

# Гибридный металлополимер на основе полиметилметакрилата с внедренными металлическими наночастицами как активная среда оптоакустического генератора ультразвука

© Е.И. Гиршова<sup>1,2</sup>, Е.П. Микитчук<sup>3</sup>, А.В. Белоновский<sup>1,2</sup>, К.М. Морозов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет ИТМО, 197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Белорусский государственный университет, 220030 Минск, Беларусь

E-mail: ilinishna@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Проведено исследование гибридного металлополимерного материала, состоящего из полиметилметакрилата и распределенных по всему его объему наночастиц серебра, золота, меди или алюминия. Рассчитаны эффективная диэлектрическая проницаемость, сечение поглощения, смоделированы процессы релаксации температуры. Показано, что смеси полиметилметакрилата с наночастицами серебра, меди, алюминия или золота могут использоваться в качестве активной среды в оптоакустических генераторах ультразвука.

**Ключевые слова:** гибридный материал, ультразвуковой генератор, наночастица, полиметилметакрилат.

DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52750.05

## 1. Введение

Оптоакустическая генерация ультразвука происходит из-за расширения и последующего сжатия активной среды преобразователя, сопровождающих поглощение лазерного импульса или их периодической последовательности [1,2]. После поглощения энергии светового импульса происходит нагрев и тепловое расширение, за которым следует температурная релаксация и сжатие. Эти циклы расширения-сжатия могут порождать механическую волну на ультразвуковых частотах. Отечественная история оптоакустических исследований берет начало в 70-х годах двадцатого века с исследований научной группы Л.М. Лямшева и К.А. Наугольных [3,4]. Ключом к высокой эффективности оптоакустического преобразования является грамотный подбор материалов активной среды генератора. Во-первых, необходимо сильное поглощение лазерного излучения, во-вторых, высокий коэффициент теплового расширения, в-третьих, достаточная температуропроводность для адекватного отвода тепла и избежания перегрева [5].

В первых оптоакустических генераторах в качестве активной среды использовались металлические слои, так как они позволяли достичь существенного нагрева за счет поглощения лазерных импульсов и быструю температурную релаксацию, что позволяет достигать высоких рабочих частот, но эффективность энергопреобразования была низкой из-за невысоких значений коэффициентов температурного расширения [6]. В реальности в медицинской неинвазивной диагностике и промышленной дефектоскопии применяются частоты

2–19 МГц, поэтому увеличение КПД прибора в этом диапазоне частот является более актуальной задачей, чем расширение самого диапазона. К увеличению эффективности энергопреобразования может привести использование в конструкции оптоакустического генератора гибридных материалов, должным образом сочетающих в себе физические свойства разных материалов. Такие материалы уже нашли применение в некоторых областях фотоники: в качестве светоизлучающих материалов [7,8], в солнечных панелях [9], для контроля терагерцового излучения [10,11].

Наибольшим коэффициентом теплового расширения обладает кремнийорганический материал — полидиметилсилоксан (PMDS) [12,13], при этом полидиметилсилоксан является теплоизолятором и не позволяет обеспечить адекватную температурную релаксацию на высоких частотах. Для эффективного поглощения света к слою полидиметилсилоксана добавляется слой металла [14] или металлические наночастицы [15]. Приборы с такими активными средами уже были реализованы на практике [16].

В качестве альтернативы полидиметилсилоксану в качестве матрицы гибридного металлополимера может быть использован полиметилметакрилат (PMMA). Его температуропроводность ( $0.2 \text{ мм}^2/\text{с}$ ) практически вдвое выше, чем у полидиметилсилоксана (PMDS) ( $0.11 \text{ мм}^2/\text{с}$ ), а коэффициент теплового расширения втрое меньше ( $9 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  у PMMA против  $30 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  у PMDS). Показано, что оптоакустические генераторы с PMDS не могут адекватно работать на частотах  $> 10 \text{ МГц}$ . Тем не менее в дефектоскопии и

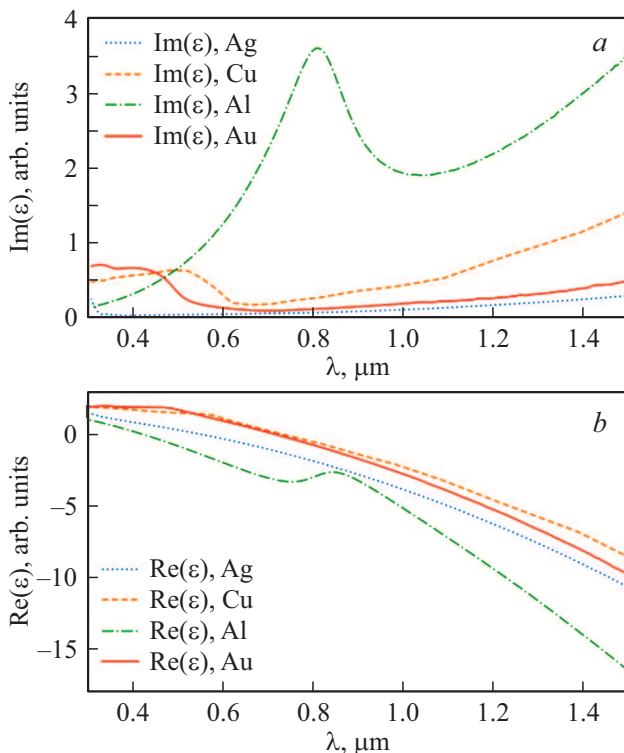
медицине востребованы частоты вплоть до 30 МГц. Диапазон 10–30 МГц может быть занят активными средами на базе РММА. Цель данной работы — исследование свойств гибридных металлополимеров на основе полиметилметакрилата (который является распространенным фоторезистом и для которого отработаны многие технологические процессы) и наночастиц серебра, золота, меди и алюминия.

## 2. Результаты и обсуждение

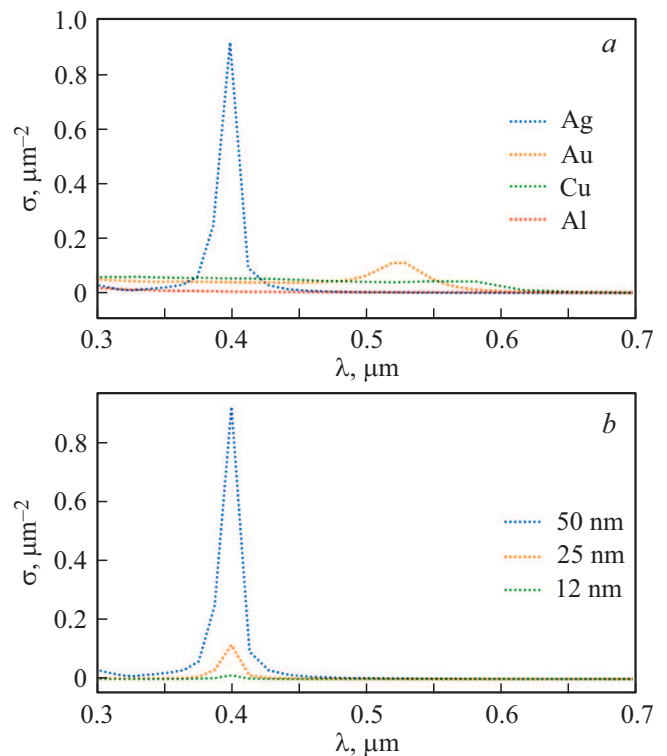
Для разработки модели оптоакустического генератора с металлополимером в качестве активной среды необходимо знать его показатели преломления и поглощения. В данном случае эффективные оптические характеристики могут быть вычислены с использованием формулы Максвелла–Гарнета:

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

где  $\varepsilon_{\text{РММА}}$  — диэлектрическая проницаемость полидиметилметакрилата, а  $\varepsilon_{\text{Met}}$  — металла. С помощью этой формулы были рассчитаны спектры вещественной и мнимой частей эффективной диэлектрической проницаемости, приведенные на рис. 1. Данные о диэлектрических



**Рис. 1.** Спектры вещественной (а) и мнимой (b) частей эффективной диэлектрической проницаемости для гибридных материалов на базе РММА и металлических наночастиц объемной долей 20%. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).



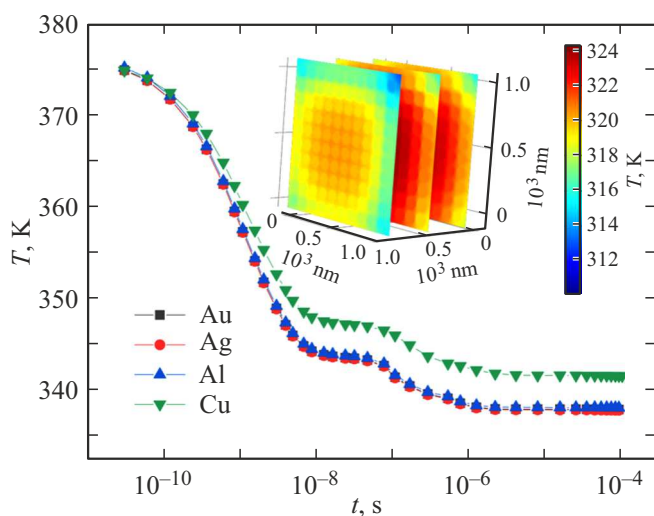
**Рис. 2.** Эффективное сечение рассеяния на металлической наночастице в объеме полиметилметакрилата. а — радиус наночастиц 50 нм, наночастицы серебра, меди, алюминия, золота; б — серебряные наночастицы разного радиуса.

проницаемостях металлов взяты из экспериментальных работ [17–19].

Спектры мнимой и вещественной частей показателя преломления для гибридных металлополимеров из РММА-матрицы с наночастицами серебра, золота, алюминия и меди приведены на рис. 1. Для моделирования был выбран радиус наночастиц 50 нм и объемная плотность 20%. Видно, что алюминий отличается от других металлов более высокими значениями мнимой части диэлектрической проницаемости, что свидетельствует о более высоком порядке рассеяния света в материале.

Для оценки возможности гибридного материала поглощать были построены зависимости сечений поглощения на металлической наносфере для разных интегрированных металлов. Сечения поглощения серебряных, золотых, медных и алюминиевых наносфер радиусом 50 нм в РММА-матрице рассчитаны в среде Comsol Multiphysics 5.5 и приведены на рис. 2, а. Видно, что наибольшее сечение поглощения достигается для серебряной наносферы на длине волны ~ 400 нм. На рис. 2, б изображены сечения поглощения в зависимости от длины волны для серебряных наночастиц разных радиусов.

Кроме оптических характеристик гибридного металлополимера, также важны его термодинамические характеристики. Для оценки скоростей остывания было произведено 3D-моделирование гибридного материала



**Рис. 3.** Зависимость средней температуры наночастиц серебра, меди, алюминия и золота при свободном остывании. Радиус наночастиц — 50 нм, их объемная концентрация — 20%, начальная температура наночастиц — 375 К, начальная температура PMMA и окружающей среды — 293 К. На вставке изображено строение расчетной модели и распределение в ней температуры через 0.001 с после начала остывания.

в среде Comsol Multiphysics 5.5. Образец PMMA с внедренными в него металлическими частицами радиусом 50 нм помещался в следующие условия: температура металлических наночастиц 375 К, температура PMMA-матрицы и окружающей среды (воздух и подложка из кварцевого стекла) — 293 К. Подложка из кварцевого стекла выбрана из соображений, что активную среду оптоакустического преобразователя удобно размещать прямо на торце оптоволокна [20]. На рис. 3 приведены зависимости средней температуры наночастиц от времени в процессе температурной релаксации. Видно, что за интервал времени, соответствующий частотам  $\sim 10$  МГц ( $10^{-7}$  с), наночастицы серебра, золота и алюминия успевают охладиться до 340 К, а медные остывают заметно медленнее. Температура 375 К близка к критической для PMMA, тем не менее потенциальный рабочий диапазон температур является достаточным для работы оптоакустического генератора. На вставке изображено строение расчетной модели и распределение в ней температуры через 0.001 с после начала остывания.

### 3. Заключение

Учитывая приведенные результаты моделирования оптических и термодинамических свойств гибридных металлополимеров, можно заключить, что полимеры на базе PMMA-матрицы и наночастиц металлов могут быть применены как альтернатива гибридным материалам на базе полидиметилсилоксана. Наиболее перспективным представляется сочетание PMMA с серебряными наночастицами.

### 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).
- [2] X. Zou, N. Wu, Y. Tian, X. Wang. *Opt. Express*, **22** (15), 18119 (2014).
- [3] Л.М. Лямшев. *УФН*, **135**, 637 (1981).
- [4] V.P. Zharov, V.S. Letokhov, E.A. Ryabov. *Appl. Phys.*, **12**, 15 (1977).
- [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** (8) 26161 (2020).
- [6] I.M. Pelivanov, D.S. Kopylova, N.B. Podymova, A.A. Karabutov. *J. Appl. Phys.*, **106**, 013507 (2009).
- [7] M. Lal, M. Joshi, D. Kumar, C. Friend, J. Winiarz, T. Asefa, P. Prasad. *MRS Proceedings*, **519**, 217 (1998).
- [8] C. Sanchez, B. Lebeau. *MRS Bulletin*, **26**, 377 (2001).
- [9] X. Zou, N. Wu, Y. Tian, C. Orilall, U. Wiesner. *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 520 (2011).
- [10] M.A. Kaliteevski, S. Brand, J. Garvie-Cook, R. Abram, J. Chamberlain. *Opt. Express*, **16**, 7330(2008).
- [11] A.J. Gallant, M.A. Kaliteevski, S. Brand, D. Wood, M. Petty, R.A. Abram, J.M. Chamberlain. *J. Appl. Phys.*, **102**, 578 (2008).
- [12] Y. Hou, S. Ashkenazi, S. Huang, M. O'Donnell. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **55** (12), 2719 (2008).
- [13] Ji. Li, Xu. Lan, Sh. Lei, J. Ou-Yang, X. Yang, B. Zhu. *Carbon*, **145**, 112 (2019).
- [14] S.H. Lee, Yo. Lee, J.J. Yoh. *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 81911 (2015).
- [15] Ya. Li, Zh. Guo, G. Li, S.-L.Chen. *Opt. Express*, **26**, 21700 (2018)
- [16] H.W. Baac, J.G. Ok, H.J. Park, T. Ling, S.-L. Chen, A.J. Hart, L.J. Guo. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 234104 (2010).
- [17] K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S.J.P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, D.J. Norris. *ASC Photonics*, **2** (3), 326 (2015).
- [18] Je.S. Kenny, C.E. Munding, J.K. Eibl. *Sci Rep.*, **11**, 7780 (2021).
- [19] B. Pialot, J. Gachelin, M. Tanter, J. Provost, O. Couture. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **67** (7), 1293 (2020).
- [20] A.P. Mikitchuk, K.V. Kozadaev. *Przeglad Elektrotechn.*, **3**, 129 (2020).

Редактор А.Н. Смирнов

## **A hybrid metal polymer based on polymethyl methacrylate with embedded metal nanoparticles**

*E.I. Girshova<sup>1,2</sup>, E.P. Mikitchuk<sup>3</sup>,  
A.V. Belonovski<sup>1,2</sup>, K.M. Morozov<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup> Alferov University,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> ITMO University,  
197101 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Belarusian State University,  
220030 Minsk, Belarus

**Abstract** A study was made of a hybrid metal-polymer material consisting of polymethyl methacrylate (PMMA) and nanoparticles distributed throughout its volume, silver, gold, copper or aluminum. The effective permittivity and absorption cross section are calculated, and the processes of temperature relaxation are modeled. It has been shown that mixtures of PMMA with silver, copper, aluminum, or gold nanoparticles can be used as an active medium in optoacoustic ultrasound generators.