

Допированные эрбием и иттербием германатные стекла для многопараметрической калибровки температуры по спектрам апконверсионной флуоресценции

В.А. Асеев¹, Д.А. Борисевич², М.А. Ходасевич²

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Россия

² Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

E-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Допированные германатные стекла имеют большой практический потенциал для использования в качестве чувствительных элементов оптических апконверсионных датчиков температуры вследствие более высокой эффективности преобразования энергии по сравнению с силикатными стеклами и на два порядка величины меньшего времени жизни промежуточного ($^4I_{11/2}$) уровня энергии ионов эрбия по сравнению с фосфатными стеклами. Рассмотрим многопараметрическую калибровку температуры по зеленым полосам нормированных спектров апконверсионной флуоресценции эрбия в германатных стеклах, допированных 0.25 мол.% оксида эрбия и 5 мол.% оксида иттербия. Ранее [1] нами было показано, что применение проекции на латентные структуры (PLS – projection to latent structures) [2] к температурной зависимости ненормированных спектров флуоресценции эрбия позволяет достичь лучшей точности калибровки температуры по сравнению с широко распространенным методом отношения интенсивностей флуоресценции с двух температурно связанных уровней (FIR – fluorescence intensity ratio) [3]. В отличие от предыдущих исследований перед проведением многопараметрического моделирования спектры флуоресценции предварительно нормируются на максимум, что позволяет нивелировать преимущество метода FIR, результаты которого не зависят от нестабильности мощности накачки.

Для построения многопараметрических моделей будет использоваться зеленая апконверсионная флуоресценция ионов эрбия в германатных стеклах, синтезированных в системе $\text{GeO}_2\text{-BaO-SrO-TiO}_2$, в части которых оксид стронция был эквимольно замещен на оксиды кальция и магния. При 71 значении температуры в интервале от 330 до 466 К флуоресценция в диапазоне длин волн 512–565 нм регистрировалась спектрометром S100 («Солар ЛС», Беларусь). Средний шаг по температуре – около 1,9 К при точности 0,1 К, среднее разрешение спектрометра – 1 нм, спектральный шаг – около 0,3 нм. Матрицы спектральных данных каждого исследуемого образца первоначально имели размеры 71 (число измерений при различных температурах) на 201 (число

спектральных отсчетов). К ним был применен метод главных компонент (PCA – principal component analysis) [4] для поиска выбросов и построения зависимости счетов в первую главную компоненту от температуры, иерархический кластерный анализ в пространстве первой главной компоненты для формирования обучающей и проверочной выборок, PLS для определения минимальной ширины спектрального окна при предварительной калибровке температуры и поиск комбинации сдвигающихся окон в интервальной PLS (scmwiPLS – searching combination of moving windows interval PLS) [5] для окончательной калибровки температуры.

Полученная в результате применения многопараметрических методов анализа данных зависимость предсказанной температуры от измеренной и использованные при моделировании спектральные окна на фоне типичного спектра зеленой апконверсионной флуоресценции стекла $60 \text{ GeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 10 \text{ SrO} - 10 \text{ TiO}_2$ представлены на рисунках 1 и 2, соответственно.

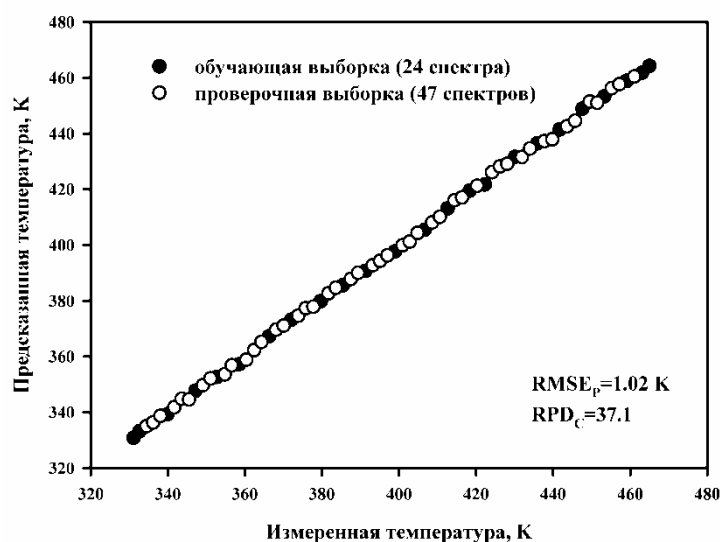


Рис. 1. Соотношение между температурой, предсказанной с помощью метода поиска комбинации сдвигающихся окон в интервальной проекции на латентные структуры по спектрам флуоресценции образца $60 \text{ GeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 10 \text{ SrO} - 10 \text{ TiO}_2$, и измеренной температурой

В качестве критериев качества многопараметрических моделей были применены среднеквадратичная ошибка калибровки температуры RMSE_p , остаточное отклонение предсказания RPD_c (отношение RMSE_p и среднеквадратичного отклонения температуры в проверочной выборке) и относительная ошибка предсказания, значения которых приведены для всех исследуемых образцов в таблице.

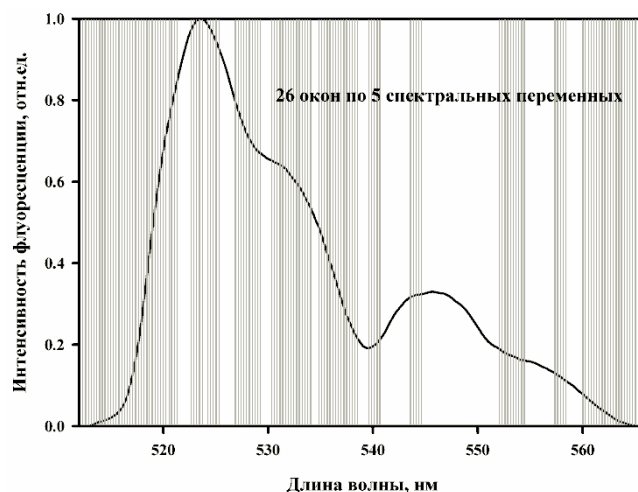


Рис. 2. 26 интервалов (130 переменных) в спектрах флуоресценции образца $60 \text{ GeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 10 \text{ SrO} - 10 \text{ TiO}_2$, калибровка температуры по которым характеризуется минимальной среднеквадратичной ошибкой

Таблица

Параметры качества калибровки температуры

Состав стекла	Параметры	RMSE _p , К	RPD _C	Относительная ошибка, не более %
$60 \text{ GeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 10 \text{ SrO} - 10 \text{ TiO}_2$		1,02	37,1	0,47
$60 \text{ GeO}_2 - 15 \text{ BaO} - 15 \text{ SrO} - 10 \text{ TiO}_2$		1,62	24,4	0,98
$60 \text{ GeO}_2 - 10 \text{ BaO} - 20 \text{ SrO} - 10 \text{ TiO}_2$		2,28	15,5	0,84
$60 \text{ GeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 10 \text{ CaO} - 10 \text{ TiO}_2$		1,11	34,2	0,84
$60 \text{ GeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 10 \text{ MgO} - 10 \text{ TiO}_2$		1,08	33,1	0,65
$60 \text{ GeO}_2 - 0 \text{ BaO} - 10 \text{ SrO} - 10 \text{ CaO} - 10 \text{ TiO}_2$		0,79	46,4	0,59
$60 \text{ GeO}_2 - 10 \text{ SrO} - 20 \text{ CaO} - 10 \text{ TiO}_2$		1,61	20,9	1,03

На основании всех трех критериев качества можно сделать вывод, что допированные эрбием и иттербием образцы германатных стекол $60 \text{ GeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 10 \text{ SrO} - 10 \text{ TiO}_2$, $60 \text{ GeO}_2 - 10 \text{ BaO} - 10 \text{ SrO} - 10 \text{ CaO} - 10 \text{ TiO}_2$ и $60 \text{ GeO}_2 - 20 \text{ BaO} - 10 \text{ MgO} - 10 \text{ TiO}_2$ являются наиболее подходящими для применения в качестве чувствительных элементов флуоресцентных датчиков температуры.

1. Асеев В.А., Варакса Ю.А., Колобкова Е.В. и др. // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. С. 760–762.
2. Geladi P., Kowalski B. // Analyt. Chim. Acta. 1986. V. 185. P. 1–17.
3. Wade S.A., Collins S.F., Baxter G.W. // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 4743–4756.
4. Esbensen K.H., Geladi P. // Comprehensive Chemometrics. 2009. V. 2. P. 211–226.
5. Khodasevich M.A., Aseev V.A. // Optics and Spectroscopy. 2018. V. 124. P. 748–752.