

TARTU ÜLIKOOL

LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Füüsika Instituut

Elizaveta Dmitrijeva

**Fabry-Pérot tüüpi resonatorite valmistamine,
karakteriseerimine ja rakendamine tugevseotud
süsteemide uurimisel**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad:

TÜFI mikro- ja nanooptika kaasprofessor Siim Pikker

TÜFI kaasprofessor Taavi Repän

Tartu 2024

Fabry-Pérot tüüpi resonatorite valmistamine, karakteriseerimine ja rakendamine tugevseotud süsteemide uurimisel

Fabry-Pérot tüüpi resonatorid on üldlevinud optilised süsteemid, mis on laialdaselt kasutuses nii teaduses, meditsiinis kui ka tööstuses. Muuhulgas sobivad sellised resonatorid tugevseotud süsteemide füüsika uurimiseks. Tugevseotud süsteemideks nimetatakse optikas süsteeme, kus valguse ja aine tugeva interaktsiooni käigus tekkivad uued hübriidseisundid nimega polaritonid. Käesoleva töö eesmärk oli tutvuda Fabry-Pérot (FP) resonatorite tööpõhimõttega ja nendel resonatoritel baseeruvate optiliste tugevseotud süsteemide füüsikaga. Valmistada ja kasutada FP resonatoreid tugevseotud resonator-värvaine süsteemides toimuvate protsesside uurimiseks, ehitada uus eksperimentaalne mõõteseade nn tagumise fokaaltasandi spektromeeter mikroskoobi Olympus BX51 baasil. Arendatud mõõteseadet kasutati FP resonatorite ja tugevseotud süsteemide dispersiooni karakteriseerimiseks. Muuhulgas võrreldi saadud tulemusi juba varem arendatud goniomeetrilise spektromeetri tulemustega. Võrdlustulemuste baasil analüüsiti goniomeetrilise spektromeetri ja tagumise fokaaltasandi spektromeetri eeliseid ja puudusi. Näidati, et tagumise fokaaltasandi spektromeetriga saab uurida mikroskoopilisi tugevseotud resonatoreid, mis seni oli goniomeetrilise spektromeetri puhul võimatu. Lisaks sellele, demonstreeriti, et ehitatud tagumise fokaaltasandi spektromeeter võimaldab mõõta ja iseloomustada polaritonide kiiruslikke protsesse, luminesentsi, ergastuse dünaamikat ja võimalik, et ka mõõta nn eksitonreservuaari ja selle spektraalset kuju.

Märksõnad: Fabry-Pérot tüüpi resonator, tugevseotud süsteem, polariton, eksitonreservuaar, goniomeeter, tagumise fokaaltasandi spektromeeter, mikroosakesed

CERS: P200 – elektromagnetism, optika, akustika; P260 – Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magnetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia

Fabrication, characterization and application of Fabry-Pérot type resonators in the study of strong coupled systems

Fabry-Pérot type resonators are standard optical systems widely used in science, medicine and industry. Such resonators are also suitable for studying the physics of strongly coupled systems. Strongly coupled systems are systems in optics where new hybrid states called polaritons arise during the strong interaction of light and matter. This work aimed to familiarise with the working principle of Fabry-Pérot (FP) resonators and the physics of optical strongly coupled systems based on these resonators. To manufacture and use FP resonators to study the processes occurring in strongly coupled resonator-dye systems, to build a new experimental measuring device called a back focal plane spectrometer based on the Olympus BX51 microscope. The developed measurement device was used to characterise the dispersion of FP resonators and strongly coupled systems. Among other things, the obtained results were compared with the results of the previously developed goniometric spectrometer. The advantages and disadvantages of the goniometric and Fourier plane spectrometer were analysed based on the comparison results. It was shown that microscopic strongly coupled resonators can be studied with a back focal plane spectrometer, which was previously impossible with a goniometric spectrometer. In addition, it was demonstrated that the constructed back focal plane spectrometer allows measuring and characterising the radiative processes of polaritons, luminescence, excitation dynamics and possibly also measuring the so-called exciton reservoir and its spectral shape.

Keywords: Fabry-Pérot type resonator, strong coupled system, polariton, exciton reservoir, spectrometer-goniometer, back focal plane spectrometer, microparticles

CERS: P200 – Electromagnetism, optics, acoustics; P260 – Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy

Sisukord

1. Sissejuhatus	7
1.1. Teematika olulisus.....	7
1.2. Töö eesmärk	7
1.3. Autori osa töös	8
2. Valdkonna ülevaade	10
2.1. Teoreetilised alused.....	10
2.1.1. Efektiivne murdumisnäitaja	10
2.1.2. Lainevektor.....	10
2.2. Fabry-Pérot tüüpi resonator	11
2.2.1. Fabry-Pérot tüüpi resonatori ehitus	11
2.2.1. Fabry-Pérot tüüpi resonatori dispersioon	13
2.3. Tugevseotud seisund	15
2.3.1. Klassikaline kirjeldus	15
2.3.2. Kvantmehaaniline kirjeldus.....	17
2.3.3. Eksitonreservuaar	20
3. Metoodika.....	21
3.1. Vurrkatmise meetod	21
3.1.1. Teoreetilised alused.....	21
3.1.2 Vurrkatmise protsessi kirjeldus	23
3.1.3. Vurrkatmisel tekkivad defektid	24
3.2. Magnetronpihustamine.....	24
3.2.1. Magnetronpihustamise üldised alused	24

3.2.2. Magnetronpihustamise tööpõhimõte	25
3.2.3. Magnetronpihustamise etapid	26
3.3. Mikroskoobid	26
3.4. Goniomeetiline spektromeeter	28
3.5. Tagumise fokaaltasandi spektromeeter	29
3.5.1. Mõõteseadme disain	30
3.5.2. Kasutajaliides	32
3.6. Fabry-Pérot tüüpi resonatorite ettevalmistamine.....	34
3.6.1. Metall kui peegelduv pind.....	34
3.6.2. Lahuste ettevalmistamine	34
3.6.3. Värvaine sisaldus lahustes.....	35
3.7. Mikropeeglite süntees	35
3.7.1. Kulla mikroosakeste süntees	35
3.7.2. Hõbeda mikroosakeste süntees.....	36
3.8. Tarkvara	36
4. Tulemuste analüüs.....	37
4.1. Peegeldumis-, läbilaskvus- ja neeldumisspektrid.....	37
4.2. Luminesentsispektrid.....	43
4.3. Ekstionreservuaari võimaliku dünaamika uurimine.....	46
4.4. Kilede paksused.....	49
4.5. Iseorganiseeruvad Casimiri mikroresonaatorid.....	49
4.5.1. Tagumise fokaaltasandi spektrometriga mõõdetud mikroresonaatorid.....	50
Kokkuvõte	52
Kasutatud allikad.....	54
Lisad	58
Lisa 1. Mikroskoobi jaoks vajalikud komponendid	58
Lisa 2. Ülekandemaatriksi meetod	62

Lisa 3. Kulla mikroosakese pilt.....	64
Lisa 4. Hõbeda mikroosakese pilt	65
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	66

1. Sissejuhatus

1.1. Teematika olulisus

Fabry-Pérot (FP) tüüpi resonatorid on üldlevinud optilised süsteemid, mis on laialdaselt kasutuses nii teaduses, meditsiinis kui ka tööstuses. Neid kasutatakse optilistes sensorites, interferomeetrites, optilistes filtrites, laserites ja optilistes spektromeetrites. Muuhulgas sobivad sellised resonatorid tugevseotud süsteemide (TSS) füüsika uurimiseks.

Tugevseotud süsteemideks nimetatakse süsteeme, kus valguse ja aine tugeva vastastikmõju käigus tekkivad uued hübriidseisundid nimega polaritonid. Polaritonid on hübriidseisundid, millel on nii valguse kui ka aine ergastuse omadused ja need pakuvad suurt teaduslikku huvi seoses potentsiaalsete rakendustega. Fabry-Pérot (FP) tüüpi resonatoreid kasutatakse tugevseotud süsteemide uurimiseks alates eelmise sajandi keskpaigast.^{1,2} Muuhulgas kirjeldas Agranovitš teoreetiliselt orgaaniliste molekulidega tugevseotud seisundit aastal 1997 ja aasta hiljem toimus esimene dokumenteeritud katse orgaaniliste molekulidega toatemperatuuril.^{3,4}

TSS füüsikalise sisu uurimissuund on praegu füüsikas, keemias ja materjaliteaduses ülioluline ja suure teadusliku tähelepanu all.⁵⁻¹¹ Tugevseotud süsteemide uurimisteema teeb oluliseks selle suur potentsiaalne rakenduslik tähtsus, millelt oodatakse uusi tehnoloogilisi arenguid optikas ja fotofüüsikas, fotokeemias, kvantmehaanikas, polaritonkeemias (polaritonide poolt modifitseeritud keemilised protsessid), vesiniku tehnoloogiates, toatemperatuurse Bose-Einsteini kondensatsiooni protsessi uurimises ja kasutuses.¹²⁻¹⁷

Väga suure teadusliku tähtsusega on polaritonide ja nn eksitonreservuaari roll TSS toimuvate energia ülekande protsessides ja ergastuste dünaamikas, millel on suur fundamentaalne tähtsus uute rakendamiste arendamises.

1.2. Töö eesmärk

Käesoleva töö käigus tutvuti Fabry-Pérot tüüpi resonatorite tööpõhimõttega ning nendel resonatoritel baseeruvate optiliste tugevseotud resonator-värvaine süsteemide füüsikaga. Selle uurimistöö pea eesmärgiks oli nendes tugevseotud süsteemides tekkivate

polaritonseisundite uurimine. Eesmärgiks oli ka valmistada ja kasutada erinevaid FP tüüpi resonatoreid tugevseotud resonator-värvaine süsteemides ning ehitada ja seadistada uus eksperimentaalne mõõteseade nn tagumise fokaaltasandi spektromeeter mikroskoobi Olympus BX51 baasil. Arendatud mõõteseadet kasutati FP tüüpi resonatorite ja tugevseotud süsteemide dispersiooni karakteriseerimiseks. Muuhulgas oli eesmärgiks võrrelda saadud tulemusi juba varem arendatud goniomeetersüsteemi tulemustega¹⁸. Võrdlustulemuste baasil tuli töö autoril analüüsida goniomeetrilise spektromeetri ja tagumise fokaaltasandi spektromeetri eeliseid ja puudusi.

Resonaatorite valmistamise ja analüüsi käigus tuli autoril õppida erinevaid füüsikalisi mõõtmismeetodeid nagu elektronmikroskoopia (pinna struktuuri ja morfoloogia uurimiseks), aatomjõumikroskoopia (kile paksuse ja struktuuri mõõtmiseks), optiline mikroskoopia ja nurgast sõltuvate spektroskoopiliste mõõtmiste meetodid (peegeldumine, läbilaskvus, neeldumine ja luminesents).

Lõputöö üheks süvateaduslikuks uurimisküsimuseks on, millele loodetakse vastust leida: kas sellistes tugevseotud-resonaatorsüsteemides on võimalik tuvastada eksitonreservuaari spektraalne kuju. Vastuse saamiseks viidi läbi eksperimente, et välja selgitada, kas sellise tugevseotud süsteemi nurgast sõltuva luminesentskiirguse jagatis nurgast sõltuva läbilaskvusega on interpreteeritav kui tumedate eksitonide jaotus ja kas seal on iseloomulikke tunnuseid, mis võimaldaks seda käsitleda, kui eksitonreservuaari.

1.3. Autori osa töös

Käesoleva töö käigus tutvus autor Fabry-Pérot tüüpi resonatorite ja tugevseotud süsteemidega, õppis FP tüüpi resonatorite valmistamise ja karakteriseerimise meetodeid, kasutades nii stabiilseid pihustatud peegelkilesid kui ka lahusest peale kantud mikropeegleid. Samuti on autori panus antud töös uue tagumise fokaaltasandi spektromeetri ehitamisse ja seadistamisse ning tugevseotud resonator-värvaine süsteemide karakteriseerimine erinevate mõõtesüsteemide abil. Autor teostas ka saadud andmete analüüsi ja visualiseerimise tarkvaraga Origin Pro ning võrdluse teoreetilise mudeliga, kasutades ülekandemaatriksi meetodit (TMM) ja veebipõhist kilede optilisi omaduste arvutamise rakendust [Filmetrics.com](https://www.filmetrics.com) veebilehel¹⁹.

Tagumise fokaaltasandi spektromeeter oli kasutusvalmis alates 2023. aasta oktoobrist ning sellest ajast alates on autor läbi viinud erinevaid katseid tugevseotud süsteemide uurimiseks. Seade on leidnud kasutuse ka teistes uurimistöödes, näiteks mõõtsid tšehhi kolleegid selle seadmega mustade metallkilede hajumisspektreid, austraalia kolleeg mõõtis sellel seadmel

laseriga valmistatud läätsesid ja tegi selle abil pilte, et hiljem arvutada läätsede fookuskaugust ja edaspidiseks karakteriseerimiseks.

Kogu töö on toimunud juhendajate ning kolleegide kaasaitamisel ning juhendamisel. Tööd vormistati Pärnu Koidula Gümnaasiumi juhendi järgi, võttes arvesse Tartu Ülikooli lõputöödele esitatud nõudeid²⁰.

2. Valdonna ülevaade

Käesolevas peatükis kirjeldatakse lõputöö üldiseid teoreetilisi aluseid, mille põhiline eesmärk on anda ülevaade töös kasutatud tähistustest ja mõistetest. Tutvustatakse Fabry-Pérot tüüpi resonatoreid, nende ehitust ja rakendust. Peatükk 2.3 annab ülevaate tugevseotud seisundist, polaritonidest ja eksitonreservuaarist.

2.1. Teoreetilised alused

2.1.1. Efektiivne murdumisnäitaja

Keskkonna murdumisnäitaja on vaakumis leviva valguse kiiruse ja selles keskkonnas leviva valguse kiiruse suhe, mida saab kirjeldada valemiga

$$n = \frac{c}{v}, \quad (1)$$

kus c – on valguse kiirus vaakumis ja v – valguse kiirus mingis keskkonnas.

Efektiivne murdumisnäitaja on murdumisnäitaja, mis sõltub mitte ainult lainepikkusest, vaid ka valguse levimisviisist/moodist. See sõltub peamiselt lainepikkuse füüsilistest mõõtmistest, mis piiravad valguse levikut.²¹ Efektiivset murdumisnäitajat saab defineerida kui valguse kiiruse vaakumis ja moodi kiiruse suhet. Olgu z -suund fikseeritud ja valgus levib x -telje suunas, seega saab kirjutada efektiivset murdumisnäitajat järgmiselt

$$n_{eff} = \frac{c}{v_x} = \frac{\lambda_0 v}{\lambda v} = \frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{\frac{2\pi}{k}}{\frac{2\pi}{k_x}} = \frac{k_x}{k}, \quad (2)$$

kus λ_0, λ – lainepikkused, v – sagedus, k – lainvektor, k_x – lainvektori x -telje suunaline komponent.

2.1.2. Lainvektor

Lainvektor on vektor, mis iseloomustab laine levikut ruumis ja on alati risti lainefrondiga. Lainvektori abil saab kirjeldada laine leviku suunda, faasi ja polarisatsiooni, mille põhjal on võimalik optimeerida optilisi seadmeid nagu läätsed ja fiibrid. Isotroopses keskkonnas ühtib

lainevektori suund laine liikumise suunaga, kuid anisotroopses keskkonnas kirjeldab energia leviku suunda Poyntingi vektor, mis on kirjeldatav elektrivälja ja magnetvälja ristkorrutisega

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad (3)$$

kus \mathbf{E} – elektriväli ja \mathbf{B} – magnetväli.

Lainevektori suurust kirjeldab lainearv, mida saab väljendada valemiga

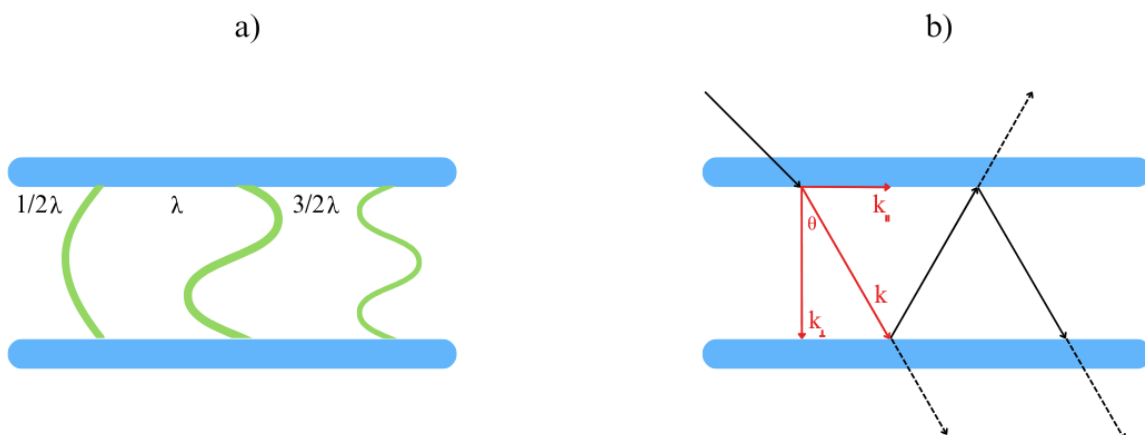
$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (4)$$

kus λ – lainepikkus.

2.2. Fabry-Pérot tüüpi resonator

Fabry-Pérot tüüpi resonator on optiline seade, mis suunab ja võimendab valgust lainepikkusest või sagedusest sõltuval viisil, luues optilise resonantsi efekti. Fabry-Pérot tüüpi resonator on põhimõtteliselt optiline õõnsus, mis koosneb kahest paralleelsest peegeldavast pinnast (peeglist), mis kontsentreerib valguse läbi mitmekordse peegeldumise. Resonantstingimus tekib siis, kui optiline teepikkus peeglite vahel on täisarvukordne poollainepikkus, põhjustades konstruktiivse interferentsi ja võimaldades kindlatel lainepikkustel kõrge efektiivsusega resonatorit läbida või sellelt peegelduda. Fabry-Pérot tüüpi resonatorit kasutatakse laialdaselt selle võime tõttu täpselt kontrollida ja mõõta lainepikkusi.

2.2.1. Fabry-Pérot tüüpi resonatori ehitus

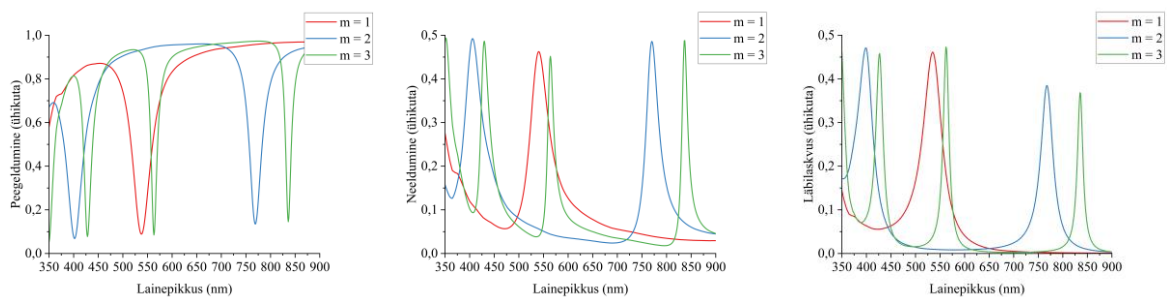


Joonis 1. a) Fabry-Pérot tüüpi resonatori tekkivate moodide skeem, b) Lainevektori ja selle paralleel- ning ristkomponendi skeem Fabry-Pérot tüüpi resonatoris.

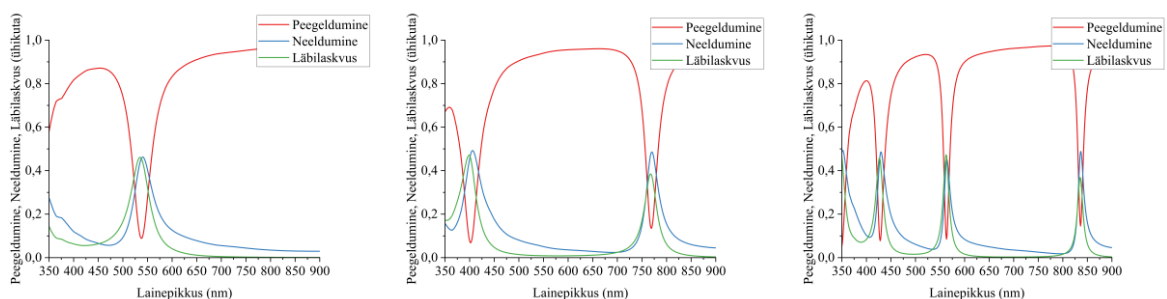
Fabry-Pérot resonaatorite tööpõhimõtte seisneb selles, et kahe peegeldava pinna vahele võib tekkida valguse seisulaine. Seisulaine saab tekitada, kui vähemalt üks peegelpindadest on valgusele osaliselt läbipaistev ja resonaatorile langev valgus saab resonaatorisse siseneda. Selle tulemusena tekivad peegeldused nii ühelt kui teiselt peegelduvalt pinnalt ja peegelduvate lainete interferentsi tõttu tekib seisulaine, mille lainepikkus saab olla

$$m \frac{\lambda}{2}, \quad (5)$$

kus $m = 1, 2, 3 \dots$ on naturaalarv ja λ on peale langev lainepikkus, nagu on näidatud joonisel 1a. Sellisel resonaatoril tekivad peegeldumis-, neeldumis- ja läbilaskvusspektris iseloomulikud miinimumid ja maksimumid (Joonis 2 ja Joonis 3).²²



Joonis 2. Peegeldumis-, neeldumis-, ja läbilaskvusspektrid kolme erineva järgu korral, kui $m = 1, 2, 3$. Spektrid on simuleeritud veebipõhise rakendusega veebilehel Filmetrics.com¹⁹. Selleks koostati lihtne mudel, mis koosnes õhust, hõbedakihi, klaasist (BK7), hõbedakihi ja õhust. Mõlema hõbedakihi paksus oli iga simulatsiooni korral 30 nm. Erineva järguga spektrid olid saadud klaasikihi paksust muutes. Klaasi paksus oli 120 nm, 200 nm ja 500 nm vastavalt esimese, teise ja kolmanda moodi järgule.



Joonis 3. Peegeldumis-, neeldumis-, ja läbilaskvusspektrid kolme erineva järgu korral, kui $m = 1, 2, 3$. Spektrid on simuleeritud veebipõhise rakendusega veebilehel Filmetrics.com¹⁹. Mudeli struktuur on sama nagu joonisel 2.

Optiline teepikkus on kaugus, mille läbiks valguline liikumisel vaakumist ühest punktist teise. Fabry-Pérot tüüpi resonaatori optiline teepikkus on arvu m ja poollainepikkuse korrutis, mis on võrdne efektiivse murdumisnäitaja ja resonaatori peeglite vahelise kauguse korrutisega

$$n_{eff}L_c = m \frac{\lambda}{2}, \quad (6)$$

kus n_{eff} – efektiivne murdumisnäitaja, L_c – kaugus peeglite vahel, m – naturaalarv, λ – lainepikkus.

Resonaatori moodi energia E_c on nurgast θ sõltuv suurus, mida saab kirjeldada efektiivse murdumisnäitaja ja laineleviku vektoritega (Joonis 1b)²³:

$$E_c = \frac{\hbar c}{n_{eff}} \sqrt{k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2}, \quad (7)$$

kus \hbar – Plancki nurkkonstant, c – valguse kiirus, n_{eff} – efektiivne murdumisnäitaja, k_{\perp} – resonaatori peeglitega ristisuunaline lainevektori komponent

$$k_{\perp} = n_{eff} \frac{m\pi}{\lambda} = \frac{m\pi}{L_c} \quad (8)$$

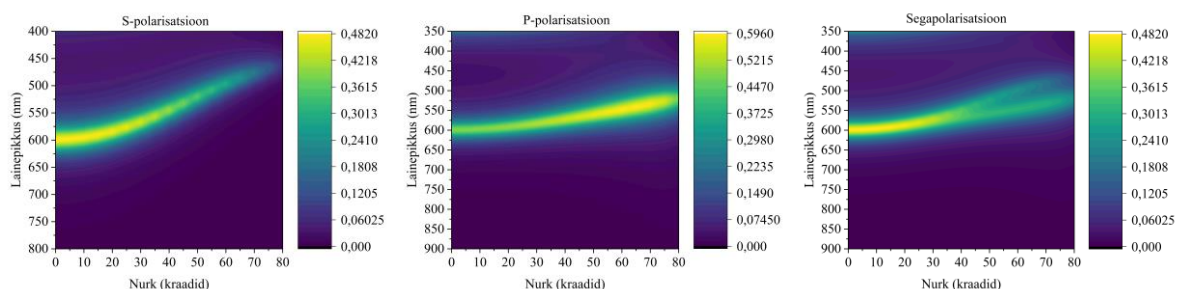
ja k_{\parallel} – resonaatori peeglitega paralleelsuunaline lainevektori komponent:

$$k_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (9)$$

Resonaatori moodi energia nurgasõltuvuse mõõtmiseks on vaja sobilikku mõõteseadet, millest räägitakse peatükis 3.5.

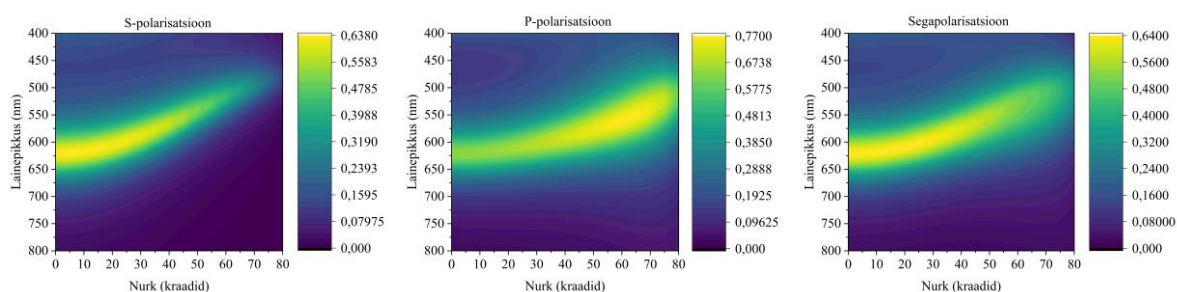
2.2.1. Fabry-Pérot tüüpi resonaatori dispersioon

Fabry-Pérot resonaatorite dispersioon (resonantsi energia ja resonatorile langeva valguse nurgasõltuvus) on tundlik peegeldavate pindade ja nende vahel paikneva kihi paksuse ja valguse polarisatsiooni suhtes. Kui tegemist on S-polariseeritud valgusega, siis dispersioon meenutab rohkem parabolset kuju ning suuremate nurkade puhul liigub dispersioon järsemalt lühematele lainepikkustele võrreldes P-polariseeritud valgusega. Joonisel 4 simuleeritud süsteemi on P-polariseeritud valguse korral dispersiooni kõver ka pikem. Segapolarisatsiooni juhul lõheneb dispersioon suuremate nurkade juures ning dispersiooni kõver natukene pakseneb.



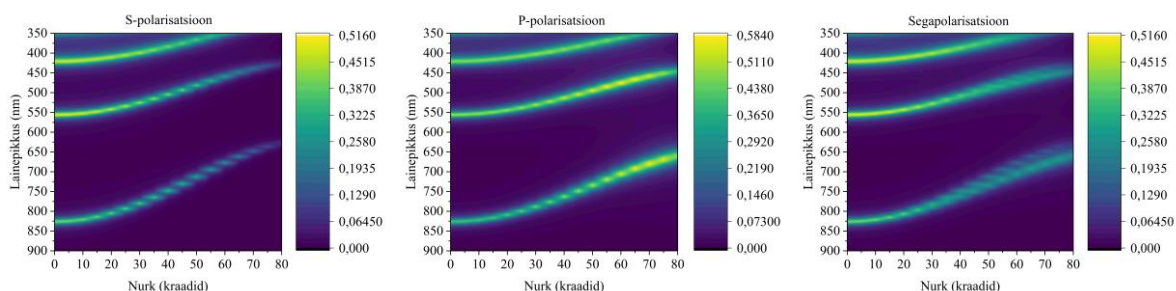
Joonis 4. Fabry-Pérot resonaatori läbilaskusspekter S-, P- ja segapolarisatsiooni korral. Spektrid olid simuleeritud Filmetrics.com veebirakenduses¹⁹. Selleks koostati mudel, mis koosnes õhust, hõbedakihist, polüeteeni kihist, hõbedakihist ja klaasist (BK7). Mõlema hõbedakihi paksus oli iga simulatsiooni korral 30 nm ning polüeteeni paksuseks oli 145 nm.

Kui peegeldavate pindade kiht on õhem ja peeglid on läbipaistvamad, siis dispersioon graafik pakseneb, mis on märk madala hüveteguriga resonaatorist. P-polariseeritud valguse korral on näha ka dispersiooni paksenemist intensiivsuse kasvu suuremate nurkade juures. S-polariseeritud valguse korral on resonants intensiivsem väiksemate nurkade juures. Segapolarisatsiooni korral on dispersiooni lõhenemine praktiliselt nähtamatu, kuid võib märgata, et kõver hõlmab nii S- kui ka P-polariseeritud valguse omadusi.



Joonis 5. Fabry-Pérot resonaatori läbilaskusspekter S-, P- ja segapolarisatsiooni korral. Selleks koostati mudel, mis koosnes õhust, hõbedakihist, polüeteeni kihist, hõbedakihist ja klaasist (BK7). Mõlema hõbedakihi paksus oli selle simulatsiooni korral 20 nm ning polüeteeni paksus oli 145 nm.

Kui muuta peegeldavate pindade vahel asuva kihi paksust, siis tekib spektrisse mitu resonantset moodi, mis asuvad erinevatel lainepikkustel ning kõik omadused, mis kehtisid ühe moodi kohta erineva polarisatsiooni korral säilivad.



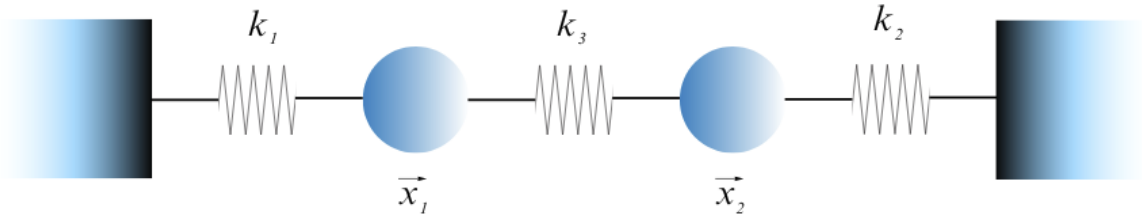
Joonis 6. Fabry-Pérot resonaatori läbilaskusspekter S-, P- ja segapolarisatsiooni korral. Selleks koostati mudel, mis koosnes õhust, hõbedakihist, polüeteeni kihist, hõbedakihist ja klaasist (BK7). Mõlema hõbedakihi paksus oli iga simulatsiooni korral 30 nm ning polüeteeni paksus oli 500 nm.

2.3. Tugevseotud seisund

Optikas on tugevseotud seisundit võimalik kirjeldada kui valguse ja aine tugevat interaktsiooni (vastastikmõju), mille käigus, interakteerub resonantne elektromagnetväli tugevalt aine ergastusega (nt. eksitonid, foononid, plasmonid) ja tekitavad uued hübriidseisundid/osakesed ehk polaritonid. Polaritonid on segu elektromagnetlainetest ja aine (kvaasi)osakestest ning neil võivad säilida mõlema komponendi omadused. Selline olek saab tekkida siis, kui valguse ja aine vahelise interaktsiooni kiirus (energia ülekande elektromagnetväljalt aine ergastusele ja vastupidi) g on suurem, kui mistahes muu valguse ja keskkonna vahel toimuva interaktsiooni kiirusest. Resonaatoris olev resonantne elektriväli/footon nõrgeneb kiirgumise ja neeldumise kaudu kiirusega κ ja aine ergastus relakseerub/kaob kiirusega γ . Tugevseotud seisund on saavutatud siis, kui seda tüüpi kaod on väikesed/aeglased võrreldes energia ülekande kiirusega ja on täidetud tingimus $g > (\gamma, \kappa)$.²⁴

2.3.1. Klassikaline kirjeldus

Mudelina sobivad tugevseotud süsteemide kirjeldamiseks kaks mittesumbuvat seotud harmoonilist ostsillaatorit, mille massid on m_1 ja m_2 , vedru jäikustegurid on k_1 ja k_2 ja nad võnguvad nurksagedustega ω_1 ning ω_2 . Ostsillaatorite vastastikmõju kirjeldamiseks kasutatakse kolmandat vedrut, mis ühendab kahte ostsillaatorit. See viib perioodilisele energia vahetusele ostsillaatorite vahel. Selle tulemusena ei saa kahte ostsillaatorit kirjeldada iseseisvate üksustena ja süsteemi liikumist võib kirjeldada kolmanda vedru konstandi k_3 interaktsiooniga (Joonis 7).



Joonis 7. Tugevseotud süsteemi klassikaline mudel. Kaks mittesumbuvat harmoonilist ostsillaatorit, mille vedrude jäikustegurid on k_1 ja k_2 on seotud kolmanda vedruga, mille jäikustegur on k_3 .

Sellist süsteemi saab kirjeldada kahe teist järku diferentsiaalvõrrandiga:

$$m_1 \ddot{x}_1 + k_1 x_1 + k_3 (x_1 - x_2) = 0 \quad (10)$$

$$m_2 \ddot{x}_2 + k_2 x_2 - k_3 (x_1 - x_2) = 0, \quad (11)$$

kus indeksid 1 ja 2 vastavad kahele eraldi ostsillaatorile ja x on hälve tasakaaluasendist. Selle võrrandisüsteemi lahendamiseks otsitakse homogeeniseid funktsioone $x_i = x_i^0 e^{-i\omega_{\pm}t}$, kus ω_{\pm} on uued omavõnkesagedused. Tulemuseks on karakteristlik võrrand²⁵:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[\omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 4\Gamma^2 \omega_1 \omega_2} \right], \quad (12)$$

kus

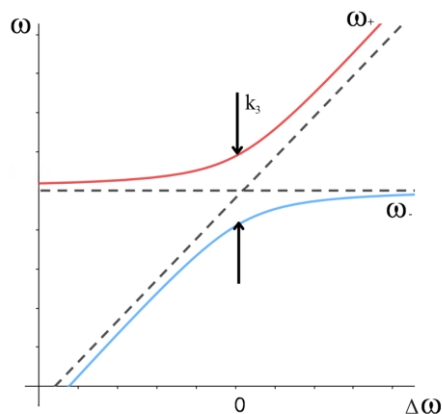
$$\omega_{1,2} = \sqrt{\frac{k_{1,2} + k_3}{m_{1,2}}} \quad (13)$$

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\frac{k_3}{m_1}} \sqrt{\frac{k_3}{m_2}}}{\sqrt{\omega_1 \omega_2}} \quad (14)$$

Tugeva seostuse tunnuseks on ristumist vältiv käitumine (*anticrossing behavior*), mida on näha võrrandisüsteemi lahendist ja joonisel 8 ning seda kirjeldab võrrand

$$\omega_+ - \omega_- = \Gamma \quad (15)$$

Juhul, kui $\Gamma \propto k_3$, suureneb lõhenemine vastastikmõju tugevnemisega (vedru jäikuse kasvuga).



Joonis 8. Kahe seotud ostsillaatori võnkemoodide käitumine sõltuvalt vastastikmõju tugevusest. Kui nende vahel on nõrk vastastikmõju $k_3 = 0$, siis ostsillaatorid interakteeruvad resonantssagedustel nõrgalt (nt. valgus neeldub aines). Kui nende vahel on tugevam vastastikmõju $k_3 > 0$, siis tekivad hübriidmoodid ja võnkemoodid omavahel tõukuvad.

Ülal ignoreeritakse ühendatud ostsillaatorite sumbumist. Selle sisse toomiseks tuleb lisada võrrandisüsteemi sumbetegurid $\gamma_1 \dot{x}_1$ ja $\gamma_2 \dot{x}_2$. See toob kaasa kompleksed omavõnkesagedused, kus imaginaariosad näitavad kõverate laiust. Viimane põhjustab kõverate laialimäärimist (*smearing out*) ja väga tugeva sumbumise korral ei ole enam võimalik eristada ω_+ ja ω_- väärtusi. Kõverate eristumiseks peab sageduste erinevus olema suurem kui kõverate laiuste summa

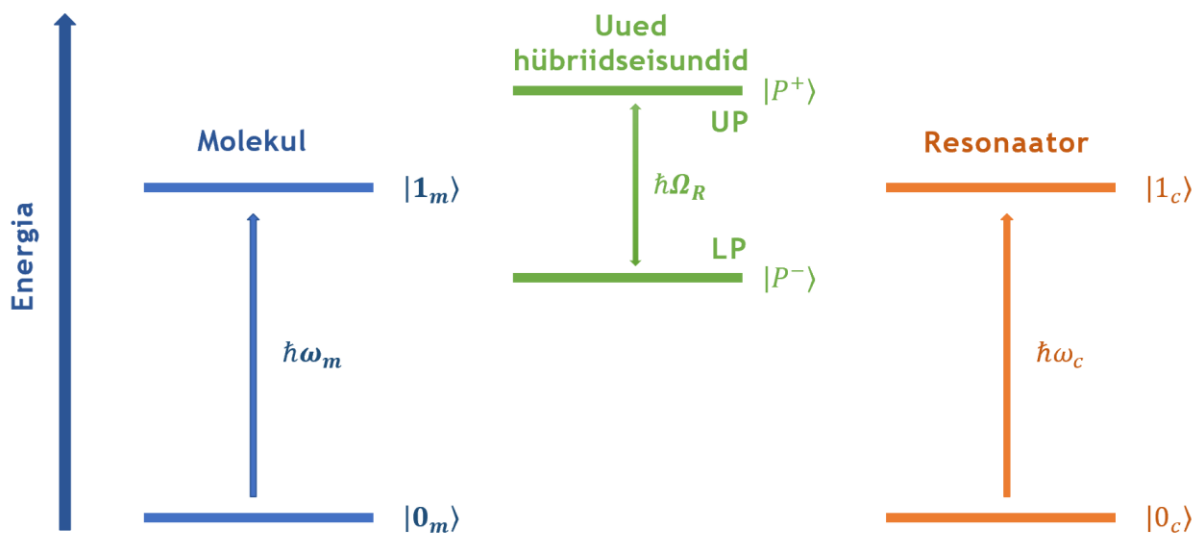
$$\frac{\Gamma}{\frac{\gamma_1}{m_1} + \frac{\gamma_2}{m_2}} > 1 \quad (16)$$

See tähendab, et hajumine (*dissipation*) igas süsteemis peab olema suurem kui seostuse tugevus.²⁵

2.3.2. Kvantmehaaniline kirjeldus

Käesolevas töös kasutatakse aastal 1963 välja töötatud Jaynes-Cummings mudelit, mis kirjeldab ühe molekuli interaktsiooni ühe footoniga.²⁶ Valguse ja molekuli interaktsiooni kirjeldamiseks kasutatakse kahetasemelist süsteemi (Joonis 9), mis hõlmab nii valguse ja molekuli olekuid eraldi kui ka nende koostoimet. Molekuli põhiseisundit kirjeldatakse olekuga $|0_m\rangle$ ja ergastatud seisundit olekuga $|1_m\rangle$. Kirjanduses tähistatakse molekuli olekuid ka $|g\rangle$ ja $|e\rangle$ vastavalt põhiseisundile ja ergastatud seisundile. Valguse osa kirjeldavad kvantiseeritud olekud $|0_c\rangle$, mis kirjeldab tühja resonaatorit, ja $|1_c\rangle$, mis kirjeldab resonaatorit ühe footoniga. Järgmisena oleks tarvis sisse tuua operaatoreid, mis kirjeldaksid kõiki võimalikke üleminekuid.

Tõusuoperaator (*raising operator*) $\hat{\sigma}_+$ viib molekuli süsteemi põhiseisundist ergastatud seisundisse, langetamisoperaator (*lowering operator*) $\hat{\sigma}_-$ viib molekuli süsteemi ergastatud seisundist tagasi põhiseisundisse ning Pauli maatriks $\hat{\sigma}_z$. Tekkeoperaator \hat{a}^\dagger tekitab footoni ja tõstab seisundit $|0_c\rangle$ -st $|1_c\rangle$ -le, annihilatsiooniopeeraator \hat{a} elimineerib footoni ja viib seisundit tagasi $|1_c\rangle$ -st $|0_c\rangle$ -le. Seisundite $|0_m\rangle$ ja $|1_m\rangle$ energia erinevus on $\hbar\omega_m$ ning footoni energia on $\hbar\omega_c$.



Joonis 9. Energia diagramm, mis näitab, et molekulaarne üleminek (sinine) ja resonaatoris olev footon (oranž) ühenduvad, mille tulemusena moodustuvad uued hübriidseisundid (roheline), mis eraldatakse energias Rabi lõhenemisega $\hbar\Omega_R$.

Viimasena on vaja kirjeldada valguse ja molekuli koostoimet. Molekuli poolt põhjustatud footoni neeldumine on kirjeldatav operaatoriga $\hat{a}\hat{\sigma}_+$, kui molekul on viidud ergastatud seisundisse $|1_m\rangle$ ja footonit resonaatoris ei ole. Emissiooni pöördprotsess on kombinatsioon operaatorist, mis tekitab footoni, ja operaatorist, mis langetab molekuli põhiseisundisse, ehk $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-$.

Jaynes-Cummings hamiltoniaan on summa kolmest hamiltoniaanist:

$$\hat{H}_{JC} = \hat{H}_m + \hat{H}_c + \hat{H}_{Int} = \frac{1}{2}\hbar\omega_m\hat{\sigma}_z + \hbar\omega_c\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar g_0(\hat{a}\hat{\sigma}_+ + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}_-), \quad (17)$$

kus g_0 on molekuli ja footoni sidestuse tugevust (*coupling strength*) väljendav suurus.

$$g_0 = -i\frac{\Omega_R}{2}, \quad (18)$$

kus Ω_R on Rabi sagedus.²⁷

Kasutatud mudel kirjeldab vastastikmõju ainult ühe molekuli ja ühe footoni vahel. Tavaliselt on ühes resonatoris mitu molekuli, mille tõttu peab mudelit laiendama, vaadates N kahenivoolist süsteemi, mis interakteeruvad ühe elektromagnetilise moodiga. Sarnaste süsteemide jaoks võib kasutada spinn operaatoreid kujul

$$\hat{S}_z = \sum^N \hat{\sigma}_z, \hat{S}_+ = \sum^N \hat{\sigma}_+, \hat{S}_- = \sum^N \hat{\sigma}_- \quad (19)$$

ning asendada üksikuid operaatoreid Jaynes-Cummings hamiltoniaanis. Tulemusena on Tavis-Cummings hamiltoniaan²⁸

$$\hat{H}_{TC} = \frac{1}{2} \hbar \omega_m \hat{S}_z + \hbar \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar g_N (\hat{a} \hat{S}_+ + \hat{a}^\dagger \hat{S}_-), \quad (20)$$

kus g_N on mitme molekuli ja ühe footoni sidestuse tugevust väljendav suurus.

Juhul, kui molekulide arv N ületab ergastatud seisundite arvu, on võimalik kasutada Holstein-Primakoffi teisendust, mille abil on võimalik teisendada kahenivoolisi operaatoreid bosoni kao- ja tekkeoperaatoriks^{29,30}:

$$\hat{S}_z = \hat{b}^\dagger \hat{b} - S, \hat{S}_+ = \hat{b}^\dagger \sqrt{2S - \hat{b}^\dagger \hat{b}}, \hat{S}_- = \sqrt{2S - \hat{b}^\dagger \hat{b}} \hat{b}, \quad (21)$$

kus operaator \hat{b} vähendab energiat $\hbar\omega$ võrra ja operaator \hat{b}^\dagger suurendab süsteemi energiat $\hbar\omega$ võrra.

Järgmise sammuna tuleb võtta arvesse, et $S = \frac{N}{2}$, seega

$$\hat{S}_z = \hat{b}^\dagger \hat{b} - \frac{N}{2}, \hat{S}_+ = \hat{b}^\dagger \sqrt{N - \hat{b}^\dagger \hat{b}}, \hat{S}_- = \sqrt{N - \hat{b}^\dagger \hat{b}} \hat{b} \quad (22)$$

Selle abil on võimalik viia hamiltoniaani järgmisele kujule:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{TC} &= \frac{1}{2} \hbar \omega_m \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} - \frac{N}{2} \right) + \hbar \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar g_N \left(\hat{a} \hat{b}^\dagger \sqrt{N - \hat{b}^\dagger \hat{b}} + \hat{a}^\dagger \sqrt{N - \hat{b}^\dagger \hat{b}} \hat{b} \right) \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega_m \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} - \frac{N}{2} \right) + \hbar \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar g_N \sqrt{N - \hat{b}^\dagger \hat{b}} (\hat{a} \hat{b}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{b}) \end{aligned} \quad (23)$$

Suure hulga molekulide tõttu võib öelda, et $\sqrt{N - \hat{b}^\dagger \hat{b}} \approx 1$, millest tuleneb lihtsustatud hamiltoniaani kuju:

$$\hat{H}_{TC} \approx \frac{1}{2} \hbar \omega_m \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} - \frac{N}{2} \right) + \hbar \omega_c \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar g_N (\hat{a} \hat{b}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{b}) \quad (24)$$

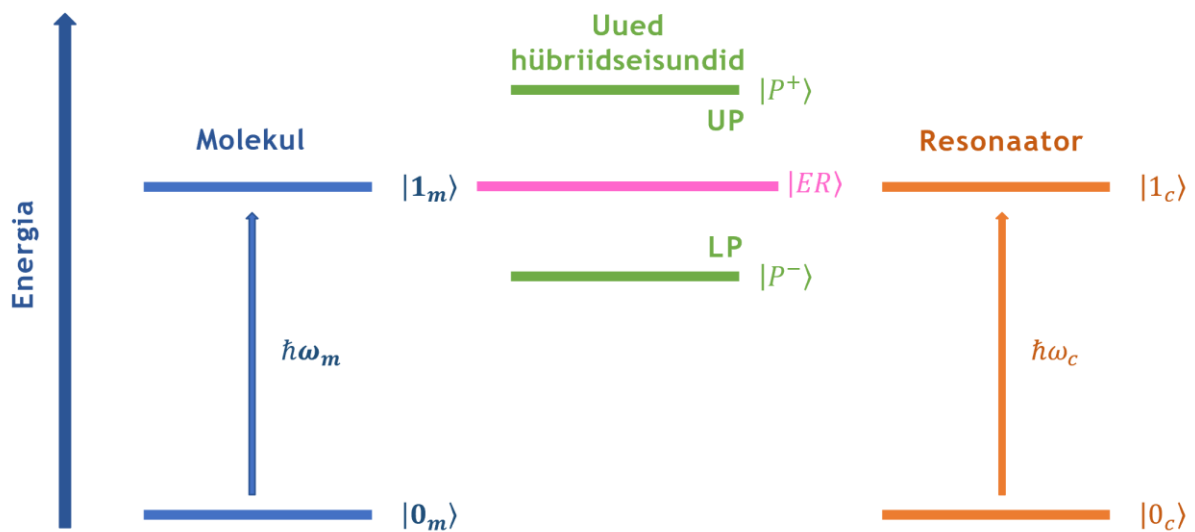
Seisundeid, mis kirjeldavad ülemist ja alumist polaritoni, saab siis, kui diagonaliseerida Tavis-Cummings hamiltoniaani. Selle tulemuseks on kaks seisundit:

$$|P^+\rangle = \cos \theta |1_m 0_c\rangle + i \sin \theta |0_m 1_c\rangle \quad (25)$$

$$|P^-\rangle = \sin \theta |1_m 0_c\rangle + i \cos \theta |0_m 1_c\rangle, \quad (26)$$

kus $|P^+\rangle$ kirjeldab ülemise polaritoni käitumist ja $|P^-\rangle$ kirjeldab alumise polaritoni käitumist.²³

2.3.3. Eksitonreservuaar



Joonis 10. Kahenivoolise süsteemi diagramm, milles esineb ka eksitonreservuaari seisund.

Eksitonreservuaar on eksitonseisundite kogum, sealhulgas nn tumedate eksitonide (*dark excitons*) ja vaba laengukandjate kogum, mis ei osale valgust kiirgavates protsessides (*light-emitting process*) pooljuhtstruktuuris.³¹ Tumedad eksitonid on eksitonseisundid, mis ei kiirga kergesti valgust valikureeglite tõttu nagu lainevektor või impulsimoment. Tumedaid eksitone nimetatakse sageli mittekiirguslikeks, kuna nad ei saa efektiivselt rekombineeruda footoni emissiooniga. Mittekiirguslike eksitonide olemasolu võib mõjutada süsteemi optilisi omadusi ja dünaamikat, kui nad mõjutavad eksitoni hajumist, energia relakseerumist jms.³²

Eksitonreservuaaril on pooljuhtide mikroõõnsuste (*semiconductor cavities*) polaritonide dünaamikas oluline roll. Ta võib püsida suhteliselt pikka aega kõrge kvaliteediga struktuurides kümnete nanosekundite suurusjärgus.³² Eksitonreservuaar osaleb polaritonide vahelises energiaülekanne protsessides ja võib mõjutada polaritonide dünaamikat. Eksitonreservuaari populatsioon ja temperatuur on peamised tegurid, mis mõjutavad polaritonide käitumist, eriti relaksatsiooni protsessides alumisele polaritonile muuhulgas võib eksitonreservuaar mõjutada ka Bose-Einsteini kondensaadi tekkimist.^{32,33}

Lõputöös soovitakse uurida, kas eksitonreservuaari spektraalset kuju oleks võimalik ikkagi mõõta, kuigi need eksitonid peaksid põhimõtteliselt pimedad olema. Selleks on välja pakutud hüpotees, et võimalik eksitonreservuaari kuju võiks ilmnedä, kui normaliseerida tugevseotud polaritonide kiirguse nurgasõltuvus mõõdetud resonaatori läbipaistvusspektriga.

3. Metoodika

Selles peatükis kirjeldatakse lõputöös kasutatud metoodikaid. Peatükk on jaotatud 8 alampeatükki, milles tutvustatakse objektide valmistamise meetodeid, magnetronpihustamist ja vurrkatmise meetodit. Lisaks kirjeldatakse objektide karakteriseerimise meetodeid (mikroskoobe, goniomeetrilist spektromeetrit, tagumise fokaaltasandi spektromeetrit), Fabry-Pérot tüüpi resonatori ettevalmistamist, kulla ja hõbeda mikropeeglite sünteesi ning kasutatud tarkvara andmete analüüsiks (Origin Pro, Gwyddion 2.61, ülekandemaatriksi meetodit).

3.1. Vurrkatmise meetod

3.1.1. Teoreetilised alused

Vurrkatmise meetod on õhukeste kilede valmistamise meetod, kus kasutatakse pöörlevat substraati, millele kantakse lahus kilet moodustava materjaliga nt. polümeerid. Sõltuvalt lahuse kontsentratsioonist, viskoossusest, substraadi pöörlemise kiirusest jne on võimalik saavutada õhukeste kilede formeerumine substraadil, mille paksus ulatub tüüpiliselt mõnes nanomeetrist kuni mõne mikromeetriteni. Vurrkatmise meetodi põhimõtteline skeem on toodud joonisel 11.

Esimesed vurrkatmise lähtealused avaldati aastal 1958 G. Emslie'i, F. T. Bonneri ja L. G. Pecki poolt³⁴. Ühtlase kile saavutamise mudelid põhinesid eeldusel, et substraadile kantava lahuse voolamine on jõudnud stabiilsetesse tingimustesse. See juhtub, kui pöörlemise tsentrifugaaljõud ja viskoossus on tasakaalus. Juhul, kui tsentrifugaal ja sisehõrdejõud on tasakaalus, peavad olema rahuldatud järgmise võrrandi tingimused:

$$-\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \rho \omega^2 r, \quad (27)$$

kus η on viskoossus puaasides¹, v on vedeliku radiaalsuunalise voolamise kiirus, ρ on vedeliku tihedus, ω on pöörlemise kiirus, z ja r on määratud silindriliste koordinaatide süsteemis, mis

¹ Puaas on viskoossus, mille puhul kiiruse gradient $1 \frac{cm}{s}$ $1 cm$ kohta kutsub esile sisehõrdejõu $1 dyn$ kihtide kokkupuutepinna $1 cm^2$ kohta, $1 \frac{Ns}{m^2} = 10 P$. Düün on arvuliselt võrdne jõuga, mis annab kehale massiga $1 g$ kiirenduse $1 \frac{cm}{s^2}$.

on seotud aluse pöörlemise teljega. Eeldades, et kile on algselt ühtlane ning kiiruse ja piirkiiruse tingimused on sobivad, võib kile paksuse sõltuvust ajast kirjeldada lähendatud valemiga

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + 4Kh_0^2 t}}, \quad (28)$$

kus h_0 on kile paksus, ajahetkel $t = 0$, t on aeg, K on süsteemi kirjeldav konstant, mis on määratud avaldisega:

$$K = \frac{\rho\omega^2}{3\eta} \quad (29)$$

Nende võrrandite kasutamine on õigustatud, kui K on konstant, kuid keerulisemate lahuste puhul ei pruugi see kehtida. Samas kehtivad üldised põhimõtted, et näiteks suure viskoossuse korral on võimalik saada paksemat kilet ja väga suure viskoossuse korral ei suuda pöörlev süsteem selle kihte üksteise suhtes nihutada.

Kõikide tegurite arvesse võtmine on küllalt keeruline, mille tõttu kasutatakse lihtsustatud valemeid, mille põhjal on võimalik hinnata kile paksuse sõltuvust pöörlemise kiirusest:

$$h \sim \Omega^{-N}, \quad (30)$$

kus h on kile paksus, Ω on pöörlemiskiirus ja N sõltub aurustumise iseloomust. Viimane toob kaasa kolm erinevat juhtu:

1. Aurustumist ei toimu ehk kile paksus sõltub pöörlemiskiirusest ja ajast

$$h \sim \Omega^{-1} t^{-\frac{1}{2}} \quad (31)$$

2. Aurustumise kiirus on konstantne:

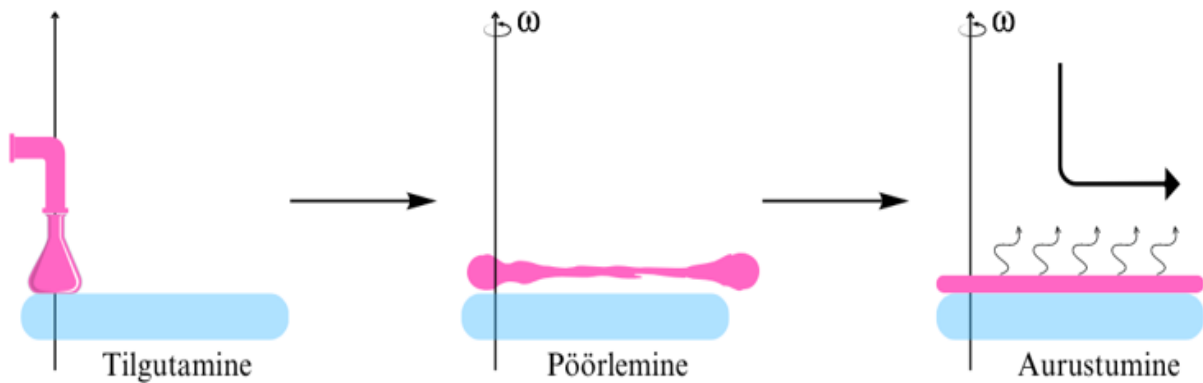
$$h \sim \Omega^{-\frac{2}{3}} \quad (32)$$

3. Kile paksus muutub pöördvõrdeliselt ruutjuurega pöörlemiskiirusest:

$$h \sim \Omega^{-\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Kile paksus ja teised näitajad sõltuvad polümeeri või teistest lähteaine omadustest, mis on valitud vurrimiseks. Nendeks teguriteks on pöörlemise lõppkiirus, kiirendus ja aurustuvate gaaside eemaldamise viis.

3.1.2 Vurrkatmise protsessi kirjeldus



Joonis 11. Vurrkatmise protsessi etapid

Lihtsaim vurrimise protsess, mida kasutati selle töö käigus, koosneb kolmest etapist (Joonis 11):

1. Aine alusele kandmine/tilgutamine
2. Suure kiirusega pöörlemine, mille vältel osa vedelikust lendab aluselt ära
3. Kuivamine, mille vältel lahusti liig aurustub ning moodustub ühtlane kile

Lahuse kandmiseks aluseks kasutatakse kahte meetodit:

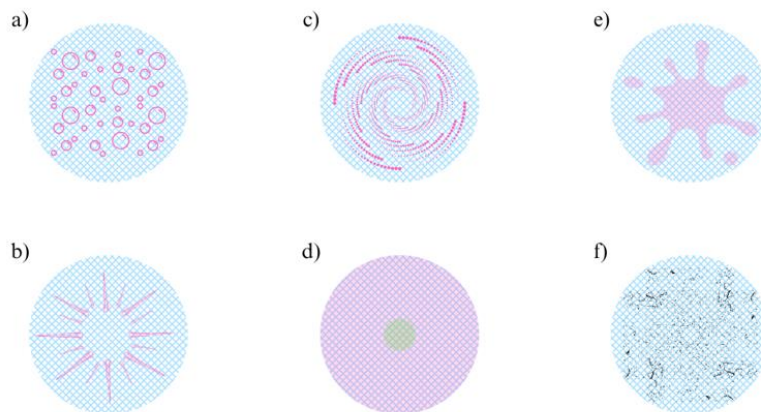
1. Lahus kantakse seisavale või aeglaselt pöörlevale alusele ($\sim 500 \frac{pöörret}{min}$), seda meetodit kasutatakse, kui lahus märgab alust halvasti
2. Lahus kantakse kiiresti pöörlevale alusele.

Vurrkatmise meetodi juures on kõige tähtsam faktor aluse pöörlemise kiirus, mis määrab tsentrifugaaljõudude suuruse, mis rakendub polümeeri lahusele, ka õhu turbulentsse liikumise kiiruse ja iseloomu vahetult aluse kohal. Kiiruse valimisel peab olema tähelepanelik, kuna väiksema kiiruse valiku korral on ka kiht paksem, ning isegi $50 \frac{pöörret}{min}$ võib muuta kile paksust $\sim 10\%$ võrra. Kile paksust mõjutab ka lahuse viskoossus. Vurrimise käigus on võimalik lahuse kuivamine, mille tõttu kasvab viskoossus sedavõrd, et tsentrifugaaljõud ei suuda enam moodustunud kilet nihutada.

Oluliseks teguriks on ka kiirendamise aeg, mis kuulub lõppkiiruseni jõudmiseks. Kiirendus on väga tähtis, kuna selle sobilik valik aitab katta reljeefse pinna ühtlase kihiga. Peale väljapoolse suunatud liikumise impulssi annab kiirendus ainele ka pöörlemise komponendi, mis aitab lahusel sattuda väljaulatuvate detailide ümber.

Kiirema kuivamise korral muutub kile viskoossus juba siis, kui lahus jõuab tsentrist kile servani, tekitades paksuse radiaalse gradiendi. Aeglasem kuivamine aitab saada ühtlasema paksusega kile. Käesoleva töö raames kasutati vurritud PVA kilede lõppkuivatuseks kuumutusplaati, mille temperatuur on 180°C.

3.1.3. Vurrkatmisel tekkivad defektid



Joonis 12. Vurrkatmise meetodi tüüpilised defektid: a) mullid, b) radiaalsed triibud, c) keerised, d) aluse hoidja kujuga defekt, e) osaline katmine ja f) tahkete osakestega katmine

Vurrimise tulemusena võib tekkida kaks peamist probleemi: kile on liiga õhuke või paks. Paksuse muutmiseks on vaja muuta lahuse viskoossust või optimeerida aluse pöörlemiskiirust ja aega. Vurrimise käigus võivad tekkida defektid, mis on kujutatud joonisel 12. Kile pinnal on mullid (Joonis 12a). Nende vältimiseks tuleks jälgida, et pipetti ei satuks õhku. Kile pinnal on komeedi kujulised radiaalsed triibud (Joonis 12b). Nende põhjusteks on see, et lahus seisab alusel liiga kaua enne kui alus pöörlema hakkab või lahus on liiga viskoosne. Pinnal on keerised, mis tulenevad suurest kiirusest või kiirendusest (Joonis 12c). Alusel on hoidepea kujuline defekt, kuna alus on ebäühtlase temperatuuriga (Joonis 12d). Osa pinnast on katmata, mille põhjuseks on väike lahuse kogus (Joonis 12e). Kile on täpiline, mis võib tulla sellest, et alus on tolmune või lahus sisaldab tahkeid osakesi (Joonis 12f).

3.2. Magnetronpihustamine

3.2.1. Magnetronpihustamise üldised alused

Magnetronpihustamine on üks viis õhukeste kile sadestamiseks. Magnetronpihustamise käigus kasutatakse sihtmaterjalide sadestamiseks plasmat, magnetvälja ja negatiivselt laetud katoodi.³⁵

Kui gaasi (nt. argooni) plasma ioonid pommitavad märklaudmaterjali, siis toimub materjali pihustamine substraadile. Lähteaine materjaliga põrkuvad ioonid põhjustavad sihtmaterjalis põrkekaskaade (nn *collision cascades*) ja kui selle kokkupõrke energia ületab pinna seoseenergia (*binding energy*), siis lüüakse aatomid sihtmärgist välja. Ioonid võivad pärineda erinevatest allikatest, sealhulgas plasmast, eriotstarbelistest ioonallikatest ja osakeste kiirenditest.³⁵

Magnetronpihustamine kasutab nii magnet- kui ka elektrivälja, et hoida iooni sihtmärgi pinna lähedal. Selleks suurendatakse ioonide tihedust, mis põhjustab ka suurema pihustuskiiruse. Sellisel protsessil on mitu võimalust: alalisvoolu magnetronpihustamine, impulss-alalisvoolu pihustamine ja raadiosageduslik magnetronpihustamine. Viimane ei nõua, et sihtpind oleks elektrit juhtiv nagu alalisvoolu magnetronpihustamine, mis omakorda laiendab sadestavate materjalide valikut.³⁵

Magnetronpihustamine on efektiivne metallkatete sadestamiseks, mis parandavad aluspinna spetsiifilisi omadusi, nagu juhtivus, vastupidavus ja kõvadus. Sel meetodil palju rakendusi, millest üks varasemaid on arvuti kõvaketaste tootmine. Pooljuhtide tööstuses on tavaline, et kiipide töötlemiseks sadestatakse materjalidest õhukesi kilesid. Meetod on levinud ka optikas, mikroelektronikas, tekstiilis ja mehaanilises töötlemises.³⁵

3.2.2. Magnetronpihustamise tööpõhimõte

Magnetronpihustamise protsess nõuab vaakumkambrit, et luua madalrõhukeskkond, plasma tekitamiseks, tavaliselt kasutatakse argooni.³⁵

Katoodi ja anoodi vahele rakendatakse kõrget negatiivset pinget, et algatada inertgaasi ionisatsioon. Plasmast pärinevad positiivsed argoonioonid põrkuvad negatiivselt laetud sihtmaterjaliga, mille kokkupõrge põhjustab pinna aatomite välja löömise vaakumkambrisse ning sadestumist substraadi pinnale.³⁵

Tugev magnetväli tekitab suure plasmatiheduse, mis suurendab sadestamise kiirust ja hoiab ära substraadi kahjustamist ioonide pommitamise tõttu. Enamik materjale võib toimida pihustusprotsessi sihtmärgina, kuna magnetroni pihustussüsteem ei nõua lähtematerjali sulamist ega aurustamist.³⁵

Pihustusgaas sõltub substraadi aatommassist. Kergematele aluspindadele on kasulik kasutada neooni, raskemate substraatide puhul on mõistlikum kasutada ksenooni või krüptooni.³⁶ Hapniku või lämmastiku lisamine tekitab reaktiivset pihustamist koos kaasnevate keemiliste protsessidega.

3.2.3. Magnetronpihustamise etapid

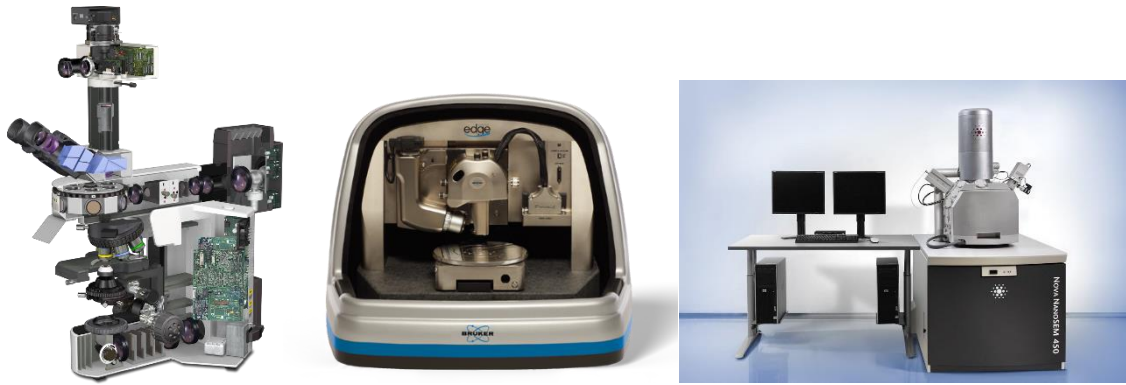
Puhastatud klaassubstraat kinnitatakse proovihoidjale kahe kuni kolme kruviga. Kui aluspinna hoidik on kindlalt kinnitatud, sisestatakse see vaakumlüüsi. Pärast seda, kui lüüs on vaakummeeritud, viiakse substraatide hoidja sadestuskambrisse. Sadestuskamber sisaldab pihustuspüstolit koos sihtmaterjaliga. Järgmise sammuna luuakse sadestuskambris sobiliku rõhuga argooni keskkond. Sadestuse jaoks sobivad ka teised gaasid, kuid selle töö käigus valminud proovid on sadestatud argooni keskkonnas.³⁵

Enne pihustusprotsessi täielikku alustamist peab võimsus tõusma madalamalt pingelt kõrgemale. Kõrgepinge alalisvool voolab katoodile, kus asuvad pihustuspüstol ja sihtmaterjal. See pihustuseelne periood puhastab sihtmärgi ja substraadi enne sadestusprotsessi.³⁵

Sadestuskambris liiguvad vabad elektronid. Sihtmärgi pinna lähedal asuv magnetväli haarab elektronid ja need liiguvad spiraalselt ümber sihtmärgi. Elektronid kiirendatakse ja need põrkuvad kokku argooni aatomitega ja tekitavad positiivseid ioone. Tekib ioniseeritud argooni plasma. Sihtmärgi negatiivse laengu tõttu liiguvad positiivsed ioonid selle poole ja põrkuvad selle pinnaga. Need suure energiaga kokkupõrked põhjustavad aatomite eraldumist lähtematerjalist. Kuna pihustatud aatomid on neutraalsed, ei mõjuta neid negatiivne laeng ega magnetväli. Kui üha rohkem aatomeid sihtmärgist lahti murdub, tekib substraadile ning kambri pinnale lähtematerjalist kate.³⁵

3.3. Mikroskoobid

Käesoleva töö käigus kasutati peamiselt kahte mikroskoopi: optilist mikroskoopi Olympus BX51 ja aatomjõumikroskoopi Veeco Dimension Edge AFM. Lisaks sellele kasutati metallikilede kvaliteedi ja morfoloogia analüüsiks ning detekteerimiseks elektronmikroskoopi FEI Nova NanoSEM 450.



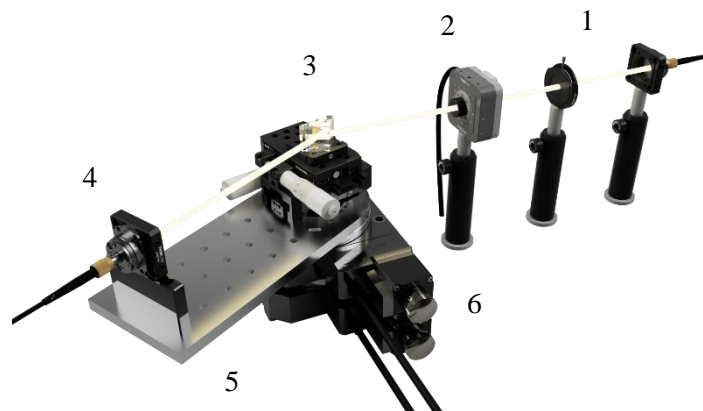
Joonis 13. Optiline mikroskoop Olympus BX51, aatomjõumikroskoop Veeco Dimension Edge AFM, skaneeriv elektronmikroskoop FEI Nova NanoSEM 450. Allikad:^{37–39}

Optiline mikroskoop kasutab väikestest objektidest suurendatud kujutise loomiseks tavaliselt nähtavat valgust ja läätsede süsteemi.

Aatomjõumikroskoop on väga kõrge eraldusvõimega (eriti vertikaalsuunas) skaneeriva sondiga mikroskoop. Andur paikneb piesoelektrilisest materjalist vardal. Piesoelektrik on aine, milles esineb pieso-pöördefekt ehk sellest aineist valmistatud keha mõõtmete muutumine elektriväljas. Pinge rakendamisel nihkuvad positiivsed ioonid piesoelektrilises aines ühes suunas ja negatiivsed vastupidises suunas. Nii saab varda pikkust sujuvalt väga väikestes piirides (ühe ongströmi täpsusega) – muuta.⁴⁰ Tänu sellele saab teravikku üle proovi skaneerida, topograafiline signaal saadakse aatomjõu mõjul muutuva teraviku võnkesageduse ja amplituudi kaudu, kasutades teravikult peegeldunud laserkiirt.

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on elektronmikroskoobi tüüp, mis toodab proovist pilte, skaneerides pinda fokuseeritud elektronikiirega. Elektronid interakteeruvad proovis olevate aatomitega, tekitades tagasihajunud ja sekundaarelektrone, mis sisaldavad teavet proovi pinna topograafia ja koostise kohta. Elektronkiirt skaneeritakse rasterskaneerimise mustriga ja kujutise saamiseks kombineeritakse kiire asend tuvastatud signaali intensiivsusega. Kõige tavalisemas SEM-režiimis tuvastatakse elektronikiire poolt ergastatud aatomite poolt emiteeritud sekundaarelektronid detektori abil. Detekteeritavate sekundaarsete elektronide arv ja seega signaali intensiivsus sõltub muu hulgas proovi topograafiast.

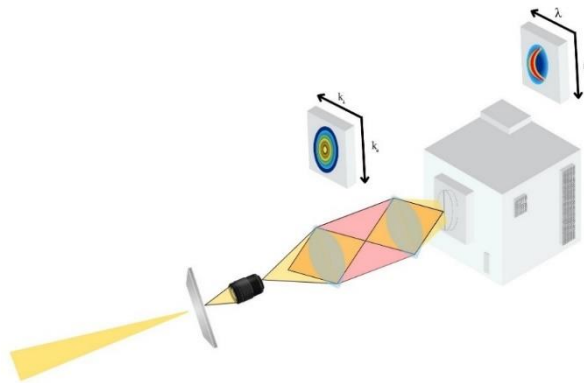
3.4. Goniomeetriline spektromeeter



Joonis 14. Goniomeetrilise spektromeetri skeem. Allikas:⁴¹

Valmistatud resonaatorite karakteriseerimiseks ja tugevseotud seisundi iseloomustamiseks ning polaritoni detekteerimiseks kasutati goniomeetrilist spektromeetrit, mis võimaldas mõõta katseobjektide nurgast sõltuvat peegeldumis-, läbilaskvus-, ja neeldumisspektreid. Selline nurgast sõltuvate spektrite mõõtmine oleks ilma motoriseeritud goniomeetrita aeganõudev protsess. Füüsika instituudis on selleks loodud automatiseeritud mõõteseade, mille arendas 2011. aastal Ardi Loot¹⁸. Seadme skeem on toodud joonisel 14. Valguskiir pärineb valgusallikast (1), läbib polarisaatori (2), peegeldub paigaldatud proovist (3) ja läheb spektromeetrisse (4). Detektori õlga (5) ja prismat (6) pööratakse kahe motoriseeritud pöördaluste abil. Pealelangeva kiirguse nurklahutus on väga hea ning goniomeetriline süsteem võimaldab mõõta nurki vähemalt 0,1 kraadi täpsusega. Täpne peegeldumis- ja läbilaskvuskõverate mõõtmine võimaldab väga palju öelda metallkile, polümeerkile ning tugevseotud süsteemi enda parameetrite kohta. Mõõteseadme täpsem kirjeldus on välja toodud A. Loot bakalaureusetöös¹⁸.

3.5. Tagumise fokaaltasandi spektromeeter



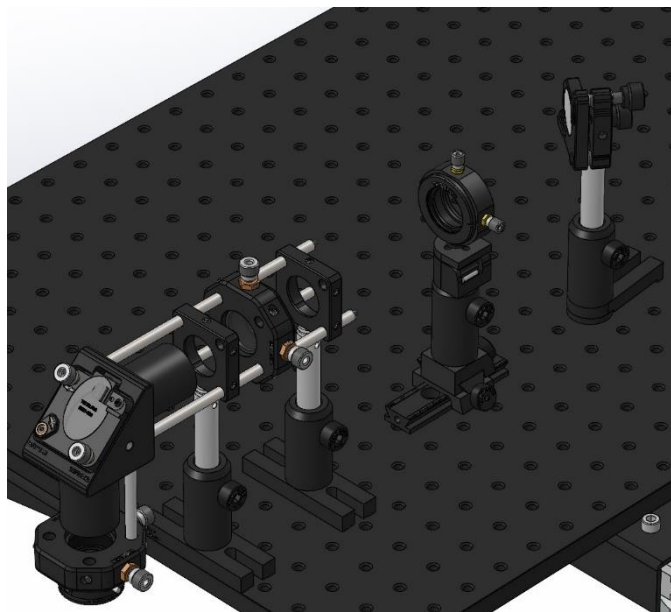
Joonis 15. Mõõteseadme lihtsustatud skeem

Goniomeetrilise spektromeetri abil on võimalik väga täpselt uurida valguse spektri sõltuvust nurgast, kuid ruumiline lahutus ei ole selle seadme puhul parim, kuna mõõtetäpi suurus on ca 1-2 mm suur. See võib põhjustada ebatäpsusi väikeste objektide puhul ning võib sisaldada signaali resonaatori erineva paksusega aladelt. Resonaatorite resonants sagedus on väga tundlik resonaatori paksuse suhtes ja juba 5 nm suurune muutus võib põhjustada märgatava resonantsi nihkumise. Sellised paksuse erinevused on tüüpilised vurritatud kiledele, kuigi neid püütakse vältida. Seega on parem, kui saaks mõõta nurgast sõltuvaid optilisi omadusi väga lokaalsel alal ca $10 \times 10 \mu\text{m}$. Selle tõttu arendati välja mõõteseadme, mille abil oleks võimalik kiirelt ja mugavalt mõõta resonaatorite dispersiooni ning seda väga väikesel alal. See seade põhineb suure lahutusega sCmos kaameraga spektromeetril (*k-space imaging spectrometer*), kus spektromeetri pilule ei ole fokuseeritud objekti kujutise tasand, vaid mikroskoobi objektiiviga tagumine fokaaltasand, mida nimetatakse ka Fourier tasandiks ja *k*-ruumi tasandiks (*back focal plane, Fourier plane, k-space*).⁴² Tagumisel fokaaltasandil koonduvad objektilt (resonaatorilt) eri nurkade all peegeldunud (ja seda läbinud) kiirgus nii, et null nurga all liikuv kiir koondub tagumise fokaaltasandi keskele (optilisele teljele). Mingi nurga all objektilt peegelduv paralleelne kiirte kimp koondub samal tasandil punkti, mille määrab kiire langemise kaks nurka. Mida suurem on langemisnurk, seda kaugemale keskpunktist paralleelsed kiired koonduvad. Seejuures on maksimaalne mõõtetav peegeldunud kiirguse langemisnurk määratud objektiiviga NA-ga. Nüüd kuvatakse see tagumise fokaaltasandi ringikujulise kujutise diametraallõige spektromeetri pilule, mis toimib ruumilise filtrina ja selekteerib langemisnurgad ühes tasandis. Pilu keskpunktis on koondunud kiirgus, mis langeb objektile

ühel suunas (nt. paremalt). Mida kaugemal valgus tagumise fokaaltasandi keskpunktist asub, seda suurem on tema nurk resonaatori pinnanormaali suhtes ehk langemis-/peegeldumisnurk. Edasi lahutatakse pilule langenud valgus spektrograafi võrede abil spektraalselt ja kuvatakse kaamera sensorile. Selle erilise mõõtegeomeetria tõttu tuleb mõõteseadmes kasutada suure pindalaga kaamerat ja tavalised spektromeetrite ribakujulised sensorid selles rakenduses ei sobi, kuna vertikaalseid piksleid on vähem ja sellega piiratud nurklahutus.^{43,44}

Lõpptulemuseks saadakse kaamera sensorile pildi, kus kaamera sensori horisontaalteljel on info valguse spektri kohta ja vertikaalsuunas valgus, mis on saanud objektilt erineva nurga all. Kujutise keskel on valguse spekter, mis pärineb objektilt ja on paralleelne selle pinnanormaaliga ning mida kaugemale sellest kujutise vertikaalsest keskjoonest liikuda, seda suurem on valguse peegeldumis-/langemisnurk ja selle maksimaalne ulatus on määratud, kas objektiivi NA-ga või siis sensori mõõtmega. Muuhulgas on selle töö käigus valminud mõõteseadme ümberlülitav nii, et see mõõdab valguse spektrit nii tagumiselt fokaaltasandilt kui ka kujutise tasandilt.

3.5.1. Mõõteseadme disain



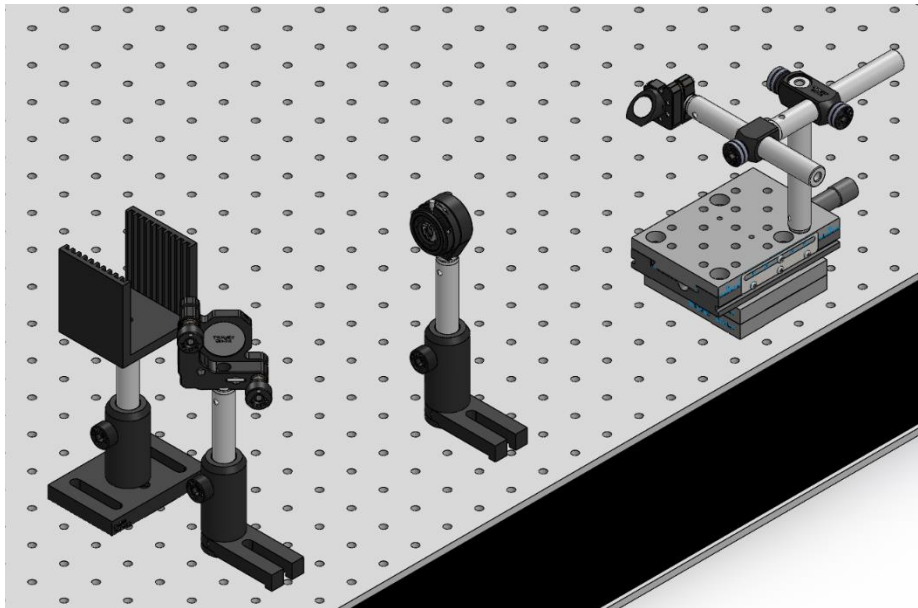
Joonis 16. Mõõteseadme 3D mudel peegeldumise ja läbilaskvuse mõõtmiseks kujutise ja tagumisel fokaaltasandil

Lihtsustatud skeemil (Joonis 15) suunatakse valgusallika kiiri paralleelselt tasapinna suhtes ning kiired läbivad ühte või kahte läätse vastavalt sellele, kas tahetakse fokaal- või kujutise tasandit. Reaalsel mõõteseadmel on skeem mõneti keerukam, kuna valguse allikaks kasutatakse

optilisel mikroskoobil olevat lampi ning tuleb arvestada mikroskoobi ehitusega. Planeerimise käigus jõuti lahenduseni, kus tuli kasutada suurt alust ning tõsta see umbes 75 cm kõrgusele mikroskoobi kõrvale, mis võimaldas juhtida mikroskoobist tuleva valguse läbi optilise süsteemi spektromeetri pilule. Kõigi vajalike komponentide komplekteerimine, tellimine, optilise skeemi arendus ja seadme ülesse seadmine toimus koostöös Valter Kiisaga, kellel on optiliste süsteemide ehitamise juures suur kogemus (Lisa 1). Valminud seade on näha joonisel 16, mis oli joonistatud 3D mudelina SolidWorksis ning tellitud Thorlabsist.

Põhiosa koosneb alusest, mida on võimalik kinnitada optilisele lauale ja mille peal paikneb optiline skeem, spektromeeter ja kaamera. Valguse ruumiliseks filtreerimiseks kasutati kujutise tasandil paiknevat muudetava suurusega diafragmat. Lisaks kasutati 45° all olevaid peegleid, et suunata mikroskoobist ülesse levivat valgust alusele ning sealt spektromeetrisse. Alusel on kaks kumerlääts, mille fookuskaugus on 100 mm, mis on paigutatud kahe ja nelja fookuse kaugusele, kusjuures nelja fookuse kaugusel olevat lääts on võimalik vastavalt vajadusele mugavalt eemaldada tänu nn flip-mehhanismile. Järgmisena on viiel fookuskaugusel paigutatud peegel 45° all, mis suunab valguse kiiri kuuel fookuskaugusel paiknevale kaamerasse ja spektromeetrisse.

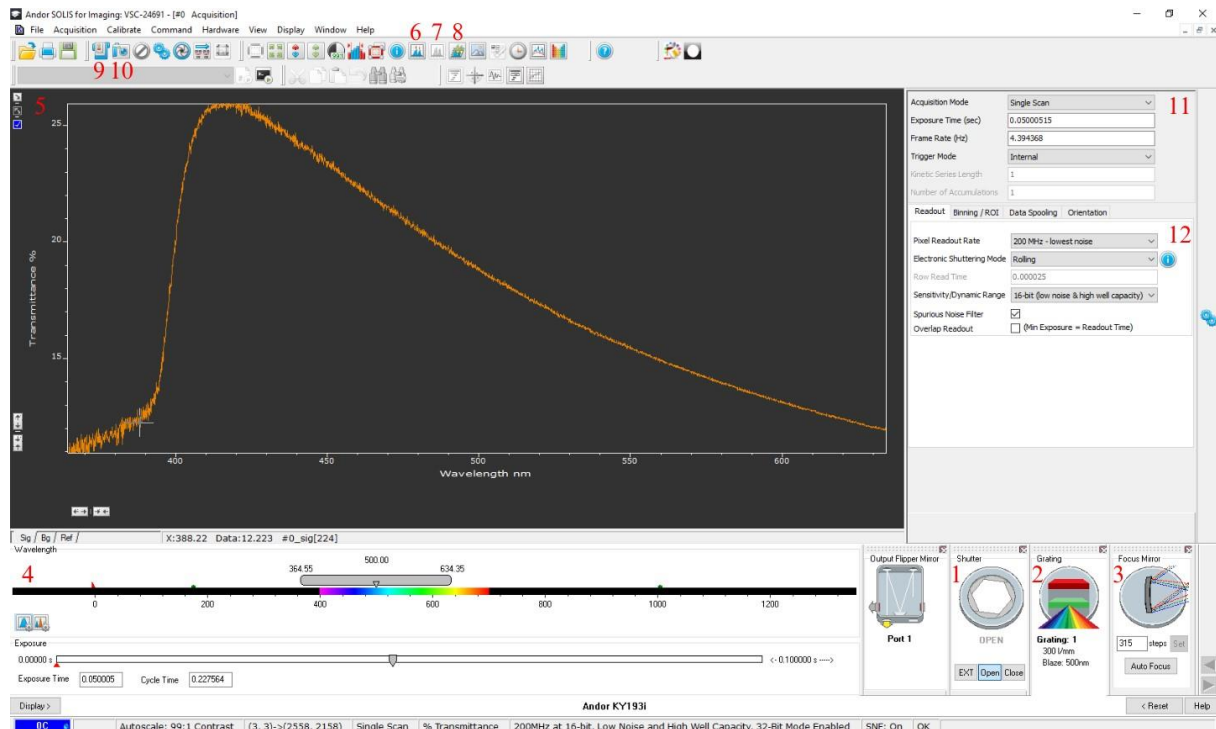
Pärast skeemi paigutamist olid tehtud mõõtmised, et vajadusel korrigeerida läätsede ja peegli paigutust. Sellele järgnes uue skeemi väljamõtlemine, mis võimaldaks mõõta luminesentsi ja ei rikuks võimalust mõõta peegeldumis- ja läbilaskvusspektrit. Skeemi ehituseks kasutati laserit lainepikkusega 532 nm, kahte filtrit (HC-10, HC-11), mis vähendavad laseri intensiivsust, 45°-list peeglit, iirisdiafragmat ja uuesti 45°-list peeglit (Joonis 17), mida on võimalik nihutada paralleelselt aluspinna suhtes, mis muudab läbi mikroskoobi kondensori objektile langevat laserkiirguse nurka. Valik juhtida laserkiirgust objekti alt, läbi kondensori ja mitte ülevalt läbi objektiivivi on põhjustatud sellest, et jätta mikroskoobile lisa-sisselaskeava optilise fiibriga ühendatud spektromeetri jaoks (Ocean Optics 2000+), mis võimaldab kontrollida tulemusi ja mõõta läbilaskvus- ja peegeldumisspektreid üksikult punktilt. Luminesentsi mõõtmise jaoks kasutati madalpääsfiltrit filtri servaga 550 nm juures, selle filtri peamine eesmärk oli kaitsta detektorit.



Joonis 17. Mõõteseadme 3D mudel luminesentsi mõõtmiseks kujutise ja tagumisel fokaaltasandil

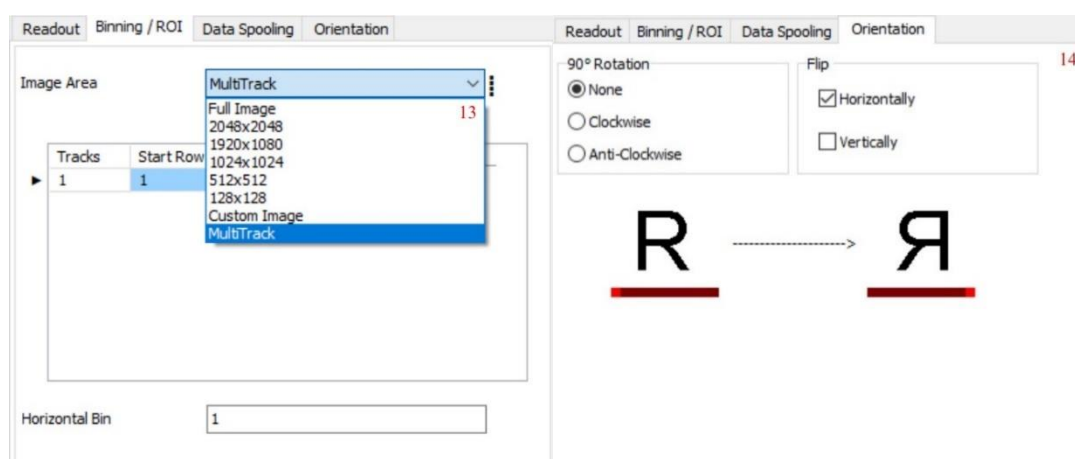
3.5.2. Kasutajaliides

Eelmises lõigus toodud skeemi puhul kasutati spektromeetrit Andor Kymera 193i lisavõrega 300 joont mm kohta, mille külge oli paigutatud kaamera ZYLA-5.5-USB3-S ZL41⁴⁵. Spektromeetri ja kaamera juhtimine toimus läbi Andor Solis juhttarkvara.



Joonis 18. Kasutajaliidese peaken

Kasutajaliidese põhiaken on toodud joonisel 18 ning koosneb mitmest osast. Number ühega on tähistatud pilu kontrollimise aken (*Shutter*). Vajutades *open* (ava) nuppu, avatakse spektromeetri pilu ning vajutades *close* (kinni), suletakse pilu. Sellest paremale on difraktsioonivõre juhtnupp (*Grating*) (2), mida kasutatakse difraktsioonivõre vahetamiseks pöörates difraktsioonivõrede hoidja uude asendisse. Sellele järgneb peegli fokuseerimise nupp (*Focus mirror*) (3), mis võimaldab valguse täpselt ja reprodutseeritavalt detektorile fokuseerida. Kasutaja saab valida fookuse käsitsi reguleerimist või automaatse teravustamise funktsiooni. Sellest kõigest vasakule paikneb aken (*Wavelength*) (4), mida kasutatakse mitte ainult süsteemi sihtlainepikkusele seadistamiseks, vaid ka võre juhtimiseks. Seda juhtnuppu kasutatakse lainepikkuse vahemiku määramiseks. Peaakna keskel (5) asub mõõtmistulemuste graafiline kujutis. Joonisel 18 on kujutatud 30 nm-lise hõbeda metallkile läbilaskvusspekter. Graafikuid on erinevaid tüüpi nii 2D kui ka 3D. Nupud 7 ja 8 võimaldavad valida mõõdetud spektritest kuvamise stiil ning vajadusel kõrval olev nupp 6 annab esinevate maksimumide täpse asukoha. Nuppudega 9 ja 10 on võimalik mõõta spektrit, kas ühekordselt või vaadata mõõtmistulemusi reaajas. Viimases kahes aknas on võimalik muuta mõõtmise eksponeerimisaega ja sagedust (11) ning vahetada andme kogumise parameetreid (12). Andmete kuvamisel on võimalik valida sensori ala (antud kaamera puhul 2560 x 2160 pikslit) pealt sobilik andmete kuvamise ja kogumise piirkond ja meetod (Joonis 19.13). Lisaks on antud juhttarkvara puhul võimalik valida sensori orientatsiooni andmete kogumise jaoks ja läbi viia vajadusel pöörd- ja peegeldusteisendusi (Joonis 19.14).

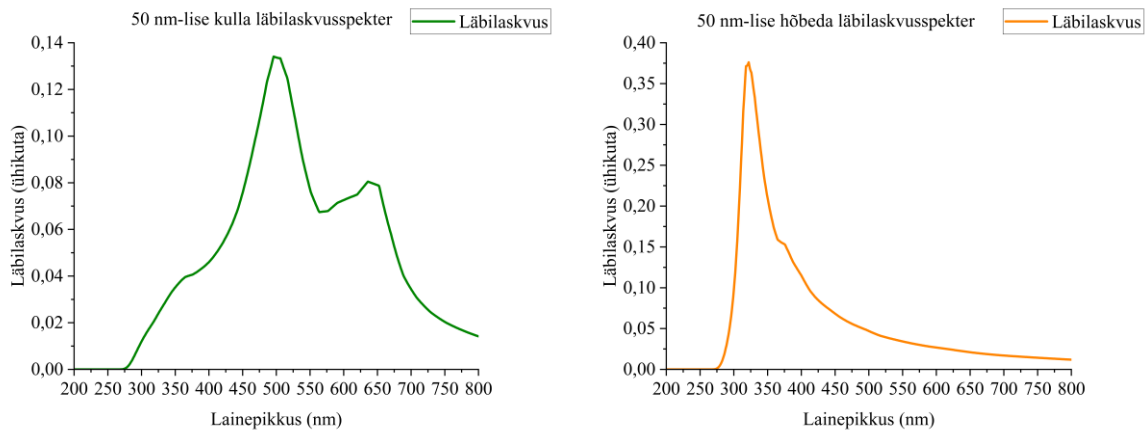


Joonis 19. Sensori andmete kogumise muutmise võimalused

3.6. Fabry-Pérot tüüpi resonaatorite ettevalmistamine

3.6.1. Metall kui peegelduv pind

Fabry-Pérot tüüpi resonaatorite valmistamiseks on vaja kahte peegelduvat pinda, mille vahele saab tekkida valguse resonantne seisulaine. Antud töö käigus oli valikus nii kulla kui ka hõbeda metallkile, kuna mõlemad on suhteliselt head peeglid.



Joonis 20. 50 nm-lise kulla (vasakul) ja hõbeda (paremal) läbilaskvusspektrid

Käesoleva teadustööks kasutati peamiselt hõbeda kilesid, kuna kulla läbilaskvusspektris on töös kasutatavate värvainete spektraalpiirkonnas maksimumid, mida on võimalik näha ka resonaatori mõõdetud spektris, mis teeb tugevseotud seisundile vastavate maksimumide tuvastamist raskemaks, eriti autorit huvitanud 600 nm lainepikkuse ümbruses (Joonis 20). Hõbedale iseloomulik läbilaskvusmaksimum tekkib 322 nm juures, mis töö autorile olulisest mõõtepiirkonnast välja.

Resonaatorite ettevalmistamiseks puhastati substraadiks valitud klaasid atsetooni ja 2-propanooliga ultrahelivannis (ca 5-10 minutit). Seejärel kuivatati puhastatud substraadid kuiva lämmastikuga ja anti Tavo Romannile, keemia instituudi füüsikalise keemia teadurile, kes aitas need katta 30 nm-lise hõbedakihihiga.

Katmiseks kasutati magnetronpihustusseadet (AJA International ATC-1800) koos pihustatava kile paksuse jälgimise seadmega.

3.6.2. Lahuste ettevalmistamine

Tugevseotud seisundi efektiivseks saavutamiseks on vajalik resonaatoris kasutada kitsa, kuid tugeva neeldumisspektriga ja efektiivselt fluorestseeruvaid molekule. Antud töös kasutati sellel

otstarbel 5, 6 – dikloro – 2 - [[5, 6 – dikloro – 1 – etüül – 3 - (4 - sulfobutüül) bensimidiasool – 2 – ülideen] propenüül] – 1 – etüül – 3 - (4 - sulfobutüül) bensimidiasoolhüdrosiidi naatriumsoola (TDBC) värvaine molekule, mis moodustavad kitsa ja tugeva neeldumisega j-agreagaate⁴². Selleks valmistati 3 TDBC lahust erineva kontsentratsiooniga.

Kõikide lahuste ettevalmistamiseks kasutati polümeermaatriksi moodustamiseks 10%-list polüvinüülalkoholi (PVA) lahust. Selleks segati 1 g PVA-d ($M_w = 100\,000$) 9 g destilleeritud veega ja pandi vesivannis kuumutusplaadile, mida hoiti 120 °C juures ning lisati magnetsegamispuhk, et kiirendada PVA lahustumist kuumas vees.

TDBC lahuste jaoks valmistati 2 lahust erineva kontsentratsiooniga. Ühe lahuse ettevalmistamiseks lahustati 0,03 g TDBC-d 2,97 ml destilleeritud vees. Teise lahuse jaoks lahustati 0,015 g TDBC-d 2,985 ml destilleeritud vees. Mõlema lahuse puhul kasutati seejärel Vertexi segamisseadet kahe minuti jooksul. Peale esmast segamist pandi lahused ultrahelivanni 30 minutiks. Mõlemat TDBC lahust segati toatemperatuurini jahutatud PVA lahusega suhtes 1:3 ja esimest TDBC lahust segati veel PVA lahusega suhtes 1:1,5.

3.6.3. Värvaine sisaldus lahustes

Teades lahuste kogumassi ja iga lisatud aine massi eraldi, on võimalik arvutada värvainete kontsentratsiooni igas lahuses. Lõplikeks värvaine lahusteks kasutati $\frac{0,03\text{ g}}{0,03\text{ g} + 2,97\text{ g}} 100\% = 1\%$ -list ja $\frac{0,015\text{ g}}{0,015\text{ g} + 2,985\text{ g}} 100\% = 0,5\%$ -list TDBC vesilahuseid (massi järgi), seega ühes milliliitris on 0,01 g ja 0,005 g TDBC-d vastavalt lahusele. PVA sisaldus kasutatud vesilahustes oli 0,3 g või 0,15 g sõltuvalt sellest, kas võeti 3 või 1,5 milliliitrit. Sellest tuleneb, et TDBC sisaldus massi järgi PVA polümeeris vurrkatmisel kasutatud lõpplahustes oli $\frac{0,01\text{ g}}{0,01\text{ g} + 0,3\text{ g}} 100\% \approx 3,2\%$ ja $\frac{0,01\text{ g}}{0,01\text{ g} + 0,15\text{ g}} 100\% \approx 6,4\%$ esimese TDBC lahuse puhul ning $\frac{0,005\text{ g}}{0,005\text{ g} + 0,3\text{ g}} 100\% \approx 1,6\%$ teise lahuse puhul.

3.7. Mikropeeglite süntees

3.7.1. Kulla mikroosakeste süntees

Kulla süntees põhines B. Munkhbat jt artiklil⁴⁶. Esiteks lahustati 0,022 g CTAB (tsetrimoonium bromiid) 3 ml destilleeritud vees, kasutades magnetsegajat. Järgmisena võeti 10 µl HAuCl₄ lahust ja lisati sellele 9,9 µl destilleeritud vett. Seejärel segati magnetsegaja abil CTAB ja HAuCl₄ ühist lahust. Hiljem lahustati 0,1762 g AA (arahhidoonhape) 10 ml

destilleeritud vees. Sellest lahusest võeti 0,1 ml ja lisati eelnevalt tehtud segule. Valminud lahust pandi veevanni, mis oli eelnevalt soojendatud 85°C kraadini, ja jäeti sinna umbes tunniks. Lõpuks puhastati saadud mikroosakesed destilleeritud veega.

3.7.2. Hõbeda mikroosakeste süntees

Hõbeda süntees põhines H. Wang jt artiklil⁴⁷. Esialgu lahustati 1,6 g PVP-K30 (polüvinüülpürrolidoon) 40 ml destilleeritud vees, et saada 0,36 M lahus. Lahus pandi magnetsegajale ja jäeti kuni PVP-K30 on täiesti lahustanud. Järgmisena lahustati 0,09 g H₂C₂O₄ 3,2 ml destilleeritud vees, kasutades samuti magnetsegajat, ning 0,1 g HNO₃ 10 ml destilleeritud vees. Seejärel võeti 0,8 ml HNO₃ lahust ja lisati H₂C₂O₄ lahusele, et saada 0,25 M H₂C₂O₄ lahust. Järgmise sammuna lahustati 0,51 g AgNO₃ 6 ml destilleeritud vees. Hiljem lisati PVP-K30 lahusele lõpliku H₂C₂O₄ lahust, kus oli nii H₂C₂O₄ lahus kui ka HNO₃ lahus, ning AgNO₃ lahus. Lahus pandi magnetsegajale ja jäeti 30 minutiks toatemperatuuril segunema. Seejärel valati saadud suspensiooni autoklaavi konteinerisse ning pandi ahju, mis oli temperatuuril 130°C, 3 tunniks. Lõpuks tsentrifuugiti seda lahust 30 minutit, kasutades tsentrifuugi kiirust 1500 RPM, ning hiljem loputati osakesed veega.

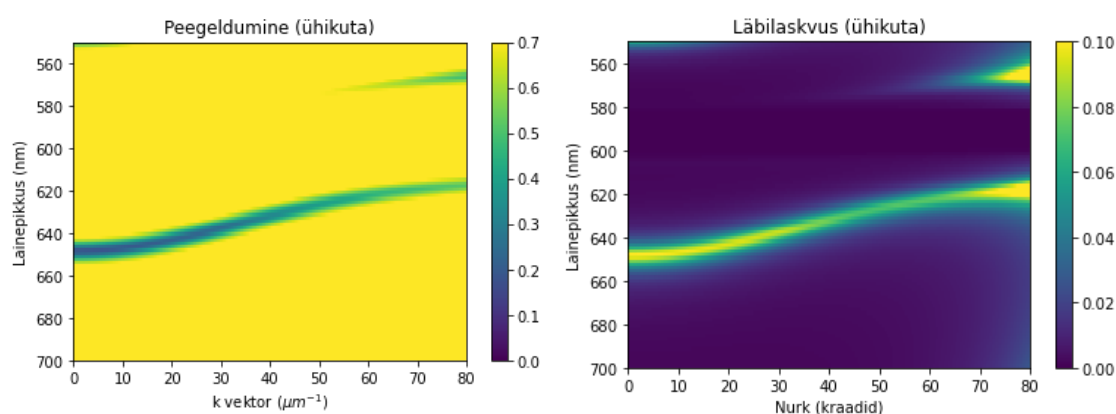
3.8. Tarkvara

Andmete analüüsiks ja peegeldumis-, neeldumis-, läbilaskvusspektrite kujundamiseks kasutati tarkvara Origin Pro 2022b. Peamiselt kasutati spektrite kujundamiseks graafikuid „Line“ ja „Contour – Color Fill“. Samuti kasutati Origin Pro-d maatriksarvutustel ja graafikute sobitamisel. Teoreetilise mudelite simuleerimiseks ja analüüsiks kasutati ülekanemaatriksi meetodit (Lisa 3) ja veebipõhist kihiliste struktuuride optiliste omaduste arvutamise rakendust veebilehel Filmetrics.com. TDBC kihtide paksuse uurimiseks ja aatomjõumikroskoobi andmete analüüsiks kasutati tasuta ja vabalt kättesaadavat teravikmikroskoopia andmete töötlusprogrammi programmi Gwyddion 2.61.

4. Tulemuste analüüs

4.1. Peegeldumis-, läbilaskvus- ja neeldumisspektrid

Käesolevas töös kasutati spektrite nurksõltuvuse mõõtmiseks nii tagumise fokaaltasandi spektromeetrit kui ka goniomeetrist spektromeetrit. Tagumise fokaaltasandi spektromeetri puhul on mõõdetud spektrid polariseerimata valgusega. Goniomeetrisel spektromeetri puhul on mõõdetud peegeldumis-, läbilaskvus- ja neeldumisspektrid nii S- (TE) ja P-polarisatsiooni (TM) korral, mis võimaldab mõõta dispersiooni sõltuvust polarisatsioonist. Selleks, et paremini mõista mõõdetud spektrite käitumist, kasutati antud uurimistöös ka ülekandemaatriksi meetodiga (TMM) (Lisa 2) arvutatud teoreetilisi dispersiooni graafikuid.

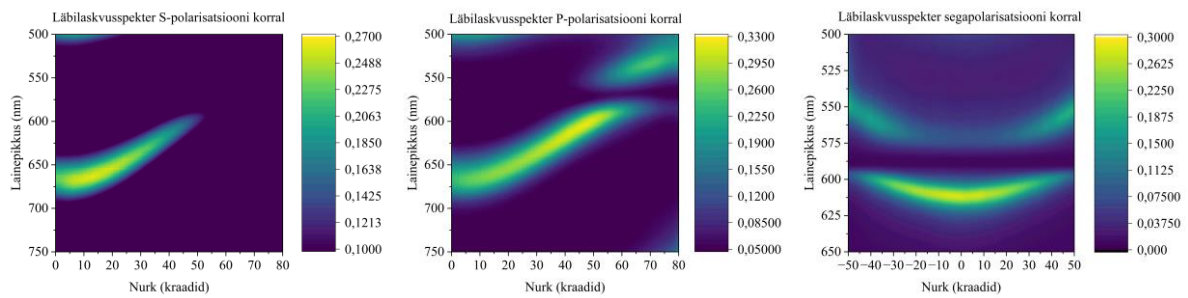


Joonis 21. Simuleeritud spektrid ülekandemaatriksi meetodiga, mille korral kasutati P-polariseeritud valgust. Vasakul on peegeldumisspekter, paremal on läbilaskvusspekter. Mudeli arvutamisel oli metallkilede paksuseks 30 nm, TDBC-ga dopeeritud PVA kihi paksuseks 500 nm. Mudelis kasutatud hõbeda kompleksne murdumisnäitaja pärineb Johnson ja Christy 1972 andmetest⁴⁸ ja mõõdetud ning lähendatud TDBC kompleksne murdumisnäitaja on pärit mõõteandmetest⁴⁹, kus kasutati sarnase kontsentratsiooniga TDBC-ga dopeeritud PVA kihti, mis sobib selle töö mõõteandmete tõlgendamiseks.

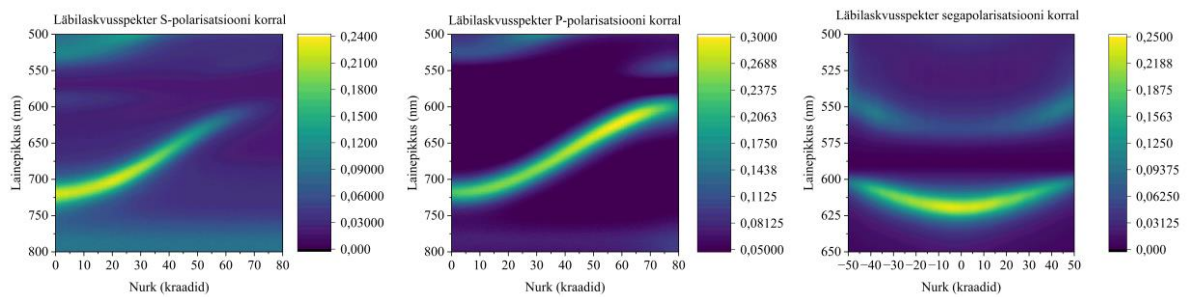
Rabi lõhenemine on teoreetilise mudeli korral umbes 194 meV.

Tulemuste analüüsi käigus võrreldakse goniomeetrilise ja tagumise fokaaltasandi spektromeetritelt saadud tulemusi, nende omavahelisi erinevusi ja ka erinevusi teoreetilise mudeliga (Joonis 21), spektromeetrite eeliseid ja puudusi kolme erineva kontsentratsiooniga objekti näitel.

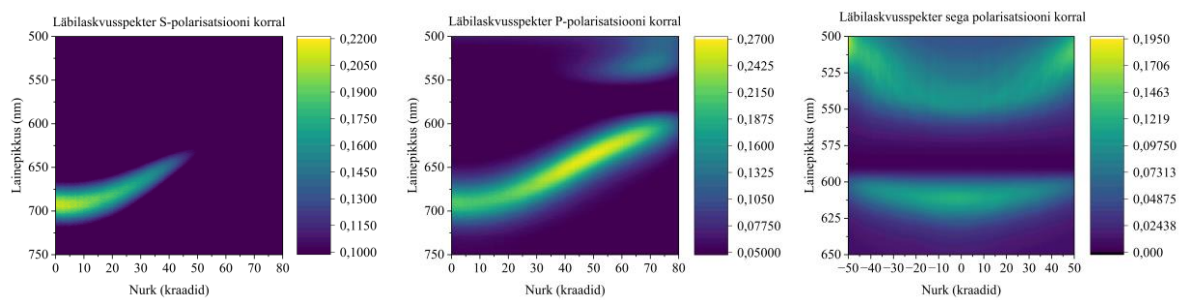
a)



b)



c)



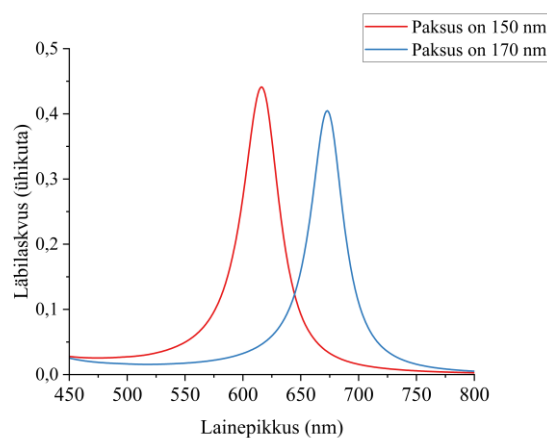
Joonis 22. Mõõdetud läbilaskvusspektrid. Iga objekti kaks esimest mõõtmist olid teostatud goniomeetrilise spektromeetriga ja kolmas tagumise fokaaltasandi spektromeetriga. TDBC kontsentratsioon oli a) 1,6%, b) 3,2%, c) 6,4%. Tuleb tähele panna, et suurem värvaine kontsentratsioon põhjustab suurema Rabi lõhenemise.

Mikroskoobi mõõtmised olid teostatud 100X suurendusega objektiviga, mille apertuurarv (NA) oli 0,9, mis määrab maksimaalse mõõdetavaks langemisnurgaks 64 kraadi. Läbilaskvusspektri mõõtmise korral tuleb valgus alt ülesse, läbides ka mikroskoobi aluslaua all paikneva

kondensori, mille NA on 0,8. See tähendab, et valgus langeb objektile maksimaalselt ca 53 kraadise nurga all ehk vaatamata sellele, et vaatleja saab vaadata nurki kuni 64 kraadini, x -telje maksimaalne väärtus on umbes 53 kraadi.

Goniomeetrilise spektromeetriga mõõtmised näitavad väga hästi polaritonmoodide sõltuvust polarisatsioonist. S-polariseeritud valguse korral on võimalik näha ainult resonaatori moodi, kuid P-polariseeritud valguse korral on näha nii ülemist kui ka alumist polaritoni. P-polarisatsiooni korral interakteerub pinnaga risti olev elektrivälja komponent tõhusamalt eksitonite dipoolmomentidega, mis suurendab nende vastastikmõju ja soodustab polaritonide teket. Mikroskoop võimaldab aga näha tugevseotud seisundi käitumist polariseerimata valguse korral, mis hõlmab nii S- kui ka P-polariseeritud valgust, millest tulenevalt on ka polaritoni harud udusemad.

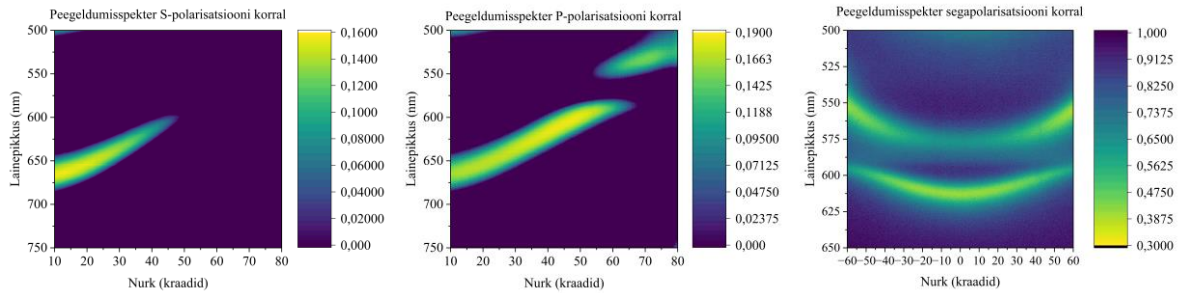
Mõõtmismeetodite erinevuseks on ka alumise polaritoni miinimumi paigutus. Mikroskoobiga mõõdetud spektrites paikneb miinimum umbes 50 nm väiksematel väärtustel, kui goniomeetriga mõõdetud spektrites. Selline erinevus tuleneb sellest, et mikroskoobiga on võimalik vaadata väga väikest lokaliseeritud ala ja valida täpselt õige paksusega resonaatori piirkond, mis lihtsustab mõõtmise ebaühtlase paksusega katseobjektide korral. Goniomeetriga mõõtmisel on uuritav ala palju suurem ning kuna kiles esineb umbes paarikümne nanomeetriline paksuse erinevus, siis ka goniomeetrilt saadud tulemused on keskmistatud üle kogu selle ala. Goniomeetrilise mõõtmise tulemusena võib väita, et keskmine objekti paksus on nende objektide puhul natukene liiga suur ja resonaatori mood on nihutatud omajagu punasesse spektri piirkonda, mis raskendab Rabi lõhenemise tuvastamist antud objektidel. Joonis 23 näitab, kuidas võib muutuda maksimumi asukoht, kui muuta resonaatoris oleva kile paksust vaid 20 nm võrra.



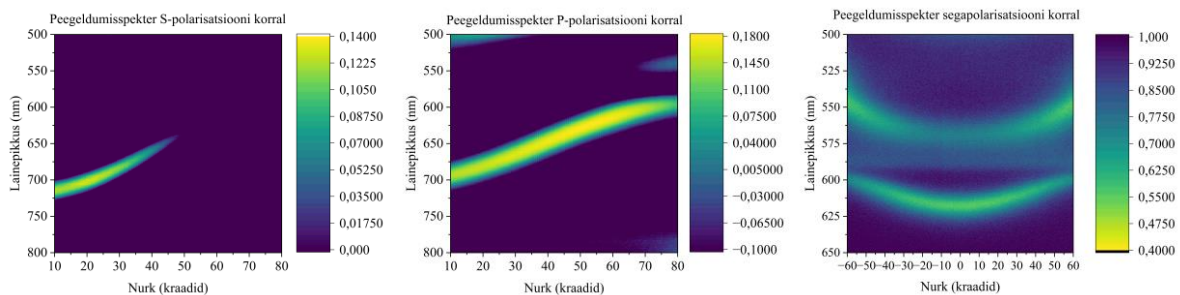
Joonis 23. Fabry-Pérot resonaatori läbilaskvusspekter P-polarisatsiooni korral. Spektrid olid simuleeritud Filmetricsis¹⁹. Selleks koostati mudel, mis koosnes õhust, hõbedakihist,

polüeteenist, hõbedakihist ja klaasist. Mõlema hõbedakihi paksus oli mõlema simulatsiooni korral 30 nm ning ühe simulatsiooni korral oli polüeteeni paksus 150 nm ning teise simulatsiooni korral 170 nm.

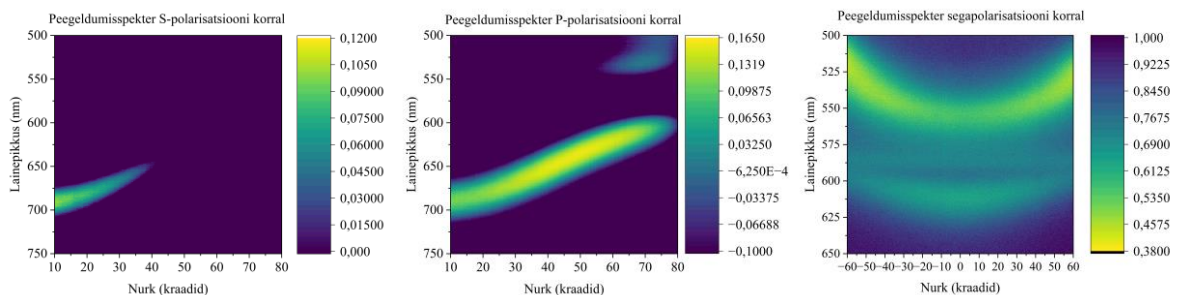
a)



b)



c)



Joonis 24. Mõõdetud peegeldumisspektrid. Igas objekti kaks esimest mõõtmist olid teostatud goniomeetrilise spektromeetriga ja kolmas tagumise fokaaltasandi spektromeetriga. TDBC kontsentratsioon oli a) 1,6%, b) 3,2%, c) 6,4%. Tuleb tähele panna, et suurem värvaine kontsentratsioon põhjustab suurema Rabi lõhenemise.

Kõikide spektrite puhul võib märgata, et polaritoni haru liigub suuremate nurkade korral lühematele lainepikkustele. Sellist käitumist on võimalik seletada resonaatori energia valemiga⁵⁰

$$E(k_x) = i \left(\frac{\hbar \omega_{cav}(k_x)}{2\epsilon_2 \epsilon_0 V} \right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(\frac{\pi z}{L_{cav}}\right) \times \mathbf{e}_y [a_{k_x} e^{ik_x x} + a_{k_x}^\dagger e^{-ik_x x}], \quad (34)$$

kus

$$\omega_{cav}(k_x) = \frac{c}{n} \sqrt{\left(\frac{\pi}{L_{cav}}\right)^2 + k_x^2}, \quad (35)$$

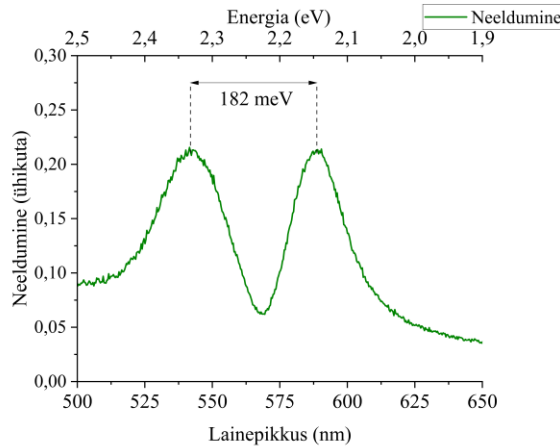
kus \hbar – Plancki nurkkonstant, c – valguse kiirus, n – efektiivne murdumisnäitaja, L_c – kaugus peeglite vahel (resonaatori paksus), a_{k_x} , $a_{k_x}^\dagger$ – annihilatsiooniooperaator ja tekkeoperaator kohal k_x , ϵ_2 , ϵ_0 – dielektrilised läbitavused, V – resonaatori moodiruumala.

Sellest funktsioonist on näha, et mida suurem on k_x või nurk, seda suurem on energia ehk väiksem lainepikkus⁵⁰.

Läbilaskvus- ja peegeldumisspektritest on võimalik välja arvutada neeldumist, selleks kasutati järgmist valemit:

$$A = 1 - R - T, \quad (36)$$

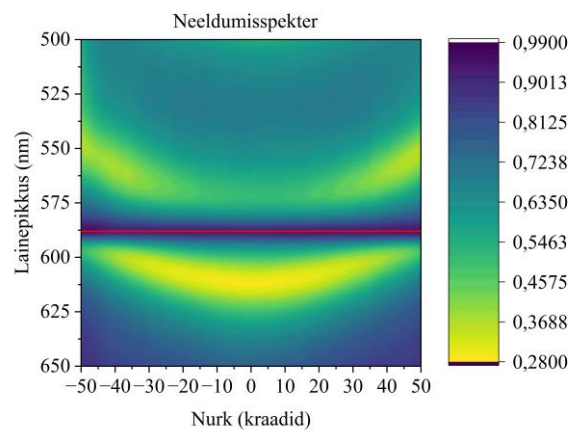
kus A on neeldumine, R on peegeldumine ja T on läbilaskvus.



Joonis 25. 1,6% kontsentratsiooniga uurimisobjekti neeldumisspekter, mis on mõõdetud goniomeetersüsteemiga. Korrektse Rabi lõhenemise väärtus mõõdetakse kohas, kus ülemise ja alumise polaritoni intensiivsus on võrdne.

Neeldumisspektrist on võimalik välja lugeda Rabi lõhenemist. Selleks vaadatakse kahte võrdse neeldumisega polaritonide moodi. Goniomeetrilise spektromeetriga saadud graafikutelt mõõtis autor Rabi lõhenemisteks 182 meV (1,6%), 213 meV (3,2%) ja 298 meV (6,4%). Tagumise fokaaltasandi spektromeetriga saadud graafikutelt mõõtis autor Rabi lõhenemisteks vastavalt

145 meV, 213 meV ja 273 meV. Need väärtused ühtivad kvalitatiivselt kõikide objektide puhul. Goniomeetrilise spektromeetriga mõõtes toimus lõhenemine 61, 80 ja 80 kraadise nurga all, tagumise fokaaltasandi spektromeetriga olid spektrid saadud 40, 50, 30 kraadise nurga all vastavalt kontsentratsiooni suurenemisele. Nurkade erinevus on siin tingitud sellest, et tagumise fokaaltasandi spektromeetri korral oli võimalik valida optimaalse paksusega objekti piirkonda, kus resonatori resonantssagedus on värvaine neeldumisspektrile võimalikult lähedal. See tähendab, et nurga erinevust saab põhjendada TDBC kihi lokaalse paksuse erinevusega, mis oli kirjeldatud läbilaskvus- ja peegeldumisspektrite analüüsil. Lõhenemise absoluutväärtuse fluktuatsioonid on seletavad lokaalse kiirgustsentrite arvu erinevusest (j-agregaadid ei ole väga ühtlaselt jaotatud üle kogu polümeeri, eriti mikroskoopilisel tasandil).



Joonis 26. Neeldumisspekter, mis oli mõõdetud tagumise fokaaltasandi spektromeetriga. Objekti kontsentratsioon on 1,6%.

Võrreldes teoreetilise mudeliga (Joonis 21), on katseliselt saadud Rabi lõhenemise väärtused suuremad, mis tähendab, et teoreetilisel mudelil on kontsentratsioon väiksem. Sellest tulenevalt võib öelda, et valmistatud objektide kiirgustsentrite arv resonatoris on suurem.

Rabi lõhenemine on ruutjuurses sõltuvuses molekulide arvust

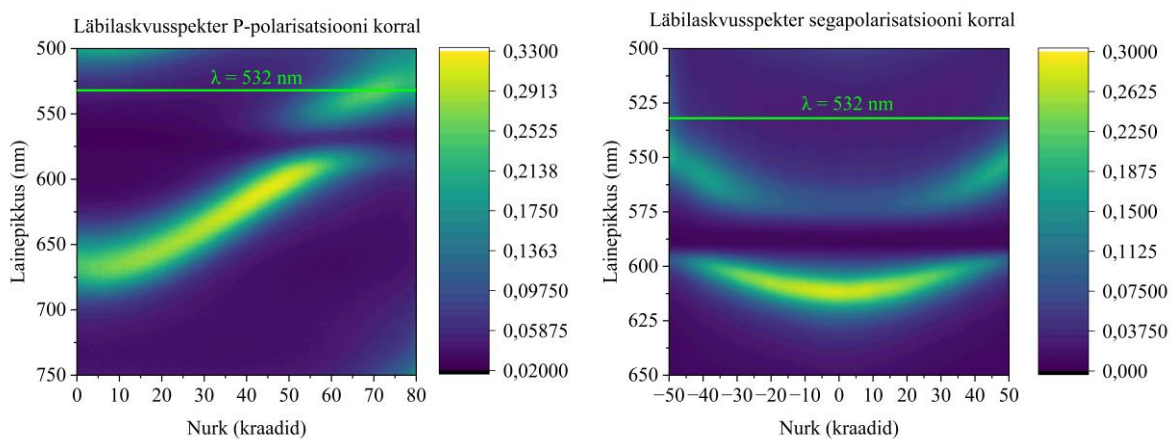
$$\Omega_R = \sqrt{\frac{N}{V}} \frac{e}{\sqrt{\epsilon_0 m}} \propto \sqrt{N}, \quad (37)$$

kus Ω_R on Rabi lõhenemine, N on molekulide arv, V on ruumala, ϵ_0 on dielektriline läbitavus, m on mass, e on elektroni laeng^{51,52}. Sellest tuleneb, et tugevseotud seisundis osales umbes 33 000 (1,6%), 49 000 (3,2%) ja 89 000 (6,4%) molekuli goniomeetrilise spektromeetriga mõõtmise ajal ja 21 000 (1,6%), 45 000 (3,2%), 74 000 (6,4%) molekuli tagumise fokaaltasandi spektromeetriga mõõtmise ajal.

Rabi lõhenemine on väga tähtis parameeter. See nähtus on põhjustatud aine ja valguse omavahelisest tugevast interaktsioonist ja võimalus seda kontrollida (kontsentratsiooni kaudu) avab võimalusi uuteks rakendusteks, kuna selle kaudu saame kontrollida, mis energiaga valgus molekulidega interakteerub, mis tavaliselt on vaid molekuli endaga määratud.⁵³

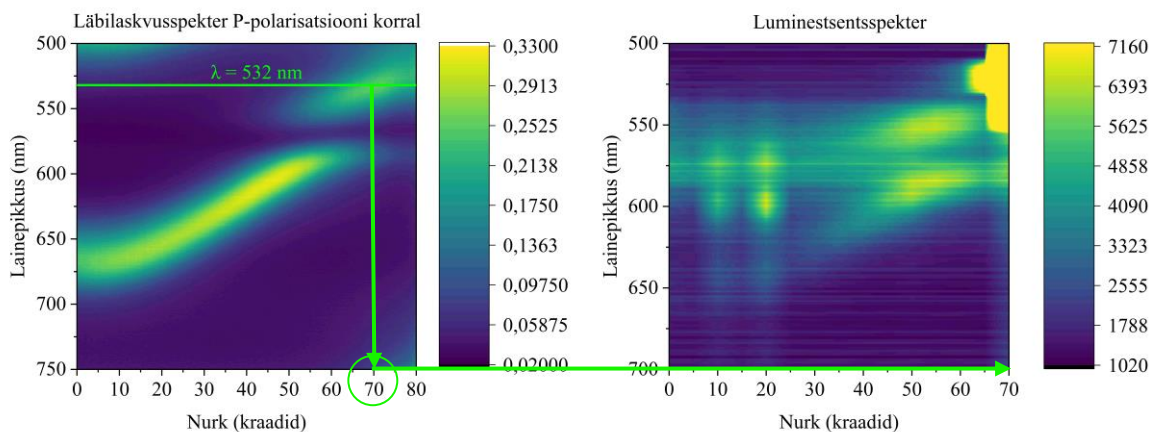
4.2. Lumineentspektrid

Lõputöö raames uuriti ka tugevseotud süsteemide lumineentsi käitumist ja ehitatud mõõtesüsteemide sobilikkust selle mõõtmiseks. Selleks kasutati laserit lainepikkusega 532 nm, millega püüti ergastada ülemist (suurema energiaga) polaritoni moodi, kasutades laseri kiire puhul sobilikku langemisnurka objektile.



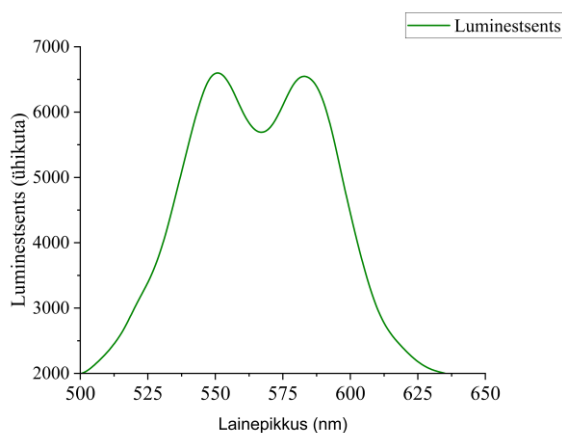
Joonis 27. Ülemise polaritoni ergastamine 532 nm-lise laseriga. Vasakul on kujutatud ergastamine goniomeetriga ning paremal mikroskoobi ja tagumise fokaaltasandi spektromeetriga.

Peatükis 4.1 oli juba mainitud, et tagumise fokaaltasandi spektromeetri suurim mõõdetav nurk sõltub nii objektiivi NA-st kui ka mikroskoobi aluslaua all paikneva kondensori NA-st. Tulenevalt nendest piirangutest oli antud objekti puhul ülemist polaritoni väga raske tabada. Goniomeetrilise spektromeetri puhul sellist probleemi ei tekkinud, mis võimaldas uurida süsteemi kiiruslikku relaksatsiooni.



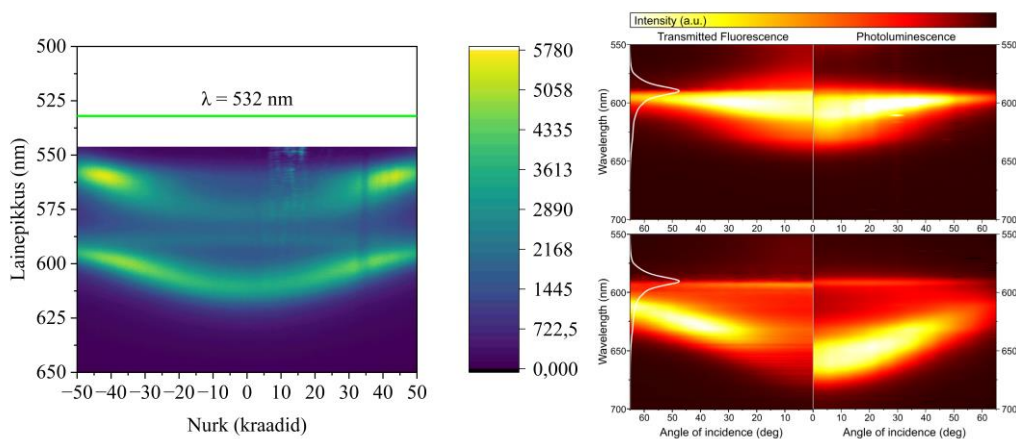
Joonis 28. Ülemise polaritoni ergastamine goniomeetrilise spektromeetriga. Ergastuslainepikkus 532 nm ja ergastuskiirus langes resonaatorile 70 kraadise nurga all.

Goniomeetrilise spektrometri mõõtmisel oli objekt pandud nii, et laserkiirus langeks sellele 70 kraadise nurga all. Luminesentsentspekter kordab läbilaskusspektri kuju. Tüüpiliselt kiirgab ainult alumine polariton ülemise polaritoni ergastamisel, kuid mõõtmise tulemusena on näha, et luminesitseerub nii ülemine kui ka alumine polariton (Joonis 29).



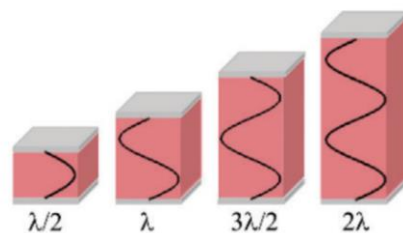
Joonis 29. Mõõdetud goniomeetriga luminesentsentspekter 55 kraadise nurga all

Kuigi tagumise fokaaltasandi spektrometri puhul ülemist polaritoni ei olnud võimalik efektiivselt ergastada, on ikkagi näha, et laseriga objekti tabamisel luminesitseerib terviklik süsteem. Viidatud Hulkko, Pikker jt artiklist⁵⁴ pärinevatest tulemustest on näha, üks tüüpiline tulemus, et enamjaolt ülemise polaritoni ergastamisel luminesitseerib peamiselt ainult alumine polariton.



Joonis 30. Polaritonide kiirguse ergastamine tagumise fokaaltasandi spektromeetriga. Vasakul on tulemused, mis olid saadud selle uuringu käigus, paremal pärinevad tulemused artiklist⁵⁴.

Kuigi on ka mitmeid teisi töid, kus on mõõdetud nii ülemise ja alumise polaritonharu kiirgust¹⁶, siis on täpne põhjus sellele, miks mõnedes süsteemides kiirgavad mõlemad polaritonharud ja mõnes vaid alumine, töö autori ja tema juhendaja teada seni veel täpse seletuseta.



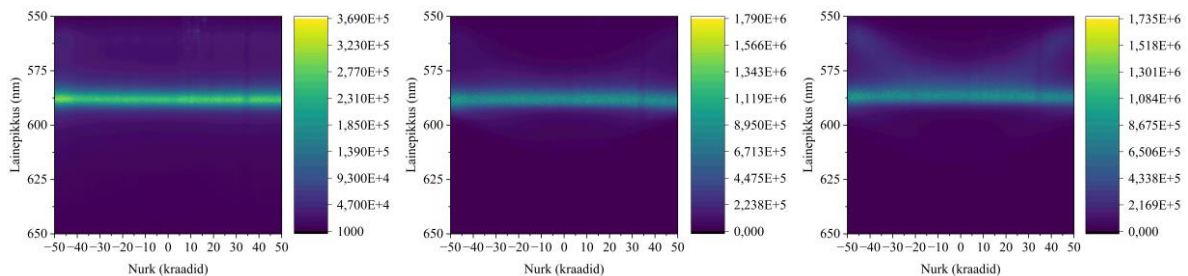
Joonis 31. Lainepikkuste maht sõltuvalt kihi paksusest. Allikas: ³³

Üks põhjus, miks Hulkko, Pikker jt artiklis⁵⁴ nähti kiirgust vaid alumiselt polaritonilt võib tuleneda sellest, et artiklis kasutati väga õhukest polümeerikihti, mille tõttu eksisteerib resonatoris vaid $m = 1$ järku resonants (poollainepikkusel). Käesolevas töös olid polümeer kihid oluliselt paksemad, mis tähendab, et eksisteerib mitu järku resonantse. See võib olla põhjuseks, miks siin töös uuritud süsteemides luminesceerub nii ülemine kui ka alumine polariton. Sarnasele huvipakkuvale tulemusele, et kile paksusel ja sinna mahtuval resonantsi järkudel on oluline roll tugevseotud süsteemides jõudsid just hiljuti (2023. aastal) ka Bhuyan jt³³. Siin töös mõõdetud tulemused on seega sarnased teistes „paksemates“ resonatorites mõõdetud polaritonide spektritega ning autor ja tema juhendaja plaanivad seda efekti tulevikus täpsemalt uurida. On mitmeid olulisi polaritonide vahel toimuvaid energiaülekandeprotsesse, mille täpne roll on seni täpse seletuseta, näiteks energia ülekannet ülemisest polaritonist eksitonreservuaari peetakse väga kiireks ja tõhusaks protsessiks, mis peaks välistama ülemise

polaritoni kiirguse. Samas on relaksatsioon eksitonreservuaarist alumisele polaritonile palju aeglasem ja on pöördsoltuvuses eksitonreservuaari energeetilisest ulatusest.⁵⁵ Seega on mitmeid tugevseotud seisundiga seotud protsesse, mis vajaks veel paremaid selgitusi, mis aitaks luua üldist arusaama polaritonsüsteemides toimuvast ning oleks abiks praktiliste rakenduste arendamise juures.

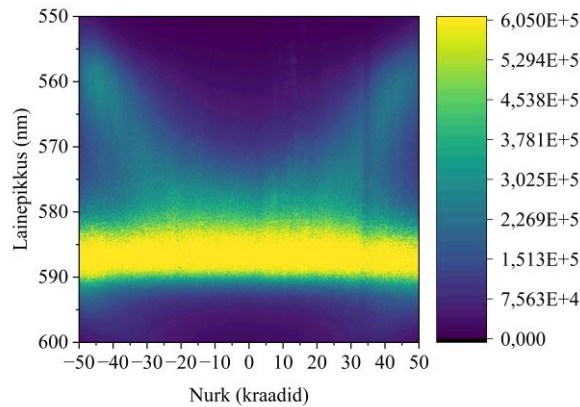
4.3. Eksitonreservuaari võimaliku dünaamika uurimine

Selle lõputöö üheks uurimisküsimuseks oli ka üritada välja selgitada, kas tugevseotud süsteemi eksitonreservuaari on võimalik uurida tagumise fokaaltasandi spektromeetriga. Selleks uuriti püstitatud hüpoteesi, et tugevseotud süsteemide nurgast sõltuva luminesentskiirguse jagatis nurgast sõltuva läbilaskvusega on interpreteeritav kui luminesentsi tekitava energeetilise jaotusena ja tekkis küsimus, et kas seda on võimalik käsitleda, kui eksitonreservuaari. Peamine eeldus siin on, et käsitletakse läbilaskvusspektrit, kui filterfunktsiooni, mis mõjub resonaatoris olevale kiirguri spektrile. Seega saaks nurgast sõltuva luminesentskiirguse spektri jagamisel läbilaskvusspektriga tagasi resonaatoris paikneva kiirguri loomuliku spektri. Selle uuringu teooria eeldab, et tugevseotud süsteemides selliseks energeetiliseks kattumiskohaks on eksitonreservuaar ülemise ja alumise polaritoni vahel ning läbilaskvusspektrit on võimalik käsitleda filtrina tugevseotud süsteemides.



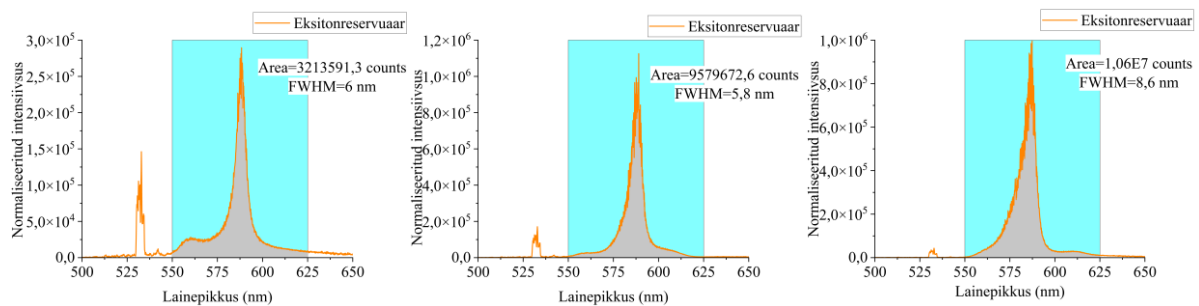
Joonis 32. Kolme objekti võimalik eksitonreservuaar

Selle uuringu käigus jagati kolme erineva kontsentratsiooniga objekti tagumise fokaaltasandi spektromeetriga saadud luminesentsspektri läbi vastava läbilaskvusspektriga, mille tulemusena saadi kolm erinevat spektrit (Joonis 32).



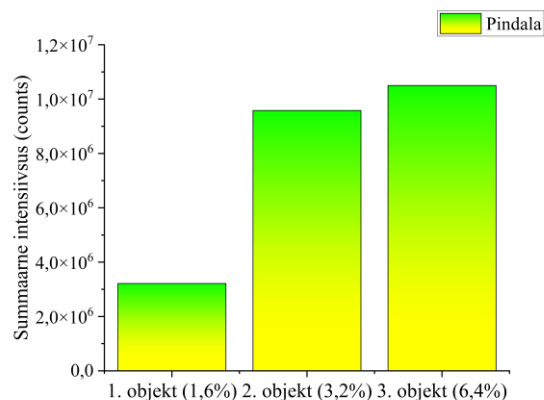
Joonis 33. 6,4% kontsentratsiooniga objekti jagatise tulemusena saadud spektri kuju

Saadud spektritest on näha, et jagatise tulemusena sobilike parameetrite korral helendab ka ülemine polariton (Joonis 33). Selle põhjuseks võib olla see, et ülemise polaritoni ergastamisel luminesseerus nii ülemine kui ka alumine polariton, selle täpne põhjus on nii autorile kui ka tema juhendajale ja välismaa kolleegidele on siia maani teadmata. Peamine seletuse keerukuse põhjus seisneb selles, et ülemise polaritoni suurem läbilaskvus antud nurkadel peaks sellise kiirgusliku komponenti normeerima, kuna nii läbilaskvus kui ka luminesseerumine on mõõdetud objekti samast piirkonnast. Saadud spektritest uuriti lähemalt spektreid 0 kraadi juurest.



Joonis 34. Kolme objekti võimalik eksitonreservuaari kiirguva komponendi spektraalne kuju

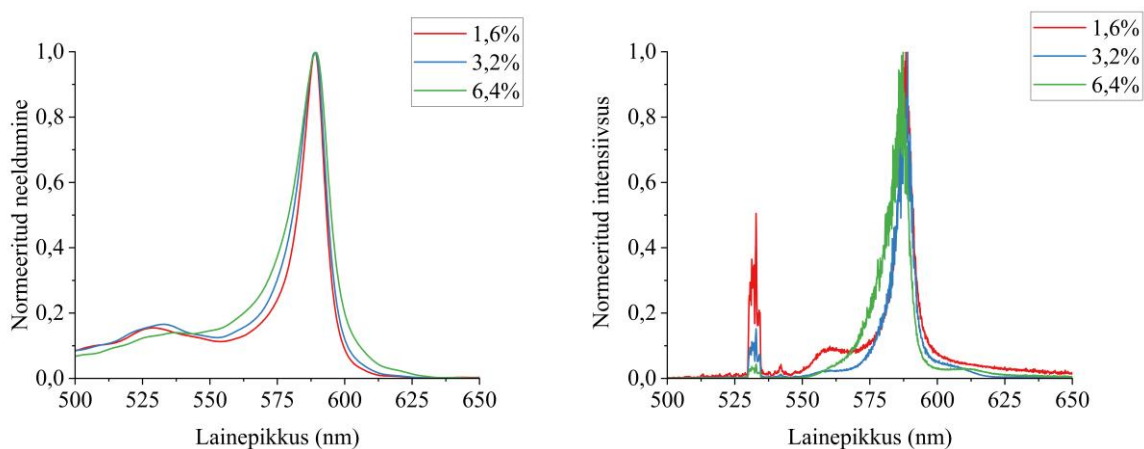
Saadud spektrite ja võimaliku eksitonreservuaari võrdluseks integreeriti intensiivsusi 550 nm-st 625 nm-ni, et leida võimaliku kiirguva eksitonreservuaaride koguintensiivsus. Saadud tulemusi on esitatud tulpdiaagrammina.



Joonis 35. Kolme erineva kontsentratsiooni võimaliku kiirguva eksitonreservuaaride koguintensiivsus

Välja arvatud intensiivsustest võib märgata, et võimaliku eksitonreservuaari suurus kasvab värvaine kontsentratsiooniga. Jooniselt 34 saab veel märgata, et resonatorist pinnanormaali suunas väljuva läbilaskvusega normeeritud kiirguse keskse maksimumi kõrval võivad esineda madalamad ja laiad tiivad, mille põhjust ei ole autor veel suutnud põhjalikult selgitada, kuid siin kahtlustab resonatori lokaalsest paksusest tingitud efekte. Ideaalis võiksid kõikide resonatorite paksused olla sellised, et nende resonantssagedus oleks madalam (lainepikkus pikem), kui värvaine enda neeldumismaksimumi sagedus. Kahjuks on seda eksperimendis mõne nanomeetri täpsusega keerukas saavutada.

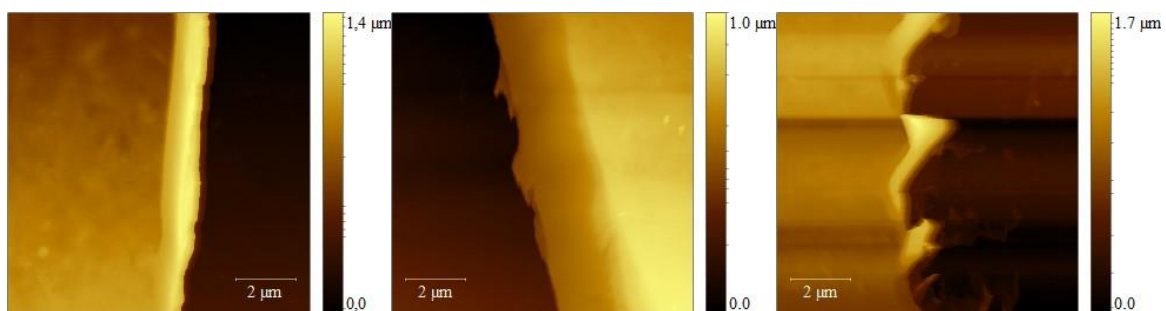
Aine neeldumist ja võimaliku kiirguva eksitonreservuaaride intensiivsust normeeriti nullist üheni. Saadud spektritest on näha, et need sarnanevad: maksimumid paiknevad väga lähedal ning võimaliku kiirguva eksitonreservuaaride intensiivsuse spekter meenutab neeldumisspektri kuju.



Joonis 36. Vasakul on kolme kontsentratsiooniga objektide normeeritud neeldumisspektrid ja paremal on võimaliku kiirguva eksitonreservuaaride normeeritud spektraalsed kujud

4.4. Kilede paksused

Vurrimise teel saadud kilede paksuste määramiseks kasutati antud töös aatomjõumikroskoopi (AFM). Saadud tulemused andsid infot valmistatud kilede paksuse kohta, mida sai kasutada resonatorite modelleerimise juures. Joonisel 37 on toodud kolme erineva testobjekti AFM mõõtmiste tulemused. Vurrkatmisel esinevad kiledes tihti lokaalsed paksuste erinevused, mida AFM võimaldab mõõta. AFM mõõtmisi kasutati selle lõputöö raames vaid kile paksuse suurusjärgu hindamiseks ja põhjalikke kilede paksuse, kontsentratsiooni ja vurrimise kiiruse seoseid ei uuritud.



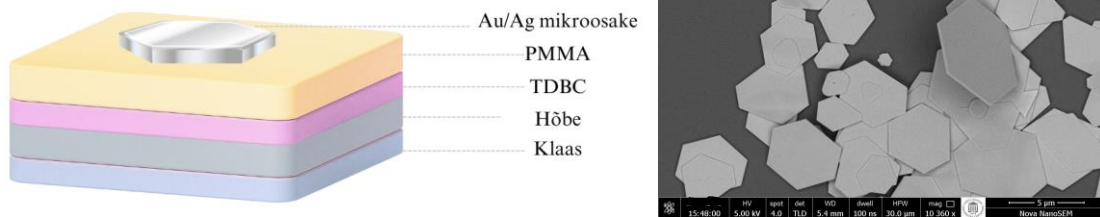
Joonis 37. Kolme objekti AFM-i pildid kile paksuse määramiseks

1,6% lahuse korral on kile paksus $578,67 \pm 4,32$ nm, 3,2% lahuse puhul on kile paksus $727,74 \pm 5,65$ nm ja 6,4% puhul on $382,69 \pm 5,78$ nm.

4.5. Iseorganiseeruvad Casimiri mikroresonaatorid

Pärast seda, kui saavutati tugevseotud seisund suhteliselt suurte klassikaliste resonatorite (aurustatud/pihustatud metallkiledel baseeruvad resonatorid) puhul, siis otsustati uurida sünteesisitud mikropeeglitest valmistatud resonatoreid^{46,56,57}. Selleks kasutati sünteesisitud kulla ja hõbeda mikroosakesi (Peatükk 3.7). Tulenevalt sellest, et tegemist on mikrosuuruste osakestega, osutus võimatuks goniomeetri kasutamine selliste struktuuride uurimiseks, seega uuriti tehtuid struktuure ainult tagumise fokaaltasandi spektrometriga.

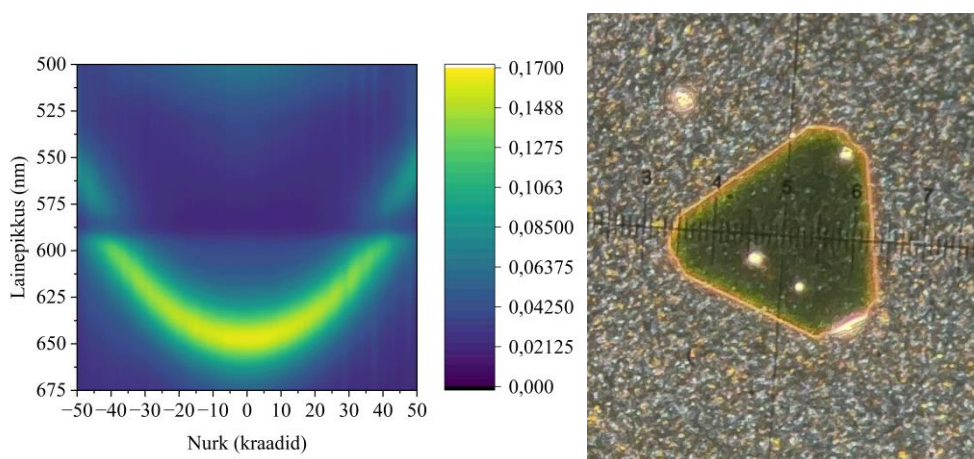
Tänu Browni liikumisele ja Casimiri efektile on väga raske dopeerida värvaine molekulide kahe mikroosakese vahele, selle tõttu otsustati kasutada stabiilsemat struktuuri (Joonis 38).



Joonis 38. Vasakul on iseorganiseeruv Fabry-Pérot tüüpi mikroresonaator staatilisel peeglil ja paremal on skaneeriva elektron mikroskoobiga FEI Nova NanoSEM 450 tehtud pilt. Õhukese klaasi peale oli aurustatud 50 nm-line hõbedakiht. Kasutades vurrkatmise meetodit (3000 RPM), kanti sellele peale kõige väiksema kontsentratsiooniga TDBC kiht. Kuna kulla ja hõbeda mikroosakesed paiknevad vesilahuses, siis selleks, et nad ei lahustaks TDBC kihti, pidi TDBC-ga dopeeritud PVA kihti kaitsma. Selleks kasutati 2%-list PMMA-d, millega kaeti PVA kiht vurrkatmise meetodil kasutades tsentrifugaalkiirust 6000 RPM. Seejärel kanti peale Au või Ag mikroosakeste/peeglite lahus. Igat kihti kuivatati peale vurrkatmist kuumutusplaadil ühe minuti jooksul. Mikropeeglid koos aluspeegliga moodustavad funktsionaalsed resonaatorid. Sobilike värvaine kile ja mikropeeglite paksuste puhul loodeti leida resonaatoreid, kus tekib tugevseotud seisund ja eksisteerivad polariton seisundid.

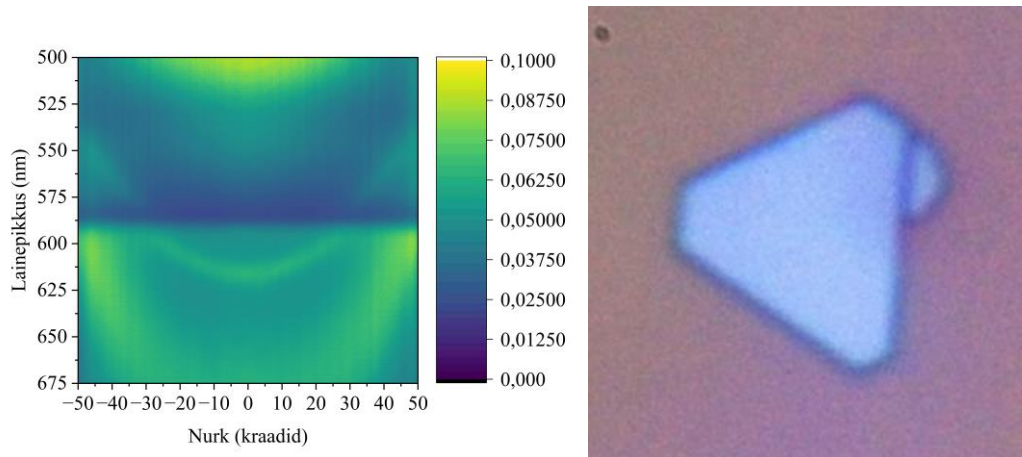
4.5.1. Tagumise fokaaltasandi spektrometriga mõõdetud mikroresonaatorid

Selleks, et veenduda, et mikroosakestega on ka võimalik saada tugevseotud seisundit, uuriti koostatud struktuuri tagumise fokaaltasandi spektrometriga.



Joonis 39. Iseorganiseeruva Fabry-Pérot tüüpi kullast mikropeegliga resonaatori läbilaskvusspekter (vasakul). Optilise mikroskoobiga tehtud pimevälja pilt mikroresonaatorist (paremal).

Kui mikroresonaator sisaldab TDBC molekule, siis on õigetel tingimustel võimalik Rabi lõhenemist näha (Joonise 39 vasakpoolne pilt). Antud resonatori korral oli Rabi lõhenemine 110 meV.



Joonis 40. Iseorganiseeruva Fabry-Pérot tüüpi hõbedast mikropeegliga resonatori läbilaskvusspekter (vasakul). Otilise mikroskoobiga tehtud pilt mikroresonaatorist (paremal).

Hõbeda mikroosakese puhul on näha sama situatsiooni, nagu kulla mikroosakese korral. Antud süsteemi puhul oli Rabi lõhenemise ulatus 181 meV (Joonis 40).

Nende mõõtmiste abil demonstreerisime, et meie poolt konstrueeritud tagumise fokaaltasandi mikrospektroskoopia seade võimaldab mõõta mikroresonaatorite dispersiooni seoseid. Sellega on meil välja arendatud võimekus tulevikus uurida tugevseotud süsteeme, mille ruumilised mõõtmed on mõnekümne mikromeetri suurusjärgus.

Kokkuvõte

Käesoleva töö teoreetilises ülevaates tutvustati Fabry-Pérot tüüpi resonatoreid, nende ehitust ja rakendust. Seletati tugevseotud seisundi nii klassikalist kui ka kvantmehaanilist mudelit, kirjeldati eksitonreservuaari olemust.

Seejärel anti ülevaade töös kasutatud meetodikatest: vurrkatmise ja magnetronpihustamise meetoditest, objektide karakteriseerimise meetoditest, sealhulgas tagumise fokaaltasandi spektromeetri disainist, Fabry-Pérot tüüpi resonatori valmistamisest, kulla ja hõbeda mikropeeglite sünteesist.

Järgmisena modelleeriti kasutatud FP tüüpi resonatoreid ja analüüsiti peeglite vahekauguse ja kasutatud valguse polarisatsiooni efekte. Valmistati uurimisobjektid ning ehitati tagumise fokaaltasandi spektromeeter. Selle töö käigus valminud objekte iseloomustati nii goniomeetrilise spektrometriga kui ka tagumise fokaaltasandi spektrometriga. Analüüsiti mõlema seadme positiivseid ja negatiivseid omadusi. Mõõdeti ja analüüsiti kahte tüüpi tugevseotud resonatoreid. Uuriti traditsioonilisi sadestatud metallpeeglitega FP resonatoreid ja valmistati resonatoreid kasutades sünteesitud mikropeegleid. Töös prooviti tuvastada ka eksitonreservuaari spektraalset kuju, uuriti hüpoteesi, kas tugevseotud süsteemide nurgast sõltuva luminesentskiirguse normeerimisel antud süsteemi nurgast sõltuva läbilaskvusspektriga saadud spektri kuju saab interpreteerida, kui eksitonreservuaari kuju. Selget vastust sellele keerukale küsimusele veel ei ole saadud, kuid antud probleemi analüüs jätkub.

Antud töös keskenduti peamiselt kullast ja hõbedast resonatorite uurimisele, kuid töö käigus valminud simulatsioonimudelid ja meetodid on üldised ja võimaldavad uurida mistahes materjalist ja kujuga struktuure. Töö põhitulemused on järgmised:

- Tagumise fokaaltasandi spektromeetri maksimaalne mõõdetav läbilaskvus- või peegeldumisnurk sõltub kasutatava objektiivi ja aluslaua all paikneva kondensori apertuurarvust NA .
- Goniomeetrilise spektromeetri tulemused on keskmistatud üle suurema mõõteala, võrreldes tagumise fokaaltasandi spektrometriga uuritava alaga, millest tulenevalt võivad samal objektil mõõdetud spektrites esineda erinevused.

- Tagumise fokaaltasandi spektromeeter sobib ka mikrosuuruste struktuuride uurimiseks, kuna mõõta on võimalik oluliselt väiksemat ala uuritaval objektil.
- Tugevseotud süsteemi nurgast sõltuva luminesentskiirguse jagatis nurgast sõltuva läbilaskvusega võib omada võimalikku füüsikalist tähtsat sisu, kui osutub õigeks hüpotees, et seda saab interpreteerida kui eksitonreservuaari, kui kiirguri spektraalset kuju. Teaduslik diskussioon selle üle hetkel veel jätkub.

Kasutatud allikad

1. Mrozowski, S. *Forbidden Lines in the Laboratory. P)T VOLUME* vol. 16 (1944).
2. Kamei, T. Quadrupole Moments of Ta¹⁸¹ and Lu¹⁷⁵. (1955) doi:10.8.
3. Agranovich, V., Benisty, H. & Weisbuch, C. Organic and inorganic quantum wells in a microcavity: Frenkel-Wannier-Mott excitons hybridization and energy transformation. *Solid State Commun* **102**, 631–636 (1997).
4. D. G. Lidzey; D. D. C. Bradley; M. S. Skolnick; T. Virgili; S. Walker & D. M. Whittaker. Strong exciton–photon coupling in an organic semiconductor microcavity. *Nature* (1998).
5. Zhao, H., Arneson, C. E., Fan, D. & Forrest, S. R. Stable blue phosphorescent organic LEDs that use polariton-enhanced Purcell effects. *Nature* **626**, 300–305 (2023).
6. Wu, X. *et al.* Exciton polariton condensation from bound states in the continuum at room temperature. *Nat Commun* **15**, 3345 (2024).
7. Conrads, L., Schüler, L., Wirth, K. G., Wuttig, M. & Taubner, T. Direct programming of confined surface phonon polariton resonators with the plasmonic phase-change material In₃SbTe₂. *Nat Commun* **15**, 3472 (2024).
8. Fromm, M., Philipsen, O., Unger, W. & Winterowd, C. Quantum gate sets for lattice QCD in the strong-coupling limit: $N_f=1$. *EPJ Quantum Technol* **11**, (2024).
9. Pita-Vidal, M. *et al.* Strong tunable coupling between two distant superconducting spin qubits. *Nat Phys* (2024) doi:10.1038/s41567-024-02497-x.
10. Do, T. T. H. *et al.* Room-temperature strong coupling in a single-photon emitter-metasurface system. *Nat Commun* **15**, (2024).
11. Sun, K. & Ribeiro, R. F. Theoretical formulation of chemical equilibrium under vibrational strong coupling. *Nat Commun* **15**, (2024).
12. Shi, X. *et al.* Enhanced water splitting under modal strong coupling conditions. *Nat Nanotechnol* **13**, 953–958 (2018).
13. Yu, C. X. *et al.* Strong coupling between a photon and a hole spin in silicon. *Nat Nanotechnol* **18**, 741–746 (2023).

14. Gu, J., Chakraborty, B., Khatoniar, M. & Menon, V. M. A room-temperature polariton light-emitting diode based on monolayer WS₂. *Nature Nanotechnology* vol. 14 1024–1028 Preprint at <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0543-6> (2019).
15. Joo, H. J. *et al.* Actively tunable laser action in GeSn nanomechanical oscillators. *Nat Nanotechnol* (2024) doi:10.1038/s41565-024-01662-w.
16. Dietrich, C. P. *et al.* An exciton-polariton laser based on biologically produced fluorescent protein. *Sci Adv* **2**, (2016).
17. Moilanen, A. J. Bose-Einstein condensation in plasmonic lattices. (2021).
18. Loot, A. *PINNAPLASMONITE JA KULLAKILE KARAKTERISEERIMINE SKEEMIGA.* (2012).
19. *Spectral Reflectance Calculator.* <https://www.filmetrics.com/reflectance-calculator> (2024).
20. Rohtlaan, I., Leibur, T., Rebane, M. & Lume, R. *PÄRNU KOIDULA GÜMNAASIUMI KIRJALIKE TÖÖDE JUHEND.* (2024).
21. Meriem Berrouane, W., Anani, M., Chama, Z. & Mathieu, C. *Effective Index Method Applied on a GaN/InxGa1-XN Integrated Optics Waveguide.* *International Journal of Nanoelectronics and Materials* vol. 11 (2018).
22. Perot, A. & Fabry, C. *ON THE APPLICATION OF INTERFERENCE PHE-NOMENA TO THE SOLUTION OF VARIOUS PROB-LEMS OF SPECTROSCOPY AND METROLOGY. 1.* (1899).
23. Bhuyan, R. *et al.* The Rise and Current Status of Polaritonic Photochemistry and Photophysics. *Chemical Reviews* vol. 123 10877–10919 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00895> (2023).
24. Groß, H. *Controlling Light-Matter Interaction between Localized Surface Plasmons and Quantum Emitters.* (2018).
25. Novotny, L. & Hecht, B. *Principles of Nano-Optics.* (2006).
26. Cummings, F. W. *Comparison of Quantum and Semiclassical Radiation Theories with Application to the Beam Maser.* (1963).
27. Wang, S. *Strong Light-Molecule Coupling: Routes to New Hybrid Materials.* <https://www.researchgate.net/publication/298809344> (2015).
28. Tavis, M. & Cummings, F. W. *Exact Solution for an N-Molecule-Radiation-Field Hamiltonian.* vol. 170 (1968).
29. Holstein, T. & Primakoff, H. *Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet.* (1940).






30. Utermohlen, F. *Spin-Wave Theory Using the Holstein-Primakoff Transformation*. (2020).
31. Porras, D., Ciuti, C., Baumberg, J. J. & Tejedor, C. Polariton dynamics and Bose-Einstein condensation in semiconductor microcavities. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **66**, 853041–8530411 (2002).
32. Kurdyubov, A. S. *et al.* Optical control of a dark exciton reservoir. *Phys Rev B* **104**, (2021).
33. Bhuyan, R., Lednev, M., Feist, J. & Börjesson, K. The Effect of the Relative Size of the Exciton Reservoir on Polariton Photophysics. *Adv Opt Mater* **12**, (2023).
34. Emslie, A. G., Bonner, F. T. & Peck, L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *J Appl Phys* **29**, 858–862 (1958).
35. Stoner, J. *What Is Magnetron Sputtering and How Does It Work*. (2022).
36. Tong, X. C. *Advanced Materials for Integrated Optical Waveguides*. *Springer Series in Advanced Microelectronics* **46**, (2014).
37. *Olympus BX51 Fluorescence Microscope Cutaway Diagram*. <https://www.olympus-lifescience.com/en/microscope-resource/primer/techniques/fluorescence/bx51fluorescence/>.
38. *Dimension Edge*. <https://www.bruker.com/de/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/dimension-edge-afm.html>.
39. *Измерительное Оборудование*. <https://all-pribors.ru/opisanie/67009-17-novananosem-450-76582> (2024).
40. Tarkpea, K. *EM Eksami 5. Õpiväljundit Kontrolliv Ülesanne*. (2022).
41. Zinatullin, L. *et al.* Evidence of Strong Coupling of Evaporated Phthalocyanine Thin Films with Surface Plasmons. *Reports on Progress in Physics* vol. 117 (2022).
42. Lidzey, D. G. & Coles, D. M. Strong coupling in organic and hybrid-semiconductor microcavity structures. in *Organic and Hybrid Photonic Crystals* 243–273 (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-16580-6_11.
43. Vasista, A. B., Sharma, D. K. & Kumar, G. V. P. *Fourier Plane Optical Microscopy and Spectroscopy*. *digital Encyclopedia of Applied Physics* (Wiley, 2003). doi:10.1002/3527600434.
44. Huang, B. *Microscopy: Fourier Space*. (2013).
45. *ZL41 Wave SCMOS Highly Flexible Workhorse Camera for Physical Sciences*. (2024).
46. Munkhbat, B., Canales, A., Küçüköz, B., Baranov, D. G. & Shegai, T. O. Tunable self-assembled Casimir microcavities and polaritons. *Nature* **597**, 214–219 (2021).

47. Wang, H., Yang, W., Li, K. & Li, G. The hydrothermal synthesis of ultra-high aspect ratio Ag nanoflakes and their performance as conductive fillers in heaters and pastes. *RSC Adv* **8**, 8937–8943 (2018).
48. Johnson, P. B. & Christy, R. W. *Optical Constants of the Noble Metals. Phys. Rev. Letters* vol. 11 (1972).
49. Pikker, S., Boxuan, S., Tapio, K., Groenhof, G. & Toppari, J. Aluminium plasmonics: fabrication and characterization of broadly tunable plasmonic surfaces for plasmon molecule strong-coupling and fluorescence enhancement. (2017).
50. Rider, M. S., Arul, R., Baumberg, J. J. & Barnes, W. L. Theory of strong coupling between molecules and surface plasmons on a grating. *Nanophotonics* **11**, 3695–3708 (2022).
51. Faruk, M. O., Jerop, N. & Noginov, M. A. Emission of R6G dye in Fabry–Perot cavities in weak and strong coupling regimes. *Journal of the Optical Society of America B* **37**, 3200 (2020).
52. Törmö, P. & Barnes, W. L. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: A review. *Reports on Progress in Physics* vol. 78 Preprint at <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/1/013901> (2015).
53. David J. Moss. Optical embodiments of Rabi splitting based in photonic integrated waveguide-coupled resonators. (2023) doi:10.36227/techrxiv.22120529.v1.
54. Hulkko, E. *et al.* Effect of molecular Stokes shift on polariton dynamics. *Journal of Chemical Physics* **154**, (2021).
55. Groenhof, G., Climent, C., Feist, J., Morozov, D. & Toppari, J. J. Tracking Polariton Relaxation with Multiscale Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry Letters* **10**, 5476–5483 (2019).
56. Schmidt, F. *et al.* Tunable critical Casimir forces counteract Casimir–Lifshitz attraction. *Nat Phys* **19**, 271–278 (2022).
57. Küçüköz, B. *et al.* *Quantum Trapping and Rotational Self-Alignment in Triangular Casimir Microcavities. Sci. Adv* vol. 10 <https://www.science.org> (2024).
58. Repän, T. *Ülekandemaatriksi Meetod.* (2023).





Lisad

Lisa 1. Mikroskoobi jaoks vajalikud komponendid

Detail	Kogus	Kommentaar
<p>MB4560/M Aluminum Breadboard 450 mm x 600 mm x 12.7 mm</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=MB4560/M
<p>PSY161 Ø1.5" x 750 mm Post</p> 	3	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=PSY161
<p>TA2 Tabletop Post Mounting Adapter</p> 	3	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=TA2
<p>PSY321/S Ø1.5" Post Mounted Breadboard Bracket</p> 	3	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=PSY321/S
<p>SM1D12C SM1 Graduated Ring-Actuated Iris Diaphragm (Ø1.0 - Ø12.0 mm)</p>	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=SM1D12C#ad-image-0

		
<p>AC254-100-A f = 100 mm, Ø1" Achromatic Doublet, ARC: 400 - 700 nm</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=AC254-100-A
<p>TR20/M-P5 Ø12.7 mm Optical Post, L = 20 mm, 5 Pack</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=TR20/M-P5
<p>TR30/M-P5 Ø12.7 mm Optical Post, L = 30 mm, 5 Pack</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=TR30/M-P5
<p>PH30/M-P5 Ø12.7 mm Post Holder, L=30 mm</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=PH30/M
<p>PH20/M-P5 Ø12.7 mm Post Holder, L=20 mm</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=PH20/M

<p>BE1/M-P5 Ø31.8 mm Studded Pedestal Base Adapter, 5 Pack</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=BE1/M-P5
<p>CF125C/M-P5 Clamping Fork, 5 Pack</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=CF125C/M-P5
<p>SM1L15 SM1 Lens Tube, 1.50" Thread Depth</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=SM1L15
<p>SM1V05 Ø1" Adjustable Lens Tube, 0.31" Travel Range</p> 	1	https://www.thorlabs.de/thorproduct.cfm?partnumber=SM1V05
<p>H45A 45° Mirror Mount for Ø1/2" Optics</p> 	1	https://www.thorlabs.de/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=785&pn=H45A
<p>BB05-E02 Ø1/2" Broadband Dielectric Mirror, 400 - 750 nm</p> 	1	https://www.thorlabs.de/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=139&pn=BB05-E02

		
<p style="text-align: center;">SM1A2 Adapter with External SM1 Threads and Internal SM2 Threads</p> 	1	https://www.thorlabs.de/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=1524&pn=SM1A2
<p style="text-align: center;">SM2T2 SM2 Coupler, External Threads, 1/2" Long</p> 	1	https://www.thorlabs.de/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=2704&pn=SM2T2
<p style="text-align: center;">SM2NT SM2 Locking Ring</p> 	1	https://www.thorlabs.de/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=2704&pn=SM2NT

Lisa 2. Ülekandemaatriksi meetod

Süsteem koosneb N kihist, mille igaühe paksus on h_i ja murdumisnäitaja on n_i . Sealjuures peab arvestama, et esimese ja viimase kihi paksus on 0. Olgu selles süsteemis kaks pidevat välja U ja V . S-polarisatsiooni (TE) jaoks on nad esitatavad kujul

$$U(k_z, z) = E_y(k_z, z) = e^{\pm i k_z z}$$

$$V(k_z, z) = H_x^{\pm}(k_z, z) = k_z e^{\pm i k_z z}$$

Samuti on nad esitatavad P-polarisatsiooni (TM) jaoks kujul

$$U^{(\pm i)}(z) = H_y^{(\pm i)}(z) = e^{\pm i k_z^i z}$$

$$V^{(\pm i)}(z) = E_x^{(\pm i)}(z) = \frac{k_z^i}{n_i^2} e^{\pm i k_z^i z}$$

Olgu u ja v kaks muutujat edasi- ja tagasisuunas leviva laine jaoks. See tähendab, et väljad on igas kihis tervikuna

$$U^{(i)}(z) = u_i U(k_z^{(i)}, z) + v_i U(-k_z^{(i)}, z)$$

$$V^{(i)}(z) = u_i V(k_z^{(i)}, z) + v_i V(-k_z^{(i)}, z)$$

Neid võrrandeid on võimalik esitada maatrikskujul, millega on parem manipuleerida

$$\begin{pmatrix} U^{(i)}(z) \\ V^{(i)}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U(k_z^{(i)}, z) & U(-k_z^{(i)}, z) \\ V(k_z^{(i)}, z) & V(-k_z^{(i)}, z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_i \\ v_i \end{pmatrix}$$

Viimase kihis saab olla ainult edasiliikuv laine, kui vaadata valguse läbimineku läbi struktuuri.

Sellisel juhul saavad kehtida tingimused

$$\begin{cases} u_N = 1 \\ v_N = 0 \end{cases}$$

Järgmisena vaadatakse struktuuri kiht-kihi haaval ja määratakse igas kihis tundmatud kordajad u_i, v_i . Selleks lähtutakse väljade pidevuse tingimusest

$$\begin{pmatrix} U^{(i)}(h_i) \\ V^{(i)}(h_i) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U^{(i+1)}(0) \\ V^{(i+1)}(0) \end{pmatrix}$$

Sellest saab kirja panna

$$\begin{pmatrix} U^{(i)}(z) \\ V^{(i)}(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U(k_z^{(i)}, z) & U(-k_z^{(i)}, z) \\ V(k_z^{(i)}, z) & V(-k_z^{(i)}, z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_i \\ v_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U(k_z^{(i+1)}, z) & U(-k_z^{(i+1)}, z) \\ V(k_z^{(i+1)}, z) & V(-k_z^{(i+1)}, z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{i+1} \\ v_{i+1} \end{pmatrix}$$

Kui käia kõik kihid ükshaaval läbi, siis saab kätte u_1, v_1 , mis on seotud peegeldumis- ja läbilaskvuskoeffitsendiga

$$\begin{cases} u_1 = \frac{1}{t} \\ v_1 = \frac{t}{r} \end{cases}$$

Peegeldumis- ja läbilaskvuskoeffitsendid energia jaoks on esitatavad kujul⁵⁸

$$R = |r|^2$$

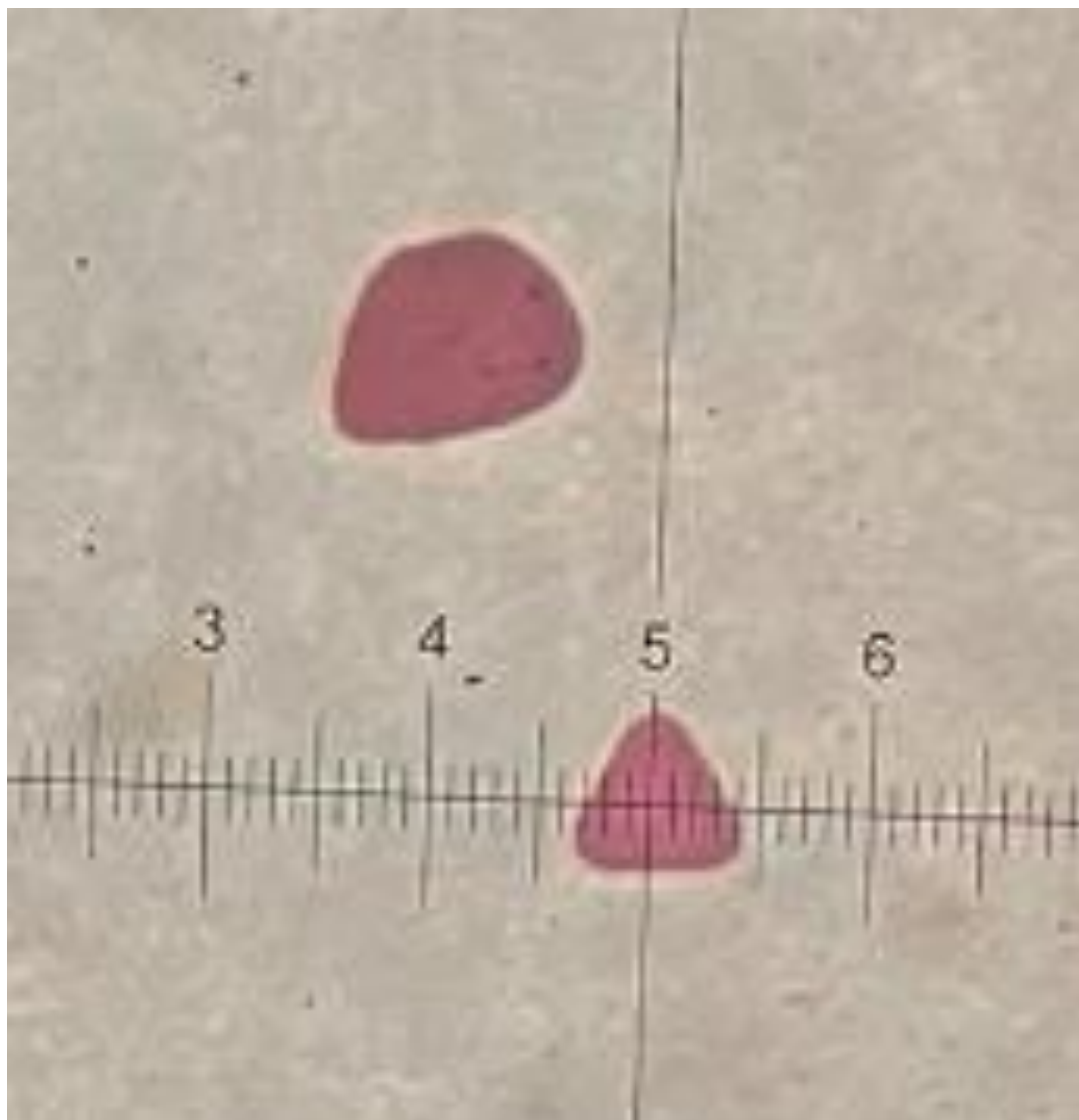
$$T_{TE} = |t|^2 \frac{\operatorname{Re} \left\{ \left(k_z^{(N)} \right)^* \right\}}{\operatorname{Re} \left\{ \left(k_z^{(1)} \right)^* \right\}}$$

$$T_{TM} = |t|^2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{k_z^{(N)}}{n_N^2} \right\} \operatorname{Re} \left\{ \frac{n_1^2}{k_z^{(1)}} \right\}$$

Lisa 3. Kulla mikroosakese pilt



Lisa 4. Hõbeda mikroosakese pilt



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, *Elizaveta Dmitrijeva*, annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose *Fabry–Pérot tüüpi resonatorite valmistamine, karakteriseerimine ja rakendamine tugevseotud süsteemide uurimisel*, mille juhendajad on *Siim Pikker ja Taavi Repän*, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Elizaveta Dmitrijeva

31.05.2024