

## О фотостабильности акрилатных и полиметилметакрилатных планарно-волоконных структур с люминофорами Coumarin 7, 47, 120; POPOP; NOL8 для ультрафиолетовых информационных систем

© А.В. Бритвин<sup>1</sup>, Н.С. Никитенко<sup>1</sup>, В.Ф. Плюснин<sup>2</sup>, Б.В. Поллер<sup>1,3¶</sup>, А.Б. Поллер<sup>1</sup>, Н.В. Шахов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт лазерной физики Сибирского отделения РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет,  
630087 Новосибирск, Россия

¶ e-mail: lablis@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2021 г.

В окончательной редакции 14.06.2021 г.

Принята к публикации 12.11.2021 г.

Выполнены исследования при длительном ультрафиолетовом (УФ) облучении фотостабильности планарно-волоконных структур в виде пленок толщиной 600–800 мкм из особо чистого полиметилметакрилата (ПММА) и из акриловой смолы, в которые вводились люминофоры Coumarin 7, 47, 120; POPOP, NOL8. Люминофор NOL12 (КНЛ12) находился в полимерных волокнах производства ООО „Технологический центр полимерного оптического волокна“. К торцам пленок присоединялись волоконные световоды из ПММА, с выхода которых измерялась мощность излучения люминесценции в зависимости от мощности и времени УФ облучения. Показана перспективность применения люминофоров типа Coumarin для использования планарно-волоконных структур в УФ информационных системах в качестве приемных антенн для оптических телекоммуникаций и оптических сенсоров для мониторинга физических полей.

**Ключевые слова:** фотостабильность, планарно-волоконные структуры, люминофоры, информационные системы.

DOI: 10.21883/OS.2022.02.52001.2201-21

### Введение

Полимерные структуры с добавкой люминофоров активно исследуются для создания солнечных концентраторов, полимерных лазеров, сцинтилляторов, сенсорных и информационных устройств. Освоение ультрафиолетовых (УФ) полупроводниковых излучателей стимулировало интерес к УФ атмосферным системам связи и мониторинга.

Так, специалистами АО „НИИПТ“ и ИЛФ СО РАН были разработаны экспериментальные образцы УФ диодов (один, два и четыре кристалла в корпусе) на 0.36 и 0.38 мкм. Функционирование информационных систем значительно улучшается при использовании планарно-волоконных структур (ПВС), имеющих большую площадь сбора УФ фотонов и волоконные линии для передачи излучения люминесценции.

Энергия фотонов в УФ диапазоне значительно больше, чем в ИК диапазоне, что позволяет использовать полимерные нанопотонные системы с люминофорами для преобразования спектральных, временных и энергетических характеристик УФ импульсов.

Полимерные ПВС могут иметь площадь приема фотонов до нескольких сотен квадратных сантиметров при толщине пленки до долей миллиметра и могут

применяться на наземных и воздушных объектах вместо сложных и громоздких линзовых или зеркальных систем для оптических телекоммуникаций и контроля.

Наиболее известные первые зарубежные работы по применению полимерных структур с люминофорами начаты в 2014–2016 г. [3–5]. Основным направлением исследования является возможность применения данных антенн в сетях связи видимого диапазона [6].

В ИЛФ СО РАН возможность применения ПВС для приемных антенн в системах связи и контроля исследуется с 2000 г. [1,2]. Значительные возможности открывают ПВС для построения УФ телекоммуникаций с подвижными объектами, особенно с беспилотными летательными аппаратами (БПЛА) и для ретрансляторов наземно-космической связи [2,7–12].

В ИЛФ СО РАН в 2002 г. разработаны и испытаны полимерные волоконные антенны с люминофорами для приема в УФ диапазоне речевой информации на дальности до 400 м, полимерные пленочные и волоконные антенны с люминофорами для радиозондов для УФ связи со спутниками и для контроля УФ радиации от Солнца на высотах до 25 км [8,11].

В общем случае преобразование ПВС УФ импульса мощностью  $P_0$  со спектром  $S_0$  и длительностью  $T_0$  описываются следующими операторами:  $Q\{\}$ ,  $F\{\}$ ,  $W\{\}$ .

Мощность импульса на выходе ПВС определяется

$$P_{\text{out}} = Q\{P_0; j; \Pi; G\},$$

где  $j$  — квантовая эффективность используемого люминофора,  $\Pi$  — ослабление в используемом полимере,  $G$  — конфигурация и свойства пленок и волокон для сбора и передачи фотонов люминесценции.

Спектр выходного импульса определяется оператором

$$S_{\text{out}} = F\{S_0; Y; R; V\},$$

где  $Y$  — параметр сдвига спектра в длинноволновую область из-за люминесценции,  $R$  — спектральные характеристики используемых полимеров,  $V$  — форма спектра люминесценции используемого люминофора.

Длительность выходного импульса

$$T_{\text{out}} = W\{T_0; t_{\text{exc}}; t_{\text{ext}}\},$$

где  $t_{\text{exc}}$  — время возбуждения используемого люминофора (до долей ns),  $t_{\text{ext}}$  — параметры расширения импульса в пленках и волокнах.

Вопросы построения оптимальных ПВС с учетом данных операторов рассмотрены в наших публикациях [1,5,6]. Однако свойства операторов могут значительно меняться во времени из-за длительного воздействия рабочего оптического сигнала и длительного воздействия солнечного излучения на люминофоры и на полимерную пленку. Поэтому анализ влияния таких воздействий на эффективность люминесценции и спектральные характеристики люминесценции является актуальной задачей.

## Материалы и методика эксперимента

Для размещения люминофоров в полимерных пленках пригодны полимеры, имеющие малые оптические потери на рабочих длинах волн в УФ, видимом и ИК диапазонах. Полимеры не должны деградировать при длительном воздействии оптических рабочих сигналов, при воздействии солнечных излучений и погодных условий.

После исследования нами ряда оптических полимеров (силиконовая резина, полипропилен, эпоксидные смолы, акриловые смолы, полиметилметакрилат) с различными люминофорами для синтеза ПВС были выбраны полиметилметакрилат (ПММА) и акриловые смолы. Пленки из них с люминофорами РОРОР и Радомин 6G были успешно испытаны на шарах — радиозондах для контроля облачности и УФ радиации на высотах до 26 km [9].

Однако испытания таких пленок при воздействии солнечного излучения в течении десятков часов показали значительную деградацию этих люминофоров. Вместе с тем пленка из ПММА после годовой солнечной засветки в высокогорных условиях сохранила оптическую прозрачность. В настоящее время применяются две

технологии изготовления пленок. Из ПММА (применяемого для изготовления полимерных световодов) пленка изготавливается путем растворения гранул ПММА в особо чистом дихлорэтаноле и дальнейшем высушивании и термопрессовании. В раствор с ПММА добавляются различные люминофоры и наночастицы в оптимальном количестве.

Пленка из жидкой акриловой смолы (применяемой для изготовления автомобильных стекол - триплексов) синтезируется в вакууме при УФ облучении. В раствор со смолой добавляются различные люминофоры и наночастицы.

В связи с поиском фотоустойчивых люминофоров большой интерес и возможности представляют новые кремнийорганические люминофоры, созданные в Институте синтетических полимерных материалов и производимых организацией ООО „ЛюмИнноТех“ [13]. На основе люминофора NOL8 (представленном ООО „ЛюмИнноТех“) и ранее использовавшихся люминофоров РОРОР и Coumarin 7, 47, 120 были изготовлены полимерные пленки с одинаковыми параметрами. Для исследований фотоустойчивости при солнечном облучении использовались также полимерные волокна диаметром 0.5 mm с введенным в них NOL12, из которых изготавливались плоские сборки волокон для солнечной засветки.

Методика исследований состояла из двух частей. Первая часть направлена на измерения спектральных характеристик пленок с люминофорами с помощью стандартных приборов. Вторая часть потребовала разработку стенда для длительного УФ облучения и солнечного облучения пленок с различными люминофорами и измерения выхода люминесценции с торца пленки с помощью волоконного световода и измерителя оптической мощности.

## Спектральные характеристики ПВС

Спектры люминесценции при облучении пленки на длине волны 313 nm представлены на рис. 1.

Ширина спектра люминесценции NOL8 значительно шире, чем у РОРОР и кумаринов.

В Институте химической кинетики и горения СО РАН была исследована кинетика люминофоров в акриловой пленке (рис. 2).

Возбуждение NOL8 производилась на 375 nm (диодный лазер с импульсом длительностью 60 ps). Регистрация осуществлялась на длине волны 445 nm. Обработка в трехэкспоненциальном приближении дает времена 0.175 ns (12.4% испущенных квантов), 1.51 ns (57.2%) и 6.95 ns (30.4%).

Также следует отметить изменение распределения спектра люминесценции от времени облучения. Для NOL8 спектр люминесценции на выходе волновода при облучении светодиодом на 370 nm отличается от

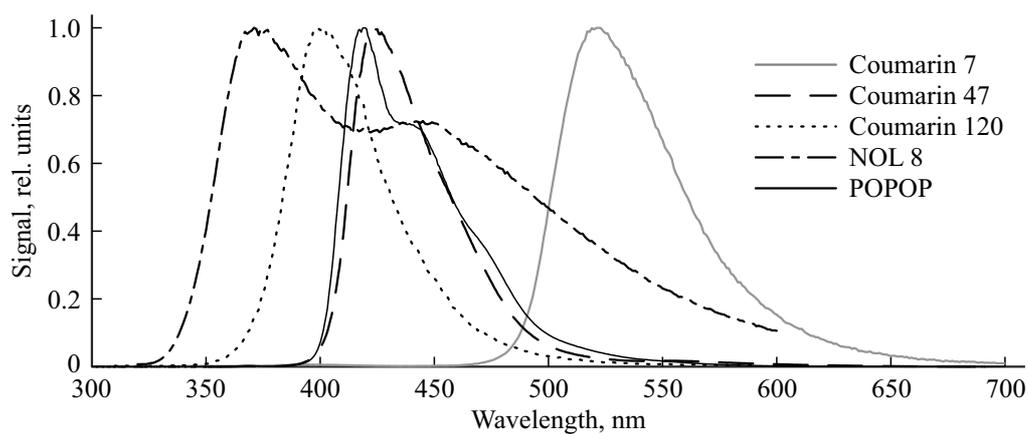


Рис. 1. Спектры люминесценции.

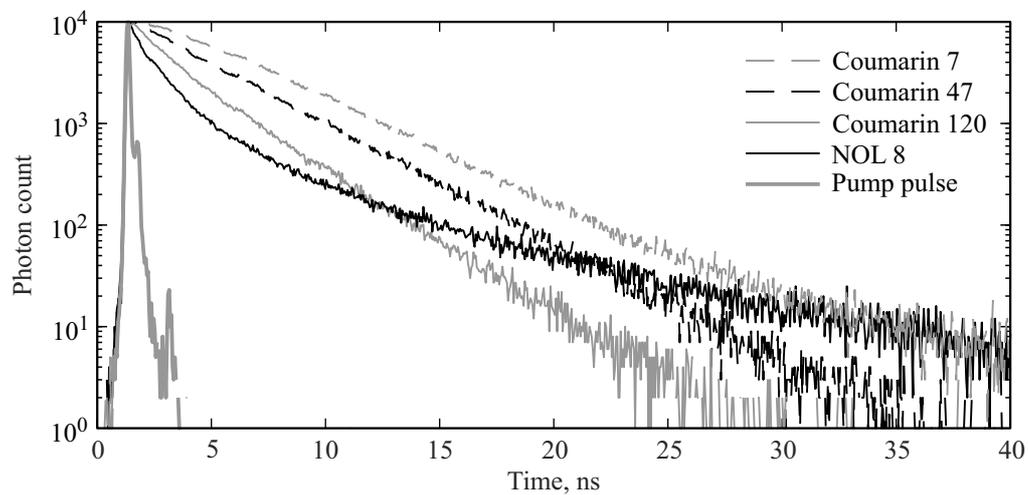


Рис. 2. Кинетика люминесценции в акриловой пленке.

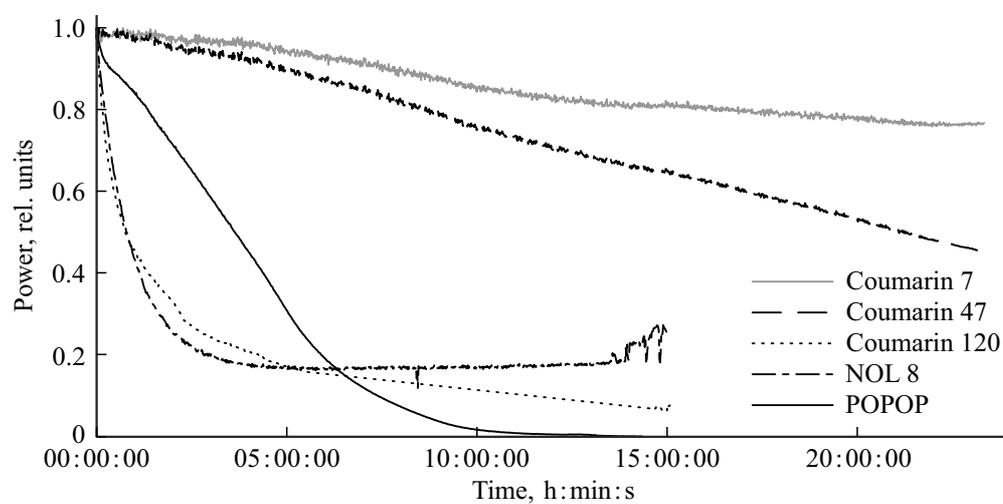
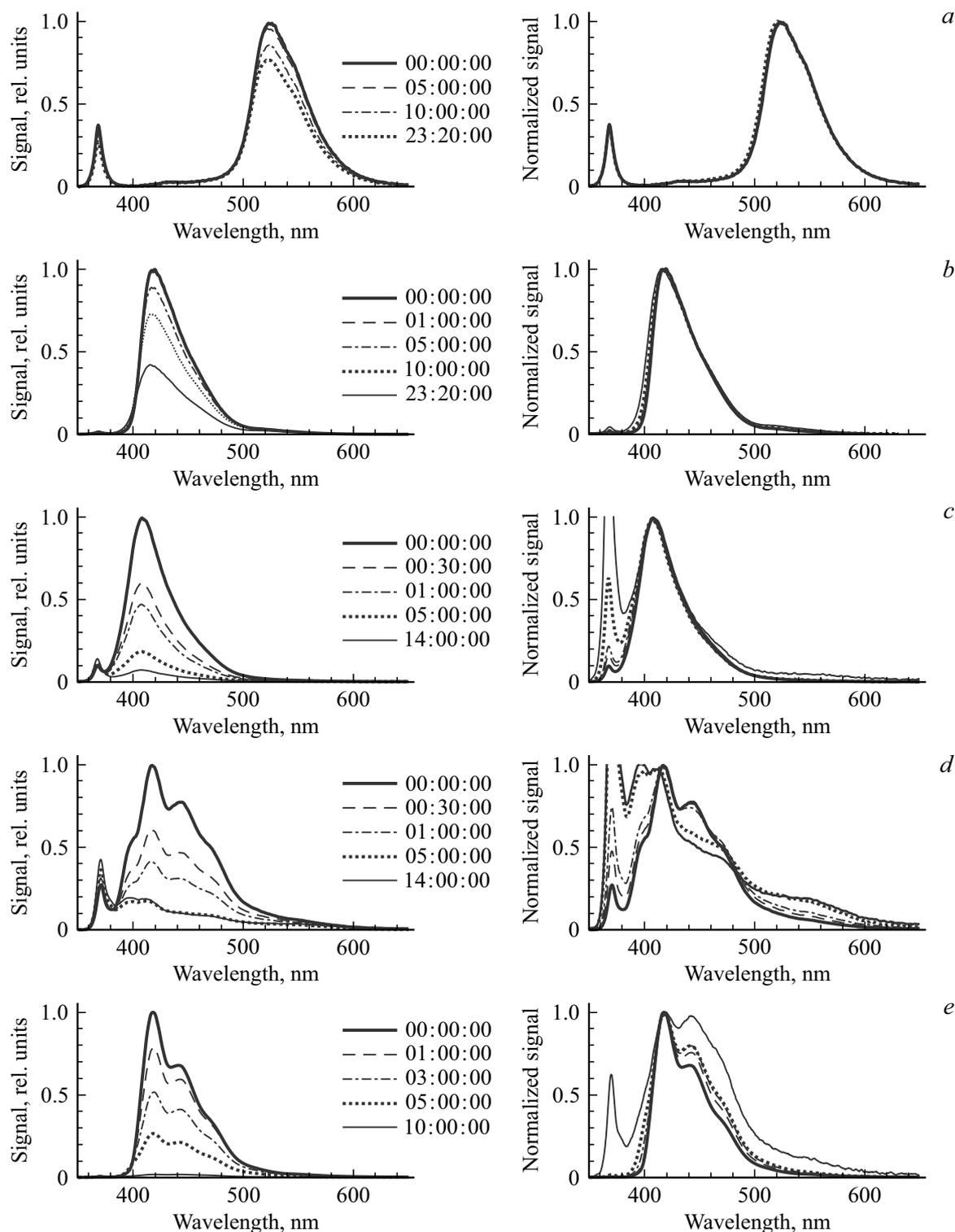


Рис. 3. Изменение выхода люминесценции с торца волновода от времени облучения (чч:мм:сс).



**Рис. 4.** Изменение спектра люминесценции от времени облучения. *a* — Coumarin 7, *b* — Coumarin 47, *c* — Coumarin 120, *d* — NOL 8, *e* — POPOP.

спектра люминесценции при облучении на 313 nm. Распределение спектров люминесценции NOL8, POPOP, Coumarin 47 для различных времен облучения представлены на рис. 4. В представленных спектрах присутствует излучение светодиода.

### Характеристики фотостойкости при длительном УФ и солнечном облучении

Для оценки продолжительности работы ПВС на атмосферных трассах были проведены исследования фото-

устойчивости к УФ излучению ПВС с люминофорами NOL8, POPOP и Coumarin на стенде в лабораторных условиях и при солнечном облучении на стенде на крыше пятиэтажного здания Института в Академгородке Новосибирска.

Для оценки фотоустойчивости боковая поверхность планарного волновода из ПММА длительно облучалась УФ светодиодом с длиной волны 365 nm таким образом, чтобы вся площадь волновода была облучена равномерно с плотностью мощности  $3 \text{ W/m}^2$ . Излучение люминесценции, выходящее с торца пленки через волоконный зонд, периодически измерялось измерителем оптической мощности Newport.

Был выбран уровень облученности пленок с люминофором в десятки раз больше реальной облученности на атмосферных трассах от удаленных УФ передатчиков. Изменение уровня выходной люминесценции с торцов пленок при облучении в течении 50 h показало, что наиболее заметное падение выходного излучения приходится на первые два часа облучения. Выходная мощность за этот период с пленки с люминофором POPOP упала на 23.8%, с пленки с люминофором NOL8 — на 18.5%. За 150 h мощность люминесценции от пленки с POPOP уменьшилась на 70%, мощность от пленки с NOL8 — на 80%. Удовлетворительная аппроксимация на плавном участке снижения излучения от времени на интервалах времени до 500 h была выполнена по формуле:

$$P_{\text{lum}} = P_0 \exp(-\alpha t),$$

где  $P_{\text{lum}}$  — мощность, выходящая с торцов пленок,  $P_0$  — подаваемая на пленку мощность,  $t$  — время облучения пленки,  $\alpha$  — экспоненциальный коэффициент.

Для POPOP приближенно  $\alpha = 0.01 \text{ h}^{-1}$ , для NOL8  $\alpha = 0.011 \text{ h}^{-1}$ , для Coumarin 47  $\alpha = 0.0004 \text{ h}^{-1}$ .

Также были выполнены эксперименты с облучением в течении 500 h пленок с люминофором типа Coumarin 47, 120, которые показали снижение выхода излучения после длительного облучения ориентировочно не более чем на 20%.

Учитывая, что ПВС может применяться при условии солнечной засветки, были выполнены сеансы длительного прямого солнечного облучения пленок на крыше здания в июне и июле 2020 г. При этом пленки с POPOP, NOL8 и матрица из волокон с NOL12 значительно снизили люминесценцию после пребывания на Солнце (с максимальной освещенностью до 130000 lx) в течении 4–5 days. Пленки с люминофорами Coumarin 7, 47, 120 показали незначительное снижение выхода люминесценции после 10 days пребывания на интенсивном Солнце. При дополнительной спектральной защите ПВС с помощью оптических фильтров уровень солнечной засветки снижается в десятки раз, и тем самым значительно увеличивается время работы ПВС на Солнце. Учитывая, что пленки в аппаратуре будут эксплуатироваться со значительно меньшей УФ облученностью и с устройствами защиты от дождя и от засветок, можно прогнозировать непрерывное время работы ПВС в течении

нескольких лет (при необходимости со сменой кассет с ПВС в выносных антенных устройствах). Данный вывод подтверждается положительным опытом эксплуатации люминофоров типа Coumarin в люминофорных солнечных концентраторах [14].

Использование в аппаратуре выносных антенн из диэлектрических ПВС с диэлектрическим оптическим кабелем позволяет аппаратуре работать также при сильных электромагнитных помехах и в условиях искро- и взрывоопасности.

## Выводы

1. Пленки из чистого ПММА и из акрилатов с люминофорами Coumarin 47, 120 обладают фотоустойчивостью по отношению к облучению  $3 \text{ W/m}^2$  на длине волны 365 nm и также по отношению к длительной солнечной засветке.

2. На базе пленок из ПММА с фотоустойчивым люминофором Coumarin 47 с потенциальной пропускной способностью до 1 Gbit/s были разработаны и успешно испытаны планарно-волоконные антенны для аппаратуры атмосферной УФ связи, пригодной также для работы в условиях сильных электромагнитных помех, в искро- и взрывоопасных условиях.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.A. Golubenkov, A.I. Karapuzikov, B.V. Poller, W.F. Plyusnin. *Characteristics of ultraviolet gas-discharge emitter and polimeric spectrum transformers for laser telecommunications* (MPLP, Novosibirsk, 2000).
- [2] С.Н. Багаев, Б.В. Поллер, А.В. Бритвин и др. In: *Материалы 11 Международной конференции «Проблемы функционирования информационных сетей» СО РАН* (Новосибирск, 2006), с. 22–26.
- [3] S. Collins, D.C. O'Brien, A. Watt. *Opt. Lett.*, **39**, 1756–1759 (2014).
- [4] P.P. Manousiadis, S. Rajbhandari, R. Mulyawan, D.A. Vithanage, H. Chun, G. Faulkner, D.C. O'Brien, G.A. Turnbull, S. Collins, I.D.W. Samuel. *Optica*, **3** (7), 702–706 (2016).
- [5] T. Peyronel, K.J. Quirk, S.C. Wang, T.G. Tiecke. *Optica*, **3** (7), 787–792 (2016).
- [6] S. Zvanovec, P. Chvojka, P.A. Haigh, Z. Ghassemloooy. *Radioengineering*, **24** (1), 1?9 (2015).
- [7] А.В. Бритвин, А.Б. Поллер, Б.В. Поллер, А.Е. Кусакина. *Интерэкспо Гео-Сибирь*, **5** (2), 22–26 (2012).
- [8] Б.В. Поллер, А.В. Бритвин, Б.Д. Борисов, В.Ф. Плюснин и др. *Проблемы информатики*, **1**, 69–75 (2013).
- [9] Б.В. Поллер, А.В. Бритвин, Б.Д. Борисов, В.Ф. Плюснин. *Интерэкспо Гео-Сибирь*, **5** (3), 77–80 (2013).
- [10] А.В. Бритвин, Н.С. Никитенко, В.Ф. Плюснин, Б.В. Поллер. *Интерэкспо Гео-Сибирь*, **2** (5), 211–221 (2018).

- [11] А.В. Бритвин, Ю.Д. Коломников, Н.С. Никитенко, В.Ф. Плюснин, Б.В. Поллер, А.Б. Поллер, Ю.И. Щетинин. Интерэкспо Гео-Сибирь, **5** (2), 106–110 (2017).
- [12] Б.В. Поллер, А.В. Бритвин, С.И. Коняев, Ю.И. Щетинин. Гео-Сибирь, **5** (2), 64–68 (2011).
- [13] ООО „ЛюмИнноТех“ [Электронный ресурс]. URL: <https://luminotech.com/ru/produksiya/phosphors>
- [14] А.В. Бритвин, С.И. Коняев, Н.С. Никитенко, А.В. Поважеев, Б.В. Поллер, Ю.И. Щетинин. Радиотехника, **1**, 25–28 (2019).