

# Merjenje temperature s fluorescenco

J. Križan,<sup>(1)</sup> I. Bajsić<sup>(2)</sup>, J. Možina<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> AMI d.o.o., Trstenjakova 5; SI-2250 Ptuj

[janez.krizan@gmail.com](mailto:janez.krizan@gmail.com)

<sup>(2)</sup> FAKULTETA ZA STROJNIŠTVO, UL

Aškerčeva c. 6, SI-1000 Ljubljana

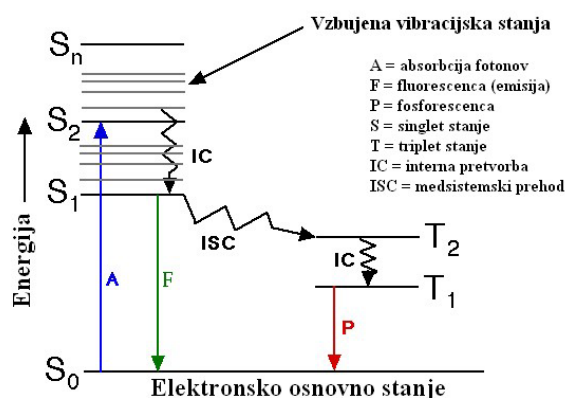
## Fluorescence Temperature Measurement

*This paper shows the experimental design of fluorescence thermometer. Two methods and measurement equipment were developed and tested on the Cr doped YAG crystal. The development was done from crystal growth, development of optical and measurement equipment and software to the end user measurement system.*

### 1 Uvod

Luminescenca je svetloba, ki običajno nastaja pri nizki temperaturi v obliki sevanja hladnega telesa. Vzrok za njen nastanek je lahko kemijska reakcija, električna energija ali napetost znotraj kristala. V našem primeru je obravnavana fotoluminescenca, kjer substanca absorbira fotone in jih nato re-emitira. To lahko označimo kot vzbujanje v višje energijsko stanje in nato povratek v temeljno stanje z emisijo fotonov. Fluorescenca je tak tipičen proces, pri katerem je običajno energija emitiranih fotonov manjša od absorbiranih (valovna dolžina emitirane svetlobe je daljša – premik proti rdeči svetlobi). Potek fluorescence in fosforescence je prikazan v Jablonskijevem energijskem diagramu na sliki 1. Ideja po uporabi fluorescenčnih materialov za merjenje temperature je bila prvič omenjena 1937 med razvojem fluorescenčne svetilke, ko so opazili, da se svetilnost zmanjšuje s temperaturo, [13]. V zadnjih dvajsetih letih se je tehnika uporabe fluorescence močno razširila v povezavi z razvojem optoelektronike. Fluorescenčna spektroskopija je postala močno orodje na področju merilne tehnike, na različnih

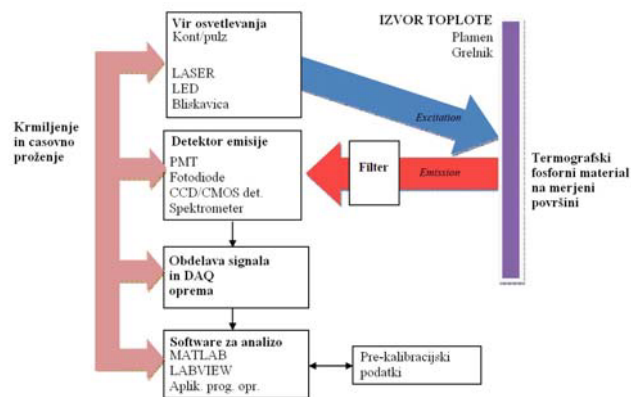
področjih. Pogosto je uporabljena v biomedicini in aeronavtiki, za določanje koncentracije kisika, tlaka, temperature ter celo rakastih celic.



Slika 1: Jablonski energijski diagram,

### 2 Načelo merjenja temperature

Prikaz delovanja merilnega sistema za merjenje temperature na temelju fluorescence je podan na sliki 2.

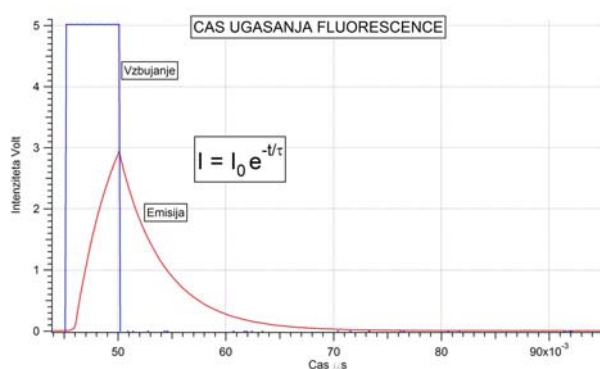


Slika 2: Merilno načelo, [13]

V skladu s prikazom smo izdelali razvojni merilni sistem. Obstajata dva merilna načela, ki temeljita na temperaturnem odzivu termografskega materiala.

## 2.1 Merjenje časa ugašanja

Pri prvem merilnem načelu je uporabljen pulzirajoč vir osvetljevanja. Vsak vzbuja impulz svetlobe povzroči eksponencialno ugašajočo emisijo svetlobe, katere časovna konstanta je temperaturno odvisna. Na sliki 3 je prikazan primer ugašanja fluorescence kristala.



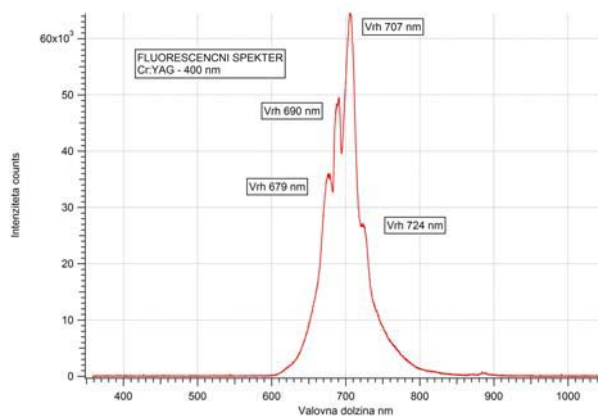
Slika 3: Fluorescenčni odziv

Časi ugašanja fluorescenčnega materiala v temperaturnih aplikacijah so tipično pod 1 ms, zato je potrebna za merjenje odzivnosti oprema s hitrim odzivom. Zelo dobro služi za te namene fotopomnoževalka pa tudi Si PIN fotodiode za enotočkovne meritve. Enačba za čas ugašanja pri enojni eksponencialni krivulji je:

$$y(t) = B + A \cdot e^{-t/\tau} \quad (1)$$

## 2.2 Razmerje vrhov fluorescence - FIR

V drugem primeru se uporablja dvobarvno ali neprekinjeno vzburjanje, meri pa se razmerje intenzitete emisije dveh določenih spektralnih linij, ki sta medsebojno temperaturno odvisni [1], [2], [9]. V tem primeru uporabljamo fluorescenčni material, ki ima več fluorescenčnih vrhov, kot merilni sistem pa spektrometer. Razmerje intenzitete vrhov fluorescence je temperaturno odvisno. Za kristal YAG, ki je dopiran z 0,5 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je temperaturno odvisno razmerje intenzivnosti spektra I724/I707 prikazano na sliki 4.



Slika 4: Spekter fluorescence YAG kristala

## 3 Eksperimentalna oprema

### 3.1 Merilna oprema

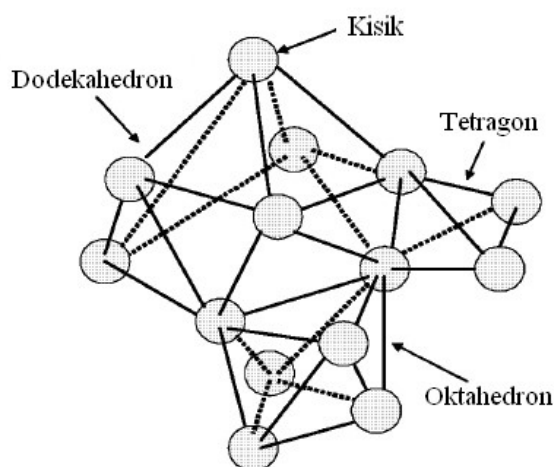
Za preizkuse smo uporabili opremo za merilni sistem za merjenje temperature po metodi časa ugašanja in opremo za merjenje po metodi razmerja fluorescenčnih vrhov.

- vzbuja viri: LED 400 nm, LASER diodni modul 405 nm, in 532 nm,
- detekcija: Si PIN fotodiode z ojačevalnikom THORLABS, PMT HAMAMATSU, Spektrometer USB4000 OceanOptics, optični kabli, konektorji, filtri, leče,
- zajem podatkov: NI USB-6281 DAQ z USB priključkom na PC računalnik,
- programska oprema: NI LabView programska oprema za podporo DAQ, OMNI gonilnik za USB4000, VisualBasic za aplikacijsko programsko opremo,
- analiza in prikaz meritev: Ni LabView in lastna aplikacijska programska oprema v VisualBasic-u

Za snemanje značilnic fosforjev smo uporabili grelni blok s primerjalno temperaturno meritvijo s Pt100 merilno sondo. Uporabili smo optični blok sestavljen iz komponent različnih proizvajalcev (kolimatorji, dihroična zrcala, filtri) in profesionalni optični blok od firme HAMAMATSU A10043 z zrcalom 455 nm.

### 3.2 Merilni kristali

Vsi testirani kristali so bili izdelani po Verneuilovi metodi, ki je primerna predvsem za safirje rubine in špinele. Izdelali smo tudi z redkimi zemljami dopirane YAG in YAP kristale ter aluminatne kristale [13], [3], [9], [10], . Za uporabo v temperaturnih meritvah je mogoče uporabiti tudi praškaste materiale. V nekaterih primerih je praškasti material potreben zaradi nanosa na merilni objekt. V preizkusih smo uporabili različne kristale lastne izdelave. V prispevku so prikazani rezultati za  $\text{Cr}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ali Cr:YAG (Yttrium Aluminium Garnet). Vendar so potekali eksperimenti tudi na drugih kristalih, ki so primerni za temperaturne meritve kot so:  $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$  – RUBIN,  $\text{Cr}^{3+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$  – Cr:ŠPINEL [4],  $\text{Dy}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  – Dy:YAG,  $\text{Cr}^{3+}:\text{YAlO}_3$  – Cr:YAP. Z Disprozijem dopirani YAG je primeren za temperaturne meritve do 1400 °C po eni in drugi metodi. V prispevku je opisana uporaba s kromom dopiranega YAG-a.



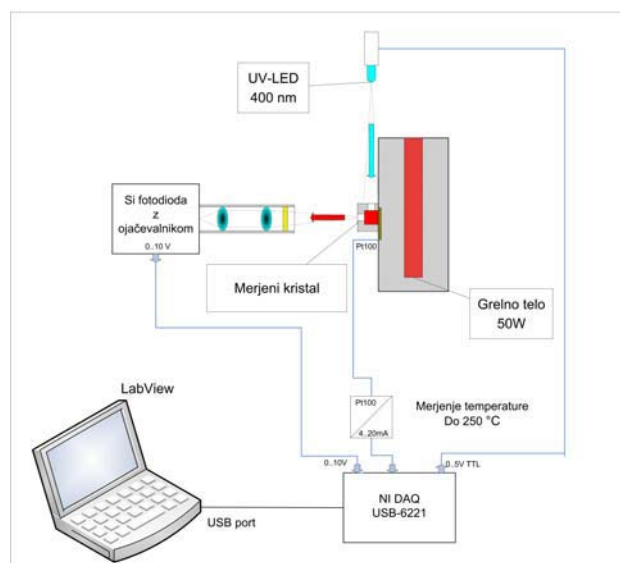
Slika 5: Kristalna struktura granata, [2]

Med številnimi fosforji so granatni kristali eni izmed najbolj uporabnih zaznavalnih materialov, ker omogoča granatna struktura dopiranje z različnimi dopanti. Na sliki 5 je prikazana struktura granatnega kristala. V Cr dopiranem YAG kristalu zasedejo  $\text{Cr}^{3+}$  ioni mesta v oktahedronu. Intenziteta in doba trajanja fluorescence sta pri tem temperaturno odvisni, [2].

### 3.3 Programska oprema

Velik del merilnega sistema je tudi aplikativna programska oprema, ki jo je bilo potrebno izdelati za podporo raziskovalnemu delu. Hkrati je bila razvojna programska oprema osnova za izvedbo samostojnega merilnega sistema. Iz priloženih skic je razvidna tudi končna verzija merilnika temperature na fluorescenčnem načelu delovanja. Večina merilnih funkcij se odvija direktno v spektrometru vključno z obdelavo signalov. Prilagajanje je preko parametriranja iz aplikacijske programske opreme. Omni gonilnik za spektrometer omogoča uporabo teh funkcij iz različnih programskih okolij, tako da smo preizkusili LabView okolje in Visual Basic okolje. V aplikacijski programski opremi je izdelan grafični vmesnik in lineariziranje merilnih rezultatov z uporabo polinomske aproksimacije, katere parametri so posneti v kalibracijskem postopku.

### 3.4 Merilna veriga – čas ugašanja

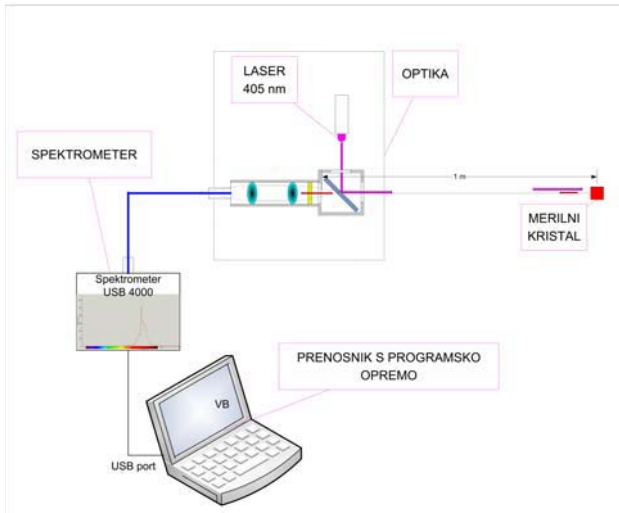


Slika 6: Merjenje časa ugašanja

Proženje osvetljevanja z LED diodo ali laserskim virom ter meritve se izvajajo s pomočjo NI-DAQ opreme. Za meritev emisije smo uporabljali fotodiodo in na večji razdalji fotopomnoževalko, ki je občutljivejša. Vse vrednotenje meritev in prikaz je v LabView programskem okolju.

### 3.5 Merilna veriga – FIR

Merilna veriga je sestavljena iz optičnega bloka z dihroičnim zrcalom in sistemom leč, spektrometra in prenosnega računalnika v katerem je programska oprema za vrednotenje in prikaz meritve. Ta merilni sistem je kompakten in primeren za industrijsko aplikacijo. Omogoča merjenje do razdalje 2 metra z uporabo termografskega fosforja ali kristala.

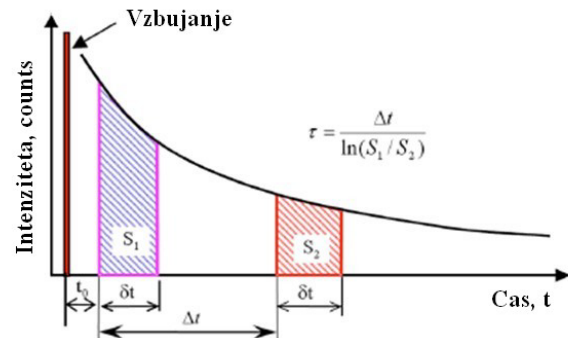


Slika 7: Merilna veriga FIR

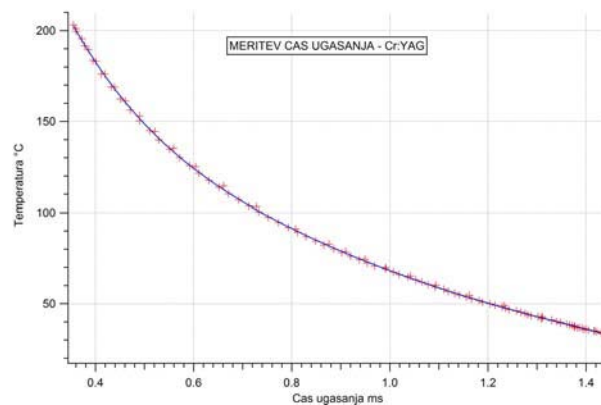
## 4 Merilni sistem in eksperimentalni rezultati

### 4.1 Čas ugašanja

Meritev časa ugašanja smo popisali v časovnem prostoru stanj z relativno enostavnim algoritmom, ki se izvaja v LabView programski opremi. Ta algoritem velja samo za enojno eksponentialno krivuljo. V primeru da ima kristal eksponentialno krivuljo višjega reda (Cr špinel) zahteva določanje časa zahtevnejše algoritme, [6]. Z merilnim sistemom smo posneli temperaturno odvisnost YAG kristala na območju do 200 °C, ki jo lahko dovolj natančno aproksimiramo s polinomom pete stopnje.



Slika 8: Algoritem za določanje časa  $\tau$  [7].



Slika 9: Odvisnost časa ugašanja od temp.

Odvisnost časa ugašanja od temperature lahko opišemo s polinomsko funkcijo oblike:

$$T(x) = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + e \cdot x^4 + f \cdot x^5 \quad (2)$$

V primeru Cr:YAG kristala dopiranega z 0,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so koeficienti polinoma:

$$a = 548,35 \quad b = -1692,5 \quad c = 2784,1$$

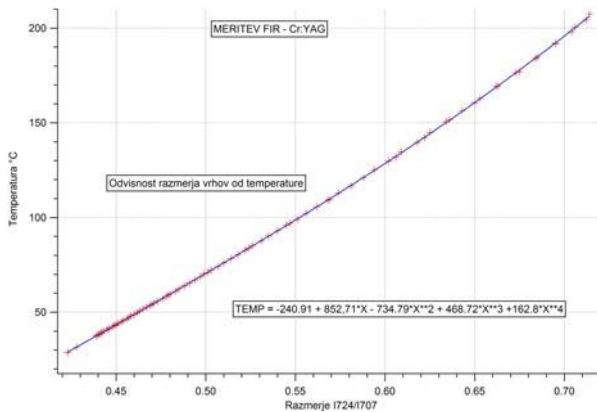
$$d = -2530,6 \quad e = 1179,9 \quad f = -220,92$$

Programska oprema merilnega sistema je izdelana tako, da so koeficienti polinoma parametri, ki definirajo lastnosti merilnega kristala. Na ta način lahko z enim merilnim sistemom uporabljamo različne merilne kristale. Vsak kristal je potrebno pred vgradnjo testirati in posneti njegovo značilnico.

### 4.2 Metoda razmerja vrhov

Pri metodi razmerja vrhov je običajno mogoče uporabiti več kombinacij. Izberemo tako kombinacijo razmerja, ki da največjo občutljivost meritve.





Slika 10: Odvisnost razmerja intenzitete od temperature.

Izbrali smo razmerje intenzitete pri 724 nm in 707 nm. Odvisnost od temperature lahko opišemo s polinomsko funkcijo

$$T(x) = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 \quad (3)$$

V primeru Cr:YAG kristala dopiranega z 0,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so koeficienti polinoma:

$$a = -250,2 \quad b = 941,7 \quad c = -1020,4 \\ d = 840,76$$

V tem primeru je merilna veriga sestavljena iz optičnih elementov in spektrometra, ki ga lahko tako krmilimo s programsko opremo, da izvaja večino operacij. V aplikacijski programski opremi se vrši samo računanje razmerja in izračun izmerjene temperature po zgornjem polinomu ter prikaz merilnega rezultata.

## 5 Sklepne ugotovitve

Začeto eksperimentalno delo je dalo pozitivne rezultate pri razvoju merilne opreme za merjenje temperature s fluorescenco. Izdelana je univerzalna cenovno ugodna prenosna merilna oprema, ki omogoča zelo enostavno prilagoditev na različne tipe dvobarvnih merilnih fosforjev. Merilna oprema je primerna tudi za uporabo na fluorescenčnih premazih, z optičnimi vlakni, [8] in v primeru nano termometrije, [12]. Pri iskanju primernih fluorescenčnih materialov je bil obdelan širok spekter literature s področja lastnosti kristalov [1], [2], [3], [4], [10]. Izdelani so bili lastni kristali po Verneuilovi metodi. Na območju 25

°C do 200 °C je točnost merilnega sistema boljša od ± 0,4 °C. Za višje temperature so primerni kristali dopirani z redkimi zemljami kot naprimer z Dy dopirani YAG [5]. Ta kristal omogoča uporabo metode FIR pri visokih temperaturah. Merilni sistem omogoča uporabo različnih merilnih kristalov za različna temperaturna območja, in različne tipe aplikacij. Fluorescenčna termometrija nam nudi naslednje prednosti pred klasičnimi metodami:

- merjenje in vzbujanje je optično,
- elektromagnetne motnje nimajo vpliva,
- ne rabimo električnih žic na merilnem mestu,
- meritev omogoča poseg v eksplozijsko ogroženo področje,
- možno je meriti fluorescenco na hitro gibajočih delih [5],
- z uporabo fluorescenčnih materialov v nano obliki je možno merjenje temperature na ravneh celic (biokemija, medicina) [12].

## 6 Literatura

- [1] Junko Someya, Chika Nojiri, Hiroaki Aizawa, Tooru Katsumata, Shuji Komuro and Takitaro Morikawa, *Fluorescence Thermometer Application of Cr Doped Spinel Crystals*, SICE-ICASE International Joint Conference 2006 Oct. 18-21, 2006 in Bexco, Busan, Korea.
- [2] Junko Someya, Chika Nojiri, Hiroaki Aizawa, Tooru Katsumata, Shuji Komuro and Takitaro Morikawa, *Fluorescence Thermo-Sensor Sheet Using Cr Doped YA103 Crystals*, SICE-ICASE International Joint Conference 2006 Oct. 18-21, 2006 in Bexco, Busan, Korea.
- [3] Miki Kaneda, Kaoru Orihara, Hiroaki Aizawa, Tooru Katsumata, Shuji Komuro and Takitaro Morikawa, *Thermo-Sensor Based on Peak Intensity Ratio of Photoluminescence from Cr Doped YAG Crystals*, SICE-ICASE International Joint Conference 2006 Oct. 18-21, 2006 in Bexco, Busan, Korea.
- [4] The-Long Phan and Seong-Cho Yu, Manh-Huong Phan, Thomas P. J. Han; *Photoluminescence Properties of Cr<sup>3+</sup>-Doped MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Natural Spinel*, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 45, No. 1, July 2004, pp. 63\_66
- [5] S. W. Allison,\* D. L. Beshears,\*\* M. R. Cates, M. Paranthaman Engineering Technology Division Oak Ridge National Laboratory Knoxville, TN. 37932,

*LED-induced fluorescence diagnostics for turbine and combustion engine thermometry*

- [6] V. C. Fericola, a) L. Rosso, and R. Galleano Istituto di Metrologia "G. olonnetti," CNR, Torino, Italy T. Sun, Z. Y. Zhang, and K. T. V. Grattan b) City University, London EC1V0MB, United Kingdom, *Investigations on exponential lifetime measurements for fluorescence thermometry*, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS VOLUME 71, NUMBER 7 JULY 2000
- [7] De Huang and Hui Hu\* Aerospace Engineering Department, Iowa State University, Ames, Iowa 50011, USA Molecular tagging thermometry for transient temperature mapping within a water droplet OPTICS LETTERS / Vol. 32, No. 24 / December 15, 2007
- [8] Babnik, Aleš, Kobe Andrej, Kuzman Drago, Bajsić Ivan, Možina Janez. *Improved probe geometry for fluorescence-based fibre-optic temperature sensor*. Sensors and Actuators, A. Physical ISSN 0924-4246, [Print ed.], Vol. A 57, pp. 203-207, (1996).
- [9] Maria Cristina Vergara, Measurement of Window Glass Temperature With a Fluorescence Intensity Ratio Optical Fibre Sensor, A thesis for degree of Master of Science, Optical Technology Research Laboratory / School of Electrical Engineering Victoria University 2003,
- [10] William M. Yen Shigeo, Shionoya (Deceased), Hajime Yamamoto, *PHOSPHOR HANDBOOK Second Edition*, CRC Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, an informa business
- [11] A.L. Heyes\_, S. Seefeldt, J.P. Feist; Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement; Optics & Laser Technology 38 (2006) 257–265
- [12] Jaebeom Lee and Nicholas A. Kotov; *Thermometer Design at the Nanoscale*; Department of Chemical Engineering, Materials Science and Engineering, and Biomedical Engineering, University of Michigan, Ann Arbor, MI, 48109, USA
- [13] Ashiq Hussain Khalid\* and Konstantinos Kontis; Thermographic Phosphors for High Temperature Measurements: Principles, Current State of the Art and Recent Applications; *Sensors* 2008, 8, 5673-5744; DOI: 10.3390/s8095673