スピネルの蛍光寿命を利用した光ファイバ温度センサ†

相沢 宏明*・鳥羽 栄治*・勝 亦 徹**・常世田 幸之**・小室 修二**・森川 滝太郎**

The Fiber-Optic Thermometer Using Fluorescence Lifetime of the Spinel Crystal†

Hiroaki AIZAWA*, Eiji TOBA*, Tooru KATSUMATA**, Yuki Yoshi TOKOYODA**, Shuji KOMURO** and Takitaro MORIKAWA**

The chromium doped spinel crystals, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, have advantageous features for the fiber-optic thermometer. Since the spinel crystal has wide solid-solution region, the chemical composition of the spinel crystal varies with the composition of raw material. In order to clarify the influence of chemical composition on the characteristics of fiber-optic thermometer, spinel crystal with various compositions, $x=\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)=0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60$ were grown using a floating zone technique. The characteristics of the fiber-optic thermometer using spinel are found to vary greatly with chemical composition of spinel crystal. The stoichiometric specimen with $x=0.50$ shows the longest lifetime and large temperature coefficient. The stoichiometric spinel crystal is considered to be the most suitable sensor head for the fiber-optic thermometer.

Key Words; temperature sensor, optical fiber, fluorescence lifetime, spinel crystal, variation of chemical composition

1. はじめに

光ファイバを利用したセンサは、光ファイバの低損失化が急速に進んだ1970年代の後半から提案され、通信用の光ファイバの実用化や半導体レーザなどの周辺機器の開発が一気に進んだ1980年代に技術体系が確立された¹⁾²⁾。現在では光ファイバを応用した電流センサ、温度センサや光ファイバジャイロ³⁾などのセンサが広く実用化されている。

光ファイバセンサは、測定対象の状態を光の位相、強度、波長、発光寿命などの光信号として光ファイバを通じて検出するセンサであるため、電気的センサに比べて周囲の環境から受ける外乱の影響が少ないという特徴がある。このため、光ファイバを利用したセンサは、電磁環境下、水中、引火爆発性環境下、化学的雰囲気下など、電気的センサでは測定困難な特殊な環境下でも使用できるという利点を持っている⁴⁾。現在、価格面や扱いやすさなどの点で工業分野や医療分野において電気的センサが主流であるが、光ファイバセンサに関する研究もこれまでの基礎研究から実用化の段階に入ってきており、今後は電気的センサに代わって、光ファイバセンサを利用する比率が増加することが予想される。

多くのセンサの中で、温度センサは最も利用価値の高いセンサのひとつであり、従来の電気的センサに代わって光ファイバを使用した温度センサが、特殊環境での計測を中心に求められている。実際にいくつかの方式の光ファイバ温度センサが実用化されているが⁴⁾、これまでの光ファイバ温度計は測定精度、測定範囲の点で熱電対や白金測温抵抗体などの従来の電気的センサよりも劣っていた^{5)~12)}。われわれは、実用的な光ファイバ温度センサの開発を主要目的として、各種蛍光体の蛍光寿命の温度依存性を利用した光ファイバ温度センサの開発を試み、クロムを添加したスピネル結晶が光ファイバ温度センサとしての優れた特性を持つことを明らかにした¹³⁾。

スピネルは、化学組成 MgAl_2O_4 の鉱物で、立方晶系に属するスピネル型結晶構造を持つ。活性イオンであるクロムイオンをスピネルに添加すると、クロムイオンは、6個の酸素イオンによって正八面体形に囲まれた位置にあるアルミニウムイオンと置換される。クロムイオンは、ルビー結晶内部でも、酸素を頂点とする正八面体の中心に配置しているため、クロムを添加したスピネル ($\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) も、ルビー同様に長い蛍光寿命や大きな温度係数を示すと考えられる。また、スピネルは融点が2000℃以上と高く、化学的に安定性も高いので、高温環境や、腐食性雰囲気下などの特殊な環境でも使用できるという特徴を持っている。ただしスピネルは、Fig. 1に示す状態図に見られるように幅の広い固溶領域を持っているため、結晶の育成条件によって化学組成の異なる結晶ができる¹⁴⁾。スピネル結晶の化学組成の違いは、スピネル結晶を利用した光ファイバ温度センサの特性に影響を及ぼす可能性

† SICE Annual Conference 2002 in Osaka で発表(2002・8)

* 信州大学繊維学部 上田市常田 3-15-1

** 東洋大学工学部 川越市鯨井 2100

* Faculty of Textile Science and Technology, Ueda

** Faculty of Engineering, Toyo University, Kawagoe

(Received October 28, 2002)

(Revised April 9, 2003)

が考えられる。

本研究では、スピネル結晶の化学組成の違いが光ファイバ温度センサの諸特性に与える影響を明らかにするために、種々の組成を持つスピネル結晶を使用した温度センサプローブを作製し、蛍光寿命の温度特性を定量的に測定して、化学組成の違いが光ファイバ温度センサの諸特性に与える影響について明らかにした。

A. M. Alper, R. N. McNally, P. G. Ribbe and R. C. Doman, J. Am. Ceram. Soc., 45 [6] 264 (1962)
After Della M. Roy, Rustum Roy and E. F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., 36 [5] 149 (1953)

Fig. 1 Phase diagram of MgO - Al₂O₃ system

2. 実験

原料は純度 99.99 % の酸化アルミニウム (Al₂O₃)、99.9 % の酸化マグネシウム (MgO)、99.9 % の酸化クロム (Cr₂O₃) を組成比 x ($x = \text{MgO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$) が 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60 となるように調整した。各組成比の原料に 0.1 mol % の Cr₂O₃ 添加し、フローティングゾーン法 (FZ 法) で直径 5 mm、長さ 40 mm の結晶を育成した。

育成した化学組成の異なるスピネル結晶の発光励起 (PLE) スペクトルと発光スペクトルを測定した。発光スペクトルは、波長 325 nm のヘリウム-カドミウム (He-Cd) レーザを使用して測定した。化学組成の異なるスピネルの蛍光寿命の温度特性を評価するために、Fig. 2 に示すような温度測定システムを作製した。

本測定システムは、励起光源、光ファイババンドル (プラスチックファイバ)、分光フィルタ、受光素子 (シリコン・フォトダイオード)、電流増幅アンプ、オシロスコープから構成されている。育成したスピネル結晶から 3 mm 角の結晶を切り出し、光ファイババンドルの先端に密着固定するように工夫して取り付けすることで温度センサプローブを作製した。

励起光源である緑色 LED (発光波長 520 nm) から発せられた

パルス光が光ファイババンドルに入射し、バンドルの先端に固定されたスピネル結晶を励起すると、励起されて生じた蛍光の強度 $I(t)$ は、(1) 式に示されるように指数関数的に減衰する。

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

ここで I_0 は減衰開始時 ($t=0$ の時) の蛍光強度を、 t は時間を表わす。 τ は蛍光寿命と呼ばれる定数で、減衰開始時の蛍光強度 I_0 が $1/e$ (約 37%) まで減少する時間で定義される。この蛍光強度の減衰曲線をフォトダイオードとオシロスコープを用いて測定し、得られた減衰曲線を (1) 式で近似し、蛍光寿命を算出する。温度センサプローブの校正は、低温 (0 ~ 50 °C) では恒温槽、高温 (50 ~ 500 °C) では抵抗加熱炉を用いて行なった。炉内の温度は標準白金測温抵抗体 (以後 PT100 とする) を用いて測定した。

Fig. 2 Schematic of fiber-optic thermometer equipment using spinel sensor head. PL was measured using the green light emitting diode (LED) ($\lambda=532$ nm, 4.0 mW) as the exciting beam.

3. 結果と考察

Fig. 3 に、化学組成の異なるスピネル結晶の発光励起スペクトルを比較した結果を示す。全ての化学組成のスピネル結晶で、波長 390 nm 付近に幅広いピークが観察された。波長 500 nm 付近のピーク波長は化学組成によって若干異なり、組成比 $x=0.40 \sim 0.50$ のスピネル結晶では波長 530 nm に、また組成比 $x=0.55 \sim 0.60$ では波長 550 nm 以上に吸収ピークがあることがわかった。この発光励起スペクトルの結果から、ピーク波長に近い発光波長を持つ緑色 LED ($\lambda=520$ nm) が光源として適している事が明らかになった。

Fig. 4 に発光スペクトルの測定結果を示す。スピネル結晶の発光ピークは、励起スペクトルのピークと同様、化学組成によって変化した。組成比 $x=0.40 \sim 0.50$ のスピネル結晶では波長 740 nm にピークを持つ幅広い発光スペクトルが見られ、組成比 $x=0.55 \sim 0.60$ のスピネル結晶では低波長側に発光ピーク ($\lambda=650$ nm) が見られた。

スピネル結晶の化学組成の違いが光ファイバ温度センサの特性に与える影響を評価するために、Fig. 2 に示す測定装置では、分光フィルタに中心波長 690 nm の狭帯域透過フィルタ ($\lambda=690 \pm 5$ nm) と中心波長 700 nm の広帯域透過フィルタ ($\lambda=700 \pm 40$ nm) の 2 枚のフィルタを使用した。Fig. 2 の測定装置に波長 690 nm のフィルタを挿入し、化学組成の異なるスピネル結

Fig. 3 Excitation spectrum from the chromium doped spinel crystal of the various chemical composition. PL at 680 nm was measured.

Fig. 4 Photoluminescence spectrum from the chromium doped spinel crystal of the various chemical composition. PL was measured using He-Cd laser ($\lambda=325$ nm) as the exciting beam.

晶の蛍光寿命と温度の関係を求めた結果を Fig. 5 に示す。

スピネル結晶の蛍光寿命は、温度上昇にともなって直線的に減少している。スピネル結晶の化学量論組成である組成比 $x=0.50$ の試料は最も長い蛍光寿命(測定温度 20°C で約 18 ミリ秒)を示した。

また、 MgO の含有率が低い組成 ($x < 0.50$) よりも含有率が高い組成 ($x > 0.50$) の結晶の方が蛍光寿命は短くなる傾向が見られた。各組成のスピネル結晶の波長 690 nm での蛍光寿命の温度係数を比較した結果を Fig. 6 に示す。温度係数は、組成に

Fig. 5 Lifetime of the spinel crystal of the various chemical composition with various temperatures from 0 to 80°C . PL was measured using the narrow band pass filter of central wavelength at 690 ± 5 nm.

Fig. 6 Relation between the temperature coefficient of PL lifetime and the composition of raw material. PL lifetime was measured using the narrow band pass filter of central wavelength at 690 ± 5 nm.

よって変化し、組成比 $x=0.45$ の時に最も大きな値を示した。この値は、最も温度係数の小さい組成比 $x=0.40$ 及び 0.60 に比べて約 3 倍程度大きい事がわかった。

さらに、波長 700 nm の広帯域透過フィルタ(半値幅 40nm)と Fig. 2 の測定装置を使用し、化学組成の異なるスピネル結晶の蛍光寿命の温度特性を評価した。Fig. 7 に組成 $x=0.40, 0.50, 0.60$ の蛍光寿命の温度特性を比較した結果を示す。波長 690 nm のフィルタを使用した時と同様に、組成 $x=0.50$ のスピネル結晶は最も長い蛍光寿命(測定温度 20°C で約 18 ミリ秒)を示

し、MgOの含有率が低い組成($x=0.40$)よりも含有率が高い組成($x=0.60$)の結晶の方が蛍光寿命が短くなる傾向が見られた。各組成のスピネル結晶の温度係数を比較した結果を Fig. 8 に示す。温度係数は、組成 $x=0.50$ の時に最も大きな値を示し、最も温度係数の小さい組成 $x=0.40$ 及び 0.60 に比べて約3倍大きな値を示した。以上の結果から、組成の違いが蛍光寿命や蛍光寿命の温度係数に与える影響は非常に大きいことがわかった。

Fig. 7 Lifetime of the spinel crystal of the various chemical composition with various temperatures from 0 to 80 °C. PL was measured using the wide band pass filter of central wavelength at 700 ± 40 nm.

Table. 1 に化学組成の異なるスピネル結晶の蛍光寿命、温度係数などを比較した結果を示す。Table. 1 に示した相関係数及び標準偏差は、Fig. 5, Fig. 7の結果から求めた。波長 700 nm の広帯域フィルタを使用して測定した蛍光寿命は、波長 690 nm の狭帯域フィルタを使用して測定した結果よりも若干長く、温度係数も大きな値を示したが、測定精度は若干劣っていた。広帯域フィルタでは、スピネル結晶の持つ複数の発光ピーク波長を同時に透過してしまうため、蛍光寿命の誤差が生じやすい。したがって、精度の高い温度測定を行なうためには、単一

の発光ピークのみを抽出できる狭帯域フィルタを使用した方がよい。

Fig. 8 Relation between the temperature coefficient of PL lifetime and the composition of raw material. PL lifetime was measured using the wide band pass filter of central wavelength at 700 ± 40 nm.

各化学組成に対するスピネル結晶の特性を比較すると、蛍光寿命は組成比 $x=0.50$ のスピネル結晶が最も長く、温度係数や測定精度では2倍ほど他の組成比の結晶よりも良好な値を示した。従って、温度センサとして最も適した組成は化学量論組成の $x=0.50$ であると考えられる。

スピネル結晶内部で、クロムイオン(Cr^{3+})は酸素を頂点とする八面体の中心に配位している。スピネル結晶の発光は、 Cr^{3+} イオンのd軌道の結晶場分裂によるものであり、 Cr^{3+} イオンが周りの酸素分子から受ける結晶場によって大きく変化する。このため、ルビー結晶のように、結晶構造の異なる母材にクロムを添加した場合、スピネルとは異なる発光特性を示す¹³⁾。スピネル結晶は固溶体のため、化学組成の異なる結晶ができる。スピネル結晶の化学組成が化学量論組成からずれると結晶場が変化するため、Fig. 3 と Fig. 4 に見られるように、励起ピーク

Table. 1 Variations of characteristics of the spinel sensor head with composition of raw material, x, from 0.40 to 0.50. PL was measured using the narrow band pass filter of central wavelength at 690 ± 5 nm and/or the wide band pass filter of central wavelength at 700 ± 40 nm.

Band pass filter	$\lambda=690 \pm 5 \text{ nm}$				$\lambda=700 \pm 40 \text{ nm}$			
Composition of raw material; $x=\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$	PL lifetime at 20 °C (ms)	Temperature coefficient ($\mu\text{s}/^\circ\text{C}$)	Correlation coefficient; R	Standard deviation ($^\circ\text{C}$)	PL lifetime at 20 °C (ms)	Temperature coefficient ($\mu\text{s}/^\circ\text{C}$)	Correlation coefficient; R	Standard deviation ($^\circ\text{C}$)
0.40	11.45	21.29	0.986	4.56	12.09	18.73	0.980	5.42
0.45	16.62	57.09	0.974	5.97				
0.50	17.68	41.45	0.993	3.16	18.00	56.98	0.989	3.63
0.55	10.18	26.31	0.979	5.70				
0.60	9.12	19.30	0.995	2.88	10.57	26.31	0.991	3.43

波長や発光ピーク波長が化学組成によって変化したと考えられる。光源に緑色LEDを用いた場合、組成比 $x=0.45 \sim 0.50$ のスピネル結晶はLEDの発光ピーク波長の近くに大きな励起ピーク波長を持つために、他の化学組成のスピネル結晶に比べて、蛍光寿命が長く、大きな蛍光寿命の温度係数を示したと考えられる。

化学量論組成のスピネル結晶を用いた温度センサプローブの実用性を検討するために、Fig. 2の測定装置で、励起用光源を緑色LEDからYAGレーザー($\lambda=532 \text{ nm}$)に、光学フィルタを分光器(測定波長: 689.5 nm)に変更し、測定温度範囲、測定精度、測定感度、動特性などを評価した。Fig. 9にスピネル温度センサプローブの蛍光寿命と温度の関係を示す。スピネル温度センサプローブの蛍光寿命は、温度範囲 30°C から 400°C の間で 5 ms から 0.1 ms まで減少した。 400°C 以上では温度消光によりスピネル結晶が蛍光を発しなくなるため、温度測定が不可能である。この温度範囲でスピネル温度プローブの感度は $37 \mu\text{s}/^\circ\text{C}$ であり、蛍光寿命を $1 \mu\text{s}$ の分解能で測定した場合、測定分解能は約 0.03°C である。また測定精度は約 2°C であった。

Fig. 9 Lifetime of the spinel crystals measured at $\lambda=689.5 \text{ nm}$ with various temperatures from 0 to 400°C .

Fig. 10に、スピネル温度センサプローブを氷水の入った魔法瓶(0°C)と、沸騰した純水(100°C)に交互に入れたときの応答特性を示した。温度プローブの応答時間は、立ち上がり、立ち下がり共に4秒以内という速い応答を示した。本センサプローブでは、スピネル結晶を金具で光ファイバに固定しているため、その応答特性は金具の熱容量が支配的であると考えられる。スピネル結晶自体の応答特性は、Fig. 10に示した結果よりもさらに速いと予想される。

本研究で作製したスピネル温度プローブを使った温度測定システムの特徴は、市販の白金測温抵抗体と比べて若干劣るものの、実用的なレベルであることが明らかになった。スピネル

温度プローブを使った光ファイバ温度計の実用化に向けては測定範囲の拡大と測定精度の向上が今後の課題となる。測定精度の向上に関しては、現在よりも高い時間分解能で蛍光寿命を測定することにより、測定精度を向上できると考えられる。

Fig. 10 Response of the sensor probe against the momentary temperature change from 0 to 100°C .

4. まとめ

スピネル結晶の化学組成の違いが温度センサに与える影響を明確にするために、化学組成の異なるスピネル結晶を育成し、これらの光学特性を評価・比較した。さらに、化学組成の異なるスピネル結晶の温度センサプローブによる温度測定システムを構築し、蛍光寿命の温度特性を評価・比較した。本研究で得られた主な知見を以下に示す。

- (1) スピネルの励起スペクトルのピークは波長 390 nm と波長 500 nm 付近に存在するため、緑色LEDを励起光源に使用できる事が明らかになった。
- (2) スピネルの励起スペクトルと発光スペクトルは化学組成により変化するため、化学組成によって使用する光源や光透過フィルタを変える必要がある。
- (3) スピネルの蛍光寿命は化学量論組成($x=0.50$)に近づくほど長くなった。
- (4) スピネルの蛍光寿命の温度係数は化学量論組成($x=0.50$)に近い化学組成で最も大きな値を示した。
- (5) 使用する波長透過フィルタによって測定精度は異なり、温度の測定精度を向上させるためには、発光ピーク付近の狭い波長帯を透過するフィルタが必要である事が明らかになった。
- (6) 温度センサプローブの蛍光寿命は、温度範囲 0 から 400°C の間で定量的に減少するので、蛍光寿命を求めることにより、温度測定が可能である。

- (7)スピネル温度センサプローブの動特性は、立ち上がり、
立ち下がりともに時定数4秒以内であった。

参考文献

- 1) E. Toba, J. Kazama, H. Tanaka, T. Nishimatu, H. Aizawa and H. Ishizawa: Fiber optic fluorosensor for oxygen measurement, IEICE Trans. Electron., **E83-3**, 366/370 (2000)
- 2) K. T. V. Grattan and Z. Y. Zhang: Fiber Optic Fluorescence Thermometry, Chapman & Hall, London 83/101 (1995)
- 3) たとえば, 日本航空電子工業 (株), カタログ: ファイバ・オブ・ティック・ジャイロ
- 4) たとえば, 住友電気工業 (株), カタログ: 光ファイバ温度分布計測システム スミサーモ
- 5) K. T. V. Grattan, A. W. Palmer and Z. Y. Zhang: Development of a high-temperature fiber-optic thermometer probe using fluorescence decay, Rev. Sci. Instrum., **62**, 1210/1213 (1991)
- 6) Z. Y. Zhang, K. T. V. Grattan, A. W. Palmer and B. T. Meggitt: Characteristics of a high-temperature fiber-optic sensor probe, Sensor and Actuators A, **64**, 231/236 (1998)
- 7) K. T. V. Grattan, A. W. Palmer and Z. Y. Zhang: Fiber-optic high-temperature sensor based on the fluorescence lifetime of alexandrite, Rev. Sci. Instrum., **63**, 3869/3872 (1992)
- 8) Y. Shen, L. Tong, Y. Wang and L. Ye: Aappire-fiber thermometer ranging from 20 to 1800 C°, Appl. Optics, **38-7**, 1139/1143 (1999)
- 9) Y. Shen, Y. Wang, L. Tong and L. Ye: Novel sapphire fiber thermometer using fluorescence decay, Sensor and Actuators A, **71**, 70/73 (1998)
- 10) V. Fericola and L. Crovini: Digital optical fiber point sensor for high-temperature measurement, Journal of Light Technology, **13**, 1331/1334 (1995)
- 11) T. Pustelny: Luminescence temperature sensor for high-voltage arrangements, Sensor and Actuators A, **49**, 57/60 (1995)
- 12) Y. Imai, T. Hokazono and T. Yoshida: Temperature Sensing Using 1.54 μ m Fluorescence in Erbium-Doped Optical Fibers, Proc. OFS-11, 268/271 (1996)
- 13) H. Aizawa, N. Ohishi, S. Ogawa, E. Watanabe, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa and E. Toba: Characteristics of chromium doped spinel crystals for a fiber-optic thermometer application, Review of Scientific Instruments, **73-8**, 3089/3092 (2002)
- 14) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMuride: Phase digrams for ceramists, The american ceramic society Inc., **1**, 110 (1964)

「著者紹介」

相 沢 宏 明 (正会員)

1995年, 東洋大学大学院博士前期課程修了. 同年大倉電気(株)入社. 2002年, 信州大学繊維学部研究生. 同年東洋大学工学部研究生. 現在, 光ファイバー応用計測に関する研究に従事(博士(工学)). 応用物理学会の会員.

鳥 羽 栄 治 (正会員)

1966年, 工学院大学大学院修士課程電気工学専攻修了. 同年東京大学工学部計数工学科助手. 73年, 信州大学繊維学部講師, 助教授を経て現在同教授, この間83年~84年カナダのトロント大学工学部客員教授. 主として光ファイバ応用計測とインテリジェントセンシングシステムに関する研究に従事(工学博士). 電子情報通信学会, 日本光学会, ME学会, 繊維学会などの正会員. 75年度SICE論文賞受賞, 99年SICE中部支部功労賞受賞, 2001年SICEフェロー.

勝 亦 徹

1981年, 東北大学大学院理学研究科博士前期課程修了. 同年東京芝浦電気(株)総合研究所入所. 88年, 東洋大学工学部講師. 91年, 同大学助教授. 98年, 同大学教授, 現在に至る. 主として単結晶成長および結晶評価の研究に従事(博士(理学)). 応用物理学会, 日本結晶学会の会員.

常 世 田 幸 之

現在, 東洋大学工学部応用化学科に在学中. 主として単結晶成長および結晶評価の研究に従事.

小 室 修 二

1977年, 東洋大学大学院修士課程修了. 同年東洋大学工学部助手. 86年, 同大学講師. 89年, 同大学助教授. 2000年, 同大学教授, 現在に至る. 主としてレーザアブレーションによる半導体薄膜形成およびその光学的特性評価に関する研究に従事(博士(工学)). 応用物理学会の会員.

森 川 滝 太 郎

1983年, 東洋大学工学部教授, 現在に至る. 主として光・電子集積デバイスの基礎的研究に従事(工学博士). 電子情報通信学会, IEEEの会員.