ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА» ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Федянин А.А.

MOCKBA 2022

Оглавление

Глава I

Обзор литературы	14
1. Двумерные материалы	14
1.1. Графен	16
1.2. Гексагональный нитрид бора	21
1.3. Дихалкогениды переходных металлов	22
2. Квазидвумерные материалы	23
3. Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры	25
4. Оптика квазидвумерных материалов	28
5. Нелинейная оптика квазидвумерных материалов	33
5.1. Основы нелинейной оптики	33
5.2. Генерация оптических гармоник в двумерных материалах	35
5.3. Эффект самовоздействия	37
6. Усиление нелинейного отклика при помощи резонансных структур	39
6.1. Резонансы типа Ми	40
6.2. Нелинейная оптика ми-резонансных частиц	43
7. Постановка задачи	45

Глава II

Генерация второй и третьей оптических гармоник в	
тонких пленках квазидвумерных материалов	47
1. Экспериментальная установка	47
2. Калибровочные измерения	48
3. Исследуемые образцы	49
4. Характеризация нелинейного отклика	51
5. Поляризационные измерения	53
6. Спектроскопия нелинейного отклика	56
7. Картирование образца	57
8. Численное моделирование	58
9. Оценка кубической восприимчивости	61
10. Генерация второй оптической гармоники в дисульфиде и диселе-	
ниде олова	64

Глава III

Генерация второй оптической гармоники в нанорезо-	
наторах из двумерных материалов	68
1. Оптимизация параметров образцов	68
2. Экспериментальные образцы	70
3. Измерение линейных спектров	75
4. Спектроскопия комбинационного рассеяния	77
5. Нелинейные измерения	78
6. Анизотропные зависимости	81
7. Генерация ВГ в монослое дисульфида молибдена	82
8. Нелинейное изображение поверхности образца	84
9. Численные расчеты нелинейного отклика	87
10. Эффективность генерации	88
11. Природа генерации	90

Глава IV

Оптическое переключение в монослое графена при возбуждении блоховских поверхностных волн

1 Фотонные кристациы	02
	05
2. Поверхностные электромагнитные волны	95
3. Экспериментальная установка	99
4. Оптимизация параметров фотонных кристаллов	102
5. Подбор нелинейного слоя	104
6. Экспериментальные образцы	105
7. Стационарная оптика	106
8. Измерение временных зависимостей	110
9. Численное моделирование временных зависимостей	115
10. Влияние фотонного кристалла на модуляцию коэффициента	
отражения	118
11. Увеличение эффективности модуляции	119
Заключение	122
Приложения	124
1. Метод матриц распространения	124

2. Метод нелинейных матриц распространения 126

92

3. Нелинейно-оптические восприимчивости третьего порядка некото-	
рых двумерных материалов	127
Список литературы	130

Введение

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию нелинейно-оптических и сверхбыстрых эффектов в квазидвумерных материалах. Особое внимание уделено исследованию явления фазового синхронизма при генерации третьей оптической гармоники (TГ) в тонких пленках прозрачного нелинейного 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 материалов. Отдельно исследуется эффект увеличения модуляции коэффициента отражения монослоя графена за счет эффекта сверхбыстрого оптического самовоздействия при возбуждении резонансов поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ).

Актуальность выбранной темы обусловлена растущим интересом к 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. Была показана возможность реализации двумерных электронных транзисторов, фотодетекторов, оптических модуляторов, преобразователей частоты и ряда других электронных и оптоэлектронных устройств. 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, продолжают возбуждаться экситонные резонансы 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 оптической гармоники 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 нелинейного 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 нелинейнооптического 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, нелинейнооптические 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 высокодобротных резонансных состояний, что приводит к низкой эффективности 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 и задачи

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 аи диселенида олова.
- Исследование эффекта усиления генерации второй оптической гармоники в нанорезонаторах из дихалкогенидов переходных металлов при одновременном возбуждении резонансов типа Ми и экситонных переходов.
- 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:

1. 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.

- 2. Обнаружен эффект усиления интенсивности генерации второй оптической гармоники в нанорезонаторах из дисульфида молибдена при совмещении резонанса типа Ми на длине волны накачки с резонансом Сэкситона 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.
- 3. 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 в схеме на отражение 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. Геометрические 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-резонанстных структур использовался метод конечных разностей во временной области. Исследование временной модуляции коэффициента отражения образцов проводилось при помощи метода оптической спектроскопии зонд-накачка.

Личный вклад

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.

Объект и предмет исследования

В роли объекта исследования в настоящей работе выступают тонкие пленки и нанорезонаторы из квазидвумерных материалов, резонансы рассеяния Ми, а также поверхностные электромагнитные волны в одномерных фотонных кристаллах. Предметом исследования являются эффекты генерации оптических гармоник в структурах на основе квазидвумерных материалов и оптический отклик одномерных фотонных кристаллов.

Положения, выносимые на защиту:

- 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 следующих докладах на международных научных конференциях:

- Popkova A.A., Soboleva I.V., Bessonov V.O., Fedyanin A.A. "Ultrafast dynamics of Bloch surface waves in one-dimensional photonic crystal" SPIE Photonics Europe 2018, Страсбург, Франция (2018);
- Popkova A.A., Soboleva I.V., Bessonov V.O., Fedyanin A.A. "Ultrafast dynamics of Bloch surface waves in one-dimensional photonic crystals" Doctoral Summer School on Nanophotonics and Metamaterials, Санкт-Петербург, Россия (2018);
- Попкова А.А., Бессонов В.О., Федянин А.А. "Сверхбыстрая динамика Блоховских поверхностных волн в одномерных фотонных кристаллах"
 2-я Российская школа по квантовым технологиям, Сочи, Россия (2019);

- Попкова А.А., Чежегов А.А. "Оптическое переключение на основе Блоховских поверхностных волн в одномерных фотонных кристаллах"Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2019" Москва, Россия, (2019);
- Popkova A.A., Chezhegov A.A., Soboleva I.V., Bessonov V.O., Rybin M.G., Obraztsova E.D., Fedyanin A.A. "Optical Switching Based on Bloch Surface Waves in One-Dimensional Photonic Crystals 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies ICMAT 2019, Сингапур, (2019);
- Popkova A.A., Chezhegov A.A., Soboleva I.V., Bessonov V.O., Rybin M.G., Obraztsova E.D., Fedyanin A.A. "Ultrafast all-optical switching in the presence of Bloch surface waves" IV International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2019, Санкт-Петербург, Россия, (2019);
- Popkova A.A., Antropov I.M., Fröch J.E., Kim S., Aharonovich I., Bessonov V.O., Solntsev A.S., Fedyanin A.A. "Third Harmonic Generation in Hexagonal Boron Nitride Flakes" The 14th Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO PR 2020, Сидней, Австралия (онлайн) (2020);
- Popkova A.A., Antropov I.M., Fröch J.E., Kim S., Aharonovich I., Bessonov V.O., Solntsev A.S., Fedyanin A.A. "Third harmonic generation in hexagonal boron nitride flakes" V International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2020, Тбилиси, Грузия (онлайн) (2020);
- 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 MoS₂ Nanodisks" Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2021, Сан-Диего, США (онлайн) (2021);
- 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 flakes" Summer school on photonics of 2D materials, Санкт-Петербург, Россия (онлайн) (2021);
- 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 MoS₂ nanoresonator" VI International Conference on Metamaterials and Nanophotonics METANANO 2021, Санкт-Петербург, Россия (онлайн) (2021).

Основные результаты опубликованы в 8 работах, включая 4 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus и 1 свидетельство на ПО. Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

- 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;
- 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;
- Popkova A.A., Chezhegov A.A, Rybin M.G., Soboleva I.V., Obraztsova Elena 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;
- 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 SnS₂ and SnSe₂ // Nanomaterials.- 2022. - v. 12.- p. 141, Impact Factor 4.921.

Патенты по теме диссертации:

• Попкова А.А., Бессонов В.О., Федянин А.А., Расчет эффективности генерации третьей оптической гармоники от слоистых структур, номер RU 2022611434, 25.01.2022

Другие публикации по теме диссертации:

 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 MoS₂ Nanoresonator // Journal of Physics: Conference Series.- 2021.- v. 2015.- p. 012006;

- 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 MoS₂ Nanodisks // Proceedings of Conference on Lasers and Electro-Optics.- 2021.- p. 1-2;
- Popkova A.A., Antropov I.M., Bessonov V.O., Kim S., Fröch 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;
- 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.

Глава І

Обзор литературы

1. Двумерные материалы

Двумерными материалами называются вещества, кристаллическая структура которых обладает трансляционной симметрией только в одной плоскости. Размеры структур в направлении, перпендикулярном этой плоскости, чаще всего составляют один или несколько атомных слоев, что эквивалентно периоду кристаллической решетки.

Первое упоминание о двумерных материалах приписывают Б. Броуди, который в статье [1] показал возможность получения тонких пленок оксида графена, вплоть до атомарных толщин, при помощи воздействия на графит сильных кислот. Однако данные исследования не были продолжены в связи с недостаточным развитием измерительной техники. В 1935 году Л. Д. Ландау и Р. Э. Пайерсом была предложена теория для исследования физических свойств двумерных пленок [2,3], согласно которой двумерные периодические кристаллы оказываются термодинамическими неустойчивыми, так как тепловые флуктуации в таких системах должны приводить к смещению атомов на расстояния, превышающие межатомные. Эти флуктуации накладывают фундаментальное ограничение на изготовление и саму возможность существования кристаллов пониженной размерности, так как выращивание или синтез кристаллов обычно требуют повышенных температур, при которых устойчивыми в плоской форме могут быть только кристаллы ограниченных размеров. Кроме того жесткость изгибов получаемых материалов, как правило, мала, что позволяет структурам легко сминаться и сворачиваться для минимизации энергий за счет воссоединения оборванных связей. В 1968 году этот аргумент про термодинамическую неустойчивость был расширен американским физиком Д. Мермином [4] и поддержан целым рядом экспериментальных наблюдений. Оказалось, что температура плавления тонких пленок быстро уменьшается с уменьшением толщины, что делает их нестабильными и приводит к распаду или образованию островков, причем данный эффект начинает наблюдаться на толщинах пленок порядка десятков атомных слоев [5,6]. Именно по этой причине долгое время атомные монослои были известны исключительно в качестве составной части более крупных трехмерных структур, эпитаксиально выращиваемых поверх монокристаллов с соответствующими параметрами кристаллических решеток.

Активное исследование самодостаточных двумерных материалов нача-

лось со статьи К. С. Новоселова и А. Гейма [7], опубликованной в 2004 году, в которой была показана возможность изготовления атомарно-тонкой пленки графита, названной графеном. Графен представляет собой упакованные в гексагональную решетку атомы углерода, находящиеся в sp²гибридизованном состоянии. Схематичное изображение кристаллической структуры графена показано на рис. 1 (а). Дальнейшие исследования показали, что помимо графена, существуют различные классы веществ, способных образовывать устойчивые соединения в двумерной форме. Так, наиболее близким к графену по кристаллической структуре является гексагональный нитрид бора (ГНБ) - двумерный слой, в котором атомы бора и азота занимают чередующиеся положения внутри одной гексагональной ячейки, образуя sp²-связи (рис. 1 (б)). В отличии от ГНБ, атомы в соединениях дихалкогенидов переходных металлов (ДПМ), соотвествующих химической формуле MX₂, расположены уже не в одной кристаллической плоскости, а имеют типичную многослойную структуру типа X-M-X, в которой каждый атомарный слой упакован в гексагональную решетку, однако слои смещены друг относительно друга на половину периода элементарной ячейки (рис. 1 (в)). Более поздние исследования показали возможность изготовления в двумерной форме материалов с более сложными типами решеток. Так, однослойный черный фосфор (ЧФ) имеет деформированную орторомбическую решетку, обладающую сильной анизотропией в плоскости слоя (рис. 1 (г)), что в свою очередь приводит к высокой анизотропии электронных и оптоэлектронных свойств.



Рис. 1: Кристаллическая структура различных двумерных материалов: (a) графен, (б) гексагональный нитрид бора (hBN), (в) дисульфид молибдена (MoS₂), (г) черный фосфор [8].

Основные классы существующих на данный момент двумерных материалов приведены в таблице на рис. 2. Ниже более подробно рассмотрены свойства отдельных двумерных материалов, используемых в оригинальной части

Graphene family	Graphene	hBN 'white graphene'			BCN	Fluorograph	ene	Graphene oxide
2D	M-C . WC	W0 M-0- W0-			Semiconducting dichalcogenides:		ic dich TaS ₂ , ⁻	nalcogenides: TiS ₂ , NiSe ₂ and so on
chalcogenides	MoS ₂ , WS ₂	, Mose ₂ , wse ₂	e ₂ , WSe ₂ MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ and so on		Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, $\mathrm{Bi}_2\mathrm{Se}_3$ and so on			
	Micas, BSCCO	MoO ₃ , WC	O ₃ La		Perovskite- LaNb ₂ O ₂ , (Ca,Sr	type:) ₂ Nb ₂ O ₁₀ ,	Ni(Oł	Hydroxides: H) ₂ , Eu(OH) ₂ and so on
2D oxides	Layered Cu oxides	TiO ₂ , MnO ₂ , V TaO ₃ , RuO ₂ and	² O ₅ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , So on		Ti_3O_{12} , $Ca_2Ta_2TiO_{10}$ and so on			Others

работы.

Рис. 2: Основные классы двумерных материалов. Синяя заливка демонстрирует соединения, монослои которых стабильны при обычных условиях (на воздухе при комнатной температуре), зеленая - вероятно стабильны на воздухе, красная - нестабильны на воздухе, но могут быть стабильны в инертной атмосфере. Серым показаны вещества, которые были получены в двумерной форме, но для которых имеется мало дополнительной информации [9].

1.1. Графен

Графен - двумерный кристалл, состоящий из атомов углерода в sp²-гибридизованном состоянии, упакованных в гексагональную решетку группы симметрии D_{6h} . Благодаря двумерному расположению атомов графен проявляет электронные и оптические свойства, существенно отличные от объемного материала. Элементарные электронные свойства графена могут быть легко получены в приближении сильной связи [10], в котором электронная зонная структура кристалла представляется в виде суперпозиции волновых функций атомов каждого узла решетки. Для данного метода кристаллическая структура графена может быть представлена в виде треугольной решетки, имеющей два атома на элементарную ячейку (рис. 3). Векторы трансляции ячейки \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 могут быть записаны как:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3,\sqrt{3}), \ \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3,-\sqrt{3}),$$
 (1)

где $a \approx 1.42 \dot{A}$ - расстояние между соседними атомами углерода.

В таком случае векторы обратной решетки задаются как:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1,\sqrt{3}), \ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1,-\sqrt{3}).$$
 (2)



Рис. 3: Гексагональная решетка и ее зона Бриллюэна. Слева: кристаллическая решетка графена, состоящая из двух подрешеток, a_1 и a_2 - единичные вектора решетки, δ_i , где i = 1, 2, 3 - вектора ближайших соседей. Справа: соответствующая зона Бриллюэна. Конусы Дирака расположены в точках К и К' [11].

Особое значение для понимания свойств графена имеют точки K и K', названные точками Дирака, которые расположены в углах зоны Бриллюэна, имеющих координаты:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad \mathbf{K'} = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right). \tag{3}$$

Вектора ближайших соседей в пространстве реальных векторов задаются следующим образом:

$$\boldsymbol{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1,\sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1,-\sqrt{3}), \quad \boldsymbol{\delta}_3 = a(1,0), \tag{4}$$

в то время как шесть более удаленных атомов (соседей второго порядка) имеют координаты: $\delta'_1 = \pm \mathbf{a}_1, \, \delta'_2 = \pm \mathbf{a}_2, \, \delta'_3 = \pm (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1).$

Запишем гамильтониан системы в приближении сильной связи, считая, что электрон может перемещаться как к ближайшим соседям, так и к соседям второго порядка. Для простоты положим $\hbar = 1$. Тогда:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle,\sigma} (a^{\dagger}_{\sigma,i}b_{\sigma,j} + \mathfrak{s.c.}) - t' \sum_{\ll i,j \gg,\sigma} (a^{\dagger}_{\sigma,i}a_{\sigma,j} + b^{\dagger}_{\sigma,i}b_{\sigma,j} + \mathfrak{s.c.}), \qquad (5)$$

где $t \approx 2.8$ эВ - интеграл перекрытия между волновыми функциями ближайших соседей, который определяет энергию перехода между соседними атомами разных подрешеток, t' - энергия перехода к соседу второго порядка, то есть скачка на место в той же подрешетке, $a_{\sigma,i} (a_{\sigma,i}^{\dagger})$ - операторы уничтожения (рождения) электрона со спином $\sigma (\sigma = \uparrow, \downarrow)$ на подрешетке A (операторы $b_{\sigma,i}$ и $b_{\sigma,i}^{\dagger}$ для подрешетки В, соответствено). Энергетические зоны, полученные из этого уравнения, имеют вид [12]:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t'f(\mathbf{k}),$$

$$f(\mathbf{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a)\cos(\frac{3}{2}k_x a),$$
(6)

где знак плюс соответствует верхней (π^*), знак минус - нижней (π) зоне. Из (6) видно, что при t' = 0, спектр становится симметричным относительно нуля. Для конечного значения t', электрон-дырочная симметрия нарушается и зоны π^* и π становятся ассиметричными. На рис. 4 представлена зонная диаграмма графена. На вставке в увеличении показана зонная структура вблизи одной из точек Дирака (К или К'). В окрестности такой точки волновой вектор может быть представлен в виде $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$, где $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$. Тогда:

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) \approx v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2], \tag{7}$$

где **q** - волновой вектор относительно точки Дирака, $v_F = 3ta/2 \simeq 1 \times 10^6$ м/с - скорость Ферми.



Рис. 4: Энергетический спектр (в единицах t) для значений t = 2.7 эВ и t' = 0.2t. На вставке в увеличении показана энергетическая структура вблизи одной из точек Дирака (К или К') [11].

Наиболее значительным результатом является тот факт, что скорость Ферми оказывается не зависящей от энергии и импульса электрона, в то время как для обычного трехмерного случая $v = k/m = \sqrt{2E/m}$, где m масса электрона, что приводит к росту скорости по мере увеличения энергии. Полученный вид закона дисперсии (7) оказывается аналогичен случаю ультрарелятивистских частиц, которые могут быть описаны безмассовым уравнением Дирака [13].

Линейный закон дисперсии электронов в графене был экспериментально обнаружен в работе [14]. Было показано, что его следствием является появление таких эффектов, как наличие минимального значения проводимости (равного квантовой единице проводимости) и возникновение квантового эффекта Холла при полуцелых числах заполнения. Отсутствие запрещенной зоны приводит к наличию значительного поглощения света монослоем графена ($\approx 2.3\%$) в широком диапазоне длин волн от ультрафилетового (УФ) до ифракрасного (ИК) [15, 16].

Благодаря отсутствию запрещенной зоны, большой подвижности зарядов и высокой проводимости, монослой графена активно применяется для создания электронных и оптоэлектронных устройств, таких как фотодетекторы [17], полевые транзисторы [18], оптические модуляторы [19] и другие. На рис. 5 (а) показана схема фотодетектора на основе графена [8]. В основе принципа работы простейших графеновых фотодетекторов лежит фотоэлектрический эффект [20]. Фотоны, попадающие на графен, поглощаются монослоем, что приводит к образованию электронно-дырочной пары, и как следствие появлению фототока. Дальнейшие исследования показали, что из-за металлических свойств графена и его одномерной структуры генерация фототока в монослое имеет гораздо более сложную природу, чем в традиционных полупроводниках с запрещенной зоной. Было установлено, что время жизни возбужденных носителей в графене слишком мало [21] для эффективной регистрации тока в канале детектирования. Кроме того, медленная релаксация электронной решетки в графене быстро приводит к повышению температуры свободных носителей. Следовательно, при неоднородном воздействии на графен света или неравномерном его легировании горячие носители будут диффундировать под действием градиента температур, что приведет к появлению фототермического эффекта [22]. Помимо этого, благодаря процессам Оже в графене множество электронно-дырочных пар может быть сгенерировано всего одним фотоном [23], что потенциально применимо для повышения эффективности детектирования фотонов.

Хотя фотоприемники на основе графена являются многообещающими из-за их широкополосности, высокой скорости работы и совместимости с традиционными КМОП-схемами (комплементарная структура металл-оксидполупроводник), низкая светочувствительность, ограниченная малым количеством атомов в монослое, является основным недостатком для реализации эффективных устройств. В связи с этим в последнее время было предложено



Рис. 5: Графеновые фотодетекторы и модуляторы. (а) Схема металлграфенового фотоприемника [8]. Шкала масштаба 5 мкм. (б) Схема модулятора на основе монослоя графена и кремниевого волновода (сверху) и вид устройства в поперечном сечении (снизу). Распределение поля рассчитано при помощи метода конечных элементов [19].

несколько методов усиления взаимодействия света с графеном, основанное как на внедрении в систему квантовых точек [24], так и создании различных резонансных структур на базе плазмонных устройств [25, 26], микрорезонаторных [27] или волноводных [28, 29] мод.

Аналогично ситуации с фотоприемниками, создание оптического модулятора на основе графена сопряжено с трудностями, обусловленными малым количеством вещества, взаимодействующего с излучением. Для усиления электрон-фононного взаимодействия в модуляторах активно применяются волноводные и резонансные схемы. Схема модулятора, реализованного при помощи совмещения монослоя графена с кремниевым волноводом, представлена на рисунке 5 (б) [19]. Изменение уровня Ферми графена при приложении внешнего напряжения позволяет добиться модуляции света в волноводной моде на частотах свыше 1 ГГц в диапазоне длин волн от 1.35 мкм до 1.6 мкм при размерах устройства около 25 мкм², что значительно меньше кремниевых аналогов.

Основным ограничением в создании электронных и опто-электронных устройств на основе графена является отсутствие у материала запрещенной зоны, что приводит к наличию существенных токов утечки. В связи с этим началось активное получение и исследование других двумерных материалов.

1.2. Гексагональный нитрид бора

Гексагональный нитрид бора - двумерный материал, состоящий из атомов азота и бора, лежащих в одной плоскости и упакованных в гексагональную кристаллическую ячейку симметрии D_{3h}. Параметры кристаллической структуры ГНБ сходны с графеном (рис. 6), однако при этом данный материал является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны около 6 эВ [16], что делает его крайне перспективным для создания композитных двумерных устройств. Дополнительными преимуществами являются его высокая химическая и термическая стабильность, стойкость к окислению, а также гладкая поверхность с малым числом зарядовых ловушек и незамкнутых связей [30], что позволяет использовать ГБН в качестве подложки и изолирующего слоя в графеновых транзисторах и модуляторах. Кроме того, в отличие от графена, в котором атомы углерода соединены неполярными связями, ГБН содержит полярные связи В-N, имеющие ионный характер, что приводит к наличию дополнительного дипольного момента внутри структуры.



Рис. 6: Сравнение параметров кристаллических решеток графена (a) и гексагонального нитрида бора (б) [31].

Слои ГНБ хорошо зарекомендовали себя в электронных и опто-электронных применениях. В работе [32] было продемонстрировано значительное увеличение выходного тока монослоя графена, нанесенного на подложку из ГНБ по сравнению с аналогичной структурой на стекле. Также было показано, что размещение графенового транзистора на подложке из ГНБ позволяет добиться чрезвычайно высокой подвижности зарядов [32]. Высокое отношение тока включения/выключения (до 10⁶) и высокая подвижность электронов (~33 см²/В·с) были продемонстрированы в композитной структуре из монослоев графена, ГНБ и MoS₂, которая оказывается стабильной при внешних условиях и не разрушается при высоких напряжениях затвора [33]. Обладая структурой D_{3h}, элементарная ячейка ГНБ не имеет центра инверсии, что приводит к появлению в материале пьезоэлектрических эффектов [34], потенциально применимых для сенсинга.

1.3. Дихалкогениды переходных металлов

Дихалкогениды переходных металлов - вещества с химической формулой MX₂, в которых один атом металла (чаще всего молибдена, вольфрама или хрома) располагается между двумя атома халькогена (серы, селена или теллура). В отличии от графена и ГНБ, в которых элементарная ячейка является плоской, элементарная ячейка ДПМ состоит из трех слоев. В зависимости от взаимного расположения атомов в соседний слоях различают гексагональную (2H) и триклинную (1T) фазы. Теоретические результаты, показанные в работе [36] показали стабильность монослоев ДПМ во внешней среде, однако экспериментально стабильные соединения хрома $(CrS_2 \ u \ CrSe_2)$ так и не были экспериментально получены [37]. Однослойные соединения на основе молибдена и вольфрама имеют 2Н фазу и демонстрируют кристаллическую группу симметрии D_{3h}. Они являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны 1-2 эВ (рис. 7), что делает их перспективными для использования в устройствах электроники. Так, подобная ширина зоны обеспечивает высокое отношение сигналов включенного и выключенного состояний в полевых транзисторах при низком уровне потерь [38]. В работе [39] было показано, что подвижность зарядов в пленках MoS₂, полученных методом отшелушивания, составила десятки см²/(B*c) при величине отношения сигнал/шум превышающей 10⁵.



Рис. 7: Рассчитанные положения энергетических зон для монослоев ДПМ. Пунктирными линиями обозначены потенциалы восстановления (H^+/H_2) и окисления (H_2O/O_2) воды [35].

В работе [38] продемонстрирована возможность создания на основе монослоя MoS₂ полевого транзистора, подвижность зарядов в котором составляет порядка 200 см²/(B*c), что сопоставимо с подвижностью носителей в графеновых полосках, при отношении тока включения/выключения до 10⁸. Применяемая в исследовании геометрия транзистора с верхним контактом (рис. 8) и использование диэлектрического окружения позволяет снизить рабочее напряжение структуры, что дает основания рассматривать ДПМ в качестве хороших кандидатов для создания устройств маломощной электроники, работающих при комнатной температуре. Кроме того, фотодетекторы на основе монослоев MoS₂ продемонстрировали сверхчувствительные характеристики при работе в видимом спектральном диапазоне (от 400 нм до 680 нм) [40]. В работе [41] была показана возможность изменения чувствительности, времени отклика и спектральной полосы пропускания фотодетектора при помощи приложения к структуре внешней деформации. Результат демонстрирует большой потенциал для применения ДПМ в интегральных схемах, фоточувствительных и оптоэлектронных приборах, биомедицинских применениях и спектроскопии.



Рис. 8: Схема транзистора на основе монослоя MoS_2 [38].

2. Квазидвумерные материалы

Квазидвумерными материалами называют структуры, состоящие из более чем одного двумерного слоя. Несмотря на то, что такие структуры уже не являются истинно двумерными, в случае, когда количество слоев структуры не превышает нескольких десятков, они продолжают обладать некоторыми свойствами двумерных материалов. Данный эффект обусловлен существенно различными константами проводимости внутри одного слоя и в направлении, перпендикулярном ему, что приводит к преимущественному движению электронов в одной плоскости. Наиболее интересным примером квазидвумерного материала является бислой графена. Было показано, что совмещение двух монослоев в общую структуру приводит к образованию стабильного соединения, обладающего, аналогично монослою, нулевой запрещенной зоной, то есть являющегося полуметаллом [42]. В работе [43] была предсказана возможность изменения ширины запрещенной зоны двухслойного графена путем приложения к нему внешнего электрического поля, которая затем была экспериментально продемонстрирована в работе [44]. Отдельное внимание ученых привлекла возможность поворота слоев графена в бислое друг относительно друга. Так структура, образующаяся при повороте одного монослоя относительно другого на угол ~1.1° и названная скрученным бислоем графена (twisted graphene bilayer), обладает сверхпроводимостью, магнитными свойствами, электронной нематичность, а также линейной зависимостью удельного сопротивления в области низких температур [45]. Увеличение количества слоев графена в структуре приводит к появлению запрещенной зоны, которая оказывается чувствительной к ориентации отдельных слоев, наличию внешних полей и деформаций [46].

Иное поведение наблюдается для ДПМ. По мере увеличения количества слоев зонная структура ДПМ, являющихся в случае монослоя прямозонными



Рис. 9: Рассчитанные зонные структуры (a) объемного, (б) четырехслойного, (в) двухслойного и (г) однослойного MoS₂. Стрелками показаны наиболее низкоэнергетические переходы [47].

полупроводниками, претерпевает искажения и постепенно переходит к случаю объемного материала, представляющего собой непрямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны меньшей, чем у монослоя. Изменение зонной структуры MoS₂ показано на рис. 9. Видно, что прямой переход становится наиболее низкоэнергетическим только для монослоя. Кроме того, любая пара слоев MoS₂ образует центросимметричную ячейку, что сказывается на оптических и нелинейно-оптических свойствах структуры.

Аналогичное поведение наблюдается для всех ДПМ. Параметры энергетической структуры (ширины запрещенных зон) для дихалкогенидов на основе молибдена и вольфрама приведены в таблице 1. Создание и исследование объемных структур на основе двумерных материалов оказывается интересным как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных применений, так как увеличение количества вещества позволяет повысить интенсивность наблюдаемых эффектов.

	структура	S(aB)	Se (\mathfrak{sB})	Te ($\mathfrak{s}B$)
Mo	1c:	1.89	1.5	1.1
	MC:	1.54	1.34	1.02
	объем	1.2	1.1	1.0
W	1c	1.9 - 2.1	1.7	1.1
	MC	1.57	1.43	
	объем	1.4	1.2	

Таблица 1: Ширины запрещенных зон однослойных (1c), малослойных (мс) и объемных дихалькогенидов на основе молибдена и вольфрама [31].

3. Ван-дер-Ваальсовы гетероструктуры

Схожие параметры кристаллических решеток различных двумерных материалов позволяют не только наносить одни материалы на поверхность других, но и составлять сложные структуры из отдельных слоев. Сильные ковалентные связи между атомами внутри слоя обеспечивают стабильность таких структур, при этом соседние слои двумерных материалах оказываются связаны между собой только силами Ван-дер-Ваальса, из-за чего такие сверхрешетки получили название ван-дер-Ваальсовых гетероструктур [48]. Стоит отметить, что при правильном подборе методов изготовления, границы между соседними слоями в гетероструктурах будут оставаться чистыми и атомарно гладкими [49], что, например, позволяет сохранить подвижности зарядов в слоях графена и полупроводников при инкапсуляции их с помощью ГНБ. Так, в работе [9] была показана возможность создания сверхрешетки из чередующихся пар слоев графена и ГНБ (рис. 10), в которой каждый бислой графена может быть использован в качестве электрода, в то время как прослойка ГНБ создает между ними потенциальный барьер [50].



Рис. 10: Сверхрешетка графен–ГНБ, состоящая из шести чередующихся бислоев. Слева: схематический вид последовательности слоев. Справа: поперечное сечение структуры и профиль интенсивности, полученные с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Верхний бислой ГНБ не различим, так как находится слишком близко к металлическому контакту. Шкала 2 нм. [49].

Возможность совмещения слоев различных дихалкогенидов открывает простой способ для создания структур с произвольной шириной запрещенной зоны. Стоит отметить, что тип полученной зоны зависит от типа взаимодействующих слоев. Так, при совмещении зон типа I минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны будут находиться в одном и том же материале, что максимизирует перекрытие электронов и дырок и может быть использовано для создания новых классов светоизлучающих устройств. Структуры типа II, в которых минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в разных материалах, а также системы, в которой один из слоев является полуметаллом (типа III), имеют потенциал для создания сверхбыстрых фотоприемников, монослойных солнечных элементов, запоминающих устройств и туннельных транзисторов [51]. На рис. 11 приведены значения ширины запрещенной зоны, теоретически полученные для сложенных пар слоев ДПМ в пределе нулевой межслойной связи. В данном приближении запрещенная зона получается за счет разности между минимальной энергией проводимости и максимальной энергией валентной зоны составляющих структуру монослоев (модель Андерсона). Полученные структуры демонстрируют запрещенные зоны в диапазоне от терагерцового до инфракрасного диапазона с различным расположением энергетических зон внутри бислоя (типов I–III).



Рис. 11: Значения и типы запрещенной зоны для различных гетероструктур, состоящих из ДПМ. Ширина запрещенной зоны монослоя приведена в левом столбце. Значения запрещенной зоны гетероструктуры, полученные по правилу Андерсона, показаны в верхней правой половине таблицы. Гетероструктуры типа I, II и III представлены зелеными, красными и синими клетками, соответственно, в нижней левой половине. Вид кристаллической структуры для различных фаз ДПМ, а именно 2H, 1T и 1T_d, показан слева [52].

4. Оптика квазидвумерных материалов

Взаимодействие двумерного материала с электромагнитным излучением различных спектральных диапазонов определяется преимущественно шириной запрещенной зоны вещества, которая в случае монослоев может лежать в широком диапазоне от 0 (графен) до 6 (ГНБ) эВ. Электромагнитный спектр, с нанесенными на него возможными областями применений и выделенными диапазонами, охватываемыми различными двумерными материалами, показан на рис.12.



Рис. 12: (а) Электромагнитный спектр и приложения, использующие различные спектральные диапазоны. Снизу: атомные структуры ГНБ, MoS₂, черного фосфора и графена (слева направо). Для черного фосфора указаны направления (х и у), соответствующие анизотропным компонентам оптического отклика. Спектральные диапазоны, охватываемые различными материалами, обозначены цветными многоугольниками. (б - д) Зонные структуры монослоев ГНБ (б), MoS₂ (в), ЧФ (г) и графена (д) [53].

Благодаря нулевой запрещенной зоне монослой графена имеет поглощение

в широкой области спектра (от УФ до ТГц), при этом в видимой и ближней ИК области его поглощение является константой и определяется параметром тонкой структуры ($\pi \alpha = \pi \frac{e^2}{\hbar c} = \pi \frac{1}{137} \approx 2.3\%$) [16]. При увеличении числа слоев графена поглощение образца увеличивается пропорционально, что позволяет оценивать их количество по коэффициенту поглощения или пропускания образца. Оптические изображение монослоя и бислоя графена показаны на рис. 13. Контраст между различными образцами хорошо виден как визуально, так и на спектрах пропускания.



Рис. 13: (а) Изображение подвешенного образца графена, содержащего один и два слоя. (б) Теоретически рассчитанный (кривая) и экспериментально измеренный (точки) спектр пропускания графена. Вставка: зависимость пропускания образца от толщины [16].

В отличии от графена, оптические свойства ДПМ в видимой области спектра оказываются сильно зависящими от длины волны, что обусловлено как положением запрещенной зоны, так и возбуждением в материалах экситонных переходов. На рис. 14 (а) представлены спектры поглощения ДПМ и графена в видимом и УФ спектральных диапазонах. Спектры всех ДПМ имеют в видимой области два характерных пика поглощения, которые соответствуют прямым экситонным переходам A₁ и B₁, возникающим в результате расщепления валентной зоны и спин-орбитальных взаимодействий [54]. Третий, более широкий пик, располагается вблизи границы поглощения и соответствует возбуждению С-экситона, обладающего большей энергией связи. Из-за малого поглощения визуальное наблюдение тончайших однослойных образцов ДПМ на прозрачных подложках оказывается затруднительно, однако размещение монослоев на двухслойных подложках, например SiO₂/Si, с определенной толщиной оксида позволяет нарушить интерференционные эффекты в подложке, что приводит к возможности наблюдения контрастного изображения образца (рис. 16 (a)) [55]. Спектры комбинационного рассеяния ДПМ, полученные при помощи длины волны возбуждения 532 нм показаны на рис. 14 (б). Положение и ширина пиков комбинационного рассеяния позволяет определить качество кристаллической структуры материалов.



Рис. 14: (а) Спектры поглощения ДПМ и графена в УФ, видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах. (б) Спектры комбинационного рассеяния света пленок ДПМ и графена при возбуждении образцов длиной волны 532 нм [54].

Наличие экситонов с достаточно сильной энергией связи в видимом спектральном диапазоне также влияет на фотолюминесценцию ДПМ. Спектры фотолюминесценции ДПМ, измеренные при комнатной температуре (рис. 15) демонстрируют широкие резонансные особенности, соответствующие ярким 1s экситонным переходам. При понижении температуры до 4K наблюдаемый резонанс распадается на серию узких пиков, которые соответствуют свободным экситонам, захваченным в локальных потенциальных ямах. Они исчезают при более высоких температурах, когда тепловой энергии оказывается достаточно для преодоления потенциала захвата. В работе [56] было показано, что локализованные экситоны ответственны за наблюдение выраженного однофотонного излучения монослоев ДПМ.

Увеличение количества слоев ДПМ приводит к смещению энергетического положения экситонов, уширению их спектральной линии и снижению ин-



Рис. 15: Спектры фотолюминесценции монослоев ДПМ при температуре 300K (сверху) и 4K (снизу) [57].

тенсивности регистрируемого сигнала, что хорошо видно на рис. 16 (б) на примере MoS_2 . В объемном MoS_2 фотолюминесценция практически отсутствует. Сигнал комбинационного рассеяния также оказывается слабым, так как локальное электрическое поле в материале с высоким показателем преломления намного слабее падающего электрического поля. Для ультратонких слоев MoS_2 , где эффекты локального поля относительно малы, интенсивности комбинационного рассеяния и фотолюминесценции демонстрируют противоположные поведения в зависимости от числа слоев: сигнал комбинационного рассеяния спадает при уменьшении количества слоев материала, в то время как сигнал люминесценции растет. Подобное поведение указывает на повышение квантовой эффективности люминесценции в монослое по сравнению с многослойными и объемным образцами, что обусловлено переходом от непрямой запрещенной зоны к прямозонному переходу.

Спектры оптического отклика ГНБ показаны на рис.17. Так как данный материал является диэлектриком с шириной запрещенной зоны ~6 эВ, то особый интерес представляют спектры ближнего УФ диапазона. Наличие фотолюминесценции материала в диапазоне около 220 нм позволяет говорить о перспективах использования его в качестве основы для создания светоизлучающих устройств для данного диапазона длин волн. Кроме того, в работе [58] было показано, что дефекты кристаллической структуры ГНБ могут являть-



Рис. 16: (a) Оптическое изображение флейков MoS₂ на двухслойной подложке Si/SiO₂. Области с разным контрастом соответствуют структурам различной толщины. (б) Спектры фотолюминесценции, нормированные на интенсивность комбинационного рассеяния света, для слоев MoS₂ различной толщины. [47].

ся источниками однофотонного излучения видимого спектрального диапазона (длина волны нулевой фононной линии составляет примерно 590 нм).



Рис. 17: Спектры отражения (зеленый), поглощения (красный) и фотолюминесценции (синий) ГНБ. Точками и кривой показаны спектры поглощения до деформации образца и после нее, соответственно [59].

5. Нелинейная оптика квазидвумерных материалов

5.1. Основы нелинейной оптики

Распространение электромагнитных волн в нелинейной среде может быть описано при помощи нелинейного волнового уравнения, являющегося следствием уравнений Максвелла для света в среде [60]. Для немагнитной среды (при $\mu = 0$) оно имеет вид:

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r},t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r},t), \tag{8}$$

где $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - напряженность электрического поля в точке с координатой **r** в момент времени t, c - скорость света в вакууме, $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$ - полная поляризация среды, которая в общем случае может иметь как линейные, так и нелинейные компоненты. В приближении, когда амплитуда действующего на систему электромагнитного поля существенно меньше атомного поля $(E \ll E_{at} \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ B/m})$, поляризация среды может быть разложена в ряд по степеням внешнего поля как:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \chi^{(1)}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \chi^{(2)}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \chi^{(3)}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}(\mathbf{r},t) + \dots,$$
(9)

где $\chi^{(i)}$ - нелинейные восприимчивости среды, являющиеся тензорами (i+1) ранга и определяющие отклик нелинейной среды на внешнее возмущение в i порядке разложения.

В случае нелокального отклика выражение (9) будет иметь более сложную структуру, так как каждый член суммы должен быть расписан в виде интеграла, например $\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r},t) = \int_{-\infty}^{t} \chi^{(1)}(\mathbf{r},\mathbf{r}',t,t') \mathbf{E}(\mathbf{r}',t') d\mathbf{r}' dt'$. Пределы интегрирования по времени определяются принципом причинности, согласно которому поляризация в момент времени t может зависеть только от предыдущих моментов времени. Интегрирование по пространству должно вестись в области $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \leq c|t - t'|$, так как распространение взаимодействия со скоростью выше, чем скорость света, невозможно.

Внешнее поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ может быть представлено в виде суперпозиции плоских волн $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{m} \mathbf{E}_{m}(\mathbf{k}_{m}, \omega_{m})$, где ω_{m} и \mathbf{k}_{m} - частоты и волновые вектора соответствующих гармоник. Тогда, применяя преобразование Фурье к (9), получим:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t) = \sum_{m} \mathbf{P}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) =$$

$$= \sum_{m} (\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) + \dots) =$$

$$= \sum_{m} (\hat{\chi}^{(1)}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) + \hat{\chi}^{(2)}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) \colon \mathbf{E}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m})\mathbf{E}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) +$$

$$+ \hat{\chi}^{(3)}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) \vdots \mathbf{E}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m})\mathbf{E}(\mathbf{k}_{m},\omega_{m}) + \dots),$$
(10)

где $\hat{\chi}^{(m)}$ - тензор нелинейно-оптической восприимчивости порядка m [61]. Для фиксированной частоты ω члены поляризации будут иметь вид:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k},\omega) = \hat{\chi}^{(1)}(\mathbf{k},\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k},\omega)$$
$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k},\omega) = \hat{\chi}^{(2)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j, \omega = \omega_i + \omega_j) \colon \mathbf{E}(\mathbf{k}_i,\omega_i)\mathbf{E}(\mathbf{k}_j,\omega_j)$$

$$\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k},\omega) = \hat{\chi}^{(3)}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j + \mathbf{k}_k, \omega = \omega_i + \omega_j + \omega_k) \vdots \mathbf{E}(\mathbf{k}_i,\omega_i) \mathbf{E}(\mathbf{k}_j,\omega_j) \mathbf{E}(\mathbf{k}_k,\omega_k)$$
(11)

Слагаемые $\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k},\omega)$, $\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k},\omega)$ и $\mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{k},\omega)$ описывают соответственно линейную, квадратичную и кубическую поляризацию среды.

Наиболее часто рассматриваемыми процессами второго и третьего порядка являются процессы генерации оптических гармоник, то есть эффекты сложения нескольких фотонов накачки в среде с образованием фотона кратной энергии. Тензоры нелинейных восприимчивостей материалов при этом должны удовлетворять симметрийным соотношениям, из которых вытекает, в частности, тот факт, что в центросимметричных средах тензор дипольной квадратичной восприимчивости в объеме материала тождественно равен нулю. При этом на поверхности материалов возникает нарушение симметрии, так что оказывается удобным ввести понятие о нелинейной восприимчивости поверхности, тензор которой $\hat{\chi}_s^{(2)}$ связан с объемным $\hat{\chi}_v^{(2)}$ соотношением:

$$\hat{\chi}_{s}^{(2)} = \int \hat{\chi}_{v}^{(2)} dz, \qquad (12)$$

где интегрирование ведется по приповерхностным слоям в направлении нормали к поверхности. Толщина слоя, участвующего в процессе генерации, в этом случае оказывается порядка длины волны падающего излучения [62]. Квадрупольный член разложения нелинейной поляризации, характеризующий нелокальные эффекты в материалах $\mathbf{P}^{(2)Q}(\mathbf{k},\omega)$, также отличен от нуля, поэтому для центросимметричной среды квадратичная поляризация может быть записана в виде:

$$\mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k},\omega) = \hat{\chi}_{s}^{(2)D}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_{i} + \mathbf{k}_{j}, \omega = \omega_{i} + \omega_{j}) \colon \mathbf{E}(\mathbf{k}_{i},\omega_{i})\mathbf{E}(\mathbf{k}_{j},\omega_{j}) + \\ + \hat{\chi}^{(2)Q}(\mathbf{k} = \mathbf{k}_{i} + \mathbf{k}_{j}, \omega = \omega_{i} + \omega_{j}) \colon \mathbf{E}(\mathbf{k}_{i},\omega_{i})\nabla\mathbf{E}(\mathbf{k}_{j},\omega_{j})$$
(13)

Зависимость тензоров нелинейной восприимчивости вещества от их кристаллической структуры может быть использована для исследования строения и ориентации образцов [63]. При этом измерение интенсивности гармоник позволяет проводить исследование распределения локальных электромагнитных полей [64], строить изображения объектов с высоким пространственным разрешением [65], а также производить зондирование границ раздела [66].

5.2. Генерация оптических гармоник в двумерных материалах

Аналитическая формула для интенсивности генерации второй и третьей гармоник от монослоя двумерного материала легко может быть получена при помощи решения нелинейного волнового уравнения (8), если считать, что нелинейный монослой представляет собой поляризационный лист - слой диполей, которые под воздействием поля накачки излучают поля на частотах, определяемых процессами нелинейного смешения [55]. Пусть излучение накачки падает на подложку, на поверхности которой расположен нелинейный слой (рис. 18 (а)). В общем случае, нелинейное поле, сгенерированное интерфейсом на частоте ω_s , может быть записано в виде [67]:

$$\mathbf{E}_{p}(\omega_{s}) = i \frac{k_{1}}{2\epsilon_{1}k_{2z}} [k_{2z}L_{xx}P_{x}(\omega_{s})\hat{x} + k_{x}L_{yy}P_{z}(\omega_{s})\hat{z}]e^{i\mathbf{k}_{1}\mathbf{r} - i\omega_{s}t},$$

$$\mathbf{E}_{s}(\omega_{s}) = i \frac{1}{2\epsilon_{1}} [k_{1}L_{yy}P_{y}(\omega_{s})\hat{y}]e^{i\mathbf{k}_{1}\mathbf{r} - i\omega_{s}t},$$
(14)

где k_{mh} , ϵ_m и P_h - компоненты волнового вектора, диэлектрические проницаемости и компоненты поляризаций для сред, обозначенных нижним индексом m в проекции на ось h. L_{hh} - фактор локального поля, учитывающий поправку к напряженности падающего поля, обусловленную наличием границ раздела сред, который в простейшем случае может быть выражен через коэффициенты Френеля [68].

Рассмотрим наиболее простой случай, когда излучение накачки падает на структуру под нормалью (рис. 18 (б)). Тогда вклад от P_z становится пренебрежимо мал, что приводит к равенству вкладов различных поляризаций $E_s = E_p = E$. Фактор локального поля в данном случае принимает вид $L = L_{xx} = L_{yy} = 2n_1/(n_1 + n_2)$. Тогда, выражение для поля, излучаемого из слоя поляризации в свободное пространство, будет иметь вид:

$$E_1(\omega_s) = \frac{\omega_s}{2\epsilon_0 c} \frac{2n_1}{n_1 + n_2} P(\omega_s) e^{ik_1 z - i\omega_s t},$$

rge (15)

$$P(\omega_s) = \epsilon_0 |\chi_s^{(n)}| E_{sheet}^n(\omega) = \epsilon_0 |\chi_s^{(n)}| (\frac{2n_1}{n_1 + n_2})^n E_1^n(\omega).$$



Рис. 18: Схема генерации гармоник на поверхности раздела в общем случае (а) и для генерации второй оптической гармоники на отражение при падении света под нормалью (б) [55].

Конкретный вид уравнения будет зависеть от типа рассматриваемой нелинейности.

Применимость данного подхода для описания нелинейного отклика монослоев двумерных материалов была показаны в ряде работ. Так, в статье [55] была продемонстрирована генерация второй и третьей оптических гармоник от монослоя MoS₂ и получены значения нелинейных восприимчивостей второго и третьего порядков. Сравнение квадратичных, кубических восприимчивостей, отвечающих за генерацию коллинеарных гармоник, а также эффективной кубической восприимчивости, соответствующей самовоздействию различных двумерных материалов и наиболее распространенных полупроводников показано на рис. 19. Так как монослой графена обладает центросимметричной кристаллической структурой, генерация ВГ в нем запрещена в дипольном приближении, поэтому величина $|\chi^{(2)}|$ принимается тождественно равной нулю.



Рис. 19: Сравнение нелинейных восприимчивостей двумерных материалов и классических полупроводников [69].

Стоит отметить, что значения нелинейных восприимчивостей одного и
того же материала, измеренные разными научными группами, могут отличаться между собой на несколько порядков (см. Приложение), что связано как с большими неточностями вычисления абсолютных значений из-за малой толщины образцов, так и с наличием в спектрах нелинейного отклика особенностей. Значительное усиление величины интенсивностей оптических гармоник наблюдается при приближении длины волны гармоники к ширине запрещенной зоны материала, а также вблизи экситонных резонансов. Спектральная зависимость квадратичной восприимчивости монослоя MoS₂ показана на рис. 20. Значительное усиление величины нелинейности хорошо согласовывается со спектральным положением С-экситона в спектрах линейного поглощения, то есть происходит из-за увеличения плотности электронных состояний. Небольшой спектральный сдвиг между положениями резонансов обусловлен модификацией электронной структуры образца из-за квантоворазмерных эффектов, возникающих при уменьшении его толщины. Подобное поведение нелинейных восприимчивостей вблизи экситонных переходов характерно и для других двумерных материалов, а также наблюдается для центросимметричных бислоев [70,71] и тонких пленок [72] ДПМ.

Рассмотрение процесса генерации второй оптической гармоники в многослойных структурах из двумерных материалов является более сложным из-за возникающих симметрийных законов. Так, любые два слоя, обладающих гексагональной кристаллической решеткой типа D_{3h}, создают центросимметричную структуру, в который генерация ВГ в дипольном приближении запрещена [60]. Соответствующие зависимости сигнала ВГ от толщины наблюдаются для ряда ДПМ и ГНБ [55]. На рис. 21 показана зависимость интенсивности ВГ ГНБ от числа слоев. Видно, что сигнал от нечетного количества слоев присутствует и имеет практически постоянное значение, в то время как генерация от структур с четным числом слоев не наблюдается. Постоянство величины нелинейного отклика для нечетного числа слоев обусловлено тем, что вклады от любой пары атомных плоскостей полностью компенсируют друг друга, то есть в процессе генерации всегда эффективно участвует лишь один монослой материала. Генерация третьей гармоники при этом демонстрирует кумулятивный эффект, так как соответствующая кубическая восприимчивость не имеет симметрийных запретов [74].

5.3. Эффект самовоздействия

Помимо эффектов изменения частоты сигнала, в нелинейный средах возможны нелинейно-оптические процессы, происходящие на частоте фундаментального сигнала и меняющие его характеристики. Одним из таких процессов



Рис. 20: Восприимчивость второго порядка (левая шкала) однослойного (синие круги) и трехслойного (зеленые круги) флейков MoS₂ в зависимости от энергии накачки. Линиями показаны спектры линейного поглощения (правая шкала) монослоя (синяя кривая) и трехслойного образца (зеленая кривая) с помеченными оптическими переходами. Вставка: Диаграмма усиления второй гармоники в монослое MoS₂, когда энергия фотона ВГ находится в резонансе с пиком поглощения С-экситона. [73].



Рис. 21: (a) Зависимость интенсивности ВГ от ГНБ от числа слоев материала. (б) Иллюстрация модели наведения нелинейной поляризации в ГНБ [63].

является эффект самовоздействия - явление изменения характера распространения света в нелинейной среде, обусловленные зависимостью показателя преломления среды от поляризации, наведенной в материале на частоте исходного сигнала. Эффект самовоздействия, происходящий за счет кубических нелинейно-оптических эффектов, получил название нелинейно-оптического эффекта Керра. В данном случае, нелинейная поляризация может быть записана в виде:

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega) = \hat{\chi}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}^{*}(\omega).$$
(16)

Тогда общую поляризацию среды можно записать как:

$$\mathbf{P}(\omega) = \mathbf{P}^{(1)}(\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\omega) = \hat{\chi}^{(1)}(\omega)\mathbf{E}(\omega) + \hat{\chi}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)\mathbf{E}^{3}(\omega) = (\hat{\chi}^{(1)}(\omega) + \hat{\chi}^{(3)}(\omega)|\mathbf{E}(\omega)|^{2})\mathbf{E}(\omega) = (\hat{\chi}^{(1)} + \hat{\chi}^{NL}\mathbf{E}(\omega),$$
(17)

где $\chi^{NL} = \chi^{(3)}(\omega) |\mathbf{E}(\omega)|^2$. Так как $n = (1 + \chi)^{1/2}$ и $\chi^{NL} \ll \chi^{(1)}$, то, используя разложение в ряд Тейлора, получаем:

$$n = n_0 + \frac{3\chi^{(NL)}}{8n_0} = n_0 + \frac{3\chi^{(3)}}{8n_0} |\mathbf{E}(\omega)|^2 = n_0 + n_2 I,$$
(18)

где n₂ - нелинейный показатель преломления второго порядка. Таким образом, в материалах с кубичной нелинейностью показатель преломления среды зависит от интенсивности падающего поля I.

Нелинейно-оптический эффект Керра проявляет себя фазовая самомодуляция, что может быть использовано для создания оптических солитонов. Пространственное распределение изменения оптических характеристик среды воздействием гауссовых лазерных импульсов создает градиентный профиль показателя преломления, что приводит к явлению самофокусировки, которое используется для синхронизации мод лазера.

6. Усиление нелинейного отклика при помощи резонансных структур

Несмотря на значительные нелинейные восприимчивости двумерных материалов, абсолютные значения интенсивности нелинейного отклика от таких систем остаются достаточно низкими, что обусловлено малым количеством вещества, взаимодействующего с излучением. Существует несколько возможных подходов увеличения эффективности нелинейных процессов. Так как нелинейная поляризация среды порядка *n* оказывается пропорциональна *n*степени напряженности электрического поля, то нелинейный отклик существенно усиливается в случае локализации поля в структуре. Такой эффект наблюдается, в частности, при возбуждении локализованных [75] и поверхностных плазмонов [76] в металлических структурах, микрорезонаторных мод [77] и таммовских плазмон-поляритонов [78] в фотонных кристаллах. Нелинейно-оптические эффекты также могут быть усилены в среде в отсутствии локализации электромагнитного поля за счет нелинейного аналога эффекта Парселла [79]. Как и в случае классического эффекта, усиление нелинейного отклика происходит за счет увеличения плотности состояний электромагнитного поля на частотах, соответствующих структурным резонансам, однако для нелинейного случая частоты резонатора должны совпадать не с частотой накачки, а с частотой усиливаемой оптической гармоники. Было показано, что помещение нелинейной системы в резонатор приводит как у увеличению эффективности генерации оптических гармоник [80], так и к усилению нелинейно-оптического эффекта Керра [81].

В наночастицах с высокой диэлектрической проницаемостью оказывается возможным возбуждение резонансов типа Ми, также приводящих к усилению нелинейного отклика структур.

6.1. Резонансы типа Ми

В работе [82] было показано, что при падении плоской электромагнитной волны на сферическую частицу, рассеянное излучение может быть представлено в виде бесконечного набора векторных гармоник, являющихся нормальными модами резонатора:

$$\mathbf{E}_{s} = \sum_{n=1}^{\infty} E_{n} (ia_{n} \mathbf{N}_{e1n} - b_{n} \mathbf{M}_{o1n}),$$

$$\mathbf{H}_{s} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mathbf{k}}{\mu \omega} E_{n} (ib_{n} \mathbf{N}_{o1n} + a_{n} \mathbf{M}_{e1n}),$$
(19)

где **k** и ω - волновой вектор и частота падающего света, μ - магнитная проницаемость сферы, **N** и **M** - нормальные моды сферической частицы, для которых нижний индекс *e* или *o* соответствует четному и нечетному решению, два остальных индекса определяют номер моды. Вклад каждой конкретной моды определяется коэффициентами a_n и b_n в разложении. Вид линий поперечных компонент электрического поля для первых 4 мод показан на рис.22. Для каждого номера *n* существует два типа мод. Моды, не имеющие излучательной компоненты магнитного поля, называются электрическими модами (левый столбец на рис. 22). Моды, у которых отсутствует излучательная компонента электрического поля, называются магнитными модами (правый столбец). Полученная теория получила название теории Ми в честь ее первооткрывателя Густава Ми.

Интегральной характеристикой рассеяния света является сечение рассеяния, определяющее эффективность взаимодействия падающей волны со



Рис. 22: Диаграмма направленности линий электрического поля, соответствующих поперечным компонентам для первых 4 нормальных мод сферической частицы [82].

структурой, которое задается выражением:

$$C_s = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)Re(|a_n|^2 + |b_n|^2).$$
(20)

Для немагнитных частиц сечение рассеяния оказывается зависящим от двух параметров: диэлектрической проницаемости частицы ϵ и размерного параметра $q = 2\pi N a / \lambda$, определяющего соотношение между длиной волны света λ и диаметром частицы *a*. *N* - показатель преломления частицы. Для металлических частиц отрицательная ϵ приводит к возможности возбуждения поверхностных локальных состояний. В металлических частицах, размер которых мал по сравнению с длиной волны падающего света (q < 1), наблюдается возбуждение мод только электрической природы, в то время как резонансы магнитной природы оказываются пренебрежимо малы ввиду отсутствия проникновения поля вглубь частицы.

В диэлектрических частицах из-за положительного знака диэлектрической проницаемости поверхностные моды не существуют. Однако для частиц с высоким показателем преломления оказалось возможным возбуждение магнитных резонансов [83], более того, амплитуды электрических и магнитных резонансов в видимой области спектра оказались сравнимы друг с другом. Распределение электрического и магнитного полей внутри сферической частицы для первый четырех мод показано на рис. 23. Возникновение электрического дипольного момента связано с поляризацией частицы в направлении поля падающей волны. Магнитный момент является результатом возбуждения кольцевых токов смещения, определяемых фазовыми задержками, возникающими в электромагнитной волне при ее прохождении через структуру.



Рис. 23: Иллюстрация структуры электрического (D) и магнитного (B) полей для различных типов резонансов, поддерживаемых сферической диэлектрической частицей: ЭД и МД - электрический и магнитный дипольный резонансы, ЭК и МК - электрический и магнитный квадрупольные резонансы [84].

Наблюдение возбуждения различных резонансов в кремниевых сферических частицах было показано в работах [83, 85]. На рис. 24 показаны экспериментальные и расчетные спектры рассеяния частиц различных диаметров. Видно, что в видимом диапазоне длин волн эффективность возбуждения магнитного дипольного резонанса может превышать эффективность электрического диполя. Также при помощи оптической микроскопии темного поля (рис. 24 (i)) было показано изменение цвета свечения кремниевых частиц при увеличении их диаметров, что свидетельствует о возбуждении оптических резонансов в различных спектральных диапазонах.

Несмотря на то, что теория Ми была развита для частиц сферической



Рис. 24: Рассеяние света субволновыми кремниевыми частицами различных диаметров. (i) Изображение частицы, полученное с помощью темнопольной оптической микроскопии. (ii) Изображение растровой электронной микроскопии (РЭМ). (iii) Экспериментальные спектры рассеяния частиц. (iv) Спектры рассеяния (красные линии) и экстинкции (синие линии), полученные с помощью расчетов по теории Ми [83].

формы, возбуждение подобного рода резонансов наблюдалось для случая частиц более сложных форм, таких как диски [86], эллипсы, кубы [87]. Использование частиц сложной формы приводит к увеличению геометрических степеней свободы, что дает возможность независимо контролировать положения электрических и магнитных резонансов [86].

6.2. Нелинейная оптика ми-резонансных частиц

Возбуждение резонансов внутри частицы приводит к усилению электрического и магнитного отклика в ближнем поле, что может приводить к появлению новых эффектов. Особенно полезным является усиление нелинейных эффектов, таких как генерация оптических гармоник, эффектов самовоздействия и комбинационного рассеяния, эффективность которых зачастую оказывается ограничена геометрическими параметрами взаимодействующей со светом среды. В работах [75,88] было показано, что вблизи плазмонных резонансов, возбуждаемых в металлических частицах, происходит усиление нелинейно-оптических эффектов вблизи горячих точек. В случае диэлектрических частиц усиление поля проявляется более явно, так как объем возбуждаемой моды оказывает ограничен объемом частицы, а не ее поверхностью, что приводит к более высокой эффективности преобразования. В работе [89] было продемонстрировано усиление генерации третьей оптической гармоники и кремниевых наночастицах вблизи электрического и магнитного дипольных резонансов. Было показано, что локализация поля при возбуждении магнитного резонанса приводит к увеличению интенсивности генерации ТГ на два порядка по сравнению с неструктурированной кремниевой пленкой, при этом эффективность преобразования ограничивается только двухфотонным поглощением в подложке [89]. На рис. 25 показан спектр ТГ кремниевого нанодиска, а также экспериментальный и теоретически рассчитанный спектры пропускания образца. Видно, что максимумы нелинейного отклика совпадают по спектральному положению с МД резонансами образца, что обусловлено сильной локализацией электрического поля внутри структуры на этих длинах волн.



Рис. 25: (а) Спектр ТГ от кремниевого нанодиска, нормированный на сигнал от неструктурированной подложки. Серой областью показан спектр пропускания образца, построенный в отрицательном логарифмическом масштабе. (б) Аналитически рассчитанный спектр пропускания образца (серая область), а также его мультипольное разложение (цветные кривые) [89].

В работе [90] была показана возможность создания в одиночной мирезонансной частице из арсенида алюминия-галлия (AlGaAs) условий для возбуждения квази-связанных состояний в континууме, что приводит к усилению эффективности генерации ВГ более чем на 2 порядка по сравнению с неструктурированной подложкой.

Изготовление ми-резонансных структур оказывается возможным не толь-

ко из классических полупроводников, но и из пленок квазидвумерных материалов. Так, была показана возможность изготовления нанодисков из дисульфида вольфрама, поддерживающих возбуждение анапольной моды [91], а также усиление сигнала ВГ в таких структурах [92].

7. Постановка задачи

Проведенный обзор литературы показал, что в последние годы растет интерес к исследованию двумерных и квазидвумерных материалов и структур на их основе. Существует значительное количество работ, изучающих оптические и нелинейно-оптические свойства различных веществ, существующих в двумерной модификации, однако остается еще много открытых вопросов, в том числе касающихся фундаментальных свойств нелинейно-оптического отклика таких материалов.

Первой задачей диссертационной работы является исследование процесса генерации третьей оптической гармоники в тонких пленках гексагонального нитрида бора. Генерация ТГ в двумерных материалах ранее была показана в ряде работ, однако зачастую объектом исследования являлись монослои, для которых процесс идет наиболее простым образом и может быть описан с помощью подхода, в котором генерация сигнала осуществляется листом дипольной поляризации, расположенным на подложке. При этом исследование эффекта генерации в тонких пленках, являющихся прозрачными как для длины волны накачки, так и для длины волны гармоники, не проводилось. В рамках данной задачи методом спектроскопии третьей оптической гармоники будут исследоваться процессы генерации нелинейного отклика от тонких пленок ГНБ различных толщин, их спектральные особенности и анизотропные зависимости.

Второй задачей диссертации является исследование усиления эффективности генерации второй оптической гармоники в нанорезонаторах из дисульфида молибдена. На данный момент, в работах была показана возможность создания наноструктур из дихалкогенидов переходных металлов, поддерживающих возбуждение резонансов типа Ми в видимой области, однако эффективность генерации ВГ в таких структурах является крайне низкой из-за центросимметричности используемых материалов. Мы предлагаем использовать для усиления нелинейного отклика структуру, в которой резонанс типа Ми на длинах волн накачки может быть возбужден одновременно с материальным резонансом С-экситона MoS₂ на длине волны ВГ, что позволяет говорить о двойном усилении нелинейного отклика. Третьей задачей является исследование усиления модуляции коэффициента отражения монослоя графена при помещении его на поверхность фотонного кристалла, поддерживающего возбуждение блоховских поверхностных волн. Благодаря наличию в спектрах отражения такой структуры резонансной особенности, изменение коэффициента отражения монослоя на поверхности может быть значительно усилено на резонансных длинах волн.

Глава II

Генерация второй и третьей оптических гармоник в тонких пленках квазидвумерных материалов

1. Экспериментальная установка

Исследование процессов генерации оптических гармоник в двумерных и квазидвумерных материалах проводилось при помощи установки нелинейной микроскопии, схема которой представлена на рис.26. В качестве источника излучения использовался фемтосекундный титан-сапфировый лазер Coherent Chameleon Ultra, генерирующий импульсы длительностью 150 фс с частотой повторения 80 МГц. Центральная длина волны лазерного излучения могла быть перестроена в диапазоне 680-1080 нм при ширине спектра 5-10 нм. Интегральная мощность излучения на выходе из источника составляла до 4 Вт. Контроль поляризации и мощности излучения, падающего на образец, осуществлялся при помощи призмы Глана (ПГ) и полуволновой пластины ($\lambda/2$), закрепленных на ротаторах, после чего излучение фокусировалось на поверхности образца при помощи объектива. Установка в канал дополнительной длиннофокусной линзы Л1, фокусирующей излучение накачки в заднюю фокальную плоскость (ЗФП) объектива, позволяло расширить область засветки образца и обеспечить схему освещения Кёллера. Образец был установлен на трех-координатном моторизированном трансляторе с дополнительной вращательной степенью свободы для точного позиционирования нужной области относительно пятна накачки. Часть отраженного от образца сигнала накачки при помощи светоделительной пластины СД1 направлялась на камеру К1 для визуализации поверхности образца. Отраженный от образца нелинейный сигнал при помощи дихроичного зеркала СД2 направлялся в канал детектирования, где при помощи светоделительной пластины СДЗ делился на два канала. Первый канал, состоящий из линзы Л5, набора фильтров и КМОПкамеры Photometrics Prime BSI, позволял визуализировать нелинейное изображение поверхности образца, а также проводить измерения интегральной интенсивности нелинейного сигнала. Второе плечо, состоящее из линзы Л5, набора фильтров, монохроматора (Solar M150, 1200 лп/мм) и ПЗС-камеры Andor Clara, предназначалось для измерения спектров нелинейного отклика образца. Дополнительно в канал детектирования могла быть встроена система фильтрации на основе 2f схемы. Первая 75-мм линза Л2, расположенная на расстоянии 150 мм от ЗФП объектива, позволяла наблюдать промежуточное изображение ЗФП на расстоянии 150 мм от линзы. Промежуточное прямое изображение образца при этом строится на расстоянии 75 мм от этой линзы. После этого промежуточные изображения могли быть перенесены на камеру с помощью одной из двух линз ЛЗ или Л4 (фокусные расстояния 100 мм или 150 мм). Дополнительная диафрагма вместе с набором непрозрачных блоков позволяла осуществлять угловую фильтрацию регистрируемого излучения. Использование сменного набора фильтров давало возможность регистрировать сигнал как на частоте нелинейного отклика, так и на частоте накачки, что позволяло измерять линейные спектры рассеяния и отражения образца на этой же установке. Экспериментальная установка была полностью автоматизирована и помещена в непрозрачный бокс для минимизации фоновой засветки.



Рис. 26: Схема экспериментальная установки нелинейной микроскопии.

2. Калибровочные измерения

Определение параметров экспериментальной установки, таких как величина и спектральная зависимость пропускания оптических элементов, необходимо для правильной интерпретации получаемых результатов и расчета абсолютных значений сигнала ТГ. Измеряемой в экспериментах величиной являлось суммарное количество отсчетов, задетектированное камерой, которое переводилось в число фотонов, упавших на детектор, при помощи известных значений квантовой эффективности матрицы. Умножение полученных значений на энергию единичного фотона с нормировкой на время сбора, позволяло получить значение средней мощности регистрируемого нелинейного сигнала. Для учета потерь, возникающих в системе при прохождении излучения от образца до камеры, был измерен коэффициент пропускания установки. Для этого через канал детектирования пропускалось излучение второй оптической гармоники, сгенерированное в кристалле бората бария (β-BaB₂O₄, BBO) при длинах накачки 680-720 нм, после чего измерялась мощность сигнала до и после прохождения канала детектирования. Также измерение сигнала ВГ заданной мощности позволило экспериментально проверить коэффициент преобразования камеры.

Для дополнительной проверки точности наших измерений, коэффициент пропускания установки был рассчитан с использованием табличных данных пропускания всех оптических элементов. Полученные значения для двух случаев оказались близки друг к другу, что позволяет говорить о достоверности осуществляемого перевода.

3. Исследуемые образцы

Исследуемыми образцами служили фрагменты тонких пленок (флейки) гексагонального нитрида бора. ГНБ был выбран в качестве исследуемого материала, так как он является прозрачным в широком спектральном диапазоне, что позволяет исследовать эффекты фазового синхронизма при генерации гармоник как для длин волн накачки, так и для длин волн гармоники. При этом эффект генерации ТГ в ГНБ до настоящей работы не наблюдался. В качестве подложки использовались пластины плавленого кварца, толщиной 1 мм, обладающие низкой нелинейно-оптической восприимчивостью третьего порядка $|\chi^{(3)}|_{SiO_2} = 2.2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [93].

Кристаллические флейки ГНБ наносились на поверхность подложки при помощи метода отщепления с последующим переносом. Сначала пленки подвергались многократному отщеплению от крупного высоко ориентированного кристалла при помощи липкой ленты. После этого верхняя поверхность флейков покрывалась 50-нм пленкой золота, которая отрывалась от подложки при помощи адгезионной ленты с тепловым разъединением. Лента с флейками ГНБ наклеивалась на подложку из плавленного кварца, предварительно обработанную кислородной плазмой для увеличения адгезии. Затем лента снималась с поверхности образца при помощи нагрева, оставляя золотую пленку поверх флейков ГНБ нетронутой. Подложка очищалась при помощи смеси серной кислоты и перекиси водорода (раствор "пиранья") с последующей обработкой озоном, после чего золотая пленка удалялось с поверхности образца при помощи смеси концентрированных азотной и соляной кислот (царской водки). Полученные в результате тонкие флейки ГНБ переносились на конечную подложку при помощи технологии мокрого переноса с использованием полиметилметакрилата (PMMA), который затем удалялся с помощью теплого ацетона и обработки ультрафиолетом и озоном.





Рис. 27: Изображение поверхности образца с флейком ГНБ, полученное методом оптической микроскопии в схемах освещения на просвет (a) и на отражение (б).

Финальный образец представлял из себя набор флейков ГНБ различных толщин, хаотично расположенных на поверхности подложки. Типичное изображение поверхности образца с флейком ГНБ, полученное при помощи оптической микроскопии в схеме освещения на просвет, показано на рис.27 (а). На изображении отчетливо видны области разных цветов, появляющиеся изза интерференционных эффектов и соответствующие различным толщинам пленки. Более явно этот эффект проявляет себя при освещении образца в схеме на отражение (рис. 27 (б)) в отсутствии фоновой засветки. Благодаря интерференции белого света в тонких пленках, области, имеющую толщину более 50 нм оказываются окрашены в различные цвета, что позволяет приблизительно оценивать толщины образцов по данным оптического микроскопа.

Точные значения толщин образцов определялись при помощи атомносилового микроскопа (NT-MDT NTEGRA), работающего в полуконтактном режиме. Размер кантилевера составлял примерно 10 нм. Типичная карта толщин образца показана на рис. 28 (б). Видно, что области, окрашенные в разные цвета на оптическом изображении (рис. 28 (а)), имеют разные толщины. Исследование срезов карты толщин позволяет определить толщину каждой области. Стоит отметить, что из-за существенно различных констант связей внутри и между кристаллических плоскостей и используемого метода изготовления, поверхность образцов оказывается атомарно гладкой и лишенной существенных дефектов, что удобно для дальнейших исследований. Толщины изготовленных флейков оказались лежащими в пределах от 5 до 170 нм.



Рис. 28: Оптическое изображение флейка ГНБ (a) и соответствующая ему карта толщин, измеренная с помощью ACM (б).

4. Характеризация нелинейного отклика

Для исследования эффекта генерации ТГ от ГНБ, был выбран флейк средней толщиной 60 нм, имеющий достаточно большие латеральные размеры, что позволило избежать влияния краевых эффектов. Спектры нелинейного отклика образца регистрировались при помощи монохроматора и ПЗСкамеры. Во-первых, был исследован характер нелинейного отклика образца и его зависимость от мощности накачки. Спектры нелинейного сигнала, отраженного от флейка для длины волны накачки 1080 нм показаны на рис. 29 (а) и представляют собой одиночный пик, хорошо аппроксимирующийся гауссовой кривой. Ширина спектра нелинейного отклика, составляющая около 4 нм, в 3 раза уже, чем ширина спектра накачки (рис. 29 (б)), что согласуется с теорией для процессов генерации ТГ [94] с учетом спектрального разрешения детектирующей системы в 0.8 нм. При увеличении мощности накачки интенсивность сигнала увеличивается с сохранением формы спектра, что свидетельствует об отсутствии в сигнале вклада люминесценции.

Суммируя регистрируемый сигнал в диапазоне 350-370 нм и нормируя полученное значение на пропускание установки, можно получить значение средней мощности нелинейного сигнала, составляющее единицы пВт для средней мощности накачки 20-30 мВт. Полный вид зависимости средней мощности нелинейного сигнала от мощности накачки показан на рис. 30. Полученная зависимость хорошо аппроксимируется степенной функцией вида $y = ax^p + b$



Рис. 29: (a) Спектры ТГ флейка толщиной 60 нм для различных мощностей накачки при длине волны накачки 1080 нм. (б) Спектр накачки.

с показателем степени p=3.01±0.01. Значение свободного члена b→0, свидетельствует об отсутствии шумового вклада, в то время, как показатель степени p≈3 соответствует процессу генерации TГ, при котором интенсивность излученной гармоники должна быть пропорциональна третьей степени поля накачки. Вклад в регистрируемой сигнал многофотонной люминесценции должен был привести к уменьшению показателя степени, что не наблюдается в эксперименте.



Рис. 30: Зависимость мощности ТГ от мощности накачки, построенная в двойном логарифмическом масштабе (точки), и ее аппроксимация степенной функцией $y = ax^p + b$, где p=3.01±0.01.

Также был измерен спектр нелинейного отклика образца в широком диа-

пазоне длин волн (350 - 620 нм) с набором фильтров, стоящих во втором плече канала детектирования, которое в дальнейшем будем использоваться для картирования образца. Измеренный спектр показан на рис.31. Видно, что окно пропускания фильтров не содержит никаких посторонних сигналов, таких как сигнал второй оптической гармоники или люминесценции. Это доказывает, что при картировании образца происходит измерение только целевого сигнала ТГ.



Рис. 31: Спектр нелинейного отклика образца, измеренный в широком диапазоне длин волн для набора фильтров, соответствующих каналу картирования.

5. Поляризационные измерения

Поляризация излучения ТГ измерялась с помощью поворота анализатора (призмы Глана), установленного в канале детектирования между дихроичным зеркалом и светоделительной пластиной. Экспериментальные результаты показаны на рис.32 (а) точками. Согласно закону Малюса, интенсивность линейно-поляризованного света после его прохождения через анализатор должна описываться законом вида $I = I_0 cos^2(\psi) \sim cos(2\psi)$, где ψ - угол поворота анализатора. Соответствующая зависимость показана на рис.32 (а) синей кривой. При этом направление поляризации, совпадающее с направлением максимального значения интенсивности регистрируемого сигнала, отмечено пунктирной линией. Хорошее соответствие между экспериментальными данными и результатом аппроксимации позволяет сделать вывод, что сгенерированное образцом излучение ТГ оказывается линейно-поляризованно вдоль излучения накачки.

Зависимость интенсивности ТГ от угла между поляризацией накачки и кристаллографической осью образца проверялась с помощью вращения приз-



Рис. 32: (а) Зависимость сигнала ТГ от угла поворота анализатора. Синей кривой показана зависимость вида $cos(2\psi)$, соответствующая закону Малюса для линейно-поляризованного излучения накачки, направление которого показано синей пунктирной линией. (б) Зависимость сигнала ТГ от направления поляризации накачки. Зеленая кривая показывает постоянное значение, соответствующее среднему сигналу ТГ.

мы Глана, размещенной в канале накачки между дихроичным зеркалом и объективом. Экспериментальные результаты, показанные на рис.32 (б) демонстрируют, что интенсивность ТГ приблизительно постоянна для различных углов поворота. Рассмотрим подробнее, как должна выглядеть анизотропная зависимость нелинейного отклика для кристаллов, точечной группы симметрии D_{6h} , к которой принадлежит ГНБ. Для данной группы симметрии тензор нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка имеет 21 ненулевую компоненту, которые связаны между собой соотношениями:

$$\begin{cases} \chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = 3\chi_{xxyy}^{(3)} = 3\chi_{yxxy}^{(3)} \\ \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{yyzz}^{(3)} \\ \chi_{zzzz}^{(3)} \\ \chi_{zxxz}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)}, \end{cases}$$
(21)

в которых члены инварианты относительно перестановок индексов [95].

Рассмотрим вклад в нелинейный отклик компонент тензора $\chi^{(3)}$, имеющих только индексы x и y, то есть лежащих в плоскости образца, и имеющих перпендикулярную образцу компоненту z. Так как условия эксперимента соответствуют случаю слабой фокусировки излучения накачки (NA = 0.22, что соответствует максимальному углу падения 11 градусов для излучения в воздухе и около 6 градусов в ГНБ), то соотношение компонент электрического поля, лежащих в плоскости образца и перпендикулярных ей, можно грубо оценить как $E_x/E_z \sim 10$. Если предположить, что все компоненты тензора восприимчивости сопоставимы друг с другом, то вклад в нелинейный отклик от компонент, имеющих перпендикулярную плоскости образца составляющую, будет по крайней мере на два порядка величины меньше (для $\chi^{(3)}_{zxxz}$), чем вклад компонент, лежащих в плоскости.

Так как в эксперименте энергия фотонов накачки и ТГ намного ниже энергии резонансных переходов ГНБ, то можно считать среду прозрачной, а влияние дисперсии несущественным. В этом случае, соотношение между диагональными компонентами тензора можно получить с помощью правила Миллера [96], выражая $\chi^{(3)}$ через произведение соответствующих компонентов линейной восприимчивости $\chi^{(1)}$ на частотах накачки и гармоники. Используя соответствующие выражения из [60,97] и учитывая анизотропию показателя преломления ГНБ [98], получаем:

$$\frac{\chi_{xxxx}^{(3)}}{\chi_{zzzz}^{(3)}} = \frac{\chi_{xx}^{(1)}(3\omega)(\chi_{xx}^{(1)}(\omega))^3}{\chi_{zz}^{(1)}(3\omega)(\chi_{zz}^{(1)}(\omega))^3} \approx 20.$$
(22)

Таким образом, мы ожидаем, что вклад от компонент кубической восприимчивости ГНБ, лежащих вне плоскости образца, в общий нелинейный отклик незначителен, и в эксперименте измеряется только комбинация компонент, лежащих в плоскости образца. Таким образом, для анализа анизотропных зависимостей необходим учет только 8 ненулевых компонент тензора. Представим падающее поле в виде разложения на компоненты $\vec{E} = E_x \mathbf{x} + E_y \mathbf{y}$, где

$$\begin{cases} E_x = E_0 cos\phi \\ E_y = E_0 sin\phi, \end{cases}$$
(23)

где ϕ - угол между поляризацией накачки и кристаллической осью образца. Нелинейная поляризация в общем случае может быть записана в виде:

$$P_i(3\omega) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi^{(3)}_{ijkl} E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega).$$
(24)

Учитывая только ненулевые компоненты тензора, выражение (24) может быть представлено в виде:

$$\begin{cases} P_x(3\omega) = \epsilon_0(\chi_{xxxx}^{(3)}E_x^3(\omega) + (\chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xyyy}^{(3)} + \chi_{xxyy}^{(3)})E_x(\omega)E_y^2(\omega)) \\ P_y(3\omega) = \epsilon_0(\chi_{yyyy}^{(3)}E_y^3(\omega) + (\chi_{yyxx}^{(3)} + \chi_{yxxy}^{(3)} + \chi_{yxxy}^{(3)})E_x^2(\omega)E_y(\omega)) \end{cases}$$
(25)

Учитывая соотношение между компонентами (21) и обозначая $\chi^{(3)}_{xxxx} = \chi^{(3)}$, получаем:

$$P(3\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^2 (E_x + E_y).$$
(26)

Так как измеряемой величиной является интенсивность $I(3\omega) \sim |P(3\omega)|^2$, то она оказывается независящей от угла поворота ϕ .

Аналогичные результаты были получены в статьях, исследовавших анизотропию нелинейного отклика ДПМ и графена, обладающих данной группы симметрии кристаллической решетки [55,99].

6. Спектроскопия нелинейного отклика

Спектр нелинейного отклика образца был исследован в диапазоне перестройки источника излучения (680-1080 нм). Полученные спектры показаны на рис.33 (а). При перестройке длины волны накачки в коротковолновую область спектра наблюдается значительный спад интенсивности ТГ. Для длины волны меньше 1000 нм нелинейный сигнал становится неразличим на уровне шума, что обусловлено его значительным поглощением в оптических элементах установки, так как для работы в УФ диапазоне требуется применение специальных элементов.

Для правильной интерпретации полученных результатов, графики были отнормированы на пропускание установки. Итоговые спектры представлены на рис.33 (б). Видно, что в исследуемом спектральном диапазоне интенсивность ТГ остается примерно постоянной, что обусловлено отсутствием материальных резонансов среды, так как для экспериментальных условий энергия фотонов накачки и ТГ оказывается существенно меньше ширины запрещенной зоны ГНБ, что позволяет измерять нерезонансные значения нелинейнооптической восприимчивости.



Рис. 33: Спектры ТГ ГНБ для различных длин волн накачки.

7. Картирование образца

Так как изготовленные образцы имеют области различных толщин, то их исследование было удобно производить методом картирования. Сначала с помощью оптической микроскопии и АСМ были отобраны флейки с однородными участками различных толщин. После этого, по картам ACM (рис. 34 (a)) были составлены карты распределения толщин по образцу. Типичная карта толщин представлена на рис. 34 (б)). Ровные области показаны красным, толщины отдельных участков в нанометрах указаны числами. Далее производилось исследование распределения нелинейного отклика по поверхности образца. Для этого образец перемещался относительно 2-мкм перетяжки лазерного излучения, а сгенерированный в каждой точке сигнал ТГ измерялся при помощи камеры, установленной во втором плече канала детектирования. Полученная в процессе измерений карта ТГ представлена на рис. 34 (в). Видно, что яркая область на картах ТГ повторяет по форме очертания флейка. Сигнал от подложки при этом оказывается на несколько порядков величины меньше, чем сигнал от флейка. Кроме того, легко заметить, что области разных толщин образца генерируют ТГ разной интенсивности.



Рис. 34: (a) Изображение флейка гексагонального нитрида бора, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. (б) Оптическое изображение образца. Красными областями отмечены участки ровной поверхности с указанием соответствующей толщины (в нанометрах). (в) Карта интенсивности ТГ.

Для подробного исследования данного эффекта, была измерена зависимость интенсивности сигнала ТГ от толщины образца. Внутри каждой области постоянной толщины, вдали от краев, была выбрана точка для проведения дальнейших измерений. Для каждой такой точки измерялась временная зависимость сигнала ТГ в течение 2 минут при мощности накачки 30 мВт. Постоянность нелинейного отклика гарантировала отсутствие нежелательной деградации образца и сдвига фокуса в процессе измерения. Усредняя измеренную временную зависимость сигнала ТГ для каждой точки известной толщины, был получен график, представленный на рис. 35. Наблюдаемая зависимость интенсивности ТГ ГНБ от толщины демонстрирует немонотонный характер и имеет отчетливый максимум для толщин пленок около 40 нм. При этом область тонких пленок (до 30 нм) хорошо аппроксимируется квадратичной функцией вида $y = ax^2$, что характерно для процессов генерации ТГ в случае фазового синхронизма [60].



Рис. 35: Зависимости мощности ТГ от толщины пленки ГНБ. Красной кривой показана аппроксимация данных квадратичной функцией вида $y = ax^2$.

В отличии от процессов генерации второй оптической гармоники, которая в случае двумерных материалов может генерироваться только одим слоем, так как любая пара слоев образует центросимметричную структуру, ТГ от ГНБ генерируется в объеме среды.Так как материал является прозрачным как для длин волн накачки, так и ТГ, то итоговое поведение толщинной зависимости является результатом интерференции сигналов ТГ, сгенерированной вперед и отраженной от границы раздела ГНБ/подложка, и ТГ, изначально сгенерированной в обратном направлении.

8. Численное моделирование

Рассмотрим процесс генерации ТГ в схеме на отражение подробнее. Для полубесконечной среды фазовый сдвиг отраженной волны ТГ, генерируемой в слое на расстоянии d от поверхности, представляет собой сумму kd фазового сдвига распространяющейся вперед исходной волны и фазового сдвига κd распространяющейся в обратном направлении свободной волны ТГ. По аналогии с генерацией оптической гармоники вперед, для процессов генерации на отражение можно ввести понятие длины когерентности L_{coh} , как расстояния, на котором фаза TГ сдвигается относительно фазы накачки на π :

$$L_{coh} = \frac{\lambda}{[n(\omega) + n(3\omega)]} \tag{27}$$

Это означает, что интенсивность ТГ, отраженной от тонкой пленки, будет достигать максимума при толщине пленки равной приблизительно L_{coh} . Для ГНБ на длине накачки 1080 нм $n(\omega) = 1.9$, $n(3\omega) = 2.1$ [98]. Тогда, согласно (27), $L_{coh} = 45$ нм. Полученное значение хорошо совпадает с положением максимума на рис.36.

При увеличении толщины пленки, волны ТГ, генерируемые в более глубоких слоях, начинают деструктивно интерферировать с волнами, сгенерированными вблизи поверхности, что приводит к спаду интенсивности ТГ. Минимальная мощность регистрируемого сигнала достигается при толщине порядка 90 нм, что соответствует удвоенной длине когерентности.

Помимо вышеописанных процессов, в случае тонких пленок необходимо дополнительно учитывать наличие второй границы раздела ГНБ/подложка, которая приводит к возникновению дополнительных эффектов. Во-первых, отражение волны фундаментальной частоты от границы раздела приводит к возникновению в пленке эффектов многолучевой интерференции, которые влияют на распределение поля накачки внутри образца [100]. Второй эффект связан с генерацией ТГ в направлении, сонаправленном с накачкой, и ее дальнейшем отражении от границы раздела. В этом случае, для получения итогового распределения интенсивности необходим также учет интерференционных эффектов, между отраженной ТГ и нелинейным сигналом, сгенерированным в обратном направлении в объеме образца.

Моделирование нелинейного отклика слоистых систем с учетом всех вышеописанных процессов может быть произведено при помощи метода нелинейных матриц распространения [100, 101]. Подробный алгоритм расчетов приведен в Приложении. Моделируемой структурой выступала пленка ГНБ конечной толщины, размещенная между двумя полубесконечными слоями воздуха и подложки из плавленого кварца. Показатели преломления подложки для длин волн накачки и ТГ были взяты из статьи [102] и составили 1.45 и 1.47, соответственно. Кубическая нелинейность подложки считалась пренебрежимо малой. Расчет зависимости мощности ТГ от толщины пленки ГНБ был проведен для средней мощности 30 мВт, соответствующей экспериментальным условиям. Так как метод матриц распространения использует для расчета амплитуды электромагнитных полей, то средняя мощность накачки сначала была пересчитана в пиковую интенсивность, из которой было получено значение амплитуды электрического поля [103]. В случае прозрачной пленки связь полей накачки и нелинейной поляризации в точке с координатой z_i может быть записана в виде:

$$P(3\omega) \sim (E_+ e^{-ik(z-z_i)} + E_- e^{ik(z-z_i)})^3, \tag{28}$$

где E_+ и E_- - амплитуды поля накачки, со- и противо-направленные изначальному направлению падения волны, значение которых может быть рассчитано при помощи метода линейных матриц распространения. Чтобы получить амплитуду ТГ на выходе из нелинейного слоя, выражение (28) необходимо проинтегрировать по координате z, соответствующей направлению распространения света в среде. Итоговое выражение имеет вид:

$$P(3\omega) \sim E_{+}^{3} e^{-i\frac{\Delta k^{+}d}{2}} sinc(\frac{\Delta k^{+}d}{2}) + E_{-}^{3} e^{i\frac{\Delta k^{-}d}{2}} sinc(\frac{\Delta k^{-}d}{2}) + + 3E_{+}^{2} E_{-} e^{-i\frac{\Delta \phi^{+}d}{2}} sinc(\frac{\Delta \phi^{+}d}{2}) + 3E_{+} E_{-}^{2} e^{-i\frac{\Delta \phi^{-}d}{2}} sinc(\frac{\Delta \phi^{-}d}{2}),$$
(29)

где $\Delta k^{\pm} = 3k \pm \kappa$ и $\Delta \phi^{\pm} = k \pm \kappa$ - расстройка волновых векторов для TГ, сгенерированной со- (-) и противо-направлено (+) оси *z* в результате взаимодействия со и противо-направленных полей накачки. Здесь *k* и κ - волновые вектора накачки и TГ, соответственно.

Полученное значение поля ТГ, распространяющейся обратно в воздух, преобразовывалось в среднюю мощность с учетом уменьшения длительности импульса и размера пучка [55]. Результаты расчетов, показанные на рис.36 красной кривой, демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными.



Рис. 36: Зависимость мощности ТГ от толщины ГНБ(точки) и результаты численного расчета, проведенного методом нелинейных матриц распространения (красная кривая).

9. Оценка кубической восприимчивости

Численное значение нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка можно оценить несколькими способами. Во-первых, значение $\chi^{(3)}$ варьировалось таким образом, чтобы амплитуды расчетного и экспериментального сигналов ТГ вблизи толщины 37 нм были одинаковы. Полученное значение составило $\chi^{(3)} = (8.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{B}^2$.

Вторым методом оценки кубической восприимчивости является сравнение сигнала исследуемого образца с образцом сравнения, обладающим известной величиной нелинейности. Для исследуемой структуры, в качестве образца сравнения может быть использована подложка из плавленого кварца. Сравнение спектров ТГ флейка ГНБ и подложки показано на рис.37. Видно, что интенсивность сигнала ТГ от флейка ГНБ толщиной 60 нм на несколько порядков превышает отклик кварца.



Рис. 37: Спектр ТГ от флейка ГНБ толщиной 60 нм (синяя кривая) и подложки из плавленного кварца (серая кривая).

Для количественного сравнения нелинейных восприимчивостей материалов необходимо использовать аналитические формулы связи между величиной нелинейного отклика и падающим полем. Принимая кварцевую пластину полубесконечной, будем считать, что в схеме на отражение генерация ТГ происходит только на границе раздела. Так как в экспериментальных условиях фокусировку можно считать слабой (NA=0.22), то для расчета поля ТГ, отраженной от полубесконечной нелинейной среды может быть использована формула для нормального падения [62]:

$$E(3\omega) = \frac{P_{NL}^{(3)}}{\epsilon_0 (n_1^{\omega} + n_2^{\omega})(n_2^{\omega} + n_2^{3\omega})},\tag{30}$$

где $P_{NL}^{(3)}$ - кубическая поляризация среды, n_1 и n_2 - показатели преломления воздуха и плавленного кварца для частот, соответствующих верхним индексам. Для генерации ТГ $P_{NL}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\omega)$, где $E(\omega)$ - амплитуда поля накачки на границе раздела. Переводя амплитуды электромагнитных полей в измеряемые величины, получаем выражение для связи средней мощности ТГ с мощностью накачки следующего вида:

$$P(3\omega)_{SiO_2} = \frac{64S^2 |\chi^{(3)}|^2_{SiO_2} (n_1^{\omega})^4 P^3(\omega)}{3\sqrt{3}(\epsilon_0 c \pi r^2 f \tau)^2 (n_1^{\omega} + n_2^{\omega})^8 (n_2^{\omega} + n_2^{3\omega})^2},$$
(31)

где c - скорость света, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, f = 80МГц и $\tau = 150$ фс - частота повторения и длительность лазерных импульсов, r = 1.5 мкм - радиус перетяжки лазерного пучка на поверхности образца, S = 0.94 - фактор формы для гауссового импульса, $P(\omega) = 30$ мВт - мощность накачки, $|\chi^{(3)}|_{SiO_2} = 2.2 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{B}^2$ - нелинейная восприимчивость плавленого кварца [93], $n_2^{\omega} = 1.45$ и $n_2^{3\omega} = 1.47$ - показатели преломления кварца для длин волн накачки и ТГ [102] и n_1 =1 - показатель преломления воздуха.

Рассчитанная по формуле мощность ТГ от подложки составляет 25 фВт, что близко к экспериментальному значению в 32 фВт.

Как обсуждалось выше, аналитический расчет нелинейного отклика пленки ГНБ конечной толщины весьма сложен. Однако, для расчета нелинейной восприимчивости тонких пленок можно использовать подход, рассмотренный в обзоре литературы [55], так как в данном случае набег фазы между сигналами от отдельных монослоев мал и можно считать, что сгенерированные волны интерферируют конструктивно. Данное предположение подтверждается квадратичной зависимостью сигнала ТГ от толщины пленки в области малых толщин образца, о котором упоминалось выше.

Для известных мощностей накачки $P(\omega)$ и ТГ $P(3\omega)_{\Gamma H O}$ нелинейная восприимчивость $|\chi_s^{(3)}|$ поляризационного слоя может быть рассчитана как:

$$|\chi_s^{(3)}| = \sqrt{\frac{P(3\omega)_{\Gamma H 6}}{P^3(\omega)}} \frac{c^2 \epsilon_0^2 f^2 \tau^2 r^4 \lambda^2 (1+n_2^{\omega})^8}{256\sqrt{3}S^2}$$
(32)

В случае тонкой пленки $d \ll L_{coh}$, объемная восприимчивость ГНБ связана со значением для поляризационного слоя как [104]:

$$|\chi^{(3)}|_{\Gamma H \tilde{O}} = \frac{|\chi^{(3)}_{s}|}{d}.$$
(33)

Выражение для расчета восприимчивости $|\chi^{(3)}|_{\Gamma H \acute{O}}$, полученное из (31) и

(32) имеет следующий вид:

$$|\chi^{(3)}|_{\Gamma H \acute{O}} = \frac{\lambda}{6\pi d (n_2^{\omega} + n_2^{3\omega})} \sqrt{\frac{P(3\omega)_{\Gamma H \acute{O}}}{P(3\omega)_{SiO_2}}} |\chi^{(3)}|_{SiO_2},$$
(34)

и не зависит от экспериментальных параметров, что существенно повышает точность оценки.

Используя для сравнения мощность ТГ от 5 нм-пленки ГНБ, получаем значение нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)} = (4.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{B}^2$, близкое к значению, полученному ранее при помощи метода нелинейных матриц распространения.

В таблице 9 представлено сравнение полученного значения кубической восприимчивости ГНБ с аналогичными значениями для других двумерных материалов и распространенных веществ интегральной фотоники, измеренных при помощи метода третьей гармоники. Так как в исследуемом для ГНБ случае энергия как фотонов накачки, так и ТГ меньше, чем ширина запрещенной зоны вещества, то измеренное значение восприимчивости является нерезонансным, поэтому сравнение следует проводить также между нерезонансными значениями различных материалов. Однако из-за достаточного малого количества спектральных исследований кубических восприимчивостей двумерных материалов достоверно нерезонансное значение может быть приведено только для MoS_2 и составляет $10^{-22} \text{ м}^2/B^2$ [105]. Для остальных ДПМ будем использовать значения максимально возможных длин волн накачки, когда одно- и двухфотонные переходы нерезонансны. В этом случае, кубическая восприимчивость ГНБ оказывается на порядок ниже, чем у ДПМ. Графен не имеет запрещенной зоны, поэтому в его случае для сравнения было взято значение кубической восприимчивости на длине волны накачки, близкой к той, что используется в нашем эксперименте, которое оказывается на несколько порядков большем, чем у ГНБ.

Восприимчивость ГНБ также оказывается на два порядка ниже, чем кубическая восприимчивость популярных материалах, использующихся для создания волноводов - кремния и арсенида галия - при длине волны накачки, близкой к 1080 нм. Как и в случае многих двумерных материалов, энергия трехфотонных переходов превышает ширину запрещенной зоны Si и GaAs, что приводит к увеличению восприимчивости из-за наличия реальных электронных переходов. Более того, энергия трехфотонных переходов для длины волны накачки 1080 нм в кремнии соответствует энергии прямых электронных переходов (~ 3,45 эВ) в области точки Г [110], что означает, что кубическая восприимчивость Si имеет резонанс вблизи этих длин волн. По этой

Материал	$\chi^{(3)} \cdot 10^{-20}$,	$\lambda_{\omega}, { m hm}$	Ссылка
	$\mathrm{m}^2/\mathrm{B}^2$		
ГНБ	0.84	1080	
Графен	20	800	[106]
$MoSe_2$	22	1560	[107]
MoS_2	0.01	2000	[105]
WSe_2	10	1560	[107]
WS_2	24	1560	[107]
Si	260	1060	[108]
GaAs	200	1060	[108]
$\rm Si_3N_4$	2.8	1064	[109]
Плавленый кварц	0.02	1064	[93]

Таблица 2: Типичные нерезонансные значения кубических восприимчивостей двумерных материалов и распространенных материалов нанофотоники.

же причине применимость кремния и арсенида галия в интегральных устройствах оказывается ограничена инфракрасным диапазоном.

Наиболее близким по параметрам к ГНБ является нитрид кремния, который активно используется в интегральной фотонике, являясь прозрачным в видимом спектральном диапазоне. Его кубическая восприимчивость оказывается сравнима с ГНБ, что подтверждает возможность использования последнего для нелинейно-оптических применений.

10. Генерация второй оптической гармоники в дисульфиде и диселениде олова

Применимость используемого метода для исследования процессов генерации второй оптической гармоники в квазидвумерных материалах была показана на примере тонких пленок дисульфида (SnS₂) и диселенида олова (SnSe₂). Исследуемые пленки были изготовлены при помощи химического осаждения из паровой фазы (CVD) на поверхности сапфира, после чего перенесены на подложки из плавленого кварца. Изготовленные образцы обладают тетрагональной кристаллической структурой, схема которой показана на рис. 38 (а). Изображения образцов, полученные при помощи оптической микроскопии (рис. 38 (б и в)) показывают, что полученные пленки равномерно покрывают поверхность подложки. Шероховатость пленок была исследована при помощи атомно-силовой микроскопии. Карты распределения толщин внутри образцов показаны на рис. 38 (г и д). Видно, что пленки имеют небольшой



Рис. 38: (а) Кристаллическая структура дисульдифа (диселенида) олова [111], а также оптические изображения образцов SnS_2 (б) и $SnSe_2$ (в) и соответствующие им карты толщин, полученные методом ACM со срезами вдоль направлений, обозначенных пунктирными линиями (г и д)

разброс толщин, обусловленный методом изготовления, который, в отличии от отщепления, не обеспечивает атомарно-гладкую поверхность. При этом среднеквадратичная шероховатость поверхности мала и составляет 1.6 нм и 0.5 нм для SnS_2 и $SnSe_2$, соответственно. Толщины изготовленных пленок были измерены при помощи сканирования из срезов и составили 20.0 ± 1.8 нм для SnS_2 и 6.5 ± 0.7 нм для $SnSe_2$.

Нелинейно-оптический ов геометрии на просвет для случая освещения пучка широким пуском накачки диаметром 50 мкм. На рис. 39 (а) показана зависимость мощности сигнала ВГ образцов от мощности накачки для длины волны 830 нм. Наблюдаемые зависимости могут быть аппроксимированы функцией вида $y = ax^p + b$, где $p = 2.01 \pm 0.02$ и $p = 2.02 \pm 0.04$ для SnS₂ и SnSe₂, соответственно, что свидетельствует об отсутствии в регистрируемом сигнале вклада многофотонной люминесценции.

Для получения спектров нелинейного отклика образцов проводилось измерение сигнала ВГ при перестройке длины волны накачки фемтосекундного лазера, используемого в качестве источника излучения. Спектральная зависимость мощности ВГ для исследуемых образцов показана на рис. 39 (б). Спектр ВГ пленки SnSe₂ имеет резонанс на длине волны 415 нм (2.98 эВ), обусловленный наличием двухфотонного прямого перехода в структуре (2.87 эВ) [112]. Наличие сигнала ВГ при больших длинах волн накачки указывает на вклад в процессы генерации прямых однофотонных переходов с более низкими энергиями. Таким образом, прямой переход в SnSe₂ должен составлять



Рис. 39: (a) Зависимости мощности ВГ от мощности накачки для пленок SnS₂ (красные точки) и SnSe₂ (синие точки) на длине волны 830 нм и результат их аппроксимации функцией $y = ax^p + b$, где $p = 2.01 \pm 0.02$ и $p = 2.02 \pm 0.04$ для SnS₂ и SnSe₂, соответственно. (б) Зависимость интенсивности ВГ от длины волны накачки для мощности 40 мВт.

менее 2.36 эВ. В отличие от $SnSe_2$, сигнал ВГ SnS_2 длинах волн более 900 нм мал. Резонанс, наблюдаемый на длине волны 420 нм (2.95 эВ), связан с прямым переходом наименьшей энергии [113].

Для оценки квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости материалов использовался метод, описанный в работе [60]. Средняя мощность ВГ, сгенерированной образцом, может быть записана в виде:

$$P(2\omega) = \frac{16\sqrt{2}|\chi^{(2)}|^2 \pi S P^2(\omega) L^2}{\epsilon_0 r^2 f \tau c n_\omega^2 n_{2\omega} \lambda^2} sinc^2(\frac{\Delta kL}{2}),$$
(35)

где $\chi^{(2)}$ - нелинейно-оптическая восприимчивость второго порядка, S=0.94 - коэффициент формы для гауссовых импульсов, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, c - скорость света в вакууме, f=80 МГц - частота следования лазерных импульсов, $\tau=150$ фс - длительность импульса, r=25 мкм - радиус пятна накачки, L - толщина образца, λ - длина волны накачки, Δk - расстройка волновых векторов, n_{ω} и $n_{2\omega}$ - показатели преломления материала для длины волны накачки и гармоники, $P(\omega)$ и $P(2\omega)$ - средняя мощность накачки и второй гармоники, соответственно.

Когерентная длина $L_{coh} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega}-n_{\omega})}$ для процесса генерации ВГ в данном случае составляет несколько сотен нанометров (от 300 нм до 900 нм для SnS₂ и от 450 нм до 600 нм для SnSe₂), что значительно превышает толщины пленок. Таким образом, можно считать, что процесс генерации происходит в фазе, то

есть $sinc^2(\frac{\Delta kL}{2}) = 1$. Выражение для нелинейной восприимчивости принимает вид:

$$|\chi^{(2)}| = \sqrt{\frac{\epsilon_0 r^2 f \tau c n_\omega^2 n_{2\omega} \lambda^2}{16\sqrt{2\pi} S L^2}} \frac{P(2\omega)}{P^2(\omega)}.$$
(36)

Спектральные зависимости оцененных значений квадратичных нелинейнооптических восприимчивостей материалов показаны на рис. 40. Средние значения $\chi^{(2)}$ составляют 1 пм/В для SnS₂ и 7 пм/В для SnSe₂, что на порядок величины меньше, чем значения $\chi^{(2)}$ для квазидвумерных материалов с гексагональной кристаллической решеткой [114].



Рис. 40: Спектральная зависимость квадратичных нелинейно-оптических восприимчивостей SnS₂ (красная кривая) и SnSe₂ (синяя кривая).

Глава III

Генерация второй оптической гармоники в нанорезонаторах из двумерных материалов

В предыдущей главе исследовался процесс генерации оптических гармоник в квазидвумерных материалах. Однако, несмотря на достаточно большие величины нелинейных восприимчивостей двумерных материалов, достижение больших абсолютных значений нелинейного сигнала от них оказывается крайне проблематично ввиду небольших толщин пленок. Одним из возможных подходов увеличения эффективности генерации гармоник является создание на их основе резонаторных структур, например, нано- и микрорезонаторов, поддерживающих резонансы типа Ми. Данная глава посвящена исследованию усиления нелинейного отклика в нанорезонаторах из дихалкогенидов переходных металлов при одновременном возбуждении в них мирезонансов и экситонных состояний.

1. Оптимизация параметров образцов

В качестве материала для исследований был выбран дисульфид молибдена (MoS₂), обладающий экситонными переходами в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах. Наличие отработанных литографических методик позволяет контролируемо структурировать флейки MoS₂ с высокой точностью, что необходимо для создания резонаторов нужной геометрии.

Для исследований был выбран резонанс С-экситона, расположенный в спектральной области вблизи 450 нм, так как в его окрестности наблюдается наибольшее значение квадратичной восприимчивости для монослоя MoS_2 [115], а также было показано значительной усиление генерации ВГ от бислоя MoS_2 , являющегося центросимметричной структурой [70,71], и тонкой пленки [72].

Высокое поглощение материала в спектральной области С-экситона [116] препятствует эффективному возбуждению ми-резонансов в наноструктурах на длине волны ВГ, поэтому процесс генерации гармоник в нанорезонаторе эффективен только в приповерхностном слое, толщиной около 10 нм. При этом для возбуждения резонансов типа Ми толщина структуры должна быть порядка половины длины волны. Совокупность данных факторов обуславливает использование в эксперименте геометрии на отражение, в которой, при достаточной толщине структуры, в процессе генерации сигнала назад эффективно участвует только верхний слой материала.

В случае возбуждения резонансов в структуре поле ВГ внутри образца может быть записано в виде:

$$E_{(2\omega)} = \chi^{(2)}(2\omega)L^{2}(\omega)E^{2}(\omega), \qquad (37)$$

где $\chi^{(2)}$ - квадратичная нелинейно-оптическая восприимчивость MoS₂, зависящая от частоты приложенного электромагнитного поля $E(\omega)$, L - фактор локального поля, учитывающий факт усиления амплитуды накачки в материале относительно амплитуды падающего поля. Для эффективного усиления процесса генерации ВГ с структуре при фиксированных параметрах материала и падающего поля необходимо максимизировать значение $L(\omega)$ вблизи верхней границы образца, то есть возбуждаемый в структуре резонанс типа Ми должен приводить к эффективной локализации электрической компоненты поля вблизи поверхности. Из резонансов низших порядков, обладающих наиболее простой структурой распределения электрического поля, данным свойством обладает магнито-дипольный резонанс, сопровождающийся усилением компонент электрического поля, лежащих в плоскости подложки, вблизи верхней поверхности структуры. Данный резонанс был выбран для дальнейших исследований.

В качестве исследуемой геометрии для нанорезонаторов была выбрана форма диска, которая благодаря наличию двух степеней свободы: высоты и диаметра - позволяет гибко подстраивать спектральные положения резонансов. Подбор параметров образца проводился при помощи моделирования оптического отклика структуры методом конечных разностей во временной области (FDTD) в программном пакете Lumerical Multiphysics с учетом оптической анизотропии материала [116].

Высота дисков определялась высотой флейка MoS₂ и составила 110 нм. Для данной высоты были рассчитаны спектральные зависимости сечения рассеяния дисков различных диаметров при фиксированной высоте, показанные на рис. 41 (a). Анализ пространственного распределения электрических и магнитных полей внутри структуры вместе с результатами численно проведенного мультипольного разложения [117] позволяет определить спектральные положения отдельных резонансов. Положение МД резонанса показано на рисунке желтой кривой. Распределение компонент электрического и магнитных полей для диска диаметром 550 нм на длине волны 900 нм, соответствующей возбуждению МД резонанса, представлено на рис.41 (б). Видно, что внутри структуры происходит возбуждение кругового распределения электрического поля, которое, в свою очередь, приводит к возникновению локализованного



магнитного поля в центре образца.

Рис. 41: (a) Спектры сечения рассеяния дисков MoS₂ высотой 110 нм, имеющих различные диаметры. Желтая кривая показывает положение МД резонанса. Пунктирные линии указывают размеры экспериментальных нанодисков и удвоенную длину волны С-экситона. (б) Распределение компонент электрического и магнитного полей внутри нанодиска диаметром 550 нм на длине волны 900 нм, что соответствует возбуждению МД резонанса.

Возбуждение МД резонанса на удвоенной длине волны экситона соответствует диаметру диска 550 нм. В качестве образца сравнения был выбран диск диаметром 300 нм, так как для него МД резонанс возбуждается на длине волны 800 нм и достаточно удален от длины волны С-экситона, что позволяет разделить их вклады.

2. Экспериментальные образцы

Массивы нанодисков MoS₂ с рассчитанными параметрами были изготовлены методом электронно-лучевой литографии (EBL) с последующим реактивным ионным травлением (RIE). В качестве подложки использовались кремниевые пластины ориентации (100), покрытые термически выращенным оксидом кремния толщиной 290 нм. На подложки при помощи метода оптической литографии была предварительно нанесена условная разметка, чтобы облегчить дальнейшую идентификацию нужных областей. Перед нанесением MoS₂ подложки последовательно очищались с помощью ультразвуковых ванн с ацетоном и изопропанолом, промывались деионизованной водой и сушились в потоке чистого азота, после чего поверхность дополнительно очищалась при помощи кислородной плазмы. На подготовленную подложку осаждались флейки MoS₂, отслоенные от высокоориентированного синтетического 2Hфазного кристалла (2D Semiconductors Inc., США) механическим методом.

Флейки достаточного размера и подходящей формы находились на поверхности образца при помощи оптического микроскопа, после чего их толщина определялась контактным профилометром (DektakXT, Bruker, Германия). Для дальнейшей работы были выбраны флейки, имеющие толщину 110 нм, латеральные размеры которых превышали 50 мкм. Для создания нужно геометрии на поверхность образца при помощи метода центрифугирования наносился отрицательный электронно-лучевой резист (ARN 7520.18, Allresist, Германия), который затем подвергался термической обработке при температуре 85°С в течение 5 минут. Измеренная толщина слоя резиста составила 469 нм. Сверху для предотвращения зарядки поверхности во время воздействия электронного пучка был нанесен слой проводящего полимера (AR-PC 5091.02, Allresist). Создание маски на полученной структуре проводилось при помощи электронно-лучевого литографа Pioneer (Raith, Германия) с использованием ускоряющего напряжения 21 кВ и тока 0.24 нА для апертуры 30 мкм. Номинальная экспозиционная доза записи составила 1000 мкКл/см². Наносимый шаблон представлял из себя квадратный массив 50×50 точек с периодом 2 или 4 мкм. После литографии токопроводящий слой смывался чистой деионизированной водой, а отрицательный резист проявлялся раствором AR 300-47, содержащим ТМАН (гидроксид тетраметиламмония).



Рис. 42: Изображения исследуемых образцов, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа: (a) 550-нм диски, (б) 300-нм диски.

Следующим этапом являлось реактивное ионное травление паттернированного образца в SF₆ (ICPE Corial 200I) при мощности 100 Вт и рабочем давлении 10 мбар с расходом 50 стандартных кубических см/мин. Скорость травления оценивалась путем сравнения с эталонным флейком MoS₂ без маски известной толщины и составила 100 нм/мин. Время травления регулировалось таким образом, чтобы полностью удалить материал между дисками. После травления резист удалялся при помощи органического растворителя. Изображения изготовленных образцов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, показаны на рис. 42. Видно, что диски большего диаметра имеют форму, близкую к гексагональной, что вызвано преимущественный травлением структур вдоль выделенного направления кристаллической оси [118]. Для определения характеристик образцов изготовленные структуры также были исследованы другими методами. Так, на рис. 43 (а) показано оптическое темнопольное изображение образца. Светлые линии границы вытравленного флейка, появившиеся в результате того, что в процессе травления часть оксида кремния также была удалена с подложки. Каждое яркое пятно внутри границы соответствует нанодиску MoS₂, рассеивающему свет в соответствии с возбуждаемым резонансом. На рис. 43 (б) показана карта толщин того же участка образца, полученная при помощи АСМ. На поверхности отдельных дисков четко просматриваются участки несмытого резиста, удаление которого оказалось проблематичным из-за слабого сцепления флейка MoS₂ с подложкой. По данным ACM было обнаружено, что диски имеют слабо наклонные вертикальные стенки. По данным АСМ и СЭМ были определены реальные параметры изготовленных образцов, представленные в таблице 3. Диаметрами дисков считались диаметры вписанных окружностей. При дальнейшем описании будет использовать обозначение 550-им и 300-им диски для образцов большого и малого размеров, соответственно.



Рис. 43: Оптическое темнопольное изображение (a) и карта ACM (б) образца с дисками большего диаметра.

Чтобы проверить влияние некруглой формы и несмытого резиста на оптический отклик образцов, были проведены расчеты спектров рассеяния структур различной геометрии, визуализированные при помощи монитора полно-
d				
		d_1, hm	d_2 , нм	h, нм
	большие	548 ± 8	602 ± 15	109 ± 3
	малые	297 ± 12	345 ± 14	112 ± 4
u2				

Таблица 3: Параметры экспериментальных образцов

го поля рассеяния (TFSF, total-field-scattering-field). Первой моделируемой системой являлся 550-нм диск MoS_2 без подложки. Полный спектр рассеяния образца, показанный на рис.44 черной кривой, демонстрирует одиночный резонанс на длине волны 900 нм. Для уединенной частицы без подложки спектр рассеяния может быть аналитически разложен на мультиполи при помощи метода дискретного дипольного приближения (DDA, discrete dipole approximation) [119]. Результаты разложения, показанные на рис.44 цветными кривыми, демонстрируют, что наблюдаемый резонанс соответствует моде магнитного диполя, при этом наблюдается также вклад электрического дипольного (ЭД) резонанса.



Рис. 44: Мультипольное разложение для 550-нм нанодиска MoS₂ без подложки, полученное с использованием метода дискретной дипольной аппроксимации.

Добавление в систему двухслойной подложки SiO₂/Si, что соответствует условиям эксперимента, приводит к спектральному сдвигу и изменению интенсивностей отдельных мод (рис.45). Это, в свою очередь, изменяет спектр рассеяния, однако положение МД-резонанса, используемого в эксперименте, смещается незначительно. В данном случае, мультипольное разложение осуществлялось численно с использованием алгоритма, описанного в статье [117]. Стоит отметить, что ЭД резонанс при добавлении подложки претерпевает значительный сдвиг в длинноволновую область спектра, что позволяет говорить о наличии одиночного МД резонанса в спектральном диапазоне удвоенной длины волны С-экситона.



Рис. 45: Результат численного мультипольного разложения спектральной зависимости полного сечения рассеяния 550-им нанодиска.

Сравнение спектров сечения рассеяния образцов с различными геометрическими параметрами, а также картин распределения электрического поля на длине волны МД резонанса показаны на рис. 46. Видно, что изменение формы нанорезонатора с диска на гексагон и добавление слоя резиста на поверхность диска не приводят к значительным изменениям положения резонанса. Изменения в распределении локальных полей внутри диска (вставки) также не существенны.

Результаты численного мультипольного разложения спектров сечения рассеяния образца 300-нм дисков показаны на рис. 47 (а). На длине волны 800 нм происходит возбуждение магнито-дипольного резонанса, что также подтверждается соответствующим распределением компонент электромагнитного поля внутри диска (рис. 47 (б)). Численные расчеты также демонстрируют возбуждение электрического дипольного резонанса структуры на длине волны 750 нм, однако его интенсивность на порядок ниже, чем у МД-моды.



Рис. 46: Спектры рассеяния различных структур. (a) 550-нм диск MoS₂ без подложки. (б) Диск (черная кривая) и шестиугольная призма (зеленая кривая) на двухслойной подложке, соответствующей условиям эксперимента. (с) Диск на двухслойной подложке, покрытый резистом. Вставки показывают распределение компоненты электрического поля, лежащей в плоскости образца, для длины волны, соответствующей резонансу рассеяния (900 нм).



Рис. 47: (a) Результат численного мультипольного разложения сечения рассеяния 300-нм нанодиска. (б) Распределение компонент электрического и магнитного полей внутри диска на длине волны 800 нм, соответствующей максимуму МД резонанса.

3. Измерение линейных спектров

Экспериментальные спектры рассеяния изготовленных образцов были измерены при помощи модификации установки нелинейной микроскопии (см. гла-

ву II). Излучение накачки, отраженное от структуры, фокусируется на камере, визуализируя изображение образца. Использование схемы пространственной фильтрации позволяет отделять отраженное излучение от рассеянного. При помощи обработки набора фотографий поверхности, сделанных для разных длин волн накачки, можно получить спектры отражения и рассеяния образцов.



Рис. 48: Экспериментальная установка для измерения линейных спектров образца. $\lambda/2$ - полуволновая пластина, ПГ - призма Глана-Тейлора, ДМ - дихроичное зеркало, ПФП и ЗПФ - передняя и задняя фокальная плоскости, соответственно.

Экспериментально измеренные спектры отражения 550-нм и 300-нм дисков изображены на рис.49 точками. Результаты численного расчета сечения рассеяния структур показаны кривыми соответствующего цвета. Положение максимума интенсивности рассеяния 550-нм диска совпадает с положением МД резонанса (рис.45). В спектрах рассеяния дисков малого диаметра также присутствует резонанс, расположенный в окрестности 800 нм. Мультипольное разложение сечения рассеяния нанодисков диаметром 300 нм показано на рис. 47 (а). В спектрах образца присутствует одиночный резонанс вблизи длины волны 800 нм, который, как упоминалось ранее, соответствует возбуждению магнитно-дипольной моды структуры.

По измеренным спектрам рассеяния можно сделать вывод о наличии резонансов типа Ми в изготовленных образцах обоих типов. Чтобы проверить наличие в исследуемых структурах экситонных резонансов, были измерены спектры отражения образцов на длинах волн ВГ. Измерения проводились при помощи оптического микроскопа Olympus BX53, в котором в качестве



Рис. 49: Спектры рассеяния 550-нм (синий) и 300-нм (зеленый) дисков.

источника излучения использовалась ксеноновая лампа. Спектр отражения подложки, показанный на рис. 50 синей кривой, демонстрирует нерезонансное поведение, соответствующее интерференции в двухслойной структуре SiO_2/Si и хорошо согласующееся с результатами моделирования. Спектр образца с нанодисками имеет три резонансных пика вблизи длин волн 680 нм, 615 нм и 460 нм, соответствующих положениям А-, В- и С-экситонов, что подтверждает наличие экситонов в объемных дисках MoS_2 .



Рис. 50: Спектры отражения подложки (синяя кривая) и области с нанодисками MoS₂ (зеленая кривая).

4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для определения кристаллической структуры изготовленных образцов использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния. Измерения проводились на конфокальном сканирующем рамановском микроскопе Horiba LabRam HR Evolution (HORIBA Ltd., Киото, Япония) с использованием линейно-поляризованного возбуждения на длине волны 532 нм, дифракционной решетки 1800 линий/мм и объектива $100 \times (NA=0.90)$. Для получения достаточного соотношения сигнал/шум использовался неполяризованный детектор. Размер пятна накачки на образце составил примерно 0.43 мкм. Спектры комбинационного рассеяния света от нанодиска, измеренные при мощности накачки 1.5 мВт и времени интегрирования 3 с, показаны на рис.51 (a). Наблюдаемые характерные пики комбинационного рассеяния ($E_{2g}^1 = 383 \text{ см}^{-1}$ и $A_{1g} = 408 \text{ см}^{-1}$) соответствуют значениям, указанным в литературе для объемного 2H-MoS₂ [120], что подтверждает гексагональную кристаллическую структуру нанодисков.

На рис. 51 (б) показана карта интенсивности сигнала комбинационного рассеяния на частоте, соответствующей моде A_{1g} объемного MoS_2 . Для записи карт образец перемещался в двух ортогональных направлениях с шагом 0.4 мкм. Время сбора сигнала составило 0.3 с. На карте отчетливо видны отдельные диски, при этом интенсивность сигнала от подложки существенно ниже и находится на уровне шумов детектора, что свидетельствует об удалении вещества между дисками.



Рис. 51: (a) Спектры сигнала комбинационного рассеяния нанодиска, (б) Карта сигнала комбинационного рассеяния на частоте, соответствующей моде A_{1g} в объемном MoS₂ для 300-нм образца.

5. Нелинейные измерения

Измерение сигнала ВГ от образцов производилось при помощи установки нелинейной микроскопии, подробно обсуждаемой в главе II. Для калибровки установки использовался образец сравнения, представляющий собой пластину кристаллического кварца у-среза (Y-cut quartz). Для получения спектров нелинейного отклика образца проводилось измерение спектров сигнала ВГ при перестройке длины волны накачки фемтосекундного лазера, используемого в качестве источника излучения. Спектры ВГ от кварцевой пластины, измеренные для различных длин волн накачки, показаны на рис. 52 (а). Интегрирование полученных спектров позволяло получить зависимость интенсивности генерируемой ВГ от длины волны накачки (рис. 52 (б)). Полученная зависимость, однако, зависит от параметров экспериментальной установки, так как пропускание оптических элементов для разных длин волн различно. Чтобы учесть данный эффект, полученная зависимость нормировалась на коэффициент пропускания установки. Полученный после нормировки спектр нелинейного отклика кварца представлен на рис. 52 (в) и демонстрирует зависимости, близкую к постоянному значения, что согласуется с литературными данными. Полученная нормировка использовалась во всех дальнейших измерениях.



Рис. 52: (а) Спектры ВГ от пластины кристаллического кварца, измеренные для различных длин волн накачки. (б и в) Зависимости сигнала ВГ от длины волны накачки до (б) и после (в) нормировки на оптическое пропускание установки.

Первые исследования генерации ВГ от нанодисков MoS_2 проводилось при помощи картирования образца. Нелинейный отклик образца измерялся отдельно в каждой точке, после чего образец сдвигался в одном из двух ортогональных направлениях. Карта распределения интенсивности нелинейного отклика по поверхности образца 550-нм дисков, измеренная при помощи сканирования образца с шагом 0.3 мкм при размере пятна накачки 2 мкм на длине волны накачки 900 нм, показана на рис.53 (а). На карте отчетливо видны уединенные яркие обрасти, соответствующие отдельным нанодискам (рис. 53 (б)), при этом сигнал от подложки оказывается примерно на 3 по-



рядка меньше, чем сигнал от диска.

Рис. 53: (a) Карта распределения интенсивности ВГ области с 550-нм дисками MoS₂, измеренная при длине волны накачки 900 нм. (б) Карта ACM соответствующей области.

Спектры нелинейного отклика при разных мощностях накачки для точки образца, соответствующей одному из максимумом интенсивности на карте, показаны на рис. 53 (а). Спектры имеют пик с центром на длине волны 450 нм с шириной, равной половине ширины спектра импульса накачки, что подтверждает природу ВГ наблюдаемого сигнала [94]. Примерно нулевой фон также указывает на отсутствие многофотонной люминесценции и других нелинейных процессов в обнаруженной области спектра. На рис. 53 (б) показана зависимость мощности ВГ от мощности накачки, построенная в двойном логарифмическом масштабе. Аппроксимация графика степенной функцией вида $y = ax^p + b$, демонстрирует степень p=2.06±0.03, что также подтверждает отсутствие влияния многофотонной люминесценции и других нелинейных процессов.



Рис. 54: (б) Спектры сигнала ВГ от одиночного 550-нм диска для различных мощностей накачки.

6. Анизотропные зависимости

Нелинейно-оптические методы, такие как генерация второй гармоники, хорошо подходят для определения симметрии и ориентации кристаллов. Чтобы проверить влияние процессов травления на кристаллическую структуру образца, была измерена зависимость интенсивности ВГ от одиночного нанодиска в зависимости от азимутального угла поворота образца относительно поляризации накачки. Вид карт распределения интенсивности ВГ по поверхности образца для различных углов поворота показаны на рис. 55. Положение анализатора, расположенного в канале детектирования, было фиксировано перпендикулярно поляризации накачки. Видно, что помимо поворота образца, наблюдается изменение интенсивности сигнала ВГ.



Рис. 55: Карты интенсивности ВГ фиксированной области образца для различных азимутальных углов.

Полная зависимость интенсивности ВГ от азимутального угла поворота образца показана на рис. 56. Синие и черные точки соответствуют параллельной и перпендикулярной ориентации поляризации ВГ относительно направления поляризации накачки. Каждая точка графика соответствует сигналу с одиночного диска рис. 55. Интенсивность ВГ нанодиска для обеих поляризаций демонстрирует сильно изменяющийся отклик, имеющий симметрию 6 порядка, что соответствует группе симметрии D_{3h} монослоя MoS_2 [63]. Интенсивность ВГ в минимуме по крайней мере на 2 порядка меньше максимального значения, что говорит об отсутствии значительного изотропного вклада и подтверждает сохранение кристаллической структуры образца в процессе травления.



Рис. 56: Зависимость интенсивности ВГ одиночного нанодиска от азимутального угла поворота образца ϕ . Поляризация излучения ВГ параллельна (синие точки) и перпендикулярна (черные точки) поляризации излучения накачки. Сплошные кривые соответствуют аппроксимации экспериментальных данных функцией $sin^2(3\phi)$.

7. Генерация ВГ в монослое дисульфида молибдена

В качестве образа сравнения при исследовании анизотропных и спектральных зависимостей ВГ от нанодисков использовался монослой MoS_2 , нанесенный на двухслойную подложку. Монослой был выбран для сравнения, так как он имеет хорошо исследованный нелинейный отклик, соответствующий кристаллической структуре D_{3h} , с известным значением квадратичной нелинейнооптической восприимчивости. Анизотропная зависимость сигнала ВГ от монослоя показана на рис.57. Видно, что сигнал от монослоя имеет симметрию 6 порядка в зависимости от угла поворота образца, что совпадает с поведением сигнала от дисков и свидетельствует об аналогичной кристаллической структуре.

Спектральная зависимости мощности ВГ от монослоя MoS_2 показана на рис. 58. Вблизи длины волны накачки 900 нм спектр имеет широкий резонанс, соответствующий, согласно данным литературы и спектрам коэффициента отражения, удвоенной длине волны С-экситона [115].

Используя известное значение коэффициента пропускания установки, мы можем получить абсолютное значение мощности ВГ, генерируемой монослоем. Так, на длине волны накачки 900 нм, измеренная мощность ВГ составила 2 пВт. Величина сигнала ВГ от монослоя, измеренная при известных параметрах накачки, позволяет нам оценить нелинейную восприимчивость монослоя с помощью метода, описанного в [55]. Используя уравнение (15) и выражая



Рис. 57: Зависимость интенсивности ВГ монослоя MoS₂ от азимутального угла поворота образца.



Рис. 58: Зависимость мощности ВГ монослоя MoS₂ от длины волны накачки.

поля через измеряемые средние мощности, получаем выражение для квадратичной восприимчивости вида:

$$|\chi^{(2)}| = \sqrt{\frac{c\epsilon_0 f r^2 \lambda^2 t (1+n_2)^6 P_{SHG}(2\omega)}{64\sqrt{2}S\pi P_1^2(\omega)}},$$
(38)

где c - скорость света, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, f = 80 МГц - частота следования импульсов, $\tau = 150$ фс - длительность импульса, r = 1 мкм - радиус фокального пятна, S = 0.94 - коэффициент формы для гауссовых импульсов, n_2 - показатель преломления подложки, $P(\omega) = 5$ мВт - мощность излучения накачки.

Чтобы получить значение эффективной объемной восприимчивости, ко-

торое можно сравнить с литературными данными, значение из (38) следует разделить на толщину монослоя, составляющую 0.6 нм. Полученное значение для длины волны 900 нм оказывается равным 220 пм/В и хорошо согласуется с ранее представленными данными. Следует отметить, что это значение может быть немного заниженным из-за сложной структуры подложки, интерференционные эффекты в которой приводят к уменьшению поля накачки на границе раздела SiO₂/воздух, что не учитывается при расчете восприимчивости.

8. Нелинейное изображение поверхности образца

Спектры нелинейного отклика одиночных нанодисков были получены при помощи построения нелинейных изображений поверхности образцов. Для этого структуры освещались широким пучком накачки (диаметром 15 мкм) в схеме Келлера, после чего нелинейный сигнал фокусировался на камере, визуализируя распределение источников ВГ по поверхности с разрешением, ограниченным только диффракционным пределом. Нелинейные изображения 550-нм и 300-нм дисков на длинах волн 900 и 800 нм, соответственно, показаны на рис. 59. На фотографиях отчетливо видны яркие точки, соответствующие отдельным дискам.



Рис. 59: Нелинейные изображения поверхности образцов для дисков диаметром 550 нм (а) и 300 нм (б) на длинах волн накачки 900 нм и 800 нм, соответственно. Цветными кругами обозначены нанодиски, сигнал с которых использовался для дальнейшей обработки.

Для построения спектров сигнал, соответствующий отдельному диску, интегрировался, после чего строилась зависимость полученного отклика от длины волны. На рис. 60 показана спектральная зависимость мощности излучения ВГ, генерируемого дисками, отмеченными цветными кружками на рис.59. Черные точки показывают спектр ВГ, генерируемый в монослое MoS₂ с использованием пучка накачки 2 мкм для той же плотности мощности, что и при измерениях с нанодисками. Для диска с длиной волны 550 нм спектр ВГ имеет узкий резонанс вблизи основной длины волны 900 нм. Аналогичное спектральное поведение наблюдается для монослоя MoS₂, при этом мощность ВГ примерно в три раза меньше. Спектр нанодисков диаметром 300 нм имеет два четко выраженных резонанса на длинах волн накачки 900 нм и 800 нм. Положение длинноволнового резонанса, аналогично другим образцам, соответствует удвоенной длине волны С-экситона.



Рис. 60: Спектры ВГ от нанодисков диаметром 550 нм (синие точки), 300 нм (зеленые точки) и монослоя (черные точки) MoS₂.

Для идентификации остальных резонансов сравним спектры нелинейного отклика образцов с их спектрами рассеяния. Соответствующие графики показаны на рис. 61. Видно, что положение МД резонанса образца с дисками большего диаметра совпадает с удвоенной длиной волны С-экситона, что обеспечивает значительное усиление генерации ВГ. Положение МД резонанса для дисков меньшего диаметра спектрально соответствует коротковолновому резонансу нелинейного отклика.

Для исследования эффекта усиления генерации ВГ в нанодисках, нужно принять во внимание разницу в площади источников, участвующих в процессе генерации. Для этого измеренная мощность ВГ была отнормирована на площадь верхней поверхности нанодисков, оцененную по изображениями СЭМ и АСМ. Для монослоя площадь источников ВГ представляет собой площадь пятна накачки, деленную на $\sqrt{2}$. Спектральные зависимости интенсивности ВГ показаны на рисунке 62, где максимальное значение интенсивности для монослоя MoS₂ было принято за единицу. Усиление интенсивности ВГ для 300-нм нанодиска при возбуждении МД резонанса составило примерно 5 раз по сравнению с монослоем MoS₂ на длине волны С-экситона. При этом величина сигнала на длине волны экситона совпадает с монослоем. Для образца с двойным резонансом максимальное усиление генерации ВГ наблюдается



Рис. 61: Сравнение спектров нелинейного отклика 550-нм (синий) и 300-нм (зеленый) нанодисков (верняя строка) с их спектрами рассеяния (нижняя строка).

на длине волны 900 нм, которая соответствует перекрытию МД резонанса с удвоенной длинной волны экситона, и составляет 23. В этом случае интенсивность в 10³ раз больше, чем интенсивность, генерируемая в монослое MoS₂ вдали от С-экситонного резонанса.

Стоит отметить, что наблюдаемое значение усиления 23±1 повторяется с хорошей точностью для набора дисков, имеющих одинаковые геометрические параметры. На рис.59 (a) показано изображение ВГ реального образца, полученное для длины волны накачки 900 нм, что соответствует максимальному усилению нелинейного отклика для 550-нм дисков. Из-за ошибок изготовления некоторые диски отличаются по размеру в большую или меньшую сторону, что приводит к спектральному смещению их МД-резонанса от оптимального положения. В результате при длине волны накачки 900 нм такие диски будут генерировать меньший сигнал ВГ и казаться темнее на нелинейных изображениях. Для надлежащего изучения усиления двойного резонанса ВГ



Рис. 62: Спектры интенсивности ВГ для 550-нм (синий) и 300-нм (зеленый) нанодисков MoS_2 и монослоя MoS_2 (черный). Максимальная интенсивность ВГ монослоя на длине волны С-экситонного резонанса принята за единицу.

по данным атомно-силовой, сканирующей электронной микроскопий и спектров рассеяния был выбран набор нанодисков одинакового размера. Спектры интенсивности ВГ для трех оптимальных дисков показаны на рис. 63 синими, голубыми и пурпурными кривыми. Можно видеть, что спектры имеют одинаковую форму, а значения коэффициента усиления ВГ лежат близко друг к другу, составляя 23 ± 1 . На рис. 63 также показаны спектры двух нанодисков с диаметром, немного большим (черная кривая) и немного меньшим (красная кривая), чем оптимальный. Можно видеть, что положения резонансов смещены от оптимальной длины волны, демонстрируя более низкое усиление ВГ в максимуме. В этом случае интенсивность ВГ для длины волны накачки 900 нм еще более чувствительна к размеру нанодиска.

9. Численные расчеты нелинейного отклика

Спектральную зависимость интенсивности ВГ можно оценить численно, зная напряженность поля в плоскости внутри нанорезонатора для различных длин волн и спектральную зависимость квадратичной восприимчивости материала. В простейшем случае общую интенсивность ВГ можно оценить путем суммирования вкладов локальных источников внутри объема генерации: $I_{2\omega} \sim (\chi^{(2)}(2\omega))^2 \int |E_{\omega}(\omega)|^4 d\vec{r}$, где $E_{\omega}(\omega)$ - локальное поле внутри диска (с учетом коэффициента локального поля), рассчитанное с использованием метода конечных разностей во временной области. Эта оценка не учитывает фазы ВГ-



Рис. 63: Спектры сигнала ВГ для дисков MoS₂ с небольшим расхождением в размерах.

волн, излучаемых локальными источниками, которые, в общем случае, могут существенно отличаться в разных точках нанорезонатора. Однако, так как в нашем случае излучение ВГ подвергается сильному поглощению в объеме MoS₂, то можно предположить, что весь сигнал гармоники генерируется примерно с одной и той же фазой из тонкого (около 10 нм) приповерхностного слоя диска. В результате при расчетах было использовано только поле, локализованное в верхней части диска толщиной 10 нм. В качестве спектральной зависимости нелинейной восприимчивости была взята зависимость монослоя MoS₂, полученная в эксперименте (рис.58).

Результаты оценки показаны на рис. 64 кривыми. Рассчитанные спектры хорошо согласуются с измеренными даже при использовании простой модели, подтверждая вклад резонансов Ми и экситонных резонансов в усиление ВГ. Сравнение с монослоем позволяет нам грубо оценить величину квадратичной восприимчивости объемного MoS₂, образующего диск, как 70% квадратичной восприимчивости монослоя на длине волны экситонного резонанса.

10. Эффективность генерации

Зная мощность накачки и мощность генерируемого сигнала, можно оценить коэффициент преобразования, который для образца 550-нм дисков на длине волны С-экситона составил 5×10^{-7} Вт⁻¹. Учитывая, что только 25% мощности накачки попадает на поверхность нанодиска, фактическую эффективность ВГ можно оценить как 2×10^{-6} Вт⁻¹. Наблюдаемые значения коэф-



Рис. 64: Измеренные (точки) и рассчитанные (кривые) спектральные зависимости интенсивности ВГ для 550-нм (синий) и 300-нм (зеленый) нанодисков.

фициентов усиления и преобразования сопоставимы с теми, которые были получены с использованием опто-механического усиления [121], а также комбинации монослоя MoS_2 с микрорезонатором [122] и системой, обладающей связанным состоянием в континууме [123]. Кроме того, продемонстрированная эффективность на два порядка больше, чем эффективность преобразования ВГ для ми-резонансной метаповерхности MoS_2 [124] при отсутствии поглощения на частоте ВГ.

Коэффициент преобразования, определенный как $\frac{P_{SHG}(2\omega)}{P^2(\omega)}$, представляет собой размерное значение, которое является постоянным и не зависит от мощности накачки. Часто для сравнения удобнее использовать безразмерную эффективность преобразования, равную $\eta = \frac{P_{SHG}(2\omega)}{P(\omega)}$. Эта характеристика зависит от мощности накачки и позволяет определить, какая часть падающего излучения преобразуется в сигнал гармоники. Для процесса генерации ВГ η линейно зависит от мощности накачки, достигая максимального значения для пороговой мощности, за пределами которой начинает преобладать влияние многофотонного поглощения или других нелинейных процессов.

Мы измерили сигнал ВГ от дисков для различных мощностей накачки и вычислили η , чтобы определить максимальное значение эффективности нелинейного преобразования (рис. 65). Полученные зависимости хорошо согласуются с ожидаемым поведением. Максимальное значение эффективности преобразования составляет примерно 5×10^{-8} и соответствует случаю двойного резонанса при мощности накачки 30 мВт. Примечательно, что после достижения максимального значения кривые не выходят в насыщение, а пре-



терпевают резкие спады, связанные с термической деградацией нанодисков.

Рис. 65: Зависимость эффективности генерации ВГ η дисками MoS₂ от мощности накачки для длин волн, соответствующих максимумам нелинейного отклика.

11. Природа генерации

Используя простую модель для оценки спектральной зависимости интенсивности ВГ и принимая во внимание, что только верхние 10 нм (20-30 слоев) MoS₂ вносят вклад в измеренный сигнал, мы можем грубо оценить объемную квадратичную восприимчивость материала как 70% от восприимчивости монослоя, что является неожиданным результатом для номинально центросимметричной среды.

Вопрос о возможном происхождении ВГ в центросимметричных структурах на основе дихалкогенидов переходных металлов все еще остается дискуссионным. Среди литературных данных присутствуют работы, демонстрирующие преимущества как объемного вклада [92], так и поверхностной составляющей [124]. В то время как в большинстве работ центросимметричная природа проявляется в отсутствии ВГ от пленок MoS_2 с четным числом слоев [63,115,125], в нескольких работах было обнаружено значительное усиление сигнала ВГ от бислоя по сравнению с монослоем, когда длина волны гармоники приходится на экситонный резонанс [70, 71]. Так, в работе [71] было показано, что интенсивность ВГ от бислоя достигает более 10% от интенсивности монослоя, демонстрируя 6-кратную анизотропную зависимость, что было связано с нарушением центральной симметрии из-за наводимых в образце электрических полей [71].

Мы измерили анизотропные зависимости ВГ от бислоя MoS_2 на двухслойной подложке SiO_2/Si , аналогичной остальным образцам, для длины волны экситонного резонанса 900 нм и обнаружили, что интенсивность ВГ от бислоя составляет 5% сигнала от монослоя и демонстрирует такую же 6-кратную симметрию (рис. 66)



Рис. 66: Анизотропная зависимость сигнала ВГ для монослоя (синие точки) и бислоя (красные точки) MoS₂.

Поскольку поглощение монослоя MoS_2 на длинах волн резонанса Сэкситона достигает 5%, мы можем предложить о наличии дополнительного механизма усиления ВГ в бислое, заключающегося в неполной деструктивной интерференции волн ВГ от пары слоев материала из-за частичного поглощения волны ВГ при распространении ее из нижнего слоя в верхний. Таким образом, большой сигнал ВГ от нанодисков, наблюдаемый в эксперименте, можно рассматривать как результат конструктивной интерференции слабых некомпенсированных дипольных вкладов от 10 - 15 близко расположенных бислоев в верхней части нанодиска. Дипольная объемная природа ВГ в случае возбуждения С-экситонов подтверждается наблюдаемой анизотропной зависимостью для нанодисков, которая аналогична таковой для монослоя MoS_2 . В то же время, рассмотренный механизм не противоречит результатам [124], поскольку излучение ВГ в их системе не испытывает поглощения, что приводит к полному отсутствию дипольных вкладов от соседних слоев в объеме MoS_2 .

Глава IV

Оптическое переключение в монослое графена при возбуждении блоховских поверхностных волн

В предыдущей главе была показана возможность усиления нелинейно-оптического отклика слоистых материалов при помощи резонансов типа Ми. Однако благодаря двумерной природе квазидвумерных материалов интересным является возможность их интеграции в другие системы, в том числе имеющие двумерных характер. Одним из подходящих вариантов таких систем являются поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ), которые могут быть возбуждены в фотонных кристаллах и приводят к локализации электромагнитного поля вблизи поверхности образца. В данной главе показана возможность помещения монослоя графена на поверхность фотонного кристалла, поддерживающего возбуждение ПЭВ, для эффективного усиления модуляции коэффициента отражения структуры.

1. Фотонные кристаллы

Фотонные кристаллы - среды, обладающие периодичностью диэлектрической проницаемости в одном или нескольких направлениях. В зависимости от количества измерений, вдоль которых происходит модуляция показателя преломления, различают одномерные, двухмерные и трехмерные ФК. Теория распространения света в подобных структурах подробно описана в работе [126]. Основной особенностью оптического отклика ФК является наличие в спектрах отражения фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) - области частот (длин волн), в которой коэффициент отражения излучения от структуры близок к единице. Возникновение ФЗЗ можно легко проанализировать на примере одномерного случая. Рассмотрим одномерный ФК - структуру, состоящую из чередующихся слоев различных материалов, имеющих показатели преломления n_1 и n_2 и толщины a и b, соответственно. Подобные структуры также называют распределенными брэгговскими отражателями или брэгговскими зеркалами. Схематическое изображение одномерного ФК, а также распределение показателей преломления в нем показаны на рис. 67.

Пусть периодичность структуры направлена вдоль оси z. Тогда диэлектрическая проницаемость среды ϵ является периодической функцией $\epsilon(z) = \epsilon(z + \Lambda)$, где $\Lambda = a + b$ - период структуры. Распространение электромагнитного поля в такой структуре может быть описано при помощи волнового



Рис. 67: а) Схематичное изображение одномерного ФК. Л - период ФК, n_1 , n_2 , - показатели преломления слоев диэлектриков. б) Распределение показателя преломления внутри ФК.

уравнения:

$$\Delta \mathbf{E}(z,t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(z,t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(z,t), \tag{39}$$

где μ - магнитная проницаемость в точке z. В приближении немагнитных сред $\mu(z) == 0$. В случае линейных сред согласно (9):

$$\mathbf{P}(z,t) = \chi^{(1)} \mathbf{E}(z,t), \tag{40}$$

где $\chi^{(1)}$ - линейная восприимчивость среды. Тогда, считая что в среде распространяется плоская волна вида $\mathbf{E}(z,t) = \mathbf{E}(z)e^{i(kx-\omega t)}$ и $\epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)}$, формула (39) может быть переписана как:

$$\Delta \mathbf{E}(z) - \epsilon \mu \omega^2 \mathbf{E}(z) = 0. \tag{41}$$

Согласно теореме Блоха электромагнитное поле в периодической структуре может быть представлено в виде $\mathbf{E}(z) = \mathbf{E}_{\mathbf{k}}(z)e^{-i(\mathbf{k}z)}$, где **k** - блоховский волновой вектор, а амплитуда является периодической функцией $\mathbf{E}_{\mathbf{k}}(z) = \mathbf{E}_{\mathbf{k}}(z + \Lambda)$.

Решение (41) для такой системы может быть получено при помощи алгоритма, описанного в работе [127] и представляет собой дисперсионное соотношение для **k**, получаемое из решения характеристического уравнения для амплитуд мод в соседних слоях:

$$\mathbf{k}(\omega) = \frac{1}{\Lambda} \arccos(\frac{1}{2}(A+D)),$$

$$^{\Gamma \square e}$$

$$A = e^{ik_{1z}a}(\cos k_{2z}b + \frac{1}{2}i(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}})\sin k_{2z}b)$$

$$D = e^{ik_{1z}a}(\cos k_{2z}b - \frac{1}{2}i(\frac{k_{2z}}{k_{1z}} + \frac{k_{1z}}{k_{2z}})\sin k_{2z}b).$$
(42)

 k_1 и k_2 - волновые вектора волн в соседних слоях, которые могут быть выражены черех показатели преломления соответствующих сред как $k_1 = (\omega/c)n_1$ и $k_2 = (\omega/c)n_2$. Нижним индексом z обозначена их проекция на соответствующую ось $k_{iz} = k_i \cos\theta$, где θ - угол падения излучения на структуру.

Наиболее простой вид уравнение (42) имеет при падении света под нормалью:

$$\cos k\Lambda = \cos k_{1z}a \cos k_{2z}b - \frac{1}{2}\left(\frac{n_1}{n_2} + \frac{n_2}{n_1}\right)\sin k_{1z}a \sin k_{2z}b.$$
(43)

Даже в этом случае оно является трансцендентным и не решается в общем виде, однако анализ уравнения позволяет получить параметры ФЗЗ. Так как множитель $(n_1/n_2 + n_2/n_1)$ всегда больше 2, то существует диапазон волновых векторов k_1 и k_2 , для которых правая часть уравнения превышает 1, что соответствует комплексному решению уравнения относительно k, то есть экспоненциальному спаданию соответствующих амплитуд вглубь структуры. Таким образом, периодическое изменение показателя преломления приводит к возникновению диапазона частот, для которых распространение электромагнитной волны в структуру оказывается запрещено - фотонной запрещенной зоны. С физической точки зрения, возникновение ФЗЗ является результатом многолучевой интерференции излучения, многократно отразившегося от границ раздела образца.

Согласно (43), возникновение ФЗЗ на длине волны $\lambda_b = c/\omega_0$ определяется условием $k_{1z}a = k_{2z}b = \pi/2$, что можно переписать в виде $n_1a = n_2b = \lambda_b/4$, где λ_b называется брэгговской длиной волны и соответствует центральной длине волны ФЗЗ. Ширина ФЗЗ $\Delta \omega_{bg}$ при этом оказывается пропорциональной контрасту показателей преломления слоев, образующих ФК [127]:

$$\Delta\omega_{bg} = \frac{4\omega_0}{\pi} \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \tag{44}$$

В случае, когда направление падения электромагнитной волны на ФК отлично от нормального, центральная длина волны ФЗЗ смещается, так как происходит увеличение блоховского волнового вектора. Это, в свою очередь, равносильно уменьшению длины волны, то есть при наклонном падении ФЗЗ будет смещаться в синюю (коротковолновую) область спектра.

На рис. 68 представлена зонная структура одномерного ФК, состоящего из слоев с показателями преломления $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, чередующихся в направлении оси x [128]. Светлыми областями внутри светового конуса (черной линии), показаны области существования ФЗЗ. Видно, что ФЗЗ возникают для обоих поляризаций излучения, падающего на ФК, однако при ТМ-поляризации наблюдается значительное уменьшение ширины зоны вблизи угла Брюстера



Рис. 68: Рассчитанная зонная структура для одномерного полубесконечного ΦK , состоящего из слоев с показателями преломления $n_1 = 1$, $n_2 = 2$. Серыми областями показаны зоны, в которых могут существовать распространяющиеся электромагнитные волны. Черной линией показан световой конус для вакуума $\omega = ck_x$. Частоты представлены в единицах $2\pi/a$, где a - ширина зоны Бриллюэна, равная периоду ΦK [128].

для границы материалов ФК, что обусловлено уменьшением коэффициента отражения на границах раздела слоев.

2. Поверхностные электромагнитные волны

Поверхностными электромагнитными (ПЭВ) волнами принято называть электромагнитные волны, распространяющиеся вдоль границы раздела сред [129]. Напряженность поля в такой волне экспоненциально затухает при удалении от плоскости раздела сред в обе стороны, в связи с чем волна оказывается локализованной в направлении, перпендикулярном плоскости раздела. Подобного рода волны принято называть квазидвумерными.

Условия существования ПЭВ можно получить из решения уравнений Максвелла для случая одномерной полубесконечной среды, граничащей с диэлектриком. Пусть полупространство z < 0 занимает вещество с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , полупространство z > 0 - диэлектрик с проницаемостью ϵ_2 , не зависящей от частоты. Обе среды будем считать немагнитными. Тогда условия сшивки электромагнитного поля на границе z = 0 будут иметь вид:

$$\begin{cases} E_{x1} = E_{x2}, \\ H_{y1} = H_{y2}, \\ \epsilon_1 E_{z1} = \epsilon_2 E_{z2}. \end{cases}$$
(45)

Будем считать, что свет имеет ТМ-поляризацию. Тогда решение уравнений можно искать в виде:

$$\begin{cases} \mathbf{E}_{1} = (E_{x1}, 0, E_{z1})e^{i(k_{x1}x + k_{z1}z - \omega t)}, & z < 0\\ \mathbf{H}_{1} = (0, H_{y1}, 0)e^{i(k_{x1}x + k_{z1}z - \omega t)}, \\ \mathbf{E}_{2} = (E_{x2}, 0, E_{z2})e^{i(k_{x2}x - k_{z2}z - \omega t)}, & z > 0\\ \mathbf{H}_{2} = (0, H_{y2}, 0)e^{i(k_{x2}x - k_{z2}z - \omega t)}, \end{cases}$$

$$\tag{46}$$

где ω - частота волны, нижним индексом обозначены проекции векторов на соответствующие оси.

Из условий непрерывности $k_{x1} = k_{x2} = k_{sew}$, k_{sew} - волновой вектор ПЭВ. Решением полученной системы уравнений является выражение вида:

$$\begin{cases} \frac{k_{z1}}{\epsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\epsilon_2} = 0, \\ k_{sew}^2 + k_{z1}^2 = \epsilon_1 (\frac{\omega}{c})^2, \\ k_{sew}^2 + k_{z2}^2 = \epsilon_2 (\frac{\omega}{c})^2. \end{cases}$$
(47)

Полученное решение будет являться ПЭВ, если k_{z1} и k_{z2} - мнимые числа. Тогда введем положительные числа $\kappa_1 = ik_{z1}$ и $\kappa_1 2 = ik_{z2}$. Относительно них условия (47) можно переписать в виде:

$$\begin{cases} \frac{\kappa_1}{\epsilon_1} = -\frac{\kappa}{\epsilon_2}, \\ k_{sew} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}. \end{cases}$$
(48)

Таким образом, существование ТМ-поляризованной ПЭВ на частоте ω возможно на границе сред с разными знаками диэлектрических проницаемостей ($\epsilon_1\epsilon_2 < 0$) и выполнении условия $|\epsilon_1(\omega)| > \epsilon_2$. Существование ТЕполяризованной ПЭВ может быть получено аналогичным образом для случая, когла граничащие среды имеют разные знаки магнитных проницаемостей.

Из (48) видно, что волновой вектор ПЭВ оказывается больше, чем волновой вектор света в вакууме ($k_{sew} > \omega \sqrt{\epsilon_2}/c$), поэтому для их возбуждения необходимо использовать специализированные методы, позволяющие увеличить тангенциальную компоненту света. Наиболее распространенными методами возбуждения ПЭВ являются заведение света при помощи дифракционной решетки и метод нарушенного полного внутреннего отражения

(НПВО) [130]. Также недавно была показана возможность возбуждения ПЭВ при помощи нано- и микроразмерных полупроводниковых структур, таких как ми-резонансные кремниевые частицы [131] и перовскитные лазеры [132].



Рис. 69: a) Пространственное распределение интенсивности электромагнитного в одномерном ΦК при возбуждении БПВ. Серыми областями показаны слои с меньшим показателем преломления. [133]. б) Зонная структура фотонного кристалла; ω — частота, β — нормальная компонента волнового вектора, d — период ΦК. Пунктирные линии соответствуют поверхностным модам в различных фотонных запрещенных зонах [134].

Возбуждение ПЭВ в общем случае оказывается возможным как на границе раздела металл/диэлектрик (поверхностные плазмон-поляритоны (ППП) [135]), так и в полностью диэлектрических структурах, например, одномерных фотонных кристаллах, так как в спектральном диапазоне ФЗЗ эффективная диэлектрическая проницаемость ФК может быть отрицательной. Поверхностные электромагнитные волны, возбуждаемые в средах с периодичностью показателя преломления, принято называть блоховскими поверхностными волнами (БПВ) [126]. Впервые такие состояния света наблюдались в работе [133]. Типичное распределение электрического поля в ФК при возбуждении в нем БПВ представлено на рис. 69 (a). На нем хорошо видно, что максимум интенсивности поля приходится на первый слой ФК, после чего наблюдается экспоненциальное затухание поля в воздух и осциллирующее - вглубь ФК. На рис. 69 (б) показано зонная структура одномерного ФК, состоящего из 9 пар чередующихся слоев оксидов кремния и танталла (SiO_2/Ta_2O_5) , для различных поляризаций падающего света (ТЕ поляризация соответствует случаю, когда направление электрического поля перпендикулярно плоскости падения излучения на образец, ТМ - лежит в плоскости). Белыми областями показаны

ФЗЗ. Сплошными линиями показаны условия полного внутреннего отражения для света в вакууме и в слое ФК с большим показателем преломления. В областях ФЗЗ пунктирными линиями показаны законы дисперсии БПВ. Стоит отметить, что в отличии от ППП, БПВ могут возбуждаться при любой поляризации падающего излучения. Однако, как было сказано выше, при ТМ-поляризации наблюдается значительное уменьшении ширины ФЗЗ ФК вблизи угла Брюстера, что значительное снижает количество работ по изучению БПВ в ТМ-поляризации. В работе [136] было продемонстрировано, что можно подобрать параметры ФК так, что БПВ различных поляризаций могли быть возбуждены в пределах одной ФЗЗ. Частоты возбуждения БПВ с разной поляризацией оказываются при этом различными.

В работе [137] показана возможность варьировать положение БПВ внутри фотонной запрещенной зоны ФК при помощи изменения параметров верхнего слоя структуры. Авторы производили расчеты для одномерного ФК, состоящего из чередующихся четвертьволновых слоев пористого кремния с показателями преломления $n_1 = 2.5$ и $n_2 = 1.5$. Значения были выбраны таким образом, чтобы их можно было достичь в эксперименте при помощи электрохимического травления кремния. На рис. 70 показаны дисперсионный кривые БПВ для различных толщин верхнего слоя ФК, построенные в приведенных координатах. Видно, что при увеличении толщины верхнего слоя БПВ смещается в длинноволновую область спектра. Сдвиг положение БПВ также наблюдается при изменении показателя преломления диэлектрика, граничащего с ФК [138], что позволяет использовать БПВ в качестве основы для сенсоров.

Из-за того, что волновой вектор БПВ больше, чем волновой вектор света в вакууме, визуализация распространения данный состояний по поверхности образца требует применения специальных методов, таких как ближнепольная оптическая микроскопия [139] и микроскопия утечки излучения [140]. При этом с точки зрения оптической спектроскопии, БПВ проявляют себя в виде узкого резонанса в спектрах отражения ФК (рис. 71), так как на резонансных длинах волн происходит активная перекачка света в поверхностную моду. Стоит отметить, что шероховатость верхнего слоя ФК, приводящая к возникновению рассеяния БПВ на неоднородностях, сильно сказывается на характеристиках ее распространения [130]. Так, при малых размерах шероховатости рассеяние приводит к возможности наблюдения излучения БПВ в дальней зоне, что является простейшим методом визуализации распространения БПВ по поверхности.



Рис. 70: Закон дисперсии ФК, построенный в приведенных координатах. Пунктирными линиями показаны дисперсионные кривые БПВ, возбуждаемых для различных толщин верхнего слоя ФК, на границе которого происходит возбуждение. Толщина слоя *a* определяется коэффициентов σ , который находится из следующего соотношения $a = \sigma \lambda/4$ [137]



Рис. 71: Спектральные и угловые зависимости коэффициента отражения одномерного ФК при возбуждении в нем БПВ [141].

3. Экспериментальная установка

Для исследования оптического переключения в графене при возбуждении БПВ применялся метод спектроскопии зонд-накачка [142,143], позволяющий визуализировать изменение оптических характеристик образца на фемтосекундных временных масштабах. Общая идея метода заключается в следующем: сначала на образец воздействует импульс накачки, модифицирующий оптические или электронные свойства структуры, после чего, через некоторое контролируемое время, на образец падает зондирующий импульс, изменение параметров которого позволяет судить о свойствах исследуемого образца в заданный момент времени. Так, измеряя интенсивность отраженного или прошедшего через среду импульса зонда, можно получить информацию о коэффициентах отражения и пропускания структуры. Измерение данных характеристик для различных времен задержки между импульсами зонда и накачки позволяет исследовать временную динамику процессов, происходящих в образце, при этом временное разрешение схемы определяется длительностями лазерных импульсов и точностью позиционирования транслятора, вносящего временную задержку, а пространственное разрешение характеризуется размером пятна зонда.



Рис. 72: Экспериментальная установка спектроскопии зонд-накачка.

Схема экспериментальной установки показана на рис. 72. Источником излучения служил фемтосекундный титан-сапфировый лазер Coherent Micra с возможностью перестройки центральной длины волны в диапазоне 750-850 нм при ширине спектра импульса 25-40 нм. Длительность импульса, выходящего из лазера, составляла 100 фс при частоте повторения 80 МГц, однако использование прекомпрессора позволило добиться длительности импульса при падении на образец 50 фс при той же частоте повторения. Контроль спектра лазерных импульсов осуществлялся при помощи широкодиапазонного спектрометра Solar S100. После прекомпрессора была установлена полуволновая пластина ($\lambda/2$), которая в совокупности с призмами Глана, установленными независимо в каждом из двух каналов (ПГ1 и ПГ2), позволяла задавать необходимую поляризацию излучения. После прохождения через $\lambda/2$ излучение лазера при помощи светоделительной пластины СД1 делилось на каналы зонда и накачки в отношении 1:12. Излучение накачки, проходя через линию задержки - ретрорефлектор на основе механизированного транслятора с точностью позиционирования 100 нм - фокусировалось на поверхности образца при помощи объектива с числовой апертурой NA=0.25/10×. Дополнительная 750-мм линза Л2, установленная в канале, позволяла расширить область засветки до 50 мкм. Энергия импульса накачки составляла до 500 мкДж/см². ТЕ-поляризованный импульс зонда падал под нормалью на боковую грань призмы, к которой при помощи иммерсионного масла, обеспечивающего согласование показателей преломления призмы и подложки, был прикреплен образец. В эксперименте использовалась прямоугольная призма, поэтому нормальное падение света на боковую грань соответствовало углу падения на образец 45°, что позволило возбуждать БПВ. Луч зонда при помощи ахроматического дуплета Л1 с фокусным расстоянием 40 мм фокусировался на поверхность ФК в эллиптическое пятно размером 20× 30 мкм. Призма была закреплена на моторизированном ротаторе (Sigmakoki SGSP-60YAW-0B), что обеспечивало точность установки угла падения излучения на образец в 0.01 градус. Контроль сведения лучей зонда и накачки контролировался при помощи построения изображения поверхности образца на КМОП-камере.

Отраженное от образца излучение зонда, после прохождения анализатора, отсекающего шумовой сигнал накачки, попадало в канал детектирования, где при помощи светоделителя СДЗ делилось на два плеча. Первое плечо, состоящее из фотодиода (ФД) позволяло измерять интегральную интенсивность отраженного света. Во втором плече для разрешения узкого провала БПВ была собрана схема пространственной фильтрации, состоящая из длиннофокусной линзы Л3, диафрагмы и монохроматора. Схема работала следующим образом: линза собирает излучение, отраженное от поверхности ФК. В задней фокальной плоскости линзы, где излучение, отраженное от образца под разными углами, фокусируется в различные точки фокальной плоскости, помещается диафрагма, вырезающая из всего излучения нужный пространственный, и как следствие угловой диапазон. Излучение, прошедшее через диафрагму, попадает в монохроматор Avesta ASM-600, где раскладывается в спектр, что позволяет получать на выходе излучение отдельных спектральных диапазонов разрешением до 1 нм. Таким образом в экспериментальной установке реализуется возможность фильтровать регистрируемый сигнал с угловым разрешение 0.17° и спектральным разрешением 1 нм. Использование подобного разрешения важно при регистрации малых спектральных сдвигов резонанса БПВ, индуцированного импульсом накачки.

Для уменьшения уровня шумов все измерения проводились в схеме син-

хронного детектирования. Экспериментальная схема позволяла измерять как непосредственно сигнал зонда, так и модуляцию сигнала зонда под воздействием импульса накачки при помощи синхронизации детектора на частоту фотоупругого модулятора (ФУМ), установленного в канале накачки. Измерения проводились в кросс-поляризационной схеме, что позволяло избавиться от влияния шумовой засветки накачки на регистрируемый сигнал с помощью установки в канал детектирования дополнительного анализатора.

4. Оптимизация параметров фотонных кристаллов

Первым этапом работы была оптимизация параметров одномерных фотонных кристаллов для эффективного возбуждения в них БПВ. В качестве материалов для слоев, образующих Φ K, были выбраны оксиды кремния SiO₂ и тантала Ta₂O₅, являющиеся прозрачными диэлектриками и имеющие в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах чрезвычайно малое поглощение. Показатели преломления слоев на длине волны 800 нм (что соответствует центральной длине волны лазера, используемого в эксперименте) составили 1.46 и 2.07 для SiO₂ и Ta₂O₅ соответственно, что обеспечивает хороший оптических контраст между слоями, приводящий к образованию широкой запрещенной зоны.

Оптимизация параметров Φ К - толщины и количества слоев - проводилась при помощи метода матриц распространения (MMP), основанном на использовании формул Френеля для коэффициента отражения и пропускания каждой границы Φ К (подробнее см. Приложение 1). При расчетах учитывалась дисперсия материалов, описанные в работах [102, 144]. Для оценки параметров резонансов часто используется величина добротности Q, которая для резонансов простой формы может быть оценена как

$$Q = \frac{\lambda_0}{\delta\lambda},$$

где λ_0 - центральная длина волны резонанса, $\delta\lambda$ - ширина резонанса на полувысоте. Однако стоит отметить, что добротность, оцениваемая по данной формуле, оказывается не зависящей от глубины резонанса. Однако при реализации оптического переключения экспериментально регистрируемой величиной является изменение коэффициента отражения структуры, происходящее из-за сдвига резонанса, величина которого определяется его крутизной. Для оптимизации структуры ФК будем считать, что крутизна резонанса определяется значением производной коэффициента отражения по длине волны. Таким образом, значением, требующим максимизации, будет выступать максимум от локального значения производной коэффициента отражения по длине волны $(\max(\frac{dR}{d\lambda}))$.

Так как толщины слоев, образующих Φ К, влияют на положение Φ ЗЗ, а положение БПВ внутри зоны можно контролировать толщиной верхнего слоя, то первым этапом оптимизации Φ К был подбор центральной длины волны Φ ЗЗ (брэгговской длины λ_B) Φ К при фиксированном положении БПВ на длине волны 800 нм. Результаты расчета показаны на рис. 73 (а). При малой величине λ_B , БПВ возбуждается на длинноволновом краю Φ ЗЗ, при большой λ_B - на коротковолновом. Видно, что крутизна резонанса БПВ увеличивается по мере смещения БПВ к краям Φ ЗЗ до того момента, пока импульс целиком лежит в пределах Φ ЗЗ. Как только спектр импульса оказывается вблизи края Φ ЗЗ, на формирование БПВ начинают оказывать влияние краевые эффекты, что уменьшает крутизну резонанса.

Количество пар слоев, составляющих образец, оптимизировалось для достижения наибольшей крутизны резонанса БПВ при угле падения излучения на образец 45°. Известно, что при малом количестве слоев ФЗЗ ФК формируется плохо, так как для деструктивной интерференции, образующей зону, необходимо участие большого количества отраженных волн. Большое количество слоев позволяет достичь высокодобротного резонанса, однако возникает проблема перекачки в него излучения. Таким образом, число слоев ФК является компромиссом между добротностью резонанса и его оптической активностью. График зависимости крутизны резонанса БПВ от количества пар слоев ФК представлен на рис.73 (б). Видно, что максимальное значение крутизны резонанса достигается при 7 парах слоев.



Рис. 73: Зависимость крутизны резонанса БПВ от (а) положения ФЗЗ (Брэгговской блины волны) и (б) количества пар слоев, образующих ФК.

Для изготовления была выбрана следующая геометрия образца: 7 пар

слоев SiO₂ и Ta₂O₅ толщинами 160 нм и 112 нм, покрытые сверху дополнительным слоем SiO₂ толщиной 260 нм. Образцы изготавливались методом послойного магнетронного напыления в вакуумной камере (PVD). В качестве подложки использовались пластины плавленного кварца, толщиной 1 мм. Точность напыления слоев для данного метода составляет единицы нанометров. После изготовления была проведена характеризация полученных образцов при помощи измерения спектров коэффициента пропускания с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600.

5. Подбор нелинейного слоя

Реализация полностью оптического переключения на основе ФК основана на спектральном сдвиге резонанса БПВ под действием излучения накачки. Чувствительность резонанса БПВ к оптическим параметрам верхнего слоя ФК позволяет использовать для сдвига любые эффекты, модифицирующие толщину или показатель преломления верхнего слоя ФК, такие как термооптические эффекты, когерентные нелинейные процессы или генерацию свободных носителей. Стоит отметить, что характерные времена терморефракции составляют миллисекунды, из-за чего использование данных эффектов является нецелесообразным.

В качестве возможных материалов для нанесения на ФК были рассмотрены различные двумерные соединения, такие как графен, дихалкогениды переходных металлов (ДПМ) и гексагональный нитрид бора (ГНБ). Благодаря чрезвычайно малой толщине, нанесение двумерных материалов на поверхность ФК не нарушает условий возбуждения БПВ. Так, в работе [145] было показано, что нанесение на поверхность ФК монослоя графена, являющегося полуметаллом и обладающего существенным поглощением в видимом диапазоне спектра, все еще позволяет возбуждать в структуре БПВ. В то же время, нанесение на поверхность трехслойного графена приводит к возбуждению другого типа поверхностных волн - таммовских плазмон-поляритонов.

Оптические константы наиболее распространенных двумерных материалов, а также значения их кубических нелинейных восприимчивости на длине волны 800 нм представлены в таблице 4. Для возбуждения высоко добротного резонанса БПВ наиболее подходящим материалом является ГНБ, так как он является прозрачным в видимом диапазоне, однако его кубическая нелинейность при этом оказывается достаточно мала. Согласно численным расчетам, использование материалов с поглощением приводит к падению добротности резонанса БПВ, что, однако, может быть скомпенсировано величиной спек-

Материал	n	k	$\chi^{(3)},~\mathrm{m}^2/\mathrm{B}^2$
графен	2.6	1.35	1.4×10^{-17}
ГНБ	2.4	0	$0.5{\times}10^{-20}$
MoS_2	4.69	1.16	1.41×10^{-19}
$MoSe_2$	5.4	0.44	1.45×10^{-24}
WS_2	5.34	0.33	$1.87{ imes}10^{-18}$
WSe_2	4.42	0.95	9.74×10^{-16}

трального сдвига.

Таблица 4: Оптические константы и значения нелинейной восприимчивости различных двумерных материалов для длины волны 800 нм.

6. Экспериментальные образцы

Для исследования модуляции коэффициента отражения в качестве нелинейного слоя был выбран монослой графена, обладающий значительной кубической восприимчивостью. Расчетная дисперсионная кривая ФК с монослоем графена на поверхности показана на рис. 74. Несмотря на наличие значительного поглощения в графене, резонанс БПВ хорошо различим.



Рис. 74: (a) Численное моделирование дисперсионной кривой ФК с нанесенным монослоем графена. (б) Срез дисперсионной кривой для угла падения 45° (красная линия на рис. а). (в) Профиль распределения электромагнитного поля при угле падения 45° с и длине волны 800 нм. Синие вертикальные линии обозначают границы слоёв ФК.

Нанесение графена производилось методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) с последующим переносом монослоя на ФК при помощи полиметилметакрилата (PMMA).

7. Стационарная оптика

В экспериментальной установке измеряемой величиной является спектр импульса, отраженного от образца. Спектр ТЕ-поляризованного импульса, отраженного от чистого ФК для угла падения 45° показан на рис. 75 (а). Общая форма спектра хорошо аппроксимируется гауссовым профилем, что соответствует спектру генерации лазера. Вблизи длины волны 782 нм четко виден провал, соответствующий возбуждению БПВ. Для дальнейшего анализа полученные спектры нормировались на спектр отражения подложки. Получаемые в результате графики коэффициента отражения структуры (рис.75 (б)) не зависят от ширины спектра излучения, однако все еще несут информацию о разрешении детектирующей системы, которое необходимо учитывать при проведении численного моделирования. Добротность возбуждаемого резонанса для чистого ФК составила 375±5.



Рис. 75: Спектр лазерного импульса, отраженного от чистого ФК для угла падения 45° и соответствующий ему спектр коэффициента отражения структуры (б).

Численное моделирование спектра отражения исследуемых структур проводилось при помощи метода матриц распространения. Результаты моделирования спектров коэффициента отражения чистого ФК показаны на рис. 76 (а) сплошными линиями. Для ТМ-поляризованного излучения (показано красным) структура не поддерживает возбуждение БПВ, что приводит к отсутствию особенностей в спектрах коэффициента отражения.



Рис. 76: Спектры отражения ФК (а) и структуры ФК/графен (б) при освещении их плоской волной (точки). Кривыми показаны соответствующие результаты численных расчетов. на вставках приведены необработанные спектры отраженных импульсов. Области резонанса БПВ выделены серым.

После нанесения на поверхность ФК монослоя графена, обладающего значительным поглощением и достаточно большим показателем преломления, резонанс БПВ расширяется и смещается в длинноволновую область спектра, локализуясь вблизи 785 нм (рис. 76 (б)). Добротность резонанса в этом случае составила 110±10. Эффект наличия значительного поглощения в монослое графена также легко наблюдать при помощи визуализации поверхность ФК. На рис. 77 показано изображение поверхности ФК для различных образцов. Для TM-поляризованного излучения симметричное пятно на изображении представляет собой сечение падающего пучка поверхностью ФК. Пятно вытянуто в горизонтальном направлении из-за наклонного падения излучения на образец. При падении ТЕ-поляризованного излучения на поверхность чистого ФК на изображении наблюдается яркое пятно в форме кометы, сильно вытянутое в горизонтальном направлении, свидетельствующее о возбуждении БПВ. Интегрируя интенсивность изображения в направлении (рис.78), перпендикулярном распространению БПВ, можно оценить длину свободного распространения волны, которая составила 235±5 мкм. Для образца с монослоем графена пятно также имеет несимметричную форму, однако оно гораздо менее вытянуто в горизонтальном направлении. Длина распространения БПВ в данном случае составила 60 ± 5 мкм.

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 многократное возбуждение БПВ на различных длинах волн и углах



Рис. 77: Изображения поверхностей образцов ФК и ФК/графен для ТЕ- и ТМ-поляризованного излучения (слева направо).

падения в соответствии с законом дисперсии [126]. В этом случае в спектре отражения наблюдается гораздо более широкий резонанс (рис. 79 (б)), так как он оказывается проинтегрирован по спектральной и угловой составляющим зондирующего излучения. Добротность резонанса БПВ для чистого ФК составила 110±10. Чтобы свести к минимуму эффект интегрирования, в детектирующем канале установки была расположена система спектральнопространственной фильтрации, состоящая из линзы и диафрагмы. Излучение зонда, отраженное от образца, собиралось 200-мм линзой. Диафрагма диаметром 1 мм, расположенная в задней фокальной плоскости линзы, где разные точки плоскости соответствуют разным углам отражения зонда, позволяет выбирать отраженные лучи, соответствующие набору углов падения с числовой апертурой NA=0,0025. Спектры, полученные с помощью пространственного фильтра для сфокусированного зондирующего луча, показаны на



Рис. 78: Срез изображения с камеры в направлении распространения волны для образцов ФК (черные точки) и ФК/графен (красные точки) и результат аппроксимации экспериментальных данных экспоненциально затухающей функцией.


Рис. 79: Спектры отражения чистого ФК при освещении образца плоской волной (а), сфокусированным пучком без (б) и с (в) системой спектрально-пространственной фильтрации.

рисунке 79 (в). Применение схемы фильтрации позволило увеличить добротность детектируемого резонанса до 175±5. Полученные значения все еще оказываются ниже, чем значения для несфокусированного случая из-за небольшого усреднения по спектральным позициям резонанса БПВ в соответствии с диапазоном отфильтрованных углов падения.

Аналогичные спектры для образца с монослоем графена представлены на рис.80. Для данного образца резонанс БПВ изначально менее добротен из-за наличия поглощения в графене, поэтому эффект интегрирования по спектру, появляющийся при фокусировке, приводит к практически полному исчезновению резонанса из спектра отражения (рис. 80 (б)). Стоит отметить, что численное значение добротности при этом меняется незначительно из-за отсутствия в используемой формуле зависимости от глубины наблюдаемого резонанса. Применение системы фильтрации увеличивает глубину резонанса (рис.80 (в)), однако величина добротности остается довольно низкой и состав-



Рис. 80: Спектры отражения образца ФК/графен при освещении образца несфокусированным лучом (а), сфокусированным пучком без (б) и с (в) системой спектрально-пространственной фильтрации.

ляет 90±5.

Все дальнейшие измерения спектров отражения экспериментальных образцов проводились при освещении структур сфокусированным гауссовым пучком с применением схемы пространственной фильтрации.

8. Измерение временных зависимостей

Для измерения временных зависимостей модуляции коэффициента отражения структуры использовался метод спектроскопии зонд-накачка. В первую очередь, при использовании в качестве образца нелинейного кристалла BBO (β -BaB₂O₄) было определено положение ретрорефлектора, соответствующее одновременному приходу на образец импульсов зонда и накачки. В данном случае, регистрируемым сигналом служила интенсивность неколлинеарной второй гармоники, генерируемой кристаллом BBO, интенсивность которой оказывается пропорциональна кросс-корреляционной функции импульсов зонда и накачки:

$$I_{2\omega}(\tau) \sim \int I_{\omega}^{pump}(t) I_{\omega}^{probe}(t-\tau) dt$$

Из графика зависимости интенсивность ВГ от времени задержки (рис. 81) можно оценить длительность лазерного импульса, которая составила 50 фс.



Рис. 81: Кросс-корреляционная функция импульсов зонда и накачки

После калибровки установки, вместо кристалла BBO в схему устанавливался образец. Регистрируемой величиной являлось относительное изменение коэффициента отражения структуры $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)$ в зависимости от временной задержки между импульсами, которое рассчитывалось следующим образом:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R - R_0}{R_0},$$

где R_0 - невозмущенный коэффициент отражения структуры, R - мгновенное значение коэффициента отражения образца при воздействии на него импульса накачки.

Первым этапом исследования временных зависимостей коэффициента отражения структур стало измерение интегрального сигнала. С помощью фотодиода, установленного в канале детектирования, производилось измерение суммарной интенсивности отраженного луча зонда. График временной зависимости модуляции коэффициента отражения структуры ФК/графен для различных поляризаций излучения зонда при плотности мощности накачки показан на рис. 82 (а). Видно, что после прихода импульса накачки для обеих поляризаций зонда происходит быстрое изменение коэффициента отражения структуры, обусловленное генерацией свободных носителей в монослое графена, что в свою очередь приводит к изменению показателя преломления монослоя и сдвигу резонанса БПВ. После быстрого роста, наблюдается релаксация возбужденного состояния, происходящая за времена порядка нескольких сотен фемтосекунд. Амплитуды модуляции коэффициента отражения для различных поляризаций зонда оказываются существенно различны, что обусловлено отсутствием возбуждения БПВ для ТМ-поляризованного излучения. Было проведено измерение зависимости максимальной величины модуляции от плотности мощности накачки, представленная на рис.82 (б). Измерения проводились как при увеличении, так и при уменьшении мощности накачки. Полученные зависимости хорошо совпадают между собой, что свидетельствует об отсутствии деградации пленки графена. Для дальнейших исследований плотность мощности зонда была зафиксирована на уровне 40

Аналогичные измерения были произведены для чистого ФК. При наличии заметного резонанса в спектрах коэффициента отражения, изменение отражения при воздействии на образец импульса накачки не наблюдается, из чего можно сделать вывод, что амплитуда модуляции в этом случае по меньшей мере на два порядка меньше, чем для образца, покрытого монослоем графена и сравнима с уровнем шумов экспериментальной установки.

Для применения метода зонд-накачка важным является требование, что изменение характеристик образца должно происходить только под воздействием импульса накачки, в то время как импульс зонда не должен оказывать существенного влияния на параметры среды. Таким образом, импульс зонда должен быть существенно слабее импульса накачки, но в то же время иметь достаточную интенсивность для его достоверной регистрации. В исследуемых структурах импульс зонда также возбуждает БПВ, что приводит к локали-



Рис. 82: (a) Временная зависимость модуляции интегрального коэффициента отражения структуры ФК/графен для плотности мощности накачки 30 мкДж/см². (б) Зависимость максимума временной модуляции коэффициента отражения структуры ФК/графен от плотности потока накачки, измеренная при ее увеличении (заполненные круги) и уменьшении (полые круги).

зации электромагнитного поля вблизи поверхности ФК и может усиливать влияние зонда. Чтобы проверить наличие данного эффекта, было проведено измерение временной зависимости модуляции коэффициента отражения образца для различных плотностей мощности зондирующего импульса. Полученные результаты представлены на рис. 83. Видно, что характерный вид временных зависимостей оказывается одинаков для различных мощностей зонда, из чего можно сделать вывод об отсутствии влияния зондирующих импульсов на возбуждение среды.



Рис. 83: Временная зависимость модуляции интегрального коэффициента отражения структуры ФК/графен для различных плотностей мощности зонда. Кривые сдвинуты относительно друг друга на 0.01% для визуального удобства.

Чтобы подробно исследовать влияние возбуждения резонанса БПВ на модуляцию коэффициента отражения, были исследованы спектрально-временные зависимости изменения коэффициента отражения структуры. Измерения проводились в схеме с монохроматором, что позволяло регистрировать излучение со спектральным разрешением в 1 нм. Полученные графики для двух поляризаций зонда представлены на рис. 84. Для ТЕ-поляризованного излучения зонда (рис. 84 (а)) зависимость $\Delta R/R$ от длины волны имеет резкий резонанса вблизи 785 нм, достигающий максимального значения 0.3%. Спектры $\Delta R/R$ для зондирующего излучения ТМ-поляризации, показанные на рис. 84 (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.



Рис. 84: Измеренные спектрально-временные зависимости модуляции коэффициента отражения для ТЕ- (а) и ТМ-поляризации (б) зондирующего импульса.

На рис. 85 (а) показан спектральный срез временной зависимости модуляции коэффициента отражения образца для временной задержки 200 фс, соответствующей максимуму модуляции. Оранжевыми точками показан спектр коэффициента отражения образца. Хорошо видно, что максимум модуляции $\Delta R/R$ совпадает с резонансом БПВ в спектра образца, что свидетельствует об усилении модуляции коэффициента отражения структуры в спектральной области резонанса.

Рис. 85 (б) демонстрирует временной срез модуляции коэффициента отражения образца на резонансной длине волны БПВ. После увеличения коэффициента отражения во время прихода импульса накачки, кросс-корреляционная функция которого с зондирующим импульсом показана серой полосой, на-



Рис. 85: (а) Спектральные зависимости коэффициента отражения образца $\Phi K/графен$ (оранжевый) и $\Delta R/R$ (зеленый) для задержки 200 фс, соответствующей максимуму модуляции. (б) Временная зависимость модуляции коэффициента отражения для длины волны 785 нм.

блюдается пикосекундная релаксация возбуждения как для случаев TE, так и для случая TM-поляризованного излучения. Воздействие накачки на образец приводит к модуляции оптических свойств слоев, составляющих структуру. В диэлектрических материалах изменение оптических констант в основном определяется оптическим эффектом Керра и должно происходить только на временах воздействия фемтосекундного импульса накачки. Таким образом, временная эволюция, наблюдаемая в эксперименте на более длительных временных масштабах, в значительной степени определяется процессами, происходящими в монослое графена.

Согласно литературным данным, изменение оптических свойств монослоя графена при воздействии электромагнитного импульса, может быть описано тремя процессами, происходящими на различных временных масштабах. Начальная стадия, соответствующая увеличению коэффициента отражения, характеризуется генерацией фотовозбужденных электронов вместе с электрон-электронным рассеяние, которое приводит к сверхбыстрой термализации электронной подсистемы в течение нескольких десятков фемтосекунд и установлению горячего распределения электронов Ферми-Дирака [146–149]. Затем это распределение охлаждается за счет излучения оптических фононов на временных масштабах порядка 100 - 200 фс [150–152], в результате чего образуется популяция горячих оптических фононов. Наконец, горячие фононы распадаются на акустические моды на пикосекундном масштабе времени [153, 154]. Временные константы последних двух процессов сильно зависят от подложки и процесса изготовления графена и могут быть найдены из двух-экспоненциального приближения релаксации $\Delta R/R$. Определенные из аппроксимации экспериментальных данных быстрая $\tau_1 = 130$ фс и медленная $\tau_2 = 0.8$ пс константы затухания близки к данным, упоминаемым в предыдущих работах [21, 153].

Несмотря на то, что исследуемый ФК поддерживает возбуждение БПВ только для ТЕ-поляризованного излучения, значение модуляции коэффицента отражения структуры для ТМ-поляризованного излучения оказывается ненулевым вблизи нулевой задержки (рис.84 (б)). При отсутствии возбуждения БПВ в этой поляризации, спектр коэффициента отражения структуры в исследуемой спектральной области оказывается слегка неоднороден из-за конечного числа слоев ФК (рис.86). Изменение оптических констант графена приводит к увеличению коэффициента отражения структуры, что проявляется в виде слабой временной модуляции, наблюдаемой в эксперименте. Примечательно, что знак модуляции коэффициента отражения противоположен знаку для случая, когда графен нанесен на стеклянную подложку (см. ниже), что связано с особенностью оптического отклика ФК.



Рис. 86: Коэффициент отражения образца для TM-поляризованного пучка для невозмущенных (черная кривая) и возбужденных (красная кривая) оптических констант графена.

9. Численное моделирование временных зависимостей

Для подтверждения экспериментальных результатов было произведено численное моделирование наблюдаемых эффектов. Моделирование временных зависимостей модуляции коэффициента отражения выполнялось путем разделения временной шкалы на сегменты по 50 фс. Спектр отражения образца для каждого временного интервала рассчитывался при помощи метода матриц распространения [126] с использованием стационарного значения оптических констант материалов. Основным процессов, отвечающим за модуляцию коэффициента отражения структуры, являлось изменение во времени комплексного показателя преломления графена n(t) + ik(t). Для расчетов был использован следующий вид релаксационной части зависимости:

$$n(t) = n_0 + \frac{n_2 I_{max}}{2} \left(e^{-\frac{t-t_0}{\tau_1}} + e^{-\frac{t-t_0}{\tau_2}} \right), \tag{49}$$

где n_0 - действительная часть невозмущенного показателя преломления графена [155], I_{max} - экспериментальная пиковая интенсивность излучения накачки, $t_0 = 200$ фс - временная задержка, соответствующая максимуму $\Delta R/R$, и n_2 - эффективный нелинейный показатель преломления, взятый из [156]. Такая же временная зависимость выбрана для мнимой части k(t) показателя преломления с невозмущенным значением k_0 из работы [155] и k_2 из [156]. Стоит отметить, что начальная часть временной зависимости коэффициента отражения от 0 фс до 200 фс в данном случае не может быть достоверно интерпретирована из-за недостаточного временного разрешения экспериментальной установки.

Результаты численного моделирования временной динамики коэффициента отражения показаны на рис.87 и демонстрируют хорошее совпадение с экспериментальными данными. Несмотря на то, что значения n_2 и k_2 , используемые в расчетах, получены в предыдущей работе [156] методом zсканирования, расчетное значение максимальной амплитуды модуляции в точности совпадает с экспериментом. Это означает, что значительный вклад в нелинейные коэффициенты вносят непараметрические процессы генерации и рассеяния фотоиндуцированных электронов, которые происходят в графене во время действия фемтосекундных лазерных импульсов.

Расчеты также подтверждают, что максимальное значение модуляции коэффициента отражения наблюдается на длине волны, близкой к резонансу БПВ (рис. 88).

Для проверки влияния изменения действительной и мнимой частей показателя преломления на модуляцию коэффициента отражения структуры, были проведены расчеты, в которых учитывалось изменение только одной компоненты показателя преломления. Результаты расчетов показаны на рис. 89. Изменение действительной части показателя преломления в основном приводит к спектральному сдвигу резонанса БПВ. При увеличении показателя преломления резонанс смещается в длинноволновую область спектра. Коэффициент отражения для длин волн справа от резонансного минимума уменьшается, что приводит к отрицательному значению модуляции. Для длин волн



Рис. 87: (а), (б). Измеренные и рассчитанные спектрально-временные зависимости модуляции коэффициента отражения для ТЕ-поляризованного зондирующего излучения. (в), (г). Измеренные и рассчитанные спектральновременные зависимости для ТМ-поляризации.

слева от резонанса наблюдается противоположная ситуация, что приводит к положительной модуляции. В результате поведение отражения в этом случае является антисимметричным по отношению к минимуму резонанса.

Учет изменений только в мнимой части показателя преломления приводит к радикально иной картине, заключающейся в изменении добротности резонанса с небольшим смещением его спектрального положения. Модуляция коэффициента отражения в этом случае оказывается почти симметричной относительно резонансного минимума с небольшой асимметрией, вызванной смещением резонанса в коротковолновую область спектра.

Легко заметить, что учет изменений только в одном компоненте показателя преломления не объясняют поведение модуляции, наблюдаемое в эксперименте. Экспериментальные данные хорошо описываются моделированием с учетом изменений как действительной, так и мнимой части. Наличие двух вкладов дает почти симметричную картину, которая содержит небольшую



Рис. 88: (а) Спектральные зависимости коэффициента отражения образца $\Phi K/графен$ (оранжевый) и $\Delta R/R$ (зеленый) для задержки 200 фс, соответствующей максимуму модуляции. Точками показаны экспериментальные данные, кривыми - результаты численного моделирования. (б) Временная зависимость модуляции коэффициента отражения для длины волны 785 нм.

отрицательную модуляцию по обе стороны от максимума.

10. Влияние фотонного кристалла на модуляцию коэффициента отражения

Основная идея работы заключается в том, что спектральный сдвиг и изменение добротности резонанса БПВ, обусловленные изменением оптических констант графена под действием излучения накачки, усиливают модуляцию коэффициента отражения графена. Чтобы подтвердить влияние возбуждения БПВ на наблюдаемый эффект, было проведено численное моделирование эффективности модуляции коэффициента отражения различных структур, результаты которого показаны на рис. 90.

Расчеты для чистого ФК (с учетом нелинейных показателей преломления слоев ФК для плотности потока накачки 40 мкДж/см²) показывают, что модуляция коэффициента отражения для ТЕ-поляризованного излучения зонда имеет асимметричную форму, что обусловлено спектральным сдвигом резонанса БПВ. Максимальное значение модуляции оказывается почти в 50 раз меньше, чем для образца с монослоем графена. Для ТМ-поляризованного излучения возбуждение БПВ не происходит, и амплитуда модуляции коэффициента отражения чрезвычайно мала. Расчеты для монослоя графена на подложке (без ФК) для обеих поляризаций падающего излучения демонстрируют отрицательное направление модуляции с максимальным значением



Рис. 89: Спектральные зависимости коэффициента отражения образца (левый столбец), модуляции коэффициента отражения (центральный столбец) и ее временной динамики (правый столбец) для образца ФК/графен при учете изменений реальной и/или мнимой части показателя преломления графена. Резонансный сдвиг для наглядности показан при изменении показателя преломления в 10 раз выше фактических значений.

-0.04%, что хорошо соответствует предыдущим работам [21, 157].

Случаи отдельного ФК и графена не соответствуют экспериментальным данным. Наблюдаемое в эксперименте поведение спектрально-угловой зависимости совпадает с результатами расчета для образца ФК/графен, в котором изменение комплексного показателя преломления графена приводит к модификации параметров резонанса БПВ, что проявляется в виде модуляции отражения системы. Это подтверждает усиление модуляции коэффициента отражения графена из-за возбуждения БПВ.

11. Увеличение эффективности модуляции

Наблюдаемые в эксперименте значения модуляции коэффициента отражения 0.3% достигаются в случае фокусировки гауссового пучка на поверхность ФК, что, как обсуждалось ранее, существенно снижает добротность резонан-



Рис. 90: Спектрально-временная зависимость модуляции коэффициента отражения образца ФК/графен (левый столбец), монослоя графена на подложке (центральный столбец) и чистого ФК (правый столбец) для ТЕ- (верхняя строка) и ТМ-поляризованного (нижняя строка) зонда.

са. Численные расчеты, проведенные для случая освещения образца плоской волной той же интенсивности, что и в эксперименте, демонстрируют что при отсутствии эффекта фокусировки величина модуляции оказывается на порядок больше, чем в случае использования системы пространственной фильтрации при той же плотности мощности накачки 40 мкДж/см² (рис.91). Максимальное значение модуляции коэффициента отражения составляет примерно



Рис. 91: (а) Спектральная зависимость коэффициента отражения (оранжевая кривая) и $\Delta R/R$ (зеленая кривая) при освещении структуры $\Phi K/графен$ плоской волной с плотностью мощности 40 мкДж/см² для временной задержки 200 фс, соответствующей максимуму модуляции. (б). Рассчитаны спектрально-временные зависимости модуляции коэффициента отражения для TE-поляризованного зонда.

3%.

Также стоит отметить, что модуляция 0.3% достигается при плотности потока накачки всего 40 мкДж/см² (что соответствует пиковой интенсивности порядка 1 ГВт/см²), что на несколько порядков ниже, чем порог повреждения графена [158, 159]. Таким образом, даже в исследуемой системе можно добиться эффективности модуляции более 3% при приближении мощности накачки к пороговому значению.

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 $\chi^{(3)} = (8.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-21} \text{ м}^2/\text{B}^2$. Исследован эффект генерации второй оптической гармоники в пленках дисульфида и диселенида олова. Показано, что спектральные зависимости квадратичной нелининейно-оптической восприимчивости SnS₂ и SnSe₂ 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 магнитодипольной моды нанодиска в спектральной окрестности двухфотонного резонанса квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости, обусловленной наличием экситонной линии, приводит к усилению интенсивности генерации ВГ в 10³ 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 мо-

нослоем 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 мкДж/см² 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.

В заключение автор выражает благодарность Федянину А.А. за постановку интересных научных задач и поддержку на всех этапах выполнения работы. Автор также благодарит Бессонова В.О. за наставничество и помощь, оказанную в постановке и проведении всех вошедших в диссертацию экспериментов, Антропова И.М. и Чежегова А.А. за содействие в проводимых экспериментах, Сафронова К.Р. за плодотворные дискуссии, всему коллективу лаборатории нанооптики и метаматериалов за создание позитивной рабочей атмосферы, а также семье и друзьям за помощь и поддержку.

Приложения

1. Метод матриц распространения

Для расчета оптических параметров слоистых структур может быть использован метод матриц распространения, суть которого заключается в последовательном учете переротражений света на всех границах раздела сред [100, 126].



Рис. 92: Схема многослойной структуры с указанием волновых векторов и векторов напряженности электрического поля падающего, прошедшего и отраженного света [100].

Рассмотрим структуру, состоящую из последовательных слоев материалов с диэлектрической проницаемостью ϵ_i толщиной d_i (рис. 92). Пусть на среду падает электромагнитная волна с частотой ω и волновым вектором k_0 . Напряженность электрического поля в *i*-ом слое может быть записана в виде:

$$\mathbf{E}_{i}^{\pm}(\mathbf{r},t) = \mathbf{E}_{i}^{\pm} e^{\pm ik_{zi}z + ik_{x}x - i\omega t},\tag{50}$$

где k_x - тангенциальная компонента волнового вектора в вакууме, k_{zi} - zкомпонента волнового вектора в слое *i*. Знаки + и — обозначают волны, распространяющие в направлении падающей волны и навстречу ей.

Для удобства дальнейшего рассмотрения введем величину $N_i = k_{zi}/k_0 = \sqrt{\epsilon_i(\omega) - \kappa^2}$, где $\kappa = k_x/k_0$. Для слоя с действительным показателем преломления $N_i = n\cos\theta$, где θ - угол падения излучения. Из условий непрерывности напряженности поля на границе следует связь, между напряженностями полей в соседних слоях:

$$\vec{\mathbf{E}}_i = \mathbf{M}_{ij} \vec{\mathbf{E}}_j, \tag{51}$$

где $\vec{\mathbf{E}}_i$ - двухкомпонентные вектора, элементами которых являются волны \mathbf{E}_i^+ и \mathbf{E}_i^- . Матрица перехода между слоями *i* и *j* \mathbf{M}_{ij} может быть выражена через коэффициенты отражения r_{ij} и прохождения t_{ij} :

$$\mathbf{M}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix}.$$
 (52)

Амплитудные коэффициента отражения и прохождения света через границу раздела для *s*-поляризованного излучения имеют вид:

$$r_{ij} = \frac{N_i - N_j}{N_i + N_j}, \ t_{ij} = \frac{2N_i}{N_i + N_j}.$$
(53)

Для *p*-поляризованного излучения аналогичные значения могут быть рассчитаны по формулам:

$$r_{ij} = \frac{\epsilon_i N_j - \epsilon_j N_i}{\epsilon_i N_j + \epsilon_j N_i}, \quad t_{ij} = \frac{2n_i n_j N_i}{\epsilon_i N_j + \epsilon_j N_i}.$$
(54)

Помимо эффектов на границах раздела, электромагнитная волна может изменять свою интенсивность и приобретать фазовые набеги при распространении в каждом слое. Данные процессы могут быть описаны при помощи матрицы распространения Φ_i , описывающей изменение параметров волны при переходе от левой границы слоя *i* к правой:

$$\vec{\mathbf{E}}_i(z_i + d_i) = \mathbf{\Phi}_i \vec{\mathbf{E}}_i(z_i), \tag{55}$$

где

$$\mathbf{\Phi}_{i} = \begin{bmatrix} \phi_{i} & 0\\ 0 & \bar{\phi}_{i} \end{bmatrix}, \quad \phi_{i} = e^{iN_{i}k_{0}d_{i}}, \quad \bar{\phi}_{i} = \phi_{i}^{-1}.$$
(56)

С помощью введенных обозначений, общая матрица прохождения света через структуру может быть записана в виде:

$$\mathbf{T}(\omega) = \mathbf{M}_{f(f-1)} \mathbf{\Phi}_{f-1} \mathbf{M}_{(f-1)(f-2)} \mathbf{\Phi}_{f-2} \cdots \mathbf{M}_{21}.$$
(57)

Тогда, общие коэффициенты отражения и прохождения света через структуру для волны, падающей слева, определяются выражениями:

$$r = -\frac{T_{21}}{T_{22}}, \quad t = T_{11} - \frac{T_{21}T_{12}}{T_{22}},$$
 (58)

где T_{ij} - соответствующий элемент матрицы $T(\omega)$. Кроме того данный метод позволяет вычислить амплитуду поля в любой точке структуры. Так, поле на левой границе слоя j может быть найдено по формуле:

$$\vec{\mathbf{E}}_{j} = \mathbf{M}_{j(j-1)} \boldsymbol{\Phi}_{j-1} \mathbf{M}_{(j-1)(j-2)} \boldsymbol{\Phi}_{j-2} \cdots \mathbf{M}_{21} \begin{bmatrix} 1 \\ r \end{bmatrix}.$$
(59)

2. Метод нелинейных матриц распространения

Метод матриц распространения может быть также обобщен на нелинейный случай, так как получаемые в ходе вычислений напряженности поля в каждой точке структуры позволяют вычислять значения нелинейной поляризации среды, что в свою очередь, делает возможным расчет поля излучаемого структурой нелинейного отклика [100]. Для процессов генерации оптических гармоник:

$$\mathbf{P}_{j}^{\vec{N}L}(m\omega) = \hat{\chi}_{j}^{(m)} [\mathbf{E}_{j}^{+}(\omega)e^{iN_{j}k_{0}z} + \mathbf{E}_{j}^{-}(\omega)e^{-iN_{j}k_{0}z}]^{m} e^{imk_{x}x - im\omega t}, \qquad (60)$$

где $\hat{\chi}_{j}^{(m)}$ - нелинейного восприимчивость порядка *m* для слоя *j*. При учете нелинейных эффектов необходимо принимать во внимание распространение как связанных волн поляризации, так и свободных волн сгенерированных в среде оптических гармоник. Распространение связанных волн в среде может быть описано с помощью раннее введенного матричного формализма при использовании условий:

$$k_{s0} = mk_0$$

$$N_s^{(1)} = N_j/m, \quad N_s^{(m)} = N_j$$

$$\epsilon_s^{(1)} = (N_j/m)^2 + \kappa^2, \quad \epsilon_s^{(m)} = N_j^2 + \kappa^2,$$
(61)

где индекс *s* соответствует связанным волнам. При этом распространение свободных волн гармоники описывается аналогичными матрицами, в которых величины n, ϵ и N взяты на частоте гармоники.

Амплитуды связанных электрической и магнитной волн связаны с нелинейной поляризацией следующими соотношениями:

$$\vec{\mathbf{E}}_{s} = \frac{4\pi}{\epsilon_{s} - \epsilon_{j}(m\omega)} (\vec{\mathbf{P}}_{y}^{NL} + \vec{\mathbf{P}}_{\perp}^{NL}) - \frac{4\pi}{\epsilon_{j}(m\omega)} \vec{\mathbf{P}}_{\parallel}^{NL},$$

$$\vec{\mathbf{B}}_{s} = (\vec{\mathbf{k}}_{s}/k_{s0}) \times \vec{\mathbf{E}}_{s}.$$
(62)

Непрерывность тангенциальных компонент полных (связанные плюс свободные) электрического и магнитного полей на границах раздела приводят к обобщению уравнению (51) вида:

$$\mathbf{E}_{i} = \mathbf{M}_{ij}\mathbf{E}_{j} + \mathbf{M}_{is}\mathbf{E}_{s},$$

$$\mathbf{M}_{kj}\mathbf{\Phi}_{j}\mathbf{E}_{j} + \mathbf{M}_{ks}\mathbf{\Phi}_{s}\mathbf{E}_{s} = \mathbf{E}_{j}.$$
(63)

С использованием написанных уравнений, можно расчитать поля прошедшей и отраженной гармоник от каждого слоя. Если в системе присутствует несколько нелинейных слоев, то итоговая величина нелинейного отклика структуры будет являться суммой вкладов от каждого слоя.

3. Нелинейно-оптические восприимчивости третьего порядка некоторых двумерных материалов

Используемые сокращения: Z-скан - методика координатного сканирования, ТГ - генерация третьей оптической гармоники, CB - самовоздействие, TBC и ЧВС - трех- и четырех-волновое смешение.

Материал	Тип	$\chi^{(3)},\mathrm{m}^2/\mathrm{B}^2$	Толщина	λ , нм	Метод	
BP	Re	$1.4 \cdot 10^{-19}$	14.5 нм	1557	ТΓ	[160]
		$1.64 \cdot 10^{-19}$	9.5 нм	1560	ТΓ	[161]
		$6 \cdot 10^{-17}$	2-4c	1560	$T\Gamma$	[162]
GaSe	Re	$(1.2\pm0.2)\cdot10^{-16}$	9-14c	1560	ΤГ	[163]
GaTe	Re	$2 \cdot 10^{-16}$	11 нм	1560	ТΓ	[164]
Graphene	Re	$-1.86 \cdot 10^{-18}$	1c	532	Z-скан	[165]
		$2 \cdot 10^{-19}$	1c	800	ТΓ	[106]
		$2.1 \cdot 10^{-15}$	1c	969/1179	ЧВС	[166]
		$-1.1 \cdot 10^{-17}$	1c	1064	Z-скан	[165]
		$1.9 \cdot 10^{-19}$	1c	1300	ТΓ	[99]
		$4.2 \cdot 10^{-15}$	1c	1550	ТΓ	[167]
		$1.5 \cdot 10^{-19}$	1c	1550	ТΓ	[55]
		$5 \cdot 10^{-18}$	1c	1700	ТΓ	[168]
		$0.4 \cdot 10^{-16}$	1c	1720	ТΓ	[169]
		$8 \cdot 10^{-17}$	1c	3100	ТΓ	[168]
	Im	$-(2.4\pm0.65)\cdot10^{-22}$	1c	515	Z-скан	[165]
		$-(1.2\pm0.3)\cdot10^{-22}$	1c	800	Z-скан	[165]
		$(9.7\pm3.2)\cdot10^{-22}$	1c	1030	Z-скан	[165]
$Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$	Re	$-(5.85\pm3.25)\cdot10^{-16}$	22 мкм	1064	Z-скан	[170]
	Im	$(0.82 \pm 0.16) \cdot 10^{-18}$	22 MKM	1064	Z-скан	[170]
MoS_2	Re	$(4.20\pm0.14)\cdot10^{-17}$	10c	488	SSPM	[171]
		$-(1.9 \pm 0.9) \cdot 10^{-18}$	8 HM	532	Z-скан	[165]
		$-(1.65\pm0.17)\cdot10^{-19}$	8 HM	1064	Z-скан	[165]
		$(1.22 \pm 0.22) \cdot 10^{-17}$	25 MKM	1064	Z-скан	[170]
		$3.6 \cdot 10^{-19}$	1c	1560	$T\Gamma$	[107]
		$2.4 \cdot 10^{-19}$	1c	1560	$T\Gamma$	[55]
		10^{-19}	1c	1560	$T\Gamma$	[172]
		$1.2 \cdot 10^{-19}$	1c	1560	ТΓ	[173]

Материал	Тип	$\chi^{(3)}, \mathrm{m}^2/\mathrm{B}^2$	Толщина	λ , нм	Метод	
		$10^{-19} - 10^{-22}$	4.7 нм	1750-2000	ТΓ	[105]
	Im	$-(1.83 \pm 0.32) \cdot 10^{-21}$	8 нм	515	Z-скан	[165]
		$-(1.38 \pm 0.46) \cdot 10^{-19}$	8 нм	532	Z-скан	[165]
		$(0.74 \pm 0.33) \cdot 10^{-18}$	25-27c	800	Z-скан	[174]
		$-(1.93 \pm 0.63) \cdot 10^{-22}$	8 нм	800	Z-скан	[165]
		$(5.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-18}$	25-27c	1030	Z-скан	[174]
		$-(2.10\pm0.46)\cdot10^{-17}$	72-74L	1030	Z-скан	[174]
		$-(5.85 \pm 1.37) \cdot 10^{-20}$	8 нм	1064	Z-скан	[165]
		$-(2.10\pm1.23)\cdot10^{-19}$	25 MKM	1064	Z-скан	[170]
$MoSe_2$	Re	$(1.09 \pm 0.04) \cdot 10^{-16}$	3-4c	488	CB	[171]
		$-(1.44 \pm 0.58) \cdot 10^{-18}$	3c	532	Z-скан	[165]
		$-(0.95 \pm 0.03) \cdot 10^{-18}$	3c	1064	Z-скан	[165]
		$1.15 \cdot 10^{-19}$	2-3c	1064	Z-скан	[175]
		$2.2 \cdot 10^{-19}$	1c	1560	ТΓ	[107]
	Im	$-(1.26 \pm 0.14) \cdot 10^{-21}$	3c	515	Z-скан	[165]
		$-(1.89 \pm 0.42) \cdot 10^{-19}$	3c	532	Z-скан	[165]
		$-(2.03 \pm 0.48) \cdot 10^{-23}$	3c	800	Z-скан	[165]
		$-(1.3 \pm 0.14) \cdot 10^{-22}$	3c	1030	Z-скан	[165]
		$-(2.17 \pm 0.18) \cdot 10^{-20}$	3c	1064	Z-скан	[165]
		$2.25 \cdot 10^{-20}$	2-3c	1064	Z-скан	[175]
$MoTe_2$	Re	$-(0.87 \pm 0.29) \cdot 10^{-19}$	3c	532	Z-скан	[165]
		$-(1.29 \pm 0.21) \cdot 10^{-19}$	3c	1064	Z-скан	[165]
	Im	$-(7.28 \pm 0.17) \cdot 10^{-23}$	3c	515	Z-скан	[165]
		$-(2.94 \pm 0.37) \cdot 10^{-20}$	3c	532	Z-скан	[165]
		$-(2.98 \pm 0.92) \cdot 10^{-23}$	3c	800	Z-скан	[165]
		$-(0.77 \pm 0.05) \cdot 10^{-22}$	3c	1030	Z-скан	[165]
		$-(3.18 \pm 0.55) \cdot 10^{-20}$	3c	1064	Z-скан	[165]
ReS_2	Re	$\cdot 10^{-18}$	1c	1515	ТΓ	[176]
WS_2	Re	$(7.21 \pm 0.17) \cdot 10^{-17}$	5L	488	СВ	[171]
		$2.62 \cdot 10^{-17}$	1c	532	TBC	[177]
		$(3.23 \pm 0.29) \cdot 10^{-16}$	$20~\mu{\rm m}$	1064	Z-скан	[170]
		$1.69 \cdot 10^{-16}$	4.8 нм	1550	CB	[178]
		$2.4 \cdot 10^{-19}$	1c	1560	ТΓ	[107]
	Im	$-(1.18\pm0.53)\cdot10^{-15}$	1-3c	515	Z-скан	[174]
		$(3.80 \pm 1.16) \cdot 10^{-17}$	1-3c	800	Z-скан	[174]

Материал	Тип	$\chi^{(3)},\mathrm{m}^2/\mathrm{B}^2$	Толщина	$\lambda,$ нм	Метод	
		$-(2.49\pm0.36)\cdot10^{-17}$	18-20c	800	Z-скан	[174]
		$(5.6{\pm}5.1)\cdot10^{-16}$	1-3c	1030	Z-скан	[174]
		$(1.80 \pm 0.06) \cdot 10^{-16}$	18-20c	1030	Z-скан	[174]
		$(1.54 \pm 0.06) \cdot 10^{-16}$	39-41c	1030	Z-скан	[174]
		$-(2.45\pm0.15)\cdot10^{-19}$	20 мкм	1064	Z-скан	[170]
WSe_2	Re	$-(1.36\pm1.67)\cdot10^{-14}$	$22 \ \mu \mathrm{m}$	1064	Z-скан	[170]
		$(1.16{\pm}0.09)\cdot10^{-19}$	1c	1550	ТΓ	[104]
		$1 \cdot 10^{-19}$	1c	1560	ТΓ	[107]
	Im	$-(0.89\pm0.09)\cdot10^{-19}$	22 мкм	1064	Z-скан	[170]

Список литературы

- [1] Brodie B. C. Xiii. on the atomic weight of graphite // Philosophical transactions of the Royal Society of London. - 1859. - pp. 249-259.
- [2] Peierls R. Quelques propriétés typiques des corps solides // Annales de l'institut Henri Poincaré. – v. 5. – 1935. – pp. 177–222.
- [3] Landau L. D. On the theory of phase transitions. i. // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1937. v. 11. p. 19.
- [4] Mermin N. D. Crystalline order in two dimensions // Physical Review. 1968. — v. 176. — p. 250.
- [5] Venable J., Spiller G., Hanbucken M. Nucleation and growth of thin film // Rep. Prog. Phys. - 1984. - v. 47. - pp. 399-459.
- [6] Evans J., Thiel P., Bartelt M. C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds // Surface science reports. - 2006. - v. 61. - pp. 1-128.
- [7] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. - 2004. - v. 306. - pp. 666-669.
- [8] Zhao H., Guo Q., Xia F., Wang H. Two-dimensional materials for nanophotonics application // Nanophotonics. - 2015. - v. 4. - pp. 128-142.
- [9] Geim A. K., Grigorieva I. V. Van der waals heterostructures // Nature. 2013. — v. 499. — pp. 419–425.
- [10] Slater J. C., Koster G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem // Physical Review. — 1954. — v. 94. — p. 1498.
- [11] Neto A. C., Guinea F., Peres N. M., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene // Reviews of modern physics. 2009. v. 81. p. 109.
- [12] Wallace P. R. The band theory of graphite // Physical Review. 1947. v. 71. p. 622.
- [13] Thaller B. The dirac equation. Springer Science & Business Media, 2013.

- [14] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I., Dubonos S., Firsov a. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene // Nature. - 2005. - v. 438. - pp. 197-200.
- [15] Mak K. F., Sfeir M. Y., Wu Y., Lui C. H., Misewich J. A., Heinz T. F. Measurement of the optical conductivity of graphene // Physical Review Letters. - 2008. - v. 101. - p. 196405.
- [16] Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M., Geim A. K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // Science. - 2008. - v. 320. - pp. 1308-1308.
- [17] Xia F., Mueller T., Lin Y.-m., Valdes-Garcia A., Avouris P. Ultrafast graphene photodetector // Nature Nanotechnology. 2009. v. 4. – pp. 839–843.
- [18] Zhan B., Li C., Yang J., Jenkins G., Huang W., Dong X. Graphene fieldeffect transistor and its application for electronic sensing // Small. - 2014. v. 10. - pp. 4042-4065.
- [19] Liu M., Yin X., Ulin-Avila E., Geng B., Zentgraf T., Ju L., Wang F., Zhang X. A graphene-based broadband optical modulator // Nature. — 2011. — v. 474. — pp. 64–67.
- [20] Xia F., Mueller T., Golizadeh-Mojarad R., Freitag M., Lin Y.-m., Tsang J., Perebeinos V., Avouris P. Photocurrent imaging and efficient photon detection in a graphene transistor // Nano Letters. - 2009. - v. 9. - pp. 1039-1044.
- [21] Dawlaty J. M., Shivaraman S., Chandrashekhar M., Rana F., Spencer M. G. Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene // Applied Physics Letters. - 2008. - v. 92. - p. 042116.
- [22] Xu X., Gabor N. M., Alden J. S., Van Der Zande A. M., McEuen P. L. Photo-thermoelectric effect at a graphene interface junction // Nano Letters. - 2010. - v. 10. - pp. 562-566.
- [23] Winzer T., Knorr A., Malic E. Carrier multiplication in graphene // Nano Letters. - 2010. - v. 10. - pp. 4839-4843.
- [24] Sun Z., Liu Z., Li J., Tai G.-a., Lau S.-P., Yan F. Infrared photodetectors based on cvd-grown graphene and pbs quantum dots with ultrahigh responsivity // Advanced Materials. - 2012. - v. 24. - pp. 5878-5883.

- [25] Echtermeyer T., Britnell L., Jasnos P., Lombardo A., Gorbachev R., Grigorenko A., Geim A., Ferrari A. C., Novoselov K. Strong plasmonic enhancement of photovoltage in graphene // Nature Communications. — 2011. v. 2. — pp. 1–5.
- [26] Shi S.-F., Xu X., Ralph D., McEuen P. Plasmon resonance in individual nanogap electrodes studied using graphene nanoconstrictions as photodetectors // Nano Letters. - 2011. - v. 11. - pp. 1814–1818.
- [27] Engel M., Steiner M., Lombardo A., Ferrari A. C., Löhneysen H. v., Avouris P., Krupke R. Light-matter interaction in a microcavity-controlled graphene transistor // Nature Communications. - 2012. - v. 3. - pp. 1-6.
- [28] Gan X., Shiue R.-J., Gao Y., Meric I., Heinz T. F., Shepard K., Hone J., Assefa S., Englund D. Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity // Nature Photonics. - 2013. - v. 7. - pp. 883-887.
- [29] Pospischil A., Humer M., Furchi M. M., Bachmann D., Guider R., Fromherz T., Mueller T. Cmos-compatible graphene photodetector covering all optical communication bands // Nature Photonics. - 2013. - v. 7. pp. 892-896.
- [30] Krasheninnikov A., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // Journal of applied physics. 2010. v. 107. p. 3.
- [31] Gupta A., Sakthivel T., Seal S. Recent development in 2D materials beyond graphene // Progress in Materials Science. - 2015. - v. 73. - pp. 44-126.
- [32] Lee K. H., Shin H.-J., Lee J., Lee I.-y., Kim G.-H., Choi J.-Y., Kim S.-W. Large-scale synthesis of high-quality hexagonal boron nitride nanosheets for large-area graphene electronics // Nano Letters. — 2012. — v. 12. — pp. 714– 718.
- [33] Roy T., Tosun M., Kang J. S., Sachid A. B., Desai S. B., Hettick M., Hu C. C., Javey A. Field-effect transistors built from all two-dimensional material components // ACS Nano. - 2014. - v. 8. - pp. 6259–6264.
- [34] Michel K., Verberck B. Theory of elastic and piezoelectric effects in twodimensional hexagonal boron nitride // Physical Review B. - 2009. v. 80. - p. 224301.

- [35] Kang J., Tongay S., Zhou J., Li J., Wu J. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors // Applied Physics Letters. - 2013. v. 102. - p. 012111.
- [36] Ataca C., Sahin H., Ciraci S. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure // The Journal of Physical Chemistry C. - 2012. - v. 116. - pp. 8983-8999.
- [37] Fang C., Van Bruggen C., De Groot R., Wiegers G., Haas C. The electronic structure of the metastable layer compound // Journal of Physics: Condensed Matter. - 1997. - v. 9. - p. 10173.
- [38] Radisavljevic B., Radenovic A., Brivio J., Giacometti V., Kis A. Singlelayer mos2 transistors // Nature Nanotechnology. - 2011. - v. 6. - pp. 147-150.
- [39] Ayari A., Cobas E., Ogundadegbe O., Fuhrer M. S. Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides // Journal of applied physics. - 2007. - v. 101. - p. 014507.
- [40] Lopez-Sanchez O., Lembke D., Kayci M., Radenovic A., Kis A. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂ // Nature Nanotechnology. — 2013. — v. 8. — pp. 497–501.
- [41] Gant P., Huang P., de Lara D. P., Guo D., Frisenda R., Castellanos-Gomez A. A strain tunable single-layer MoS₂ photodetector // Materials Today. - 2019. - v. 27. - pp. 8-13.
- [42] Novoselov K. S., McCann E., Morozov S., Fal'ko V. I., Katsnelson M., Zeitler U., Jiang D., Schedin F., Geim A. Unconventional quantum Hall effect and berry's phase of 2π in bilayer graphene // Nature physics. – 2006. – v. 2. – pp. 177–180.
- [43] Min H., Sahu B., Banerjee S. K., MacDonald A. Ab initio theory of gate induced gaps in graphene bilayers // Physical Review B. 2007. v. 75. p. 155115.
- [44] Zhang Y., Tang T.-T., Girit C., Hao Z., Martin M. C., Zettl A., Crommie M. F., Shen Y. R., Wang F. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene // Nature. - 2009. - v. 459. - pp. 820-823.
- [45] Andrei E. Y., MacDonald A. H. Graphene bilayers with a twist // Nature materials. 2020. v. 19. pp. 1265-1275.

- [46] Lui C. H., Li Z., Mak K. F., Cappelluti E., Heinz T. F. Observation of an electrically tunable band gap in trilayer graphene // Nature Physics. – 2011. – v. 7. – pp. 944–947.
- [47] Splendiani A., Sun L., Zhang Y., Li T., Kim J., Chim C.-Y., Galli G., Wang F. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂ // Nano Letters. - 2010. - v. 10. - pp. 1271-1275.
- [48] Ponomarenko L., Geim A., Zhukov A., Jalil R., Morozov S., Novoselov K., Grigorieva I., Hill E., Cheianov V., Fal'Ko V. et al. Tunable metalinsulator transition in double-layer graphene heterostructures // Nature Physics. - 2011. - v. 7. - pp. 958-961.
- [49] Haigh S. J., Gholinia A., Jalil R., Romani S., Britnell L., Elias D. C., Novoselov K. S., Ponomarenko L. A., Geim A. K., Gorbachev R. Crosssectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphenebased heterostructures and superlattices // Nature Materials. — 2012. v. 11. — pp. 764–767.
- [50] Britnell L., Gorbachev R., Jalil R., Belle B., Schedin F., Mishchenko A., Georgiou T., Katsnelson M., Eaves L., Morozov S. et al. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures // Science. — 2012. — v. 335. — pp. 947–950.
- [51] Hong X., Kim J., Shi S.-F., Zhang Y., Jin C., Sun Y., Tongay S., Wu J., Zhang Y., Wang F. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures // Nature Nanotechnology. - 2014. - v. 9. - pp. 682-686.
- [52] Chaves A., Azadani J. G., Alsalman H., Da Costa D., Frisenda R., Chaves A., Song S. H., Kim Y. D., He D., Zhou J. et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials // npj 2D Materials and Applications. - 2020. - v. 4. - pp. 1-21.
- [53] Xia F., Wang H., Xiao D., Dubey M., Ramasubramaniam A. Twodimensional material nanophotonics // Nature Photonics. - 2014. - v. 8. pp. 899-907.
- [54] Dong N., Li Y., Feng Y., Zhang S., Zhang X., Chang C., Fan J., Zhang L., Wang J. Optical limiting and theoretical modelling of layered transition metal dichalcogenide nanosheets // Scientific Reports. - 2015. - v. 5. pp. 1-10.

- [55] Woodward R., Murray R., Phelan C., De Oliveira R., Runcorn T., Kelleher E., Li S., De Oliveira E., Fechine G., Eda G. et al. Characterization of the second-and third-order nonlinear optical susceptibilities of monolayer MoS₂ using multiphoton microscopy // 2D Materials. - 2016. - v. 4. p. 011006.
- [56] Tonndorf P., Schmidt R., Schneider R., Kern J., Buscema M., Steele G. A., Castellanos-Gomez A., van der Zant H. S., de Vasconcellos S. M., Bratschitsch R. Single-photon emission from localized excitons in an atomically thin semiconductor // Optica. - 2015. - v. 2. - pp. 347-352.
- [57] Mueller T., Malic E. Exciton physics and device application of twodimensional transition metal dichalcogenide semiconductors // npj 2D Materials and Applications. - 2018. - v. 2. - pp. 1-12.
- [58] Grosso G., Moon H., Lienhard B., Ali S., Efetov D. K., Furchi M. M., Jarillo-Herrero P., Ford M. J., Aharonovich I., Englund D. Tunable and high-purity room temperature single-photon emission from atomic defects in hexagonal boron nitride // Nature communications. - 2017. - v. 8. pp. 1-8.
- [59] Watanabe K., Taniguchi T. Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application // International Journal of Applied Ceramic Technology. - 2011. - v. 8. - pp. 977-989.
- [60] Boyd R. W. Nonlinear optics. Academic press, 2020.
- [61] Шен Принципы нелинейной оптики. Рипол Классик, 1989.
- [62] Bloembergen N., Pershan P. Light waves at the boundary of nonlinear media // Phys. Rev. - 1962. - v. 128. - p. 606.
- [63] Li Y., Rao Y., Mak K. F., You Y., Wang S., Dean C. R., Heinz T. F. Probing symmetry properties of few-layer MoS₂ and h-BN by optical secondharmonic generation // Nano Letters. - 2013. - v. 13. - pp. 3329-3333.
- [64] Nakayama Y., Pauzauskie P. J., Radenovic A., Onorato R. M., Saykally R. J., Liphardt J., Yang P. Tunable nanowire nonlinear optical probe // Nature. - 2007. - v. 447. - pp. 1098-1101.
- [65] Campagnola P. J., Clark H. A., Mohler W. A., Lewis A., Loew L. M. Second harmonic imaging microscopy of living cells // Journal of biomedical optics. - 2001. - v. 6. - pp. 277-286.

- [66] Williams C. T., Beattie D. A. Probing buried interfaces with non-linear optical spectroscopy // Surface Science. - 2002. - v. 500. - pp. 545-576.
- [67] Shen Y. Optical second harmonic generation at interfaces // Annual Review of Physical Chemistry. - 1989. - v. 40. - pp. 327-350.
- [68] *Hecht E.* Optics. Pearson Education India, 2012.
- [69] Iyikanat F., Konecna A., Garcia de Abajo F. J. Nonlinear tunable vibrational response in hexagonal boron nitride // ACS nano. - 2021. - v. 15. pp. 13415-13426.
- [70] Klein J., Wierzbowski J., Steinhoff A., Florian M., Rösner M., Heimbach F., Müller K., Jahnke F., Wehling T. O., Finley J. J., Kaniber M. Electric-field switchable second-harmonic generation in bilayer MoS₂ by inversion symmetry breaking // Nano Letters. 2017. v. 17. pp. 392-398.
- [71] Shree S., Lagarde D., Lombez L., Robert C., Balocchi A., Watanabe K., Taniguchi T., Marie X., Gerber I. C., Glazov M. M., Golub L. E., Urbaszek B., Paradisanos I. Interlayer exciton mediated second harmonic generation in bilayer MoS₂ // Nat. Commun. - 2021. - v. 12. - p. 6894.
- [72] Trolle M. L., Tsao Y.-C., Pedersen K., Pedersen T. G. Observation of excitonic resonances in the second harmonic spectrum of MoS₂ // Phys. Rev. B. - 2015. - v. 92. - p. 161409.
- [73] Malard L. M., Alencar T. V., Barboza A. P. M., Mak K. F., De Paula A. M. Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals // Physical Review B. 2013. v. 87. p. 201401.
- [74] Wu H.-Y., Yen Y., Liu C.-H. Observation of polarization and thickness dependent third-harmonic generation in multilayer black phosphorus // Applied Physics Letters. - 2016. - v. 109. - p. 261902.
- [75] Kim S., Jin J., Kim Y.-J., Park I.-Y., Kim Y., Kim S.-W. High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement // Nature. — 2008. v. 453. — pp. 757–760.
- [76] Simon H., Mitchell D., Watson J. Optical second-harmonic generation with surface plasmons in silver films // Physical Review Letters. — 1974. v. 33. — p. 1531.

- [77] Soboleva I., Murchikova E., Fedyanin A., Aktsipetrov O. Second-and third-harmonic generation in birefringent photonic crystals and microcavities based on anisotropic porous silicon // Applied Physics Letters. 2005. v. 87. p. 241110.
- [78] Afinogenov B., Bessonov V., Fedyanin A. Second-harmonic generation enhancement in the presence of tamm plasmon-polaritons // Optics Letters. — 2014. — v. 39. — pp. 6895–6898.
- [79] Purcell E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // Confined Electrons and Photons. — Springer, 1995. — pp. 839–839.
- [80] Auffèves-Garnier A., Simon C., Gérard J.-M., Poizat J.-P. Giant optical nonlinearity induced by a single two-level system interacting with a cavity in the purcell regime // Physical Review A. - 2007. - v. 75. - p. 053823.
- [81] Bermel P., Rodriguez A., Joannopoulos J. D., Soljačić M. Tailoring optical nonlinearities via the purcell effect // Physical Review Letters. - 2007. v. 99. - p. 053601.
- [82] Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, 2008.
- [83] Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Fu Y. H., Zhang J., Luk'Yanchuk B. Magnetic light // Scientific Reports. - 2012. - v. 2. - pp. 1-6.
- [84] Kuznetsov A. I., Miroshnichenko A. E., Brongersma M. L., Kivshar Y. S., Luk'yanchuk B. Optically resonant dielectric nanostructures // Science. — 2016. — v. 354. — p. aag2472.
- [85] Evlyukhin A. B., Novikov S. M., Zywietz U., Eriksen R. L., Reinhardt C., Bozhevolnyi S. I., Chichkov B. N. Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region // Nano Letters. — 2012. — v. 12. — pp. 3749–3755.
- [86] Staude I., Miroshnichenko A. E., Decker M., Fofang N. T., Liu S., Gonzales E., Dominguez J., Luk T. S., Neshev D. N., Brener I. et al. Tailoring directional scattering through magnetic and electric resonances in subwavelength silicon nanodisks // ACS Nano. - 2013. - v. 7. - pp. 7824-7832.
- [87] Tiguntseva E., Koshelev K., Furasova A., Tonkaev P., Mikhailovskii V., Ushakova E. V., Baranov D. G., Shegai T., Zakhidov A. A., Kivshar Y. et al.

Room-temperature lasing from mie-resonant nonplasmonic nanoparticles // ACS nano. -2020. - v. 14. - pp. 8149-8156.

- [88] Antoine R., Pellarin M., Palpant B., Broyer M., Prevel B., Galletto P., Brevet P., Girault H. Surface plasmon enhanced second harmonic response from gold clusters embedded in an alumina matrix // Journal of applied physics. - 1998. - v. 84. - pp. 4532-4536.
- [89] Shcherbakov M. R., Neshev D. N., Hopkins B., Shorokhov A. S., Staude I., Melik-Gaykazyan E. V., Decker M., Ezhov A. A., Miroshnichenko A. E., Brener I. et al. Enhanced third-harmonic generation in silicon nanoparticles driven by magnetic response // Nano Letters. - 2014. - v. 14. - pp. 6488-6492.
- [90] Koshelev K., Kruk S., Melik-Gaykazyan E., Choi J.-H., Bogdanov A., Park H.-G., Kivshar Y. Subwavelength dielectric resonators for nonlinear nanophotonics // Science. - 2020. - v. 367. - pp. 288-292.
- [91] Verre R., Baranov D. G., Munkhbat B., Cuadra J., Käll M., Shegai T. Transition metal dichalcogenide nanodisks as high-index dielectric mie nanoresonators // Nature Nanotechnology. — 2019. — v. 14. — pp. 679–683.
- Busschaert S., Reimann R., Cavigelli M., Khelifa R., Jain A., Novotny L. Transition metal dichalcogenide resonators for second harmonic signal enhancement // ACS Photonics. - 2020. - v. 7. - pp. 2482-2488.
- [93] Gubler U., Bosshard C. Optical third-harmonic generation of fused silica in gas atmosphere: Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ // Phys. Rev. B. 2000. v. 61. p. 10702.
- [94] Akhmanov S. A., Vysloukh V. A., Chirkin A. S. Optics of femtosecond laser pulses // MoIzN. - 1988.
- [95] Yang X.-l., Xie S.-w. Expression of third-order effective nonlinear susceptibility for third-harmonic generation in crystals // Appl. Opt. 1995. v. 34. pp. 6130-6135.
- [96] Miller R. C. Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals // Appl. Phys. Lett. - 1964. - v. 5. - pp. 17–19.
- [97] Ettoumi W., Petit Y., Kasparian J., Wolf J.-P. Generalized miller formulæ // Opt. Express. - 2010. - v. 18. - pp. 6613-6620.

- [98] Schubert M., Rheinländer B., Franke E., Neumann H., Hahn J., Röder M., Richter F. Anisotropy of boron nitride thin-film reflectivity spectra by generalized ellipsometry // App. Phys. Lett. - 1997. - v. 70. - pp. 1819–1821.
- [99] Jiang T., Huang D., Cheng J., Fan X., Zhang Z., Shan Y., Yi Y., Dai Y., Shi L., Liu K. et al. Gate-tunable third-order nonlinear optical response of massless dirac fermions in graphene // Nat. Photonics. — 2018. — v. 12. pp. 430–436.
- [100] Bethune D. Optical harmonic generation and mixing in multilayer media: analysis using optical transfer matrix techniques // J. Opt. Soc. Am. B. – 1989. – v. 6. – pp. 910–916.
- [101] Rodríguez C., Rudolph W. Modeling third-harmonic generation from layered materials using nonlinear optical matrices // Opt. Express. - 2014. v. 22. - pp. 25984-25992.
- [102] Malitson I. H. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica // J. Opt. Soc. Am. - 1965. - v. 55. - pp. 1205-1209.
- [103] Sutherland R. L. Handbook of nonlinear optics. 1st ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- [104] Rosa H. G., Ho Y. W., Verzhbitskiy I., Rodrigues M. J., Taniguchi T., Watanabe K., Eda G., Pereira V. M., Gomes J. C. Characterization of the second-and third-harmonic optical susceptibilities of atomically thin tungsten diselenide // Sci. Rep. - 2018. - v. 8. - p. 10035.
- [105] Wang R., Chien H.-C., Kumar J., Kumar N., Chiu H.-Y., Zhao H. Thirdharmonic generation in ultrathin films of MoS₂ // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2014. - v. 6. - pp. 314-318.
- [106] Hong S.-Y., Dadap J. I., Petrone N., Yeh P.-C., Hone J., Osgood Jr R. M. Optical third-harmonic generation in graphene // Phys. Rev. X. 2013. v. 3. p. 021014.
- [107] Autere A., Jussila H., Marini A., Saavedra J., Dai Y., Säynätjoki A., Karvonen L., Yang H., Amirsolaimani B., Norwood R. A. et al. Optical harmonic generation in monolayer group-VI transition metal dichalcogenides // Phys. Rev. B. - 2018. - v. 98. - p. 115426.
- [108] Burns W., Bloembergen N. Third-harmonic generation in absorbing media of cubic or isotropic symmetry // Phys. Rev. B. - 1971. - v. 4. - p. 3437.

- [109] Ning T., Hyvärinen O., Pietarinen H., Kaplas T., Kauranen M., Genty G. Third-harmonic uv generation in silicon nitride nanostructures // Opt. Express. - 2013. - v. 21. - pp. 2012-2017.
- [110] Chelikowsky J. R., Cohen M. L. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors // Phys. Rev. B. - 1976. - v. 14. - p. 556.
- [111] Smith A., Meek P., Liang W. Raman scattering studies of SnS_2 and $SnSe_2 //$ Journal of Physics C: Solid State Physics. - 1977. - v. 10. - p. 1321.
- [112] 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. et al. Broadband optical constants and nonlinear properties of SnS₂ and SnSe₂ // Nanomaterials. - 2021. - v. 12. p. 141.
- [113] Domingo G., Itoga R., Kannewurf C. Fundamental optical absorption in SnS_2 and $SnSe_2$ // Physical Review. 1966. v. 143. p. 536.
- [114] Khan A. R., Zhang L., Ishfaq K., Ikram A., Yildrim T., Liu B., Rahman S., Lu Y. Optical harmonic generation in 2D materials // Advanced Functional Materials. - 2022. - v. 32. - p. 2105259.
- [115] Malard L. M., Alencar T. V., Barboza A. P. M., Mak K. F., de Paula A. M. Observation of intense second harmonic generation from MoS₂ atomic crystals // Phys. Rev. B. - 2013. - v. 87. - p. 201401.
- [116] Giant optical anisotropy in transition metal dichalcogenides for nextgeneration photonics // Nat. Commun. - 2021. - v. 12. - p. 854.
- [117] Alaee R., Rockstuhl C., Fernandez-Corbaton I. An electromagnetic multipole expansion beyond the long-wavelength approximation // Opt. Commun. - 2018. - v. 407. - pp. 17-21.
- [118] Munkhbat B., Baranov D. G., Stührenberg M., Wersäll M., Bisht A., Shegai T. Self-hybridized exciton-polaritons in multilayers of transition metal dichalcogenides for efficient light absorption // ACS Photonics. - 2018. v. 6. - pp. 139-147.
- [119] Evlyukhin A. B., Reinhardt C., Evlyukhin E., Chichkov B. N. Multipole analysis of light scattering by arbitrary-shaped nanoparticles on a plane surface // J. Opt. Soc. Am. B. - 2013. - v. 30. - pp. 2589-2598.

- [120] Zhang X., Qiao X.-F., Shi W., Wu J.-B., Jiang D.-S., Tan P.-H. Phonon and raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material // Chemical Society Reviews. — 2015. — v. 44. — pp. 2757–2785.
- [121] Yi F., Ren M., Reed J. C., Zhu H., Hou J., Naylor C. H., Johnson A. C., Agarwal R., Cubukcu E. Optomechanical enhancement of doubly resonant 2D optical nonlinearity // Nano Letters. - 2016. - v. 16. - pp. 1631-1636.
- [122] Day J. K., Chung M.-H., Lee Y.-H., Menon V. M. Microcavity enhanced second harmonic generation in 2D MoS₂ // Opt. Mater. Express. 2016. v. 6. pp. 2360-2365.
- [123] Löchner F. J., George A., Koshelev K., Bucher T., Najafidehaghani E., Fedotova A., Choi D.-Y., Pertsch T., Staude I., Kivshar Y., Turchanin A., Setzpfandt F. Hybrid dielectric metasurfaces for enhancing second-harmonic generation in chemical vapor deposition grown MoS₂ monolayers // ACS Photonics. - 2020. - v. 8. - pp. 218-227.
- [124] Nauman M., Yan J., de Ceglia D., Rahmani M., Kamali K. Z., Angelis C. D., Miroshnichenko A. E., Lu Y., Neshev D. N. Tunable unidirectional nonlinear emission from transition-metal-dichalcogenide metasurfaces // Nat. Commun. - 2021. - v. 12. - pp. 1-11.
- [125] Kumar N., Najmaei S., Cui Q., Ceballos F., Ajayan P. M., Lou J., Zhao H. Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂ // Phys. Rev. B. 2013. v. 87. p. 161403.
- [126] Yeh P., Yariv A., Hong C.-S. Electromagnetic propagation in periodic stratified media. i. general theory // JOSA. - 1977. - v. 67. - pp. 423-438.
- [127] Yariv A., Yeh P. Optical waves in crystals. Wiley New York, 1984. v. 5.
- [128] Winn J. N., Fink Y., Fan S., Joannopoulos J. D. Omnidirectional reflection from a one-dimensional photonic crystal // Optics letters. — 1998. — v. 23. pp. 1573–1575.
- [129] Агранович, Миллс Поверхностные поляритоны // Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред/под редакцией ВМ Аграновича, ДЛ Миллса-М.: Наука. — 1985.
- [130] Raether H. Surface plasmons on gratings // Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings. — 1988. — pp. 91–116.

- [131] Gulkin D. N., Popkova A. A., Afinogenov B. I., Shilkin D. A., Kuršelis K., Chichkov B. N., Bessonov V. O., Fedyanin A. A. Mie-driven directional nanocoupler for bloch surface wave photonic platform // Nanophotonics. — 2021. — v. 10. — pp. 2939–2947.
- [132] Safronov K. R., Popkova A. A., Markina D. I., Pushkarev A. P., Makarov S. V., Bessonov V. O., Fedyanin A. A. Efficient emission outcoupling from perovskite lasers into highly directional and long-propagationlength bloch surface waves // Laser & Photonics Reviews. — 2022. p. 2100728.
- [133] Yeh P., Yariv A., Cho A. Y. Optical surface waves in periodic layered media // Applied Physics Letters. - 1978. - v. 32. - pp. 104-105.
- [134] Ramos-Mendieta F., Halevi P. Electromagnetic surface modes of a dielectric superlattice: the supercell method // JOSA B. – 1997. – v. 14. – pp. 370– 381.
- [135] Zayats A. V., Smolyaninov I. I., Maradudin A. A. Nano-optics of surface plasmon polaritons // Physics Reports. - 2005. - v. 408. - pp. 131-314.
- [136] Виноградов, Дорофеенко AB, AA. Поверхностные состояния в фотонных кристаллах // Успехи физических наук. — 2010. — v. 180. pp. 249–263.
- [137] Guillermain E., Lysenko V., Benyattou T. Surface wave photonic device based on porous silicon multilayers // Journal of luminescence. - 2006. v. 121. - pp. 319-321.
- [138] Descrovi E., Frascella F., Sciacca B., Geobaldo F., Dominici L., Michelotti F. Coupling of surface waves in highly defined one-dimensional porous silicon photonic crystals for gas sensing applications // Applied Physics Letters. - 2007. - v. 91. - p. 241109.
- [139] Descrovi E., Sfez T., Dominici L., Nakagawa W., Michelotti F., Giorgis F., Herzig H.-P. Near-field imaging of bloch surface waves on silicon nitride one-dimensional photonic crystals // Optics Express. — 2008. — v. 16. pp. 5453–5464.
- [140] Angelini A., Barakat E., Munzert P., Boarino L., De Leo N., Enrico E., Giorgis F., Herzig H. P., Pirri C. F., Descrovi E. Focusing and extraction of light mediated by bloch surface waves // Scientific Reports. - 2014. v. 4. - pp. 1-9.

- [141] Koju V. Computational modeling of bloch surface waves in one-dimensional periodic and aperiodic multilayer structures: Ph.D. thesis // Middle Tennessee State University. — 2017.
- [142] Sun C.-K., Vallée F., Acioli L., Ippen E., Fujimoto J. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold // Physical Review B.— 1994.—v. 50.—p. 15337.
- [143] Groeneveld R. H., Sprik R., Lagendijk A. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in ag and au // Physical Review B. - 1995. - v. 51. - p. 11433.
- [144] Bright T. J., Watjen J., Zhang Z., Muratore C., Voevodin A. A., Koukis D., Tanner D. B., Arenas D. J. Infrared optical properties of amorphous and nanocrystalline Ta₂O₅ thin films // Journal of Applied Physics. - 2013. v. 114. - p. 083515.
- [145] Dubey R., Barakat E., Häyrinen M., Roussey M., Honkanen S. K., Kuittinen M., Herzig H. P. Experimental investigation of the propagation properties of bloch surface waves on dielectric multilayer platform // J. Eur. Opt. Soc.-Rap. Publications. - 2017. - v. 13. - pp. 1-9.
- [146] Obraztsov P. A., Rybin M. G., Tyurnina A. V., Garnov S. V., Obraztsova E. D., Obraztsov A. N., Svirko Y. P. Broadband light-induced absorbance change in multilayer graphene // Nano Letters. - 2011. - v. 11. - pp. 1540-1545.
- [147] Brida D., Tomadin A., Manzoni C., Kim Y. J., Lombardo A., Milana S., Nair R. R., Novoselov K. S., Ferrari A. C., Cerullo G. et al. Ultrafast collinear scattering and carrier multiplication in graphene // Nat. Commun. - 2013. - v. 4. - pp. 1-9.
- [148] Malic E., Winzer T., Bobkin E., Knorr A. Microscopic theory of absorption and ultrafast many-particle kinetics in graphene // Phys. Rev. B. - 2011. v. 84. - p. 205406.
- [149] Breusing M., Kuehn S., Winzer T., Malić E., Milde F., Severin N., Rabe J., Ropers C., Knorr A., Elsaesser T. Ultrafast nonequilibrium carrier dynamics in a single graphene layer // Phys. Rev. B. - 2011. - v. 83. - p. 153410.
- [150] Gierz I., Petersen J. C., Mitrano M., Cacho C., Turcu I. E., Springate E., Stöhr A., Köhler A., Starke U., Cavalleri A. Snapshots of non-equilibrium

Dirac carrier distributions in graphene // Nat. Mater. — 2013. — v. 12. — pp. 1119–1124.

- [151] Johannsen J. C., Ulstrup S., Cilento F., Crepaldi A., Zacchigna M., Cacho C., Turcu I. E., Springate E., Fromm F., Raidel C. et al. Direct view of hot carrier dynamics in graphene // Phys. Rev. Lett. - 2013. - v. 111. p. 027403.
- [152] Gierz I., Link S., Starke U., Cavalleri A. Non-equilibrium Dirac carrier dynamics in graphene investigated with time-and angle-resolved photoemission spectroscopy // Faraday Discuss. - 2014. - v. 171. - pp. 311-321.
- [153] Kang K., Abdula D., Cahill D. G., Shim M. Lifetimes of optical phonons in graphene and graphite by time-resolved incoherent anti-stokes raman scattering // Phys. Rev. B. - 2010. - v. 81. - p. 165405.
- [154] Wang H., Strait J. H., George P. A., Shivaraman S., Shields V. B., Chandrashekhar M., Hwang J., Rana F., Spencer M. G., Ruiz-Vargas C. S. et al. Ultrafast relaxation dynamics of hot optical phonons in graphene // Appl. Phys. Lett. - 2010. - v. 96. - p. 081917.
- [155] Song B., Gu H., Zhu S., Jiang H., Chen X., Zhang C., Liu S. Broadband optical properties of graphene and HOPG investigated by spectroscopic mueller matrix ellipsometry // Appl. Surf. Sci. - 2018. - v. 439. pp. 1079-1087.
- [156] Chen W., Wang G., Qin S., Wang C., Fang J., Qi J., Zhang X., Wang L., Jia H., Chang S. The nonlinear optical properties of coupling and decoupling graphene layers // AIP Adv. - 2013. - v. 3. - p. 042123.
- [157] Ruzicka B. A., Wang S., Liu J., Loh K.-P., Wu J. Z., Zhao H. Spatially resolved pump-probe study of single-layer graphene produced by chemical vapor deposition // Opt. Mater. Express. - 2012. - v. 2. - pp. 708-716.
- [158] Currie M., Caldwell J. D., Bezares F. J., Robinson J., Anderson T., Chun H., Tadjer M. Quantifying pulsed laser induced damage to graphene // Appl. Phys. Lett. - 2011. - v. 99. - p. 211909.
- [159] Xing G., Guo H., Zhang X., Sum T. C., Huan C. H. A. The physics of ultrafast saturable absorption in graphene // Opt. Express. - 2010. - v. 18. pp. 4564-4573.
- [160] Youngblood N., Peng R., Nemilentsau A., Low T., Li M. Layer-tunable third-harmonic generation in multilayer black phosphorus // ACS Photonics. - 2017. - v. 4. - pp. 8-14.
- [161] Autere A., Ryder C. R., Saynatjoki A., Karvonen L., Amirsolaimani B., Norwood R. A., Peyghambarian N., Kieu K., Lipsanen H., Hersam M. C. et al. Rapid and large-area characterization of exfoliated black phosphorus using third-harmonic generation microscopy // J. Phys. Chem. Lett. – 2017. – v. 8. – pp. 1343–1350.
- [162] Rodrigues M. J., de Matos C. J., Ho Y. W., Peixoto H., de Oliveira R. E., Wu H.-Y., Neto A. H. C., Viana-Gomes J. Resonantly increased optical frequency conversion in atomically thin black phosphorus // Adv. Mater. — 2016. — v. 28. — pp. 10693–10700.
- [163] Karvonen L., Säynätjoki A., Mehravar S., Rodriguez R. D., Hartmann S., Zahn D. R., Honkanen S., Norwood R. A., Peyghambarian N., Kieu K. et al. Investigation of second-and third-harmonic generation in few-layer gallium selenide by multiphoton microscopy // Sci. Rep. - 2015. - v. 5. - p. 10334.
- [164] Susoma J., Karvonen L., Säynätjoki A., Mehravar S., Norwood R. A., Peyghambarian N., Kieu K., Lipsanen H., Riikonen J. Second and third harmonic generation in few-layer gallium telluride characterized by multiphoton microscopy // Appl. Phys. Lett. - 2016. - v. 108. - p. 073103.
- [165] Wang K., Feng Y., Chang C., Zhan J., Wang C., Zhao Q., Coleman J. N., Zhang L., Blau W. J., Wang J. Broadband ultrafast nonlinear absorption and nonlinear refraction of layered molybdenum dichalcogenide semiconductors // Nanoscale. - 2014. - v. 6. - pp. 10530-10535.
- [166] Hendry E., Hale P. J., Moger J., Savchenko A., Mikhailov S. A. Coherent nonlinear optical response of graphene // Phys. Rev. Lett. - 2010. v. 105. - p. 097401.
- [167] Saynatjoki A., Karvonen L., Riikonen J., Kim W., Mehravar S., Norwood R. A., Peyghambarian N., Lipsanen H., Kieu K. Rapid large-area multiphoton microscopy for characterization of graphene // ACS Nano. – 2013. – v. 7. – pp. 8441–8446.
- [168] Soavi G., Wang G., Rostami H., Purdie D. G., De Fazio D., Ma T., Luo B., Wang J., Ott A. K., Yoon D. et al. Broadband, electrically tunable third-

harmonic generation in graphene // Nat. Nanotechnol. — 2018. — v. 13. — pp. 583–588.

- [169] Kumar N., Kumar J., Gerstenkorn C., Wang R., Chiu H.-Y., Smirl A. L., Zhao H. Third harmonic generation in graphene and few-layer graphite films // Phys. Rev. B. - 2013. - v. 87. - p. 121406.
- Bikorimana S., Lama P., Walser A., Dorsinville R., Anghel S., Mitioglu A., Micu A., Kulyuk L. Nonlinear optical responses in two-dimensional transition metal dichalcogenide multilayer: WS₂, WSe₂, MoS₂ and Mo₀.5 W₀.5 S₂ // Opt. Express. - 2016. - v. 24. - pp. 20685-20695.
- [171] Wang G., Zhang S., Zhang X., Zhang L., Cheng Y., Fox D., Zhang H., Coleman J. N., Blau W. J., Wang J. Tunable nonlinear refractive index of two-dimensional MoS₂, WS₂, and MoSe₂ nanosheet dispersions // Photonics Res. - 2015. - v. 3. - pp. A51-A55.
- [172] Säynätjoki A., Karvonen L., Rostami H., Autere A., Mehravar S., Lombardo A., Norwood R. A., Hasan T., Peyghambarian N., Lipsanen H. et al. Ultra-strong nonlinear optical processes and trigonal warping in MoS₂ layers // Nat. Commun. - 2017. - v. 8. - p. 893.
- [173] Karvonen L., Säynätjoki A., Huttunen M. J., Autere A., Amirsolaimani B., Li S., Norwood R. A., Peyghambarian N., Lipsanen H., Eda G. et al. Rapid visualization of grain boundaries in monolayer MoS₂ by multiphoton microscopy // Nat. Commun. - 2017. - v. 8. - p. 15714.
- [174] Zhang S., Dong N., McEvoy N., O'Brien M., Winters S., Berner N. C., Yim C., Li Y., Zhang X., Chen Z. et al. Direct observation of degenerate two-photon absorption and its saturation in WS₂ and MoS₂ monolayer and few-layer films // ACS Nano. - 2015. - v. 9. - pp. 7142-7150.
- [175] Pan H., Chu H., Li Y., Zhao S., Li D. Comprehensive study on the nonlinear optical properties of few-layered MoSe₂ nanosheets at 1 μm // J. Alloys Compd. - 2019. - v. 806. - pp. 52–57.
- [176] Cui Q., Muniz R. A., Sipe J., Zhao H. Strong and anisotropic thirdharmonic generation in monolayer and multilayer ReS₂ // Phys. Rev. B. – 2017. – v. 95. – p. 165406.
- [177] Torres-Torres C., Perea-López N., Elías A. L., Gutiérrez H. R., Cullen D. A., Berkdemir A., López-Urías F., Terrones H., Terrones M.

Third order nonlinear optical response exhibited by mono-and few-layers of WS₂ // 2D Mater. -2016. - v. 3. - p. 021005.

[178] Su M., Guo Z., Liu J., He Y., Zhou X., Ye H., Li Y., Zhang X., Chen S., Fan D. Identification of optical orbital angular momentum modes with the kerr nonlinearity of few-layer WS₂ // 2D Mater. -2020. - v. 7. - p. 025012.