

В.А. Асеев (С.-Петербург, Россия),  
М.А. Ходасевич (Минск, Беларусь)

## КАЛИБРОВКА ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТОДОМ ИНТЕРВАЛЬНОЙ ПРОЕКЦИИ НА ЛАТЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ НОРМИРОВАННЫХ СПЕКТРОВ АП-КОНВЕРСИОННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ИТТЕРБИЙ-ЭРБИЕВЫХ ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

*Предложен метод калибровки температуры с помощью проекции на латентные структуры по комбинации движущихся окон в нормированных спектрах зеленой ап-конверсионной флуоресценции ионов эрбия в германатных стеклах. Показано существенное уменьшение среднеквадратичной ошибки калибровки температуры по сравнению с однопараметрическим методом и многопараметрическим методом проекции на латентные структуры по всему диапазону зеленой ап-конверсионной флуоресценции. Также как и метод отношения интенсивностей флуоресценции с двух температурно связанных уровней энергии, предложенный метод не требует стабилизированного источника излучения накачки.*

**Ключевые слова:** флуоресценция, ап-конверсия, метод главных компонент, проекция на латентные структуры.

*A method is proposed for temperature calibration using projection to latent structures with searching combination of moving windows in the normalized spectra of green up-conversion fluorescence of erbium ions in germanate glasses. A significant decrease is shown in the root mean square error of temperature calibration as compared with the one-parameter method and the multivariate method of projection to latent structures over the entire range of green up-conversion fluorescence. As well as the fluorescence intensity ratio method with two temperature-related energy levels, the proposed method does not require a stabilized pumping.*

**Keywords:** fluorescence, up-conversion, principal component analysis, projection to latent structures.

Среды, активированные ионами редкоземельных элементов, продолжают вызывать повышенный интерес исследователей в связи с постоянно расширяющейся сферой их применения в различных областях науки

и техники в качестве люминофоров солнечных батарей, белых свето-излучающих диодов, активных сред для волоконных лазеров и усилителей, мини- и микрочипов лазеров и чувствительных элементов для датчиков. На сегодняшний день сохраняет актуальность задача преобразования длинноволнового излучения в коротковолновое, в частности, из инфракрасной области спектра в видимую. Одним из способов решения такой задачи является применение ап-конверсионных материалов, в частности, иттербий-эрбиевых германатных стекол, характеризующихся высокой эффективностью преобразования по сравнению с силикатными стеклами. Поэтому исследуемые стекла могут использоваться при создании чувствительных элементов оптических датчиков температуры, основывающихся на эффекте ап-конверсии.

В настоящее время широко распространен метод калибровки температуры по отношению интенсивностей флуоресценции (FIR – fluorescence intensity ratio) [1] ионов редкоземельных элементов с двух температурно связанных уровней. Для ионов эрбия это уровни  ${}^2H_{11/2}$  и  ${}^4S_{3/2}$ , ап-конверсионная флуоресценция при переходах с которых лежит в зеленой области спектра. Ранее [2] нами было показано, что применение проекции на латентные структуры (PLS – projection to latent structures) [3] к температурной зависимости спектров зеленой ап-конверсионной флуоресценции эрбия позволяет достичь лучшей точности калибровки температуры по сравнению с методом FIR. В настоящей работе рассмотрим калибровку температуры методом интервальной проекции на латентные структуры нормированных спектров флуоресценции иттербий-эрбиевых германатных стекол.

Германатные бесщелочные стекла на основе элементов II группы и титана, синтезированные в системе  $GeO_2$ -BaO-SrO-TiO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, были изготовлены в Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики. Возбуждение зеленой и красной ап-конверсионной флуоресценции осуществлялось неполяризованным излучением лазерного диода ML-151 («Милон», Россия) мощностью 850 мВт с максимумом спектра около 970 нм. Спектры флуоресценции в зеленой области спектра (красная в оптической схеме на проход поглощалась отрезающим излучение накачки светофильтром СЗС-22) регистрировались спектрометром S100 («Солар ЛС», Беларусь) в диапазоне 512–565 нм, который содержит 201 отсчет (среднее разрешение около 1 нм, шаг менее 0,3 нм), при 71 разных значениях температуры, понижавшейся от 465 до 331 К с шагом 2 К и контролировавшейся с точностью 0,1 К с помощью печи PV10 («Conversion Ltd», Англия) и температурного контроллера TS-200 («Thorlabs», США). В дальнейшем результаты много-

параметрического моделирования будут приведены для образца германатного стекла состава  $60\text{GeO}_2\text{-}20\text{BaO-}10\text{CaO-}10\text{TiO}_2\text{-}5\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  мол. %.

Перед проведением центрирования зарегистрированных спектров флуоресценции на всех длинах волн для применения метода главных компонент (PCA – principal component analysis) [4] каждый спектр был также нормирован на свой максимум, что позволило нивелировать преимущество метода FIR, результаты которого не зависят от шумов накачки и механической нестабильности. Далее для устранения выбросов в экспериментальных данных был применен метод PCA. На рисунке 1 изображены счета в первую главную компоненту нормированных спектров флуоресценции, объясняющую 99,5% суммарной дисперсии данных, с отсутствующими выбросами при значениях температуры 330.2 К, 352.7 К, 424.2 К и 441,8 К. Их фиттирование приведенным в легенде полиномом второй степени, коэффициент корреляции  $R^2$  и среднеквадратичная ошибка фиттирования RMSE. Оставшиеся после изъятия выбросов 67 спектров флуоресценции с соответствующими значениями измеренной температуры с помощью иерархического кластерного анализа счетов в первую главную компоненту были разделены на обучающую выборку (22 измерения) и проверочную (45 измерений). Применение интегральной по всему измеренному спектру PLS позволило определить, что минимальная среднеквадратичная ошибка предсказания по проверочной выборке RMSEP (root mean square error of prediction) соответствует четырем латентным структурам.

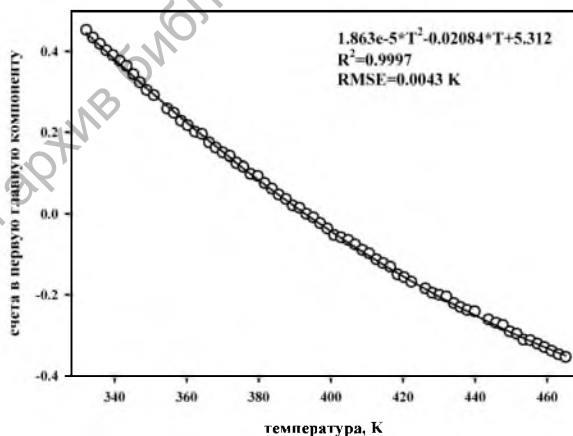
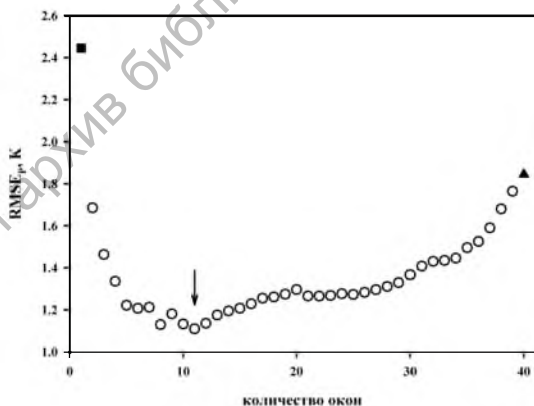


Рис. 1. Температурная зависимость счетов в первую главную компоненту нормированных спектров флуоресценции стекла состава  $60\text{GeO}_2\text{-}20\text{BaO-}10\text{CaO-}10\text{TiO}_2\text{-}5\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-}0.25\text{Er}_2\text{O}_3$  мол. %

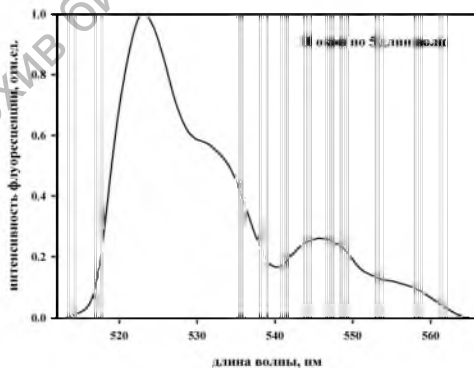
Для выбора спектральных переменных был применен метод поиска комбинации движущихся окон (scmwiPLS – searching combination of moving windows for interval PLS [5]). Начальным его этапом является выбор положения первого окна минимальной ширины с помощью простейшего алгоритма PLS с выбором спектральных переменных (interval PLS – iPLS [6]), который реализуется путем разделения спектрального диапазона измерений на заранее заданное количество неперекрывающихся окон одинаковой ширины и сравнение качества моделирования по каждому отдельному окну. Каждое последующее окно сдвигается в пределах всего спектрального диапазона измерений с шагом в одну длину волны регистрации и объединяется с первым по критерию минимальной величины RMSEP. Зависимость среднеквадратичной ошибки калибровки от количества спектральных переменных в модели не является монотонной функцией, поэтому процесс добавления спектральных окон для нахождения глобального минимума ошибки необходимо продолжать до достижения всего доступного диапазона измерений. Минимальная ширина сдвигающегося спектрального окна, выражаемая в числе спектральных переменных или длин волн, на единицу превышает количество латентных структур, учитываемых при моделировании. Поэтому в методе scmwiPLS была выбрана ширина окна в 5 спектральных переменных. Увеличение количества учитываемых при моделировании спектральных окон от 1 до 40 (максимально возможное) показало, что глобальный минимум RMSEP = 1,11 К, отмеченный стрелкой на рис. 2, соответствует 11 окнам.



**Рис. 2.** Зависимость среднеквадратичной ошибки предсказания температуры RMSEP по проверочной выборке от количества окон в методе scmwiPLS при моделировании по 4 латентным структурам

Для анализа результатов калибровки температуры на рис. 3 представлен спектр зеленой ап-конверсионной флуоресценции при 414 К и положение 11 окон, моделирование по которым соответствует минимальной величине RMSEP. Можно предположить, что расположение спектральных окон, которые учитываются при проведении калибровки, в первую очередь обусловлено мультиколлинеарностью спектров. Так, в рассматриваемом случае ни одно из 11 спектральных окон не находится в пределах полувысоты интенсивной коротковолновой полосы зеленой флуоресценции, пик которой использовался бы при классической однопараметрической регрессии.

На рис. 4 показана зависимость между предсказанной с помощью smwiPLS и измеренной величинами температуры для обучающей и проверочной выборок. В качестве критерия качества калибровочной модели часто применяется остаточное отклонение предсказания для проверочной выборки RPDC (Residual Predictive Deviation for Calibration) [7], являющееся отношением RMSEP и среднеквадратичного отклонения величины температуры в проверочной выборке. В рассматриваемом случае эта величина равна 34,2, что более чем на порядок превышает величину 3, характеризующую хорошее качество модели [7]. Относительная ошибка калибровки температуры не превышает 0,9%. Результаты, представленные на рис. 2 показывают, что выбор оптимальной комбинации движущихся окон позволяет уменьшить величину RMSEP почти на 40% по сравнению с PLS по всему спектральному диапазону зеленой флуоресценции (обозначена треугольником) и более чем в 2 раза по сравнению с PLS по единственному окну (iPLS) (обозначена квадратом).



**Рис. 3.** Спектр зеленой флуоресценции при 414 К и положение 11 окон, калибровка по которым характеризуется минимальной величиной RMSEP

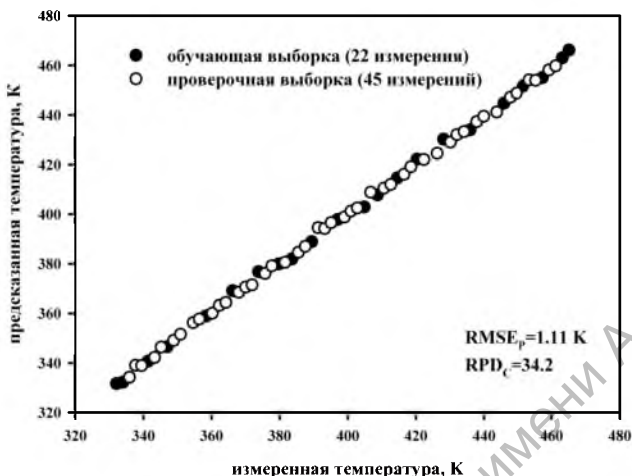


Рис. 4. Соотношение между предсказанной с помощью scwiPLS и измеренной температурой

Таким образом, описанный метод калибровки температуры с помощью проекции на латентные структуры по комбинации движущихся окон в нормированных спектрах зеленой ап-конверсионной флуоресценции ионов эрбия в германатных стеклах также как и метод отношения интенсивностей флуоресценции с двух температурно связанных уровней не требует стабилизированного источника излучения накачки. Показано существенное уменьшение среднеквадратичной ошибки калибровки температуры по сравнению с однопараметрическим методом и многопараметрическим методом проекции на латентные структуры по всему диапазону зеленой апконверсионной флуоресценции.

Исследование выполнено при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф18Р-238) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-58-00043).

### Литература

1. Rai, V. // Appl. Phys. B. – 2007. – V. 88. – P. 297–303.
2. Асеев, В.А., Варакса Ю.А., Колобкова Е.В., Синецын Г.В., Ходасевич М.А. // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 118. – С. 760–762.
3. Abdi H. // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics. – 2010. – V. 2. – P. 97–106.
4. Esbensen, K.H., Geladi P. // Compr. Chemom. – 2009. – V. 2. – P. 211–226.

5. Du Y. P., Liang Y. Z., Jiang J. H., Berry R. J., Ozaki Y. // *Anal. Chim. Acta.* – 2004. – V. 501. – P. 183–191.
6. Norgaard L. // *Applied Spectroscopy.* – 2000. – V. 54. – P. 413–419.
7. Zornoza R., Guerrero C., Mataix-Solera J., Scow K.M., Arcenegui V., Mataix-Beneyto J. // *Soil Biology & Biochemistry.* – 2008. – V. 40. – P. 1923–1930.