

# Czujnik kapilarny z rdzeniem domieszkowanym jonami samaru

AGATA BARANOWSKA, DR INŻ. JACEK ŻMOJDA, DR INŻ. MARCIN KOCHANOWICZ,  
DR INŻ. PIOTR MILUSKI, DR HAB. DOMINIK DOROSZ

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WYDZIAŁ ELEKTRYCZNY

Ciągły postęp technologiczny w zakresie fotoniki umożliwia konstruowanie specyficznych czujników wykorzystujących nowe rodzaje źródeł promieniowania optycznego. Połączenie ich zalet z konstrukcjami światłowodowymi sprawia, że są one nieinwazyjne dla otoczenia, małej wielkości a przy tym tanie. Znajdują zastosowanie w kontroli procesów zachodzących w przetwórstwie żywności czy ochronie środowiska. W artykule przedstawiono światłowodowy czujnik pomiaru właściwości cieczy na przykładzie roztworu Rodaminy B. Konstrukcja ta została oparta o kapilarne szklane włókno wyposażone w rdzeń ze szkła fosforanowego domieszkowanego jonami samaru.

## 1. Wprowadzenie

Kontrola i monitorowanie zmian zachodzących w procesach przetwórstwa żywności oraz inżynierii środowiska, wymuszają dynamiczny rozwój nowych konstrukcji czujników do pomiaru właściwości cieczy [1-5]. Jednym ze znanych rozwiązań jest zastosowanie czujników światłowodowych [6-8]. W tego typu czujnikach, analiza propagacji promieniowania pod wpływem zmian warunków środowiska pozwala na pomiar różnych wielkości fizycznych, takich jak: współczynnik załamania światła, absorpcja, luminescencja, stężenie roztworów lub gazów, temperatura, poziom pH oraz wiele innych. Szczególne miejsce wśród czujników światłowodowych zajmują struktury wykorzystujące kapilary [9-17]. Główną ich cechą jest możliwość stałej kontroli płynu przepływającego przez strukturę, co jest w szczególności przydatne do automatycznej kontroli i sterowania procesów. Fizyczne parametry roztworów mogą być określone za pomocą pomiarów zmian współczynnika załamania cieczy oraz zmiany zdolności prowadzenia sygnału w danej strukturze optycznej. Czułość oraz rozdzielczość pomiaru może być znacząco poprawiona dzięki zaawansowanym metodom detekcji, takim jak mikrointerferometria, metodzie modów *whispering gallery* (WGM), bądź przez zastosowanie fotonicznej przerwy zabronionej w światłowodach mikrostrukturalnych. Rozwiązania te wymagają zaawansowanej i kosztownej aparatury pomiarowej oraz laboratoryjnych warunków wykonywania pomiarów. Spektroskopowe metody wykorzystujące włókna kapilarne są atrakcyjną alternatywą, ze względu na niską wrażliwość na zmiany parametrów optycznych komory pomiarowej, stabilny pomiar oraz łatwą kalibrację. Ponadto, charakterystykę pracy czujnika można dostosować przez wykorzystanie luminoforów o określonej barwie. W szczególności używane są tu jony lantanowców, które charakteryzują się wieloma pasmami luminescencyjnymi w swoim spektrum. Pozwala to na wielopunktową analizę widma (zwiększenie czułości sensora) i może być z łatwością realizowane w strukturach światłowodowych [18-20].

### SŁOWA KLUCZOWE

kapilarny czujnik optyczny, kapilarny światłowod domieszkowany  $\text{Sm}^{3+}$

### KEYWORDS

capillary optical sensor, capillary  $\text{Sm}^{3+}$ -doped optical fiber

### Agata Baranowska



Studentka na kierunku Elektronika i Telekomunikacja Wydziału Elektrycznego Politechniki Białostockiej. Jej zainteresowania dotyczą nowych rozwiązań w zakresie fotoniki, a w szczególności światłowodów do-

mieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich. Zaangażowała się w prace badawcze realizowane w zespole Photonics Białystok. Jej dotychczasowe osiągnięcia prezentowane były na konferencji naukowej XXXVI-th IEEE-SPIE Joint Symposium Wilga w 2015 r.

e-mail: a\_baranowska@hotmail.com

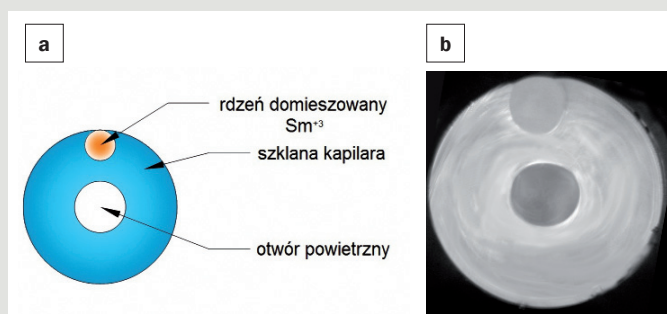
### STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono czujnik światłowodowy wykorzystujący szklane włókno kapilarne, wyposażone w luminescencyjny rdzeń. Na rdzeń światłowodu zaproponowano szkło krzemianowe domieszkowane jonami samaru, zapewniające selektywną absorpcję promieniowania w zakresie 550-720 nm. Konstrukcja czujnika pozwala na pomiar stężenia roztworów, zaprezentowany na przykładzie roztworu Rodaminy B (RhB) w zakresie stężeń 0,01 - 0,15% ww. W wyniku metody sumowania sygnałów z dwóch pasm luminescencji uzyskano czułość pomiaru na poziomie  $-275 \cdot 10^3 \%^{-1}$ . Otrzymane wyniki wskazują, że opracowana konstrukcja optrody może posłużyć jako kompaktowy czujnik luminescencyjny do ciągłego pomiaru właściwości roztworów.

### SUMMARY

#### Capillary sensor with samarium doped core

The paper presents optical fiber sensor based on an optical fiber capillary with a luminescent side ribbon. Siliceous core was doped with  $\text{Sm}^{3+}$  ions which ensure multi colour luminescence in visible spectrum (550-720 nm). The special fibre construction allows to measure concentration of Rhodamine B (RhB) solution in range of 0.01 - 0.15% ww. The sensitivity was obtained by using combination of measurements at 564 nm and 601 nm wavelengths and it reached  $-275 \cdot 10^3 \%^{-1}$ . The use of certain wavelengths at measurement procedure allows to obtain the increase of selectivity and sensitivity of optrode. The results allow to reach the conclusion that the designed optrode has the ability to be used for construction of compact luminescent sensors, measuring selected properties of the solutions.



Rys. 1. Widok przekroju poprzecznego (a) oraz fotografia powierzchni czołowej (b) optrody.

W artykule zaprezentowano strukturę kapilarną, zawierającą luminescencyjny rdzeń domieszkowany jonami  $\text{Sm}^{3+}$ , umożliwiającą bezpośredni pomiar stężenia cieczy. Jako wzorca użyto roztworu Rodaminy B, barwnika organicznego często stosowanego w tym celu. Specjalna konstrukcja światłowodu zapewnia absorpcję sygnału luminescencji przez analizowany roztwór. Ponadto pomiar sygnału w strukturze światłowodowej umożliwia wzrost czułości sensora przez wydłużenie drogi oddziaływania mierzonego medium.

## 2. Eksperyment

### 2.1. Budowa i zasada działania optrody

Na rysunku 1. przedstawiono widok przekroju oraz fotografię zaprojektowanej i wytworzonej konstrukcji optrody. Składa się ona zasadniczo z dwóch elementów: pasywnej kapilary wykonanej ze szkła krzemianowego ( $n=1,62$ ) oraz aktywnego rdzenia wykonanego ze szkła fosforanowego ( $n=1,52$ ) domieszkowanego jonami  $\text{Sm}^{3+}$  (2% mol). Średnica zewnętrzna kapilary wynosi 1,5 mm, natomiast średnica otworu to 0,5 mm, co zapewnia łatwe wprowadzenie roztworu RhB do wnętrza kapilary. Średnica położonego przy powierzchni bocznej kapilary aktywnego rdzenia wynosi 0,4 mm.

Zasada działania optrody wykorzystuje dwa mechanizmy. Pierwszy to rozchodzenie się promieni świetlnych na granicy dwóch ośrodków o różnych współczynnikach załamania światła (rdzeń-kapilara oraz kapilara-roztwór). Natomiast drugi mechanizm to absorpcja sygnału luminescencji jonów samaru przez roztwór RhB, znajdujący się wewnątrz kapilary. Domieszkowany rdzeń wzbudzany promieniowaniem o długości fali 405 nm wykazuje wielopasmową luminescencję przy długościach fali: 566 nm ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ ), 603 nm ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ ), 647 nm ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ ) i 709 nm ( ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ ). Pasma te pokrywają się z szerokim pasmem absorpcji rodaminy typu B [21]. Ze względu na niższy współczynnik załamania światła rdzenia, sygnał luminescencji przenika do kapilary. W ten sposób

propaguje on dalej wzdłuż kapilary i może oddziaływać z roztworem wprowadzanym do wnętrza optrody. Opisana konstrukcja została wykorzystana do pomiaru absorpcji sygnału luminescencji przez roztwór RhB.

### 2.2. Pomiary charakterystyk kątowych optrody

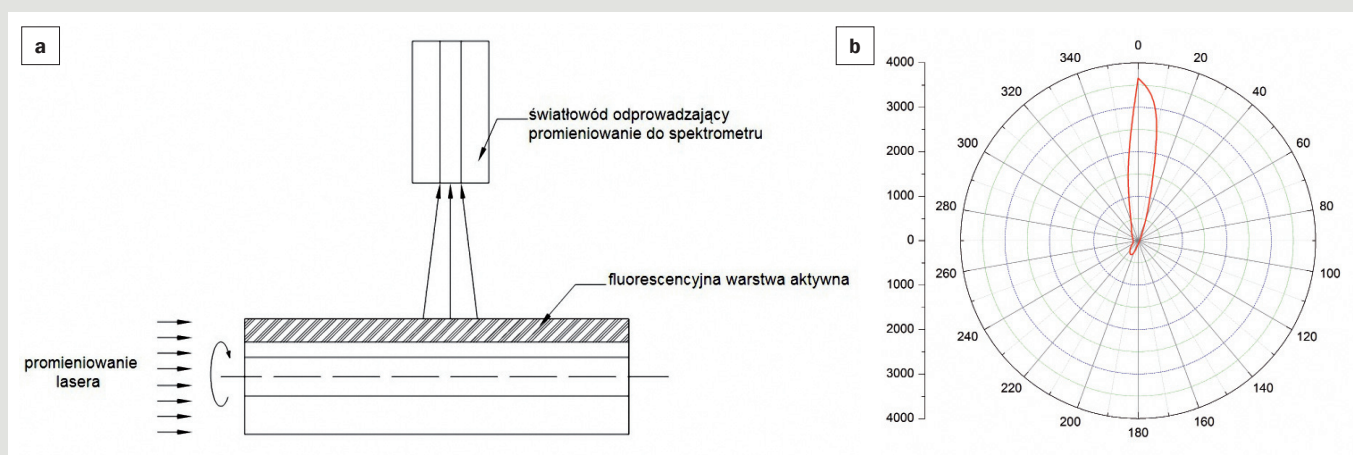
W celu określenia zdolności pomiarowych wykonanej optrody kapilarnej wyznaczono jej charakterystyki kątowe w dwóch układach pobudzenia aktywnego rdzenia. W pierwszym układzie promieniowania laserowe o długości fali 405 nm skupiono na powierzchni czołowej kapilary (rys. 2a), natomiast sygnał luminescencji rejestrowano z powierzchni bocznej, przy pomocy spektrometru wyposażonego w światłowód. Następnie, obracając kapilarę wokół jej osi, obserwowano zmiany luminescencji, które przedstawiono w formie wykresu (rys. 2b). Pomiaru dokonywano dla największej wartości sygnału emisji przy długości fali 600 nm odpowiadającej przejściu  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  w jonach samaru. W tym przypadku największy sygnał został zarejestrowany, gdy aktywny rdzeń znajdował się naprzeciwko detektora ( $0^\circ$ ).

W drugim układzie promieniowanie lasera skierowano na powierzchnię boczną kapilary, natomiast sygnał luminescencji rejestrowany był na wyjściu kapilary (rys. 3a). W takim układzie zaobserwowano dwa kierunki rozchodzenia się sygnału luminescencji przy ustawieniu w pozycji  $0^\circ$  i  $180^\circ$  (z przodu oraz w przeciwległej pozycji położenia lasera względem rdzenia światłowodu). Rejestracja sygnału luminescencji przy wzbudzeniu promieniowaniem lasera z przeciwległej strony wynika z mechanizmu rozpraszania sygnału przez rdzeń.

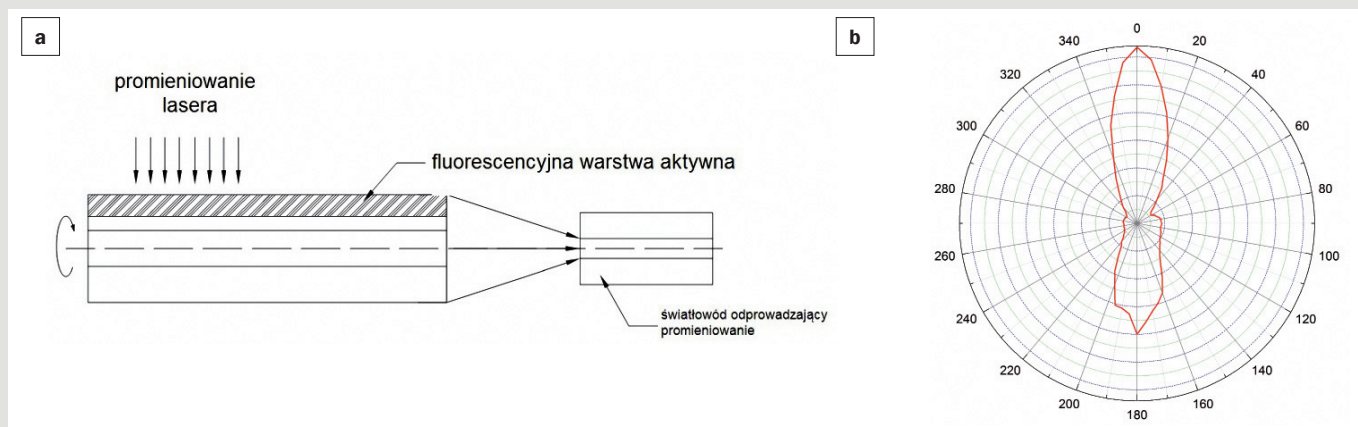
Opracowana konstrukcja pozwala na zoptymalizowanie czułości optrody, dzięki uzyskanym charakterystykom zależności transmisji promieniowania w kapilarze od kątowego położenia promieniowania lasera. Przedstawione wyniki pomiarów umożliwiają zmianę kierunku sygnału luminescencji wewnątrz optrody i pozwalają na zaprojektowanie układu do ciągłego pomiaru stężenia rodaminy typu B.

### 2.3. Układ do ciągłego pomiaru stężenia RhB

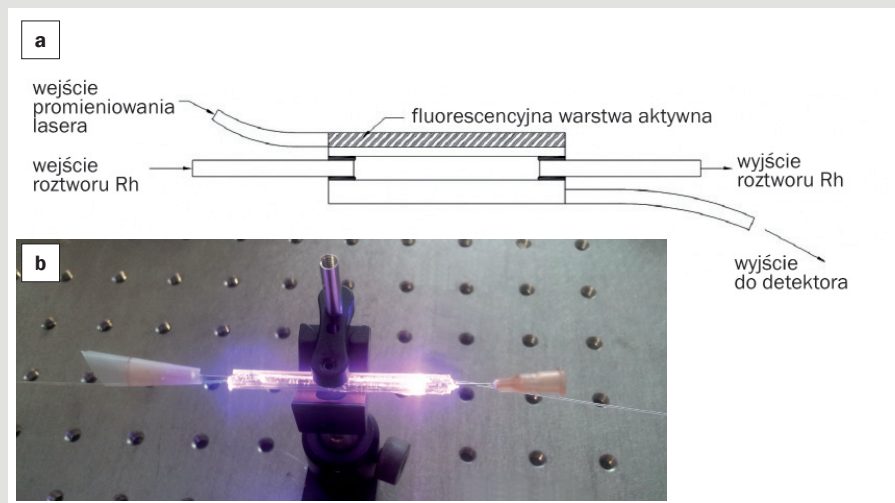
Schemat oraz realizację praktyczną kompaktowego układu do pomiaru stężenia RhB, opartego o wytworzony światłowód kapilarny, przedstawiono na rysunku 4. Promieniowanie lasera doprowadzono bezpośrednio do aktywnego rdzenia, wykorzystując światłowód transmisyjny PCS (*plastic-clad silica fiber*) o wymiarach rdzeń/płaszcz = 200/300  $\mu\text{m}$ . Połączenie wykonano przy pomocy kleju optycznego o zbliżonym współczynniku załamania światła utwardzanego promieniowaniem UV. Precyzyjne sprzężenie kontrolowano przy pomocy mikroskopu optycznego. Z drugiej strony wykonano analogiczne połączenie przyklejając światłowód do wyjścia kapilary,



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego przy wzbudzeniu od czoła kapilary (a) oraz uzyskana charakterystyka kątowa (b).



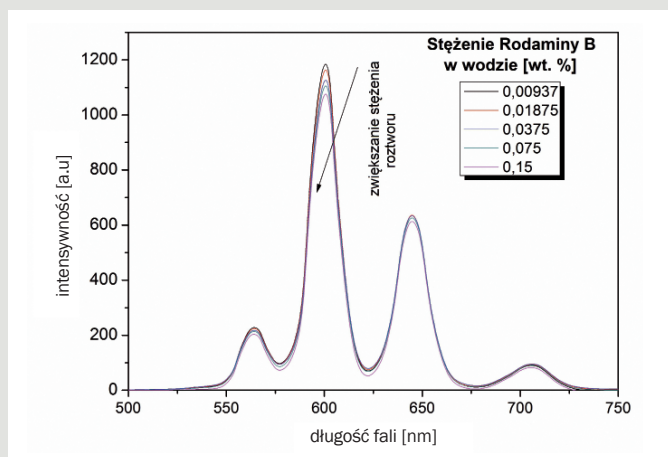
Rys. 3. Schemat układu pomiarowego przy wzbudzeniu na powierzchni bocznej kapilary (a) oraz uzyskana charakterystyka kąтова (b).



Rys. 4. Schemat (a) i fotografia (b) układu pomiarowego do określania stężenia RhB.

tak aby rejestrować sygnał luminescencji propagujący się wewnątrz kapilary. Długość kapilary (60 mm) została zoptymalizowana pod kątem uzyskania wysokiego poziomu sygnału pomiarowego.

Roztwór wodny rodaminy wprowadzono wykorzystując metalowe dysze zintegrowane z polimerowymi rurkami. Końce dysz zostały wklejone do wnętrza kapilary, zapewniając tym samym kontrolowany i ciągły pomiar.



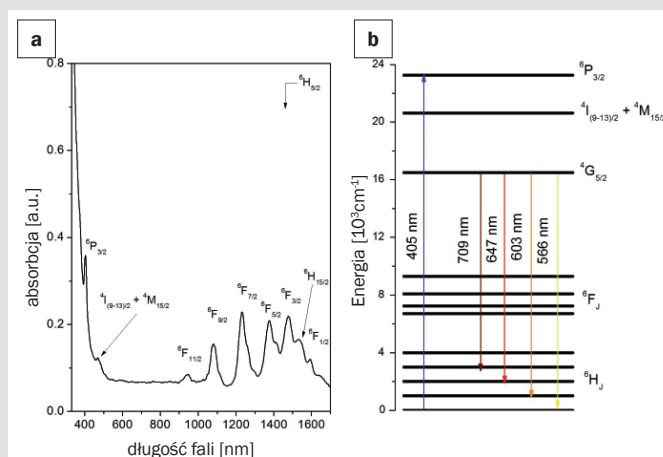
Rys. 5. Sygnał luminescencji zarejestrowany na wyjściu kapilary dla różnych stężeń Rodaminy B.

### 3. Wyniki i dyskusja

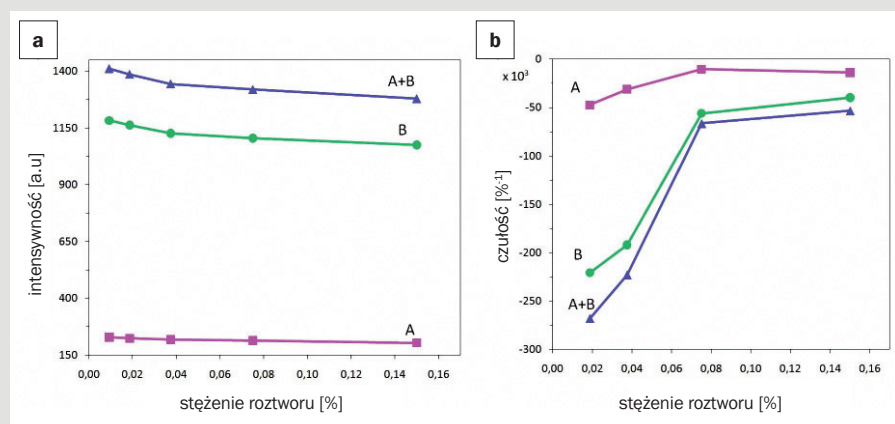
Do określenia zmian stężenia roztworów wodnych Rodaminy B, wykorzystano luminescencję jonów  $\text{Sm}^{3+}$  przy pobudzeniu rdzenia promieniowaniem o długości fali 405 nm i mocy optycznej  $P = 200$  mW. Domieszkowanie jonami samaru o zawartości 2% mol wynika z faktu zapewnienia wymaganej czułości układu. Z drugiej jednak strony nie może być zbyt duże, ze względu na silne wygaszanie luminescencji przy wyższych stężeniach domieszki, w wyniku zachodzących procesów relaksacji krzyżowej. Na rysunku 5. przedstawiono widmo luminescencji jonów samaru dla stężenia RhB w zakresie od 0,00937 do 0,15% ww.

Zaobserwowana luminescencja wynika z przejść emisyjnych w obrębie struktury jonów samaru (rys. 6). Specyficzny kształt widma luminescencji pozwala na wykorzystanie ściśle określonych długości fal, wynikających z energii przejścia elektronowego jonów metali. Ta właściwość może być wykorzystana do zwiększenia czułości oraz do dokładnego pomiaru zmiany sygnału w opracowanej optrodzie.

Optroda przed każdym pomiarem była przepłukiwana wodą destylowaną, co stanowiło sygnał referencyjny dla wykonywanych pomiarów. Na podstawie analiz wyników luminescencji



Rys. 6. Widmo absorpcji i schemat poziomów energetycznych jonu  $\text{Sm}^{3+}$  w szkle rdzeniowym.



Rys. 7. Charakterystyka czujnika: maksimum natężenia (a) i czułość (b) dla pomiarów A: 564 nm, B: 601 nm, A+B jest sumą A+B odpowiednio natężenia i czułości.

zaobserwowano, iż wzrost stężenia RhB powodował zmniejszenie mierzonego sygnału wyjściowego przy długościach fali 564 i 601 nm. Zjawisko to było spowodowane absorpcją sygnału luminescencji przez roztwór Rodaminy B (absorpcja w zakresie 475-605 nm, przy maksimum 545 nm).

Zmiany sygnału luminescencji przy długościach fali 564 nm (A) oraz 601 nm (B) przedstawiono na rysunku 7a. Luminescencja w paśmie o długości fali 706 nm została wykorzystana jako sygnał odniesienia, ponieważ natężenie w tym paśmie jest stałe ze względu na niski współczynnik absorpcji RhB w tym zakresie spektralnym. Analizując przebieg charakterystyk opracowanej optrody w zakresie od 0,015% do 0,04% ww. zaobserwowano większe zmiany sygnału luminescencji, a więc większą czułość pomiaru niż w przypadku zmian sygnału powyżej 0,04% ww. stężenia Rodaminy B. Istotnym elementem jest również fakt, iż pomiar dwóch pików luminescencji zwiększa czułość pomiarową układu. Określona została ona na podstawie równania:  $S=dR/dT$ , gdzie R to natężenie luminescencji w pikie emisji, a T – zmierzona wartość stężenia. Uzyskane charakterystyki czułości S zostały przedstawione na rysunku 7b.

Czułość dla różnych stężeń RhB przy długości fali 601 nm jest większa niż w paśmie przy 564 nm. W opracowanym układzie wykorzystano sumowanie sygnałów z obydwu pasm luminescencji (Rys. 7b) co pozwoliło na zwiększenie czułości pomiarowej do wartości  $S = -275 \cdot 10^3 \%^{-1}$  (0,02%).

#### 4. Podsumowanie

W artykule przedstawiono zastosowanie nowej konstrukcji światłowodu kapilarnego do wykrywania stężenia roztworu wodnego Rodaminy B. Wykorzystanie w strukturze pomiarowej domieszkowanego jonami  $Sm^{3+}$  rdzenia, umożliwiło użycie źródła sygnału pomiarowego wbudowanego bezpośrednio w optrodę. Pobudzane promieniowaniem o długości fali 405 nm jony samaru wykazują luminescencję dla charakterystycznych długości fal, zapewniając stabilne warunki pomiaru oraz równoczesny pomiar dla wybranych pasm luminescencyjnych. Scharakteryzowane zostały właściwości kierunkowe luminescencji w opracowanej optrodzie przy pobudzeniu powierzchni bocznej oraz od czoła kapilary. Przedstawiono możliwości pomiaru stężenia roztworu Rodaminy B w zakresie 0,00937 - 0,15% ww. przy użyciu zaproponowanej konstrukcji czujnikowej. Największą czułość ( $-275 \cdot 10^3 \%^{-1}$ ) uzyskano stosując metodę sumowania sygnałów pomiarowych przy długości fali 564 nm oraz 601 nm. Przedstawiona konstrukcja optrody może zostać wykorzystana do budowy luminescencyjnych czujników kapilarnych, mogących znaleźć zastosowanie w medycynie, chemii oraz w systemach monitorowania stanu środowiska.

#### LITERATURA

- [1] Kim K. S., Mizuno Y., Nakano M., Onoda S., Nakamura K. (2010), *Refractive index sensor for liquids and solids using dielectric multilayer films deposited on optical fiber end surface*, „Quantum Electronics Conference & Lasers and Electro-Optics”, 837-839, DOI: 10.1109/IQEC-CLEO.2011.6193851
- [2] Linh Viet Nguyen, Vasiliev M., Alameh K. (2010), *Water salinity fiber sensor with selectable sensitivity using a liquid-fillable composite in-fiber Fabry-Perot cavity*, „High-Capacity Optical Networks and Enabling Technologies (HONET)”, 161-165, DOI: 10.1109/HONET.2010.5715765
- [3] Selvan B., Green R. J. (1995), *Multiplexed optical fibre sensor for in-process liquid sensing applications*, „Optical Techniques for Environmental Monitoring, IEE Colloquium”, 2/1-2/3, DOI: 10.1049/ic:19951116
- [4] Miluski P., Dorosz D. (2006), *Measurement of refractive index using capillary waveguide*, „Proc. SPIE”, 6347, 634716, DOI: 10.1117/12.714633
- [5] Qu H., Ung B., Roze M., Skorobogatiy M. (2012), *All photonic bandgap fiber spectroscopic system for detection of refractive index changes in aqueous analytes*, „Sensors and Actuators B”, 161, 235-243, DOI: 10.1016/j.snb.2011.10.025
- [6] Domański A. W. (1997), *Application of optical fiber sensors in mechanical measurements*, [in:] *Instrumentation and Measurement Technology Conference 1997. IMTC/97. Proceedings. Sensing, Processing, Networking., IEEE*, vol. 1, 700-702, vol.1, DOI: 10.1109/IMTC.1997.604042
- [7] Keller B. K., DeGrandpre M. D., Palmer C. P. (2007), *Waveguiding properties of fiber-optic capillaries for chemical sensing applications*, „Sensors and Actuators B”, 125, 360-371, DOI: 10.1016/j.snb.2007.02.022
- [8] Miluski P., Dorosz D. (2007), *The temperature sensor based on capillary waveguide*, „Proc. SPIE”, 6937, 69371J, DOI: 10.1117/12.784690
- [9] Wolfbeis O. S. (1996), *Capillary waveguide sensors*, „Trends in Analytical Chemistry”, 15, 225-232, DOI: 10.1016/0165-9936(96)85131-4
- [10] Kieslinger D., Draxler S., Trznadel K. (1997), *Lifetime-based capillary waveguide sensor instrumentation*, „Sensors and Actuators B”, 39, 300-304, DOI: 10.1016/S0925-4005(97)80223-7
- [11] Borecki M., Korwin-Pawłowski M. L., Beblowska M., Szmidi J., Jakubowski A. (2010), *Optoelectronic Capillary Sensors in Microfluidic and Point-of-Care Instrumentation*, „Sensors” 10 [4], 3771-3797, DOI: 10.3390/s100403771
- [12] Charlton C., de Melas F., Inberg A., Croitoru N., Mizaiikov B. (2003), *Hollow-waveguide gas sensing with room temperature quantum cascade lasers*, „IEEE Proc. - Optoelectronics”, 150 [4], 306-309, DOI: 10.1049/ip-opt:20030673.
- [13] Belz M., Dress P., Klein K. F., Boyle W. J. O., Franke H., Grattan K. T. V. (1998), *Liquid core waveguide with fiber optic coupling for remote pollution monitoring in the deep ultraviolet*, „Water Science and Technology”, 37 [12], 279-284, DOI: 10.1016/S0273-1223(98)00363-1
- [14] Romaniuk R. (2008), *Capillary optical fiber - design, fabrication, characterization and application*, „Bulletin of the Polish Academy of Sciences”, 56 [2], 87-102
- [15] Swinney K., Markov D., Bornhop D. J. (2000), *Ultrasmall volume refractive index detection using microinterferometry*, „Review of Scientific Instruments”, 71, 2684-2692
- [16] Lane S., Chan J., Thiessen T., Meldrum A. (2014), *Whispering gallery mode structure and refractometric sensitivity of fluorescent capillary-type sensors*, „Sensors and Actuators B”, 190, 752-759, DOI: 10.1016/j.snb.2013.09.029
- [17] Vollmer F., Arnold S. (2008), *Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection down to single molecules*, „Nature Methods”, 5 [7], 591-596, DOI: 10.1038/nmeth.1221
- [18] Zmojda J., Kochanowicz M., Miluski P., Dorosz D. (2014), *Side-Detecting Optical Fiber Doped with  $Tb^{3+}$  for Ultraviolet Sensor Application*, „Fibers”, 2 [2], 150-157, DOI: 10.3390/fib2020150
- [19] Pérez-Rodríguez C., Martínez L. L., León-Luis S. F., Martínez J. R., Kiran Kumar K., Jayasankar C. K. (2014), *Relevance of radiative transfer processes on  $Nd^{3+}$  doped phosphate glasses for temperature sensing by means of the fluorescence intensity ratio technique*, „Sensors and Actuators B”, 195, 324-331, DOI: 10.1016/j.snb.2014.01.037
- [20] Dorosz J. (2014), *Novel constructions of optical fibers doped with rare - earth ions*, „Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences”, 62 [4], 619-626, DOI: 10.2478/bpasts-2014-0067
- [21] Wani J. A., Dhoble N. S., Kokode N. S., Dhoble S. J. (2014), *Synthesis and photoluminescence property of  $RE^{3+}$  activated  $Na_2CaP_2O_7$  phosphor*, „Advanced Materials Letters”, 5 [8], 459-464