

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2617707

Нелинейно-оптический композиционный материал

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (Университет ИТМО) (RU)*

Авторы: *Власов Андрей Юрьевич (RU), Евстропьев Сергей Константинович (RU), Кисляков Иван Михайлович (RU), Поваров Святослав Андреевич (RU), Николаева Александра Леонидовна (RU), Ануфриков Юрий Алексеевич (RU)*

Заявка № 2015148523

Приоритет изобретения 11 ноября 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 26 апреля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 11 ноября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015148523, 11.11.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.11.2015

Дата регистрации:
26.04.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.11.2015

(45) Опубликовано: 26.04.2017 Бюл. № 12

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

(72) Автор(ы):

Власов Андрей Юрьевич (RU),
Евстропьев Сергей Константинович (RU),
Кисляков Иван Михайлович (RU),
Поваров Святослав Андреевич (RU),
Николаева Александра Леонидовна (RU),
Ануфриков Юрий Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский
национальный исследовательский
университет информационных технологий,
механики и оптики" (Университет ИТМО)
(RU)

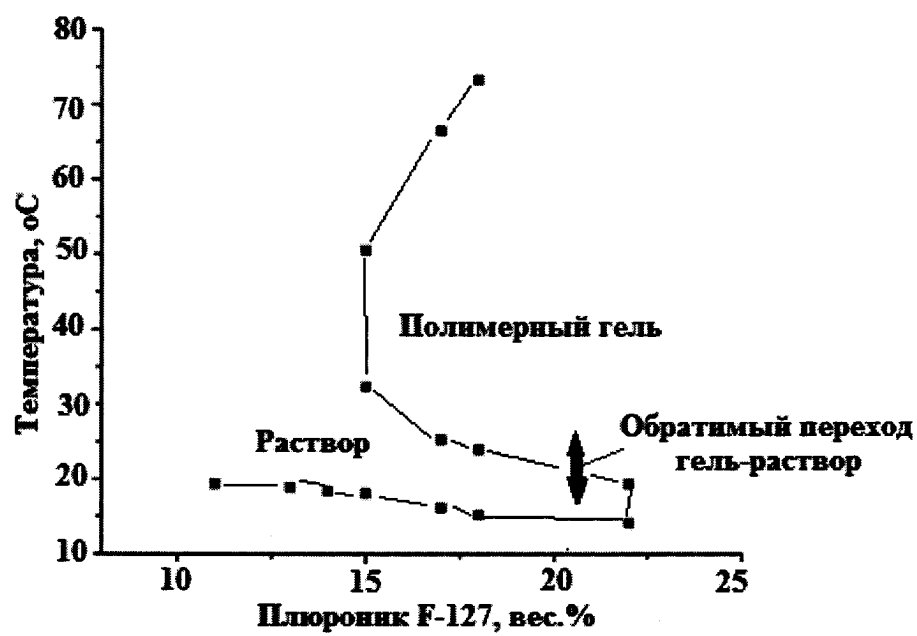
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2359299 C1, 20.06.2009. US
2011304934 A1, 15.12.2011. JP 2004085844 A,
18.03.2004. US 2012002312 A1, 05.01.2012.

(54) Нелинейно-оптический композиционный материал

(57) Реферат:

Изобретение относится к оптико-механической промышленности, а именно к технологии получения нелинейно-оптических материалов для оптических и оптико-электронных приборов и комплексов. Нелинейно-оптический композиционный материал содержит воду, от 15 до 22 вес.% водорастворимого

органического полимера, обратимо образующего жидкий раствор в интервале температур 284-298K, и фотоактивные наночастицы. Технический результат состоит в возможности восстановления свойств и структуры материала, поврежденной в результате воздействия мощного светового излучения. 3 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2015148523, 11.11.2015

(24) Effective date for property rights:
11.11.2015Registration date:
26.04.2017

Priority:

(22) Date of filing: 11.11.2015

(45) Date of publication: 26.04.2017 Bull. № 12

Mail address:

197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49,
Universitet ITMO, OIS i NTI

(72) Inventor(s):

Vlasov Andrej Yurevich (RU),
Evstropev Sergej Konstantinovich (RU),
Kislyakov Ivan Mikhajlovich (RU),
Povarov Svyatoslav Andreevich (RU),
Nikolaeva Aleksandra Leonidovna (RU),
Anufrikov Yuriy Alekseevich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsionalnyj
issledovatel'skij universitet informacionnykh
tekhnologij, mekhaniki i optiki" (Universitet
ITMO) (RU)

(54) NONLINEAR OPTICAL COMPOSITE MATERIAL

(57) Abstract:

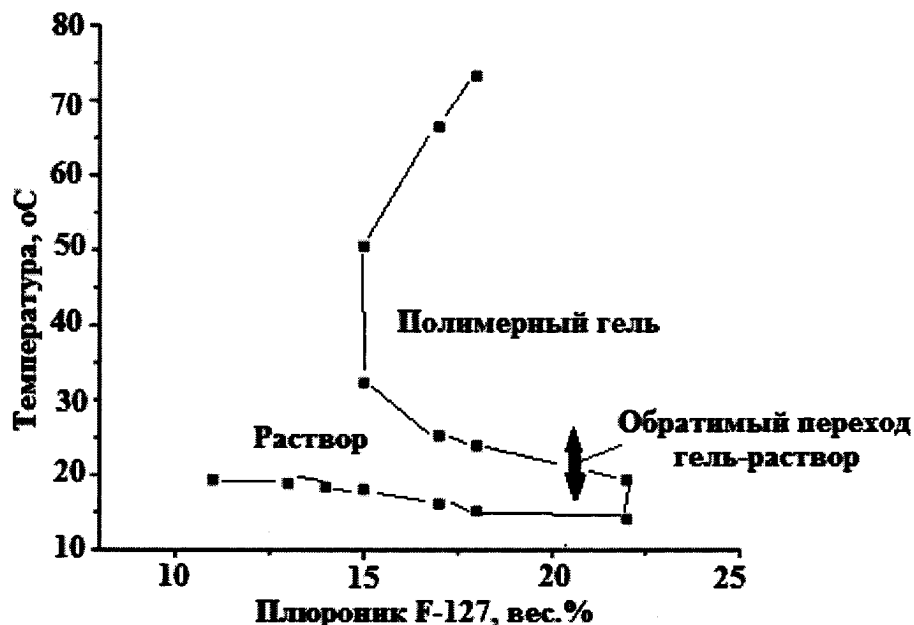
FIELD: physics.

SUBSTANCE: nonlinear optical composite material contains water, of 15 to 22 wt % of water-soluble organic polymer reversibly forming a liquid solution at the temperature range of 284-298°K, and photoactive

nanoparticles.

EFFECT: possibility of restoring the properties and structure of the material, damaged by the strong light exposure.

3 dwg



Фиг. 1

Изобретение относится к оптико-механической промышленности, а точнее к технологии получения нелинейно-оптических материалов для оптических и оптико-электронных приборов и комплексов.

Известен нелинейно-оптический композит (Патент РФ №2399940, МПК G02F 1/355, дата приоритета 21.11.2007 г., опубликовано 20.09.2010 г.), содержащий наночастицы с полупроводниковым ядром и металлической оболочкой, ядро наночастицы изготовлено из полупроводника с глубокими примесными уровнями в запрещенной зоне, причем энергетический зазор между дном зоны проводимости и примесными уровнями не превышает энергию фотонов рабочего спектрального диапазона композита. В качестве конкретных примеров нелинейно-оптических композитов в этом патенте описаны материалы, состоящие из полиметилметакрилата, содержащего: а) наночастицы оксида цинка размером 40-45 нм, имеющие покрытие из серебра толщиной 7 нм; или б) наночастицы HgO размером 70-75 нм с оболочкой из серебра толщиной 3 нм. Недостатком этого нелинейно-оптического композита является невозможность удаления повреждений структуры материала и восстановления его оптических характеристик после его облучения мощным оптическим излучением.

Известен нелинейно-оптический композиционный материал для оптического ограничения лазерного излучения в видимой и ближней ИК области спектра (Р.А. Танеев, А.И. Реснянский, М.К. Кодиров, Ш.Р. Камалов, В.А. Ли, Р.И. Тугушев, Т. Усманов "Нелинейно-оптические характеристики и оптическое ограничение в водных растворах поливинилпирролидона, допированного кобальтом" - ЖТФ, 2002, т. 72, №8, с. 58-63.), включающий металлоорганические комплексы на основе поливинилпирролидона. Описанные в этой статье результаты показали, что нелинейное поглощение этим материалом в видимой части спектра играет существенную роль в оптическом ограничении, однако в ближней ИК области спектра ($\lambda=1,06$ мкм) нелинейное поглощение отсутствует.

В работе (I.M. Belousova, D.A. Videnichev, V.M. Volynkin, S.K. Evstropiev, I.M. Kyslyakov, T.D. Murav'ova, E.G. Rakov "Nonlinear Optical Limiters of Pulsed Laser Radiation Based on Carbon-Containing Nanostructures in Viscous and Solid Matrices" - Polymers for Advanced Technologies, 2014) описаны результаты исследований по оптическому ограничению лазерного излучения композиционными золями и гелями кремнезема, содержащими углеродные наночастицы. Существенным недостатком описанных в этой работе материалов является то, что из-за частичного испарения материала в локальной области прохождения мощного светового излучения необратимо образуются видимые невооруженным глазом газовые пузырьки. Сформированная структура неорганического геля препятствует их удалению из объема материала. Таким образом, при прохождении мощного светового излучения в материале необратимо формируются макроскопические дефекты, препятствующие дальнейшему использованию оптического ограничителя.

По технической сущности наиболее близким к предлагаемому материалу является нелинейно-оптический материал, описанный в работе (Jiang H., DeRosa M., Su W., Brabt M., McLean D., Bunning T. Polymer host materials for optical limiting.- SPIE Proceedings, v. 3472, 0277-786X/98. Part of the SPIE Conference on Nonlinear Optical Liquids for Power Limiting and Imaging, San Diego, California, July 1998). В этой работе в качестве нелинейно-оптических материалов рассматриваются гидрогели на основе хитозана как матрицы для оптического ограничителя лазерного излучения. Гидрогели обладают более высоким порогом оптического пробоя по сравнению с твердыми полимерными материалами, такими как полиметилметакрилат (ПММА). Кроме того, в этих материалах наблюдается явление, важное для практического применения нелинейно-оптических материалов -

самозалечивание дефектов структуры материала, вызванных воздействием мощного светового излучения, и восстановление их оптических свойств. Было показано, что чем больше содержание воды в гидрогеле, тем выше порог пробоя и лучше проходит самозалечивание материала. Вместе с тем, приведенные в статье экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее высокие пороги оптического пробоя и наиболее эффективное самозалечивание наблюдаются у материалов с очень низкой объемной долей полимерной фазы (менее 2%), которые близки к жидким растворам полимера. Об этом свидетельствует также и описанный в этой работе характер разрушения материала под действием мощного лазерного излучения и процесс его самозалечивания. Таким образом, важный для практики эффект самозалечивания после мощного светового воздействия, для материала, описанного в этой статье, достигается за счет наличия в его составе большого избытка жидкой фазы и практически отсутствующего структурообразующего полимерного каркаса. Это определяет существенные недостатки материала-прототипа: низкие механические, термооптические и прочностные характеристики материала.

Технический результат предлагаемого изобретения состоит в существенном повышении эксплуатационных характеристик нелинейно-оптического композиционного материала, заключающемся в возможности восстановления свойств и структуры материала, поврежденной в результате воздействия мощного светового излучения.

Сущность заключается в том, что разработан оптически прозрачный полимерный гелевый материал, включающий фотоактивные наночастицы, обладающие нелинейно-оптическим откликом и отличающийся тем, что при изменении температуры в пределах 10°C он способен полностью восстанавливать свою структуру, поврежденную при облучении световым излучением высокой мощности, а также свои спектральные и нелинейно-оптические характеристики во всем объеме материала. Такое свойство может быть использовано в фильтре достаточно простой конструкции (например, с включением в нее компактных электроуправляемых термоэлементов), что можно отнести к конструкционным достоинствам нового материала.

В нелинейно-оптическом композиционном материале в качестве структурообразующего компонента композиционного материала используется органический водорастворимый полимер, образующий, в определенном интервале температур, в водном растворе прозрачный гель, и позволяющий стабилизировать фотоактивные наночастицы.

В основе предлагаемого подхода к созданию нового нелинейно-оптического материала лежит использование того факта, что для определенного содержания водорастворимого полимера в воде температурный диапазон обратимого перехода из жидкого состояния раствора в гелеобразное близок к рабочему температурному диапазону ограничителей оптического излучения.

Так, например, для гидрофильного сополимера полиоксипропилена и полиоксиэтилена (плюроник F127, производитель - фирма BASF (Германия)) этот температурный диапазон обратимого перехода из гелеобразного состояния раствора в жидкое состояние составляет 11-25°C.

Обратимость и относительно высокая скорость этого перехода (для образца объемом 10 см³ время перехода составляет несколько минут) позволяет использовать его для удаления образующихся при мощном световом облучении газовых пузырьков при жидком состоянии композиционного материала.

Отличие предлагаемого материала от существующих аналогов нелинейно-оптических материалов состоит в возможности «залечивания» локальных повреждений оптического

материала, вызванных мощным лазерным излучением, управляемого с помощью нагрева или охлаждения материала, предусмотренного конструкцией фильтра, выше или ниже области существования геля на фазовой диаграмме. При этом область существования геля определяет рабочий диапазон температур материала и варьируется выбором полимера и его концентрацией в материале. Линейное пропускание материала на рабочей длине волны фильтра варьируется концентрацией вводимых наночастиц, и составляет, в зависимости от назначения фильтра, несколько десятков процентов.

Разработанный композиционный материал характеризуется высокой (>1000 сП) вязкостью в диапазоне температур существования геля.

Технический результат изобретения заключается в том, что новый нелинейно-оптический композиционный материал способен при изменении температуры на ≤ 10 градусов обратимо восстанавливать структуру материала, поврежденную в результате облучения мощным световым излучением.

Сущность изобретения поясняется чертежами, где на: фиг. 1 представлена диаграмма, иллюстрирующая область химических составов и температур, в которых раствор полимера находится в гелеобразном состоянии;

фиг. 2 - нелинейная зависимость пропускания лазерного импульса длительностью 5 нс на длине волны 532 нм от энергии импульса: (1) чистый гидрогель (красная кривая); (2) суспензия наночастиц углерода в воде; (3) гидрогель плюроники, содержащий наночастицы углерода (черная кривая); фиг. 3 - внешний вид образца материала гидрогеля плюроники: (а) - после воздействия мощными лазерными импульсами; (б) - после воздействия мощными лазерными импульсами и при последующей выдержке в течение 10 минут при температуре 20°C .

Из диаграммы на фигуре 1 видно, что для материала с содержанием плюроники F-127 15-22 вес. % существует область температур $11-25^{\circ}\text{C}$ ($284-298\text{K}$), при которой материал находится в форме жидкого раствора. При этих температурах происходит быстрое удаление из объема жидкого раствора газообразных продуктов, образующихся при прохождении через материал мощного светового излучения. Приведенная диаграмма определяет граничные концентрации разработанного нелинейно-оптического материала при которых реализуется обратимое восстановление структуры материал, поврежденной в результате облучения мощным световым излучением. При содержании плюроники F-127 более 22 вес. % материал формирует полимерный гель, который не переходит в состояние жидкого раствора при колебаниях температуры в области $>11^{\circ}\text{C}$ и, соответственно, восстановления структуры материал при изменениях температуры не происходит. При содержании плюроники F-127 менее 15 вес. % температурная область существования жидкого раствора существенно расширяется в область высоких температур, при температурах, превышающих 11°C , материал находится в жидком состоянии. Это существенно ухудшает его прочностные и эксплуатационные характеристики.

ПРИМЕР 1

В качестве водорастворимого гелеобразующего полимера использовался плюроник F127 (BASF, Германия). В качестве фотоактивных частиц при синтезе материала были использованы наночастицы углерода.

Фиг. 2 показывает нелинейно-оптический эффект ограничения мощного лазерного излучения в чистом гидрогеле плюроники, суспензии углеродных наночастиц и в гидрогеле плюроники, с введением в него наночастиц углерода. Из фиг. 2 видно, что:

1. Порог нелинейного отклика чистого полимерного геля, обусловленный многофотонным поглощением, на два порядка выше, чем в нанокompозитном материале

(кривые 1 и 2).

2. Порог нелинейного отклика углеродных наночастиц в гидрогеле в 3-4 раза выше, чем в воде, что означает 3-4-кратное ослабление нелинейно-оптического отклика фотоактивных частиц, помещенных в твердый материал (кривая 3). В то же время порядок величины нелинейности в материале на основе гидрогеля остается прежним, что подтверждает наличие функциональных свойств у нового материала.

Фиг. 3 демонстрирует восстановление оптического качества материала, поврежденного мощным лазерным излучением, при охлаждении его ниже температурного диапазона существования геля.

Таким образом, пример доказывает высокую эффективность нелинейно-оптического ограничения мощного светового излучения разработанным материалом и улучшение эксплуатационных свойств - возможность восстановления его структуры, поврежденной в результате мощного светового воздействия.

(57) Формула изобретения

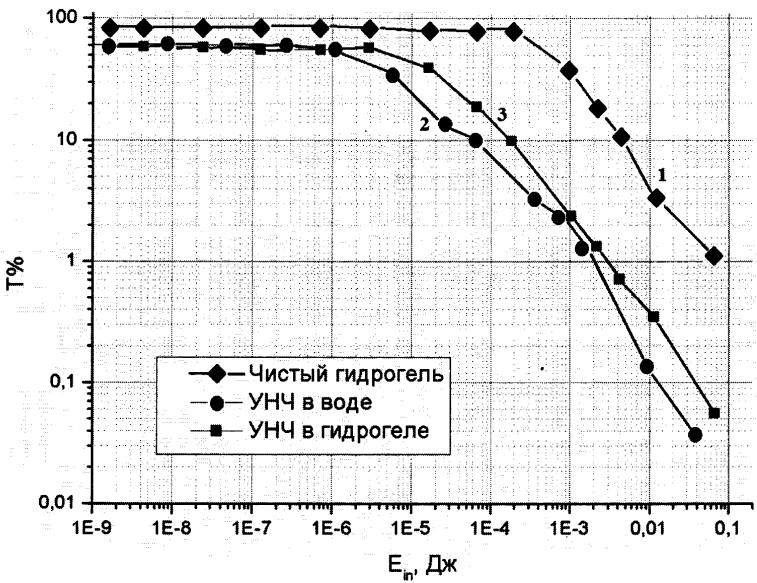
Нелинейно-оптический композиционный материал, содержащий воду, органический полимер и фотоактивные наночастицы, отличающийся тем, что содержит от 15 до 22 вес.% водорастворимого органического полимера, обратимо образующего жидкий раствор в интервале температур 284-298К.

1

Нелинейно-оптический композиционный материал



Фиг. 1

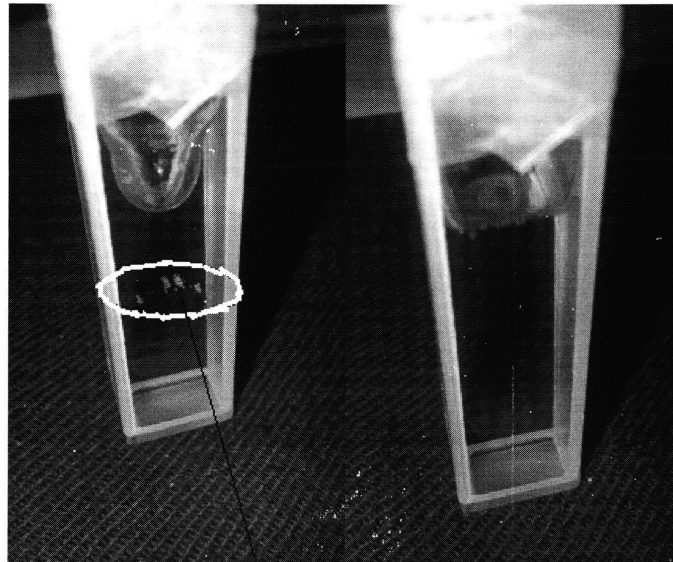


Фиг. 2

1

2

Нелинейно-оптический композиционный материал



**Газовые пузыри после
прохождения мощного
лазерного излучения**

Фиг. 3