

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

на правах рукописи

Попкова Анна Андреевна

ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ  
И ТРЕТЬЕЙ ГАРМОНИК И СВЕРХБЫСТРОГО  
ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРАХ  
НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.3.19 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре нанофотоники физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Федянин Андрей Анатольевич**  
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Глазов Михаил Михайлович**  
доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН,  
ФГБУН Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, сектор теории квантовых когерентных явлений в твердом теле, ведущий научный сотрудник

**Кравцов Василий Андреевич**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГАОУ ВО «Университет ИТМО», физико-технический факультет, ведущий научный сотрудник

**Манцызов Борис Иванович**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», физический факультет, профессор

Защита диссертации состоится 22 декабря 2022 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета МГУ.013.4 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С. А. Ахманова.

E-mail: [diss.sov.31@physics.msu.ru](mailto:diss.sov.31@physics.msu.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский пр-т, д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА» <https://istina.msu.ru/dissertations/502313402/>.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.013.4,  
кандидат физико-математических наук

А. А. Коновко

## Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию особенностей нелинейно-оптических эффектов в наноструктурах на основе двумерных материалов. Особое внимание уделено исследованию явления фазового синхронизма при генерации третьей оптической гармоники (ТГ) в тонких пленках прозрачного нелинейного квазидвумерного материала – гексагонального нитрида бора (ГНБ), – а также механизмов усиления эффективности генерации второй оптической гармоники (ВГ) при одновременном возбуждении резонансов типа Ми и экситонных состояний в нанодисках из тонких пленок квазидвумерных дихалкогенидов переходных металлов. Отдельно исследуется эффект увеличения модуляции коэффициента отражения монослоя графена за счет эффекта сверхбыстрого оптического переключения при возбуждении резонансов поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ).

**Актуальность** выбранной темы обусловлена растущим интересом к оптике и нелинейной оптике двумерных материалов, который начался с открытия стабильного монослоя графита - графена. Двумерные материалы имеют физические свойства, существенно отличные от объемных аналогов, и являются перспективными кандидатами для создания на их основе устройств нанофотоники и оптоэлектроники, таких как электронные транзисторы, фотодетекторы, оптические модуляторы, преобразователи частоты. Несмотря на то, что семейство двумерных материалов постоянно пополняется, ряд их базовых, в том числе оптических и нелинейно-оптических, свойств остается не изученным.

В данной работе объектами исследования являются тонкие пленки и нанорезонаторы из квазидвумерных материалов, состоящих из слоев, в которых атомы внутри слоя связаны ковалентными связями, в то время как слои взаимодействуют между собой слабо, посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Несмотря на то, что такие структуры являются объемными, слабая связь между слоями приводит к проявлению в них свойств, присущих двумерным материалам. Так, в пленках дихалкогенидов переходных металлов, состоящих из сотен атомных слоев, при комнатной температуре продолжают возбуждаться экситонные состояния с большой энергией связи. В отличие от процессов генерации оптических гармоник в монослоях двумерных материалов, которые хорошо изучены и поддаются достаточно простой аналитической интерпретации, эффекты в тонких пленках квазидвумерных материалов исследованы слабо. Так, генерация третьей оптиче-

ской гармонике от тонких пленок гексагонального нитрида бора до сих пор не наблюдалась.

В ряде работ была показана возможность изготовления из пленок квазидвумерных материалов наноструктур, поддерживающих оптические резонансы типа Ми. Хорошо известно, что возбуждение таких резонансов приводит к усилению локального поля внутри структуры, что, в свою очередь, повышает эффективность протекания нелинейных процессов. Возможность усиления нелинейно-оптического отклика ми-резонансных структур хорошо известна на примере кремниевых нанодисков и наносфер, а также структур из арсенида галлия. Дополнительным преимуществом дихалкогенидов переходных материалов по сравнению с традиционными полупроводниками является наличие экситонных переходов в видимой и ближней ИК областях спектра. Известно, что спектральная зависимость нелинейной восприимчивости материала имеет резонансы вблизи длин волн, соответствующих экситонным переходам, что обусловлено наличием дополнительных энергетических состояний, повышающих эффективность взаимодействия света с веществом. Усиление нелинейно-оптического отклика монослоев и тонких пленок дихалкогенидов переходных материалов вблизи экситонных резонансов было продемонстрировано ранее, однако усиление эффекта генерации второй оптической гармоники за счет одновременного возбуждения резонансов типа Ми на длине волны накачки и экситонов на длине волны ВГ в нанорезонаторах на основе дисульфида молибдена до сих пор не исследовалось.

Усиление нелинейно-оптических эффектов в спектральной области оптических резонансов представляет интерес не только в контексте повышения эффективности нелинейно-оптического отклика, но также может применяться для изменения линейных характеристик образца. Так, нелинейно-оптические эффекты третьего порядка, происходящие на частоте излучения накачки, приводят к изменению показателя преломления сред за счет эффекта самовоздействия, что особенно хорошо видно в материалах с высокой кубической восприимчивостью, например в монослое графена. Ранее была показана возможность увеличения модуляции коэффициента отражения одномерного фотонного кристалла, покрытого тонкой металлической пленкой, при возбуждении в нем таммовских плазмон-поляритонов. Большое поглощение света в пленке металла, однако, препятствует возбуждению высокочастотных резонансных состояний, что приводит к низкой эф-

фективности модуляции. Возможной альтернативой является использование блоховских поверхностных электромагнитных волн (БПВ), возбуждающихся на границе раздела между одномерным фотонным кристаллом и диэлектрическим слоем. Использование диэлектрических сред без потерь позволяет достичь большой длины свободного распространения возбуждаемых мод БПВ и высокой добротности соответствующих им спектрально-угловых резонансов, что делает такие состояния перспективными кандидатами для реализации оптического переключения. Исследование модуляции коэффициента отражения монослоя графена, нанесенного на поверхность фотонного кристалла, поддерживающего возбуждение блоховских поверхностных волн, а также временных характеристик процессов, протекающих в такой структуре, до сих пор не проводилось.

Можно заключить, что **степень разработанности** выбранной темы является достаточной, чтобы обеспечить развитую методологию и востребованность исследований, но оставляет открытыми ряд актуальных вопросов.

**Цель** диссертационной работы состоит в экспериментальном исследовании особенностей генерации оптических гармоник в тонких пленках и нанорезонаторах квазидвумерных материалов, а также в изучении эффекта субпикосекундной модуляции коэффициента отражения монослоя графена, помещенного на фотонный кристалл в условиях возбуждения поверхностных электромагнитных волн.

В рамках поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**.

1. Обнаружение, исследование и теоретическое описание эффекта генерации третьей оптической гармоники в тонких пленках гексагонального нитрида бора и второй оптической гармоники в пленках дисульфида и диселенида олова.
2. Исследование эффекта усиления генерации второй оптической гармоники в нанорезонаторах из дихалкогенидов переходных металлов при одновременном возбуждении резонансов типа Ми и экситонных переходов.
3. Экспериментальное обнаружение усиления модуляции коэффициента отражения гибридной структуры, состоящей из монослоя графена и фотонного кристалла, поддерживающего возбуждение блоховских поверхностных волн.

**Научная новизна** работы состоит в следующем.

Обнаружен эффект генерации третьей оптической гармоники в тонких пленках гексагонального нитрида бора. Получено значение его нелинейно-

оптической восприимчивости третьего порядка. Систематически исследован эффект фазового синхронизма при генерации третьей гармоники в схеме на отражение для гексагонального нитрида бора, прозрачного как на длине волны накачки, так и длине волны третьей гармоники.

Обнаружен эффект усиления интенсивности генерации второй оптической гармоники в нанорезонаторах из дисульфида молибдена при совмещении резонанса типа Ми на длине волны накачки с резонансом С-экситона на длине волны второй гармоники. Показано, что изготовление образцов методом литографии с последующим травлением сохраняет кристаллическую структуру дисульфида молибдена. Предложен механизм генерации второй оптической гармоники в дипольном приближении в центросимметричной пленке квазидвумерного материала за счет неполной компенсации дипольных вкладов соседних атомарных слоев.

Впервые показана возможность усиления субпикосекундной модуляции коэффициента отражения монослоя графена при совмещении его с одномерным фотонным кристаллом, поддерживающим возбуждение блоховских поверхностных электромагнитных волн.

**Теоретическая и практическая значимость** работы заключается в потенциальном использовании полученных результатов при проектировании и создании оптических устройств на основе двумерных и квазидвумерных материалов. Наблюдаемый в работе эффект фазового синхронизма назад при генерации оптических гармоник имеет фундаментальное значение для понимания нелинейно-оптических эффектов, происходящих в тонких пленках прозрачных материалов. Предложенный метод усиления генерации второй оптической гармоники применим для создания компактных преобразователей частоты на основе двумерных материалов. Усиление модуляции коэффициента отражения графена перспективно для реализации полностью оптического переключения.

**Методология диссертационного исследования:** для исследования процессов генерации оптических гармоник использовалась установка нелинейно-оптической микроскопии в схеме на отражение, позволяющая как измерять спектры нелинейно-оптического отклика образца на частотах второй и третьей оптических гармоник, так и производить картирование его поверхности. Морфологические параметры исследуемых образцов исследовались методами атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии. Оптический и нелинейно-оптический отклики слоистых

структур рассчитывались методом матриц распространения. Для проведения численных расчетов распределения электромагнитного поля и спектров рассеяния ми-резонансных структур использовался метод конечных разностей во временной области. Исследование временной модуляции коэффициента отражения образцов проводилось при помощи метода оптической спектроскопии зонд-накачка.

**Личный вклад** автора является определяющим и включает в себя проведение аналитических и численных расчетов, сборку и юстировку экспериментальных установок, автоматизацию измерений, получение и обработку экспериментальных данных. Все результаты работы получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии.

### **Положения, выносимые на защиту.**

- Величина нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка  $\chi_{xxxx}^{(3)}$  гексагонального нитрида бора, соответствующей генерации третьей оптической гармоники, в диапазоне длин волн накачки от 1020 нм до 1080 нм составляет  $(8.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{В}^2$ , что по порядку величины сопоставимо со значением для ниобата лития.
- Возбуждение резонансов типа Ми на длине волны накачки, соответствующей удвоенной длине волны экситонной линии, в нанодисках из тонких пленок квазидвумерных дихалкогенидов переходных металлов приводит к увеличению интенсивности генерации второй оптической гармоники. Для случая возбуждения магнито-дипольного ми-резонанса и С-экситона в нанодисках из дисульфида молибдена эффективность генерации ВГ на три порядка величины превышает значение, наблюдаемое в монослое вдали от экситонного резонанса.
- При нанесении монослоя графена на поверхность фотонного кристалла, поддерживающего возбуждение блоховских поверхностных волн, наблюдается субпикосекундная модуляция коэффициента отражения, обусловленная генерацией электронной плазмы в графене. Амплитуда модуляции коэффициента отражения в спектральном диапазоне резонанса блоховских поверхностных волн на порядок величины превышает нерезонансное значение.

### **Достоверность результатов**

Результаты экспериментальных исследований были получены на современном оборудовании, воспроизводятся при повторении измерений, находятся в согласии с результатами расчетов и не противоречат существующим

литературным данным. Результаты численного моделирования сохраняются при уменьшении шага сетки и согласуются с полученными аналитически. Указанные факторы свидетельствуют о высокой степени достоверности результатов.

### **Апробация работы**

Результаты, отраженные в настоящей диссертации, представлены в 11 докладах на международных научных конференциях: SPIE Photonics Europe 2018, Doctoral Summer School on Nanophotonics and Metamaterials 2018, 2-я Российская школа по квантовым технологиям 2019, Ломоносов 2019, 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT 2019, METANANO 2019, 2020, 2021, CLEO Pacific Rim 2020, CLEO 2021, Summer school on photonics of 2D materials 2021.

Основные результаты опубликованы в 8 работах [A1-A8, П1], включая 3 статьи [A1-A3] в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, одно свидетельство на программное обеспечение [П1].

## **Содержание работы**

**Первая глава** содержит обзор литературы по физическим свойствам двумерных и квазидвумерных материалов. Рассмотрены различные представители двумерных материалов, их электронные и оптические свойства, описан подход к изготовлению составных гетероструктур. Изложены основы нелинейной оптики объемных сред, приведен алгоритм расчета нелинейно-оптического отклика монослоя и рассмотрены механизмы усиления нелинейно-оптических эффектов в резонансных структурах.

**Вторая глава** посвящена численному и экспериментальному исследованию эффекта генерации третьей оптической гармоники в тонких пленках гексагонального нитрида бора, который является прозрачным как на частоте накачки, так и гармоники. В начале главы описана установка нелинейно-оптической микроскопии, позволяющая измерять спектры оптического отклика образцов на частотах накачки и второй и третьей гармоник с высоким пространственным разрешением вплоть до дифракционного предела. Схема установки показана на рис. 1. В качестве источника излучения используется титан-сапфировый фемтосекундный лазер, излучение которого фокусируется на поверхность образца под нормалью. Отраженный нелинейный сигнал направляется в канал детектирования. Основной особенностью установки является возможность составления карт интенсивности нелинейного отклика поверхности образцов двумя независимыми способами: при



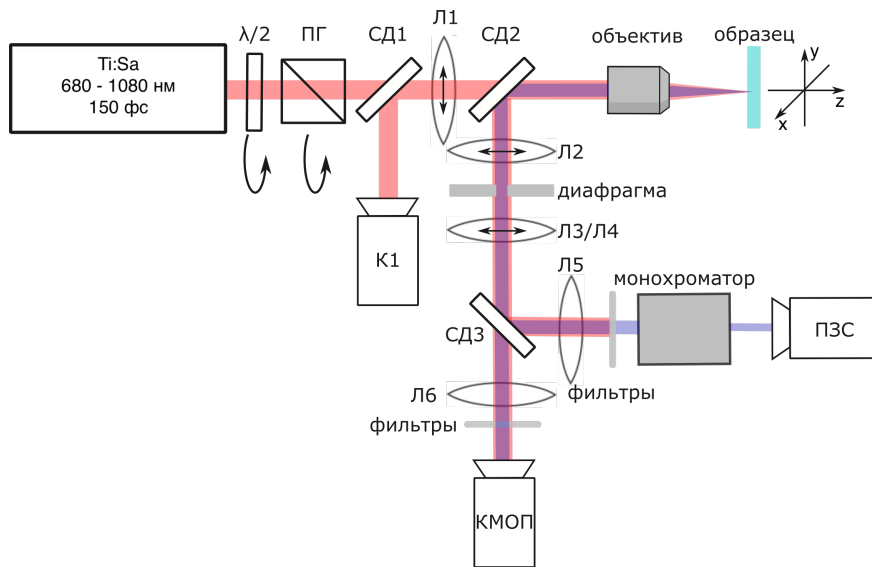


Рис. 1: Схема экспериментальной установки. Используемые обозначения: К - камера,  $\lambda/2$  - полуволновая пластина, ПГ - призма Глана, СД - светоделитель, Л - линза.

помощи сканирования образца сфокусированным пятном накачки с последующей регистрацией отраженного сигнала, а также построения микроскопного изображения поверхности на частоте гармоники.

Вторая часть главы посвящена исследованию параметров изготовленных образцов. Исследуемыми структурами являются фрагменты тонких пленок (флейки) ГНБ, нанесенные на поверхность подложки из плавленого кварца при помощи метода отщепления от объемного кристалла с последующим переносом. Геометрические параметры образцов (латеральные размеры и толщина) определялись при помощи методов атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопий. Так как тонкие пленки ГНБ являются квазидвумерным материалом, в котором силы взаимодействия между атомными плоскостями оказываются существенно слабее сил связи в плоскости, то в результате отщепления образуются структуры, состоящие из областей различных толщин, каждая из которых при этом обладает атомарно-гладкой верхней поверхностью, что хорошо видно на рис. 2 (а). Для удобства последующих измерений на основе данных АСМ и изображений оптической микроскопии были составлены карты образцов (рис. 2 (б)) с отмеченными областями ровной поверхности конкретной толщины, что в дальнейшем позволяло легко сопоставлять интенсивность нелинейного отклика области образца с ее толщиной. Толщины всех изготовленных образцов оказались в диапазоне от 5 нм до 170 нм.

Для исследования эффектов генерации третьей оптической гармоники образцы освещались сфокусированными фемтосекундными лазерными импульсами с центральной длиной волны, перестраиваемой в диапазоне от 1000 нм до 1080 нм. На рис. 2 (в) показана карта распределения интенсив-

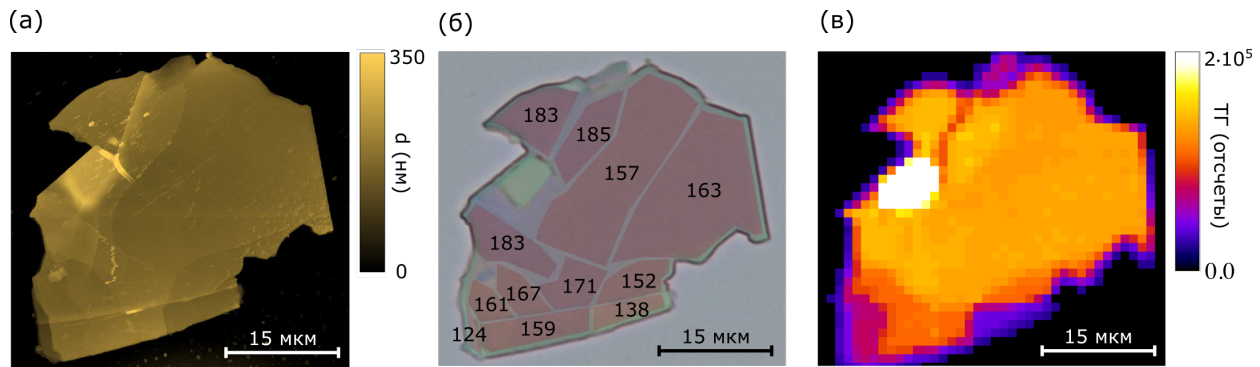


Рис. 2: (а) Изображение флейка гексагонального нитрида бора, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. (б) Соответствующее оптическое изображение флейка, полученное при помощи оптической микроскопии в схеме освещения на просвет. Красными областями отмечены участки одинаковой толщины (толщина указана в нанометрах). (в) Карта распределения интенсивности третьей оптической гармоники по поверхности образца, полученная методом сканирования.

ности ТГ по поверхности образца на длине волны накачки 1080 нм, полученная при помощи сканирования поверхности 2-мкм пятном накачки с шагом 1 мкм. Хорошо видно, что яркая область на карте по форме совпадает с оптическим изображением флейка, при этом уровень сигнала от областей различных толщин изменяется в широком диапазоне. Природа нелинейного отклика была исследована при помощи измерения спектров сигнала и зависимости его интенсивности от мощности накачки. Зависимость мощности ТГ от мощности накачки хорошо аппроксимируется степенной функцией  $y = ax^p + b$  с показателем степени  $p = 3.01 \pm 0.01$  (рис. 3 (а)), что позволяет сделать заключение об отсутствии в регистрируемом сигнале вклада люминесценции. Спектры интенсивности ТГ, измеренные для различных длин волн накачки и отнормированные на аппаратную функцию установки, показаны на рис. 3 (б). Регистрируемые спектры имеют примерно одинаковую интенсивность, что обусловлено тем, что энергия фотонов накачки и ТГ меньше, чем ширина запрещенной зоны ГНБ. Это позволяет сделать вывод, что в эксперименте исследуется нерезонансный процесс генерации ТГ. Поляризация сигнала ТГ при этом совпадает с поляризацией излучения накачки.

Кроме того, была исследована зависимость интенсивности регистрируемого сигнала от азимутального угла поворота кристаллической оси образца относительно поляризации падающего излучения. Сигнал ТГ при из-

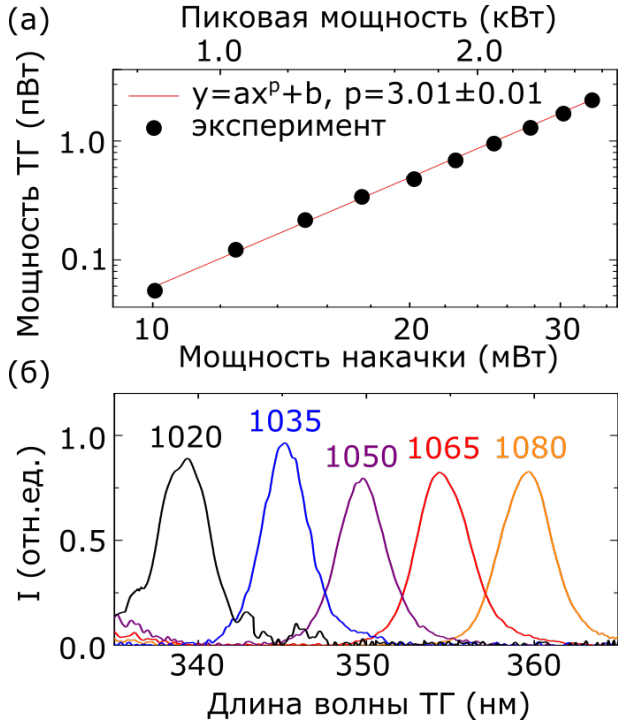


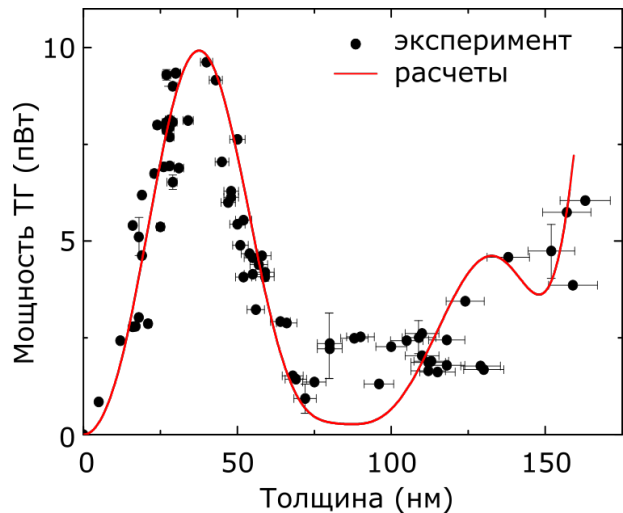
Рис. 3: (а) Зависимость средней мощности ТГ от 60-нм флейка ГНБ от мощности накачки. Красной прямой показан результат аппроксимации полученной зависимости степенной функции  $y = ax^p + b$  с показателем степени  $p = 3.01 \pm 0.01$ . (б) Спектры интенсивности ТГ 60-нм флейка ГНБ для различных длин волн накачки.

менении угла остается постоянным, что соответствует ожидаемому поведению для точечной группы симметрии  $D_{6h}$ , к которой относится объемный ГНБ [1]. Для данной группы симметрии тензор нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка имеет 21 ненулевую компоненту, которые связаны между собой соотношениями, оставляющими независимыми 4 типа компонент:

$$\begin{cases} \chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = 3\chi_{xxyy}^{(3)} = 3\chi_{yyxx}^{(3)} \\ \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{yyzz}^{(3)} \\ \chi_{zzzz}^{(3)} \\ \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)}, \end{cases} \quad (1)$$

инвариантных относительно перестановок индексов [2]. Так как условия эксперимента соответствуют случаю слабой фокусировки излучения накачки ( $NA = 0.22$ , что соответствует углу падения краевых лучей  $11^\circ$  для излучения в воздухе и около  $6^\circ$  в ГНБ), то даже в случае равенства различных компонент тензора, основной вклад в нелинейный отклик будут давать плоскостные компоненты (содержащие только индексы  $x$  и  $y$ ). Оценка между вкладом от диагональных компонент проведена при помощи правила Миллера [3], путем выражения  $\chi^{(3)}$  через произведение соответствующих компонент линейной восприимчивости  $\chi^{(1)}$ . Отношение  $\chi_{xxxx}^{(3)}/\chi_{zzzz}^{(3)} \approx 20$  позволяет заключить, что в эксперименте измеряется только комбинация плоскостных компонент тензора. При этом соотношения между компонен-

Рис. 4: Зависимость мощности сигнала ТГ гексагонального нитрида бора от толщины пленки. Черными точками показаны экспериментальные данные, красной кривой - результаты численного расчета методом нелинейных матриц распространения.



тами тензора (1) дает возможность выразить нелинейно-оптическую восприимчивость образца через одну скалярную величину  $\chi^{(3)} = \chi_{xxxx}^{(3)}$ .

Зависимость интенсивности ТГ от толщины пленки ГНБ показана на рис. 4 и представляет собой немонотонную функцию с характерным максимумом вблизи толщины 37 нм, что близко к когерентной длине для процесса генерации третьей гармоники в схеме на отражение. Наблюдаемое поведение определяется интерференцией между двумя сигналами ТГ, один из которых генерируется в прямом направлении и претерпевает отражение от границы раздела ГНБ/подложка, а второй генерируется в направлении, противоположном направлению распространения накачки. Так как ГНБ является прозрачным как для длины волны накачки, так и для длины волны ТГ, то для правильного учета всех происходящих в пленке эффектов был использован метод нелинейных матриц распространения [5], результаты которого демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными. Значение  $\chi^{(3)}$ , полученное при помощи сопоставления амплитуды расчетного и экспериментального спектров ТГ вблизи толщины 37 нм, соответствующей максимуму сигнала, составило  $(8.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{В}^2$ .

**Третья глава диссертации** посвящена исследованию процесса генерации второй оптической гармоники в нанорезонаторах из дихалкогенидов переходных металлов в случае, когда происходит одновременное возбуждение резонансов типа Ми на длине волны накачки и экситонных переходов на длине волны ВГ.

В качестве исследуемого материала был выбран дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), обладающий экситонными переходами в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах, в окрестности которых наблюдается значительное усиление квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости [6].

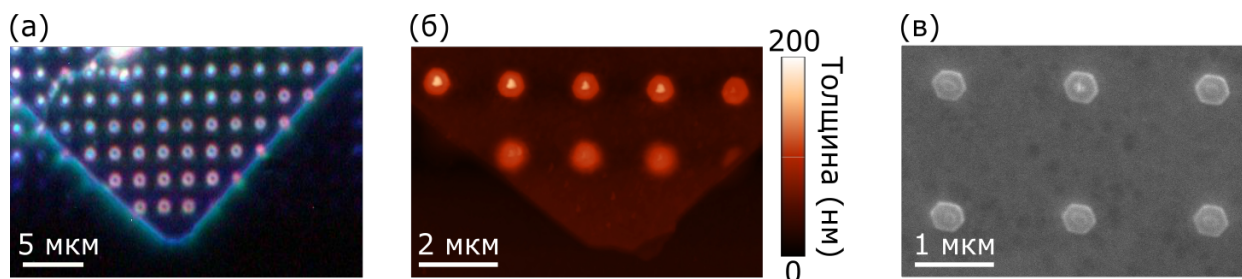
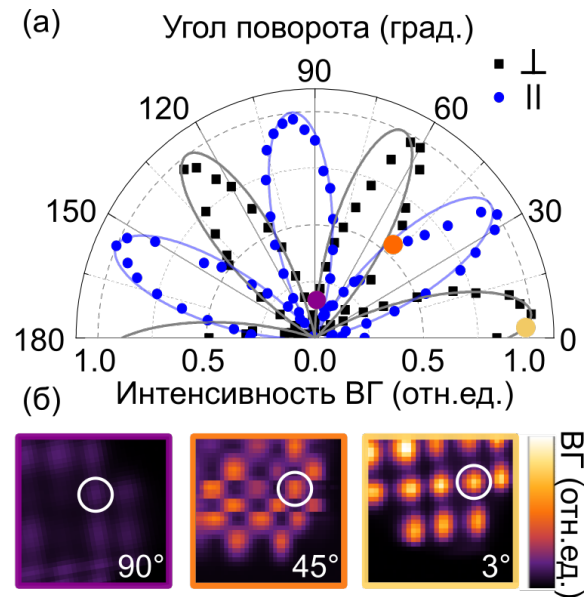


Рис. 5: Изображения образца с 550-нм нанодисками из дисульфида молибдена, полученные при помощи оптической микроскопии темного поля (а), атомно-силовой микроскопии (б) и сканирующей электронной микроскопии (в).

Для исследований был выбран резонанс С-экситона, возбуждающегося на длине волны 450 нм. Наличие отработанных литографических методик позволяет контролируемо структурировать флейки  $\text{MoS}_2$  с высокой точностью, что необходимо для создания резонаторов нужной геометрии. Для нанорезонаторов была выбрана форма диска, которая благодаря наличию двух степеней свободы: высоты и диаметра - позволяет гибко подстраивать спектральные положения резонансов Ми. Подбор параметров образца проводился при помощи моделирования оптического отклика структуры методом конечных разностей во временной области (FDTD) в программном пакете Lumerical Multiphysics. Из-за значительного поглощения  $\text{MoS}_2$  на длинах волн ВГ для эффективного процесса генерации необходимо достичь усиления локального поля вблизи верхней поверхности структуры, что наблюдается при возбуждении в резонаторе магнито-дипольной (МД) моды, которая и была выбрана для дальнейших исследований. Возбуждение МД резонанса на удвоенной длине волны С-экситона - вблизи 900 нм - соответствует диаметру диска 550 нм. В качестве образца сравнения был выбран диск диаметром 300 нм, так как для него МД резонанс возбуждается вблизи 800 нм и достаточно удален от экситонной длины волны. Массивы нанодисков  $\text{MoS}_2$  с рассчитанными параметрами были изготовлены методом электронно-лучевой литографии (EBL) с последующим реактивным ионным травлением (RIE). Оптическое изображение образца с 550-нм дисками, полученное при помощи микроскопии темного поля, показано на рис. 5 (а). Геометрические параметры изготовленных образцов были измерены при помощи методов АСМ и СЭМ, которые показали, что изготовленные диски имеют слегка наклоненные вертикальные стенки и гексагональную форму (рис. 5). Данные факторы были учтены при дальнейших расчетах.

Рис. 6: (а) Зависимость интенсивности ВГ одиночного нанодиска  $\text{MoS}_2$  от азимутального угла поворота образца ( $\phi$ ) для параллельной (синие точки) и перпендикулярной (черные точки) ориентации поляризаций излучений накачки и ВГ. Сплошными кривыми показаны аппроксимации экспериментальных результатов функцией вида  $\sin^2(3\phi)$ . (б) Карты интенсивности ВГ области образца с 550-нм дисками для различных углов  $\phi$ .



Нелинейно-оптический отклик нанодисков исследовался при помощи установки нелинейной микроскопии, подробно описанной во второй главе. Были измерены спектры нелинейного отклика образца на частоте второй гармоники, которые не содержат вклада многофотонной люминесценции.

Нелинейно-оптические методы, такие как генерация ВГ, хорошо подходят для определения симметрии и ориентации кристаллов. Чтобы проверить влияние процессов травления на кристаллическую структуру образца, была измерена зависимость интенсивности ВГ одиночного нанодиска от азимутального угла поворота образца относительно поляризации накачки, показанная на рис. 6 (а). Синие и черные точки соответствуют параллельной и перпендикулярной ориентации поляризации ВГ относительно направления поляризации излучения накачки. Для каждой точки графика была измерена карта пространственного распределения интенсивности второй гармоники образца при помощи сканирования его сфокусированным лучом накачки (рис. 6 (б)), после чего сигнал с одиночного диска (выделен белым) использовался для построения зависимости. Отдельные нанорезонаторы из  $\text{MoS}_2$  хорошо видны на измеренных картах, так как сигнал от подложки примерно на 3 порядка величины меньше, чем сигнал от диска. Полученная зависимость интенсивности ВГ нанодиска от азимутального угла для обеих поляризаций демонстрирует сильно изменяющийся отклик, имеющий симметрию 6 порядка, что соответствует группе симметрии  $D_{3h}$  монослоя  $\text{MoS}_2$  [7] и подтверждает сохранение кристаллической структуры образца в



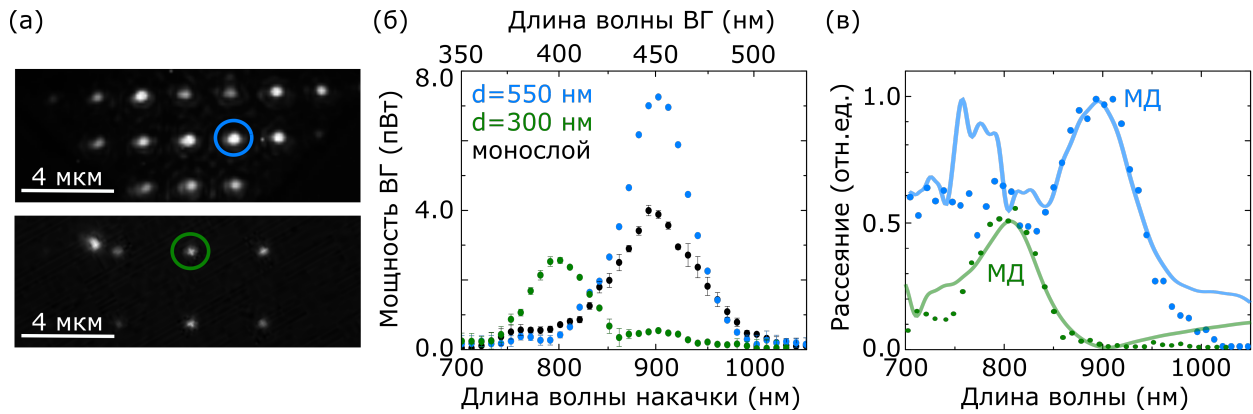


Рис. 7: (а) Изображения образца 550-нм (сверху) и 300-нм (снизу) нанодисков  $\text{MoS}_2$ , полученные на длине волны ВГ для длин волн накачки 900 нм и 800 нм, соответственно. (б) Спектры ВГ нанодисков (цветные точки) и монослоя (черные точки)  $\text{MoS}_2$ . (в) Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) спектры рассеяния нанодисков  $\text{MoS}_2$  диаметром 550 нм (синий) и 300 нм (зеленый).

процессе травления.

Спектры ВГ от одиночных дисков были измерены при помощи построения нелинейного изображения поверхности образцов (рис. 7 (а)) для разных длин волн накачки. На рис. 7 (б) показана спектральная зависимость мощности излучения ВГ, генерируемого дисками, отмеченными цветными кружками на рис. 7 (а). Для 550-нм диска спектр ВГ имеет узкий резонанс вблизи основной длины волны 900 нм, что совпадает с положением магнитно-дипольного резонанса в спектре рассеяния образца (рис. 7 (в)). Аналогичное спектральное поведение наблюдается для монослоя  $\text{MoS}_2$ , в котором усиление обусловлено присутствием экситонного резонанса на частоте второй гармоники, при этом мощность сигнала оказывается примерно в три раза меньше. Для диска диаметром 300 нм спектр ВГ имеет два резонанса. Спектральное положение длинноволнового резонанса соответствует положению удвоенной длины волны С-экситона, однако максимальное усиление нелинейного отклика наблюдается при длине волны накачки 800 нм, которая соответствует возбуждению МД резонанса. Для сравнения эффективности процессов генерации ВГ полученные спектры были нормированы на площадь нелинейных источников, которые в данном случае равны площади верхней поверхности нанодисков. Максимальное усиление наблюдается на длине волны накачки 900 нм для 550-нм дисков в случае совпадения МД-резонанса накачки с С-экситоном на длине волны ВГ и составляет

23 раза по сравнению с сигналом от монослоя на длине волны экситона и  $10^3$  по сравнению с сигналом вдали от экситонных переходов. Коэффициент конверсии при этом равен  $5 \cdot 10^{-7} \text{ Вт}^{-1}$ .

В **четвертой главе** рассмотрен механизм увеличения амплитуды сверхбыстрой модуляции коэффициента отражения монослоя графена, помещенного на поверхность одномерного фотонного кристалла (ФК), поддерживающего возбуждение блоховских поверхностных волн (БПВ). Высокая кубическая нелинейность монослоя графена в совокупности с его крайне малой толщиной позволяет, с одной стороны, сохранить условия для возбуждения БПВ, а с другой, приводит к возможности реализовать спектральный сдвиг резонанса волны за счет оптической накачки.

В начале главы приводится обзор литературы, содержащий общую информацию о формировании фотонной запрещенной зоны в ФК и об условиях возбуждения в них БПВ. Также описана установка по исследованию спектрально-временной модуляции коэффициента отражения образцов методом зонд-накачка. В качестве источника излучения используется фемтосекундный лазер, импульсы которого делятся на каналы зонда и накачки. Импульс накачки падает на образец под нормалью, модифицируя оптические свойства образца. Импульс зонда освещает образец в схеме Кретчмана под углом падения  $45^\circ$ , что приводит к возбуждению блоховских поверхностных волн. Отличительной особенностью установки является применение схемы спектрально-пространственной фильтрации отраженного излучения, позволяющая регистрировать малые спектральные сдвиги резонанса БПВ, индуцированного импульсом накачки. Регистрируемой величиной является относительное изменение (модуляция) коэффициента отражения структуры  $(\Delta R/R)$ , где  $R_0$  - невозмущенный коэффициент отражения структуры,  $R$  - мгновенное значение коэффициента отражения образца при воздействии на него импульса накачки.

Вторая часть главы посвящена численной оптимизации параметров ФК. Методом матриц распространения [8] был проведен подбор параметров ФК, поддерживающих возбуждение БПВ на длине волны 800 нм, что соответствует центральной длине волны лазера, используемого в эксперименте. Исходя из расчетов, были изготовлены образцы, состоящие из 7 чередующихся пар слоев оксидов кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и тантала ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) с толщинами 160 нм и 112 нм, соответственно, покрытые сверху дополнительным 260-нм слоем  $\text{SiO}_2$ . Спектр коэффициента отражения образца для различных поляриза-



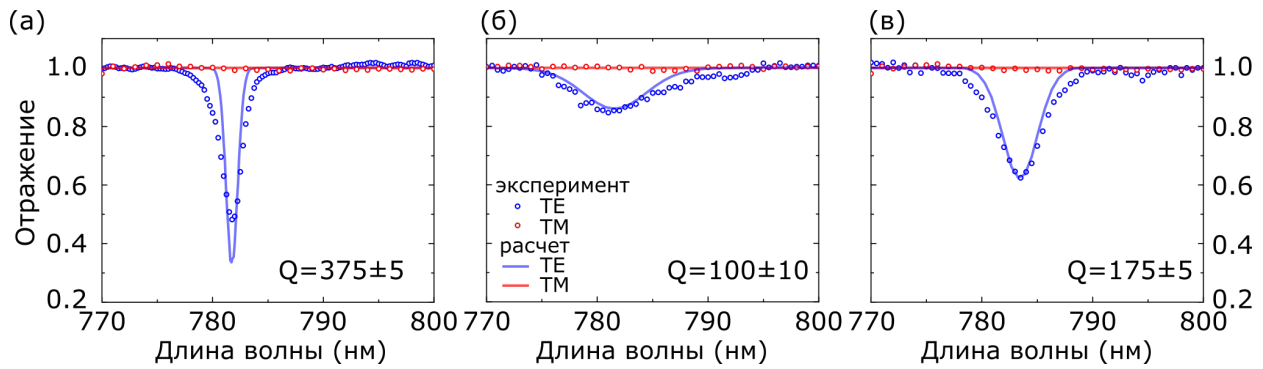


Рис. 8: Спектры отражения исходного фотонного кристалла при освещении его несфокусированным лучом (а), сфокусированным гауссовым импульсом без (б) и при использовании (в) схемы пространственной фильтрации.

ций излучения зонда, падающего на структуру под углом  $45^\circ$ , показан на рис. 8 (а). ФК оптимизирован таким образом, чтобы поддерживать возбуждение БПВ только для ТЕ-поляризованных импульсов. ТМ-поляризованное излучение при этом попадает в область фотонной запрещенной зоны, что приводит к полному его отражению от структуры (коэффициент отражения близок к 1).

Использование спектроскопии зонд-накачка требует фокусировки лазерного луча на поверхности образца для увеличения интенсивности света, что в сочетании с использованием лазерных импульсов широкого спектра обеспечивает возбуждение БПВ на различных длинах волн и углах падения в соответствии с их законом дисперсии [9]. В этом случае в спектре отражения наблюдается гораздо более широкий резонанс (рис. 8 (б)), так как он оказывается проинтегрирован по спектральной и угловой составляющим зондирующего излучения. Данный эффект частично нивелирует система спектрально-пространственной фильтрации, позволяющая регистрировать спектры сигнала, соответствующего набору углов падения с числовой апертурой  $NA=0.0025$  (рис. 8 (в)).

Нанесение на поверхность ФК монослоя графена приводит к уменьшению добротности возбуждаемого резонанса из-за поглощения в графене со значения  $375 \pm 5$  для исходного ФК до  $110 \pm 10$  для структуры с графеном. При этом в спектрах продолжает наблюдаться резонанс, свидетельствующий о возбуждении БПВ. Для образцов были измерены спектрально-временные зависимости модуляции коэффициента отражения для плотности мощности накачки  $40 \text{ мкДж/см}^2$ . Графики зависимостей для образца с графеном представлены на рис. 9. Для ТЕ-поляризованного излучения зон-

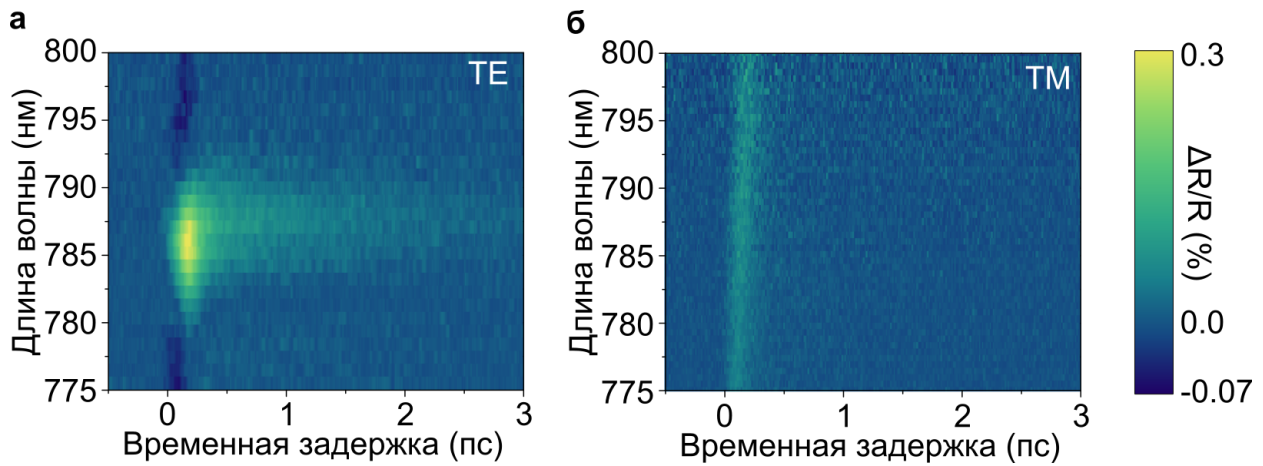


Рис. 9: Спектрально-временная зависимость модуляции коэффициента отражения структуры ФК/графен для ТЕ- (а) и ТМ-поляризованных (б) импульсов зонда.

да (рис. 9 (а)) зависимость  $\Delta R/R$  от длины волны имеет резкий резонанс вблизи 785 нм, достигающий максимального значения 0.3%. Спектры  $\Delta R/R$  для зондирующего излучения ТМ-поляризации, показанные на рис. 9 (б), не имеют особенностей и показывают ненулевые значения  $\Delta R/R$  только вблизи нулевой задержки. Максимальное значение  $\Delta R/R$  составляет 0.07% при длине волны 785 нм и задержке 200 фс, что в пять раз меньше, чем в случае ортогональной поляризации, поддерживающей возбуждение БПВ. Аналогичные измерения, проведенные для исходного ФК, демонстрируют отсутствие модуляции, из чего можно сделать вывод, что амплитуда эффекта в этом случае сравнима или ниже уровня шумов установки, что как минимум на два порядка величины меньше, чем для образца, покрытого монослоем графена.

На рис. 10 (а) зеленым показан спектральный срез временной зависимости модуляции коэффициента отражения образца ФК/графен для ТЕ-поляризованного зонда для задержки 200 фс, соответствующей максимуму модуляции. Оранжевыми точками нанесен спектр коэффициента отражения образца. Хорошо видно, что максимум модуляции  $\Delta R/R$  совпадает с резонансом БПВ по спектральному положению, что свидетельствует об усилении модуляции коэффициента отражения структуры в области резонанса волны. Наблюдаемая величина модуляции хорошо совпадает в результате численных расчетов (показаны кривыми), в которых учтено изменение оптических констант графена из-за эффектов генерации электронной плазмы при освещении его пучком накачки. Проведенные численные расчеты так-

же показали, что усиление модуляция отражения в значительной степени вызвано изменением мнимой части показателя преломления графена, приводящим к уменьшению глубины резонанса БПВ и его синему смещению, которое однако компенсируется красным смещением из-за изменения действительной части показателя преломления.

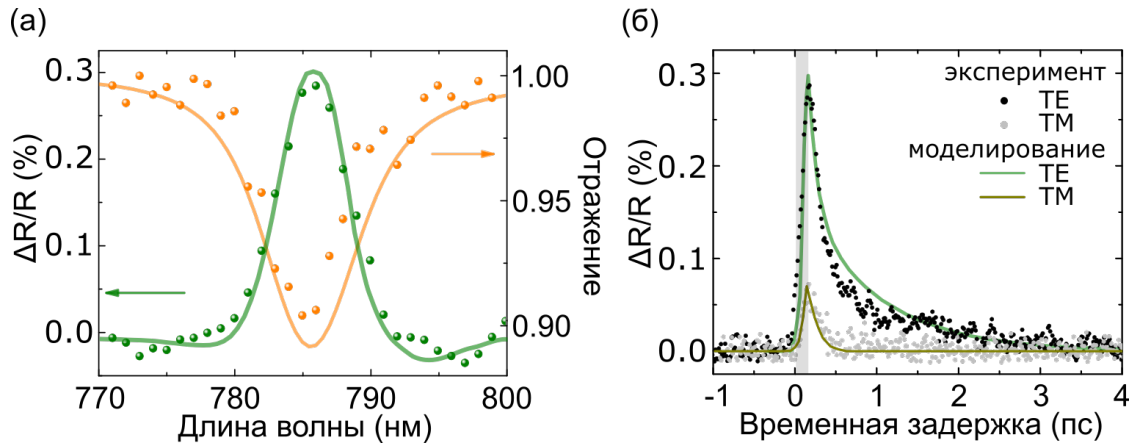


Рис. 10: (а) Измеренные (точки) и рассчитанные (кривые) спектральные зависимости коэффициента отражения (оранжевый) и его относительной модуляции (зеленый) образца ФК/графен для временной задержки 200 фс, соответствующей максимуму модуляции. (б) Временная зависимость модуляции коэффициента отражения образца для длины волны 785 нм.

На рис. 10 (б) показана временная модуляция коэффициента отражения структуры ФК/графен на длине волны 785 нм. Численное моделирование временных зависимостей, результаты которого показаны цветными кривыми, выполнялось при помощи метода матриц распространения. Нестационарный процесс разделялся на сегменты по 50 фс, после чего спектр отражения образца для каждого временного интервала рассчитывался с использованием стационарного значения оптических констант материалов. Для расчетов использовалась двухэкспоненциальная модель релаксации комплексного показателя преломления графена. Временные константы  $\tau_1 = 130$  фс и  $\tau_2 = 0.8$  пс, определяющие процессы охлаждения оптических фононов графена и последующего их распада на акустические моды и зависящие от подложки и процесса изготовления монослоя, были определены из аппроксимации экспериментальных данных и близки к значениям, упоминаемым в предыдущих работах [12, 13]. Измеренные и рассчитанные временные зависимости модуляции коэффициента отражения демонстрируют хорошее согласие друг с другом (рис. 10 (б)). Таким образом, высокая чувствительность БПВ к оптическим константам монослоя, нанесенного на поверхность

ФК, приводит к увеличению полностью оптической модуляции отражения структуры ФК/графен на порядок по сравнению с нерезонансным случаем, сохраняя при этом эволюцию отклика графена во времени. Значение модуляции, полученное в эксперименте, при этом может быть увеличено с помощью уменьшения угловой расходимости пучка зонда, что позволит избежать снижения добротности. Расчетное значение максимума модуляции в этом случае составляет 3%, что также не является предельным значением, так как достигается при плотности потока накачки  $40 \text{ мкДж/см}^2$  (пиковая интенсивность составляет около  $1 \text{ ГВт/см}^2$ ). Используемые значения на один-два порядка ниже, чем порог повреждения графена [14, 15], что позволяет ожидать увеличения модуляции более, чем на порядок, по мере приближения плотности потока накачки к пороговым значениям.

## Заключение

Основные результаты диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом.

1. Обнаружен и систематически исследован эффект генерации третьей оптической гармоники в тонких (толщинами менее 150 нм) пленках гексагонального нитрида бора. Показано, что зависимость интенсивности ТГ от толщины пленки ГНБ имеет немонотонный характер и описывается эффектом фазового синхронизма в обратном направлении. Исследована зависимость эффективности генерации ТГ от длины волны накачки и угла между поляризацией возбуждающего излучения и кристаллической осью ГНБ. Максимальная мощность излучения третьей оптической гармоники для длины волны накачки 1080 нм и средней мощности накачки 30 мВт составила 3 пВт, что соответствует величине кубической восприимчивости гексагонального нитрида бора  $\chi^{(3)} = (8.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{В}^2$ . Исследован эффект генерации второй оптической гармоники в пленках дисульфида и диселенида олова. Показано, что спектральные зависимости квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости  $\text{SnS}_2$  и  $\text{SnSe}_2$  имеют резонансы вблизи длины волны 420 нм, обусловленные наличием в материалах прямого однофотонного и двухфотонного переходов, соответственно.
2. Впервые исследован эффект генерации второй оптической гармоники в нанодисках из тонких пленок квазидвумерного дисульфида молибдена при возбуждении ми-резонансов на длине волны накачки, соответствующей удвоенной длине волны экситонной линии. Показано, что

возбуждение магнито-дипольного ми-резонанса, приводящее к локализации электромагнитного поля внутри нанодиска, на порядок повышает эффективность генерации второй гармоники. Возбуждение магнито-дипольной моды нанодиска в спектральной окрестности двухфотонного резонанса квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости, обусловленной наличием экситонной линии, приводит к усилению интенсивности генерации ВГ в  $10^3$  раз по сравнению с сигналом ВГ от монослоя дисульфида молибдена вдали от экситонного резонанса и в 23 раза по сравнению с сигналом ВГ на длине волны, соответствующей спектральному положению С-экситона.

3. Обнаружен эффект субпикосекундной временной модуляции коэффициента отражения одномерного фотонного кристалла, покрытого монослоем графена. Показано, что возбуждение блоховских поверхностных волн приводит к увеличению модуляции коэффициента отражения структуры на длинах волн резонанса поверхностной моды на порядок по сравнению со значением, вдали от резонанса. При плотности мощности накачки  $40 \text{ мкДж/см}^2$  на длине волны 800 нм максимальное изменение показателя преломления составило 0.3%, что на порядок превышает значение модуляции для ортогональной поляризации, при которой не происходит возбуждения БПВ. Временная динамика модуляции обусловлена процессами генерации электронной плазмы в монослое графена. Характерное время модуляции составляет 200 фс, время релаксации, обусловленное процессами электрон-фононного взаимодействия, - 0.8 пс.

### Список цитируемой литературы

- [1] *Michel K. H., Verberck B.* Phonon Dispersions and Piezoelectricity in Bulk and Multilayers of Hexagonal Boron Nitride // *Physical Review B.*– 2011.– v. 83, no. 11.– p. 115328.
- [2] *Yang X., Xie S.* Expression of Third-Order Effective Nonlinear Susceptibility for Third-Harmonic Generation in Crystals // *Applied Optics.*– 1995.– v. 34, no. 27.– pp. 6130-6135.
- [3] *Miller R. C.* Optical Second Harmonic Generation in Piezoelectric Crystals // *Applied Physics Letters.*– 1964.– v. 5, no. 1.– pp. 17-19.
- [4] *Bloembergen N., Pershan P. S.* Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media // *Physical Review.*– 1962.– v. 128, no. 2.– p. 606.

- [5] *Bethune D. S.* Optical Harmonic Generation and Mixing in Multilayer Media: Analysis Using Optical Transfer Matrix Techniques // *JOSA B.*– 1989.– v. 6, no. 5. – pp. 910-916.
- [6] *Trolle M. L., Tsao Y. C., Pedersen K., Pedersen T.G.* Observation of Excitonic Resonances in the Second Harmonic Spectrum of MoS<sub>2</sub> // *Physical Review B.*– 2015.– v. 92, no. 16.– p. 161409.
- [7] *Li Y., Rao Y., Mak K. F. et al.* Probing Symmetry Properties of Few-Layer MoS<sub>2</sub> and h-BN by Optical Second-Harmonic Generation // *Nano Letters.*– 2013.– v. 13, no. 7.– pp. 3329-3333.
- [8] *Yeh P., Yariv A., Cho A. Y.* Optical Surface Waves in Periodic Layered Media // *Applied Physics Letters.*– 1978.– v. 32, no. 2.– pp. 104-105.
- [9] *Yeh P., Yariv A., Hong C. S.* Electromagnetic Propagation in Periodic Stratified Media. I. General Theory // *JOSA.*– 1977.– v. 67, no. 4.– pp. 423-438.
- [10] *Song B., Gu H., Zhu S. et al.* Broadband Optical Properties of Graphene and HOPG Investigated by Spectroscopic Mueller Matrix Ellipsometry // *Applied Surface Science.*– 2018.– v. 439.– pp. 1079-1087.
- [11] *Chen W., Wang G., Qinet S. et al.* The Nonlinear Optical Properties of Coupling and Decoupling Graphene Layers // *AIP Advances.*– 2013.– v. 3, no. 4.– p. 042123.
- [12] *Dawlaty J. M., Shivaraman S., Chandrashekhara M. et al.* Measurement of Ultrafast Carrier Dynamics in Epitaxial Graphene // *Applied Physics Letters.*– 2008.– v. 92, no. 4.– p. 042116.
- [13] *Kang K., Abdula D., Cahill D. G. et al.* Lifetimes of Optical Phonons in Graphene and Graphite by Time-Resolved Incoherent Anti-Stokes Raman Scattering // *Physical Review B.*– 2010.– v. 81, no. 16.– p. 165405.
- [14] *Currie M., Caldwell J.D., Bezares F. J. et al.* Quantifying Pulsed Laser Induced Damage to Graphene // *Applied Physics Letters.*– 2011.– v. 99, no. 21.– p. 211909.
- [15] *Xing G., Guo H., Zhang X. et al.* The Physics of Ultrafast Saturable Absorption in Graphene // *Optics Express.*– 2010.– v. 18, no. 5.– pp. 4564-4573.

### Список опубликованных работ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

- [A1] *Popkova A.A., Antropov I.M., Fröch J.E., Kim S., Aharonovich I., Bessonov V.O., Solntsev A.S., Fedyanin A.A.* Optical Third-Harmonic

Generation in Hexagonal Boron Nitride Thin Films // *ACS Photonics*.– 2021.– v. 8, no. 3.– p. 824–831, WoS Impact Factor 7.529.

- [A2] *Popkova A.A., Antropov I.M., Tselikov G.I., Ermolaev G.A., Ozerov I., Kirtaev R.V., Novikov S.M., Evlyukhin A.B., Arsenin A.V., Bessonov V.O., Volkov V.S., Fedyanin A.A.* Nonlinear Exciton-Mie Coupling in Transition Metal Dichalcogenide Nanoresonators // *Laser & Photonics Reviews*.– 2022.– v. 16.– p. 2100604, WoS Impact Factor 13.138.
- [A3] *Popkova A.A., Chezhegov A.A., Rybin M.G., Soboleva I.V., Obraztsova E. D., Bessonov V.O., Fedyanin A.A.* Bloch Surface Wave-Assisted Ultrafast All-Optical Switching in Graphene // *Advanced Optical Materials*.– 2022.– v. 10, no. 4.– p. 2101937, WoS Impact Factor 10.050.
- [A4] *Ermolaev G.A., Yakubovsky D.I., El-Sayed M.A., Tatmyshevskiy M.K., Mazitov A.B., Popkova A.A., Antropov I.M., Bessonov V.O., Slavich A.S., Tselikov G.I., Kruglov I.A., Novikov S.M., Vyshnevyy A.A., Fedyanin A.A., Arsenin A.A., Volkov V.S.* Broadband Optical Constants and Nonlinear Properties of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub> // *Nanomaterials*.– 2022.– v. 12.– p. 141, WoS Impact Factor 5.076.

Патенты:

- [П1] RU 2022611434, Расчет эффективности генерации третьей оптической гармоники от слоистых структур, *Попкова А.А., Бессонов В.О., Федянин А.А.*, 25.01.2022

Другие публикации по теме диссертации:

- [A5] *Antropov I.M., Popkova A.A., Tselikov G.I., Volkov V.S., Bessonov V.O., Fedyanin A. A.* Enhancement of Second Harmonic Generation in a Layered MoS<sub>2</sub> Nanoresonator // *Journal of Physics: Conference Series*.– 2021.– v. 2015.– p. 012006.
- [A6] *Popkova A.A., Antropov I.M., Tselikov G.I., Bedu F., Ozerov I., Arsenin A.V., Volkov V.S., Bessonov V.O., Fedyanin A.A.* Enhanced Second-Harmonic Generation in Mie-Resonant MoS<sub>2</sub> Nanodisks // *Proceedings of Conference on Lasers and Electro-Optics*.– 2021.– p. 1-2.
- [A7] *Popkova A.A., Antropov I.M., Bessonov V.O., Kim S., Frösch J.E., Aharonovich I., Solntsev A.S., Fedyanin A.A.* Third Harmonic Generation in Hexagonal Boron Nitride Flakes // *Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim*.– 2020.– p. C10G\_2.
- [A8] *Popkova A.A., Chezhegov A.A., Soboleva I.V., Rybin M.G., Obraztsova E.D., Bessonov V.O., Fedyanin A.A.* Ultrafast All-Optical Switching in the Presence of Bloch Surface Waves // *Journal of Physics: Conference Series*.– 2020.– v. 1461.– p. 012134.