

Исследование волоконно-оптических элементов на основе фотоактивной полимерной композиции для сенсорных применений

© А.С. Матросова^{1,2}, С.К. Евстропьев², Л.Ю. Миронов², Н.В. Никоноров², А.В. Комаров¹, В.В. Демидов^{1,¶}

¹ НПО ГОИ им. С.И. Вавилова,
192171 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: demidov@goi.ru

Поступила в редакцию 26.04.2019 г.

В окончательной редакции 26.04.2019 г.

Принята к публикации 16.05.2019 г.

Экспериментально исследован макет волоконно-оптического сенсорного устройства для измерения температуры окружающей среды, принцип работы которого основан на температурном тушении люминесценции. В качестве чувствительного элемента сенсора использовалась конструкция из многомодового волоконного световода с коэффициентом пропускания более 90%/м в спектральной области от 350 до 650 nm и кварцевого капилляра, заполненного фотоактивной полимерной композицией на основе эпоксиакрилата и комплексного соединения европия с 2-нафтоилтрифторацетоном и триоктилфосфиноксидом. Установлен экспоненциально спадающий характер зависимости интенсивности люминесценции фотоактивной композиции в составе сенсора (длина волны возбуждения 355 nm, длина волны люминесценции 615 nm) от температуры в диапазоне значений от 20 до 100°C. Определено квазилинейное изменение интенсивности люминесценции от мощности вводимого ультрафиолетового излучения.

Ключевые слова: сенсор, волоконно-оптический элемент, европий, люминесценция, фотоактивность.

DOI: 10.21883/OS.2019.10.48379.146-19

Введение

На протяжении двух последних десятилетий на практике активно внедряются сенсорные устройства различной конструкции для непрерывного контроля параметров окружающей среды (температуры, давления, деформации, вибрации и т. д.). Из всего многообразия существующих датчиков выделяют волоконно-оптические, преимуществами которых относительно аналогичных по функциям устройств другого типа являются возможность детектирования параметров внешней среды в удаленных и труднодоступных местах, устойчивость к воздействию электромагнитного излучения и радиации, компактность, надежность, высокая точность измерений [1].

Для ряда приложений перспективным представляется использование волоконно-оптических датчиков люминесцентного типа, отличающихся быстродействием и высокой чувствительностью [2]. Функционирование подобных сенсоров базируется на использовании эффекта люминесценции, достигаемого за счет легирования материала сердцевины или оболочки световода фосфором или ионами редкоземельных металлов, которые при фотовозбуждении испускают смещенное по частоте излучение [3]. Вместе с тем область применения волоконно-оптических датчиков люминесцентного типа не ограничивается измерениями параметров окружающей среды, в частности температуры [4]. Такие устрой-

ства востребованы, в том числе для детектирования ультрафиолетового (УФ) излучения [5–8].

Развитие технологии получения функциональных материалов открывает возможности для использования в люминесцентных датчиках фотополимерных композиций, активированных ионами редкоземельных металлов, что значительно упрощает конструкцию и способ изготовления сенсоров. Так, в работе [9] сообщается о применении в качестве термочувствительного материала фотополимера (эпоксиакрилата), в состав которого введены комплексные соединения европия (Eu^{3+}) с 2-нафтоилтрифторацетоном и триоктилфосфиноксидом. Как оказалось, эта композиция характеризуется сильным поглощением в ближней УФ области спектра и ярко выраженной люминесценцией на длине волны $\lambda = 615$ nm, соответствующей полосе электронного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Механизм регистрации изменения температуры окружающей среды датчиком на основе такой композиции заключается в определении времени жизни люминесценции возбужденных УФ излучением ионов Eu^{3+} . В упомянутой работе [9] продемонстрировано трехкратное уменьшение времени жизни люминесценции ионов Eu^{3+} при увеличении температуры от 20 до 100°C.

Целью настоящей работы было создание и исследование макетов волоконно-оптических элементов (ВОЭ) простой конструкции, принцип работы которых построен на явлении температурного тушения люминесценции,

для измерения температуры окружающей среды и детектирования УФ излучения.

Объект исследования

Для создания макета термочувствительного ВОЭ была синтезирована фотоактивная полимерная композиция с химическим составом, идентичным описываемому в работе [9]. Основной раствор комплексного соединения Eu^{3+} был получен смешиванием $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($3 \cdot 10^{-2}$ М, „Завод редких металлов“, г. Новосибирск, 99%) с 2-нафтоилтрифторацетоном ($9 \cdot 10^{-2}$ М, Sigma-Aldrich, 99%) и триоктилфосфиноксидом ($9 \cdot 10^{-2}$ М, Sigma-Aldrich, 99%) в 100 ml диметилформамида („Вектон“, г. Санкт-Петербург, 99%). Спустя 10–15 min после полного растворения исходных веществ в диметилформамиде без какой-либо дополнительной обработки были образованы комплексы Eu^{3+} . Полученный раствор комплексного соединения Eu^{3+} (20 vol.%) использовался для создания фотоактивной композиции путем его механического смешивания с полимером на основе эпоксиакрилата марки DeSolite 3471-3-14 (Royal DSM, 80 vol.%).

На рис. 1 приведены спектры возбуждения и люминесценции синтезированной фотоактивной композиции. Спектр возбуждения люминесценции был измерен на спектрофотометре Perkin LAMBDA 650 UV/Vis. Для исследования спектра люминесценции применялся флуоресцентный спектрофотометр Perkin Elmer LS-50B.

Конструкция ВОЭ состояла из многомодового волоконного световода и кварцевого капилляра с внутренним диаметром 0.45 mm длиной 2 cm, заполненного термочувствительным материалом. В связи с необходимостью передачи одновременно возбуждающего излучения УФ диапазона и преобразованного фотоактивной композицией излучения видимого диапазона для экспериментального исследования был выбран световод с сердцевинной из кварцевого стекла с низким содержанием OH-групп диаметром 400 μm , который характеризовался коэффициентом пропускания более 90%/m в спектральной области от 350 до 650 nm. Два отрезка такого световода длиной 7 m каждый с механически очищенными от защитного покрытия и отполированными торцами были помещены с двух противоположных сторон в кварцевый капилляр вплотную к фотоактивной композиции. Отверждение композиции осуществлялось под воздействием излучения УФ лампы в течение 1 min. На рис. 2 приведена фотография конструктивных элементов ВОЭ в процессе возбуждения люминесценции фотоактивной полимерной композиции.

Заметим, что синтезированная фотоактивная композиция характеризовалась высокой оптической плотностью, позволяющей осуществлять возбуждение люминесценции и передачу преобразованного оптического сигнала в сравнительно небольшом объеме. По этой причине

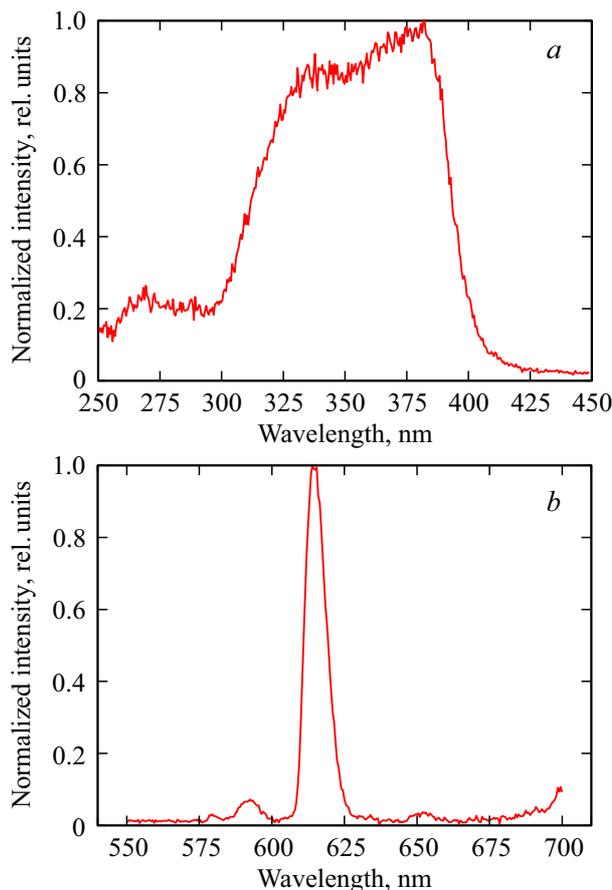


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm) (a) и люминесценции ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm) (b) комплексов Eu^{3+} в составе фотоактивной полимерной композиции.

отрезки световода с двух противоположных сторон капилляра были подведены почти вплотную друг к другу.

Методика проведения эксперимента и результаты исследования

Исследование чувствительности ВОЭ к изменению температуры окружающей среды проводилось на экспериментальной установке, схематическое изображение которой представлено на рис. 3.

ВОЭ фиксировался на предметном столике таким образом, чтобы излучение от ксеноновой лампы после прохождения через монохроматор и согласующие элементы фокусировались на входном торце „возбуждающего“ световода. Направленный ввод УФ излучения с длиной волны $\lambda = 355$ nm в полость капилляра, заполненную фотоактивной композицией, способствовал проявлению эффекта люминесценции, соответствующей полосе электронного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Регистрация преобразованного композицией оптического сигнала на выходном торце „сигнального“ световода осуществлялась кремниевым фотоприемником.

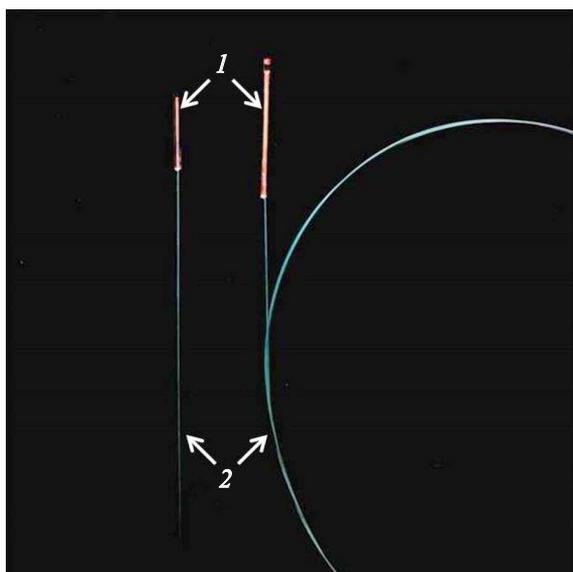


Рис. 2. Фотография ВОЭ под действием возбуждающего люминесценцию излучения: 1 — кварцевый капилляр, заполненный фотоактивной полимерной композицией, 2 — многомодовый волоконный световод с сердцевинной диаметром 400 μm .

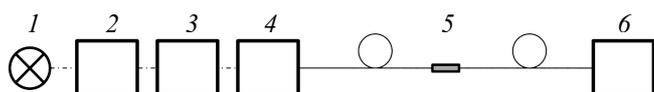


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для исследования чувствительности ВОЭ к изменению температуры: 1 — ксеноновая лампа XBO 150 W/4 (OSRAM, Германия), 2 — монохроматор МДР-23 (ЛОМО, Россия), 3 — модулятор MC1000 (Thorlabs, Германия), 4 — элементы согласования, 5 — ВОЭ, 6 — фотоприемник FPD510-FV (Menlo Systems, Германия).

Для исследования температурной зависимости интенсивности оптического сигнала на выходе ВОЭ капилляр с чувствительным материалом помещался в климатическую камеру Feutron 3524/58 (Германия). В результате серии испытаний был установлен экспоненциально спадающий характер изменения интенсивности люминесценции фотоактивной полимерной композиции в составе ВОЭ в температурном диапазоне от 20 до 100°C (рис. 4, *a*). При температурах выше 100°C использование рассматриваемой композиции в качестве чувствительной среды оказалось нежелательным вследствие деградации свойств комплексного соединения Eu^{3+} с 2-нафтоилтрифторацетоном и триоктилфосфиноксидом.

Отметим, что на достоверность показаний фотоприемника, регистрировавшего распространявшийся по ВОЭ и преобразованный фотоактивной композицией оптический сигнал, существенное влияние оказывало постороннее излучение. По этой причине для предотвращения искажения результатов испытаний доступ света к капилляру с чувствительным материалом был ограничен.

Исходя из тех соображений, что полученное комплексное соединение Eu^{3+} с 2-нафтоилтрифторацетоном и триоктилфосфиноксидом характеризуется сильным поглощением в области ближнего УФ диапазона и имеет яркую люминесценцию в видимой части спектра, была экспериментально изучена возможность применения описанного ВОЭ в качестве детектора УФ излучения в окружающей среде. Для проведения такого исследования был изготовлен макет ВОЭ с конструкцией, несколько отличной от той, которая использовалась в предыдущем эксперименте. К кварцевому капилляру с идентичными геометрическими параметрами был подведен один отрезок многомодового волоконного световода длиной 2 м. Излучение ксеноновой лампы фокусировалось непосредственно на полость капилляра, заполненную фотоактивной полимерной композицией. Фотоприемник регистрировал интенсивность оптического сигнала в зависимости от мощности излучения ксеноновой лампы. В результате серии опытов был определен квазилинейный характер (параметр достоверности аппроксимации $R^2 \approx 0.99$) зависимости интенсивности оптического сигнала на выходе ВОЭ от мощности вводимого УФ излучения, что наглядно проиллюстрировано на рис. 4, *b*.

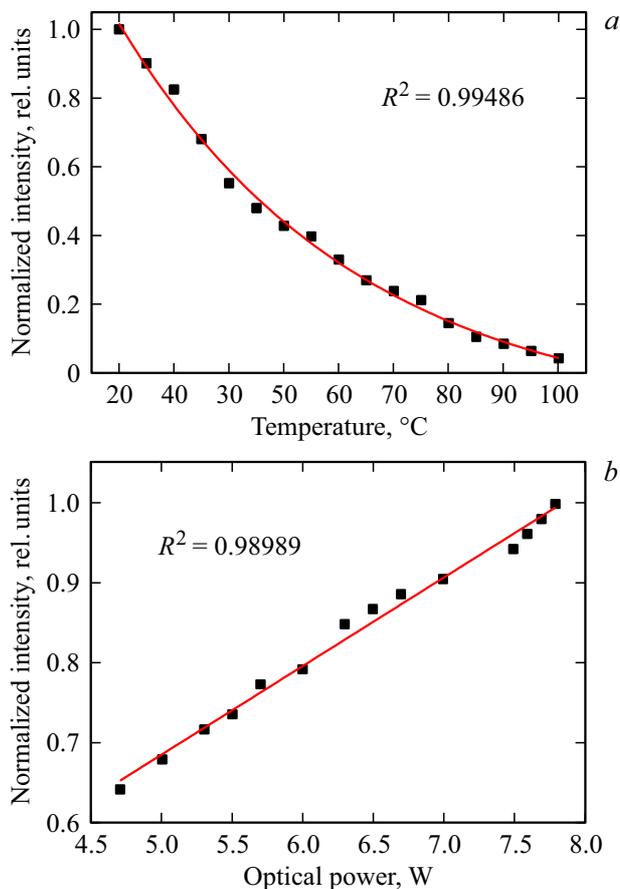


Рис. 4. Зависимость интенсивности оптического сигнала на выходе ВОЭ от температуры (*a*) и мощности вводимого УФ излучения (*b*).

Заключение

Таким образом, проведено экспериментальное исследование макета волоконно-оптического сенсорного устройства на основе фотоактивной композиции из эпоксиакрилата и комплексного соединения Eu^{3+} с 2-нафтоилтрифторацетоном и триоктилфосфиноксидом для измерения температуры окружающей среды. Установлен экспоненциально спадающий характер зависимости интенсивности люминесценции фотоактивной композиции в составе сенсора от температуры в диапазоне значений от 20 до 100°C, что обусловлено ее температурным тушением. В дополнение, обнаружено квазилинейное изменение интенсивности люминесценции от мощности вводимого УФ излучения, что позволяет рассматривать такое устройство в качестве детектора УФ излучения в окружающей среде.

Финансирование работы

Исследование спектрально-люминесцентных свойств фотоактивной полимерной композиции выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00596). Исследование чувствительности волоконно-оптического элемента на основе фотоактивной полимерной композиции к изменению температуры выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-00075).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Grattan K.T.V., Sun T.* // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2000. V. 82. N 1–3. P. 40–61.
- [2] *Jackson R.G.* *Novel sensors and sensing*. London: CRC Press, 2004. 512 p.
- [3] *Grattan K.T.V., Meggitt B.T.* // *Optical Fiber Sensor Technology*: V. 4. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999. 336 p.
- [4] *McSherry M., Fitzpatrick C., Lewis E.* // *Sensor Review*. 2005. V. 25. N 1. P. 56–62.
- [5] *Fitzpatrick C., O'Donoghue C., Lewis E.* // *Measurement Science and Technology*. 2003. V. 14. N 8. P. 1477–1483.
- [6] *Zmojda J., Kochanowicz M., Miluski P., Dorosz D.* // *Fibers*. 2014. V. 2. N 2. P. 150–157.
- [7] *Agafonova D.S., Kolobkova E.V., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Shakhverdov T.A., Shirshnev P.S., Sidorov A.I., Vasiliev V.N.* // *Optical Engineering*. 2015. V. 54. N 11. P. 117107.
- [8] *Yan Y., Zhang X., Li H., Ma Y., Tianci X., Qin Z., Liu S., Sun W., Lewis E.* // *Sensors*. 2018. V. 18. N 11. P. 3754.
- [9] *Mironov L.Yu., Evstropiev S.K.* // *Optical Engineering*. 2019. V. 58. N 2. P. 027113.