

На правах рукописи

АГАФОНОВА ДАРИНА СЕРГЕЕВНА

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИХ
ДАТЧИКОВ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ**

Специальность – 05.11.07

Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2013

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ), на кафедре Квантовой электроники и оптико-электронных приборов (КЭОП)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор каф. КЭОП, Сидоров Александр Иванович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, Филатов Юрий Владимирович, зав. каф. Лазерных измерительных и навигационных систем СПбГЭТУ

доктор физико-математических наук, начальник лаборатории «Твердотельные лазеры» ФГУП «Научно-исследовательский институт электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова», Глухих Игорь Васильевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Защита диссертации состоится «25» июня 2013 г. в 15 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д212.238.08 при Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан «23» мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.238.08

Смирнов Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Задача детектирования электрической дуги и искры и контролирования температуры окружающей среды возникает в связи с необходимостью обеспечения правильной и безопасной работы устройств и оборудования и предупреждения аварий, связанных с возникновением взрывоопасных и пожароопасных ситуаций. Среди существующих методов обнаружения электрического разряда оптические методы, т.е. основанные на обнаружении оптического излучения от разряда, обладают такими преимуществами как высокое быстродействие и селективность. Однако непосредственное фотометрическое измерение мощности оптического излучения с помощью оптоэлектронных устройств затруднительно в условиях повышенных электромагнитных полей, что является характерным для устройств и оборудования (силовые установки, трансформаторы и т.д.), в которых возникает задача регистрации электрической дуги и искры и предупреждение аварийных ситуаций. Аналогичные затруднения возникают и при использовании электрических датчиков перегрева, например, термопар или термореле. Проблема может быть снята при использовании волоконно-оптического датчика (ВОД), чувствительный элемент которого выполнен из диэлектрических материалов и нечувствителен к электромагнитным наводкам. Оптоэлектронное преобразование и анализ сигнала может производиться на значительном удалении от источника помех, что позволяет исключать влияние сильных полей на электронную часть детектора. Помимо этого ВОД позволяют осуществлять распределенный и позиционно-чувствительный контроль необходимого параметра. Чувствительный элемент ВОД или сеть ВОД могут содержать преобразователи для регистрации различных параметров, например, давление и температуры. Таким образом, возможен контроль по нескольким параметрам одновременно.

Степень разработанности тематики.

Работа включает исследование люминесцентных оптических волокон и разработку конструкций чувствительных элементов на их основе для волоконных датчиков электрического разряда и температуры. Разработан метод повышения чувствительности детектора за счет спектрального преобразования детектируемого излучения разряда, выбраны наиболее эффективные люминесцентные материалы. Разработаны конструкции детектора электрической дуги и искры с пространственной селекцией оптического излучения. Даны рекомендации по методике создания чувствительного элемента датчика температуры на основе люминесцентных волокон.

Объектами исследования являются полимерные, силикатные и оксифторидные люминесцентные оптические волокна и стекла с органическим красителем, молекулярными кластерами серебра и квантовыми точками халькогенидов кадмия. **Предмет исследования** – исследование оптических свойств стекол и волокон, а именно спектральных и эмиссионных характеристик, а также воздействие на них температуры, применительно к разработке чувствительных элементов волоконно-оптических датчиков электрической дуги, искры и температуры.

Цель работы – разработка и исследование чувствительных элементов ВОД электрической дуги, искры и температуры на основе люминесцентных оптических волокон.

Основные задачи исследований.

1. Создание люминесцентных оптических волокон с органическим красителем родамином 6Ж, молекулярными кластерами серебра и квантовыми точками полупроводников.
2. Исследование оптических свойств люминесцентных волокон, а именно спектров возбуждения и люминесценции, определение потерь оптического излучения.
3. Эффективное согласование спектральных характеристик люминесцентных волокон и чувствительности кремниевого фотоприемника.
4. Определение эффективности преобразования падающего на боковую поверхность волокна излучения в волноводные моды.
5. Исследование температурных зависимостей интенсивности люминесценции стекол и волокон с молекулярными кластерами серебра и квантовыми точками, поиск путей увеличения температурной чувствительности материалов.
6. Разработка конструктивных решений повышения чувствительности детектора электрической дуги и искры, разработка конструкции позиционно-чувствительного элемента ВОД. Разработка конструкции ВОД температуры.

Методы исследований.

При выполнении работы использовались методы геометрической и волновой оптики, компьютерное моделирование и физический эксперимент, включающий спектральные и амплитудные оптические измерения.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Предложен метод повышения чувствительности волоконно-оптических датчиков электрической дуги и искры с кремниевым фотоприемником при использовании оптических волокон, имеющих люминесцентную сердцевину или оболочку с эффективным преобразованием коротковолнового излучения электрической дуги и искры в волноводные моды. Спектральное преобразование позволяет уменьшить потери на светорассеяние в передающем волокне и увеличить эффективность согласования спектральных областей люминесценции волокна и высокой чувствительности фотоприемника.

Исследованы температурные зависимости интенсивности люминесценции силикатных и оксифторидных стекол и волокон с молекулярными кластерами серебра и полупроводниковыми квантовыми точками. Показано, что введение ионов редкоземельных элементов в состав стекла с молекулярными кластерами серебра значительно увеличивает температурную чувствительность интенсивности люминесценции.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Синтезированы оптические люминесцентные волокна на основе полиметилметакрилата, силикатных и оксифторидных стекол, позволяющие эффективно детектировать излучение электрического разряда в широком

спектральном диапазоне. Разработана конструкция чувствительного элемента волоконно-оптического датчика с пространственной селекцией оптического сигнала. Чувствительность датчика позволяет детектировать излучение малой интенсивности, в том числе от искры.

Результаты работы частично использованы при проведении НИР в интересах ОАО НПК «Северная заря» (контракт № 0219 от 15.06.2010).

Полученные результаты могут быть использованы при проектировании волоконных сенсорных систем для защиты устройств и оборудования от искрения, перегрева и коротких замыканий, сопровождаемых электрической дугой, для предприятий нефтяной и газовой отрасли, химической промышленности, энергетики и на транспорте.

Научные положения, выносимые на защиту:

- Спектральное преобразование коротковолнового излучения электрической дуги и искры в длинноволновое повышает чувствительность люминесцентного волоконного датчика искры и электрической дуги с кремниевым фотоприемником за счет эффективного преобразование излучения люминесценции в волноводные моды, уменьшения потерь на светорассеяние в волокне и совмещения спектральных областей люминесценции волокна и высокой чувствительности фотоприемника.
- Использование легирования в сердцевине и в оболочке полимерных оптических волокон из полиметилметакрилата органическим красителем родамином 6Ж для распределенного волоконно-оптического датчика электрической дуги позволяет увеличить чувствительность датчика до 40 раз за счет эффективного преобразования излучения разряда в волноводные моды.
- Среди люминесцентных волокон, содержащих органический краситель родамин 6Ж (в оболочке волокна), квантовые точки CdS, CdS_xSe_{1-x} или молекулярные кластеры серебра наибольшей эффективностью для детектирования электрической дуги и искры в диапазоне длин волн 365-532 нм обладают волокна с квантовыми точками CdS и молекулярными кластерами серебра в оболочке.
- Введение в состав стекла с молекулярными кластерами серебра ионов редкоземельных металлов увеличивает температурную чувствительность интенсивности люминесценции в интервале температур 20-250 °С, что делает такие стекла перспективными для использования в волоконных датчиках температуры, а также в комбинированных датчиках электрической дуги, искры и температуры.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались на следующих международных и отечественных конференциях: II Всероссийский конгресс молодых ученых (Санкт-Петербург, 2013 г.); XII международная конференция «Региональная информатика - 2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.); IX и X международные конференции «Прикладная оптика» (Санкт-Петербург, 2010 и 2012 г.); 67-я региональная научно-техническая конференция, посвященная Дню радио (Санкт-Петербург, 2012 г.); The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (Белград, 2012 г.); VII международная конференция молодых

ученых и специалистов «Оптика - 2011» (Санкт-Петербург, 2011 г.); II Всероссийская научно-техническая конференция молодых специалистов «Старт в будущее» (Санкт-Петербург, 2011 г.); 62-я, 63-я, 64-я, 65-я и 66-я научно-технические конференции профессорско-преподавательского состава университета СПбГЭТУ (Санкт-Петербург, 2009 .. 2013 г.).

В 2012 году исследования по тематике диссертации получили поддержку в рамках конкурса грантов Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов основана на корректном использовании современных методов научного исследования, воспроизводимости результатов при исследовании однотипных объектов и в сравнении с данными из научно-технической литературы.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, включая 1 патент РФ, 5 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК, 10 работ в материалах научно-технических конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 170 наименований. Общий объем работы составляет 205 страниц машинописного текста, диссертация содержит 116 рисунков и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, изложены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. Описаны виды электрического разряда и сопровождающие его явления, особое внимание уделено спектральным характеристикам оптической эмиссии электрической дуги, искры и частичного разряда.

Современные методы детектирования разряда можно разделить на два класса. К первому классу относится контроль параметров и характеристик электрической цепи с целью выявления короткого замыкания. Используются максимальные токовые защиты или защиты логического типа. Второй класс методов детектирования электрической дуги и искры объединяет контроль сопровождающих разряд явлений, таких как давление (клапанные защиты), температура, степень ионизации газов (защиты антенного типа), акустическая эмиссия. Описанные методы сочетают в той или иной степени такие недостатки как плохая селективность, низкие быстродействие и надежность. Устройства предназначены преимущественно для детектирования электрической дуги.

Объединение в устройствах защиты высокой чувствительности, селективности и быстродействия возможно при регистрации оптической эмиссии электрического разряда. Однако непосредственное фотометрическое измерение мощности или освещенности с помощью полупроводниковых фотоприемников излучения затруднительно в условиях повышенных электромагнитных помех. Это способствует снижению надежности и быстродействия фотодетекторов. Решением

указанной проблемы является использование волоконно-оптических датчиков (ВОД), чувствительные элементы (ЧЭ) которых выполнены из диэлектрических материалов и нечувствительны к электромагнитным наводкам. Важной особенностью ВОД является возможность создания распределенных позиционно-чувствительных детекторов.

Разрабатываемые ВОД электрического разряда можно разделить на две группы: акустические и оптические. ВОД первой группы регистрируют акустическую эмиссию в интервале частот 100-300 кГц. Локализация источника осуществляется с помощью измерения амплитуды или фазы акустической волны сетью точечных датчиков. ЧЭ служат волоконные интерферометры Фабри-Перо или брэгговские решетки (сложны в изготовлении, демонстрируют среднюю чувствительность и зависимость от технологии монтажа). Построение чувствительных ВОД по схемам волоконных интерферометров Маха-Цендера или Майкельсона требует использования относительно крупных ЧЭ в виде катушек для достижения требуемой длины волокна. Альтернативой является регистрация оптического излучения разряда. Ввод излучения в оптическое волокно осуществляется либо через торец волокна, сочлененный с линзой (высокая чувствительность, однако точечная регистрация) или через боковую поверхность за счет светорассеяния (низкая чувствительность, возможность распределенной регистрации). Описано также использование люминесцентных оптических волокон, однако предложенные волокна имеют ограничения по спектральному диапазону чувствительности и в большинстве случаев обладают значительными потерями. Данные исследования носят единичный характер, описание методики выбора люминофора, его влияния на параметры детектора крайне скудны. А между тем это является основой создания чувствительного датчика электрического разряда, для которого характерна вариация мощности и спектрального состава излучения в широких пределах.

В главе I описаны также различные типы люминофоров. Органические красители получили широкое применение, поскольку обладают высоким квантовым выходом люминесценции, достигающим единицы. Однако они имеют ограничения по фотостабильности и температурному диапазону ввиду их органической основы. Используются также фосфоры с ионами редкоземельных металлов, введение нескольких типов активаторов позволяет получать квантовый выход люминесценции свыше единицы для высокоэнергетичных фотонов за счет процессов переноса энергии. Однако, спектры возбуждения таких систем ограничены, и данные люминофоры малоэффективны при конверсии излучения с широким спектром. Интересными с научной точки зрения и пока недостаточно полно изученными объектами являются молекулярные кластеры (МК) – устойчивые соединения нескольких атомов металлов или полупроводников внутри какой-либо матрицы. МК обладают интенсивной люминесценцией, квантовый выход для МК серебра может достигать значения 0,6. Кроме того перспективными люминофорами являются нанокристаллы, в особенности квантовые точки (КТ), ввиду наличия у них уникальных химических и оптических свойств, обусловленных квантово-размерными эффектами. Управление эмиссионными характеристиками с помощью размера КТ является важным преимуществом данных объектов. Хорошо известны методы формирования МК и КТ в стеклянных матрицах, что является важным для создания элементов волоконной оптики. В

обзоре показано, что использование органических красителей, МК и КТ перспективно для создания ЧЭ ВОД электрической дуги и искры.

Явление люминесценции также может быть использовано для создания датчиков температуры, поскольку для различных люминофоров наблюдается изменение интенсивности и времени послесвечения при воздействии температуры. В обзоре описаны основные способы построения люминесцентных сенсоров. Показано, что для приложений, не требующих высокой точности измерения, например при отслеживании перегрева оборудования, амплитудная схема модуляции оптического сигнала является наиболее приемлемой.

В конце главы подведены итоги обзора литературы, показана актуальность разрабатываемой темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена исследованию люминесцентных свойств оптических волокон с органическим красителем родамином 6Ж (Р6Ж) для применения их в качестве ЧЭ ВОД электрической дуги и искры.

Значительная доля излучения электрического разряда приходится на УФ область и коротковолновую часть видимого диапазона, для которых велики потери излучения в оптических волокнах и мала чувствительность доступных кремниевых фотоприемников. В работе предложен метод повышения чувствительности детектора электрической дуги и искры при использовании люминесцентных оптических волокон со спектральным преобразованием. При этом важной задачей является выбор люминофора, так чтобы выполнялись условия соответствия спектрального интервала чувствительности детектора диапазону излучения люминесценции и высокой эффективности преобразования излучения разряда в полезный сигнал детектора, определяемой преобразованием внешнего излучения в люминесценцию, а затем в волноводные моды, и согласованием спектра люминесценции с потерями в элементах конструкции датчика и спектральной чувствительностью фотоприемника. Помимо спектра возбуждения и люминесценции важными являются квантовый выход люминесценции и размещение люминофора в волноводной среде (сердцевина или первичная оболочка волокна). Указанным требованиям удовлетворяет органический краситель Р6Ж, широко применяемый для легирования полимеров. Квантовый выход достигает 95%, спектр возбуждения занимает диапазон от 200 до 580 нм. Спектр люминесценции (550-700 нм) соответствует области малых потерь полиметилметакрилата (ПММА), являющегося одним из основных материалов для полимерных оптических волокон.

В работе исследовались оптические волокна из ПММА, легированные Р6Ж в сердцевине или оболочке с различной концентрацией, и кварцевые волокна с легированной полимерной оболочкой. Выбор концентрации Р6Ж производился с учетом известных данных о допустимых уровнях легирования без концентрационного тушения и оценки потерь излучения люминесценции, вызванных перекрытием спектров возбуждения и люминесценции. Исследовались волокна ПММА Р6Ж с диаметрами сердцевина/оболочка 980/1000 мкм и кварцевое волокно с диаметрами 200/220 мкм. Было проведено измерение абсолютной и относительной (по сравнению с нелегированными волокнами) эффективности возбуждения волноводных мод при освещении волокон излучением, имитирующем дуговой разряд. Под эффективностью возбуждения понимается мощность захваченного волокном излучения по отношению к мощности падающего на

боковую поверхность излучения. Также было измерено затухание захваченного волокном излучения методом SIF (Side-Illumination Fluorescence) при вариации расстояния области возбуждения от торца волокна, для которого производилась регистрация.

На рисунке 1 приведены осциллограммы регистрируемых сигналов, зависимость амплитуды сигналов и абсолютной эффективности возбуждения волноводных мод от освещенности волокон. В таблице 1 представлены измеренные параметры волокон ПММА Р6Ж. Измерения показали, что использование легированных полимерных волокон из ПММА позволяет увеличить чувствительность волоконного датчика электрической дуги в 10-40 раз. Это достигается за счет введение в объем волокна люминофора Р6Ж, осуществляющего эффективное преобразование внешнего излучения в волноводные моды. Легирование полимерных волокон из ПММА органическими красителями Р6Ж приводит к увеличению затухания захваченного излучения не более, чем на 60%. Наибольшей эффективностью преобразования ($1,02 \cdot 10^{-2}$) обладают волокна ПММА Р6Ж с концентрацией 20,3 мг/кг.

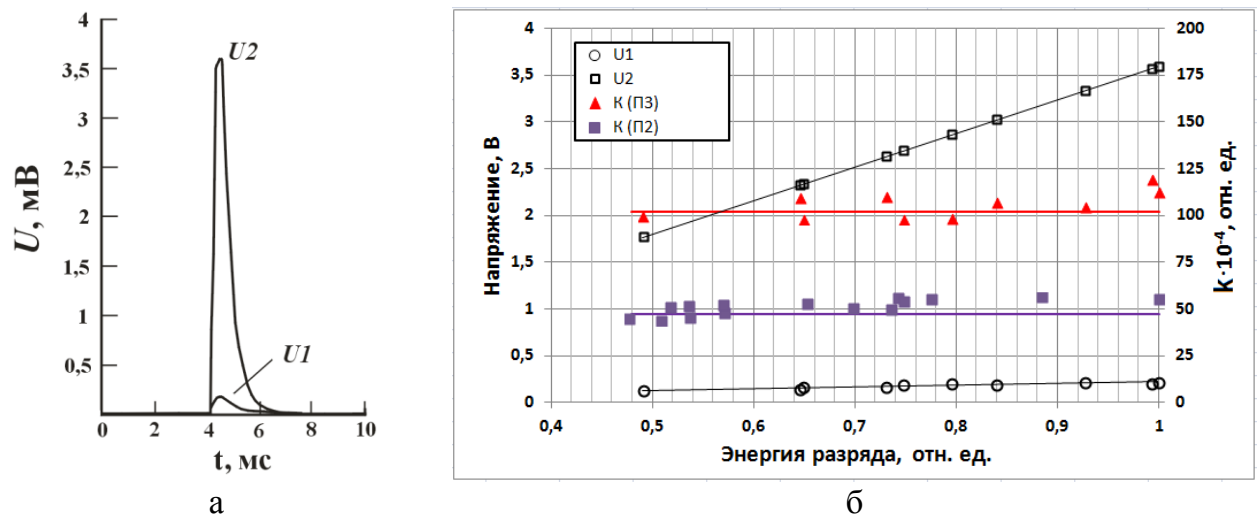


Рисунок 1. Сравнение чувствительности легированного и нелегированного полимерного волокна: а) осциллограммы регистрируемых сигналов (U_1 - образец П1, U_2 - образец П2); б) величины регистрируемых сигналов U_1 и U_2 и эффективность возбуждения волноводных мод в зависимости от энергии разряда

Для кварцевого волокна с оболочкой, содержащей Р6Ж, эффективность возбуждения волноводных мод составляет $2,6 \cdot 10^{-4}$ и $21 \cdot 10^{-4}$ для длин волн $\lambda = 405$ и $\lambda = 532$ нм соответственно. Измерения и расчеты показали, что при использовании кварцевого волокна с люминесцентной оболочкой эффективность детектирования излучения в интервале 250-600 нм возрастает на несколько порядков по сравнению с аналогичным волокном без люминофора при боковом падении излучения. Преимущество кварцевых волокон с люминесцентной оболочкой заключается в снижении потерь и простой технологии интеграции со стандартными телекоммуникационными волокнами.

Исследования воздействия температуры на волокна ПММА Р6Ж показали, что в температурном диапазоне 25-100 °С наблюдается снижение интенсивности люминесценции при нагреве свыше 75 °С, однако оно составляет ~ 25 % для $\lambda = 405$ нм и ~ 15 % для $\lambda = 532$ нм. Полученные температурные зависимости возобновляются.

Таблица 1
Основные параметры волокон ПММА Р6Ж

Об-разец	Концент-рация Р6Ж*, мг/кг	Эффективность возбуждения волноводных мод $k \cdot 10^{-4}$	Относительная эффективность возбуждения K , отн. ед	Потери α , дБ/м	Относительное приращение потерь $\Delta\alpha/\alpha$, %
П1	-	2,4	-	0,44	-
П2	40,6	47,33	19,72	0,70	59,0
П3	20,3	101,59	42,33	0,522	18,6
П4	4,1	36,07	15,03	0,52	18,2
П5	40,6	28,37	11,82	0,47	6,8

*Образцы П2-П4 легированы в сердцевине, П5 – в оболочке.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования люминесцентных оптических волокон из стекол различного состава с МК серебра и КТ CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ для детекторов искры и электрической дуги.

Хорошо себя зарекомендовавшие с точки зрения квантового выхода люминесценции органические красители имеют ряд ограничений, связанных с невозможностью использования их при высоких температурах и явлением обесцвечивания, уменьшающим фотостабильность материалов. Использование неорганических люминофоров позволяет в значительной степени снять эти ограничения. В работе исследовались оптические волокна с МК серебра и КТ халькогенидов кадмия.

Формирование МК производилось в силикатных фото-термо-рефрактивных стеклах и волокнах без оболочки системы $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-NaCl(Br)}$, активированных Sb_2O_3 , и CeO_2 (далее ФТР(Cl) или ФТР(Br)), синтезированных в СПб НИУ ИТМО. Серебро вводилось методом ионного обмена (ИО) с последующим УФ облучением и термообработкой (ТО) или при синтезе стекла добавлением в шихту AgNO_3 . Длительность ИО определяет глубину проникновения серебра. На рисунке 2 приведены фотографии торцов волокон, из

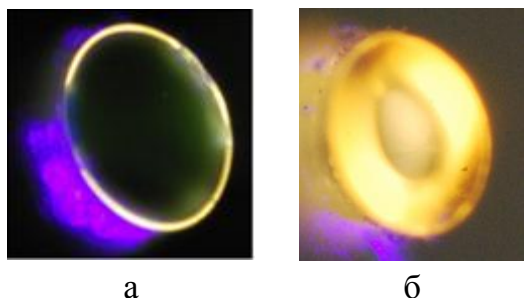


Рисунок 2. Фотографии торцов волокон с МК серебра при боковом возбуждении люминесценции ($\lambda = 405$ нм): а) ИО 15 мин; б) ИО 24 ч

которых видно, что при длительности ИО 15 мин в волокне формируется тонкая люминесцентная оболочка (20 мкм при диаметре волокна 550-600 мкм). С увеличением ИО до 24 ч МК Ag_n занимают большую часть объема сердцевины волокна. Установлено, что после воздействия УФ излучения (20 мин) и ТО при 350°C в течении 3,5 ч интенсивность люминесценции увеличивается в 10 раз. Увеличение концентрации галогенов также увеличивает интенсивность люминесценции. При введении в состав стекла Br и увеличении длительности ИО происходит

длинноволновый сдвиг спектра люминесценции.

Для создания волокон с КТ использовались оксифторидные (ОФ) стекла системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O-AlF}_3\text{-NaF-ZnF}_2$ с добавками CdS и CdSe (синтезированные в СПбГТИ(ТУ)). Волокна без оболочки диаметром 300-500 мкм

изготавливались путем вытягивания из расплава стекла. КТ формировались при ТО волокон. Варьирование температуры ($T = 400 - 450$ °C) и времени ($t = 0,5 - 1,5$ ч) ТО позволяет управлять размером КТ и за счет этого сдвигать полосу их люминесценции по спектру. Для волокон с КТ CdS_xSe_{1-x} было получено наилучшее согласование спектра люминесценции и спектральной чувствительности кремниевого фотоприемника.

Исследование спектров возбуждения люминесценции показало, что для силикатных стекол с МК серебра они занимают диапазон 200-500 нм, оксифторидных стекол с КТ CdS и CdS_xSe_{1-x} – 200-520 нм и 200-650 нм соответственно. Таким образом, все исследованные волокна имеют достаточно широкий спектральный диапазон чувствительности, необходимый для детектирования дуги и искры. Определены потери оптического излучения в волокнах для соответствующего диапазона длин волн люминесценции волокна и эффективности преобразования излучения в волноводные моды в интервале длин волн 365-532 нм. Результаты представлены в таблице 2 и на рисунке 3.

Таблица 2
Основные параметры волокон с МК и КТ

Обозначение	Материал волокна	Тип люминесцентных центров	Спектральный диапазон люминесценции, нм	Интегральное затухание излучения в диапазоне длин волн люминесценции, дБ/см
C1	ФТР(Cl)	Ag_n в оболочке	500-780	1,09
C2	ФТР(Br)	Ag_n в оболочке	540-830	1,66
C3	ФТР(Br)	Ag_n в объеме	650-900	3,64
КТ1	ОФ стекло	КТ CdS	540-800	1,01
КТ2	ОФ стекло	КТ CdS_xSe_{1-x}	740-1050	2,24

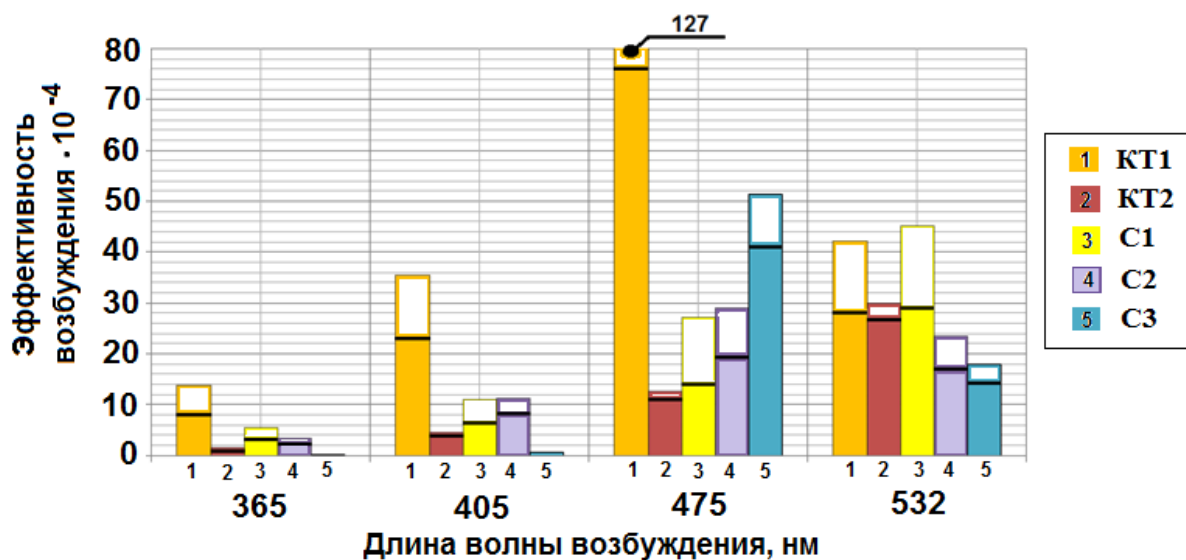


Рисунок 3. Эффективность возбуждения волноводных мод для волокон с МК и КТ с учетом спектральной чувствительности ФП (черные метки). Осветленные области диаграммы – потери на согласование спектра излучения люминесценции и чувствительности кремниевого фотоприемника

Формирование МК в объеме волокна приводит к значительному увеличению затухания полезного сигнала, в то время как эффективность возбуждения волноводных мод в среднем по исследованному диапазону падает. Наибольшей эффективностью для детектирования электрической дуги и искры обладают волокна с квантовыми точками CdS и МК серебра в оболочке.

Численное моделирование показало, что спектральное преобразование детектируемого излучения позволяет значительно увеличить долю полезного сигнала за счет снижения потерь в волокне и эффективного согласования спектра люминесценции со спектральной чувствительностью кремниевого фотодиода. При этом увеличение составляет от 3 до 170 раз при длине подводящего волокна 100 м в зависимости от длины волны детектирования и типа люминесцентного волокна.

В четвертой главе представлены результаты исследования температурных зависимостей интенсивности люминесценции силикатных и оксифторидных стекол и волокон с МК серебра и КТ CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ для волоконных датчиков температуры.

Влиянию температуры на люминесценцию КТ в области температур от криогенной до комнатной (0,3-300 К) посвящено большое количество публикаций, однако высокотемпературным (свыше 300 К) исследованиям уделяется меньше внимания. Данные по температурным зависимостям люминесценции МК серебра при нагреве свыше комнатной температуры в литературе отсутствуют. Однако, они важны с практической точки зрения для применения данных люминесцентных материалов в устройствах фотоники, в том числе для создания люминесцентных волоконных датчиков температуры.

Исследования показали, что для всех видов изученных стекол и волокон при нагреве наблюдается температурное тушение люминесценции. В интервале температур 25-250 °С форма и спектральное положение полос люминесценции КТ CdS и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ не изменяются, а температурные зависимости интегральной интенсивности близки к линейным.

На спектральный состав люминесценции силикатных стекол и волокон с МК серебра также не влияет воздействие температуры, однако форма температурной кривой интенсивности люминесценции имеет более сложный характер. Например, для волокон с МК серебра в оболочке, сформированными методом ионного обмена с последующим УФ облучением и отжигом, температурная кривая интегральной интенсивности люминесценции в интервале температур от -10 до +250 °С хорошо аппроксимируется функцией:

$$I(T) = 0.9 \left(0.55 \exp\left(-\frac{T}{25}\right) + 0.25 \exp\left(-\frac{T}{150}\right) \right), \quad (1)$$

причем, первое слагаемое функции отвечает за низкотемпературную часть зависимости, а второе слагаемое – за высокотемпературную. Сложный характер зависимости связан с присутствием в стекле нескольких видов кластеров серебра.

Для МК серебра в силикатной и оксифторидной матрице ($\text{SiO}_2\text{-AlF}_3\text{-PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-ZnF}_2$) характерна большая температурная чувствительность, чем для материалов с КТ в соответствующем температурном диапазоне. На рисунке 4 приведены температурные зависимости интенсивности люминесценции, в таблице 3 – значения полученных температурных чувствительностей стекол и волокон с КТ и МК.

В работе исследовано влияние легирования оксифторидных стекол с МК серебра ионами редкоземельных металлов на температурные зависимости интенсивности люминесценции. Спектр оптической эмиссии такого стекла представляет суперпозицию широкой спектральной полосы МК серебра I_{Ag} и относительно узких линий люминесценции редкоземельных ионов I_{ion} . Тушение при нагреве будет различно для участков спектра с преимущественным вкладом в общий спектр I_{Ag} и на длинах волн, соответствующих $I_{Ag} + I_{ion}$. При этом получено увеличение температурной чувствительности интенсивности люминесценции для длин волн I_{Ag} , так и интегрально по спектру.

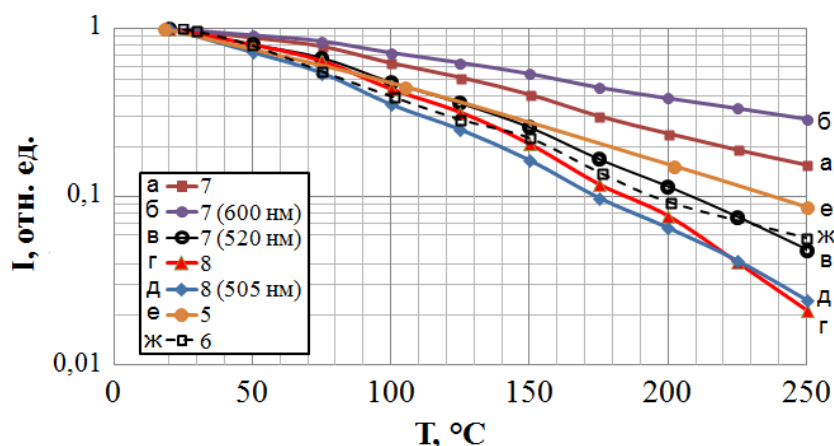


Рисунок 4. Температурные зависимости интенсивности люминесценции стекол и волокон с МК (обозначения даны по таблице 3, в скобках - длина волны люминесценции)

Таблица 3

Температурная чувствительность интегральной интенсивности люминесценции для стекол и волокон с КТ и МК Ag_n

№	Люминесцентный центр	Спектральный диапазон, нм	Исполнение	Температурный интервал, °C	Чувствительность, дБ / °C
1	КТ CdS	550-750	Оксифторидное волокно без оболочки	25..250	0,031
2	КТ CdS_xSe_{1-x}	830-1000			0,026
3	Ag_n	450-800	Стекло ФТР(Cl)	25..200	0,061
4	Ag_n	650-830	Стекло ФТР(Br)		0,057
5	Ag_n	470-850	Волокно из ФТР(Cl) с люминесцентной оболочкой	-10..18	0,129
				18..105	0,064
				105..250	0,035
6	Ag_n	570-950	Волокно из ФТР(Br) с люминесцентной оболочкой	25..250	0,056
7	Ag_n, Sm^{3+}	470-800	Оксифторидное стекло	20..150	0,030
				150..250	0,042
8	Ag_n, Tb^{3+}	450-800	Оксифторидное стекло	20..150	0,053
				150..250	0,099
9	Ag_n	460-750		20..250	0,055

Проведено сравнение температурных чувствительностей стекол и волокон с КТ и МК с аналогами. Для различных КТ температурная модуляция интенсивности люминесценции дает близкие значения, отличающиеся в 1,5-2 раза. Однако, использование оксифторидной матрицы обеспечивает возобновляемость эмиссионных характеристик (спектральный состав, интенсивность). Максимальные значения температурной чувствительности получены для оксифторидного стекла с МК серебра и ионами Tb^{3+} , превосходящие материалы с КТ в 2-3 раза и материалы с ионами редкоземельных элементов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}) в 4-30 раз (по результатам анализа литературных данных).

Исследованные в настоящей работе люминесцентные материалы имеют широкий температурный интервал использования и обратимые возобновляемые характеристики, и могут быть использованы в чувствительных элементах датчиков температуры, в том числе и волоконных.

Пятая глава посвящена разработке и исследованию конструкций чувствительных элементов ВОД электрической дуги, искры и температуры.

В настоящей работе исследованы оптические волокна с люминесцентной сердцевиной и оболочкой, экспериментально определена эффективность возбуждения волноводных мод, которая включает в себя эффективность возбуждения люминесценции и эффективность захвата излучения люминесценции волокном. Для повышения чувствительности датчика необходимо, чтобы общий коэффициент преобразования был как можно больше. Так, например, эффективность возбуждения люминесценции конструктивно может быть увеличена при использовании концентраторов излучения, например, оптической цилиндрической линзы. Эффективность захвата волокном излучения люминесценции может быть увеличена при использовании отражателей.

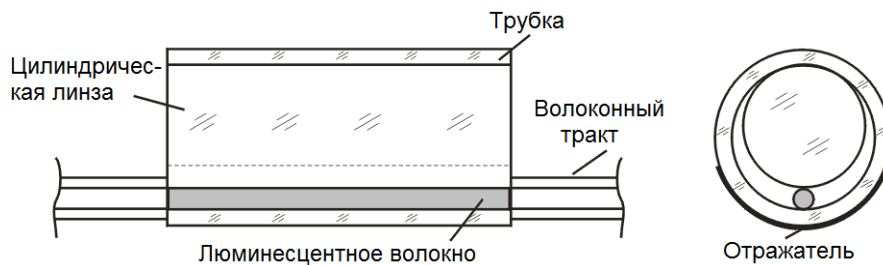


Рисунок 5. Конструкция ЧЭ

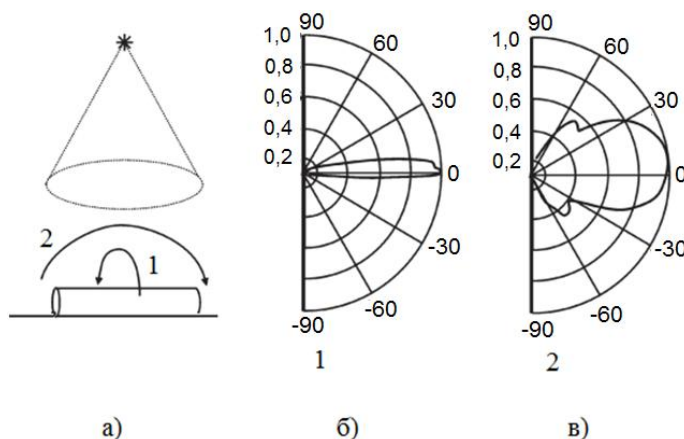


Рисунок 6. Угловые диаграммы чувствительности датчика

На рисунке 5 представлен вариант конструкции ЧЭ волоконного датчика электрической искры и дуги. Исследование относительного вклада отдельных элементов конструкции на общий сигнал детектора в условиях постоянной освещенности показало, что применение цилиндрической линзы повышает чувствительность детектора в 4 раза, максимальный сигнал зафиксирован при использовании линзы и диффузного отражателя (пленка

TiO₂), в этом случае чувствительность увеличивается в 30 раз.

Применение цилиндрической линзы также позволяет получить узкую угловую диаграмму чувствительности детектора (15°) в сечении, перпендикулярном его оси (фигура 1 на рисунке б). Это дает возможность осуществлять позиционно-чувствительную регистрацию излучения разряда. При этом в одном ЧЭ могут быть расположены несколько измерительных каналов по периметру цилиндрической линзы. Пространственное разрешение при дальности детектирования разряда 1 м составляет 26 см, что в 3-4 раза лучше, чем у ближайшего отечественного аналога.

Для нахождения габаритов ЧЭ ВОД температуры на основе исследованных люминесцентных материалов решалась задача определения потерь возбуждающего излучения и излучения люминесценции в рабочей части ЧЭ, т.е. содержащей отрезок люминесцентного материала. Для этого измерена оптическая плотность и определен коэффициент поглощения для некоторых типов стекол в спектральном интервале 250-800 нм. Определение зависимости полезной доли интенсивности люминесценции от длины рабочей части ЧЭ L производилось согласно полученному нами выражению:

$$I_{л,1}(L) = \frac{\int_0^L \int_0^{\theta_{кр}} \int_0^\lambda I_{нозл}(x) I_{л,0}(\lambda) \exp\left(-\frac{\alpha(\lambda)x}{\cos(\theta)}\right) d\theta d\lambda dx}{2\theta_{кр} \int_\lambda I_{л,0}(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

где $I_{погл}(x)$ – доля поглощенного на участке dx возбуждающего излучения, $I_{л,0}(\lambda)$ – спектральная зависимость интенсивности излучения люминесценции, $\alpha(\lambda)$ – спектральная зависимость коэффициента поглощения материала, θ – наклон лучевой траектории к оси волновода, $\theta_{кр}$ – критический угол полного внутреннего отражения. Увеличить эффективность использования люминесценции и уменьшить длину рабочей части ЧЭ можно с помощью зеркала на торце люминесцентного волокна. В таблице 4 приведены расчетные значения оптимальной длины рабочей части ЧЭ, содержащего зеркало и без такового. Использование торцевого зеркала (с коэффициентом отражения 90%) позволяет увеличить полезный сигнал в 1,7 раза и сократить длину люминесцентной части ЧЭ в 3-5 раз.

Таблица 4
Расчетная длина рабочей части ЧЭ ВОД температуры

Тип стекла	Без зеркала		С зеркалом (Г=0,9)	
	L , см	Полезная доля интенсивности люминесценции, %	L , см	Полезная доля интенсивности люминесценции, %
ОФ(Ag, Tb)	1,8	39	0,35	63,6
ФТР(Cl)	2,5	41,6	0,65	69,7

С точки зрения технологии производства ЧЭ ВОД температуры наиболее удобно изготовление волокон, в которых возможно локальное формирование рабочей части ЧЭ, чувствительной к внешнему воздействию. Это справедливо для волокон из ФТР стекол при введении серебра методом ионного обмена и для волокон из ОФ стекол при локальной термообработке, приводящей к росту КТ с

требуемыми спектральными характеристиками. При таком подходе снимается проблема устойчивого, в том числе и к температурным вариациям, сочленения люминесцентной части и подводящего оптического волокна, которые в данном случае образуют сплошную среду.

В **заключении** подведены итоги диссертационной работы, сформулированы ее основные результаты.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В работе были получены следующие результаты:

1. Предложен метод повышения чувствительности волоконно-оптических датчиков электрической дуги и искры с кремниевым фотоприемником за счет спектрального преобразование коротковолнового излучения электрической дуги и искры в длинноволновое, эффективного преобразование излучения люминесценции в волноводные моды, уменьшения потерь на светорассеяние в волокне и совмещения спектральных областей люминесценции волокна и высокой чувствительности фотоприемника.
2. Исследованы люминесцентные полимерные и кварцевые оптические волокна с органическим красителем родамином 6Ж в сердцевине и оболочке. Показано, что легирование позволяет увеличить чувствительность волоконного датчика электрической дуги и искры в 10-40 раз. Воздействие температуры в интервале 25-100 °С приводит к снижению чувствительности не более, чем на 25%.
3. Исследованы неорганические люминесцентные оптические волокна с молекулярными кластерами серебра и квантовыми точками CdS и CdS_xSe_{1-x} для детекторов искры и электрической дуги. Изучены спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции, определены потери оптического излучения в указанных волокнах для соответствующего диапазона длин волн люминесценции волокна. Определены эффективности преобразования излучения в интервале длин волн 365-532 нм. Установлено, что наибольшей эффективностью с точки зрения детектирования электрической дуги и искры обладают волокна с квантовыми точками CdS и молекулярными кластерами серебра в оболочке.
4. Исследованы температурные зависимости интенсивности люминесценции силикатных и оксифторидных стекол и волокон с молекулярными кластерами серебра и квантовыми точками CdS и CdS_xSe_{1-x} . Установлено, что температурная чувствительность волокон с КТ в диапазоне 25-250 °С не уступает таковой для иных материалов, содержащих КТ, однако использование оксифторидной стеклянной матрицы для КТ обеспечивает возобновляемость эмиссионных характеристик (спектральный состав, интенсивность). Максимальные значения температурной чувствительности получены для оксифторидного стекла с МК серебра и ионами Tb^{3+} , превосходящие материалы с КТ в 2-3 раза и материалы с ионами редкоземельных элементов в 4-30 раз.
5. Разработана конструкция ЧЭ ВОД электрической дуги и искры, обеспечивающая повышение чувствительности в 30 раз и пространственную селекцию оптического сигнала излучения разряда. Узкая диаграмма чувствительности ($\sim 15^\circ$) позволяет детектировать разряд с разрешением 26 см на расстоянии 1 м.

- Разработана конструкция ВОД температуры. Определены оптимальные длины люминесцентной части ЧЭ для различных материалов. Показано, что использование торцевого зеркала (с коэффициентом отражения 90%) позволяет увеличить полезный сигнал в 1,7 раза и сократить длину люминесцентной части ЧЭ в 3-5 раз.

Рекомендации по дальнейшей разработке темы и применению полученных результатов

В работе исследованы люминесцентные оптические волокна и разработаны конструкции ЧЭ ВОД электрической дуги, искры и температуры. Развитием данной тематики является разработка и исследование распределенных детекторов на основе данных ЧЭ, включающая построение оптико-электронной схемы ВОД, разработку методов обработки оптических и электрических сигналов. Результаты могут быть использованы при проектировании волоконных сенсорных систем для защиты устройств и оборудования от искрения, перегрева и коротких замыканий, сопровождаемых электрической дугой, для предприятий нефтяной и газовой отрасли, химической промышленности, энергетики и на транспорте.

Опубликованные работы по теме диссертации:

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК:

- Агафонова, Д.С. Люминесцентные волокна с квантовыми точками CdS(Se) для волоконно-оптического датчика искры / Д.С. Агафонова, Е.В. Колобкова, А.И. Сидоров // Письма в журнал технической физики. – 2012. – Т. 38, Вып. 22. – С. 65-70.
- Агафонова, Д.С. Совершенствование волоконного датчика искры с помощью спектрального преобразования излучения / Д.С. Агафонова // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2011. – № 9. – С. 17-24.
- Агафонова, Д.С. Волоконно-оптический индикатор возникновения искры и дуги со спектральным преобразованием детектируемого излучения / Д.С. Агафонова, А.И. Сидоров // Оптический журнал. – 2011. – Т. 78, № 11. – С. 60-65.
- Агафонова, Д.С. Влияние температуры на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах / Д.С. Агафонова, В.И. Егоров, А.И. Игнатьев, А.И. Сидоров // Оптический журнал. – 2013. Т. 80, № 8. – С. 81-86.
- Агафонова, Д.С. Температурные зависимости интенсивности люминесценции оптических волокон из оксифторидного стекла с квантовыми точками CdS и CdS_xSe_{1-x} / Д.С. Агафонова, Е.В. Колобкова, А.И. Сидоров // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39, Вып. 14. – С. 8-16.

Патент:

- Пат. 2459222 РФ, МПК⁷ C1 G02B 6/02. Волоконный датчик искры и электрической дуги / Агафонова Д.С., Сидоров А.И.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)». – № 2010153036/28; заявл. 23.12.2010; опубл. 20.08.2012. – 12 с.

Публикации в других изданиях:

- Агафонова, Д.С. Оптические волокна с квантовыми точками и молекулярными кластерами серебра для детекторов электрической дуги и искры / Д.С. Агафонова

- // II Всероссийский конгресс молодых ученых: Труды конференции. 9-12 апреля 2013 г., Санкт-Петербург. – СПб.: изд-во СПбНИУ ИТМО. – 2013. – С. 80-81.
8. Агафонова, Д.С. Оптические волокна с молекулярными кластерами серебра и наночастицами CdS, CdSSe для детектирования УФ излучения / Д.С. Агафонова, В.И. Егоров, А.И. Игнатьев, Е.В. Колобкова, А.И. Сидоров // XIII Международная конференция «Региональная информатика - 2012»: Материалы конференции. 24-26 октября 2012 г., Санкт-Петербург. – СПб. – 2012. – С. 311.
 9. Агафонова, Д.С. Волокна с квантовыми точками CdS, CdSSe для волоконных датчиков искры со спектральным преобразованием излучения / Д.С. Агафонова, Е.В. Колобкова, А.И. Сидоров // X Международная конференция «Прикладная оптика 2012»: Сборник трудов, том 2. 15-19 октября 2012 г., Санкт-Петербург. – СПб: Оптическое общество им. Д.С. Рождественского. – 2012. – С. 211-214.
 10. Агафонова, Д.С. Исследование полимерных оптических волокон с родамином 6Ж для детектирования электрической дуги / Д.С. Агафонова, А.И. Сидоров // 67-я Научно-техническую конференция, посвященная Дню радио: Труды конференции. 19–27 апреля 2012 г., Санкт-Петербург. – СПб. – 2012. – С. 218-219.
 11. Agafonova, D.S. Spark sensors on base of silica and oxyfluoride fibers with cadmium chalcogenide nanoparticles (Датчик искры на основе силикатных и оксифторидных волокон с наночастицами халькогенидов кадмия) / D.S. Agafonova, V.P. Afanasiev, E.V. Kolobkova, A.I. Sidorov // The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices: Book of abstracts. 3-6 September 2012. – Belgrade: Agencija FORMAT. – 2012. – P. 159.
 12. Агафонова, Д.С., Сидоров А.И. Повышение эффективности детектирования коротковолнового излучения электрической искры волоконно-оптическим датчиком / // VII международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2011»: Сборник трудов. 17-21 октября 2011 г. – СПб.: изд-во СПбНИУ ИТМО. – 2011. – С. 512-515.
 13. Агафонова, Д.С. Влияние люминесцентного покрытия на чувствительность волоконно-оптического датчика электрической искры / Д.С. Агафонова, А.И. Сидоров // IX международная конференция «Прикладная оптика - 2010»: Сборник трудов, том 2. 18-22 октября 2010 г. – СПб: Оптическое общество им. Д.С. Рождественского. – 2010. – С. 214.
 14. Агафонова, Д.С. Волоконно-оптический датчик искры с люминесцентным покрытием / Д.С. Агафонова // II Всероссийская научно-техническая конференция молодых специалистов «Старт в будущее»: Сборник трудов. 14 апреля 2011 г., Санкт-Петербург. – СПб.: изд-во ООО ИД «Петрополис». – 2011. – С. 19-22.
 15. Агафонова, Д.С. Исследование эффективности преобразования излучения люминофора в волноводную моду / Д.С. Агафонова, А.И. Сидоров // 63-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава университета: Сборник докладов. 26 января – 6 февраля 2010 г., Санкт-Петербург. – СПб.: изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2010. – С. 69-74.
 16. Агафонова, Д.С. Исследование оптического переключения в связанных волноводах для волоконно-оптических датчиков / Д.С. Агафонова, А.И. Сидоров // 62-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава университета: Сборник докладов. 25 января – 5 февраля 2009 г., Санкт-Петербург. – СПб.: изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2009. – С. 74-79.