

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2752026

Голографический фотополимеризуемый материал

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет ИТМО" (Университет ИТМО) (RU)*

Авторы: *Аннас Кирилл Игоревич (RU), Борисов Владимир Николаевич (RU), Бородина Любовь Николаевна (RU), Вениаминов Андрей Викторович (RU), Орлова Анна Олеговна (RU), Резник Иван Алексеевич (RU)*

Заявка № 2020141309

Приоритет изобретения 15 декабря 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 22 июля 2021 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 15 декабря 2040 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G03H 1/04 (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020141309, 15.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.12.2020

Дата регистрации:
22.07.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.12.2020

(45) Опубликовано: 22.07.2021 Бюл. № 21

Адрес для переписки:
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр.,
49, лит. А., Университет ИТМО, ОИС

(72) Автор(ы):

Анна Кирилл Игоревич (RU),
Борисов Владимир Николаевич (RU),
Бородин Любовь Николаевна (RU),
Вениаминов Андрей Викторович (RU),
Орлова Анна Олеговна (RU),
Резник Иван Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский университет ИТМО"
(Университет ИТМО) (RU)

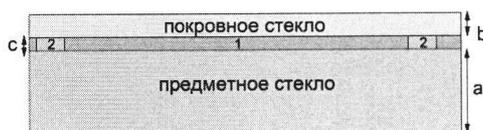
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 6914703 B2, 05.07.2005. RU
2541521 C2, 20.02.2015. WO 2001050200 A2,
12.07.2001. WO 2001059521 A2, 16.08.2001.

(54) Голографический фотополимеризуемый материал

(57) Реферат:

Изобретение относится к области светочувствительных регистрирующих сред, а именно к жидким композитным фотополимерным материалам для записи объемных фазовых голограмм. Голографический фотополимеризуемый материал для записи фазовых голограмм включает фотополимеризуемый мономер, инициатор полимеризации и нейтральную компоненту, при этом в качестве нейтральной компоненты

используются люминесцирующие полупроводниковые коллоидные квантовые точки, поверхность которых стабилизирована молекулами мономера, содержащего, по крайней мере, одну свободную акрилатную группу. Техническим результатом является увеличение диапазона модуляции показателя преломления и минимизация уровня рассеянного света в готовом голографическом элементе. 18 ил., 1 табл.



Фиг. 6



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G03H 1/04 (2021.05)

(21)(22) Application: **2020141309, 15.12.2020**

(24) Effective date for property rights:
15.12.2020

Registration date:
22.07.2021

Priority:

(22) Date of filing: **15.12.2020**

(45) Date of publication: **22.07.2021** Bull. № 21

Mail address:

197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49, lit. A., Universitet ITMO, OIS

(72) Inventor(s):

**Annas Kirill Igorevich (RU),
Borisov Vladimir Nikolaevich (RU),
Borodina Lyubov Nikolaevna (RU),
Veniaminov Andrej Viktorovich (RU),
Orlova Anna Olegovna (RU),
Reznik Ivan Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
universitet ITMO" (Universitet ITMO) (RU)**

(54) **HOLOGRAPHIC PHOTOPOLYMERISABLE MATERIAL**

(57) Abstract:

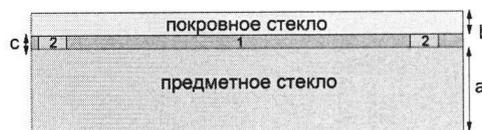
FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention relates to the field of photosensitive recording media, namely to liquid composite photopolymer materials for recording volumetric phase holograms. The holographic photopolymerisable material for recording phase holograms includes a photopolymerisable monomer, a polymerisation initiator and a neutral component,

wherein luminescent semiconductor colloidal quantum dots with a surface stabilised by molecules of a monomer containing at least one free acrylate group are used as the neutral component.

EFFECT: increased modulation range of the refraction coefficient and minimised level of scattered light in the finished holographic element.

1 cl, 18 dwg, 1 tbl



Фиг. 6

RU 2 752 026 C1

RU 2 752 026 C1

Изобретение относится к области светочувствительных регистрирующих сред, а именно к жидким композитным фотополимерным материалам для записи объемных фазовых голограмм.

Уровень техники

- 5 Формирование эффективных голограммных элементов является важной научно-технической задачей, решение которой позволит значительно расширить область применения голограммных элементов. Эффективность фазовых голограммных элементов может быть оценена с высокой точностью по формуле Когельника (Kogelnik H. Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings//Bell System Technical Journal. - 1969. 10 - Vol.48, no. 9. - P. 2909-2947. - DOI: 10.1002/j.1538-7305.1969.tb01198.x.):

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\Delta n \cdot \pi \cdot d}{\lambda \cdot \cos \theta_{Br}} \right), \quad (1)$$

- где η - дифракционная эффективность, Δn - амплитуда модуляции показателя преломления, d - толщина голограммного элемента, λ - длина электромагнитной волны, на которой происходит измерение, θ_{Br} - угол Брэгга. Как видно из формулы (1), 15 дифракционная эффективность может быть увеличена посредством увеличения модуляции показателя преломления и/или увеличения толщины голограммного элемента. Однако изменение толщины голограммного элемента также влияет на селективные свойства голограммного элемента, тогда как модуляция показателя преломления 20 значимо влияет лишь на дифракционную эффективность. Таким образом, формирование эффективных голограммных элементов требует достижения значительной модуляции показателя преломления. Достижение значительной модуляции показателя преломления наиболее естественно реализуется за счет фотоиндуцированного массопереноса в 25 фотополимеризуемых светочувствительных материалах с наноразмерными включениями (нейтральной компонентой), не участвующими непосредственно в химических трансформациях, но вносящими значительный вклад в модуляцию показателя преломления благодаря перемещению в узлы интерференционного поля, в то время как полимерная фракция группируется в пучностях. Этот принцип используется в 30 многих современных материалах (Guo J., Gleeson M.R., Sheridan J.T. A Review of the Optimisation of Photopolymer Materials for Holographic Data Storage. Physics Research International 2012, Article ID 803439(16 pages)). Для получения материалов и голограммных элементов с заданными характеристиками очевидно необходимо обеспечить совместимость наночастиц с полимерным окружением и контролировать их 35 агломерацию, которая способна влиять на уровень рассеяния света и диффузионные свойства наночастиц, в свою очередь определяющие профиль распределения показателя преломления и селективные свойства голограммы.

- Из уровня техники известна заявка "Фотоактивные полимеризуемые материалы с контрастом показателя преломления, изделия и методы их использования" WO 40 2007124459 A2 (МПК G03H 1/02, B82Y 30/00, G03F 7/001, G03F 7/027, G11B 7/24044, G11B 7/245, G11B 7/251, G03H 2001/0264, G03H 2260/12, G11B 7/0065, G11B 7/246, G11B 7/2531, заявка РСТ/US2007/067147, дата публикации 01.11.2007, дата приоритета 20.04.2006), в которой раскрыта фотополимерная композиция с изменяющимся показателем преломления. Композиция включает материал, который состоит из как 45 минимум одной реактивной функциональной группы и как минимум одной функциональной группы для изменения показателя преломления и может включать наночастицы. Недостатком такого материала являются ограничения, накладываемые на характерные расстояния между частицами разных функциональных групп, количества

реактивных функциональных групп, поглощение хромофора функциональной группы для изменения показателя преломления или использования в качестве реактивной группы реактивных наночастиц.

Из уровня техники известна заявка "Фотополимеризуемая композиция" WO 2005124456A3 (МПК G03F7/001, G03F7/027, заявка РСТ/EP2005/006768, дата публикации 29.12.2005, дата приоритета 22.06.2004), в которой описан фотополимеризуемый материал, состоящий из мономера или смеси мономеров, триглицеридов и системы фотоинициирования полимеризации мономеров. Также из уровня техники также известна заявка "Фоточувствительная композиция, содержащая мелкие органические частицы" EP1860504A1 (МПК G03F 7/027, G03F 7/00, G03F 7/004, G03F 7/0275, G03F 7/028, G03F 7/032, G03F 7/001, G03H 1/02, G03H 2001/0264, G03H 2250/43, G03H 2260/12, дата публикации 28.11.2007, дата приоритета 2005-03-18), в котором описан фоточувствительный состав, содержащий органические наночастицы. Фоточувствительный состав состоит из фотополимеризуемой компоненты, инициатора фотополимеризации, а также органических наночастиц. Недостатком таких материалов является использование в качестве нейтральной компоненты частиц, способных к вступлению в химическую реакцию с остальными компонентами голографического материала. Возможность нейтральной компоненты к вступлению в химическую реакцию с остальными компонентами голографического материала ухудшает диффузионные свойства нейтральной компоненты, снижая, тем самым, максимальную дифракционную эффективность голограммных элементов. Также, возможность нейтральной компоненты к вступлению в химическую реакцию с остальными компонентами голографического материала усложняет численное моделирование процесса голографической записи, из-за чего запись голограмм в таких материалах не может быть описана при помощи стандартной модели семейства "реакция - диффузия" (Reaction-diffusion model). Как следствие, условия голографической записи для получения голограммных элементов с заданной дифракционной эффективностью в таких материалах возможно определить лишь эмпирически.

Из уровня техники известна заявка "Фотополимеризуемая композиция, чувствительная к свету в диапазоне оптического спектра от зеленого до инфракрасного" WO 2001059521 A3 (МПК G03F 7/001, G03F 7/032, G03H 1/02, G03H 2260/12, G03H 2260/33, G03H 2270/53, заявка РСТ/CA2001/000163, дата публикации 16.08.2001, дата приоритета 14.02.2000), в которой описан фотополимеризуемый материал, имеющий чувствительность к электромагнитному излучению в пределах от зеленой до инфракрасной областей спектра. Материал состоит из фотополимеризуемого мономера, олигомера или их смеси, фотоинициатора, обладающего чувствительностью в обозначенном диапазоне электромагнитного излучения, добавки для увеличения показателя преломления и уменьшения вязкости состава, а также нейтральной компоненты с оптическими свойствами, отличающимися от оптических свойств полимера - для повышения оптического контраста. Недостатком такого материала является наличие в его составе добавки для увеличения показателя преломления и уменьшения вязкости состава, что усложняет процесс изготовления материала вследствие возможности вступления добавки в химическую реакцию с остальными компонентами голографического материала.

Из уровня техники известна заявка "Переключаемые оптические элементы на жидких кристаллах, диспергированных в полимере" WO 2001050200 A3 (МПК G02F 1/13342, G02F 1/00, G02F 1/01, G02F 1/13, G02F 1/133, G02F 1/1333, G02F 1/1334, G02F 1/1326, G02F 1/31, G02F 2001/13712, G02F 2201/346, G02F 2203/05, G02F 2203/585, заявка РСТ/US2000/

034661, дата публикации 12.07.2001, дата приоритета 22.12.1999), в которой описан материал для создания переключаемых оптических элементов на основе жидких кристаллов, растворенных в полимере. Материал является смесью фотополимеризуемого мономера и жидких кристаллов, вместе с другими компонентами, включая фотоиницирующий краситель. Недостатком такого материала является использование жидких кристаллов в качестве нейтральной компоненты, что, вследствие плохой совместимости жидких кристаллов с мономерами, препятствует увеличению концентрации нейтральной компоненты в голографическом материале и, как следствие, снижает максимальную модуляцию показателя преломления голографического материала.

Известен российский патент №2541521 (МПК G03F 7/028, G03F 7/027, G03F 7/07, G03F 7/033, B82B 1/00, заявка 2013123700/04, дата публикации 10.02.2016, дата приоритета 23.05.2013), в котором предложены жидкая фотополимеризуемая композиция пленочного светочувствительного материала для записи голограмм, способ ее получения и способ получения самой фотополимерной пленки. Композиция состоит из смеси акриловых мономеров, олигомеров, неорганических наночастиц с органической оболочкой или без нее, инициатора полимеризации. Недостатком такого материала является пленочная форма его изготовления, вследствие чего толщина образцов материала зависит исключительно от механических свойств самого материала и не может быть изменена без изменения состава материала. Таким образом, снижается возможность к увеличению селективных свойств голограммных элементов. Кроме того, использование в этом изобретении смеси мономеров усложняет процесс изготовления голографического материала, так как требует нескольких актов термостатирования смеси на температурах 90 градусов и 40 градусов в течение длительного времени, требует использования дополнительного оборудования и расходования большего количества времени. Наконец, использование в этом изобретении смеси мономеров, каждый из которых подвержен радикальной фотополимеризации с разными скоростями полимеризации и диффузии, усложняет процесс численного моделирования голографической записи и делает результат голографической записи менее предсказуемым при помощи массово-применяемых моделей семейства "реакция-диффузия". Таким образом, определение условий записи для создания голографических оптических элементов с заданными параметрами возможно лишь эмпирически, и невозможно с использованием известных и широко применяемых моделей.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению и принятым в качестве прототипа предлагаемого изобретения является решение, раскрытое в патенте США US 6914703 B2 "Композиция голографического светочувствительного материала" (МПК G03H 1/0248, G03F 7/001, G03F 7/0047, G03H 2240/24, G03H 2260/12, заявка US10/807,279, дата публикации 05.07.2005, дата приоритета 26.09.2003). В этом решении предлагается композитный голографический материал, используемый для хранения оптической информации в виде пространственного распределения показателя преломления, состоящий из: как минимум одного фотополимеризуемого соединения, инициатора фотополимеризации, а также коллоидных частиц диоксида кремния со средними размерами от 4 до 30 нм. Такой голографический материал обладает рядом достоинств, а именно:

1. В голографическом материале реализуется механизм голографической записи, основанный на фотополимеризации и массопереносе, и благодаря значительному (порядка 0,1) превышению показателя преломления полимера над показателем преломления наночастиц позволяет получить голографические оптические элементы

с высокой дифракционной эффективностью.

2. Простота состава материала обеспечивает простоту производства как его самого, так и голограммных элементов на его основе, а также позволяет эффективно моделировать процесс голографической записи, используя стандартные численные методы, и, как следствие, точно рассчитывать условия голографической записи для создания голографических оптических элементов с заданными параметрами.

3. Использование в качестве нейтральной компоненты наночастиц малых размеров позволяет достичь кратное снижение уровня рассеяния света по сравнению с материалом, в котором использованы более крупные наночастицы, при этом отмечается относительная простота изготовления малых наночастиц именно из диоксида кремния.

Однако прототип имеет следующие недостатки:

1. При высокой концентрации нейтральной компоненты, необходимой для достижения высокой дифракционной эффективности голограмм, и без принятия специальных мер, направленных на обеспечение совместимости частиц нейтральной компоненты с полимерным окружением, неизбежна агрегация частиц в голографическом материале, которая способна свести на нет положительный эффект исходно малого размера наночастиц. Результатом будет не только рост рассеяния света в материале и готовом голографическом оптическом элементе, то есть снижение отношения сигнал/шум, но и нарушение диффузионной динамики формирования голограммы и, следовательно, дифракционных свойств элемента. Композиция материала и способ его изготовления не предусматривают мер, направленных на обеспечение совместимости наночастиц нейтральной компоненты с окружением и контроля агрегации наночастиц, что ограничивает возможность такого контроля косвенными методами, основанными на измерении оптических характеристик голограмм, записанных в голографическом материале, и отчасти дифракционно ограниченной техникой оптической микроскопии, способными выявить только агрегаты, средние размеры которых превышают дифракционный предел.

2. Потенциал использованного в прототипе подхода к повышению фазовой модуляции, основанного на использовании низкорелрактивных наночастиц и высокорелрактивного полимера, фактически ограничивается значениями порядка 0,1.

3. Наночастицы диоксида кремния не обладают специфическим оптическим откликом, например, люминесценцией, который позволил бы визуализировать равномерность распределения нейтральной компоненты в материале и отсутствие агрегатов в готовом оптическом элементе.

Задачей предлагаемого изобретения является создание светочувствительного фотополимерного материала для записи фазовых голограмм, обеспечивающего повышение дифракционной эффективности в готовом голографическом элементе при сохранении минимального уровня рассеянного света и предусматривающего возможность прецизионного измерения степени агрегации нейтральной компоненты.

Поставленная задача решается за счет достижения технического результата, который заключается в увеличении диапазона модуляции показателя преломления и отсутствия агрегации нейтральной компоненты в предлагаемом материале и готовом голографическом элементе.

Данный технический результат достигается тем, что предлагаемый голографический фотополимеризуемый материал для записи фазовых голограмм включает фотополимеризуемый мономер, инициатор полимеризации и нейтральную компоненту, где в качестве нейтральной компоненты используются люминесцирующие полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ), поверхность которых

стабилизирована молекулами мономера, содержащего по крайней мере одну свободную акрилатную группу.

Предполагаемое изобретение имеет следующие преимущества:

1. Предлагаемый материал позволяет достигать модуляции показателя преломления в широком диапазоне при низкой концентрации нейтральной компоненты. Это свойство достигается тем, что коллоидные полупроводниковые КТ, используемые в предлагаемом голографическом материале в качестве нейтральной компоненты, имеют значения показателя преломления в диапазоне от 2,1 до 2,4, который значительно превосходит типичные значения показателя преломления оптических полимеров (1,5) и показатель преломления нейтральной компоненты в прототипе (1,49). В отличие от прототипа предлагаемый подход, а именно использование нейтральной компоненты с высоким показателем преломления, способен обеспечить на порядок более высокий рефрактивный контраст.

2. В предлагаемом материале поверхность КТ (нейтральной компоненты) стабилизирована молекулами фотополимеризуемого мономера, который имеет выраженное сродство к остальным компонентам данного материала за счет наличия по крайней мере одной свободной акрилатной группы. Это позволяет достигать высокой концентрации нейтральной компоненты в составе материала при сохранении низкого уровня рассеянного света. Это свойство достигается тем, что использование в качестве нейтральной компоненты коллоидных КТ, стабилизированных молекулами мономера, который обладает сродством с остальными компонентами голографического материала, гарантирует равномерное распределение коллоидных наночастиц в голографическом материале и отсутствие агрегатов наночастиц в голографических оптических элементах, записанных в предлагаемом голографическом материале.

3. В предлагаемом материале нейтральная компонента, КТ, обладает способностью люминесцировать под действием электромагнитного излучения видимого диапазона, при этом люминесцентные свойства КТ, а именно их квантовый выход люминесценции, положение и ширина полосы люминесценции и характерное время затухания люминесценции, специфически изменяются при формировании агрегатов КТ. Данные изменения люминесцентных свойств КТ в агрегатах обусловлены возникновением безызлучательного резонансного переноса энергии между соседними КТ в составе агрегатов. Это свойство позволяет использовать люминесцентный отклик от голографического материала и голографических оптических элементов, записанных в предлагаемом голографическом материале, для контроля состояния КТ даже в условиях низкой концентрации нейтральной компоненты в голографическом материале и наглядно верифицировать отсутствие агрегатов в предлагаемом голографическом материале и в голографическом элементе.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется фигурами 1-18 на которых представлены:

40 Фиг. 1: Структурная формула 2-карбоксииэтилакрилата (CAS: 24615-84-7)

Фиг. 2: ИК-спектры НПВО слоя CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами ТОРО (1) и молекулами мономера 2-карбоксииэтилакрилата

Фиг. 3: спектры поглощения (а) и люминесценции (б) CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами ТОРО в хлороформе, и молекулами 2-карбоксииэтилакрилата в 2-карбоксииэтилакрилате, кривые 1 и 2, соответственно

Фиг. 4: Данные о распределении по размерам CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами ТОРО, и молекулами 2-карбоксииэтилакрилата, кривые 1 и 2, соответственно

Фиг. 5: Структурная формула бис(2,6-дифторо-3-(1-гидропиррол-1-ил)фенил)

титаноцена (CAS 125051-32-3)

Фиг. 6: Схематичное изображение образца голографического материала, поясняющее технику обеспечения толщины слоя голографического материала: 1 - голографический материал; 2 - прокладки; а - толщина предметного стекла (1 мм); б - толщина покровного
5 стекла (170 мкм); с - толщина голографического слоя, соответствует высоте прокладок (25 мкм)

Фиг. 7: Объемное изображение поверхностей контакта голографического материала толщиной 2 мкм со стеклами, выполненное при помощи лазерного сканирующего микроскопа LSM710 методом z-сканирования в отраженном свете

10 Фиг. 8: Схема голографической записи с возможностью измерения временной динамики дифракционной эффективности

Фиг. 9: Изменение дифракционной эффективности в ходе голографической записи на образцах голографического материала из 2-карбоксииэтилакрилата с наночастицами диоксида кремния и с квантовыми точками CdSe/ZnS, кривые 1 и 2, соответственно

15 Фиг. 10: Схема измерения контура угловой селективности первого порядка дифракции голограммы. 1 - лазерный диод, длина волны 635 нм; 2 - электро-механический поворотный столик; 3 - штанга для крепления площадки фотодиода; 4 - площадка фотодиода; 5 - голограмма; 6 - падающий луч; 7 - прошедший луч; 8 - дифрагированный луч

20 Фиг. 11: Измеренные контуры угловой селективности (зависимости дифракционной эффективности первого порядка от угла падения считывающего излучения) голограмм, записанных в образцах голографических материалов из 2-карбоксииэтилакрилата с наночастицами диоксида кремния и с квантовыми точками CdSe/ZnS, кривые 1 и 2, соответственно

25 Фиг. 12: Схема измерения угловой зависимости рассеяния вблизи угла Брэгга для первого порядка дифракции: 1 - лазерный диод, длина волны 635 нм; 2 - электромеханический поворотный столик; 3 - площадка фотодиода; 4 - голограмма; 5 - падающий луч; 6 - прошедший луч; 7 - дифрагированный луч

30 Фиг. 13: Зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла при падении считывающего излучения под углом Брэгга голограмм, записанных в образцах фотополимеризуемого голографического материала с наночастицами диоксида кремния и квантовых точек, стабилизированных мономером 2-карбоксииэтилакрилатом, кривые 1 и 2, соответственно

35 Фиг. 14: Микроскопические изображения голограммных решеток, записанных в фотополимеризуемой композиции с наночастицами диоксида кремния (а) и квантовыми точками, стабилизированными мономером (б). Снимки выполнены с помощью лазерного сканирующего микроскопа LSM710 (Carl Zeiss) с объективом 50x/0.95 при сканировании по трем координатам лазерным пучком с длиной волны 405 нм

40 Фиг. 15: Зависимости интенсивности люминесценции образцов 1 и 2 фотополимеризующегося материала (а) и 1' и 2' (б) от времени задержки после возбуждающего импульса лазера, зарегистрированные на люминесцентном микроскопе с возможностью детектирования одиночных фотонов PicoQuant в спектральном диапазоне 430-800 нм

45 Фиг. 16: Зависимости характерных времен затухания люминесценции CdSe/ZnS КТ в образцах 1 и 2 (а) и 1' и 2' (б)

Фиг. 17: Структурная формула 2-феноксииэтилакрилата (Ethylene glycol phenyl ether acrylate, CAS 48145-04-6)

Фиг. 18: Структурная формула бисфенол-А-глицерата (Bisphenol A glycerolate (1

glycerol/phenol) diacrylate, CAS 4687-94-9).

Пример 1.

Для демонстрации заявленных характеристик предлагаемого фотополимеризуемого материала и голографических элементов на его основе в качестве примера нейтральной компоненты были использованы коллоидные квантовые точки (КТ) CdSe/ZnS со средним диаметром ядра 3,5 нм, синтезированные согласно методике, описанной в работе (B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, and M. G. Bawendi. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites// J. Phys. Chem. B, 1997, 101 (46), pp.9463-9475). В результате синтеза поверхность КТ была стабилизирована молекулами триоктилфосфиноксида (ТОПО), что обеспечивает данным КТ растворимость в органических растворителях, например, гексане, хлороформе, толуоле и т.д. и препятствует спонтанной агрегации данных КТ в указанных растворителях.

Известно, что молекулы стабилизаторов на поверхности КТ могут изменять как оптические свойства КТ, форму и положение полос поглощения и люминесценции КТ, так и физико-химические свойства, растворимость в полярных и неполярных средах, влиять на вероятность их агрегации и самоорганизации КТ (Rogach A.L. et al. Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art//The Journal of Physical Chemistry C. 2007. Vol.111. №. 40. P.14628-14637). Поэтому для обеспечения хорошей химической совместимости КТ с остальными компонентами предлагаемого материала исходные молекулы стабилизатора поверхности КТ, ТОПО, были замещены на молекулы мономера 2-карбоксииэтилакрилата, структурная формула которого приведена на Фиг. 1. Данный мономер может использоваться в качестве полимеризуемой компоненты в предлагаемом материале или быть совмещен с другими фотополимеризуемыми мономерами (например, бисфенол-а-глицерат: N. Vorzobova, P. Sokolov, Application of Photopolymer Materials in Holographic Technologies // Polymers 2019, Vol.11(12)Rook, 2020, doi:10.3390/polym1122020; I.Yu. Denisyuk, J.A. Burunkova, S. Kokenyesi, V.G. Bulgakova, M.I. Fokina, Optical Nanocomposites Based on High Nanoparticles Concentration and Its Holographic Application // Nanocrystals -Synthesis, Characterization and Applications / Ed. by S. Neralla, IntechOpen, 2012 doi: 10.5772/47737).

Для замещения молекул ТОПО на поверхности CdSe/ZnS КТ была применена известная процедура (Reznik I.A., Zlatov A.S., Baranov M.A., Zakoldaev R.A., Veniaminov A.V., Moshkalev S.A., Orlova A.O. Photophysical Properties of Multilayer Graphene-Quantum Dots Hybrid Structures// Nanomaterials 2020, Vol.10, No. 4, pp.714. <https://doi.org/10.3390/nanol0040714>). Перед использованием квантовых точек избыток исходных молекул стабилизатора на поверхности КТ был удален в результате отмывки и осаждения коллоидного раствора КТ в смеси метанола, ацетона и хлороформа в соотношении 1:1:1 при помощи центрифугирования на скорости 5000 оборотов/минуту. Осажденные на дно центрифужной пробирки КТ, были растворены в свежей порции хлороформа. Затем к раствору КТ в хлороформе (1 мл) был добавлен 1 мл мономера 2-карбоксииэтилакрилата и образец был оставлен на магнитной мешалке при постоянном перемешивании в темноте при комнатной температуре на 24 часа. Через 24 часа КТ были осаждены из смеси хлороформа и 2-карбоксииэтилакрилата в результате центрифугирования в течение 15 минут на скорости 5000 оборотов в минуту. Для верификации успешного замещения исходных молекул стабилизатора на поверхности КТ молекулами 2-карбоксииэтилакрилата осажденные КТ были нанесены на кристалл приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), входящей в комплектацию ИК-Фурье-спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия). На Фиг. 2

приведены спектры НПВО слоя CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами ТОРО (1) и молекулами мономера 2-карбоксиэтилакрилата. Согласно (Observation of Photoinduced Charge Transfer in Novel Luminescent CdSe Quantum Dot-CeP04:Tb Metal Oxide Nanowire Composite Heterostructures. Phys. Chem. C 2014, 118, 11, 5671-5682)

5 характеристичные колебания P=O группы на 1144 см^{-1} и полосы C-H группы на 2900 см^{-1} в спектре (1) свидетельствуют о наличии на поверхности КТ молекул ТОРО. Из Фиг. 2 видно, что в спектре (2), который соответствует спектру НПВО КТ, стабилизированных молекулами 2-карбоксиэтилакрилата, данные полосы отсутствуют, вместо них в спектре наблюдается группа характеристичных полос в области $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, наличие которых, например характеристичной полосы карбоксильной группы -COOH на 1700 см^{-1} , подтверждает успешное замещение молекул ТОРО на поверхности КТ на молекулы 2-карбоксиэтилакрилата (Ammar Azioune, Amel Ben Slimane, Lobnat Ait Hamou, Anne Pleuvy, Mohamed M. Chehimi, Christian Perruchot, Steven P. Armes // Synthesis and Characterization of Active Ester-Functionalized Polypyrrole-Silica Nanoparticles: Application to the Covalent Attachment of Proteins/Langmuir 2004, 20, 8, 3350-3356 Publication Date: March 20, 2004 <https://doi.org/10.1021/la030407s>). Для использования КТ в качестве нейтральной компоненты после процедуры замены стабилизатора осажденные на дно центрифужной пробирки КТ растворялись в свежей порции мономера 2-карбоксиэтилакрилата. На Фиг. 3 приведены спектры поглощения (а) и люминесценции (б) CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами ТОРО в хлороформе, и молекулами 2-карбоксиэтилакрилата в 2-карбоксиэтилакрилате, кривые 1 и 2, соответственно. Видно, что замена стабилизатора на поверхности КТ приводит к незначительному сдвигу 10 полосы фундаментального поглощения и люминесценции КТ в область больших энергий по сравнению со спектрами CdSe/ZnS, стабилизированных молекулами ТОРО. Наблюдаемое смещение полос в спектрах поглощения и люминесценции свидетельствует об изменении ближайшего окружения КТ что также подтверждает успешное замещение молекул стабилизатора на поверхности КТ. Оценка люминесцентных свойств образцов CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами 2-карбоксиэтилакрилата, показала, что замена стабилизатора на поверхности КТ практически не сказывается на квантовом выходе люминесценции КТ, который составил 15% в хлороформе для КТ, стабилизированных ТОРО, и 12% для КТ, стабилизированных молекулами 2-карбоксиэтилакрилата.

На Фиг. 4 приведены данные о распределении по размерам CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами ТОРО, и молекулами 2-карбоксиэтилакрилата, кривые 1 и 2, соответственно, полученные методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano (Malvern Panalytical, Великобритания). Видно, что замещение молекул ТОРО на молекулы 2-карбоксиэтилакрилата на поверхности КТ не приводит к изменению гидродинамического размера КТ. Следует отметить, что гидродинамический размер наночастиц представляет собой сферу, описанную вокруг КТ, стабилизированной органическими молекулами, например молекулами ТОРО или 2-карбоксиэтилакрилата и слоем молекул растворителя, формирующим сольватную оболочку вокруг наночастицы. Поэтому гидродинамический размер наночастиц, как правило, в 1,5-2 15 раза больше физического размера наночастицы. В данном случае средний гидродинамический размер CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами ТОРО в хлороформе, составил 7,5 нм, а для CdSe/ZnS, стабилизированных молекулами 2-карбоксиэтилакрилата - 6,5 нм.

Пример 2.

Для демонстрации работоспособности предлагаемого изобретения были изготовлены голографические материалы двух разных составов. Первый состав был изготовлен по прототипу настоящего изобретения. Второй состав является примером голографического материала, предлагаемого в настоящем изобретении.

5 Для обоих составов была использована фотополимеризуемая смесь, состоящая из двух компонент: мономера и инициатора фотополимеризации. В качестве мономера был использован 2-карбоксииэтилакрилат (CAS 24615-84-7), в качестве инициатора фотополимеризации был использован бис(2,6-дифторо-3-(1-гидропирол-1-ил)фенил) титаноцен (CAS 12051-32-3). На Фиг. 1 представлена структурная формула 2-карбоксииэтилакрилата, на Фиг. 5 представлена структурная формула бис(2,6-дифторо-3-(1-гидропирол-1-ил)фенил)титаноцена. Фотополимеризуемая смесь была изготовлена путем введения порошка бис(2,6-дифторо-3-(1-гидропирол-1-ил)фенил)титаноцена в 2-карбоксииэтилакрилат в количестве 0.25 объемного процента с последующим перемешиванием в темноте на шейкере в течение 150 минут при скорости 900 оборотов/минуту. После этого фотополимеризуемая смесь выдерживалась в темноте при комнатной температуре при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке в течение 12 часов, посредством чего достигалось равномерное распределение бис(2,6-дифторо-3-(1-гидропирол-1-ил)фенил)титаноцена в объеме 2-карбоксииэтилакрилата. После добавления бис(2,6-дифторо-3-(1-гидропирол-1-ил)фенил)титаноцена фотополимеризуемая смесь становится чувствительной к электромагнитному излучению с длиной волны меньше 600 нм, поэтому все дальнейшие действия с фотополимеризуемой смесью производятся либо в темноте, либо при использовании излучения с длиной волны больше 600 нм.

Для изготовления первого состава в фотополимеризуемую смесь были введены наночастицы диоксида кремния (SiO₂) диаметром 7 нм в количестве одного объемного процента с последующим перемешиванием в темноте на шейкере в течение 150 минут при скорости 900 оборотов/минуту. После этого первый состав выдерживался в темноте при комнатной температуре при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке в течение 12 часов, посредством которого достигалось равномерное распределение SiO₂ в объеме фотополимеризуемой смеси.

В предлагаемом материале в качестве нейтральной компоненты использовались квантовые точки CdSe/ZnS со средним диаметром ядра 3,5 нм, поверхность которых была стабилизирована молекулами мономера 2-карбоксииэтилакрилата согласно методике, описанной в примере 1. Квантовые точки, стабилизированные молекулами 2-карбоксииэтилакрилата, были осаждены из 2-карбоксииэтилакрилата, после чего были введены в фотополимеризуемую смесь в количестве одного объемного процента.

Образцы голографических материалов обоих составов были изготовлены посредством нанесения 10 микролитров голографического материала на стеклянную подложку с предварительно размещенными на стеклянной подложке прокладками высотой 25 мкм. После дозирования толщина образца голографического материала выравнивалась посредством помещения покровного стекла на голографический материал и последующего прижатия покровного стекла до соприкосновения с прокладками. Схематичное изображение образца голографического материала, поясняющее технику обеспечения толщины слоя голографического материала, представлено на Фиг. 6. Факт соприкосновения покровного стекла с прокладками контролировался интерферометрическим способом. Проверка толщины образца голографического материала проводилась при помощи лазерного сканирующего микроскопа LSM710 (Zeiss) методом z-сканирования на длине волны сканирования 650 нм, вне спектра

поглощения бис(2,6-дифторо-3-(1-гидропиррол-1-ил)фенил)титаноцена. Объемное изображение поверхностей контакта голографического материала толщиной 25 мкм со стеклами, выполненное при помощи лазерного сканирующего микроскопа LSM710 методом z-сканирования в отраженном свете, представлено на Фиг. 7.

5 Голографическая запись на образцах голографических материалов обоих составах была проведена при помощи твердотельного непрерывного лазера Nd:YAG с диодной накачкой и удвоением частоты (длина волны излучения - 532 нм) мощностью 100 мВт в двухлучевой голографической схеме на пропускание, в симметричной геометрии с
10 углом сведения пучков 30 градусов (угол Брэгга 15 градусов, пространственный период - 1028 нм). Для минимизации неравномерности сечения светового пучка, лазерный луч перед делением на плечи интерферометра проходил через телескопический расширитель с пространственной фильтрацией и кратностью 100х. После этого при помощи ирисовой диафрагмы выделялась центральная, наиболее равномерная часть светового пучка диаметром 1 см с относительным уменьшением интенсивности на краях <1%. Плотность
15 мощности излучения в каждом плече интерферометра составила 4,8 мВт/см², время экспозиции составляло 300 секунд, плотность энергии экспозиции (доза) составила 2,8 Дж/см². Схема голографической записи представлена на Фиг. 8.

В ходе голографической записи производилось измерение временной динамики
20 дифракционной эффективности на длине волны сканирования 635 нм. Для этого диодный лазер мощностью 5 мВт с длиной волны излучения 635 нм был направлен на образец голографического материала в область сведения регистрирующих пучков под углом 18 градусов от нормали к образцу голографического материала, что соответствует
25 углу Брэгга для голограммы с периодом 1028 нм на длине волны 635 нм. Мощность излучения в дифрагированном канале измерялась при помощи измерителя мощности Thorlabs PM100D с фото диодным сенсором S130C. Выбор длины волны источника излучения для этих целей обусловлен тем, что свет с длиной волны 635 нм соответствует области прозрачности инициатора, бис(2,6-дифторо-3-(1-гидропиррол-1-ил)фенил) титаноцена, и квантовых точек, используемых в качестве нейтральной компоненты.
30 Поэтому измерение временной динамики дифракционной эффективности во время записи голограммы не могло нарушить этот процесс.

На Фиг. 9 представлены временные динамики дифракционной эффективности, измеренные в ходе голографической записи на образцах голографических материалов, изготовленных по прототипу настоящего изобретения (с добавлением наночастиц
35 диоксида кремния) и по предлагаемому изобретению (с добавлением квантовых точек), кривые 1 и 2, соответственно. Дифракционная эффективность голограммы, записанной на образцах голографического материала с добавлением наночастиц диоксида кремния, в 20 раз меньше дифракционной эффективности голограммы, записанной на образцах голографического материала с добавлением квантовых точек, 0,8 и 18%, соответственно.
40 Этот результат достигается тем, что в указанном прототипе в качестве нейтральной компоненты используются частицы диоксида кремния, которые характеризуются показателем преломления 1,475, близким по значению к показателю преломления полимерной фазы 2-карбоксиэтилакрилата (1,495). При этом квантовые точки, используемые в предлагаемом примере голографического материала в качестве
45 нейтральной компоненты, имеют значение показателя преломления, близкое к 2,35 (Shurygina, N.A., Borisov, V.N., Dyuryagina, A.B., Veniaminov, A.V., Lesnichii, V.V. (2018). Effective Optical Characteristics of Holographic Composite Media with Nanostructured Inclusions for Laser Resonators. 2018 Wave Electronics and Its Application in Information and Telecommunication Systems (WECONF). doi:10.1109/weconf.2018.8604419), который

значительно отличается от показателя преломления полимерной фазы 2-карбоксииэтилакрилата (1,495). Дифракционная эффективность голограммы в соответствии с (1) напрямую связана с модуляцией показателя преломления голограммы. Для типов жидких фотополимеризуемых голографических материалов, к которым относятся как прототип предлагаемого изобретения, так и само предлагаемое изобретение, максимальные значения модуляции показателя преломления обусловлены различием показателей преломления полимера и нейтральной компоненты. Для материала с добавлением наночастиц диоксида кремния разность показателей преломления полимера и нейтральной компоненты - 0,02, тогда как для материала с добавлением квантовых точек разность показателей преломления полимера и нейтральной компоненты - 0,855. Такое значение близко к максимально достижимой разности показателей преломления полимера и нейтральной компоненты.

Разность показателей преломления полимера и нейтральной компоненты для наночастиц диоксида циркония - 0,67, для наночастиц диоксида титана - 0,95, для наночастиц оксида цинка - 0,45 (I. Bodurov, I. Vlaeva, A. Viraneva, T. Yovcheva, S. Sainov. Modified design of a laser refractometer, Nanoscience & Nanotechnology 16, 31-33 (2016)). Таким образом, выбор квантовых точек в качестве нейтральной компоненты близок к оптимальному для достижения высокой эффективности голограммных элементов.

Также для временной динамики дифракционной эффективности голограммы, записанной в образце голографического материала с добавлением наночастиц диоксида кремния, характерно падение дифракционной эффективности после 75 секунды от начала записи. В последний момент записи дифракционная эффективность голограммы, записанной в образце голографического материала с добавлением наночастиц диоксида кремния, в четыре раза ниже максимальной дифракционной эффективности. Этот эффект наиболее полно объясняется двумя процессами: деполимеризацией системы и нелинейностью голографической записи (образованием высших пространственных гармоник). Если дополимеризация системы является необходимым процессом, то образование высших пространственных гармоник -нежелательный эффект, снижающий эффективность голографического оптического элемента, и создающий паразитные высшие порядки дифракции.

В то же время для временной динамики дифракционной эффективности голограммы, записанной в образце голографического материала с добавлением квантовых точек, дифракционная эффективность продолжает расти на всем протяжении голографической записи. Это объясняется тем, что дополимеризация системы не уменьшает, а увеличивает модуляцию показателя преломления голограммы, так как показатель преломления квантовых точек выше показателя преломления как мономера, так и полимера. Также это объясняется линейностью голографической записи и отсутствием высших пространственных гармоник, что свидетельствует о лучших диффузионных свойствах квантовых точек по сравнению с наночастицами диоксида кремния.

После голографической записи, на длине волны 635 нм были измерены контуры угловой селективности первого порядка дифракции голограмм, записанных в образцах голографических материалов обоих составов. Схема измерения контура угловой селективности первого порядка дифракции представлена на Фиг. 10. Голограмма 4 восстанавливалась излучением 5 лазерного диода 1 с длиной волны 635 нм.

Дифрагированное излучение попадало на фото диодный сенсор S130C 3 измерителя мощности Thorlabs PM100D. Голограмма 4 была прикреплена к электро-механическому поворотному столику 2 и находилась по центру оси вращения электро-механического поворотного столика 2, посредством вращения которого изменялся угол падения

излучения 5 на голограмму 4. Измерения были проведены в диапазоне от -10 до +10 градусов относительно угла Брэгга, угловой шаг измерений составлял 0,05 градуса. На Фиг. 11 представлены измеренные контуры угловой селективности (зависимости дифракционной эффективности первого порядка от угла падения считывающего излучения) голограмм, записанных в образцах голографических материалов из 2-карбоксииэтилакрилата с наночастицами диоксида кремния и с квантовыми точками CdSe/ZnS, кривые 1 и 2, соответственно. Полуширина и угловое положение максимумов контуров угловой селективности для голограммы, записанной в образце голографического материала с добавлением наночастиц диоксида кремния, не отличаются от полуширины и углового положения максимумов контуров угловой селективности для голограммы, записанной в образце голографического материала с добавлением квантовых точек. При этом численное значение максимума контура угловой селективности голограммы, записанной в образце голографического материала с добавлением квантовых точек, в 20 раз больше численного значения максимума контура угловой селективности голограммы, записанной в образце голографического материала с добавлением наночастиц диоксида кремния, что свидетельствует о более высокой дифракционной эффективности голограммы, записанной в образце голографического материала с добавлением квантовых точек, и, как следствие большей максимальной модуляции показателя преломления в предлагаемом голографическом материале по сравнению с прототипом.

Пример 3.

Для сравнения уровня рассеяния света голограммой, записанной в образце голографического материала, изготовленного по прототипу предлагаемого изобретения (с добавлением наночастиц диоксида кремния), с уровнем рассеяния голограммы, записанной в образце голографического материала по предлагаемому изобретению (с добавлением квантовых точек), были использованы голограммы, записанные в образцах голографических материалов двух составов (технология изготовления образцов и голографической записи повторяет технологию из Примера 2). На голограммах, записанных в образцах голографических материалов обоих составов, была измерена угловая зависимость рассеяния вблизи угла Брэгга для первого порядка дифракции. На Фиг. 12 представлена схема по измерению угловой зависимости рассеяния вблизи угла Брэгга для первого порядка дифракции. Голограмма 5 восстанавливалась излучением 6 лазерного диода 1 с длиной волны 635 нм под углом 18 градусов от нормали к образцу (угол Брэгга). Фото диодный сенсор S130C 4 измерителя мощности Thorlabs PM100D находился на штанге 3, прикрепленной к электро-механическому поворотному столику 2, посредством чего поворачивался вокруг образца голографического материала с записанной голограммой 5 в окрестностях угла Брэгга для первого порядка дифракции 8. Голограмма 5 находилась по центру оси вращения электро-механического поворотного столика 2, но не была закреплена на нем, таким образом голограмма 5 не изменяла положения при повороте электро-механического поворотного столика 2. Измерения были проведены в диапазоне от -10 до +10 градусов относительно угла дифракции, угловой шаг измерений составлял 0,05 градуса.

На Фиг. 13 представлены зависимости интенсивности излучения от угла при сканировании голограммы под углом Брэгга для голограмм, записанных в образцах голографического материала с добавлением наночастиц диоксида кремния и квантовых точек, кривые 1 и 2, соответственно. Угол отсчитывается от угла Брэгга, и интенсивность излучения под углом Брэгга можно интерпретировать, как показатель конструктивного сигнала (сигнал). Интенсивность излучения в окрестностях нулевого угла можно

интерпретировать, как показатель деструктивного сигнала (шум). Таким образом, для голограммы, записанной в образцах голографического материала с добавлением наночастиц диоксида кремния, соотношение сигнал/шум близко к 6104, тогда как для голограммы, записанной в образцах голографического материала с добавлением квантовых точек, оно имеет порядок 10⁶ и обусловлено в основном тем, что шумовой сигнал находится в пределах минимального сигнала (погрешности) измерительной аппаратуры. Показано, что рассеяние в голограммах, записанных в образцах голографического материала по предлагаемому изобретению, как минимум на порядок ниже рассеяния в голограммах, записанных в образцах голографического материала с наночастицами диоксида кремния, как в прототипе предлагаемого изобретения, а значение соотношения сигнал/шум для голограмм, записанных в образцах голографического материала по предлагаемому изобретению, находится близко к максимально достижимому значению.

На Фиг. 14 представлены микроскопические изображения голограммных решеток, записанных в фотополимеризуемом материале с наночастицами диоксида кремния (а) и квантовыми точками, стабилизированными мономером (б). Снимки выполнены с помощью лазерного сканирующего микроскопа LSM710 (Carl Zeiss) с объективом 50x/0.95 при сканировании по трем координатам лазерным пучком с длиной волны 405 нм. Видно, что профиль голограммной решетки, записанной в материале с добавлением наночастиц диоксида кремния, имеет большое количество локальных неоднородностей, вызванных агрегацией наночастиц диоксида кремния, что является причиной увеличения рассеяния света на решетке, записанной в материале с добавлением наночастиц диоксида кремния. Профиль голограммной решетки, записанной в материале с добавлением квантовых точек, не имеет локальных неоднородностей. Это свидетельствует об отсутствии агрегатов КТ микронных и субмикронных размеров, но не позволяет говорить об отсутствии наноразмерных агрегатов КТ. Сами по себе агрегаты нанометрового размера не приводят к заметному повышению уровня рассеяния и как результат не снижают дифракционной эффективности. Однако прецизионный контроль по люминесцентному отклику от нейтральной компоненты, как это будет продемонстрировано в Примере 4, позволяет на стадии характеристики предлагаемого материала обнаруживать агрегаты КТ нанометрового размера, которые приводят к появлению микронных и субмикронных агрегатов КТ в готовом голографическом элементе, что сопровождается значительным увеличением уровня рассеянного света.

Пример 4.

Для демонстрации возможности прецизионного контроля наличия агрегатов CdSe/ZnS КТ нанометрового размера в предлагаемом материале и готовом голографическом элементе по люминесцентному отклику КТ был проведен анализ кинетики люминесценции образцов фотополимеризуемого материала и голографических элементов на его основе, в которых в качестве нейтральной компоненты использовались CdSe/ZnS КТ, стабилизированные молекулами ТОРО и молекулами 2-карбоксиэтилакрилата, образцы 1, 1' и 2, 2', соответственно. Для получения образцов 2 и 2' поверхность CdSe/ZnS КТ была стабилизирована молекулами 2-карбоксиэтилакрилата согласно процедуре, описанной в Примере 1.

На Фиг. 15 приведены зависимости интенсивности люминесценции образцов 1 и 2 фотополимеризуемого материала (а) и 1' и 2' (б) от времени задержки после возбуждающего импульса лазера, зарегистрированные на люминесцентном микроскопе с возможностью детектирования одиночных фотонов PicoQuant в спектральном диапазоне 430-800 нм. Анализ данных, приведенных на Фиг. 15 показал, что

экспериментальные кривые аппроксимируются трехэкспоненциальными зависимостями с характерными временами затухания, приведенными в Таблице 1.

Таблица 1. Характерные времена затухания люминесценции образцов

Образец	$\langle \tau \rangle^*$, нс
1	14,7
1'	3,3
2	19,2
2'	13,0

* среднее время затухания вычислялось по формуле:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i}, \quad (2)$$

где τ_i и A_i - характерное время затухания и амплитуда i -той компоненты.

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что для CdSe/ZnS КТ с исходным стабилизатором (ТОРО) на их поверхности в фотополимеризуемом материале (образец 1) время затухания люминесценции КТ немного короче, чем для CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами 2-карбоксииэтилакрилата (образец 2). Разница во временах затухания люминесценции КТ становится еще более выраженной при сравнении люминесцентных свойств голографических элементов, записанных на образцах 1 и 2, образцы 1' и 2', соответственно. В случае коллоидных КТ сокращение характерного времени затухания люминесценции, как правило, свидетельствует о появлении нового эффективного канала безызлучательной релаксации электронного возбуждения.

Хорошо известно, что образование агрегатов КТ сопровождается сокращением характерного времени затухания и что более информативно, появлением зависимости характерного времени затухания от длины волны регистрации люминесценции в результате эффективного переноса энергии между КТ разного размера, входящими в ансамбль КТ одного среднего размера (Sukhanova A, Baranov A V, Perova T S, Cohen J H M and Nabiev I 2006 Angew. Chem. Int. Edn 45 2048-52). Поэтому наличие агрегатов КТ может быть однозначно установлено по возникновению зависимости их характерного времени затухания люминесценции от длины волны регистрации, которая в данном примере выделялась с помощью набора интерференционных фильтров, характеризующихся шириной полосы пропускания 10 нм. На Фиг. 16 приведены зависимости характерных времен затухания люминесценции CdSe/ZnS КТ в образцах 1 и 2 (а) и 1' и 2' (б). Видно, что в случае CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами 2-карбоксииэтилакрилата, характерные времена затухания люминесценции не зависят от длины волны регистрации. Это однозначно указывает на отсутствие агрегации КТ в исходном фотополимеризуемом материале и в оптическом элементе, записанном на

его основе, и подтверждает хорошую химическую совместимость нейтральной компоненты (КТ) с другими компонентами предлагаемого материала за счет стабилизации поверхности КТ молекулами 2-карбоксиэтилакрилата. Для КТ, стабилизированных молекулами ТОРО, наличие зависимости характерного времени затухания люминесценции от длины волны регистрации свидетельствует о появлении безызлучательного резонансного переноса энергии от КТ меньшего размера к КТ большего размера из ансамбля одного среднего размера КТ. Видно, что угол наклона данной зависимости значительно увеличивается в голографическом элементе по сравнению с фотополимеризуемым материалом. В совокупности с сокращением среднего времени затухания люминесценции с 14,7 не до 3,3 не это свидетельствует о формировании более крупных (по сравнению с материалом) агрегатов в готовом голографическом элементе. Таким образом, данный пример наглядно демонстрирует преимущество предлагаемого фотополимеризуемого материала, в котором в качестве нейтральной компоненты предлагается использовать CdSe/ZnS КТ, стабилизированные молекулами 2-карбоксиэтилакрилата, люминесцентный отклики которых позволяет однозначно устанавливать наличие/отсутствие агрегации нейтральной компоненты как в исходном фотополимеризуемом материале, так и в готовом голографическом элементе.

Пример 5.

Для демонстрации возможности изготовления голографического материала в соответствии с настоящим изобретением, но с различными мономерами, были изготовлены образцы голографических материалов с мономерами 2-феноксиэтилакрилат (Ethylene glycol phenyl ether acrylate, CAS 48145-04-6) и бисфенол-А-глицерат (Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate, CAS 4687-94-9). На Фиг. 17 представлена структурная формула 2-феноксиэтилакрилата (Ethylene glycol phenyl ether acrylate, CAS 48145-04-6), на Фиг. 18 представлена структурная формула бисфенол-А-глицерата (Bisphenol A glycerolate (1 glycerol/phenol) diacrylate, CAS 4687-94-9). Для стабилизации поверхности квантовых точек молекулами мономера, который имеет выраженную аффинность к остальным компонентам данного материала, была осуществлена стандартная процедура замены исходного стабилизатора поверхности квантовых точек на молекулы 2-карбоксиэтилакрилата, описанная в Примере 1. После этого было изготовлено два состава голографического материала при помощи методики, описанной в Примере 2. В качестве мономера для изготовления фотополимеризуемой смеси в первом составе выступал 2-феноксиэтил-акрилат, во втором составе выступал бисфенол-А-глицерат. В качестве нейтральной компоненты для обоих этих составов выступали квантовые точки, стабилизированные 2-карбоксиэтилакрилатом.

Были изготовлены образцы голографического материала обоих составов при помощи методики, описанной в Примере 2. На образцах обоих составов была проведена голографическая запись с измерением временной зависимости дифракционной эффективности, описанная в Примере 2. Временные динамики дифракционной эффективности для образцов голографических материалов как с 2-феноксиэтил-акрилатом, так и с бисфенол-А-глицератом, качественно и количественно не отличались от временной динамики для образца голографического материала с 2-карбоксиэтилакрилатом и добавлением квантовых точек, изображенной на Фиг. 9 (кривая 2). Были проведены измерения контуров угловой селективности голограммных решеток, записанных в голографических материалах обоих составов. Контур угловой селективности для голограмм, записанных в образцах голографических материалов как с 2-феноксиэтил-акрилатом, так и с бисфенол-А-глицератом, качественно и

количественно не отличались от контура угловой селективности для голограммы, записанной в образце голографического материала с 2-карбоксиэтилакрилатом и добавлением квантовых точек, изображенного на Фиг. 11 (кривая 2).

Для определения уровня рассеяния света голограмм, записанных в образцах голографических материалов как с 2-феноксиэтилакрилатом, так и с бисфенол-А-глицератом, была измерена угловая зависимость рассеяния голограмм вблизи угла Брэгга для первого порядка дифракции при помощи методики, описанной в Примере 2. Угловые зависимости рассеяния голограмм вблизи угла Брэгга для первого порядка дифракции для голограмм, записанных в образцах голографических материалов как с 2-феноксиэтил-акрилатом, так и с бисфенол-А-глицератом, качественно и количественно не отличались от угловой зависимости рассеяния голограмм вблизи угла Брэгга для первого порядка дифракции для голограммы, записанной в образце голографического материала с 2-карбоксиэтилакрилатом и добавлением квантовых точек, изображенной на Фиг. 13 (кривая 2). Профили голограммных решеток, записанных в образцах голографических материалов как с 2-феноксиэтилакрилатом, так и с бисфенол-А-глицератом, выполненные с помощью лазерного сканирующего микроскопа LSM710 (Carl Zeiss) с объективом 50x/0.95 при сканировании по трем координатам лазерным пучком с длиной волны 405 нм (Пример 3), не имели локальных неоднородностей и качественно не отличались от профиля голограммной решетки, записанной в образце голографического материала с 2-карбоксиэтилакрилатом и добавлением квантовых точек, изображенного на Фиг. 14.

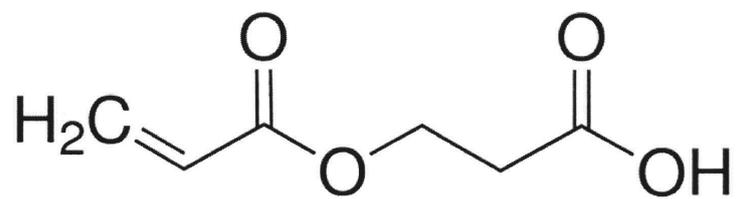
Анализ люминесцентного отклика от нейтральной компоненты, CdSe/ZnS КТ, стабилизированных молекулами 2-карбоксиэтилакрилата, показал что характерные времена затухания люминесценции КТ не зависят от длины волны регистрации ни в исходных фотополимеризуемых материалах с 2-феноксиэтил-акрилатом или с бисфенол-А-глицератом, ни в голографических элементах, записанных на их основе.

Таким образом, приведенные примеры наглядно демонстрируют, что предлагаемый фотополимеризуемый материал, в котором в качестве нейтральной компоненты используются КТ, поверхность которых стабилизирована молекулами 2-карбоксиэтилакрилата, благодаря отсутствию агрегации КТ как на микронном и субмикронном, так и на наноразмерном уровне, позволяет получать голографические элементы с низким уровнем шума при широком диапазоне дифракционной эффективности.

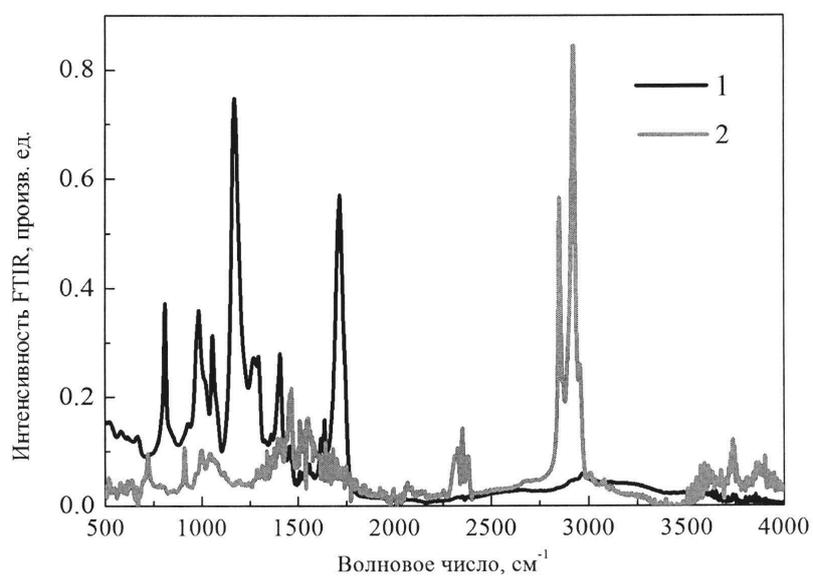
(57) Формула изобретения

Голографический фотополимеризуемый материал для записи фазовых голограмм, включающий фотополимеризуемый мономер, инициатор полимеризации и нейтральную компоненту, отличающийся тем, что в качестве нейтральной компоненты используются люминесцирующие полупроводниковые коллоидные квантовые точки, поверхность которых стабилизирована молекулами мономера, содержащего по крайней мере одну свободную акрилатную группу.

1

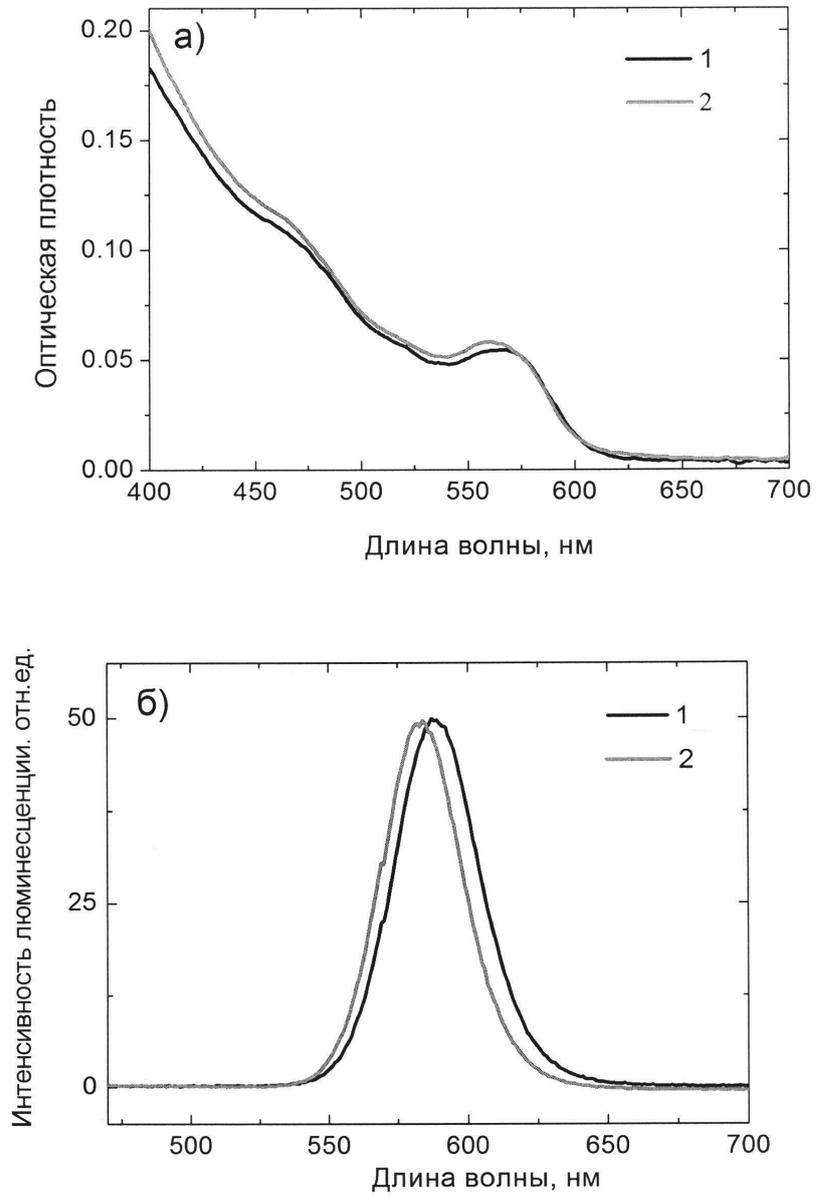


Фиг. 1

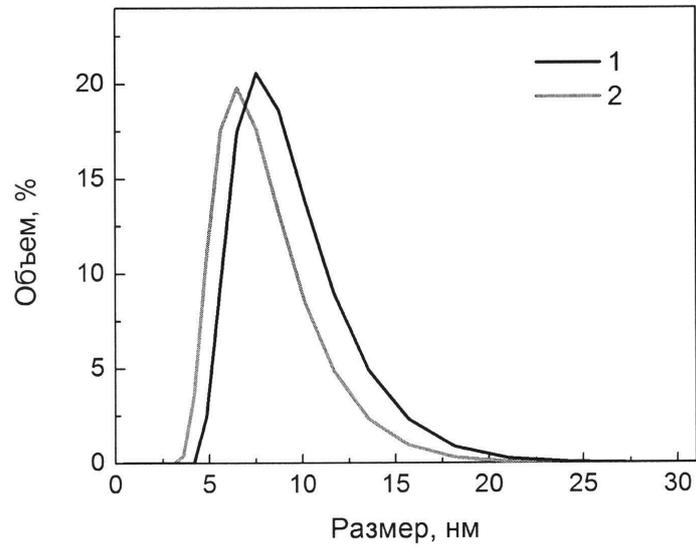


Фиг. 2

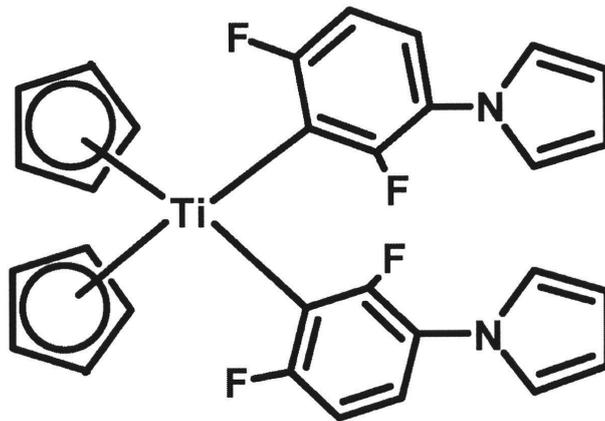
2



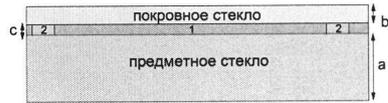
Фиг. 3



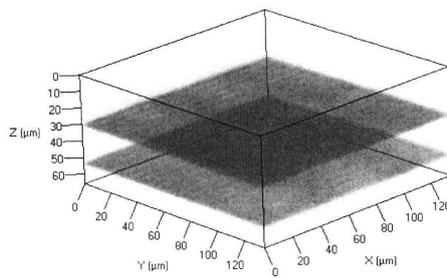
Фиг. 4



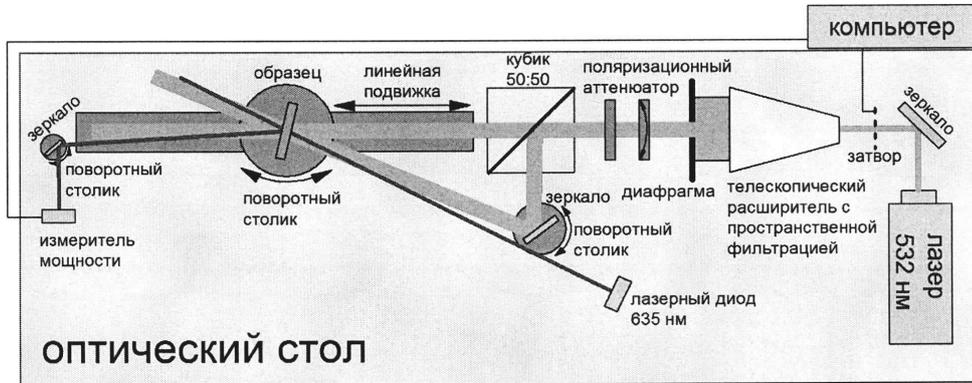
Фиг. 5



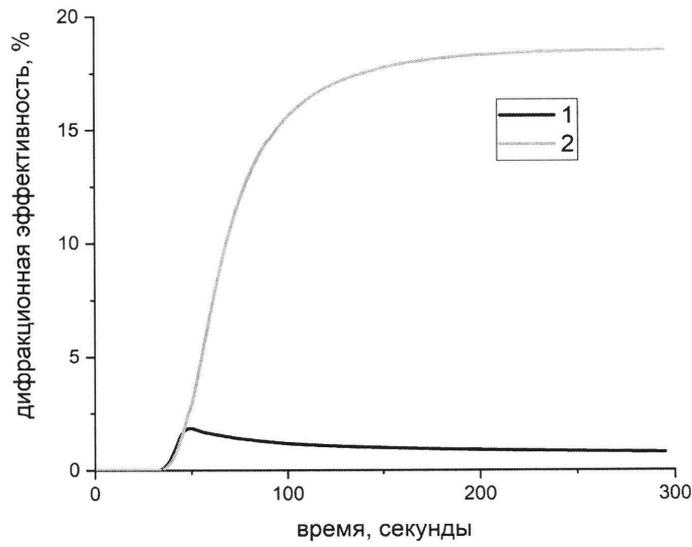
Фиг. 6



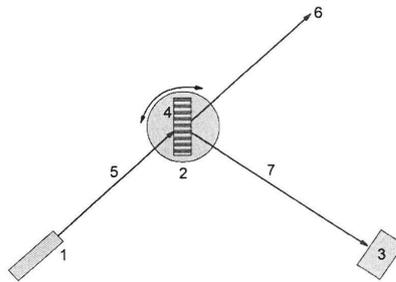
Фиг. 7



Фиг. 8



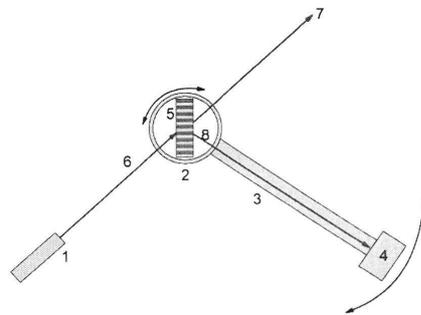
Фиг. 9



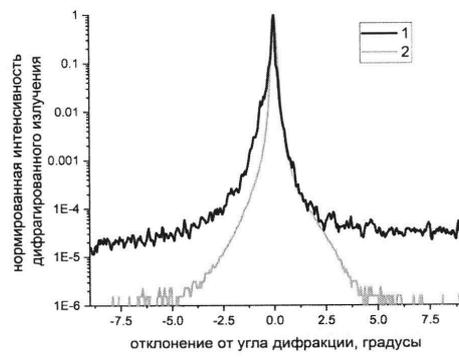
Фиг. 10



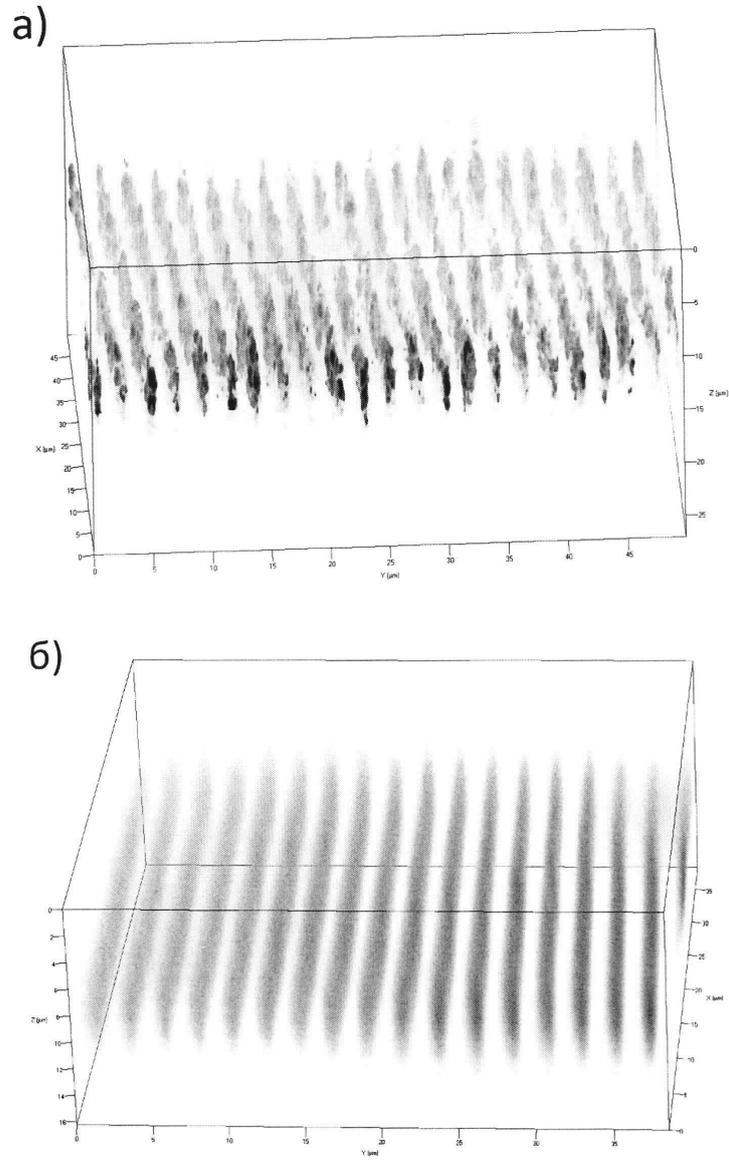
Фиг. 11



Фиг. 12

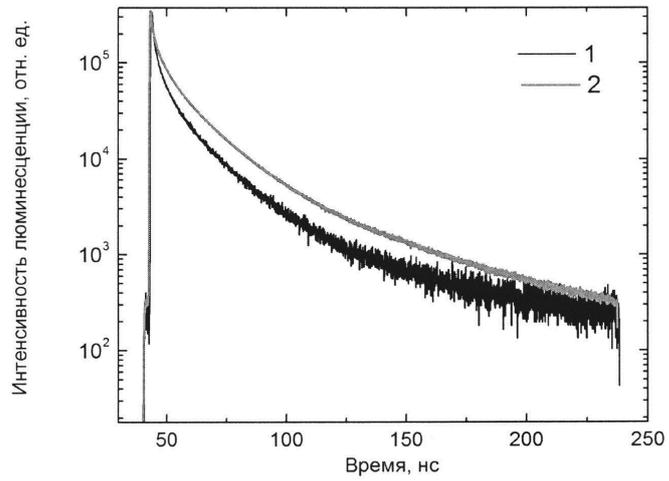


Фиг. 13

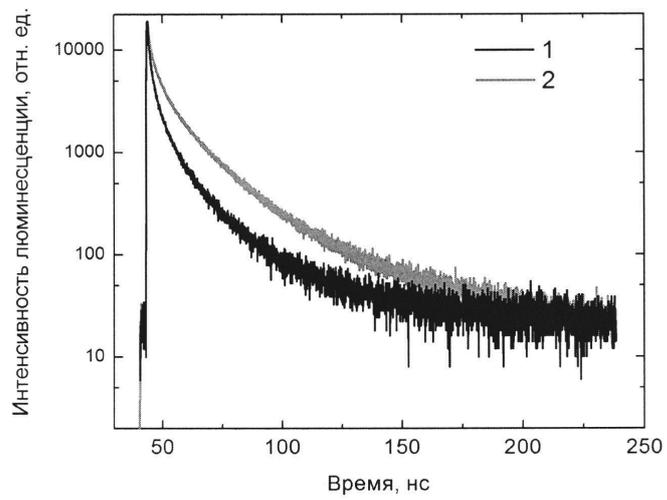


Фиг. 14

а)

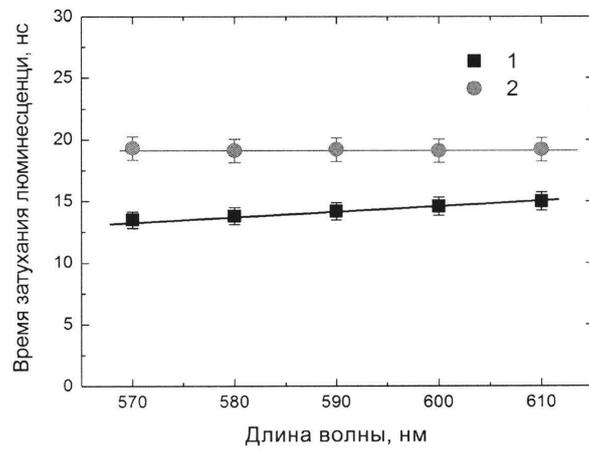


б)

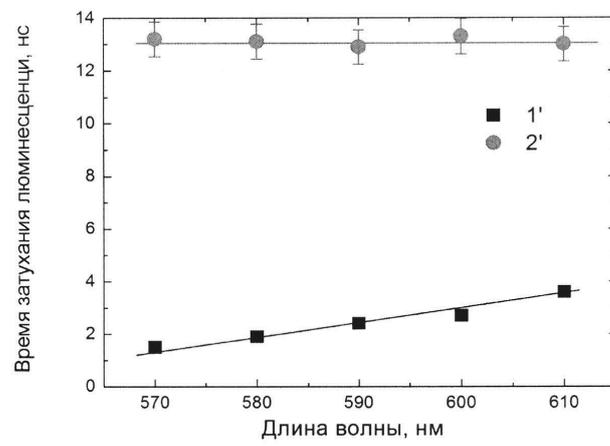


Фиг. 15

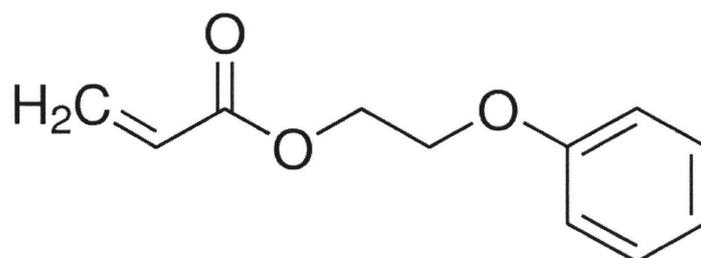
а)



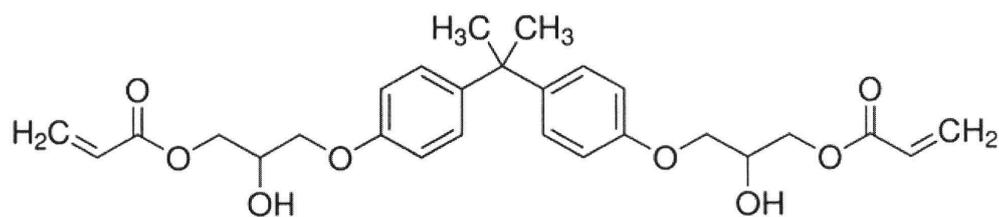
б)



Фиг. 16



Фиг. 17



Фиг. 18