

## Ратиометрическая и многопараметрическая термометрия по спектрам возбуждения флуоресценции $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$

И. Е. Колесников<sup>1)</sup>, Д. А. Королько<sup>2)</sup>, Д. В. Мамонова<sup>1)</sup>, А. А. Филистович<sup>3)</sup>,  
М. А. Ходасевич<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия,

<sup>2)</sup> Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
e-mail: [m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by](mailto:m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by)

<sup>3)</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Многопараметрический метод главных компонент значительно повышает относительную чувствительность калибровки температуры в диапазоне 303–423 К по спектрам возбуждения флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  в интервале 280–480 нм по сравнению с ратиометрической термометрией при использовании измерений на длинах волн пиков поглощения  $\text{Eu}^{3+}$  и пика полосы переноса заряда в  $\text{VO}_4^{3-}$ .

**Ключевые слова:** ратиометрическая термометрия; спектр возбуждения флуоресценции; метод главных компонент.

## Ratiometric and multivariate thermometry based on fluorescence excitation spectra of $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$

I. E. Kolesnikov<sup>1)</sup>, D. A. Korolko<sup>2)</sup>, D. V. Mamonova<sup>1)</sup>, A. A. Filistovich<sup>3)</sup>,  
M. A. Khodasevich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> St. Petersburg University, St. Petersburg, Russia,

<sup>2)</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,  
e-mail: [m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by](mailto:m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by)

<sup>3)</sup> Belarusian State University, Minsk, Belarus

The multivariate principal component analysis significantly increases the relative sensitivity of temperature calibration in the range 303–423 K from the fluorescence excitation spectra of  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  in the interval 280–480 nm compared to ratiometric thermometry using measurements at the wavelengths of the  $\text{Eu}^{3+}$  absorption peaks and transfer bands charge peak in  $\text{VO}_4^{3-}$ .

**Keywords:** radiometric thermometry; fluorescence excitation spectrum; principal component analysis.

### Введение

Температура пропорциональна средней кинетической энергии частиц рассматриваемого объекта и является наиболее часто измеряемой характеристикой во всех отраслях человеческой деятельности – от космоса до микроэлектроники, от различных отраслей промышленности до медицины. Контактные термометры могут искажать температуру и ее пространственное распределение в небольших объектах. Бесконтактная флуоресцентная термометрия свободна от этого недостатка и пригодна для проведения измерений с высоким временным и пространственным разрешением в сложных условиях окружающей среды. В качестве термочувствительных параметров используются интенсивность излучения одиночного перехода

активатора, соотношение интенсивностей двух полос излучения, спектральное положение или ширина полосы излучения, время затухания или поляризация флуоресценции. За счет сочетания нескольких параметров может быть улучшена надежность измерений и расширен рабочий диапазон температур [1]. Такой подход нуждается в выборе набора используемых термометрических параметров и построения по ним калибровки. Но вся информация о температуре уже содержится в измеренных спектрах флуоресценции. Извлечение из спектров параметров, по которым будет проводиться калибровка температуры, может быть заменено применением многопараметрических методов. Целью многопараметрического метода главных компонент (principal component analysis – PCA [2]) является построение маломерного пространства линейных комбинаций спектральных переменных, которое описывает максимум наблюдаемой при изменении температуры дисперсии спектров флуоресценции. На данный момент проведено лишь несколько работ, в которых для флуоресцентной термометрии применялись многопараметрические методы (см., например, [3, 4]).

## 1. Эксперимент

В этой работе представлены результаты сравнения ратиометрической (по отношению интенсивностей флуоресценции на одной длине волны при возбуждении на двух длинах волн) и многопараметрической калибровки температуры по спектрам возбуждения флуоресценции активированных  $\text{Eu}^{3+}$  нанопорошков  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ . Ванадаты являются перспективными материалами в качестве кристаллической основы для активации лантаноидами для получения интенсивного излучения. В данной работе более подробно опишем применение метода PCA к спектрам возбуждения флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  6 ат.%. Спектры измерялись с помощью флуоресцентного спектрометра Fluorolog-3 (HORIBA Jobin Yvon), оснащенного ксеноновой лампой мощностью 450 Вт, при использовании системы контроля температуры Linkam THMS 600 и контроллера ThorLabs TC200, которые поддерживали температуру образца с точностью не хуже 0,1 °С. Для достижения термодинамического равновесия интервал ожидания перед измерением составлял 5 минут.

Спектры возбуждения флуоресценции  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$  показаны на рис. 1. Они состоят из демонстрирующей красный сдвиг с ростом температуры (пик смещается с 320 нм при 303 К до 330 нм при 423 К) широкой ультрафиолетовой полосы переноса заряда в  $\text{VO}_4^{3-}$  и узких более длинноволновых линий, соответствующих переходам ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Две наиболее интенсивных из них соответствуют переходам  ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{L}_6$  (длина волны 393 нм) и  ${}^7\text{F}_0\text{--}{}^5\text{D}_2$  (464 нм).

## 2. Методы и результаты

Для применения метода PCA спектры возбуждения флуоресценции были собраны в матрицу  $X$  размерами  $61 \times 201$ , где 61 – количество объектов (спектры, измеренные при повышении температуры от 303 до 423 К с шагом 2 К), 201 – количество переменных (длины волн в диапазоне 280–480 нм с шагом 1 нм). PCA основан на предположении, что изменения в исследуемом объекте характеризуются дисперсией спектров. PCA преобразует исходное пространство спектральных

переменных в маломерное пространство ортогональных главных компонент, которые представляют собой линейную комбинацию спектральных переменных и описывают дисперсию спектров в порядке убывания:

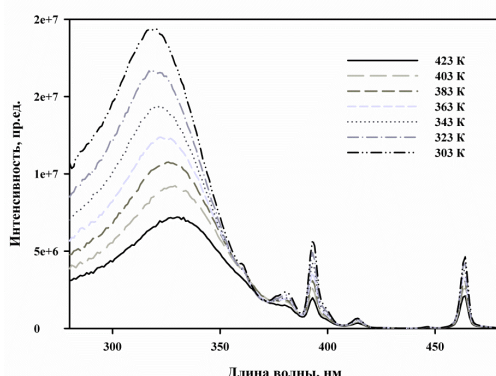


Рис. 1. Спектры возбуждения флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  6 ат.% в зависимости от температуры (длина волны испускания – 615 нм)

$$X = t_1 p_1^T + \dots + t_a p_a^T + \dots + t_A p_A^T + E = TP^T + E.$$

Здесь  $T$ ,  $P$  и  $E$  – матрицы счетов, нагрузок и остатков;  $a = 1, \dots, A$  – индекс главных компонент;  $A$  – количество используемых главных компонент. Важным свойством нагрузок является их ортонормированность ( $p_m^T p_n = 0$ , для  $m \neq n$ , и  $p_m^T p_m = 1$ ). Счета ортогональны ( $t_m^T t_n = 0$  для  $m \neq n$ ).  $T^T T = \text{diag}\{\lambda_1, \dots, \lambda_A\}$ ,  $\lambda_1 > \dots > \lambda_A$ . Параметр  $\lambda_i^2$  характеризует часть дисперсии  $X$ , объясняемую  $i$ -ой главной компонентой.  $A$  определяется зависимостью общей объясненной дисперсией  $X$  от количества главных компонент. Выбором величины  $A$  задается уменьшение размерности пространства представления многопараметрических данных. Для спектров возбуждения флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  6 ат.% эта зависимость представлена на рис. 2, а.

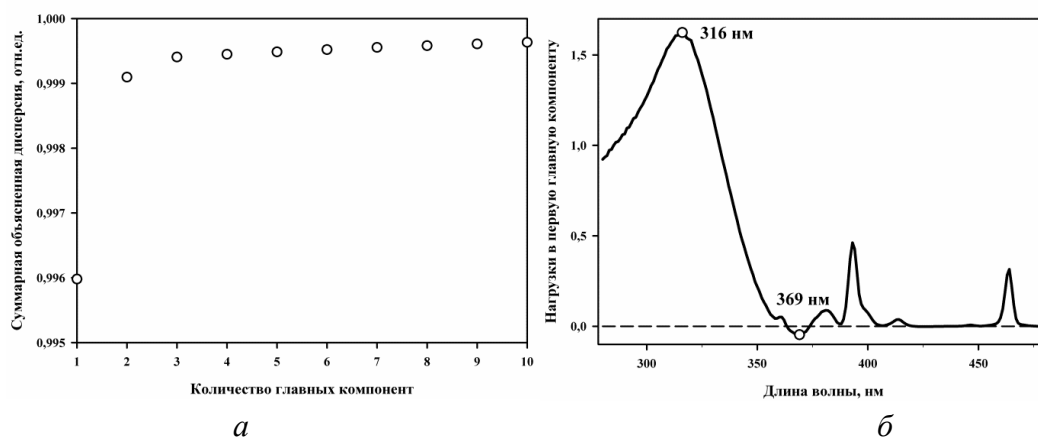


Рис. 2. Суммарная объясненная дисперсия спектров возбуждения флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  6 ат.% в зависимости от количества рассматриваемых главных компонент (а) и спектр нагрузок в первую главную компоненту температурной зависимости возбуждения флуоресценции (б)

Видно, что 99,6 % дисперсии спектров описывается уже первой главной компонентой, что подтверждает наблюдаемую зависимость спектров возбуждения при

изменении одного параметра – температуры. В дальнейшем будет рассматриваться одномерное пространство первой главной компоненты. Первый предлагаемый способ применения метода PCA для калибровки температуры находит спектральные переменные, использование которых для ратиометрической термометрии по отношению интенсивности флуоресценции на длине волны 615 нм при возбуждении на двух длинах волн обеспечивает максимальную относительную чувствительность измерения. Для этого необходимо рассмотреть спектр нагрузок в первую главную компоненту. Величина нагрузки показывает вклад спектральной переменной в главную компоненту. На рис. 2, б, где представлен спектр нагрузок в первую главную компоненту спектров возбуждения флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  6 ат.%, видно, что максимальный положительный вклад в первую главную компоненту вносит спектральная переменная на длине волны 316 нм, а максимальный отрицательный – 369 нм. Следовательно, интенсивность возбуждения в зависимости от температуры на длине волны 316 нм максимально падает, а на длине волны 369 нм – максимально растет. Использование интенсивностей на выбранных таким образом длинах волн для ратиометрической термометрии будет характеризоваться максимальной относительной чувствительностью среди всех остальных пар длин волн.

На рис. 3, а представлены температурные зависимости трех отношений интенсивностей флуоресценции:  $\text{FIR}_1=I_{393\text{нм}}/I_{325\text{нм}}$ ,  $\text{FIR}_2=I_{464\text{нм}}/I_{325\text{нм}}$  и  $\text{FIR}_3=I_{369\text{нм}}/I_{316\text{нм}}$ , где длина волны возбуждения 325 нм соответствует середине диапазона перестройки пика полосы переноса заряда в температурном интервале от 303 до 423 К. Определенная по аппроксимирующим двойным экспоненциальным зависимостям относительная чувствительность  $S_r = |d\Lambda/dT|/\Lambda$  ратиометрической термометрии представлена на рис. 3, б. Здесь  $\Lambda$  – зависящий от температуры параметр. Видно, что применение метода PCA для выбора длин волн нахождения отношения интенсивностей флуоресценции позволяет существенно повысить чувствительность ратиометрической термометрии по сравнению с выбором длин волн возбуждения исходя из физических представлений.

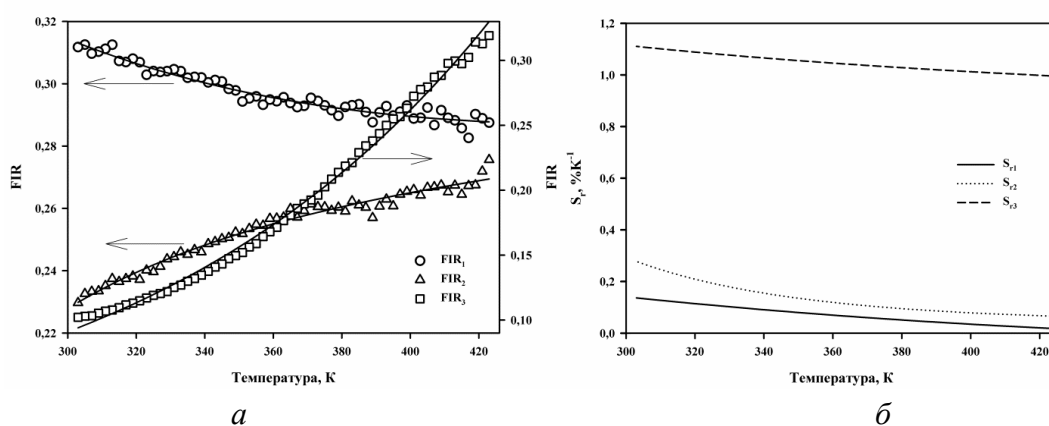


Рис. 3. Температурные зависимости отношений интенсивностей флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  (а) и относительной чувствительности калибровки температуры (б) при возбуждении на длинах волн 393 и 325 нм (1), 464 и 325 нм (2) и 369 и 316 нм (3)

На рис. 4, *а* представлена зависимость счетов в первую главную компоненту спектров возбуждения флуоресценции от температуры и аппроксимирующая ее двойная экспоненциальная кривая. Можно отметить высокое качество калибровочной зависимости. На рис. 4, *б* показаны определенная по аппроксимирующей кривой относительная чувствительность многопараметрической калибровки температуры методом PCA в сравнении с чувствительностью отношения интенсивностей флуоресценции при возбуждении на оптимальных длинах волн 369 и 316 нм. Для метода PCA зависящим от температуры параметром является счет в первую главную компоненту. Так как зависимость на рис. 4, *а* проходит через 0, корректное сравнение относительной чувствительности может быть проведено на краях исследуемого температурного диапазона. Для PCA  $S_r$  равна 1,5 %K<sup>-1</sup> при 423 К и 2,3 %K<sup>-1</sup> при 303 К, что в полтора и два раза превышает соответствующие величины чувствительности ратиометрической термометрии по оптимальным длинам волн.

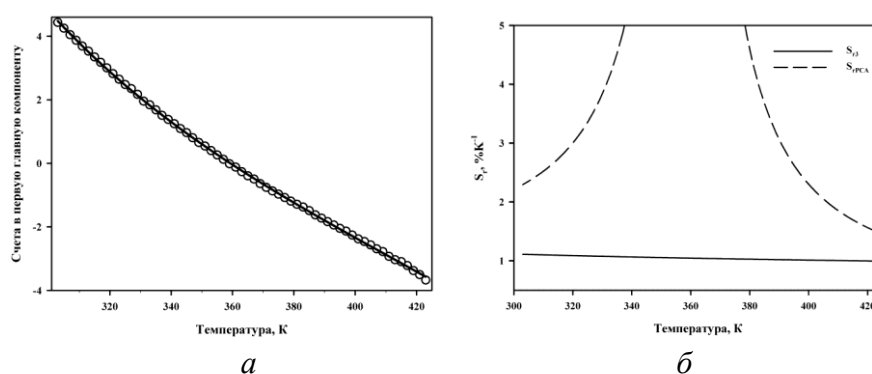


Рис. 4. Зависимость счетов в первую главную компоненту спектров возбуждения флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  6 ат. % от температуры (*а*) и чувствительности калибровки температуры методом PCA и ратиометрической термометрии по отношению интенсивностей флуоресценции при возбуждении на длинах волн 369 и 316 нм (*б*)

## Заключение

Таким образом, применение метода PCA позволяет значительно повысить относительную чувствительность ратиометрической термометрии по спектрам возбуждения флуоресценции  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  за счет определения оптимальных длин волн по сравнению с их физически обоснованным выбором и существенно превзойти ее с помощью многопараметрической термометрии.

## Библиографические ссылки

1. Multimode luminescence thermometry based on emission and excitation spectra / I. E. Kolesnikov [et al.] // *Journal of Luminescence*. 2021. Vol. 231. P. 117828.
2. Bro R., Smilde A. K. Principal component analysis // *Analytical Methods*. 2014. Vol. 6. P. 2812–2831.
3. Babkina A. N. Temperature measurements using a projection to latent structures of fluorescence spectra of potassium–aluminum borate glasses with copper-containing molecular clusters / A. N. Babkina, M. A. Khodasevich, P. S. Shirshnev // *Optics and Spectroscopy*. 2017. Vol. 122. P. 214–218.
4. Less is more: dimensionality reduction as a general strategy for more precise luminescence thermometry / E. Ximendes [et al.] // *Light: Science & Applications*. 2022. Vol. 237.