

Г. М. Жаркова, А. Н. Малов, В. М. Хачатурян, А. А. Лопаткина

(Новосибирск)

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСИМЕРНЫХ ЛАЗЕРОВ  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ЗАТУХАНИЯ  
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ БАРОИНДИКАТОРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Исследовано тушение люминесценции чувствительных к давлению красок с использованием импульсных ультрафиолетовых лазеров (эксимерного и на азоте) в качестве источника возбуждения. Лазеры обеспечивают достаточно равномерное облучение бароиндикаторных покрытий излучением на следующих длинах волн: KrF – 248, XeCl – 307, XeF – 353, N<sub>2</sub> – 337 нм. Время импульса лазера 5–7 нс, энергия до 300 мДж. Такие параметры позволили измерить временную зависимость тушения люминесценции чувствительных к давлению красок на основе некоторых производных пирена, диспергированных в полимерную матрицу, и «открытой» системы, в которой молекулы красителя адсорбированы силикагелевой пористой подложкой. Показано, что время жизни пирена зависит от давления и типа используемой матрицы. Время жизни пирена, диспергированного в кремнийорганическом полимере, 100 нс при давлении 10<sup>5</sup> Па и около 400 нс при давлении 10<sup>2</sup> Па. Для бароиндикаторного покрытия на основе силикагеля и окиси алюминия эти времена составляют 45 и 145 нс соответственно.

**Введение.** В последние годы в аэродинамических исследованиях для измерения распределения давления на поверхности летательных аппаратов широко используются химические покрытия, содержащие люминофоры [1–3]. Объясняется это тем, что люминесцентные покрытия более информативны по сравнению с традиционными дискретными датчиками, так как позволяют получить панорамную картину распределения давления за одно испытание. Нет необходимости проводить сложные операции дренирования аэродинамической модели, что сокращает и удешевляет проведение подобных испытаний. В аэродинамике метод известен как метод бароиндикаторных покрытий. В основе его лежит эффект тушения люминесценции органических красителей кислородом. Перед испытанием на модель наносится тонкое покрытие, содержащее люминесцирующие молекулы красителя, диспергированные в газопроницаемом полимере или адсорбированные на каком-либо пористом адсорбенте. Затем покрытие освещается светом определенной волны, который возбуждает люминесценцию молекул красителя. Во время эксперимента кислород проникает в покрытие и тушит люминесценцию. Интенсивность излучения обратно пропорциональна местному парциальному давлению кислорода (и соответственно давлению воздуха). Получа-

емое изображение модели имеет наибольшую яркость в областях низкого давления (с малой концентрацией кислорода), а в областях более высокого давления (с большей концентрацией кислорода у поверхности) интенсивность оказывается меньшей. Таким образом, распределение интенсивности люминесценции используется для измерения полей давления. Метод бароиндикаторных покрытий успешно применяется при трансзвуковых и сверхзвуковых скоростях. Особый интерес представляет применение бароиндикаторных покрытий при исследовании нестационарных и быстропротекающих процессов. Для этих исследований требуются покрытия с малыми временами тушения люминесценции. Они должны содержать люминофоры, характеризующиеся большим квантовым выходом, а матрица должна обеспечить высокую скорость диффузии кислорода. В этом случае для возбуждения люминесценции используются импульсные источники света. Естественно, что длительность возбуждающего излучения должна быть существенно меньше времени затухания люминесценции и оба значения короче длительности исследуемого процесса.

В данной работе приведены результаты исследования двух люминесцентных покрытий на основе газопроницаемого полимера и силикагелевой подложки, содержащих люминофор пирен, люминесценция которого возбуждалась светом эксимерного лазера.

**Описание установки.** Для возбуждения спектров методом лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) различных веществ используются УФ-лазеры. Среди них наиболее доступным является азотный лазер (например, ИЛГИ503). Однако применительно к рассматриваемой задаче этот тип лазера в значительной степени не отвечает требованиям эксперимента, в частности из-за того, что длина волны (337 нм) расположена в ближнем УФ-диапазоне и энергия импульсов (100 мкДж) не позволяет возбудить протяженные поверхности бароиндикаторных покрытий. Более привлекательными для целей возбуждения спектров ЛИФ являются эксимерные лазеры. Эти лазеры позволяют получать в одной установке (при смене рабочего газа с использованием простого газовакуумного смесительного стенда) излучение на следующих длинах волн: ArF – 193, KrCl – 223, KrF – 248, XeCl – 307, XeF – 353, N<sub>2</sub> – 337 нм. Приведем некоторые характеристики и отличительные особенности используемых в данной работе импульсных УФ-лазеров, разработанных в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН [4–6].

Лазер является генератором излучения с двумя активными объемами, возбуждаемыми одним импульсом тока. Существуют две модели такого лазера. Первая модель – это малогабаритный лазер с двумя герметично разделенными активными объемами, возбуждаемыми одним импульсом тока. При заполнении активных объемов разными газовыми смесями обеспечивается двухволновой режим работы. Этот режим может оказаться весьма привлекательным для возбуждения спектров ЛИФ сложных люминофоров. Энергия генерации лазера на наиболее распространенных длинах волн (KrF – 248, XeCl – 307 нм) составляет 15–20 мДж, для лазера на азоте – около 1,5 мДж.

Второй лазер имеет такой же принцип работы, но больший объем активной среды и более высокие энергетические характеристики. Энергия импульса генерации для наиболее мощных длин волн (248 и 307 нм) составляет 300 мДж. Малая длительность импульса (5–7 нс) с достаточно высоким уровнем энергии и широкий рабочий спектральный диапазон позволяют воз-

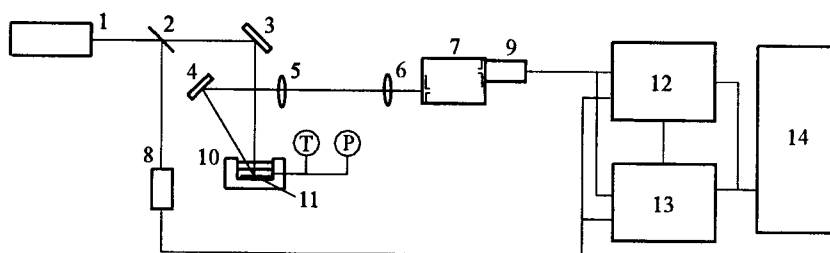


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

буждать люминесценцию практически любого люминофора на большой площади модели.

Схема экспериментальной установки для исследования тушения люминесценции приведена на рис. 1. Возбуждение люминесценции осуществлялось УФ-излучением эксимерного лазера (1). Излучение лазера с помощью зеркала (3) подавалось в калибровочную камеру (10), оборудованную системами подогрева, откачки и напуска газа. В камере контролировались давление и температура. Давление изменялось от  $10^2$  до  $10^5$  Па, температура – в диапазоне 20–100 °С. В камере устанавливался образец (11) с бароиндикаторным покрытием. Спектральные параметры люминесценции и кинетика тушения исследовались с помощью системы линз (5, 6), зеркала (4), двойного монохроматора ДМР-4 (7) и установленного на выходной щели фотоумножителя ФЭУ-71 либо ФЭУ-87 (9). Часть излучения с помощью светоделительной пластины (2) поступала на фотоэлемент ФЭК-22 (8), напряжение с которого служило опорным и позволяло контролировать длительность и интенсивность возбуждающего излучения. Временные характеристики люминесценции и лазера регистрировались с использованием скоростного цифрового осциллографа TDS-210 с полосой пропускания 60 МГц (12). Интегральные характеристики излучения люминесценции на разных длинах лазера регистрировались с помощью АЦП командного блока КАМАК (13). Информация с осциллографа и АЦП фиксировалась на компьютере (14) с помощью специальной программы.

**Методика приготовления бароиндикаторного покрытия.** В качестве пленкообразующего полимера использовался полисилоксановый каучук СКТН, характеризующийся высокой газопроницаемостью и малым временем установления равновесной концентрации кислорода в пленке. Бароиндикаторное покрытие получено напылением 10-процентного раствора каучука в толуоле, содержащего  $5 \cdot 10^{-3}$  М/л красителя.

Для получения «открытой системы» в качестве подложки использовали смесь силикагеля и окиси алюминия для хроматографии. Силикагель из-за его особой пористой структуры имеет большую площадь поверхности. Поверхность состоит из силоксановых мостиков и силаноловых групп, которые предоставляют места связывания для люминофора. Силикагель в виде порошка (средний размер частиц 20–60 мкм) смешивался в воде с окисью алюминия (1 : 1 по весу) и напылялся на исследуемую поверхность. После сушки на силикагель наносился люминофор – модифицированный пирен [7].

**Результаты.** На рис. 2 приведен спектр люминесценции пирена в СКТН. Спектр характеризуется мономерным (390 нм) и эксимерным (480 нм) излучениями. Исследование времени жизни бароиндикаторного покрытия на основе модифицированного пирена в СКТН показало, что при изменении

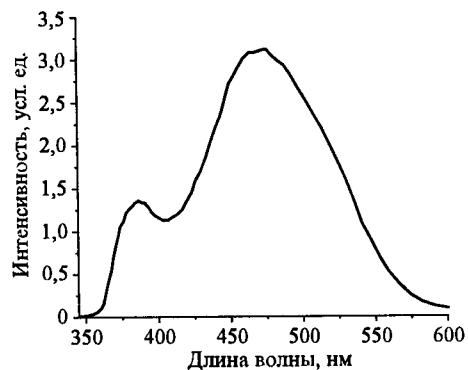


Рис. 2. Спектр пирена

давления от  $10^2$  до  $10^5$  Па оно изменяется от 400 до 100 нс (рис. 3). Время жизни определяется моментом, когда интенсивность люминесценции падает до величины, равной уровню 0,1 от максимальной интенсивности. Кривая затухания люминесценции пирена в СКТН описывается экспонентой, а временная жизнь – обратной зависимостью от давления (рис. 4). Разброс значений времени жизни различных образцов при фиксированном давлении не превышает 10 % и не меняется со временем (рис. 5). Чувствительность данного покрытия к давлению составляет 3 нс/Па. Толщина покрытия в пределах 5–25 мкм не влияет на кинетику затухания люминесценции.

Для приготовления бароиндикаторного покрытия, которое можно использовать при измерении давления в быстропротекающих процессах, модифицированный пирен наносился на пористое покрытие, где «диффузный барьер» отсутствует. Пористое покрытие содержало порошки силикагеля с различным размером зерен (20–60 мкм). На рис. 6 представлены осциллограммы затухания люминесценции таких покрытий при различных давлениях. Задний фронт осциллограммы затухания люминесценции неэкспоненциален. Обнаружено, что интенсивность люминесценции в значительной мере зависит от способа приготовления подложки для люминофора. Это может быть связано с десорбцией молекул воды при откачке. Молекулы воды удаляются с поверхности, кислород легче диффундирует в краску, и улучшается

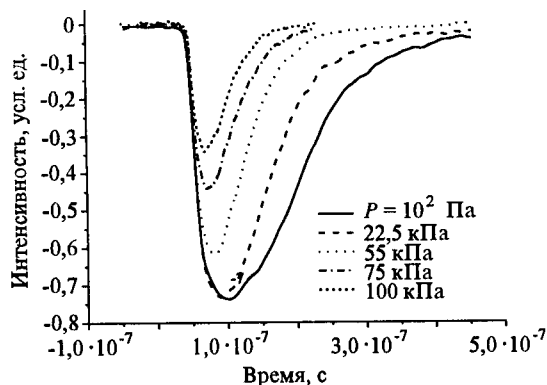


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции пирена в растворе СКТН в зависимости от давления

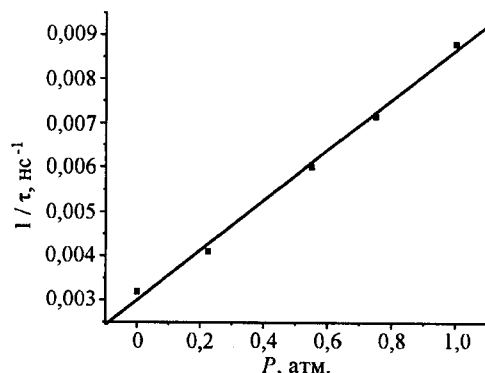


Рис. 4. Зависимость обратного времени затухания пирена в СКТН от давления

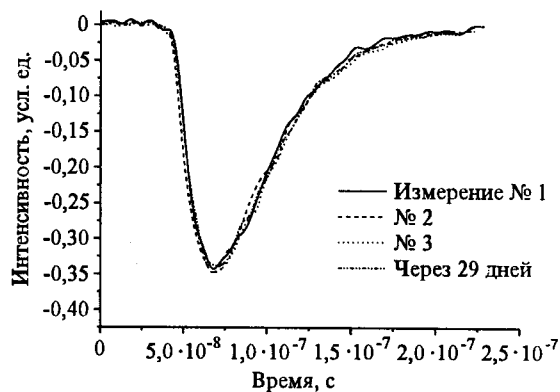


Рис. 5. Стабильность пирена в растворе СКТН ( $P = 10^5$  Па,  $T = 23,2$  °С)

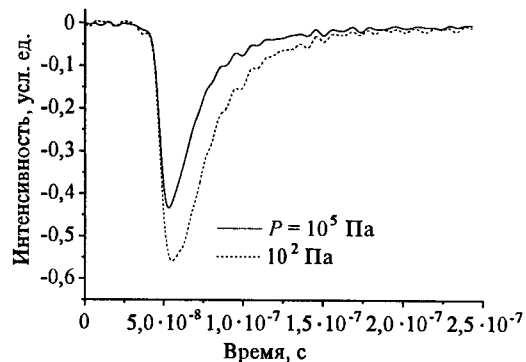


Рис. 6. Кинетика затухания люминесценции пирена в силикагеле

эффективность гашения. Предположение подтверждается следующим экспериментом. В одном образце люминофор наносился на пористую поверхность силикагеля, прокаленного при 200 °С в течение часа, в другом – на непрокаленную. Оказалось, что интенсивность люминесценции выше в образце на непрокаленном силикагеле. Таким образом, при обезвоживании силикагеля интенсивность люминесценции уменьшается. Размер частичек силикагеля заметно влияет не только на качество поверхности покрытия, но

и на чувствительность покрытия к давлению. Покрытие с частицами силикагеля, равными 20 мкм, имело более ровную (гладкую) однородную поверхность, но чувствительность к давлению была ниже. Время отклика для всех образцов составляет 45 нс при  $10^5$  Па и 145 нс при  $10^2$  Па, что существенно меньше, чем для бароиндикаторного покрытия на основе полимерной матрицы.

**Заключение.** Применение эксимерного лазера в качестве источника возбуждения с коротким и мощным импульсом позволило измерить малые времена жизни люминофора, диспергированного в полимерной матрице и нанесенного на пористую подложку. Измерены спектральные характеристики и кинетические параметры тушения люминесценции кислородом бароиндикаторных покрытий, содержащих модифицированный пирен. Проведено сравнение покрытий на полимерной основе и пористой поверхности по интенсивности и времени жизни люминесценции модифицированного пирена. Показано, что люминофоры на пористой поверхности характеризуются существенно меньшими временами жизни по сравнению с полимерными бароиндикаторными покрытиями. Время жизни пирена зависит от давления и типа используемой матрицы. Время жизни пирена, диспергированного в кремнийорганическом полимере, 100 нс при давлении  $10^5$  Па и около 400 нс при давлении  $10^2$  Па. Для бароиндикаторного покрытия на основе силикагеля и окиси алюминия эти времена составляют 45 и 145 нс соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peterson J. I., Fitzgerald V. F. New technique of surface flow visualization based on oxygen quenching of fluorescence // Rev. Sci. Instrum. 1980. **51**, N 5. P. 670.
2. Ардашева М. М., Невский Л. В., Первушин Г. Е. Метод визуализации распределения давления органическими красителями // Материалы 3-й Всесоюз. школы по методам аэрофизического эксперимента. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1982.
3. Мошаров В. Е., Орлов А. А., Петунин А. Н. и др. Исследование распределения давления методом люминесцентных покрытий на поверхности модели в трубе // Тр. ЦИАМ. М.: ЦИАМ, 1988. № 1232.
4. А. с. 775802 СССР. Импульсный газовый лазер /А. Н. Малов. Опубл. 30.10.1980; БИ № 40.
5. Малов А. Н., Ражев А. М. Эксимерный лазер с двумя одновременно возбуждаемыми активными средами // ЖТФ. 1985. **55**, № 4. С. 664.
6. Малов А. Н., Ражев А. М. Эксимерный лазер с двумя активными объемами – эффективная система генератор–усилитель // Квантовая электрон. 1985. **12**, № 11. С. 2269.
7. Troyanovsky I., Sadovskii N., Kuzmin M. et. al. Set of luminescence pressure sensors – LIPS for aerospace research // Sensors and Actuators B. 1993. **11**. P. 201.

*Институт теоретической и прикладной механики СО РАН,  
E-mail: zharkova@itam.nsc.ru*

*Поступила в редакцию  
5 мая 2003 г.*