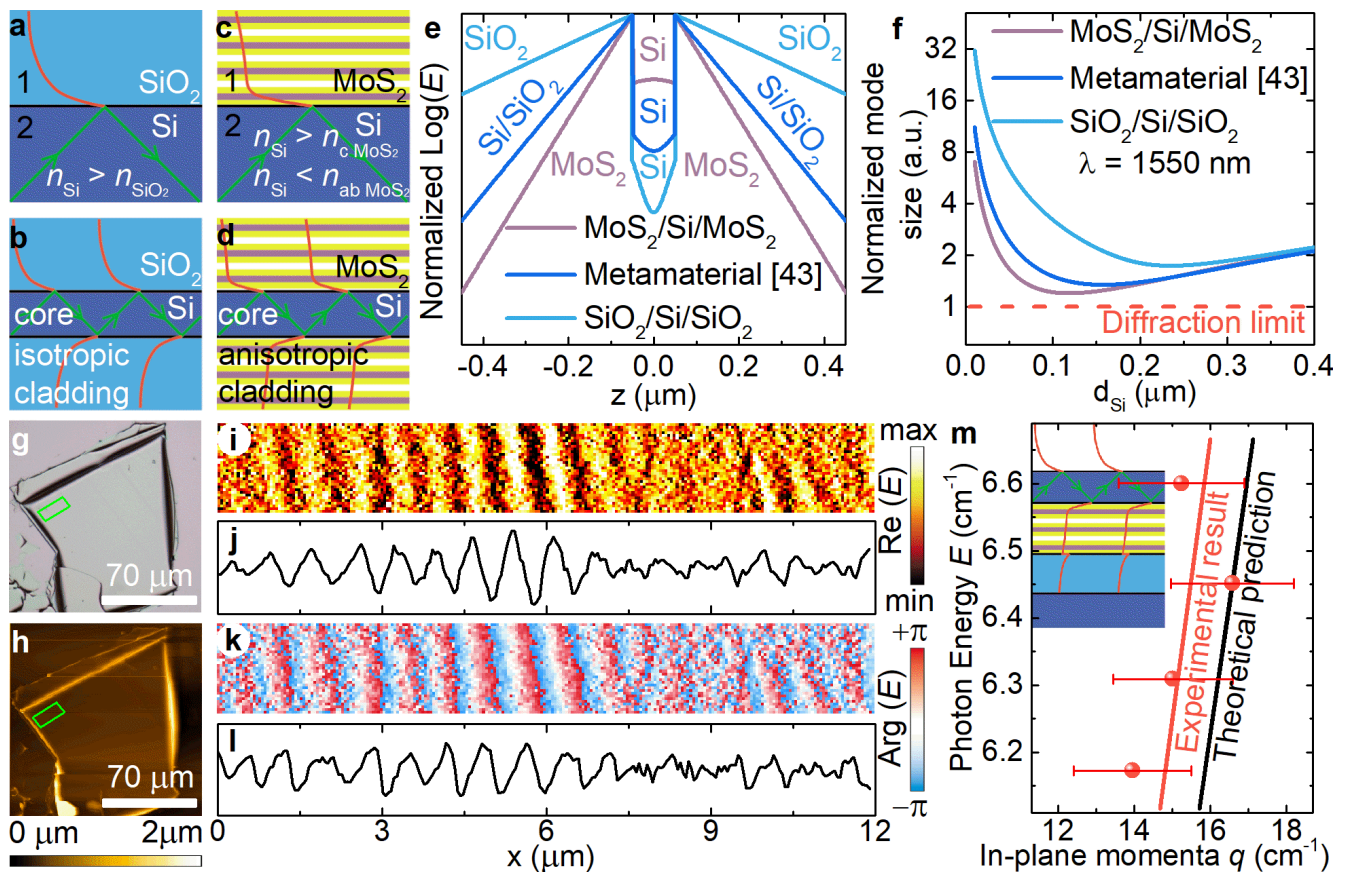


Рисунок 4. (a) Традиционное полное внутреннее отражение света с двумя изотропными средами: больше критического угла свет отражается от границы раздела, создавая затухающую волну в среде с низким показателем преломления. (b) Затухающая волна проникает в материал с низким показателем преломления, что приводит к сильным перекрестным помехам между соседними волноводами. (c) Обобщенное полное внутреннее отражение света: внеплоскостной показатель преломления диэлектрика меньше, чем у изотропного материала, а высокий показатель преломления в плоскости обеспечивает быстрый спад амплитуды электрического поля. (d) Анизотропный материал приводит к образованию планарного волновода с сильным удержанием света. (e) Сравнение распределений электрического поля для различных систем. (f) Зависимость размера моды от толщины ядра волновода для различных систем. (g-h) Оптические и атомно-силовые изображения исследуемого флейка с напыленным кремнием. (i-l) Сканы системы воздух/Si/MoS₂ с рассеивающего оптического ближнепольного микроскопа (m) Сравнение теоретической и экспериментальной дисперсии мод.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В рамках диссертационной работы была разработана универсальная и надежная методика определения оптических констант монослоев дихалькогенидов переходных металлов. Предложенный метод использует спектральную эллипсометрию для получения экспериментальных спектров, которые обрабатываются при помощи модели Таух-Лоренца. При таком подходе используется экситонная природа диэлектрической функции, что одновременно дает возможность находить свойства экситонов в дополнении к оптическим константам. На примере двумерного MoS_2 эта технология была верифицирована и продемонстрировала свою эффективность и полезность. В частности, она позволила определить широкополосные (290 – 3300 нм) оптические константы монослоя MoS_2 , а также энергию связи фундаментальных А- и В-экситонов (~450 мэВ) и ширину запрещенной зоны в одночастичном приближении (~2,3 эВ). Также анализ осцилляторов Таух-Лоренца выявил переход экситона в районе 3,5 эВ из темного состояния в светлый благодаря наличию органических молекул тетракалийной соли 3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты. Как следствие, разработанная методика отлично подходит для стандартизации измерений оптических свойств атомарно тонких дихалькогенидов переходных металлов.

Другим достижением данной диссертационной работы является решение проблемы малого набегу оптической фазы в двумерных структурах. Для этого было предложено использовать топологию точек нулевого оптического отклика (отражение, пропускание или рассеяние). В результате, при помощи эллипсометрических измерений удалось экспериментально пронаблюдать желаемое изменение оптической фазы на π для тонких пленок PdSe_2 , MoS_2 , WS_2 и графена. В свою очередь, это позволило сконструировать безмаркерный биосенсор с рекордной фазовой чувствительностью $7,5 \cdot 10^4$ градусов на единицу изменения показателя преломления. В конечном итоге, предложенная концепция топологических фазовых сингулярностей оказалась универсальной и легко реализуемой для атомарно тонких пленок, что делает ее незаменимой для приложений двумерной плоской оптики.

В случае объемных дихалькогенидов переходных металлов была разработана методика определения анизотропных диэлектрических свойств благодаря объединению преимуществ визуализирующей спектральной эллипсометрии и рассеивающей оптической ближнепольной микроскопии. В результате впервые был измерен количественно диэлектрический тензор MoS_2 в широком диапазоне длин волн (360 – 1700 нм). Оказалось, что MoS_2 имеет одновременно высокий показатель преломления (~4) и гигантскую оптическую анизотропию (~1,5 в инфракрасной области и ~3 в видимой части спектра). Эта комбинация свойств делает MoS_2 перспективным материалом для нанофотоники следующего поколения. Для примера с использованием MoS_2 был реализован планарный волновод, достигающий дифракционный предел. Таким образом, рекордные оптические свойства, найденные в диссертационной работе, открывают новое направление фотоники дихалькогенидов переходных металлов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Ermolaev G.A.**, et al. Giant optical anisotropy in transition metal dichalcogenides for next-generation photonics // *Nat. Comm.* – 2021. – Vol. 12 – P. 854.
2. **Ermolaev G.A.**, et al. Broadband optical properties of monolayer and bulk MoS₂ // *npj 2D Mater. Appl.* – 2020. – Vol. 4 P. 21.
3. **Ermolaev G.A.**, et al. Spectral ellipsometry of monolayer transition metal dichalcogenides: Analysis of excitonic peaks in dispersion // *J. Vac. Sci. Technol. B* – 2020. – Vol. 38 – P. 014002.
4. **Ermolaev G.A.**, et al. Broadband optical constants and nonlinear properties of SnS₂ and SnSe₂ // *Nanomaterials* – 2022. – Vol. 12, – P. 141.
5. **Ermolaev G.A.**, et al. Broadband optical properties of atomically thin PtS₂ and PtSe₂ // *Nanomaterials* – 2021. – Vol. 11 – P. 3269.
6. **Ermolaev G.A.**, et al. Optical constants and structural properties of epitaxial MoS₂ monolayers // *Nanomaterials* – 2021. – Vol. 11 – P. 1411.
7. El-Sayed M.A., **Ermolaev G.A.**, et al. Optical constants of chemical vapor deposited graphene for photonic applications // *Nanomaterials* – 2021. – Vol. 11 – P. 1230.
8. **Ermolaev G.A.**, et al. Excitonic nature of dispersion of two-dimensional transition metal dichalcogenides and effect of annealing on excitons // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2020. – Vol. 1461 – P. 012036.
9. **Ermolaev G.A.**, et al. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films // *Appl. Phys. Lett.* – 2020. – Vol. 116 – P. 231103.
10. **Ermolaev G.A.**, et al. Titania photonic crystals with precise photonic band gap position via anodizing with voltage versus optical path length modulation // *Nanomaterials* – 2019. – Vol. 9 – P. 651.
11. Popkova A.A., Antropov I.M., Tselikov G.I., **Ermolaev G.A.**, et al. Nonlinear exciton-mie coupling in transition metal dichalcogenide nanoresonators // *Laser Photonics Rev.* – 2022.
12. Ishteev A., Konstantinova K., **Ermolaev G.A.**, et al. Investigation of structural and optical properties of MaPbBr₃ monocrystals under fast electron irradiation // *J. Mater. Chem. C* – 2022.
13. Tatamyshevskiy M.K., Yakubovsky D.I., Kapitanova O.O., Solovey V.R., Vyshnevyy A.A., **Ermolaev G.A.**, et al. Hybrid metal-dielectric-metal sandwiches for SERS applications // *Nanomaterials* – 2021. – Vol. 11 – P. 3205.
14. **Ermolaev G.A.**, et al. Spectroscopic ellipsometry of large area monolayer WS₂ and WSe₂ films // *AIP Conf. Proc.* – 2021. – Vol. 2359 – P. 020005.
15. Voronin K.V., **Ermolaev G.A.**, et al. Photogating in graphene field-effect phototransistors: theory and observations // *AIP Conf. Proc.* – 2021. – Vol. 2359 – P. 020034.
16. Khmelevskaia D., Markina D.I., Fedorov V.V., **Ermolaev G.A.**, et al. Directly grown crystalline gallium phosphide on sapphire for nonlinear all-dielectric nanophotonics // *Appl. Phys. Lett.* – 2021. – Vol. 118 – 201101.
17. Drozdov G., Ostanin I., Xu H., Wang Yu., Dimitrica T., Grebenko A., Tsapenko A.P., Gladush Y., **Ermolaev G.A.**, et al. Densification of single-walled carbon nanotube films: mesoscopic distinct element method simulations and experimental validation // *J. Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 128 – P. 184701.
18. Komisar D.A., Krivova G.M., Stebunov Y.V., Yakubovsky D.I., **Ermolaev G.A.**, et al. Optical properties of thin graphene oxide films and their biosensing applications // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2020. – Vol. 1461 – P. 012068.
19. Voronin K.V., **Ermolaev G.A.**, et al. Substrate Effects in Graphene Field-Effect Transistor Photodetectors // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2020. – Vol. 1461 – P. 012188.
20. Yakubovsky D.I., Stebunov Y.V., Kirtaev R.V., **Ermolaev G.A.**, et al., Ultrathin and Ultrasoother Gold Films on Monolayer MoS₂ // *Adv. Mater. Interfaces* – 2019. – Vol. 6 – P. 1900196.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] Manzeli S., Ovchinnikov D., Pasquir D., Yazyev O.V., Kis A. 2D transition metal dichalcogenides // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – Vol. 2 – P. 17033.
- [2] van de Groep J., Song J.-H., Celano U., Li Q., Kik P.G., Brongersma M.L. Exciton resonance tuning of an atomically thin lens // *Nat. Photonics* – 2020. – Vol. 14 – P. 426.
- [3] Wang G., Chernikov A., Glazov M.M., Heinz T.F., Marie X., Amand T., Urbaszek B. Colloquium: excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides // *Rev. Mod. Phys.* – 2018. – Vol. 90 – P. 021001.
- [4] Mueller T., Malic E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors // *npj 2D Mater. Appl.* – 2018. – Vol. 2 – P. 29.
- [5] Yu Y., Yu Y., Cai Y., Li W., Gurarslan A., Peelaers H., Aspnes D.E., van der Waale C.G., Nguyen N.V., Zhang Y.-W., Cao L. Exciton-dominated dielectric function of atomically thin MoS₂ films // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5 – P. 16996.
- [6] Chernikov A., Berkelbach T.C., Hill H.M., Rigosi A., Li Y., Aslan O.B., Reichman D.R., Hybertsen M.S., Heinz T.F. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS₂ // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – Vol. 113 – P. 076802.
- [7] Ciarrocchi A., Tagarelli F., Avsar A., Kis A. Excitonic devices with van der Waals heterostructures: valleytronics meets twistrionics // *Nat. Rev. Mater.* – 2022.
- [8] Funke S., Miller B., Parzinger E., Thiesen P., Holleitner A.W., Wurstbauer U. Imaging spectroscopic ellipsometry of MoS₂ // *J. Phys. Condens. Matter* – 2016. – Vol. 28 – P. 385301.
- [9] Krasnok A. Metalenses go atomically thick and tunable // *Nat. Photonics* – 2020. – Vol. 14 – P. 409.
- [10] Blake P., Hill E.W., Castro Neto A.H., Novoselov K.S., Jiang D., Yang R., Booth T.J., Geim A.K. Making graphene visible // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91 – P. 063124.
- [11] Munkhbat B., Küçüköz B., Baranov D.G., Antosiewicz T.J., Shegai T.O. Nanostructured transition metal dichalcogenide multilayers for advanced nanophotonics // *arXiv:2202.04898* – 2022.
- [12] Hu D., Yang X., Li C., Liu R., Yao Z., Hu H., Corder S.N.G., Chen J., Sun Z., Liu M., Dai Q. Probing optical anisotropy of nanometer-thin van der Waals microcrystals by near-field imaging // *Nat. Comm.* – 2017. – Vol. 8 – P. 1471.
- [13] Berghäuser G., Malic E. Analytical approach to excitonic properties of MoS₂ // *Phys. Rev. B* – 2014. – Vol. 89 – P. 125309.
- [14] Mak K.F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T.F. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105 – P. 2.
- [15] Li W., Birdwell A.G., Amani M., Burke R.A., Ling X., Lee Y.-H., Liang X., Peng L., Richter C.A., Kong J., Gundlach D.J., Nguyen N.V. Broadband optical properties of large-area monolayer CVD molybdenum disulfide // *Phys. Rev. B* – 2014. – Vol. 90 – P. 195434.
- [16] Ramasubramaniam A. Large Excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides // *Phys. Rev. B* – 2012. – Vol. 86 – P. 115409.
- [17] Qiu D.Y., Da Jornada F.H., Louie S.G. Optical spectrum of MoS₂: many-body effects and diversity of exciton states // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 111 – P. 1.
- [18] Shen C.-C., Hsu Y.T., Li L.-J., Liu H.-L. Charge dynamics and electronic structures of monolayer MoS₂ films grown by chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Express* – 2013. – Vol. 6 – P. 125801.