

Оптический захват и перемещение микрочастиц ближним полем блоховских поверхностных волн в полимерных волноводах

В. О. Бессонов, А. Д. Розанов, А. А. Федянин¹⁾

Физический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 декабря 2023 г.

После переработки 29 декабря 2023 г.

Принята к публикации 31 декабря 2023 г.

Захват и перемещение микрочастиц при помощи ближнего поля волноводных мод позволяет реализовать стабильные и компактные интегрально-оптические платформы для манипулирования, сортировки и исследования одиночных микрообъектов. В данной работе исследована возможность оптического манипулирования при помощи блоховских поверхностных волн, распространяющихся в полимерных волноводах на поверхности одномерного фотонного кристалла и локализирующих свет у поверхности волновода. Проведено численное моделирование оптических сил, действующих на сферическую микрочастицу со стороны фундаментальной волноводной моды блоховской поверхностной волны. Методом двухфотонной лазерной литографии изготовлены волноводы из полимера SU-8 на поверхности одномерного фотонного кристалла. Экспериментально продемонстрировано перемещение полистироловой микрочастицы вдоль волновода при возбуждении в нем блоховской поверхностной волны.

DOI: 10.31857/S1234567824040013, EDN: sypgvx

Метод управления микро- и нанообъектами при помощи света, называемый оптическим пинцетом, уже несколько десятилетий активно применяется в биологии и физике, в частности, для измерения сил на уровне фемтоньютон, исследования одиночных клеток и вязкоупругих характеристик сред на микромасштабе [1]. Захват частиц происходит за счет возникновения трехмерной ловушки, образуемой градиентными силами в области перетяжки жестко сфокусированного лазерного излучения [2]. При этом область манипулирования частицей ограничена размером пятна и глубиной фокуса лазерного излучения. Для перемещения частиц необходимо перемещать ловушку или использовать структурированные пучки, что сопряжено с применением громоздких объективов и оптических схем, работающих в свободном пространстве [3–5]. В связи с этим в последнее время активно развиваются методы оптического управления, использующие эванесцентные поля поверхностных электромагнитных волн [6–8] и волноводных мод в волноводах разных типов [9–12]. Концепция интегральной оптики позволяет создавать оптические силы на больших расстояниях, ограниченных только потерями в волноводах, а также реализовывать одновременное манипулирование при помощи множества плотно упакованных волноводных систем, значительно удешевляя метод и уве-

личивая гибкость и стабильность управления микрообъектами.

Для эффективного управления необходимо, чтобы электрическое поле волны локализовалось у поверхности волноводной структуры, что реализуется в случае возбуждения поверхностных электромагнитных волн. В частности, успешный захват и перемещение частиц был продемонстрирован при помощи поверхностных плазмон-поляритонов, возбуждаемых как на чистых металлических пленках [13, 14], так и в металлических волноводах [15]. Однако, распространение плазмонов всегда сопровождается омическими потерями, что сокращает их длину свободного пробега до десятков микрон и ограничивает их использование для биологических применений из-за нагрева. Другой тип поверхностных электромагнитных волн – блоховские поверхностные волны (БПВ), которые могут распространяться по поверхности одномерных фотонных кристаллов (ФК) по аналогии с поверхностными плазмон-поляритонами в металлических пленках [16, 17]. Благодаря использованию диэлектрических материалов, длина свободного пробега БПВ может достигать сантиметров в видимом диапазоне [18], а возможность настройки закона дисперсии БПВ за счет толщин и материалов слоев ФК [19] позволяет возбуждать их в широком спектральном диапазоне от ультрафиолетового [20] до терагерцового [21]. Недавно было показано, что БПВ может распространяться вдоль полимерной по-

¹⁾e-mail: fedyanin@nanolab.phys.msu.ru

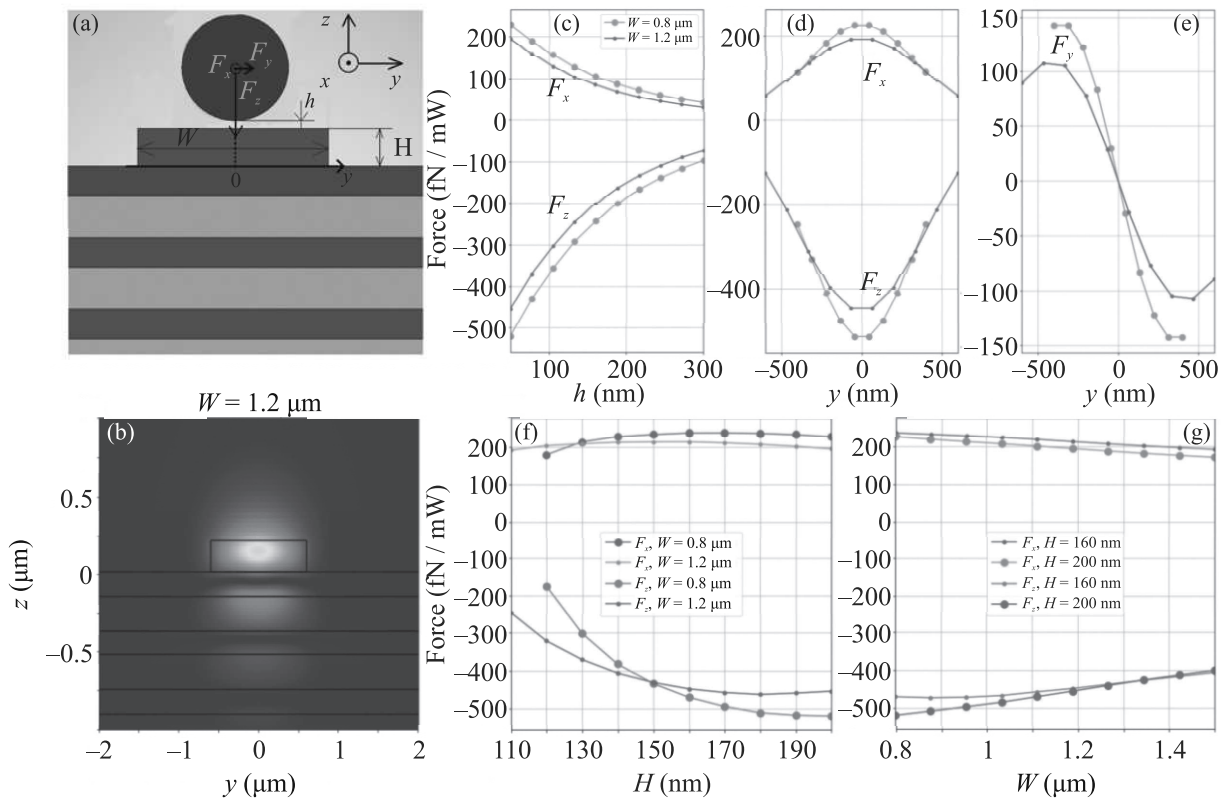


Рис. 1. (Цветной онлайн) Численное моделирование. (а) – Схема исследуемой системы. Сферическая частица расположена в воде над волноводом на поверхности одномерного фотонного кристалла. Волноводные моды БПВ распространяются вдоль оси x . (б) – Распределение электрического поля в TE_{00} моде БПВ, распространяющейся по волноводу высотой $H = 180 \text{ nm}$ и шириной $W = 1.2 \mu\text{m}$. (с), (д), (е) – Зависимости проекций силы, действующей на частицу со стороны TE_{00} моды БПВ, от величины зазора h между частицей и волноводом и положения частицы относительно центра волновода при $h = 50 \text{ nm}$. (ф), (г) – Зависимости проекций силы от высоты и ширины волновода при величине зазора $h = 50 \text{ nm}$

лоски на поверхности ФК, выполняющей роль волновода [22–25]. В результате на основе БПВ было реализовано множество элементов полимерной двумерной интегральной оптики [26, 27], включая интерферометры [28], элементы ввода/вывода излучения [29] и микролазеры [30]. Также БПВ может использоваться для оптического захвата, перемещения и агрегации частиц [8, 31–33]. Однако, в этих работах БПВ возбуждалась на чистой поверхности ФК и имела характерную ширину пучка несколько десятков микрон.

В данной работе исследуется возможность захвата и движения микрочастицы при помощи БПВ, распространяющейся в полимерном волновод микронной ширины на поверхности ФК. Проведено численное моделирование сил, действующих на частицу со стороны БПВ в зависимости от параметров волновода. Методом двухфотонной лазерной литографии изготовлены полимерные волноводы на поверхности

ФК и продемонстрировано движение полистироловой частицы диаметром $1 \mu\text{m}$ вдоль волновода при возбуждении фундаментальной моды БПВ.

Численное моделирование и эксперимент проводились для длины волны излучения 638 nm . Схема исследуемой системы представлена на рис. 1а. Сферическая полистироловая частица с показателем преломления 1.59 и диаметром $1 \mu\text{m}$ расположена в водной среде (показатель преломления 1.333) на расстоянии h от волновода. Волновод из полимера SU-8 с показателем преломления 1.58 поддерживает распространение фундаментальной моды БПВ вдоль оси x . Одномерный фотонный кристалл состоит из четырех пар слоев SiO_2 толщиной 223 nm и Ta_2O_5 толщиной 156 nm с показателями преломления 1.478 и 2.135 , соответственно. Параметры фотонного кристалла рассчитаны таким образом, чтобы БПВ не могла существовать на чистой поверхности и возбуждалась только в волновод. Для таких параметров

ФК волновод является одномодовым в диапазоне ширины W от 0.8 до 1.2 мкм и диапазоне высот H от 110 до 200 нм. При этом эффективный показатель преломления фундаментальной TE_{00} моды БПВ варьируется от 1.34 до 1.37, что очень близко к показателю преломления воды и обеспечивает локализацию поля БПВ на верхней поверхности волновода, а также эффективное проникновение поля в водную среду над волноводом (рис. 1b).

Численные расчеты проводились методом конечных разностей во временной области при помощи программного продукта Lumerical FDTD Solutions. Значения силы, действующей на частицу со стороны поля БПВ, вычислялись путем интегрирования компонент тензора напряжений Максвелла [34]. На рисунке 1 показаны зависимости проекций силы от положения частицы относительно волновода высотой 180 нм, нормированные на мощность излучения в БПВ. Из рисунка 1с видно, что градиентная сила F_z увеличивается с уменьшением зазора между частицей и волноводом, таким образом прижимая частицу к волноводу. Движущая сила F_x также увеличивается с уменьшением зазора, при этом ее характерные значения на порядок больше, чем для случая классической волноводной моды в волновод из SU-8 на кварцевой подложке [9]. Максимальные значения сил F_x и F_z достигаются при положении частицы в центре волновода (рис. 1d), в то время как сила F_y , действующая поперек волновода, зануляется. Рисунок 1е показывает, что при сдвиге частицы от центра волновода F_y увеличивается, возвращая частицу к центру, таким образом обеспечивая совместно с силой F_z устойчивый захват частицы. Во всех случаях наблюдается уменьшение максимального значения силы при увеличении ширины волновода, что связано с уменьшением глубины проникновения поля БПВ во внешнюю среду. Также расчет показал, что сила F_z уменьшается более чем в 2 раза при уменьшении высоты волновода H с 150 до 110 нм и слабо меняется в диапазоне высот 150–200 нм, в то же время F_x практически не зависит от высоты волновода и меняется в пределах 10 % (рис. 1f). Величина силы также слабо зависит от ширины волновода, монотонно уменьшаясь на 20 % при увеличении ширины с 0.8 до 1.5 мкм. Таким образом, в эксперименте по перемещению частиц имеет смысл использовать волноводы высотой не менее 150 нм и шириной, соответствующей одномодовому режиму. Численные оценки длины пробега TE_{00} моды БПВ составили от 100 мкм для волновода с $H = 150$ нм и $W = 0.8$ мкм, до 370 мкм для волновода с $H = 200$ нм и $W = 1.2$ мкм.

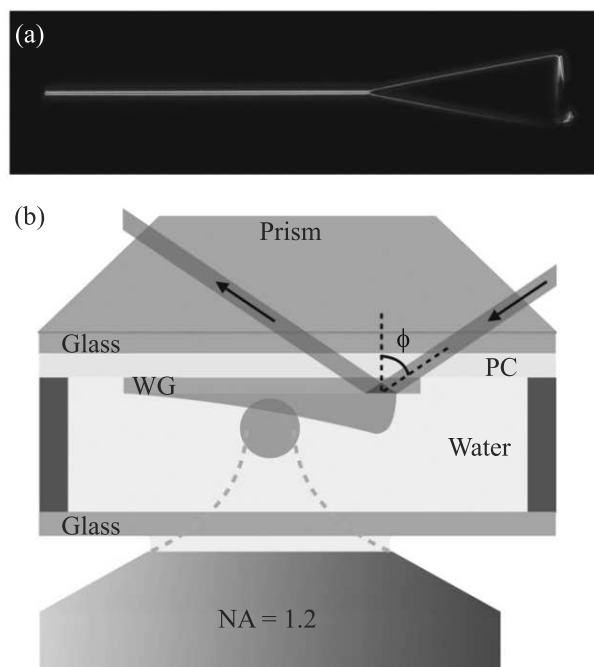


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальный образец и установка. (a) – Изображение волноводной структуры, напечатанной на поверхности ФК, полученное методом темнопольной микроскопии. (b) – Схема эксперимента. PC – фотонный кристалл, WG – волновод. Желтыми пунктирными линиями показан пучок оптического пинцета, при помощи которого частица подносится к волноводу

Образцы фотонных кристаллов были изготовлены методом магнетронного напыления на стеклянной (BK-7) подложке толщиной 170 мкм. Волноводные структуры на поверхности фотонного кристалла изготавливались методом двухфотонной лазерной литографии в тонких пленках фоторезиста SU-8 2015 (Microchem), толщина которых определяла высоту волноводов и выбиралась в диапазоне от 150 до 200 нм. Методика изготовления образцов подробно описана в работах [28, 35, 36]. Волноводная структура (рис. 2а) состояла из заводящего треугольника длиной 80 мкм с основанием 26 мкм, на котором фокусируется излучение накачки, и прямого волновода, длина которого варьировалась от 95 до 140 мкм. При помощи скотча и покровного стекла толщиной 150 мкм вокруг волноводов формировалась ячейка, которая заполнялась водным раствором со следующим составом: додецилсульфат натрия – поверхностно-активное вещество (ПАВ) – с концентрацией 0.01 моль/л для устранения прилипания микрочастиц к поверхности волновода и ФК; азид натрия с концентрацией 0.02 % для предотвращения образования бактерий в растворе; полистироловые

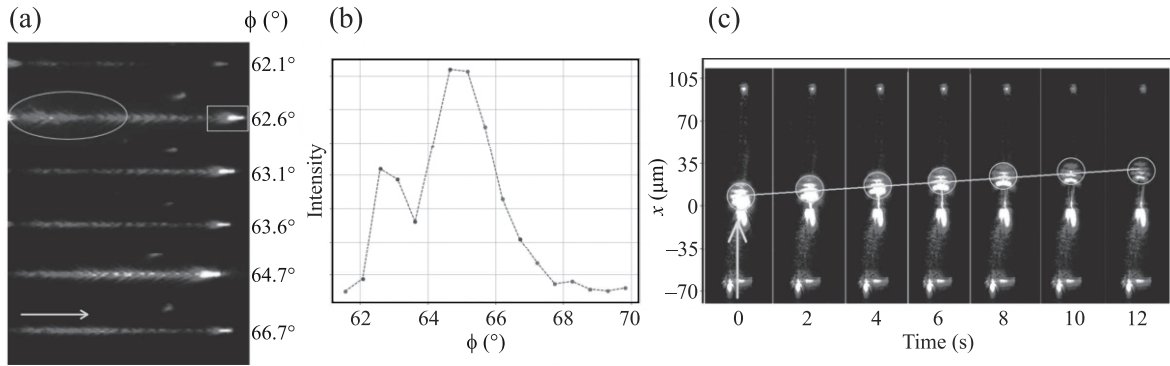


Рис. 3. (Цветной онлайн) Экспериментальные результаты (a) – Изображения рассеяния БПВ, возбуждаемых в волноводе с $H = 180$ нм и $W = 1.2$ мкм при разных углах падения. Белый эллипс обозначает местоположение и размеры пятна излучения накачки. Белый прямоугольник обозначает область, с которой детектируется рассеянное излучение. (b) – Зависимость интенсивности рассеянного на конце волновода излучения от угла падения. (c) – Серия изображений частицы над волноводом с $H = 150$ нм и $W = 0.8$ мкм, сделанных с промежутком 2 с. Желтыми кругами обозначено пятно света, рассеянного частицей, которая перемещается вдоль волновода под действием поля БПВ

сферические частицы с диаметром 1 мкм и концентрацией 1 мкг/мл. Возбуждение мод БПВ в волноводах осуществлялось в схеме Кречманна (рис. 2b) путем фокусировки TE -поляризованного излучения в область заводящего треугольника или волновода в пятно размером 20×50 мкм. Для этого ячейка помещалась на стеклянную призму через иммерсионное масло. Излучение непрерывного диодного лазера с длиной волны 638 нм заводилось на образец со стороны призмы под углом падения ϕ , который мог перестраиваться в диапазоне 58° – 70° . Визуализация образца, а также рассеянного волноводом и частицами лазерного излучения осуществлялась при помощи водно-иммерсионного объектива (числовая апертура 1.2, фокусное расстояние 3 мм), установленного со стороны покровного стекла, и КМОП-матрицы. Этот же объектив использовался для формирования оптической ловушки на длине волны 1064 нм, при помощи которой осуществлялся оптический захват одиночных микрочастиц и их перенос к поверхности волновода.

Для возбуждения БПВ в схеме Кречманна необходимо выполнить условие фазового синхронизма $n_{pr} \sin \phi = n_{eff}^{BSW}$ [29], где n_{eff}^{BSW} – эффективный показатель преломления моды БПВ и $n_{pr} = 1.516$ – показатель преломления материала призмы. Поскольку эффективный показатель преломления моды должен быть больше показателя преломления воды, угол падения излучения на ФК должен превышать угол полного внутреннего отражения на границе раздела призма/вода, который составляет 61.5° . С другой стороны, для эффективной перекачки энергии излучения в БПВ угловая ширина пучка должна быть сравнима с угловой шириной резонанса БПВ,

которая определяется ее длиной свободного пробега [37, 38]. Следовательно, размер пучка накачки вдоль волновода должен быть сравним с длиной свободного пробега БПВ, которая составляет 100–400 мкм для изготавливаемых волноводов. В эксперименте использовался пучок диаметром 20 мкм, который из-за наклонного падения растягивался вдоль волновода до 50 мкм, а его расходимость составляла 1.45° . Таким образом, малая расходимость пучка позволяла селективно возбуждать волноводные моды БПВ, располагая пучок непосредственно в области волновода, и подбирая угол падения излучения в соответствии с условием фазового синхронизма. На рисунке 3a представлен пример исследования модового состава волновода с размерами $H = 180$ нм и $W = 1.2$ мкм. Пятно накачки устанавливалось на волноводе правее треугольника и проводилось измерение сигнала, рассеянного на конце волновода, в зависимости от угла падения излучения на образец. На графике на рис. 3b видно два максимума при углах падения 62.6° и 65° , соответствующих возбуждению двух разных мод БПВ в волноводе. Используя формулу фазового синхронизма, можно получить значения эффективных показателей преломления мод, которые составили $n_{eff}^{TE_{00}} = 1.373$ и $n_{eff}^{TE_{01}} = 1.345$. Согласно расчетам, для волновода с указанными параметрами $n_{eff}^{TE_{00}} = 1.371$ и $n_{eff}^{TE_{01}} = 1.333$. Таким образом можно сделать вывод, что в эксперименте возбуждаются TE_{00} и TE_{01} моды БПВ, однако их эффективные показатели преломления превышают расчетные. Это может быть связано с погрешностями в размерах волноводов, возникающими при их изготовлении, а также с образованием пленки ПАВ толщиной несколько десятков нанометров на поверхности вол-

новода, поскольку используемая концентрация ПАВ немного превышает критическую концентрацию мицеллообразования [39]. Например, увеличение ширины волновода на 100 нм, а высоты на 20 нм приводят к значениям эффективных показателей преломления мод БПВ $n_{\text{eff}}^{TE_{00}} = 1.378$ и $n_{\text{eff}}^{TE_{01}} = 1.342$ близким к полученным в эксперименте.

Для эксперимента по захвату и перемещению частиц полем БПВ важно, чтобы в волноводах возбуждалась только TE_{00} мода. В случае распространения сразу нескольких мод, возникает многомодовая интерференция, которая приводит к изменению распределения ближнего поля БПВ в зависимости от координаты вдоль волновода [28]. В этом случае равномерное движение частицы вдоль волновода скорее всего невозможно, и задача требует отдельного рассмотрения. Таким образом, эксперимент проводился для волноводов с минимальной расчетной высотой $H = 150$ нм и шириной $W = 0.8$ мкм, в которых одномодовый режим будет сохраняться даже при наличии отмеченных выше добавок к размерам. При положении пятна накачки на волноводе было определено, что в волноводе поддерживается только одна мода с эффективным показателем преломления $n_{\text{eff}} = 1.339$. Далее пятно накачки перемещалось в область треугольника, в которой БПВ генерировались со всей площади пятна и фокусировались в волновод за счет отражений от границ треугольника. При помощи оптического пинцета производился захват любой микрочастицы в поле зрения объектива и ее перенос к волноводу. Частица помещалась на расстояние 5 мкм от соединения треугольника с волноводом, после чего ловушка отключалась. На рисунке 3с представлены изображения рассеянного излучения накачки, полученные через равные интервалы времени в первые 12 с после отключения ловушки. Видно, что возбуждаемая в волноводе БПВ обеспечивает устойчивое движение микрочастицы строго вдоль волновода. Суммарно частица двигалась в течение 66 с и переместилась на 65 мкм до того, как сместилась с волновода из-за теплового движения. Средняя скорость движения в первые несколько секунд составила 2.2 мкм/с и постепенно уменьшалась по мере удаления частицы от начала волновода из-за затухания БПВ. Используя закон Стокса с поправкой к силе вязкого трения, связанной с дополнительным гидродинамическим сопротивлением вблизи поверхности [40], из скорости движения частицы можно оценить движущую силу, которая составила $F_x = 47$ фН для предполагаемого расстояния между частицей и волноводом $h = 50$ нм. Исходя из расчетов, представленных на рис. 1, соот-

ветствующую мощность моды БПВ можно оценить как 0.2 мВт.

Таким образом, в работе показана возможность устойчивого захвата и перемещения микрочастицы вдоль полимерного волновода на поверхности одномерного фотонного кристалла при возбуждении в нем фундаментальной моды блоховской поверхностной волны. Численно показано, что при мощности излучения в моде 1 мВт характерная величина движущей силы блоховской поверхностной волны для полистироловой сферической частицы диаметром 1 мкм составляет 100–200 фН, что на порядок больше чем в случае обычной волноводной моды в полимерном волноводе на кварцевой подложке. Экспериментально реализована исследуемая система и продемонстрировано движение микрочастицы вдоль волновода микронной ширины со скоростью 2.2 мкм/с.

Авторы выражают благодарность Д. А. Шилкину и К. Р. Сафронову за помощь в проведении экспериментов и полезные дискуссии.

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 22-22-00874.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. G. Volpe, O. M. Maragò, H. Rubinsztein-Dunlop et al. (Collaboration), J. Phys. Photonics **5**, 022501 (2023).
2. A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu, Opt. Lett. **11**, 288 (1986).
3. Ю. В. Пичугина, А. С. Мачихин, Фотоника **14**, 254 (2020).
4. С. П. Котова, Н. Н. Лосевский, А. М. Майорова, С. А. Самагин, Известия Российской академии наук. Серия физическая **87**, 1682 (2023).
5. A. B. Stilgoe, T. A. Nieminen, and H. Rubinsztein-Dunlop, Nature Photon. **16**, 346 (2022).
6. M. L. Juan, M. Righini, and R. Quidant, Nature Photon. **5**, 349 (2011).
7. Y. Ren, Q. Chen, M. He, X. Zhang, H. Qi, and Y. Yan, ACS Nano **15**, 6105 (2021).
8. D. A. Shilkin, E. V. Lyubin, I. V. Soboleva, and A. A. Fedyanin, Opt. Lett. **40**, 4883 (2015).
9. B. S. Schmidt, A. H. J. Yang, D. Erickson, and M. Lipson, Opt. Express **15**, 14322 (2007).
10. A. H. J. Yang, S. D. Moore, B. S. Schmidt, M. Klug, M. Lipson, and D. Erickson, Nature **457**, 71 (2009).
11. S. Gaugiran, S. Gétin, J. M. Fedeli, G. Colas, A. Fuchs, F. Chatelain, and J. Dérourard, Opt. Express **13**, 6956 (2005).
12. S. Lin, E. Schonbrun, and K. Crozier, Nano Lett. **10**, 2408 (2010).

13. V. Garcés-Chávez, R. Quidant, P. J. Reece, G. Badenes, L. Torner, and K. Dholakia, *Phys. Rev. B* **73**, 085417 (2006).
14. Y. Zhang, C. Min, X. Dou, X. Wang, H. P. Urbach, M. G. Somekh, and X. Yuan, *Light Sci. Appl.* **10**, 59 (2021).
15. K. Wang, E. Schonbrun, P. Steinvurzel, and K. B. Crozier, *Nano Lett.* **10**, 3506 (2010).
16. P. Yeh, A. Yariv, and A. Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 104 (1978).
17. A. Sinibaldi, N. Danz, E. Descrovi, P. Munzert, U. Schulz, F. Sonntag, L. Dominici, and F. Michelotti, *Sens. Actuators B Chem.* **174**, 292 (2012).
18. B. Vosoughi Lahijani, N. Descharmes, R. Barbey, G. D. Osowiecki, V. J. Wittwer, O. Razskazovskaya, T. Südmeyer, and H. P. Herzig, *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2102854 (2022).
19. К. Р. Сафронов, В. О. Бессонов, А. А. Федянин, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 360 (2021) [K. R. Safronov, V. O. Bessonov, and A. A. Fedyanin, *JETP Lett.* **114**, 321 (2021)].
20. R. Badugu, J. Mao, S. Blair, D. Zhang, E. Descrovi, A. Angelini, Y. Huo, and J. R. Lakowicz, *J. Phys. Chem. C* **120**, 28727 (2016).
21. C. Zhang, Q. Liu, X. Peng, Z. Ouyang, and S. Shen, *Nanophotonics* **10**, 3879 (2021).
22. E. Descrovi, T. Sfez, M. Quaglio, D. Brunazzo, L. Dominici, F. Michelotti, H. P. Herzig, O. J. Martin, and F. Giorgis, *Nano Lett.* **10**, 2087 (2010).
23. T. Sfez, E. Descrovi, L. Yu, D. Brunazzo, M. Quaglio, L. Dominici, W. Nakagawa, F. Michelotti, F. Giorgis, O. J. F. Martin, and H. P. Herzig, *J. Opt. Soc. Am. B* **27**, 1617 (2010).
24. D. A. Shilkin, K. R. Safronov, A. D. Rozanov, V. O. Bessonov, and A. A. Fedyanin, *Moscow University Physics Bulletin* **78**, 179 (2023).
25. Е. А. Безус, *Известия Российской академии наук. Серия физическая* **86**, 6 (2022).
26. L. Yu, E. Barakat, T. Sfez, L. Hvozdar, J. Di Francesco, and H. P. Herzig, *Light Sci. Appl.* **3**, e124 (2014).
27. R. Wang, H. Xia, D. Zhang, J. Chen, L. Zhu, Y. Wang, E. Yang, T. Zang, X. Wen, G. Zou, P. Wang, H. Ming, R. Badugu, and J. R. Lakowicz, *Nat. Commun.* **8**, 14330 (2017).
28. K. R. Safronov, D. N. Gulkin, I. M. Antropov, K. A. Abrashitova, V. O. Bessonov, and A. A. Fedyanin, *ACS Nano* **14**, 10428 (2020).
29. K. R. Safronov, V. O. Bessonov, D. V. Akhremenkov, M. A. Sirotin, M. N. Romodina, E. V. Lyubin, I. V. Soboleva, and A. A. Fedyanin, *Laser Photonics Rev.* **16**, 2100542 (2022).
30. Y.-C. Lee, Y.-L. Ho, B.-W. Lin, M.-H. Chen, D. Xing, H. Daigneji, and J.-J. Delaunay, *Nat. Commun.* **14**, 6458 (2023).
31. D. A. Shilkin, E. V. Lyubin, and A. A. Fedyanin, *ACS Photonics* **9**, 211 (2022).
32. F. Lu, L. Gong, Y. Kuai, X. Tang, Y. Xiang, P. Wang, and D. Zhang, *Photonics Res.* **10**, 14 (2022).
33. Д. А. Шилкин, А. А. Федянин, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 157 (2022) [D. A. Shilkin and A. A. Fedyanin, *JETP Lett.* **115**, 136 (2022)].
34. D. A. Shilkin, E. V. Lyubin, M. R. Shcherbakov, M. Lapine, and A. A. Fedyanin, *ACS Photonics* **4**, 2312 (2017).
35. K. A. Abrashitova, D. N. Gulkin, K. R. Safronov, N. G. Kokareva, I. M. Antropov, V. O. Bessonov, and A. A. Fedyanin, *Appl. Sci. (Switzerland)* **8**, 63 (2018).
36. М. Д. Апарин, Т. Г. Балуйн, М. И. Шарипова, М. А. Сиротин, Е. В. Любин, И. В. Соболева, В. О. Бессонов, А. А. Федянин, *Известия Российской академии наук. Серия физическая* **87**, 807 (2023).
37. I. V. Soboleva, V. V. Moskalenko, and A. A. Fedyanin, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 123901 (2012).
38. F. I. Baida and M.-P. Bernal, *Commun. Phys.* **3**, 86 (2020).
39. A. Dominguez, A. Fernandez, N. Gonzalez, E. Iglesias, and L. Montenegro, *J. Chem. Educ.* **74**, 1227 (1997).
40. Y. Kazoe and M. Yoda, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 124104 (2011).