

01.1;08.3;09.4

Гибридный металлополимер как потенциальная активная среда оптоакустического генератора

© Е.И. Гиршова^{1,2}, Е.П. Микитчук³, А.В. Белоновский^{1,2}, К.М. Морозов^{1,2}¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия³ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

E-mail: ilinishna@gmail.com

Поступило в Редакцию 5 июля 2021 г.

В окончательной редакции 11 октября 2021 г.

Принято к публикации 23 октября 2021 г.

Исследован гибридный материал, состоящий из полидиметилсилоксана и распределенных по всему его объему наночастиц серебра, рассчитаны его оптические и термодинамические характеристики для разных объемных долей содержания серебра. Теоретически показано, что данный материал при объемной доле серебра около 30% может быть использован в качестве активной среды оптоакустического преобразователя с рабочим диапазоном частот порядка 10 MHz.

Ключевые слова: гибридный материал, ультразвуковой генератор, таммовский плазмон, полидиметилсилоксан.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.03.51981.18948

Принцип работы оптоакустического генератора основан на расширении и сжатии активной области прибора за счет нагрева вследствие поглощения лазерных импульсов и последующей релаксации [1,2]. Исследования оптоакустических методов в нашей стране систематически проводились с середины 70-х годов прошлого века группой под руководством Л.М. Лямшева и К.А. Наугольных в Акустическом институте им. акад. Н.Н. Андреева и другими коллективами [3,4]. Для максимальной эффективности преобразования энергии лазерного излучения в механическую необходимо, чтобы материалы, входящие в состав прибора, имели правильно подобранные оптические, термодинамические и механические характеристики. Во-первых, должно быть реализовано полное поглощение лазерного излучения на длине волны лазера; во-вторых, материал должен иметь высокий коэффициент теплового расширения; в-третьих, активная область должна остывать достаточно быстро, чтобы система успевала релаксировать перед поглощением следующего импульса [5].

Поскольку материал активной среды должен удовлетворять одновременно нескольким требованиям, найти одно универсальное вещество крайне трудно. Но можно создать гибридный материал, который будет совмещать полезные свойства его компонентов и нивелировать их недостатки. В данный момент гибридные материалы активно применяются в фотонике, в частности, в качестве светоизлучающих материалов [6,7], в конструкциях солнечных панелей [8], для управления терагерцевым излучением [8–10].

В качестве материала для активной среды оптоакустических генераторов часто выбирают полидиметил-

силоксан, так как он обладает феноменально высоким коэффициентом температурного расширения [11,12]. Однако сам по себе он не способен эффективно поглощать лазерное излучение, поэтому должен использоваться слой металла [13] или металлические наночастицы [14]. Успешная реализация подобных схем оптоакустических генераторов уже описана в литературе [15]. Главным техническим недостатком таких конструкций является ограничение, накладываемое на рабочую длину волны: для хорошего поглощения в металле нужно использовать лазеры синего-зеленого диапазона. Было показано [5], что использование структур с таммовским плазмоном позволяет добиваться полного поглощения на длине волны полупроводниковых лазеров на основе GaAs, использование которых является предпочтительным ввиду их доступности, высокой мощности и широких возможностей модуляции излучения.

Для моделирования параметров гибридного материала, который может быть использован в качестве активной среды оптоакустического генератора, был выбран полидиметилсилоксан с интегрированными наночастицами серебра. Полидиметилсилоксан является теплоизолятором, поэтому в сплошном слое перераспределение температуры идет очень медленно. Можно оценить характерное время выравнивания температуры в слое вещества по формуле [5]:

$$\tau = \frac{d^2}{2D}, \quad (1)$$

где d — толщина слоя, D — температуропроводность полидиметилсилоксана. В таком случае получается, что характерное время распределения температуры по слою толщиной 500 nm составляет порядка 1000 ns, что не

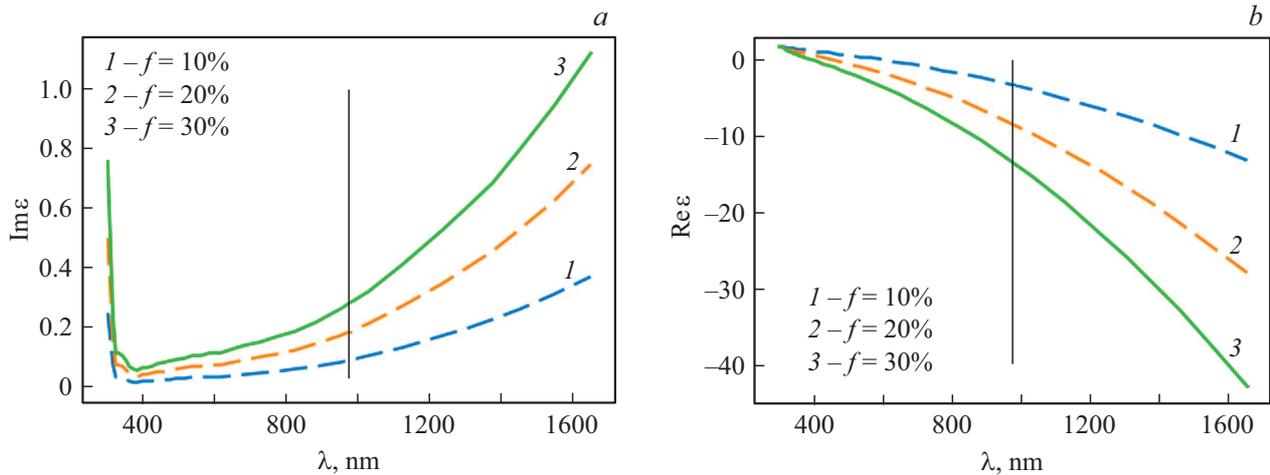


Рис. 1. Спектры мнимой (а) и вещественной (б) частей эффективной диэлектрической проницаемости гибридного материала для различных объемных долей серебряных наночастиц. Вертикальной линией отмечена рабочая частота полупроводниковых лазеров на основе GaAs (980 nm).

позволяет рассчитывать на адекватное функционирование при частотах выше 1 МГц, когда как в медицине и дефектоскопии востребованы ультразвуковые волны в диапазоне 2–29 МГц. Для решения этой проблемы был выбран гибридный материал, позволяющий прогревать органический слой равномерно по всему объему.

Для того чтобы разработать дизайн структуры с таммовским плазмоном на базе гибридного материала, необходимо знать его эффективные оптические характеристики, такие как показатели преломления и поглощения. Для двухкомпонентной гетерогенной системы, в которой объемная доля одного из компонентов не превышает одной трети, может быть применена формула Максвелла–Гарнетта, выражающая диэлектрическую проницаемость смеси ϵ_{mix} через объемную долю включений (f) и диэлектрические проницаемости компонентов:

$$\epsilon_{mix} = \epsilon_{PDMS} \left[1 - \frac{3f(\epsilon_{PDMS} - \epsilon_{Ag})}{2\epsilon_{PDMS} + \epsilon_{Ag} + (\epsilon_{PDMS} - \epsilon_{Ag})} \right], \quad (2)$$

где ϵ_{PDMS} — диэлектрическая проницаемость полидиметилсилоксана, а ϵ_{Ag} — серебра. С помощью этой формулы были рассчитаны спектры вещественной и мнимой частей эффективной диэлектрической проницаемости, приведенные на рис. 1. Данные для серебра и полидиметилсилоксана взяты из экспериментальных исследований [16].

Для создания оптоакустического генератора с широкими возможностями применения необходимо, чтобы его активная среда позволяла производить эффективное энергопреобразование в разных режимах ультразвукового исследования: как импульсами с большой скважностью, так и в режиме непрерывной модулированной волны (например, CW-доплерография, которая активно внедряется для контроля показателей кровотока нестабильных пациентов [17,18]). Не менее чем эффективный нагрев системы важна ее адекватная температурная

релаксация. Для оценки времени остывания гибридного металлоорганического материала было проведено моделирование в среде Comsol Multiphysics.

Для наночастиц радиусом 50 nm, интегрированных в слой полидиметилсилоксана с объемными долями 17 и 29%, было проведено моделирование остывания структуры на воздухе. В обоих расчетах количество наночастиц равнялось 1000. Моделировались остывание и перераспределение температуры в структуре исходя из начального предположения, что металлические наночастицы нагреты до 405 K (максимальный нагрев, не являющийся критическим для полидиметилсилоксана), а полидиметилсилоксан и окружающая среда изначально комнатной температуры (293.15 K). Целесообразно настраивать диапазон рабочих температур прибора ближе к границе, определяемой органическим компонентом гибридного материала, так как больший контраст с комнатной температурой обеспечит более эффективное охлаждение. На рис. 2, а, б изображено распределение температуры в структуре с объемной долей наночастиц 29% через 40 и 60 ns. На рис. 2, с представлены зависимости максимальной температуры внутри структуры от времени. Видно, что за время порядка 100 ns структура с объемной долей наночастиц, составляющей 17%, успевает релаксировать значительно лучше, чем структура с долей 29% (до 320 K против 350 K).

В среде Comsol Multiphysics было проведено моделирование прохождения потока тепла через слой гибридного материала и таким образом установлены значения теплопроводности для разных объемных долей наночастиц серебра. Значения основных эффективных оптических и термодинамических характеристик гибридного материала приведены в таблице. На рис. 3 представлены зависимости температуропроводности и мнимой части показателя преломления от процентного содержания серебра. Обе величины растут с увеличением содер-

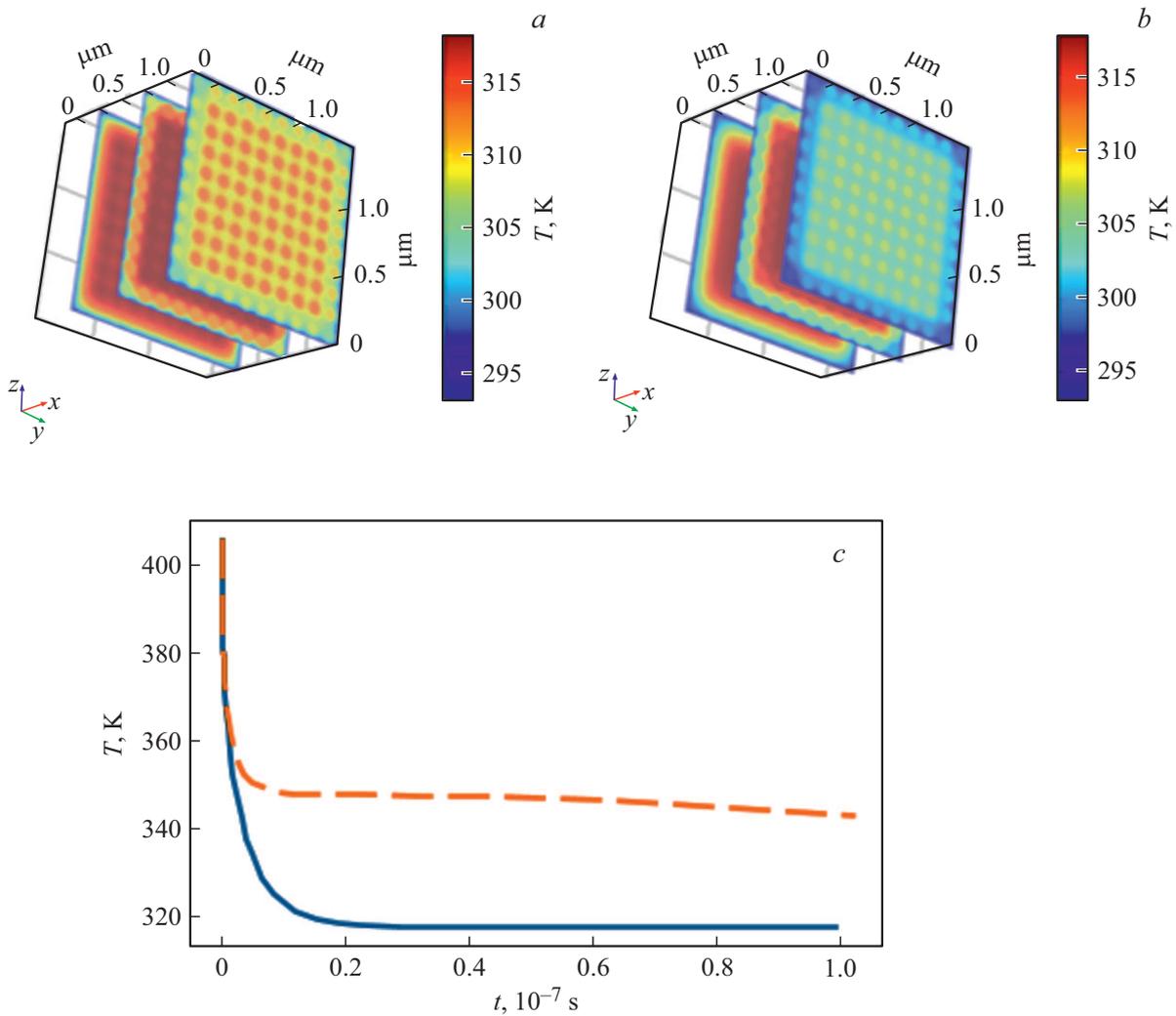


Рис. 2. Распределение температуры в структуре с объемной долей наночастиц, равной 29%, через 40 (a) и 60 ns (b). c — графики падения температуры со временем при остывании материалов с объемными долями частиц 17% (сплошная линия) и 29% (штриховая линия).

Зависимость теплопроводности A , температуропроводности D , теплоемкости c , плотности ρ , вещественной n и мнимой k частей показателя преломления от процентного содержания наночастиц серебра f

f , %	A , W/(m · K)	D , 10^{-7} m ² /s	c , J/(kg · K)	ρ , kg/m ³	n ($\lambda = 980$ nm)	k ($\lambda = 980$ nm)
10	0.26	1.7	790	1917.5	0.024	21
12.5	0.285	1.8	715	2155.63	0.027	25.3
15	0.332	2.18	655	2393.75	0.028	26.1
19	0.4	2.48	580.4	2774.75	0.031	29.8
29	0.55	3.1	365	3727.25	0.038	37.2
100 (Ag)	430	961	235	10490	0.04	6.9624
0 (PDMS)	0.16	1.1	1460	965	1.3951	6.9624

жания серебряных наночастиц, из чего можно сделать вывод, что в качестве активной среды оптоакустического преобразователя лучше использовать материал с долей наночастиц, близкой к 30% (порог перколяции), но необ-

ходимо также учитывать, что система должна успевать релаксировать на предполагаемых рабочих частотах.

Таким образом, показано, что гибридный материал, состоящий из полидиметилсилоксановой матрицы и ин-

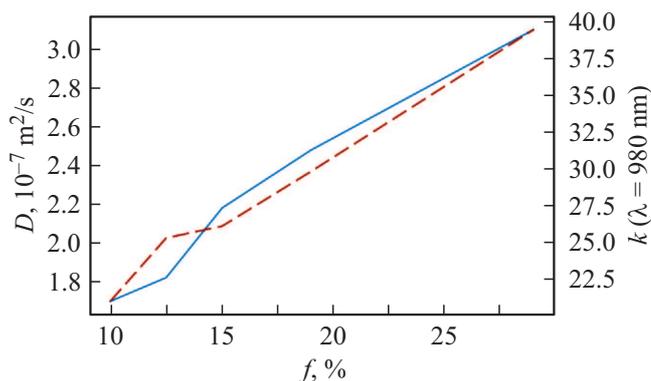


Рис. 3. Зависимость эффективной температуропроводности D (сплошная линия) и мнимой части коэффициента преломления k на длине волны 980 nm (штриховая линия) от объемной доли наночастиц серебра.

тегрированных в нее металлических наночастиц, может рассматриваться в качестве активной среды для оптоакустического генератора, так как поглощает на длине волны полупроводникового лазера и может обеспечивать достаточную температурную релаксацию для работы прибора на частотах порядка 10 МГц, рассчитаны эффективные оптические и термодинамические характеристики материала, которые могут быть использованы для проектирования прибора.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (грант 21-12-00304).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Hou, J.-S. Kim, S.-W. Huang, S. Ashkenazi, L.J. Guo, M. O'Donnell, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control., **55** (8), 1867 (2008). DOI: 10.1109/TUFFC.2008.870
- [2] X. Zou, N. Wu, Y. Tian, X. Wang, Opt. Express, **22** (15), 18119 (2014). DOI: 10.1364/OE.22.018119
- [3] Л.М. Лямшев, УФН, **135** (12), 637 (1981). DOI: 10.3367/UFNr.0135.198112c.0637 [L.M. Lyamshev, Sov. Phys. Usp., **24** (12), 977 (1981). DOI: 10.1070/PU1981v024n12ABEH004757].
- [4] V.P. Zharov, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov, Appl. Phys., **12** (1), 15 (1977). DOI: 10.1007/BF00900062
- [5] E.I. Girshova, A.P. Mikitchuk, A.V. Belonovski, K.M. Morozov, K.A. Ivanov, G. Pozina, K.V. Kozadaev, A.Yu. Egorov, M.A. Kaliteevski, Opt. Express, **28** (18), 26161 (2020). DOI: 10.1364/OE.400639
- [6] M. Lal, M. Joshi, D.N. Kumar, C.S. Friend, J. Winiarz, T. Asefa, P.N. Prasad, MRS Proc., **519**, 217 (1998). DOI: 10.1557/PROC-519-217
- [7] C. Sanchez, B. Lebeau, MRS Bull., **26** (5), 377 (2001). DOI: 10.1557/mrs2001.91
- [8] M.C. Orilall, U. Wiesner, Chem. Soc. Rev., **40**, 520 (2011). DOI: 10.1039/c0cs00034e
- [9] M.A. Kaliteevski, S. Brand, J. Garvie-Cook, R.A. Abram, J.M. Chamberlain, Opt. Express, **16** (10), 7330 (2008). DOI: 10.1364/OE.16.007330
- [10] A.J. Gallant, M.A. Kaliteevski, S. Brand, D. Wood, M. Petty, R.A. Abram, J.M. Chamberlain, J. Appl. Phys., **102** (2), 023102 (2007). DOI: 10.1063/1.2756072
- [11] Y. Hou, S. Ashkenazi, S. Huang, M. O'Donnell, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **55** (12), 2719 (2008). DOI: 10.1109/TUFFC.2008.988
- [12] J. Li, X. Lan, S. Lei, J. Ou-Yang, X. Yang, B. Zhu, Carbon, **145**, 112 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.01.025
- [13] S.H. Lee, Y. Lee, J.J. Yoh, Appl. Phys. Lett., **106** (8), 081911 (2015). DOI: 10.1063/1.4913970
- [14] Y. Li, Z. Guo, G. Li, S.-L. Chen, Opt. Express, **26** (17), 21700 (2018). DOI: 10.1364/OE.26.021700
- [15] H. Won Baac, J.G. Ok, H.J. Park, T. Ling, S.-L. Chen, A.J. Hart, L.J. Guo, Appl. Phys. Lett., **97** (23), 234104 (2010). DOI: 10.1063/1.3522833
- [16] S. Babar, J.H. Weaver, Appl. Opt., **54** (3), 477 (2015). DOI: 10.1364/AO.54.000477
- [17] J.-É.S. Kenny, C.E. Munding, J.K. Eibl, A.M. Eibl, B.F. Long, A. Boyes, J. Yin, P. Verrecchia, M. Parrotta, R. Gatzke, P.A. Magnin, P.N. Burns, F.S. Foster, C.E.M. Demore, Sci. Rep., **11**, 7780 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-87116-y
- [18] B. Pialot, J. Gachelin, M. Tanter, J. Provost, O. Couture, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, **67** (7), 1293 (2020). DOI: 10.1109/TUFFC.2020.2969080