

УДК 535.372:536.55

## СРАВНЕНИЕ ДВУХ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО СПЕКТРАМ АПКОНВЕРСИОННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ ЭРБИЯ СВИНЦОВО-ФТОРИДНОЙ НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ

В.А. Асеев<sup>a</sup>, Ю.А. Варакса<sup>b</sup>, Е.В. Колобкова<sup>a</sup>, Г.В. Синицын<sup>b</sup>, М.А. Ходасевич<sup>b</sup>, А.С. Ясюкевич<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

<sup>b</sup> Институт физики НАН Беларуси, Минск, 220072, Республика Беларусь

<sup>c</sup> НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, 220013, Республика Беларусь

Адрес для переписки: Aseev@oi.ifmo.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 27.03.15, принята к печати 17.04.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-3-457-462

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Асеев В.А., Варакса Ю.А., Колобкова Е.В., Синицын Г.В., Ходасевич М.А., Ясюкевич А.С. Сравнение двух методов измерения температуры по спектрам апконверсионной флуоресценции активированной ионами эрбия свинцово-фторидной наностеклокерамики // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 3. С. 457–462.

### Аннотация

На примере свинцово-фторидной наностеклокерамики проведено исследование и сравнение двух методов измерения температуры в диапазоне от 317 до 423 К с целью оценки возможности их последующего применения в температурных датчиках. Исследованы метод измерения температуры по регрессии на латентные структуры спектров апконверсионной флуоресценции в фиолетовой, зеленой и красной полосах и метод измерения температуры по отношению интенсивностей двух полос флуоресценции в зеленой области спектра. Показано, что оптимальным, с точки зрения точности измерения температуры, является четырехмерное пространство латентных структур, позволяющее с помощью обучающего набора спектров флуоресценции с шагом 10 К определять температуру выше 340 К с относительной погрешностью не более 0,15%. Метод измерения температуры по отношению интенсивностей двух полос флуоресценции в зеленой области спектра уступает по точности. Существенным преимуществом второго метода является отсутствие зависимости точности от флуктуаций мощности излучения накачки. Для реализации преимуществ первого метода необходимо применение стабилизации уровня накачки. Результаты работы могут быть использованы при создании температурных оптических сенсоров с лучшими эксплуатационными характеристиками (по точности и диапазону измерения) по сравнению с существующими на сегодняшний день датчиками, использующими температурное перераспределение интенсивности люминесценции в близко расположенных полосах или изменение времени затухания люминесценции.

### Ключевые слова

стеклокерамика, апконверсия, эрбий, температура.

### Благодарности

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

## COMPARISON OF TWO TEMPERATURE MEASUREMENT METHODS BY UPCONVERSION FLUORESCENCE SPECTRA OF ERBIUM-DOPED LEAD-FLUORIDE NANO-GLASS-CERAMICS

V.A. Aseev<sup>a</sup>, Yu.A. Varaksa<sup>b</sup>, E.V. Kolobkova<sup>a</sup>, G.V. Sinitsyn<sup>b</sup>, M.A. Khodasevich<sup>b</sup>, A.S. Yasukevich<sup>c</sup>

<sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

<sup>b</sup> Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus

<sup>c</sup> S&R Center of Optical Materials and Technologies BNTU, Minsk, 220013, Belarus

Corresponding author: Aseev@oi.ifmo.ru

### Article info

Received 27.03.15, accepted 17.04.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-3-457-462

Article in Russian

**For citation:** Aseev V.A., Varaksa Yu.A., Kolobkova E.V., Sinitsyn G.V., Khodasevich M.A., Yasukevich A.S. Comparison of two temperature measurement methods by upconversion fluorescence spectra of erbium-doped lead-fluoride nano-glass-ceramics. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 3, pp. 457–462.

**Abstract**

The study and compare of two temperature measurement methods is performed for the case of a lead-fluoride nano-glass-ceramics in the range from 317 to 423 K with a view to their application to temperature sensors. A method of temperature measurement by means of violet, green and red upconversion fluorescence spectra regression on latent structures and a method of temperature measurement by two fluorescence bands intensity ratio in green range are considered. It is shown that a four-dimensional space of latent structures is an optimum one in terms of temperature measurement accuracy. It made possible temperature determining with a relative error not larger than 0.15% at temperatures higher than 340 K by making use of fluorescence spectra training set with the step of 10 K. The method using two green bands fluorescence intensity ratio is inferior by the accuracy. Independence of pump power fluctuations is a significant advantage of the second method. To take advantage of the first method a stabilization of the pump power is necessary. The results of the work can be taken into account while developing optical temperature sensors with a better performance (in relation to accuracy and measurement range) compared to existing ones which utilize temperature redistribution of fluorescence intensities in two closely-spaced bands or temperature dependence of fluorescence lifetime.

**Keywords**

glass-ceramics, upconversion, erbium, temperature.

**Acknowledgements**

This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (Agreement № 14-23-00136).

**Введение**

Апконверсионная флуоресценция активатора, т.е. флуоресценция с длиной волны, меньшей длины волны накачки, продемонстрирована для большинства редкоземельных элементов [1]. Интерес к этому явлению обусловлен возможностью его использования для преобразования частоты оптического излучения в солнечных фотоэлементах [2] и фотовольтаических устройствах [3], дисплеях, сенсорах [4] и других устройствах, в микроскопии биологических объектов [5], а также для лазерной генерации [6, 7]. Актуальным является исследование флуоресценции активаторов в различных материалах, в том числе в наноструктурированных [8, 9]. При этом одной из возможностей применения новых материалов является их использование в качестве активной среды датчиков температуры [4, 10, 11].

Среди материалов для оптических датчиков температуры следует, в первую очередь, упомянуть активированные ионами Er или других редкоземельных элементов среды [12, 13], которые являются широко используемым и активно исследуемым классом лазерно-оптических сред благодаря высокому квантовому выходу флуоресценции, механической прочности и хорошей теплопроводности. Для применения в волоконно-оптических датчиках необходимы материалы, для которых легко осуществляется вытяжка оптического волокна. Такими средами являются стекла и наностеклокерамики, представляющие собой стеклянную матрицу, в объеме которой имеются нанокристаллы. Активированные наностеклокерамики благодаря наличию нанокристаллической фазы потенциально обладают хорошими флуоресцентными свойствами и, подобно стеклам, позволяют осуществлять вытяжку оптического волокна.

В связи с этим представляет интерес исследование спектрально-флуоресцентных свойств наностеклокерамик с целью оценки возможности их последующего применения в температурных датчиках.

Из двух рассматриваемых методов применение регрессии на латентные структуры было впервые предложено нами в [14], а целью настоящей работы является сравнение этого подхода с широко применяемым методом измерения температуры по отношению интенсивностей двух полос флуоресценции эрбия [4, 13].

**Метод измерения температуры по регрессии на латентные структуры спектров апконверсионной флуоресценции**

Рассмотрим метод измерения температуры по спектрам апконверсионной флуоресценции наностеклокерамики, активированной ионами эрбия, с помощью регрессии на латентные структуры широкополосных спектров флуоресценции [14].

В качестве образца была использована прозрачная свинцово-фторидная наностеклокерамика следующего состава:  $30\text{SiO}_2$ ,  $18\text{PbF}_2$ ,  $15\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $29\text{CdF}_2$ ,  $5\text{ZnF}_2$ ,  $2,5\text{YbF}_3$ ,  $0,5\text{ErF}_3$  мол.% [15]. Стеклокерамика была подвергнута вторичной термообработке в течение 10 ч при температуре 793 К. Для накачки стеклокерамики применялся лазерный диод ML-151 («Милон», Россия) с волоконным выводом, генерирующий при токе 1,5 А неполяризованное излучение оптической мощностью 1 Вт, спектр которого имеет сложную структуру с максимумом около 967 нм. Температура образца изменялась и контролировалась с точностью 0,1 К с помощью печи PV10 («Conversion Ltd», Англия) и температурного контроллера TS-200 («Thorlabs», США). Спектры флуоресценции ионов эрбия регистрировались спектрометром S-100 («Солар ЛС», Беларусь) с усреднением по 100 отсчетам длительностью 7 мс в режиме вычитания темнового шума. Флуоресценция была зарегистрирована в трех полосах: фиолетовая в спектральном диапазоне 403,8–414,3 нм с  $^2\text{H}_{9/2}$  уровня энергии иона эрбия, зеленая в диапазоне 517,1–555,2 нм с двух ( $^2\text{H}_{11/2}$  и  $^4\text{S}_{3/2}$ ) уровней и красная в полосе 645,0–670,7 нм с уровня  $^4\text{F}_{9/2}$ . В дальнейшем для многопараметрического анализа использовались только эти три спектральные полосы. Температура стеклокерамики менялась от 317 до 423 К с шагом 2 К. Из 54 спектров флуоресценции 11 с шагом 10 К были отобраны для по-

строения модели (обучающий набор), оставшиеся – для ее тест-валидации (проверочный набор). Таким образом, для анализа использовались две матрицы спектральных данных размерами  $11 \times 284$  и  $43 \times 284$ , где 284 – число отсчетов в каждом спектре. Нами был применен один из многопараметрических методов анализа – регрессия на латентные структуры [16] (partial least squares regression или projection on latent structures – PLS). Это билинейный статистический метод, проецирующий одновременно предикторы (в нашем случае широкополосные спектры флуоресценции) и отклик (температура образца) в новое маломерное пространство латентных переменных. Было определено, что оптимальным с точки зрения предсказания температуры является 4D-пространство латентных структур. На рис. 1, 2 представлены результаты моделирования с применением кросс-валидации обучающей выборки методом исключения единственного спектра. Обучающая выборка обозначена кругами, проверочная – крестиками.

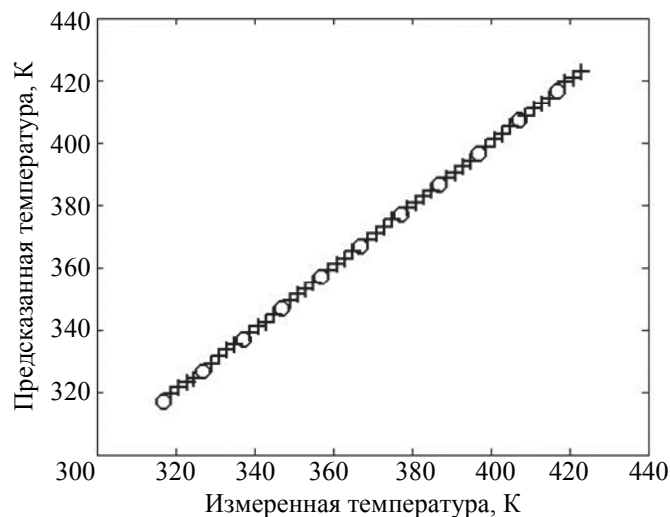


Рис. 1. Соответствие измеренной температуры и температуры, предсказанной с помощью регрессии на латентные структуры (результаты для обучающей выборки спектров обозначены кругами, для проверочной – крестиками)

Для построенной модели параметр  $R^2$ , представляющий собой разность единицы и отношения суммы квадратов разностей предсказанной и известной величин к сумме квадратов разностей известной и средней величин, равен 1,0000 для обучающей выборки и 0,9999 для проверочной. Описываемая моделью дисперсия данных составляет 1,0000 для отклика и 0,9998 для предикторов. Видно, что относительная погрешность предсказанной температуры не превосходит величины 0,15% при температурах выше 340 К (рис. 2). Большая погрешность ( $\leq 0,3\%$ ) при более низких температурах может быть связана с приборной реализацией эксперимента и градиентом температуры в используемой печи.

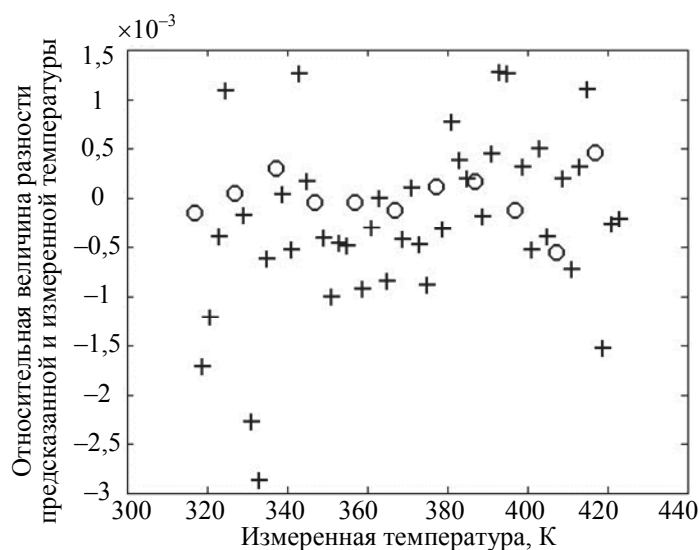


Рис. 2. Относительные остатки (разность между предсказанной и измеренной температурой) в зависимости от последней (результаты для обучающей выборки спектров обозначены кругами, для проверочной – крестиками)

Таким образом, при применении регрессии на латентные структуры к широкополосным спектрам апконверсионной флуоресценции исследуемой наностеклокерамики погрешность измерения температуры не превышает 0,3% в диапазоне 310–340 К и 0,15% в диапазоне 340–420 К.

**Метод измерения температуры по отношению интенсивностей двух полос флуоресценции в зеленой области спектра**

Другим рассмотренным нами методом измерения температуры является определение температурной зависимости величины отношения интенсивностей полос апконверсионной флуоресценции (FIR – fluorescence intensity ratio) с двух ( $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$ ) близко расположенных уровней энергии эрбия [4]. Для FIR-датчиков характерна независимость от флуктуаций уровня накачки, более высокая чувствительность и более простая схемотехника детектирующей электроники по сравнению с датчиками других типов [11]. FIR-датчики не создают электромагнитных помех, могут использоваться в неблагоприятных условиях, например, в устройствах, испытывающих постоянное воздействие сильных электромагнитных полей, в частности, в мощных трансформаторах, а также в химически агрессивных средах.

Для исследования отношения интенсивностей полос флуоресценции выбирались два участка спектров с интенсивностью, превышающей уровень 0,1 от максимума нормированных спектров: 517,6–533,0 нм и 535,4–557,6 нм. На рис. 3 представлено усредненное по пяти измерениям отношение интенсивностей флуоресценции коротковолновой полосы к интенсивности длинноволновой полосы в зависимости от температуры в печи.

Видно, что в рассматриваемом температурном диапазоне полученная экспериментальная зависимость отношения интенсивностей от температуры однозначна и близка к линейной. Такой характер зависимости наиболее удобен для определения температуры.

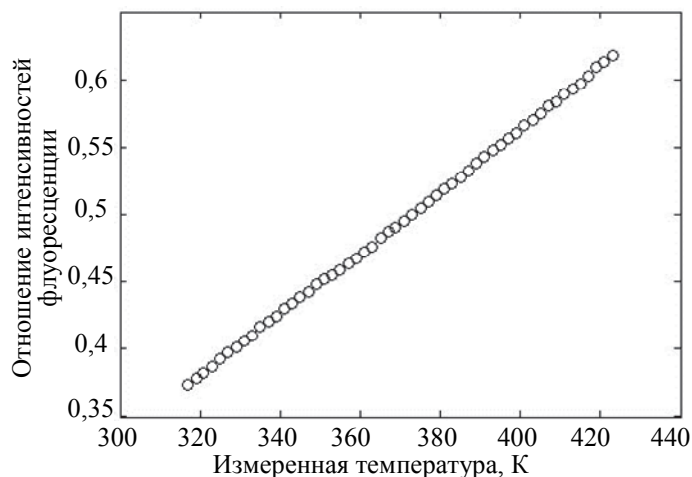


Рис. 3. Отношение интенсивностей двух полос зеленой флуоресценции наностеклокерамики

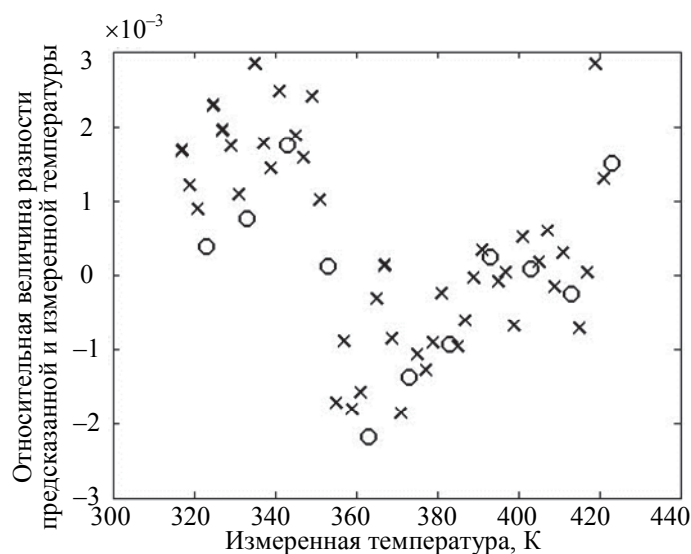


Рис. 4. Относительная разность между предсказанной методом FIR и измеренной температурой в зависимости от последней (кругами обозначены измерения, соответствующие спектрам, использованном для построения аппроксимации, крестиками – результаты аппроксимации)

Для оценки точности измерения температуры данным методом была построена линейная аппроксимация экспериментального отношения интенсивностей методом наименьших квадратов по 11 точкам от 323 К до 423 К с шагом 10 К. С использованием этой аппроксимации по измеренным отношениям интенсивности была найдена предсказанная температура для каждого значения измеренной температуры. Относительные разности измеренной и предсказанной методом FIR-температур показаны на рис. 4. Кружками обозначены измерения, соответствующие спектрам, использованным для построения аппроксимации, крестиками обозначены остальные измерения.

Видно, что, в отличие от предыдущего метода, относительные разности могут превышать 0,15% во всем диапазоне температур, хотя максимальные относительные разности по-прежнему примерно равны 0,3%.

### Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что из двух рассмотренных методов определения температуры регрессия на латентные структуры широкополосных спектров флуоресценции может давать меньшую погрешность, чем измерение температуры по отношению интенсивностей полос апконверсионной флуоресценции. При этом существенным преимуществом второго метода является независимость от флуктуаций уровня накачки. Для реализации преимуществ первого метода необходимо применение стабилизации уровня накачки.

### References

1. Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical Reviews*, 2004, vol. 104, no. 1, pp. 139–173. doi: 10.1021/cr020357g
2. Trupke T., Green M., Würfel P. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light. *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, no. 7, pp. 4117–4122. doi: 10.1063/1.1505677
3. Wu J.-L., Chen F.-C., Chang S.-H., Tan K.-S., Tuan H.-Y. Upconversion effects on the performance of near-infrared laser-driven polymer photovoltaic devices. *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications*, 2012, vol. 13, no. 10, pp. 2104–2108. doi: 10.1016/j.orgel.2012.05.057
4. Maurice E., Monnom G., Ostrowsky D.B., Baxter G.W. High dynamic range temperature point sensor using green fluorescence intensity ratio in erbium-doped silica fiber. *Journal of Lightwave Technology*, 1995, vol. 13, no. 7, pp. 1349–1353. doi: 10.1109/50.400677
5. Kim D.H., Kang J.U. Review: upconversion microscopy for biological applications. In: *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. Eds. A. Mendez-Vilas, J. Diaz. FORMATEX, 2010, vol. 1, pp. 571–582.
6. Scheps R. Upconversion laser processes. *Progress in Quantum Electronics*, 1996, vol. 20, no. 4, pp. 271–358. doi: 10.1016/0079-6727(95)00007-0
7. Toma O., Georgescu S. Competition between green and infrared emission in Er:YLiF<sub>4</sub> upconversion lasers. *Optics Communications*, 2011, vol. 284, no. 1, pp. 388–397. doi: 10.1016/j.optcom.2010.08.065
8. Yu X., Gao M., Li J., Duan L., Cao N., Jiang Z., Hao A., Zhao P., Fan J. Near infrared to visible upconversion emission in Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanoparticles obtained by hydrothermal method. *Journal of Luminescence*, 2014, vol. 154, pp. 111–115. doi: 10.1016/j.jlumin.2014.04.016
9. Chen J., Zhao J.X. Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing. *Sensors*, 2012, vol. 12, no. 3, pp. 2414–2435. doi: 10.3390/s120302414
10. Yang Y., Mi C., Yu F., Su X., Guo C., Li G., Zhang J., Liu L., Liu Y., Li X. Optical thermometry based on the upconversion fluorescence from Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> codoped La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S phosphor. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 7 part A, pp. 9875–9880. doi: 10.1016/j.ceramint.2014.02.081
11. Rai V. Temperature sensors and optical sensors. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2007, vol. 88, no. 2, pp. 297–303. doi: 10.1007/s00340-007-2717-4
12. Vijaya N., Babu P., Venkatramu V., Jayasankar C.K., Leon-Luis S.F., Rodriguez-Mendoza U.R., Martin I.R., Lavin V. Optical characterization of Er<sup>3+</sup>-doped zinc fluorophosphate glasses for optical temperature sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, vol. 186, pp. 156–164. doi: 10.1016/j.snb.2013.05.081
13. Wade S.A., Collins S.F., Baxter G.W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*, 2003, vol. 94, no. 8, pp. 4743–4756. doi: 10.1063/1.1606526
14. Асеев В.А., Варакса Ю.А., Колобкова Е.В., Синицын Г.В., Ходасевич М.А. Применение регрессии на латентные структуры для определения температуры активированных ионами эрбия свинцово-фторидной наностеклокерамики по спектрам апконверсионной флуоресценции [Application of latent structures regression to determine the temperature-activated erbium ions lead fluoride nanosteklokeraamiki by up-conversion fluorescence spectra]. *Оптика и Спектроскопия*, 2015, vol. 118, no. 2, pp. 47–49.
15. Асеев В.А., Клементьева А.В., Никоноров Н.В., Варакса Ю.А., Синицын Г.В., Ходасевич М.А., Колобкова Е.В. Spectral luminescence and information characteristics of transparent lead fluoride nano-

glass-ceramics doped with erbium ions. *Optics and Spectroscopy*, 2010, vol. 108, no. 5, pp. 720–727. doi: 10.1134/S0030400X10050097

16. Abdi H. Partial least squares regression and projection on latent structure regression (PLS Regression). *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 97–106. doi: 10.1002/wics.51

- Асеев Владимир Анатольевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Aseev@oi.ifmo.ru
- Варакса Юрий Анатольевич** – научный сотрудник, Институт физики НАН Беларуси, Минск, 220072, Республика Беларусь, y.varaxa@ifanbel.bas-net.by
- Колобкова Елена Вячеславовна** – доктор химических наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Kolobok106@rambler.ru
- Синицын Георгий Владимирович** – кандидат физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Институт физики НАН Беларуси, Минск, 220072, Республика Беларусь, m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by
- Ходасевич Михаил Александрович** – кандидат физ.-мат. наук, заместитель заведующего лабораторией, Институт физики НАН Беларуси, Минск, 220072, Республика Беларусь, m.khodasevich@dragon.bas-net.by
- Ясюкевич Анатолий Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, 220013, Республика Беларусь, anamol@bntu.by
- Vladimir A. Aseev** – PhD, Associate professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Aseev@oi.ifmo.ru
- Yury A. Varaksa** – scientific researcher, Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus, y.varaxa@ifanbel.bas-net.by
- Elena V. Kolobkova** – D.Sc., Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Kolobok106@rambler.ru
- Georgiy V. Sinitsyn** – PhD, Head of Laboratory, Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus, m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by
- Mikhail A. Khodasevich** – PhD, Deputy Head of Laboratory, Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus, m.khodasevich@dragon.bas-net.by
- Anatoly S. Yasukevich** – PhD, Associate professor, S&R Center of Optical Materials and Technologies BNTU, Minsk, 220013, Belarus, anamol@bntu.by