

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)»  
(МФТИ, Физтех)**

*На правах рукописи*

Славич Александр Сергеевич

**Двуосные ван-дер-ваальсовы материалы: анизотропные  
оптические свойства и перспективные применения в нанофотонике**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

**Научный руководитель**

кандидат физико-математических наук

Арсенин Алексей Владимирович

**Научный консультант**

кандидат физико-математических наук

Ермолаев Георгий Алексеевич

Долгопрудный – 2025

## Оглавление

Оглавление	2
Введение	4
Глава 1. Оптические свойства ван-дер-ваальсовых материалов: от методов определения до перспектив применения в передовых устройствах	13
1.1 Ван-дер-ваальсовы кристаллы как элементная база передовой нанофотоники	14
1.1.1 Оптические свойства материалов, применяемых в нанофотонике	14
1.1.2 Преимущества оптических свойств слоистых кристаллов	19
1.1.3 Волновые пластинки на основе ван-дер-ваальсовых кристаллов	25
1.2 Проблемы современных методов определения оптических свойств ван-дер-ваальсовых кристаллов	28
1.2.1. Спектроскопическая эллипсометрия	28
1.2.2. Спектроскопия отражения и пропускания	30
1.3 Дисульфид германия $\text{GeS}_2$	33
1.3.1 Кристаллическая структура $\text{GeS}_2$	34
1.3.2 Оптические свойства дисульфида германия $\text{GeS}_2$	36
1.3.3 Внедрение $\text{GeS}_2$ в устройства оптоэлектроники и фотоники	38
1.4 Трисульфид мышьяка $\text{As}_2\text{S}_3$	39
1.4.1 Структура слоистого трисульфида мышьяка	40
1.4.2 Механические свойства трисульфида мышьяка	42
1.4.3 Оптические свойства трисульфида мышьяка	44
1.5 Выводы	48
Глава 2. Материалы и методы	50
2.1 Материалы	50
2.2 Метод механической эксфолиации	50
2.3 Спектроскопическая эллипсометрия	52
2.4 Микроспектроскопия пропускания: измерение спектров	54
2.5 Атомно-силовая микроскопия	57
2.6 Спектроскопия пропускания: анализ спектров	65
2.7 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	67
2.8 Выводы	68
Глава 3. Определение оптических констант ван-дер-ваальсовых кристаллов	69
3.1 Определение оптических констант кристаллов изотропных в плоскости слоев	69
3.2 Определение оптических констант кристаллов анизотропных плоскости слоев	73
3.3 Выводы	79
Глава 4. Широкополосные оптические свойства дисульфида германия	80

4.1 Характеризация кристаллографической структуры и химического состава дисульфида германия	80
4.2 Определение оптических констант дисульфида германия	85
4.3 Перспективы оптических свойств дисульфида германия в нанопотонике	90
4.4 Выводы	93
Глава 5. Оптические свойства трисульфида мышьяка	95
5.1 Анализ кристаллографической структуры и химического состава трисульфида мышьяка	95
5.2 Определение оптических констант трисульфида мышьяка	98
5.3 Рекордно тонкая четвертьволновая пластинка на основе трисульфида мышьяка	102
5.4 Выводы	112
Заключение	113
Список сокращений и условных обозначений	115
Список литературы	116

## Введение

### Актуальность работы

Современная нанофотоника предъявляет все более высокие требования к материалам, включая: высокий показатель преломления и низкие оптические потери для эффективного управления светом на субволновых масштабах и реализации фотонных интегральных схем; высокую нелинейность и строгий контроль оптических, электронных, магнитных и структурных свойств на наномасштабе для создания компактных, энергоэффективных устройств для оптических вычислений, сверхчувствительных сенсоров и защищенных квантовых коммуникаций; а также химическую и термическую стабильность при работе в экстремальных условиях и совместимость с известными и масштабируемыми нанотехнологическими методами обработки [1,2]. Важную роль в фотонике играет характер зависимости показателя преломления от длины волны. В частности, это важно для: реализации эффекта вращения оптических осей [3,4]; формирования топологических сингулярностей [5,6]; создания волноведущих структур, преодолевающих дифракционный предел [7,8]; разработки нанорезонаторов типа Ми с улучшенными характеристиками [9,10]; изготовления сверхтонких фазовых пластин [11,12]; создания поляризационных фотодетекторов [13,14] и других приложений. Сочетание высокого показателя преломления и анизотропии оптических свойств в одном материале обеспечивает дополнительную степень свободы при управлении оптическим излучением на наномасштабе и служит основой для ряда перспективных технологий — от систем виртуальной и дополненной реальности до интегральных фотонных схем с повышенной плотностью элементов [7,8,15–17]. Известные анизотропные оптические материалы, такие как кальцит ( $\Delta n = 0,17$  на длине волны 630 нм) [18], рутил ( $\Delta n = 0,28$  на длине волны 632,8 нм) [19], кварц (0,009 на длине волны 590 нм) [20],

жидкие кристаллы [21], характеризуются степенью анизотропии, не превышающей 0,3, что ограничивает их применение в нанопотонных устройствах. При этом новые анизотропные оптические материалы, например, сульфид титана бария ( $\text{BaTiS}_3$ ) и сульфид титана стронция ( $\text{Sr}_{9/8}\text{TiS}_3$ ) несмотря на рекордную степень анизотропии ( $\Delta n > 2.1$ ), характеризуются относительно высокими оптическими потерями, что ограничивает их применение в ряде оптических приложений, прежде всего в видимом спектре электромагнитного излучения [22,23]. Кроме того, ряд материалов с высокой степенью оптической анизотропии, таких как черный фосфор [24] или черный мышьяк [25], оказываются химически нестабильными и не могут длительное время существовать в условиях окружающей среды [26].

В этой связи представляется перспективной задачей поиск и изучение новых анизотропных оптических материалов с высоким показателем преломления по сравнению с классическими оптическими материалами (такими как кварц, рутил и кальцит) и низкими оптическими потерями в видимом спектре электромагнитного излучения и в ближнем инфракрасном диапазоне (телекоммуникационный диапазон частот), характеризующихся повышенной химической и термической стабильностью в условиях окружающей среды, совместимых с масштабируемыми нанотехнологическими методами обработки.

В качестве одного из наиболее перспективных направлений поиска таких материалов выделяются ван-дер-ваальсовы (слоистые) кристаллы — класс соединений со слабым межслоевым взаимодействием (обусловленным ван-дер-ваальсовыми силами) и сильными ковалентными связями внутри плоскости. Ранее на примере ряда известных ван-дер-ваальсовых кристаллов — гексагонального нитрида бора ( $\text{hBN}$ ), дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) и дисульфида вольфрама ( $\text{WS}_2$ ) — была продемонстрирована их высокая степень внеплоскостной оптической анизотропии [7,17,27,28]. Т.е. для этих кристаллов оптическая анизотропия

наблюдается исключительно между компонентами диэлектрического тензора, соответствующих направлениям, находящимся в плоскости перпендикулярной слоям кристалла. Это обстоятельство затрудняет техническую реализацию оптических устройств на их основе, поскольку толщина таких кристаллов обычно не превышает длины волны излучения. Наибольший интерес представляет высокая анизотропия в плоскости слоев кристаллов, так как в этом случае снимается ограничение на размеры кристалла и таким образом становится возможным создание элементной базы устройств на их основе: фотонные интегральные схемы, нанорезонаторы и метаповерхности, поляризационные фотодетекторы, системы дополненной и виртуальной реальности.

В настоящее время известно более тысячи ван-дер-ваальсовых материалов, при этом большинство из них остаются неизученными. В частности, исследование оптических свойств таких материалов сопряжено с рядом трудностей. Стандартные методы измерений оптических свойств материалов (например, эллипсометрия) эффективно работают на образцах с характерными размерами около 1 мм, в то время как механическое расщепление (эксфолиация) слоистых материалов обеспечивает получение кристаллов с латеральными размерами лишь несколько десятков микрон. Сложность и дороговизна оборудования, способного характеризовать такие кристаллы в видимом спектральном и ближнем инфракрасном диапазоне, затрудняют изучение новых представителей этого класса материалов. Поэтому разработка эффективных методов измерений оптических свойств микрокристаллов с явно выраженной анизотропией является важной задачей для определения оптических свойств ван-дер-ваальсовых материалов.

Актуальность исследований новых анизотропных оптических материалов обусловлена растущими потребностями современной нанофотоники в управлении оптическим излучением на наномасштабах. Известные материалы, такие как кальцит или жидкие кристаллы, обладают недостаточной степенью анизотропии

( $\Delta n < 0,3$ ), тогда как перспективные соединения с высокой степенью анизотропии ( $\text{BaTiS}_3$ , черный фосфор) либо демонстрируют высокие оптические потери, либо недостаточную химическую стабильность. Особый интерес представляют ван-дер-ваальсовы кристаллы, сочетающие высокую оптическую анизотропию с возможностью тонкой настройки свойств, однако их практическое применение сдерживается трудностями измерения характеристик микрокристаллов и ограничениями измерительных методик. Поиск и изучение новых высокорелативных материалов с высокой внутриплоскостной анизотропией и совершенствование методов их характеристики открывают путь к созданию прорывных фотонных устройств, включая сверхкомпактные интегральные схемы и системы дополненной реальности следующего поколения.

### **Цель диссертационной работы**

Целью работы является поиск и изучение двуосных высокорелативных ван-дер-ваальсовых материалов, разработка эффективных методов определения оптических констант ван-дер-ваальсовых микрокристаллов, полученных методом механического расслоения, измерение оптических констант ван-дер-ваальсовых микрокристаллов, а также практическая реализация оптических элементов для устройств нанофотоники на основе ван-дер-ваальсовых микрокристаллов.

### **Научная новизна работы**

Разработан эффективный метод определения оптических констант двуосных ван-дер-ваальсовых кристаллов (с минимальными латеральными размерами вплоть до 4 мкм). Метод включает в себя измерение поляризационно-зависимых спектров пропускания для определения оптических констант, измерение спектров комбинационного рассеяния света для определения ориентации кристаллографических осей, а также данные атомно-силовой микроскопии для определения толщин кристаллов.

Впервые измерен полный тензор показателя преломления кристалла дисульфида германия ( $\text{GeS}_2$ ) в широком спектральном диапазоне: от ультрафиолетового (250 нм) до ближнего инфракрасного (1700 нм) диапазона. Установлено, что показатель преломления  $\text{GeS}_2$  в плоскости слоев достигает 2,7 при длине 360 нм, сохраняя прозрачность в широком диапазоне длин волн от 360 до 1700 нм. В частности, у слоистого дисульфида германия обнаружена высокая анизотропия ( $\Delta n < 0,12$ ) во всем диапазоне прозрачности.

Впервые количественно измерены оптические константы объемного монокристалла слоистого трисульфида мышьяка (аурупигмент,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) в плоскости слоев в видимом спектральном диапазоне от 500 до 900 нм. Установлено, что слоистый  $\text{As}_2\text{S}_3$  демонстрирует рекордную степень анизотропии среди известных анизотропных кристаллов (разница показателей преломления в плоскости слоев кристалла достигает 0,38 при длине волны 500 нм), сохраняя оптическую прозрачность во всем исследуемом диапазоне.

Теоретически определены зависимости набега фазы фазовых пластинок на основе монокристаллов слоистого  $\text{As}_2\text{S}_3$  от геометрических параметров пластинки и длины волны падающего излучения.

Впервые теоретически и экспериментально продемонстрирована работа рекордно тонкой четвертьволновой пластинки на основе слоистого  $\text{As}_2\text{S}_3$  толщиной менее 350 нм в видимом диапазоне длин волн.

### **Основные методы исследования**

Основными методами, применяемыми в работе, являются поляризационно-зависимая микроспектроскопия пропускания и спектроскопия комбинационного рассеяния света, спектроскопическая эллипсометрия, атомно-силовая микроскопия, оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия, электронная дифракция, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия. Основной техникой фабрикация микрокристаллов является метод механического



расслоения. Для анализа экспериментальных данных и моделирования оптических свойств многослойных структур проводилось с использованием программных пакетов WVASE, OriginPro, а также языков программирования Python.

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

1. Метод определения и верификации оптических констант ван-дер-ваальсовых материалов на основе поляризационно-зависимой микроспектроскопии пропускания и атомно-силовой микроскопии позволяет определять ориентацию главных оптических осей тензора показателя преломления, параллельных слоям кристаллов и оптические константы в спектральном диапазоне прозрачности материала ( $k = 0$ ).
2. Оптические константы слоистого кристалла дисульфида германия  $\text{GeS}_2$ , измеренные методом спектроскопической эллипсометрии в спектральном диапазоне от 250 до 1700 нм демонстрируют показатель преломления  $n$  от 1,9 до 2,7 и анизотропию показателя преломления  $\Delta n$  от 0,08 до 0,12 в спектральном диапазоне прозрачности (коэффициент экстинкции  $k < 0,01$ ) от 360 до 1700 нм в плоскости слоев кристалла.
3. Оптические константы слоистого кристалла трисульфида мышьяка, измеренные с помощью поляризационно-зависимой микроспектроскопии пропускания в спектральном диапазоне прозрачности от 500 до 900 нм демонстрируют показатель преломления  $n$  от 3,0 до 3,4 и анизотропию показателя преломления  $\Delta n$  от 0,35 до 0,38 в плоскости слоев кристалла.
4. Четвертьволновая пластинка на основе слоистого кристалла трисульфида мышьяка осуществляет набег фазы  $90^\circ$  на длинах волн 512 и 559 нм при толщине пластинки менее 350 нм.

### **Научная и практическая значимость работы**

Разработанный метод определения оптических свойств прозрачных слоистых материалов позволяет проводить быструю и точную оценку оптических

констант в видимом спектральном диапазоне. Полученные с помощью представленного метода оптические константы демонстрируют отличное сходство с результатами спектроскопической эллипсометрии. Такой подход не только ускоряет расчет ключевых параметров для проектирования оптоэлектронных и фотонных устройств, но и снижает затраты на исследования, делая процесс более доступным и экономически выгодным. Методика позволяет осуществлять независимую верификацию оптических констант, а также производить количественную оценку толщины слоистых микрокристаллов, прозрачных в видимом диапазоне.

Полученные в ходе работы оптические константы размещены в открытой базе данных [www.refractiveindex.info](http://www.refractiveindex.info) и доступны для всех исследователей. Уникальное сочетание высокрефрактивных и анизотропных свойств с низкими оптическими потерями в широком спектральном диапазоне превращает оба материала в перспективных кандидатов для применения в нанофотонике и открывает новые возможности для создания оптических элементов, работающих в видимом и УФ диапазонах длин волн, на основе анизотропных кристаллов. Практическая значимость выявленных анизотропных свойств подтверждена созданием сверхтонкой (менее 350 нм) четвертьволновой пластины на основе сульфида мышьяка.

### **Апробация работы**

Основные результаты, полученные в диссертации, докладывались на 3 всероссийских и 4 международных конференциях.

1. **Slavich A.**, Ermolaev G., Grudinin D., Kravtsov K., Toksumakov A., Syuy A., Vyshnevyy A., Kruglov I., Arsenin A., Volkov V. “Biaxial van der Waals Crystals: Optical Properties and Advanced Photonic Applications” // Photonics and Electromagnetics Research Symposium PIERS, Abu Dhabi, UAE, 2025.

2. **Славич А.**, Ермолаев Г., Арсенин А., Волков В. “Исследование оптики двуосных ван-дер-ваальсовых кристаллов: от измерения оптических констант до применений в передовой нанофотонике” // 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Долгопрудный, Россия, 2025.
3. **Slavich A.**, Ermolaev G., Zavidovskiy I., Grudinin D., Tatmyshevskiy M., Toksumakov A., Syuy A., Vyshnevyy A., Yakubovsky D., Novikova S., Ghazaryan D., Arsenin A., Volkov V. “Optical Properties of Biaxial van der Waals Crystals for Photonic Applications” // 31th International conference on Advanced Laser Technologies (ALT), Vladivostok, Russia, 2024.
4. **Славич А.**, Татмышевский М., Токсумаков А., Матвеева О., Грудинин Д. “Оптические свойства двуосных ван-дер-ваальсовых кристаллов и их применения” // 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Долгопрудный, Россия, 2024.
5. **Slavich A.**, Ermolaev G., Toksumakov A., Tatmyshevskiy M., Kravtsov K., Grudinin D., Matveeva O., Syuy A., Vyshnevyy A., Kruglov I., Yakubovsky D., Novikov S., Ghazaryan D., Arsenin A., Volkov V. “Exploring van der Waals crystals with high optical anisotropy” // 21th Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics (APCOM), Hainan, China, 2023.
6. **Slavich A.**, Ermolaev G., Toksumakov A., Tatmyshevskiy M., Kravtsov K., Grudinin D., Matveeva O., Syuy A., Vyshnevyy A., Kruglov I., Yakubovsky D., Novikov S., Ghazaryan D., Arsenin A., Volkov V. “Giant in-plane optical anisotropy in van der Waals materials” // 11th International Symposium on Optics and its Applications OPTICS11, Yerevan, Armenia, 2023.
7. **Славич А.**, Ермолаев Г., Миронов М., Токсумаков А. “Определение оптических констант ван-дер-ваальсовых материалов методами

поляризационной микроспектроскопии” // 65-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Долгопрудный, Россия, 2023.

### **Публикации автора по теме диссертации**

По материалам диссертации опубликовано 10 статей в зарубежных журналах, входящих в базы цитирования Scopus и Web of Science, в трех из которых соискатель является первым автором.

### **Личный вклад соискателя**

Все изложенные в диссертации оригинальные результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Она изложена на 127 страницах машинописного текста, включает 52 рисунка. Список литературы насчитывает 123 наименования.

## **Глава 1. Оптические свойства ван-дер-ваальсовых материалов: от методов определения до перспектив применения в передовых устройствах**

Свойства материалов играют ключевую роль в развитии современных технологий, определяя возможности проектирования и функционирования сложных инженерных систем. В зависимости от конкретной области применения требуемые характеристики материалов существенно различаются: так, в теплотехнике на первый план выходят теплопроводность и удельная теплоемкость, тогда как в электронике особое значение имеют электропроводность, подвижность носителей заряда и диэлектрическая проницаемость. Для устройств фотоники, в свою очередь, этим параметром является показатель преломления. Обширное разнообразие природных и синтетических материалов, обладающих широким диапазоном свойств, открывает новые возможности для технологических инноваций. Это обуславливает как потребность в поиске новых материалов, так и в разработке новых подходов к быстрой и эффективной экспериментальной оценке их свойств.

В данной главе представлен обзор научных работ, посвященных применению перспективного класса материалов — ван-дер-ваальсовых (слоистых) кристаллов — в устройствах нанофотоники. На основе литературных данных приводится детальный анализ слоистых материалов с точки зрения оптических свойств, обеспечивающих их конкурентное преимущество, а также их применений в составе высокоэффективных Ми-резонаторов, фотонных интегральных систем и компактных фазовых пластинок. Отдельное внимание уделяется существующим методам и проблемам определения оптических свойств ван-дер-ваальсовых кристаллов.

## **1.1 Ван-дер-ваальсовы кристаллы как элементная база передовой нанофотоники**

Среди множества направлений прикладной фотоники можно выделить оптические метаматериалы, волновые пластинки, позволяющие управлять характеристиками световых волн и волноводные системы, которые обеспечивают передачу оптических сигналов с малыми потерями. В настоящем разделе рассматриваются перспективы оптических свойств ван-дер-ваальсовых материалов в контексте этих направлений.

### **1.1.1 Оптические свойства материалов, применяемых в нанофотонике**

В оптике и фотонике особое внимание уделяется показателю преломления и его дисперсионным свойствам [2]. Данный параметр определяет дифракционный предел  $\lambda/n$ , который влияет на разрешающую способность систем микроскопии и литографии. Схожий ограничительный механизм прослеживается и в направлениях, использующих эффект резонансного рассеяния Ми на сферических частицах [29]. Характеристики магнитного дипольного (МД) резонанса сферических частиц и их размеры определяются показателем преломления [30,31]. Репрезентативная зависимость параметров резонанса и размеров частиц приведена на рисунке 1.1. Рассматриваемый эффект лежит в основе таких оптических технологий, как метаматериалы (метаповерхности) — композиционные материалы, свойства которых определяются в первую очередь резонансными свойствами составляющих его элементов. Обычно под метаповерхностями подразумевается массив периодически расположенных элементов с заданной геометрией [32–35]. Подбором геометрических характеристик элементов и материалов, из которых они создаются, можно задавать оптический отклик

метаповерхности [36]. При использовании металлов, высокие оптические потери, обусловленные участием свободных электронов, снижают эффективность оптических систем [37,38]. В связи с этим, метаповерхности на основе диэлектрических материалов с большим показателем преломления (рисунок 1.1), предлагают альтернативную платформу для разработки наноструктур с заданными оптическими характеристиками. В настоящее время по теме метаоптики на основе диэлектриков опубликовано множество работ, охватывающих такие устройства, как перестраиваемые линзы [39,40], оптические фильтры [41], фазовые и поляризационные преобразователи [42,43], а также хиральные структуры [44]. Широкий спектр возможностей в управлении волновым фронтом делает метаматериалы универсальным элементом в устройствах виртуальной и дополненной реальности [45–47]. Оптические системы передачи данных (волноводные системы) на основе диэлектриков передают данные гораздо эффективнее, чем электрические схемы, но их габариты ограничены тем же ограничивающим дифракционным пределом и оптическими потерями [48–50]. Таким образом, обозначенные технологии формируют спрос на материалы с высокими показателями преломления и низкими оптическими потерями, которые будут удовлетворять растущим требованиям фотонных систем. Поиск подобных материалов является одним из приоритетных направлений в современных исследованиях.

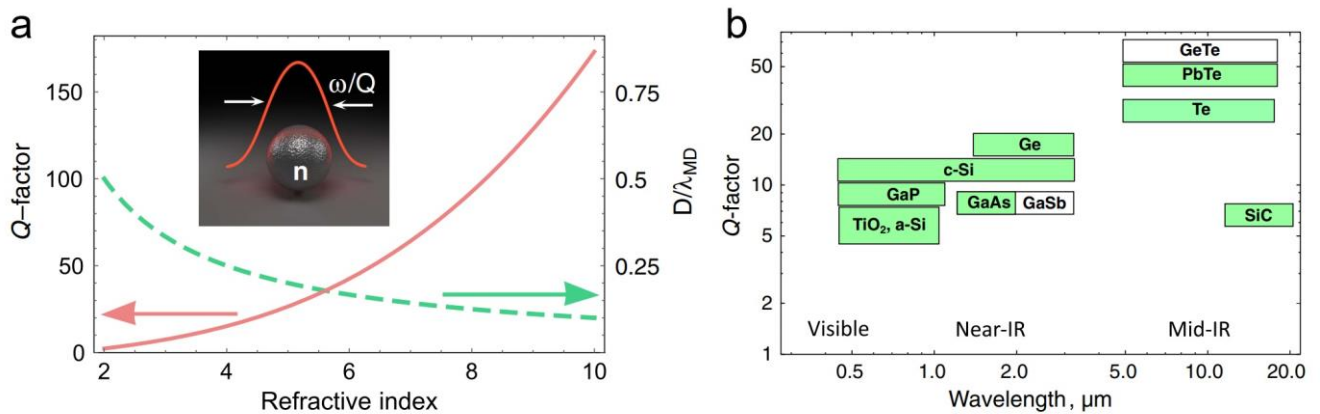


Рисунок 1.1 — Зависимость фактора добротности ( $Q$ ) магнитного дипольного резонанса сферической наночастицы от показателя преломления и соответствующая зависимость для диаметра ( $D$ ) частицы, на котором наблюдается резонанс (а).  $Q$ -факторы сферических резонаторов на основе представленных материалов. Зеленым цветом обозначены материалы, поддающиеся наноструктурированию доступными технологическими методами; белым выделены материалы, которые невозможно наноструктурировать данными методами (б). Рисунок модифицирован из статьи [1].

Оптическая анизотропия — зависимость показателя преломления от рассматриваемого направления в кристалле — расширяет функциональность устройств нанофотоники. Это свойство представляется важным инструментом управления световыми волнами, благодаря эффекту двулучепреломления, в результате которого из-за разности в показателях преломления световой пучок разделяется на две компоненты (рисунок 1.2): обыкновенный и необыкновенный лучи [51]. Это свойство широко применяется в различных оптических элементах, включая фазовые пластинки [52,53], поляризаторы и поляризационные делители пучка [54–56].

Функциональные характеристики фазовой пластинки зависят от разности фаз между обыкновенным и необыкновенным лучами, возникающими при



взаимодействии света с анизотропной средой, с разными показателями преломления вдоль главных оптических осей диэлектрического тензора. Величина набег фазы пропорциональна толщине устройства и двулучепреломлению ( $\Delta n$ ) составляющих его материалов. Если в результате прохождения, линейно поляризованного через анизотропный кристалл, фазовая задержка между двумя компонентами достигает половины длины волны излучения ( $180^\circ$ ), то кристалл приобретает свойства полуволновой пластинки, изменяющей ориентацию линейной поляризации, а если четверть длины волны ( $90^\circ$ ) — четвертьволновой пластинкой, которая преобразует линейную поляризацию в круговую или наоборот (рисунок 1.2).

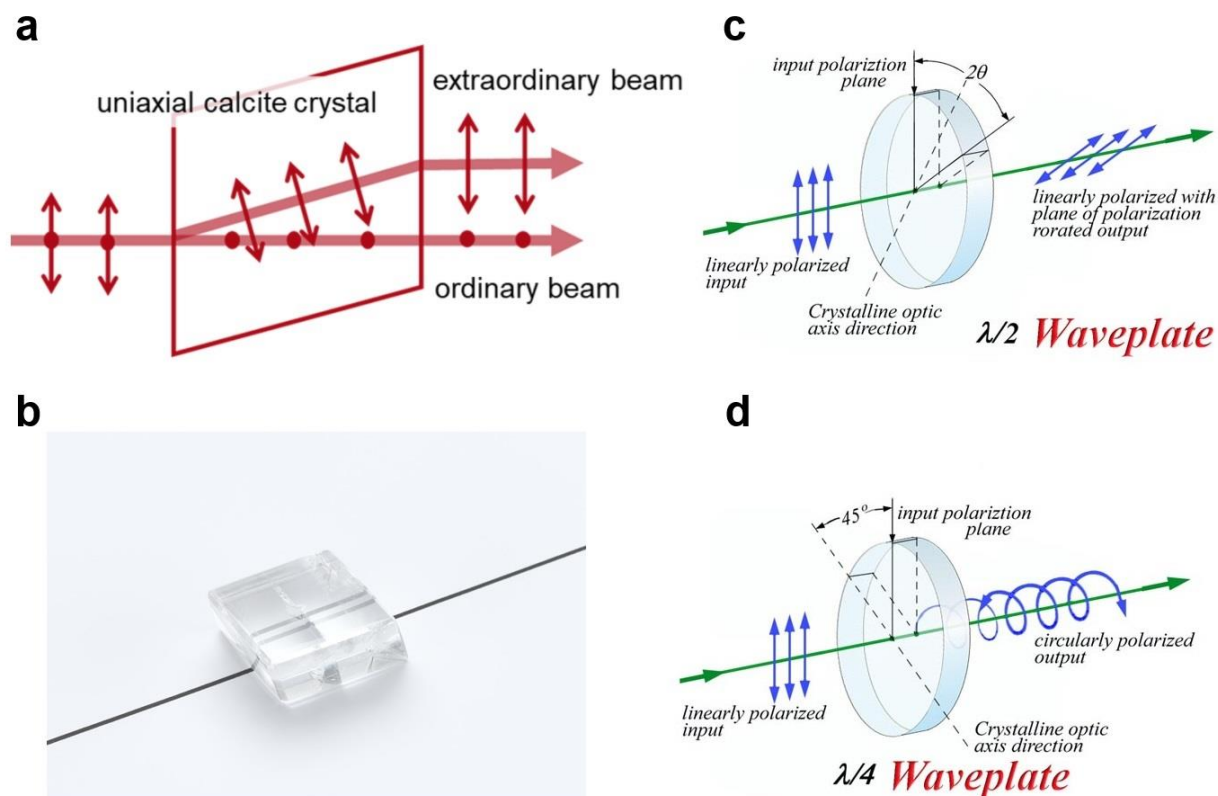


Рисунок 1.2 — Схематическое изображения двулучепреломления в кристалле (a).

Демонстрация двулучепреломления в кристалле кальцита (b). Схема преобразования поляризации в пластинках с набегом фазы  $180^\circ$  (c) и  $90^\circ$  (d).

Рисунки заимствованы со следующих сайтов: [www.lighttrans.com](http://www.lighttrans.com),  
[www.simphoton.com](http://www.simphoton.com) и [www.leybold-shop.com](http://www.leybold-shop.com).

Традиционно составляющие элементы фазовых пластинок производятся на основе массивных двулучепреломляющих материалов (например, кальцита или кварца) в виде плоских полученных при помощи огранки и полировки кристаллов определенной ориентации и толщины, при которой достигается необходимый набег фазы с точностью до целого числа [57,58]. Величина этого числа (кратность набег фазы) определяет чувствительность итоговой фазовой задержки к изменениям температуры окружающей среды, длины волны и угла падения света. В связи с этим пластинки истинного нулевого порядка, которые достигают

требуемой фазовой задержки без добавочных целых кратных длин волн представляют особый интерес, но требуют точного производственного контроля толщины. В рамках представленных применений и проблематики формируется запрос на поиск новых технологичных материалов с низкими оптическими потерями и большим значением двулучепреломления  $\Delta n$ .

### 1.1.2 Преимущества оптических свойств слоистых кристаллов

С появлением графена [59], слоистые кристаллы, также именуемые ван-дер-ваальсовыми, стали объектом пристального внимания среди исследователей. Ван-дер-ваальсовы кристаллы представляют собой класс материалов, состоящих из атомарно тонких слоев, связанных между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса [60]. В пределах каждого слоя атомы ковалентно связаны, а между слоями их удерживают лишь ван-дер-ваальсовы взаимодействия, что и объясняет такое название (рисунок 1.3). Благодаря такому слоистому строению кристалл можно расщеплять (эксфолиировать) вплоть до отдельных монослоев и переносить на ровную поверхность при помощи клейкой ленты [61,62], либо наращивать слой за слоем методами молекулярно-лучевой эпитаксии или химическим осаждением из газовой фазы, сохраняя при этом кристаллическую упорядоченность.

Важное преимущество слоистых кристаллов в том, что их толщину можно легко контролировать с точностью до монослоя. Также, ввиду слоистой структуры, микрокристаллы, получаемые в результате расщепления (эксфолиации), имеют природную воспроизводимую ориентацию, поскольку, как правило, отслоение происходит вдоль одной фиксированной кристаллографической плоскости (ван-дер-ваальсовой плоскости) (рисунок 1.3). На практике это означает, что из материала можно выделить тонкую монокристаллическую чешуйку необходимой толщины без необходимости резки или полировки объемных кристаллов.

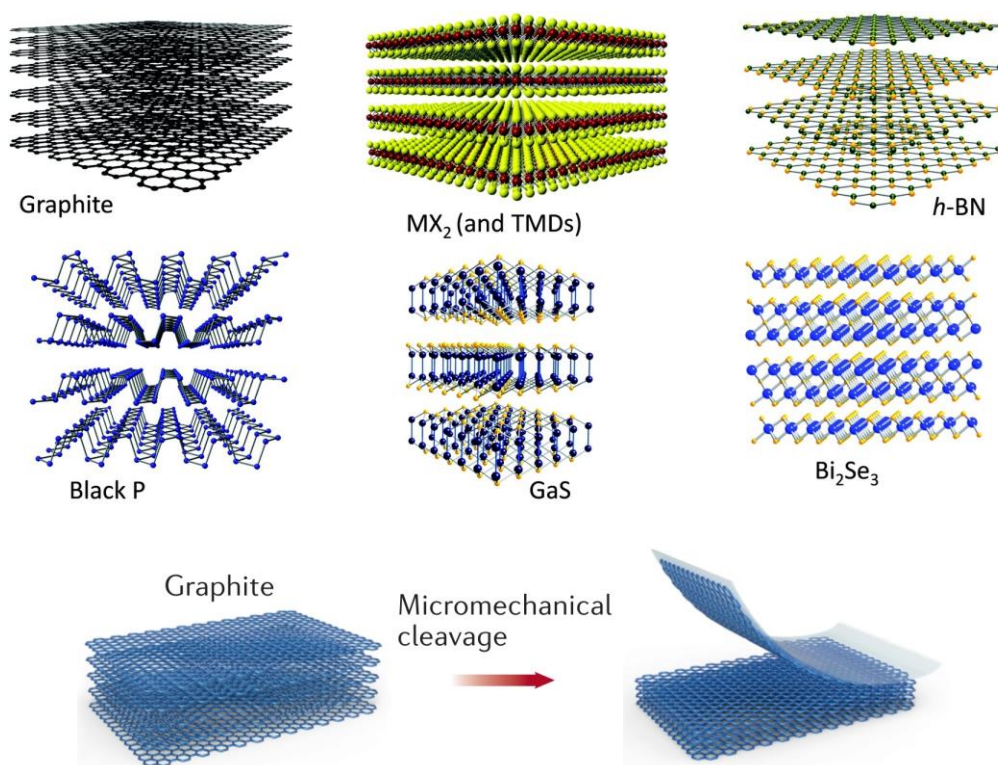


Рисунок 1.3 — Изображение слоистой атомарной структуры ван-дер-ваальсовых материалов на примере графита, гексагонального нитрида бора (hBN), черного фосфора, сульфида галлия (GaS) и селенида висмута (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), а также демонстрация процессам механической эксфолиации графита. Изображение модифицировано из работ [63,64].

Класс слоистых материалов отличается поразительным многообразием, охватывая широкий спектр химических составов и кристаллических структур. На текущий момент известно несколько тысяч слоистых соединений — от одноэлементных материалов до халькогенидов, оксидов, галогенидов и многих других [65,66]. Среди наиболее известных примеров можно отметить дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), такие как MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, а также гексагональный нитрид бора (hBN), чьи показатели преломления достигают рекордных значений в их области прозрачности (рисунок 1.4а). В результате активных исследований в рамках направления диэлектрической

нанопотоники было найдено много высокрефрактивных прозрачных материалов в широком диапазоне энергий вплоть до 4 эВ. Однако, в отличие от них, слоистые материалы имеют спектральный разрыв в области от 2 до 4 эВ, что указывает на необходимость дальнейшего поиска слоистых материалов с более высоким оптическим откликом для этих длин волн.

Помимо высокого показателя преломления представленные материалы, ввиду своей слоистой структуры, отличаются гигантским двулучепреломлением ( $\Delta n$ ), которое обеспечивается разницей показателей преломления в направлениях в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев и перпендикулярно им (рисунок 1.4b). Такое свойство, в свою очередь, может предоставить дополнительную степень свободы при проектировании устройств нанопотоники.

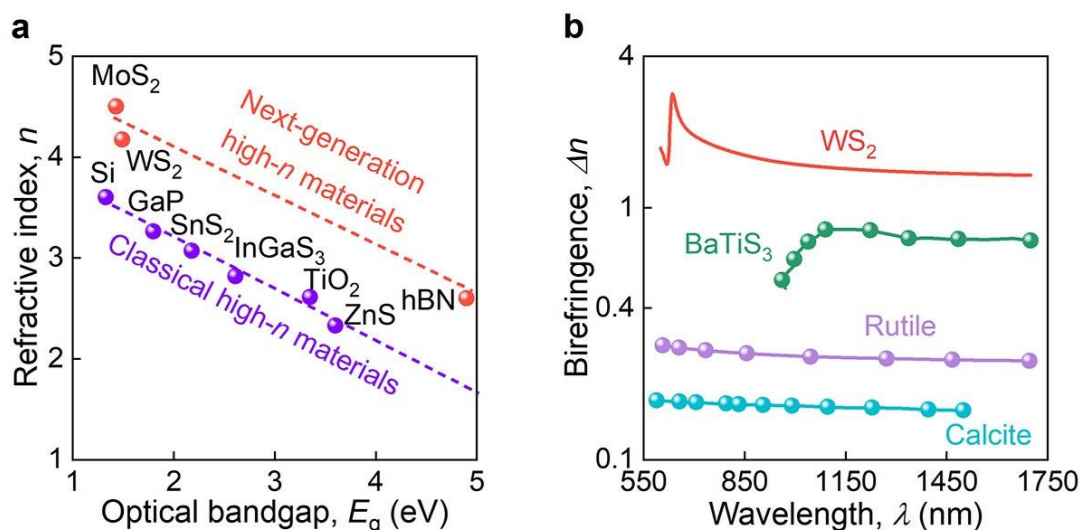


Рисунок 1.4 — Сравнение максимального показателя преломления в плоскости для ван-дер-ваальсовых материалов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{hBN}$ ) в их прозрачной области спектра с показателями преломления других распространенных материалов с высоким коэффициентом преломления (а). Гигантское двулучепреломление слоистого  $\text{WS}_2$  в сравнении с другими кристаллами (б). Рисунок модифицирован из работы [17].

Особого внимания заслуживают представители ван-дер-ваальсовых кристаллов с более сложной кристаллической решеткой, например, ортогональной моноклинной или триклинной. В таких соединениях показатели преломления зачастую различны вдоль всех трех осей декартовой системы координат. В качестве характерных примеров можно отметить черный фосфор [67], оксид молибдена ( $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>) [68], дихалькогениды ReS<sub>2</sub> и ReSe<sub>2</sub> [69], монохалькогениды, такие как GeS [70] и GeSe [71], а также более сложные соединения, такие как Ta<sub>2</sub>NiS<sub>5</sub> [72] и Ta<sub>2</sub>NiSe<sub>5</sub> [73] и т. д. На рисунке 1.5 представлена сравнительная характеристика анизотропных кристаллов. Как видно из графиков, на фоне обыкновенных кристаллов ван-дер-ваальсовы материалы сохраняют конкурентоспособность не только в контексте внеплоскостной анизотропии, но и внутриплоскостной, что подтверждается рекордными значениями Ta<sub>2</sub>NiS<sub>5</sub> в широком диапазоне длин волн ( $\Delta n > 2$ ) [72]. Однако, нетрудно заметить, что в видимом и ультрафиолетовом диапазонах сохраняется большое пространство для дальнейших исследований.

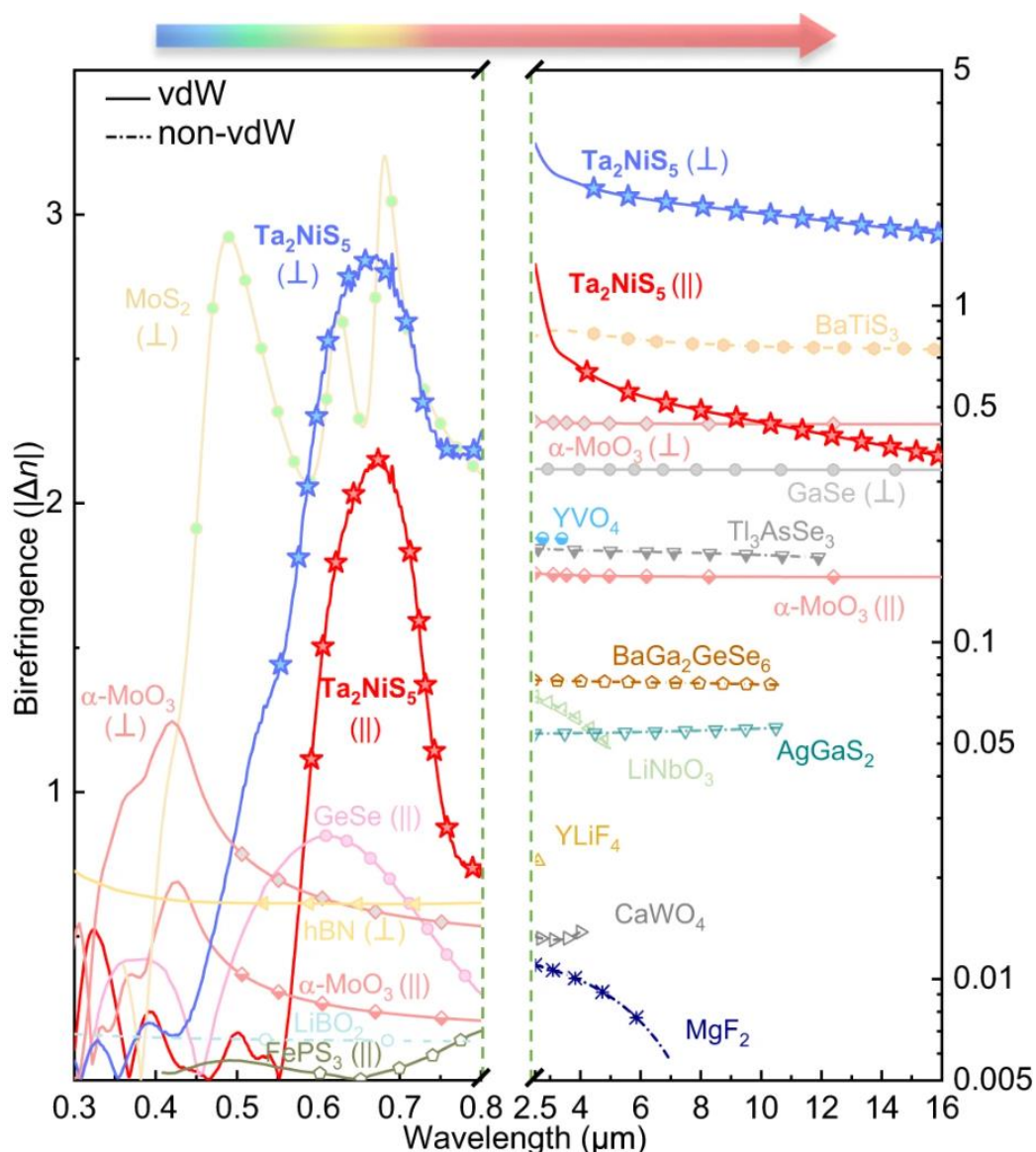


Рисунок 1.5 — Сравнение абсолютных значений двулучепреломления анизотропных материалов, приведенное по данным предыдущих работ. Символ  $\parallel$  обозначает двулучепреломление в плоскости слоев ван-дер-ваальсовского кристалла, а символ  $\perp$  — двулучепреломлению вне плоскости.

Огромный потенциал ван-дер-ваальсовых кристаллов для применений в устройствах современной фотоники отражен в множестве работ, где реализовывались различные волноводные системы и метаструктуры на основе ДПМ [8,10,17,74–77]. Центральное место занимают ключевые свойства слоистых



кристаллов (высокий показатель преломления, оптическая анизотропия и нелинейность), позволяющие достичь значительных улучшений оптического отклика при наноструктурировании (рисунок 1.6).

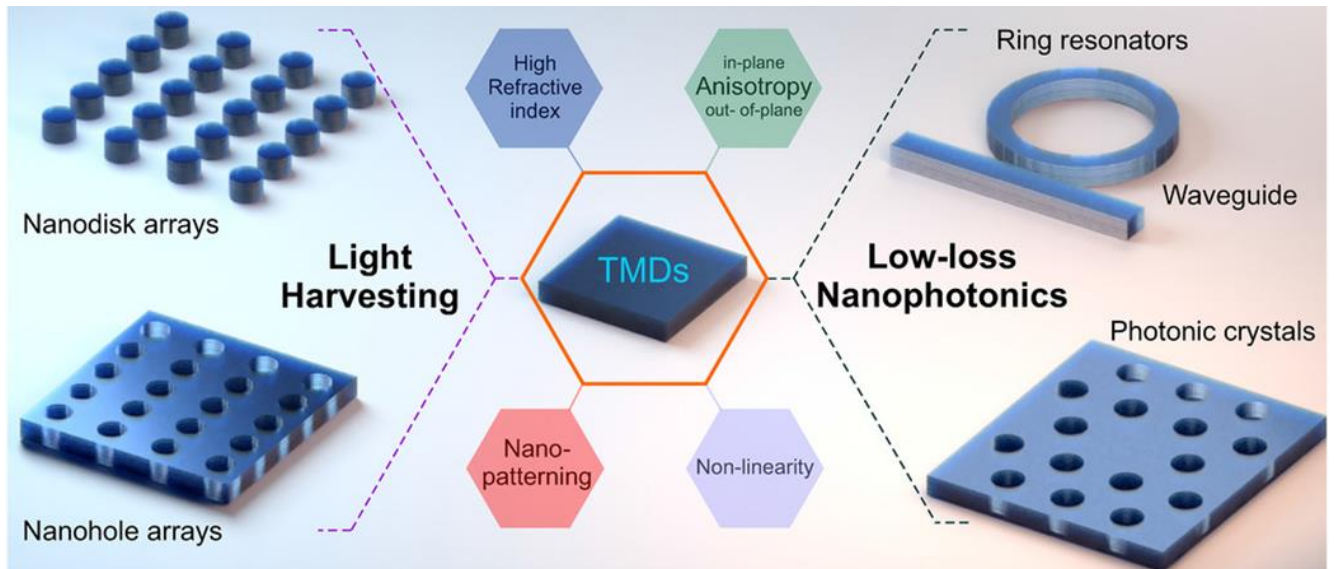


Рисунок 1.6 — Концепция нанофотоники на основе многослойных ДПМ. Слева показаны нанодисковые и наноперфорированные структуры для эффективного поглощения света, а справа — кольцевые резонаторы, волноводы и фотонные кристаллы. Рисунок заимствован из статьи [10].



### 1.1.3 Волновые пластинки на основе ван-дер-ваальсовых кристаллов

Активное изучение двумерных материалов открыло новые перспективы в направлении фазовых пластинок. Традиционные анизотропные материалы, используемых для производства фазовых пластинок, такие как кальцит требуют специальной подготовки срезов под определенным углом. Необходимость в огранке является серьезным ограничением в задачах миниатюризации оптических элементов. Плоские микроскопические кристаллы ван-дер-ваальсовых материалов зачастую изначально обладают удобной геометрией, гладкой поверхностью и не нуждаются в особом угле среза для использования в оптических приборах. Это значительно упрощает изготовление ультратонких оптических элементов: фазовую задержку или оптическую длину пути можно настроить, с точностью до размера одного слоя, вместо того чтобы придавать объемным кристаллам определенную толщину и ориентацию путем огранки и полировки. В данном контексте воспользоваться гигантской внеплоскостной (оптическая ось перпендикулярна плоскости слоев) анизотропией одноосных ван-дер-ваальсовых кристаллов не представляется возможным, из-за сложности направления падающего света вдоль плоскости слоев тонкого микрокристалла (рисунок 1.7a). Однако, как уже упоминалось ранее, среди множества слоистых материалов существует много двуосных кристаллов с очень низкой симметрией и высокой анизотропией в плоскости. В случае двуосных слоистых материалов с двумя оптическими осями в плоскости слоев внутриплоскостную анизотропия легко зарегистрировать при нормальном падении света на кристалл, независимо от толщины образца (рисунок 1.7b). Оптические свойства слоистых кристаллов могут зависеть от числа слоев, но, как правило, эта зависимость не характерна для толщин свыше нескольких десятков нанометров [78]. Это дает возможность использовать

двулучепреломление в плоскости слоистых кристаллов даже для очень тонких микрокристаллов.

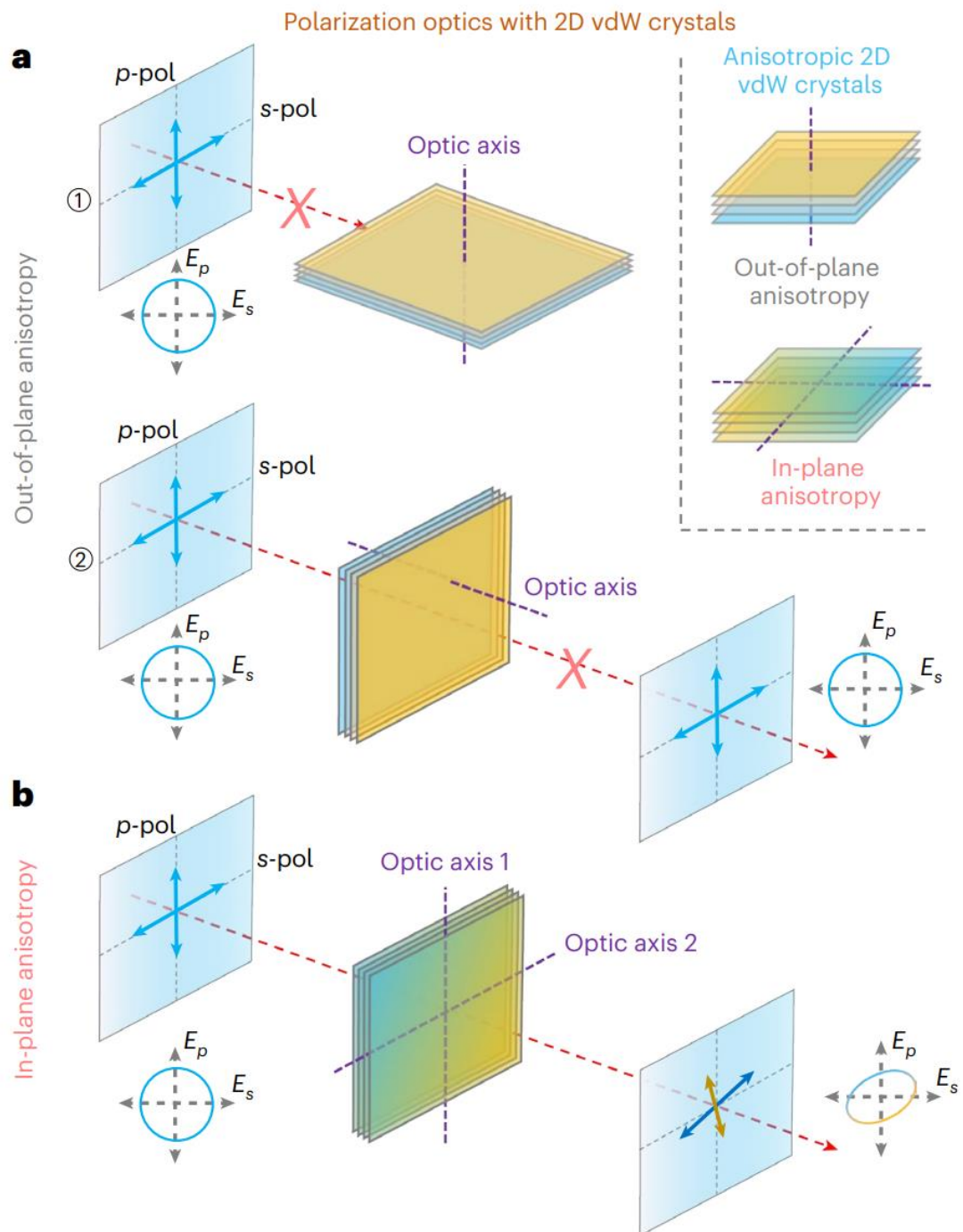


Рисунок 1.7 — Преобразование поляризации в анизотропных слоистых одноосных (a) и двуосных кристаллах (b).

Возникает вопрос о возможности экспериментального наблюдения фазовой задержки в двуосных ван-дер-вадьсовых кристаллах и, следовательно, о применении этих кристаллов в качестве инструмента для преобразования поляризации света. Как было экспериментально показано в работе [79], фазовая задержка регистрируется в кристаллах черного фосфора. Более того, способность сохранять фазовую задержку вплоть до толщин порядка 40 нм была продемонстрирована в исследовании [80] для черного фосфора ( $\Delta n \approx 0,245$ ),  $\text{ReS}_2$  ( $\Delta n \approx 0,037$ ) и  $\text{ReSe}_2$  ( $\Delta n \approx 0,047$ ) в видимом диапазоне длин волн. Характерным примером реализации ультратонких волновых пластинок на основе кристаллов с более высокой анизотропией является работа [81], в которой в качестве анизотропного материала применялись кристаллы ферроцена ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), полученные методом осаждения на границе раздела жидкостей [82]. Как показано на рисунке X, благодаря анизотропии ферроцена в плоскости ( $\Delta n \approx 0,15$ ) фазовую задержку можно контролировать подбором толщины: при толщине порядка 1071 нм на длине волны 636 нм достигается фазовая задержка в  $90^\circ$ , что соответствует четвертьволновой пластинке нулевого порядка при общей толщине около 1 мкм.

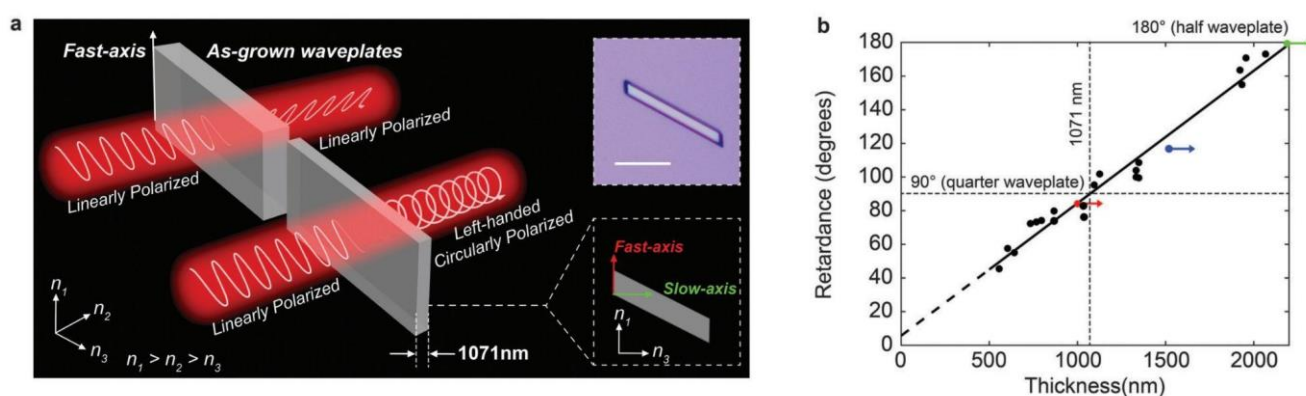


Рисунок 1.8 — Оптическая анизотропия в слоистых одноосных (а) и двуосных кристаллах (b).

Следует отметить, что при изобилии анизотропных слоистых кристаллов все еще остаются возможности для дальнейшего увеличения показателя двулучепреломления в плоскости слоев  $\Delta n$  при низких оптических потерях. Кроме того, черный фосфор требует инкапсуляции для длительного хранения в атмосфере вследствие его чувствительности к окружающей среде, а синтез микрокристаллов ферроцена сопряжен со сложными химическими процедурами. Этим обуславливается дальнейшая мотивация для поиска новых ван-дер-ваальсовых кристаллов с высокой оптической анизотропией.

## **1.2 Проблемы современных методов определения оптических свойств ван-дер-ваальсовых кристаллов**

Среди основных методов изучения оптических свойств, которые позволяют определить оптические константы материалов выделяют спектроскопию пропускания или отражения и спектральную эллипсометрию. В данном разделе в деталях рассмотрим эти методики в контексте определения оптических констант слоистых микрокристаллов.

### **1.2.1. Спектроскопическая эллипсометрия**

Эллипсометрия — это метод, основанный на измерении изменения поляризации света после его взаимодействия с исследуемым образцом. В отличие от методов, основанных на измерении абсолютной интенсивности отраженного или прошедшего света, эллипсометрия определяет отношение комплексных амплитуд отражения для р- и s-поляризаций. Данное отношение выражается формулой  $\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = r_p/r_s$ , где  $\Psi$  характеризует отношение амплитуд, а  $\Delta$  — фазовый сдвиг между двумя компонентами поляризаций. Комплексные

коэффициенты отражения  $r_p$  и  $r_s$  зависят от характеристик падающего и отраженного электрических полей, как представлено на рисунке 1.9.

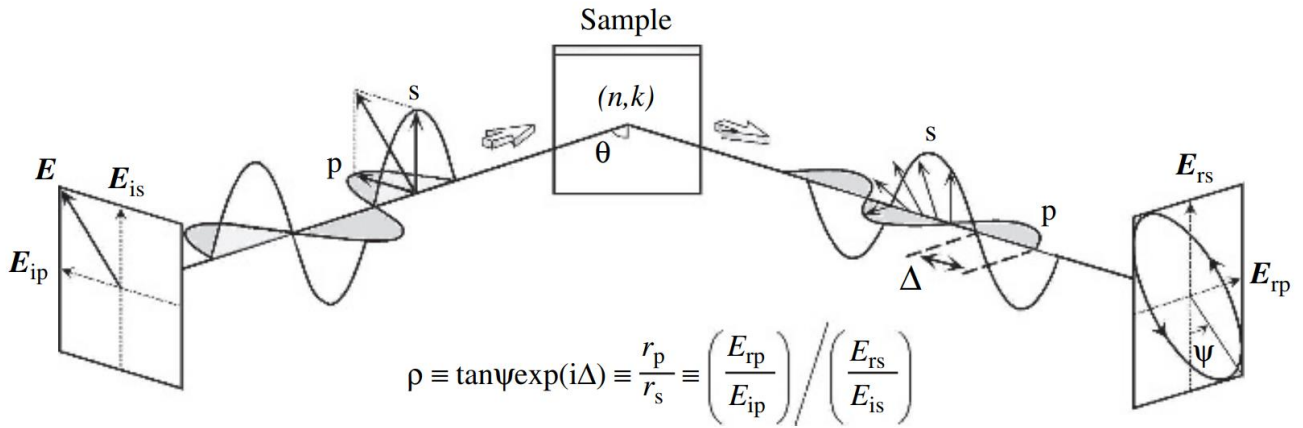


Рисунок 1.9 — Схематическое представление процесса измерения в эллипсометрии. Рисунок заимствован из [83].

Оптические свойства исследуемого материала определяются его диэлектрической функцией  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ , либо комплексным показателем преломления  $(n + ik)^2 = \varepsilon$ , информация о которых содержится в измеряемых величинах методами эллипсометрии. Связь оптических свойств и толщин слоев в рассматриваемой системе с получаемыми эллипсометрическими параметрами для каждой длины волны определяется выражениями коэффициентов отражения, вычисляемых по формулам Френеля [83,84].

Для описания оптического отклика, в частности слоистых кристаллов, часто прибегают к моделям Лоренца [85,86], где диэлектрическая функция представляется как сумма осцилляторов, каждый из которых имеет центральную энергию  $E_0$ , которая определяет положение пика, ширину  $C$  и силу  $A$ :

$$\varepsilon(E) = \frac{ACE_0}{E_0^2 - E^2 - iCE}, \quad (1.1)$$

Методы спектральной эллипсометрии активно применяются для изучения оптических свойств ван-дер-ваальсовых кристаллов, да и в целом кристаллов с низкой симметрией, которые возможно рассматривать в рамках модели из нескольких слоев с заданной толщиной [7,22,23,27,28,60,87]. Существенным ограничением в изучении ван-дер-ваальсовых кристаллов выступает сложность в изготовлении микрокристаллов, обладающих одновременно безупречной кристаллической структурой и латеральными размерами, сравнимыми с размерами пучка большинства коммерческих эллипсометров. Для преодоления данного ограничения требуется использование специализированного высокоточного оборудования, способного проводить измерения на микроскопических участках с ограниченными латеральными размерами. Альтернативным путем является разработка инновационных подходов к интерпретации и извлечению данных, содержащих информацию об оптических свойствах.

### **1.2.2. Спектроскопия отражения и пропускания**

Другим распространенным методом получения информации об оптических свойствах ван-дер-ваальсовых кристаллов является спектроскопия света, пройденного через изучаемый образец или отраженного от его поверхности. В настоящее время имеется широкий спектр высокотехнологичного коммерческого спектроскопического оборудования, предназначенного для регистрации спектров отражения, пропускания с микроскопических областей исследуемых объектов в диапазоне длин волн от глубокого ультрафиолета до ближнего инфракрасного диапазона (рисунок 1.10). Так, фурье-спектрометр Bruker INVENIO совмещенный с ИК-микроскопом HYPERION II, позволяет осуществлять измерения в широком спектральном диапазоне длин волн. Для предотвращения регистрации сигнала с областей за пределами микроскопического образца используется встроенная

колесо апертур, что позволяет отрезать сигнал, не взаимодействующий с микрокристаллом [22,23]. Другим примером со схожей тематикой регистрации сигнала с микроскопических областей является микроспектрофотометр CRAIC 2030PV. Однако перечисленные современные решения достаточно дороги (цена приборов достигает десятков миллионов рублей), что ограничивает процесс поиска материалов с рекордными оптическими свойствами.



Рисунок 1.10 — Фурье-спектрометр Bruker INVENIO совмещенный с ИК-микроскопом HYPERION II и микроспектрометр CRAIC 2030PV. Фотографии адаптированы из следующих сайтов [www.bruker.com](http://www.bruker.com) и [www.microspectra.com](http://www.microspectra.com).

В контексте финансовой доступности заслуживает отдельного рассмотрения методика микроспектро스코пии на основе обыкновенных коммерческих оптических микроскопов. Так в работе [88] для реализации микроспектроскопии отражения и пропускания использовался стандартный металлографический микроскоп, снабженный модифицированным тринокуляр, галогенным источником белого света (рисунок 1.11). К его тринокулярному порту подключен дополнительный оптический блок с 90:10 делителем светового пучка: 10%



исходящего из окуляра света направляется на камеру, позволяющую наблюдать и фокусировать изображение образца, а оставшиеся 90% света поступают в многомодовое оптоволокно, помещенное в фокальной плоскости изображения. Это оптоволокно проецирует микроизображение своего ядра на выбранной области образца и служит световодом, соединяющим микроскоп со спектрометром. Свободный конец волокна подсоединен к компактному CCD-спектрометру Thorlabs CCS200/M.

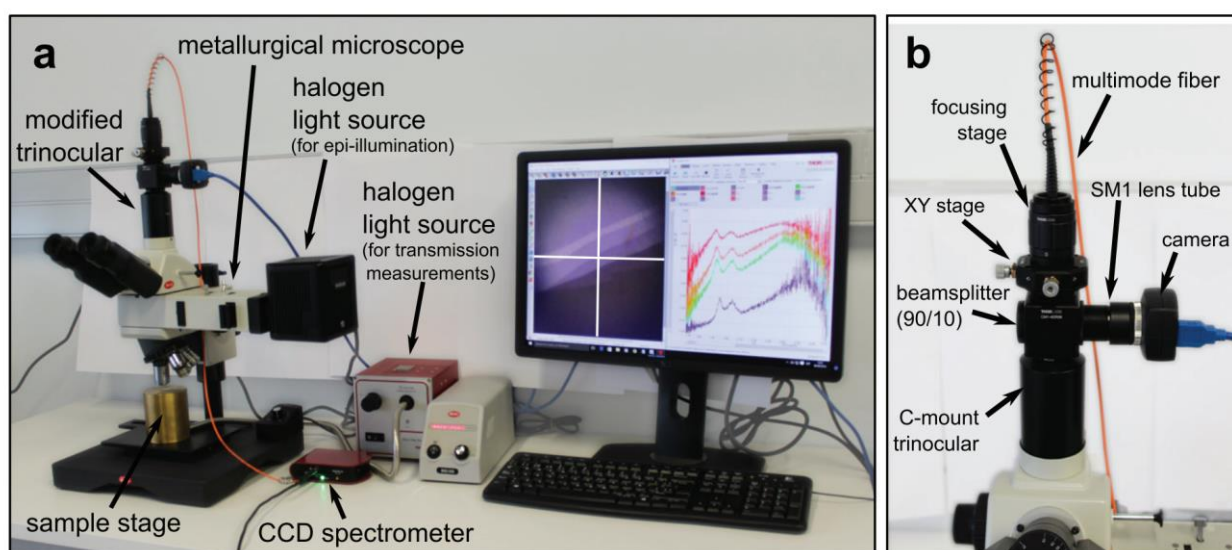


Рисунок 1.11 — Фото экспериментальной системы микроспектроскопии слоистых материалов. На снимке (а) отмечены важные узлы установки. (b) Увеличенный вид усовершенствованного тринокуляра. Рисунок заимствован из статьи [88].

Благодаря этой технике обеспечивается возможность фокусирования и совмещения области анализа (диафрагмы в плоскости изображения) маленьким пятном на образце с размерами вплоть до 1–2 мкм. Размер изучаемой области можно ограничивать как размером объектива, так и размером ядра волокна. На рисунке 1.12 представлена зависимость проецируемого изображения ядра волокна и его реальных размеров. Суммарная стоимость комплекта, согласно представленным данным, составляет около 8500 евро, что демонстрирует его



экономическую эффективность по сравнению с более дорогими коммерческими системами.

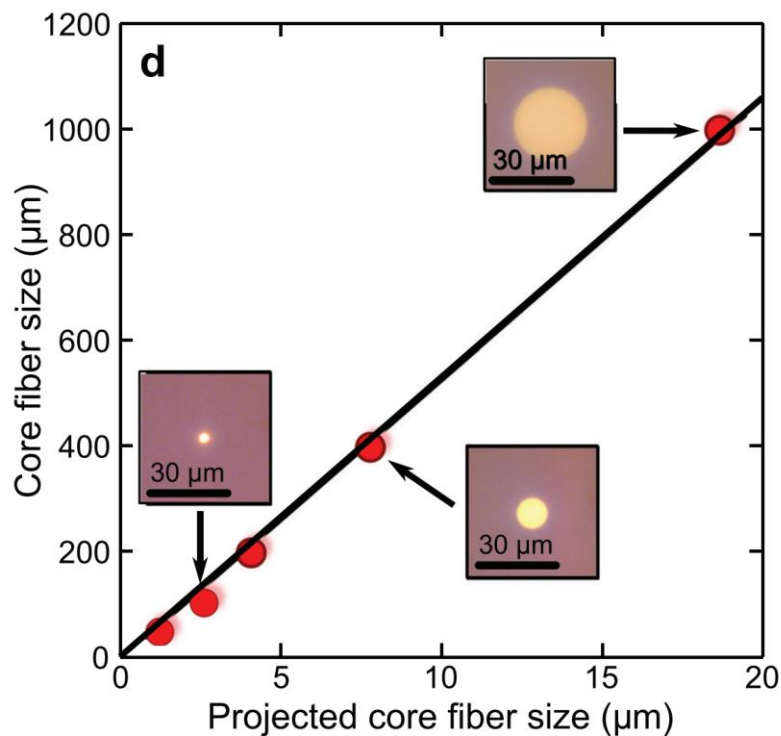


Рисунок 1.12 — Иллюстрация того, как увеличение объектива влияет на размер изображения ядра оптического волокна на поверхности образца. Рисунок заимствован из статьи [88].

### 1.3 Дисульфид германия $\text{GeS}_2$

Одним из ярких представителей класса ван-дер-ваальсовых материалов с потенциально высокой степенью оптической анизотропии, является сульфид германия ( $\text{GeS}_2$ ). Данное соединение может находиться как в аморфном (стекловидном) состоянии [89–91], так и формировать различные кристаллические фазы в зависимости от конкретных значений температуры и давления окружающей

среды [92–94]. Одна из этих фаз имеет слоистую структуру при условиях окружающей среды.

Несмотря на высокий интерес к слоистым материалам, оптические свойства слоистого  $\text{GeS}_2$  остаются малоизученными, что делает этот объект перспективным для дальнейших исследований. В настоящем разделе приводится обзор имеющихся исследований свойств слоистого  $\text{GeS}_2$  и оценка перспектив его применения в устройствах передовой нанофотоники.

### 1.3.1 Кристаллическая структура $\text{GeS}_2$

В слоистой кристаллической форме дисульфид германия ( $\text{GeS}_2$ ) представляет собой полупроводниковый кристалл, относящийся к семейству дихалькогенидов металлов IV-VI группы. Кристаллографические данные указывают на моноклинную решетку с пространственной группой  $P2_1/n$  [93]. Главные параметры кристаллической решетки составляют:  $a = 6,720(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,101(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,436(5) \text{ \AA}$ , угол  $\beta$  равен  $90,88(5)^\circ$ . Элементарная ячейка  $\text{GeS}_2$  состоит из двух слоев ковалентно связанных атомов, соединенных между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. На рисунке 1.13 представлена схематическая иллюстрация структуры отдельного слоя. Каждый слой формируется сочетанием структурных фрагментов в единый узор периодических полостей в форме знака бесконечности  $\infty$ . Первый структурный блок представляет собой цепь из тетраэдров  $\text{GeS}_4$ , соединенных между собой общими вершинами в виде атомов серы. Второй структурный блок образован двумя тетраэдрическими единицами  $\text{GeS}_4$ , соединенными по ребрам, формирующими кольца  $\text{Ge-S-Ge-S}$  [95]. Сложная организация атомов в кристаллографической решетке делает  $\text{GeS}_2$  одним из наиболее интересных материалов с кристаллографической точки зрения.

Более того, нетривиальное атомное строение кристалла обуславливает комплексный характер колебаний в решетке (рисунок 1.13).

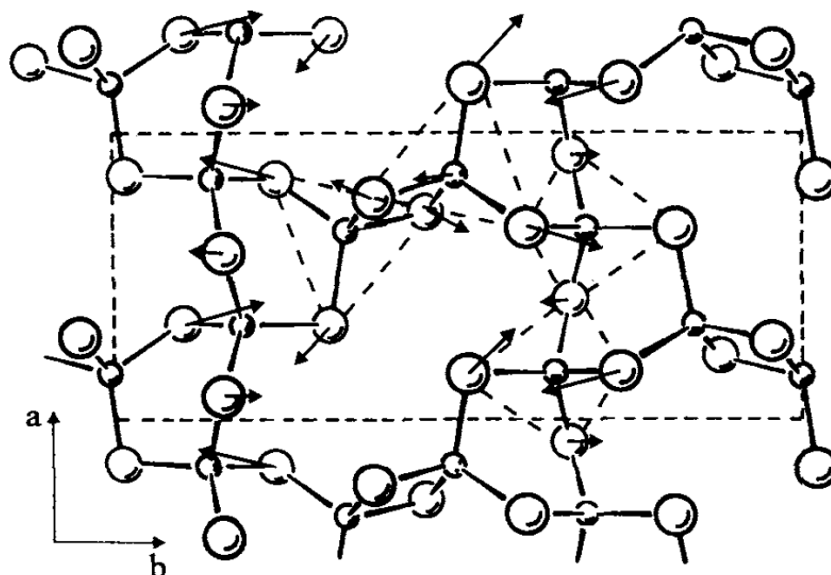


Рисунок 1.13 — Изображение кристаллической структуры  $\text{GeS}_2$  в проекции  $[001]$  (вид сверху). Меньшие круги обозначают атомы германия (Ge), а более крупные — атомы серы (S). Пунктирными линиями выделены тетраэдры  $\text{GeS}_4$ , связанные между собой через вершины и ребра. Прямоугольник, обозначенный пунктирными линиями, обозначает элементарную ячейку. Стрелками показаны вектора колебаний моды  $A_1$  на частоте  $383 \text{ см}^{-1}$ . Рисунок заимствован из статьи [95].

Сильная структурная анизотропия в плоскости слоев, выражающаяся в необычайно большом соотношении параметров решетки  $b/a \sim 2,4$ , также является примечательным фактором, который может указывать высокую анизотропию оптических свойств в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев. Таким образом, образом  $\text{GeS}_2$  является одним из наиболее интересных материалов не только с кристаллографической, но и с оптической точки зрения.

### 1.3.2 Оптические свойства дисульфида германия $\text{GeS}_2$

Одной из ключевых характеристик  $\text{GeS}_2$  является широкая запрещенная зона, величина которой, согласно различным экспериментальным данным [96], варьируется в диапазоне 3,4—3,7 эВ [95,97,98]. На рисунке 1.14 представлена зависимость квадрата коэффициента поглощения ( $\alpha^2$ ) от энергии падающего неполяризованного излучения, полученная в эксперименте по определению ширины оптической запрещенной зоны для объемного кристалла слоистого  $\text{GeS}_2$  [97]. Экстраполяция линейного участка графика до пересечения с осью энергий позволяет получить значение ширины запрещенной зоны, равное 3,425 эВ.

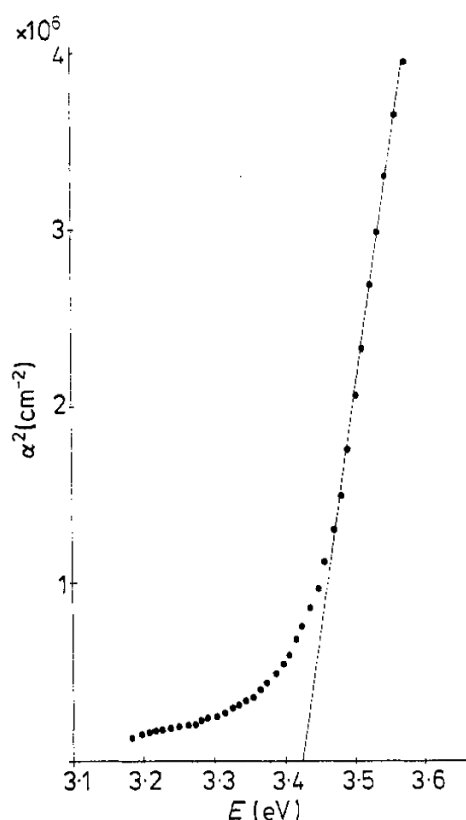


Рисунок 1.14 — Зависимость квадрата коэффициента поглощения ( $\alpha^2$ ) от энергии для  $\text{GeS}_2$  при температуре 293 К, измеренная в неполяризованном свете. Рисунок модифицирован из статьи [97].

На рисунке 1.15 представлены халькогениды металлов, упорядоченные по величине запрещенной зоны, где  $\text{GeS}_2$  занимает ведущее место по ширине запрещенной зоны. Благодаря широкой запрещенной зоне  $\text{GeS}_2$  может сохранять прозрачность во всем видимом диапазоне длин волн, затрагивая заметную часть в ультрафиолетовой области спектра. Также, существенным преимуществом данного материала является его химическая стабильность и устойчивость к воздействию электромагнитного излучения [99].

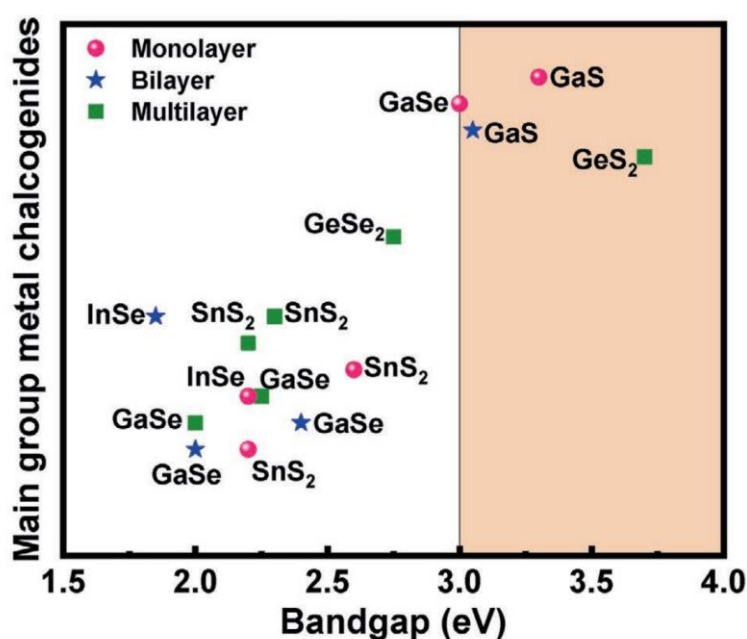


Рисунок 1.15 — Обзор широкозонных халькогенидов металлов. Рисунок заимствован из работы [100].

В совокупности с двуосной анизотропией указанные характеристики что делает  $\text{GeS}_2$  перспективным для применения в поляризационно-чувствительных оптоэлектронных и фотонных устройствах, работающих в УФ-диапазоне длин волн.

### 1.3.3 Внедрение GeS<sub>2</sub> в устройства оптоэлектроники и фотоники

Дисульфид германия, как полупроводниковый кристалл, сочетающий в себе сложную слоистую структуру, анизотропию в плоскости слоев и чрезвычайно широкую запрещенную зону, неизбежно становится привлекательным в контексте приложений фотоники и оптоэлектроники. Например, ранее было успешно продемонстрировано фотодетектирование в УФ диапазоне с чувствительностью к поляризации света посредством слоистого GeS<sub>2</sub> [98].

Схема устройства на основе GeS<sub>2</sub>, также приведенная на рисунке 1.16а, демонстрирует конструкцию фотодетектора, обеспечивающего поляризационно-чувствительное детектирование УФ-излучения. Сигнала регистрировался с изменением угла поляризации падающего излучения на длине волны 325 нм. Полярная диаграмма, отражающая зависимость фототока от угла поляризации падающего излучения, подтверждает наличие анизотропного фотоотклика (рисунок 1.16б).

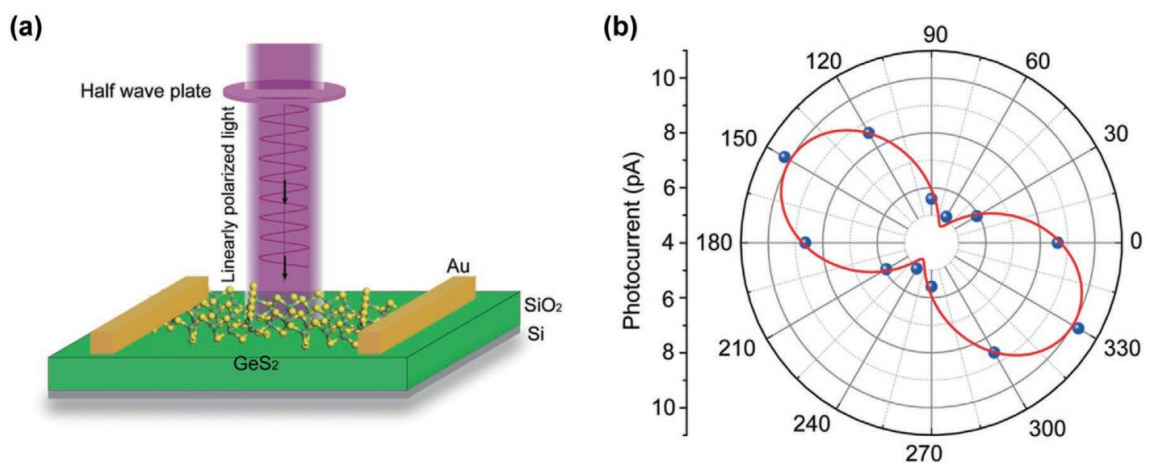


Рисунок 1.16 — Схематическое представление фотодетектора на основе GeS<sub>2</sub> (а).

Полярная диаграмма фототока в зависимости от угла поляризации падающего излучения (б). Рисунок модифицирован из статьи [98].

Также чешуйки дисульфида германия ( $\text{GeS}_2$ ) рассматривались в качестве насыщающихся поглотителей волоконных лазеров [101]. Их интеграция в волоконный лазер привела к возможности генерации ультракоротких импульсов на длине волны 1568 нм с длительностью 907 фс. Как показано на рисунке 1.17 отношение сигнал/шум импульсной последовательности при частоте 7,49 МГц достигает 71 дБ, что свидетельствует о высокой стабильности режима синхронизации мод. Эти результаты подчеркивают потенциал  $\text{GeS}_2$  в развитии ультрабыстрых устройств генерации лазерного излучения.

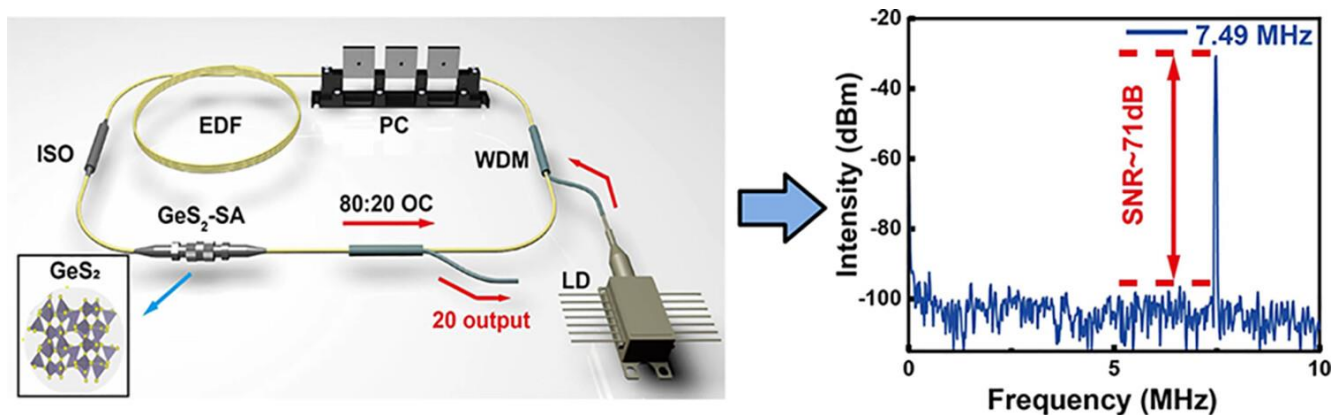


Рисунок 1.17 — Экспериментальная установка лазера с пассивной синхронизацией мод, где  $\text{GeS}_2$  используется в качестве насыщающегося поглотителя. Рисунок модифицирован из статьи [101].

#### 1.4 Трисульфид мышьяка $\text{As}_2\text{S}_3$

Среди ван-дер-ваальсовых кристаллов с потенциально высокой двуосной анизотропией особенно выделяется сульфид мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). В своей аморфной стекловидной форме данное химическое соединение успешно зарекомендовало себя в коммерческой сфере как составной материал, из которого производят сердцевины для оптоволокна (рисунок 1.18), работающих в средней ИК-области с длиной волны от 2 до 7 мкм [102–105].

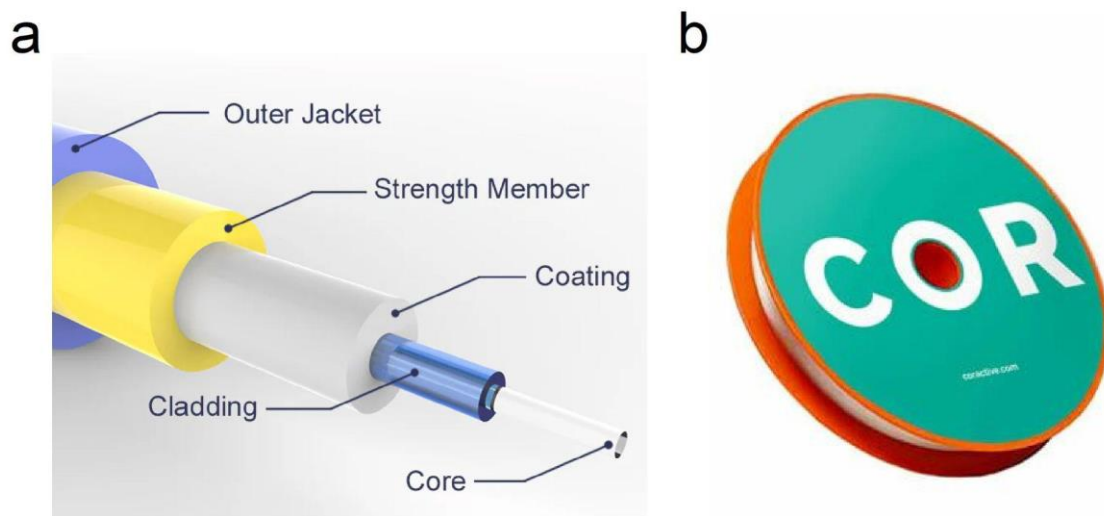


Рисунок 1.18 — Оптические волокна на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Схематическое изображения оптического волокна (а). Изображение мотка оптического волокна торговой марки CorActive с сердцевинной из  $\text{As}_2\text{S}_3$  (b). Рисунок (а) заимствован с сайта vcelink.com. Рисунок (b) заимствован с сайта lenlasers.ru.

Однако в своей кристаллической форме материал является слабо изученным. В данном разделе будет приведена оценка перспектив  $\text{As}_2\text{S}_3$  с точки зрения оптических свойств.

#### 1.4.1 Структура слоистого трисульфида мышьяка

В природе трисульфид мышьяка встречается в качестве минерала с названием аурипигмент из-за своего золотисто-желтого цвета. При этом он легко синтезируется искусственным путем (рисунок 1.19). В прошлом использовался в качестве красителя в изобразительном искусстве [106], однако сейчас утратил свою актуальность из-за своей токсичности, присущей соединениям из мышьяка.



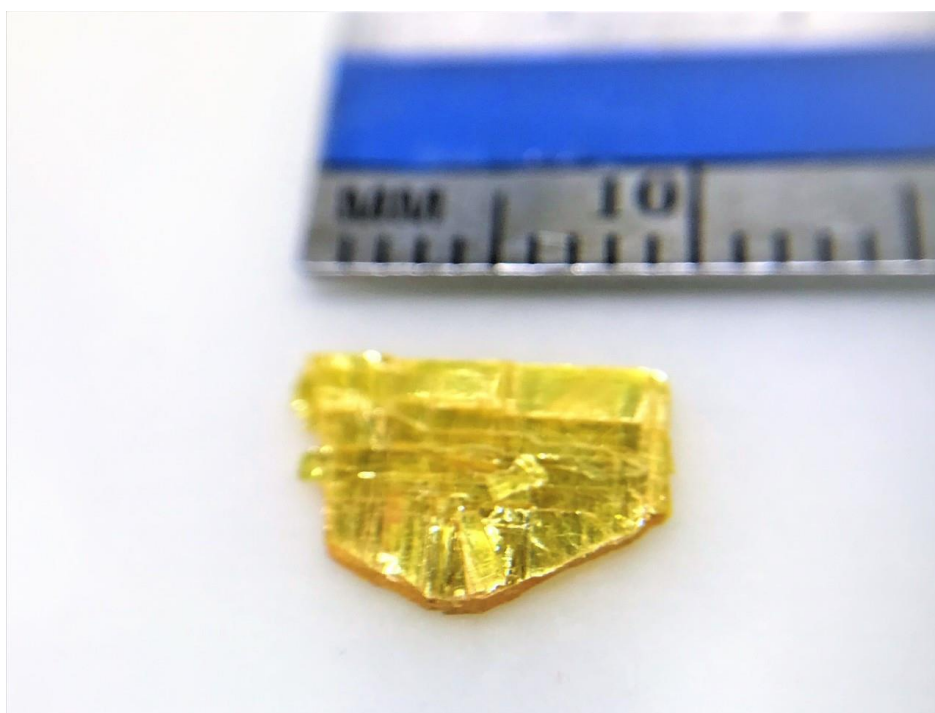


Рисунок 1.19 — Фотография синтетического кристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Рисунок заимствован с сайта 2dsemiconductors.com.

Ранее проведенные исследования показывают, что в кристаллической форме  $\text{As}_2\text{S}_3$  представляет собой структурно сложный слоистый материал, в котором атомные плоскости, соединенные ковалентными связями, удерживаются между собой за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Согласно данным рентгеновской дифракции,  $\text{As}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой  $C_{2h}^5 - P2_1/n$  [107,108]. Элементарная ячейка содержит 20 атомов соединенных в узор в форме сердец (рисунок 1.20)  $a = 11,475 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,577 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,256 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,68^\circ$  [108]. Следует подчеркнуть, что, в отличие от распространенного обозначения кристаллографической оси, ориентированной перпендикулярно ван-дер-ваальсовым слоям (вне плоскости слоев), буквой  $c$ , в случае сульфида мышьяка внеплоскостная (перпендикулярная слоям кристалла) ось обозначается буквой  $b$  в соответствии с нормами кристаллографии.

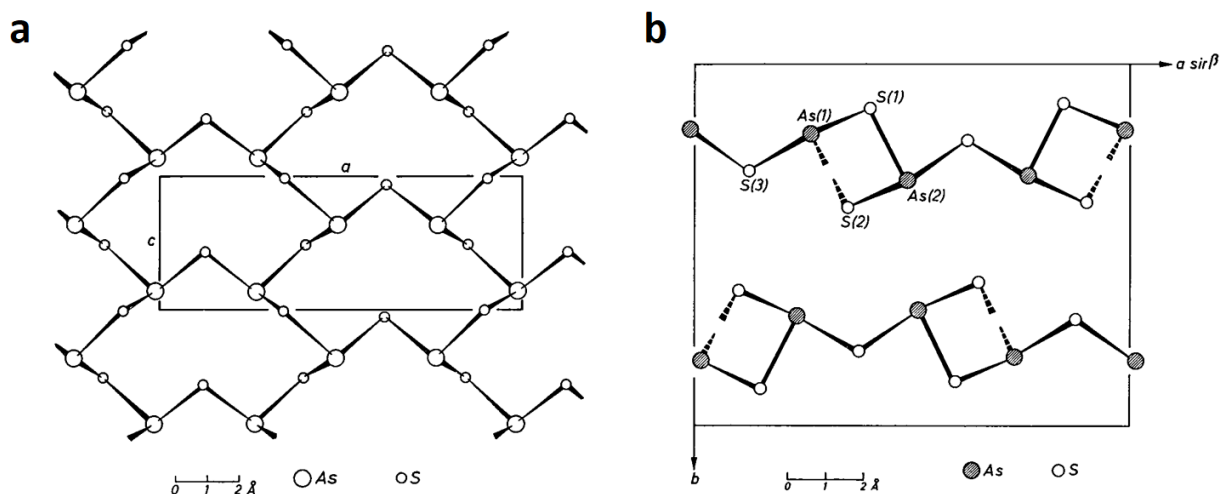


Рисунок 1.20 — Изображение кристаллической структуры  $\text{As}_2\text{S}_3$  в разных проекциях: (a)  $[010]$  и (b)  $[001]$ . Рисунок заимствован из статьи [108].

Примечательным является тот факт, что у кристалла большое отношение постоянных решетки в плоскости слоев ( $a/c$ ), что косвенно указывает на потенциал материала в контексте анизотропных свойств в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев.

#### 1.4.2 Механические свойства трисульфида мышьяка

В недавних исследованиях изучалась зависимость эффективного модуля Юнга ( $E_{\text{eff}}$ ) трисульфида мышьяка от угла между кристаллическими осями, используя прямоугольные мембраны на звездообразных вырезах [109,110]. В результате удалось вычислить  $E_{\text{eff}}$  для разных ориентаций и связать полученные данные с кристаллографическими направлениями посредством анализа данных атомно-силовой микроскопии в рамках теории упругости. Измерение проводилось для образцов с толщинами от 9 до 25 нм. Оказалось, что максимальные и минимальные значения  $E_{\text{eff}}$  вдоль осей  $E_a/E_c$  различаются примерно в 1,7 раза ( $E_a \approx 79$  ГПа и  $E_c \approx 47$  ГПа) (рисунок 1.21). Полученные результаты сопоставимы с

аналогичными данными, полученными для черного фосфора ( $E_a/E_b \approx 2$ ), при этом  $\text{As}_2\text{S}_3$  демонстрирует значительно лучшую стабильность на воздухе по сравнению с черным фосфором [79].

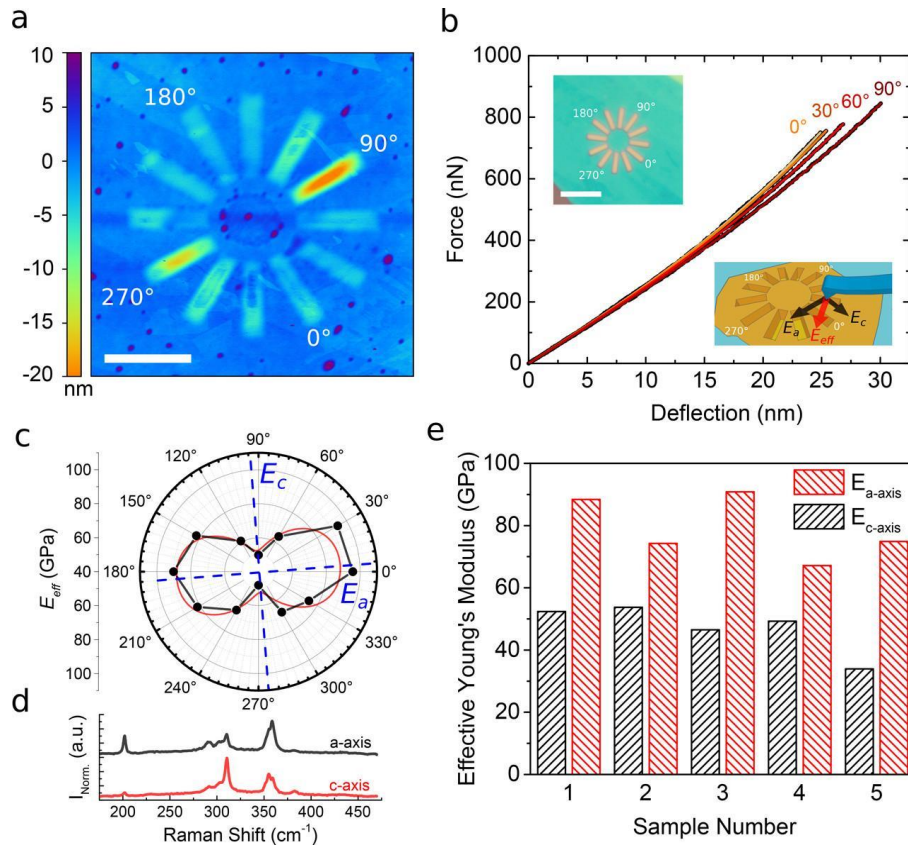


Рисунок 1.21 — Изображение образца, полученное методом АСМ в полуконтактном режиме (а). Кривая сила–изгиб, полученная при различных углах прямоугольной полости относительно кристаллографических осей (б). Набор значений эффективного модуля Юнга в зависимости от направления в кристалле (с). Спектры КРС вдоль кристаллографических направлений в плоскости ( $E_a$  и  $E_c$ ). (d). Эффективный модуль Юнга вдоль кристаллических осей  $a$  и  $c$ , измеренный для пяти лучших образцов различной толщины (е). Рисунок заимствован из статьи [110].

### 1.4.3 Оптические свойства трисульфида мышьяка

Изучение оптических свойства объемного кристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$  берет свое начало в прошлом веке. Однако, число подобных исследований остается ограниченным. Согласно литературным данным оптическая ширина запрещенной зоны варьируется от 2,5 эВ до 2,7 эВ, в том числе и в зависимости от ориентации поляризации падающего излучения [111,112]. В частности, в работе [108] оптическая ширина запрещенной зоны достигает 2,6 эВ (рисунок 1.22).

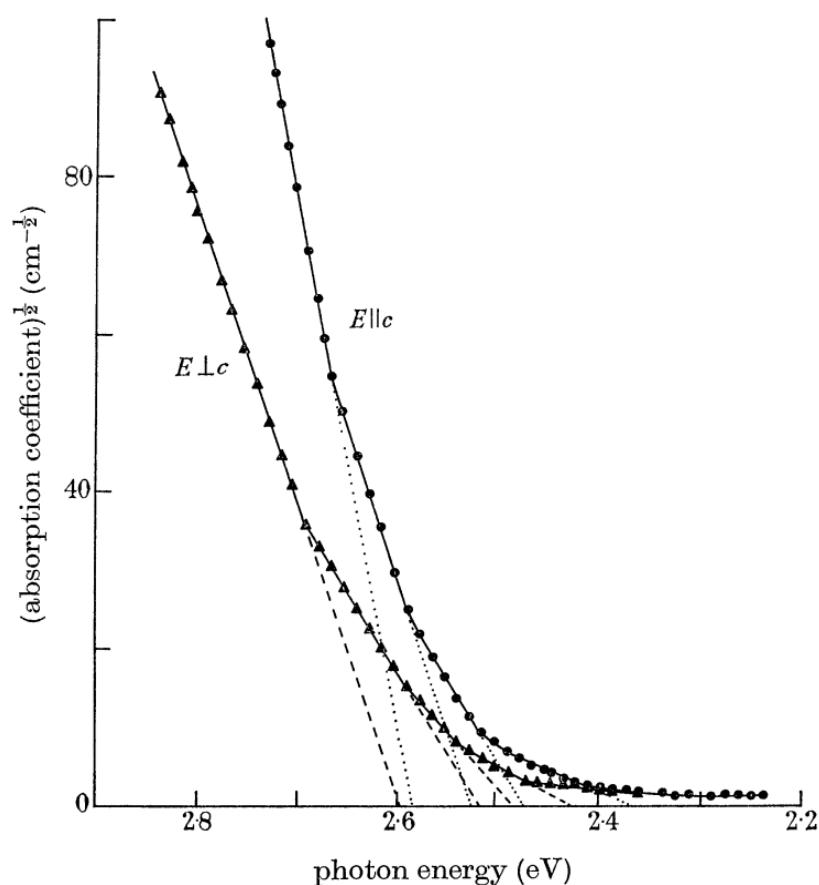


Рисунок 1.22 — Спектр поглощения объемного кристалла аурупигмента.

Плюсами обозначены константы, полученные в работе [111]. Точками обозначены константы, полученные в работе [112]. Рисунок заимствован из статьи [108].

Помимо этого, в работах [111,112] было установлено, что данный материал демонстрирует анизотропию показателя преломления порядка 0,35 в видимом диапазоне длин волн (рисунок 1.23).

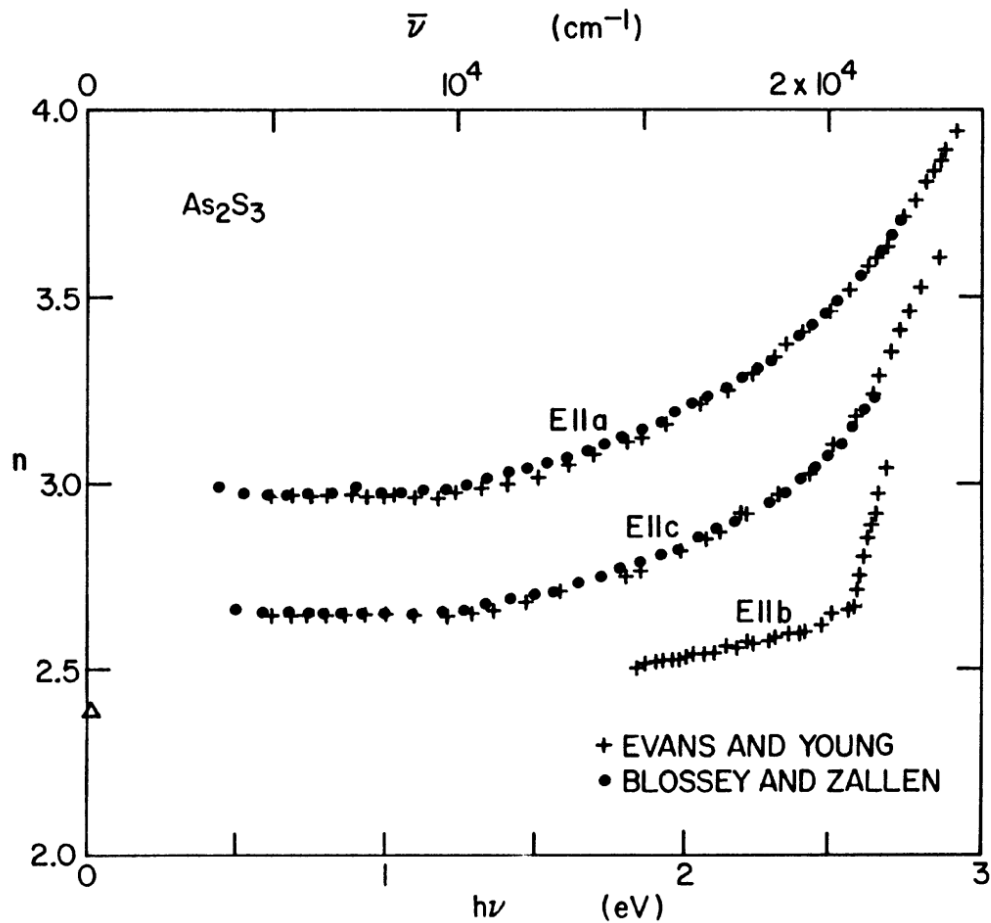


Рисунок 1.23 — Оптические свойства объемного кристалла аурупигмента.

Плюсами обозначены константы, полученные в работе [111]. Точками обозначены константы, полученные в работе [112]. Рисунок заимствован из статьи [108].

Однако детальное изучение анизотропных характеристик  $\text{As}_2\text{S}_3$  не проводилось, поскольку этот материал долгое время считался, в первую очередь, изотропным в контексте его использования в нелинейной оптике и фотонных устройствах. Только в последние годы стало известно, что  $\text{As}_2\text{S}_3$  обладает слоистой

структурой с ван-дер-ваальсовыми межслоевыми взаимодействиями, что позволяет механически отслаивать его вплоть до монослоя. Это делает данный материал перспективным для применения в нанофотонике, однако его свойства в виде отдельных монокристаллов до сих пор не исследованы. Если в тонких микрокристаллах анизотропия показателя преломления сохраняется на том же уровне (0,35), это создает возможность для разработки четвертьволновых пластинок нулевого порядка с рекордно малой толщиной. Следовательно, дальнейшее исследование оптических характеристик  $\text{As}_2\text{S}_3$  в слоистом состоянии представляет собой важную научную задачу, способную привести к появлению новых концепций управления светом в наномасштабе.

В литературе представлено множество исследований, в которых затрагивается эффект фотодегradации трисульфида мышьяка. В частности, по результатам исследования [113], в котором было показано, что под воздействием излучения с длинами волн 530,9 нм 568,2 нм  $\text{As}_2\text{S}_3$  переходит в аморфное состояние. То же подтверждается в исследовании [110], где установлено, что при длительном облучении лазерным излучением длиной волны 488 нм происходит аморфизация кристалла с образованием стеклообразного  $\text{As}_2\text{S}_3$  без признаков элементного мышьяка, серы, а также их оксидов. В то же время, в работе [114] показано, что под воздействием больших мощностей жесткого ультрафиолетового ( $\lambda = 325$  нм) излучения данный материал преобразуется в оксид мышьяка арсенолит  $\text{As}_2\text{O}_3$ , что не наблюдается при более высоких длинах волн и малых мощностях. Следует отметить, что некоторые ван-дер-ваальсовы кристаллы, такие как черный фосфор [79], демонстрируя рекордную анизотропию в плоскости, оказываются практически непригодными для исследования без инкапсуляции или работы в герметичных условиях с инертной атмосферой, поскольку они крайне нестабильны при контакте с воздухом. По сравнению с ними,  $\text{As}_2\text{S}_3$  обладает заметно большей устойчивостью. В частности, в работе [110] подчеркивается, что

при естественном освещении материал может сохранять свои свойства в течение нескольких месяцев, даже в монослойном состоянии. Рисунок 1.24 иллюстрирует сравнительную характеристику морфологии поверхности  $\text{As}_2\text{S}_3$  в форме нескольких слоев, включая область с одиночным слоем. На изображениях не наблюдается видимых изменений в морфологии поверхности.

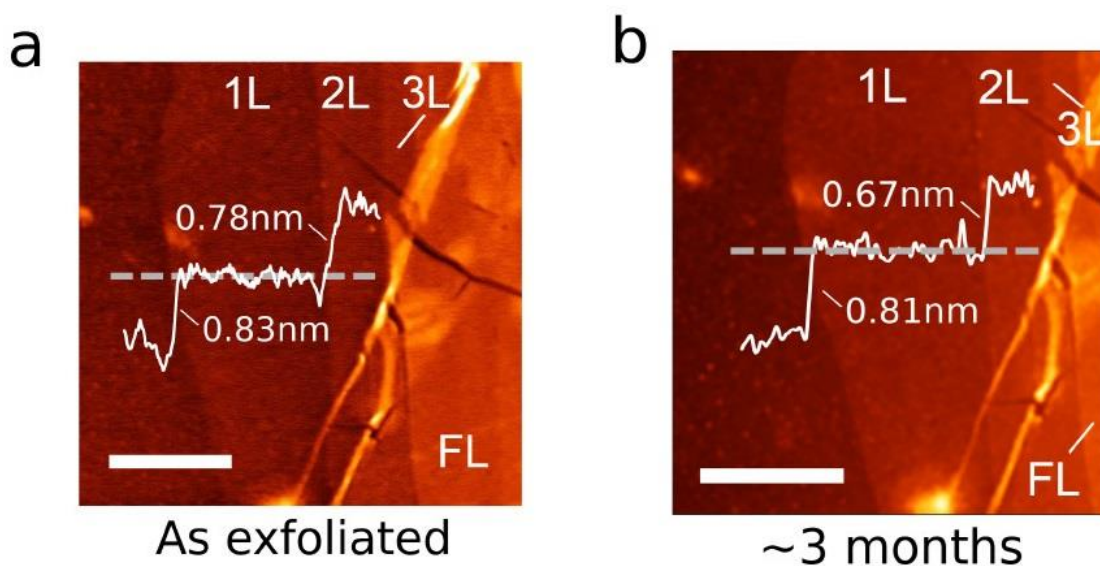


Рисунок 1.24 — Сравнение АСМ-изображений монослоя  $\text{As}_2\text{S}_3$  на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  сразу после переноса (а) и после хранения на воздухе в течение ~3 месяцев (b). Масштабные линейки: 1 мкм.

Исследовались также нелинейные оптические свойства кристалла аурупигмента, а именно генерация третьей гармоники [115]. Полученные результаты подтверждают способность данного материала эффективно преобразовывать излучение, что делает его перспективным для применения в нелинейной оптике. Высокая эффективность генерации гармоник свидетельствует о потенциальной пригодности аурупигмента для создания компактных нелинейных оптических устройств.

## 1.5 Выводы

Большое разнообразие физических свойств делает слоистые кристаллы интересными как для фундаментальных исследований, так и для практического применения. Сложная кристаллическая структура с низкой симметрией приводит к необычному поведению тензора показателя преломления, что выражается в высоких значениях как самого показателя преломления, так и двулучепреломления. Дополнительным преимуществом таких кристаллов является их естественная склонность к формированию срезов, соответствующих примитивной ячейке. Это значительно упрощает процесс их ориентации при изготовлении оптических элементов, поскольку необходимая огранка может быть задана еще на этапе эксфолиации. Ван-дер-ваальсовы материалы уже успешно применяются в разработке метаматериалов, волноводных систем и устройств управления поляризацией света, и, судя по текущим тенденциям, станут неотъемлемым элементом будущей интегральной нанофотоники. Широкий спектр свойств, сочетаемых в слоистых кристаллах, делает изучение этих материалов одним из наиболее перспективных направлений для реализации передовых устройств, способных удовлетворять растущие требования оптоэлектронных, коммуникационных и вычислительных устройств будущего.

С точки зрения нанофотоники среди слоистых материалов большой интерес вызывают  $\text{GeS}_2$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$  благодаря их выраженной анизотропии в плоскости слоев и широкой запрещенной зоне. Эти особенности обуславливают их потенциальную прозрачность вплоть до ультрафиолетового диапазона, что делает их перспективными для применения в нанофотонике, обеспечивая выигрыш в отношении показателя  $\lambda/n$ . Вместе с тем сложность точного определения оптических констант микрокристаллов слоистых материалов ставит перед исследователями задачу оптимизации существующих методик измерения. Быстрая



и достоверная оценка оптических свойств этих материалов позволит значительно расширить спектр их возможных применений, особенно с учетом того, что число известных ван-дер-ваальсовых соединений достигает нескольких тысяч. В данной работе особое внимание будет уделено оптическим характеристикам  $\text{GeS}_2$  и  $\text{As}_2\text{S}_3$ , а также разработке методики, позволяющей эффективно их анализировать.

## Глава 2. Материалы и методы

В настоящей главе приведено описание исследованных в работе материалов, а также методов их экспериментальной характеристики и анализа физических свойств.

### 2.1 Материалы

В исследовании использовались коммерческие образцы, синтезированные компаниями 2DSemiconductors (USA) и SixCarbon Technology (ShenZhen). Выбор поставщиков кристаллов двумерных материалов был обусловлен результатами сравнительного анализа образцов методами атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и т. д. В качестве ключевых критериев отбора рассматривались качество кристаллической структуры и химическая чистота.

### 2.2 Метод механической эксфолиации

Механическое расщепление (эксфолиация) слоистых кристаллов ( $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{GeS}_2$ ) осуществлялась при помощи липких лент LP-BT-50E-FR, BT-130E-SL (NITTO DENKO) из объемного кристалла для получения монокристаллических микрочешуек (флейков). Процесс расщепления можно разделить на несколько этапов. Сначала в зависимости от поставленной задачи происходит подготовка соответствующих подложек из Si, Si/SiO<sub>2</sub> или Schott стекла с заранее известными оптическими константами. Для повышения адгезии поверхности подложки предварительно подвергаются обработке в воздушной плазме при помощи

установки Diener Femto (рисунок 2.1). После этого подложки нагревают до 120°C в течение 2-3 минут. Далее липкую ленту прижимают к подложке, держат на плите в течение 10 секунд, затем убирают охлаждаться. Когда подложка остывает до комнатной температуры, медленно под острым углом к горизонту липкая лента удаляется с подложки, оставляя на поверхности массив флейков разных толщин и размеров и тем самым завершая процесс механической эксфолиации.

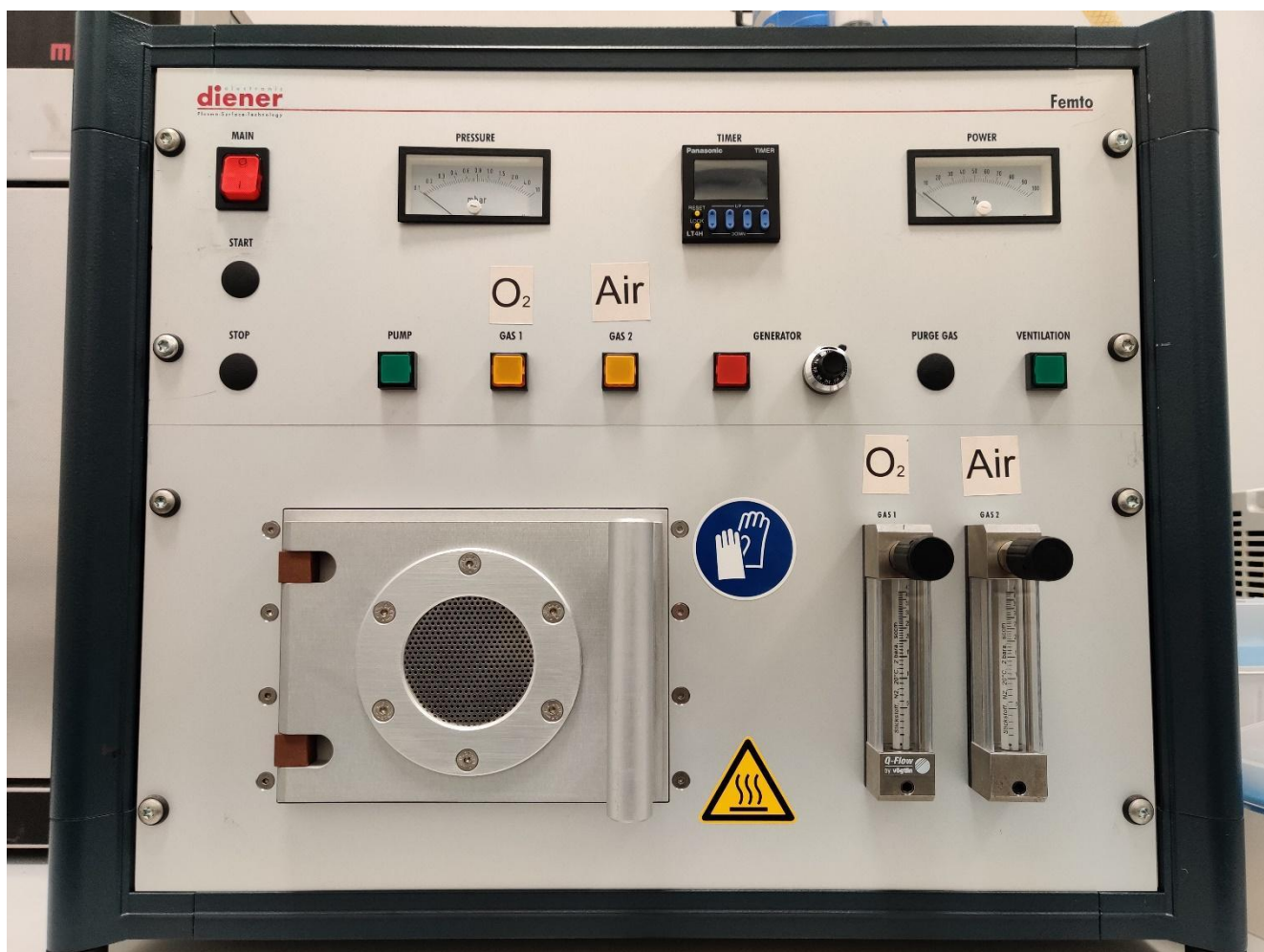


Рисунок 2.1 — Фото плазменной установки Diener Femto, используемой в данной работе для предварительной обработки поверхностей подложек в воздушной плазме.

### 2.3 Спектроскопическая эллипсометрия

Измерения визуализирующей эллипсометрии проводились с использованием визуализирующего эллипсометра Accurion EP4 (Accurion GmbH, Германия). Фотография устройства приведена на рисунке 2.2. В данном исследовании оптический отклик кристаллов  $\text{GeS}_2$  изучался с использованием спектральной эллипсометрии в режиме визуализации. Главное преимущество данного метода по сравнению с традиционной эллипсометрией заключается в возможности измерения нескольких образцов одновременно в пределах одного поля зрения. В результате в ходе работы были получены несколько спектров для системы  $\text{GeS}_2/\text{Si}$  при различных толщинах сульфида германия.

После определения главных оптических осей образцы выравнивались относительно плоскости падения света таким образом, чтобы главные оптические оси лежали в плоскости падения света. В таком случае достигается квазиизотропный отклик и возможно измерение стандартных параметров  $\Psi$  и  $\Delta$ . Эти измерения проводились для широкого диапазона длин волн (250 — 1700 нм) с шагом 1 нм и трех углах падения света ( $45^\circ$ ,  $50^\circ$  и  $55^\circ$ ) для увеличения точности измерений. Для обработки полученных спектров использовалась оптическая модель, состоящая из кремниевой подложки и исследуемого слоистого кристалла, который описывался как двуосный материал. Перед обработкой эллипсометрических спектров образцы измерялись на атомно-силовом микроскопе для определения толщин образцов, которые использовались в оптической модели для уменьшения количества варьируемых параметров оптической модели. После этого определялся диапазон прозрачности исследуемых материалов. В прозрачной области спектра как плоскостные компоненты, так и внеплоскостная компонента тензора показателя преломления были аппроксимированы моделью Коши в виде  $A + B/\lambda^2$ . Затем для всего спектрального диапазона (250 — 1700 нм) применялось

В-сплайн-разложение, согласованное с преобразованием Крамерса-Кронига, что позволило определить плоскостные компоненты диэлектрической функции, полученные для данных, снятых вдоль главных оптических осей в плоскости кристалла. Для повышения точности анализа обе модели, соответствующие разным толщинам, были описаны одинаковыми диэлектрическими функциями. Такой подход позволил увеличить надежность результатов, поскольку он снижает степень корреляции между параметрами аппроксимации. На последнем этапе полученные оптические константы затем использовались для построения модели Таух-Лоренца, которая описывает оптический отклик исследуемых материалов во всем спектральном диапазоне — прозрачной и непрозрачной для материала части спектра. В результате данных шагов определялся полный диэлектрический тензор, он же тензор показателя преломления ( $n_a, n_b, n_c$ ),  $\text{GeS}_2$  для спектрального диапазона от 250 до 1700 нм.



Рисунок 2.2 — Фото эллипсометра Accurion EP4, используемого в данной работе для исследования оптических свойств микрокристаллов  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  и других слоистых материалов, полученных методами механического расщепления.

## 2.4 Микроспектроскопия пропускания: измерение спектров

Спектры пропускания измерялись с помощью оптического микроскопа Zeiss Axio Lab.A1, оснащенного волоконным спектрометром Ocean Optics QE65000 и галогенным источником света. За основу установки взята схема, детально описанная в работе [88]. Свет фокусировался на образец снизу с помощью конденсорной линзы и собирался объективом. Микроскоп также оснащен поворотным столиком с угловым разрешением до 1 градуса. Соединение со спектрометром осуществлялось через оптическое волокно Thorlabs M92L02 с диаметром сердцевины от 50 до 200 мкм. Область сбора определялась размером

изображения сфокусированной сердцевины волокна на поверхности образца. Пропускаемый свет собирался из пятна размером менее 15 мкм с помощью объектива «N-Achroplan» 50×/0,8 Pol M27 с числовой апертурой 0,8. Также в установку интегрированы анализатор и поляризатор, ось которого можно вращать относительно положения анализатора, что позволяет производить измерения в разных поляризационных конфигурациях.

На первом этапе выполняется базовая конфигурация оптической системы микроскопа в соответствии с инструкцией производителя. При работе в режиме пропускания производится настройка фокусного расстояния на выбранном объективе. Затем, при минимальном размере полевой диафрагмы, настраивается положение конденсорной линзы для получения четкого изображения краев диафрагмы. Далее данная процедура выполняется с учетом того, что все критерии настройки должны оцениваться по изображению, поступающему с камеры, а не визуально через окуляры. После завершения стандартных шагов настройки оптоволоконный кабель, предназначенный для сбора сигнала, устанавливается в специальную приставку микроскопа, а другой конец подключается к источнику излучения. При таком подходе определяется точное положение области, с которой предполагается регистрировать сигнал. Одновременно корректируется положение оптоволоконной линзы вдоль оптической оси с целью достижения наилучшего фокусирования ядра изображения. По окончании процесса настройки конец оптоволоконной линзы, подключенный ранее к источнику излучения, переключается к волоконному спектрометру, что позволяет перейти к непосредственному изучению исследуемых объектов. После первичной установки и конфигурации системы проводится калибровка для обеспечения корректного определения расстояний в дальнейшем измерении. Пример оптического изображения изучаемого объекта и сфокусированного изображения отверстия (сердцевины) выведен на экран монитора установки, запечатленной на фотографии (рисунок 2.3).

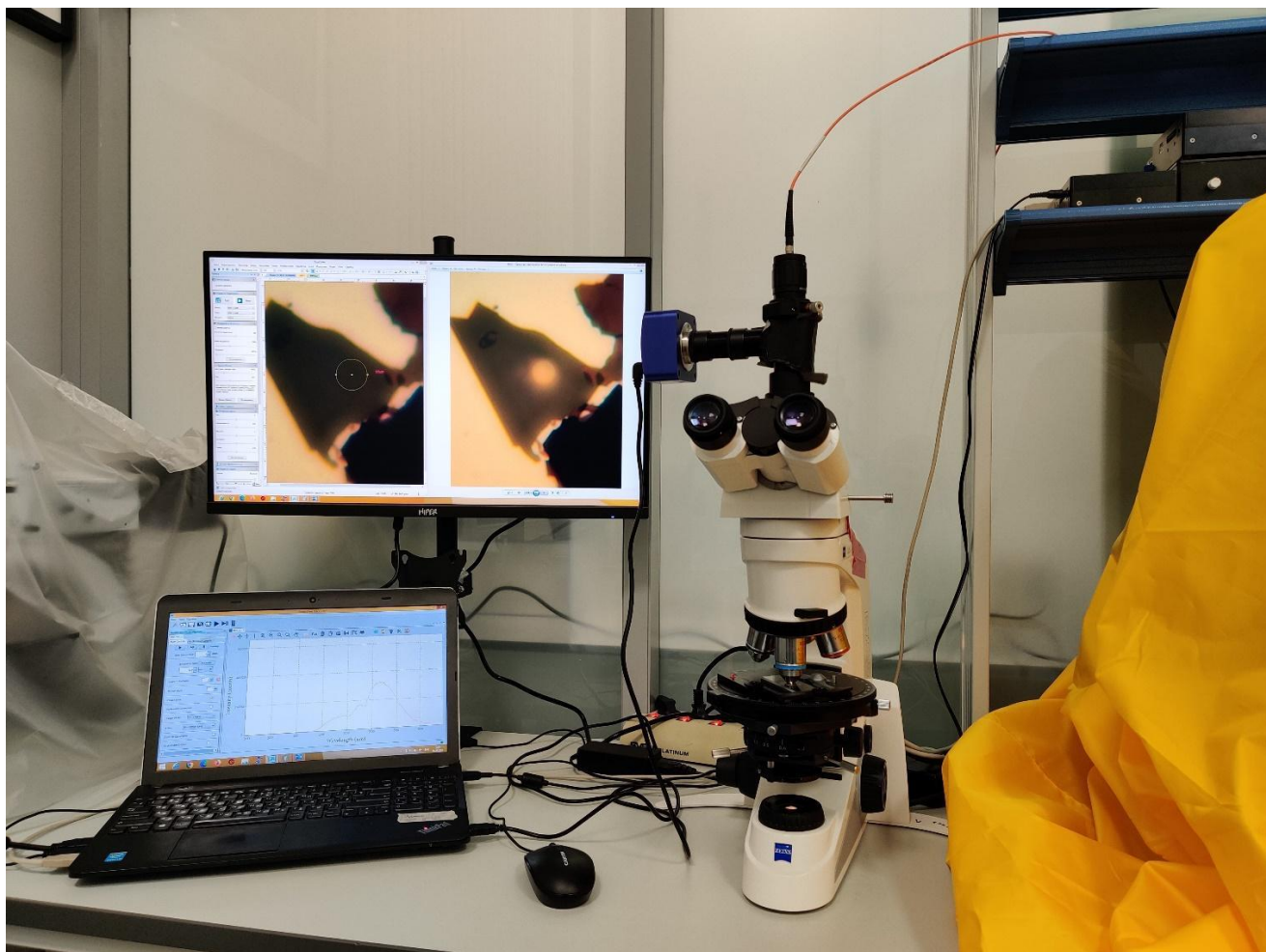


Рисунок 2.3 — Фото оптического микроскопа с приставкой для вывода оптического сигнала на спектрометр посредством оптического волокна, используемого в данной работе для исследования оптических свойств микрокристаллов  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  и других слоистых материалов, полученных методами механического расслоения.



## 2.5 Атомно-силовая микроскопия

В рамках исследования для определения морфологических характеристик ван-дер-ваальсовых материалов активно применялась атомно-силовая микроскопия (АСМ). АСМ является широко распространенным методом диагностики различных поверхностей. Данный вид микроскопии обладает существенными преимуществами перед традиционной оптической микроскопией, а также растровой электронной микроскопией (РЭМ), поскольку дает возможность извлекать информацию не только о латеральных размерах изучаемых объектов, но и о распределении высот их рельефа. В основе принципа работы АСМ лежит процесс сканирования исследуемой поверхности острым микрозондом (рисунок 2.4), находящимся в силовом взаимодействии с атомами поверхности образца.

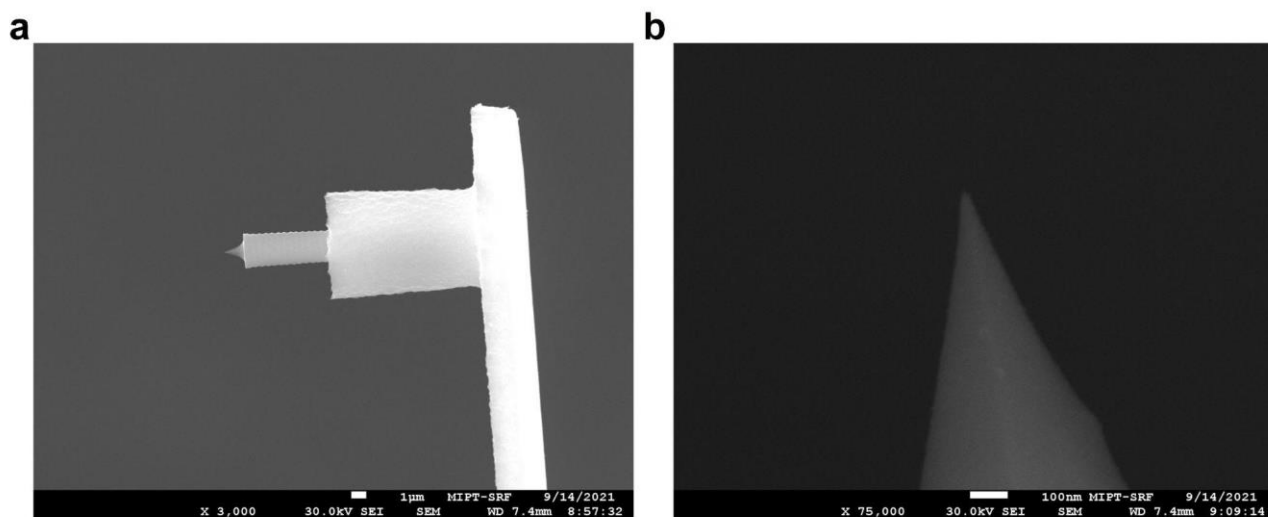


Рисунок 2.4 — Изображение зонда серии ETHALON HA\_NC полученное, с помощью растрового электронного микроскопа. Вид зонда с балкой кантилевера (a) и увеличенный вид кончика сбоку (b).

Данный процесс обеспечивается главным образом двумя техническими возможностями устройства: способностью перемещать образец по всем трем пространственным координатам (x,y,z) с высокой точностью позиционирования и умением быстро регистрировать малейшие изменения в силе взаимодействия зонда с поверхностью во времени.

Первая функция реализуется с помощью пьезосканера, перемещение которого осуществляется кристаллами, зависимость физических размеров которых, в силу пьезоэффекта, определяется подаваемым напряжением на их обкладки. Ввиду существующей зависимости между размером пьезокристалла и напряжением, с помощью калибровки возможно перемещение образца на заданные расстояния с точностью менее 0,1 нм.

Вторая функция — регистрация изменений в силе взаимодействия зонда и поверхности. Контакт с атомами на поверхности образца неизбежно приводит к механическому воздействию как на кончик зонда, так и на балку. Например, при прижатии зонда к поверхности, балка изгибается в силу законов упругости. Смещение кантилевера по нескольким осям регистрируется четырехсекционных фотодетектором отраженного лазерного луча с верхней отражающей стороны кантилевера (рисунок 2.5).

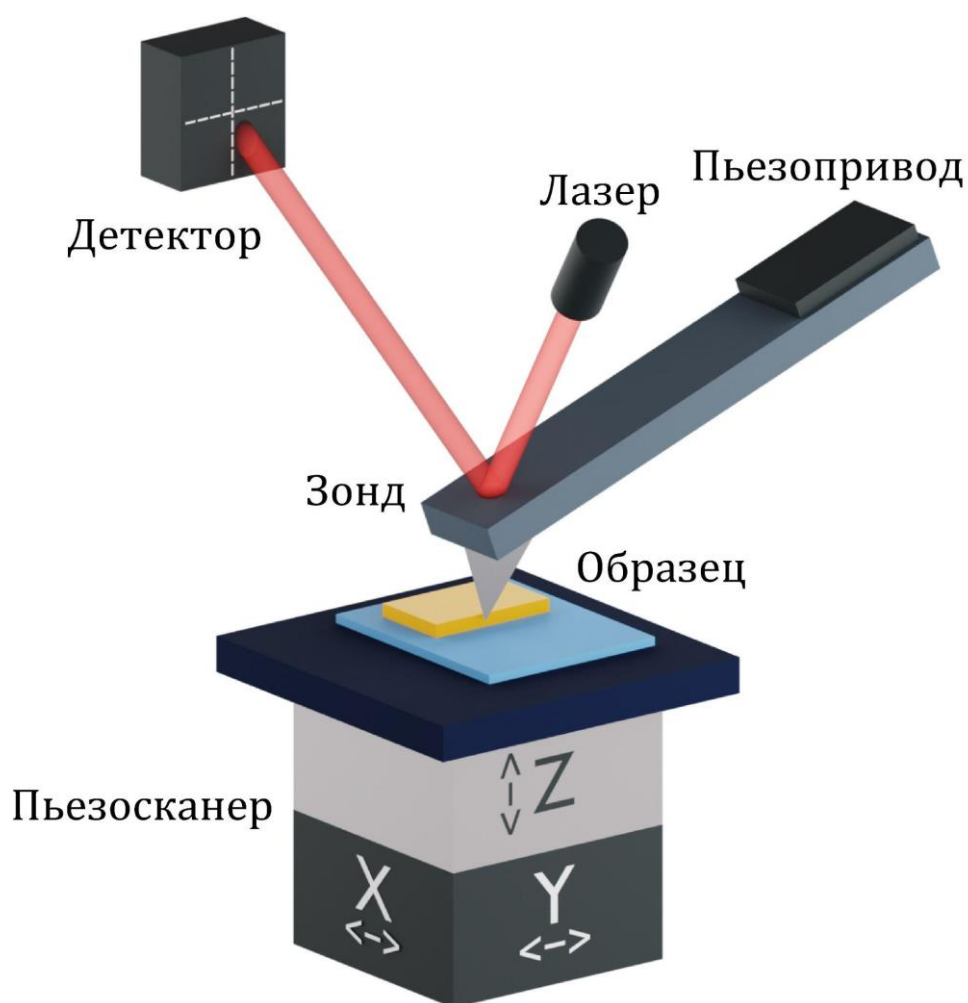


Рисунок 2.5 — Схема устройства атомно-силового микроскопа.

Данная конфигурация позволяет построочно сканировать поверхность, находящуюся в силовом контакте с зондом, при поддержании постоянной силы взаимодействия между ними и одновременно регистрировать эти перемещения. При таком сканировании кончик зонда огибает рельеф поверхности за счет изменений пространственной координаты по оси  $z$  так, чтобы изменения в силе взаимодействия зонда с поверхностью во времени были близки нулю. Механизм, осуществляющий передачу информации о начинающихся смещениях балки зонда, и соответствующая реакция сканера, которая препятствует этому смещению за счет изменения координаты образца по высоте, то есть изменения силы прижатия образца к зонду, называется обратной связью. Запись напряжений ( $V_x$ ,  $V_y$ ,  $V_z$ ),

подаваемых на сканер, с фиксированным шагом и последующий перевод их в координаты  $(x,y,z)$  при помощи заданных калибровочных параметров, позволяет получить карту, которая отражает реальную морфологию образца.

Сканер занимает ключевое место в конструкции сканирующего зондового микроскопа, поскольку именно он обеспечивает перемещение образца вдоль осей  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ . Чаще всего сканер изготавливают на базе пьезокерамических трубок, разделенных на соответствующие секции, каждая из которых контролируется подачей электрического напряжения. Однако точность этих перемещений серьезно ограничивается характерными свойствами пьезокерамических материалов, включая ползучесть и гистерезис [116]. Хотя существуют различные программные способы компенсации таких нежелательных эффектов [117], полностью устранить их воздействие обычно не удастся. Значительно повысить метрологическую точность в сканирующем зондовом микроскопе возможно путем интеграции датчиков перемещения, которые позволяют существенно снизить нелинейность отклика сканера и дрейф относительного положения зонда и образца. Благодаря этому существенно повышается точность воссоздания рельефа поверхности по оси  $Z$ .

Помимо сканирования с поддержанием постоянного уровня изгиба балки в условиях полного контакта зонда с поверхностью (контактный режим сканирования) существуют другие методы. Метод сканирования определяется методом регистрации силовых изменений в силе взаимодействия зонд-поверхность. При раскачке зонда на его резонансной частоте за счет механического контакта балки с пьезоэлементом, на который подается соответствующее переменное напряжение, амплитуда колебаний балки (пятна на детекторе от отраженного балкой лазерного луча) линейно зависит от расстояния от зонда до поверхности. Метод, при котором сканирование происходит с поддержанием

амплитуды колебаний зонда постоянной, называется полуконтактным методом сканирования.

Ключевым преимуществом полуконтактного режима представляется низкая травматизация как поверхности, так и зонда в процессе сканирования, что делает его предпочтительным для изучения рельефов поверхностей мягких материалов и биологических объектов. Однако в данном режиме влияние электростатических сил может существенно искажать результаты измерений, что снижает функциональность метода в отношении диэлектриков. Также обратная связь затрудняется из-за зависимости резонансной частоты от окружающей среды (воздух, жидкость) и механических свойств образца, неоднородно распределенных по поверхности, что может приводить к появлению автоколебаний в системе обратной связи.

В свою очередь для контактного режима характерно высокое пространственное разрешение с низким уровнем шума, обусловленного отсутствием динамических артефактов, связанных с колебаниями зонда. Влияние электростатических сил в данном режиме пренебрежительно мало относительно силы взаимодействия зонд-образец. Это делает контактный режим незаменимым для изучения атомной структуры жестких материалов, а также характеристики диэлектрических или полупроводниковых на непроводящих подложках образцов в том числе ван-дер-ваальсовых материалов, атомы которых ковалентно связаны в плоскости слоев.

В данной работе для определения толщины и морфологии поверхности плоских микрокристаллов, использовался микроскоп NTEGRA II фирмы NT-MDT Spectrum instruments (рисунок 2.6). Полный доступный диапазон сканирования прибора в такой конфигурации (X,Y,Z) – (100x100x10мкм). Для минимизации влияния электростатических сил от диэлектрических подложек оценка толщин кристаллов проводилась на основании топографических данных, полученных в

контактном режиме сканирования. Все измерения проводились в лабораторных условиях с использованием кремниевых зондов (ETALON, HA\_NC ScanSens) с радиусом кривизны головки  $<10$  нм, коэффициентом упругости  $3,5 \text{ Н м}^{-1}$  и резонансной частотой 140 кГц (рисунок 2.4). Для обработки изображений и количественного анализа использовалось программное обеспечение Gwyddion.

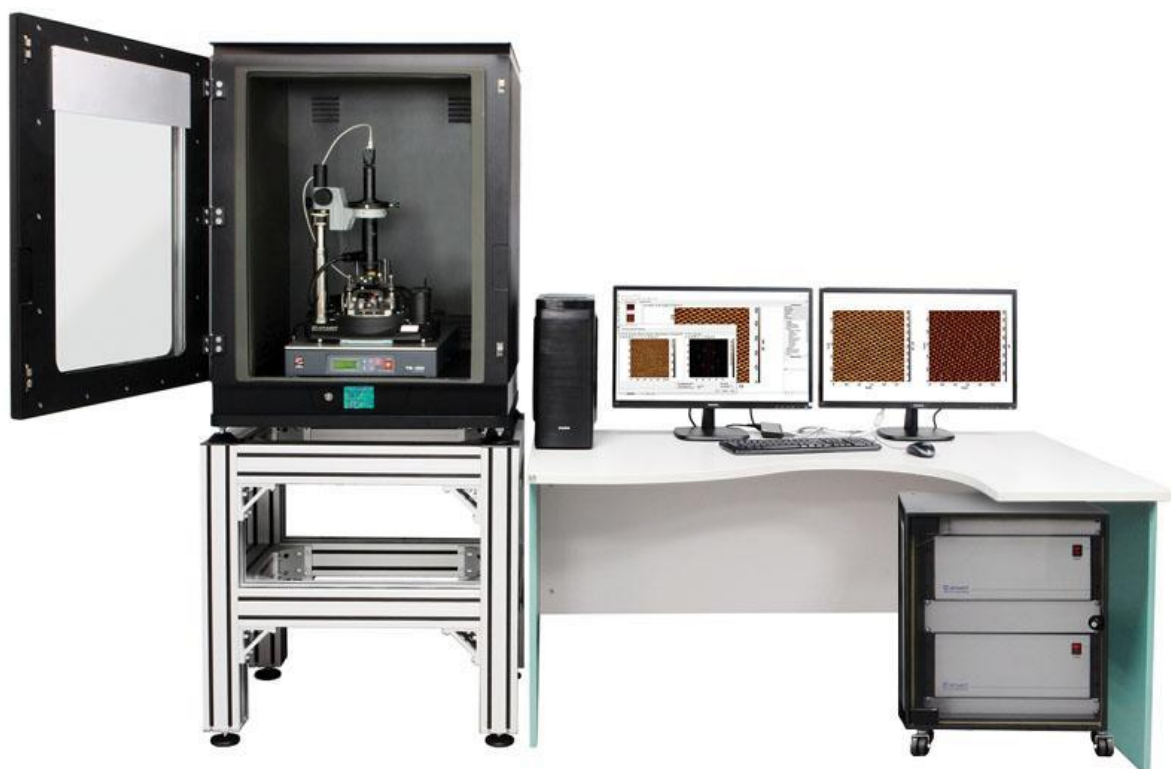


Рисунок 2.6 — Фото атомно-силового микроскопа NT-MDT NTEGRA II, используемого в данной работе для исследования оптических свойств микрокристаллов слоистых материалов. Рисунок заимствован с сайта [ntmdt-si.com](http://ntmdt-si.com).

Помимо пьезосканер, данный прибор оснащен емкостными датчиками регистрации перемещений сканера, который независимо оценивают перемещения сканера. Их конструкция основана на плоском конденсаторе, одна из обкладок которого жестко закреплена на свободном конце сканера, в то время как другая остается неподвижной. При изменении зазора между обкладками вследствие

срабатывания пьезоэлемента конденсатора меняется и емкость, а подключенная к нему электронная схема вырабатывает сигнал, величина которого обратно пропорциональна емкости. Допуская, что краевые эффекты и непараллельность пластин не оказывают значительного влияния, выходное напряжение можно считать пропорциональным величине зазора, а следовательно, и перемещению сканера вдоль соответствующей оси. Величина нелинейности данных датчиков не превышает 3% во всем рабочем диапазоне хода сканера, что позволяет проводить измерения микрокристаллов любых толщин в рамках рабочего диапазона сканера с верхней границей погрешности в 3% от измеряемой величины [118]. Такая точность позволяет уменьшить количество параметров аппроксимации, учитываемых в ходе анализа данных спектральной эллипсометрии и микроспектроскопии при моделировании оптических констант. Пример карты топографии кристалла  $As_2S_3$  измеренного в контактном режиме, и соответствующего профиля, отражающего толщину микрокристалла приведен на рисунке 2.7.

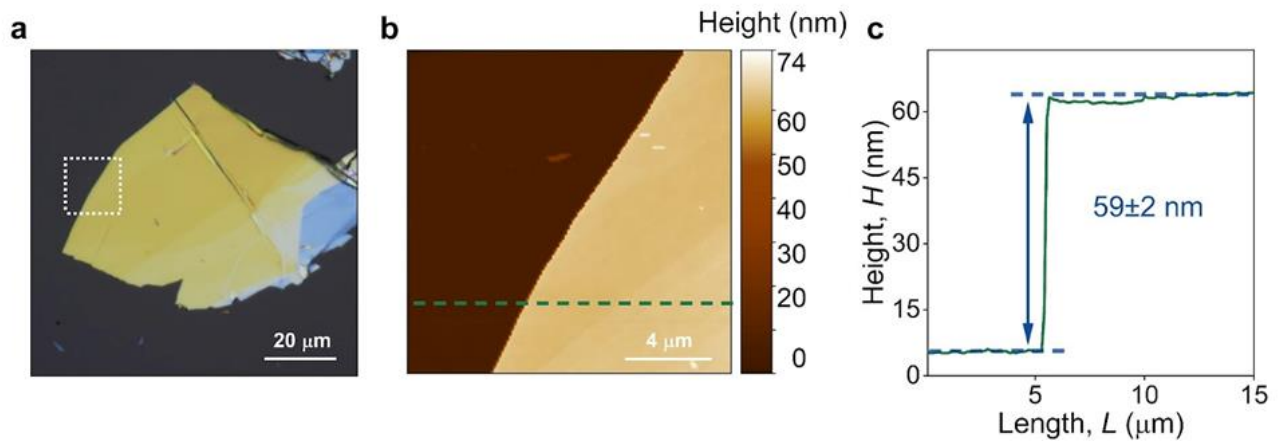


Рисунок 2.7 — Исследование  $\text{As}_2\text{S}_3$  методом AFM ( $t \approx 60\ \text{nm}$ ). Оптическое изображение кристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , нанесенного на стекло Schott (a). АСМ-изображение, соответствующее выделенной области на панели (b). Анализ поперечного сечения вдоль зеленой пунктирной линии (c).



## 2.6 Спектроскопия пропускания: анализ спектров

Для выражения интенсивности, пройденного луча через прозрачный кристалл на подложке из стекла, рассмотрим систему из трех сред с показателями преломления  $N_0$  (air)  $N_1$  (sample)  $N_2$  (substrate). Пройденный сквозь первый слой луч, помимо преломления ввиду разности показателей преломления сред  $N_0$  и  $N_1$ , испытывает переотражение внутри себя от двух границ  $N_1$ - $N_2$  и  $N_1$ - $N_0$  (Рисунок 2.8). При суперпозиции лучей формируется результирующая волна, чья амплитуда может усиливаться или ослабляться. В контексте рассматриваемой системы подающая волна, отраженная от поверхности образца, находится в суперпозиции с переотраженными лучами внутри слоя образца.

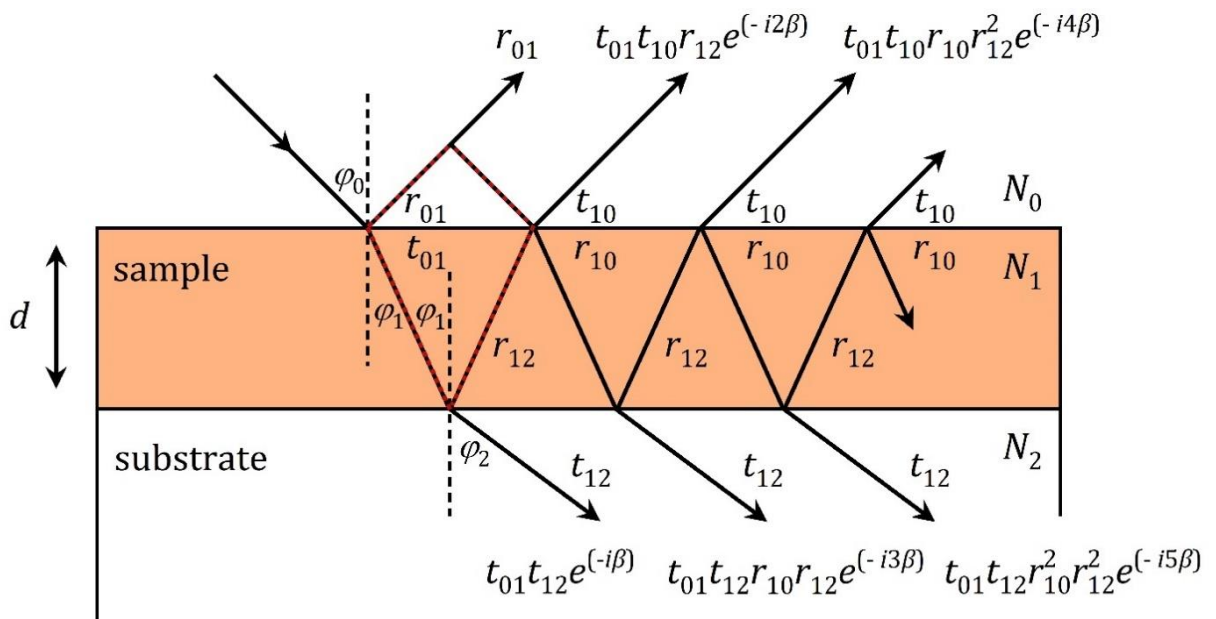


Рисунок 2.8 — Иллюстрация распространения света в двухслойной структуре образец-подложка. В данном рисунке  $r_{ij}$  и  $t_{ij}$  обозначает коэффициент амплитудного отражения и пропускания, соответственно.

Интенсивности пройденного и отраженного луча выражаются формулами как квадрат модуля амплитуды отраженного и пройденного лучей. В контексте рассматриваемой системы амплитудные коэффициенты отражения и пропускания лучей описываются формулами Френеля:

$$r_{012} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}} \quad t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}, \quad (2.1)$$

$$r_{01,p} = \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} \quad r_{01,s} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1}, \quad (2.2)$$

$$r_{12,p} = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2} \quad r_{12,s} = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_2 + N_2 \cos \varphi_2}, \quad (2.3)$$

$$t_{01,p} = \frac{2N_0 \cos \varphi_0}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} \quad t_{01,s} = \frac{2N_0 \cos \varphi_0}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1}, \quad (2.4)$$

$$t_{12,p} = \frac{2N_1 \cos \varphi_1}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2} \quad t_{12,s} = \frac{2N_1 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2}, \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_1 \cos \varphi_1 = \frac{2\pi d}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \cos^2 \varphi_0)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.6)$$

где  $N_0, N_1, N_2$  — комплексные показатели преломления воздуха, образца и подложки;  $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2$  — углы падения и отражения света в соответствующих средах,  $d$  — толщина образца;  $\lambda$  — длина волны света.

При обработке спектров пропускания плоских двуосных микрокристаллов рассматривается частный случай, при котором луч падает перпендикулярно плоскости слоев (угол падения равен 0, а поляризация излучения направлена вдоль одной из главных оптических осей кристалла). Мнимая часть показателей преломления слоев равна 0, а показатель преломления  $N_0$  близок к 1.

## 2.7 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Технология измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС), используемая в данном исследовании, представляет собой неразрушающий спектроскопический метод, позволяющий получить подробную информацию о химическом составе, молекулярной структуре и физических свойствах образца. Этот метод основан на явлении комбинационного рассеяния фотонов от монохроматического источника света в молекулах в материале, что приводит к сдвигу энергии рассеянных фотонов. Это явление в англоязычной литературе также известно как эффект Рамана или рамановское рассеяние света. Полученный спектр комбинационного рассеяния дает информацию о частотах колебаний и интенсивности молекулярных связей в образце, позволяя детально охарактеризовать его химический состав и структуру. Помимо этого, рамановское рассеяние света чувствительно к поляризации падающего излучения. Это свойство позволяет извлекать информацию о симметрии мод комбинационного рассеяния, а, следовательно, ориентации решетки анизотропных материалов [119–121].

В рамках данного исследования измерения спектров комбинационного рассеяния проводились с помощью конфокального сканирующего микроскопа Horiba LabRAM HR Evolution (HORIBA Ltd., Киото, Япония) на длине волны 632,8 нм, с использованием дифракционной решетки 1800 линий/мм, стократного объектива с числовой апертурой 0,9. Размер пятна составлял ~0,43 мкм при мощности лазера 3,5 мВт, а время накопления сигнала составляло не менее 10 с. КРС измерения проводились в контролируемой лабораторной среде, чтобы минимизировать влияние внешних факторов, таких как температура и влажность, на результаты измерений. На рисунке 2.9 представлено изображение измерительной установки.

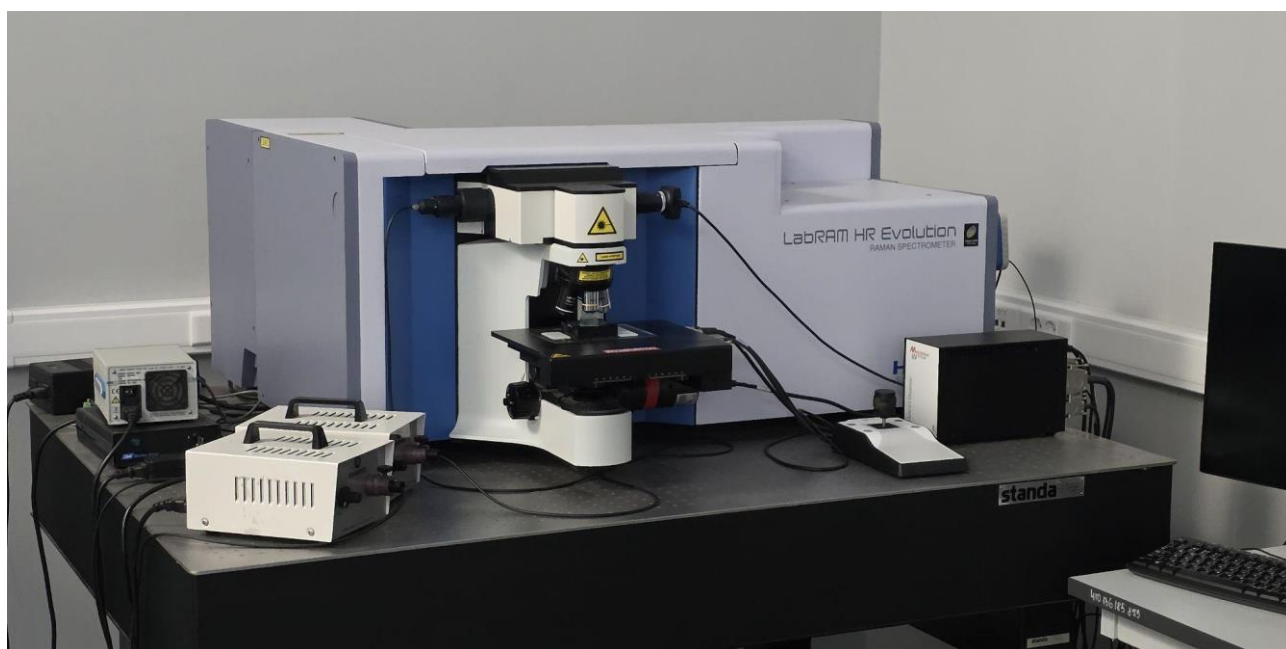


Рисунок 2.9 — Фото микроскопа со спектрометром, позволяющим изучать комбинационное рассеяние Horiba LabRAM HR Evolution.

## 2.8 Выводы

В этой главе представлено детальное описание ключевых методик получения и характеристики ван-дер-ваальсовых материалов, используемых в качестве объектов исследования в рамках данной диссертации. Также в работе были задействованы другие стандартные методики, которые не были включены в раздел в силу их широкой распространенности в контексте кристаллографической и химической характеристики материалов. Среди них: растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгеновская дифракция (РД), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЕДС). Достоверность результатов, полученных с применением этих методик, обусловлена использованием классических измерительных подходов и расчетных моделей, основанных на известных физических принципах.

### Глава 3. Определение оптических констант ван-дер-ваальсовых кристаллов

В данной главе представлен эффективный и точный подход получения оптических констант для слоистых материалов, прозрачных в видимом диапазоне длин волн. Метод основан на использовании поляризационной микроспектроскопии пропускания совместно с атомно-силовой микроскопией (АСМ) и спектроскопией комбинационного рассеяния. В рамках описанного подхода определяются оптические константы вдоль оптических (в том числе и показатель двулучепреломления) для микроскопических монокристаллов hBN и GeS<sub>2</sub>. Показано, что полученные результаты хорошо согласуются с данными, извлеченными методом спектроскопической эллипсометрии, подтверждая надежность и высокую точность используемой методики. Предлагаемый подход определения оптических констант существенно расширяет возможности по изучению оптических свойств слоистых кристаллов и их интеграции в современные фотонные устройства ввиду своей доступности и эффективности. Представленные результаты были опубликованы в 2024 году в журнале *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* [122].

#### 3.1 Определение оптических констант кристаллов изотропных в плоскости слоев

В данном подразделе рассмотрим в действии предлагаемый метод определения оптических констант в случае ван-дер-ваальсовых материалов изотропных в плоскости слоев. Методика основана на анализе спектров пропускания слоистых кристаллов. В качестве объекта для исследования был выбран кристалл гексагонального нитрида бора (hBN), оптические константы которого определены в работе [28]. Сначала методом механического расслоения,

описанным в предыдущей главе, были получены образцы плоских микроскопических монокристаллов (флейков) hBN на подложке стекла, оптические константы которого нам известны. Далее регистрировались спектры пропускания каждого отдельного микрокристалла с помощью системы для измерения спектров пропускания с микроскопических областей (рисунок 3.1). Данная установка позволяет регистрировать спектры пропускания флейков с латеральными размерами до 4 мкм в разных поляризационных конфигурациях анализатора и поляризатора. Также система позволяет получать поляризационные карты с разрешением по углу ориентации образца  $\varphi$ . Подробное описание методики измерения представлено в разделе “Материалы и методы”. В первую очередь для того, чтобы убедиться в изотропности образцов в плоскости, проводились тестовые измерения в параллельной и скрещенной конфигурациях поляризатора и анализатора при разных значениях угла ориентации образца  $\varphi$ . Для дальнейшего анализа и извлечения оптических констант использовались спектры полученных флейков, измеренные в параллельной конфигурации анализатора и поляризатора.

Ввиду прозрачности hBN во всем видимом диапазоне длин волн его оптические константы возможно описать простой моделью Коши:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2}, \quad (3.1)$$

где  $A$ ,  $B$  параметры аппроксимации  $n(\lambda)$ . В рамках предлагаемой методики спектры пропускания нескольких микрокристаллов hBN одновременно аппроксимируются модельными спектрами пропускания рассчитанными с помощью формул Френеля, в которых показатель преломления един для каждого образца и описывается моделью Коши. Для повышения точности измерений и устранения толщины как аппроксимируемого параметра в модели и, следовательно, повышения точности определения показателя преломления дополнительно проводятся определение

толщин полученных плоских микрокристаллов с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рисунок 3.1).

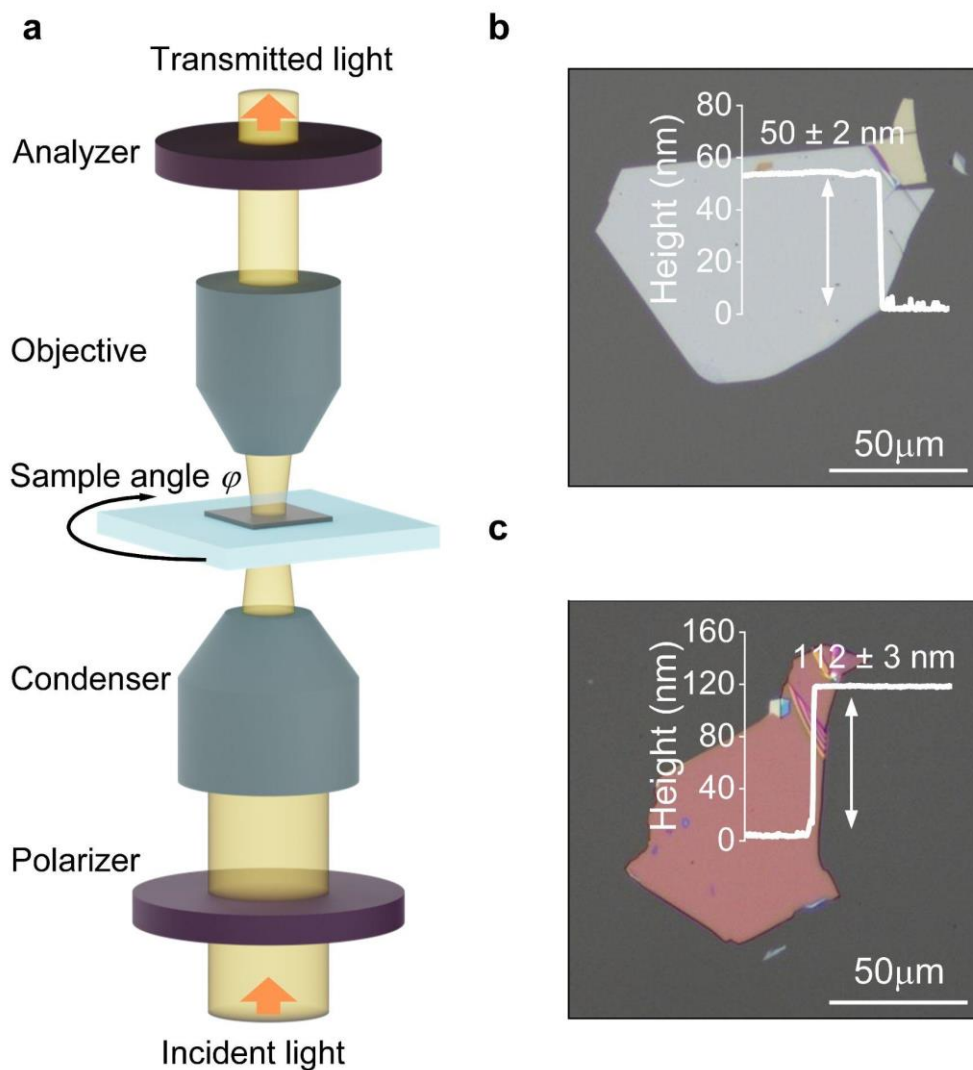


Рисунок 3.1 — Схематическое представление экспериментальной установки для измерения спектров пропускания в параллельной конфигурации поляризатора и анализатора (a). Оптические изображения кристаллов hBN различной толщины.

Вставки демонстрируют соответствующие топографические профили, полученные методом АСМ (b,c).

Рисунок 3.2 демонстрирует спектры пропускания для двух кристаллов hBN толщиной 50 и 112 нм. Итоговые модельные кривые обозначены пунктирными линиями. Получены описываемым в данном разделе методом оптические константы были сопоставлены с данными спектроскопической эллипсометрии [28].

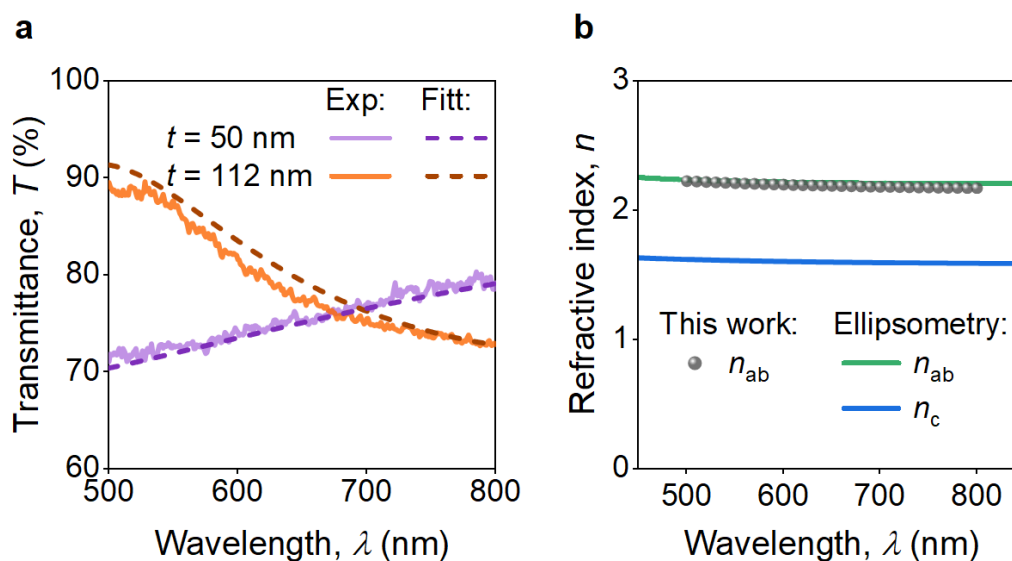


Рисунок 3.2 — Экспериментально измеренные спектры пропускания (сплошные линии) для плоских кристаллов толщиной 50 нм и 112 нм и их теоретические аппроксимации (пунктирные линии) (a). Сопоставление найденного показателя преломления (черные точки) с данными спектроскопической эллипсометрии (сплошные линии) (b).

По мере увеличения количества плоских кристаллов различной толщины в системе результаты, полученные с использованием предложенной модели, становятся более согласованными с данными спектральной эллипсометрии. Аналогичная закономерность прослеживается при сравнении результатов анализа, в котором толщина кристалла рассматривается либо как известный параметр, либо как аппроксимационный параметр модели. Таким образом, фиксированные значения толщины, определенные с помощью АСМ, привели к лучшему



соответствию с данными эллипсометрии. Следовательно, применение атомно-силовой микроскопии в сочетании с анализом нескольких образцов может значительно повысить точность определения оптических констант.

### **3.2 Определение оптических констант кристаллов анизотропных плоскости слоев**

В ряде случаев ван-дер-ваальсовы материалы могут обладать более сложной кристаллической структурой, например, орторомбической, моноклинной или тригональной. Когда кристаллографические оси не являются взаимно перпендикулярными, тензор показателя преломления содержит смешанные вклады от разных кристаллографических направлений, что затрудняет определение оптических констант.

Тогда тензор показателя преломления в кристаллографической системе координат принимает вид  $(n_a, n_b, n_c)$ . Если исследуемая кристаллографическая решетка не имеет больших отклонений от ортогональной, то численная оценка плоскостной анизотропии (компонент тензора вдоль осей, лежащих в плоскости слоев) становится возможной с помощью методов поляризационной микроспектроскопии пропускания. В данном подразделе для демонстрации метода определяются оптические константы дисульфида германия ( $\text{GeS}_2$ ).

Для начала важно определить ориентацию кристалла, чтобы сделать привязку главных оптических осей тензора показателя преломления к кристаллографическим осям. Для определения кристаллографической ориентации микроскопических монокристаллов  $\text{GeS}_2$  был использован метод поляризационно-зависимой спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались при ориентации образца под углами от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  с шагом в  $20^\circ$ , при этом столик поворачивался между параллельно ориентированными

поляризатором и анализатором. На рисунке 3.3 представлена карта, отражающая зависимость КРС-отклика от угла ориентации поляризации падающего луча для одного из флейков  $\text{GeS}_2$ , используемого в данной работе. Известно, что форма зависимости интенсивности линий КРС линий, как правило, имеет фиксированное положение относительно направлений кристаллографических осей. В рамках данного подхода были вычислены интенсивности  $I(\theta)$  для линии на  $345 \text{ см}^{-1}$  и построена их полярная диаграмма (рисунок 3.4). Гантелеобразная форма пика на  $345 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о его принадлежности к моде  $A_g$ , что дает возможность использовать следующее выражение для аппроксимации полярного графика [123]:

$$I(\theta) = (c_1 \cos^2(\theta - \theta_0) + c_2 \sin^2(\theta - \theta_0))^2, \quad (3.2)$$

В данном выражении  $I(\theta)$  соответствует интенсивности КРС-линии, зависящей от угла;  $\theta$  — угол образца, определяющий взаимное расположение одной из кристаллографических осей и поляризации падающего лазерного луча;  $c_1$  и  $c_2$  — параметры аппроксимации. Кристаллографические оси расположены под углами  $\theta_0$  и  $\theta_0 + 90^\circ$ . Максимальная интенсивность КРС-пика на  $345 \text{ см}^{-1}$  наблюдается, когда поляризация падающего лазерного излучения ориентирована вдоль  $b$ -оси  $\text{GeS}_2$ . Анализ аппроксимации экспериментальных данных позволил определить ориентацию кристаллографических осей материала. Пунктирные красная и зеленая линии обозначают положения осей  $a$  и  $b$ , соответственно (рисунок 3.3).

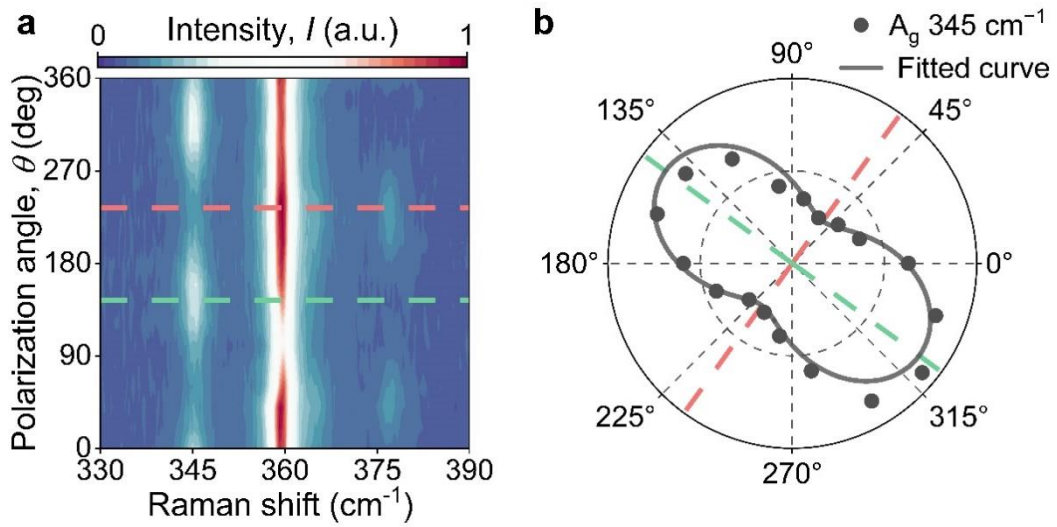


Рисунок 3.3 — Определение направлений кристаллографических осей в  $\text{GeS}_2$ .

Карта спектров КРС при разных значениях угла поляризации падающего излучения (а). Полярная диаграмма измеренных (точки) и аппроксимированных (сплошная кривая) интенсивностей линии  $A_g$  ( $345 \text{ cm}^{-1}$ ) (б). Красной и зеленой пунктирными линиями отмечены направления осей  $a$  и  $b$ .

Следующим этапом является определение спектра пропускания света, поляризованного вдоль кристаллографических осей в плоскости образца. С этой целью были проведены измерения пропускания для различных поляризаций падающего света в конфигурации с параллельными поляризатором и анализатором. Посредством вращения образца на подвижном столике регистрировались спектры пропускания с шагом  $5^\circ$  в диапазоне от  $0^\circ$  до  $180^\circ$ . Рисунок 3.4 отражает полученная карта спектров пропускания, которая демонстрирует анизотропный оптический отклик для плоского микрокристалла  $\text{GeS}_2$ . Далее была построена зависимость пропускания от угла вращения для каждой длины волны  $\lambda$  и аппроксимирована формулой:

$$T(\varphi) = \left( \frac{E}{E_0} \right)^2 = |a \cos^2(\varphi - \varphi_0) + b \sin^2(\varphi - \varphi_0) e^{i\Delta\alpha}|^2 =$$

$$= a^2 \cos^4(\varphi - \varphi_0) + b^2 \sin^4(\varphi - \varphi_0) + 2ab \cos^2(\varphi - \varphi_0) \sin^2(\varphi - \varphi_0) \cos \Delta\alpha, \quad (3.3)$$

где  $T(\varphi)$  — пропускание при заданной длине волны,  $\Delta\alpha$  — фазовое запаздывание. Параметры  $\varphi_0$  и  $\varphi_0 + 90^\circ$  задают ориентацию главных оптических осей, а  $a^2$  и  $b^2$  характеризуют пропускание для поляризаций вдоль этих осей. Репрезентативные результаты аппроксимации спектров пропускания для  $\lambda = 600$  и  $700$  нм с положениями главных оптических осей, обозначенных пунктиром, приведены на Рисунке 3.4. В завершение направления оптических и кристаллографических осей были совмещены, что позволило определить спектры пропускания  $T_a$  и  $T_b$ , для поляризаций, параллельных соответствующим кристаллографическим осям.

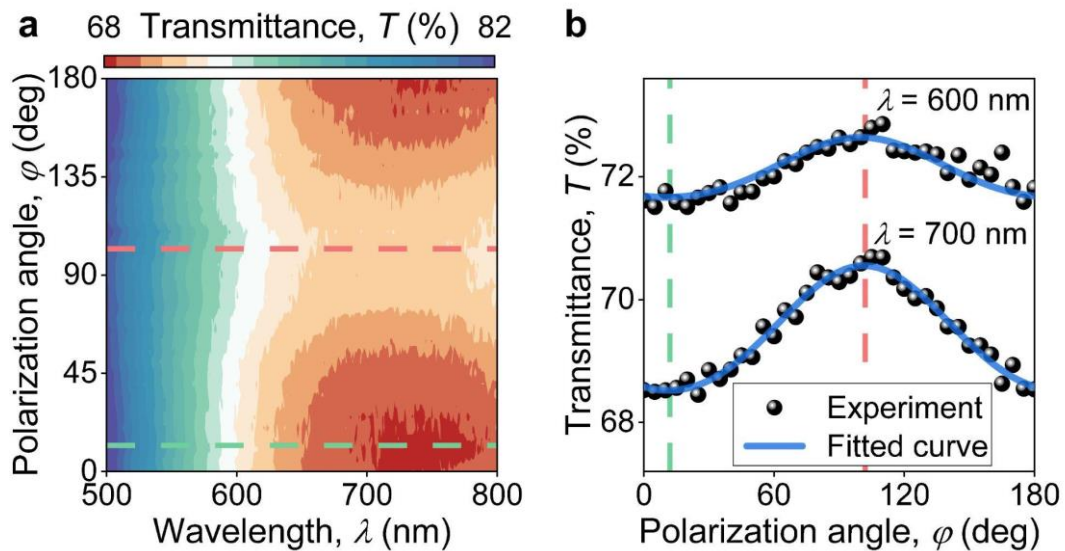


Рисунок 3.4 — Определение направлений осей оптического тензора показателя преломления в  $\text{GeS}_2$ . Карта спектров пропускания при разных значениях угла поляризации падающего излучения (a). Репрезентативные спектры пропускания при длинах волн  $\lambda = 600$  нм и  $700$  нм в зависимости от угла поляризации (b).

Посредством применения описанной методики были получены спектры пропускания для  $a$ - и  $b$ -осей нескольких кристаллов, после чего проведена их одновременная аппроксимация с использованием оптических констант. На рисунке 3.5 представлены результирующие спектры  $T_a$  и  $T_b$  и соответствующие аппроксимирующие кривые для кристаллов  $\text{GeS}_2$  толщиной 81, 149 и 330 нм и

полученные оптические константы на основе измерений пропускания в сравнении с данными спектральной эллипсометрии [123]. Высокая степень соответствия результатов ( $< 3\%$ ) подтверждает точность применяемого метода.

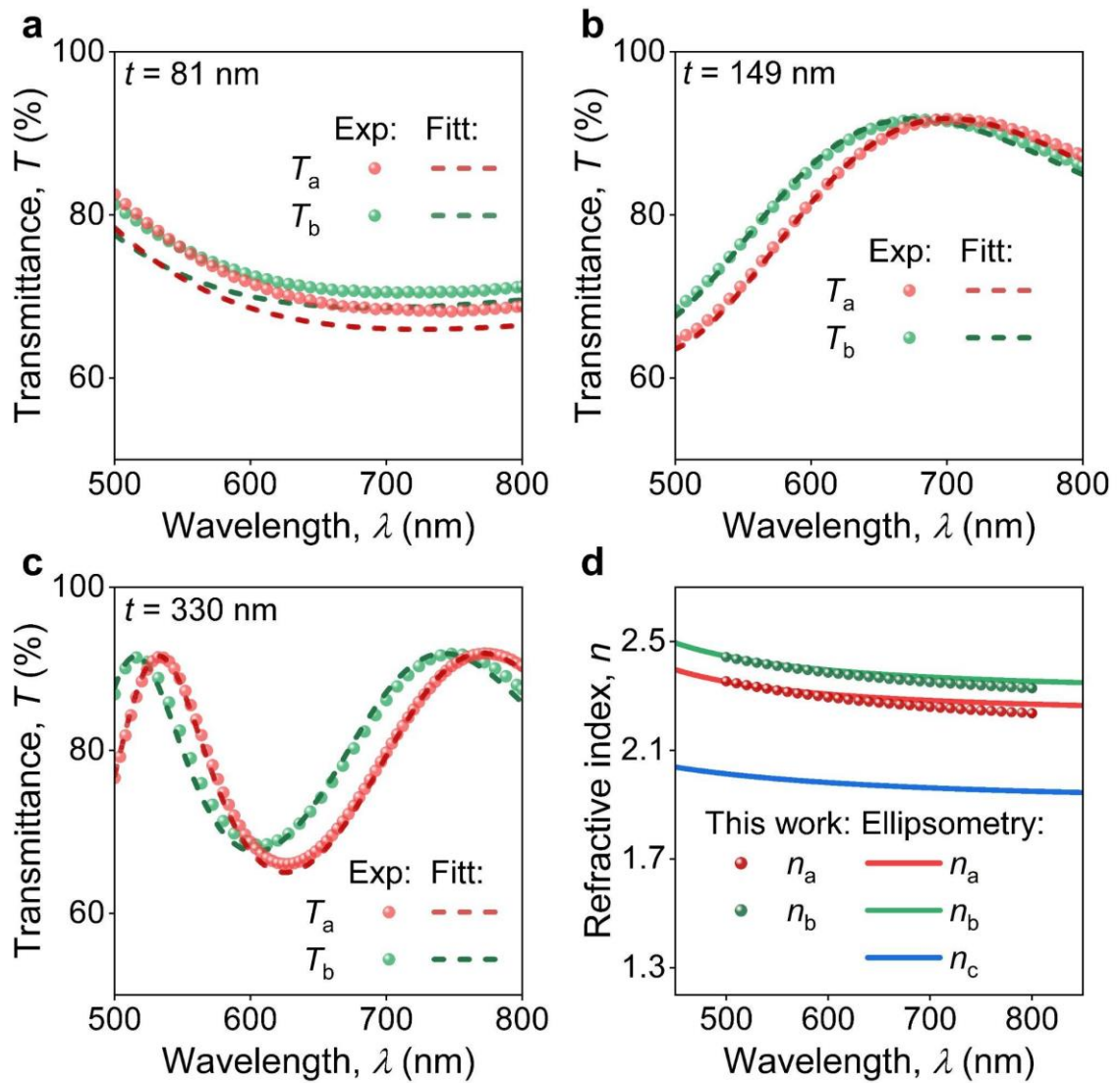


Рисунок 3.5 — Экспериментально измеренные спектры пропускания (сплошные линии) для плоских кристаллов толщиной 81, 149 и 330 нм и их теоретические аппроксимации (пунктирные линии) (a,b,c). Сопоставление найденного показателя преломления (цветные точки) с данными спектроскопической эллипсометрии (сплошные линии) (d).

### 3.3 Выводы

Двулучепреломление является определяющим параметром в работе многих оптических устройств, среди которых выделяются поляризаторы и волновые пластинки. Значимость данного параметра обуславливает необходимость активного исследования анизотропных материалов с целью расширения их применения. Одним из наиболее интересных классов материалов в этом контексте являются слоистые кристаллы. Их сложная слоистая структура может приводить к высокой двуосной оптической анизотропии, а также обеспечивает легкость задания правильной ориентации при изготовлении микроскопических кристаллов, так как правильный срез формируется естественным и воспроизводимым образом в процессе механического расщепления. Однако до сих пор остается нерешенной проблема создания доступных и высокоточных инструментов для измерения оптических параметров микроскопических пластин ван-дер-ваальсовых материалов.

В данной главе представлен быстрый и эффективный метод определения и верификации оптических констант прозрачных ван-дер-ваальсовых материалов. Разработанный метод позволяет определять главные оптические оси тензора показателя преломления, параллельные слоям кристаллов, а также оптические константы для соответствующих компонент в диапазоне длин волн от 500 до 800 нм посредством объединения методик микроспектроскопии пропускания и атомно-силовой микроскопии. Также с помощью полученной методики можно производить оценку толщин прозрачных микрокристаллов с известными оптическими константами путем обработки их спектров пропускания.

## Глава 4. Широкополосные оптические свойства дисульфида германия

Данная глава посвящена экспериментальному определению полного тензора показателя преломления ван-дер-ваальсового дисульфида германия ( $\text{GeS}_2$ ) в широком диапазоне от ультрафиолета (250 нм) до ближнего инфракрасного диапазона длин волн (1700 нм) с последующей численной оценкой его потенциала для применения в устройствах нанопотоники. Представленные результаты опубликованы в 2025 году в журнале *Light: Science & Applications* [123]. В работе использовалась передовая техника спектральной эллипсометрии с перекрестной верификацией методами поляризационно-зависимой спектроскопии в видимом диапазоне длин волн, которые подробно изложены во второй и третьей главах.

### 4.1 Характеризация кристаллографической структуры и химического состава дисульфида германия

Поскольку точная кристаллографическая информация имеет большое значение для первопринципных расчетов, в работе использовались уточненные данные кристаллической решетки, полученные в ходе рентгеноструктурного анализа объемного кристалла  $\text{GeS}_2$  с использованием методов рентгеновской дифракции (РД) [123]. Извлеченные данные подтверждают, что кристалл  $\text{GeS}_2$  характеризуется пространственной группой  $P2_1/c$ . Согласно уточненным данным  $\text{GeS}_2$  имеет следующие параметры решетки:  $a = 6,6946(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,037(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,423(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90,935(7)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Полный набор кристаллографических данных по дисульфиду германия зарегистрирован в Кембриджском центре кристаллографических данных под идентификатором CSD 2363955 (Cambridge Structural Database [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)). На рисунке 4.1 приведено изображение полученной в результате РД измерений



кристаллографической структуры в двух проекциях: вдоль и перпендикулярно ван-дер-ваальсовым слоям.

На рисунке 4.1b продемонстрировано оптическое изображение объемного кристалла  $\text{GeS}_2$ , используемого в работе. Как показано на рисунке 4.1c, объемный кристалл  $\text{GeS}_2$  может быть слоен вплоть до отдельного одиночного слоя. Согласно данным о кристаллической структуре, толщина монослоя  $\text{GeS}_2$  составляет половину элементарной ячейки вдоль оси  $c$  ( $t \approx 0,5 \times 1,14 \text{ нм} = 0,57 \text{ нм}$ ). При этом, исходя из данных атомно-силовой микроскопии (АСМ) о высоте ступени (см. вставку на рисунке 4.1c), толщина почти вдвое превышает расчетное значение. Несмотря на завышенные значения предполагается отслоение именно монослоя  $\text{GeS}_2$ . Аналогичное несоответствие между измеренной (0,87 нм) и ожидаемой толщинами, полученное при АСМ-исследованиях других двумерных материалов, рассматривается как следствие особенностей взаимодействий зонда с поверхностью.

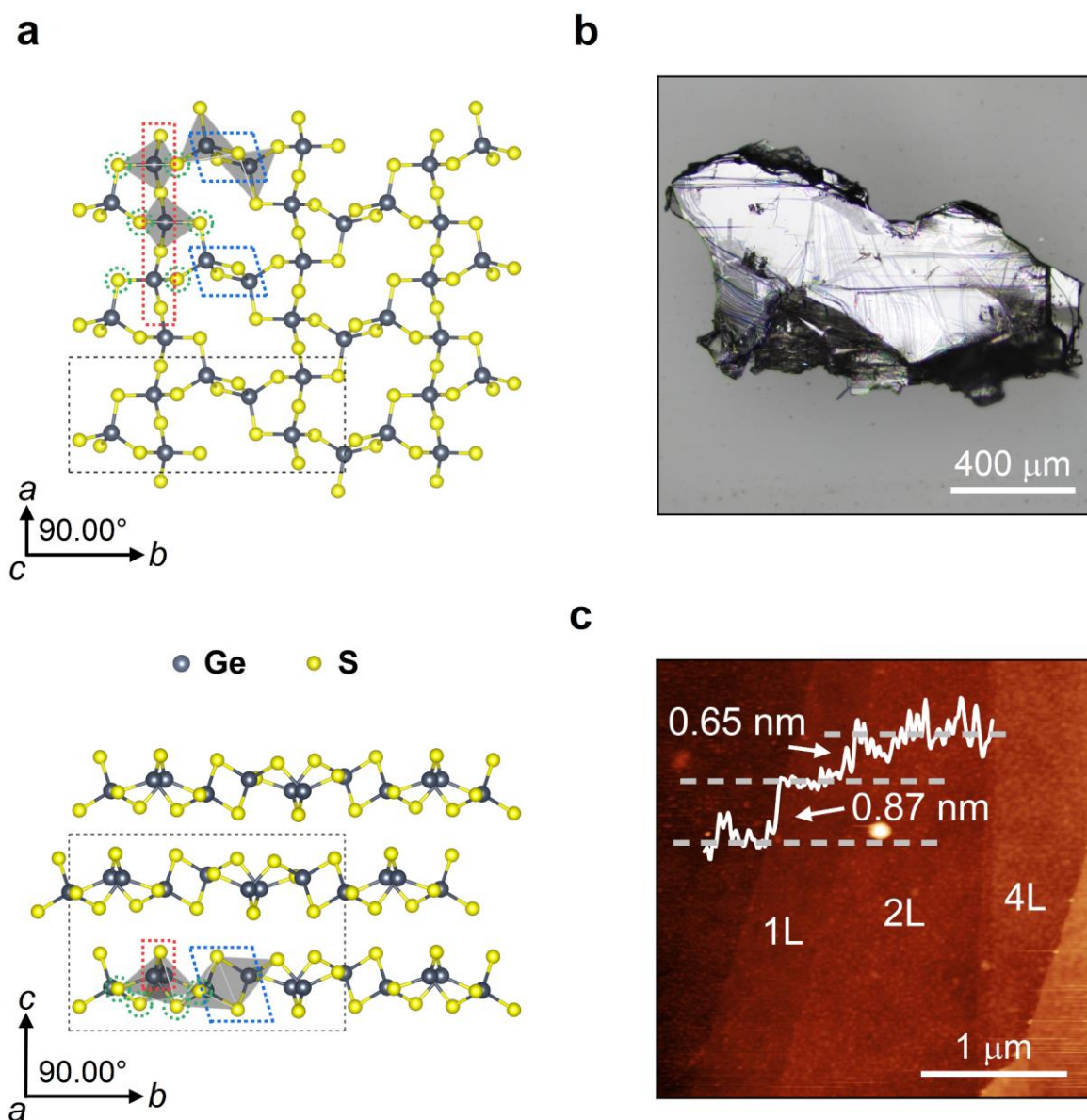


Рисунок 4.1 — (a) Моноклинная структура одного слоя  $\text{GeS}_2$  вдоль оси  $c$  (верхний рисунок) и слоев объемного кристалла вдоль оси  $a$  (нижний рисунок). Черная пунктирная рамка обозначает элементарную ячейку. (b) Оптическое изображение объёмного кристалла  $\text{GeS}_2$ . (c) АСМ-изображение топографии микрокристалла  $\text{GeS}_2$ , демонстрирующее присутствие одиночного слоя  $\text{GeS}_2$ .

Для подтверждения кристаллической структуры микрокристаллов  $\text{GeS}_2$  были проведены исследования с помощью электронной дифракции на выбранной области. На рисунке 4.2a показано оптическое изображение образца  $\text{GeS}_2$ , перенесенного на специальную мембрану для исследований в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Полученная дифракционная картина представлена на рисунке 4.2b. Чтобы сопоставить экспериментальные данные с теоретическими расчетами, поверх имеющейся картины было произведено наложение дифрактограммы, рассчитанной на основе данных по кристаллической структуре  $\text{GeS}_2$ . Хорошее согласование между экспериментальным и теоретическим паттернами свидетельствует о хорошем качестве кристаллов и подтверждает правильность структуры  $\text{GeS}_2$ .

Кроме того, для оценки состава исследуемых пластинок  $\text{GeS}_2$  и проверки их стехиометрии была применена рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (ЕДС). В ходе анализа относительное содержание элементов в образцах определялось путем обработки интенсивностей соответствующих пиков в спектре ЕДС. Как следует из ЕДС-спектра, представленного на рисунке 4.2d, концентрации германия и серы в исследованных пластинках составили 35,9% и 64,1% соответственно. Данные значения хорошо совпадают с ожидаемым стехиометрическим соотношением атомных концентраций дисульфида германия (1:2) и указывают на высокое качество и однородность состава полученных образцов.

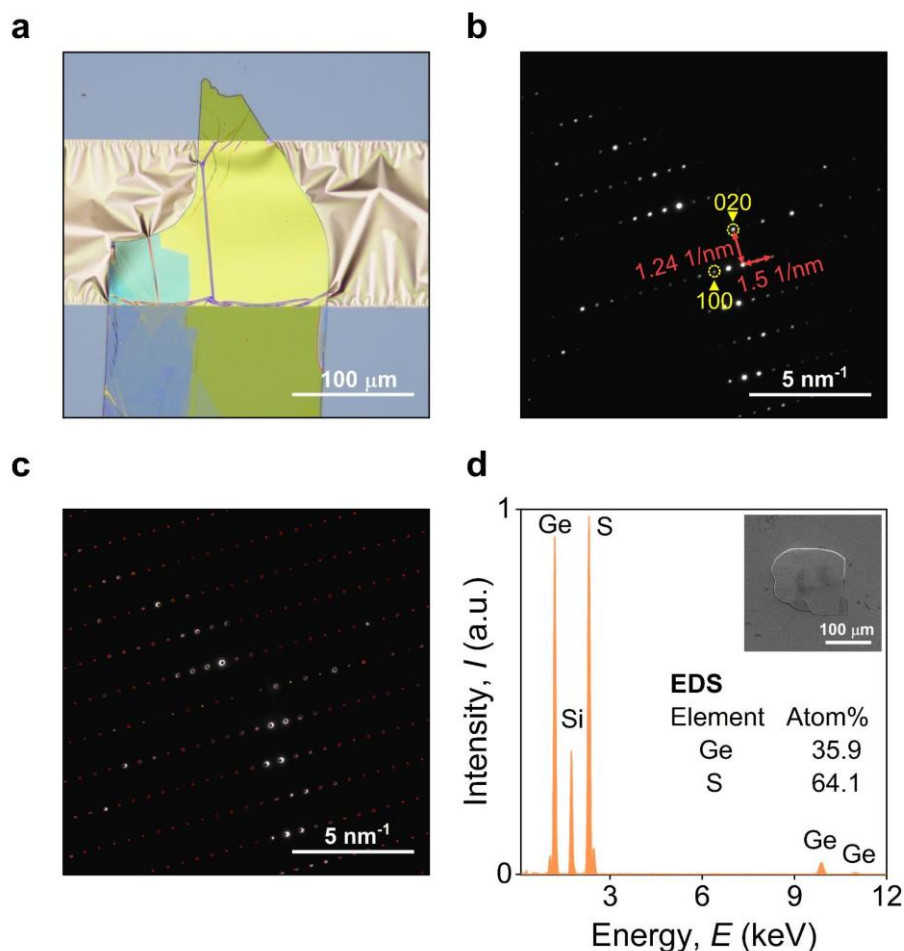


Рисунок 4.2 — (a) Оптическое изображение микрокристалла GeS<sub>2</sub>, перенесенного на мембрану для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). (b) Экспериментальная картина дифракции электронов, полученная для выбранной области на поверхности кристалла. (c) Сравнение экспериментальной картины с симуляцией, основанной на рентгеноструктурных данных (цветные точки наложены на экспериментальное изображение). (d) Характеризация микрокристаллов GeS<sub>2</sub> методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Вставка показывает изображение изучаемого методами EDS образца GeS<sub>2</sub>, полученное с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ).

## 4.2 Определение оптических констант дисульфида германия

Для моноклинных кристаллов характерна сложная форма диэлектрического тензора. Поскольку кристаллографические оси в общем случае не являются взаимно перпендикулярными, в декартовом представлении диэлектрический тензор содержит смешанные вклады от разных кристаллографических направлений, что затрудняет определение оптических констант. Однако у дисульфида германия ( $\text{GeS}_2$ ) моноклинный угол  $\beta$  равен  $90,935^\circ$ , что практически не отличимо от  $90^\circ$ . В связи с этим  $\text{GeS}_2$  будет рассматриваться как орторомбический кристалл, для которого характерна диагональная форма диэлектрического тензора.

Для исследования оптических свойств использовались плоские микрокристаллы  $\text{GeS}_2$ , отслоенные из объемного кристалла на подложки из кремния (Si) и стекла Schott с заранее определенными оптическими константами. Для повышения точности анализировались данные от нескольких кристаллов разной толщины, которая измерялась методами атомно-силовой микроскопии. Чтобы привязать значения диагональных элементов тензора показателя преломления к кристаллографическим направлениям, у исследуемых микрокристаллов была выявлена ориентация осей  $a$  и  $b$  методом поляризационно-зависимой спектроскопии КРС, детально описанным в предыдущей главе. Затем, для определения оптических констант образцы с уже известными толщинами и ориентациями кристаллографических осей характеризовались посредством поляризационно-зависимой микроспектроскопии пропускания и спектроскопической эллипсометрии. Анализ спектров пропускания позволил определить направления главных оптических осей в кристаллах  $\text{GeS}_2$  с последующей привязкой к заранее найденным направлениям осей  $a$  и  $b$ . На рисунке 4.3 и рисунке 4.4 представлены спектры значений  $\Psi$  и  $\Delta$  вдоль осей  $a$  и  $b$

при углах  $45^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $55^\circ$ , а также результат их аппроксимации, сделанной с использованием модели, описанной в разделе “Материалы и методы”.

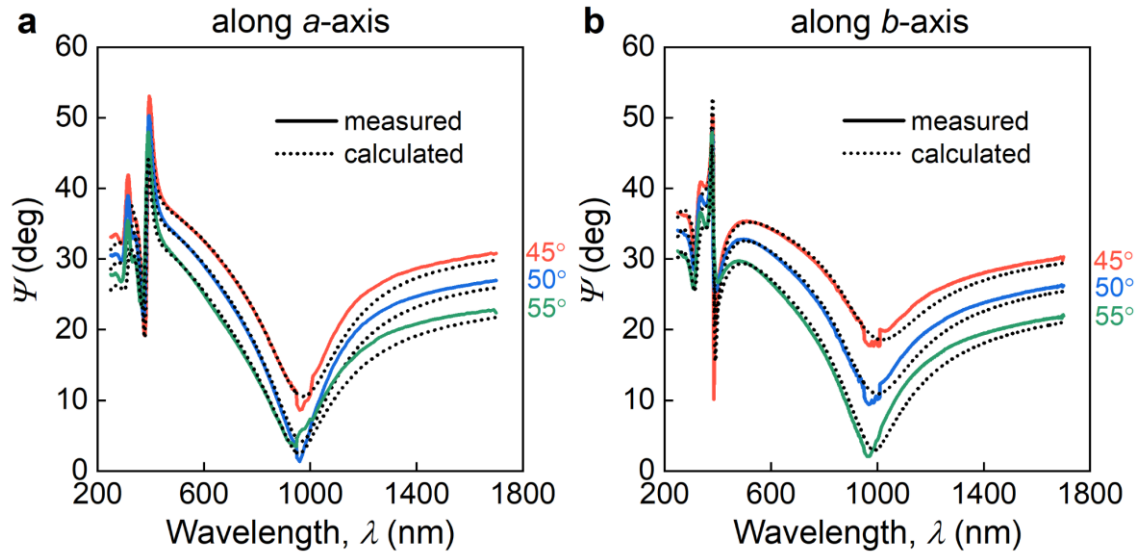


Рисунок 4.3 — Экспериментальные и аппроксимационные значения эллипсометрического параметра  $\Psi$  вдоль кристаллографических осей: (a) — ось  $a$  и (b) — ось  $b$ .

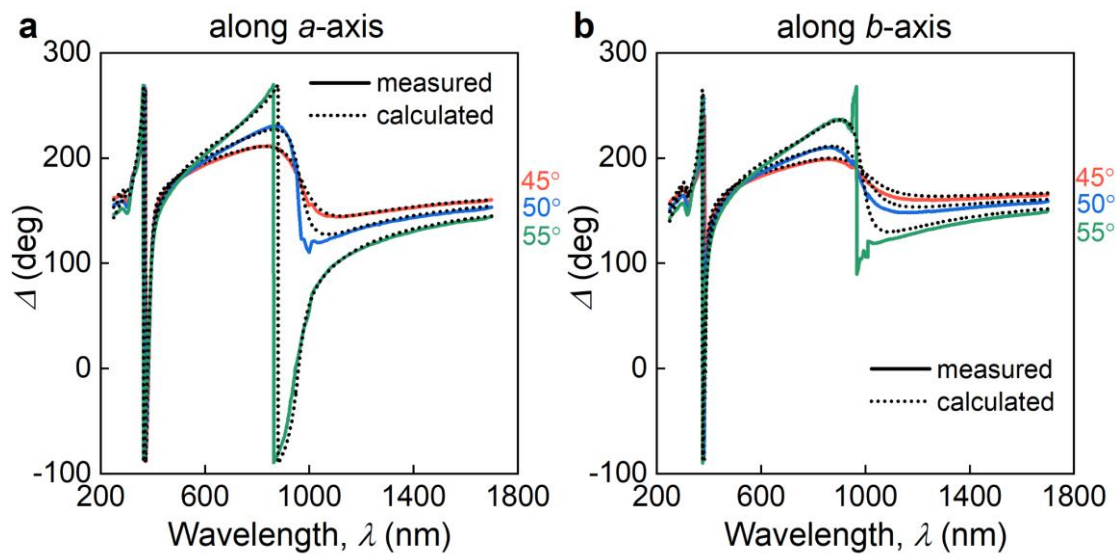


Рисунок 4.4 — Экспериментальные и аппроксимационные значения амплитуды эллипсометрического параметра  $\Delta$  вдоль кристаллографических осей: (a) — ось  $a$  и (b) — ось  $b$ .

На основе измеренных эллипсометрических спектров были получены оптические константы (рисунок 4.5а). Во вставке к рисунку 3а представлены значения двулучепреломления между показателями преломления вдоль осей, лежащих в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев  $\text{GeS}_2$  и между оптическими константами вдоль осей  $b$  и  $c$ . Теоретическое моделирование, основанное на расчетах из первых принципов, было использовано для верификации экспериментальных данных и отражено на рисунке 4.5а в виде пунктирных линий [123]. Наблюдается хорошее качественное согласие между рассчитанными и экспериментальными кривыми, что подтверждает корректность полученных результатов.

Помимо этого, на основе кристаллографической структуры, полученной методом рентгеновской дифракции, был рассчитан тензор диэлектрической проницаемости из первых принципов. Согласно данным на рисунке 3а, экспериментальные значения показателя преломления  $n$  и двулучепреломления  $\Delta n$  хорошо согласуются с расчетными оценками.

Для перекрестной верификации проводилось сравнение экспериментальных данных со спектрами пропускания плоских микрокристаллов  $\text{GeS}_2$  различных толщин на стекле при разных ориентациях поляризации падающего излучения. Для этого были построены характерные карты спектров пропускания при соосном расположении поляризатора и анализатора. Затем были вычислены и построены соответствующие спектры пропускания на основе определенных оптических констант (раздел Методы). На рисунке 4.5b и рисунке 4.5c приведены экспериментальные и рассчитанные карты пропускания в параллельной поляризованной конфигурации для образца толщиной 151 нм. Расчетные спектры демонстрируют полное совпадение с экспериментальными данными, подтверждая достоверность полученных оптических констант.

В результате обнаружено, что двулучепреломление  $\text{GeS}_2$  в плоскости достигает значений  $\Delta n = 0,12$ . Кроме того,  $\text{GeS}_2$  ожидаемо обладает высокой анизотропией вне плоскости ван-дер-ваальсовых слоев  $\Delta n = 0,63$ , что показано на вставке рисунка 4.5а. Также выявлено, что коэффициент экстинкции близок к нулю ( $k < 0,01$ ) при длинах волн выше 362 нм, что согласуется с значениями ширины запрещенной зоны 3,4 эВ. На рисунке 4.5с представлена сравнительная характеристика показателя преломления  $\text{GeS}_2$   $n_b$  с другими перспективными материалами в области длин волн, в которой у материалов не имеется оптических потерь ( $k < 0,01$ ). Из представленного графика следует, что  $\text{GeS}_2$  обладает рекордными значениями показателя преломления в коротковолновой части видимого спектра и в ближнем УФ.

Таким образом, дисульфид германия расширяет перечень прозрачных ван-дер-ваальсовых материалов с высоким показателем преломления. Сочетание двулучепреломления в плоскости и вдоль оси ван-дер-ваальсовых слоев, а также прозрачности в области ультрафиолетового и видимого диапазона, выделяет  $\text{GeS}_2$  среди широкого круга аналогичных соединений.



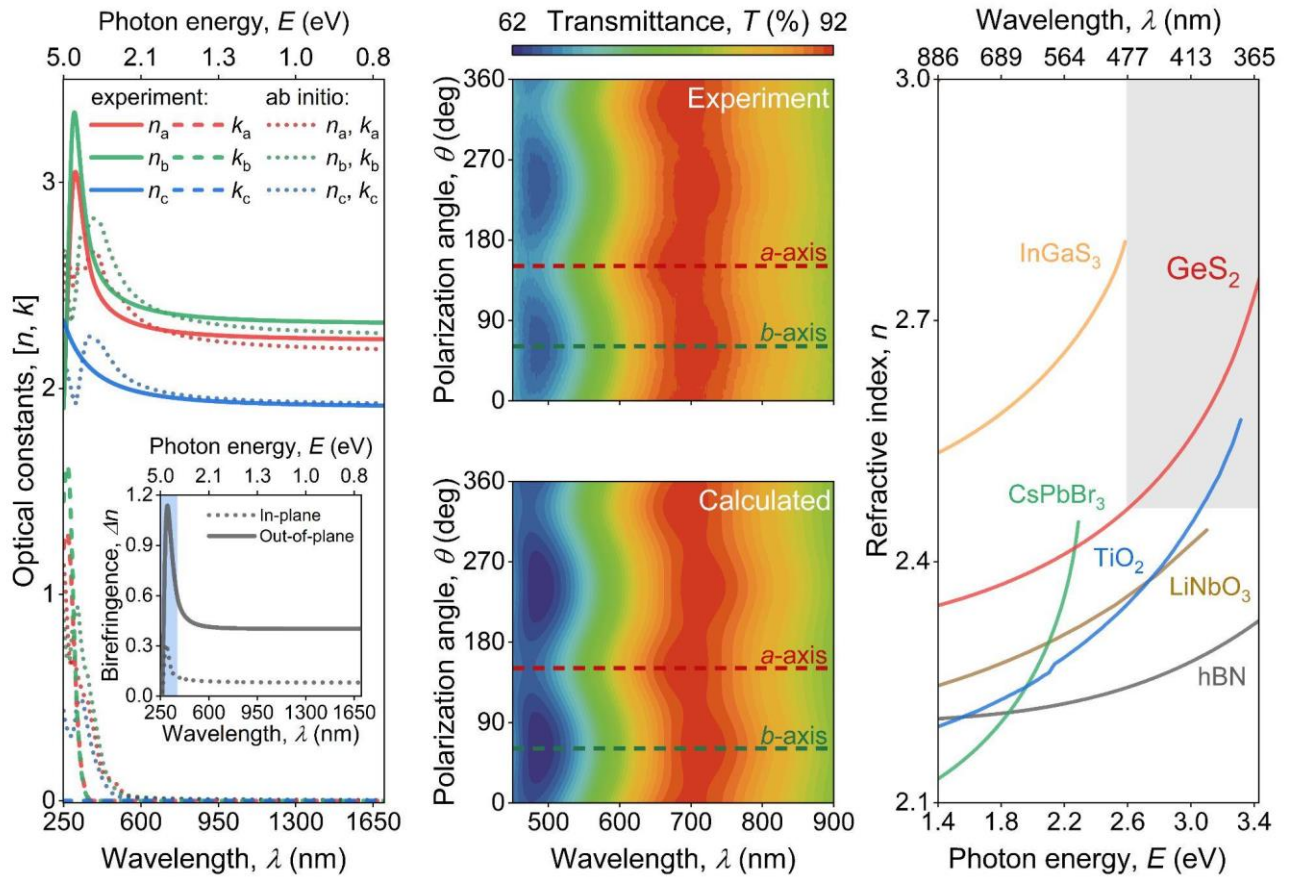


Рисунок 4.5 — (а) Оптические константы кристалла GeS<sub>2</sub>, определенные методом спектроскопической эллипсометрии. На вставке представлены значения двулучепреломления в плоскости (пунктирная линия) и вне плоскости (сплошная линия). Синяя заштрихованная область показывает спектральный диапазон, в котором наблюдаются оптические потери. (b,c) Экспериментальные и рассчитанные карты поляризационной микроспектроскопии пропускания кристалла GeS<sub>2</sub> толщиной 151 нм, полученные в параллельной конфигурации поляризатора и анализатора. Пунктирные линии обозначают направление кристаллографических осей  $a$  (красная) и  $b$  (зеленая). (d) Сравнение показателей преломления ван-дер-ваальсового GeS<sub>2</sub> с традиционными фотонными материалами в их соответствующих спектральных диапазонах прозрачности.

### 4.3 Перспективы оптических свойств дисульфида германия в нанофотонике

Высокий показатель преломления при коротких значениях длины волны делает  $\text{GeS}_2$  весьма перспективным материалом в контексте применения в волноводных системах и метаповерхностях, где традиционно используются высокорефрактивные кремний и диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ). Проведенный в рамках исследования анализ оптических констант показал, что показатель преломления  $n_a$  вдоль кристаллографической оси  $a$  практически совпадает с показателем преломления  $n_{\text{TiO}_2}$  диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ). На рисунке 4.6а представлены оптические константы  $\text{GeS}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в области совпадения. Как видно из графика, другие компоненты показателя преломления  $\text{GeS}_2$  ( $n_b$  и  $n_c$ ) значительно отличаются от  $n_{\text{TiO}_2}$ . Это позволяет спроектировать высокоэффективный поляризационный делитель светового пучка. Для простоты рассмотрим границу раздела двух полубесконечных слоев  $\text{TiO}_2/\text{GeS}_2$ , схема которого представлена в виде вставки на рисунке 4.6а. Характеристики поляризованного света, взаимодействующего с такой границей раздела, описывается уравнениями Френеля для коэффициентов отражения  $r_p$  и  $r_s$  для р- и s-поляризованного света при угле падения света  $\varphi$  [54]:

$$r_p = \frac{n_c n_b \sqrt{n_{\text{TiO}_2}^2 - n_{\text{TiO}_2}^2 \sin^2 \varphi} - n_{\text{TiO}_2}^2 \sqrt{n_c^2 - n_{\text{TiO}_2}^2 \sin^2 \varphi}}{n_c n_b \sqrt{n_{\text{TiO}_2}^2 - n_{\text{TiO}_2}^2 \sin^2 \varphi} + n_{\text{TiO}_2}^2 \sqrt{n_c^2 - n_{\text{TiO}_2}^2 \sin^2 \varphi}}, \quad (4.1)$$

$$r_s = \frac{\sqrt{n_{\text{TiO}_2}^2 - n_{\text{TiO}_2}^2 \sin^2 \varphi} - \sqrt{n_a^2 - n_{\text{TiO}_2}^2 \sin^2 \varphi}}{\sqrt{n_{\text{TiO}_2}^2 - n_{\text{TiO}_2}^2 \sin^2 \varphi} + \sqrt{n_a^2 - n_{\text{TiO}_2}^2 \sin^2 \varphi}}, \quad (4.2)$$

Согласно уравнениям (4.1) и (4.2), коэффициент отражения  $|r_s|^2 = 0$ , поскольку  $n_a \approx n_{\text{TiO}_2}$ , в то время как  $|r_p|^2 \neq 0$ , так как  $n_b \neq n_c \neq n_{\text{TiO}_2}$  для широкого диапазона длин

волн и углов падения. На рисунке 4.6b и рисунке 4.6c продемонстрированы карты распределения спектров луча, отраженного от рассматриваемого интерфейса в зависимости от угла падения, которые наглядно это демонстрируют. В результате отношение  $R_p/R_s$  достигает значений  $10^6$  в УФ области длин волн, что подтверждается расчётной картой на рисунке 4.6d. Рисунок 4.6e представляет репрезентативные спектры для длин волн, при которых достигаются максимальные значения соотношения  $R_p/R_s$ . Анализ представленных результатов показал, что полученные значения, превосходят параметры коммерческих делителей пучка. Данные коммерческие поляризационные делители обеспечивающих коэффициент отражения не более  $10^5$  в ультрафиолетовом диапазоне (рисунок 4.6f).

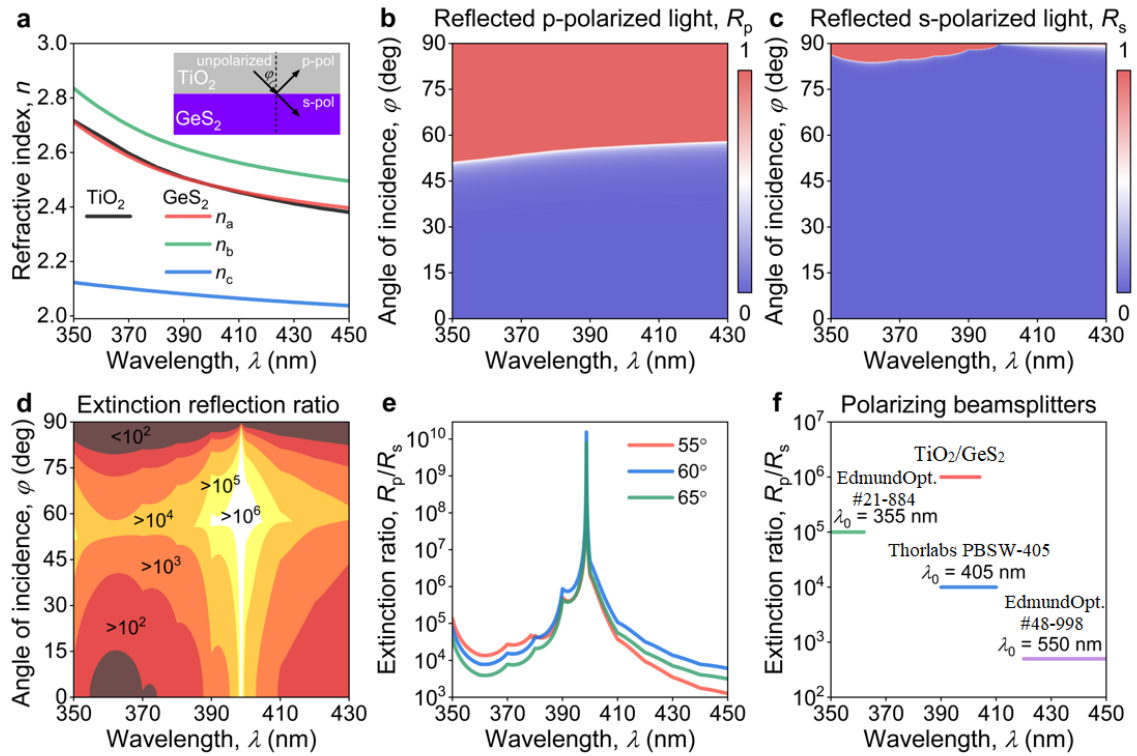


Рисунок 4.6 — Оптические константы  $\text{GeS}_2$  в сравнении с  $\text{TiO}_2$  (a). Коэффициент отражения на границе раздела  $\text{TiO}_2/\text{GeS}_2$  для p- и s-поляризованного света (b,c). Карта зависимости коэффициента экстинкции отражения  $R_p/R_s$  от угла падения и длины волны (d). Спектры  $R_p/R_s$  для границы  $\text{TiO}_2/\text{GeS}_2$  при трех углах падения (e). Сравнение с коммерческими аналогами,  $\lambda_0$  обозначает центральную длину волны поляризующего делителя пучка (f).

В данной связи, путем подбора толщин слоев  $\text{TiO}_2/\text{GeS}_2$  возможно достижение оптимальных значений интенсивностей для поляризованных отраженного и прошедшего лучей для последующего улучшения эффективности. Также предложенный подход может быть усовершенствован путем формирования многослойной структуры на основе  $\text{TiO}_2/\text{GeS}_2$ , что позволяет еще больше повысить эффективность поляризационного разделения света.

Несмотря на выдающиеся оптические свойства, такие материалы как  $\text{GeS}_2$  имеют ограниченные размеры (порядка сотен микрометров) и для фабрикации требуют манипуляций вручную, что делает их непригодными для массового производства. Однако, полученные результаты могут стимулировать дальнейшие исследования, направленные на разработку методов эпитаксиального роста  $\text{GeS}_2$  и других ван-дер-ваальсовых материалов.

#### 4.4 Выводы

В рамках данной главы определены широкополосные оптические константы дисульфида германия в диапазоне от УФ (250 нм) до ближнего ИК (1700 нм) в виде полного оптического тензора показателя преломления ( $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$ ). Согласно проведенному анализу,  $\text{GeS}_2$  является наиболее высокорефрактивным среди известных прозрачных ван-дер-ваальсовых материалов в диапазоне видимого света и ближнего ультрафиолета. Установлено, что данный материал демонстрирует высокую анизотропию оптических свойств, характеризующуюся величинами двулучепреломления 0,12 в плоскости и 0,63 вне плоскости. Таким образом,  $\text{GeS}_2$  представляет собой редкий случай материала с высоким показателем преломления, обладающего прозрачностью во всем видимом спектральном диапазоне. Благодаря этим свойствам  $\text{GeS}_2$  является перспективным материалом для создания интегрированных фотонных наноструктур, включая волноводные системы и

метаповерхности, а также макроскопических структур, таких как волноводные системы для устройств виртуальной и дополненной реальности. В целом представленный анализ оптических свойств  $\text{GeS}_2$  способствует расширению технологических возможностей в области фотоники и оптоэлектроники на основе материалов данного класса.

## Глава 5. Оптические свойства трисульфида мышьяка

В данной главе экспериментально определяются оптические константы и коэффициент двулучепреломления трисульфида мышьяка (аурупигмент) в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев в видимом диапазоне длин волн. Кроме того, была экспериментально подтверждена работоспособность четвертьволновой пластинки нулевого порядка на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$ , имеющей рекордно малую толщину. В работе применялись методы поляризационно-зависимой микроспектроскопии пропускания, которые подробно описаны во второй и третьей главах диссертации. Изложенные сведения расширяют функциональность описанной методики, демонстрируя ее эффективность в вопросе характеристики волновых пластинок. Представленные результаты были опубликованы в 2024 году в журнале *Light: Science & Applications* [11].

### 5.1 Анализ кристаллографической структуры и химического состава трисульфида мышьяка

Кристаллографическая структура с уточненными параметрами решетки и положением атомов, полученная посредством анализа данных рентгеновской дифракции (РД) [11], измеренных с большого объемного кристалла, изображена на рисунке 5.1. В результате рентгеноструктурного анализа определены следующие параметры решетки:  $a = 4,2546(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,5775(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,4148(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90,442(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Кристаллографические данные аурупигмента, используемые в работе, содержатся в открытом доступе в базе кристаллографических данных Cambridge Structural Database под номером CSD 2258216 ([www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

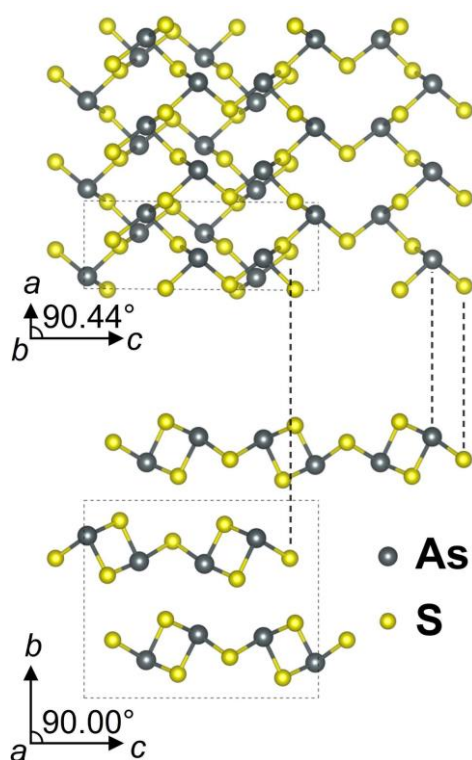


Рисунок 5.1 — Кристаллическая структура трисульфида мышьяка в разных кристаллографических направлениях.

Для подтверждения монокристаллической структуры микроскопических кристаллов  $\text{As}_2\text{S}_3$  была проведена характеристика методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 5.2а приведено репрезентативное оптическое изображение микрокристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , перенесенного на ПЭМ-мембрану из нитрида кремния (SiN). Затем для перенесенного образца с помощью метода электронной дифракции на выбранной области была получена характерная для  $\text{As}_2\text{S}_3$  дифрактограмма в проекции  $[010]$  (рисунок 5.2b). Для окончательной верификации кристаллической структуры дополнительно была выполнена симуляция дифракционной картины на основе параметров кристаллической решетки, определенных в ходе рентгенодифракционного анализа объемного кристалла. Результаты моделирования отлично совпали с экспериментальными результатами, что видно из наложения дифрактограмм на рисунке 5.2b.



Также проводилось исследование элементного состава микроскопических кристаллов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЕДС). Количественный ЕДС-анализ подтвердил атомную стехиометрию As:S, составляющую около 38,1:61,9. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о монокристаллической структуре и высокой химической чистоте микрокристаллов  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученных методом механического расслоения.

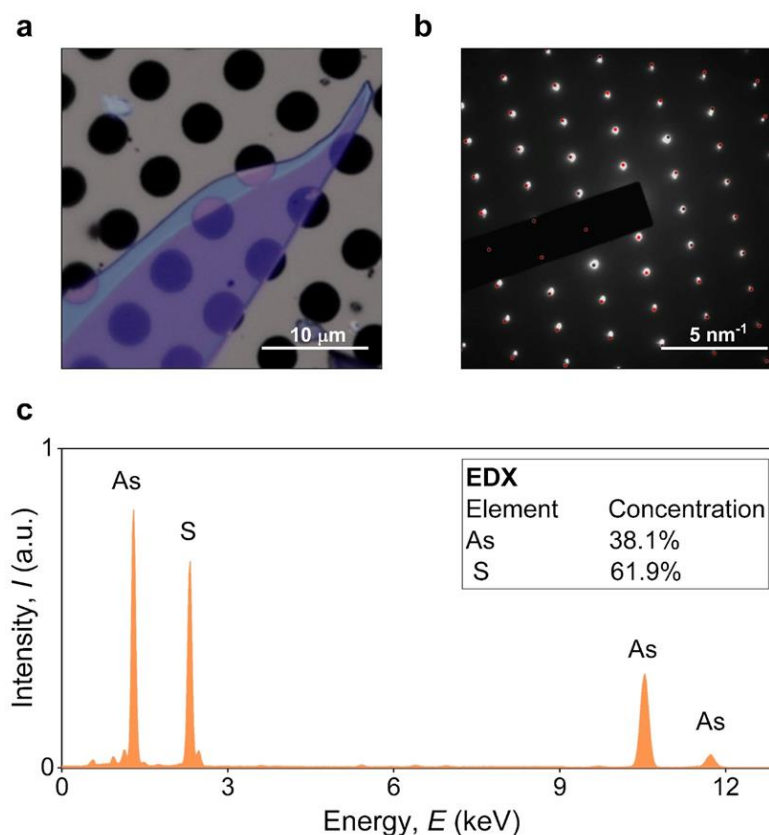


Рисунок 5.2 — Оптическое изображение микрокристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , перенесенного на пористую ПЭМ-мембрану из нитрида кремния (а). Экспериментальная картина электронной дифракции в выбранной области над отверстием. Цветные точки обозначают результаты моделирования (b). Энергетически-дисперсионный рентгеновский спектр (ЕДС) кристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , перенесенного на ПЭМ-мембрану (с).

## 5.2 Определение оптических констант трисульфида мышьяка

В данном разделе перейдем к изучению оптических свойств кристаллов трисульфида мышьяка. Поскольку моноклинный угол  $\beta$  у  $\text{As}_2\text{S}_3$  отличается от  $90^\circ$  совсем незначительно (на  $\sim 0,44^\circ$ ), данный материал, как и представленный в предыдущей главе  $\text{GeS}_2$ , может практически рассматриваться как орторомбический кристалл в контексте оптических свойств. В рамках такого приближения компоненты тензора показателя преломления  $\text{As}_2\text{S}_3$  ( $n_a$ ,  $n_b$ ,  $n_c$ ) поддаются отдельному изучению путем анализа оптического отклика линейно поляризованного света, падающего в ортогональных направлениях вдоль главных оптических осей.

Дальнейшее внимание будет сосредоточено на изучении оптических констант  $n_a$  и  $n_c$ , которые соответствуют главным осям тензора показателя преломления, лежащим в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев кристалла (внутриплоскостные оптические константы). С этой целью в соответствии с разработанной методикой, детально описанной в третьей главе диссертации, была проведена поляризационно-зависимая микроспектроскопия пропускания для серии плоских кристаллов  $\text{As}_2\text{S}_3$  разных толщин, перенесенных на подложки из стекла Schott. Толщины микрокристаллов были определены с помощью АСМ (см. раздел “Материалы и методы”), а их кристаллографические оси были определены методом поляризационно-зависимой КРС, рассмотренным в предыдущих главах. Пример результатов спектроскопии пропускания для кристалла толщиной 345 нм при соосной и перекрестной конфигурации поляризатора и анализатора приведен на рисунке 3а и рисунке 3б. Прозрачность  $\text{As}_2\text{S}_3$  в измеряемом диапазоне (500 – 850 нм) позволяет использовать модель Коши для определения показателей преломления  $\text{As}_2\text{S}_3$ . В соответствии с разработанной методикой, представленной в главе 3, была произведена аппроксимация экспериментальных данных с

использованием показателей преломления, как варьируемых параметров. На рисунке 5.3с и рисунке 5.3d показаны расчеты поляризационно-зависимых спектров пропускания на основе полученных оптических констант для демонстрации соответствия аппроксимации с экспериментом. Пунктирные линии при углах  $\theta=27,7^\circ$  и  $117,7^\circ$  обозначают направления главных оптических осей:  $a$ -ось — красная линия,  $c$ -ось — зеленая линия. Рассчитанные кривые хорошо воспроизводят экспериментальные результаты, что говорит о высоком качестве проведенной аппроксимации. Полученные в рамках эксперимента внутриплоскостные оптические константы  $As_2S_3$  изображены на рисунке 3е в виде сплошных линий.

Для дополнительной верификации оптических констант проводилось сравнение с расчетами из первых принципов. Рассчитанные компоненты тензора показателя преломления  $As_2S_3$  добавлены на рисунок 5.3е в виде пунктирных линий [11]. Полученные значения показателей преломления ( $n_a$  и  $n_c$ ), соответствующих главным осям тензора показателя преломления, лежащим в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев кристалла, хорошо согласуются с расчетными данными. Примечательно, что расчеты подтверждают нулевой коэффициент экстинкции  $k$  в видимой области, свидетельствуя об отсутствии оптических потерь в  $As_2S_3$  и подчеркивая привлекательность этого материала для нанофотоники в видимом диапазоне.

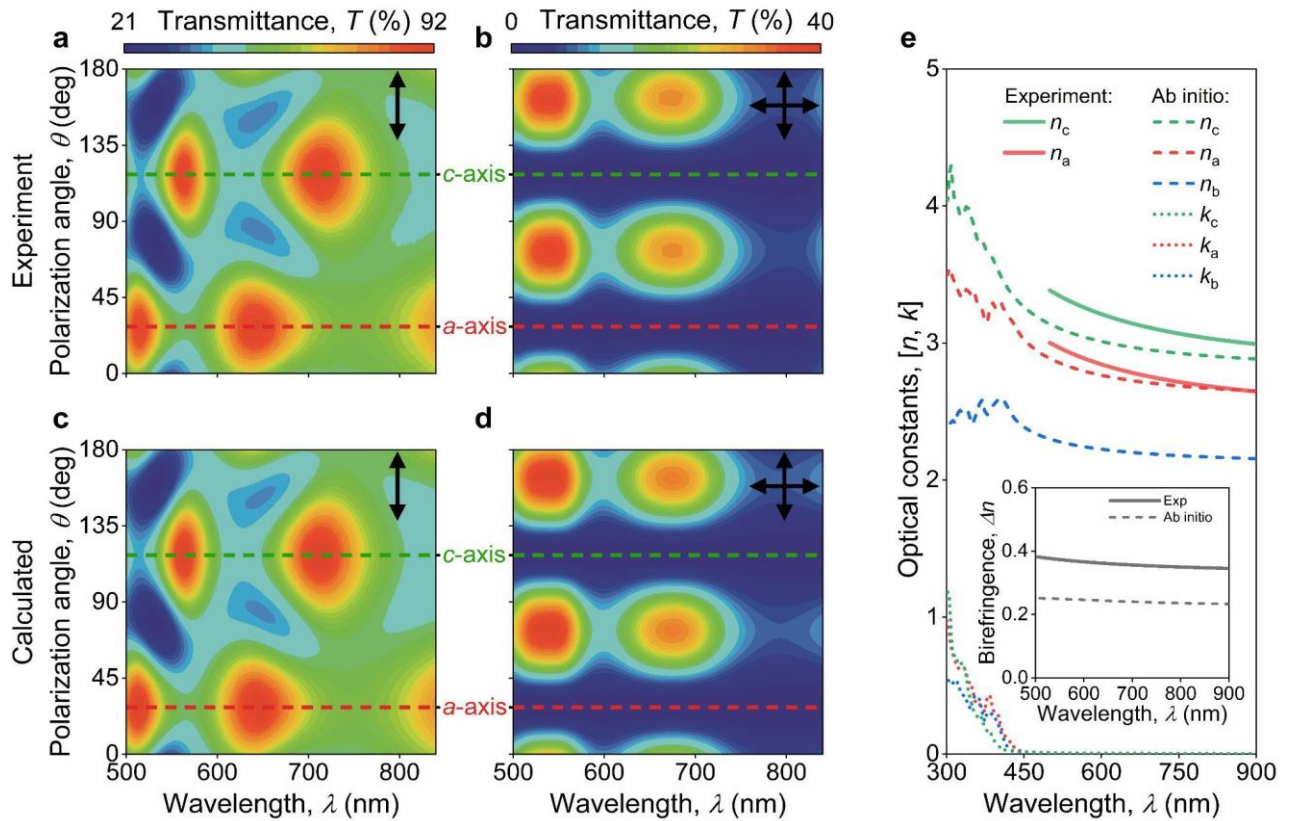


Рисунок 5.3 — Спектры пропускания  $\text{As}_2\text{S}_3$  в зависимости от угла поляризации падающего излучения для конфигураций поляризатор-анализатор: соосной (a) и перекрестной (b). Расчетные спектры пропускания  $\text{As}_2\text{S}_3$  для (c) соосной и (d) перекрестной поляризации. (e) Оптические константы  $\text{As}_2\text{S}_3$ , определенные на основе экспериментальных данных (сплошные линии) и расчетов из первых принципов (пунктирные линии). Вставка иллюстрирует спектр значений двулучепреломления между компонентами оптического тензора в плоскости слоев кристалла.

Для оценки потенциала оптических свойств аурупигмента был проведен сравнительный анализ извлеченных данных. Первым делом в фокусе внимания оказываются абсолютные значения оптических констант  $\text{As}_2\text{S}_3$  при отсутствии оптических потерь. Сопоставление  $n_c$  аурупигмента с показателями преломления других кристаллов свидетельствует о том, что  $\text{As}_2\text{S}_3$  относится к классу

высокорелрактивных материалов и удерживает рекордную величину  $n_c < 3,4$  при волнах короче 620 нм (рисунок 5.4а). Помимо высокого показателя преломления,  $As_2S_3$  характеризуется чрезвычайно большой оптической анизотропией в плоскости ( $\Delta n = 0,38$ ). Эта величина превышает двулучепреломление рутила примерно на 20% и как минимум вдвое превышает аналогичное значение для кальцита, известного также под названием “исландский шпат”, который рассматривается как типичный анизотропный кристалл (рисунок 5.4b). Из представленных данных следует, что  $As_2S_3$  сочетает в себе высокие показатели преломления и рекордную оптическую анизотропию при отсутствии потерь вплоть до границы оптической запрещенной зоны 500 нм ( $\sim 2,5$  эВ), что крайне важно в современных нанопотонных устройствах.

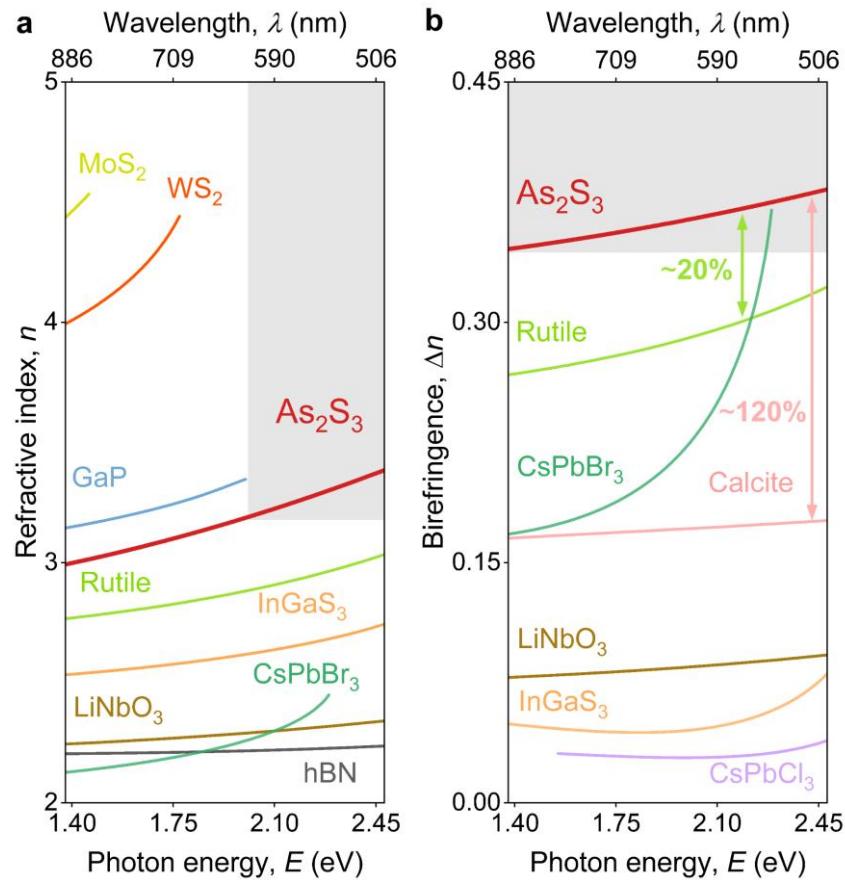


Рисунок 5.4 — Показатель преломления (a) и двулучепреломления (b) ван-дер-ваальсового  $\text{As}_2\text{S}_3$  и конкурентных фотонных материалов в их диапазонах прозрачности.

### 5.3 Рекордно тонкая четвертьволновая пластинка на основе трисульфида мышьяка

Исходя из совокупности факторов, миниатюрные волновые пластинки представляются одним из наиболее логичных применений. Во-первых, гигантская для такого класса материалов оптическая анизотропия в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев ( $\Delta n \sim 0,4$ ). Во-вторых, кристаллы слоистого  $\text{As}_2\text{S}_3$  не требуют специальной огранки и могут быть естественным образом воспроизводимо получены в подходящей ориентации кристаллографических плоскостей. Сочетание

перечисленных свойств формирует оптимальные условия для эффективного управления поляризацией света в видимом спектральном диапазоне.

Для обоснования данного утверждения был проведен анализ волновой пластинки, изготовленной на основе плоского кристалла трисульфида мышьяка. Настройка рабочей длины волны таких пластинок осуществляется за счет изменения их толщины. Обычно фазовая задержка  $\delta$  между быстрой и медленной осями внутри анизотропного кристалла определяется формулой  $2\pi\Delta n t/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны,  $\Delta n$  — показатель двулучепреломление, а  $t$  — толщина пластинки. Тем не менее при настолько больших значениях параметра  $\Delta n$ , как у  $\text{As}_2\text{S}_3$ , эта формула перестает работать, поскольку она не учитывает влияние многократных Фабри-Перо отражений на границах анизотропного материала. Значительный контраст между компонентами показателя преломления вдоль главных направлений приводит к накоплению фазы, выходящему за рамки упрощенной зависимости (рисунок 5.5a).

Рисунок 5.5b иллюстрирует сравнительные графики зависимости набег фазы у света, пройденного через кристалл  $\text{As}_2\text{S}_3$  с толщиной  $t = 345$  нм, который выступает в роли волновой пластинки, и толстый слой подложки из стекла. Зеленая кривая отражает классический набег фазы, а синяя — изменение фазы с учетом дополнительного накопления во время переотражений внутри слоя  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Как видно из графика рассматриваемый кристалл  $\text{As}_2\text{S}_3$  с имеющимися оптическими константами должен выполнять функцию четвертьволновой пластинки нулевого порядка на двух длинах волн — 512 и 559 нм. При этом согласно классической формуле, при той же толщине набег фазы  $90^\circ$  (четверть длины волны) достигается на длине волны  $\lambda = 522$  нм. Данный результат требует дальнейшей экспериментальной верификации.

Для подтверждения функционала четвертьволновой пластинки предлагается использовать расширенный метод поляризационно-зависимой спектроскопии с

разрешением не только по углу вращения образца, но и по углу вращения поляризатора, который определяет направление поляризации падающего излучения (рисунок 5.5с). Пусть угол, равный 0, соответствуют поляризации неподвижного анализатора. Пластика ориентирована под углом  $\theta$ , поляризатор под углом  $\varphi$ . В базисе поляризаций, соответствующих главным оптическим осям кристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$  поляризация света до и после прохождения кристалла имеет вид  $\begin{pmatrix} \cos(\varphi-\theta) \\ \sin(\varphi-\theta) \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} A \cos(\varphi-\theta) \\ B \sin(\varphi-\theta)e^{i\delta} \end{pmatrix}$ , соответственно (рисунок 5.5а). В таком представлении коэффициенты  $A$ ,  $B$  представляют собой модули комплексных амплитуд прохождения для падающего излучения, поляризованного вдоль соответствующей главной оси, а  $\delta$  — разность фаз. Тогда для каждой длины волны  $\lambda$  комплексная амплитуда поля, регистрируемая в виде интенсивности на спектрометре равна после прохождения через анализатор:

$$A \cos \theta \cos(\varphi - \theta) - B \sin \theta \sin(\varphi - \theta)e^{i\delta}, \quad (5.1)$$

В свою очередь, интенсивность света, пройденного через образец, выражается в виде:

$$T(\theta, \varphi) = A^2 \cos^2 \theta \cos^2(\varphi - \theta) + B^2 \sin^2 \theta \sin^2(\varphi - \theta) - 2AB \sin \theta \cos \theta \sin(\varphi - \theta) \cos(\varphi - \theta) \cos \delta \quad (5.2)$$



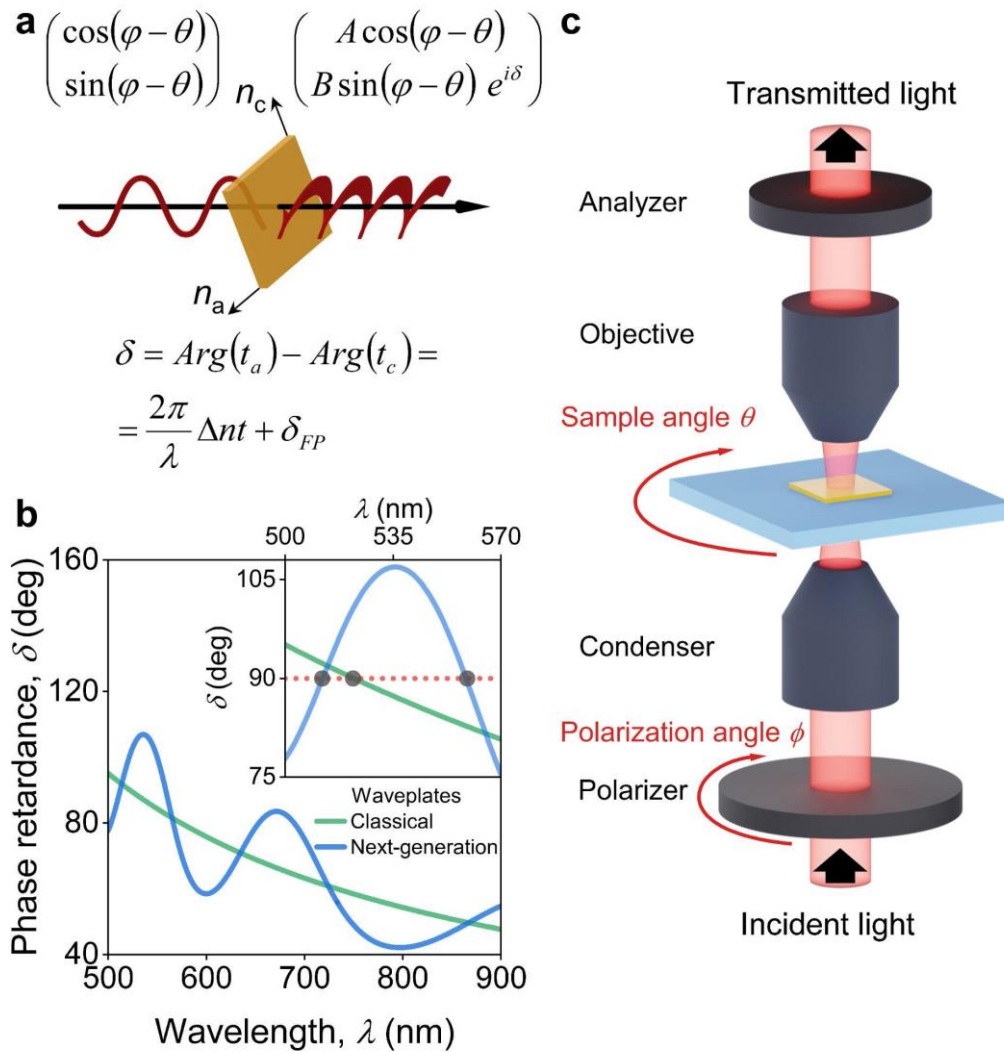


Рисунок 5.5 — Четвертьволновые пластинки истинного нулевого порядка на основе ультратонкого слоистого  $\text{As}_2\text{S}_3$ . (а) Принцип работы четвертьволновой пластинки на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$ : сочетание "классического" набега фазы и вклада накоплений фазы Фабри-Перо, возникающих вследствие высокой оптической анизотропии. (б) Сравнение фазовой задержки между традиционными четвертьволновыми пластинками и пластинками истинного нулевого порядка, изготовленными на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$ . (с) Схематическое изображение экспериментальной установки.

С учетом того, что преобразование линейно поляризованного излучения в круговую поляризацию происходит при  $\delta = \pm\pi/2$ , для выявления условий, обеспечивающих работу кристалла в режиме четвертьволновой пластинки необходимо исследовать, как при этих значениях ведет себя спектр пропускания. Далее предлагается проанализировать ряд частных случаев функции пропускания.

Во-первых, в случае измерения при соосной поляризации ( $\varphi = 0$ ) коэффициент пропускания определяется следующим выражением:

$$T_{||} = A^2 \cos^4(\theta) + B^2 \sin^4(\theta) + 2AB \sin^2(\theta) \cos^2(\theta) \cos(\delta) \quad (5.3)$$

Максимальное значение  $T_{||}$  достигается при  $\theta = 0$  или при  $\theta = \pi/2$  в зависимости от того, что больше,  $a$  или  $b$ . Карту  $T_{||}$  можно использовать для определения оптических осей при переходе  $\theta \rightarrow \theta - \theta_0$ , где  $\theta_0$  — определяет положение одной из главных оптических осей, что уже описывалось в предыдущих главах. Следует подчеркнуть, что извлеченные в ходе аппроксимации карты на рисунке 5.3а значения  $\delta$  хорошо согласуются с расчетами на основе оптических констант. В подтверждение этому на рисунке 5.6 приводится сравнительный график кривых набег фазы. На представленном графике наблюдаются расхождения в ближней ИК области (от 800 нм), что коррелирует с концом рабочего диапазона поляризаторов и началом хроматической аберрации объектива, используемых в ходе измерений. Соответственно, представленные рассуждения относительно модели, учитывающей дополнительное накопление фазы от многократных переотражений внутри плоского кристалла, находят подтверждение в экспериментально полученных картах поляризационно-зависимых спектров пропускания для кристалла толщиной 345 нм (рисунок 5.3а).

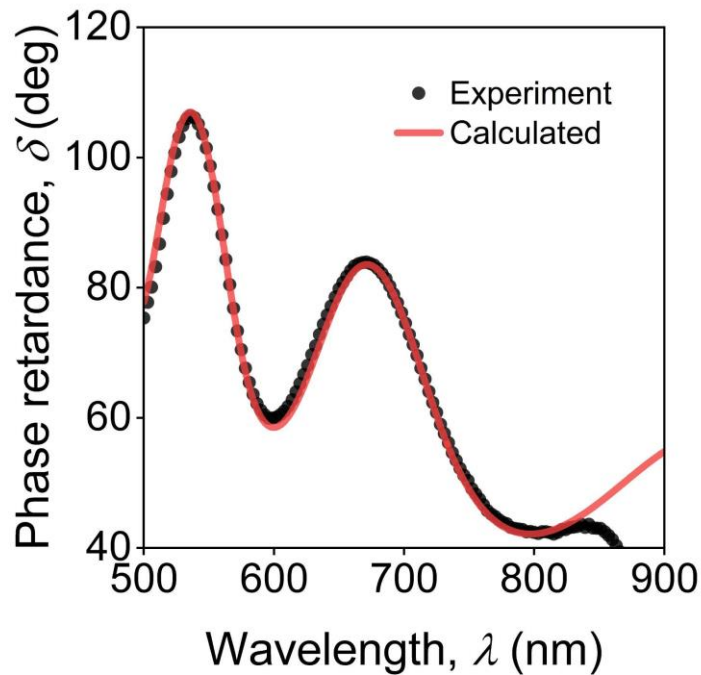


Рисунок 5.6 — Сравнительный график набегов фазы  $\delta$  для кристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$  толщиной 345 нм на стекле, рассчитанных на основе извлеченных оптических констант (красная кривая) и полученных в ходе аппроксимации (черные кружки) карты поляризационных зависимостей пропускания при параллельной конфигурации поляризатора и анализатора формулой (5.3).

Во-вторых, при измерении в поперечной поляризации ( $\varphi = \pi/2$ ) наблюдается следующее соотношение:

$$T_{\times} = \sin^2 \theta \cos^2 \theta (A^2 + B^2 - 2AB \cos \delta) = \frac{\sin^2 2\theta (A^2 + B^2 - 2AB \cos \delta)}{4} \quad (5.4)$$

Данная конфигурация так же подходит для нахождения оптических осей. Свет не проходит при  $\theta = 0$  и  $\theta = \pi/2$ , т.е. когда падающий свет поляризован вдоль главных осей диэлектрического тензора, что является ожидаемым, так как в таком случае кристалл не меняет поляризацию падающего света, и она остается перпендикулярной анализатору. Максимум достигается при  $\theta = \pm 45^\circ$ , что видно на

экспериментальных картах пропускания для плоского кристалла толщиной 345 нм (рисунок 5.3b).

Разность между функциями пропускания в соосных и перпендикулярных конфигурациях может быть выражена следующим образом:

$$T_{||} - T_{\times} = \cos 2\theta^2 (A^2 \cos^2 \theta - B^2 \sin^2 \theta) + AB \sin^2 2\theta \cos \delta \quad (5.5)$$

Видно, что при  $\theta = \pm 45^\circ$  формула принимает вид  $T_{||} - T_{\times} = AB \cos \delta$  и обращается в 0 при  $\delta = \pm 90^\circ$ . На рисунке 5.7 представлена поляризационно-зависимая карта разности пропускания в соосной и скрещенной конфигурациях поляризатора и анализатора, рассчитанная на основе экспериментальных данных из рисунка 5.3a и рисунка 5.3b. На указанных графиках  $\theta = \pm 45^\circ$  соответствует углам  $72,7^\circ$  и  $162,7^\circ$ , что соответствует положению главных оптических осей сдвинутых на  $45^\circ$ . Анализ представленных данных показал, пересечение контура с нулевой разностью со штриховой линией  $\theta = \pm 45^\circ$  происходит на длинах волн 516 и 558 нм, что хорошо согласуется с предварительно вычисленными параметрами (рисунок 5.5a) на основе измеренных оптических констант.

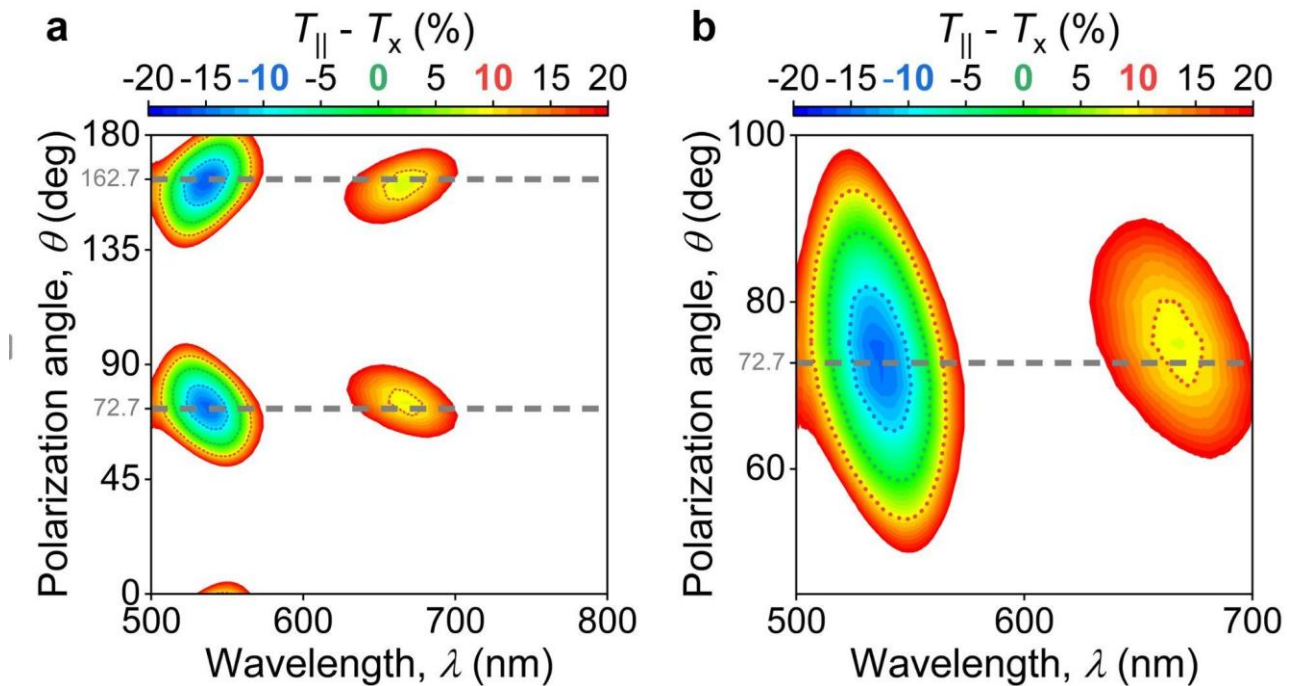


Рисунок 5.7 — Карта разности  $T_{\parallel} - T_x$ , построенная по экспериментальным данным поляризационно-зависимой спектроскопии (a) и ее увеличение (b).

Пунктиром выделены контуры, где разности равны 10%, 0, -10%.

С целью окончательного подтверждения работоспособности четвертьволновой пластинки на основе тонкого микрокристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$  были сняты угловые зависимости спектров пропускания образца от ориентации образца  $\theta$  и поляризатора  $\varphi$ . В результате обработки измеренных данных были выделены зависимости  $T(\theta, \varphi)$  для длин волн 512 и 559 нм, для которых ожидается набег фазы  $\pm 90^\circ$ . В рамках рассматриваемых экспериментальных условий производился расчет карт пропускания на основе полученных оптических констант карты пропускания в зависимости от  $\theta, \varphi$ . Результаты эксперимента и расчет приведены на рисунке 5.8 в виде контурных карт. Рисунок 5.8 показывает, что углы относительно главных оптических осей, при которых кристалл работает, как четвертьволновая пластинка, отличаются от  $45^\circ$ , в отличие от классических четвертьволновых пластинок с ориентацией под  $45^\circ$ .

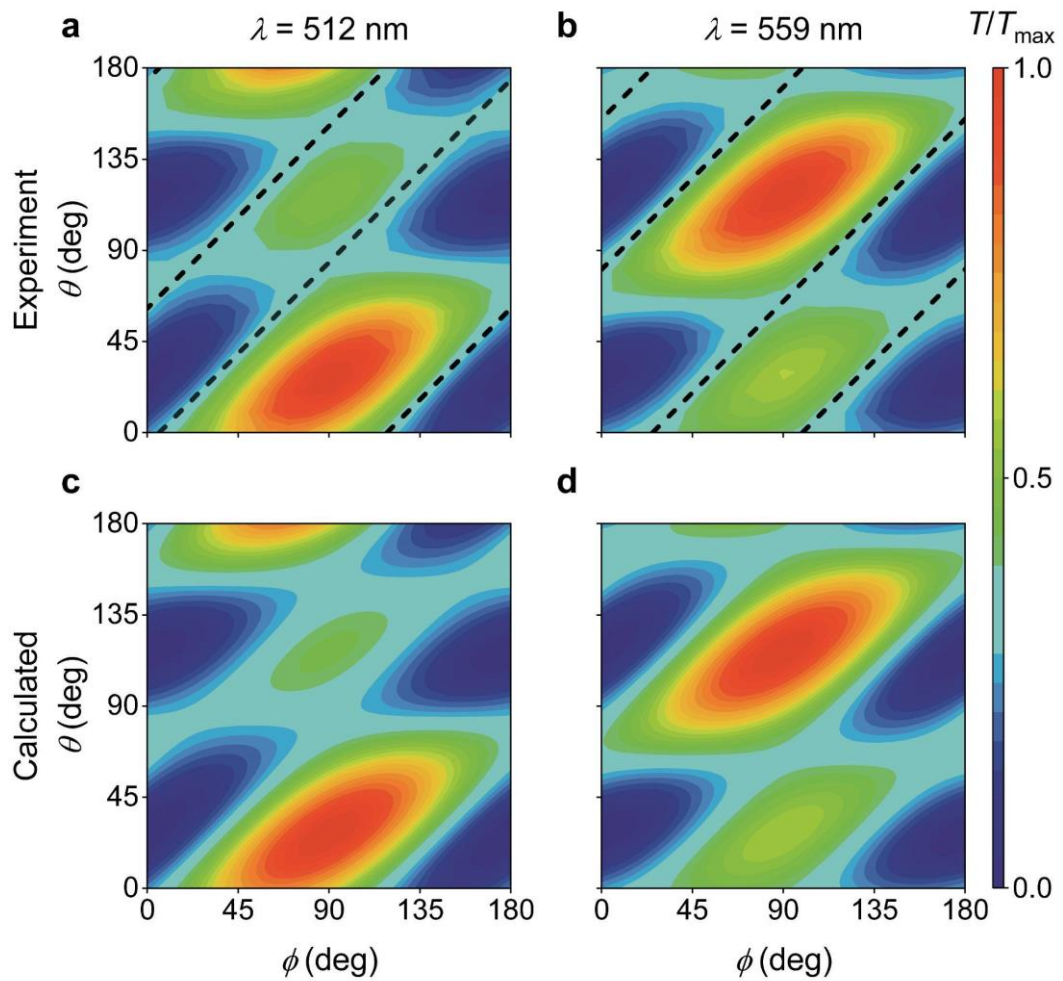


Рисунок 5.8 — Контурные карты измеренного поляризованного пропускания при длинах волн 512 нм и 559 нм (a, b). Пунктирные линии обозначают диапазон работы в режиме четвертьволновой пластинки. Данные нормированы относительно максимальных значений для каждой длины волны. Рассчитанные на основе оптических констант карты поляризационных зависимостей пропускания, при длинах волн 512 нм и 559 нм (c,d).

Наблюдаемый узор представляет собой набор периодически повторяющихся пятен. Легко заметить, что высота и яркость пятен, изображенных на картах пропускания, меняются в широких пределах в отличие от картины, которая обычно наблюдается при измерении тех же характеристик типичных волновых

пластинок [52]. В ней пятна минимальной и максимальной интенсивностей имеют ширину и высоту  $90^\circ$ , и одинаковую периодически повторяющуюся окраску.

В рамках поставленного эксперимента основное свойство четвертьволновой пластинки заключается в наличии конфигурации, при которой коэффициент пропускания не зависит от ориентации анализатора относительно образца и поляризатора. В такой конфигурации разность  $\theta - \varphi$  должна быть постоянной. Штриховыми чередующимися линиями на экспериментальных картах отмечен набор углов  $(\theta, \varphi)$  ориентации образца и оси поляризатора, при которых свет, выходящий из оптической системы, согласно расчетным данным, имеет круговую правую или левую поляризацию, то есть работает как четвертьволновая пластинка. Как видно из представленных карт, изображенные пунктирные линии соответствуют геометрическому месту точек  $(\theta, \varphi)$ , при которых интенсивность пройденного через систему излучения остается постоянной. Это соответствует области между пятнами, вдоль которой сохраняется бирюзовый цвет. В условиях сильной анизотропии тонкого микрокристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$  углы поляризации, отвечающие за режим фазовой пластинки на четверть волны, отличаются от  $45^\circ$  относительно главных оптических осей, в отличие от классических четвертьволновых пластинок с ориентацией под  $45^\circ$ . Несмотря на необычное поведение, данное экспериментальное наблюдение, подтверждает, что рассматриваемый плоский монокристалл  $\text{As}_2\text{S}_3$  преобразует линейную поляризацию в круговую, то есть выполняет функцию четвертьволновой пластинки. Наконец, следует отметить, что рассматриваемая четвертьволновая пластинка имеет чрезвычайно малую толщину (345 нм) по сравнению с предыдущим рекордным показателем — четвертьволновой пластинкой нулевого порядка на основе ферроцена толщиной 1071 нм, работающей на длине волны 636 нм [81]. Таким образом, использование  $\text{As}_2\text{S}_3$  в качестве материальной базы обеспечивает почти трехкратное уменьшение размера.

## 5.4 Выводы

В заключение, в рамках данной главы определены оптические константы сульфида мышьяка в плоскости ван-дер-ваальсовых слоев при помощи разработанной методики поляризационно-зависимой микроспектроскопии пропускания. Согласно полученным результатам  $\text{As}_2\text{S}_3$  сочетает в себе рекордную анизотропию в плоскости ( $\Delta n = 0,38$  при 500 нм), высокий показатель преломления ( $n < 2,7$ ) и отсутствие оптических потерь. Эти особенности открывают новые возможности для наномасштабных фотонных устройств. На основе обнаруженного явления в виде гигантской плоскостной оптической анизотропии аурупигмента, спроектирована и создана ультратонкая четвертьволновая пластинка в виде микрокристалла  $\text{As}_2\text{S}_3$  с последующей характеристикой ее оптической функциональности посредством той же методики. Изготовленная пластинка достигает требуемого набега фазы в четверть длины волны сразу на нескольких длинах волн за счет дополнительного набега фазы при многократных переотражениях Фабри-Перо, возникающих в силу рекордных значений двулучепреломления. Итоговая толщина пластинки составила 345 нм, что примерно в три раза меньше, чем у самой тонкой четвертьволновой пластинки нулевого порядка, описанной в литературе. Таким образом, оптические свойства аурупигмента делают его не только перспективным для современной нанофотоники, но и позволяют по-новому взглянуть на принцип работы классических оптических компонентов. Полученные результаты имеют высокую практическую значимость, а также закладывают методологическую основу для дальнейшего изучения и оценки оптической анизотропии в плоских микроскопических кристаллах с низкой симметрией.



## Заключение

В данной работе разработан эффективный метод определения и верификации оптических констант прозрачных ван-дер-ваальсовых (слоистых) материалов. В его основе лежат методики поляризационно-зависимой микроспектроскопии пропускания на базе оптического микроскопа и атомно-силовой микроскопии. Представленный метод позволяет определять ориентацию главных оптических осей тензора показателя преломления, лежащих в плоскости слоев кристаллов с латеральными размерами вплоть до 4 мкм, и оптические константы вдоль этих осей. Результаты, полученные данным методом, хорошо согласуются с данными спектроскопической эллипсометрии (отклонение не более 3%).

Впервые измерены широкополосные оптические свойства слоистого дисульфида германия ( $\text{GeS}_2$ ) в спектральном диапазоне длин волн от 250 до 1700 нм путем обработки данных спектроскопической эллипсометрии с верификацией в рамках разработанной методики. В результате было установлено, что показатель преломления  $\text{GeS}_2$  в плоскости слоев достигает 2,7 при длине 360 нм, сохраняя прозрачность в широком диапазоне длин волн от 360 до 1700 нм. В частности, у слоистого дисульфида германия обнаружена высокая анизотропия ( $\Delta n < 0,12$ ) во всем диапазоне прозрачности.

В рамках разработанного метода извлечены оптические константы слоистого трисульфида мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) в плоскости слоев в спектральном диапазоне длин волн от 500 до 900 нм. В результате обнаружено, что трисульфид мышьяка обладает рекордной среди известных анизотропных кристаллов степенью анизотропии, которая достигает 0,38 при длине волны 500 нм. Экспериментально установлено, что показатель преломления  $\text{As}_2\text{S}_3$  варьируется от 3,0 до 3,4 во всем исследуемом диапазоне длин волн.

На основе микрокристалла трисульфида мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), посредством разработанной измерительной методики, продемонстрирована работа четвертьволновой пластинки нулевого порядка с толщиной менее 350 нм.

Предложенная методика извлечения оптических свойств обладает универсальностью и может быть адаптирована для исследования оптических характеристик (оптические константы, степень оптической анизотропии, экситонный отклик, набег фазы и т.д.) других ван-дер-ваальсовых материалов.

Полученные в ходе работы оптические константы размещены в открытой базе данных [www.refractiveindex.info](http://www.refractiveindex.info), что позволяет осуществлять моделирование и проектирование устройств нанопотоники и оптоэлектроники на основе  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{GeS}_2$ , тем самым ускоряя и продвигая процесс разработки новых фотонных устройств.

### **Список сокращений и условных обозначений**

ДПМ – дихалькогениды переходных металлов

РД – рентгеновская дифракция

КРС – комбинационное рассеяние света

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

### Список литературы

1. Baranov D.G. et al. All-dielectric nanophotonics: the quest for better materials and fabrication techniques // Optica, OPTICA. Optica Publishing Group, 2017. Vol. 4, № 7. P. 814–825.
2. Khurgin J.B. Expanding the Photonic Palette: Exploring High Index Materials // ACS Photonics. American Chemical Society, 2022. Vol. 9, № 3. P. 743–751.
3. Ermolaev G.A. et al. Wandering principal optical axes in van der Waals triclinic materials // Nat. Commun. 2024. Vol. 15, № 1. P. 1552.
4. Voronin K.V. et al. Programmable Carbon Nanotube Networks: Controlling Optical Properties Through Orientation and Interaction // Adv. Sci. 2024. P. e2404694.
5. Ermolaev G. et al. Topological phase singularities in atomically thin high-refractive-index materials // Nat. Commun. 2022. Vol. 13, № 1. P. 2049.
6. Maslova V., Lebedev P., Baranov D.G. Topological phase singularities in light reflection from non-hermitian uniaxial media // Adv. Opt. Mater. Wiley, 2024. Vol. 12, № 17. P. 2303263.
7. Ermolaev G.A. et al. Giant optical anisotropy in transition metal dichalcogenides for next-generation photonics // Nat. Commun. 2021. Vol. 12, № 1. P. 854.
8. Ermolaev G. et al. Van Der Waals materials for subdiffractive light guidance // Photonics. MDPI AG, 2022. Vol. 9, № 10. P. 744.
9. Popkova A.A. et al. Nonlinear exciton-Mie coupling in transition metal dichalcogenide nanoresonators // Laser Photon. Rev. Wiley, 2022. Vol. 16, № 6. P. 2100604.
10. Munkhbat B. et al. Nanostructured transition metal dichalcogenide multilayers for advanced nanophotonics // Laser Photon. Rev. Wiley, 2023. Vol. 17, № 1. P. 2200057.

11. Slavich A.S. et al. Exploring van der Waals materials with high anisotropy: geometrical and optical approaches // *Light Sci Appl.* 2024. Vol. 13, № 1. P. 68.
12. Enders M.T. et al. Deeply subwavelength mid-infrared phase retardation with  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  flakes // *Commun. Mater.* Springer Science and Business Media LLC, 2024. Vol. 5, № 1. P. 16.
13. Engel M., Steiner M., Avouris P. Black phosphorus photodetector for multispectral, high-resolution imaging // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 11. P. 6414–6417.
14. Yuan H. et al. Polarization-sensitive broadband photodetector using a black phosphorus vertical p–n junction // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2015. Vol. 10, № 8. P. 707–713.
15. Li Z. et al. Meta-optics achieves RGB-achromatic focusing for virtual reality // *Sci Adv.* 2021. Vol. 7, № 5.
16. Xiong J. et al. Augmented reality and virtual reality displays: emerging technologies and future perspectives // *Light Sci. Appl.* Springer Science and Business Media LLC, 2021. Vol. 10, № 1. P. 216.
17. Vyshnevyy A.A. et al. van der Waals Materials for Overcoming Fundamental Limitations in Photonic Integrated Circuitry // *Nano Lett.* 2023. Vol. 23, № 17. P. 8057–8064.
18. Isherwood B.J., James J.A. Structural dependence of the optical birefringence of crystals with calcite and aragonite type structures // *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography.* International Union of Crystallography, 1976. Vol. 32, № 2. P. 340–341.
19. DeVore J.R. Refractive Indices of Rutile and Sphalerite // *J. Opt. Soc. Am., JOSA.* Optica Publishing Group, 1951. Vol. 41, № 6. P. 416–419.
20. Ghosh G. Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals // *Opt. Commun.* Elsevier BV, 1999.

- Vol. 163, № 1-3. P. 95–102.
21. Wu S.T., Efron U., Hess L.D. Birefringence measurements of liquid crystals // *Appl. Opt.* Optica Publishing Group, 1984. Vol. 23, № 21. P. 3911.
  22. Niu S. et al. Giant optical anisotropy in a quasi-one-dimensional crystal // *Nat. Photonics*. Springer Science and Business Media LLC, 2018. Vol. 12, № 7. P. 392–396.
  23. Mei H. et al. Colossal optical anisotropy from atomic-scale modulations // *Adv. Mater.* 2023. Vol. 35, № 42. P. e2303588.
  24. Xia F., Wang H., Jia Y. Rediscovering black phosphorus as an anisotropic layered material for optoelectronics and electronics // *Nat. Commun.* Springer Science and Business Media LLC, 2014. Vol. 5, № 1. P. 4458.
  25. Zhong M. et al. In-plane optical and electrical anisotropy of 2D black arsenic // *ACS Nano*. American Chemical Society (ACS), 2021. Vol. 15, № 1. P. 1701–1709.
  26. Li L. et al. Emerging in-plane anisotropic two-dimensional materials // *InfoMat*. Wiley, 2019. Vol. 1, № 1. P. 54–73.
  27. Munkhbat B. et al. Optical constants of several multilayer transition metal dichalcogenides measured by spectroscopic ellipsometry in the 300-1700 nm range: High index, anisotropy, and hyperbolicity // *ACS Photonics*. American Chemical Society (ACS), 2022. Vol. 9, № 7. P. 2398–2407.
  28. Grudin D.V. et al. Hexagonal boron nitride nanophotonics: a record-breaking material for the ultraviolet and visible spectral ranges // *Mater Horiz.* 2023. Vol. 10, № 7. P. 2427–2435.
  29. Evlyukhin A.B. et al. Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, № 7. P. 3749–3755.
  30. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Ann. Phys.* Wiley, 1908. Vol. 330, № 3. P. 377–445.

31. Kuznetsov A.I. et al. Magnetic light // *Sci. Rep.* Springer Science and Business Media LLC, 2012. Vol. 2, № 1. P. 492.
32. Smith D.R., Pendry J.B., Wiltshire M.C.K. Metamaterials and negative refractive index // *Science*. American Association for the Advancement of Science (AAAS), 2004. Vol. 305, № 5685. P. 788–792.
33. Dong R. et al. Plasmonic resonance of bowtie antennas and their geometry dependence // *Infrared, Millimeter-Wave, and Terahertz Technologies II* / ed. Zhang C. et al. SPIE, 2012.
34. Landy N.I. et al. Perfect metamaterial absorber // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society (APS), 2008. Vol. 100, № 20. P. 207402.
35. Melo A.M. et al. Metal mesh resonant filters for terahertz frequencies // *Appl. Opt.* Optica Publishing Group, 2008. Vol. 47, № 32. P. 6064–6069.
36. Noureen S. et al. A unique physics-inspired deep-learning-based platform introducing a generalized tool for rapid optical-response prediction and parametric-optimization for all-dielectric metasurfaces // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2022. Vol. 14, № 44. P. 16436–16449.
37. West P.R. et al. Searching for better plasmonic materials // *Laser Photon. Rev.* Wiley, 2010. Vol. 4, № 6. P. 795–808.
38. Khurgin J.B. How to deal with the loss in plasmonics and metamaterials // *Nat. Nanotechnol.* Springer Science and Business Media LLC, 2015. Vol. 10, № 1. P. 2–6.
39. Neshev D., Aharonovich I. Optical metasurfaces: new generation building blocks for multi-functional optics // *Light Sci. Appl.* Springer Science and Business Media LLC, 2018. Vol. 7, № 1. P. 58.
40. Lee D. et al. Metasurfaces-based imaging and applications: from miniaturized optical components to functional imaging platforms // *Nanoscale Adv.* Royal Society of Chemistry (RSC), 2020. Vol. 2, № 2. P. 605–625.

41. Bhowmik B.K. et al. All-dielectric metasurface based ultranarrow bandpass filter in optical C-band // J. Opt. Soc. Am. B. Optica Publishing Group, 2023. Vol. 40, № 5. P. 1311.
42. Arbabi A. et al. Dielectric metasurfaces for complete control of phase and polarization with subwavelength spatial resolution and high transmission // Nat. Nanotechnol. Springer Science and Business Media LLC, 2015. Vol. 10, № 11. P. 937–943.
43. Overvig A.C. et al. Dielectric metasurfaces for complete and independent control of the optical amplitude and phase // Light Sci. Appl. Springer Science and Business Media LLC, 2019. Vol. 8, № 1. P. 92.
44. Han Z. et al. Recent advances in ultrathin chiral metasurfaces by twisted stacking // Adv. Mater. Wiley, 2023. Vol. 35, № 3. P. e2206141.
45. Yang Y. et al. Integrated metasurfaces for re-envisioning a near-future disruptive optical platform // Light Sci. Appl. 2023. Vol. 12, № 1. P. 152.
46. Lee G.-Y. et al. Metasurface eyepiece for augmented reality // Nat. Commun. Springer Science and Business Media LLC, 2018. Vol. 9, № 1. P. 4562.
47. Jeon D. et al. Recent advancements of metalenses for functional imaging // Nano Converg. 2023. Vol. 10, № 1. P. 24.
48. Sakib N., Ryckman J.D. Design of ultra-small mode area all-dielectric waveguides exploiting the vectorial nature of light // Opt. Lett. Optica Publishing Group, 2020. Vol. 45, № 17. P. 4730–4733.
49. Sun Z., Lin Q., Chen W. Low-loss, compact waveguiding with TE mode in metal/dielectric waveguides for planar lightwave circuit // Opt. Commun. Elsevier BV, 2009. Vol. 282, № 10. P. 2036–2039.
50. Khurgin J.B., Sun G. Practicality of compensating the loss in the plasmonic waveguides using semiconductor gain medium // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing, 2012. Vol. 100, № 1. P. 011105.



51. Hecht E. Optics, Global Edition. 5th ed. London, England: Pearson Education, 2016. 728 p.
52. Chen X. et al. Solution-processed inorganic perovskite crystals as achromatic quarter-wave plates // Nat. Photonics. Springer Science and Business Media LLC, 2021. Vol. 15, № 11. P. 813–816.
53. Kikuta H., Ohira Y., Iwata K. Achromatic quarter-wave plates using the dispersion of form birefringence // Appl. Opt. Optica Publishing Group, 1997. Vol. 36, № 7. P. 1566–1572.
54. Weber M.F. et al. Giant birefringent optics in multilayer polymer mirrors // Science. American Association for the Advancement of Science (AAAS), 2000. Vol. 287, № 5462. P. 2451–2456.
55. Nicholls L.H. et al. Ultrafast synthesis and switching of light polarization in nonlinear anisotropic metamaterials // Nat. Photonics. Springer Science and Business Media LLC, 2017. Vol. 11, № 10. P. 628–633.
56. Dong Y., Chen L., Bao X. Distributed birefringence measurement of polarization maintaining fiber using transient brillouin grating // Optical Fiber Communication Conference. Washington, D.C.: OSA, 2010.
57. McIntyre C.M., Harris S.E. Achromatic Wave Plates for the Visible Spectrum // J. Opt. Soc. Am., JOSA. Optica Publishing Group, 1968. Vol. 58, № 12. P. 1575–1580.
58. Koester C.J. Achromatic Combinations of Half-Wave Plates // J. Opt. Soc. Am., JOSA. Optica Publishing Group, 1959. Vol. 49, № 4. P. 405–409.
59. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
60. Toksumakov A.N. et al. High-refractive index and mechanically cleavable non-van der Waals InGaS<sub>3</sub> // npj 2D Materials and Applications. Nature Publishing Group, 2022. Vol. 6, № 1. P. 1–7.

61. Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures // *Nature*. Springer Science and Business Media LLC, 2013. Vol. 499, № 7459. P. 419–425.
62. Novoselov K.S. et al. 2D materials and van der Waals heterostructures // *Science*. American Association for the Advancement of Science (AAAS), 2016. Vol. 353, № 6298. P. aac9439.
63. Ambrosi A., Pumera M. Exfoliation of layered materials using electrochemistry // *Chem. Soc. Rev.* 2018.
64. Wang X.-Y., Narita A., Müllen K. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes // *Nat. Rev. Chem.* Springer Science and Business Media LLC, 2017. Vol. 2, № 1. P. 0100.
65. Mounet N. et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds // *Nat. Nanotechnol.* 2018. Vol. 13, № 3. P. 246–252.
66. Frisenda R. et al. Naturally occurring van der Waals materials // *Npj 2D Mater. Appl.* Springer Science and Business Media LLC, 2020. Vol. 4, № 1.
67. Wang X., Lan S. Optical properties of black phosphorus // *Adv. Opt. Photon.*, AOP. Optica Publishing Group, 2016. Vol. 8, № 4. P. 618–655.
68. Puebla S. et al. In-plane anisotropic optical and mechanical properties of two-dimensional  $\text{MoO}_3$  // *npj 2D Materials and Applications*. Nature Publishing Group, 2021. Vol. 5, № 1. P. 1–7.
69. Mooshammer F. et al. In-plane anisotropy in biaxial  $\text{ReS}_2$  crystals probed by nano-optical imaging of waveguide modes // *ACS Photonics*. American Chemical Society (ACS), 2022. Vol. 9, № 2. P. 443–451.
70. Zawadzka N. et al. Anisotropic optical and vibrational properties of GeS // *Nanomaterials* (Basel). MDPI AG, 2021. Vol. 11, № 11. P. 3109.
71. Tołłoczko A. et al. Optical properties of orthorhombic germanium selenide: an anisotropic layered semiconductor promising for optoelectronic applications // *J.*

- Mater. Chem. C Mater. Opt. Electron. Devices. Royal Society of Chemistry (RSC), 2021. Vol. 9, № 41. P. 14838–14847.
72. Feng Y. et al. Visible to mid-infrared giant in-plane optical anisotropy in ternary van der Waals crystals // Nat. Commun. 2023. Vol. 14, № 1. P. 6739.
  73. Wu T. et al. Ultrasensitive photoelectric detection with room temperature extremum // Light Sci. Appl. Springer Science and Business Media LLC, 2025. Vol. 14, № 1. P. 96.
  74. Kivshar Y. The rise of Mie-tronics // Nano Lett. American Chemical Society (ACS), 2022. Vol. 22, № 9. P. 3513–3515.
  75. Rybin M.V., Kivshar Y. Metaphotonics with subwavelength dielectric resonators // npj Nanophoton. Springer Science and Business Media LLC, 2024. Vol. 1, № 1.
  76. Munkhbat B. et al. Transition metal dichalcogenide metamaterials with atomic precision // Nat. Commun. Springer Science and Business Media LLC, 2020. Vol. 11, № 1. P. 4604.
  77. Shen F. et al. Transition metal dichalcogenide metaphotonic and self-coupled polaritonic platform grown by chemical vapor deposition // Nat. Commun. Springer Science and Business Media LLC, 2022. Vol. 13, № 1. P. 5597.
  78. Low T. et al. Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2014. Vol. 90, № 7. P. 075434.
  79. Lee S.-Y., Yee K.-J. Black phosphorus phase retarder based on anisotropic refractive index dispersion // 2D Mater. IOP Publishing, 2021. Vol. 9, № 1. P. 015020.
  80. Yang H. et al. Optical waveplates based on birefringence of anisotropic two-dimensional layered materials // ACS Photonics. American Chemical Society (ACS), 2017. Vol. 4, № 12. P. 3023–3030.
  81. Li Z. et al. As-Grown Miniaturized True Zero-Order Waveplates Based on Low-Dimensional Ferrocene Crystals // Adv. Mater. 2023. Vol. 35, № 32. P. e2302468.

82. Ariga K. Liquid-liquid interfacial nanoarchitectonics // *Small*. 2024. Vol. 20, № 39. P. e2305636.
83. Fujiwara H. *Spectroscopic Ellipsometry*. Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell, 2007. 392 p.
84. Schweizer T. *Handbook of Ellipsometry // Appl. Rheol.* Walter de Gruyter GmbH, 2005. Vol. 15, № 1. P. 10–11.
85. Funke S. et al. Imaging spectroscopic ellipsometry of MoS<sub>2</sub> // *J. Phys. Condens. Matter*. 2016. Vol. 28, № 38. P. 385301.
86. Liu H.-L. et al. Optical properties of monolayer transition metal dichalcogenides probed by spectroscopic ellipsometry // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing, 2014. Vol. 105, № 20. P. 201905.
87. Ermolaev G.A. et al. Unveiling the broadband optical properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>: Ultrahigh refractive index and promising applications // *Appl. Phys. Lett.* AIP Publishing, 2024. Vol. 125, № 24.
88. Frisenda R. et al. Micro-reflectance and transmittance spectroscopy: a versatile and powerful tool to characterize 2D materials // *J. Phys. D Appl. Phys.* IOP Publishing, 2017. Vol. 50, № 7. P. 074002.
89. Cai L., Boolchand P. Nanoscale phase separation of GeS<sub>2</sub> glass // *Philos. Mag. B*. Informa UK Limited, 2002. Vol. 82, № 15. P. 1649–1657.
90. Blaineau S., Jund P., Drabold D.A. Physical properties of  $\alpha$ -GeS<sub>2</sub> glass using approximateab initiomolecular dynamics // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. American Physical Society (APS), 2003. Vol. 67, № 9.
91. Málek J., Podzemná V., Shánělová J. Crystal growth kinetics in GeS<sub>2</sub> glass and viscosity of supercooled liquid // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society (ACS), 2021. Vol. 125, № 27. P. 7515–7526.
92. Prewitt C.T., Young H.S. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis // *Science*. American Association for the Advancement of Science

- (AAAS), 1965. Vol. 149, № 3683. P. 533–537.
93. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H.T.-GeS<sub>2</sub> // Acta Crystallogr. B. International Union of Crystallography, 1975. Vol. 31, № 8. P. 2060–2064.
  94. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L.T.-GeS<sub>2</sub> // Acta Crystallogr. B. International Union of Crystallography (IUCr), 1976. Vol. 32, № 4. P. 1188–1192.
  95. Popović Z.V. et al. High-pressure Raman scattering and optical absorption study of β-GeS<sub>2</sub> // Phys. Status Solidi B Basic Res. Wiley, 1996. Vol. 198, № 1. P. 533–537.
  96. Zanatta A.R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination // Sci. Rep. Springer Science and Business Media LLC, 2019. Vol. 9, № 1. P. 11225.
  97. Nikolic P.M., Popovic Z.V. Some optical properties of GeS<sub>2</sub> single crystals // J. Phys. IOP Publishing, 1979. Vol. 12, № 6. P. 1151–1156.
  98. Yang Y. et al. Polarization-sensitive ultraviolet photodetection of anisotropic 2D GeS<sub>2</sub> // Adv. Funct. Mater. Wiley, 2019. Vol. 29, № 16. P. 1900411.
  99. Yan H.-J. et al. Investigation of weak interlayer coupling in 2D layered GeS<sub>2</sub> from theory to experiment // Nano Res. 2022. Vol. 15, № 2. P. 1013–1019.
  100. Kaushik S., Singh R. 2D layered materials for ultraviolet photodetection: A review // Adv. Opt. Mater. Wiley, 2021. Vol. 9, № 11. P. 2002214.
  101. Kan X. et al. GeS<sub>2</sub> nanosheets as saturable absorbers for high signal-to-noise ratio in an L-band ultrafast pulsed laser // ACS Appl. Nano Mater. American Chemical Society (ACS), 2024. Vol. 7, № 7. P. 7989–7996.
  102. Savage J.A., Nielsen S. Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20 μ — a state of the art review // Infrared Phys. Elsevier BV, 1965. Vol. 5, № 4. P. 195–204.
  103. El-Amraoui M. et al. Microstructured chalcogenide optical fibers from As<sub>(2)</sub>S<sub>(3)</sub> glass: towards new IR broadband sources // Opt. Express. Optica Publishing

- Group, 2010. Vol. 18, № 25. P. 26655–26665.
104. Lafond C. et al. Recent improvements on mid-IR chalcogenide optical fibers // *Infrared Technology and Applications XL* / ed. Andresen B.F. et al. SPIE, 2014.
  105. Podrazký O. et al. Optical fibers of  $\text{As}_2\text{S}_3$  glasses: preparation and characterization // *Photonics, Devices, and Systems VI* / ed. Tománek P., Senderáková D., Páta P. SPIE, 2015.
  106. Broers F.T.H. et al. Two pathways for the degradation of orpiment pigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) found in paintings // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. Vol. 145, № 16. P. 8847–8859.
  107. Morimoto N. THE CRYSTAL STRUCTURE OF ORPIMENT ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) REFINED // *Mineral. J. Japan Association of Mineralogical Sciences*, 1954. Vol. 1, № 3. P. 160–169.
  108. Mullen D.J.E., Nowacki W. Refinement of the crystal structures of realgar, AsS and orpiment,  $\text{As}_2\text{S}_3$  // *Z. Krist. Walter de Gruyter GmbH*, 1972. Vol. 136, № 1-2. P. 48–65.
  109. Dong M. et al. Utilising buckling modes for the determination of the anisotropic mechanical properties of  $\text{As}_2\text{S}_3$  nanosheets // *Nanoscale. Royal Society of Chemistry (RSC)*, 2022. Vol. 14, № 21. P. 7872–7880.
  110. Šiškins M. et al. Highly Anisotropic Mechanical and Optical Properties of 2D Layered AsS Membranes // *ACS Nano*. 2019. Vol. 13, № 9. P. 10845–10851.
  111. Evans B.L., Young P.A. Optical properties of arsenic trisulphide // *Proc. R. Soc. Lond. The Royal Society*, 1967. Vol. 297, № 1449. P. 230–243.
  112. Zallen R., Blossey D.F. The optical properties, electronic structure, and photoconductivity of arsenic chalcogenide layer crystals // *Optical and Electrical Properties*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1976. P. 231–272.
  113. Frumar M., Firth A.P., Owen A.E. Optically induced crystal-to-amorphous-state transition in  $\text{As}_2\text{S}_3$  // *J. Non Cryst. Solids. Elsevier BV*, 1995. Vol. 192-193. P. 447–450.

114. Azhniuk Y. et al. Raman evidence for surface oxidation of amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films under ultraviolet irradiation // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier BV, 2019. Vol. 467-468. P. 119–123.
115. Tripathi R.P.N., Yang X., Gao J. Anisotropic third-harmonic generation of exfoliated  $\text{As}_2\text{S}_3$  thin flakes // *Opt. Express*. 2022. Vol. 30, № 13. P. 22661–22670.
116. Habibullah H. 30 Years of atomic force microscopy: Creep, hysteresis, cross-coupling, and vibration problems of piezoelectric tube scanners // *Measurement* (Lond.). Elsevier BV, 2020. Vol. 159, № 107776. P. 107776.
117. Trawick M.L. et al. Correction for piezoelectric creep in scanning probe microscopy images using polynomial mapping // *Scanning*. Wiley, 2003. Vol. 25, № 1. P. 25–33.
118. Zablotskii A.V. et al. Determination of the nonlinearity of capacitive sensors along the Z-axis of an atomic force microscope // *Meas. Tech.* Springer Science and Business Media LLC, 2013. Vol. 56, № 3. P. 275–277.
119. Kim J. et al. Anomalous polarization dependence of Raman scattering and crystallographic orientation of black phosphorus // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, № 44. P. 18708–18715.
120. Choi Y. et al. Complete determination of the crystallographic orientation of  $\text{ReX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) by polarized Raman spectroscopy // *Nanoscale Horiz.* The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 5, № 2. P. 308–315.
121. Kim J., Lee J.-U., Cheong H. Polarized Raman spectroscopy for studying two-dimensional materials // *J. Phys. Condens. Matter*. 2020. Vol. 32, № 34.
122. Slavich A. et al. Optical properties of biaxial van der Waals crystals for photonic applications // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* Pleiades Publishing Ltd, 2025.
123. Slavich A. et al. Germanium Disulfide as an Alternative High Refractive Index and Transparent Material for UV-Visible Nanophotonics // *Light Sci Appl.* 2025. Vol. 14, № 213.