

Многопараметрическая калибровка температуры по спектрам флуоресценции 5%Yb³⁺, 0.1%Ho³⁺:95MgCaSrBaYAl₂F₁₄-5Ba(PO₃)₂

С. П. Апанасевич¹⁾, П. С. Колодочка^{1, 3)}, Д. А. Королько¹⁾,
П. А. Куликовская^{1, 3)}, Е. В. Колобкова²⁾, И. А. Ходасевич¹⁾, М. А. Ходасевич¹⁾

¹⁾ Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

²⁾ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³⁾ Университет НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Методы машинного обучения применены для калибровки температуры по спектрам ап-конверсионной флуоресценции Ho³⁺ в стекле 5%Yb³⁺, 0.1%Ho³⁺:95MgCaSrBaYAl₂F₁₄-5Ba(PO₃)₂ в диапазонах длин волн 505–560 нм и 605–670 нм для интервала температур от 30 до 105 °С. Полученные величины абсолютной чувствительности 0,021 K⁻¹ и неопределенности 0,11 К существенно превышают характеристики традиционно применяемого ратиометрического метода.

Ключевые слова: флуоресцентная термометрия, метод главных компонент, метод частичных наименьших квадратов.

Multivariate temperature calibration based on fluorescence spectra of 5%Yb³⁺, 0.1%Ho³⁺:95MgCaSrBaYAl₂F₁₄-5Ba(PO₃)₂

S. P. Apanasevich¹⁾, P. S. Kolodochka^{1, 3)}, D. A. Korolko¹⁾, P. A. Kulikovskaya^{1, 3)},
E. V. Kolobkova²⁾, I. A. Khodasevich¹⁾, M. A. Khodasevich¹⁾

¹⁾ B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

²⁾ ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

³⁾ University of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Machine learning methods are applied to calibrate the temperature based on the spectra of Ho³⁺ upconversion fluorescence in glass 5%Yb³⁺, 0.1%Ho³⁺:95MgCaSrBaYAl₂F₁₄-5Ba(PO₃)₂ in the wavelength ranges 505-560 nm and 605-670 nm for the temperatures from 30 to 105 °C. The obtained values of absolute sensitivity of 0.021 K⁻¹ and uncertainty of 0.11 K significantly exceed the characteristics of the traditionally used ratiometric method.

Keywords: fluorescence thermometry, principal component analysis, partial least squares.

Измерение температуры – одной из семи фундаментальных физических величин в международной системе единиц – широко практикуется в промышленности, медицине, сельском хозяйстве, научных исследованиях и других областях. Из оптических явлений в термометрах используются флуоресценция [1], комбинационное рассеяние [2], интерферометрия [3] и другие. Наиболее распространен оптический бесконтактный метод калибровки температуры, основанный на определении отношения интенсивности флуоресценции (fluorescence intensity ratio – FIR) [4] на двух длинах волн или в двух спектральных интервалах и обладающий высокими точностью и пространственным разрешением, быстрым откликом, широким температурным диапазоном и нечувствительностью к электромагнитным помехам.

Материалы, активированные обладающими свойством ап-конверсионной флуоресценции редкоземельными ионами (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}), которые преобразовывают излучение ближнего инфракрасного диапазона в фотоны видимого/ультрафиолетового диапазона, привлекают большое внимание в флуоресцентной термометрии [5]. Среди них наиболее изучены среды, активированные Er^{3+} , который демонстрирует две интенсивные полосы зеленой флуоресценции, происходящей при переходах с термально связанных уровней энергии $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$ [6]. Перекрытие используемых для калибровки температуры полос ап-конверсионной флуоресценции и узкий зазор между соответствующими энергетическими уровнями ограничивают точность и чувствительность измерений. Задача улучшения указанных характеристик обуславливает важность проведения работ по разработке новых материалов и методов флуоресцентной термометрии.

Среди редкоземельных элементов с ап-конверсионной флуоресценцией наименее изучен Ho^{3+} , характеризующийся низкой эффективностью преобразования излучения накачки с длиной волны 980 нм. Этот недостаток компенсируется дополнительной активацией Yb^{3+} , который служит сенситизатором и значительно увеличивает интенсивность флуоресценции Ho^{3+} [7].

В настоящей работе для флуоресцентной калибровки температуры применяется алюмо-фторидное стекло $95\text{MgCaSrBaYAl}_2\text{F}_{14}-5\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, содержащее 5 моль% ионов Yb^{3+} и 0,1 моль% ионов Ho^{3+} . Возбуждение флуоресценции исследуемого образца осуществлялось излучением диодного лазера непрерывного действия Рута-970 "Милон Лазер" ООО (Россия) с длиной волны вблизи 960 нм. Излучение флуоресценции регистрировалось спектрометром S100 "Солар ЛС" ЗАО (Беларусь) в диапазоне длин волн 190–1100 нм с разрешением около 1 нм в попутном возбуждению направлении после ослабления последнего фильтром. Макет датчика температуры помещался в термошкаф для проведения измерений в области температур 30–105°C. Для обеспечения квазистационарных условий по температуре измерения производились при естественном остывании предварительно нагретого до 120°C термошкафа. Мощность излучения накачки выбиралась для достижения максимума интенсивности флуоресценции около 1500 ед. при комнатной температуре и составляла 250 мВт. Для проведения анализа нормированных спектров флуоресценции Ho^{3+} выбирались представленные на рис. 1 две полосы: 505–560 нм и 605–670 нм.

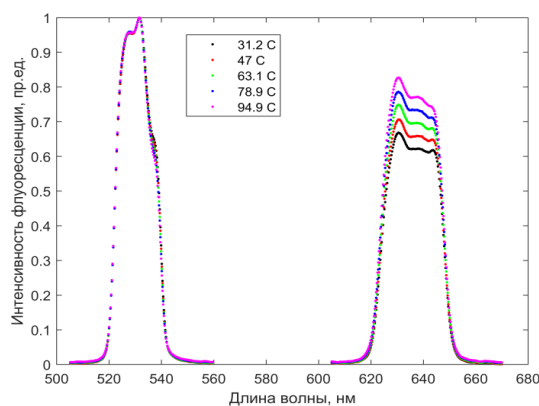


Рис. 1. Спектры флуоресценции исследуемого образца

Для калибровки температуры нами использовались методы машинного обучения [8] – метод главных компонент (principal component analysis – PCA) и метод частичных наименьших квадратов (partial least squares – PLS). В отличие от метода FIR они используют спектральную информацию не на двух длинах волн или достаточно узких спектральных интервалах, а во всем измеренном спектральном диапазоне. Нормировка спектров флуоресценции устраняет чувствительность многопараметрической калибровки к шумам интенсивности излучения накачки аналогично использованию отношения интенсивностей в методе FIR.

Метод PCA в многомерном пространстве спектральных переменных (в данном случае имеются измерения на 452 длинах волн) находит упорядоченное маломерное пространство главных компонент, которые описывают дисперсию анализируемых данных в убывающем порядке. На рис. 2 представлена кумулятивная объясняемая дисперсия для первых 10 главных компонент. Видно, что наблюдаемые изменения спектров флуоресценции описываются одной главной компонентой. Счета $Score1$ – проекции спектров на направление первой главной компоненты – представлены на рис. 3.

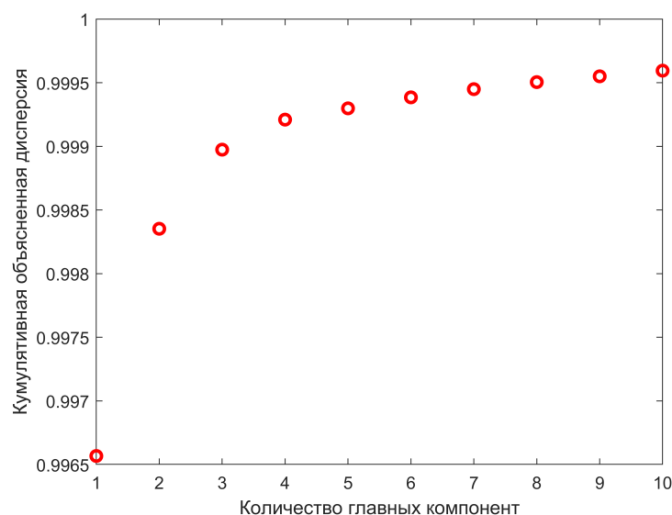


Рис. 2. Зависимость кумулятивной объясненной дисперсии спектров от количества главных компонент в методе PCA

Нахождение всех измерений в пределах 95 % доверительного интервала линейной аппроксимации счетов показывает возможность использовать регрессию на главную компоненту (principal component regression – PCR) в качестве альтернативы методу FIR [9]. Поскольку отсутствие нулевой главной компоненты обязывает осуществлять предварительное центрирование спектров (приравнивание нулю среднего по всем измерениям на каждой длине волны), то при калибровке температуры методом PCR возможно определить только абсолютную чувствительность $S_a = \left(\frac{dScore1}{dT} \right) = 0.021 \text{ K}^{-1}$. Полученная величина существенно превышает абсолютную чувствительность $S_a = \frac{dFIR}{dT} = 0.006 \text{ K}^{-1}$ ратиометрической калибровки температуры по широкополосной флуоресценции исследуемого образца (относительная чувствительность $S_r = \frac{1}{FIR} \left| \frac{dFIR}{dT} \right| = 0.38\% \text{ K}^{-1}$ при 298 K) [10].

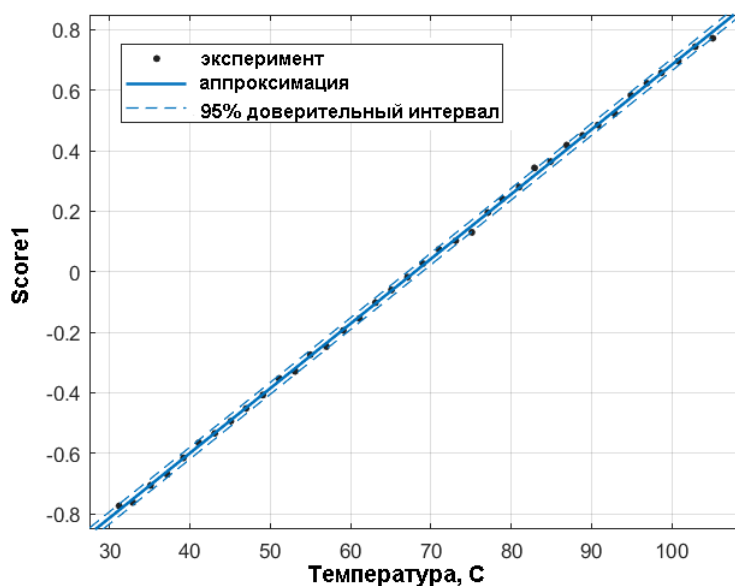


Рис. 3. Зависимость счетов в первую главную компоненту спектров флуоресценции исследуемого образца от температуры

Возможно, более важным показателем калибровки температуры является ее неопределенность $\delta T = \overline{T_{estimation} - T_{real}}$. Для повышения этого параметра был применен более передовой метод анализа многопараметрических данных – PLS, который выбирает маломерное подпространство спектральных переменных, максимально коррелированных с вектором значений температуры. В рассматриваемом случае мультиколлинеарность спектров флуоресценции уменьшается путем применения метода выбора спектральных переменных поиском комбинации движущихся окон оптимальной ширины (searching combination moving window interval PLS – scmwiPLS) [11]. Это приводит к уменьшению δT с 0.17 К для PLS до 0.11 К для scmwiPLS. Эти величины существенно ниже соответствующей характеристики для метода FIR (0.5 К [10]). Определенные методами PLS и scmwiPLS калибровочные зависимости температуры показаны на рис. 4.

Таким образом, рассмотрение применения машинного обучения к спектрам ап-конверсионной флуоресценции Ho^{3+} в алюмофторидном стекле в диапазонах длин волн 505–560 нм и 605–670 нм для интервала температур от 30 до 105°C подтвердило высокий потенциал методов анализа многопараметрических данных для калибровки температуры. Абсолютная чувствительность 0,021 К⁻¹, достигнутая методом главных компонент, и неопределенность температуры 0,11 К, полученная методом частичных наименьших квадратов с поиском комбинации движущихся окон оптимальной ширины, существенно превышают характеристики традиционно применяемого ратиометрического метода. Результаты показывают, что флуоресцентные датчики с многопараметрической калибровкой температуры на основе 5%Yb³⁺, 0.1%Ho³⁺:95MgCaSrBaYAl₂F₁₄-5Ba(PO₃)₂ характеризуются высокой чувствительностью и точностью, позволяющими применять их в промышленности и медицине.

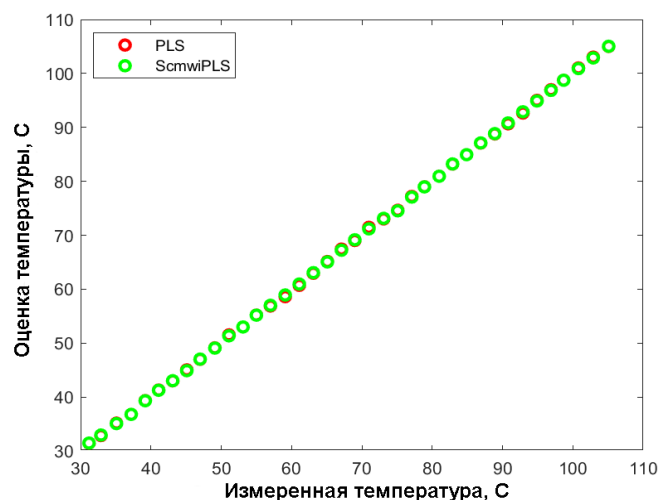


Рис. 4. Калибровочные зависимости температуры, определенные методами PLS и smwiPLS по спектрам флуоресценции исследуемого образца

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке мероприятия 3.1 НТП СГ «Компонент Ф» и задания 1.1 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций».

Библиографические ссылки

1. An ultra-sensitive fluorescence thermometer: $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6: \text{Tm}^{3+}$ phosphor / Yixuan Guo [et al.] // *Ceramics International*. 2025. Vol. 51, iss. 16. Part A. P. 22050–22058.
2. Near-Infrared Multiwavelength Raman Anti-Stokes/Stokes Thermometry of Titanium Dioxide / V. Zani [et al.] // *Chemosensors*. 2024. Vol. 12, iss. 9. Art.ID 191 (1:14).
3. Fast-Response Temperature Sensing Using Dual-Wavelength Differential Cross Multiplication for Interrogating Fiber-Optic Fabry–Pérot Interferometers / C. Lu [et al.] // *IEEE Sensors Journal*. 2025. Vol. 25, No. 6. P. 9633–9640.
4. Thermally enhanced NIR up-conversion fluorescence multimode thermometry based on $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ / Y. Zhang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. 2024. Vol. 12, iss. 21. P. 7588–7595.
5. Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications / A. Nexha [et al.] // *Nanoscale*. 2021. Vol. 13. P. 7913–7987.
6. $\text{Ba}_2\text{LuNbO}_6:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ up-conversion phosphors for dual-mode thermometry based on fluorescence intensity ratio / Y. Chen [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. 2024. Vol. 107, iss. 12. P. 8246–8255.
7. $\text{Yb}, \text{Ho}:(\text{La}_{0.1}\text{Y}_{0.9})_2\text{O}_3$ ceramics for thermometric applications based on the upconversion emission / Y. Pan [et al.] // *Journal of Luminescence*. 2021. Vol. 238. ArtID 118293.
8. A review of machine learning for near-infrared spectroscopy / W. Zhang [et al.] // *Sensors*. 2022. Vol. 22, iss. 24. P. 9764.
9. Quick and accurate optical thermometry based on chemometrics model strategy in $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{TiO}_3:\text{Er}^{3+}$ / L. Yuan [et al.] // *Ceramics International*. 2023. Vol. 49, iss. 16. P. 26786–26793.
10. Fluorophosphate glass for fluorescence thermometry: optimization of holmium and ytterbium ions concentration / A. S. Piotukh [et al.] // *Materials Science: Abstracts of the 12th Intern. Conf. Ulaanbaatar, Mongolia*. 2024. P. 76–77.
11. Multivariate Calibration of the Composition of Low-Alloy Steels Using Preprocessed Low-Resolution Emission Spectra with Spectral Variables Selection / M. V. Belkov [et al.] // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2023. Vol. 90, iss. 2. P. 274–278.