Berichte zur Thermodynamik und Verfahrenstechnik

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. Michael Wensing, Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Schriftenreihe Heft 2021-5

ELLEN ELISABETH HERTLE

Laserinduzierte Phosphorthermometrie für Hochtemperaturanwendungen

Laserinduzierte Phosphorthermometrie für Hochtemperaturanwendungen

Der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades Dr.-Ing.

vorgelegt von

Ellen Elisabeth Hertle, M.Sc.

aus Paderborn

Als Dissertation genehmigt
von der Technischen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Tag der mündlichen Prüfung: 07.04.2021

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr.-Ing. Knut Graichen

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Will
Prof. Dr.-Ing. Burak Atakan

Berichte zur Thermodynamik und Verfahrenstechnik

Band 5/2021

Ellen Elisabeth Hertle

**Laserinduzierte Phosphorthermometrie
für Hochtemperaturanwendungen**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2021

Copyright Shaker Verlag 2021

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8121-3

ISSN 2365-3957

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Kurzdarstellung

Die Temperatur ist einer der größten Einflussfaktoren in vielen natürlichen und technologischen Prozessen. Für die Prozesssteuerung und -optimierung sowie in der Grundlagenforschung besteht daher ein großes Interesse an der In-situ-Überwachung dieses Parameters. Laserbasierte Messtechniken eignen sich in besonderer Weise zur Temperaturmessung, da sie eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung bieten, ohne die am Messobjekt herrschenden Bedingungen zu beeinflussen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Anwendung und Weiterentwicklung der laserinduzierten Phosphorthermometrie zur Untersuchung von Temperaturverteilungen in Hochtemperaturumgebungen. Die eingesetzten thermographischen Phosphore bestehen in der Regel aus einem pulverförmigen, keramischen Wirtskristall, der mit Seltenerdionen dotiert ist. Diese Phosphorpartikel ermöglichen eine berührungslose Messung des vorliegenden Temperaturfelds auf Oberflächen und in Gasströmungen.

Bei der Analyse neuer thermographischer Phosphore wird im Rahmen dieser Arbeit der Fokus auf Materialien gelegt, welche sich für Temperaturmessungen oberhalb von 1000 K eignen. Die Optimierung erfolgt ausgehend vom etablierten Hochtemperaturphosphor YAG:Dy³⁺ (Dysprosium-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat) durch Variation des Wirtskristalls und der Dotierionen. Als Kriterien für die Materialauswahl werden neben einer hohen Lumineszenzintensität eine gute thermische Sensitivität und eine kurze Abklingzeit betrachtet. Zum Vergleich wird mit SCASN:Eu²⁺ ein Europium-dotiertes Material betrachtet. Die Charakterisierung der zeitlich aufgelösten und spektralen Lumineszenzeigenschaften erfolgt zunächst für Pulverschüttungen in einem Hochtemperaturofen, wodurch eine gute Vergleichbarkeit der Messergebnisse für verschiedene Materialien gewährleistet wird. Überdies werden systematische Einflussfaktoren auf das Lumineszenzverhalten identifiziert und deren Auswirkungen auf die Temperaturbestimmung diskutiert. Die vorgestellten Ergebnisse bilden eine wesentliche Grundlage für die Bestimmung neuer thermographischer Materialien und erweitern die Datenbasis bekannter Hochtemperaturphosphore erheblich. Basierend auf der Temperatur-Abklingzeitcharakteristik wird zudem ein Multi-Phononen-Relaxationsmodell erarbeitet, das die grundsätzlichen Trends der temperaturabhängigen Lumineszenzeigenschaften gut abbildet. In einem weiteren Schritt wird einer der vielversprechenden Phosphore, YAG:Dy,Er, auf seine Eignung für die Temperaturmessung in Strömungen evaluiert. Dazu werden Untersuchungen in einer optisch zugänglichen Kalibrierzelle mit einer Maximaltemperatur von 720 K durchgeführt. Zudem wird eine Machbarkeitsstudie zur bildgebenden Temperaturmessung im heißen Abgas eines Porenbrenners vorgestellt. Ergänzend zur Charakterisierung der temperaturabhängigen Emission in der Gasphase werden potentielle Einflussfaktoren auf das Messsignal quantifiziert.

Abstract

Temperature is one of the major influencing factors in many natural and technological processes. Thus, there exists great interest in *in-situ* monitoring of this thermodynamic parameter for process control and process optimization as well as in fundamental research. Laser-based measurement techniques are particularly suitable for temperature measurements because they offer a high spatial and temporal resolution without compromising the existing conditions at the measurement object.

This work describes the application and further development of laser-induced phosphor thermometry for the investigation of temperature distributions in high-temperature environments. Thermographic phosphors usually consist of a powdery ceramic host crystal doped with rare earth ions. These phosphor particles enable remote and non-contact measurements of the temperature field on surfaces and in gas flows.

In the framework of this thesis the characterization of new thermographic phosphors concentrates on materials that are suitable for temperature measurements above 1000 K. The optimization is based on the established high temperature phosphor YAG:Dy³⁺ (Dysprosium-doped yttrium aluminum garnet). Its luminescence properties are customized by a variation of the host matrix or the dopant ions. Besides a high luminescence intensity, good thermal sensitivity and a short decay time are considered as main criteria for the material selection. For comparison the Europium-doped material SCASN:Eu²⁺ is also examined. The characterization of the time-resolved and spectral luminescence properties is initially performed for bulk powders in a high-temperature furnace, which ensures a good comparability of the measurement results for different materials. Furthermore, systematic influencing factors on the luminescence behaviour are identified and their effects on the temperature determination are discussed. The presented results provide an essential basis for the selection of new thermographic materials and considerably expand the database of known high-temperature phosphors. Based on the temperature-dependent decay time characteristics, a multi-phonon relaxation model is derived, which is able to map the basic trends of the temperature-dependent luminescence properties for the investigated thermographic phosphors.

In a further step, one of the promising phosphors, YAG:Dy,Er, is evaluated on its suitability for temperature measurements in gaseous flows. For this purpose, investigations are performed in an optically accessible calibration cell with a maximum adjustable temperature of 720 K. In addition, a feasibility study is presented for 2D-thermometry in the hot exhaust gas of a porous media burner. Beyond the characterization of the temperature-dependent emission in the gas phase, potential influencing factors on the measurement signal are investigated, such as laser energy and particle concentration.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Temperaturmessung in der Gasphase	6
2.2	Temperaturmessung auf Oberflächen	13
2.3	Zielsetzung	15
3	Grundlagen der Phosphorthermometrie	17
3.1	Theoretische Grundlagen	17
3.1.1	Quantenmechanische Betrachtung und Orbitaltheorie	18
3.1.2	Konfigurationskoordinatenmodell	21
3.2	Temperaturmessung mit Phosphoren	29
3.2.1	Zeitauflösende Messmethoden	29
3.2.2	Zeitintegrierende Messmethoden	32
3.2.3	Auswahl der Messmethode	35
3.2.4	Thermographisches PIV	37
3.3	Phosphormaterialien für die Messung in der Gasphase	37
3.3.1	Der ideale Phosphor	37
3.3.2	Einflussfaktoren	39
4	Charakterisierung thermographischer Phosphore	53
4.1	Materialspezifische Analyse	53
4.1.1	Spezifische Eigenschaften von YAG:Dy	53
4.1.2	Variation des Wirtskristalls und der Dotierionen	54
4.1.3	Syntheseverfahren	55
4.1.4	Kristallstruktur und morphologische Untersuchungen	56
4.2	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	61
4.2.1	Messaufbau für Hochtemperaturuntersuchungen	62
4.2.2	Weiterführende Untersuchungen	65
4.3	Auswertung	70
4.3.1	Spektrale Analyse	70
4.3.2	Algorithmus zur Bestimmung der Abklingzeit	71
4.4	Ergebnisse und Diskussion	73
4.4.1	Variation des Wirtskristalls	74
4.4.2	Variation der Aktivatorkonzentration	91
4.4.3	Einfluss von Sensibilisator-Ionen	97
4.4.4	Vergleich von YAG:Dy zu SCASN:Eu	104

4.5	Einflussfaktoren auf das Lumineszenzverhalten	106
4.5.1	Anregungsenergie	107
4.5.2	Umgebungsbedingungen und Partikeleigenschaften	110
4.5.3	Partikelgröße und Morphologie	114
4.5.4	Sonstige Abhängigkeiten	119
4.6	Fazit	120
5	Modellierung des temperaturabhängigen Abklingverhaltens	121
5.1	Modelle zur Beschreibung der Abklingzeit	122
5.2	Modellierung der Multi-Phononen-Relaxation	126
6	Laserinduzierte Phosphoreszenz in der Gasphase	133
6.1	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	133
6.1.1	Kalibrierzelle	133
6.1.2	Anregung und Detektion	135
6.1.3	Phosphorpartikel und Seedingssystem	136
6.1.4	Porenbrenner	138
6.2	Auswertung	139
6.2.1	Auswertestrategie zur Bestimmung der Temperatur	140
6.2.2	Strategie zur Bestimmung der Partikelkonzentration	142
6.3	Ergebnisse und Diskussion	143
6.3.1	Temperaturabhängige Emission	143
6.3.2	Einfluss der Laserenergie	146
6.3.3	Einfluss der Partikelkonzentration	148
6.4	Fazit	149
7	Zusammenfassung & Ausblick	151
	Literaturverzeichnis	155
A	Anhang	173
A.1	Partikelgrößenverteilung der kommerziellen Phosphore	173
A.2	Edukte und Sinterbedingungen zur Herstellung der Phosphor- materialien	173
A.3	Absolute Lumineszenzintensität des ${}^4\text{I}_{15/2}$ Niveaus	175

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

Größe	Bezeichnung	Einheit
ΔE	Energieabstand zwischen Übergängen	J, cm^{-1}
$\vec{B}$	magnetische Flussdichte	T
A	Aktivatorion	
A	angeregter Zustand	
A_λ	spontane Emissionrate	
c_p	Wärmekapazität	J/K kg
c_λ	Übertragungsfunktion des Detektionssystems	
d	Durchmesser	m
d_{50}	volumenbezogener mittlerer Partikeldurchmesser	m
E	Energie	J
G	Grundzustand	
g	Entartungsfaktor	
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
h	Planksches Wirkungsquantum	J s
I	Intensität	W/sr
I_0	Anfangsintensität	W/sr
I_S	Signal	V
J	Gesamtdrehimpuls	
k	Boltzmann-Konstante	J/K
k	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
L	Gesamtbahndrehimpuls	
l	Nebenquantenzahl	
m	Ordnung des Multi-Phononen-Prozesses	
m_l	Magnetquantenzahl	
N	Anzahl	
n	Besetzung der effektiven Schwingungsmode der Phononen	
n	Hauptquantenzahl	
P	Paritätsquantenzahl	
p	Anzahl emittierter Phononen	
R	Intensitätsverhältnis	

Größe	Bezeichnung	Einheit
r	Konfigurationskoordinate/Kernabstand	m
S	Gesamtspin	
S	Sensibilisatorion	
s	Spinquantenzahl	
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
T_Q	Quenchingtemperatur	K
U	Spannung	V
v	Geschwindigkeit	m/s
v	Vibrationsquantenzahl	
W_r	Rate der strahlungsbehafteten Übergänge	1/s
W_{nr}	Rate der strahlungslosen Übergänge	1/s

Griechische Formelzeichen

Größe	Bezeichnung	Einheit
α	wirtskristallabhängige Konstante	
β	wirtskristallabhängige Konstante	
η	Quanteneffizienz	
η	dynamische Viskosität	Pa s
λ	Wellenlänge	m
ω	Frequenz	s ⁻¹
ϕ	Quantenausbeute	
ρ	Dichte	kg/m ³
σ_{abs}	Absorptionsquerschnitt	cm ²
τ	Abklingzeit	s
τ_a	Anstiegszeit	s
τ_T	Temperatur-Relaxationszeit	s
τ_v	Strömungs-Relaxationszeit	s
ξ	Konstante	
ζ	Versuchsrate strahlungsloser Übergänge	1/s

Indizes

<i>a</i>	Absorption
<i>f</i>	Fluid
<i>e</i>	Emission
eff	effektiv
<i>g</i>	Gas
max	maximal
nr	strahlungslos
<i>p</i>	Partikel
r	strahlungsbehaftet
rot	Rotation
vib	Vibration
'	angeregter Zustand
0	Grundzustand

Abkürzungen

CARS	Kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (<i>engl: Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy</i>)
CCD	Charge-Coupled Device
CTS	Charge Transfer State
CR	Cross-Relaxation
IC	Interne Umwandlung (<i>engl: Internal Conversion</i>)
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ISC	Interkombinationsprozess (<i>engl: Intersystem Crossing</i>)
GZ	Grundzustand
LDA	Laser-Doppler-Anemometrie
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LIP	Laserinduzierte Phosphoreszenz
MFC	Massendurchflussregler (<i>engl: Mass Flow Controller</i>)
MPR	Multi-Phononen-Relaxation
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROI	<i>Region of Interest</i>
SLIPI	<i>Structured Laser Illumination Planar Imaging</i>
SNR	Signal-Rausch-Verhältnis (<i>engl: Signal-to-noise ratio</i>)
UV	Ultraviolett
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>engl: X-Ray Diffraction</i>)

Materialbezogene Abkürzungen

Ce	Cerium
Dy	Dysprosium
Er	Erbium
Eu	Europium
La	Lanthan
Lu	Lutetium
Mn	Mangan
Nd	Neodym
Pr	Praseodym
Tb	Terbium
Tm	Thulium
BAM	Barium-Magnesium-Aluminat ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$)
CASO	Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
GAG	Gadolinium-Aluminium-Granat ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)
GAP	Gadolinium-Aluminium-Perowskit (GdAlO_3)
LiF	Lithiumfluorid (LiF)
MFG	Magnesiumfluorogermanat ($\text{Mg}_4\text{GeO}_{5,5}\text{F}$)
SCASN	Strontium-substituiertes Nitridoalumosilikat ($[\text{Sr,Ca}]\text{AlSiN}_3$)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)
YAP	Yttrium-Aluminium-Perowskit (YAlO_3)
YLF	Yttrium-Lithium-Fluorid (LiYF_4)
YSO	Yttrium-Orthosilikat (Y_2SiO_5)
YSZ	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid ($\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
ZnO	Zinkoxid (ZnO)