

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(НИЯУ МИФИ)

Инженерно-физический институт биомедицины (ИФИБ)

На правах рукописи

Гранисо Роман Эвелин Алехандра

**Гибридные системы на основе органических молекул,
помещенных в микрорезонаторы, оперирующие в режимах
сильной и слабой связи свет – вещество**

1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Набиев Игорь Руфаилович

Москва – 2026

Оглавление

| | |
|---|----|
| Введение..... | 4 |
| Актуальность работы..... | 4 |
| Цель работы..... | 5 |
| Задачи работы..... | 5 |
| Методы исследования..... | 6 |
| Объект исследования..... | 7 |
| Предмет исследования..... | 7 |
| Научная новизна..... | 8 |
| Теоретическая значимость исследования..... | 9 |
| Практическая значимость исследования..... | 9 |
| Достоверность полученных результатов и выводов диссертации..... | 10 |
| Личный вклад автора..... | 11 |
| Положения, выносимые на защиту..... | 11 |
| Апробация результатов..... | 12 |
| Публикации..... | 13 |
| Структура и объём работы..... | 13 |
| Глава 1. Микрорезонаторы Фабри – Перо..... | 14 |
| 1.1. Введение к главе..... | 14 |
| 1.2. Микрорезонаторы Фабри – Перо..... | 17 |
| 1.3. Оптические свойства микрорезонатора..... | 26 |
| 1.4. Взаимодействия света и вещества..... | 28 |
| 1.5. Выводы главы..... | 34 |
| Глава 2. Моделирование микрорезонаторов Фабри – Перо..... | 36 |
| 2.1. Введение к главе..... | 36 |
| 2.2. Спектр поглощения кремния для теоретического расчета спектра отражения микрорезонаторов..... | 37 |
| 2.3. Приближение эффективной среды Бруггемана..... | 38 |
| 2.4. Модель матрицы переноса..... | 40 |
| 2.5. Метод конечных элементов..... | 44 |
| 2.6. Выводы главы..... | 71 |
| Глава 3. Методика эксперимента и экспериментальные установки..... | 73 |
| 3.1. Введение к главе..... | 73 |

| | |
|--|-----|
| 3.2. Микрорезонаторы Фабри – Перо на основе металлических зеркал . | 73 |
| 3.3. Микрорезонаторы на основе пористого кремния | 76 |
| 3.4. Выводы главы | 81 |
| Глава 4. Обсуждение результатов | 82 |
| 4.1. Введение к главе..... | 82 |
| 4.2. Изготовление микрорезонаторов Фабри – Перо на основе металлических зеркал | 82 |
| 4.3. Изготовление микрорезонаторов из пористого кремния..... | 86 |
| 4.4. Оптимизация микрорезонаторов из пористого кремния | 89 |
| 4.5. Внедрение квантовых точек в структуры из пористого кремния | 97 |
| 4.6. Выводы главы..... | 103 |
| Заключение | 105 |
| Список сокращений и условных обозначений..... | 107 |
| Благодарности..... | 109 |
| Основные публикации по теме диссертации | 110 |
| Список литературы | 112 |

Введение

Актуальность работы

Резонансное взаимодействие между молекулярным или атомным переходом и локализованным электромагнитным полем представляет собой пример широко известного эффекта связи свет – вещество, который играет важную роль в современной оптике, квантовой электронике и материаловедении. Количественной мерой такой связи служит параметр, называемый силой связи, который определяет энергию взаимодействия между светом и веществом: чем выше сила связи, тем значительнее влияние одного на другое. В зависимости от силы связи этот эффект можно разделить на слабую и сильную связь. В последние годы режим сильной связи привлекает особое внимание ученых, поскольку он позволяет контролировать и изменять оптические, химические и электронные свойства вещества на фундаментальном уровне.

На сегодняшний день эффекты сильной связи свет – вещество были продемонстрированы в самых различных системах: от одиночных квантовых излучателей до ансамблей молекул в плазмонных и фотонных нанорезонаторах, а также в биологических системах. Однако, несмотря на большой прогресс, до сих пор не существует универсального и комплексного подхода к определению ключевых параметров, необходимых для достижения сильной связи в различных практических приложениях. Это создает трудности при прогнозировании и управлении процессами, связанными с взаимодействием света и вещества.

Кроме того, для практического использования эффекта сильной связи во многих перспективных приложениях, таких как квантовые вычисления, нанофотоника, сенсоры, управление химическими реакциями и т. д.,

требуются дополнительные исследования. Для этого важно учитывать влияние различных факторов, включая геометрию и оптические свойства резонатора, а также другие условия, при которых устанавливается сильное взаимодействие света с веществом. Разработка новых методов оптимизации этих параметров значительно расширит область применения как эффектов сильной, так и слабой связи и откроет путь к новому поколению фотонных материалов и устройств.

Таким образом, актуальность этого исследования обусловлена необходимостью системного подхода к изучению и оптимизации параметров гибридных систем на основе органических молекул и микрорезонаторов, функционирующих в режимах слабой и сильной связи свет – вещество. Кроме того, важно найти новые способы управления взаимодействием между светом и веществом для применения в различных областях науки и техники.

Цель работы

Целью работы является разработка и исследование гибридных систем на основе органических молекул, помещенных в микрорезонаторы и функционирующих в режимах сильной и слабой связи свет – вещество.

Задачи работы

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие основные задачи:

- (1) Моделирование параметров оптических микрорезонаторов, оперирующих в режимах слабой или сильной связей свет - вещество;
- (2) Изготовление экспериментальных образцов микрорезонаторов с улучшенными свойствами;

- (3) Создание гибридных систем на основе флуорофоров, помещенных в микрорезонаторы и оперирующих в режимах сильной и слабой связи свет – вещество;
- (4) Изучение оптических и физико-химических эффектов образования сильной или слабой связи свет – вещество в созданных гибридных системах;
- (5) Применение эффектов сильной связи для управления параметрами флуоресценции, а эффектов слабой связи — для усиления колебательных спектров, управления переносом электронов и окислительно-восстановительными реакциями.

Методы исследования

В рамках диссертационной работы были использованы современные теоретические и экспериментальные методы, перечисленные ниже.

Теоретические модели

Приближение эффективной среды Бруггемана для прогнозирования эффективного показателя преломления на основе пористости и состава материала.

Метод матриц переноса, позволяющий моделировать распространение света через слоистые среды и рассчитывать их оптические характеристики.

Численное моделирование

Метод конечных элементов (МКЭ) для расчета электромагнитных полей в микрорезонаторах.

Экспериментальные методы

Оптическая спектроскопия: спектрофлуориметрия, спектроскопия оптического поглощения, спектроскопия комбинационного рассеяния.

Методы оптической микроскопии: конфокальная микроскопия.

Методы нанофабрикации: электрохимическое травление для создания структур из пористого кремния.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Физико-химические методы: внедрение органических молекул в микрорезонаторы.

Статистические методы и анализ данных

Обработка экспериментальных данных с использованием программных пакетов MathCad и OriginLab.

Данный комплекс методов позволяет провести всестороннее изучение эффектов установления режимов сильной и слабой связи свет – вещество в гибридных микрорезонаторных системах и выявить ключевые закономерности их функционирования.

Объект исследования

Объектом исследования являются гибридные системы, состоящие из флуорофоров — органических молекул, помещенных в оптические микрорезонаторы, — и функционирующие в режимах сильной и слабой связи свет – вещество.

Предмет исследования

Предметом исследования являются физические механизмы и закономерности взаимодействия света с веществом в гибридных системах и возможности его практического применения, в том числе:

- условия возникновения сильной и слабой связи органических молекул с локализованным электромагнитным полем;
- влияние структуры микрорезонаторов на характеристики гибридных состояний;
- изменение оптических и физико-химических свойств органических молекул при помещении их в резонаторные структуры;
- применение гибридных систем, оперирующих в режиме взаимодействия между светом и веществом, для управления химическими реакциями и свойствами излучателей.

Научная новизна

Данное исследование посвящено эффекту взаимодействия света и вещества, который весьма актуален и играет фундаментальную роль в оптике, квантовой электронике и материаловедении. В настоящее время научное сообщество проявляет большой интерес к изучению фундаментальных физических механизмов взаимодействия света и вещества, включая слабую и сильную связь, оптимизации методов изготовления и сборки для улучшения условий взаимодействия света и вещества, разработке методов создания гибридных систем на основе плазмонных наноструктур, оптических резонаторов и молекул, а также исследованию потенциала этого эффекта для практических приложений, таких как управление химическими реакциями, фотокатализ, управление проводимостью материалов, перенос энергии в молекулярных системах и другие. Эти эффекты были изучены в различных системах, включая плазмонные нанорезонаторы, фотонные кристаллы и резонаторы на модах шепчущей галереи. Однако, несмотря на успехи в этой области, исследования по-прежнему ограничены частными экспериментами, рассматривающими взаимодействие конкретных молекул, в частности поливинилацетат [1], 1-фенил-2-триметилсилилацетилен [2] и флуорофоры, среди которых, как правило, выделяю квантовые точки [3] и органические красители [4]. В результате, на текущий момент пока не удалось сформулировать универсальный подход к управлению силой связи свет–вещество в практических приложениях.

Таким образом, научная новизна данного исследования заключается в систематическом изучении условий реализации режимов сильной и слабой связи в гибридных системах на основе органических молекул и микрорезонаторов, а также в разработке новых методов управления этими режимами и поиске перспективных приложений в науке и технике. Это позволит не только более детально изучать механизмы сильной и слабой

связи, но и разработать новые стратегии управления оптическими свойствами органических молекул и окислительно-восстановительными процессами в биологических молекулах.

Теоретическая значимость исследования

- Данная работа вносит вклад в существующие модели и теории взаимодействия света и вещества, предлагая новые подходы к описанию гибридных состояний в микрорезонаторных системах, содержащих органические молекулы.
- Разработан метод прогнозирования параметров для достижения режима сильной связи на основе аналитических и численных моделей, который позволяет определять ключевые параметры резонатора и молекул, необходимые для получения гибридных состояний контролируемым образом.
- Данное исследование вносит вклад в обоснование новых принципов управления системами, работающими в режиме взаимодействия света с веществом, открывая новые возможности для нанофотоники, квантовой оптики и молекулярной инженерии.

Таким образом, данное исследование способствует как дальнейшему развитию фундаментальных основ оптики дисперсных систем и теории взаимодействия света с веществом, так и созданию новых практических приложений в области фотоники.

Практическая значимость исследования

Гибридные системы, созданные в процессе проведения исследования, представляют значительный интерес для различных направлений, включая нанофотонику, оптоэлектронику, химию, биохимию, энергетику и фотокаталитические процессы и медицину. В частности:

- В области нанофотоники и оптоэлектроники для создания новых типов фотонных устройств, таких как нанолазеры и сенсоры.
- В химической и биохимической областях, эффекты сильной и слабой связи могут быть использованы для детектирования химических реакций, изучения каталитических процессов и мониторинга биомолекул в реальном времени.
- В энергетике и фотокатализе для оптимизации процессов поглощения и передачи энергии в молекулярных системах, что может найти применение в органической фотовольтаике и солнечных элементах нового поколения.
- В медицине применение результатов работы позволит разработать методы управления оптическими и функциональными свойствами биомолекул для создания новых диагностических инструментов и средств терапии.

Таким образом, подобные исследования будут способствовать созданию и применению новых функциональных фотонных материалов и устройств для различных областей современной науки, и техники.

Достоверность полученных результатов и выводов диссертации

Достоверность полученных результатов и выводов диссертации подтверждается:

- теоретическим анализом и численным моделированием, выполненным с использованием современных вычислительных методов;
- сопоставлением полученных данных с результатами независимых экспериментов, опубликованных в ведущих научных журналах;
- совпадением результатов серии воспроизводимых экспериментов с гибридными системами в различных режимах связи свет – вещество, что подтверждает надежность измерений;
- использованием современных методов спектроскопии, включая фотолюминесцентный анализ;

- итогами обсуждения результатов на международных научных конференциях и публикациями в рецензируемых журналах.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены автором лично либо при его непосредственном участии. Автор лично провела анализ существующих методов слабой и сильной связи света с веществом в оптических микрорезонаторах, разработала расчетные модели, а также изготовила и протестировала экспериментальные образцы микрорезонаторов и гибридных систем на их основе, что подтверждается результатами, представленными на конференциях и опубликованными в научных журналах.

Положения, выносимые на защиту

1. В гибридных системах, созданных на основе нестабильного резонатора Фабри–Перо, органического красителя и полимерной матрицы, реализуется эффект сильной связи свет–вещество, превосходящий характеристики ранее известных систем за счет оптимизированной структуры резонатора и состава матрицы, обеспечивающего ориентацию молекул родамина и предотвращающего их агрегацию, что приводит к эффективному взаимодействию с модами микрорезонатора. В результате наблюдается расщепление Раби с величиной $g \approx 94,6$ мЭВ.
2. Разработанная расчетная модель микрорезонаторов, основанная на сочетании приближения эффективной среды Бруггемана, метода матриц переноса и численного моделирования методом конечных элементов, позволяет с высокой точностью прогнозировать оптические свойства и параметры изготовления микрорезонаторов, обеспечивающие оптимальные условия реализации режимов сильной и слабой связи света с веществом.

3. Предложенная методика адаптивного травления пористого кремния, основанная на введении поправочных коэффициентов времени травления и пауз между формированием слоев, обеспечивает увеличение добротности микрорезонаторов из пористого кремния не менее чем в два раза, за счет улучшения соблюдения условия периодичности слоев с высоким и низким показателями преломления.
4. В полости микрорезонатора на основе пористого кремния впервые экспериментально реализуется эффект усиления комбинационного рассеяния света цитохромом С, помещенным в резонаторную полость, что демонстрирует возможность резонансного усиления спектроскопических сигналов биомолекул.
5. Интенсивность фотоиндуцированного восстановления цитохрома С в полости микрорезонатора на основе пористого кремния увеличивается вплоть до 15 раз по сравнению с контрольной системой, что подтверждает возможность управления эффективностью окислительно-восстановительных реакций с помощью микрорезонаторных структур.

Апробация результатов

Результаты, приведенные в диссертации, многократно докладывались на следующих профильных международных и российских конференциях и симпозиумах.

1. International Conference Laser Optics (ICLO), July 1–5, 2024, St. Petersburg, Russia. Стендовый доклад.
2. XVIII Encuentro de Física (Physics EPN 2023) October 16–20, 2023, Quito, Ecuador. Устный доклад.
3. EOS Annual Meeting (EOSAM 2023), September 11–15, 2023, Dijon, France. Стендовый доклад.

4. SPIE Optics + Optoelectronics 2023. SPIE – The International Society for Optics and Photonics. April 24–27, 2023, Prague, Czech Republic. Стендовый доклад.
5. VII International Symposium on Physics, Engineering and Technologies for Biomedicine. November 19–24, 2022, Moscow, Russia. Стендовый доклад.
6. Physics, Engineering and Technologies for Biomedicine (The 6-th International Symposium and Schools for Young Scientists on Physics, Engineering and Technologies for Biomedicine). November 20–24, 2021, Moscow, Russia. Стендовый доклад.
7. Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Москва, 27–29 января 2021 года. Устный доклад.
8. 4th International Symposium and School for young scientists on Physics, Engineering and Technologies for Bio-Medicine (PhysBioSymp 2019). October 26–30, 2019, Moscow, Russia. Стендовый доклад.

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 7 научных статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, благодарностей, списка публикаций по теме исследования и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 127 страниц, включая 51 рисунок и 6 таблицы. Список литературы содержит 141 наименование.

Глава 1. Микрорезонаторы Фабри – Перо¹

1.1. Введение к главе

Оптические микрорезонаторы — это структуры, предназначенные для формирования стоячей световой волны в очень малом объёме. Их основная функция заключается в фильтрации определенных оптических частот и усилении взаимодействия света с веществом. Оптические микрорезонаторы играют ключевую роль в современной фотонике, так как позволяют управлять взаимодействием света и вещества с высокой точностью благодаря концентрации света на субволновом уровне. Благодаря этой уникальной особенности они находят широкое применение в таких областях, как сенсоры [5], передача энергии [6–8] и фотонные технологии [9,10]. Одним из ключевых преимуществ оптических микрорезонаторов является возможность функционализации путём интеграции различных материалов для повышения эффективности резонаторов. Такая функционализация обеспечивает беспрецедентно высокую чувствительность, что позволяет применять их, например, для обнаружения отдельных молекул [5,11–14] или отдельных наночастиц [15]. Например, микрорезонаторы Фабри–Перо на основе высокотонких волокон использовались для обнаружения отдельных биомолекул размером до 1,2 кДа [16]. Кроме того, достижения в области обработки сигналов значительно повысили масштабируемость таких систем, облегчая переход от лабораторных исследований к практическим приложениям в сложных условиях [17]. Наиболее распространённые конфигурации включают микрорезонаторы на основе плазмонных материалов, микрорезонаторы на модах шепчущей галереи (МШГ) и микрорезонаторы Фабри – Перо (ФП).

¹ Глава основана на работах автора [A2, A4].

Микрорезонаторы на основе плазмонных материалов, таких как золото и серебро, привлекают особый интерес исследователей благодаря плазмонным эффектам, возникающим при взаимодействии света со свободными электронами в металле, что приводит к коллективным колебаниям, известным как плазмоны. Эти эффекты могут наблюдаться как в тонких металлических плёнках [12,18], так и в металлических наночастицах. В металлических плёнках эффект проявляется в виде затухающей эванесцентной волны, возникающей в результате когерентных колебаний свободных электронов на границе металла и диэлектрика — это явление называется поверхностным плазмонным резонансом (ППР) [19]. В металлических наночастицах эффект выражается в виде локального усиления электрического поля в так называемых «горячих точках» и известен как локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР) [19]. Плазмонные микрорезонаторы включают в себя гибридные системы, объединяющие плазмонные структуры с другими оптическими компонентами, такими как фотонно-кристаллические волокна [20], микрорезонаторы на модах шепчущей галереи [21,22] и резонаторы ФП [23]. Локализация электромагнитного поля в микро/наноструктурах типа металл-диэлектрик используется для усиления комбинационного рассеяния [24,25]. Комбинационное рассеяние – это неупругое рассеяние света, которое происходит при взаимодействии фотонов с материалом, например, с молекулами. При этом происходит потеря или захват энергии из мод колебаний связей молекулы. Уникальная информация о химических связях и структуре материала используется в спектроскопии комбинационного рассеяния. Этот метод ценен в таких областях, как химия, материаловедение и биология [26]. Усиление комбинационного рассеяния, возникающее при локализации молекул на плазмонных наноструктурированных металлических поверхностях, называется поверхностно-усиленным комбинационным рассеянием (SERS, англ. Surface-Enhanced Raman Scattering), которое повышает чувствительность обнаружения даже при очень низких

концентрациях [27,28]. Другая интеграция плазмонных материалов наблюдается в фотонно-кристаллических волокнах (ФКВ), которые представляют собой еще один тип микрорезонаторов, состоящих из оптических волокон с периодическим расположением воздушных отверстий в области оболочки по всей длине волокна. ФКВ могут использоваться одновременно как световоды и каналы для потока жидкости, что приводит к значительному взаимодействию света с образцами. Плазмонные материалы были интегрированы в ФКВ для создания сильного резонанса, который очень чувствителен к изменению показателя преломления (ПП) окружающей среды [20,29]. Изменение ПП вызывает, например, сдвиг резонансной длины волны, что может быть использовано для измерения. Таким образом, плазмонные ФКВ-сенсоры представляют собой мощную платформу для высокочувствительного измерения [30]. Несмотря на высокий потенциал металлических наночастиц, остаются определённые трудности, особенно связанные с обеспечением однородности при изготовлении и нанесении покрытий, что особенно важно при интеграции с оптическими системами, такими как ФКВ [31]. Эти ограничения существенно затрудняют масштабирование и практическое применение таких систем.

Микрорезонаторы с модами шепчущей галереи (МШГ) локализуют свет за счёт полного внутреннего отражения, позволяя ему циркулировать вдоль изогнутой границы резонатора с минимальными оптическими потерями. Микрорезонаторы с МШГ подразделяют в соответствии с их геометрией на сферические [32], тороидальные [33], дисковидные [34], кольцевые [35], бутылочные [36] и пузырьковые [37]. МШГ изготавливаются из диэлектрических материалов, таких как боросиликатное стекло [38], кварцевое стекло [39], кристаллические материалы, такие как фторид кальция (CaF_2) [40,41], монокристаллический алмаз [42] и полимеры, такие как полидиметилсилоксан (ПДМС) [43,44] и полиметилметакрилат (ПММА) [45,46]. Области применения микрорезонаторов этого типа включают

зондирование (sensing) и генерацию излучения (lasing) [47,48]. Эти микрорезонаторы являются одними из наиболее активно изучаемых оптических резонаторов из-за их высокой добротности (Q-factor), но они не лишены недостатков, таких как высокая чувствительность к шумам окружающей среды, например, к тепловым источникам шума [49] и необходимость в более простых конструкциях для обеспечения практического применения.

Хотя эти типы микрорезонаторов внесли значительный вклад в понимание взаимодействия света с веществом, многие из них имеют практические ограничения. В отличие от этих подходов, в настоящей работе предлагается использовать настраиваемые микрорезонаторы Фабри-Перо в сочетании с органическими молекулами. Такая настраиваемость позволяет динамически управлять оптическим путем, что невозможно в стационарных системах. Таким образом, микрорезонаторы ФП обладают такими ключевыми преимуществами, как настраиваемость, относительно простое изготовление по сравнению с более сложными типами оптических микрорезонаторов и большая площадь поверхности, благоприятствующая взаимодействию с образцом, что делает их особенно полезными в таких приложениях, как сенсорные и спектроскопические исследования, связанные с сильной коллективной связью [50–52].

1.2. Микрорезонаторы Фабри – Перо

Микрорезонаторы ФП — это оптические микрорезонаторы, работа которых основана на явлении многократных отражений между зеркалами с высоким коэффициентом отражения, которые могут быть металлическими (например, золотые или серебряные, характеризующиеся высокими оптическими потерями) [53–56] или диэлектрическими (например, распределенные брэгговские отражатели (РБО), или брэгговские зеркала [57,58]). Брэгговские зеркала — это одномерные фотонные кристаллы,

созданные путём периодического чередования слоёв с различными показателями преломления, причём каждый слой имеет оптическую толщину в четверть длины волны для максимизации отражения с помощью конструктивной интерференции [59]. Микрорезонаторы ФП конструируют путём размещения двух таких зеркал (металлических или РБО) на расстоянии L , обычно удовлетворяющем условию $L = m \cdot \frac{\lambda}{2n}$, где m — целое число, λ — резонансная длина волны, n — ПП среды полости резонатора между зеркалами. На рисунке 1 показаны две описанные выше конфигурации микрорезонаторов ФП.

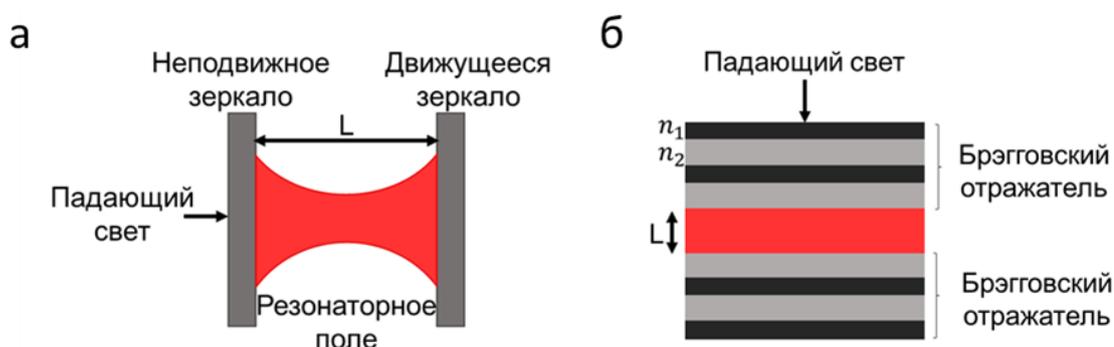


Рисунок 1. Микрорезонаторы Фабри–Перо, образованные металлическими зеркалами (а) и брэгговскими зеркалами (б). L — расстояние между двумя отражающими поверхностями, n_1 и n_2 — среды с высоким и низким показателями преломления, соответственно.

Микрорезонаторы ФП, основанные на металлических зеркалах, работают за счёт собственной отражательной способности (R) металлов ($R_{Al} \approx 90\text{--}85\%$, $R_{Ag} \approx 95\text{--}99\%$, $R_{Au} \approx 70\text{--}90\%$ в диапазоне длин волн $550\text{--}700$ нм [60,61]), а также зависят от толщины металлических плёнок [31,62]. Зеркала размещаются параллельно друг другу, чтобы обеспечить концентрацию света между ними, формируя резонатор со стоячей электромагнитной волной. Кроме того, микрорезонаторы Фабри-Перо могут быть сконфигурированы различными способами, такими как тип плоское-плоское зеркало, тип вогнутое-вогнутое зеркало или тип плоское-вогнутое зеркало, в зависимости

от кривизны их зеркал и их расположения, что влияет на стабильность резонатора и характеристики мод [63]. Оптические резонаторы можно классифицировать как стабильные или нестабильные в соответствии с поведением пучка внутри резонатора. В стабильном резонаторе пучок сходится, подвергаясь многократным отражениям, которые улучшают фокусировку и направленность света. В случае нестабильных резонаторов пучок имеет тенденцию рассеиваться и в конечном итоге покидает резонатор. Нестабильные оптические резонаторы обычно используются, когда существует риск повреждения выходного зеркала из-за высокой интенсивности внутрирезонаторного пучка [64]. Наиболее распространённая и стабильная конфигурация резонатора Фабри-Перо состоит из плоскопараллельных преломляющих поверхностей, однако такая конфигурация чувствительна к разъюстировке. Для решения этой проблемы часто используются альтернативные конструкции, например, конфигурации с плосковогнутыми зеркалами.

Микрорезонаторы Фабри-Перо также были усовершенствованы благодаря возможности управления оптическим путем внутри резонатора с помощью микрометрических винтов или пьезопозиционеров. Такая конфигурация позволяет преодолеть ограничения исследований, проводимых с использованием одного типа молекул, поскольку позволяет более точно адаптировать расстояние между зеркалами к резонансной длине волны различных молекул.

Кроме того, в последние годы микрорезонаторы Фабри-Перо на основе металлических зеркал широко изучались не только для статических образцов, но и для микрофлюидных систем. Это открывает дополнительные возможности для будущих применений в более реалистичных условиях и за пределами лаборатории. Некоторые примеры включают жидкостные микрорезонаторы, созданные с окнами ZnSe, покрытыми пленкой Au (10 нм)

и зажатými прокладками из майлара [53], а также системы, изготовленные из подложек из плавленого кварца, покрытых зеркалами из золота (Au) толщиной 10 нм и слоем SiO_x толщиной 100 нм для предотвращения потенциального гашения флуоресценции при физическом контакте с золотой пленкой [65].

Пример микрорезонатора ФП на основе металлических зеркал приведен в работе [66], где было реализовано сильное колебательное взаимодействие с использованием ферроцианида [Fe(CN)₆]⁴⁻ в качестве модельного вещества в водном растворе. Отражающими поверхностями резонатора ФП служили два прямоугольных стекла из CaF₂, покрытые слоем золота. Результаты показали возможность настройки сильного колебательного взаимодействия для [Fe(CN)₆]⁴⁻ при умеренных концентрациях — с нижним пределом около 15 мМ, что обусловлено высоким молярным коэффициентом поглощения и узкой полосой резонанса. Колебание группы C≡N при частоте 2038,6 см⁻¹ разделилось на два поляритонных пика с интервалом около 90 см⁻¹ в насыщенном растворе K₄[Fe(CN)₆] (0,649 М) при длине резонатора 6,84 мкм.

Кроме того, относительно большая площадь поверхности микрорезонаторов ФП подходит для сенсорных применений. Например, функционализируя зону сенсора с помощью рецепторных молекул, оптический резонатор можно адаптировать для биосенсорного применения, например, для обнаружения стрептавидина и С-реактивного белка [67]. Принцип работы сенсора основан на регистрации изменений локального показателя преломления, вызванных адсорбцией целевых биомолекул на рецепторах. При связывании целевых молекул с рецепторными структурами происходит сдвиг резонансного отклика. В работе [67] регистрацию сигнала проводили в малом объеме образца (15 мкл) в течение 30 мин. Полученные результаты показали пределы обнаружения (limits of detection, LODs) 1,35 нМ для стрептавидина и 377 пМ для С-реактивного белка.

В микрорезонаторах Фабри-Перо, которые используют брэгговские зеркала (см. Рисунок 2), для формирования многослойной структуры можно применять различные материалы. К ним относятся диэлектрики, такие как SiO_2 и TiO_2 [68], полупроводники, (например GaAs, AlGaAs) [69], полимеры [70], а также пористый кремний (ПК), который характеризуется своей легкой настраиваемостью и уникальными оптическими и структурными свойствами. Микрорезонаторы на основе ПК особенно привлекательны, поскольку они совместимы с микроэлектроникой и системами изготовления МЭМС [71], а их показатель преломления (ПП) может точно регулироваться за счёт контроля пористости в процессе электрохимического травления, что делает их высокоадаптивными для различных фотонных применений.

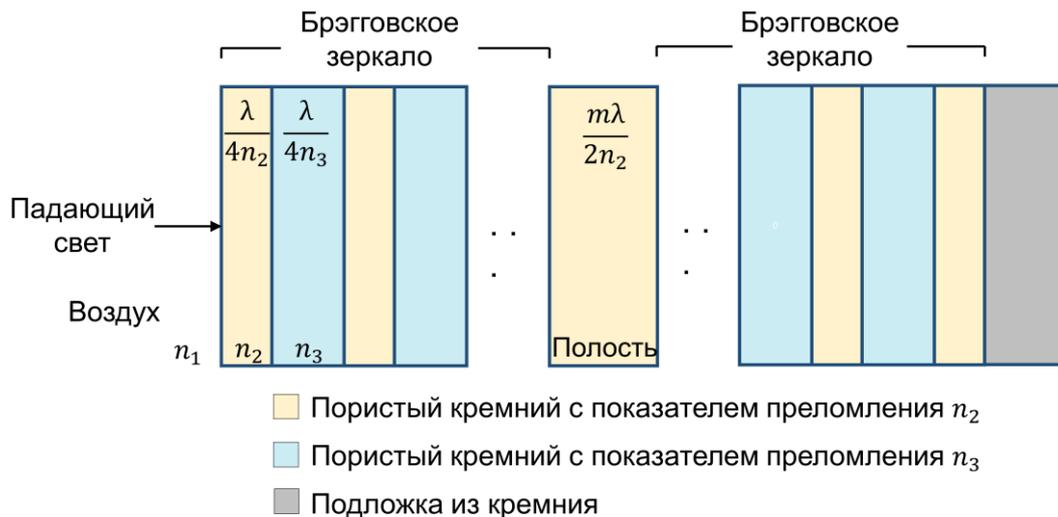


Рисунок 2. Схематическое представление микрорезонатора на основе пористого кремния, состоящего из двух брэгговских зеркал (распределенных брэгговских отражателей, РБО), между которыми находится центральный слой полости. РБО формируются чередующимися слоями с показателями преломления n_2 и n_3 , каждый из которых имеет толщину $\lambda/(4n_2)$ и $\lambda/(4n_3)$, соответственно, где λ — целевая длина волны моды резонатора. Слой полости, расположенный между РБО, имеет показатель преломления n_2 и толщину $m\lambda/(2n_2)$, где m — целое число.

Благодаря настраиваемой пористости и высокой удельной площади поверхности, ПК используется в качестве матрицы для иммобилизации таких наноматериалов, как КТ [72]. Это свойство делает ПК привлекательным для применения в биосенсинге, создавая гибридные платформы, которые демонстрируют улучшенные характеристики биосенсинга в плане чувствительности, усиления и стабильности сигнала, а также двухрежимного обнаружения.

Для изготовления пористого кремния используются легированные кремниевые подложки. Здесь можно выделить два типа: подложки n-типа и p-типа. Подложки n-типа изготавливаются путем добавления донорных примесей, таких как фосфор или мышьяк, которые вносят дополнительные электроны в полосу проводимости, генерируя отрицательные носители заряда. P-тип изготавливается путем добавления акцепторных примесей, таких как бор или алюминий. Когда кремний, имеющий 4 валентных электрона, заменяется бором, имеющим 3 валентных электрона, возникает недостающий электрон, называемый дыркой, что приводит к появлению положительных носителей заряда. Оба типа подложек могут использоваться для травления, но результат будет зависеть от типа и концентрации носителей, которые влияют на процесс и морфологию образующегося пористого кремния [73].

В случае подложек p-типа, которые используются в данном исследовании, при подаче положительного напряжения на кремниевую подложку в растворе HF к поверхности кремния притягиваются дырки. После этого кремний окисляется, теряя электрон, и становится положительно заряженным. Ионы F^- прикрепляются к положительно заряженному кремнию. В результате образуется растворимый SiF_6^{2-} , который растворяется в растворе HF. Этот процесс продолжается в определенных областях до тех пор, пока имеются дырки. Поскольку для сильно легированных подложек доступно больше дырок, это приводит к более быстрому травлению. Кроме того,

уровень легирования напрямую влияет на удельное сопротивление подложки [74], которое, в свою очередь, определяет морфологию, размер пор и скорость травления [75]. Для кремния n-типа образование пор требует подсветки или высокой напряженности поля как механизма генерации дополнительных дырок [76], которые чрезвычайно важны для процесса травления кремния.

В зависимости от размера пор, исходя из определения Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), пористый кремний можно разделить на три категории: микропористый Si (диаметр пор $d < 2$ нм), мезопористый Si (диаметр пор $2 < d < 50$ нм) и макропористый Si (диаметр пор $d > 50$ нм) [77]. Пористость и толщина слоя ПК, которые определяются свойствами исходной кремниевой подложки и параметрами травления, определяют оптический отклик получаемой структуры. Результирующий ПП пористого кремния обратно пропорционален его пористости — при увеличении пористости ПП уменьшается.

Высокий контраст в показателе преломления слоев ПК позволяет локализовывать свет с определенной длиной волны внутри резонатора. Эти слои с высоким контрастом образуют РБО, то есть зеркала с высоким коэффициентом отражения, благодаря конструктивной интерференции [78]. Включение слоя резонатора между РБО, который представляет собой дефект периодичности в рамках всей структуры, позволяет сформировать микрорезонатор ФП, где электромагнитные колебания с определенной резонансной длиной волны заключены внутри полости резонатора и усилены благодаря множественным отражениям.

Микрорезонаторы из ПК продемонстрировали свой потенциал в качестве сенсоров и настраиваемых оптических фильтров, что делает их ценными для применения в квантовых технологиях и фотонных системах [79,80]. Например, микрорезонаторы из ПК применяли для обнаружения β -лактоглобулина (β -LG) с использованием антител к нему, меченных

углеродными квантовыми точками. Сигнал отражения регистрировался под разными углами до и после иммунного взаимодействия. Полученные экспериментальные результаты показали линейную зависимость между углом регистрации и концентрацией антигена β -LG с пределом обнаружения β -LG на уровне 0,73 мкг/л [81].

Анализ флуоресцентных изображений микрорезонаторов из ПК до и после иммунной реакции использовался также для идентификации гиббереллинов. В этом исследовании антитела к гиббереллину, которые селективно взаимодействовали с ним, были помечены карбоксильными водорастворимыми квантовыми точками CdSe/ZnS в качестве флуоресцентных меток. Предел обнаружения гиббереллинов был на уровне 20,05 пг/мл [82].

Другие исследования показали возможность использования микрорезонаторов из ПК в качестве оптических химических сенсоров [83]. Встраивание полупроводниковых квантовых точек CdSe в микрорезонаторы на основе пористого кремния приводит к сужению спектра фотолюминесценции и усилению спонтанного излучения [72,84].

Были также проведены эксперименты, подтверждающие возможность создания настраиваемых оптических фильтров и бистабильных лазерных резонаторов. С этой целью исследовались микрорезонаторы из ПК, заполненные нематическим фотохромным азобензолом. При воздействии УФ-излучения фотонная запрещённая зона смещалась приблизительно на 10 нм благодаря E-Z-изомеризации азобензола. Исследование показало, что этот процесс полностью обратим, причем его интенсивность можно увеличить во много раз видимым светом без деградации [85].

ПК может быть изготовлен несколькими методами, большинство из которых основаны на контролируемом растворении монокристаллического

кремния, включая химическое травление, химическое травление с участием металла [86], травление пятном [87] и электрохимическое травление (анодирование) [88]. Электрохимическое травление является наиболее распространенным и недорогим методом изготовления микрорезонаторов из ПК. Полученная структура из пористого кремния, изготовленная электрохимическим травлением, зависит от различных факторов, включая плотность тока, концентрацию HF, тип/уровень легирования и энергетические параметры, такие как освещение (для n-типа кремниевых подложек) [89]. Пористый кремний может образовывать как губчатую сеть, так и строго вертикально ориентированные поры. Низкие температуры травления способствуют образованию толстых слоев с мелкими порами, а коротковолновое излучение во время травления обеспечивает селективное анизотропное нано- и микроструктурирование поверхности [90].

Несмотря на достижения в технологии изготовления микрорезонаторов из ПК и их потенциал в различных областях, остаются нерешённые задачи, связанные с морфологией получаемых структур. Кроме того, в настоящее время не существует стандартизированной методики массового производства микрорезонаторов из ПК, в основном из-за высокой чувствительности кремния к условиям изготовления. Поэтому задача разработки фотонных устройств, которые могут адаптироваться к постоянно изменяющимся условиям и специфике каждой области применения, остаётся актуальной.

Таким образом, необходимо точно контролировать структуру микрорезонатора, включая толщину слоёв и контраст показателя преломления, что критично для оптимизации характеристик устройства и обеспечения эффективного удержания света. Эффективность удержания света измеряется параметром добротности (quality factor, QF), который является ключевым показателем способности оптического микрорезонатора локализовывать свет.

Повышение QF требует высокой отражательной способности РБО и строго периодической толщины слоёв. Для этого необходимы не только эффективные экспериментальные методы, но и точные теоретические модели, которые позволяют предсказывать оптимальное время и плотность тока травления. С помощью этих моделей получают калибровочные кривые, служащие важным инструментом для оценки параметров травления и пористости, необходимых для эффективного удержания света с заданной длиной волны.

1.3. Оптические свойства микрорезонатора

Оптические свойства микрорезонатора обычно описываются QF, временем жизни фотона (τ) и объемом моды (V). QF характеризует потери энергии (поглощение, рассеяние через несовершенные зеркала в случае резонатора ФП) или способность удерживать свет внутри микрорезонатора. QF можно рассчитать следующим образом:

$$Q = \omega_0 \frac{U}{-dU/dt} = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda}, \quad (1)$$

где ω_0 — центральная частота резонансной моды, U — энергия внутри микрорезонатора, $-dU/dt$ — скорость затухания энергии, $\Delta\omega$ — ширина спектральной линии для данной частоты, λ_0 — центральная длина волны резонансной моды, $\Delta\lambda$ — ширина спектральной линии для данной длины волны, обычно определяется как полная ширина на полувысоте (ПШПВ). Более узкая ПШПВ в спектрах отражения микрорезонатора ФП указывает на более высокую спектральную избирательность, что соответствует более эффективному удержанию света внутри резонатора. И, следовательно, обеспечивает высокую QF. Высокая QF обеспечивает более сильное взаимодействие света с веществом, более высокую чувствительность обнаружения, более чёткие спектральные характеристики и более низкие пороги генерации (lower thresholds for lasing), что делает его важным

показателем производительности фотонных устройств [91,92]. Узкая ширина линии ценна для сенсорных исследований, поскольку позволяет обнаружить даже небольшие спектральные сдвиги, вызванные изменениями в окружающей среде, такими как изменения показателя преломления или адсорбция молекул, усиливает спонтанное излучение (эффект Перселла) [93–95] и комбинационное рассеяние [96].

Время жизни фотона определяется как время, за которое интенсивность света уменьшается за счет затухания в e раз относительно своего начального значения, т.е. среднее время, в течение которого фотон остается заключенным в оптической полости, прежде чем он будет потерян либо путем передачи, либо поглощения, либо рассеяния. Время удержания света пропорционально QF, поэтому критически важна разработка структур с высоким QF. Время жизни фотона может быть рассчитано следующим образом:

$$\tau = \frac{Q}{\omega_0}. \quad (2)$$

Модовый объем — это пространственное распределение резонансной моды в полости, которое можно определить следующим образом:

$$V = \frac{\oint_V \varepsilon(\vec{r}) |E(\vec{r})|^2 dV}{\max(\varepsilon(\vec{r}) |E(\vec{r})|^2)}, \quad (3)$$

где $\varepsilon(r)$ — пространственная диэлектрическая проницаемость, $E(r)$ — пространственная напряженность электрического поля, V — объем микрорезонатора. Плотность энергии увеличивается с уменьшением объема моды, поэтому меньший объем моды может привести к более сильному взаимодействию между светом и аналитом. Объем моды часто измеряется как куб отношения длины волны и показателя преломления материала резонатора $(\lambda/n)^3$.

1.4. Взаимодействия света и вещества

Взаимодействие между резонансными модами и веществом происходит, когда двухуровневая система (например, атом или молекула) имеет переход, находящийся в резонансе с локализованным электромагнитным полем. В этом случае можно выделить два режима взаимодействия света с веществом: слабую и сильную связь (Рисунок 3).

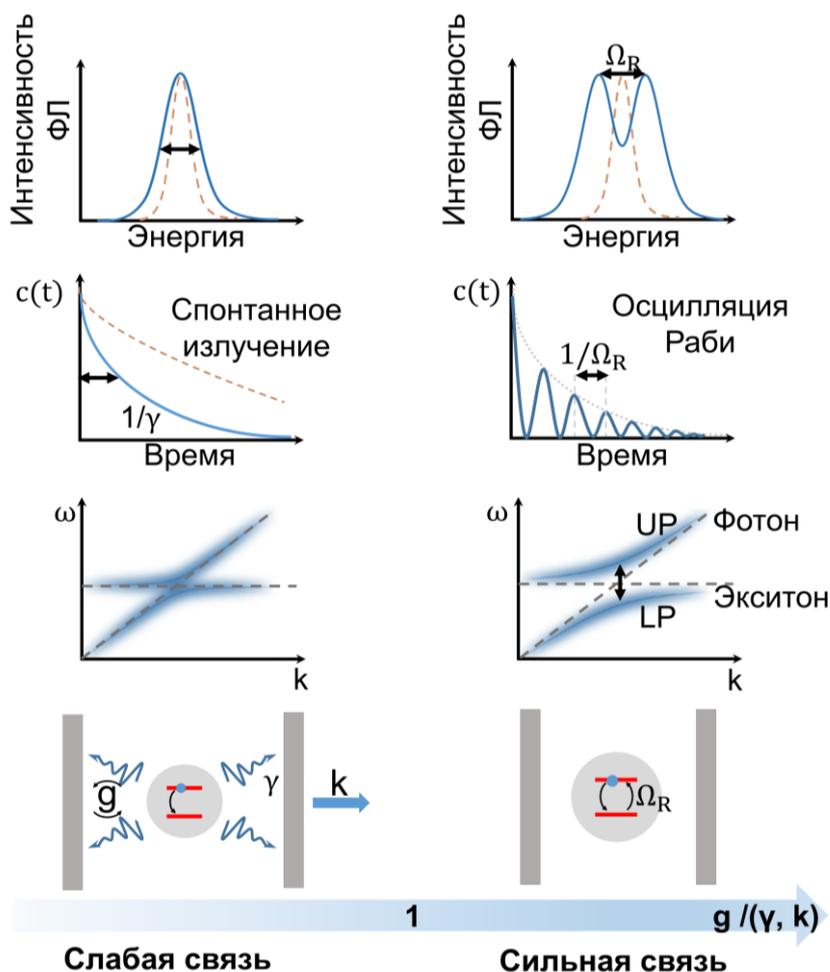


Рисунок 3. Схематическое представление слабой (слева) и сильной (справа) связи между светом и веществом (один двухуровневый атом). В режиме слабой связи скорость спонтанной эмиссии излучателя $c(t)$ увеличивается (эффект Парселла), при этом собственное состояние излучателя существенно не изменяется. Режим сильной связи характеризуется образованием двух новых собственных состояний,

демонстрирующих эффект расщепления — верхнего и нижнего поляритонов (upper polariton (UP) и lower polariton (LP), соответственно). g — сила связи между светом и веществом, κ — скорость затухания фотонов в резонаторе и γ — скорость затухания нерезонансного возбуждения молекулы.

В режиме слабой связи между светом и веществом молекула поглощает энергию, возбуждается и образует экситон – связанную пару электрон-дырка, которая через характерное время распадается и испускает фотон. Когда скорость обмена энергией между резонатором и веществом ниже скорости потерь, возбуждение рассеивается до того, как оно успеет передать себя из двухуровневой системы в резонатор, что приводит к установлению режима слабой связи. При этом для режима слабой связи между светом и веществом характерен эффект Парселла, заключающийся в увеличении скорости спонтанного излучения в резонаторе по сравнению со свободным пространством, что выражается фактором Перселла (F) следующим образом [97]:

$$F = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{3Q\lambda^3}{4\pi^2 V_0 n^3}, \quad (4)$$

где γ и γ_0 — скорость спонтанного излучения для квантового излучателя, связанного с оптическим резонатором, и для квантового излучателя в свободном пространстве, соответственно; Q — коэффициент добротности резонатора, λ — длина волны света, V_0 — модовый объем микрорезонатора, n — показатель преломления микрорезонатора.

Например, этот эффект наблюдался в квантовых точках CsPbBr_3 в микродисковом резонаторе SiO_2 с высокой добротностью. При этом наблюдалось увеличение как скорости спонтанного излучения, так и интенсивности фотолюминесценции [95].

В других экспериментах это может наблюдаться в виде сужения спектра люминесценции в резонаторе, что обусловлено повышением интенсивности люминесценции в узком спектральном диапазоне вблизи собственной моды резонатора и одновременным подавлением на других длинах волн [9,72].

В резонаторе электромагнитные волны удерживаются в течение определённого времени, определяемого потерями в резонаторе. В этой конфигурации молекула внутри оптического резонатора имеет возможность повторно поглотить фотон, испущенный экситоном, что приводит к непрерывному обмену энергией между молекулой и полем резонатора. Если обмен энергией между двухуровневой системой и модой резонатора происходит быстрее, чем потери, система переходит в режим сильной связи [98]. Режим сильной связи характеризуется образованием гибридных поляритонных состояний, экспериментально наблюдаемых как появление двух пиков в спектрах люминесценции или поглощения, а также антипересечением на дисперсионных кривых. В этом режиме происходит когерентный обмен энергией (осцилляции Раби, Ω) между полем резонатора и электронными или колебательными состояниями системы, что приводит к появлению двух поляритонных мод (P^+ и P^-), которые проявляются как отдельные максимумы в энергетическом спектре.

Величина расщепления Раби выражается следующим образом [99]:

$$\hbar\Omega_R = 2d\sqrt{N} \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V}}, \quad (5)$$

где d — дипольный момент перехода молекулы, N — количество двухуровневых систем, например, молекул, которые связаны с одной оптической модой, $\hbar\omega$ — энергия резонанса микрорезонатора или молекулярного перехода, ε_0 — электрическая постоянная, V — объём моды.

Данное выражение показывает, что для локализации электромагнитного поля и увеличения силы связи g , а следовательно, и величины расщепления Раби, необходимы малый объём моды и значительное количество молекул с большим дипольным моментом перехода. Благодаря коллективным эффектам ансамбля колебательных мод режим сильной связи может быть достигнут даже при комнатной температуре [100–102].

Взаимодействие электромагнитного поля с ансамблем из N молекул приводит к формированию $N+1$ поляритонного состояния. Однако из них экспериментально можно наблюдать только два — например, в виде двух пиков в спектре поглощения, — которые называются «яркими» состояниями (bright states). Остальные $N-1$ коллективное состояние не могут быть напрямую возбуждены светом и, соответственно, не наблюдаются; такие состояния называются «тёмными» состояниями (dark states) [103]. Таким образом, ситуация остаётся аналогичной случаю одиночной двухуровневой системы с точки зрения наблюдаемых энергетических состояний.

Кроме того, при коллективной связи важно учитывать взаимодействие между молекулами. Если расстояние между молекулами достаточно мало, кулоновские взаимодействия между переходными дипольными моментами различных молекул становятся значимыми. Это способствует передаче энергии возбуждения от одной молекулы к другой, то есть происходит делокализация возбуждённого состояния [104,105].

В режиме сильной связи с оптической модой резонатора может находиться либо электронный, либо колебательный переход. Эти режимы называются, соответственно, электронной сильной связью (ЭСС) и колебательной сильной связью (КСС). ЭСС происходит в видимом диапазоне, что требует меньших размеров резонаторов и значительно затрудняет её реализацию. В случае ЭСС происходят изменения различных свойств и

процессов: перенос заряда [105,106], перенос энергии [107–109], нелинейные оптические свойства и изменение фотохимии [110,111].

КСС обычно проще реализовать, поскольку колебательные моды находятся в инфракрасном диапазоне, что требует резонаторов длиной порядка микрометров. Было показано, что КСС может значительно изменять химическую реактивность молекул, как усиливая, так и ослабляя её [111–115], изменять равновесие молекулярного баланса [116], демонстрировать образование комплексов с переносом заряда [117] супрамолекулярную полимеризацию [118], кристаллизацию [119], изменять ионную и электрическую проводимость [120–122], повышать температуру сверхпроводящего перехода [123]. Формирование гибридных состояний в режиме КСС приводит к появлению так называемых виброполяритонных (ВП) мод.

Режим сильной связи не всегда достижим из-за малой осцилляторной силы соответствующей колебательной моды или ограниченной растворимости активных молекул в используемом растворителе. В таком случае активные молекулы растворенного вещества могут быть растворены в растворителе или матрице, у которых спектр сильных колебаний взаимодействует и примерно совпадает с колебательной модой растворённого вещества. Это явление называется кооперативной связью (*cooperative coupling*) [115,124].

В случае кооперативной связи реагенты косвенно взаимодействуют с локализованным электромагнитным полем, так как их колебания совпадают с колебательными модами среды. Если растворитель участвует в КСС, то все его молекулы, окружающие молекулы растворённого вещества, колеблются в одной фазе, что, в свою очередь, вызывает и связывает колебания молекул самого растворённого вещества. Поскольку вибрационная энергия химической связи изменяется под действием КСС, поверхность

потенциальной энергии основного состояния химических реакций также изменяется.

В 2016 году было продемонстрировано, что относительное изменение скорости реакции в режиме КСС зависит от энергии расщепления Раби, которая пропорциональна квадратному корню из концентрации реагента (C) [112]:

$$\hbar\Omega_R \propto \sqrt{\frac{N}{V}} = \sqrt{C}, \quad (6)$$

где N — число излучателей, а V — объём резонатора.

Один из примечательных примеров использования режима сильной связи был продемонстрирован в ряде работ по изучению кинетики химических реакций [115]. В частности, было показано, что относительное изменение скорости реакции в режиме КСС зависит от энергии расщепления Раби, которая, в свою очередь, пропорциональна квадратному корню из концентрации реагента. В цитируемой работе показано, как изменяется химическая активность молекул в условиях КСС, причем были описаны случаи как ее увеличения, так и снижения. Эти результаты подчеркивают значительный потенциал практического применения эффекта сильной связи свет–вещество для регулирования скоростей химических реакций, управления процессами передачи энергии и для других практических целей за счет возможности контроля уровней энергии молекул без изменения их структуры.

Следует отметить, что наиболее часто в литературе эффекты сильной связи реализованы с использованием микрорезонаторов ФП, имеющих металлические зеркала. Одним из примеров таких работ является демонстрация возможности контроля скорости гидролиза сахарозы в микрофлюидном резонаторе ФП с отражающими поверхностями из золота в

режиме сильной связи между модами резонатора и колебательными уровнями молекул растворителя (воды) [55].

В то же время к настоящему времени лишь относительно небольшое число химических реакций было изучено в этих условиях несколькими исследовательскими группами по всему миру. Однако для извлечения надежных фундаментальных принципов, вероятно, потребуется более широкий набор данных, поскольку базовые механизмы и последствия полученных результатов остаются лишь частично изученными.

1.5. Выводы главы

Обзор научной литературы демонстрирует, что разработка и исследование оптических микрорезонаторов, позволяющих реализовать режимы сильной и слабой связи свет-вещество, представляет собой одну из актуальных задач сферы современной нанофотоники. Среди таких микрорезонаторов наибольший интерес вызывают гибридные системы, в которых различные молекулы внедряются в полости микрорезонаторов. Разработка таких гибридных систем открывает возможности для фундаментального контроля свойств материалов с потенциальными применениями в сенсорике и биофотонике. Например, достижение режима сильной и слабой связи свет-вещество в микрорезонаторе позволяет существенно изменить оптические характеристики флуорофоров, включая увеличение интенсивности люминесценции, сужение спектра излучения и изменение временных параметров релаксационных процессов в полости микрорезонатора.

Аналогичным образом, гибридные системы, состоящие из биомолекул и микрорезонаторов, могут быть использованы в качестве платформы для изучения физико-химических свойств биомолекул, помещенных в полость. Это, в частности, открывает перспективы для управляемого изменения

окислительно-восстановительных свойств таких молекул, что имеет большое значение для создания новых типов биосенсоров и биомедицинских диагностических систем. Тем не менее, для реализации этих эффектов необходимо решение целого ряда научных и технологических задач, включая разработку и моделирование резонаторных структур с требуемыми параметрами, их экспериментальное изготовление, а также создание и исследование гибридных систем на их основе.

Поэтому целью исследования были разработка и анализ гибридных систем на основе органических молекул, помещённых в микрорезонаторы и функционирующих в режимах сильной и слабой связи свет – вещество.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- (1) Моделирование параметров оптических микрорезонаторов, оперирующих в режимах слабой или сильной связей свет - вещество;
- (2) Изготовление экспериментальных образцов микрорезонаторов с улучшенными свойствами;
- (3) Создание гибридных систем на основе флуорофоров, помещенных в микрорезонаторы и оперирующих в режимах сильной и слабой связи свет – вещество;
- (4) Изучение оптических и физико-химических эффектов образования сильной или слабой связи свет – вещество в созданных гибридных системах;
- (5) Применение эффектов сильной связи для управления параметрами флуоресценции, а эффектов слабой связи — для усиления колебательных спектров, управления переносом электронов и окислительно-восстановительными реакциями.

Глава 2. Моделирование микрорезонаторов Фабри – Перо²

2.1. Введение к главе

Для моделирования взаимодействия света с веществом могут быть использованы различные численные методы, которые различаются по уровню теоретической сложности. Среди наиболее часто применяемых подходов — метод конечных элементов (МКЭ) и метод матрицы переноса (ММП), которые основаны на уравнениях Максвелла для описания электромагнитного поля. МКЭ особенно эффективен при анализе в заданной частотной области для описания распространения электромагнитных волн в сложных двумерных (2D) и трехмерных (3D) средах из нескольких материалов. Он позволяет получить высокоточную модель сложных геометрий и высокое пространственное разрешение [125]. Метод хорошо подходит для систем с сильным рассеянием, резонансами или высоким поглощением, что делает его незаменимым при изучении оптических микрорезонаторов. В свою очередь, ММП часто используется для расчёта спектров отражения и анализа комплексных частот оптических собственных мод в зависимости от частоты расщепления Раби [126]. ММП применим только к одномерным слоистым структурам, где показатель преломления изменяется вдоль одного направления. После выбора требуемой резонансной длины волны (λ) резонатора эти модели позволяют определить необходимые структурные параметры для эффективной локализации света. Полученные в результате моделирования данные не только задают вектор разработки микрорезонаторов из ПК и оптимизируют процесс травления, но и помогают проанализировать характеристики устройств до их изготовления, способствуя более глубокому пониманию поведения микрорезонаторов.

² Глава основана на работах автора [A1, A6].

2.2. Спектр поглощения кремния для теоретического расчета спектра отражения микрорезонаторов

Показатель преломления (ПП, или RI) имеет две составляющие — вещественную и мнимую:

$$RI = n + ik, \quad (7)$$

где n — вещественная составляющая (отношение скорости света в вакууме к скорости света в материале), i — мнимая единица, k — коэффициент экстинкции материала (в данном случае, кремния). Корректный учет вещественной части ПП позволяет точно смоделировать взаимодействие света с материалом образца. В то же время, рассмотрение мнимой составляющей ПП в расчетной модели позволяет дополнительно повысить степень соответствия теоретических расчетов экспериментальным результатам благодаря учету поглощающих свойств материала, которые обуславливают неидеальность характеристик экспериментального образца.

Дисперсия вещественной составляющей ПП кремния (n_{Sical}), то есть ее зависимость от длины волны, может быть хорошо аппроксимирована следующей функцией:

$$n_{Sical}(\lambda) = 36036 \cdot e^{\left(\frac{-\lambda}{37.8}\right)} + 11.96 \cdot e^{\left(\frac{-\lambda}{152}\right)} + 0.892 \cdot e^{\left(\frac{-\lambda}{499}\right)} + 3.435. \quad (8)$$

Дисперсия мнимой составляющей ПП кремния (κ_{Sical}) хорошо аппроксимируется в диапазоне от 380 до 1000 нм следующей кусочной функцией:

$$\kappa_{Sical}(\lambda) = \begin{cases} 1.7365810^{13} \cdot e^{\left(\frac{-\lambda}{12.3403}\right)} + 0.14788 & \text{при } \lambda \in [380; 420); \\ 6855.42451 \cdot e^{\left(\frac{-\lambda}{38.90007}\right)} + 0.02607 & \text{при } \lambda \in [420; 520); \\ 0.96502 \cdot e^{\left(\frac{-\lambda}{156.96774}\right)} - 7.3990510^{-4} & \text{при } \lambda \in [520; 1000); \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (9)$$

Таким образом, полная функция зависимости комплексного ПП кремния (n_{TSiCal}) от длины волны:

$$n_{\text{TSiCal}}(\lambda) = n_{\text{SiCal}}(\lambda) + i \cdot \kappa_{\text{SiCal}}(\lambda). \quad (10)$$

Аппроксимация показателя преломления диоксида кремния ($n_{\text{SiO}_2\text{cal}}$)

Для рассмотрения частично или полностью окисленных образцов необходима также аппроксимация дисперсии ПП диоксида кремния ($n_{\text{SiO}_2\text{cal}}$), что может быть сделано с помощью уравнения Селлмейера [127]:

$$n_{\text{SiO}_2\text{cal}}(\lambda) = \left[\frac{0.6961663 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - (68.4043)^2} + \frac{0.4079426 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - (116.2414)^2} \right] + \frac{0.8974794 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - (9896.161)^2} + 1 \Bigg]^{1/2}. \quad (11)$$

В то же время, в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне диоксид кремния прозрачен, поэтому мнимая составляющая ПП диоксида кремния имеет вид:

$$\kappa_{\text{SiO}_2\text{cal}}(\lambda) = 0. \quad (12)$$

2.3. Приближение эффективной среды Бруггемана

Эффективный показатель преломления — это параметр, используемый для описания оптического поведения композитного материала так, как если бы он был однородной средой. С помощью приближения Бруггемана оценивается эффективный показатель преломления (ПП) слоёв пористого кремния. В случае пористого кремния эффективный ПП зависит от объёмных долей его компонентов: кремния (Si), заполненных воздухом пор и диоксида кремния (SiO_2), образующегося в результате окисления кремния со временем [128].

Таким образом, приближение эффективной среды Бруггемана для трёхкомпонентной системы выражается следующим уравнением:

$$f_{Air} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{Air} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{Air} + 2\varepsilon_{eff}} \right) + f_{Si} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_{eff}} \right) + f_{SiO_2} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{SiO_2} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{SiO_2} + 2\varepsilon_{eff}} \right) = 0, \quad (13)$$

где f_i — объёмная доля компонентов: воздуха, кремния и диоксида кремния; ε_i — диэлектрическая проницаемость каждого из материалов (где $\varepsilon = n^2$, n — показатель преломления); ε_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость слоя пористого кремния.

Сумма объёмных долей удовлетворяет условию

$$f_{Air} + f_{Si} + f_{SiO_2} = 1. \quad (14)$$

Уравнение (13) может быть решено в два этапа. Сначала рассчитывается эффективный показатель преломления среды кремний/оксид кремния. Затем этот результат используется для определения окончательного эффективного показателя преломления пористого материала, заполненного воздухом.

Эффективная диэлектрическая проницаемость среды Si/SiO₂

Поскольку пористый кремний со временем подвергается окислению, то остов пористого кремния следует рассматривать как композит из кремния и диоксида кремния. На этом этапе эффективная диэлектрическая проницаемость (ε_{eff}) смеси Si/SiO₂ рассчитывается с использованием уравнения Бруггемана для двухкомпонентной системы:

$$f_{Si} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_1} \right) + f_{SiO_2} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{SiO_2} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{SiO_2} + 2\varepsilon_1} \right) = 0, \quad (15)$$

где ε_1 — эффективная диэлектрическая проницаемость среды Si/SiO₂, а сумма объёмных долей компонентов среды удовлетворяет условию $f_{Si} + f_{SiO_2} = 1$.

Итоговый эффективный показатель преломления для заполненного воздухом пористого материала

После того как определена эффективная диэлектрическая проницаемость ϵ_1 среды Si/SiO₂, уравнение Бруггемана для учёта воздушных пор в среде принимает следующий вид:

$$f_{Air} \cdot \left(\frac{\epsilon_{Air} - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{Air} + 2\epsilon_{eff}} \right) + f_1 \cdot \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{eff}} \right) = 0, \quad (16)$$

где $f_1 = f_{Air} + f_{SiO_2}$ — совокупная доля кремния и диоксида кремния), ϵ_{Air} — диэлектрическая проницаемость воздуха (~ 1). Эффективный показатель преломления n_{eff} пористого кремния рассчитывается как $n_{eff} = \sqrt{\epsilon_{eff}}$.

Затем, когда найден эффективный показатель преломления среды, определяются необходимые физические толщины слоев с учетом условия, что их оптические пути являются четвертьволновыми. С помощью предварительно полученной калибровочной кривой скорости травления также вычисляются времена травления как $t = d/v$, где d — толщина слоя, а v — скорость травления.

Таким образом, приближение эффективной среды Бруггемана является первым шагом в анализе микрорезонаторов из пористого кремния. Этот метод позволяет оценить показатель преломления слоев пористого кремния с учетом их пористости и степени окисления. Следующим шагом является изучение многослойной структуры микрорезонатора из пористого кремния с помощью метода ММП, который моделирует распространение света через многослойные среды и рассчитывает их оптические свойства.

2.4. Модель матрицы переноса

ММП позволяет теоретически предсказывать оптические свойства однослойных и многослойных структур, таких как РБО [129]. Этот метод

применим исключительно к одномерным структурам, где показатель преломления изменяется вдоль одного направления. Для иллюстрации рассмотрим плоскую волну, падающую вдоль нормали к поверхности многослойной среды. На каждой границе двух слоев волна претерпевает частичное отражение и пропускание, создавая бесконечную последовательность многократных отражений и пропусканий внутри структуры (Рисунок 4). Предполагается, что в каждом слое существуют только две противоположно направленные волны: одна движется вперед, а другая — назад. Суммируя вклады волн, распространяющихся в одном направлении, систему можно описать с использованием двух комплексных амплитудных компонентов — U^+ и U^- , — которые соответствуют волнам, распространяющимся в противоположных направлениях, перпендикулярных многослойной плоскости. Следовательно, в случае рассмотрения микрорезонаторов из ПК, распространение света в этой многослойной среде сводится к определению амплитуд этой пары волн в каждом слое структуры.

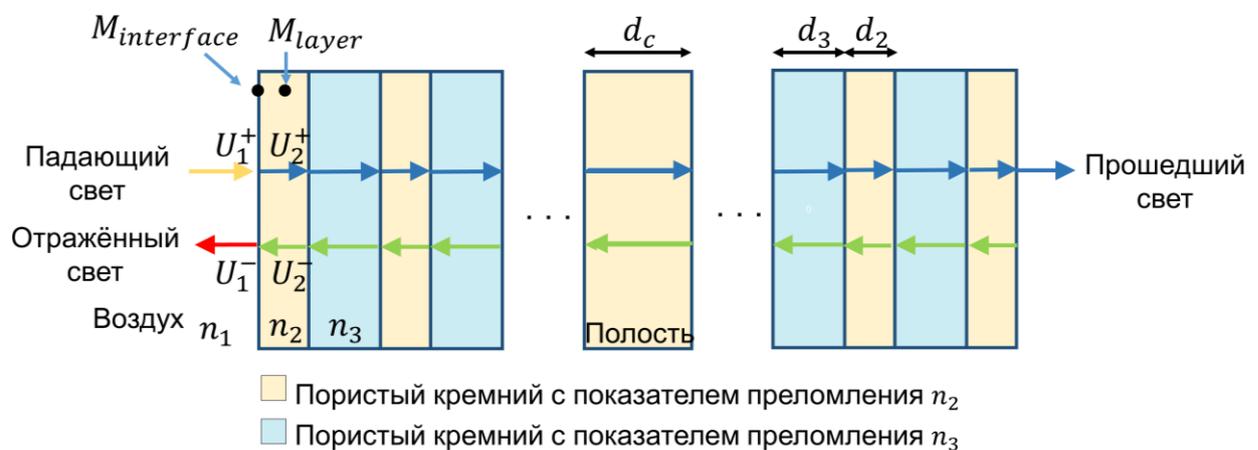


Рисунок 4. Схематическое представление распространения света в микрорезонаторе из пористого кремния в рамках метода матриц переноса.

Таким образом, электромагнитная волна, проходящая через границу двух слоев (например, воздух/ пористый слой с показателем преломления n_2 , см. Рисунок 4) с различными показателями преломления, может быть описана следующим образом:

$$\begin{bmatrix} U_2^{(+)} \\ U_2^{(-)} \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} U_1^{(+)} \\ U_1^{(-)} \end{bmatrix}, \quad (17)$$

где U_1^+ и U_1^- — комплексные амплитуды волны в первом слое (с показателем преломления n_1), U_2^+ и U_2^- — комплексные амплитуды волны во втором слое (с показателем преломления n_2), а матрица M называется матрицей переноса.

Для системы, состоящей из нескольких слоев с разными показателями преломления и толщинами, определяются два типа матриц: матрица распространения и матрица границы слоев, или интерфейса. Для описания распространения волны внутри однородного слоя толщиной d_j с показателем преломления n_j используется матрица $M_{L,j}$:

$$M_{L,j} = \begin{bmatrix} e^{ik_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{-ik_j d_j} \end{bmatrix}, \quad (18)$$

где $k_j = \frac{2\pi n_j}{\lambda}$ — волновой вектор в однородном слое.

Матрица интерфейса ($M_{I,j}$) описывает поведение волны на границе между двумя соседними слоями:

$$M_{I,j} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 + \frac{n_{j+1}}{n_j} & 1 - \frac{n_{j+1}}{n_j} \\ 1 - \frac{n_{j+1}}{n_j} & 1 + \frac{n_{j+1}}{n_j} \end{bmatrix}, \quad (19)$$

где n_j — показатель преломления слоя j , а n_{j+1} — показатель преломления слоя $j+1$.

Многослойная среда, такая как микрорезонаторы из ПК, состоящая из N слоев, характеризуется произведением матриц переноса каждого отдельного элемента. Таким образом, полная матрица переноса (M_{total}) получается путём последовательного перемножения матриц всех слоёв и интерфейсов:

$$M_{total} = \prod_{j=1}^N (M_{I,j} M_{L,j}), \quad (20)$$

где $M_{I,j}$ — матрица интерфейса между слоями j и $j+1$; $M_{L,j}$ — матрица распространения в слое j ; N — общее количество слоев. Элементы полной матрицы переноса (M_{total}):

$$M_{total} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix},$$

используются для вычисления коэффициентов отражения (R) и пропускания (T) по следующим формулам:

$$T = \left| \frac{m_{11}m_{22} - m_{12}m_{21}}{m_{22}} \right|^2, R = \left| \frac{m_{21}}{m_{22}} \right|^2. \quad (21)$$

Реализация описанного подхода позволяет точно вычислять спектры отражения и пропускания через многослойные структуры [130,131], такие как микрорезонаторы из ПК, и разрабатывать структуры с заданными оптическими свойствами.

Рисунок 5 показывает хорошее соответствие между теоретическим спектром отражения, полученным с помощью ММП, и экспериментальным. Это особенно заметно в отношении положения собственных мод и общей формы спектров. Незначительные расхождения в ПШПВ как для собственных мод, так и для фотонной запрещенной зоны связаны с неидеально гладкими границами слоев в экспериментальных образцах. Поэтому метод матриц переноса, который является быстрым, простым и надежным способом моделирования, стал основным инструментом для расчета необходимых параметров травления и ожидаемых оптических свойств.

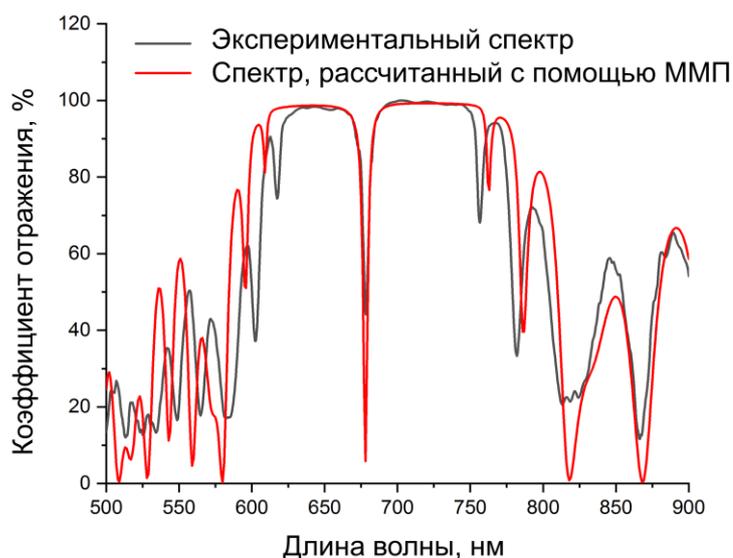


Рисунок 5. Сравнение экспериментальных (чёрная кривая) и вычисленных методом матриц переноса (ММП, красная кривая) спектров отражения микрорезонатора из пористого кремния.

Таким образом, ММП позволяет изучать и прогнозировать оптические свойства микрорезонаторов из пористого кремния, в частности, характерные спектры пропускания или отражения. Однако для визуализации распределения электрического поля в микрорезонаторе и для изучения более сложных структур, таких как гибридные системы на основе наночастиц, внедренных в структуру микрорезонатора, обычно используются более сложные численные методы, одним из которых является метод конечных элементов.

2.5. Метод конечных элементов

МКЭ предполагает пространственную дискретизацию системы на конечные элементы и используется для моделирования статических систем, которые не изменяются со временем. Кроме того, сложные геометрии и неоднородные материалы легче моделируются с помощью МКЭ, поскольку форма конечных элементов может быть нерегулярной, основанной на

треугольных или тетраэдрических элементах. МКЭ хорошо подходит для решения комплексных задач, например, в которых сочетаются электромагнетизм и теплопередача, гидродинамика, упругие деформации.

В итоге, базовая теоретическая модель сочетает модель эффективной среды Бруггемана с ММП. Сложные показатели преломления, определённые через калибровочные кривые пористости, зависящие от тока травления, служат входными параметрами для расчёта физических толщин четвертьволновых слоёв с целью максимизации отражательной способности и степени локализации собственной моды резонатора. Этот подход позволяет точно рассчитывать необходимые времена травления слоёв и ожидаемые оптические свойства через вычисление полной матрицы переноса M_{total} . С другой стороны, МКЭ помогает смоделировать более сложные структуры, обеспечивая также визуализацию распределения электрического поля в микрорезонаторах.

2.5.1. Анализ геометрии микрорезонатора

Численное исследование микрорезонатора, образованного с одной стороны сплошным слоем Al, покрытым слоем Al_2O_3 , а с другой стороны массивом Al цилиндров, также покрытых слоем Al_2O_3 , было проведено с использованием программного обеспечения Comsol Multiphysics 5.5. Оксид алюминия (Al_2O_3) используется в оптических микрорезонаторах, созданных на основе слоев алюминия, в качестве защитного покрытия для предотвращения коррозии и повышения механической стабильности [132]. Для того чтобы оптимизировать время расчета по сравнению с 3D моделью, было проведено 2D моделирование массива цилиндров, для чего в качестве элементарной ячейки были рассмотрены два прямоугольника, а также применены периодические граничные условия. Геометрия и материалы представлены на рисунке 6. Были проанализированы различные параметры, чтобы найти оптимальную конфигурацию для моделирования. Одним из них является

расчетная дискретная сетка, которая образована из треугольников и четырехугольников практически любого размера. Расчетная сетка необходима для решения уравнений в частных производных. Каждая ячейка сетки представляет собой индивидуальное решение уравнения, которое при объединении для всей системы приводит к решению для всей сетки.

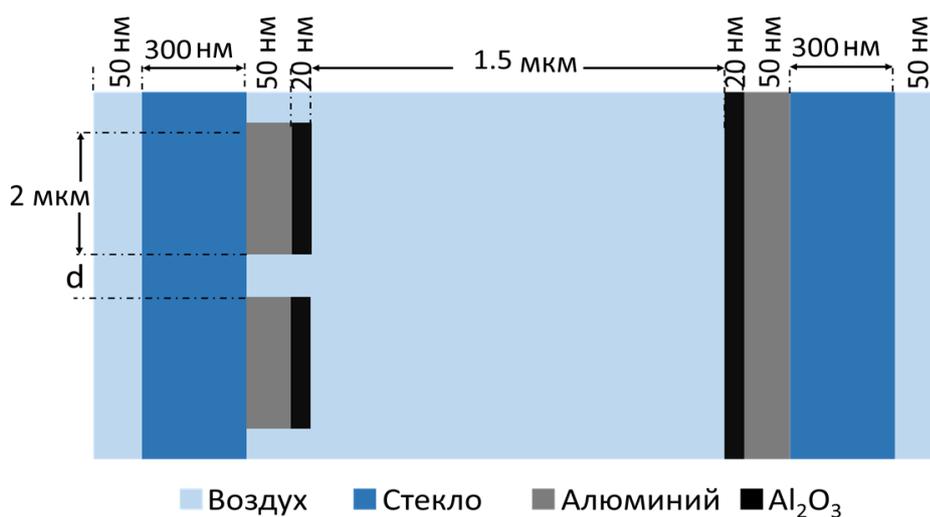


Рисунок 6. Схематическое изображение микрорезонатора, используемого в численном моделировании для анализа влияния расстояния между алюминиевыми цилиндрами на электрическое поле.

Чем больше разрешение дискретизации, то есть чем меньше размер элементов в расчетной сетке, тем меньше ошибка результата моделирования. Однако слишком малые элементы сетки требуют больших вычислительных мощностей и времени для расчета. В связи с этим были проанализированы различные размеры сетки и шаги для анализа диапазона длин волн. Принимая во внимание то, как меняются результаты моделирования с изменением размера расчетной сетки, а также время, необходимое для решения задачи моделирования, оптимальной была определена сетка с максимальным размером элемента 25 нм в полости резонатора.

Вторым проанализированным параметром была область, в которой оценивалось распределение мод в полости резонатора. Было проведено

сравнение спектрального распределения мод во всей полости резонатора между сплошным Al зеркалом и Al цилиндрами (Рисунок 7, а) и узкой области в полости резонатора между двумя цилиндрами (Рисунок 7, б). В дальнейшем оценивали моды резонатора в узкой области полости между цилиндрами. Пример такого сравнения показан на рисунке 8.

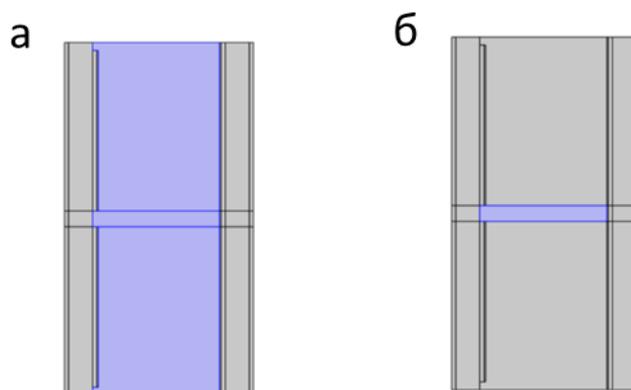


Рисунок 7. Фиолетовым цветом показана область анализа мод резонатора: учитывалась вся область полости между сплошным Al зеркалом и Al цилиндрами (а) или часть полости, ограниченная двумя цилиндрами (б).

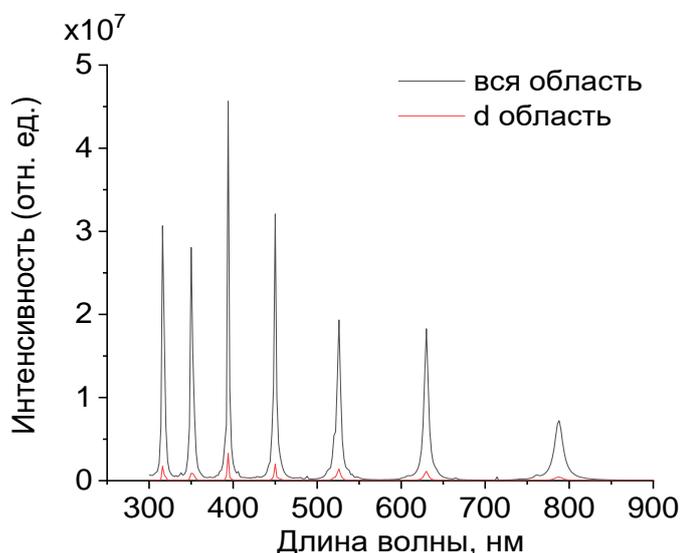


Рисунок 8. Спектральный состав мод, полученный для резонатора с цилиндрами, расположенными на расстоянии 0,2 мкм друг от друга; оценка проведена по всей полости резонатора (черная кривая) и по части полости, ограниченной двумя цилиндрами (красная кривая).

Сперва проводился анализ модели при изменении только расстояния между цилиндрами. Спектральный состав собственных мод электрического поля в резонаторе, полученные при моделировании с $d = 0,2; 0,5; 1,5; 4$ мкм, представлены на рисунке 9. Распределение электрического поля в полости резонатора было проанализировано на длинах волн 390 нм и 442 нм, что соответствует собственным модам резонатора. Согласно графикам, полученным в Comsol, максимальное усиление электрического поля наблюдалось при $d = 0,2$ мкм.

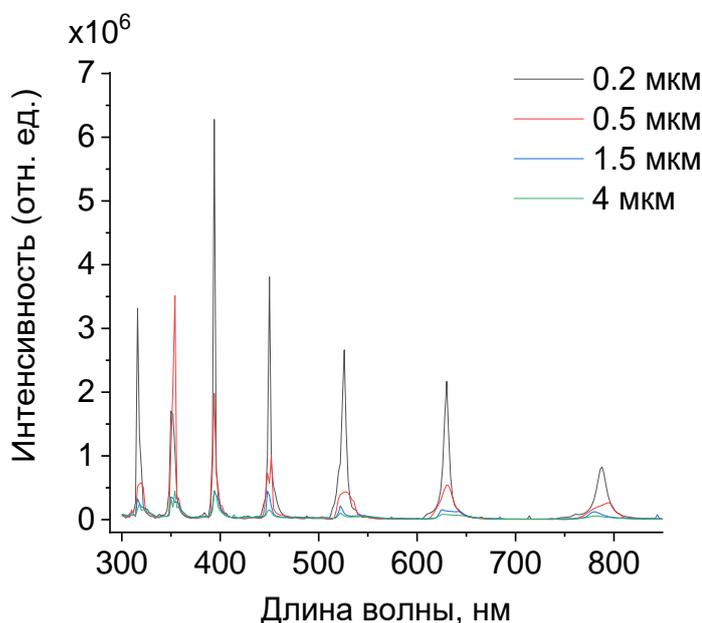


Рисунок 9. Моды, полученные для резонатора с цилиндрами, расположенными на расстоянии 0,2; 0,5; 1,5 и 4 мкм друг от друга.

Распределение электрического поля для собственных мод на длинах волн 390 и 442 нм показано на рисунках 10 и 11 соответственно. В обоих случаях можно отметить, что интенсивность электрического поля между цилиндрами максимальна для случая, когда цилиндры разнесены на 0,2 мкм.

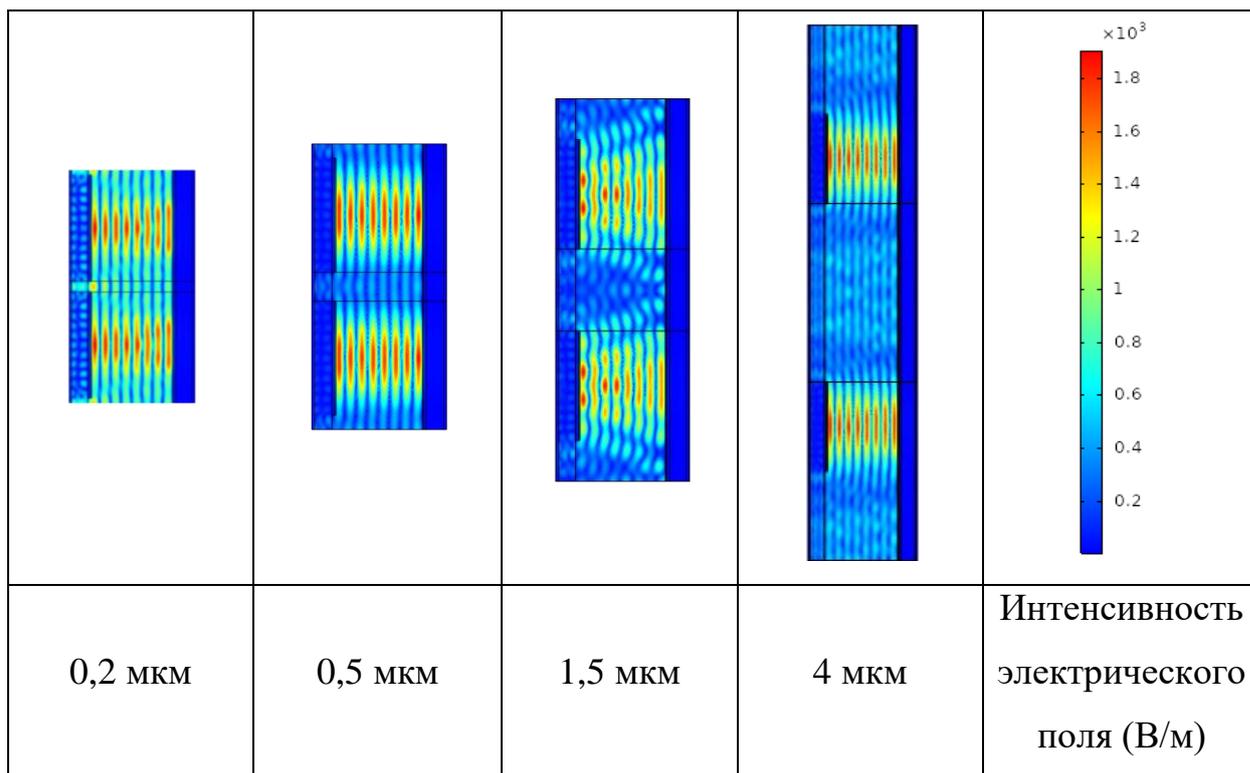


Рисунок 10. Распределение электрического поля в полости резонатора на длине волны 390 нм для различных расстояний между цилиндрами.

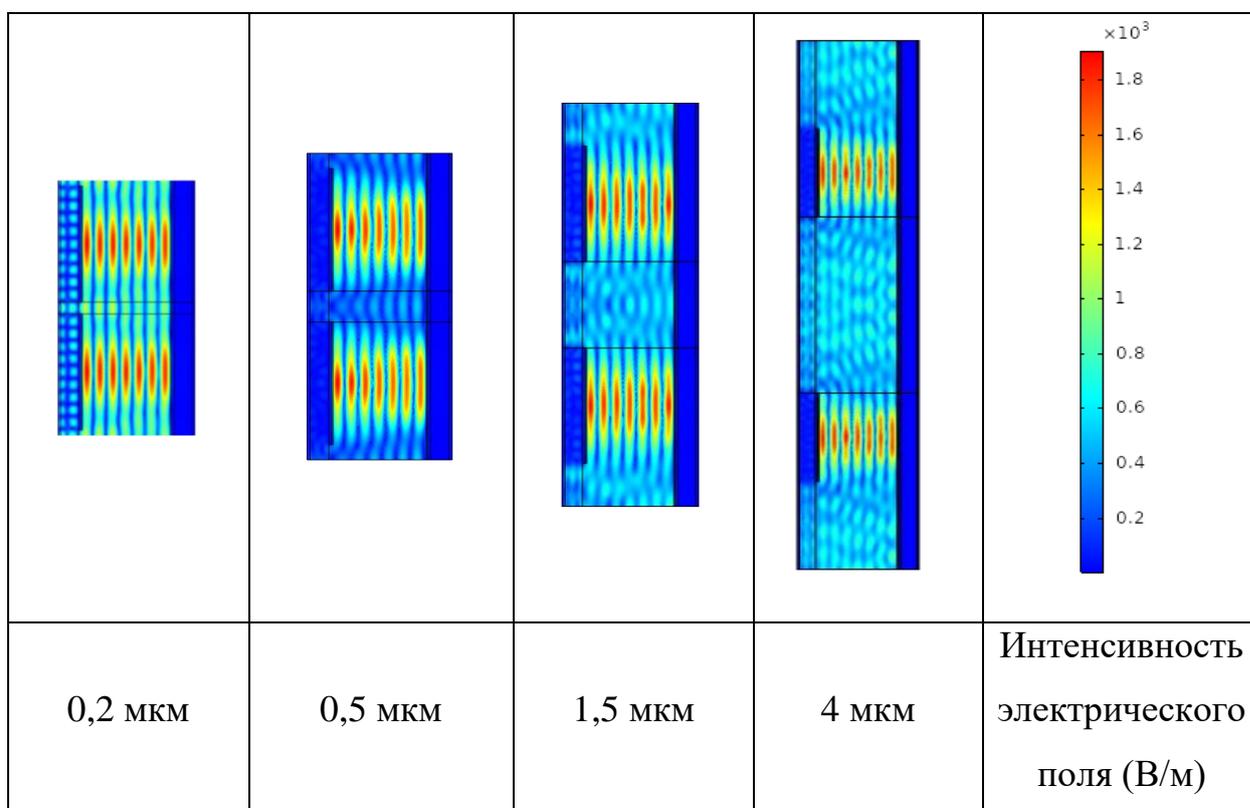


Рисунок 11. Распределение электрического поля в полости резонатора на длине волны 442 нм для различных расстояний между цилиндрами.

Чтобы определить наименьшее эффективное расстояние между цилиндрами, интенсивность поля между ними была проинтегрирована и нормирована по площади. На рисунке 12 показаны нормированные значения интенсивности электрического поля в межцилиндровом пространстве в зависимости от расстояния между цилиндрами.

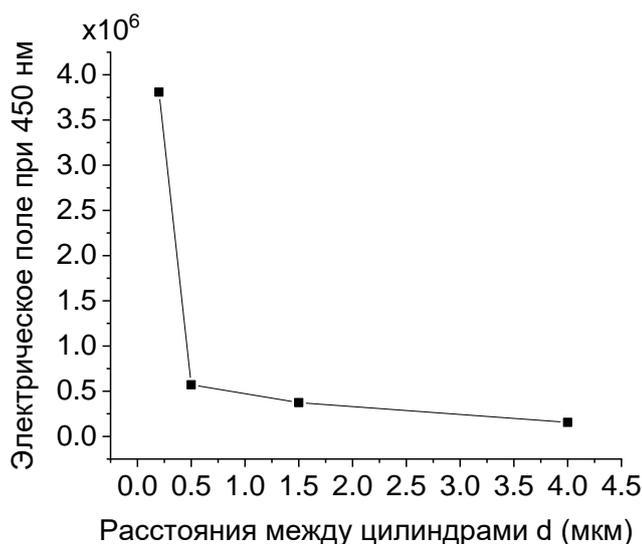


Рисунок 12. Нормированная интенсивность электрического поля на длине волны 450 нм для разного расстояния между цилиндрами в полости резонатора.

Анализ показал значительное усиление электрического поля при $d = 0,2$ мкм (Рисунок 12). Данная конфигурация представляет интерес, так как благодаря плазмонным эффектам в ней может быть дополнительно усилено поле. Электрическое поле усиливается в близко расположенных металлических цилиндрах, поскольку их близость способствует коллективным колебаниям электронов (локализованным поверхностным плазмонам) внутри металлов, что приводит к усилению электрического поля в зазоре между цилиндрами, известному как усиление ближнего поля [133]. Полученные результаты позволяют определить оптимальные условия для реализации сильной связи свет–вещество и подтверждают перспективность использования данной структуры в разработке проточного микрофлюидного

фотокаталитического реактора с микрорезонатором, работающего в режиме постоянного потока анализита. Такой подход основан на явлении сильной связи между светом и веществом, что открывает возможности для управления химическими реакциями, а также многократного повышения эффективности катализа.

2.5.2. Анализ влияния материала между отражающими поверхностями микрорезонатора на собственные моды

Для данной задачи был смоделирован микрорезонатор на основе серебряных металлических зеркал в качестве прототипа фотокаталитической ячейки для красителя метиленового синего с молекулярным переходом при длине волны 665 нм. Для анализа взаимодействия в видимом диапазоне используются зеркала из серебра, так как серебро имеет низкое поглощение и высокую отражательную способность в видимом диапазоне. Метиленовый синий — органический краситель, широко используемый в медицине, текстильной промышленности и научных исследованиях благодаря своей низкой стоимости и доступности. Геометрия и материалы микрорезонатора представлены на рисунке 13.

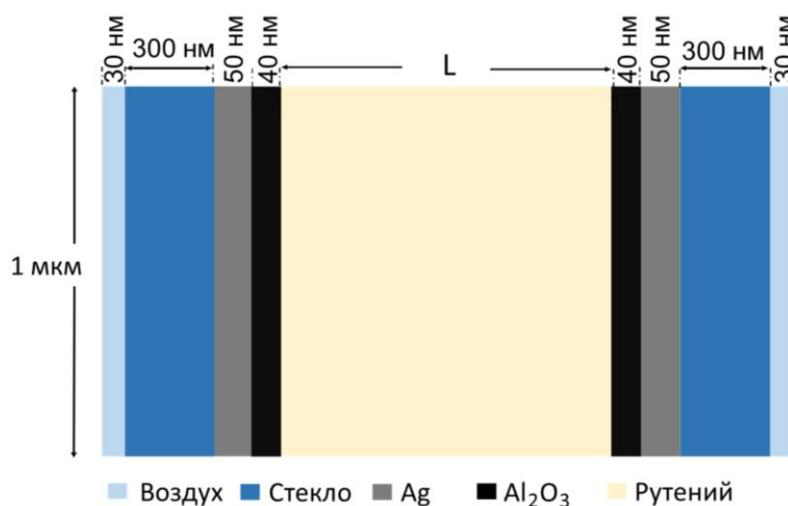


Рисунок 13. Схематическое изображение микрорезонатора, используемого в численном моделировании гибридной системы с различными материалами, помещенными между отражающими поверхностями.

Для анализа роли материала внутри резонатора сначала определяется толщина его полости с целью совпадения моды резонатора с пиком спектра экстинкции метиленового синего для того, чтобы могла быть достигнута гибридизация между фотонными модами микрорезонатора и молекулами. Кроме того, для проведения фотокаталитической реакции был добавлен фотокатализатор на основе комплекса рутения, который способствует образованию активных форм кислорода под действием видимого света, что приводит к разложению метиленового синего. В отличие от многих полупроводниковых фотокатализаторов, которым требуется ультрафиолетовое излучение, рутений поглощает фотоны света в видимом диапазоне длин волн.

Для определения оптимальной толщины полости микрорезонатора, отвечающей условиям резонанса, микрорезонатор изначально был смоделирован с комплексом рутения в полости, показатель преломления которого равен 1,6, при этом оптимальное расстояние между серебряными зеркалами было получено таким образом, чтобы одна из мод резонатора (Рисунок 14) соответствовала молекулярному переходу метиленового синего на длине волны 665 нм, чтобы могла быть достигнута гибридизация между собственными модами микрорезонатора и комплексом на основе рутения и метиленового синего.

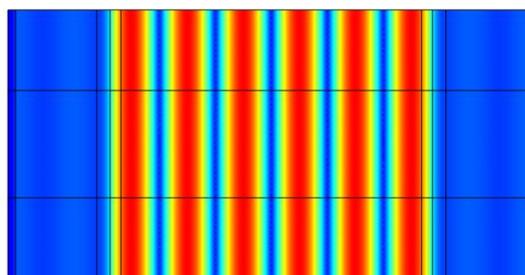


Рисунок 14. Распределение электрического поля при длине волны 665 нм в микрорезонаторе с фотокатализатором на основе рутения, помещенным в полость (толщина полости $L = 1115$ нм).

В результате получилась полость длиной 1115 нм, в которой моды резонатора, заполненного комплексом на основе рутения, соответствуют пику 665 нм метиленового синего, как показано на рисунке 15.

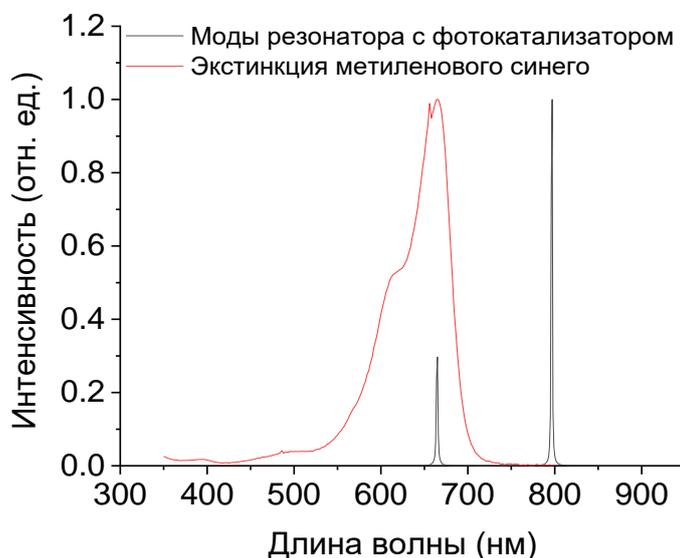


Рисунок 15. Совпадение собственной моды микрорезонатора с фотокатализатором на основе рутения, помещенным в полость, и пика экстинкции метиленового синего при длине волны 665 нм.

Для последующих моделей в полость микрорезонатора помещалась комбинация обоих материалов: фотокатализатор на основе рутения и метиленовый синий. Для этого спектр поглощения рутения (Рисунок 16) был добавлен к спектру экстинкции метиленового синего (Рисунок 17), а моды резонатора были снова проанализированы для новых условий. Для получения наиболее достоверных результатов необходимо учитывать поглощение материалов, поскольку оно напрямую влияет на потери в микрорезонаторе и, следовательно, на его добротность (Q-фактор). Поэтому для расчетной модели были использованы следующие данные для комплексного показателя преломления двухкомпонентной среды в полости резонатора:

- вещественная часть показателя преломления фотокатализатора на основе рутения — 1,6;
- спектр поглощения фотокатализатора на основе рутения для учета мнимой части показателя преломления;
- спектр экстинкции метиленового синего для учета мнимой части показателя преломления.

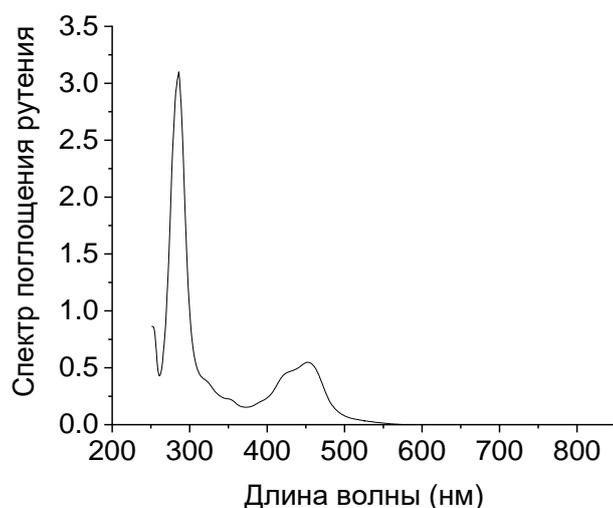


Рисунок 16. Спектр поглощения фотокатализатора на основе рутения (трис-(2,2'-бипиридил)дихлор рутений).

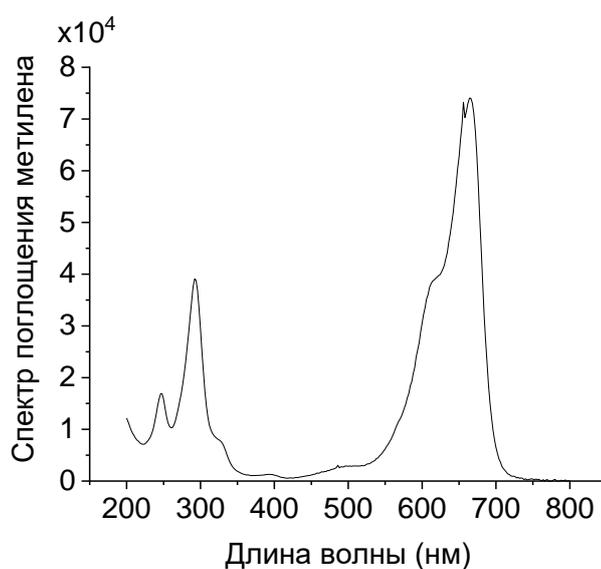


Рисунок 17. Спектр экстинкции метиленового синего.

В качестве вещественной части показателя преломления двухкомпонентной среды в полости резонатора использовалась постоянная 1,6; в мнимой части были суммированы два вышеуказанных спектра в различном соотношении, для моделирования различной концентрации красителя и его фотокатализатора в полости резонатора, как показано на рисунке 18.

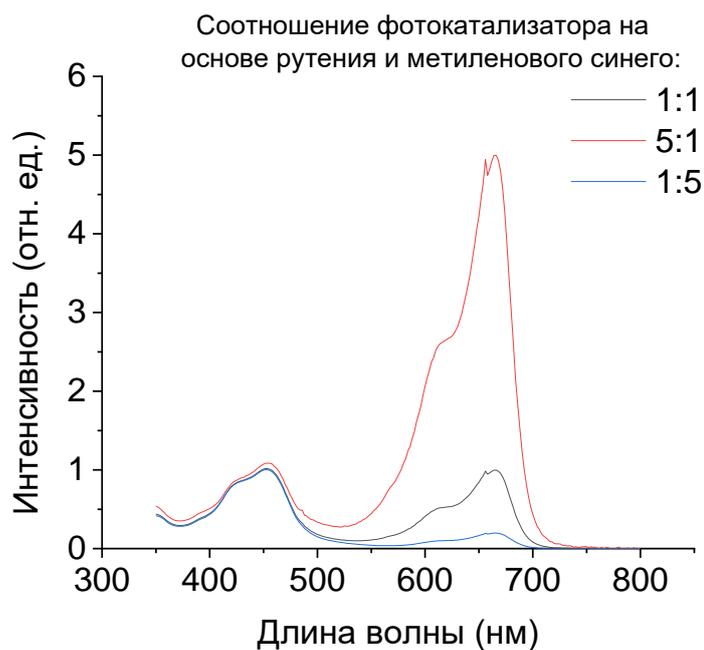


Рисунок 18. Спектры экстинкции смеси метиленового синего и фотокатализатора на основе рутения при различном их соотношении.

В результате комбинирования метиленового синего и его фотокатализатора на основе комплекса рутения, принимая во внимание поглощение, была обнаружена новая мода резонатора при 576 нм, как показано на рисунке 19. Таким образом, с учетом поглощения материала в мнимой части показателя преломления проявились дополнительные моды резонатора. Спектральные характеристики мод, а именно ширина и высота пиков в спектре, зависят не только от соотношения пропорций метиленового синего и фотокатализатора на основе комплекса рутения, но и от спектра поглощения фотокатализатора.

На рисунке 19 показаны моды микрорезонатора, полость которого заполнена средой с составным показателем преломления на основе метиленового синего и его фотокатализатора на основе комплекса рутения. Вещественная часть равна 1,6, мнимая часть представляет собой сумму мнимой части показателя преломления фотокатализатора на основе рутения, увеличенной в 5 раз, и мнимой части показателя преломления метиленового синего, уменьшенной в 100 раз.

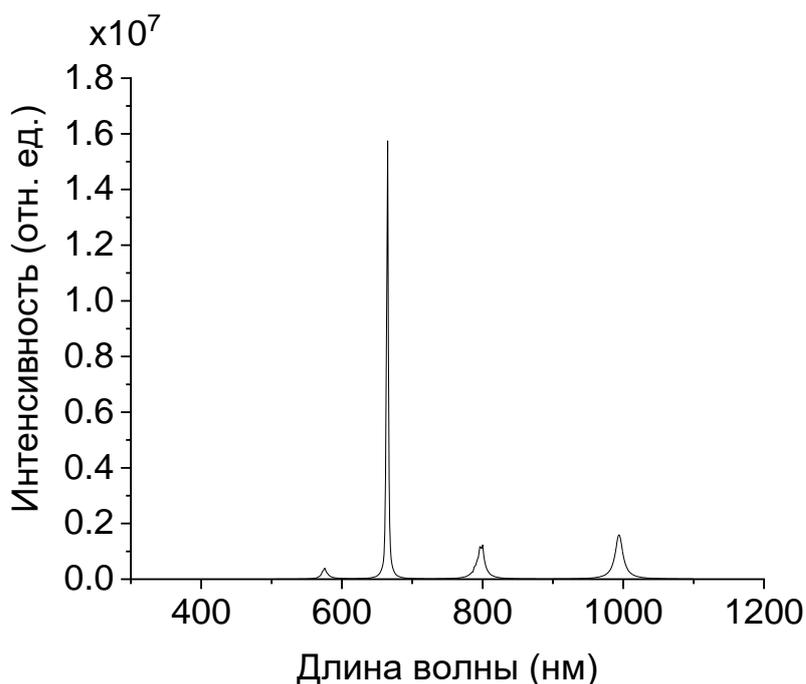


Рисунок 19. Моды микрорезонатора с метиленовым синим и фотокатализатором на основе рутения, помещенными в полость. Четко наблюдаются пик при 665 нм и небольшой пик при 576 нм.

Модель, с помощью которой получены данные результаты, служит прототипом микрорезонатора, используемого для фотокатализа метиленового синего. Оптимальная толщина полости резонатора определена равной 1115 нм. Моды микрорезонатора, заполненного фотокатализатором на основе комплекса рутения, совпадают с пиком экстинкции метиленового синего.

2.5.3. Моделирование сильной связи молекулярных колебаний метиленового синего с инфракрасным излучением

Альтернативно, была рассмотрена модель микрорезонатора, позволяющая исследовать взаимодействие света с веществом в инфракрасном диапазоне. В этом случае, в качестве отражающего материала использовалось золото, так как оно обладает отличной отражательной способностью в ближнем и среднем ИК диапазоне, а также более устойчиво к коррозии, что делает золото стабильным материалом для приложений в ИК диапазоне. Геометрия и материалы микрорезонатора схематически представлены на рисунке 20.

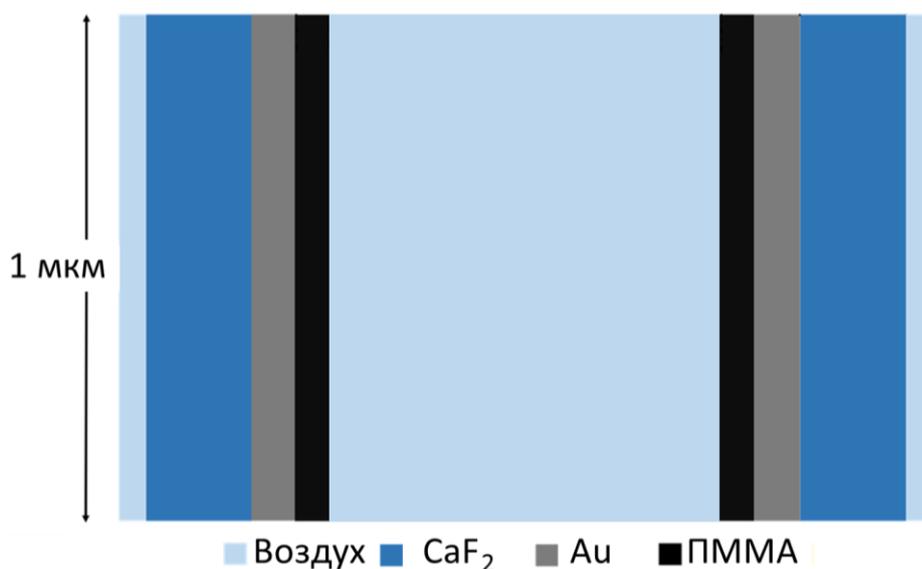


Рисунок 20. Схематическое изображение микрорезонатора, используемого в численном моделировании для анализа взаимодействия свет–вещество в инфракрасном диапазоне.

Анализировались различные материалы в полости: воздух, ПММА и метиленовый синий. В таблицах ниже описаны параметры и условия моделирования для каждого случая, а также представлены полученные собственные моды микрорезонатора.

Модель №1: в полости резонатора находится воздух

Таблица 1. Параметры моделирования резонатора с воздушной полостью

| Материал слоя | Толщина слоя | Комментарии |
|----------------------------|--------------|---|
| PML | 300 нм | Идеально согласованный слой (граничные условия) |
| CaF ₂ | 1000 нм | |
| Au | 10 нм | |
| ПММА | 300 нм | без учета поглощения; мнимая часть показателя преломления равна 0 ($\text{Im}[RI] = 0$) |
| Полость: ВОЗДУХ | 13 000 нм | |
| ПММА | 300 нм | без учета поглощения; мнимая часть показателя преломления равна 0 ($\text{Im}[RI] = 0$) |
| Au | 10 нм | |
| CaF ₂ | 1000 нм | |
| PML | 300 нм | Идеально согласованный слой (граничные условия) |

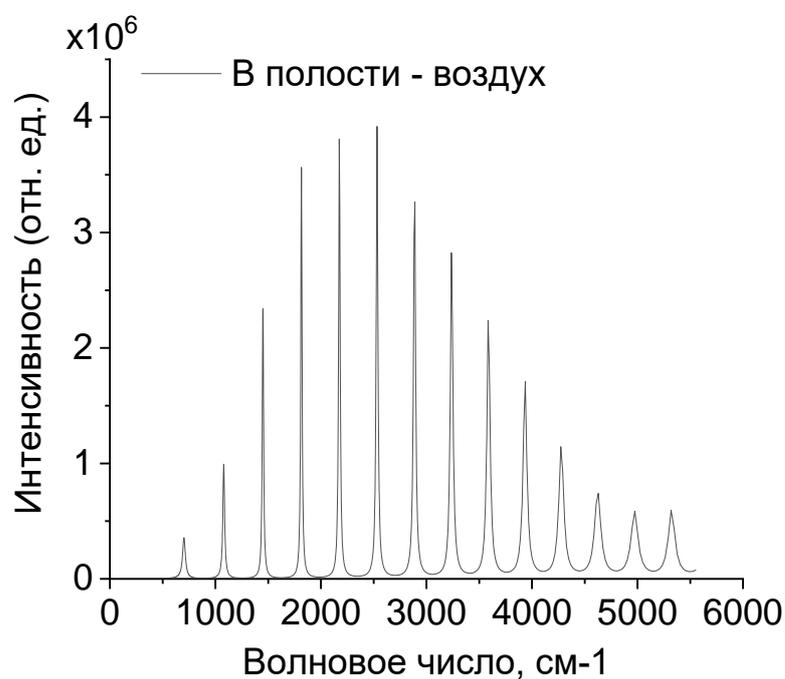


Рисунок 21. Спектр пропускания микрорезонатора с воздухом в полости, рассчитанный методом конечных элементов.

Модель №2: в полости резонатора находится ПММА

Таблица 2. Параметры моделирования резонатора с ПММА в полости

| Материал слоя | Толщина слоя | Комментарии |
|-------------------------|--------------|--|
| PML | 300 нм | Идеально согласованный слой (граничные условия) |
| CaF ₂ | 1000 нм | |
| Au | 10 нм | |
| ПММА | 300 нм | с учетом поглощения; мнимая часть показателя преломления не равна 0 ($\text{Im}[RI] \neq 0$) |
| Полость: ПММА | 13 750 нм | с учетом поглощения; мнимая часть показателя преломления не равна 0 ($\text{Im}[RI] \neq 0$) |
| ПММА | 300 нм | с учетом поглощения; мнимая часть показателя преломления не равна 0 ($\text{Im}[RI] \neq 0$) |
| Au | 10 нм | |
| CaF ₂ | 1000 нм | |
| PML | 300 нм | Идеально согласованный слой (граничные условия) |

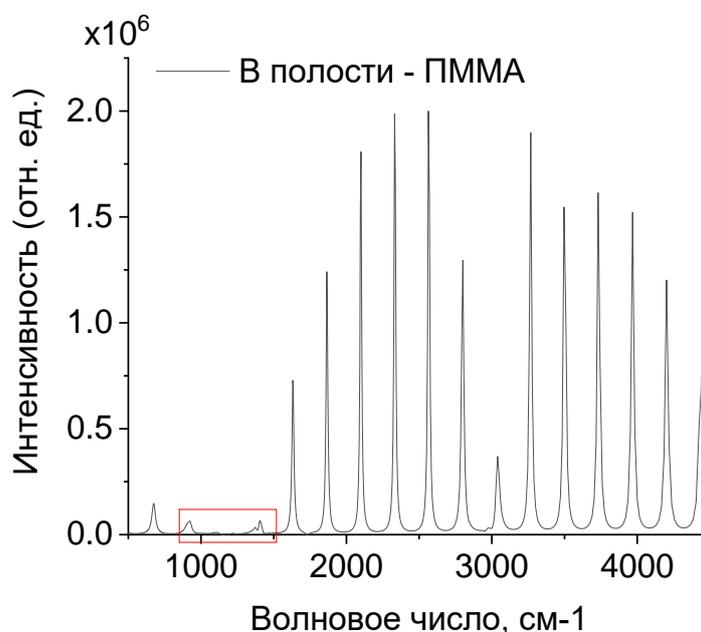


Рисунок 22. Спектр пропускания микрорезонатора с ПММА в полости, рассчитанный методом конечных элементов

Модель №3: в полости резонатора водный раствор метиленового синего

Для анализа материалов в полости резонатора сначала определялась его оптимальная толщина слоя полости, заполненной водой, при которой собственная мода резонатора совпадала бы с пиком в колебательном спектре исследуемого вещества, с целью установления сильной связи свет–вещество. Так, в качестве модельной среды полости резонатора был выбран краситель метиленовый синий, один из пиков в колебательном спектре которого приходится на 1469 см^{-1} , что соответствует скелетным колебаниям арильного ядра метиленового синего. На Рисунке 23 показаны спектры пропускания резонатора для различных толщин полости, при этом оптимальная толщина составила приблизительно $12\ 000\text{ нм}$.

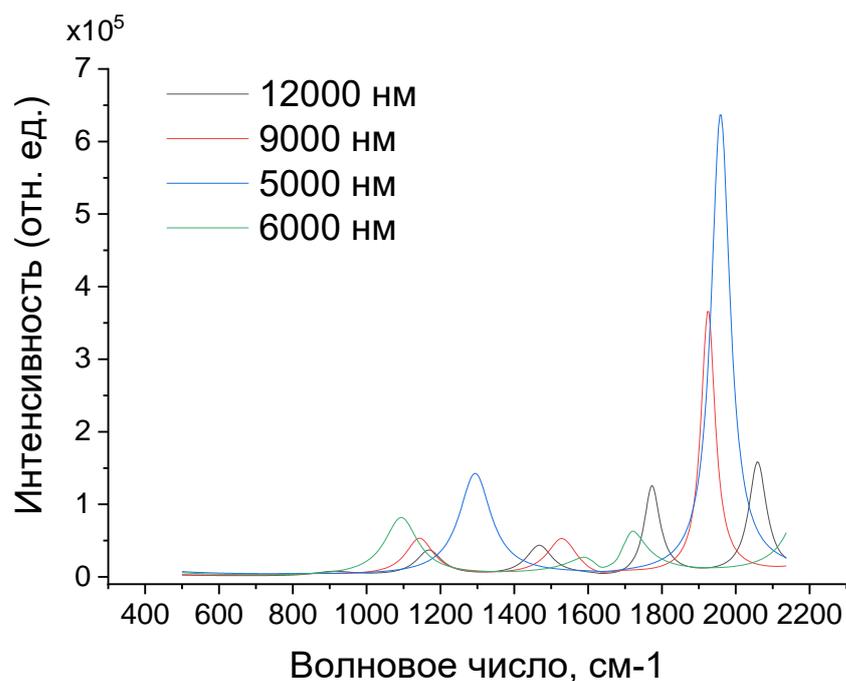


Рисунок 23. Спектры пропускания микрорезонатора с водой в полости, полученные методом конечных элементов, при различной толщине полости резонатора.

В результате моделирования при помещении в полость водного раствора метиленового синего наблюдалось расщепление пика в спектре пропускания при 1469 см^{-1} с образованием двух новых пиков при 1422 и 1510 см^{-1} (Рисунок 24).

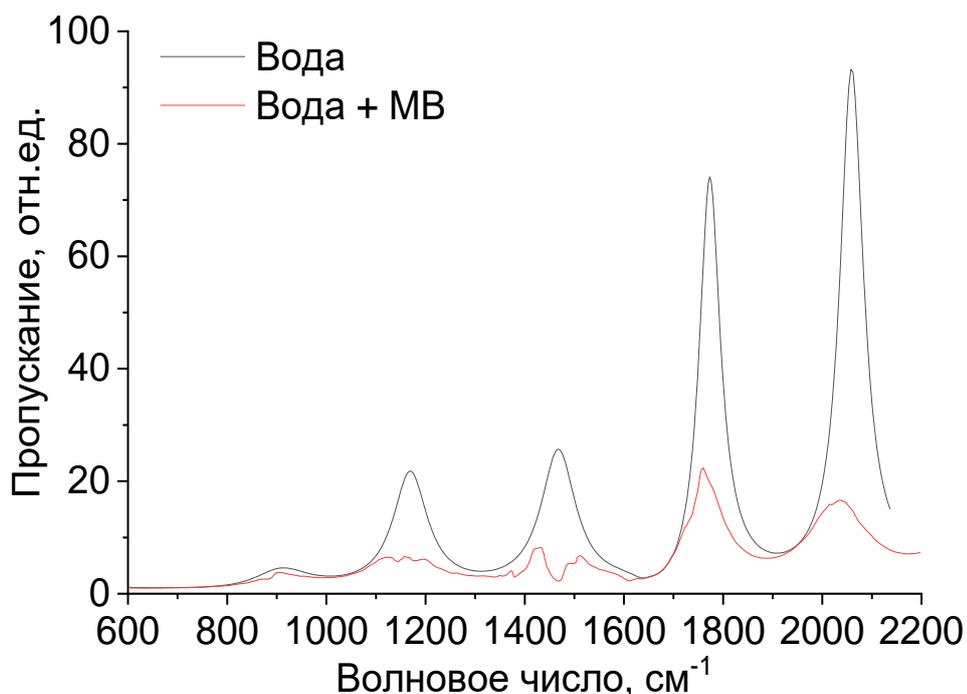


Рисунок 24. Спектр пропускания микрорезонатора в случае помещения в полость между зеркалами воды (черный) и водного раствора красителя метиленового синего (красный)

Поведение этих двух пиков (1422 и 1510 см^{-1}) было также проанализировано для различных толщин полости резонатора, что позволило получить так называемое антипересечение или антикроссинг, однозначно свидетельствующее об установлении режима сильной связи свет–вещество (Рисунок 25).

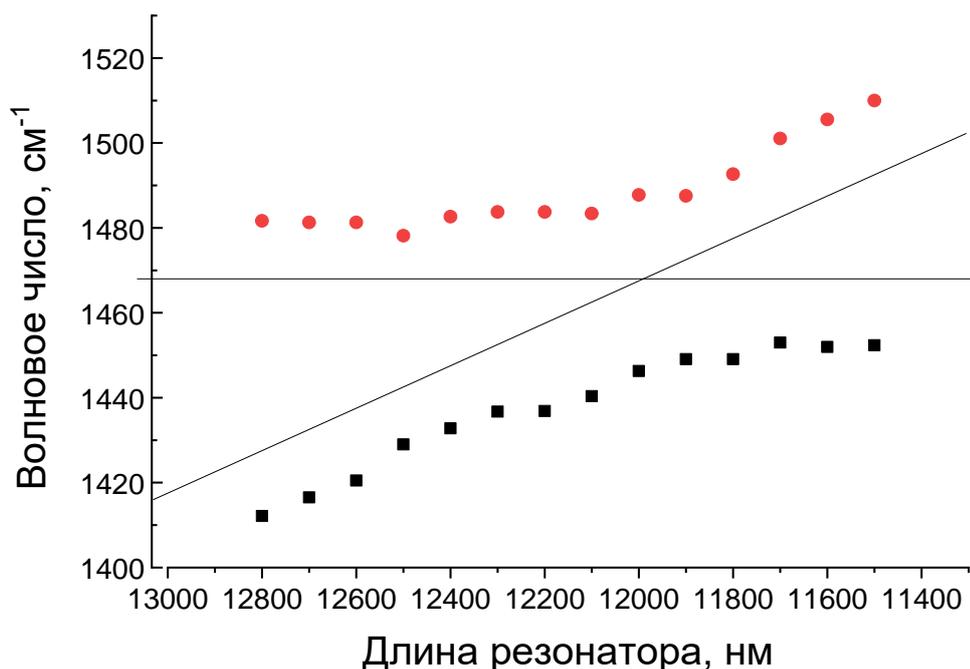


Рисунок 25. Антикроссинг в спектрах пропускания резонатора с метиленовым синим в полости при отстройке моды резонатора от фононного максимума метиленового синего при 1469 см^{-1} . Красные и черные точки соответствуют верхнему и нижнему поляритонам гибридной системы в зависимости от фонон-фотонной отстройки в условиях сильной связи. Горизонтальная и наклонная сплошные кривые соответствуют энергии фонона в веществе и моде резонатора, соответственно.

2.5.4 Оптимизация толщины отражающих поверхностей микрорезонатора

С помощью расчетной модели было проанализировано влияние толщин обоих металлических зеркал резонатора (AuL и AuR для левого и правого зеркала, соответственно, см. Рисунок 26) на его оптические свойства. Согласно расчетам, по мере увеличения толщины любого из зеркал (при фиксированной толщине второго зеркала) интенсивность пропускаемого излучения экспоненциально падает (Рисунок 27). Так, при увеличении толщины одного из зеркал с 5 до 50 нм интенсивность сигнала собственной

моды на 1951 см^{-1} уменьшалась в 200 раз (Рисунок 28). Следовательно, толщина металлических зеркал не должна превышать 20 нм, чтобы их коэффициент отражения не был чрезмерно высоким. В то же время, при экстремально малой толщине металлических зеркал собственные моды резонатора становятся менее выраженными. Таким образом, оптимальная толщина обоих металлических зеркал должна составлять около 5 нм.

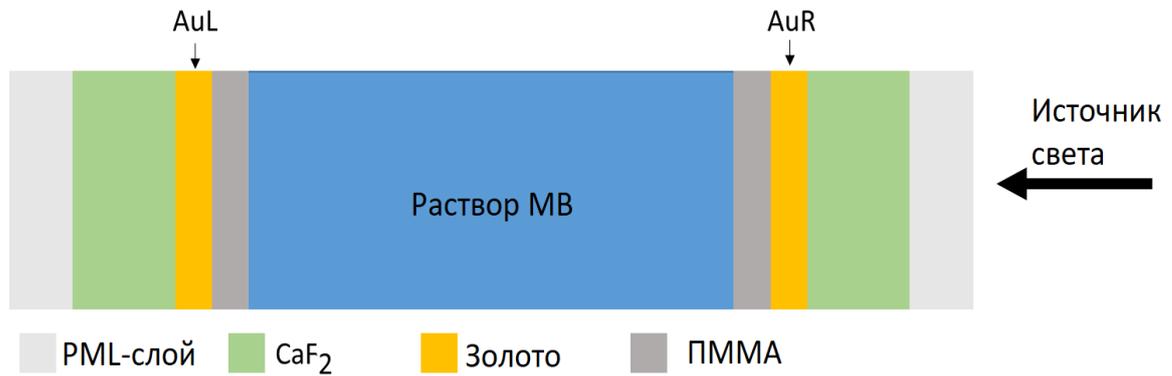


Рисунок 26. Геометрия расчетной модели проточного резонатора на основе металлических зеркал с раствором метиленового синего (МВ) в полости.

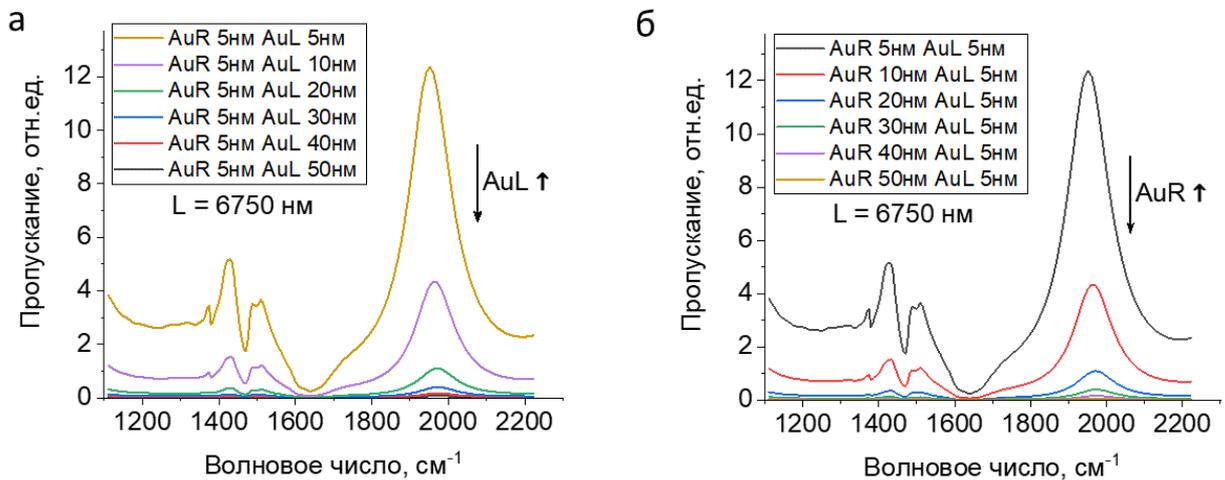


Рисунок 27. Расчетные спектры пропускания проточного резонатора на основе металлических зеркал при асимметричном варьировании толщин левого AuL (а) и правого AuR (б) зеркал. Источник света в расчетной модели находился справа, ближе к правому зеркалу.

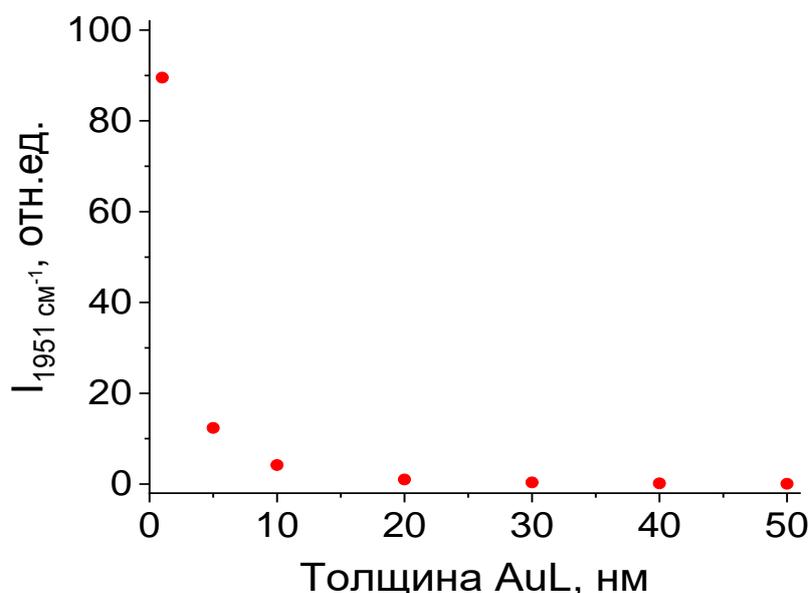


Рисунок 28. Расчетная интенсивность пропускаемого сигнала резонатора в собственной моде на 1951 см^{-1} в зависимости от толщины левого золотого зеркала. Толщина правого зеркала в данной модели составляла 5 нм.

Аналогичный результат был получен при варьировании толщины правого зеркала.

2.5.5. Анализ взаимодействия света и вещества в плазмонно-оптических резонаторах на основе фотонных кристаллов из пористого кремния с квантовыми излучателями

В данном случае представлено моделирование системы, образованной микрорезонатором из пористого кремния с наночастицей серебра, и ее влияния на квантовый излучатель. Для расчета характеристик массива серебряных нанокубов в микрорезонаторе из ПК были смоделированы бесконечные массивы на основе элементарной ячейки с периодичными граничными условиями вдоль осей x и y . Размеры и геометрия модели показаны на рисунке 29. Микрорезонатор был смоделирован в виде верхнего и нижнего РБО, каждый из которых состоял из трех пар чередующихся слоев с низким и высоким показателем преломления, соответствующими значениям высокой (82%) и низкой (57%) пористости, соответственно.

Кроме того, между верхним и нижним зеркалами находился слой полости, который представлял собой слой низкой пористости удвоенной толщины. Слои в структуре на основе ПК были четвертьволновыми, и их толщина была выбрана таким образом, чтобы собственная мода микрорезонатора находилась на длине волны 540 нм, что соответствовало максимуму экстинкции исследуемых плазмонных наночастиц (ПНЧ).

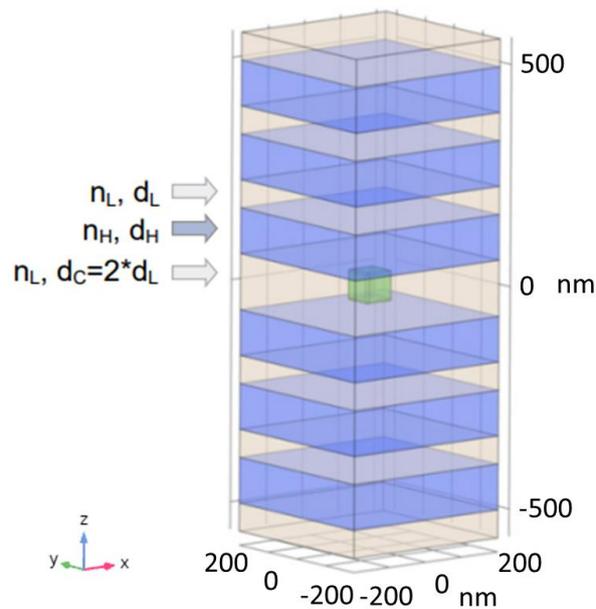


Рисунок 29. Геометрия элементарной ячейки, состоящей из двух распределенных брэгговских отражателей (РБО) с чередующимися слоями пористого кремния высокой и низкой пористости и полости между РБО. Показатели преломления $n_H = 1,311$ и $n_L = 2,138$; толщина слоев $d_H = 103$ нм и $d_L = 63$ нм для слоев высокой и низкой пористости, соответственно. Полость между РБО представляет собой низкопористый слой удвоенной толщины: $n_L = 2,138$, $d_C = 126$ нм. Внутри слоя полости находится серебряный нанокуб со стороной 70 нм.

Спектры экстинкции ПНЧ были рассчитаны для модели Ag-нанокуба внутри сферического идеально согласованного слоя (perfectly matched layer, PML). При этом размер смоделированных ПНЧ был выбран таким образом, чтобы теоретически рассчитанные спектры соответствовали уже имеющимся

экспериментальным данным. Было установлено, что максимум экстинкции ПНЧ в теоретически рассчитанном спектре составляет 540 нм (Рисунок 30), а ПШПВ спектра экстинкции составляет 80 нм, что полностью совпадает с экспериментально измеренными значениями.

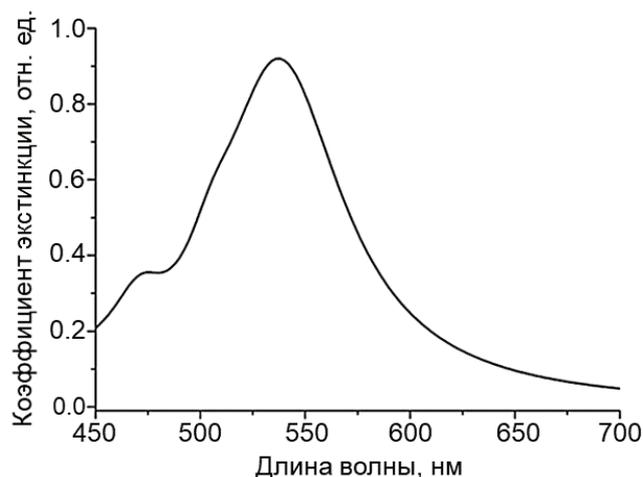


Рисунок 30. Теоретически рассчитанный спектр экстинкции серебряных нанокубов со стороной 70 нм.

В целом, в трехкомпонентной системе плазмон – фотон – излучатель усиление флуоресценции квантового излучателя может быть вызвано как увеличением скорости возбуждения, связанной с изменением поля в присутствии ПНЧ, так и увеличением квантового выхода флуоресценции:

$$F(d) = \frac{|E(d)|^2}{|E_0|^2} * \frac{QY(d)}{QY_0}, \quad (22)$$

где E_0 и $E(d)$ — напряженности электрического поля, а QY_0 и $QY(d)$ — квантовые выходы флуоресценции в отсутствие и в присутствии ПНЧ в структуре, соответственно.

Как результат, происходит ослабление плазмонного поля по мере удаления от одного из углов нанокуба («горячей точки») вдоль осей x , y и z (Рисунок 31, а). Точно так же дипольная мощность увеличивается в присутствии наночастицы, ослабляясь с расстоянием (Рисунок 31, б). Для

диполя, расположенного вблизи «горячей точки», усиленное локальное электрическое поле усиливает возбуждение дипольного источника (Рисунок 31, в). Наибольшее усиление наблюдается на расстоянии до 7 нм от угла нанокуба.

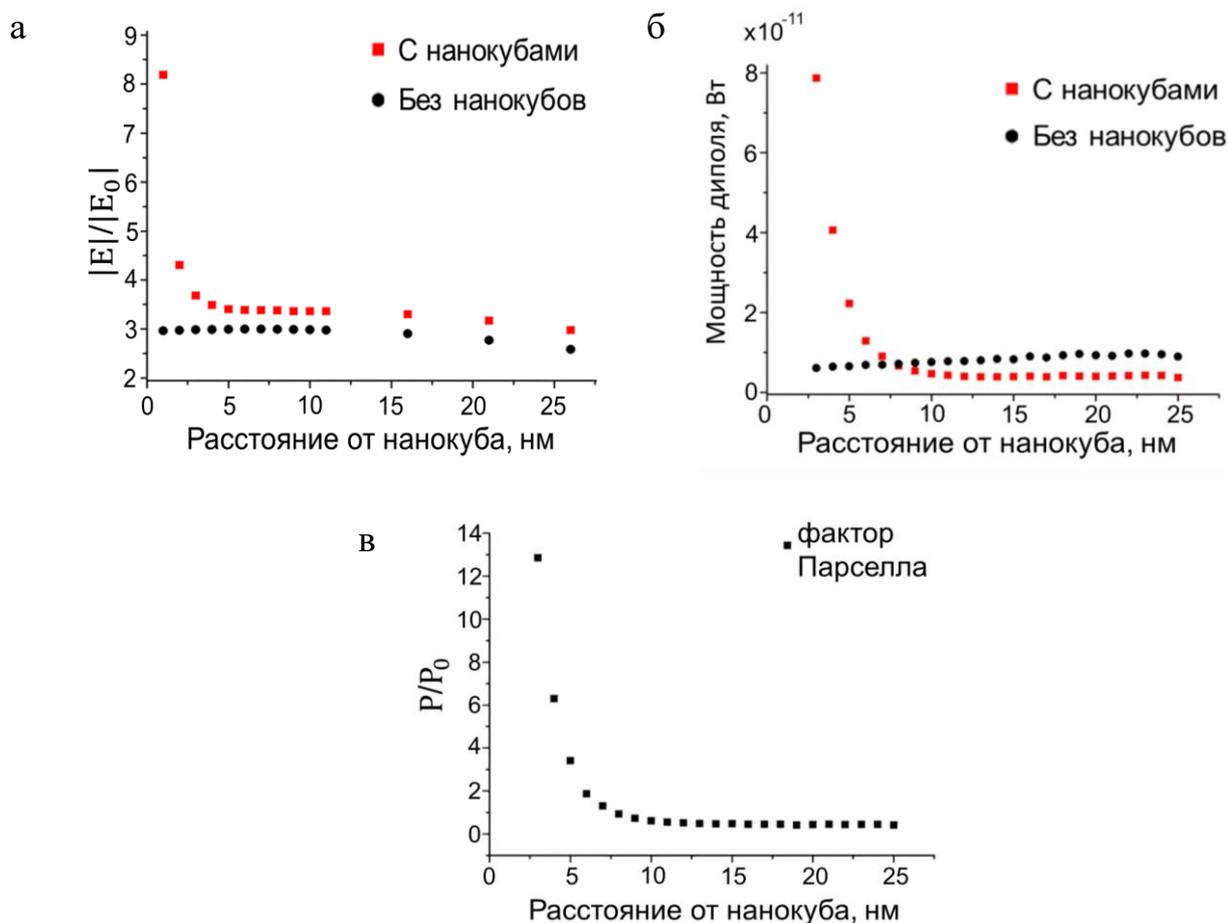


Рисунок 31. Индуцированное плазмонном усиление электрического поля (а) и излучаемой мощности диполя (б) в слое полости между двумя распределенными брэгговскими отражателями вблизи нанокуба. Черные точки показывают электрическое поле и мощность диполя в оптическом микрорезонаторе из пористого кремния, не содержащем серебряных нанокубов; красные точки показывают электрическое поле и мощность диполя в присутствии серебряных нанокубов, т.е. в плазмонно-оптической полости. Фактор Парселла, теоретически рассчитанный как отношение мощности, поглощенной нанокубами, к исходной дипольной мощности в отсутствие нанокубов (в).

2.5.6. Усиление флуоресценции квантовых точек с помощью плазмонных наночастиц в микрорезонаторе из пористого кремния

Другим примером, представляющим потенциальный интерес и практическое применение, является система на основе микрорезонатора из пористого кремния и серебряной нанопластины, воздействующая на квантовый излучатель. Этот тип наночастиц был рассмотрен потому, что он имеет больше точек концентрации электрического поля, называемых горячими точками, которые могут способствовать взаимодействию света и вещества.

Моделирование проводилось с использованием программы COMSOL Multiphysics 5.5 (радиочастотный модуль). Спектр экстинкции серебряных нанопластин (НПл) в воде (Рисунок 32) был рассчитан с использованием сферического PML.

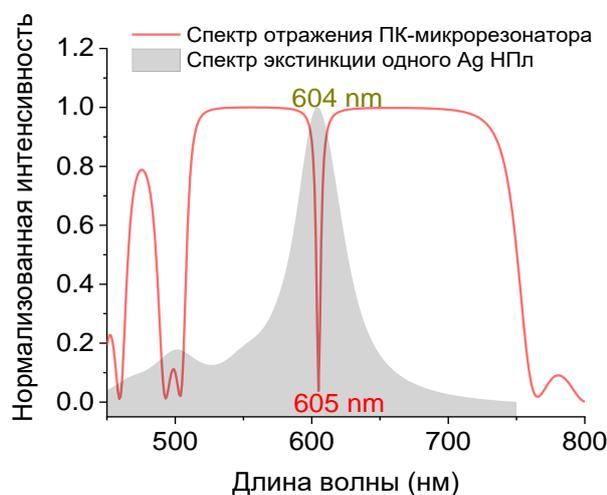


Рисунок 32. Нормированный спектр отражения микрорезонатора из пористого кремния, состоящего из двух распределенных брэгговских отражателей с показателями преломления 2,078 и 1,302. Полость толщиной $\lambda/2n$ с показателем преломления 2,078 и резонансной полосой пропускания при 605 нм (красная линия). Серая область — нормированный спектр экстинкции серебряных нанопластин (Ag НПл) в воде с резонансом при 604

нм.

Микрорезонатор из ПК был смоделирован как периодическая элементарная ячейка Флоке (Рисунок 33) со структурой $(AB)_6A_2(BA)_6$, резонансом при 605 нм и слоями толщиной $\lambda/4$ с чередующимися показателями преломления. Спектр отражения микрорезонатора из ПК был рассчитан с помощью матрицы переноса. В верхней и нижней частях микрорезонатора из ПК были добавлены PML для ограничения расчетной области путем поглощения исходящих волн. Сначала оценивалось электрическое поле при возбуждении, а затем мощность дипольного излучения. В качестве эталона использовались Ag НПл и квантовые точки (КТ) в элементарной ячейке того же размера с постоянным показателем преломления.

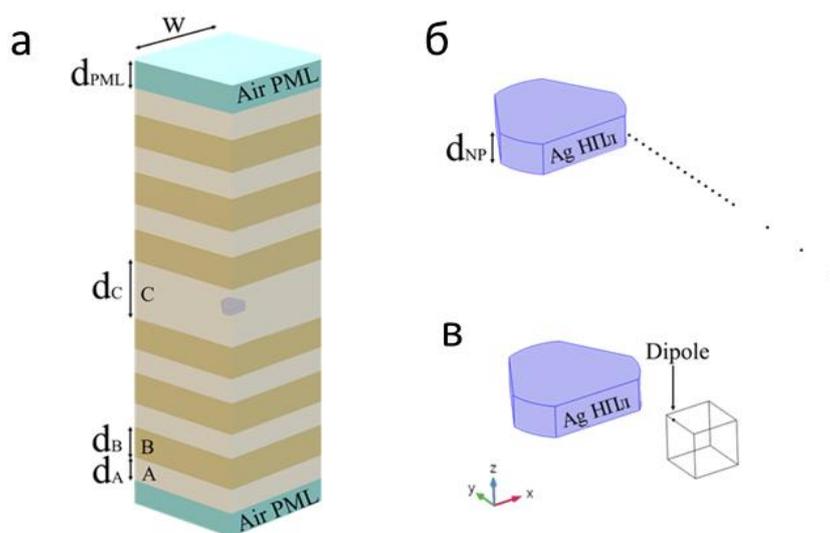


Рисунок 33. Схема элементарной ячейки микрорезонатора из пористого кремния с серебряными нанопластинами (Ag НПл) в полости. Ширина $w = 106,5$ нм; показатели преломления составляют 2,078 (слои A и C) и 1,302 (слой B); толщины d_A , d_B и d_C составляют 73, 116 и 146 нм, соответственно; $d_{PML} = 50$ нм (а). Точки оценки электрического поля вблизи Ag НПл, форма которой представляет собой пересечение равностороннего треугольника со стороной 38 нм и круга с радиусом 14 нм, оба толщиной 7 нм (б). Ag НПл с квантовой точкой, смоделированной с помощью диполя, и наблюдательный блок, используемый для оценки дипольной мощности (в).

Флуоресценция квантового излучателя может быть усилена путем увеличения (1) скорости возбуждения и/или (2) квантового выхода. Скорость возбуждения пропорциональна отношению напряженностей электрического поля в присутствии и отсутствии Ag НПл при возбуждении излучателя. Как видно на рисунке 34, интенсивность возбуждения вблизи «горячей точки» (на расстоянии 1–2 нм) выше в микрорезонаторах из ПК, чем в контрольной системе. Квантовый выход зависит от скоростей излучательной и безызлучательной релаксации излучателя. Как видно на рисунке 35, мощность диполя примерно одинакова в микрорезонаторах из ПК и в контроле, она максимальна на расстоянии 1 нм от Ag НПл и быстро убывает с расстоянием. Поскольку дипольная мощность одинакова в обоих случаях, гибридная система Ag НПл/ ПК-микрорезонатор усиливает флуоресценцию в основном за счет усиления электрического поля вблизи Ag НПл.

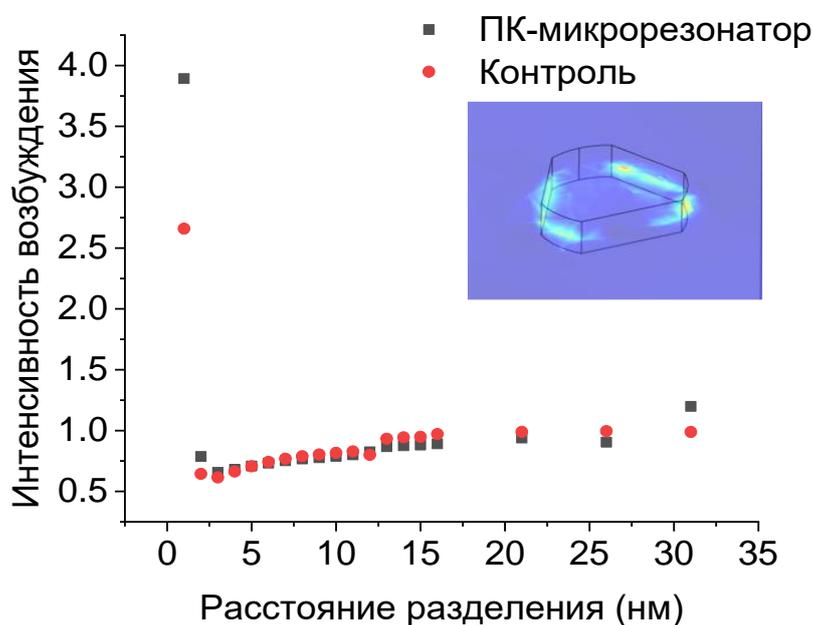


Рисунок 34. Интенсивность возбуждения диполя, рассчитанная как отношение электрического поля в присутствии и в отсутствие серебряных нанопластин на длине волны 400 нм в микрорезонаторе из пористого кремния и в контроле.

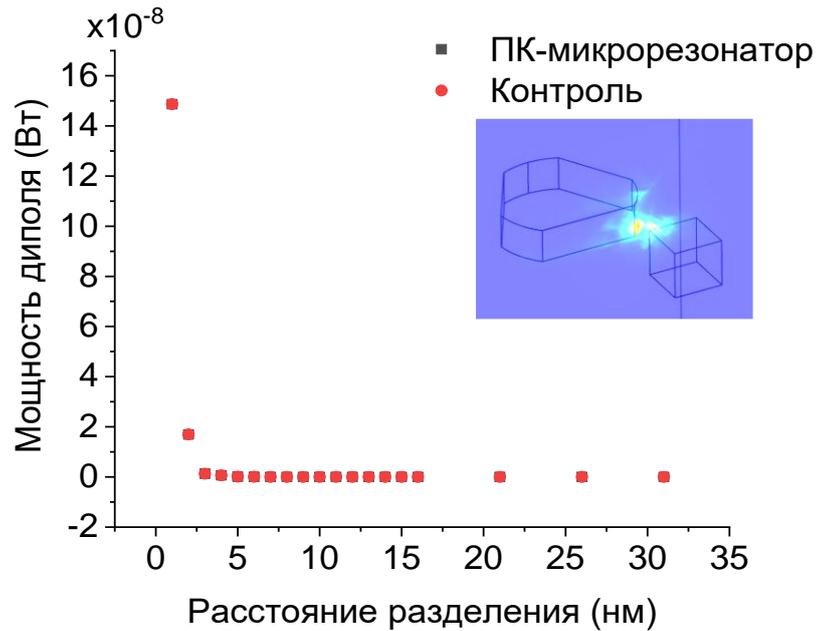


Рисунок 35. Мощность, излучаемая диполем в присутствии серебряных нанопластин в микрорезонаторе из пористого кремния и в контроле.

2.6. Выводы главы

В этой главе были представлены методы, используемые для исследования и прогнозирования свойств микрорезонаторов Фабри-Перо. Эти методы включают в себя приближение эффективной среды Бруггемана, модель матрицы переноса и метод конечных элементов.

Метод приближения эффективной среды Бруггемана является первым шагом в моделировании многослойных структур, таких как микрорезонаторы на основе брэгговских зеркал. Этот метод позволяет рассчитать показатель преломления слоев микрорезонатора в зависимости от степени их пористости.

После определения параметров слоев, составляющих микрорезонатор, таких как показатель преломления, пористость и толщина, использование модели матрицы переноса позволяет рассчитать спектр пропускания и отражения микрорезонатора, что дает возможность определить спектральные

положения резонансных мод и оптимизировать параметры микрорезонаторов для будущих применений.

Кроме того, для исследования микрорезонаторов Фабри-Перо на основе металлических зеркал, а также для исследования других систем различной степени сложности используется метод конечных элементов. Этот метод обеспечивает более точное моделирование распределения электромагнитного поля в микрорезонаторах и позволяет моделировать даже трехмерные системы, что невозможно с помощью метода ММП.

Таким образом, сочетание методов, рассмотренных в этой главе, не только позволяет нам качественно описать свойства оптических микрорезонаторов, но и служит основой для их дальнейшей экспериментальной реализации, проектирования и практического применения в гибридных системах, что важно при разработке структур, работающих в режимах сильной и слабой связи свет–вещество.

Глава 3. Методика эксперимента и экспериментальные установки³

3.1. Введение к главе

В этой главе представлены методологии создания двух типов микрорезонаторов Фабри-Перо, основанных на металлических зеркалах и брэгговских зеркалах. Каждый из методов имеет свои преимущества и ограничения, определяемые как технологией изготовления, так и спектральными характеристиками готовых устройств.

Микрорезонатор на основе металлических зеркал позволяет динамически контролировать и настраивать длину резонатора, адаптируя его к различным исследуемым молекулам. Микрорезонаторы из пористого кремния, с другой стороны, относительно просты в изготовлении и экономичны. Их пористая структура дает возможность интегрировать органические молекулы в их внутреннюю часть с потенциальным применением в сенсорики.

3.2. Микрорезонаторы Фабри – Перо на основе металлических зеркал

Материалы

Поливинилпирролидон (ПВП, 10кДа), гексагональный нитрид бора (hBN) и родамин 6G (R6G) были приобретены у Sigma-Aldrich (Германия) и использованы для формирования композитных образцов без дополнительной очистки.

Композитные слои hBN–R6G–ПВП были изготовлены методом спин-коутинга. Для этого было изготовлено три раствора: раствор hBN в деионизированной воде (1 мг/мл), обработанный ультразвуком в течение 15 мин; раствор R6G в этаноле (1 мг/мл); водный раствор ПВП в различных

³ Глава основана на работах автора [A1, A3, A5, A7].

концентрациях (15, 30, 97 и 253 мг/мл), который также был подвергнут обработке ультразвуком. Затем растворы R6G (0,7 мл) и hBN (0,3 мл) были смешаны, обработаны ультразвуком в течение 15 мин, после чего из смешанного раствора были отобраны четыре аликвоты объемом 0,2 мл и проведено их центрифугирование (1 мин, 5000 об/мин). В результате был получен композитный материал, представляющий собой хлопья hBN с включенными между слоями молекулами красителя R6G. После осаждения супернатант был удален, а к осадку добавлено 0,5 мл раствора ПВП в различной концентрации, и смесь была обработана ультразвуком в течение 15 мин. Таким образом, были приготовлены четыре раствора композита hBN–R6G–ПВП для изготовления тонкопленочных образцов. Толщину слоя hBN–R6G–ПВП на подложке, представляющей собой тонкое алюминиевое зеркало на стекле, регулировали путем варьирования скорости вращения подложки в процессе спин-коутинга и варьирования объема наносимого раствора hBN–R6G–ПВП.

Экспериментальная установка

Микрорезонатор Фабри-Перо, основанный на металлических зеркалах, состоял из плоского зеркала и выпуклого зеркала. Плоское зеркало представляло собой покровное стекло с алюминиевым покрытием, помещенное на столик с пьезопозиционером. Позиционер позволял регулировать расстояние между зеркалами до желаемого значения и таким образом определять спектральное положение резонансной моды микрорезонатора.

Пьезопозиционер имеет диапазон перемещения до 10 мкм с шагом в несколько нанометров. Образцы для исследований готовили путем нанесения тонкого слоя на нижнее алюминиевое зеркало методом спин-коутинга. Кроме того, на образец было нанесено иммерсионное масло для защиты образца при настройке положения выпуклого зеркала и для лучшей визуализации моды. На

рисунке 36 показано схематическое изображение образца, находящегося в резонаторе в режиме сильной связи.

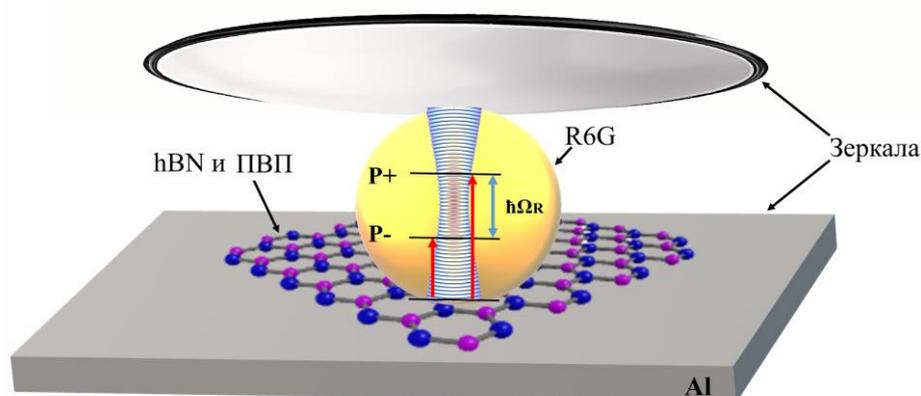


Рисунок 36. Схематическое изображение настраиваемого микрорезонатора Фабри – Перо, состоящего из плоского и выпуклого зеркал и содержащего композитный материал на основе нитрида бора (hBN), родамина 6G (R6G) и полимера поливинилпирролидона (ПВП).

После того как образец на плоском стекле с алюминиевым покрытием был помещен на предметный стол, выпуклое зеркало подводили как можно ближе к образцу, чтобы достичь появления резонансных мод. Для возбуждения композитного материала использовали 532-нм лазер мощностью 1,6 мВт, монохроматор Andor Shamrock 750, оснащенный ПЗС-матрицей Andor DU971P-BV (Andor Technology Ltd) и двумя 532-нм краевыми фильтрами RazorEdge (Semrock). Белый светодиод (MCWHF2, Thorlabs), расположенный над микрорезонатором, использовали для подсветки, локализации образца и получения его спектра пропускания. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 37.

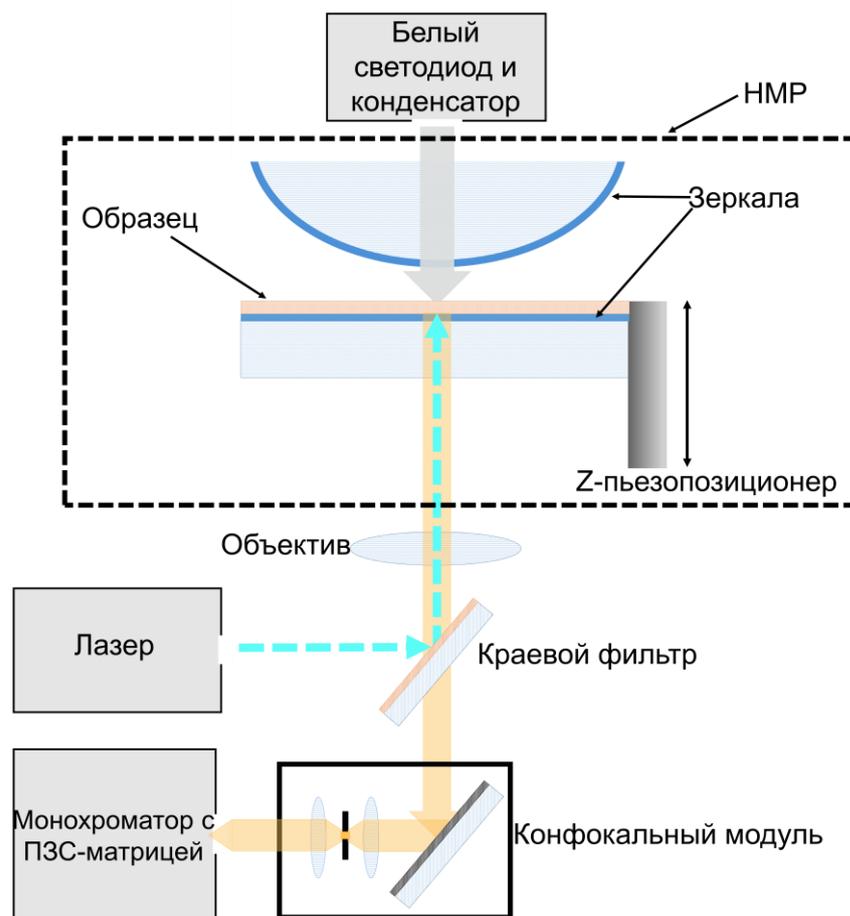


Рисунок 37. Схематическое изображение экспериментальной установки настраиваемого микрорезонатора (НМР) Фабри – Перо, состоящего из плоского зеркала, встроенного в столик с пьезопозиционером, и выпуклого зеркала.

3.3. Микрорезонаторы на основе пористого кремния

Микрорезонаторы из пористого кремния были изготовлены с помощью электрохимического травления. В этом процессе необходимо максимально контролировать условия и правильно выбирать, и подготавливать материалы, чтобы обеспечить оптимальный производственный процесс, позволяющий получить структуры хорошего качества. Эти параметры включают в себя очистку подложек и ячеек для травления, термическую стабилизацию и оптимизацию электрических контактов между анодом и катодом. Кроме того, необходимо свести к минимуму влияние изменения внешних параметров,

таких как освещенность и влажность. Эти и другие параметры определяют конечный результат процесса изготовления структур на основе пористого кремния.

Исходные монокристаллические пластины имели толщину около 380 мкм, при этом толщина изготавливаемых микрополостей составляла около 5 мкм, а диаметр протравленной поверхности – около 1 см. Сначала исходная пластина была аккуратно разрезана на небольшие кусочки, каждый длиной и шириной около 1,5 см. Перед травлением поверхность кремниевых подложек очищалась следующим образом. Сначала подложки погружались в метанол на 5 минут для очистки от наиболее крупных загрязнений, образованных в процессе нарезания исходной пластины. Затем растворитель сливался, подложки обрабатывались ультразвуком в изопропиловом спирте в течение 15 минут и снова очищались в метаноле в течение 5 минут для удаления поверхностных загрязнений. После этого, все подложки хранились в метаноле в закрытой пробирке при комнатной температуре до начала травления. Непосредственно перед травлением подложка помещалась в смесь плавиковой (фтористоводородной) кислоты (48% водный раствор HF) и этанола в объемном соотношении 1:7 на 5 минут, а затем оставлялась для высыхания на воздухе.

Перед изготовлением микрорезонаторов на основе ПК необходимо получить калибровочные кривые пористости и скорости травления в зависимости от силы тока травления. Для этого сначала изготавливаются и характеризуются монослои пористого кремния, т. е. отдельные слои с фиксированной пористостью, изготовленные с помощью одного постоянного тока. Таким образом, эмпирически устанавливаются соотношения между условиями травления (ток, время) и характеристиками материала (пористость, толщина). Полученные калибровочные кривые служат основой для последующего точного контроля над процессом изготовления многослойных

структур. Только после такой калибровки параметры травления могут быть заданы в автоматизированном программно-управляемом процессе для получения образцов с заданными оптическими свойствами.

Электрохимическое травление проводилось в ячейке, изготовленной из политетрафторэтилена, инертного к действию плавиковой кислоты (Рисунок 38). В установке использовалась алюминиевая фольга в качестве анода и платиновая проволока в качестве катода. После очистки кремниевая подложка размещалась на алюминиевой фольге таким образом, чтобы только полированная сторона подложки контактировала с раствором. Травление осуществлялось методом электрохимического анодирования при комнатной температуре в смеси HF (48% водный раствор) и этанола в объемном соотношении 3:7. Во время травления монослоев пористого кремния ток контролировался с помощью программируемого источника постоянного тока Keithley 2635A. После травления подложка промывалась в метаноле в течение примерно 2 мин, а затем в гексане в течение ещё 2 мин с целью удаления остатков раствора из пор и минимизации вероятности растрескивания пористого кремния из-за капиллярных сил и избыточных напряжений при испарении раствора из пор.

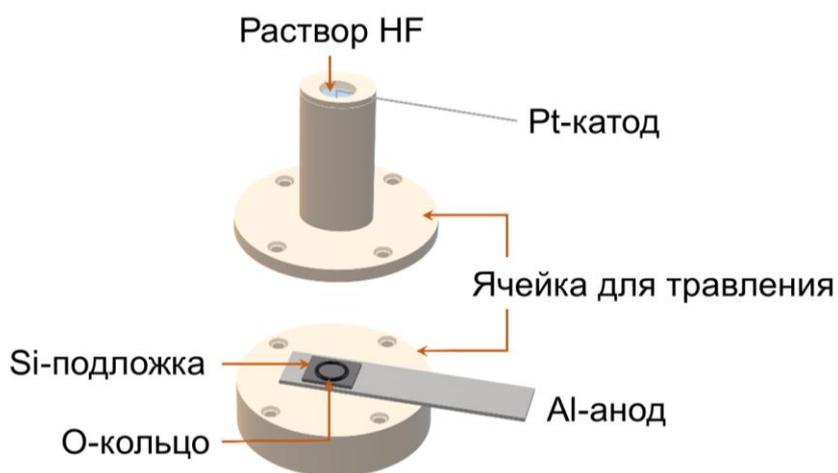


Рисунок 38. Схема установки для электрохимического травления структур на основе пористого кремния.

Для калибровки пористости и скорости травления монослои изготавливались с использованием одной кремниевой пластины (диаметром около 8 см), при этом весь необходимый объём раствора электролита на основе HF и этанола (в объемном соотношении 3:7) готовился заранее для всех образцов, чтобы минимизировать влияние различий в удельном сопротивлении пластин и составе травильного электролита. Кроме того, все монослои, необходимые для калибровки, изготавливались в течение одного дня с целью минимизации возможных вариаций иных параметров, таких как температура и влажность воздуха. Для определения пористости монослоев применялся гравиметрический метод. С этой целью используемые для травления подложки взвешивались непосредственно до и сразу после травления, после чего их пористость полученных монослоев рассчитывалась как:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{V \cdot \rho_{Si}} \cdot 100\%, \quad (23)$$

$$V = \frac{\pi d^2}{4} \cdot h, \quad (24)$$

где m_1 и m_2 — масса кремниевой подложки до и после травления, соответственно; ρ_{Si} — плотность кремния; V , d и h — объём, диаметр и толщина протравленного участка. Толщина протравленных слоёв определялась по изображениям поперечного сечения монослоев, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа MAIA3 Tescan (OXFORD Instruments). Толщину слоёв измеряли с использованием программного обеспечения ImageJ. Однако было замечено, что результаты калибровки могут искажаться не только из-за погрешности измерения массы, но и вследствие неоднородности пористости: на краях протравленного участка она ниже, чем в центре. Поэтому, помимо гравиметрического метода, пористость также определялась путём сравнения экспериментальных спектров отражения монослоев пористого кремния со спектрами,

полученными из теоретической модели, то есть ожидаемыми спектрами, рассчитанными с учётом толщины слоя по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), с подгонкой соответствующего значения пористости. Измерения спектров отражения проводились с использованием диафрагмы диаметром 1 мм и спектрометра OceanOptics USB2000+.

В дальнейшем с помощью полученных калибровочных кривых пористости и скорости травления были изготовлены микрорезонаторы с пятью и двадцатью парами слоёв для верхнего и нижнего брэгговских зеркал, соответственно. Увеличенное число пар слоёв в нижнем РБО позволяло повысить добротность микрорезонатора и получить направленное распространение флуоресцентного сигнала в случае внедрения люминофоров в структуру. С другой стороны, меньшее количество пар слоёв в верхнем РБО обеспечивало его более высокое пропускание и тем самым способствовало эффективному возбуждению собственной моды микрорезонатора. Были также изготовлены микрорезонаторы с шестью и десятью парами слоёв в верхнем и нижнем РБО, соответственно. Толщины слоёв, как и ранее, подбирались таким образом, чтобы их оптический путь соответствовал четверти длины волны собственной моды микрорезонатора из ПК с целью максимизации отражательной способности.

Толщина слоёв в микрорезонаторах из ПК впоследствии измерялась по СЭМ изображениям с помощью программного обеспечения ImageJ. После оптимизации структуры микрорезонаторы из ПК подвергались окислению, целью которого была стабилизация их оптических свойств за счёт пассивации поверхностных состояний, а также подавление безызлучательной релаксации возбуждения встраиваемых в дальнейшем люминофоров [134]. Термическое окисление проводилось при температуре 600°C в течение 2 ч в муфельной печи Nabertherm B180/1300 в атмосфере воздуха.

Следующим шагом после термического окисления стало введение флуорофоров и биомолекул в оптимизированную полость микрорезонаторов для демонстрации их потенциального применения.

3.4. Выводы главы

В этой главе представлены методы, используемые для сборки и изготовления микрорезонаторов Фабри-Перо. Эти методы позволяют изучать сильные и слабые взаимодействия света и материи.

Микрорезонаторы Фабри-Перо на основе металлических зеркал, используемые в данном исследовании, которые состоят из плоского и выпуклого зеркал, имеют преимущества при изучении взаимодействия света и материи благодаря своей конфигурации, обеспечивающей локализацию света в определенной точке, где выполняется условие параллельности зеркал. Такое расположение облегчает изучение эффекта сильной связи свет–вещество. Кроме того, длина полости может быть динамично отрегулирована, что демонстрирует ее универсальность для адаптации к различным требованиям исследования.

С другой стороны, микрорезонаторы на основе пористого кремния тоже имеют преимущества, поскольку они относительно просты в изготовлении, позволяют точно контролировать показатель преломления отдельных слоев и создавать структуры под конкретные задачи, а также их пористая поверхность может быть дополнительно функционализирована, что расширяет список потенциальных молекул к исследованию.

Таким образом, дальнейшая разработка обеих технологий изготовления микрорезонаторов обеспечивает гибкий инструментарий для последующих экспериментов по формированию гибридных систем и исследованию эффектов связи между светом и веществом.

Глава 4. Обсуждение результатов⁴

4.1. Введение к главе

В этой главе представлены результаты экспериментального исследования гибридных систем, основанных на двух типах микрорезонаторов: резонаторах Фабри-Перо с металлическими зеркалами и с брэгговскими зеркалами. В главе анализируются их структура, геометрия, характеристики, проводится оптимизация методики изготовления резонаторов с целью увеличения их коэффициента добротности и улучшения их оптической эффективности. В конце главы представлена демонстрация этих структур как части гибридной системы, состоящей из органических молекул в микрорезонаторах, в которых изучаются условия для реализации сильной и слабой связи свет-вещество, что является фундаментальным шагом для потенциальных будущих применений.

4.2. Изготовление микрорезонаторов Фабри – Перо на основе металлических зеркал

Для исследования возможности создания гибридной системы в режиме сильной связи свет – вещество мы использовали композитные пленки hBN–R6G–ПВП, в которых гексагональный нитрид бора выполнял функцию матрицы для ориентированной иммобилизации молекул излучателя — красителя R6G, а полимер ПВП выступал в роли стабилизатора раствора. hBN — широкозонный полупроводниковый материал, обладающий уникальными характеристиками, такими как чрезвычайно высокая химическая и термическая стабильность, большая удельная площадь поверхности, простота синтеза, отсутствие токсичности, уникально высокая стойкость к окислению и очень высокая оптическая прозрачность [135–137].

⁴ Глава основана на работах автора [A1, A3, A5, A7].

Исследования показали, что hBN имеет характерную структуру и параметры решетки, близкие к таковым графита, и при его эксфолиации можно получать инертные полупроводниковые структуры, подобные графену. Кроме того, hBN лучше адсорбирует красители [138] и повышает стабильность нанокомпозитов. Таким образом, hBN имеет большой потенциал как основа для создания композитных люминесцентных материалов путем контролируемого встраивания красителей в твердую матрицу.

Родамин 6G — органический краситель, используемый в самых разных областях благодаря своим превосходным флуоресцентным свойствам, включая высокую фотостабильность, высокую величину квантового выхода (95%), большой коэффициент экстинкции и низкую стоимость [139]. Эти свойства делают его перспективным флуорофором для изучения взаимодействия света с веществом путем исследования изменений в спектре излучения, времени жизни флуоресценции и квантового выхода флуоресценции, связанных с помещением флуорофора в оптический микрорезонатор.

Микрорезонатор ФП, использованный в настоящей работе, открывает возможности для настройки различных режимов взаимодействия света с веществом. Так, благодаря наличию пьезопозиционера, усовершенствованный перестраиваемый $\lambda/2$ -микрорезонатор ФП позволяет достичь оптимального для установления режима сильной связи свет – вещество расстояния между зеркалами микрорезонатора.

Нанометровая точность настройки длины оптического пути (в диапазоне до 10 мкм) позволяет получить малые модовые объемы (порядка десятков $(\lambda/n)^3$) и, следовательно, изучать режимы как слабой, так и сильной связи свет – вещество между молекулами органических красителей и локализованным резонансным электромагнитным полем при комнатной температуре.

На рисунке 39 показано сравнение спектра флуоресценции родамина 6G (530–650 нм) и спектра пропускания микрорезонатора при условии оптимального расстояния между зеркалами для достижения состояния сильной связи.

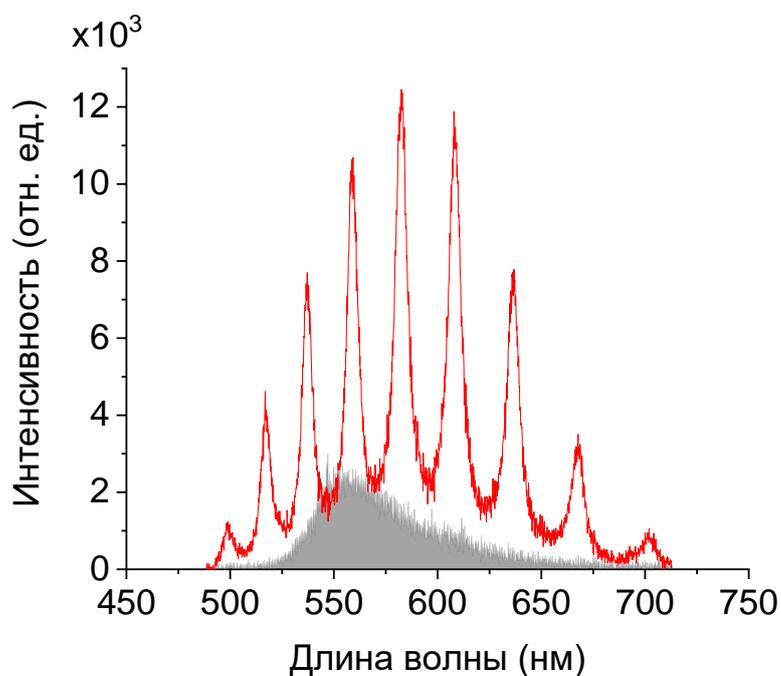


Рисунок 39. Спектр пропускания гибридной системы на основе пленки hBN–R6G–ПВП в перестраиваемом микрорезонаторе (красная линия) и спектр флуоресценции пленки hBN–R6G–ПВП в микрорезонаторе (серая область).

В этих условиях при возбуждении лазером тонкой пленки hBN–R6G–ПВП, полученной при низкой концентрации ПВП (30 мг/мл) и объеме раствора 0,25 мл методом спин-коутинга при скорости вращения 2000 об/мин в течение 30 с, были обнаружены резонансные моды, характерные для установления режима сильной связи (Рисунок 40).

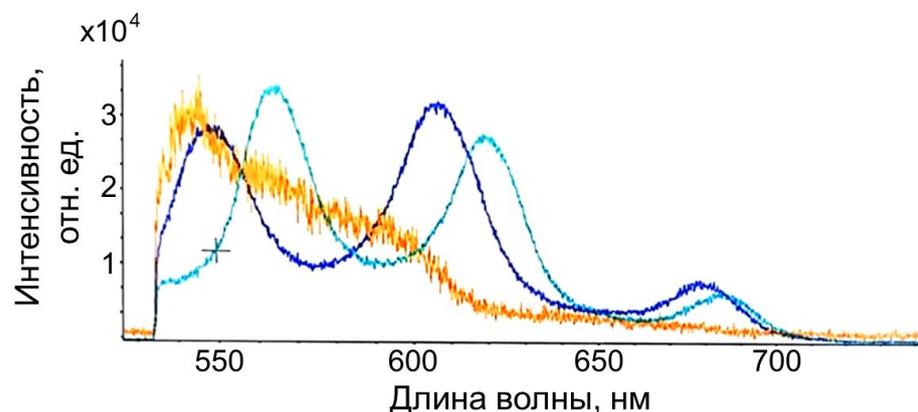


Рисунок 40. Резонансные моды тонкой пленки, полученной из раствора нитрида бора и родамина 6G (при концентрации ПВП в исходном растворе 30 мг/мл) на покрытом алюминием покровном стекле в настраиваемом микрорезонаторе Фабри — Перо (синяя и голубая линии). Флуоресценция родамина 6G в микрорезонаторе показана оранжевой линией.

На рисунке 40 показаны собственные моды микрорезонатора (синие и светло-голубые линии), количество которых уменьшается при уменьшении расстояния между зеркалами микрорезонатора. Это стало возможным благодаря использованию перестраиваемого нестабильного $\lambda/2$ -микрорезонатора ФП, состоящего из плоского и выпуклого зеркал. Зеркала всегда удовлетворяют условию плоскопараллельности по крайней мере в одной точке изогнутого зеркала, что позволяет значительно уменьшить модовый объем. Спектр флуоресценции родамина в композитном материале, расположенном в микрорезонаторе (оранжевая линия) демонстрирует существование связи с модами микрорезонатора и образование гибридной системы свет – вещество. В результате удалось получить режим сильной связи органического красителя с модами нестабильного перестраиваемого микрорезонатора Фабри-Перо, что видно в виде двух пиков флуоресценции оранжевого цвета с $g \approx 94.6$ мЭВ.

Проведенное исследование открывает возможность изучения большого количества образцов в широком диапазоне оптического спектра с

использованием одного и того же микрорезонатора. Кроме того, приведенные результаты были получены благодаря свойствам матрицы hBN, которая обладает высоким потенциалом для создания люминесцентных материалов в стабильной матрице и обеспечения благоприятных условий для реализации связи свет – вещество.

4.3. Изготовление микрорезонаторов из пористого кремния

Поскольку используемый кремний имеет сопротивление в диапазоне 0,001–0,005 Ом·см (Подложка S1) и очень чувствителен к потенциалу ячейки, концентрации HF, расстоянию между анодом и катодом, температуре, времени воздействия тока и другим параметрам, был проведен процесс калибровки. Для этого электрохимическое травление проводилось на отдельных монокристаллических подложках, был предварительно приготовлен в полном объеме раствор плавиковой кислоты и этанола, достаточный для травления 19 образцов, и электрохимическое травление проводилось в течение одного дня, чтобы избежать перепадов температуры. При этом ожидаемая глубина травления поддерживалась постоянной и составляла около 300 нм. Для расчета необходимого времени травления монослоев в качестве ориентира использовались данные предыдущих калибровок.

Уравнения, используемые для расчета скорости травления и пористости:

$$v = 0,8489 + 0,6051(I)$$

$$p = 62,645 + 0,8154(I)$$

Таблица 3. Параметры электрохимического травления при калибровке пористости и скорости травления в зависимости от тока травления

| Параметры, используемые для проведения калибровки | | Полученные параметры | | |
|---|-------------------------|----------------------|---------------|------------------|
| Ток травления, мА | Время травления слоя, с | Скорость, нм/с | Пористость, % | Толщина слоя, нм |
| 1 | 206,3 | 1,4 | 63,5 | 247.4 |
| 3,5 | 101,1 | 2,9 | 65,5 | 327.6 |
| 10 | 43,5 | 6,9 | 70,8 | 337.2 |
| 15 | 30,2 | 9,9 | 74,9 | 326.4 |
| 20 | 23,2 | 12,9 | 78,9 | 321.5 |
| 26,8 | 17,6 | 17,1 | 84,5 | 317.3 |
| 30 | 15,8 | 19,0 | 87,1 | 329.2 |
| 35 | 13,6 | 22,0 | 91,2 | 325.5 |
| 40 | 11,9 | 25,1 | 95,3 | 313.7 |

Калибровочные кривые для скорости травления и пористости были получены с помощью гравиметрического метода и сравнения экспериментальных спектров отражения с результатами расчетов, полученных с помощью модели матриц переноса. По три измерения массы подложек проводили до и после травления, ожидая по 2 мин для стабилизации весов при каждом измерении. Для каждого тока травления было изготовлено по два образца.

Площадь электрохимического травления считалась постоянной. Однако в этом случае диаметр каждого образца был измерен штангенциркулем, и среднее значение составило 9,7 мм. Глубина электрохимического травления определялась с помощью программы ImageJ из изображений, полученных на электронном микроскопе MAIA3 Tescan (OXFORD Instruments). Результаты калибровки показаны на рисунке 41.

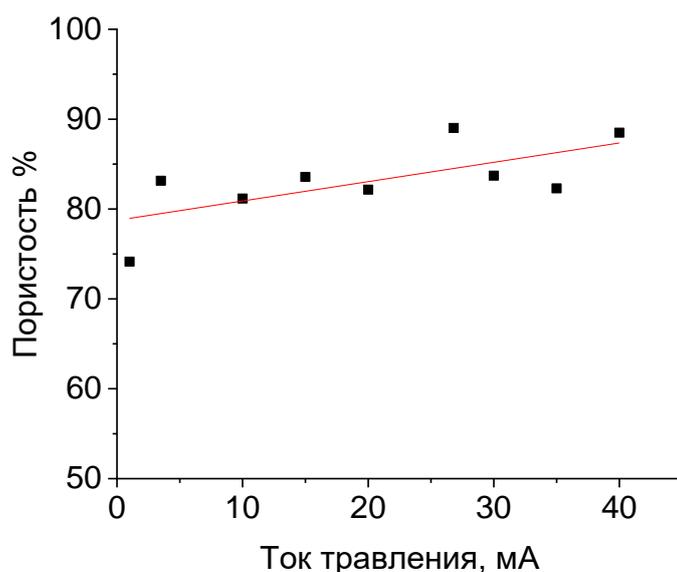


Рисунок 41. Калибровочная кривая пористости в зависимости от тока травления, рассчитанная гравиметрическим методом.

Поскольку измерения массы неточны, особенно для пор меньшего диаметра, где даже незначительные отклонения приводят к изменению пористости, было проведено сопоставление экспериментальных спектров отражения со спектрами, теоретически рассчитанными с помощью метода матриц переноса, и определена таким образом пористость. Результаты показаны на рисунке 42.

Таким образом, сперва были получены калибровочные кривые для зависимостей пористости и скорости травления от плотности тока путем анализа толщин и морфологии протравленных монослоев ПК из снимков, полученных с помощью СЭМ. Микрорезонаторы (МР) изготавливали путем чередования низкого и высокого токов травления (3,5 и 26,8 мА, при диаметре области травления 9,7 мм) таким образом, чтобы слои представляли собой четвертьволновые пластины. Спектры отражения МР были получены с помощью спектрометра OceanOptics USB2000+. Изображения поверхности и поперечного сечения структур из ПК так же были получены с помощью

микроскопа MAIA3 Tescan (OXFORD Instruments) и проанализированы с помощью программного обеспечения ImageJ.

Аналогичным образом были получены калибровочные кривые пористости и скорости травления для подложки с удельным сопротивлением 0,004–0,006 Ом·см (Подложка S2). Результаты представлены на рисунке 42.

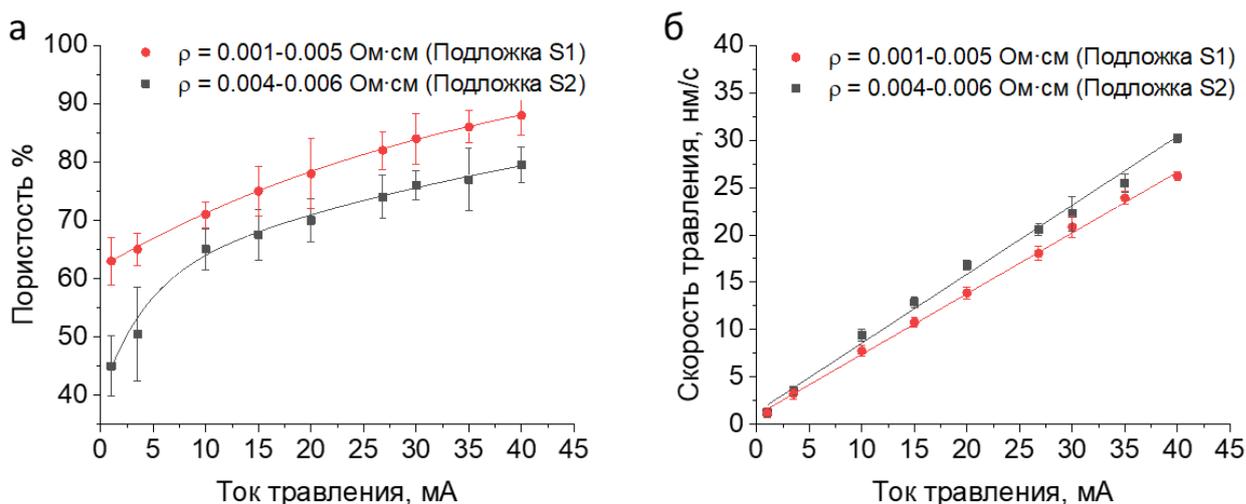


Рисунок 42. Пористость (а) и скорость (б) травления в зависимости от тока, используемого для электрохимического травления кремниевых подложек p^+ -типа, легированных бором, с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0,001–0,005 Ом·см (S1) и 0,004–0,006 Ом·см (S2). В качестве травильного раствора использовалась смесь HF (48%) : этанол в объёмном соотношении 3:7. Точки и линии на (а) и (б) представляют собой экспериментальные значения и аппроксимационные функции, используемые в модели ММП, соответственно.

4.4. Оптимизация микрорезонаторов из пористого кремния

Неоптимизированные МР на основе ПК были изготовлены с верхним и нижним РБО, состоящими из 5 и 20 пар чередующихся слоев, соответственно. Слои с низкой и высокой пористостью формировались при чередовании низких (3,5 мА) и высоких (26,8 мА) токов травления, которые определялись

по калибровочным кривым. Пустота между РБО представляла собой слой двойной толщины с низкой пористостью.

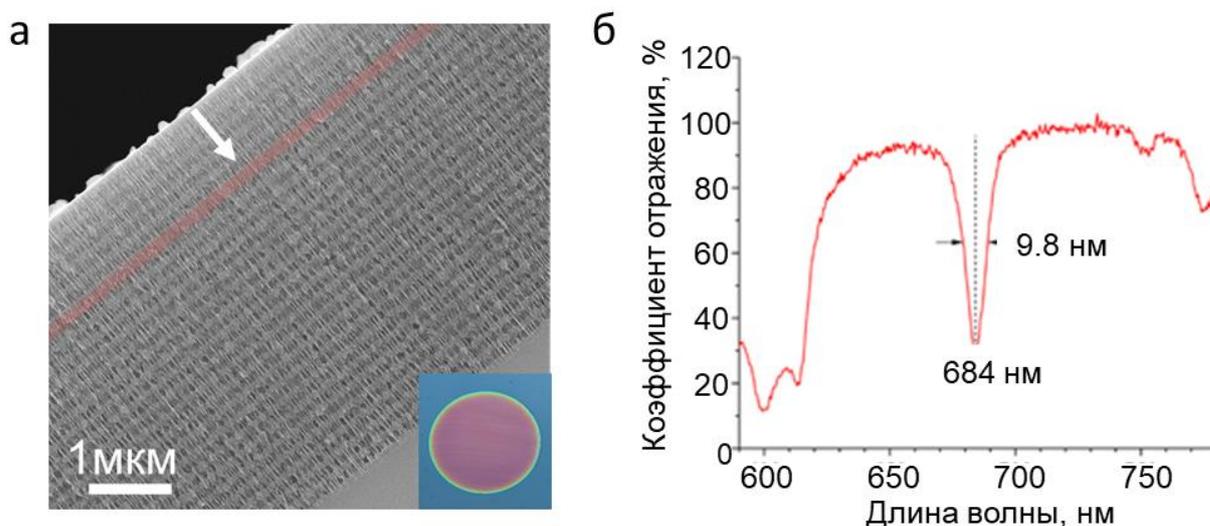


Рисунок 43. СЭМ-изображение поперечного сечения неоптимизированного МР на основе ПК с верхним и нижним РБО, состоящим из 5 и 20 пар чередующихся слоев, соответственно. Стрелкой показано направление травления, красным выделена полость МР. На вставке показана фотография образца (а). Спектр отражения неоптимизированного МР на основе ПК, изготовленного из кремниевых пластин p^+ -типа с удельным сопротивлением 0,001-0,005 Ом·см (S1) (б)

Спектр отражения неоптимизированного МР, полученного с помощью подложки S1, показал собственную моду на длине волны 684 нм с шириной моды 9,8 нм, что соответствует значению добротности (QF) 69,8. Ширина фотонной запрещенной зоны, т.е. спектрального диапазона, в котором запрещено пропускание света из-за брэгговского отражения в периодических слоях МР, составила 184 нм (Рисунок 43, б). На рисунке 43, а показано СЭМ-изображение поперечного среза неоптимизированного МР, из которого была определена средняя толщина каждого слоя МР. Анализ поперечных СЭМ-изображений МР показал постепенное уменьшение толщины слоя от поверхности образца по направлению к подложке (белая стрелка), что связано с обеднением электролита, обусловленного его расходом в процессе травления

кремния, а также блокированием поверхности кремния пузырьками водорода [140].

На рисунке 44 показана динамика изменения толщин слоев высокой и низкой пористости в МР из подложки с удельным сопротивлением 0,001-0,005 Ом·см (S1).

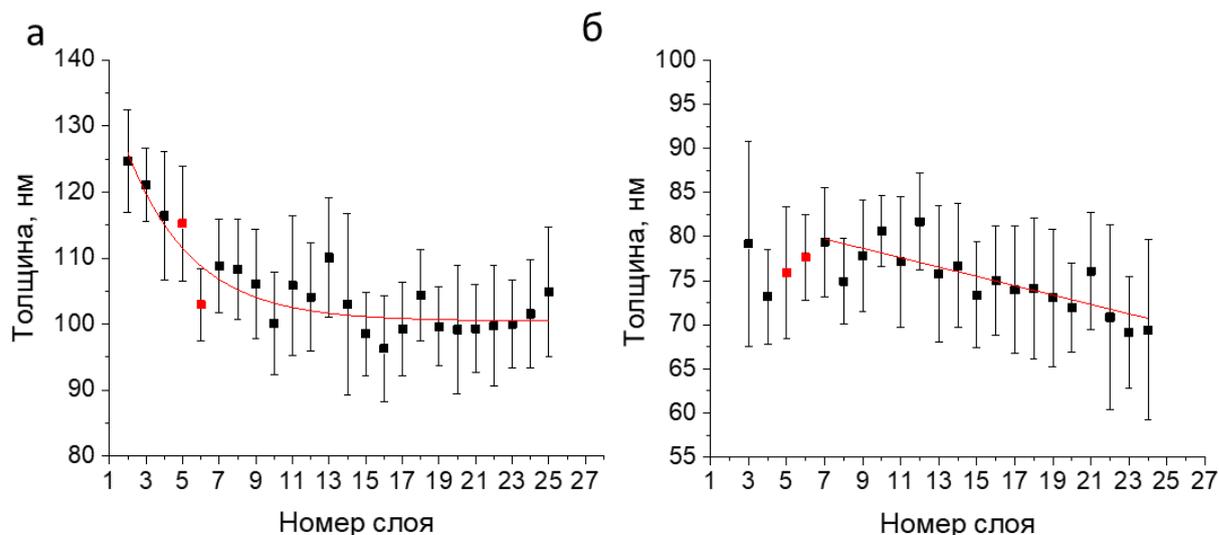


Рисунок 44. Динамика изменения толщины (а) высоко- и (б) низкопористых слоев микрорезонаторов из пористого кремния (МР ПК), изготовленных из подложки с удельным сопротивлением 0,001-0,005 Ом·см (S1).

МР ПК, изготовленные из подложки S1, демонстрировали выраженный разброс толщин слоев: 25 ± 3 нм для высокопористых слоев и 9 ± 3 нм для низкопористых. Эти изменения толщины слоев можно объяснить диффузионно-ограниченной кинетикой электрохимического травления. При высоких скоростях реакции HF быстро расходуется, и локальная концентрация HF снижается. Это приводит к дефициту фторид-ионов на границе раздела пористый кремний/монокристаллический кремний, что вызывает (1) увеличение локальной пористости, (2) снижение скорости травления в более глубоких слоях и (3) переход к режиму электрополировки при критических плотностях тока [141]. Этот эффект более выражен в слоях с высокой пористостью обеих подложек, S1 и S2, которые толще слоев с низкой

пористостью, поскольку высокая проводимость подложек обеспечивает эффективный транспорт носителей даже при низком токе травления (3,5 мА). Однако в более глубоких слоях электролит истощается, что приводит к незначительным изменениям толщины. При высоком токе травления (26,8 мА) травление происходит быстрее, что приводит к увеличению пористости слоев, но также усугубляет проблему истощения электролита и накопления пузырьков водорода. В результате в более глубоких слоях может происходить постепенное снижение скорости травления или даже переход в режим электрополировки при критических токах, что нарушает целостность структуры.

Из анализа СЭМ-изображений были определены поправки на время травления каждого слоя, позволяющие выровнять градиент толщин слоев МР. Поправки подбирались таким образом, чтобы привести толщины верхних и нижних слоев структуры к тем, что находятся в середине. Красная кривая на рисунке 45, а показывает аппроксимационную кривую градиента времени травления.

Кроме того, после травления каждого слоя делали паузы, чтобы обеспечить удаление пузырьков водорода с поверхности и тем самым позволить молекулам плавиковой кислоты взаимодействовать с подложкой. На рисунке 5, б показан спектр отражения МР, изготовленного по оптимизированной методике, с применением пауз и градиента времени травления. Оптимизированный МР ПК, изготовленный из подложки S1, имел собственную моду на длине волны 678 нм с ПШПВ 4,8 нм и QF 141,3.

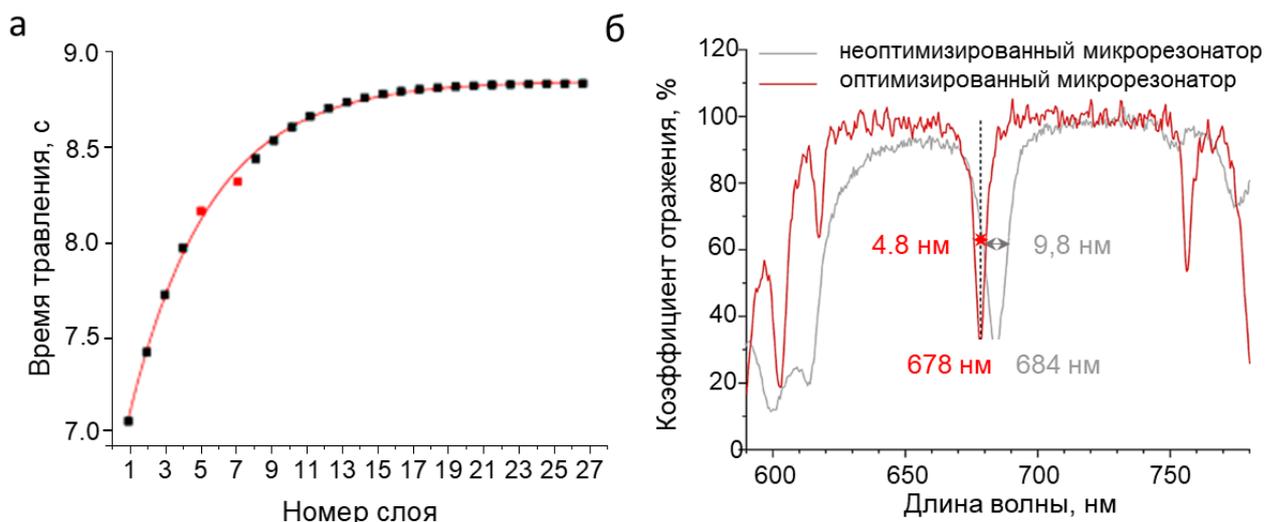


Рисунок 45. Кривая, иллюстрирующая поправки для времён травления при изготовлении оптимизированных микрорезонаторов (МР) (а).

Экспериментальный спектр отражения оптимизированных МР (красная линия) в сравнении со спектром неоптимизированного МР (серая линия) (б).

Таким образом, включение в программу травления пауз после каждого слоя и градиента времён травления позволило вдвое увеличить добротность МР на основе ПК по сравнению с неоптимизированным МР. В результате было показано, что тонкая настройка параметров травления ПК с учетом возникающих в ходе этого процесса изменений имеет важное значение для изготовления МР с высокой добротностью. Введение пауз в процесс травления также способствует повышению качества структур из ПК благодаря восстановлению локальной концентрации ионов фтора в электролите. Таким образом, была проведена модификация параметров травления, обеспечивающая значительное улучшение оптических характеристик МР на основе ПК, что открывает перспективы для оптимизации устройств, применяющихся в областях нанопотоники и сенсинга.

Аналогичная процедура оптимизации была выполнена для подложек S2 с удельным сопротивлением 0,004-0,006 Ом·см, для которых изменение толщины слоев было значительно меньше: 10 ± 2 и 6 ± 1 нм для слоев с

высокой и низкой пористостью, соответственно. В результате оптимизации, включающей использование поправочного коэффициента на время травления и добавление паузы в 5 с после травления каждого слоя, была получена ПШПВ собственной моды 5,6 нм и QF 115,6. В таблице 4 суммировано сравнение неоптимизированных и оптимизированных микрорезонаторов.

Таблица 4. Сравнение оптических свойств микрорезонаторов из пористого кремния $(LH)_5L_2(HL)_{20}$, изготовленных с использованием оптимизированных и неоптимизированных методов

| Метод изготовления микрорезонатора | Тип подложки, | Собственная мода, нм | ПШПВ собственной моды, нм | QF |
|------------------------------------|------------------------|----------------------|---------------------------|-------|
| Неоптимизированный | 0.001–0.005 Ом·см (S1) | 684 | 9.8 | 69.8 |
| | 0.004–0.006 Ом·см (S2) | 644 | 8.05 | 80.0 |
| Оптимизированный | 0.001–0.005 Ом·см (S1) | 678 | 4.8 | 141.3 |
| | 0.004–0.006 Ом·см (S2) | 644 | 5.6 | 115.6 |

Кроме того, добротность МР ПК была улучшена за счет увеличения контраста показателя преломления между слоями микрорезонатора. Для этой цели были изготовлены МР ПК с использованием подложек S2 с той же конфигурацией $(LH)_5L_2(HL)_{20}$, но с использованием токов травления 1 мА и 40 мА. На рисунке 46, а (серая кривая) показан спектр отражения неоптимизированного МР ПК (изготовленного без использования градиента времени травления или перерыва после травления каждого слоя).

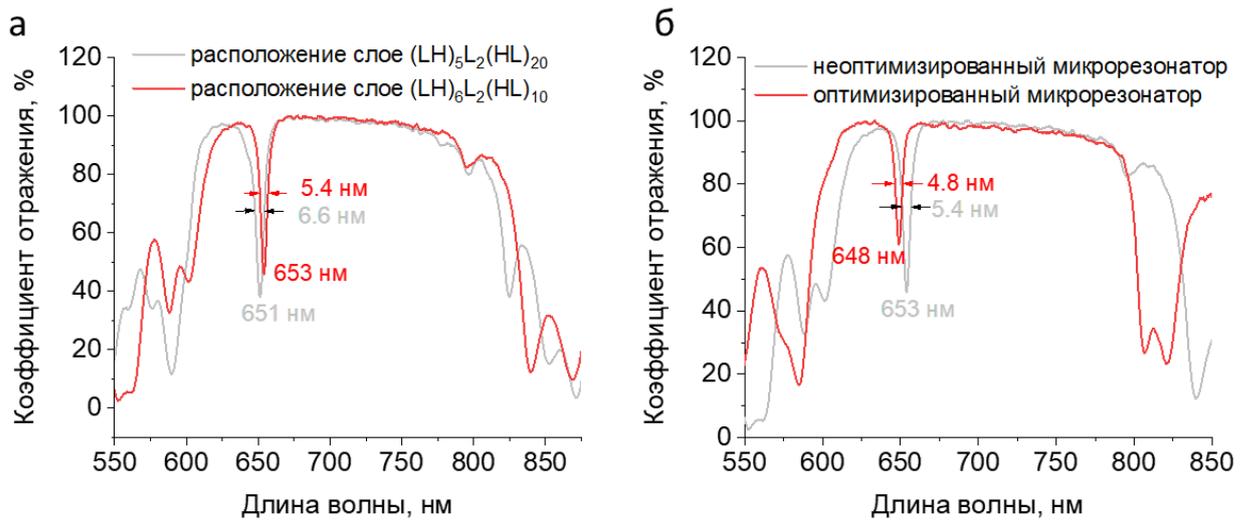


Рисунок 46. Экспериментальные спектры отражения микрорезонаторов из пористого кремния (МР ПК) с повышенным контрастом показателя преломления, изготовленных из подложек S2 с удельным сопротивлением 0,004–0,006 Ом·см, с использованием токов травления 40 и 1 мА. (а) Сравнение неоптимизированных МР ПК (изготовленных без использования пауз или градиента времени травления) с различным расположением слоев, состоящих из 5 и 20 пар слоев в верхнем и нижнем распределенных брэгговских отражателях (РБО), соответственно ((LH)₅L₂(HL)₂₀, серая кривая) и 6 и 10 пар слоев в верхнем и нижнем РБО ((LH)₆L₂(HL)₁₀, красная кривая). (б) Сравнение неоптимизированных и оптимизированных (LH)₆L₂(HL)₁₀ МР ПК с увеличенным контрастом показателя преломления.

Кроме того, было изучено количество слоев в РБО. Серия симуляций, за которыми последовала экспериментальная проверка, показала, что МР ПК с шестью и десятью парами слоев в верхнем и нижнем РБО, соответственно ((LH)₆L₂(HL)₁₀) работают лучше, чем МР ПК со структурой (LH)₅L₂(HL)₂₀. Эта конфигурация продемонстрировала три ключевых преимущества: (1) время изготовления сократилось на 30% по сравнению с конфигурацией (LH)₅L₂(HL)₂₀, что является преимуществом с точки зрения оптимизации производственного процесса; (2) улучшенные оптические характеристики с собственной модой при 653 нм, ПШПВ 5,4 нм и QF 121,1 для

неоптимизированных резонаторов; и (3) улучшенная форма спектра с фотонной запрещенной зоной, близкой к теоретически предсказанной (Рисунок 46, а).

МР ПК со структурой $(LH)_6L_2(HL)_{10}$, изготовленные с использованием оптимизированной методики, имели собственную моду при длине волны 648 нм с более узкой ПШПВ на 11% (4,8 нм) и, соответственно, более высокое значение добротности 135,6 (Рисунок 46, б).

В таблице 5 приведено сравнение параметров МР ПК, которое демонстрирует эффективность нашего комбинированного подхода к оптимизации изготовления МР ПК методом электрохимического травления, включая 5-секундные паузы между формированием отдельных слоев и использование градиента времени травления, при этом время травления корректируется в соответствии с результатами СЭМ-анализа, а количество пар слоев в РБО было также оптимизировано.

Таблица 5. Сравнение оптических свойств микрорезонаторов из пористого кремния, изготовленных из подложки S2 (0,004–0,006 Ом·см), с использованием оптимизированных и неоптимизированных процедур с различным количеством слоев в распределенных брэгговских отражателях

| Метод изготовления микрорезонатора | Расположение слоев | Собственная мода, нм | ПШПВ собственной моды, нм | QF |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|-------|
| Неоптимизированный | $(LH)_5L_2(HL)_{20}$ | 651 | 6.6 | 95.5 |
| | $(LH)_6L_2(HL)_{10}$ | 653 | 5.4 | 121.1 |
| Оптимизированный | $(LH)_6L_2(HL)_{10}$ | 648 | 4.8 | 135.6 |

4.5. Внедрение квантовых точек в структуры из пористого кремния

Перед внедрением квантовых точек в структуры из ПК, предварительно необходимо провести окисление микрорезонаторов для того, чтобы обеспечить долговременную стабильность структуры, оптических характеристик и чтобы минимизировать безызлучательную релаксацию возбуждения внедряемых флуорофоров. В результате окисления происходит коротковолновый сдвиг спектра отражения, величина которого зависит от условий окисления.

После окисления в МР из ПК внедряли КТ состава CdSe(ядро)/ZnS(оболочка), полученные методом коллоидного синтеза. В качестве лиганда, стабилизирующего раствор КТ, использовали 2-этилгексилтиол. Максимум ФЛ использованных КТ приходился на 535 нм, ПШПВ спектра ФЛ составила 35 нм, квантовый выход ФЛ — 85%. КТ внедряли в структуры из ПК путем нанесения на поверхность МР капли раствора КТ в гексане с концентрацией 0,05 мг/мл.

Параметры МР были предварительно подобраны таким образом, чтобы его собственная мода в результате окисления была спектрально близка к максимуму излучения КТ. В этом случае ожидается взаимодействие между модой микрорезонатора и экситонами КТ.

В результате этого взаимодействия ПШПВ спектра ФЛ КТ в МР уменьшается до 8 нм, что в 4,4 раза ниже исходной величины для КТ в растворе, где она составляет около 35 нм. На рисунке 47 приведено сравнение спектров ФЛ КТ в растворе и в микрорезонаторе, а также для наглядности представлен спектр отражения микрорезонатора.

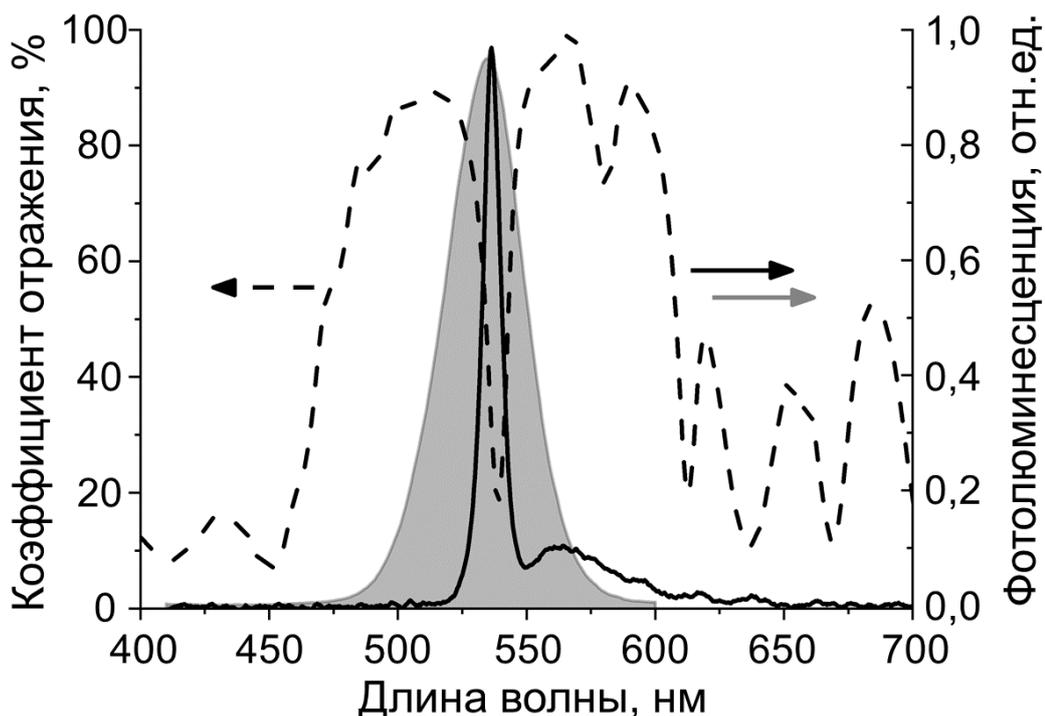


Рисунок 47. Спектр фотолюминесценции квантовых точек в растворе (серая область) и в микрорезонаторе (МР) из пористого кремния (черная сплошная кривая). Пунктирной линией обозначен спектр отражения МР.

Затем была исследована кинетика затухания ФЛ КТ, внедренных в МР (Рисунок 48). Исследуемые образцы возбуждали при помощи полупроводникового диодного лазера PicoQuant с длиной волны 398 нм, работающего в импульсном режиме (частота импульсов 100 кГц, средняя энергия импульса 180 мкВт). Кривые затухания ФЛ хорошо аппроксимировались биэкспоненциальными функциями. В таблице 6 приведены значения быстрой и медленной компонент затухания PL (t_i), а также их весовые коэффициенты (A_i) и амплитудно-взвешенное среднее время затухания фотолюминесценции (t_{cp}).

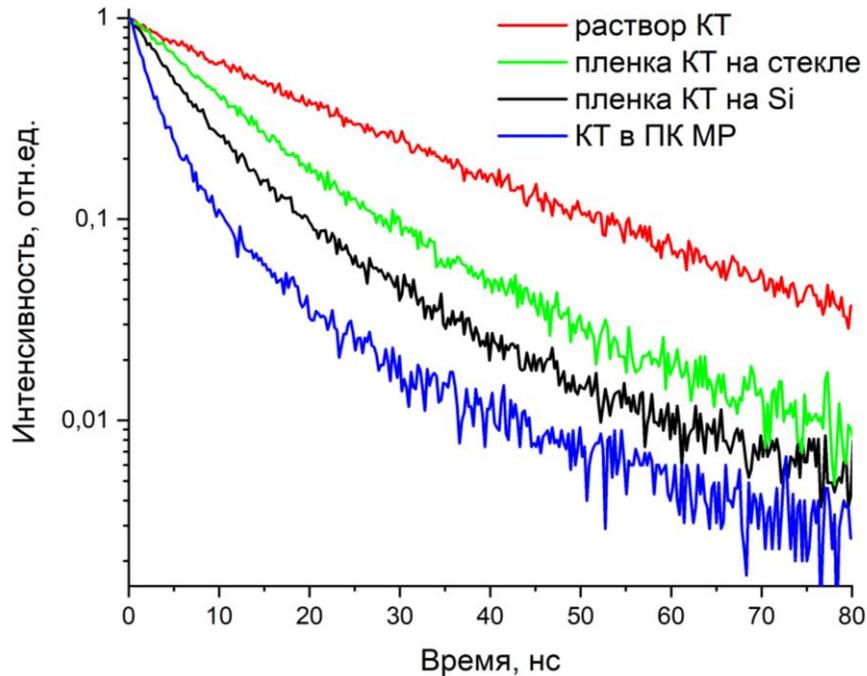


Рисунок 48. Кривые затухания фотолюминесценции квантовых точек (КТ), внедренных в микрорезонатор из пористого кремния (ПК МР) (синяя кривая), пленки КТ на поверхности стекла (зеленая кривая) и кремния (черная кривая) и КТ в растворе (красная кривая).

Таблица 6. Времена затухания фотолюминесценции квантовых точек (КТ) в растворе, в пленках на поверхности стекла и кремния, а также КТ, внедренных в микрорезонатор из пористого кремния (ПК МР).

| | A_1 | t_1 , нс | A_2 | t_2 , нс | t_{cp} , нс |
|----------------------|-------|------------|-------|------------|---------------|
| Раствор КТ | 0,86 | 19,03 | 0,11 | 52,54 | 27,96 |
| Пленка КТ на стекле | 0,96 | 10,38 | 0,06 | 46,59 | 18,58 |
| Пленка КТ на кремнии | 0,86 | 6,16 | 0,15 | 22,35 | 12,34 |
| КТ в ПК МР | 0,81 | 2,35 | 0,23 | 11,45 | 7,59 |

Достигнутое изменение излучательных свойств квантовых точек, а именно, сужение спектра ФЛ в микрорезонаторе в 4,4 раза по сравнению с раствором КТ, обусловлено взаимодействием между экситонами КТ и собственной модой МР. Кроме того, было продемонстрировано ускорение

спонтанного излучения КТ в 3,7 раза в МР по сравнению с раствором. Вероятно, взаимодействие между компонентами представленной гибридной системы может быть дополнительно усилено за счет увеличения количества внедряемых излучателей и повышения добротности МР, что позволит преобразовывать начальные состояния комплексной системы в гибридные поляритонные состояния.

Дополнительно представлены результаты использования МР на основе ПК в качестве подложки для детекции цитохрома С с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Цитохром С — это белок, который находится в митохондриях и важен для транспорта электронов в клетках, дыхания и ряда других биохимических и физиологических процессов. При использовании МР на основе ПК благодаря взаимодействию свет – вещество сигнал комбинационного рассеяния был усилен в 5–10 раз по сравнению с контрольным образцом (монослой ПК) (Рисунок 49).

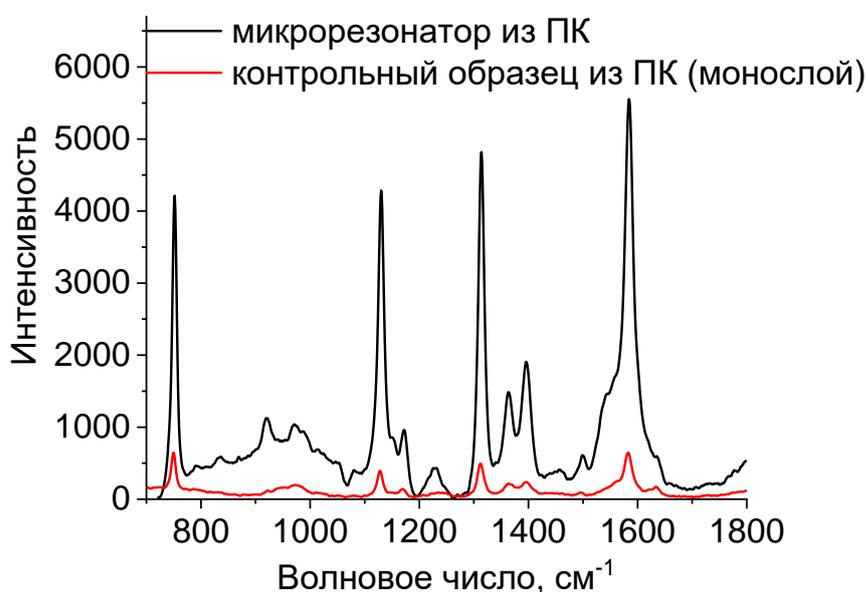


Рисунок 49. Сравнение абсолютной интенсивности спектров комбинационного рассеяния цитохрома С в микрорезонаторе из пористого кремния (ПК) (черная кривая) и в контрольном образце (красная кривая).

Сканирование проводили вдоль оси Z, перпендикулярной поверхности ПК, с использованием конфокального микроскопа. В монослое интенсивность спектра оставалась постоянной по глубине (Рисунке 50, а), тогда как в микрорезонаторе она достигала максимума в положении полости между брэгговскими зеркалами (рисунке 50, б).

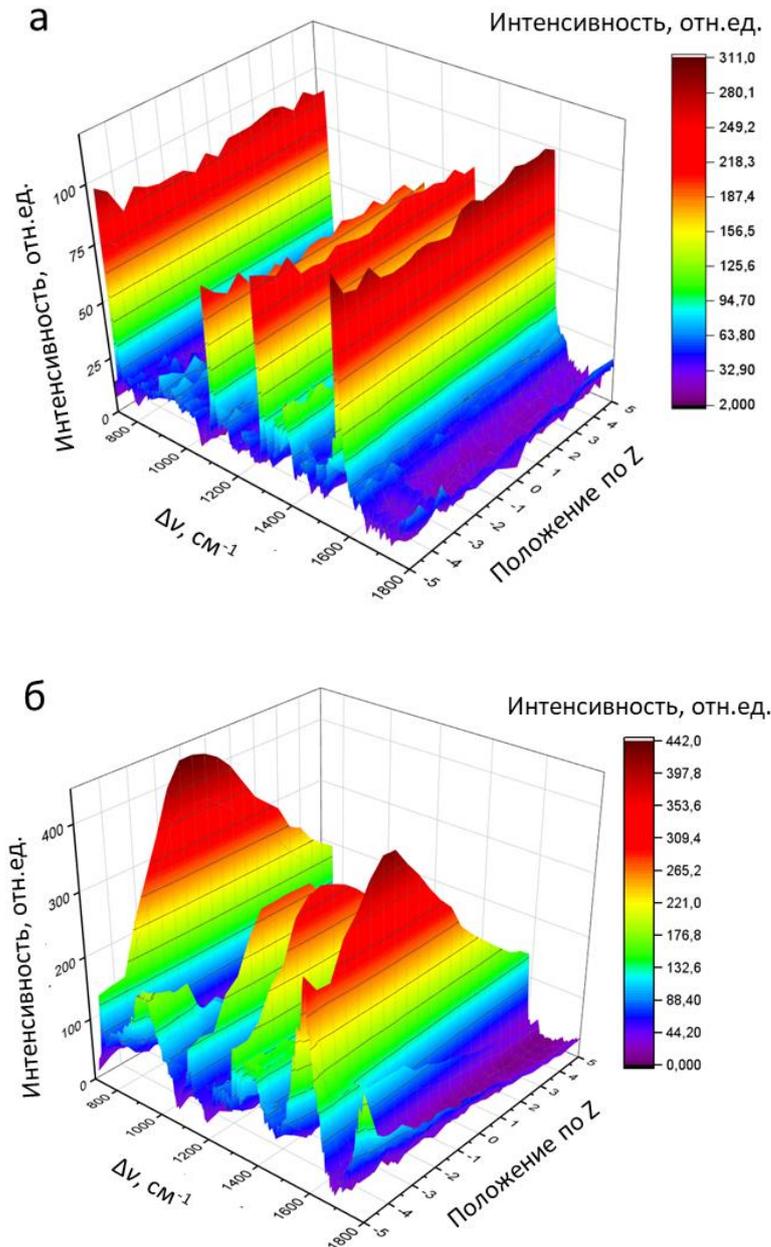


Рисунок 50. Сканирование вдоль оси Z, перпендикулярной поверхности, а) в монослое из пористого кремния и б) в микрорезонаторе из пористого кремния.

Кроме того, наблюдалось эффективное восстановление цитохрома С, выражающееся в увеличении соотношения интенсивности полос при 750 и 1633 см^{-1} , характерных для восстановленного и окисленного состояния цитохрома С, соответственно, как показано на рисунке 51. Важно отметить, что эффективность восстановления цитохрома С в МР на основе ПК была в несколько раз выше (до 15 раз, в зависимости от мощности возбуждения), чем в контрольном образце.

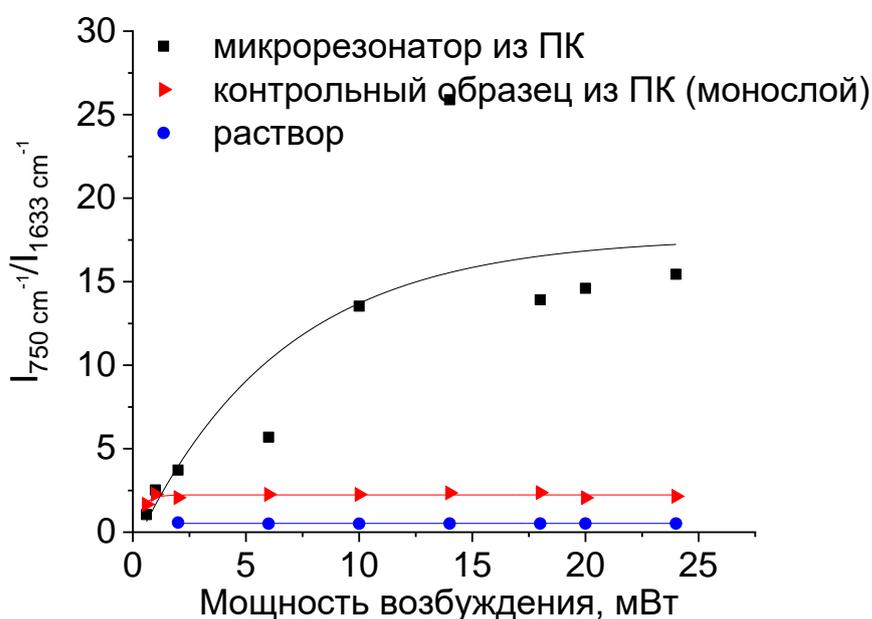


Рисунок 51. Степень восстановления цитохрома С в микрорезонаторе из пористого кремния (ПК) (черная кривая), в контрольном образце (красная кривая) и в растворе (синяя кривая) в зависимости от мощности возбуждения спектра комбинационного рассеяния.

Принятое за степень восстановления цитохрома С отношение интенсивностей полос на 750 и 1633 см^{-1} , соответствующих восстановленному и окисленному состояниям цитохрома С, соответственно, в растворе оказалось всего 0,5 (Рисунок 51). В то же время, для монослоя из ПК и МР оно составило 3,8 и 7,1 соответственно. Кроме того, была проанализирована зависимость степени восстановления цитохрома С от мощности возбуждения спектров

комбинационного рассеяния. В растворе и монослое из ПК степень восстановления цитохрома С оставалась постоянной, в то время как в МР она увеличивалась по мере увеличения мощности возбуждения. Важно отметить, что в монослое из ПК степень восстановления цитохрома С была в 4,6 раза выше, чем в водном растворе, что означает, что восстановление в МР на основе ПК обусловлено не только структурой резонатора, но и самим материалом. Полученные результаты открывают путь к разработке новых биосенсоров, обладающих опцией контроля над окислительно-восстановительными реакциями.

4.6. Выводы главы

В главе 4 представлены экспериментальные результаты, полученные с помощью микрорезонаторов Фабри-Перо на основе металлических зеркал и брэгговских зеркал.

Микрорезонаторы на основе металлических зеркал подтверждают возможность реализации режима сильной связи на примере красителя родамина 6G. Для этого были определены оптимальные параметры для производства пленок hBN-R6G-ПВП, что гарантирует резонансное состояние родамина 6G с модами микрорезонатора с металлическими зеркалами. Кроме того, система демонстрирует возможность гибко настраивать различные длины резонансной полости, что облегчает получение режима связи свет-вещество и обеспечивает универсальность микрорезонатора для исследования различных молекул.

С другой стороны, было показано, что настройка геометрических характеристик микрорезонаторов значительно увеличивает коэффициент добротности системы. В случае микрорезонатора из пористого кремния его коэффициент добротности может быть увеличен в два раза за счет контроля

процесса электрохимического травления и устранения дефектов процесса, таких как изменение запланированной толщины слоев микрорезонатора в процессе травления.

Оптимизированные микрорезонаторы из пористого кремния были использованы для изучения эффекта слабого взаимодействия света с флуорофором и биомолекулами. В случае применения с флуорофорами использовались квантовые точки (CdSe/ZnS), и было продемонстрировано сужение спектра флуоресценции в микрорезонаторе по сравнению со спектром флуоресценции раствора квантовых точек, а также ускорение спонтанной эмиссии, что указывает на эффективное взаимодействие света и вещества в режиме слабой связи. В случае гибридной системы на основе цитохрома С в микрорезонаторах из пористого кремния, было продемонстрировано усиление сигнала комбинационного рассеяния и возможность контролировать степень восстановления цитохрома С, что открывает перспективы для использования таких структур в области биомедицины, а также для создания новых сенсоров.

Заключение

Проведённые теоретические и экспериментальные работы позволили получить новые научные данные, подтверждающие возможность реализации эффектов сильной и слабой связи в гибридных системах на основе микрорезонаторов.

1. Изготовлены гибридные фотолюминесцентные системы на основе микрорезонаторов Фабри – Перо и молекул органического красителя, либо неорганических квантовых точек, в качестве люминофоров. Это стало возможным благодаря использованию перестраиваемого нестабильного $\lambda/2$ -микрорезонатора Фабри – Перо, состоящего из плоского и выпуклого зеркал и микрорезонаторов из пористого кремния на основе брэгговских зеркал. Данные системы позволяют управлять оптическими свойствами флуорофоров и демонстрируют установление связи с модами микрорезонатора и образование гибридной системы свет – вещество.
2. Создана расчетная модель, позволяющая прогнозировать оптические свойства и параметры изготовления микрорезонаторов, необходимые для оптимальных условий реализации сильной и слабой связи света с веществом. Модель включает теоретические расчеты на основе приближения эффективной среды Бруггемана, которое позволяет рассчитать показатель преломления слоев с высокой и низкой пористостью, модель матрицы переноса, которая позволяет получить спектральные параметры, и численное моделирование с помощью метода конечных элементов, которое позволяет моделировать более сложные системы и визуализировать распределение электрического поля. Эта расчетная модель обеспечивает большую точность при разработке систем на основе микрорезонаторов.

3. Разработана методика адаптивного травления пористого кремния, позволившая увеличить добротность изготавливаемых микрорезонаторов из пористого кремния как минимум в два раза. Данная методика основана на введении поправочных коэффициентов для времен травления, что позволяет улучшить соблюдение периодичности слоев с низким и высоким показателем преломления. Кроме того, методика включает в себя паузы после травления каждого слоя резонатора, что способствует высвобождению пузырьков водорода, блокирующих поверхность кремния и препятствующих процессу травления. Улучшенные характеристики резонаторов открывают новые возможности для их использования в сенсорных и оптических устройствах.
4. Впервые экспериментально продемонстрирован эффект усиления комбинационного рассеяния света цитохромом С, белком дыхательной цепи митохондрий, помещённом в полость микрорезонатора на основе пористого кремния. Этот эффект может быть использован для усовершенствования методов спектроскопического анализа биологических молекул.
5. Установлено, что фотоиндуцированное восстановление цитохрома С усиливается в полости микрорезонатора на основе пористого кремния вплоть до 15 раз по сравнению с контрольной системой, и показана возможность управления эффективностью окислительно-восстановительных реакций. Это открывает перспективы для разработки новых биофотонных систем и изучения динамических процессов в биологических молекулах.

Список сокращений и условных обозначений

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Моды шепчущей галереи (МШГ)

Фабри – Перо (ФП)

Фотонно-кристаллические волокна (ФКВ)

Микроэлектромеханические системы (МЭМС)

Поверхностно-усиленное комбинационное рассеяние (SERS, англ. Surface-Enhanced Raman Scattering)

Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC, англ. International Union of Pure and Applied Chemistry)

Фотолюминесценция (ФЛ)

Ультрафиолетовый свет (УФ)

Поверхностный плазмонный резонанс (ППР)

Локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР)

Полидиметилсилоксан (ПДМС)

Полиметилметакрилат (ПММА)

Распределённые брэгговские отражатели (РБО)

Отражательная способность (R)

Предел обнаружения (LOD, англ. Limit of detection)

Пористый кремний (ПК)

β -Лактоглобулин (β -LG)

Показатель преломления (ПП)

Добротность (QF, англ. Quality factor)

Полная ширина на полувывсоте (ПШПВ)

Верхний поляритон (UP, англ. Upper polariton)

Нижний поляритон (LP, англ. Lower polariton)

Фактор Парселла (F)

Электронная сильная связь (ЭСС)

Колебательная сильная связь (КСС)

Виброполяритоны (ВП)
Метод конечных элементов (МКЭ)
Метод матриц переноса (ММП)
Плазмонные наночастицы (ПНЧ)
Квантовые точки (КТ)
Поливинилпирролидон (ПВП)
Гексагональный нитрид бора (hBN)
Родамин 6G (R6G)
Микрорезонаторы (МР)
Настраиваемый микрорезонатор (НМР)
Микрорезонатор из пористого кремния (МР ПК)
Комбинационное рассеяние (КР)

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-79-30048

Искреннюю признательность и благодарность выражаю всем сотрудникам международной лаборатории гибридных фотонных наноматериалов научного центра наноинженерии фотонных материалов для биомедицины и оптоэлектроники (НАНО-ФОТОН) за помощь и поддержку в ходе моего исследования. Особую благодарность выражаю моему научному руководителю Набиеву Игорю Руфаиловичу за предоставленную мне возможность работать в лаборатории, а также Самохвалову Павлу Сергеевичу и Крюковой Ирине Сергеевне за тьюторство. Я искренне благодарю моих наставников за преподавание, за помощь не только в научной деятельности и моей подготовке, представлении, публичной защите и обсуждении настоящей диссертации, но и за помощь в решении административных вопросов. Благодарю всех за ценные рекомендации и комментарии, озвученные при подготовке настоящей диссертационной работы.

Публикации по теме диссертации

Публикации, в которых отражены основные результаты диссертации в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационных советах МГУ по специальности 1.3.2. Приборы и методы экспериментальной физики:

A1. Granizo E., Kriukova I.S., Knysh A.A., Sokolov P.M., Samokhvalov P.S., Nabiev I.R. Enhanced Light–Matter Interaction in Porous Silicon Microcavities Structurally Optimized Using Theoretical Simulation and Experimental Validation //Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15. – №. 23. – P. 1808. — Импакт-фактор 4.3 (JIF). Авт. вклад 1.65 п.л. из 2.29 п.л. — EDN: XDYJLH.

A2. Granizo E., Samokhvalov P., Nabiev I. Functionalized optical microcavities for sensing applications //Nanomaterials. – 2025. – Vol. 15. – №. 3. – P. 206. — Импакт-фактор 4.3 (JIF). Авт. вклад 1.75 п.л. из 1.95 п.л. — EDN: BPMQAU.

A3. Гранисо Роман Э.А., Крюкова И.С., Набиев И.Р., Самохвалов П.С. Оптимизация параметров электрохимического травления для повышения добротности микрорезонаторов на основе пористого кремния //Письма в Журнал технической физики. – 2025. – Т. 51. – №. 5. – С. 7-10. — Импакт-фактор 0,485 (РИНЦ). Авт. вклад 0.29 п.л. из 0.37 п.л. EDN: ZSRFHE.

A4. Granizo E., Kriukova I., Escudero-Villa P., Samokhvalov P., Nabiev I. Microfluidics and Nanofluidics in Strong Light–Matter Coupling Systems //Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14. – №. 18. – P. 1520. — Импакт-фактор 4.3 (JIF). Авт. вклад 3.87 п.л. из 4.19 п.л. — EDN: HZPGRK.

A5. Kriukova I.S., Granizo E.A., Knysh A.A., Samokhvalov P.S., Nabiev I.R. Controlling the Luminescence of Quantum Dots in Hybrid Structures Based on Porous Silicon //Physics of Atomic Nuclei. – 2024. – Vol. 87. – №. 11. – P. 1750-1753. — Импакт-фактор 0.4 (JIF). Авт. вклад 0.11 п.л. из 0.38 п.л. — EDN:

AWEFIR. [Крюкова И.С., Гранисо Э.А., Кныш А.А., Самохвалов П.С., Набиев И.Р. Управление люминесценцией квантовых точек в гибридных структурах на основе пористого кремния //Ядерная физика и инжиниринг. – 2025. – Т. 16 – №. 5 – С. 710-714. — Импакт-фактор 0,141 (РИНЦ). Авт. вклад 0.11 п.л. из 0.38 п.л. EDN: VCDZIX].

A6. Granizo E., Knysh A., Sokolov P., Samokhvalov P., Nabiev I. Polaritonic Photocatalysis and Polariton-Driven Control of Energy Relaxation Pathways in a Tunable Microcavity //Physics of Atomic Nuclei. – 2023. – Vol. 86. – №. 11. – P. 2454-2458. — Импакт-фактор 0.4 (JIF). Авт. вклад 0.11 п.л. из 0.36 п.л. — EDN: CNPJJP. [Гранисо Э.А., Кныш А.А., Соколов П.М., Самохвалов П.С., Набиев И.Р. Поляритонный фотокатализ и управление путями энергетической релаксации с помощью поляритонов при использовании перестраиваемого микрорезонатора //Ядерная физика и инжиниринг. – 2025. – Т. 16 – №. 3 – С. 328-333. — Импакт-фактор 0,141 (РИНЦ). Авт. вклад 0.11 п.л. из 0.36 п.л. — EDN: MOIGEB].

A7. Granizo E.A., Samokhvalov P.S., Nabiev I.R. Tunable Fabry–Perot Microcavity Based on Boron Nitride and Rhodamine 6G //Physics of Atomic Nuclei. – 2023. – Vol. 86. – №. 9. – P. 2091-2095. — Импакт-фактор 0.4 (JIF). Авт. вклад 0.32 п.л. из 0.44 п.л. — EDN: JDZMBF. [Гранисо Э.А., Самохвалов П.С., Набиев И.Р. Настраиваемый микрорезонатор фабри–перо на основе нитрида бора и родамина 6G // Ядерная физика и инжиниринг. – 2025. – Т. 16 – №. 3 – С. 338-343. — Импакт-фактор 0,141 (РИНЦ). Авт. вклад 0.32 п.л. из 0.44 п.л. — EDN: XUUPLC].

Список литературы

1. Takele W.M. и др. Scouting for strong light–matter coupling signatures in Raman spectra // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23, № 31. P. 16837–16846.
2. Thomas A. и др. Ground-State Chemical Reactivity under Vibrational Coupling to the Vacuum Electromagnetic Field // *Angewandte Chemie*. 2016. Vol. 128, № 38. P. 11634–11638.
3. Santhosh K. и др. Vacuum Rabi splitting in a plasmonic cavity at the single quantum emitter limit // *Nat Commun.* 2016. Vol. 7, № 1. P. ncomms11823.
4. Schwartz T. и др. Polariton Dynamics under Strong Light–Molecule Coupling // *ChemPhysChem*. 2013. Vol. 14, № 1. P. 125–131.
5. Granizo E., Samokhvalov P., Nabiev I. Functionalized Optical Microcavities for Sensing Applications // *Nanomaterials*. 2025. Vol. 15, № 3. P. 206.
6. Coles D.M. и др. Polariton-mediated energy transfer between organic dyes in a strongly coupled optical microcavity // *Nature Mater.* 2014. Vol. 13, № 7. P. 712–719.
7. Finlayson C.E., Ginger D.S., Greenham N.C. Enhanced Förster energy transfer in organic/inorganic bilayer optical microcavities // *Chemical Physics Letters*. 2001. Vol. 338, № 2–3. P. 83–87.
8. Tibben D.J. и др. Molecular Energy Transfer under the Strong Light–Matter Interaction Regime // *Chem. Rev.* 2023. Vol. 123, № 13. P. 8044–8068.
9. Farrow T. и др. Ultranarrow Line Width Room-Temperature Single-Photon Source from Perovskite Quantum Dot Embedded in Optical Microcavity // *Nano Lett.* 2023. Vol. 23, № 23. P. 10667–10673.

10. Liang, N., Yan J., Zhai T. Hybrid Microcavity Lasers: Principle, Design, and Practical Application // *Laser & Photonics Reviews*. 2023. Vol. 17, № 11. P. 2300343.
11. Saavedra Salazar C.A. и др. The Origin of Single-Molecule Sensitivity in Label-Free Solution-Phase Optical Microcavity Detection // *ACS Nano*. 2025. Vol. 19, № 6. P. 6342–6356.
12. Koya A.N. Plasmonic Nanoarchitectures for Single-Molecule Explorations: An Overview // *Advanced Photonics Research*. 2022. Vol. 3, № 3. P. 2100325.
13. Baaske M.D. и др. Nanosecond time scale transient optoplasmonic detection of single proteins // *Sci. Adv.* 2022. Vol. 8, № 2. P. eabl5576.
14. Dantham V.R. и др. Label-Free Detection of Single Protein Using a Nanoplasmonic-Photonic Hybrid Microcavity // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 7. P. 3347–3351.
15. Su J., Goldberg A.F., Stoltz B.M. Label-free detection of single nanoparticles and biological molecules using microtoroid optical resonators // *Light Sci Appl.* 2016. Vol. 5, № 1. P. e16001–e16001.
16. Needham L.-M. и др. Label-free detection and profiling of individual solution-phase molecules // *Nature*. 2024. Vol. 629, № 8014. P. 1062–1068.
17. Rasheed S. и др. Advances and challenges in portable optical biosensors for onsite detection and point-of-care diagnostics // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2024. Vol. 173. P. 117640.
18. Kausaite-Minkstimiene A., Popov A., Ramanaviciene A. Ultra-sensitive SPR immunosensors: A comprehensive review of labeling and interface modification using nanostructures // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2024. Vol. 170. P. 117468.

19. Chen Y., Ming H. Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor // *Photonic Sens.* 2012. Vol. 2, № 1. P. 37–49.
20. Singh S. и др. A review on various sensing prospects of SPR based photonic crystal fibers // *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications.* 2023. Vol. 54. P. 101119.
21. Hao Y., Guo Z. Integrated sensor with a whispering-gallery mode and surface plasmonic resonance for the enhanced detection of viruses // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2021. Vol. 38, № 10. P. 2855.
22. Chen Y. и др. Recent Progress on Optoplasmonic Whispering-Gallery-Mode Microcavities // *Advanced Optical Materials.* 2021. Vol. 9, № 12. P. 2100143.
23. Suganami Y. и др. Water Oxidation under Modal Ultrastrong Coupling Conditions Using Gold/Silver Alloy Nanoparticles and Fabry–Pérot Nanocavities // *Angew Chem Int Ed.* 2021. Vol. 60, № 34. P. 18438–18442.
24. Raman C.V., Krishnan K.S. A New Type of Secondary Radiation // *Nature.* 1928. Vol. 121, № 3048. P. 501–502.
25. Landsberg Gr., Mandelstam L. Uber die Lichtzerstreuung in Kristallen // *Z. Physik.* 1928. Vol. 50, № 11–12. P. 769–780.
26. Dodo K., Fujita K., Sodeoka M. Raman Spectroscopy for Chemical Biology Research // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, № 43. P. 19651–19667.
27. Champion A., Kambhampati P. Surface-enhanced Raman scattering // *Chem. Soc. Rev.* 1998. Vol. 27, № 4. P. 241.
28. Magdy M. A Conceptual Overview of Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) // *Plasmonics.* 2023. Vol. 18, № 2. P. 803–809.
29. Das A. и др. Ultra-sensitive refractive index detection with gold-coated PCF-based SPR sensor // *Talanta Open.* 2024. Vol. 10. P. 100384.

30. Pravesh R. и др. Synergistic Integration of SPR With Photonic Crystal Fibers for Emerging Biosensing Strategies and Real-World Applications // *IEEE Sens. Rev.* 2025. Vol. 2. P. 339–348.
31. Sukma F.O.R. и др. Effects of thickness and roughness on plasmonic characteristics of gold thin films deposited on polished optical fiber // *Mater. Res. Express.* 2024. Vol. 11, № 1. P. 016201.
32. Perin G. и др. High-Q Whispering-Gallery-Modes Microresonators for Laser Frequency Locking in the Near-Ultraviolet Spectral Range // *J. Lightwave Technol.* 2024. Vol. 42, № 15. P. 5214–5222.
33. Li C. и др. Part-per-Trillion Trace Selective Gas Detection Using Frequency Locked Whispering-Gallery Mode Microtoroids // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. Vol. 14, № 37. P. 42430–42440.
34. Aghaei F. и др. Design of a high-sensitivity graphene-silicon hybrid micro-disk in a square cavity whispering gallery mode biosensor // *J Nanopart Res.* 2023. Vol. 25, № 4. P. 76.
35. Halendy M., Ertman S. Whispering-Gallery Mode Micro-Ring Resonator Integrated with a Single-Core Fiber Tip for Refractive Index Sensing // *Sensors.* 2023. Vol. 23, № 23. P. 9424.
36. Will E. и др. Coupling a Single Trapped Atom to a Whispering-Gallery-Mode Microresonator // *Phys. Rev. Lett.* 2021. Vol. 126, № 23. P. 233602.
37. Zhao X. и др. Optical Whispering-Gallery-Mode Microbubble Sensors // *Micromachines.* 2022. Vol. 13, № 4. P. 592.
38. Zhang C. и др. On-Chip Glass Microspherical Shell Whispering Gallery Mode Resonators // *Sci Rep.* 2017. Vol. 7, № 1. P. 14965.

39. Vollmer F. и др. Protein detection by optical shift of a resonant microcavity // *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 80, № 21. P. 4057–4059.
40. Min'kov K.N. и др. Fabrication of high-Q crystalline whispering gallery mode microcavities using single-point diamond turning // *Frontiers in Optics + Laser Science* 2021. Washington, DC: Optica Publishing Group, 2021. С. JTU1A.102.
41. Xu L. и др. Brillouin-Kerr optical frequency comb in microcavity of calcium fluoride crystal // *Optics & Laser Technology*. 2025. Vol. 181. P. 111773.
42. Mitchell M. и др. Monolithic Single Crystal Diamond High-Q Optical Microcavities // *CLEO: 2015*. San Jose, California: OSA, 2015. С. SF1H.3.
43. Zhu N. и др. Polydimethylsiloxane self-assembled whispering gallery mode microbottle resonator for ethanol sensing // *Optical Materials*. 2020. Vol. 107. P. 110024.
44. Ward J.M., Yang Y., Nic Chormaic S. PDMS quasi-droplet microbubble resonator / под ред. Kudryashov A.V. и др. San Francisco, California, United States, 2015. P. 934314.
45. Schwesyg J.R. и др. Fabrication and characterization of whispering-gallery-mode resonators made of polymers // *Opt. Express*. 2009. Vol. 17, № 4. P. 2573.
46. Berkis R. и др. Wavelength Sensing Based on Whispering Gallery Mode Mapping // *Fibers*. 2022. Vol. 10, № 10. P. 90.
47. Zheng Y. и др. Sensing and lasing applications of whispering gallery mode microresonators // *Opto-Electronic Advances*. 2018. Vol. 1, № 9. P. 18001501–18001510.
48. Cai L. и др. Whispering Gallery Mode Optical Microresonators: Structures and Sensing Applications // *Physica Status Solidi (a)*. 2020. Vol. 217, № 6. P. 1900825.

49. He L. и др. Scatterer induced mode splitting in poly(dimethylsiloxane) coated microresonators // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 96, № 22. P. 221101.
50. Tran K.N. и др. Detection of Volatile Organic Compounds through Spectroscopic Signatures in Nanoporous Fabry–Pérot Optical Microcavities // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2024. Vol. 16, № 19. P. 24961–24975.
51. Saavedra C. и др. Spectroscopic Gas Sensor Based on a Fiber Fabry-Perot Cavity // *Phys. Rev. Applied*. 2022. Vol. 18, № 4. P. 044039.
52. Wu Y. и др. The enhancement detection method based on the Fabry–Pérot cavity using terahertz frequency-domain spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2025. Vol. 327. P. 125293.
53. George J. и др. Liquid-Phase Vibrational Strong Coupling // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 6. P. 1027–1031.
54. Jian A. и др. Low cell concentration detection by Fabry–Pérot resonator with sensitivity enhancement by dielectrophoresis // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021. Vol. 331. P. 112977.
55. Bai J. и др. Vibrational coupling with O–H stretching increases catalytic efficiency of sucrase in Fabry–Pérot microcavity // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2023. Vol. 652. P. 31–34.
56. Suzuki M. и др. Observation of ultrastrong-coupling regime in the Fabry–Pérot microcavities made of metal mirrors containing Lemke dye // *Applied Physics Letters*. 2019. Vol. 114, № 19. P. 191108.
57. Hirai K., Andell Hutchison J., Uji-i H. Optical Cavity Design and Functionality for Molecular Strong Coupling // *Chemistry A European J*. 2024. Vol. 30, № 7. P. e202303110.

58. Nandini V.L. и др. One-dimensional defect micro-cavity optical Bragg reflector biosensor for the detection of CHIKV virus // *J Opt.* 2024. Vol. 53, № 1. P. 687–696.
59. Theiß W., Henkel S., Arntzen M. Connecting microscopic and macroscopic properties of porous media: choosing appropriate effective medium concepts // *Thin Solid Films.* 1995. Vol. 255, № 1–2. P. 177–180.
60. Panagopoulos C.N., Markaki A., Hontzopoulos E. Excimer laser treatment of copper-coated mild steel // *Journal of Materials Science.* 1997. Vol. 32, № 6. P. 1425–1430.
61. Han P., Tsai C.-M., Lee H.-B. The proposed necessary and sufficient condition for spectral switches with concave reflectance of aluminum metal // *Advances in Mechanical Engineering.* 2017. Vol. 9, № 12. P. 168781401774406.
62. Ung T., Liz-Marzán L.M., Mulvaney P. Gold nanoparticle thin films // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2002. Vol. 202, № 2–3. P. 119–126.
63. Feng Z., Bai L. Advances of Optofluidic Microcavities for Microlasers and Biosensors // *Micromachines.* 2018. Vol. 9, № 3. P. 122.
64. Eichler H.J., Eichler J., Lux O. Optical Resonators // *Lasers.* Cham: Springer International Publishing, 2018. Vol. 220. P. 231–244.
65. Tao W. и др. Probing DNA melting behaviour under vibrational strong coupling // *QRB Discovery.* 2025. Vol. 6. P. e13.
66. Casey S.R., Sparks J.R. Vibrational Strong Coupling of Organometallic Complexes // *J. Phys. Chem. C.* 2016. Vol. 120, № 49. P. 28138–28143.

67. Rho D., Kim S. Demonstration of a Label-Free and Low-Cost Optical Cavity-Based Biosensor Using Streptavidin and C-Reactive Protein // *Biosensors*. 2020. Vol. 11, № 1. P. 4.
68. Gryga M., Ciprian D., Hlubina P. Distributed Bragg Reflectors Employed in Sensors and Filters Based on Cavity-Mode Spectral-Domain Resonances // *Sensors*. 2022. Vol. 22, № 10. P. 3627.
69. Serov Yu.M., Galimov A.I., Toropov A.A. Investigation of the Biexciton Radiative Cascade in a Single InAs/GaAs Quantum Dot Embedded in a High-Q Microcavity // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. Vol. 87, № 6. P. 776–781.
70. Lova P., Manfredi G., Comoretto D. Advances in Functional Solution Processed Planar 1D Photonic Crystals // *Advanced Optical Materials*. 2018. Vol. 6, № 24. P. 1800730.
71. Benecke W., Splinter A. MEMS applications of porous silicon / под ред. Chiao J.-C. и др. Adelaide, Australia, 2001. P. 76.
72. Kriukova I.S. и др. Controlling the Luminescence of Quantum Dots in Hybrid Structures Based on Porous Silicon // *Phys. Atom. Nuclei*. 2024. Vol. 87, № 11. P. 1750–1753.
73. Turner D.R. Electropolishing Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1958. Vol. 105, № 7. P. 402.
74. Thurber W.R. и др. Resistivity-Dopant Density Relationship for Boron-Doped Silicon // *J. Electrochem. Soc.* 1980. Vol. 127, № 10. P. 2291–2294.
75. Herino R. и др. Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers // *J. Electrochem. Soc.* 1987. Vol. 134, № 8. P. 1994–2000.
76. Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon formation mechanisms // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, № 8. P. R1–R22.

77. Harraz F.A. Porous silicon chemical sensors and biosensors: A review // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 202. P. 897–912.
78. Palo E., Daskalakis K.S. Prospects in Broadening the Application of Planar Solution-Based Distributed Bragg Reflectors // *Adv Materials Inter*. 2023. Vol. 10, № 19. P. 2202206.
79. Ivanov I., Skryshevsky V., Belarouci A. Engineering Porous Silicon-Based Microcavity for Chemical Sensing // *ACS Omega*. 2023. Vol. 8, № 23. P. 21265–21276.
80. Hoang M.T. и др. Silver Nanoparticles-Decorated Porous Silicon Microcavity as a High-Performance SERS Substrate for Ultrasensitive Detection of Trace-Level Molecules // *Nanomaterials*. 2025. Vol. 15, № 13. P. 1007.
81. Bai L. и др. Detection of β -Lactoglobulin by a Porous Silicon Microcavity Biosensor Based on the Angle Spectrum // *Sensors*. 2022. Vol. 22, № 5. P. 1912.
82. Li H. и др. Gibberellins Detection Based on Fluorescence Images of Porous Silicon Microcavities // *IEEE Sensors J*. 2023. Vol. 23, № 9. P. 9049–9057.
83. Villanueva J.L.M., Huanca Danilo.R., Oliveira A.F. One-dimensional porous silicon photonic crystals for chemosensors: Geometrical factors influencing the sensitivity // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2023. Vol. 364. P. 114784.
84. Kryukova I.S. и др. Enhancement of the quantum dot photoluminescence using transfer-printed porous silicon microcavities // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. Vol. 1461, № 1. P. 012076.
85. Bobrovsky A. и др. Photocontrollable Photonic Crystals Based on Porous Silicon Filled with Photochromic Liquid Crystalline Mixture // *Advanced Optical Materials*. 2020. Vol. 8, № 22. P. 2001267.

86. Zheng H. и др. Porous silicon templates prepared by Cu-assisted chemical etching // *Materials Letters*. 2014. Vol. 118. P. 146–149.
87. Vázsonyi É. и др. Porous silicon formation by stain etching // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 388, № 1–2. P. 295–302.
88. Kuntty O., Zozulya G., Shepida M. Porous Silicon Formation by Electrochemical Etching // *Advances in Materials Science and Engineering* / под ред. Țălu Ș. 2022. Vol. 2022. P. 1–15.
89. Khalaf A.A. и др. Influence of magnetic field on the characteristics of n-type PSi prepared by photo-electro-chemical etching process // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. Vol. 1963, № 1. P. 012015.
90. Mebed A.M., Abd-Elnaiem A.M., De Malsche W. Influence of Anodizing Parameters on the Electrochemical Characteristics and Morphology of Highly Doped P-type Porous Silicon // *Silicon*. 2021. Vol. 13, № 3. P. 819–829.
91. Zhao K. и др. Green Light from Red-Emitting Nanocrystals: Broadband, Low-Threshold Lasing from Colloidal Quantum Shells in Optical Nanocavities // *ACS Nano*. 2024. Vol. 18, № 16. P. 10946–10953.
92. Vuckovic J. Quantum optics and cavity QED with quantum dots in photonic crystals. arXiv, 2014.
93. Liang T. и др. Fabry–Perot Mode-Limited High-Purcell-Enhanced Spontaneous Emission from In Situ Laser-Induced CsPbBr₃ Quantum Dots in CsPb₂Br₅ Microcavities // *Nano Lett.* 2022. Vol. 22, № 1. P. 355–365.
94. Athanasiou M. и др. Efficient Amplified Spontaneous Emission from Solution-Processed CsPbBr₃ Nanocrystal Microcavities under Continuous Wave Excitation // *ACS Photonics*. 2021. Vol. 8, № 7. P. 2120–2129.

95. Yuan Y. и др. Enhanced Spontaneous Emission Rate and Luminescence Intensity of CsPbBr₃ Quantum Dots Using a High- *Q* Microdisk Cavity // J. Phys. Chem. Lett. 2025. Vol. 16, № 4. P. 1095–1102.
96. Mi Y. и др. Strong-Coupling-Enhanced Raman Spectroscopy (SCERS) in a Cascade Microsphere-Cavity // Advanced Optical Materials. 2024. Vol. 12, № 14. P. 2302848.
97. Wei H. и др. Plasmon–Exciton Interactions: Spontaneous Emission and Strong Coupling // Adv Funct Materials. 2021. Vol. 31, № 51. P. 2100889.
98. Houdré R. и др. Room-temperature cavity polaritons in a semiconductor microcavity // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, № 23. P. 16761–16764.
99. Dovzhenko D.S. и др. Light–matter interaction in the strong coupling regime: configurations, conditions, and applications // Nanoscale. 2018. Vol. 10, № 8. P. 3589–3605.
100. Shalabney A. и др. Coherent coupling of molecular resonators with a microcavity mode // Nat Commun. 2015. Vol. 6, № 1. P. 5981.
101. Bisht A. и др. Collective Strong Light-Matter Coupling in Hierarchical Microcavity-Plasmon-Exciton Systems // Nano Lett. 2019. Vol. 19, № 1. P. 189–196.
102. Yadav R.K. и др. Room Temperature Weak-to-Strong Coupling and the Emergence of Collective Emission from Quantum Dots Coupled to Plasmonic Arrays // ACS Nano. 2020. Vol. 14, № 6. P. 7347–7357.
103. Hertzog M. и др. Strong light–matter interactions: a new direction within chemistry // Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48, № 3. P. 937–961.
104. Haugland T.S. и др. Intermolecular interactions in optical cavities: An *ab initio* QED study // The Journal of Chemical Physics. 2021. Vol. 154, № 9. P. 094113.

105. Orgiu E. и др. Conductivity in organic semiconductors hybridized with the vacuum field // *Nature Mater.* 2015. Vol. 14, № 11. P. 1123–1129.
106. Nagarajan K. и др. Conductivity and Photoconductivity of a p-Type Organic Semiconductor under Ultrastrong Coupling // *ACS Nano.* 2020. Vol. 14, № 8. P. 10219–10225.
107. Zhong X. и др. Non-Radiative Energy Transfer Mediated by Hybrid Light-Matter States // *Angewandte Chemie.* 2016. Vol. 128, № 21. P. 6310–6314.
108. Zhong X. и др. Energy Transfer between Spatially Separated Entangled Molecules // *Angew Chem Int Ed.* 2017. Vol. 56, № 31. P. 9034–9038.
109. Sandik G. и др. Cavity-enhanced energy transport in molecular systems // *Nat. Mater.* 2025. Vol. 24, № 3. P. 344–355.
110. Hutchison J.A. и др. Modifying Chemical Landscapes by Coupling to Vacuum Fields // *Angew Chem Int Ed.* 2012. Vol. 51, № 7. P. 1592–1596.
111. Zeng H. и др. Control of Photoswitching Kinetics with Strong Light–Matter Coupling in a Cavity // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. Vol. 145, № 36. P. 19655–19661.
112. Thomas A. и др. Ground-State Chemical Reactivity under Vibrational Coupling to the Vacuum Electromagnetic Field // *Angewandte Chemie.* 2016. Vol. 128, № 38. P. 11634–11638.
113. Sau A. и др. Modifying Woodward–Hoffmann Stereoselectivity Under Vibrational Strong Coupling // *Angew Chem Int Ed.* 2021. Vol. 60, № 11. P. 5712–5717.
114. Lather J., George J. Improving Enzyme Catalytic Efficiency by Co-operative Vibrational Strong Coupling of Water // *J. Phys. Chem. Lett.* 2021. Vol. 12, № 1. P. 379–384.

- 115.Lather J. и др. Cavity Catalysis by Cooperative Vibrational Strong Coupling of Reactant and Solvent Molecules // *Angew Chem Int Ed.* 2019. Vol. 58, № 31. P. 10635–10638.
- 116.Patrahau B. и др. Direct Observation of Polaritonic Chemistry by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // *Angew Chem Int Ed.* 2024. Vol. 63, № 23. P. e202401368.
- 117.Pang Y. и др. On the Role of Symmetry in Vibrational Strong Coupling: The Case of Charge-Transfer Complexation // *Angew Chem Int Ed.* 2020. Vol. 59, № 26. P. 10436–10440.
- 118.Joseph K. и др. Consequences of Vibrational Strong Coupling on Supramolecular Polymerization of Porphyrins // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. Vol. 146, № 17. P. 12130–12137.
- 119.Hirai K. и др. Selective crystallization *via* vibrational strong coupling // *Chem. Sci.* 2021. Vol. 12, № 36. P. 11986–11994.
- 120.Fukushima T., Yoshimitsu S., Murakoshi K. Inherent Promotion of Ionic Conductivity via Collective Vibrational Strong Coupling of Water with the Vacuum Electromagnetic Field // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144, № 27. P. 12177–12183.
- 121.Fukushima T., Yoshimitsu S., Murakoshi K. Unlimiting ionic conduction: manipulating hydration dynamics through vibrational strong coupling of water // *Chem. Sci.* 2023. Vol. 14, № 41. P. 11441–11446.
- 122.Kumar S. и др. Extraordinary Electrical Conductance through Amorphous Nonconducting Polymers under Vibrational Strong Coupling // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. Vol. 146, № 28. P. 18999–19008.

123. Thomas A. и др. Exploring superconductivity under strong coupling with the vacuum electromagnetic field // *The Journal of Chemical Physics*. 2025. Vol. 162, № 13. P. 134701.
124. Lather J. и др. Cavity catalysis: modifying linear free-energy relationship under cooperative vibrational strong coupling // *Chem. Sci*. 2022. Vol. 13, № 1. P. 195–202.
125. Patra A. и др. Strong Light–Matter Interaction and Spontaneous Emission Reshaping via Pseudo-Cavity Modes // *Advanced Optical Materials*. 2021. Vol. 9, № 24. P. 2101076.
126. Cao J., De Liberato S., Kavokin A.V. Strong light–matter coupling in microcavities characterised by Rabi-splittings comparable to the Bragg stop-band widths // *New J. Phys*. 2021. Vol. 23, № 11. P. 113015.
127. Malitson I.H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*,† // *J. Opt. Soc. Am*. 1965. Vol. 55, № 10. P. 1205.
128. Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen // *Annalen der Physik*. 1935. Vol. 416, № 7. P. 636–664.
129. Saleh B.E.A., Teich M.C. *Fundamentals of Photonics*. 1-е изд. Wiley, 1991.
130. Li Z.-Y., Lin L.-L. Photonic band structures solved by a plane-wave-based transfer-matrix method // *Phys. Rev. E*. 2003. Vol. 67, № 4. P. 046607.
131. Gao Y. и др. Transmission spectra characteristics of 1D photonic crystals with complex dielectric constant // *Rare Metals*. 2011. Vol. 30, № 2. P. 150–154.

- 132.Mirhashemihaghighi S. и др. Corrosion protection of aluminium by ultra-thin atomic layer deposited alumina coatings // Corrosion Science. 2016. Vol. 106. P. 16–24.
- 133.Dridi M. и др. Theoretical Study of High Near-Field Enhancement Associated with the Lasing Action in Strongly Coupled Plasmonic Nanocavity Arrays // J. Phys. Chem. C. 2021. Vol. 125, № 1. P. 749–756.
- 134.Aggarwal G. и др. Porous silicon surface stability: a comparative study of thermal oxidation techniques // J Porous Mater. 2014. Vol. 21, № 1. P. 23–29.
- 135.Han W. и др. Construction of multilayered boron nitride nanosheets for improving optical performance and stability of rhodamine B // Dyes and Pigments. 2023. Vol. 215. P. 111244.
- 136.Revabhai P.M. и др. Progress on boron nitride nanostructure materials: properties, synthesis and applications in hydrogen storage and analytical chemistry // J Nanostruct Chem. 2023. Vol. 13, № 1. P. 1–41.
- 137.Li M. и др. Perspectives on environmental applications of hexagonal boron nitride nanomaterials // Nano Today. 2022. Vol. 44. P. 101486.
- 138.Yadav A., Dindorkar S.S. Adsorption behaviour of hexagonal boron nitride nanosheets towards cationic, anionic and neutral dyes: Insights from first principle studies // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. Vol. 640. P. 128509.
- 139.Kubin R.F., Fletcher A.N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes // Journal of Luminescence. 1982. Vol. 27, № 4. P. 455–462.
- 140.Ali N.K., Hashim M.R., Aziz A.A. Effects of surface passivation in porous silicon as H₂ gas sensor // Solid-State Electronics. 2008. Vol. 52, № 7. P. 1071–1074.

141. Vercauteren R. и др. Porous silicon membranes and their applications: Recent advances // Sensors and Actuators A: Physical. 2021. Vol. 318. P. 112486.