

УДК 66.063.6.022.36+66.082.4+655.3.025+655.3.022.42

СТРУЙНАЯ ПЕЧАТЬ ВЫСОКОРЕФРАКТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЗОЛЯ TiO_2

Е.А. Еремеева^a, Е.А. Пидько^{a,b}, А.В. Виноградов^a, А.В. Яковлев^a

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Eremeeva@scamt.ru

^b Технический университет Эйндховена, Эйндховен, 5600 MB, Нидерланды

Адрес для переписки: Eremeeva@scamt.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 05.10.16, принята к печати 31.10.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1010-1017

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Еремеева Е.А., Пидько Е.А., Виноградов А.В., Яковлев А.В. Струйная печать высокорефрактивных структур на основе золя TiO_2 // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 6. С. 1010–1017. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1010-1017

Аннотация

Предмет исследования. Впервые описано формирование наноструктур на основе диоксида титана в виде оптических элементов, нанесенных методом струйной печати. Предложенный подход развивает высокоэффективный способ создания оптических нанообъектов, таких как прозрачные дифракционные структуры, прозрачные интерференционные изображения. **Методы.** Для синтеза золя использован изопропоксид титана, изопропиловый спирт, азотная кислота и деионизованная вода. Наночастицы TiO_2 получены в результате гидролиза изопропоксида титана (0,36 моль) в деионизованной воде (33,3 моль) при постоянном перемешивании в присутствии азотной кислоты (0,04 моль) в качестве протонирующего агента. Вязкость определялась вискозиметром Brookfield HA/HV, а поверхностное натяжение – тензиометром Kyowa DY-700. Титаноксидные чернила наносились на коммерческие образцы гладкой и микроэмбоссированной полиэтиленовой пленки толщиной 20 мкм. Для печати использован струйный принтер Canon Pixma IP 2840. Толщина напечатанного слоя TiO_2 после высыхания на воздухе и удаления растворителей была не более 500 нм с показателем преломления не менее 2,08 во всем видимом диапазоне. **Основные результаты.** Проведен синтез водного золя диоксида титана, использованного для получения чернил с заданными реологическими характеристиками – вязкостью и поверхностным натяжением. Требуемая реология жидкости достигалась регулированием параметров золь-гель перехода в системе водного золя TiO_2 , а также путем добавления этилового спирта, влияющего на состояние заряда двойного электрического слоя дисперсной фазы. Получено оптимальное объемное соотношение компонентов золя TiO_2 и этанола, дающее оптимальное соотношение между возможными значениями вязкости и поверхностного натяжения материала для применения полученной жидкости в качестве чернил струйного принтера. Установлено, что образуемые нанокристаллическим золем диоксида титана покрытия имеют высокий показатель преломления во всем видимом диапазоне (не ниже 2,08). Показана возможность нанесения оптических прозрачных микроструктур, обладающих дифракционным эффектом, на прозрачные поверхности. Представлена характеристика морфологии частиц и топология поверхности напечатанных объектов, изученных при помощи оптического и атомно-силового микроскопов. **Практическая значимость.** Предложен подход для получения цветных, интерференционных изображений с использованием одного вида высокорефрактивных чернил. Метод открывает новые возможности для рулонной технологии производства защищенных оптических структур на гибких полимерных субстратах.

Ключевые слова

струйная печать, оптические структуры, прозрачные покрытия, диоксид титана, дифракция

INKJET PRINTING OF HIGH REFRACTIVE STRUCTURES BASED ON TiO_2 SOL

Е.А. Eremeeva^a, Е.А. Pidko^{a,b}, А.В. Vinogradov^a, А.В. Yakovlev^a

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

^b Eindhoven University of Technology, 5600 MB, Eindhoven, the Netherlands

Corresponding author: Eremeeva@scamt.ru

Article info

Received 05.10.16, accepted 31.10.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1010-1017

Article in Russian

For citation: Eremeeva E.A., Pidko E.A., Vinogradov A.V., Yakovlev A.V. Inkjet printing of high refractive structures based on TiO_2 sol. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 5, pp. 1010–1017. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-6-1010-1017

Abstract

Subject of Research. The paper deals with description of novel inkjet printing method for optical elements formed by structures based on TiO_2 sol. The proposed approach presents effective way to obtain such optical nano objects as diffraction structures and transparent interference patterns. **Methods.** TiO_2 nanoparticles were synthesized by hydrolysis of titanium isopropoxide (0.36 mol) in deionized water (33.3 mol) under vigorous stirring and using nitric acid (0.04 mol) as a protonating agent. Viscosity was determined by Brookfield HA/HB viscometer, and surface tension - by Kyowa DY-700 tensiometer. Titanium dioxide inks were deposited on commercially available microembossed PET film with a thickness of 20 μm . To print titania ink Canon Pixma IP 2840 desktop office printer was used with a drop volume of 2 pL. The thickness of an inkjet TiO_2 layer after drying in the air and removal of the solvents did not exceed 500 nm with a refractive index not less than 2.08 in the entire visible range. **Main Results.** The synthesis of aqueous TiO_2 sol was used to obtain the ink with desirable rheological characteristics: viscosity and surface tension. The required rheology was regulated by controlling parameters of sol-gel transition in the system of aqueous titanium dioxide sol and by adding ethanol that affects the charge of double electrical layer of disperse phase. The revised ratio of titanium dioxide sol and ethanol in the system gives such values of viscosity and surface tension that make this material convenient for inkjet printing. The coatings created by sol have a high refractive index in the entire visible range (not less than 2.08). We have shown that the deposition of optical transparent microstructures with diffraction effect has an ability to be applied on the transparent surfaces. The morphology of particles and the topology of printed structures were analyzed by optic and atomic-force microscopes. **Practical Relevance.** We have proposed the approach to obtain colorful interference patterns using one type of high refractive inks. The method opens new opportunities for "roll-to-roll" production technology of protected optical structures on the flexible polymer substrates.

Keywords

inkjet printing, optical structures, transparent coatings, titanium dioxide, diffraction

Введение

Метод струйной печати является одним из наиболее перспективных методов нанолитографии с высокой свободой моделирования формируемого объекта. Преимуществом данного вида аддитивного производства является высокая скорость при низких затратах на реагенты и материалы, а также высокая точность позиционирования и воспроизводства. На основе данного метода осуществляется нанесение покрытий с различными свойствами и характеристиками (проводящие, оптические пленки, биосенсоры и пр.) [1–4]. Использование коллоидных золь-гель чернил открывает перспективы для создания новых материалов благодаря механизмам управляемой трансформации вещества из жидкого состояния в твердое. Конденсирующиеся нанокристаллические частицы позволяют формировать однородные, планаризирующие слои на поверхности субстрата, осуществлять самосборку объектов и специфическую упаковку с созданием всевозможных свойств, включая оптические [5–7]. Однако современные подходы в струйных методах печати оптических покрытий имеют ряд недостатков, связанных с необходимостью использования модифицирующих агентов, неизбежно влияющих на состав финальной композиции.

Обычно для создания прозрачных оптических покрытий используют полимерные матрицы, содержащие инкапсулированные частицы нанокристаллического порошка высокорепрактивного материала [8–10]. Однако такой способ не позволяет добиться высокой гомогенизации слоя, что приводит к снижению оптической однородности нанесенного композита и невозможности контролирования распределения фаз по объему.

Для решения этой задачи могут быть использованы неорганические полимеры, переходящие из жидкого состояния в твердое при высыхании на подложке. При этом контролирование синерезиса в процессе сушки приводит к формированию однородного ксерогеля с нивелированной внутренней напряженностью. С другой стороны, применение наночастиц малого размера позволяет получать ксерогели с пористостью, максимально приближенной к монокристаллическим материалам. При тонкослойном осаждении до пороговых к синерезису процессов такие материалы могут давать оптически однородные поверхности, воспринимаемые световой волной как плотный, однородный слой.

Применение чернил, способных осуществлять переход в конденсированное состояние с высокой скоростью, является ключевым в применении струйной печати на полимерных субстратах. Стоит отметить, что печать жидкофазных объектов, синтезированных в водно-спиртовой среде, на полимерных субстратах осложняется высокой гидрофобностью последних, что приводит к образованию эффекта «кольца от чашки кофе» и нарушению оптической однородности. Помимо краевых эффектов капли, существует проблема низкой адгезии чернил к полимерным пленкам без дополнительной активации поверхности [11, 12]. Именно поэтому разработка чернил, нивелирующих такие эффекты, является важной задачей.

К наиболее простым оптическим элементам можно отнести дифракционные решетки, на основе которых строятся многие элементы оптических систем [13]. В современной технике применяются различные решетки с высокой эффективностью. Дифракционные решетки используются в монохроматорах и спектрометрах, полученных в основном путем фотолитографии; они могут обеспечить высокую плотность линий, а также производить разделение цветов в пропускании или отражении света. Этот принцип широко используется в голограммах, моделируемых компьютерами. При помощи «узора» из дифракционных решеток можно создать оптическое устройство, которое позволяет под воздействием, например, лазерного излучения воссоздавать изображения в проекции [14]. Наиболее востребована в применениях

голографии прозрачная голографическая пленка, которая воссоздает изображения под определенным углом. Такие голограммы нужны для защиты от фальсификации во многих документах, нуждающихся в подтверждении подлинности. В основе такой голограммы лежит процесс микроэмbossирования, при котором используют нанесение высокорефрактивных лаков, предназначенных для защиты или для создания микрорельефа. Возможности применения таких голограмм весьма широки, начиная от систем хранения информации и заканчивая методами защиты объектов от фальсификации.

В настоящей работе были впервые применены методы высокопрецизионной двухмерной струйной печати чернилами на основе водного золь диоксида титана (TiO_2) для создания оптических структур в виде дифракционных элементов на поверхности полимерного субстрата.

Методика проведения эксперимента

Синтез чернил TiO_2 . Для синтеза золь используется изопропоксид титана ОХЧ (Tetraisopropoxide titanium ≤ 98 , Sigma-Aldrich), изопропиловый спирт ХЧ (Нева Реактив), азотная кислота ОХЧ (Sigma-Aldrich) и деионизованная вода.

Наночастицы TiO_2 были получены в результате гидролиза изопропоксида титана (0,36 моль) в деионизованной воде (33,3 моль) при постоянном перемешивании в присутствии азотной кислоты (0,04 моль) в качестве протонирующего агента. Изопропоксид титана в смеси с изопропанолом (1,53 моль) был постепенно введен в деионизованную воду на протяжении 3 минут при постоянном перемешивании и нагреве до 80 °С. В течение последующих 6 часов при комнатной температуре формируется нанокристаллический золь TiO_2 в фазе анатаза. Более подробная схема синтеза представлена в [15]. Для изменения поверхностного натяжения и вязкости водный раствор золь смешивали с этиловым спиртом в объемном соотношении TiO_2 (золь) – этанол (1:3). Гомогенизация раствора длилась в течение 12 суток для полного сольватирования. Затем раствор золь декантировался в роторном испарителе при давлении ниже атмосферного при 50 °С до достижения динамической вязкости 3 Па·с и поверхностного натяжения не более 34 мН/м при 20 °С. Вязкость определяли вискозиметром Brookfield HA/НВ, а поверхностное натяжение – тензиометром Kyowa DY-700.

Нанесение TiO_2 чернил на поверхность полиэтиленовой пленки. Титаноксидные чернила наносились на коммерческие образцы гладкой и микроэмbossированной полиэтиленовой пленки толщиной 20 мкм. Предварительно пленка не обрабатывалась и не имела модифицирующих ее поверхность слоев. Для печати титаноксидных чернил использовался струйный принтер Canon Pixma IP 2840 с объемом капли 2 пл. Чернила помещались в черный (ВК) картридж без дополнительного модифицирования. Толщина напечатанного слоя TiO_2 после высыхания на воздухе и удаления растворителей была не более 500 нм с показателем преломления не менее 2,08 во всем видимом диапазоне.

Методика исследования полученных образцов

Для создания чернил в целях применения метода струйной печати необходимо контролировать такие характеристики исходного золь, как его вязкость, поверхностное натяжение, скорость испарения и стабильность. Обычно для контроля вышеуказанных качеств материала используют разнообразные стабилизирующие присадки и поверхностно активные вещества (ПАВ).

Отличительной особенностью большинства золь-гель чернил является возможность настройки вязкости и поверхностного натяжения чернил при помощи разбавления их спиртами. В результате добавления спирта возникает повышение вязкости из-за более интенсивного взаимодействия между частицами и контролируемого частичного гелирования чернил без образования осадка и прочих негативных факторов. При полном высыхании такие чернила образуют плотный ксерогель без органического остатка, в отличие от использования ПАВ и загустителей для регулирования реологических свойств. Это преимущество золь-гель чернил делает их уникальными в данной области применения, где необходимо создавать готовые элементы и покрытия без дальнейшей обработки.

Исследование поверхностного натяжения проводилось с использованием тензиометра Kyowa DY-700, вязкость определялась вискозиметром Brookfield HA/НВ. Анализ топологии поверхности проводился на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver Next. Изображения нанесенных структур были получены при помощи оптического микроскопа Биолам М-1 ЛОМО.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные зависимости поверхностного натяжения и вязкости от объемного содержания реагентов в системе золь TiO_2 – этанол. Из них выведено объемное соотношение компонентов 30 об.% золь TiO_2 и 70 об.% этанола, дающее оптимальное соотношение между возможными значениями вязкости и поверхностного натяжения материала для применения полученной жидкости в качестве чернил струйного принтера.

Возможность печати определяется расчетными теоретическими данными для динамики падения и формирования. В большинстве случаев используются следующие критерии гидродинамических свойств чернил: определения числа Вебера

$$We = \frac{\delta \times v \times d}{\sigma},$$

числа Онезорге

$$O = \frac{\eta}{\sqrt{d \times \sigma \times \delta}},$$

Z номера

$$Z = \frac{\sqrt{d \times \sigma \times \delta}}{\eta},$$

и критерия Рейнольдса

$$Re = \frac{\delta \times v \times d}{\eta},$$

где δ – плотность; v – скорость падения капли; d – диаметр сопла; σ – поверхностное натяжение; η – вязкость.

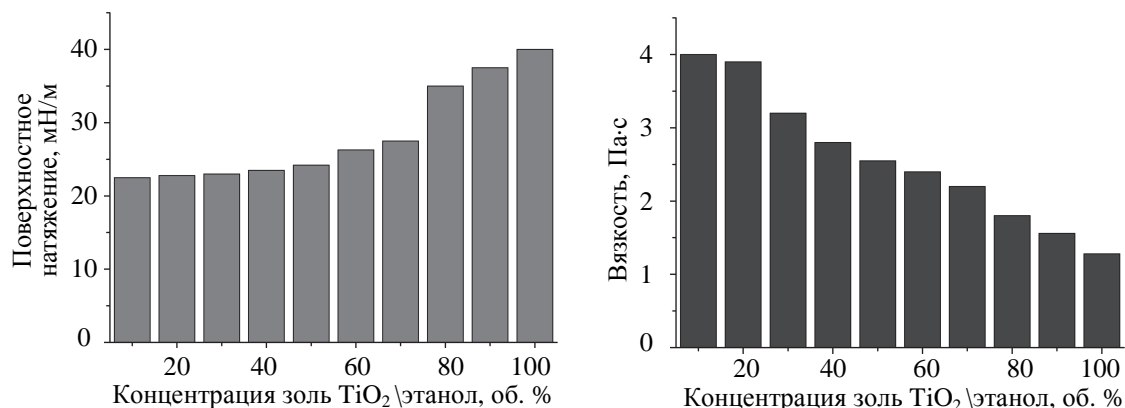


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения (а) и вязкости (б) от степени разбавления золя диоксида титана этанолом в составе чернил

Основной критерий печатнопригодности должен удовлетворять следующим значениям: $Z > 2,48$, либо $Z (1-10,49)$. Нижний предел интервала регулируется вязкостным значением и печатной способностью жидкости, а верхний – точкой формирования нескольких капель вместо одной. В нашем случае значение критерия Z лежало в диапазоне от 4 до 9, что полностью удовлетворяет заданным интервалам и соответствует беспрепятственному формированию и отделению от сопла капель с последующим нанесением на поверхность субстрата.

По данным о максимальных показателях преломления плавленого кварца [12], воздуха и нанесенной пленки нанокристаллического TiO₂ была построена зависимость показателя отражения от длины волны падающего излучения, которая представлена на рис. 2. На основе полученных данных был сделан вывод о распределении полос интерференции отраженного света с определенными длинами волн и различными интенсивностями.

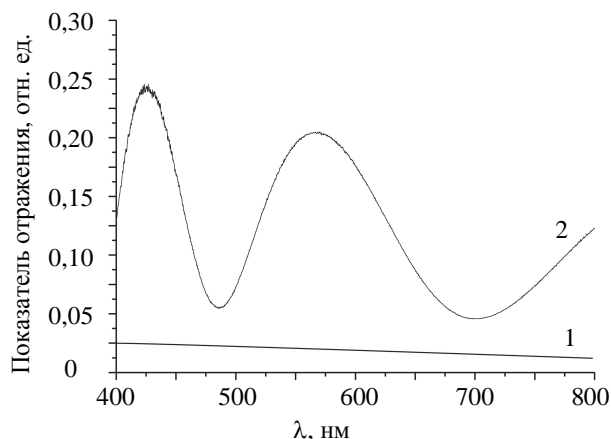


Рис. 2. Зависимость показателя отражения от длины волны нормально падающего оптического излучения на однородную поверхность: 1 – стекло SiO₂, 2 – пленка TiO₂ на поверхности стекла SiO₂ (плавленый кварц)

Как видно из полученных данных (рис. 3), нанокристаллические частицы TiO₂, составляющие дисперсную фазу золя, имеют высокий показатель преломления, сравнимый с показателями для прокаленных образцов [16]. Во всем видимом диапазоне этот показатель не опускается ниже 1,9, что говорит о перспективах использования золя в качестве заменителей органических полимеров с повышенным показателем преломления, учитывая высокую однородность нанесения при протекании золь-гель перехода.

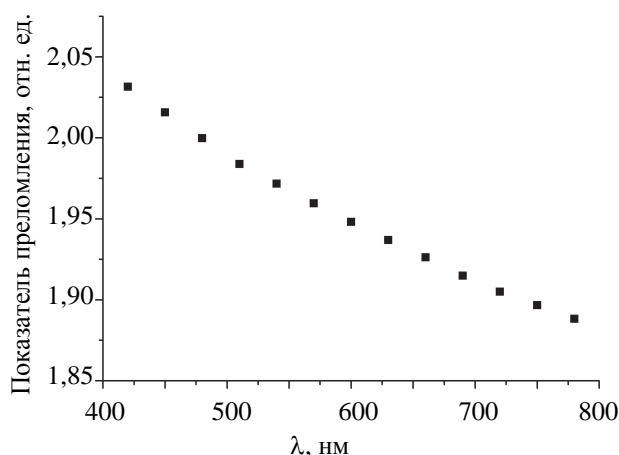


Рис. 3. Зависимость показателя преломления пленки нанокристаллического TiO₂, осажденного на поверхность субстрата, от длины волны

Чернила, наносимые на поверхность при помощи струйного принтера, образуют отдельные капли на поверхности субстрата, которые при высыхании переходят в твердое состояние. Как видно на рис. 5, а, капля после нанесения на поверхность субстрата и испарения растворителя переходит в твердое состояние – ксерогель. Мы можем наблюдать, что у капли присутствует краевое увеличение толщины при нанесении на гидрофобный субстрат, однако это не влияет на образование плотного слоя с высоким коэффициентом преломления, который проявляется в цветовом рефракционном рисунке краев капли, как видно на рис. 4.

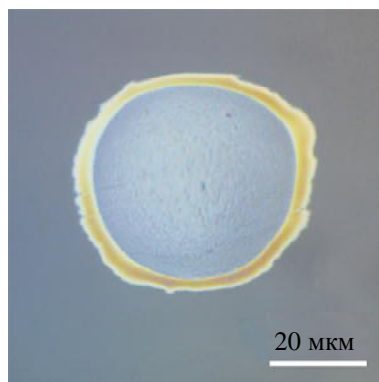


Рис. 4. Фотография нанесенной и высохшей капли титаноксидных чернил, выполненная на микроскопе Биолам М-1 LOMO

Реальная топология напечатанной структуры была определена на ACM (Solver Next) и представлена на рис. 5, г. По анализу полученной профилограммы перепад высот между плато и гало структуры составляет 1,6, как показано на рис. 5, в. Одновременно с этим внутренняя поверхность капли является равномерной и однородной (средний размер частиц не превышает 10 нм, что видно по рис. 5, д) с резким переходом в 20 нм к краевой области.

Механизм создания линий из капель заключается в увеличении объема капли до тех пор, пока расстояние между каплями не становится критическим для протекания коалесценции и капли не сливаются в единую линию. Этот процесс происходит совместно с сокращением ширины линии на поверхности субстрата, что позволяет получить равномерные линии, необходимые для создания дифракционных структур.

Для создания периодической двумерной дифракционной решетки печатным методом моделировалось изображение линий, которые приводили к формированию высокорепрактивных полос на субстрате (рис. 6). Размерность таких линий близка к размеру исходных капель. По результатам оптической микроскопии полученная решетка обладала периодом около 59 мкм, что полностью подтверждается вычислением порядка решетки из уравнения дифракции

$$d = \frac{(2 \times \lambda \times m \times L)}{D_m},$$

где d – порядок дифракционной решетки; λ – длина волны лазера; m – порядок дифракционного максимума; L – расстояние до картины дифракции; D_m – расстояние между дифракционными максимумами одного порядка ($-m$; $+m$).

Расчет дал порядок дифракции, приблизительно равный 58 мкм, при длине волны 532 нм на дистанции 3 м по всем трем порядкам дифракции.

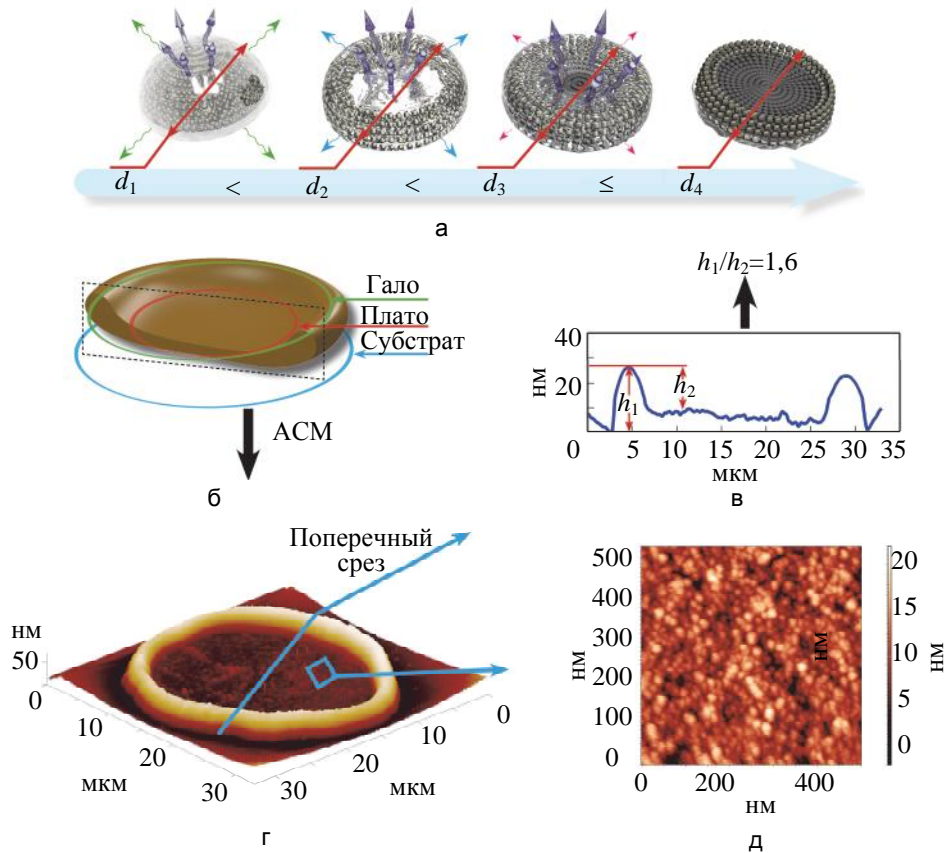


Рис. 5. Механизм трансформации капли из жидкого состояния в твердое при осаждении методом струйной печати. Модель высыхания капли чернил и превращения ее в твердую структуру (а); модель рельефа полученной структуры (б); снимок АСМ полученной структуры (v); профилограмма поперечного среза полученного снимка (г); топография поверхности плато высушенной капли полученной на АСМ (д)

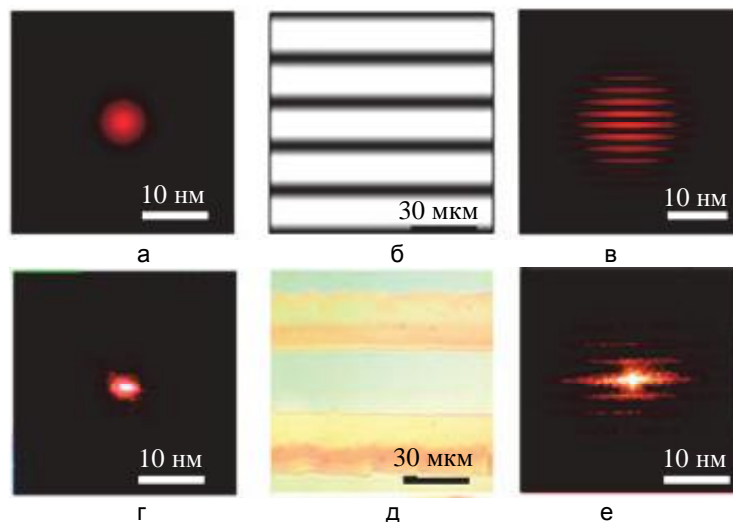


Рис. 6. Модель (а, б, в) и фотографии эксперимента (г, д, е) прохождения лазерного луча сквозь дифракционную решетку: а и г – луч лазера, не прошедший через дифракционную решетку; б и д – дифракционные решетки модели, полученные нанесением структур струйной печатью; в и е – дифракционные картины модели и реального эксперимента

Далее для создания компьютерно-модулируемой голограммы был напечатан дифракционный микроструктурный рисунок с закодированным изображением круга. При этом он имеет интерференцию в отражении и полностью прозрачен на просвет. При освещении дифракционной структуры лазером с длиной волны 650 нм на расстоянии 8 м происходит восстановление голографического изображения на проецируемой плоскости. При горизонтальном перемещении стеклянной подложки от одного края изображения к другому происходит восстановление закодированного голографического изображения – круг перемещается от центра симметрии лазера в горизонтальном направлении (рис. 7). Такой тип голограмм широко используется для создания защитных прозрачных изображений, например, на канадской долларовой банкноте.



Рис. 7. Фотография реконструкции закодированного голографического изображения

Заключение

В ходе выполненного исследования разработан новый метод создания высокорепрактивного материала на основе водного золя из диоксида титана, подобран оптимальный состав, отвечающий требованиям для применения его в качестве чернил в струйной печати. Показана возможность нанесения на прозрачные поверхности оптически прозрачных микроструктур, обладающих дифракционным эффектом. Получение таких структур на поверхности обеспечивается высокой адгезией наносимого материала к поверхности вследствие золь-гель перехода чернил в процессе высыхания и образования однородной по оптическим и физическим свойствам структуры капли. Данный метод открывает новые возможности для рулонной технологии производства защищенных оптических структур на гибких полимерных субстратах.

Литература

1. Yakovlev A.V., Milichko V.A., Vinogradov V.V., Vinogradov A.V. Sol-gel assisted inkjet hologram patterning // *Advanced Functional Materials*. 2015. V. 25. N 47. P. 7375–7380. doi: 10.1002/adfm.201503483
2. Calvert P. Inkjet printing for materials and devices // *Chemistry of Materials*. 2001. V. 13. N 10. P. 3299–3305. doi: 10.1021/cm0101632
3. Singh M., Haverinen H.M., Dhagat P., Jabbour G.E. Inkjet printing-process and its applications // *Advanced Materials*. 2010. V. 22. N 6. P. 673–685. doi: 10.1002/adma.200901141
4. Yakovlev A.V., Milichko V.A., Vinogradov V.V., Vinogradov A.V. Inkjet color printing by interference nanostructures // *ACS Nano*. 2016. V. 10. N 3. P. 3078–3086. doi: 10.1021/acsnano.5b06074
5. Hebner T.R., Wu C.C., Marcy D., Lu M.H., Sturm J.C. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices // *Applied Physics Letters*. 1998. V. 72. N 5. P. 519–521. doi: 10.1063/1.120807
6. Zhang S. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly // *Nature Biotechnology*. 2003. V. 21. N 10. P. 1171–1178. doi: 10.1038/nbt874
7. Liu J-G., Nakamura Y., Ogura T., Shibasaki Y., Ando S., Ueda M. Optically transparent sulfur-containing polyimide-TiO₂ nanocomposite films with high refractive index and negative pattern formation from poly(amic acid)-TiO₂ nanocomposite film // *Chemistry of Materials*. 2008. V. 20. N 1. P. 273–281. doi: 10.1021/cm071430s
8. Lv C., Liu Y., Mo J., Li P., Lv X. Angle-resolved diffraction grating biosensor based on porous silicon // *Journal of Applied Physics*. 2016. V. 119. N 9. Art. 094502. doi: 10.1063/1.4943072
9. Lee L.-H., Chen W.-C. High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania materials // *Chemistry of Materials*. 2001. V. 13. N 3. P. 1137–1138. doi: 10.1021/cm000937z
10. Elim H.I., Cai B., Kurata Y., Sugihara O., Kaino T., Adschiri T., Chu A.-L., Kambe N. Refractive index control and rayleigh scattering properties of transparent TiO₂ nanohybrid polymer // *Journal of Physics Chemistry B*. 2009. V. 113. N 1. P. 10143–10148.

References

1. Yakovlev A.V., Milichko V.A., Vinogradov V.V., Vinogradov A.V. Sol-gel assisted inkjet hologram patterning. *Advanced Functional Materials*, 2015, vol. 25, no. 47, pp. 7375–7380. doi: 10.1002/adfm.201503483
2. Calvert P. Inkjet printing for materials and devices. *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, no. 10, pp. 3299–3305. doi: 10.1021/cm0101632
3. Singh M., Haverinen H.M., Dhagat P., Jabbour G.E. Inkjet printing-process and its applications. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, no. 6, pp. 673–685. doi: 10.1002/adma.200901141
4. Yakovlev A.V., Milichko V.A., Vinogradov V.V., Vinogradov A.V. Inkjet color printing by interference nanostructures. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, no. 3, pp. 3078–3086. doi: 10.1021/acsnano.5b06074
5. Hebner T.R., Wu C.C., Marcy D., Lu M.H., Sturm J.C. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*, 1998, vol. 72, no. 5, pp. 519–521. doi: 10.1063/1.120807
6. Zhang S. Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. *Nature Biotechnology*, 2003, vol. 21, no. 10, pp. 1171–1178. doi: 10.1038/nbt874
7. Liu J-G., Nakamura Y., Ogura T., Shibasaki Y., Ando S., Ueda M. Optically transparent sulfur-containing polyimide-TiO₂ nanocomposite films with high refractive index and negative pattern formation from poly(amic acid)-TiO₂ nanocomposite film. *Chemistry of Materials*, 2008, vol. 20, no. 1, pp. 273–281. doi: 10.1021/cm071430s
8. Lv C., Liu Y., Mo J., Li P., Lv X. Angle-resolved diffraction grating biosensor based on porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 119, no. 9, art. 094502. doi: 10.1063/1.4943072
9. Lee L.-H., Chen W.-C. High-refractive-index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania materials. *Chemistry of Materials*, 2001, vol. 13, no. 3, pp. 1137–1138. doi: 10.1021/cm000937z
10. Elim H.I., Cai B., Kurata Y., Sugihara O., Kaino T., Adschiri T., Chu A.-L., Kambe N. Refractive index control and rayleigh scattering properties of transparent TiO₂ nanohybrid polymer. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 105, no. 1, art. 014301. doi: 10.1063/1.313148

- doi: 10.1021/jp902598f
11. Cavallin T., Habra N., Casarin M., Bordin F., Sartori A., Favaro M., Gerbasi R., Rossetto G. Superhydrophilic and tribological improvements of polymeric surfaces via plasma enhanced chemical vapor deposition ceramic coatings // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V. 11. N 9. P. 8079–8082. doi: 10.1166/jnn.2011.5084
 12. Szili E.J., Kumar S., Smart R.St.C., Lowe R., Saiz E., Voelcker N.H. Plasma enhanced chemical vapour deposition of silica onto titanium: analysis of surface chemistry, morphology and functional hydroxyl groups // *Surface Science*. 2008. V. 602. N 14. P. 2402–2411. doi: 10.1016/j.susc.2008.05.027
 13. Wu J. Computer Generated Hologram [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.loft.optics.arizona.edu/documents/journal_articles/2007_James_Wu.pdf, свободный Яз. англ. (дата обращения 28.09.2016).
 14. Vinogradov A.V., Vinogradov V.V. Effect of acidic peptization on formation of highly photoactive TiO₂ films prepared without heat treatment // *Journal of the American Ceramic Society*. 2014. V. 97. N 1. P. 290–294. doi: 10.1111/jace.12560
 15. Gao L., Lemarchand R., Lequime M. Refractive index determination of SiO₂ layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs // *Journal of the European Optical Society. Rapid Publications*. 2013. V. 8. Art. 13010. doi: 10.2971/jeos.2013.13010
 16. Harizanov O., Harizanova A. Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. V. 63. N 2. P. 185–195. doi: 10.1016/S0927-0248(00)00008-8
 11. Cavallin T., Habra N., Casarin M., Bordin F., Sartori A., Favaro M., Gerbasi R., Rossetto G. Superhydrophilic and tribological improvements of polymeric surfaces via plasma enhanced chemical vapor deposition ceramic coatings. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011, vol. 11, no. 9, pp. 8079–8082. doi: 10.1166/jnn.2011.5084
 12. Szili E.J., Kumar S., Smart R.St.C., Lowe R., Saiz E., Voelcker N.H. Plasma enhanced chemical vapour deposition of silica onto titanium: analysis of surface chemistry, morphology and functional hydroxyl groups. *Surface Science*, 2008, vol. 602, no. 14, pp. 2402–2411. doi: 10.1016/j.susc.2008.05.027
 13. Wu J. *Computer Generated Hologram*. Available at: http://www.loft.optics.arizona.edu/documents/journal_articles/2007_James_Wu.pdf (accessed 28.09.2016).
 14. Vinogradov A.V., Vinogradov V.V. Effect of acidic peptization on formation of highly photoactive TiO₂ films prepared without heat treatment. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, vol. 97, no. 1, pp. 290–294. doi: 10.1111/jace.12560
 15. Gao L., Lemarchand R., Lequime M. Refractive index determination of SiO₂ layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs. *Journal of the European Optical Society. Rapid Publications*, 2013, vol. 8, art. 13010. doi: 10.2971/jeos.2013.13010
 16. Harizanov O., Harizanova A. Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO₂ coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, vol. 63, no. 2, pp. 185–195. doi: 10.1016/S0927-0248(00)00008-8

Авторы

Еремеева Елена Александровна – инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 191002, Российская Федерация, Eremeeva@scamt.ru

Пидько Евгений Александрович – PhD по химии, профессор-исследователь, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация; доцент, Технический университет Эйндховена, Эйндховен, 5600 MB, Нидерланды, pidko@scamt.ru

Виноградов Александр Валентинович – кандидат химических наук, главный инженер-исследователь, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 191002, Российская Федерация, avv@scamt.ru

Яковлев Александр Вячеславович – инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 191002, Российская Федерация, yakovlev@scamt.ru

Authors

Elena A. Eremeeva – engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Eremeeva@scamt.ru

Evgenii A. Pidko – PhD, Research professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation; Associate professor, Eindhoven University of Technology, 5600 MB, Eindhoven, the Netherlands, pidko@scamt.ru

Aleksander V. Vinogradov – PhD, Chief research engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, avv@scamt.ru

Aleksander V. Yakovlev – engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, yakovlev@scamt.ru