# МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

## МИТЕТЕЛО НИКОЛАЙ ВИКТОРОВИЧ

## НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИКРОРЕЗОНАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

01.04.21 – лазерная физика

## АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук Мурзина Татьяна Владимировна

Официальные оппоненты: Мишина Елена Дмитриевна,

доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», кафедра наноэлектроники, зав. лаб. фемтосекундной оптики для нанотехнологий,

#### Биленко Игорь Антонович,

доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики колебаний физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,

#### Образцова Елена Дмитриевна,

кандидат физико-математических наук, доцент зав. лаб. Спектроскопии наноматериалов, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

Защита состоится 12 мая 2022 г. в 16 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.13 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, дом 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: https://istina.msu.ru/dissertations/444845471/. Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.01.13, к.ф.-м.н.

Коновко Андрей Андреевич

## Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена исследованию нелинейнооптического отклика микроструктур на основе органических материалов и возбуждения в них резонаторных мод в спектрах двух- и трехфотонной люминесценции и второй гармоники.

Актуальность: Органические вещества в настоящее время находят широкое применение в оптоэлектронике и фотонике [1] благодаря относительной простоте их синтеза, высокому квантовому выходу люминесценции при комнатной температуре [2], возможности управления шириной запрещенной зоны и показателем преломления, большой энергии связи экситонов и выраженной нелинейности. На базе органических веществ были реализованы многие устройства интегральной фотоники и электроники, такие как твердотельные лазеры [3], полевые транзисторы [4], светодиоды [5], фотоэлектрические элементы [6] и проч. Для практических применений, помимо вышеперечисленных характеристик, исключительно важны размеры и форма микроструктур, влияющие на их резонансные свойства.

Резонансные микро- и наноструктуры [7] привлекают внимание исследователей в течение длительного времени. Структуры с модами шепчущей галереи или Фабри-Перо [8, 9], а также с плазмонными резонансными свойствами [10] рассматриваются в свете возможностей их использования в качестве миниатюрных лазеров [11], усилителей оптического и нелинейно-оптического отклика [12], сенсоров [13] и других элементов интегральной фотоники. Указанные функциональные возможности микроструктур в значительной степени определяются их резонаторными свойствами, формированием добротных резонансных особенностей и соответствующим усилением в них электромагнитного поля. Наблюдается стабильно растущий интерес к исследованию свойств и оптимизации параметров одиночных высокодобротных (с добротностью вплоть до 10<sup>11</sup>) микрорезонаторов [14] и их упорядоченных массивов - метаповерхностей, позволяющих эффективно управлять взаимодействующим с ними излучением.

Для формирования резонаторных структур применяют различные методы: литографические, самоорганизация полимеров и органических веществ из раствора [15], методы атомно-силовой микроскопии и другие [16]; это позволило изготовить микроструктуры сферической, прямоугольной, треугольной, цилиндрической и многоугольной формы, а также их различные комбинации. В структурах различного композиционного состава было продемонстрировано возбуждение мод шепчущей галереи (МШГ) и Фабри-Перо, волноводное распространение излучения [17] в микростержнях. Для лазерных систем на микромасштабах в последнее время часто используются люминесцирующие структуры различной формы из органических красителей и полимеров. Для микроструктур с размерами до 30 мкм достигнуты значения добротности резонаторных мод в спектре люминесценции до 8000, однако такие вопросы как использование двух- и трехфотонных процессов для возбуждения активных микрорезонаторов, а также роль эффектов локализации электромагнитного поля в формировании нелинейно-оптического отклика микрорезонаторов практически не обсуждались.

#### Степень разработанности темы исследования

Область исследования нелинейно-оптических свойств и методов возбуждения резонаторных мод различных типов в спектре рассеянного линейного и нелинейного сигнала для микрорезонаторов на основе полупроводников, органических материалов и допированных активным веществом (например красителем или полупроводниковыми квантовыми точками) кварца [18] и фотополимеров [19] является активно развивающимся научным направлением. Однако имеющиеся в научной литературе данные практически не содержат исследований характеристик и особенностей возбуждения в микроструктурах мод шепчущей галереи, Фабри-Перо и их разновидностей, наблюдаемых за счет многофотонных процессов: двух- и трехфотонной люминесценции и генерации оптических гармоник. Также остается мало изученным усиление нелинейно-оптического отклика в одиночных резонансных микроструктурах и их массивах. В ряде работ была продемонстрирована возможность возбуждения МШГ в спектре двухфотонной люминесценции материала микрорезонатора [20]. При этом для данных структур и микрорезонаторов с формой, отличной от сферической, не исследовались возможность использования излучения оптических гармоник для возбуждения резонаторных мод, влияние кинетики фотовыцветания на переход в режим лазерной генерации, а также поляризация рассеянного нелинейного сигнала. Управление параметрами резонансов [21, 22] с помощью внешнего электрического и магнитного поля, температуры, давления и расщепления мод в связанной резонансной системе было продемонстрировано только для пассивно-возбуждаемых микрорезонаторов.

Цель работы состояла в исследовании нелинейно-оптического отклика микроструктур на основе органических материалов с характерными размерами до 20 мкм, возбуждения в них резонаторных мод в спектрах излучения двух- и трехфотонной люминесценции и второй гармоники, а также в развитии методов управления их резонансным нелинейно-оптическим откликом.

#### Задачи работы:

- Экспериментальное изучение возбуждения мод шепчущей галереи и их разновидностей в спектрах двух- и трехфотонной люминесценции одиночных органических микроструктур различной формы;
- Изучение усиления двухфотонной люминесценции и нелинейного поглощения в массивах органических микрорезонаторов по сравнению с однородной структурой аналогичного материала;

- Экспериментальное исследование эффекта электрострикции в сегнетоэлектрических микрокристаллах и его роли в управлении спектром резонаторных мод микроструктур;
- Исследование эффекта фотовыцветания в микрорезонаторах на основе органических материалов.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждается хорошей повторяемостью экспериментальных данных, их соответствием результатам численного моделирования резонаторных свойств микрорезонаторов. Сами эксперименты были выполнены на современном экспериментальном оборудовании. Результаты исследований обсуждались на семинарах и докладывались на профильных международных и российских конференциях. Большая часть результатов была опубликована в международных рецензируемых журналах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- В спектре многофотонной люминесценции одиночных органических микрострур с характерными размерами до 20 мкм, полученных методом самоорганизации, обнаружены резонансные особенности, соответствующие возбуждению мод шепчущей галереи и их разновидностей;
- Обнаружено и впервые исследовано усиление нелинейно-оптического отклика (двухфотонной люминесценции и нелинейного поглощения) в неупорядоченных массивах органических микроструктур в виде сфер и усеченных конусов по сравнению с неструктурированными пленками соответствующих материалов;
- Впервые продемонстрирована генерация и эффективное волноводное распространение сигналов двух- и трехфотонной люминесценции и второй гармоники в микростержнях прямоугольного сечения на основе бинола;
- Обнаружено и впервые исследовано возбуждение резонаторных мод в спектре второй гармоники микроструктур на основе сегнетоэлектрического материала UOH1 под действием как импульсного фемтосекундного, так и непрерывного лазерного излучения;
- Предложена феноменологическая модель, описывающая зависимость сигнала двухфотонной люминесценции от интенсивности излучения накачки микрорезонатора на основе красителя в условиях фотовыцветания;
- Впервые экспериментально реализовано управление спектральными характеристиками мод шепчущей галереи сегнетоэлектрических микрокристаллов, возбуждаемых в спектре излучения второй гармоники, с помощью эффекта электрострикции.

Практическая и научная значимость полученных результатов состоит в развитии экспериментальных подходов, основанных на нелинейнооптической микроскопии многофотонной люминесценции и второй оптической гармоники с разрешением по поляризации как излучения накачки, так и регистрируемого сигнала, для оптимального возбуждения и регистрации резонаторных мод в микроструктурах. Обнаруженные эффекты, связанные с высокой степенью локализации электромагнитного поля в микроструктурах в резонансных условиях, перспективны для многих задач интегральной фотоники: от разработки высокочувствительных нелинейнооптических сенсоров, микролазеров, до создания оптических логических элементов. Продемонстрированное управление спектральными характеристиками резонаторных мод микроструктур на основе сегнетоэлектрических материалов показывает перспективность данного подхода для перестройки спектров микроструктур.

Методология и методы исследования В данной работе исследовались микрорезонаторы в виде сфер, призм квадратного и ромбовидного сечения, стержней прямоугольного сечения и октаэдров с характерными размерами от 2 до 20 мкм, полученные методом самоорганизации. Полученные микроструктуры на стеклянной подложке исследовались методом нелинейно-оптической микроскопии с разрешением по поляризации как зондирующего излучения, так и рассеянного нелинейного сигнала в геометрии "на пропускание" со спектральным разрешением порядка 0.7 нм и пространственным разрешением около 1 мкм, а также возможностью прикладывать внешнее электрическое поле к одиночной структуре и пространственно разделять точки возбуждения и сбора сигнала. Для исследования отклика неупорядоченных массивов микроструктур использовался метод нелинейно-оптической спектроскопии с возможностью угловой селекции сигнала и спектральной селекции с помощью монохроматора. Исследование эффекта самовоздействия проводилось с помощью метода Zсканирования. Численные расчеты распределения электромагнитного поля проводились с использованием метода конечных разностей во временной области (Finite-difference time-domain, FDTD) в пакете Lumerical FDTD Solutions.

#### Защищаемые положения:

- 1. В неупорядоченном массиве микроструктур, поддерживающих возбуждение резонаторных мод шепчущей галереи, достигается усиление нелинейно-оптического отклика по сравнению с неструктурированной пленкой аналогичного вещества той же массовой толщины.
- 2. Возбуждение резонаторных мод приводит к появлению резонансных особенностей в виде эквидистантных максимумов в спектрах двухфотонной люминесценции и второй гармоники одиночных микроре-

зонаторов в виде сфер, призм квадратного и ромбовидного сечения, и октаэдров с характерным размером до 20 мкм.

- 3. В сегнетоэлектрических микрокристаллах под действием непрерывного лазерного излучения возможно возбуждение резонаторных мод в спектре генерации второй гармоники.
- 4. Эффект электрострикции в микрокристаллах на основе сегнетоэлектрического материала UOH1 приводит к спектральному сдвигу их резонаторных мод.
- 5. Эффект фотовыцветания может приводить к пороговому изменению зависимости интенсивности многофотонных процессов от интенсивности лазерного возбуждения.

**Личный вклад автора.** Все полученные в диссертационной работе экспериментальные результаты и расчеты с помощью метода FDTD являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии в лаборатории нелинейной оптики наноструктур и фотонных кристаллов кафедры квантовой электроники физического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова. Образцы из органических веществ для экспериментальных исследований были изготовлены сотрудниками лаборатории проф Р. Чандрасекара университета г. Хайдерабад (Индия).

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 8 печатных работах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus, RSCI и Перечень изданий МГУ: Advanced Materials, Advanced Optical Materials, Journal of Materials Chemistry C, Optics Letters, Laser Physics Letters, Proceedings of SPIE. Список публикаций приводится в конце автореферата.

Апробация работы. Результаты данной диссертационной работы были представлены в 10 докладах на российских и международных конференциях: The Sixth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO2017) 2017 (Сочи, Россия), METANANO-2017 (Владивосток, Россия), VII международная конференция по фотонике и информационной оптике 2018 (Москва, Россия), 18th International Conference on Laser Optics (ICLO 2018) (Санкт-Петербург, Россия), E-MRS Spring Meeting 2018 (Страсбург, Франция), METANANO 2018 (Сочи, Россия), International Student Conference (Science and Progress-2018 (Санкт-Петербург, Россия), VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике 2019 (Москва, Россия), Frontiers in Optics 2019 (Вашингтон, США), Conference on Lasers and Electro-Optics 2020 (Сан Хосе, США).

Структура диссертационной работы. Данная диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной

литературы. Работа содержит 143 страницы, 59 иллюстраций и 138 библиографических ссылок.

## Содержание работы

Во Введении описывается актуальность диссертационной работы, формулируются ее цели и задачи, отмечается научная новизна и практическая значимость, формулируются выносимые на защиту положения, приводятся сведения о публикациях результатов работы, апробации результатов и структуре диссертации.

Глава 1 «Обзор литературы». В данной главе приведено описание нелинейно-оптических процессов на примере генерации второй гармоники, самовоздействия света и многофотонной люминесценции. Описываются основные типы микрорезонаторов (с модами Фабри-Перо или шепчущей галереи) и вводятся основные параметры, необходимые для описания резонаторных мод. Приводится описание методик исследования нелинейного поглощения и рефракции, поляризационно-зависимого отклика хиральных сред, а также метода микроскопии двухфотонной люминесценции и способов управления параметрами резонаторных мод.

Глава 2 «Возбуждение мод шепчущей галереи и нелинейнооптические эффекты в аксиально-симметричных микрорезонаторах». В начале данной главы описываются исследуемые образцы, представляющие собой массивы микроструктур в виде сфер и усеченных конусов с размерами от 2 до 15 мкм, полученных на стеклянной подложке методом самоорганизации из органического красителя DCM и вещества бинол. На рис. 1 а) приведена схема эксперимента по изучению спектров двухфотонной люминесценции одиночных микросфер. На вставке к рисунку приведено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), одиночной сферической микроструктуры. В экспериментах спектры рассеянного нелинейного сигнала были получены методом конфокальной микроскопии со спектральным разрешением 0.7 нм.

На рис. 1 б) приведен типичный спектр двухфотонной люминесценции одиночной микросферы из красителя DCM с диаметром 7 мкм. Оптическое возбуждение микросферы проводилось либо в области центра структуры, либо вблизи ее края. Видно, что в диапазоне длин волн 500-630 нм наблюдается широкий максимум, соответствующий двухфотонно возбуждаемой люминесценции красителя DCM, промодулированный эквидистантной последовательностью максимумов, причем резонансы в спектре ДФЛ наиболее проявлены при возбуждении микросферы вблизи ее края вследствие уменьшения вклада нерезонансного фона люминесценции. Данные особенности соответствуют возбуждаемым в одиночной микросфере модам шепчущей галереи (МШГ), контур распространения которых изображен на рис. 1 а). Для лучшей видности спектр МШГ был выделен из полного спектра ДФЛ путем вычитания спектра ДФЛ структур, в которых не ожидается возбуждение резонаторных мод; соответствующий спектр мод приведен на верхней вставке к рис. 1 б). Основными параметрами резонаторных мод, введенными в Главе 1, являются добротность (Q), межмодовое расстояние (FSR) и поляризация. Анализ спектра показывает, что добротность резонансных особенностей составляет около 140 при FSR = 12 нм. Следует отметить, что резонансные моды в эксперименте появляются парами, а значение FSR в определялось как расстояние между модами одной поляризации (TE- или TM-, вектор электрического поля которых перпендикулярен или лежит в плоскости распространения моды). На данном рисунке также приведены азимутальные номера мод. На нижней вставке к данному рисунку показана фотография излучения ДФЛ при возбуждении в точке на краю микросферы на основе бинола. Видно, что излучение люминесценции распределено в виде кольца по микрорезонатору подобно распределению электромагнитного поля в случае возбуждения в структуре мод шепчущей галереи.

Для характеризации возбуждаемых в микросферах на основе бинола резонаторных мод были измерены зависимости Q и FSR от диаметра микроструктур. Полученная зависимость для мод, возбуждаемых в спектре ДФЛ представлена на рис. 1 в) (зависимость для трехфотонно возбуждаемой люминесценции имеет аналогичный вид). Видно, что с увеличением размера микроструктуры наблюдается линейный рост добротности и уменьшение межмодового расстояния, в первом приближении - обратно пропорционально размеру микроструктуры, что типично для МШГ и подтверждает, что наблюдаемые в спектре двух- и трехфотонной люминесценции резонансы соответствуют МШГ. Следует отметить, что в данных микрорезонаторах удается достичь максимальной добротности около 300 для структуры на основе "бинола" с диаметром 11 мкм, что соответствует характеристикам других видов микрорезонаторов с МШГ, возбуждаемыми в спектре фотолюминесценции. В микроструктурах на основе красителя DCM максимальная добротность около 200, при этом в отличие от микрорезонаторов на основе "бинола" в спектре удается выделить моды двух поляризаций.

Для микросфер на основе "бинола" были исследованы эффекты циркулярного дихроизма в нелинейно-оптическом отклике; измерен коэффициент двухфотонного поглощения для циркулярно-поляризованного излучения накачки. Для этого был использован метод безапертурного Zсканирования. На рис. 2 а) показаны зависимости нормированного пропускания от нормированной координаты для одиночной сферической микроструктуры R-энантиомера "бинола" диаметром 6 мкм при длине волны накачки 760 нм, измеренные для левой и правой циркулярной поляризации зондирующего излучения. Полученные зависимости имеют вид, типичный для безапертурного метода Z-сканирования. Относительная модуляция пропускания составляет около 60%.

Из приведенных графиков следует, что в случае правой циркулярной поляризации и для R-энантиомера "бинола" двухфотонное поглощение более выражено (нормированное пропускание около 35%). В то же время,



**Рис.** 1. а) Схема возбуждения микроструктур и возбуждения в них МШГ, на вставке приведено СЭМ-изображение микросфер на основе красителя DCM, б) Спектр ДФЛ структуры на основе красителя DCM диаметром 7 мкм. Верхняя вставка: спектр МШГ за вычетом нерезонансного фона ДФЛ, нижняя вставка: фотография распределения излучения ДФЛ в резонансном случае (для микроструктуры на основе бинола), в) Зависимость межмодового расстояния и добротности МШГ, возбуждаемых в спектре ДФЛ, от диаметра микросфер на основе бинола.

в случае левополяризованного излучения накачки минимальное значение  $T_{min} \approx 42\%$ . Таким образом, для отдельной микросферы наблюдается эффект циркулярного дихроизма в нелинейно-оптическом отклике.

Для определения величины эффекта кругового дихроизма зависимость нормированного пропускания была аппроксимирована выражением  $\Delta T = T(z) - 1 \approx -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{1+z^2/z_0^2}, q_0 = \beta I_0 L_{eff}$  ( $L_{eff}$  - эффективная толщина образца,  $z_0$  - дифракционная длина,  $I_0$  - интенсивность излучения накачки,  $\beta$  - коэффициент двухфотонного поглощения), и были получены значения коэффициентов двухфотонного поглощения  $\beta_{2PA}$  для левой и правой циркулярных поляризаций излучения накачки (**RCP** и **LCP** соответственно)  $\beta_{2PA,LCP} = 0.12$  см/ГВт,  $\beta_{2PA,RCP} = 0.14$  см/ГВт.

Эффект кругового дихроизма был также исследован для массивов микросфер на основе двух энантиомеров бинола: S-Binol и R-Binol. На рис. 2 б) представлены спектральные зависимости коэффициента нелинейного поглощения среды с эффективной толщиной  $L_{eff}$  для R-бинола (микрорезонаторов или тонкой пленки) для левой и правой циркулярных поляризаций накачки (выделенных синим и красным цветом на графиках). Для определения коэффициента нелинейного поглощения использовался метод *I*-сканирования (описанный в диссертации как модификация метода *Z*-сканирования). Форма спектра нелинейного поглощения повторяет контур линейного поглощения. В спектральном диапазоне, в котором отлично от нуля линейное поглощение, структуры, состоящие из R-бинола, сильнее поглощают излучение с правой циркулярной поляризацией. Также обнаружено усиление более чем в 2.5 раза (с учетом фактора заполнения) эффекта нелинейного поглощения в структурах с МШГ по сравнению с тонкой



*Puc.* 2. а) Зависимости нормированного пропускания от координаты в структурах из R-бинола для левой и правой циркулярных поляризаций излучения накачки с длиной волны λ=760 нм, б) Спектр нелинейного поглощения массива микрорезонаторов и тонкой пленки, состоящей из молекул с "правой" хиральностью, для излучения накачки с правой и левой циркулярной поляризацией (показаны синим и красным цветом соответственно), в) Спектры *NLO* − *CD* (зеленый цвет) и дихроизма рассеянного нелинейного сигнала (коричневый цвет) в исследуемом спектральном диапазоне.

пленкой вещества той же массовой толщины (для рассеянного нелинейного сигнала максимальное увеличение составило 23; при этом величина коэффициента усиления обратно пропорциональна длине волны возбуждения). Данное усиление наблюдается и имеет одинаковое по модулю значение для обоих типов структур с разной хиральностью молекул, что свидетельствует о реализации органического микрорезонатора, отклик которого чувствителен к поляризации излучения накачки.

Для характеризации оптической активности в нелинейно-оптическом отклике исследуемых структур можно ввести понятие (нелинейного) кругового дихроизма:  $NLO - CD = \frac{\beta_{RCP} - \beta_{LCP}}{\beta_{RCP} + \beta_{LCP}}$ - для нелинейного поглощения. Соответствующие спектральные зависимости приведены на рис. 2 в) (зеленый цвет). Также приведен спектр кругового дихроизма рассеянного нелинейного сигнала (коричневый цвет). Можно заметить, что спектр кругового дихроизма нелинейного поглощения, достигающего в максимуме (760 нм) 7%, имеет выраженную спектральную зависимость, и соответствует спектру поглощения бинола, в отличие от дихроизма рассеянного нелинейного сигнала, который обеспечивает контраст порядка 11 - 12% при взаимодействии излучения накачки с левой или правой циркулярной поляризацией накачки со средой соответствующей хиральности и возбуждении в ней люминесценции. Данный факт можно объяснить тем, что процесс возбуждения люминесценции связан с генерацией излучения с довольно широким спектром, для каждой отдельной компоненты которого, лежащей вне полосы поглощения, присутствует собственное значение дихроизма, что при усреднении по набору длин волн дает некоторое среднее значение. При этом было установлено, что величина коэффициента усиления сигнала ДФЛ обратно пропорциональна длине волны накачки, как и добротность системы,

в отличие от нелинейного поглощения, для которого коэффициент усиления не имеет спектральной зависимости.

**Глава 3** «Резонансные нелинейно-оптические эффекты в органических микрокристаллах».

Был изучен спектральный состав нелинейно-оптического излучения отдельных микрокристалов перилена в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах (имеющих форму "квадрата" и "ромба" соответственно) при помощи методики нелинейной конфокальной микроскопии. Исследуемые образцы представляют собой структуры в форме призм, с горизонтальным сечением в виде "квадратов" (с углами 88° и 92°) и "ромбов" (с углами 58° и 122°) с типичными длинами сторон 5-10 мкм, и толщиной 110 нм в случае квадратов и 70 нм - для ромбов, расположенные на стеклянной подложке. Большинство кристаллов ориентировано кристаллической плоскостью [001] параллельно подложке. СЭМ-изображения структур представлены на нижних вставках к рисункам 3 а) и б). От микроструктур двух типов наблюдалось интенсивное излучение ДФЛ в диапазоне длин волн 470-640 нм при возбуждении излучением с длиной волны 780 нм, однако форма спектра ДФЛ для двух полиморфных модификаций перилена существенно различна (рис. 3 а) и б). Кроме ДФЛ в спектре нелинейно-оптического отклика присутствует излучение второй оптической гармоники, интенсивность которой меньше по сравнению с сигналом ДФЛ. Следует отметить, что распределение сигнала ДФЛ, приведенное на верхних вставках к рисункам, указывает на принадлежность данного типа резонансов к модам (квази-)шепчущей галереи (разновидность МШГ в многоугольных структурах [23].

Для того, чтобы проиллюстрировать распределения полей в отдельных микроструктурах, было проведено численное моделирование методом FDTD с использованием программного пакета Lumerical FDTD Solutions. Для моделирования были выбраны следующие геометрические параметры: длина сторон "квадрата" 8 мкм, "ромба" - 3.5 мкм, а показатель преломления полагался равным 1.7. Источник располагался в геометрическом центре микроструктур. Результаты численного моделирования распределения электромагнитного поля на резонансных длинах волн, приведены на рис. 3 в) и г) и указывают на то, что в резонансных условиях появляются выделенные области локализации поля.

В полученных спектрах ДФЛ двух полиморфных модификаций кристаллов (рис. 3 а) и б) присутствует заметная модуляция, предположительно обусловленная возбуждением резонаторных мод шепчущей галереи. Результат вычитания нерезонансного фона ДФЛ для обоих типов спектров показан на рис. 3 а) и б) зеленым цветом. Были также изучены зависимости *FSR* и *Q* от размера микроструктур . Полученные зависимости для  $\alpha$ -фазы перилена представлены на рис. 3 г). Для  $\beta$ -фазы зависимости качественно аналогичны зависимостям для  $\alpha$ -фазы. Видно, что зависимость межмодового расстояния от размера микроструктур хорошо описывается выражением FSR  $\sim 1/D$ , что типично для мод шепчущей галереи и их разновидностей. Максимальная добротность, которую удалось зарегистри-

ровать для данных микроструктур, составила 500 для "квадрата" с длиной стороны 10 мкм.



**Рис.** 3. а) и б) Спектры ДФЛ для отдельных микрокристаллов в  $\alpha$ - и  $\beta$ фазах перилена. Зеленой линией показаны выделенные МШГ. На верхних вставках показаны оптические изображения распределения сигнала ДФЛ в отдельных микроструктурах в случае возбуждения резонаторных мод, на нижних вставках - СЭМ-изображения исследуемых структур, в) Зависимости добротности и межмодового расстояния для квадратных микрорезонаторов из перилена от длины стороны микроструктуры, г) и д) Распределения амплитуды электрического поля световой волны на резонансных длинах волн 560 нм в микрокристалле в  $\alpha$ -фазе с длиной ребра 8 мкм и 549 нм в микрокристалле в  $\beta$ -фазе с длиной ребра 3.5 мкм.

В параграфе 3.3 приведены результаты исследования структур другого типа, которые были изготовлены методом самоорганизации из органического вещества 4-(4-(метилтио)фенил)-2,6-ди(1Н-пиразол-1-ил)пиридин (UOH1) в виде октаэдров. Образец представляет массив микрокристаллов из UOH1 в виде октаэдров с углами 60°-65° и 109°-112° и длинами ребер 5-20 мкм. Данные структуры в силу своей выраженной нелинейности, связанной с нецентросимметричной упаковкой молекул (с симметричным строением), и особенностей формы, приводящих к существованию в структуре нескольких типов резонансов, были использованы для изучения возможности возбуждения резонаторных мод в спектре второй гармоники (ВГ). Возбуждение резонаторных мод в спектре ВГ имеет особенности по сравнению с возбуждением мод в спектре ДФЛ. Во-первых, спектр ВГ имеет характерную ширину ~10 нм в фемтосекундном режиме возбуждения (параметры лазера: диапазон перестройки 720-890 нм, длительность импульса 60 фс, частота следования импульсов 80 МГц) и ~0.1 нм в непрерывном режиме, что гораздо меньше ширины спектра ДФЛ (~100 нм), из-за чего одновременно можно возбудить меньшее число мод при сходных размерах резонаторов. Во-вторых, пик ВГ меняет свое спектральное положение при изменении длины волны накачки, в отличие от ДФЛ, что позволяет поочередно возбуждать малое количество резонаторных мод.

На рисунках 4 а) и б) изображены спектры излучения второй гармоники, полученные для структуры с длиной ребра 10 мкм при возбуждении излучением накачки на длине волны 785 нм и фокусировке лазерного излучения вблизи граней микроструктуры. На вставках к рисункам 4 а) и б) показано положение перетяжки лазерного пучка в плоскости, параллельной подложке. Обнаружено, что при возбуждении ВГ в спектре наблюдаются резонаторные моды. При этом для различных точек микроструктуры наблюдаются качественно разные спектры, с различным межмодовым расстоянием. Первый спектр получен при фокусировке на грань, которой структура соприкасается с подложкой, второй - при фокусировке в верхнюю грань кристалла. Межмодовое расстояние для спектров 4 а) и б) составляет 2.3 и 1.6 нм соответственно. На рисунках 4 в) и г) приведены двумерные карты возбуждения ВГ в структурах с длиной ребра 10 мкм, полученных при перестройке длины волны накачки в диапазоне 764 - 816 нм, в тех же точках структуры, что и спектры 4 а) и б). На двух картах в широком диапазоне длин волн присутствует общий набор мод (далее семейство А). Совпадающие моды соединены стрелками. При этом на карте 4 б) также есть набор мод, отсутствующий на карте 4 а) (далее семейство B).

Различие в межмодовом расстоянии для двух семейств мод может быть объяснено только различной природой резонансов, а именно различием длины замкнутого контура D, при проходе которого происходит набег фазы, кратный  $2\pi$ . Отношение nD для двух семейств мод не должно зависеть от размера структуры и ее показателя преломления и равно отношению констант # для этих семейств мод:  $\frac{nD_A}{nD_B} = \frac{\#_A}{\#_B} = 1.07 \pm 0.05$ . Наилучшее соответствие наблюдается между  $\frac{\#_A}{\#_B}$  и  $\frac{\#_{WGM}}{\#_{BT}} = \frac{3\sqrt{2}}{4} = 1.06$ , на основании чего можно заключить, что семейство A образовано модами шепчущей галереи, а семейство B- модами типа "галстук-бабочка". Иллюстрации распространения данных мод приведены на вставках к рисунку 4 в).

В эксперименте также была обнаружена генерация ВГ от излучения титан-сапфирового лазера, работавшего в непрерывном режиме, от отдельной микроструктуры. При этом типичная интенсивность непрерывного изучения составляет  $10^6$  BT/см<sup>2</sup>, в то время как пиковая интенсивность накачки в фемтосекундном режиме достигает  $5 \times 10^{11}$  BT/см<sup>2</sup>. Генерация второй гармоники от источника, излучающего в непрерывном режиме, позволяет повысить спектральное разрешение с 0.7 нм (разрешение спектрометра) до 0.1 нм (спектральная ширина линии титан-сапфирового лазера в непрерывном режиме генерации с использованием интерференционного фильтра Лио). На рис. 4 г) показан спектр возбуждения ВГ отдельного микрокристалла с длиной ребра около 20 мкм при облучении излучением титан-сапфирового лазера в непрерывном режиме. Отдельные пики имеют



**Рис. 4**. а) и б) Спектры излучения ВГ, полученные при возбуждении октаэдра излучением накачки на длине волны 785 нм в различных точках фокусировки, схематично показанных на вставках. Межмодовое расстояние составляет 2.3 нм и 1.6 нм соответственно, в) Спектры возбуждения ВГ при фемтосекундной накачке с перестройкой в диапазоне 764 - 816 нм, полученные при фокусировке лазерного пучка в разных точках микроструктуры (соответствующих точкам, в которых были получены спектры с рисунков а) и б). Совпадающие моды показаны стрелками, на вставках к рисунку приведена иллюстрация распространения мод шепчущей галереи и "галстук-бабочка" в октаэдре, г) Спектр возбуждения ВГ отдельного микрооктаэдра с длиной ребра около 20 мкм при непрерывной накачке.

добротность до 900, и представляется возможным выделить моды различных поляризаций, что наблюдалось в экспериментах с одиночными сферическими микроструктурами на основе красителя DCM.

**Глава 4** «Управление параметрами резонаторных мод и свойствами нелинейно-оптического отклика микрорезонаторов».

Кинетика фотовыцветания иследована для микрорезонаторов на основе красителя DCM, резонансные свойства которых были подробно изучены в Главе 2. Зависимости интенсивности ДФЛ от плотности энергии излучения накачки могут быть описаны следующим образом. Рассмотрим нелинейно-оптический k-фотонный процесс с интенсивностью  $I^{NLO}$ , зависимость которой от интенсивности накачки является степенной функцией с показателем степени k:  $I^{NLO}(k\omega) = A \cdot I^{pump}(\omega)^k$ .

Пусть при переходе от измерения с интенсивностью накачки  $I_j$  к измерению с  $I_{j+1}$  величина A не изменяет своего значения. Таким образом,

константы  $A_{0,j}$  и  $A_{0,j+1}$  должны быть связаны следующим соотношением  $A_{0,j+1} = A(I_{j+1}, 0) = A_{0,j}e^{-\beta_j}$  (где  $\beta_j = \alpha(I_j)\Delta t$  и  $A_0 \equiv A_{0,1}$ ). Рассмотрим сначала случай, когда зависимость сигнала от интенсивности накачки измеряется при уменьшении интенсивности накачки, т.е.  $I_{j+1} = I_j - \Delta I_j$ ,  $\Delta I_j > 0$ . Получим  $\frac{\Delta y}{\Delta x} \approx k + \frac{\beta_j + \beta_{j+1}}{2\Delta I_j/I_{j+1}}$ .

В случае нарастания интенсивности накачки подобную зависимость можно получить, положив  $\Delta I_j = -|\Delta I_j|: \frac{\Delta y}{\Delta x} \approx k - \frac{\beta_j + \beta_{j+1}}{2|\Delta I_j|/I_{j+1}}$ . Несложно заметить, что если шаг изменения интенсивности накачки достаточно мал, и время усреднения велико (а значит и  $\beta_j$  тоже), то отклонение ко-эффициента наклона зависимости от ожидаемого значения k может быть произвольно большим.

Зависимости сигнала ДФЛ от значений плотности энергии излучения накачки, нормированные на значение интенсивности ДФЛ в начальный момент времени, представлены на рис. 5 а). Видно, что сигнал ДФЛ убывает со временем, при этом скорость затухания возрастает с ростом плотности излучения накачки. В первом приближении зависимость интенсивности ДФЛ от времени хорошо аппроксимируется убывающей экспоненциальной функцией с полученным параметром аппроксимации - коэффициентом затухания  $\alpha(I)$  в виде  $A(I,t) = A_0 e^{-\alpha(I)t}$ . Зависимость  $\alpha(I)$ , полученная путем аппроксимации кинетических кривых, показана на рис. 5 б). Можно увидеть, что скорость фотовыцветания медленно растет с увеличением плотности энергии излучения примерно до 14 мДж/см<sup>2</sup>, после чего наблюдается резкий рост  $\alpha$ .

На рис. 5 в) и г) показаны рассчитанные зависимости ДФЛ от плотности энергии излучения накачки (при его увеличении или уменьшении) излучения накачки для значений параметров  $|\Delta I_j|$  и  $\Delta t$ , использовавшихся в эксперименте. Зависимости, измеренные в эксперименте и рассчитанные в рамках приведенной модели, находятся в хорошем соответствии. Рассчитанные зависимости имеют изломы при тех же значениях плотности энергии излучения накачки. Пороговые значения плотности излучения, при которых наблюдается излом в данных зависимостях, также совпадают.

В разделе 4.2 рассмотрено расщепление резонаторных мод в системе из двух и более связанных микрорезонаторов. В данной работе этот эффект впервые продемонстрировано для МШГ, возбуждаемых в спектре ДФЛ. Эксперименты выполнены для двух сферических микрорезонаторов на основе "бинола" диаметром 6 и 8 мкм, находящихся на расстоянии 100 нм друг от друга. Совпадающие в пределах ширины резонансных пиков длины волн находились в диапазоне 450-470 нм. На рис. 6 а) показаны измеренные спектры МШГ за вычетом фона ДФЛ для структур диаметром 8 мкм (черная линия), 6 мкм (красная линия) и их связанной системы (синяя линия). Последнее измерение осуществлялось следующим образом: излучением с длиной волны 760 нм возбуждались моды шепчущей галереи на краю одной из микроструктур, а сбор сигнала велся из края другой микроструктуры. Результатом взаимодействия, как видно на верхней кривой, является расщепление резонансов первой микроструктуры (6 мкм) в



**Рис.** 5. а) Типичные кинетические кривые фотовыцветания, снятые при различных значениях плотности излучения накачки, б) Зависимость скорости фотовыцветания от плотности излучения накачки; в) и г) Зависимости интенсивности ДФЛ от плотности излучения накачки в двойном логариф-мическом масштабе, вычисленные.

области их перекрытия с резонансами второй микроструктуры (8 мкм). Для иллюстрации данного эксперимента около каждой кривой на рис. 6 а) добавлены изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа для изучаемой пары микроструктур, с указанием точек возбуждения (синяя стрелка) и сбора сигнала (красная стрелка).

На рисунках 6 б) и в) показаны рассчитанные методом FDTD распределения электромагнитного поля в такой же системе на длинах волн, соответствующих каждому из расщепленных максимумов, называемых также "притягивающимся" и "отталкивающимся" пиком. В "притягивающихся" модах максимумы поля в одной сфере пространственно соответствуют максимумам поля в другой сфере. Для "отталкивающихся" мод наблюдается обратная ситуация, и наблюдается пространственное соответствие максимумов и минимумов поля в двух микрорезонаторах.

В параграфе 4.3 описываются эксперименты по перестройке резонансных длин волн внешним постоянным электрическим полем. В эксперименте электрическое поле с напряженностью до E = 30 кВ/см прикладывалось вдоль прямой, соединяющей вершины октаэдра (перпендикулярно контуру распространения МШГ) (рис. 7 а). Для наблюдения эффекта сдвига резонансной длины волны вследствие электрострикции в исследуемой микроструктуре с длиной ребра около 17 мкм МШГ возбуждались



**Рис.** 6. а) Спектры МШГ, выделенные из спектра ДФЛ в связанной системе для структуры диаметром 6 мкм (красная кривая), 8 мкм (черная кривая) и их связанной системы (синяя кривая). Изображения со сканирующего электронного микроскопа на вставках иллюстрируют положение точек возбуждения (синяя стрелка) и сбора сигнала (красная стрелка), б) Распределение электромагнитного поля в "притягивающемся"и в) "отталкивающемся" максимуме.

в спектре ВГ от непрерывного излучения. Типичный спектр ВГ с узкими максимумами, соответствующими модам шепчущей галереи, распространяющимся в центральном квадратном сечении микрорезонатора, показан на рис. 7 б). Зеленым цветом выделена спектральная компонента, за сдвигом которой под действием внешнего поля производилось наблюдение.

На рис. 7 в) приведена экспериментальная зависимость спектрального сдвига резонансной длины волны от напряженности электрического поля. Видно, что данная зависимость является квадратичной, что в свою очередь является следствием эффекта электрострикции, и соответствует увеличению размера микрорезонатора в направлении приложенного поля (сжатию контура распространения МШГ). Из полученных данных также следует, что максимальный сдвиг резонансной длины волны составляет 0.18 нм (рис.7 в), при этом относительное изменение размеров (сжатие) составляет 0.05% или приблизительно 9 нм.

Заключение. В диссертационной работе методами нелинейнооптической спектроскопии и микроскопии с разрешением по поляризации экспериментально исследован отклик одиночных микрорезонаторов на основе органических материалов и их массивов.

Получены следующие основные результаты:

• экспериментально реализована схема нелинейно-оптической микро-



**Puc.** 7. а) Схема эксперимента по изучению влияния эффекта электрострикции на характеристики резонаторных мод, б) Спектр возбуждения ВГ микроструктуры их вещества UOH1 размером 17 мкм с модами шепчущей галереи (выделена мода, поведение которой изучается под действием внешнего поля), в) Зависимость спектрального сдвига резонансной длины волны от приложенного электрического поля.

скопии для исследования одиночных микрорезонаторов, пространственное разрешение которой составляет менее 1 мкм, возможна селекции по поляризации зондирующего излучения и регистрируемого сигнала;

- обнаружено увеличение (максимально в 23 раза в доступном спектральном диапазоне) интенсивности рассеянного сигнала двухфотонной люминесценции и усиление в 2 раза двухфотонного поглощения в массиве резонаторных микроструктур в виде сфер и усеченных конусов на основе красителя DCM по сравнению с однородной пленкой аналогичного состава и той же массовой толщины;
- в микрорезонаторах сферической формы на основе хирального вещества "бинол" обнаружен эффект циркулярного дихроизма двухфотонного поглощения, максимальная величина которого составляет около 6%, его спектр повторяет контур спектра линейного поглощения вещества на удвоенной частоте излучения накачки. Экспериментально показано, что дихроизм двухфотонной люминесценции имеет практически постоянную величину в диапазоне длин волн накачки 730-850 нм и составляет 12%;
- экспериментально зарегистрировано возбуждение мод шепчущей галереи с добротностью до 300 в спектрах двух- и трехфотонной люминесценции микросфер на основе красителя DCM и вещества "бинол" с диаметром до 10 мкм. Показано, что эффективность возбуждения мод разной поляризации определяется выбором области оптического возбуждения структуры и поляризацией излучения накачки;
- в системе двух связанных микрорезонаторов на основе вещества "бинол" с модами шепчущей галереи, возбуждаемыми в спектре двух-

фотонной люминесценции, наблюдается расщепление совпадающих резонаторных мод. Методом численного моделирования методом конечных разностей во временной области показано, что распределение электромагнитного поля для расщепленных спектральных максимумов имеет характерный вид "притягивающихся" и "отталкивающихся" максимумов и минимумов поля;

- продемонстрировано возбуждение мод (квази-)шепчущей галереи с добротностью до 500 в спектре двухфотонной люминесценции органических кристаллических микроструктур на основе перилена с размером до 12 мкм. Численное моделирование методом конечных разностей во временной области подтвердило возможность резонансной локализации электромагнитного поля. Пространственные положения максимумов поля, полученные в расчетах, совпадают с областями локализации нелинейного сигнала;
- экспериментально показано, что для микрокристаллов в виде октаэдров из вещества UOH1 в спектре второй гармоники происходит возбуждение резонаторных мод двух типов: мод шепчущей галереи и мод типа "галстук-бабочка", добротность которых достигает 900. Продемонстрирована возможность возбуждения резонаторных мод в спектре второй гармоники при ее возбуждении непрерывным излучением со спектральной шириной линии порядка 0.1 нм;
- показано, что максимальный сдвиг мод шепчущей галереи микрокристаллов на основе сегнетоэлектрика UOH1 с характерными размерами порядка 15-20 мкм достигается при приложении статического электрического поля с напряженностью 23 кВ/см и составляет 0.18 нм.

## Список публикаций по теме диссертации, входящих в базы данных Web of Science, Scopus, RSCI и Перечень изданий МГУ

- Two-Photon Luminescence and Second-Harmonic Generation in Organic Nonlinear Surface Comprised of Self-Assembled Frustum Shaped Organic Microlasers / D. Venkatakrishnarao, Y. S. Narayana, M. A. Mohaiddon, E. A. Mamonov, N. V. Mitetelo, I. A. Kolmychek, A. I. Maydykovskiy, V. B. Novikov, T. V. Murzina, R. Chandrasekar // Advanced Materials - 2017. Vol. 29. no. 15. - P. 1605260-1605266 (IF=30.85).
- Nonlinear optical effects in organic microstructures / V. B Novikov., E. A. Mamonov, D. A. Kopylov, N. V. Mitetelo, D. Venkatakrishnarao, Y. S. L. V. Narayana, R. Chandrasekar, T. V. Murzina // Proceedings of SPIE 2017. Vol. 10228. P. 102280J1-102280J8 (IF=0.45).
- 3. Chiral organic photonics: self-assembled microresonators for an enhanced circular dichroism effect in the non-linear optical signal / D.

Venkatakrishnarao, C. Sahoo, E. A. Mamonov, V. B. Novikov, N. V. Mitetelo, S. R. G. Naraharisetty, T. V. Murzina, R. Chandrasekar // *Journal of Materials Chemistry C* - 2017. Vol. 5. no. 47. - P. 12349-12353 (IF=6.63).

- Whispering gallery modes in two-photon fluorescence from spherical DCM dye microresonators / E. A. Mamonov, A. I. Maydykovskiy, N. V. Mitetelo, D. Venkatakrishnarao, E. Chandrasekar, T. V. Murzina // Laser Physics Letters - 2018. Vol. 15. no. 3. - P. 035401-035404 (IF=2.02).
- Chirality-Controlled Multiphoton Luminescence and Second-Harmonic Generation from Enantiomeric Organic Micro-Optical Waveguides / N. Mitetelo, D. Venkatakrishnarao, J. Ravi, M. Popov, E. Mamonov, T. Murzina, R. Chandrasekar // Advanced Optical Materials - 2019. Vol. 7. no. 11. - P. 1801775-1801781 (IF=9.93).
- Laser Intensity-Dependent Nonlinear-Optical Effects in Organic WGM Cavity Microstructures / M. Popov, E. Mamonov, N. Mitetelo, K. Zhdanova, J. Ravi, R. Chandrasekar, T. Murizina // Optics Letters -2020. Vol. 45. no. 16. - P. 4622-4625 (IF=3.78).
- Chirality driven effects in multiphoton excited whispering gallery mode microresonators prepared by a self-assembly technique / N. Mitetelo, M. Popov, E. Mamonov, A. Maydykovskiy, D. Venkatakrishnarao, J. Ravi, R. Chandrasekar, T. Murzina // Laser Physics Letters - 2020. Vol. 17. no. 3. - P. 036201-036208 (IF=2.02).
- Ambient Pressure Sublimation Technique Provides Polymorph-Selective Perylene Nonlinear Optical Microcavities / V. V. Pradeep, N. Mitetelo, M. Annadhasan, M. Popov, E. Mamonov, T, Murzina, R. Chandrasekar // Advanced Optical Materials - 2020. Vol. 8. no. 1. - P. 1901317-1901323 (IF=9.93).

#### Список использованной литературы

- [1] Clark J., Lanzani G. Organic photonics for communications // Nature photonics. 2010. Vol. 4, no. 7. P. 438.
- [2] Williams D. J. Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities // Angewandte Chemie International Edition in English. - 1984. - Vol. 23, no. 9. - Pp. 690-703.
- [3] Schön J., Kloc C., Dodabalapur A., Batlogg B. An organic solid state injection laser // Science. 2000. Vol. 289, no. 5479. Pp. 599-601.
- [4] Mas-Torrent M., Rovira C. Role of molecular order and solid-state structure in organic field-effect transistors // Chemical reviews. - 2011. - Vol. 111, no. 8. - Pp. 4833-4856.

- [5] Tyan Y.-S. Organic light-emitting-diode lighting overview // Journal of Photonics for Energy. 2011. Vol. 1, no. 1. P. 011009.
- [6] Forrest S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic // Nature. — 2004. — Vol. 428, no. 6986. — Pp. 911–918.
- [7] Wang X., Feng J., Bai Y., Zhang Q., Yin Y. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures // Chemical reviews. 2016. Vol. 116, no. 18. Pp. 10983-11060.
- [8] Ilchenko V. S., Maleki L. Novel whispering-gallery resonators for lasers, modulators, and sensors // Laser Resonators IV / International Society for Optics and Photonics. — Vol. 4270. — 2001. — Pp. 120–130.
- [9] Wu X., Wang Y., Chen Q., Chen Y.-C., Li X., Tong L., Fan X. High-q, low-mode-volume microsphere-integrated fabry-perot cavity for optofluidic lasing applications // Photonics Research. – 2019. – Vol. 7, no. 1. – Pp. 50–60.
- [10] Derkachova A., Kolwas K. Size dependence of multipolar plasmon resonance frequencies and damping rates in simple metal spherical nanoparticles // The European Physical Journal Special Topics. - 2007. - Vol. 144, no. 1. - Pp. 93-99.
- [11] Wei G.-Q., Wang X.-D., Liao L.-S. Recent advances in organic whispering-gallery mode lasers // Laser & Photonics Reviews. - 2020. -Vol. 14, no. 11. - P. 2000257.
- [12] Ren M.-L., Liu W., Aspetti C. O., Sun L., Agarwal R. Enhanced secondharmonic generation from metal-integrated semiconductor nanowires via highly confined whispering gallery modes // Nature communications. — 2014. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 1–8.
- [13] Su J. Label-free biological and chemical sensing using whispering gallery mode optical resonators: past, present, and future // Sensors. — 2017. — Vol. 17, no. 3. — P. 540.
- [14] Gorodetskii M., Demchenko Y. A., Zaitsev D., Krutikov V., Zolotarevskii Y. M., Lyaskovskii V. High-q factor optical whisperinggallery mode microresonators and their use in precision measurements // Measurement Techniques. - 2015. - Vol. 57, no. 12. - Pp. 1386-1395.
- [15] Whitesides G. M., Grzybowski B. Self-assembly at all scales // Science. -2002. Vol. 295, no. 5564. Pp. 2418-2421.
- [16] Annadhasan M., Agrawal A. R., Bhunia S., Pradeep V. V., Zade S. S., Reddy C. M., Chandrasekar R. Mechanophotonics: Flexible single-crystal organic waveguides and circuits // Angewandte Chemie International Edition. — 2020. — Vol. 59, no. 33. — Pp. 13852–13858.

- [17] Sun C.-L., Gao Z., Teng K.-X., Niu L.-Y., Chen Y.-Z., Zhao Y. S., Yang Q.-Z. Supramolecular polymer-based fluorescent microfibers for switchable optical waveguides // ACS applied materials & interfaces. — 2018. — Vol. 10, no. 31. — Pp. 26526–26532.
- [18] Taniguchi H., Fujiwara T., Yamada H., Tanosaki S., Baba M. Whisperinggallery-mode dye lasers in blue, green, and orange regions using dye-doped, solid, small spheres // Applied physics letters. — 1993. — Vol. 62, no. 18. — Pp. 2155–2157.
- [19] Tomazio N. B., Sciuti L. F., de Almeida G. F., De Boni L., Mendonca C. R. Solid-state random microlasers fabricated via femtosecond laser writing // Scientific Reports. - 2018. - Vol. 8, no. 1. - Pp. 1-6.
- [20] Two photon versus one photon fluorescence excitation in whispering gallery mode microresonators / C. Pastells, M.-P. Marco, D. Merino, P. Loza-Alvarez, L. Pasquardini, L. Lunelli, C. Pederzolli, N. Daldosso, D. Farnesi et al. // Journal of Luminescence. — 2016. — Vol. 170. — Pp. 860–865.
- [21] Ioppolo T., Ötügen M. V. Pressure tuning of whispering gallery mode resonators // JOSA B. 2007. Vol. 24, no. 10. Pp. 2721-2726.
- [22] Guan G., Arnold S., Otugen V. Temperature measurements using a microoptical sensor based on whispering gallery modes // AIAA journal. – 2006. – Vol. 44, no. 10. – Pp. 2385–2389.
- [23] Guo W.-H., Huang Y.-Z., Lu Q.-Y., Yu L.-J. Whispering-gallery-like modes in square resonators // IEEE journal of quantum electronics.— 2003.—Vol. 39, no. 9.— Pp. 1106–1110.