

**На правах рукописи**

**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 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  $M$  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 ( $E_{binding} \sim 500$  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  $\text{MoS}_2$  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  $\pi$  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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , 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,  $\text{MoS}_2$ ) является перспективным для решения текущих проблем двумерной оптики.

Следующим важным вопросом является оптические константы объемного  $\text{MoS}_2$ , интерес к которому сильно возрос благодаря двумерному  $\text{MoS}_2$ . Интересно, что объемный  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$ , 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  $\text{MoS}_2$ , другие дихалькогениды переходных металлов ( $\text{PdSe}_2$  и  $\text{WS}_2$ ) и графен, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы; флейки  $\text{MoS}_2$ , полученные из кристалла  $\text{MoS}_2$  механической эксфолиацией на стандартную подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

### **Научная новизна диссертационной работы**

- Предложен метод анализа эллипсометрических спектров  $\text{MoS}_2$  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 проанаблюдать переход темного экситона в светлый, вызванный наличием молекул тетракалийной соли перилен-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  $\text{MoS}_2$  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  $\pi$  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  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  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  $\lambda/2n_{\text{core}}$  ( $\lambda$  – длина волны света;  $n_{\text{core}}$  – 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  $\pi$ , 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<sub>2</sub> 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 стеновых 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 характеризации дисульфида молибдена и других дихалькогенидов переходных металлов, преимущества и недостатки существующих оптических методик, потенциальные применения  $\text{MoS}_2$  в фотонике и оптоэлектронике. В разделе 1.1 приводится кристаллическая решетка и зонная структура дисульфида молибдена. Интересно, что количество слоев  $\text{MoS}_2$  определяет характер полупроводниковых свойств этого материала: в двумерном состоянии является прямозонным, в то время как объемный  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$ ) подвергают внешней обработки для получения заданной геометрии. В случае  $\text{MoS}_2$  наиболее распространённым и популярным способом является механическая эксфолиация, где при помощи скотча получают монослои  $\text{MoS}_2$ . В результате получаются высококачественные образцы, но с малыми латеральными размерами ( $< 100$  мкм), что ограничивает механическую эксфолиацию научно-фундаментальными задачами. Для масштабирования  $\text{MoS}_2$  отлично подходит технологии синтеза «снизу-вверх», работающих на больших площадях ( $\sim 1$  см<sup>2</sup>) с помощью процессов самосборки. В случае слоистых материалов, в том числе  $\text{MoS}_2$ , 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  $\text{MoS}_2$  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 эксфолиированными образцами. Как следствие, оптические свойства  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$ . Следовательно, для успешного развития фотонных и оптоэлектронных устройств на базе  $\text{MoS}_2$  требуется стандартизация оптической характеризации  $\text{MoS}_2$ .

С этой целью в разделе 1.3 приводится анализ публикаций о физических механизмах взаимодействия света с двумерным и объемным  $\text{MoS}_2$ . 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  $\text{MoS}_2$  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<sub>2</sub>. 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  $\lambda$  – 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<sub>2</sub> не была измерена. В итоге, в первой главе формулируются основные задачи диссертации: (i) разработка методики определения оптических констант двумерного MoS<sub>2</sub>; (ii) предложить новый способ достижения больших изменений ( $\sim \pi$ ) оптической фазы при взаимодействии света с двумерным материалом; (iii) определить количественно оптическую анизотропию объемного MoS<sub>2</sub>.

**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<sub>2</sub>, – спектральная эллипсометрия. Описан алгоритм нахождения оптических констант двумерного MoS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>. В разделе 2.6

детально описаны измерения рассеивающим оптическим ближнепольным микроскопом и анализ волноводных мод  $\text{MoS}_2$ , которые использовались для верификации результатов анизотропных оптических констант  $\text{MoS}_2$ , полученных из эллипсометрии.

**Третья глава** посвящена анализу диэлектрической функции двумерного  $\text{MoS}_2$  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 1б. 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  $E_A^{\text{binding}} \approx E_B^{\text{binding}} = 450 \text{ мэВ}$  (в теории  $E_A^{\text{binding}} \approx E_B^{\text{binding}} = 460 \text{ мэВ}$  [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 перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты.

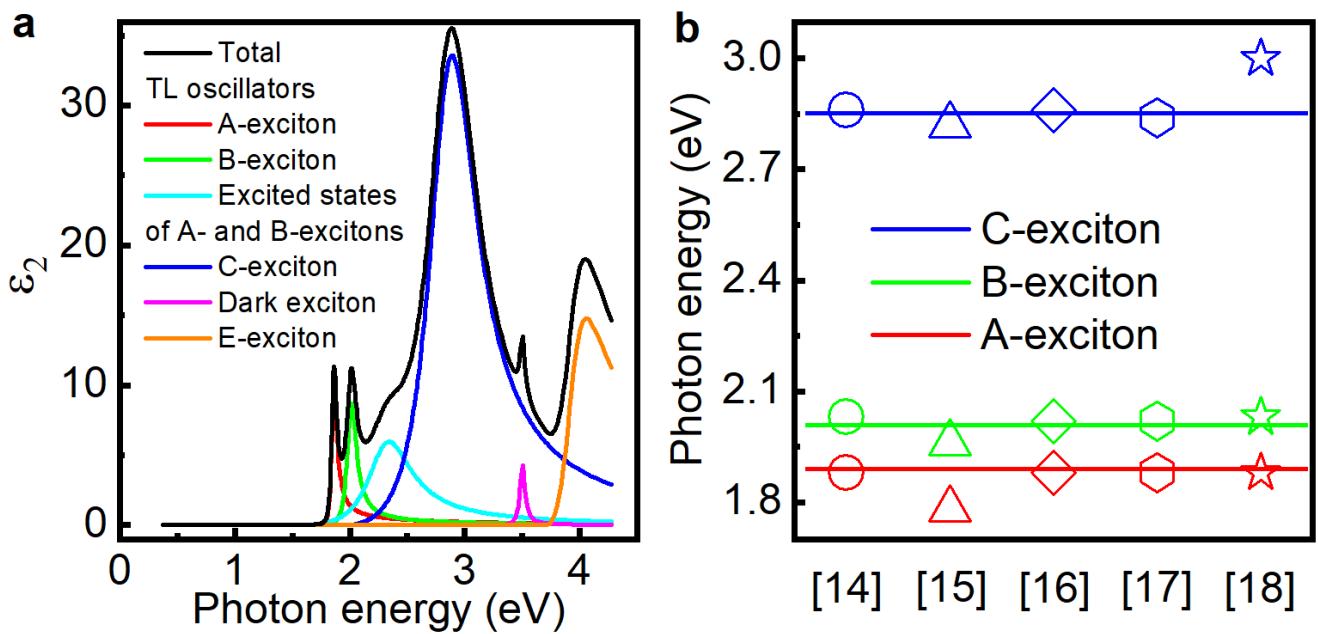
**В четвертой главе** приводится авторское решение проблемы малого набега оптической фазы внутри атомарно тонких слоев. Идея расписана в разделе 4.1 и схематично представлена на рисунке 2. Предлагается использование точек нулевого отражения в системе с двумерным материалом (рисунок 2а), которые благодаря пересечению кривой дисперсии материала и поверхности нулевого отражения (рисунок 2б) приобретают топологический заряд (рисунок 2с) и желаемое изменение оптической фазы на  $\pi$  (рисунок 2д). В разделе 4.2 показано экспериментальное подтверждение этого факта на примере атомарно тонких  $\text{PdSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  с другими широко

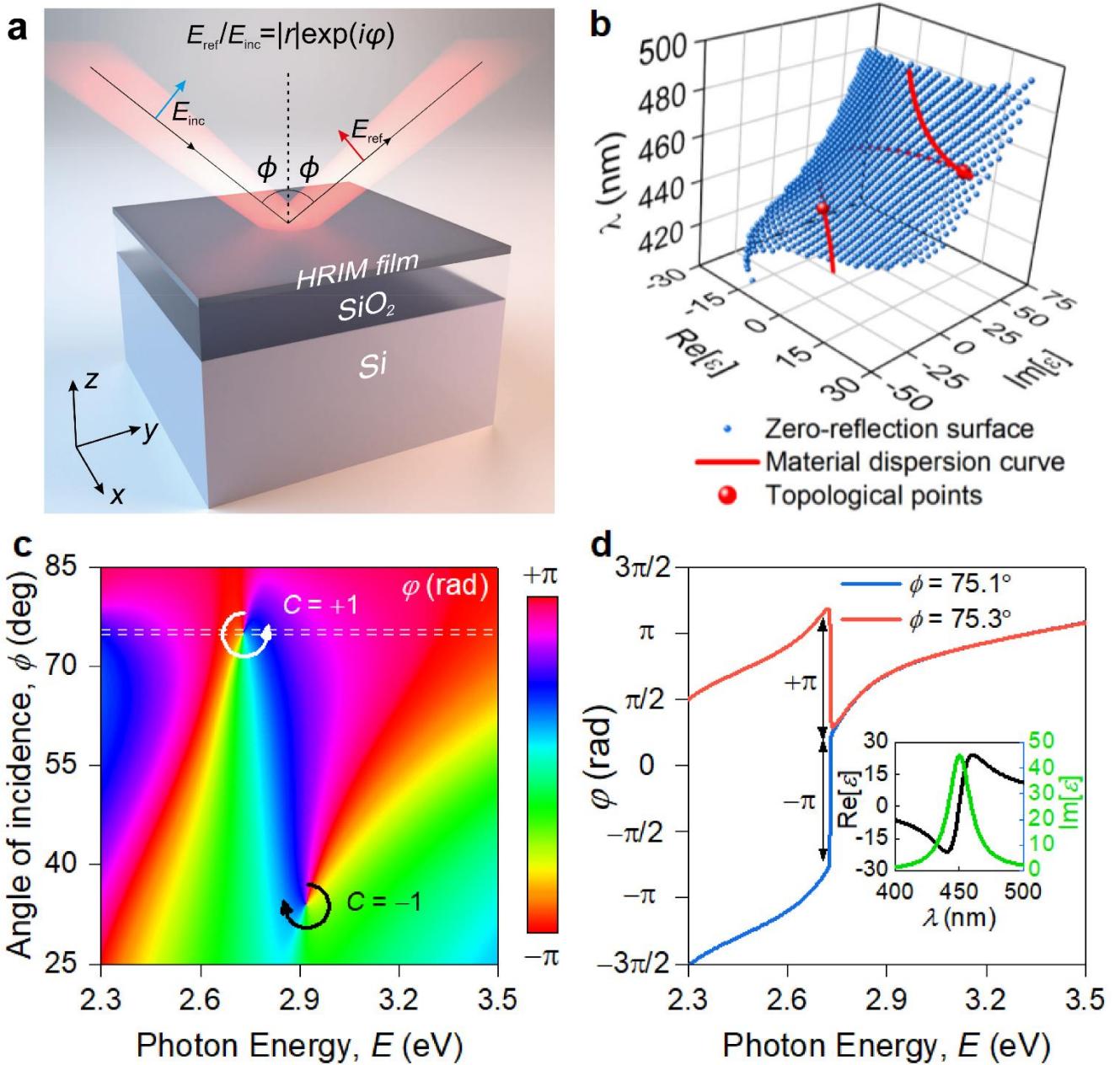
используемыми высокорефрактивными полупроводниками и анизотропными диэлектриками. Оказывается, что показатель преломления  $\text{MoS}_2$  вдоль кристаллографической  $ab$ -плоскости превышает значения стандартных высокорефрактивных материалов, как Si, GaAs и GaSb (рисунок 3b), что делает  $\text{MoS}_2$  перспективным для задач фотоники, где требуется показатель преломления  $n \sim 4$ . В придачу  $\text{MoS}_2$  демонстрирует рекордное значение оптической анизотропии  $\Delta n$ , как следует из рисунка 3c. 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  $\text{MoS}_2$  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 рекордсменов  $\text{BaTiS}_3$  и  $h\text{-BN}$  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 отличии 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 4e). 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).

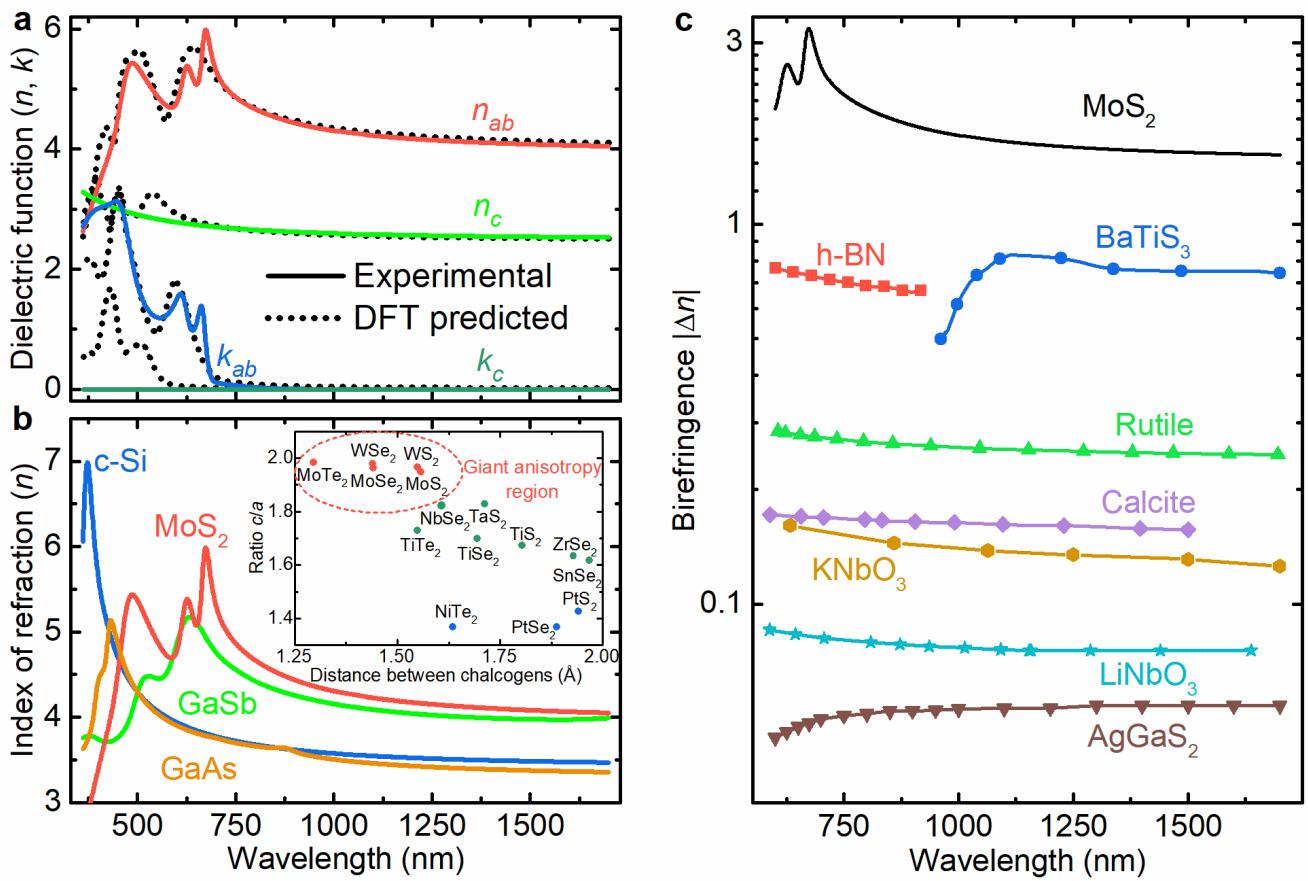
**В заключении** обобщаются основные результаты диссертационной работы по оптическим свойствам двумерного и объемного  $\text{MoS}_2$  и других дихалькогенидов переходных металлов, а также их приложений.



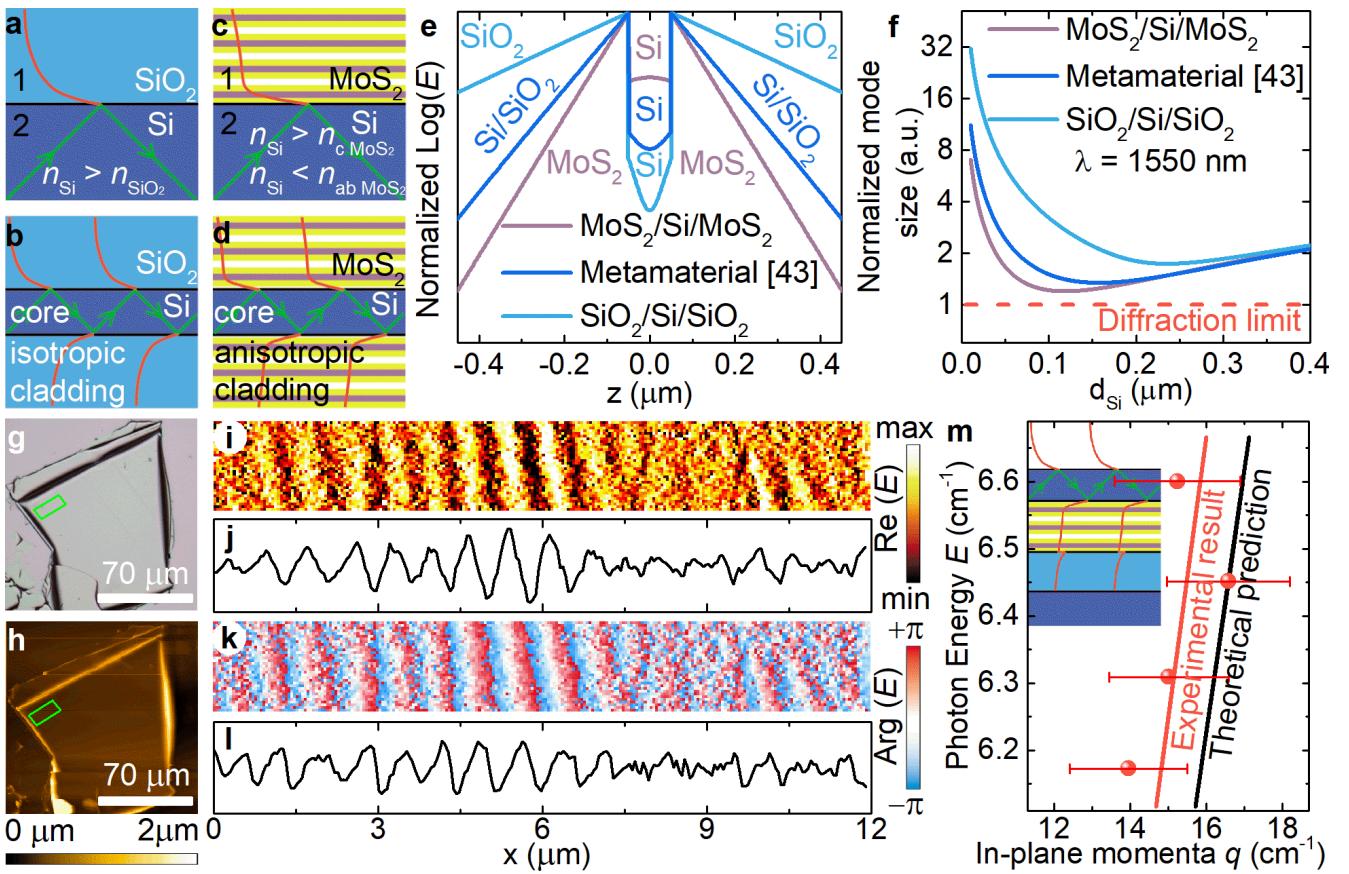
**Рисунок 1.** Экситонные вклады в диэлектрическую функцию для монослоя MoS<sub>2</sub> с молекулами тетракалийной соли перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты. (а) Мнимая часть диэлектрической функции и вклады отдельных осцилляторов Таух-Лоренца (экситонов) в нее. (б) Сравнение положения критических 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. (а) Схема обобщенной структуры для наблюдения фазовых сингулярностей, возникающих при взаимодействии мод резонатора Фабри-Перо (280 нм  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) с ультратонкими пленками материала с высоким диэлектрическим откликом (HRIM – high-refractive index material). (б) Точка фазовой сингулярности возникает, когда поверхность нулевого отражения системы HRIM/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  пересекается с кривой дисперсии материала HRIM. (в) В непосредственной близости от точки нулевого отражения фаза становится сингулярной и приобретает топологический заряд  $C = -1$  или  $+1$ , соответствующие набору фазы  $-2\pi$  или  $+2\pi$  при обходе вокруг точки. (г) Фаза имеет противоположный  $\pi$ -градиент для углов немного выше и ниже точки сингулярности (пунктирные линии на панели (в)), что приводит к появлению топологического заряда. Вставка – диэлектрическая проницаемость HRIM, использованная для расчетов панелей (в) и (б).



**Рисунок 3.** Оптическая анизотропия MoS<sub>2</sub>. (а) Действительная  $n$  и мнимая  $k$  части комплексного показателя преломления вдоль кристаллографических  $ab$ -плоскости и  $c$ -оси. (б) Сравнение показателя преломления MoS<sub>2</sub> 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 атомные-силовые изображения исследуемого флейка с напыленным кремнием. (i-l) Сканы системы воздух/Si/MoS<sub>2</sub> с рассеивающим 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<sub>2</sub> эта технология была верифицирована и продемонстрировала свою эффективность и полезность. В частности, она позволила определить широкополосные (290 – 3300 нм) оптические константы монослоя MoS<sub>2</sub>, 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 набега 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 проанаблюдать желаемое изменение оптической фазы на  $\pi$  для тонких пленок PdSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> в широком диапазоне длин волн (360 – 1700 нм). Оказалось, что MoS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> перспективным материалом для нанофотоники следующего поколения. Для примера с использованием MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> // *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 SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub> // *Nanomaterials* – 2022. – Vol. 12, – P. 141.
5. **Ermolaev G.A.**, et al. Broadband optical properties of atomically thin PtS<sub>2</sub> and PtSe<sub>2</sub> // *Nanomaterials* – 2021. – Vol. 11 – P. 3269.
6. **Ermolaev G.A.**, et al. Optical constants and structural properties of epitaxial MoS<sub>2</sub> 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 MaPbBr<sub>3</sub> 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 WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> 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 Ultrasmooth Gold Films on Monolayer MoS<sub>2</sub> // *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 MoS<sub>2</sub> films // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5 – P. 16996.
- [6] Chernikov A., Berkelbach T.C., Hill H.M., Rigos A., Li Y., Aslan O.B., Reichman D.R., Hybertsen M.S., Heinz T.F. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer WS<sub>2</sub> // *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 twistronics // *Nat. Rev. Mater.* – 2022.
- [8] Funke S., Miller B., Parzinger E., Thiesen P., Holleitner A.W., Wurstbauer U. Imaging spectroscopic ellipsometry of MoS<sub>2</sub> // *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 MoS<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B* – 2014. – Vol. 89 – P. 125309.
- [14] Mak K.F., Lee C., Hone J., Shan J., Heinz T.F. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: 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 MoS<sub>2</sub>: 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 MoS<sub>2</sub> films grown by chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Express* – 2013. – Vol. 6 – P. 125801.