

文章编号:1001-4888(2023)06-0688-18

# 基于 EuTFC 的低温荧光热成像技术的非原位标定\*

邓吉华<sup>1,2</sup>, 苏西洋<sup>1,2</sup>, 张兴义<sup>1,2</sup>

(1. 西部灾害与环境力学教育部重点实验室, 甘肃兰州 730000; 2. 兰州大学 土木工程与力学学院, 甘肃兰州 730000)

**摘要:** 低温极端环境下,传统的温度测量多采用粘贴温度计的测量方法,但是这种方法面临仅能够实现点测、受电磁场环境影响显著及加载过程中易脱落等问题。本文提出了一种基于 Europium tris[3-(trifluoro-methylhydroxymethylene)-(+) -camphorate] (EuTFC) 的低温荧光热成像技术,该方法具有全场非接触式测量、不受电磁干扰及适用于加载过程等优势。传统的标定需要在实验过程中选择一个温度(对应于光强)作为基准,并以此为基础通过图像处理获得亮度和温度标定曲线,然而这种标定方法面临着多次实验过程难以统一的问题。为此,本文系统研究了基于 EuTFC 低温荧光剂的样品制作工艺,组建了一套荧光热成像测试系统,通过给出荧光的温度依赖性曲线,验证了非原位标定的可靠性并由此证实了该方法在低温变形过程中进行温度测量的可行性。

**关键词:** EuTFC; 荧光热成像; 薄膜制备; 非原位标定

**中图分类号:** O34      **文献标识码:** A      **DOI:** 10.7520/1001-4888-23-017

## 0 引言

高温超导体具有高转变温度、高不可逆场和高临界电流密度等优点,被广泛应用于电气、能源等领域。但其运行过程中,由于处于极低温、大电流、强磁场和高真空的极端环境下,容易因微小扰动使得局部出现热失超,影响设备的稳定运行,因此,需要对运行过程中超导体的温度进行实时监测。在低温环境中,传统的测温方法为使用半导体或电阻式温度计进行测温,但以上测温方法容易受电磁干扰、响应速度慢且是单点测量,不适用于高温超导体的全场测温。Europium tris[3-(trifluoro-methylhydroxymethylene)-(+) -camphorate] (EuTFC) 荧光探针在低温下吸收紫外光,在 612nm 附近有一个显著的发射峰,该发射峰强度具有很强的温度依赖性,依据该特性可应用于低温测温。基于 EuTFC 的低温荧光热成像技术即将 EuTFC 荧光探针沉积在样品表面,通过相机采集荧光亮度,根据荧光亮度和温度关系测量出样品的表面温度。该技术具有全场测量、高空间分辨率、高灵敏度和响应快等优点,可应用于高温超导体的温度测量。1996 年, Hampel 等<sup>[1]</sup> 基于 EuTFC 的荧光热成像测量了高温超导微波滤波器运行过程中的温度; 2008 年, Haugen 等<sup>[2-3]</sup> 应用基于 EuTFC 的荧光热成像技术监测了 BSCCO 超导微桥和薄膜中热点的形成和扩散; 2019 年, Gyuráki 等<sup>[4-6]</sup> 应用基于 EuTFC 的高速荧光热成像技术实时监测了高温超导带材的过流失超行为以及超导线圈的热失控行为。

虽然基于 EuTFC 的荧光热成像技术已得到应用,然而,对于该技术,样品制备上存在如何选择涂

\* 收稿日期: 2023-01-17; 修回日期: 2023-03-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 11872196)

通信作者: 张兴义(1979-), 男, 博士, 教授。主要研究领域: 实验力学、电磁固体力学。Email: zhangxingyi@lzu.edu.cn

覆方式和烘烤温度等问题。针对荧光探针如何涂覆在样品表面的问题, Kolodner 等<sup>[7]</sup>指出将 EuTFC 荧光分子通过真空升华的方式沉积到样品表面, 然而该方式较难操作, 不易实现; Haugen 等<sup>[8]</sup>将 EuTFC 荧光分子嵌入到聚合物膜中, 该方法是先配成荧光溶液, 再通过滴涂或者旋涂的方式成膜在样品表面。滴涂, 是在静止的基底上滴上配制好的溶液, 然后在空气中干燥, 溶剂挥发后在基底上形成薄膜; 旋涂, 是将溶液滴注在基底上, 然后经过高速旋转将溶液铺展到基底上形成均匀的薄膜, 再通过干燥除去剩余的溶剂, 得到稳定的薄膜<sup>[9]</sup>。这 2 种涂覆方法操作简单, 易于实现, 然而 2 种成膜方式在低温下的表现有待研究。成膜后的样品需要通过烘烤释放荧光膜中的应力, 稳定其光致发光性质, 提高荧光膜的灵敏度。然而, 烘烤温度的选择未有定论。Haugen 等<sup>[8]</sup>指出在 125℃~175℃烘烤较为合适, 并指出 175℃最佳, 而 Mošat<sup>[10]</sup>提出在 90℃烘烤更好。因此, 我们需要寻找最为合适的烘烤温度。

应用荧光热成像技术进行测温首先需要标定荧光的温度依赖性曲线, Barton 等<sup>[11]</sup>提出采用相对亮度的数据处理方法, 理论上可实现非原位标定, 然而目前尚未得到实验验证。此外, 为了将荧光热成像技术应用于变形过程中的温度测量, 需要研究应变对这种测温方法是否有影响。

在本文中, 首先研究了以 poly(butyl methacrylate) (PBMA) 为基质的 EuTFC 荧光膜制作中的问题; 然后实验验证非原位标定的可靠性; 最后, 为了拓宽荧光热成像技术的应用范围, 实验验证了荧光热成像技术在变形过程中测温的可行性。

## 1 实验方案及后处理

### 1.1 样品制备

本文中用到以下试剂: 荧光探针 EuTFC(购于 Aldrich 公司)、聚合物 PBMA(购于 Aldrich 公司)和丙酮。将荧光探针 EuTFC 和聚合物 PBMA 充分混合, 然后溶解在丙酮中。荧光探针、聚合物和丙酮的质量分数分别为 1.2%、1.8%和 97%<sup>[8]</sup>。将配置好的溶液通过滴涂的方式制作了 4 个样品, 之后通过旋涂的方式在 2000r/min 的转速下又制作了 4 个样品。将各种方式制成的荧光膜样品分成 4 组, 1 组不烘烤, 其余 3 组置于真空干燥箱内, 从室温以 2℃/min 分别升温到 175℃、125℃和 90℃, 然后分别保温 30min, 烘烤完成后在干燥箱内自然冷却。

### 1.2 实验装置及实验流程

图 1 为荧光热成像测试系统装置示意图, 该系统包含控温加载系统和荧光测试系统 2 个子系统。控温加载系统包含 Gifford-McMahon(G-M)制冷机、涡旋泵和分子泵组成的两级真空系统以及真空度测试仪器、温控仪(Cyogenic Temperature Controller Model 26)、置于 G-M 制冷机冷头上的加载系统、低温引伸计、可视化杜瓦, 可实现样品在 18K~300K 的任意温度控制、样品加载及应变测量<sup>[13]</sup>。荧光测试系统包含紫外光源 Hamamatsu LC8、荧光探头 EuTFC、中心波长 610nm 带宽 10nm 的滤光片、微距镜头、大恒相机, 可实现 3000pixel×4090pixel 分辨率的荧光成像。

使用荧光测温前, 需要对荧光的温度依赖性进行标定, 将制作好的样品装在控温加载系统上, 系统控制样品在某一温度, 紫外光源透过可视化杜瓦照射在荧光膜表面, 荧光膜激发出的光通过滤光片后被相机记录。之后每隔 20K 控制样品温度稳定, 记录一次荧光图像, 对 3 个相同工艺制作的样品进行标定。

### 1.3 数据处理

我们在 Barton 等<sup>[11]</sup>描述二维荧光图像上任意一点的光强的基础上考虑了背景光的影响, 给出光强的表达式:

$$I(x, y) = I_0(x, y) \cdot \eta(x, y) \cdot r(x, y) \cdot Q(T(x, y)) + I_b(x, y) \quad (1)$$

式中:  $I(x, y)$ 、 $I_0(x, y)$ 、 $\eta(x, y)$ 、 $r(x, y)$ 、 $T(x, y)$ 、 $Q(T(x, y))$ 、 $I_b(x, y)$  分别表示二维荧光图像上  $(x, y)$  点的光强、激发光强、光收集效率、样品反射率、温度、量子效率和背景光强。

当采用式(1)中绝对光强与温度的标定关系时, 背景光强、光收集效率等参数会对绝对亮度值带来较大影响, 意味着实验时需保证实验环境及所用相机与标定一致, 即每次实验前需要做原位标定。为了消除外界环境、实验仪器对标定的影响, 采取相对亮度的方法, 即取一温度下的荧光图像作为参考图像,

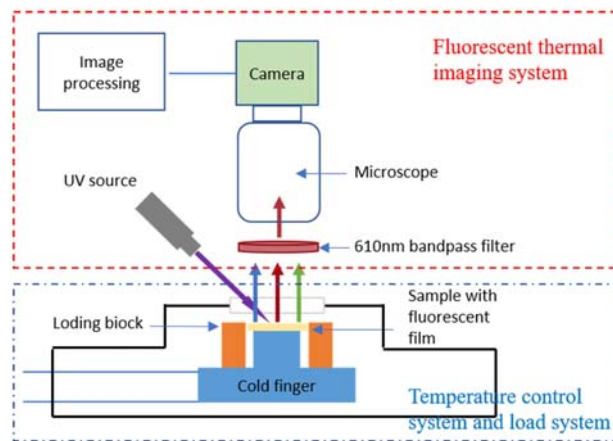


图1 低温荧光热成像测试系统示意图

Fig. 1 Overall view of the temperature measurement system of the fluorescence thermal imaging

其余温度下的荧光图像图像和它作比值：

$$I_R = \frac{I(x, y) - I_b(x, y)}{I_{ref}(x, y) - I_b(x, y)} = \frac{I_0(x, y) \cdot \eta(x, y) \cdot r(x, y) \cdot Q(T(x, y))}{I_0(x, y) \cdot \eta(x, y) \cdot r(x, y) \cdot Q(T_{ref}(x, y))} = \frac{Q(T(x, y))}{Q(T_{ref}(x, y))} \quad (2)$$

式中： $I_R$  为相对光强； $I_{ref}(x, y)$ 、 $T_{ref}(x, y)$ 、 $Q(T_{ref}(x, y))$  分别表示参考图像上  $(x, y)$  点的光强、温度和荧光量子效率。式(2)中相对亮度只与该点温度相关，消除了由外界环境及实验仪器带来的影响，理论上可实现非原位标定。相对光强是温度的函数，对该函数取反函数，通过实验测得的相对光强即可计算温度。我们采用 Brites 等<sup>[12]</sup> 提出的相对灵敏度  $S_R$  来描述 EuTFC 的光致发光灵敏度，公式如下：

$$\frac{I(x, y) - I_b(x, y)}{I_{ref}(x, y) - I_b(x, y)} = f[T(x, y)] \quad (3)$$

$$T(x, y) = f^{-1} \left[ \frac{I(x, y) - I_b(x, y)}{I_{ref}(x, y) - I_b(x, y)} \right] \quad (4)$$

$$S_R(T) = \left| \frac{dI_R}{dT} \right| \quad (5)$$

式中， $f[T(x, y)]$  表示相对光强是温度的函数，式(4)表示对  $f[T(x, y)]$  取反函数。

## 2 实验结果

### 2.1 低温下样品对比

表1展示了制作的样品在液氮温度下荧光薄膜的发光及开裂状况。对比样品低温下抵抗开裂的能力，发现滴涂的荧光膜无论烘烤与不烘烤都会脱层开裂，而旋涂的荧光膜无论烘烤与不烘烤都不开裂，说明荧光膜低温下抵抗开裂的能力与烘烤无关，与荧光膜厚度及均匀性相关。旋涂后的荧光膜厚度均

表1 77K 下样品的发光及开裂状况

Tab. 1 The photoluminescence and cracking of the samples at 77K

	滴涂	旋涂(2000r/min)
175℃烘烤		
125℃烘烤		
90℃烘烤		
不烘烤		

匀且较薄,抵抗开裂的能力强,因此推荐采用旋涂的方式制作荧光膜。对比样品的低温下发光特性,发现滴涂制作的荧光膜低温下脱层开裂,呈现出部分区域不发光及整体发光不均匀的情况。旋涂制作的荧光膜在 175℃ 及 125℃ 下烘烤之后,呈现出整体不发光和部分区域不发光的情况,烘烤温度过高会导致荧光膜发光性能下降甚至不发光。在 90℃ 烘烤的情况下,经 365nm 紫外光激发后发光较均匀。薄膜烘烤起到退火的作用,消除应力及分子链重构,是薄膜制备的必要步骤,并且烘烤能改善荧光膜的灵敏度<sup>[8]</sup>。经过对比,发现在 2000r/min 的转速下旋涂制作荧光膜,然后在 90℃ 下烘烤更适合作为荧光膜样品的制备方式。

### 2.2 标定结果

图 2 展示了以 PBMA 为基质的 EuTFC 荧光膜在低温下的荧光光谱图,由图可见,荧光受到激发后在 613nm 处有一个很强的发射峰,且该发射峰强度随着温度的升高而降低。

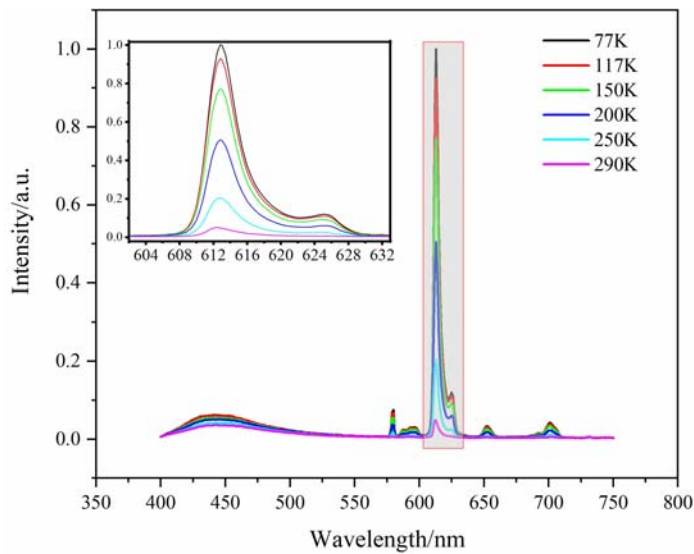


图 2 在 90℃ 烘烤下,以 PBMA 为基质的 EuTFC 荧光膜的荧光光谱

Fig. 2 Emission spectra for EuTFC in a PBMA polymer film that has been baked at 90°C

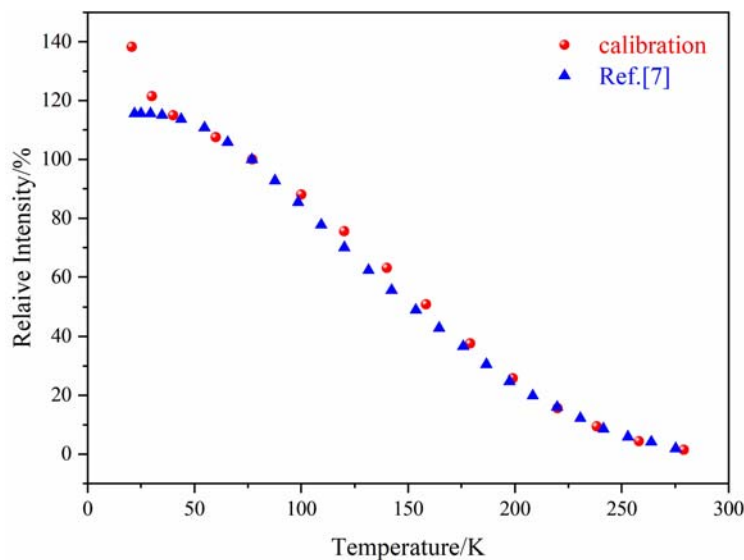


图 3 在 90℃ 烘烤下,以 PBMA 为基质的 EuTFC 荧光膜的相对 77K 亮度标定结果

Fig. 3 Relative intensity based on 77K for EuTFC in a PBMA polymer film that has been baked at 90°C

在 90℃ 烘烤下,以 PBMA 为基质的 EuTFC 荧光膜的相对亮度与温度标定结果如图 3 所示,其中将 77K 下的荧光图像作为参考图像,标定的温度为 20K~280K。由标定结果可见,荧光膜在 30K 以下荧光强度仍有变化,相比于专利中<sup>[7]</sup>荧光亮度在 35K 以下几乎饱和的情况,我们在其基础上将测温范

围提升了 15K。20K~280K 的温度测试覆盖了高温超导材料的一般工作温度范围,因此可以很好地应用在高温超导器件上的测量。

对 EuTFC 荧光膜 20K~280K 的标定结果进行多项式拟合(如图 4 所示),拟合结果良好,对拟合函数求导得到荧光膜的灵敏度,其灵敏度最大可达 1.8%/K。

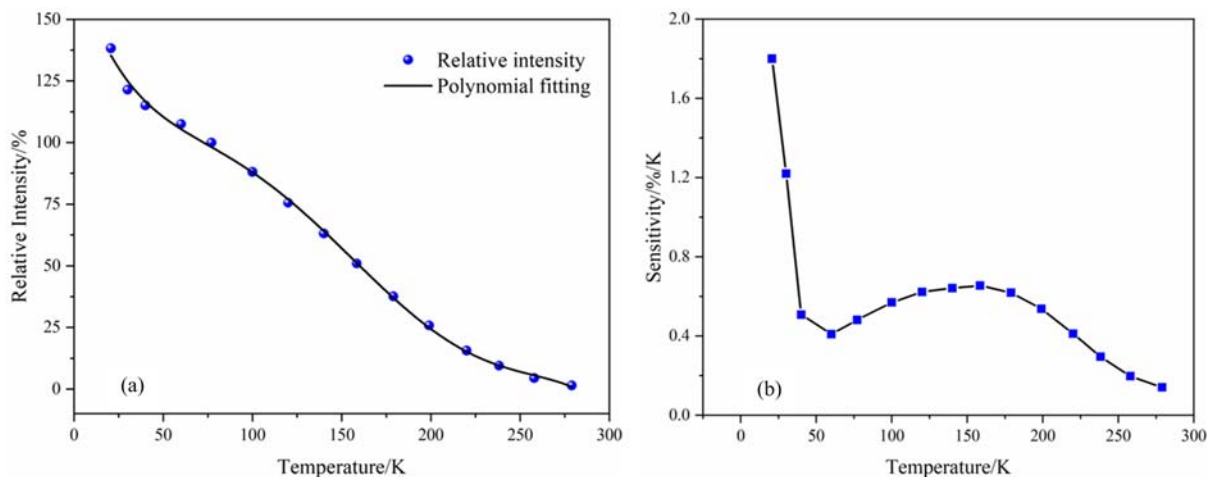


图 4 (a) 标定数据的多项式拟合曲线;(b) 由标定数据多项式拟合曲线推导出的灵敏度

Fig. 4 (a) polynomial fitting curve of calibration data; (b) sensitivity derived from polynomial fitting curves for calibration data

为了验证非原位标定,3 个同样工艺制作的样品的标定结果如图 5 所示,3 次实验标定出的温度依赖性曲线基本重合,从而实验上证实了非原位标定的可靠性。

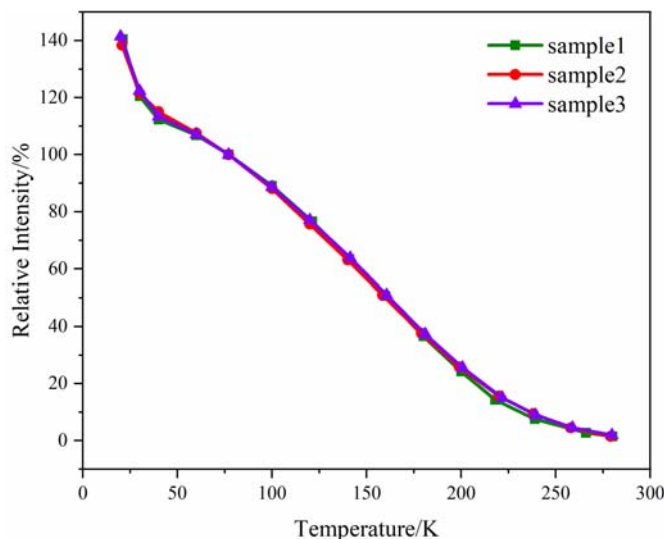


图 5 3 个同样工艺制作的荧光膜的标定结果

Fig. 5 Calibration results of three samples produced by the same process

### 2.3 应变对荧光测温的影响

为了将荧光测温应用在变形体的测量中,需要考虑应变对荧光强度的影响,我们采用以下实验测定该影响。样品表面涂覆 EuTFC 荧光膜,通过夹具将样品固定在制冷机上,然后将样品温度控制在 77K,最后拉伸样品,同时监测荧光亮度变化,拉伸过程中控制温度不变。我们利用图像匹配的方法,消除刚体位移,得到同一位置的荧光亮度与应变的关系如图 6 所示。通过标定的荧光光强的温度依赖性曲线计算得到各区域的温度,结果如图 7 所示。

应变从以下几个方面导致荧光亮度的改变：首先，拉伸会导致荧光膜的移动，实验中所用的激发光源做不到均匀，样品的移动会导致某些点激发光强的改变，从而导致荧光强度的改变，该因素导致的变化具有随机性；其次，考虑到拉伸过程会导致荧光膜变薄，荧光分子嵌入在聚合物基质中，荧光膜变薄即区域内的荧光分子浓度降低，从而导致荧光强度的降低；最后，拉伸应变导致样品反射率的改变，从式(1)中可以看出，样品反射率的改变会引起荧光强度的改变。以上因素导致荧光强度的改变，最后整体反映在采集图像的亮度值的改变，从而导致计算出来的温度改变。由于拉伸过程中控制温度不变，我们将以上因素导致的计算温度改变定义为应变导致的计算温度的误差。若该误差小于 5%，我们认为可以忽略应变对荧光测温的影响。图 7 中结果显示拉伸应变在 0.6% 以内时，应变导致的温度测量误差在小于 5% 时，可忽略应变对测量的影响。我们所研究的超导带材在应用时极限应变为 0.6%，故通过该拉伸实验说明可以应用在超导带材载流拉伸实验中。此外，在应变大于 0.6% 时区域 6 和区域 9 的相对误差增大较多，其他区域相对误差变化不大，说明该区域的荧光膜和激发光源不均匀，可在实验上进行改善，降低误差。

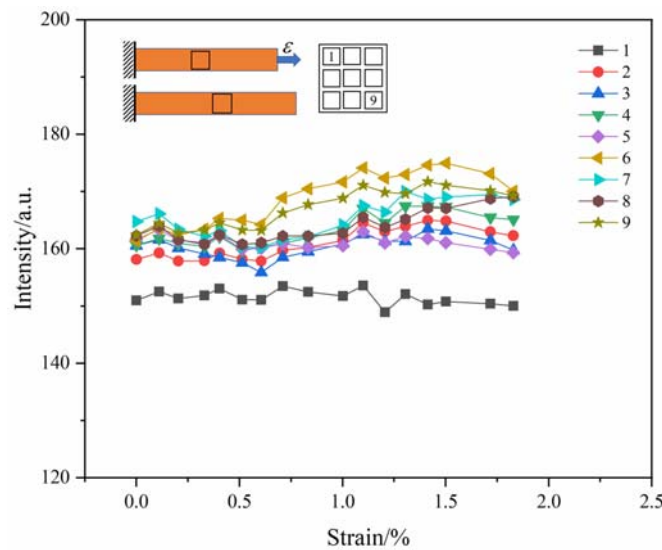


图 6 应变对荧光亮度的影响

Fig. 6 Effect of strain on fluorescence intensity

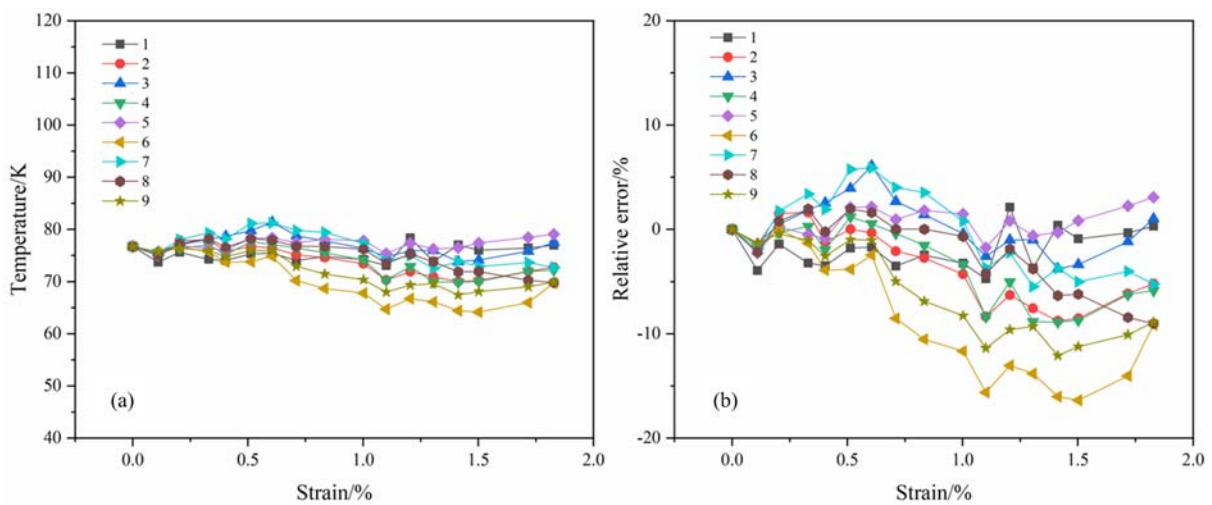


图 7 (a) 各子区的计算温度；(b) 各子区计算温度的相对误差

Fig. 7 (a) the calculating temperature of each area; (b) relative error of calculating temperature in each area

### 3 结 论

通过对比不同荧光膜样品制作工艺,我们提出一种 EuTFC 荧光膜的最优制作方法:将 EuTFC (1.2%)和聚合物 PBMA(1.8%)混合溶解在丙酮(97%)中配成溶液,旋涂(转速 2000r/min)成膜在样品表面,然后在 90℃下烘烤 30min。之后,通过组建的低温荧光热成像测试系统,标定了同一工艺下制作的 3 个样品的温度依赖性曲线,发现荧光光强在 30K 以下依然有温度依赖性,三者的标定曲线几乎重合,实验验证了非原位标定的可靠性。最后,通过实验发现应变带来的测温误差在 5%(可接受)以内。以上研究成果将被用于之后样品通电、加载过程中温度的测试研究中。

#### 参 考 文 献:

- [1] Hampel G, Kolodner P, Gammel P L, et al. High power failure of superconducting microwave filters: investigation by means of thermal imaging[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(4):571–573.
- [2] Haugen Ø, Johansen T H, Chen H, et al. High resolution thermal imaging of hotspots in superconducting films [J]. *IEEE transactions on applied superconductivity*, 2007, 17(2):3215–3218.
- [3] Niratisairak S, Haugen Ø, Johansen T H, et al. Observation of hotspot in BSCCO thin film structure by fluorescent thermal imaging[J]. *Physica C: Superconductivity*, 2008, 468(6):442–446.
- [4] Gyuráki R, Sirois F, Grilli F. High-speed fluorescent thermal imaging of quench propagation in high temperature superconductor tapes[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2018, 31(3):034003.
- [5] Gyuráki R, Benkel T, Schreiner F, et al. Fluorescent thermal imaging of a non-insulated pancake coil wound from high temperature superconductor tape[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2019, 32(10):105006.
- [6] Gyuráki R, Schreiner F, Benkel T, et al. Fluorescent thermal imaging of a quench in insulated and non-insulated REBCO-wound pancake coils following a heater pulse at 77K[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2020, 33(3):035006.
- [7] Kolodner P R, Hampel K G, Gammel P L. Fluorescent thermal imaging using rare-earth chelate films: US05971610A[P]. 1999-10-26.
- [8] Haugen Ø, Johansen T H. Temperature dependent photoluminescence down to 4.2K in EuTFC[J]. *Journal of luminescence*, 2008, 128(9):1479–1483.
- [9] 王东, 刘红缨, 贺军辉, 等. 旋涂法制备功能薄膜的研究进展[J]. *影像科学与光化学*, 2012, 30(2):91–101 (WANG Dong, LIU Hongying, HE Junhui, et al. Progress in preparation of functional films by spin-coating[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2012, 30(2):91–101 (in Chinese))
- [10] Mošat' M. Advanced superconducting conductors for fault current limiters[D]. Bratislava: Slovak University of Technology, 2021.
- [11] Barton D L, Tangyunyong P. Fluorescent microthermal imaging-theory and methodology for achieving high thermal resolution images[J]. *Microelectronic Engineering*, 1996, 31:271–279.
- [12] Brites C D S, Lima P P, Silva N J O, et al. Thermometry at the nanoscale[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(16):4799–4829.
- [13] Liu W, Zhang X, Liu C, et al. A visualization instrument to investigate the mechanical-electro properties of high temperature superconducting tapes under multi-fields[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(7):075106.

## Off-site calibration of low temperature fluorescence thermal imaging based on EuTFC

DENG Jihua<sup>1,2</sup>, SU Xiyang<sup>1,2</sup>, ZHANG Xingyi<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Mechanics on Disaster and Environment in Western China, The Ministry of Education of China, Lanzhou 730000, Gansu, China; 2. College of Civil Engineering and Mechanics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, Gansu, China)

**Abstract:** In extremely low temperature environment, the traditional method of temperature measurement is usually a stick thermometer. However, this method is faced with some problems such as point measurement, significant influence of electromagnetic field environment, and easy to fall off during loading. In this paper, a low temperature fluorescence thermal imaging technique based on Europium tris[3-(trifluoro-methylhydroxymethylene)-(+) -camphorate] (EuTFC) is proposed. The method has the advantages of full-field non-contact measurement, no electromagnetic interference, and is suitable for the loading process. It has a broad application prospect in the study of thermal characteristics of high temperature superconducting materials. The traditional calibration needs to select a temperature (corresponding to fluorescence intensity) as the benchmark in the experimental process, and on this basis, obtains the calibration curve of fluorescence intensity and temperature through image processing. However, this calibration is faced with the problem that it is difficult to unify the process of multiple experiments. Therefore, this paper systematically studied the sample production process of EuTFC low temperature fluorescent reagent, established a fluorescence thermal imaging test system, gave the fluorescence temperature dependence curve, verified the reliability of the out-of-situ calibration, and proved the feasibility of this method for temperature measurement in the process of low temperature deformation.

**Keywords:** EuTFC; fluorescent thermal imaging; film preparation; off-site calibration