В.О. ГРИНЬ,[1] П.В. ЄЖОВ,[1] О.С. КУЦЕНКО,[2] Т.М. СМІРНОВА [1]

[1] Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: vohryn@iop.kiev.ua)
[2] Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
(Просп. Науки, 31, Київ 03028)

ВЛАСТИВОСТІ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР, УТВОРЕНИХ ВПОРЯДКУВАННЯМ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА В ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ МЕТОДОМ ГОЛОГРАФІЧНОЇ ЛІТОГРАФІЇ

УДК 535.3, 537.9

Досліджено властивості об'ємних одно- та двовимірних періодичних структур, утворених наночастинками срібла в полімерній матриці. Особливістю структур є те, що термо- або фотостимульований синтез наночастинок срібла відбувається в полімерній матриці з попередньо розподіленого методом голографічної літографії прекурсору металу. На основі просторового рідкокристалічного модулятора світла оптимізовано схему багатопучкового голографічного запису. Розглядаються механізми формування періодичних структур під дією інтерференційного поля і синтезу наночастинок срібла. Вивчається зв'язок спектральних властивостей отриманих структур з характеристиками наночастинок та їх просторовим розподілом в полімерній матриці.

Ключові слова: металополімерні нанокомпозити, кластери срібла, наночастинки срібла, голографічна літографія.

1. Вступ

У розробці нових матеріалів для фотоніки, нанокомпозити на основі оптично прозорих матриць із введеними наночастинками (НЧ) благородних металів стали важливою областю досліджень, оскільки ці матеріали володіють унікальними оптичними та електронними властивостями. Їх специфічні властивості в основному пов'язані з проявом ефектів квантового і діелектричного обмеження, а також збудженням в НЧ металу локальних поверхневих плазмонів [1–5]. Нанокомпозити на основі легованого скла і полімерів найбільш широко використовуються в ролі матеріалів для лінійної і нелінійної оптики, лазерної фізики та оптоелектроніки [2–4]. У порівнянні зі склом, полімери, на додаток до високої варіабельності їх структури і властивостей, відносно дешеві та досить прості у виготовленні. Полімерні матриці можуть забезпечувати різноманітні варіації властивостей, таких як гідрофільність або гідрофобність, електроізоляційні чи провідні властивості, а також механічну твердість або пластичність матриці. Полімери також є ефективними стабілізаторами металічних НЧ, перешкоджаючи їх агрегації [2]. І нарешті, використання фотополімерних композицій відкриває можливість отримувати субмікронні періодичні розподіли НЧ у матриці простим одностадійним методом голографічної фотополімеризації [6, 7]. У наш час такі нанокомпозити широко досліджуються і вже застосовуються у різноманітних галузях, наприклад, у ролі сенсорів [8–10], як оптичні обмежувачі [11] і фільтри [12, 13], для оптичного кодування і збереження даних [14, 15], для посилення за рахунок збудження плазмонів спонтанної флуоресценції і ви-

© В.О. ГРИНЬ, П.В. ЄЖОВ, О.С. КУЦЕНКО, Т.М. СМІРНОВА, 2018

мушеного випромінювання у хаотичних лазерах [16, 17] тощо.

Спектральне положення та інтенсивність плазмонного резонансу залежать як від властивостей окремих металевих НЧ і їх просторової організації, так і властивостей діелектричної матриці [11–14]. Це відкриває можливості керування плазмонними властивостями нанокомпозитів, що простіше реалізувати при використанні полімерних матриць. Незважаючи на те, що дослідження у цьому напрямі ведуться досить давно, пошук технологічно простих і економічно обґрунтованих методів створення структур із заданими властивостями і дотепер залишається актуальною задачею.

Одним із способів керування плазмонними властивостями нанокомпозитів є структурування таких матеріалів на мікронному і субмікронному рівнях [15, 16]. Впорядковані структури з субмікронним періодом можуть використовуватися в ролі сенсорів [8], для створення оптичної пам'яті та нейронних мереж [17], у ролі дифракційних елементів нового типу з надвисокою спектральною дисперсією [18, 19], або резонаторів хвилеводних лазерів з розподіленим зворотним зв'язком [20].

Для одержання періодичних структур полімер–металічні НЧ голографічним методом використовують два основні способи. У першому випадку *ex situ* синтезовані НЧ вводять у мономерну суміш, а потім проводять фотополімеризацію в інтерференційному полі. Об'ємна структура формується в процесі полімеризації в результаті взаємодифузії мономера і наночастинок і стабілізується за рахунок повної полімеризації шару. Такий підхід має низку недоліків. Перш за все, НЧ металів легко агрегують в мономерах. Для отримання гомогенної суміші їх необхідно покривати оболонками, які перешкоджають злипанню НЧ, що ускладнює технологію виготовлення елементів. Окрім того, для запису високочастотних структур необхідно використовувати випромінювання із довжиною хвилі 350–500 нм, а саме в цьому діапазоні розміщені смуги плазмонного поглинання найбільш часто використовуваних НЧ металів (Ag, Au, Cu). Це призводить до поглинання випромінювання, яке записує структури і неоднорідності по глибині реєструючого шару, і тим самим обмежує допустиму концентрацію НЧ у вихідній мономерній суміші.

Раніше ми запропонували *in situ* метод виготовлення періодичних структур на основі НЧ срібла [21]. Він полягає у тому, що у вихідну мономерну суміш вводять розчин прекурсору металу, з якого формуються Ag НЧ після голографічного запису. Оскільки розчини прекурсорів, наприклад, золота чи срібла поглинають в діапазоні $\lambda < 350$ нм, голографічний запис можна проводити у всьому видимому діапазоні. Можна також забезпечити більш високу концентрацію НЧ металів, ніж при введенні їх у передполімерну суміш.

У цій роботі ми досліджуємо особливості формування, структуру та оптичні властивості одно- і двовимірних (1D, 2D) фотонних кристалів, виготовлених *in situ* методом із застосуванням оригінального фотополімерного композиту. Обговорюємо механізм синтезу НЧ в полімерній матриці і вплив структуризації нанокомпозита на властивості НЧ.

2. Виготовлення одновимірних та двовимірних періодичних структур

Етапи виготовлення об'ємних періодичних структур методом голографічної літографії проілюстровано на рис. 1.

Вихідна композиція містила суміш біфункціональних мономерів: ТГМ-3 – диметакрилат триетиленгліколю (70 ваг.%) та АПГТ – акрил-біс(пропіленгліколь)2,4-толуїлендиуретан (30 ваг.%). У ролі прекурсору Ag НЧ застосовувався розчин $AgNO_3$ в ацетонітрилі. Для виготовлення прекурсору 0,1 г порошку $AgNO_3$ розчиняли в 1 мл ацетонітрилу за кімнатної температури. Отриманий розчин було введено у мономерну суміш у кількості 30 об.% відносно до мономеру.

Система фотоініціатор – сенсибілізатор: кетон Міхлера (КМ) (1 ваг.%) і камфорхінон (CQ) (5 ваг.%) забезпечувала світлочутливість композиції у спектральному діапазоні 440–500 нм. Полімерні шари формувались у результаті радикальної фотополімеризації композиції під дією випроміню-

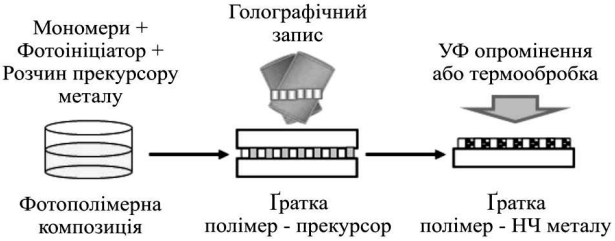


Рис. 1. Виготовлення об'ємних періодичних структур

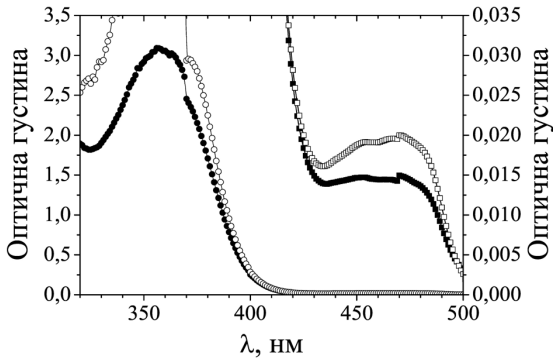


Рис. 2. Спектри поглинання шару композиції з ацетонітрилом до (білі позначки) і після (чорні позначки) однорідної фотополімеризації випромінюванням із $\lambda > 400$ нм. Ліворуч (круглі позначки) показано загальний спектр, праворуч (квадратні позначки) – ділянка спектра поглинання камфрхінона, збільшена у 100 разів

вання з довжиною хвилі із вказаного спектрального діапазону. Подробиці виготовлення композиції викладено в [21]. Реакційна здатність композиції зберігається незмінною протягом місяця за температури 10 °C.

На рис. 2 показано спектри поглинання шару композиції з ацетонітрилом до і після однорідної фотополімеризації випромінюванням із $\lambda > 400$ нм. Короткохвильова смуга поглинання з максимумом на $\lambda \approx 358$ нм належить КМ. Слабка довгохвильова смуга з $\lambda_{\max} \approx 450$ нм відповідає $n \to \pi$ переходу в молекулі CQ. За його оптимальної концентрації коефіцієнт поглинання на довжині хвилі запису $K \leqslant 5$ см$^{-1}$. Таким чином, при товщині реєструючого шару $d \leqslant 100$ мкм запис відбувається практично у заданому полі, що забезпечує однорідність ґратки за товщиною. Окрім того, як видно із рис. 2, у процесі запису відбувається незворотне фотоперетворення сенсибілізатора та ініціатора, що призводить до деградації їх смуг поглинання.

Шари для голографічного запису виготовлялися розміщенням краплі вихідної рідкої композиції між двома скляними підкладками, розділеними каліброваними спейсерами необхідної товщини (10–50 мкм). Після цього світлочутливий шар експонувався інтерференційною картиною для запису голографічної ґратки полімер–прекурсор металу. Після голографічного запису для полімеризації залишкових мономерів в області поза ґраткою поверхня зразка опромінювалась однорідним УФ випромінюванням.

НЧ срібла утворюються, головним чином, в процесі додаткової обробки ґратки полімер–прекурсор. Для цього після запису видаляють одну із підкладок, яка перед цим була оброблена антиадгезійним покриттям, а потім ґратку прогрівають за температури $T = 75$ °C протягом 1 години. Термообробку повторювали доти, поки величина дифракційної ефективності η досягала максимального значення і стабілізувалася. На кожному етапі проводився контроль параметрів ґратки. Як правило, сумарний час термообробки не перевищує 5 годин. Відновлення срібла можна проводити і шляхом опромінення ґраток УФ випромінюванням, проте процес відновлення у цьому випадку йде значно повільніше, ніж при термообробці.

2.1. Голографічний запис 1D і 2D структур

Для виготовлення 1D ґраток застосовувалась стандартна схема голографічного запису двома пучками, яка забезпечує формування breггівських ґраток пропускаючого типу. Просторовий період ґраток задавався кутом сходження пучків аргонового лазера Ar^+ із довжиною хвилі $\lambda = 488$ нм або твердотільного MBL-III-473 із $\lambda = 471$ нм. За допомогою Ar^+ лазера записувались ґратки з просторовим періодом в діапазоні від 0,45 до 1 мкм, з твердотільним MBL-III-473 лазером формувалися ґратки з максимальним періодом 3,5 мкм. Для моніторингу процесу утворення ґратки було використано He–Ne лазер ($\lambda_t = 632{,}8$ нм). За допомогою системи реєстрації в режимі реального часу контролювали інтенсивності лазерних пучків: $I_{\rm tr}$ – який пройшов крізь ґратку та $I_{\rm dif}$ – дифрагованого на її структурі. Дифракційна ефективність ґраток η визначалася як $\eta = I_{\rm dif}/(I_{\rm tr} + I_{\rm dif})$, у даному випадку не враховується відбите і розсіяне випромінювання а також поглинання середовища.

Для ґраток з просторовими періодами в межах 0,4–1,0 мкм вибрано товщину $\geqslant$10 мкм, що відповідно до параметра Кука–Клейна [22] дозволяє отримувати ґратки breггівського типу. В цьому випадку спостерігалися лише 0 та -1 дифракційні порядки. Величину амплітуди модуляції показника заломлення n_1 можна визначити за формулою

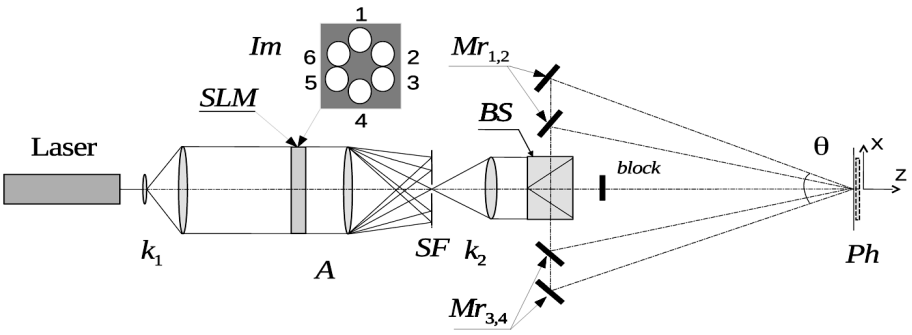


Рис. 3. Експериментальна установка для шестипучкового запису 2D структур: Laser – Ar^+ лазер, k_1, k_2 – коліматори, SL – просторовий модулятор світла, з заданим просторовим розподілом фаз Im, SF – просторовий фільтр, BS – призмова система розділення лазерного пучка, Mr_{1-6} – дзеркала, θ – кут, Ph – фоточутливе середовище

Когельника [23], що дало можливість обчислювати n_1:

$$n_1 = \frac{\lambda_t \cos\theta_{\rm B} \arcsin\sqrt{\eta}}{\pi\, d},$$

де $\theta_{\rm B}$ – кут Брегга в середовищі, d – товщина ґратки.

Щоб забезпечити бреггівський режим дифракції для ґраток з періодом 3,5 мкм, їх мінімальна товщина повинна дорівнювати 50 мкм.

Для формування 2D періодичних структур методом голографічної літографії [24] зазвичай використовують багатопучкові схеми. Для одержання необхідної кількості пучків, головним чином, застосовуються призми [25] або різного типу дифракційні елементи, в тому числі просторові модулятори світла [26]. Тип елементів та їх розташування підбираються таким чином, щоб забезпечити необхідну геометрію інтерференційної картини і, відповідно, симетрію та розмір елементарної комірки фотонного кристала [26–28]. Разом зі зміною кількості пучків та кутів між ними, становить інтерес також керування фазовими співвідношеннями між інтерферуючими пучками [29], що дає додаткову можливість впливати на результуючий розподіл інтенсивності в площині запису. У [30] ми запропонували модифікацію схеми запису, в якій для формування інтерференційної картини застосовується просторовий модулятор світла. На рис. 3 ми приводимо схему запису шістьома пучками, яка дає можливість формувати гексагональні структури. Розглянемо роботу такої схеми. Колімований пучок випромінювання лазера проходить через просторовий модулятор світла SLM пропускаючого типу, який змінює розподіл фази таким чином, щоб створити шість пучків рівної інтенсивності I_{1-6} із заданими фазами Φ_{1-6} в кожному з них. Im – площина SLM, на якій показана геометрія розташування пучків, темним відмічено зони загального пучка, що не задіяні. Просторовий фільтр SF виділяє основний порядок SLM, блокуючи пучки вищих порядків, починаючи з ± 1 порядків. Система призм BS направляє пучки до дзеркал Mr_{1-6} (показано Mr_{1-4}), які формують інтерференційну картину з необхідним періодом. Хвильовий вектор $\boldsymbol{k}_j$ кожної j-світлової хвилі (показано I_{1-4}) лежить на поверхні конуса із кутом розкриття θ і має компоненти $\boldsymbol{k}_{j,X}$, $\boldsymbol{k}_{j,Y}$, $\boldsymbol{k}_{j,Z}$, де вісь Z збігається із віссю конуса. Інтерференційне поле формується в об'ємі перетину вказаних хвиль, де розташовано світлочутливе середовище Ph. Змінюючи різницю фаз та кількість записуючих пучків за допомогою SLM і BS ми маємо можливість формувати кристали різного типу симетрії. Варто зазначити, що для деяких фіксованих відношень фаз в інтерферуючих пучках відсутня дифракційна розбіжність уздовж осі Z в зоні їх перекриття [29].

3. Властивості 1D об'ємних структур полімер–Ag НЧ

3.1. Механізм утворення періодичних структур полімер–Ag НЧ

Механізм формування ґратки показано на рис. 4. Встановлено, що під час фотополімеризації у періодичному світловому полі основні компоненти, такі як мономерна суміш та розчин прекурсору

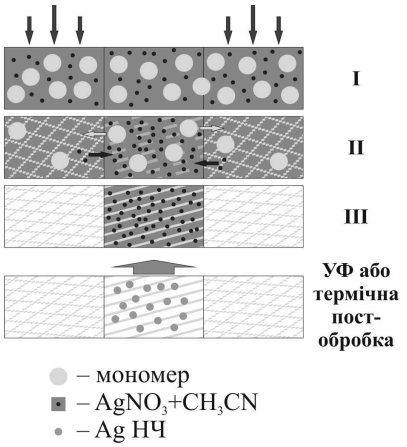


Рис. 4. Механізм формування ґратки

металу, беруть участь у незворотному фотоіндукованому масоперенесенні між освітленими та неосвітленими областями інтерференційної картини, що забезпечує стабільність отриманої структури. Розчин прекурсору витісняється з полімерної сітки, яка формується і розміщується переважно в штрихах ґратки, що відповідають зонам високої інтенсивності в інтерференційній картині. Розчин прекурсору дифундує в неосвітлені зони. Повна полімеризація композита забезпечує утворення об'ємної структури, що складається з періодично розташованих областей: полімер та полімер, збагачений прекурсором металу. Подальша термічна обробка зразка спричиняє випаровування розчинника та формування Ag НЧ, переважно в тих областях структури, які містять металевий прекурсор.

Розглянемо детальніше механізм синтезу Ag НЧ. Відповідно до сучасних уявлень [31], процес синтезу наночастинок срібла в розчині мономера з сіллю срібла і відновником проходить стадію відновлення Ag^+, утворення кластерів Ag_x і збільшення розмірів наночастинок при об'єднанні кластерів: $Ag^+ + e^- \to Ag_0$ (атом), $xAg_0 \to Ag_x$ (НЧ).

Аналіз механізму та впливу різних компонент композиції на фото- і термовідновлення Ag^+ потребує окремого дослідження. В даному випадку ми можемо привести ряд міркувань, які узгоджуються з відомими даними з фотовідновлення Ag^+. Фотополімеризація акрилових мономерів з використанням фотоініціатора КМ відома давно [32]:

$$\text{КМ} + \text{КМ} \xrightarrow{h\nu} \text{КМ}^*_{(+\text{H})} + \text{КМ}^*_{(-\text{H})}. \qquad (1)$$

Фотохімічне перетворення КМ призводить до утворення кетильного $\text{КМ}^*_{(+\text{H})}$ і аміноалкільного $\text{КМ}^*_{(-\text{H})}$ радикалів. Останній є активним радикалом, який ініціює ланцюгову реакцію радикальної полімеризації. Для збільшення виходу аміноалкільного радикала традиційно разом з КМ використовують бензофенон [33]. В нашій ініціюючій системі в ролі сенсибілізатора полімеризації замість бензофенону використано CQ. Він не тільки поглинає на довжині хвилі запису, а, на відміну від бензофенону, має не одну, а дві карбонільні групи, що сприяє більшому виходу аміноалкільних радикалів:

$$\text{КМ} + \text{CQ} \xrightarrow{h\nu} \text{КМ}^*_{(-\text{H})} + \text{CQ}^*_{(+\text{H})}. \qquad (2)$$

Як зазначалося вище, утворений аміноалкільний радикал $\text{КМ}^*_{(-\text{H})}$ ініціює реакцію полімеризації. У свою чергу, кетильний радикал $\text{CQ}^*_{(+\text{H})}$ може відновлювати Ag^+ за схемою:

$$Ag^+ + H^- + O^- \xrightarrow{h\nu} Ag^0 + H^+ + O^-.$$

При випаровуванні ацетонітрилу відбувається конденсація і кристалізація залишкового $AgNO_3$ з утворенням суспензії наночастинок $AgNO_3$ в матриці, як це має місце з галогенідами срібла в матриці з желатини [34]. Подальше нагрівання призводить до термостимульованого відновлення Ag(I) (одновалентного срібла) і утворення наночастинок срібла. Дослідження спектрів поглинання композита і отриманого з нього полімерного шару до і після нагрівання показали, що нагрівання зразків супроводжується зменшенням інтенсивності смуги поглинання кетона Міхлера, тобто зменшенням його концентрації. Це дає підставу припустити, що утворені в термостимульованих реакціях (1), (2) радикали $\text{КМ}^*_{(+\text{H})}$ і (або) $\text{CQ}^*_{(+\text{H})}$ відіграють істотну роль в термостимульованому відновленні срібла. Крім того, нагрівання стимулює процеси дифузії, що також може сприяти активації процесу відновлення.

3.2. Структура та спектральні властивості ґраток полімер–Ag НЧ

Періодичність розподілу НЧ в полімерній матриці було підтверджено дослідженням 1D ґратки за допомогою електронного мікроскопа пропускаючого типу. Методика експерименту детально описана у

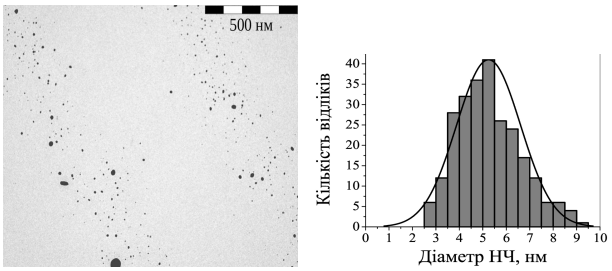
[21]. На мікрофотографії (рис. 5, *а*) видно, що сферичні НЧ із середнім діаметром частинок близько 5,25 нм ($\sigma = 1{,}37$ нм, рис. 5, *б*) утворюють штрихи ґратки.

Формування НЧ також підтверджується змінами в спектрах екстинкції ґраток. На рис. 6 показані спектри екстинкції 1D і 2D структур. Смуги з максимумом поблизу 450 нм є характерними при збудженні локальних поверхневих плазмонів в Ag НЧ. Смуга з максимумом 360 нм належить фотоініціатору КМ.

У таблиці наведено значення n_1, одержані на довжині хвилі 632,8 нм для ґраток з різним періодом. Зменшення n_1 із зростанням періоду ґратки є характерним для середовищ з полімеризаційно-дифузійним механізмом формування структури. В даному випадку воно пояснюється зменшенням модуляції концентрації розчину прекурсору за рахунок збільшення довжини дифузійного пробігу із зростанням періоду. Відзначимо, що одержані значення n_1 є характерними для голографічних полімерних нанокомпозитів. Таким чином, утворення НЧ Ag спричиняє просторову модуляцію діелектричної сталої нанокомпозита і забезпечує формування високоефективних 1D структур.

Конфокальна скануюча мікроскопія дозволила вивчити механізм формування і трансформації об'ємних голограм шляхом візуалізації профілів розподілу центрів, що їх утворюють і вимірювання їх локальних оптичних характеристик. Несинусоїдальний розподіл НЧ Ag, що формується при неоднорідній полімеризації в інтерференційному полі, наведено на рис. 7 у формі профілю локальної оптичної густини, виміряної при проходженні світла крізь ґратку. Встановлено також, що в ґратці присутні компоненти, що люмінесціюють при збудженні у різних областях спектра. Просторовий розподіл нормованої інтенсивності фотолюмінесценції ($\mathrm{PL}/\mathrm{PL}_{\max}$) виявився протифазним відносно розподілу поглинання збуджуючого світла, тобто інтенсивність люмінесценції областей з низьким поглинанням, що відповідають максимумам інтенсивності інтерференційного поля, перевищує інтенсивність люмінесценції областей, розташованих у мінімумах інтерференційного поля.

Дослідження інтегральної люмінесценції ґраток показали, що спектри їх люмінесценції трансформуються у процесі постобробки (рис. 8). Після запису в спектрі спостерігається широка смуга з максимумом приблизно 450 нм, що найбільш імовірно належить КМ. Така ж смуга спостерігається в спектрі полімерного шару, що містить КМ і CQ, але не містить Ag НЧ, оскільки при його виготов-



а *б*

Рис. 5. ТЕМ-мікрофотографія структури (*а*) та гістограма розподілу наночастинок за розміром (*б*)

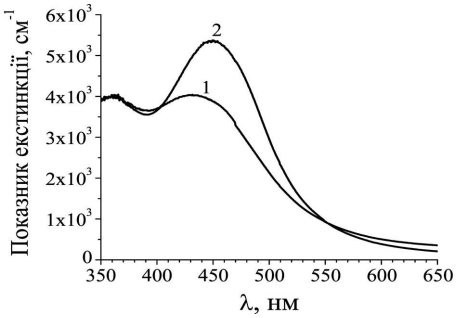


Рис. 6. Спектри екстинкції 1D (крива *1*) і 2D (крива *2*) структур

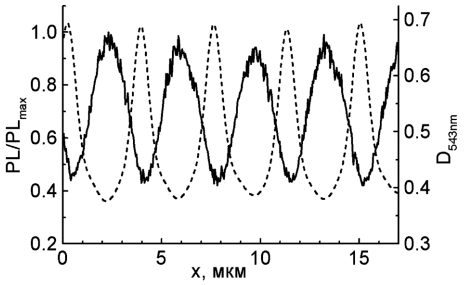


Рис. 7. Профілі оптичної густини (пунктирна лінія) та нормованої інтенсивності люмінесценції (суцільна лінія) вздовж вектора ґратки

Параметри 1D структури

Λ, мкм	d, мкм	η, %	n_1
0,40	20	0,75	0,0135
0,95	20	0,87	0,0142
3,5	50	0,97	0,0056

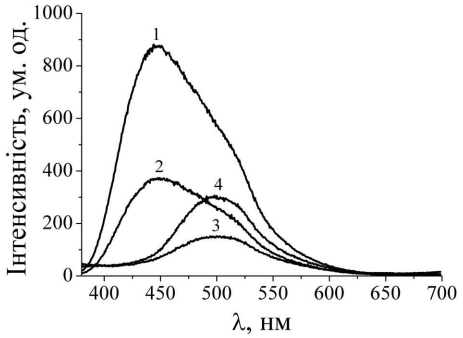


Рис. 8. Зміна інтегрального спектра люмінесценції ґратки в процесі УФ опромінення протягом 15 хв. (*1*); 1 год (*2*); 4 год (*3*); 7 год (*4*)

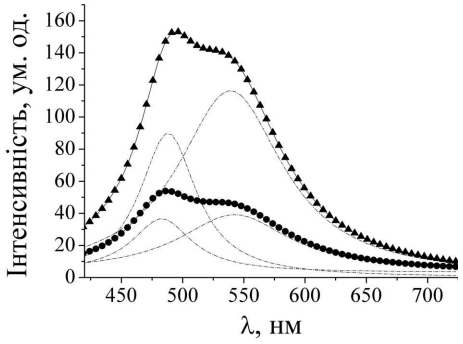
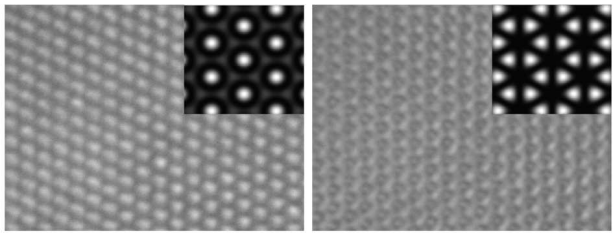


Рис. 9. Локальні спектри люмінесценції ґраток в освітлених (трикутники) та неосвітлених (кружечки) областях



а *б*

Рис. 10. Мікрофотографії кристалів ($\Lambda_1 = 3{,}5$ мкм) для $\Delta\Phi = 0$ (*а*) та $\Delta\Phi = 6\pi$ (*б*). На вставках розраховані розподіли інтенсивності в інтерференційній картині

ленні прекурсор металу не додавався до суміші. Під дією УФ випромінювання інтенсивність смуги КМ зменшується, і з'являється нова смуга з максимумом в околі 500 нм. Оскільки така смуга відсутня в спектрі люмінесценції полімерного шару без НЧ можна припустити, що вона утворена випромінюванням стабільних продуктів, які виникають у процесі синтезу Ag НЧ, або кластерів срібла. Слід відзначити, що в процесі постобробки в спектрі з'являються смуги (не показані на рисунку), які відповідають проміжним продуктам фотостимульваного синтезу НЧ і зникають після закінчення обробки.

Дослідження просторового розподілу спектра люмінесценції ґратки показало, що структура спектра не змінюється в областях ґратки, які відповідають максимумам і мінімумам інтерференційного поля, тоді як інтенсивність люмінесценції в освітлених областях значно перевищує її інтенсивність в неосвітлених областях (рис. 9). На відміну від спектрів на рис. 8 у цьому випадку ми спостерігали структурну смугу випромінювання. На наш погляд, у спектрах на рис. 8 структура може маскуватися залишковим випромінюванням продуктів, що може спостерігатися у результаті незавершеності процесу синтезу.

Одержані результати вказують на більш високу квантову ефективність люмінесценції в областях голограми з низьким поглинанням і, відповідно, низькою концентрацією срібла. Це доводить, що вказане випромінювання не може належати Ag НЧ. Відомо, що люмінесцентними властивостями володіють кластери срібла з розміром <1 нм, що складаються з декількох атомів срібла і які ми не спостерігаємо на електронномікроскопічних зображеннях. У [21] було показано, що на відміну від відносної концентрації НЧ в освітлених та неосвітлених інтерференційним полем областях ґратки, яка дорівнює 1, відносна модуляція концентрації прекурсору становить приблизно 0,75. Тобто, незважаючи на наявність прекурсору металу в обох областях, НЧ з розмірами >1 нм утворюються лише в неосвітлених областях. Це може бути результатом того, що швидке формування в освітлених областях зшитої полімерної сітки перешкоджає утворенню частинок з розміром >1 нм. Процес гальмується після утворення невеликих кластерів срібла, які можуть зумовлювати люмінесценцію у вказаних областях. Зроблене припущення потребує подальшої перевірки.

4. Властивості 2D об'ємних структур полімер–Ag НЧ

Нами було розраховано розподіл інтенсивності в інтерференційній картині, утвореній шістьома пучками. На рис. 10 (вставки) показані розподіли інтенсивності для різних гексагональних структур. Для випадку рис. 10, *а* сумарний набіг фази між пучками (першим і останнім) $\Delta\Phi = 0$, для

рис. 10, *б* сумарний набіг фази становить $\Delta\Phi = 6\pi$. Отримані нами результати відповідають структурам, описаним у [29].

Застосовуючи шестипучкову схему, ми отримали 2D фотонні кристали, структура яких відповідає вказаним на вставках розрахованим структурам. Мікрофотографії кристалів наведені на рис. 10, *а, б*. Зображення отримані при фокусуванні на поверхню кристала.

Зафіксовано перерозподіл зон, які відповідають переважній концентрації полімеру і НЧ при зміні фазового зсуву між записуючими пучками. Як було вказано раніше, Ag НЧ утворюються в зонах, які відповідають мінімумам поля, куди у процесі полімеризації композиції дифундує розчин $AgNO_3$.

Порівнявши розподіли поля і картину структури, ми встановили, що світлі зони на зображенні відповідають максимумам поля, тобто ділянкам переважної концентрації полімеру, тоді як Ag НЧ розташовуються у темних ділянках зображення. Таким чином, при нульовому фазовому зсуві ($\Delta\Phi = 0$) полімерні зони утворюють шестикутники, розміщуючись у кутах і в центрі шестикутника. При зсуві фаз між записуючими пучками (випадок $\Delta\Phi = 6\pi$) шестикутники утворюють ділянки, які збагачені Ag НЧ.

Як видно із рис. 10, *б* (вставка), полімерна фаза, яка відповідає освітленим ділянкам, також структурована і утворює шестикутники навколо ділянок переважної локалізації Ag НЧ (темні зони на рис. 10, *б* (вставка)). Оскільки Ag НЧ утворюються безпосередньо в кристалі, зміна розмірів зон, у яких вони формуються, може впливати на розмір і концентрацію НЧ. У [35, 36] ми показали, що структурування досліджуваного нанокомпозита впливає на динаміку електронних збуджень в Ag НЧ і підсилює нелінійний відгук нанокомпозита. Окреслені питання є цікавими як з наукової, так і практичної точки зору і будуть предметом подальших досліджень.

5. Висновки

У результаті дослідження властивостей об'ємних періодичних структур, утворених НЧ срібла в полімерній матриці, встановлено таке.

Електронно-мікроскопічні зображення та форма профілю локальної оптичної густини 1D структури вказує на несинусоїдальний розподіл НЧ Ag, що формується при неоднорідній полімеризації в інтерференційному полі. Періодична структура утворюється чергуванням чисто полімерної фази та полімерної фази, збагаченої Ag НЧ.

Просторовий розподіл інтенсивності люмінесценції є протифазним відносно розподілу локального поглинання світла в структурі, що свідчить про більш високу квантову ефективність люмінесценції в областях голограми з низьким поглинанням і, відповідно, низькою концентрацією Ag НЧ. Найбільш ймовірним поясненням просторового розподілу люмінесценції є утворення в полімерній фазі, що відповідає максимумам інтерференційної картини, кластерів срібла з розміром, меншим від 1 нм, які володіють люмінесцентними властивостями. Гальмування утворення Ag НЧ з розміром >1 нм може бути результатом швидкого формування в максимумах інтерференційної картини щільної зшитої полімерної сітки, що обмежує дифузійно контрольовані реакції синтезу НЧ.

Полімерний нанокомпозит забезпечує високий контраст 2D структур і однозначно відображає зміну розподілу інтенсивності в інтерференційній картині, що використовується для голографічного запису. Вплив симетрії та параметрів періодичної структури, а також особливостей утворення полімерної сітки на властивості НЧ, які формуються безпосередньо в структурованому композиті, є предметом подальших досліджень.

Ця робота була виконана за підтримки гранту Програми Фундаментальних Досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів та нанотехнологій" (Проект 3/17-Н). Також висловлюємо подяку Dr. M. Stark та Dr. V. Chechik (University of York) за проведені TEM вимірювання і д-ру фіз.-мат. наук А.В. Вениаминову (СПб ГУИТМО) за допомогу у дослідженнях структурних особливостей ґраток.

1. U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, 1995) [ISBN: 978-3-642-08191-0].
2. L. Nicolais, G. Carotenuto. *Metal–Polymer Nanocomposites* (Wiley, 2004) [ISBN: 978-0-471-47131-8].
3. F. Gonela, P. Mazzoldi, H.S. Nalwa. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* **4** (Academic Press, 2000) [ISBN: 978-0-12-513760-7].
4. V.M. Shalaev. *Optical Properties of Nanostructured Random Media* (Springer, 2002) [ISBN: 978-3-540-42031-6].

5. І.М. Дмитрук. *Електронні процеси в наноструктурах* (Київ, 2013).
6. R.A. Vaia, C.L. Dennis, L.V. Natarajan, V.P. Tondiglia, D.W. Tomlin, T.J. Bunning. One-step, micrometer-scale organization of nano- and mesoparticles using holographic photopolymerization: a generic technique. *Adv. Mater.* **13**, 1570 (2001).
7. O.V. Sakhno, L.M. Goldenberg, J. Stumpe, T.N. Smirnova. Surface modified ZrO_2 and TiO_2 nanoparticles embedded in organic photopolymers for highly effective and UV-stable volume holograms. *Nanotechnology* **18**, 105704 (2007).
8. C. Hanisch, A. Kulkarni, V. Zaporojtchenko, F. Faupel. Polymer–metal nanocomposites with 2-dimensional Au nanoparticle arrays for sensoric applications. *J. Phys.: Conf. Ser.* **100**, 052043 (2008).
9. A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta, J.G. Hilborn. Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped gold nanoparticles. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **6**, 335 (2005).
10. G. Sergeev, V. Zagorsky, M. Petrukhina, S. Zav'yalov, E. Grigor'ev, L. Trakhtenberg. Preliminary study of the interaction of metal nanoparticle-containing poly-p-xylylene films with ammonia. *Anal. Commun.* **34**, 113 (1997).
11. S. Porel, N. Venkatram, D.N. Rao, T.P. Radhakrishnan. In situ synthesis of metal nanoparticles in polymer matrix and optical limiting application. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 1887 (2007).
12. Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith. Oriented pearl-necklace arrays of metallic nanoparticles in polymers: a new route toward polarization-dependent color filters. *Adv. Mater.* **11**, 223 (1999).
13. I.E. Protsenko, O.A. Zaimidoroga, V.N. Samoilov. Heterogeneous medium as a filter of electromagnetic radiation. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **9**, 363 (2007).
14. H. Ditlbacher, J.R. Krenn, B. Lamprecht, A. Leitner, F.R. Aussenegg. Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles. *Opt. Lett.* **25**, 563 (2000).
15. B. Lamprecht, G. Schider, R.T. Lechner, H. Ditlbacher, J.R. Krenn, A. Leitner, F.R. Aussenegg. Metal nanoparticle gratings: influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4721 (2000).
16. A.N. Ponyavina, S.M. Kachan. Plasmonic spectroscopy of 2D densely packed and layered metallic nanostructures. In *Polarimetric Detection, Characterization and Remote Sensing. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security* (Springer, 2011).
17. P.N. Dyachenko, Yu.V. Miklyaev. One-dimensional photonic crystal based on nanocomposite of metal nanoparticles and dielectric. *Opt. Mem. Neural Networks* **16**, 198 (2007).
18. H. Ditlbacher, J.R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg. Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1762 (2002).
19. V. Mikhailov, J. Elliott, G. Wurtz, P. Bayvel, A.V. Zayats. Dispersing light with surface plasmon polaritonic crystals. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 083901 (2007).
20. J. Stehr, J. Grewett, F. Schindler, R. Sperling, G. von Plessen, U. Lemmer, J.M. Lupton, T.A. Klar, J. Feldmann, A.W. Holleitner, M. Forster, U. Scherf. A low threshold polymer laser based on metallic nanoparticle gratings. *Adv. Mater.* **15**, 1726 (2003).
21. T.N. Smirnova, L.M. Kokhtych, A.S. Kutsenko, O.V. Sakhno, J. Stumpe. Fabrication of periodic polymer/silver nanoparticles structures: *in situ* reduction of silver nanoparticles from precursor spatially distributed in polymer using holographic exposure. *Nanotechnology* **20**, 405301 (2009).
22. R.J. Collier, C.B. Burckhardt, L.H. Lin. *Optical Holography* (Academic Press, 1971).
23. H. Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings. *Bell Syst. Tech. J.* **48**, 2909 (1969).
24. M. Campbell, D.N. Sharp, M.T. Harrison, R.G. Denning, A.J. Turberfield. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature* **404**, 53 (2000).
25. L. Wu, Y. Zhong, C.T. Chan, K.S. Wong, G.P. Wang. Fabrication of large area two- and three-dimensional polymer photonic crystals using single refracting prism holographic lithography. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 241102 (2005).
26. S. Behera, J. Joseph. Design and realization of functional metamaterial basis structures through optical phase manipulation based interference lithography. *J. Opt.* **19**, 104079 (2017).
27. S. Indrišiūnas, B. Voisiat, M. Gedvilas, G. Račiukaitis. New opportunities for custom-shape patterning using polarization control in confocal laser beam interference setup. *J. Laser Appl.* **29**, 011501 (2017).
28. D. Lowell, J. Lutkenhaus, D. George, U. Philipose, B. Chen, Y. Lin. Simultaneous direct holographic fabrication of photonic cavity and graded photonic lattice with dual periodicity, dual basis, and dual symmetry. *Opt. Express* **25**, 14444 (2017).
29. M. Boguslawski, P. Rose, C. Denz. Increasing the structural variety of discrete nondiffracting wave fields. *Phys. Rev. A* **84**, 013832 (2011).
30. V.O. Hryn, P.V. Yezhov, T.N. Smirnova. Two-dimensional periodic structures recorded in nanocomposites by holographic method: Features of formation, applications. In *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics* **195**, 293–304 (Springer, 2017).
31. T.S. Kotsyuba, V.M. Granchak, I.I. Dilung. Influence of polarity of medium on formation of intermediates in photolysis of alkylaminobenzophenones in solutions. *Theor. Exp. Chem.* **33**, 26 (1997).
32. A. Ledwith. Photoinitiation by aromatic carbonyl compounds. *J. Oil Col. Chem. Assoc.* **59**, 157 (1975).
33. V.M. Granchak, T.S. Kotsuba, Z.F. Chemerskaya, I.I. Dilung. The role of oxygen in the origin of the synergistic

effect of benzophenone and Michler's ketone in the initiation of radical photopolymerization. *Theor. Exp. Chem.* **31**, 91 (1995).

34. А.В. Ельцов. *Фотохимические процессы в слоях* (Ленинград, 1978).
35. T.N. Smirnova, P.V. Yezhov, S.A. Tikhomirov, O.V. Buganov, A.N. Ponyavina. Time-dependent absorption spectra of 1D, 2D plasmonic structures obtained by the ordering of Ag nanoparticles in polymer matrix. In *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics* **183** (Springer, 2016).
36. T.N. Smirnova, V.I. Rudenko, V.O. Hryn. Nonlinear optical properties of polymer nanocomposites with a random and periodic distribution of silver nanoparticles. In *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2017. Springer Proceedings in Physics* **214** (Springer, 2018).

Одержано 20.12.17

V.O. Hryn, P.V. Yezhov, O.S. Kutsenko, T.M. Smirnova

PROPERTIES OF PERIODIC STRUCTURES FORMED BY ORDERING SILVER NANOPARTICLES IN A POLYMER MATRIX USING THE HOLOGRAPHIC LITHOGRAPHY METHOD

S u m m a r y

The properties of one- and two-dimensional periodic structures formed by silver nanoparticles in polymer matrices have been studied. The thermo- or photostimulated synthesis of silver nanoparticles using the holographic lithography method occurs from a metal precursor previously distributed in the polymer matrix. The scheme of multibeam holographic recording is improved with the help of a liquid-crystal spatial light modulator. The mechanisms of periodic structure formation in the interference field, as well as the synthesis of silver nanoparticles, are considered. The relation between the parameters of nanoparticles and their spatial distribution, on the one hand, and the spectral properties of structures obtained in the polymer matrix, on the other hand, is studied.