

## СТАТЬИ

УДК 544.773.432

## ГИДРОГЕЛИ ДЛЯ АКТИВНОЙ ФОТОНИКИ

Ананьев Р.О.

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
Москва, e-mail: 2005roma.roman@mail.ru

В работе рассматриваются последние достижения в области фотоники на основе гидрогеля и нанотехнологии изготовления гидрогелей, даны представления о будущих направлениях и перспективах деформируемой гидрогелевой фотоники, а также ее потенциальных практических применениях. Целью исследования является анализ, классификация на основе фотонных свойств и производственных процессов гидрогелевых фотонных методов нанопроизводства. Исследование основано на анализе научных публикаций, посвященных фотонике и гидрогелям. Основные использованные в работе методологические принципы – анализ достижений в рассматриваемой области, сравнение между собой методов нанопроизводства. Обычные фотонные устройства демонстрируют статические оптические свойства, зависящие от конструкции, показателя преломления материала и геометрические параметры. Метаповерхности, которые состоят из массивов наноструктур, достигли беспрецедентной производительности, позволяя пользователю модулировать фазу и амплитуду. Однако даже несмотря на то, что необычные оптические свойства метаповерхностей определяются материалами и структурным проектированием, все еще наблюдается отсутствие динамических оптических свойств после изготовления. В результате были предложены критерии для классификации методов нанопроизводства, а также представлены перспективы гидрогелевой фотоники. Гидрогелевая фотоника стала многообещающим решением в области активной фотоники, обеспечивая в первую очередь деформируемые геометрические параметры в ответ на внешнее воздействие.

**Ключевые слова:** гидрогель, фотолитография, электронно-лучевая литография, метаповерхность, активная фотоника, наноимпринтная литография

## HYDROGELS FOR ACTIVE PHOTONICS

Ananev R.O.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: 2005roma.roman@mail.ru

The paper discusses recent advances in hydrogel-based photonics and nanotechnologies for hydrogel fabrication. Additionally, it provides insights into future directions and prospects for deformable hydrogel photonics, as well as its potential practical applications. The goal of the research is to analyze and classify hydrogel-photonics nanofabrication methods based on photonic properties and production processes. The study is based on an analysis of scientific publications focused on photonics and hydrogels. The main methodological principles used in the work are the analysis of achievements in the considered field and the comparison of nanofabrication methods. Conventional photonic devices exhibit static optical properties that depend on design, material refractive index, and geometric parameters. Metasurfaces, which consist of arrays of nanostructures, have achieved unprecedented performance, allowing users to modulate phase and amplitude. However, despite the unique optical properties of metasurfaces being defined by materials and structural design, there remains a lack of dynamic optical properties after fabrication. As a result, criteria for classifying nanofabrication methods have been proposed, and the prospects of hydrogel photonics have been presented. Hydrogel photonics has emerged as a promising solution in the field of active photonics, primarily providing deformable geometric parameters in response to external stimuli.

**Keywords:** hydrogel, active photonics, photolithography, electron beam lithography, metasurface, nanoimprint lithography

## Введение

Фотонные устройства стали неотъемлемой частью повседневной жизни. Конструкция этих фотонных устройств обычно предполагает использование пленок для контроля их оптических характеристик. Этот подход к проектированию позволяет точно манипулировать поведением света, обеспечивая индивидуальные функциональные возможности и повышая производительность оптических систем. Благодаря развитию методов нанопроизводства, таких как фотолитография (ФЛ) [1], электронно-лучевая литография (ЭЛЛ) [2] и наноимпринтная литография (НИЛ) [3], стало возможным изготавливать сложные кон-

струкции [4]. Также появился новый тип фотонного устройства, известный как метаповерхность, который относится к категории структурированных форм. Метаповерхности используют хорошо спроектированные периодические или квазипериодические массивы субволновых структур, которые могут контролировать взаимодействие между светом и материей [5].

Согласно хорошо известному механизму в фотонике, динамический оптический отклик в фотонике может быть достигнут при выполнении одного из следующих условий: (1) контроль падающего света, (2) модуляция показателя преломления материала или окружающей среды, (3) контроль

геометрических параметров конструкций [6]. В условии (1) обычно используются жидкие кристаллы (ЖК), где независимые ЖК-ячейки преимущественно прикреплены к фотонным устройствам для настройки поляризации. Однако для условия (2) используется подход для достижения оптической модуляции путем замены статических материалов динамическими материалами, которые проявляют различные оптические свойства в ответ на внешнее воздействие. Проводились попытки использования условия (3) в деформируемых материалах, оптическим откликом которых можно управлять путем изменения геометрических параметров с помощью внешних воздействий, таких как деформация, температура, влажность и др.

**Целью исследования** является анализ, классификация на основе фотонных свойств и производственных процессов таких гидрогелевых фотонных методов нанопроизводства, как рост пленки (покрытие и синтез), ФЛ, ЭЛЛ и НИЛ, а также представление перспектив гидрогелевой фотоники.

#### Материалы и методы исследования

Исследование основано на библиографическом поиске и последующем анализе научных публикаций, посвященных фотонике и гидрогелям. Используются материалы из открытых источников интернета, базы данных РИНЦ, Web Of Science и Scopus. Основные использованные в работе методологические принципы – анализ достижений в рассматриваемой области, сравнение между собой методов нанопроизводства.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Свойства гидрогелей определяются взаимодействиями между полимерными цепя-





ми и молекулами воды. Полимерные цепи содержат гидрофильные группы ( $-\text{NH}_3$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{OH}$  и т.д.), которые могут взаимодействовать с молекулами воды посредством водородных связей, электростатических взаимодействий или сил Ван-дер-Ваальса.

Гидрогели обладают замечательными свойствами материала. Однако для поддержания чувствительности гидрогелей к внешнему воздействию после изготовления и достижения желаемых форм необходимо использовать совместимые методы изготовления. В данном подходе классификация гидрогелей происходит на основе процессов изготовления, которые позволяют реализовать фотонные устройства на основе пленки/структуры (таблица).

Были проведены обширные исследования по фотоническому применению реконфигурируемых гидрогелевых пленок с использованием уникальных свойств гидрогелей. Хотя могут быть различия в методологии, используемой для формирования этих пленок в зависимости от требований к материалу, для создания тонких гидрогелевых пленок используются общие подходы нанесения покрытия и процессов синтеза. Традиционно конфигурация металл – изолятор – металл (МИМ) является мощным и простым решением [7]. Конфигурации МИМ включают как режим отражения, так и режим передачи в зависимости от толщины нижнего металлического зеркала. Конфигурация металл – гидрогель – металл (МГМ), в которой изоляционный слой заменен гидрогелем, позволяет настраивать оптические реакции посредством внешнего воздействия.

В последующих исследованиях был предложен новый подход для повышения чувствительности датчиков.

Методы изготовления фотонных устройств на основе гидрогеля с пленками/структурами

Производство	Рост пленки	ФЛ	ЭЛЛ	НИЛ
Схема				
Механизм	Синтез покрытия	УФ-полимеризация	Электронный луч	Давление
Стоимость/время	Низкая/быстро	Низкая/быстро	Высокая/медленно	Низкая/быстро
Разрешение	–	~ 100 нм	< 50 нм	~ 50 нм
Фотонный подход	Резонатор	Фотонно-кристаллический резонатор	Фотонный кристалл, мета-атом	фотонный кристалл, мета-атом

Для улучшения влагопроницаемости верхний напыленный металл был заменен неупорядоченным слоем наночастиц (НЧ) Ag в МГМ. Улучшенное проникновение влаги, обусловленное эффектом Кнудсена, связанным с потоком газа в неплотной системе [8], способствовало увеличению чувствительности этого колориметрического датчика.

Сообщалось также об использовании полимера (N-изопропилакриламида), который менял форму при определенной температуре [9]. Кроме того, фотолюминесцентные гидрогели с добавленными эмиттерами были интегрированы в полость МГМ для создания платформы с настраиваемым излучением [10]. Цвет образца обратимо менялся с увеличением и уменьшением значительной относительной влажности от 3 до 80%, что приводило к красному смещению резонанса резонатора на 40 нм, с 548 до 588 нм и почти двукратному увеличению интенсивности излучения. Значительный спектральный сдвиг был замечен и имел существенное значение, особенно для сенсорных приложений.

Благодаря дальнейшим достижениям МГМ вместо верхнего металлического слоя для динамических плазменных цветных дисплеев стали использоваться структурные металлические наноматрицы. Было продемонстрировано переключение связанного состояния в пространстве, управляемого влажностью через перенесенную металлическую нанорешетку в конфигурации металл – гидрогель [11].

Гидрогелевые композиты создавались смешиванием суперпарамагнитных НЧ  $Fe_3O_4$  со смесью акриловой кислоты и поли(этиленгликоль)диакрилата для структурной окраски. Фотонные кристаллы на основе гидрогеля были получены путем магнитно-индуцированной самосборки НЧ  $Fe_3O_4$ .

При изготовлении наноструктур, включающих травление, гидрогели могут непосредственно служить резистом, обеспечивая прямое формирование наноструктур. Когда электронный луч воздействует на определенную область пленки гидрогеля, высокая энергия разрывает молекулярные связи внутри гидрогеля, образуя радикалы, что приводит к сшиванию соседних полимерных цепей [12]. После сшивания структурированные гидрогели сохраняют свои характеристики гидрогелей, но становятся неразрывными в растворителях.

Поскольку гидрогели имеют низкое значение  $n$  ( $\sim 1,5$ ), они демонстрируют слабые характеристики модуляции. Чтобы преодолеть это ограничение, были предприняты

попытки ввести конфигурации резонатора, которые облегчают модуляцию посредством интерференции дополнительного света внутри резонатора. Кроме того, фотонные устройства в аналогичной конфигурации продемонстрировали мультиплексирование изображений с поведением, реагирующим на влажность, на основе ступенчатой МГМ.

Помимо формирования рисунка с помощью источника света и воздействия электронного луча, были попытки изготовить фотонные устройства с простым механизмом механического давления с нулевым сопротивлением. НИЛ – процесс, обеспечивающий полупостоянное и параллельное производство путем печати на смоле с использованием мягкой формы, скопированной с мастер-формы.

Присутствие гидрогеля внутри пикселя может привести к красному смещению резонансного пика из-за набухания в ответ на увеличение относительной влажности от 20 до 90%, что позволяет отображать всю гамму RGB в каждом пикселе. Прямое центрифугирование Ag НЧ на напечатанных образцах позволяет получать изображения-хамелеоны с высоким разрешением, состоящие из ярких пикселей.

Последующие исследования показали, что метаповерхность на основе поливинилового спирта (ПВС) обладает необратимым/обратимым оптическим шифрованием. Метаповерхность из ПВС была создана методом центрифугирования водного раствора ПВС на мягкую форму, после чего она была отпечатана на подложке путем приложения давления. Благодаря использованию водорастворимой смолы форму можно промывать водой и использовать повторно. Устройство было предназначен для мультиплексирования голограмм (дальнего поля) и структурных цветов (ближнего поля) с геометрическим фазовым дизайном.

Вышеупомянутое исследование продемонстрировало совместимость процессов гидрогеля и НИЛ, что привело к последующим исследованиям, направленным на обеспечение производительности. Этот метод может обеспечить быстрое производство за счет интеграции мастер-формы и расположенных под ней нагревателей Джоуля на основе n-легированного кремния, поскольку тепло удерживается структурированной поверхностью и быстро нагревается/охлаждается. Разработка быстрого процесса изготовления может облегчить развитие гидрогелевой фотоники как с точки зрения коммерциализации, так и с точки зрения академических исследований.

Таким образом, разработка и создание фотонных устройств на основе гидрогеля

с помощью различных процессов микро/нанопроизводства открыли новые возможности в области нанофотоники. Гидрогели совместимы с различными платформами микро/нанопроизводства, такими как покрытия, фотополимеризация, ЭЛЛ и НИЛ, что обеспечивает преимущества при изготовлении. В частности, фотоника на основе гидрогеля подходит для коммерциализации из-за простоты ее изготовления, такой как НИЛ, что обеспечивает массовое производство. НИЛ можно комбинировать с методами рулонной печати, увеличивая потенциал высокопроизводительного производства. Кроме того, гидрогели демонстрируют новый механизм геометрической модуляции, что обеспечивает возможность настройки фотонных устройств. Продолжающееся развитие процесса производства и разработки гидрогелей продемонстрировало их огромный потенциал.

В биоиндустрии предпринимались попытки коммерциализировать гидрогели, обладающие нетоксичностью, способностью к набуханию и прозрачностью. Тем не менее гидрогели до сих пор не достигли заметной коммерциализации в области активной фотоники.

Для оценки характеристик гидрогелевой фотоники следует использовать два основных фактора: время восстановления и диапазон деформации. В целом время восстановления можно представить как разницу во времени, необходимом для достижения интенсивности от 10 до 90% ( $T_{10-90}$ ) и от 90 до 10% ( $T_{90-10}$ ) каждого равновесного состояния. Однако динамический отклик гидрогелей обусловлен молекулами гидрогеля, и не существует определенного молекулярного соотношения для сравнения характеристик. В частности, ПВС, чувствительный к влажности, имеет нелинейную связь с модулем упругости ПВС.

Глубокое исследование динамических характеристик гидрогелей на наноуровне и стандартизация их физических свойств может способствовать успешной коммерциализации. Однако по-прежнему сложно анализировать изменения морфологии и показателя преломления в реальном времени, связанные с набуханием гидрогеля на наноуровне. Кроме того, путь к коммерческому успеху требует создания комплексных протоколов характеристик производительности и испытаний. Эти протоколы должны оценивать надежность и стабильность работы гидрогелевых фотонных устройств

в различных условиях окружающей среды, таких как температура, влажность или pH. Обеспечивая свою функциональность и долговечность в различных условиях, гидрогели могут расширить возможности применения фотонных устройств на основе гидрогеля.

### Заключение

Интеграция гидрогелей и фотонных устройств обеспечивает дополнительные средства настройки оптических реакций с помощью внешнего воздействия и сама по себе является уникальным полем исследований. Кроме того, гидрогели недороги, экологичны и совместимы с различными производственными процессами, что делает их многообещающим материалом. Была продемонстрирована их применимость в процессах массового производства, таких как НИЛ, и ожидается, что их потенциальное применение будет постепенно расширяться.

### Список литературы

1. Bratton D., Yang D., Dai J., Ober C.K. Recent progress in high resolution lithography // *Polymers for Advanced Technologies*. 2006. Vol. 17, Is. 2. P. 94–103.
2. Tseng A.A., Chen K., Chen C.D. & Ma K.J. Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development // *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*. 2003. Vol. 26, Is. 2. P. 141–149.
3. Rogers J.A. & Nuzzo R.G. Recent progress in soft lithography // *Materials Today*. 2005. Vol. 8, Is. 2. P. 50–56.
4. Kim I. et al. Cascade domino lithography for extreme photon squeezing // *Materials Today*. 2020. Vol. 39, Is. 1. P. 89–97.
5. Moon S.W., Kim Y., Yoon G., Rho J. Recent progress on ultrathin metalenses for flat optics // *iScience*. 2020. Vol. 23, Is. 12. P. 34.
6. Raees-Hosseini N. & Rho J. Metasurfaces based on phase-change material as a reconfigurable platform for multifunctional devices // *Materials*. 2017. Vol. 10, Is. 9. P. 23.
7. Ogawa S., Kimata M. Metal-insulator-metal-based plasmonic metamaterial absorbers at visible and infrared wavelengths: a review // *Materials*. 2018. Vol. 11, Is. 3. P. 12.
8. Wang L. Fundamental transport mechanisms, fabrication and potential applications of nanoporous atomically thin membranes // *Nature Nanotechnology*. 2017. Vol. 12, Is. 1. P. 509–522.
9. Chervinskii S. Humidity- and temperature-tunable metal-hydrogel-metal reflective filters // *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*. 2021. Vol. 13, Is. 1. P. 50564–50572.
10. Ghindani D. Humidity-controlled tunable emission in a dye-incorporated metal-hydrogel-metal cavity // *ACS Photonics*. 2022. Vol. 9, Is. 7. P. 2287–2294.
11. Zheng M. Moisture-driven switching of plasmonic bound states in the continuum in the visible region // *Advanced Functional Materials*. 2023. Vol. 33, Is. 3. P. 1–10.
12. Abou Elmaaty T., Okubayashi S., Elsisy H. & Abouelenin S. Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review // *Journal of Polymer Research*. 2022. Vol. 29, Is. 117. P. 44–54.