

荧光测温方法的测量误差与测量不确定度分析综述

符泰然^{1,2*}, 吴宇颂^{1,3}, 张常贤⁴

(1.清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084; 2.清华大学 冲压发动机技术全国重点实验室, 北京 100084;
3.清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084; 4.中国航空发动机研究院, 北京 101304)

摘要: 介绍了荧光测温方法的基本原理及典型系统的组成, 分析了荧光测温方法中的系统误差和随机误差的主要来源, 并探讨了基于数学模型的测量不确定度评估方法, 指出了在荧光测温装置的研究与应用中测量误差分析和测量不确定度评估的重要性。在测量误差分析方面, 需要充分考虑装置内部参数及测量环境对荧光测温参数(如荧光寿命或荧光强度比)的影响, 通过优化激发光源、荧光材料、探测器、数据采集和数据处理方案, 并进行环境因素分析与校准, 最大程度地降低系统误差, 提高测温结果的准确性。此外, 研究荧光材料发光特征随温度以外其他因素变化的物理机制, 可以为开发更具适应性的荧光测温材料提供理论基础。在测量不确定度评估方面, 基于荧光寿命和荧光强度比的温度测量不确定度可以通过数学模型进行描述, 以温度测量不确定度为依据可指导高精度荧光测温系统的优化设计 and 应用。

关键词: 荧光测温方法; 荧光强度比; 荧光寿命; 测量误差; 测量不确定度

中图分类号: TB942; O551.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-5795 (2024) 03-0021-18

Review of measurement error and uncertainty analysis of luminescence thermometry

FU Tairan^{1,2}, WU Yusong^{1,3}, ZHANG Changxian⁴

(1.Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.National Key Laboratory of Ramjet, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3.Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 4.Aero Engine Academy of China, Beijing 101304, China)

Abstract: In this paper, the basic principle of luminescence thermometry and the composition of typical systems are introduced, with discussion on the measurement errors and uncertainty evaluation models of luminescence thermometry. The importance of measurement error analysis and measurement uncertainty evaluation in the research and application of luminescence thermometer is pointed out. In the analysis of measurement errors, it is crucial to comprehensively consider the influence of internal device parameters and the measurement environment on luminescence thermometry parameters, such as luminescence lifetime and intensity ratio. It can significantly minimize systematic errors and enhance the accuracy of temperature measurement to optimize the excitation light source, phosphors, detectors, data acquisition, and data processing schemes, along with to conduct thorough environmental factor analysis and calibration. Furthermore, to investigate the physical mechanisms that cause variations in the emission characteristics of phosphor due to factors other than temperature can lay a theoretical foundation for developing more adaptable luminescence thermometry materials. In the

收稿日期: 2024-05-22; 修回日期: 2024-06-08

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(J2019-V-0006-0099); 应用创新项目(630010404)

引用格式: 符泰然, 吴宇颂, 张常贤. 荧光测温方法的测量误差与测量不确定度分析综述[J]. 计测技术, 2024, 44(3): 21-38.

Citation: FU T R, WU Y S, ZHANG C X. Review of measurement error and uncertainty analysis of luminescence thermometry[J]. Metrology & Measurement Technology, 2024, 44(3): 21-38.



evaluation of measurement uncertainty, the uncertainty in temperature measurement based on luminescence lifetime and intensity ratio can be described using mathematical models. This quantified temperature measurement uncertainty serves as a basis for guiding the optimization and application of high-precision luminescence thermometry systems.

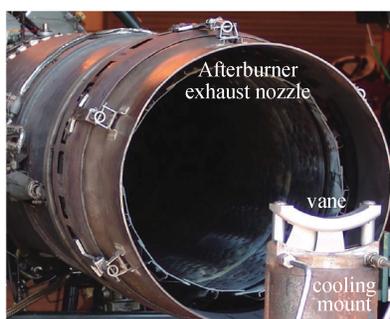
Key words: luminescence thermometry; intensity ratio; decay lifetime; measurement error; measurement uncertainty

0 引言

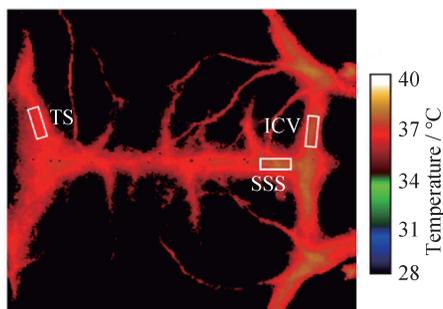
温度是表征物体热力学状态、决定物理化学反应速率与方向的重要物理量之一^[1-2], 准确可靠的温度测量技术在航空航天、能源动力、生物、化工等领域具有广泛的应用需求^[3-4]。随着科学研究的不断深入发展, 高温、高瞬态、微纳尺度、生物组织等极端或特殊环境下的温度测量要求, 对热电偶、热辐射测温等传统温度测量技术提出了挑战^[5]。荧光测温技术是一种新颖的非接触、主动式的光学测温技术, 可以克服传统测温技术面临的介入式干扰、未知发射率影响等难题, 具有宽测温区间^[6-7](30 ~ 1 900 K)、高空间分辨率^[8-9]

(小于微米级)、高时间分辨率^[10-11](小于微秒级)等特点。

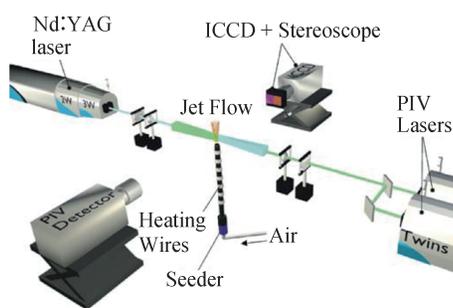
荧光测温方法的基本原理: 物体表面涂覆荧光材料, 在光源激发下荧光材料会发出具有温度依赖特性的荧光辐射, 通过测量荧光强度比或荧光衰减寿命等参量可获得物体温度^[12-13]。按照荧光辐射特征的不同, 荧光测温方法主要分为荧光强度比测温法和荧光寿命测温法。近年来, 荧光测温技术在荧光材料、测量系统、数据处理等方面已取得诸多进展, 在航空发动机热端部件^[14-15]、生物组织^[16]、高温燃气^[17]、微电子器件^[18]等极端/特殊应用场景中展现出了优异的温度测量性能, 相关的应用案例如图1所示。在发动机测试环境中,



(a) 表面涂覆荧光测温涂层的静子叶片放置于加力燃烧室排气喷嘴出口^[19]
(a) The stator blade with phosphor coating on the surface is placed at the exhaust nozzle outlet of the afterburner^[19]



(b) 基于荧光强度比测温的小鼠脑血管温度场图像^[22]
(b) Temperature field image of blood vessels in mouse brain based on luminescence intensity ratio thermometry^[22]



(c) 基于荧光强度比测温的加热气流温度场测量系统及测温结果^[25]
(c) Heating air flow temperature field measurement system and temperature measurement results based on luminescence intensity ratio thermometry^[25]

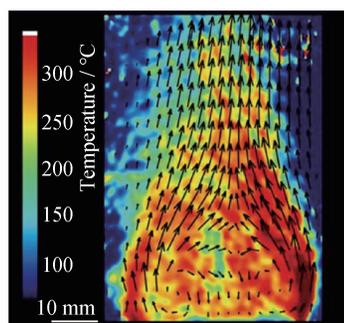


图1 荧光测温技术的典型应用

Fig.1 Typical applications of luminescence thermometry

通过在静叶^[14, 19]、动叶^[20]、燃烧室内壁^[15, 21]等表面制备荧光膜层,可实现发动机热端部件温度的非接触式测量,为热端结构性能评估与考核提供参考。在生物体环境中,如脑内血管^[22]和肿瘤组织等^[23],基于分散在生物组织或细胞中的纳米级荧光材料,能够实现微尺度的非接触式温度测量,有助于认识细胞活动,推动先进诊疗技术的发展。在燃烧试验环境中,通过将微米级荧光颗粒混入流场中,可以实现二维火焰温度场的高速测量^[17, 24-25],帮助研究人员更好地理解燃烧物理过程,为指导燃烧系统的优化设计提供支持。

随着荧光测温技术的不断发展,基于主动式激发荧光的温度测量的准确度逐渐成为该领域所关注的重点问题。评估特定场景下的荧光测温准确度对于优化荧光测温系统非常重要,研究人员已在测量误差的影响因素和物理机制、荧光测温不确定度评估等方面做了诸多工作。本文介绍了荧光测温方法的基本原理和典型荧光测温系统的组成,重点阐述了荧光测温方法的系统误差和随机误差,以及温度测量不确定度评估的相关研究进展,为高精度荧光测温技术的发展与应用提供理论指导。

1 荧光测温方法的基本原理

荧光材料的荧光辐射通常与材料热力学温度相关。基于发光强度比、寿命、峰强度、峰位、偏振等不同的发光特征可发展相应的荧光测温方法^[16],其中,基于荧光强度比和荧光寿命的测温

方法在科学研究及应用中占主导地位。荧光强度比和荧光寿命与温度之间的依赖特性,可以通过荧光材料内部的微观能量过程来理解。

荧光寿命测温方法的原理示意图如图2所示。在脉冲激发光作用下,荧光材料中的发光中心吸收激发光能量,从基态跃迁到激发态,激发态能量通过辐射弛豫或者非辐射弛豫过程耗散,在辐射弛豫过程中发出荧光,在非辐射弛豫过程中发射声子。当激发光停止激发后,辐射弛豫产生的荧光强度随时间而逐渐衰减,处于激发态的电子布局数 N 随时间 t 的变化如式(1)所示。

$$\frac{dN}{dt} = -(W_{nr}(T) + W_r)N \quad (1)$$

式中: T 为热力学温度, W_{nr} 为非辐射弛豫速率,与温度相关, W_r 为辐射弛豫速率。由此,激发态电子布局数 N 可以表示为指数函数的形式。

$$N = N^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \quad (2)$$

式中: τ 为荧光寿命, $\tau = 1/(W_{nr}(T) + W_r)$, N^0 为激发光停止时刻的激发态电子布局数。

荧光强度和激发态电子布局数成正比,因此相应的荧光强度 I 的表达式如式(3)所示。

$$I = I^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \quad (3)$$

式中: I^0 为激发光停止时刻的荧光强度。

非辐射弛豫速率是温度的强关联函数,随着温度的升高,非辐射弛豫速率将会增大,荧光强度的衰减速率也会增大,因此,荧光寿命会随温度升高而减小。

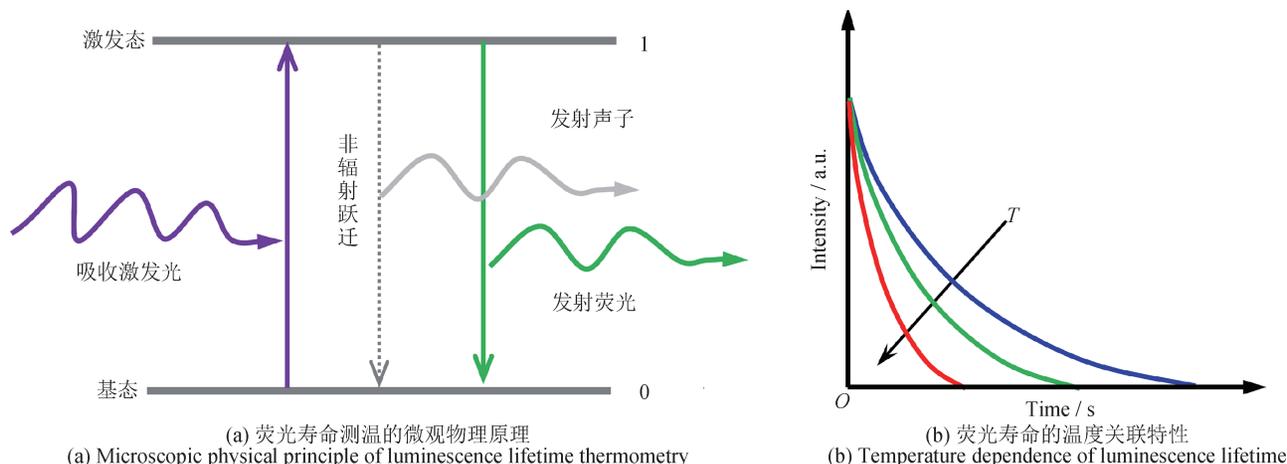
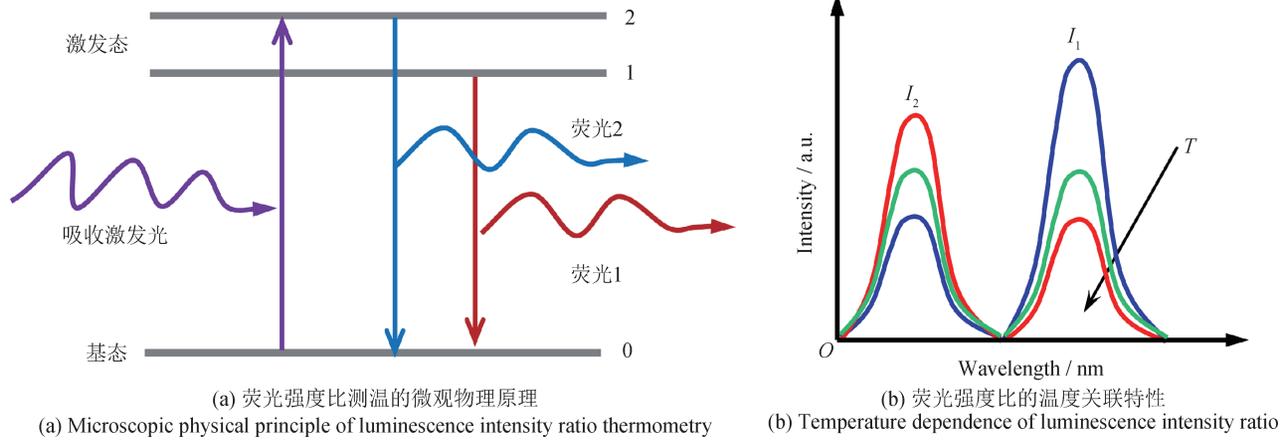


图2 荧光寿命测温方法的基本原理示意图
Fig.2 Schematic diagram of the basic principle of luminescence lifetime thermometry

荧光强度比测温方法的原理示意图如图3所示。对于单一发光中心掺杂的荧光材料，能够采用荧光强度比测温的前提是发光中心具有2个相邻的激发态能级，且能量差一般在200~2000 cm⁻¹之间，这2个激发态能级被称之为热耦合能级

(Thermally coupled levels)。荧光材料的发光中心在吸收激发光能量后，从基态跃迁到激发态，由于2个激发态热耦合能级的能量差较小，二者可以通过声子的作用实现热平衡，2个激发态的电子布居数 N_1 、 N_2 近似满足玻尔兹曼分布



(a) 荧光强度比测温的微观物理原理

(a) Microscopic physical principle of luminescence intensity ratio thermometry

(b) 荧光强度比的温度关联特性

(b) Temperature dependence of luminescence intensity ratio

图3 荧光强度比测温方法的基本原理示意图

Fig.3 Schematic diagram of the basic principle of luminescence intensity ratio thermometry

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4)$$

式中： g_1 、 g_2 分别为热耦合能级中的下能级和上能级的简并度， ΔE 为能级差， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为热力学温度。

相应的荧光强度比值表达式如式(5)所示。

$$\frac{I_2}{I_1} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5)$$

式中： C 为比例系数，一般认为其不随温度变化。通过式(5)可以看出，随着温度的升高，荧光强度比值随之增加，二者具有单调对应关系。

荧光测温方法的测温性能衡量指标一般选择相对灵敏度。对于测温参数(荧光强度比或荧光寿命)，其相对灵敏度 S_r 如式(6)所示。

$$S_r = \left| \frac{1}{Q(T)} \cdot \frac{\partial Q(T)}{\partial T} \right| \quad (6)$$

式中： $Q(T)$ 为在标定实验中获得的温度下的测温参数函数，即温度标定函数。从式(6)可以看出，相对灵敏度也是随温度变化的参数。

2 荧光测温装置的组成

典型的荧光测温装置组成如图4所示，一般由荧光材料、激发光源、荧光收集光路、荧光检测器、时序控制模块、数据处理模块等组成。

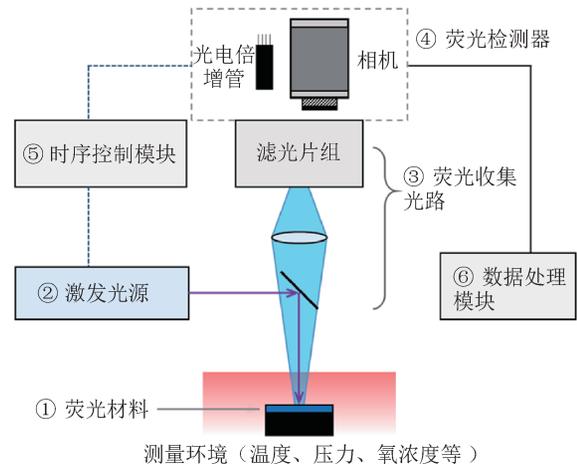


图4 典型荧光测温装置示意图

Fig.4 Schematic diagram of a typical luminescence-based temperature measurement device

1) 荧光材料

荧光材料是荧光测温技术的关键，其发光特性决定了可选择的荧光测温方法以及实际应用时的测温性能。荧光材料通常由基质和发光中心组成：基质一般选择无机陶瓷材料，为发光中心提供掺杂位点；发光中心通常为镧系离子或过渡金属离子，其吸收激发光并发出荧光辐射。不同基质与发光中心的组合可以实现宽光谱发光以及宽温度区间的测温，满足特定场景下的测温需求。

2) 激发光源

激发光源用于激发荧光材料来产生荧光辐射，一般选择LED光源或激光。在应用荧光寿命方法进行温度测量时，激发光源需具有脉冲特性。

3) 荧光收集光路

荧光收集光路用于收集荧光材料发出的荧光辐射，主要由光学镜头、滤光片组或光谱仪、分光元件等组成。对于荧光寿命测温方法，一般只需使用带通滤光片来获取特定发射波段的荧光；而对于荧光强度比测温方法，则至少需要分离出2个不同发射波段的荧光。

4) 荧光检测器

荧光检测器用于将荧光收集光路采集到的特定波段的荧光信号转换为电信号。光电倍增管(Photomultiplier Tube, PMT)和线阵相机(Linear Array Camera)一般用于点目标的温度测量，电荷耦合器件(Charge Coupled Device, CCD)和互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semicon-

ductor, CMOS)相机一般用于获取目标的二维温度场图像。相较于荧光寿命测温，荧光强度比测温系统更为复杂，通常需要装配2个检测器用于同时测量2个不同波段的荧光图像。

5) 时序控制模块

时序控制模块用于统一调控激发光源和荧光检测器之间的延迟和各自的工作时间，以保证荧光信号的有效测量。

6) 数据处理模块

数据处理模块用于存储荧光检测器采集到的荧光图像或时变荧光数据并进行后处理(图像比值、荧光衰减曲线拟合等)，进而获得荧光测温参数(例如荧光强度比或荧光寿命)。实际应用中，需要预先对荧光测温参数和温度的对应关系进行标定，获得温度标定函数 $Q(T)$ 。结合实测的荧光测温参数 Q_{msmt} 和温度标定函数，即可反演计算出待测物体的温度 T_{msmt} 。具体的数据处理过程如图5所示。

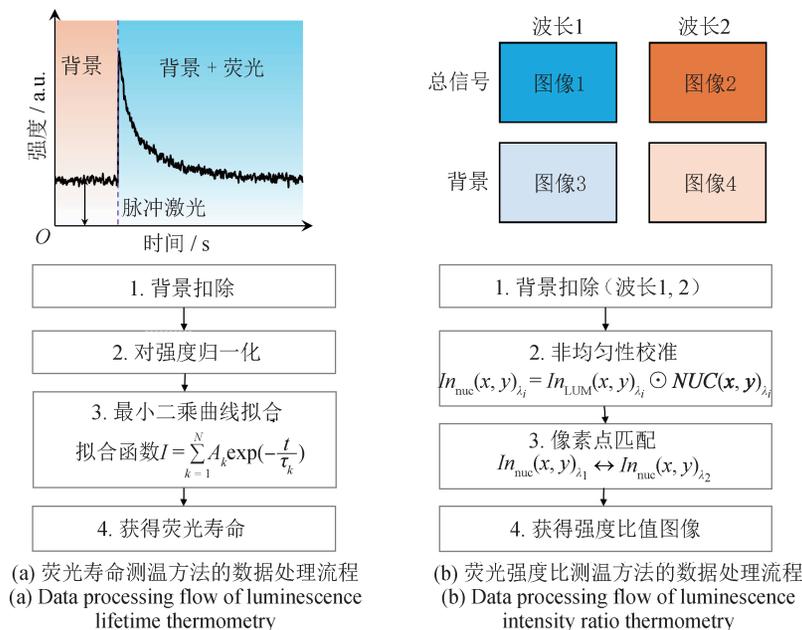


图5 荧光测温方法的数据处理流程

Fig.5 Data processing flow of luminescence thermometry

荧光寿命测温方法的数据处理流程如图5(a)所示，原始数据为背景与荧光衰减曲线的叠加信号，依次进行背景扣除、归一化、非线性最小二乘拟合等处理，获得荧光寿命参数。

学者广泛采用单指数函数(公式(3))作为荧光

衰减曲线拟合的目标函数。然而，当荧光衰减曲线具有明显的非单指数特征时，需考虑双指数函数或三指数函数，此时，荧光测温参数通常选取多个荧光寿命参量中的较大值 $\tau_{max} = \max(\tau_1, \tau_2, \tau_3)$ 或平均寿命 $\bar{\tau}$ ，平均寿命 $\bar{\tau}$ 如式(7)所示。

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_{k=1}^n A_k \tau_k^2}{\sum_{k=1}^n A_k \tau_k} \quad (7)$$

式中： A_k 为指前因子，对于双指数函数 $n=2$ ， τ_k 为第 k 个荧光寿命参量。

荧光强度比测温在二维温度场的测量场景中具有优势，适合测量高动态目标和高瞬态的物理过程。荧光强度比测温方法的数据处理流程如图5(b)所示，对于每一个测量工况，需要先采集背景图像和总信号图像并进行背景扣除，扣除背景后的荧光图像强度表达式为

$$In_{LUM}(x, y)_{\lambda_i} = In_{sum}(x, y)_{\lambda_i} - In_{BG}(x, y)_{\lambda_i}, \quad i = 1, 2 \quad (8)$$

式中： (x, y) 为图像坐标， $In_{LUM}(x, y)$ 为荧光图像强度， $In_{sum}(x, y)$ 为总信号图像强度， $In_{BG}(x, y)$ 为背景图像强度， λ_i 为荧光的中心波长。

随后，进行荧光图像强度的非均匀性校准，校准矩阵一般通过测量均匀光源(如大口径积分球)获得^[26]，非均匀校准的公式为

$$In_{nuc}(x, y)_{\lambda_i} = In_{LUM}(x, y)_{\lambda_i} \odot NUC(x, y)_{\lambda_i}, \quad i = 1, 2 \quad (9)$$

式中： $NUC(x, y)$ 为校准矩阵， $In_{nuc}(x, y)$ 为校准后的荧光图像。

接下来，需要进行图像匹配处理，确保2个不同波长的荧光图像能够达到像素点级别的匹配精度。目前已有许多成熟的算法能基本满足匹配精度需求，如尺度不变特征变换匹配算法(Scale Invariant Feature Transform, SIFT)、二进制鲁棒不变可扩展关键点算法(Binary Robust Invariant Scalable Keypoints, BRISK)等^[27]。

最后，获得荧光强度比值图像 $R(x, y)$

$$R(x, y) = \frac{In_{nuc}(x, y)_{\lambda_2}}{In_{nuc}(x, y)_{\lambda_1}} \quad (10)$$

3 荧光测温的测量误差分析

相比于热辐射测温技术，荧光测温方法的技术实现与应用具有一定的复杂度，其测量误差的来源也更为多样。荧光测温的测量误差主要分为系统误差和随机误差两类，系统误差是指在重复测量中保持不变或者按照某一规律变化的测量误差分量，系统误差的数值期望一般不为零，而随机误差是指在重复测量中按照不可预见的方式变

化的测量误差分量，随机误差的数值期望为零。

3.1 系统误差

荧光测温的系统误差是指在重复性条件下，多次温度测量的平均值与参考值之间存在的偏差。温度测量值的偏差与荧光测温参数(荧光强度比或荧光寿命)的偏差正相关。荧光测温的系统误差来源可分为荧光测温装置内部因素和外部环境因素。针对特定的应用场景，需要充分考虑可能存在的干扰因素，对荧光测温装置进行优化设计，以减小温度测量的偏差。

对于典型的荧光测温装置，荧光测温参数的温度标定是进行荧光测温的前提，而在温度标定实验中，通常需要采用标准热电偶记录温度值，但标准热电偶的系统误差也会传递到荧光测温装置中^[28]，这种系统误差应首先考虑并修正。

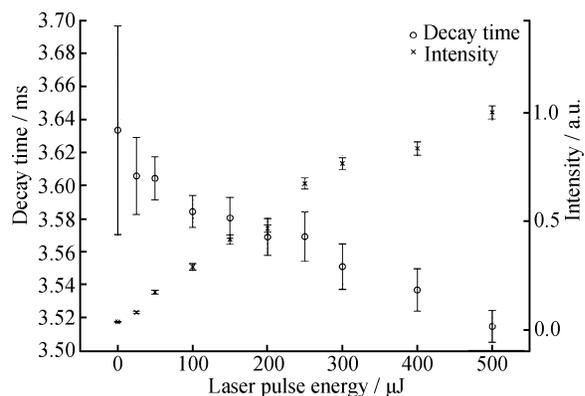
3.1.1 荧光测温装置内部引入的系统误差分析

荧光测温装置内部引入的系统误差主要来自于激发光、荧光材料、检测器、数据采集和数据处理等模块。

1) 激发光引入的系统误差分析

激光或高功率LED光源常用于激发荧光材料产生荧光辐射，激发光的能量密度(或功率密度)、波长、脉冲宽度等激光参数的变化都可能对荧光测温结果产生明显影响。

高能量或者高功率密度的激发光作用于荧光材料时，可能会引起非线性效应或出现局部温升现象^[29]。2008年，德国达姆施塔特工业大学的BRÜBACH J等人^[30]研究了单脉冲激光能量对 $Mg_4FGeO_6 : Mn(MFG)$ 的荧光寿命法测温性能的影响，研究发现：随着激光能量从0.1 μJ 提高到500 μJ ，荧光涂层样品的低温和高温衰减寿命均降低，以室温条件为例，衰减寿命从3.63 ms降低到3.51 ms，激光能量对室温MFG荧光寿命的影响规律如图6所示。BRÜBACH J等人进一步分析荧光衰减曲线发现，激光能量主要影响荧光衰减过程的初始段，因此可以选择远离初始段的数据用于数据拟合，降低激光能量对荧光寿命的影响。2022年，瑞典隆德大学的FEUK H等人^[31]研究了重复频率为千赫兹量级的激光激发对MFG和 $YVO_4 : Tm$ 两种荧光粉的荧光寿命法测温性能的影响，研究表明：两种荧光粉的衰减寿命都会随着激光能

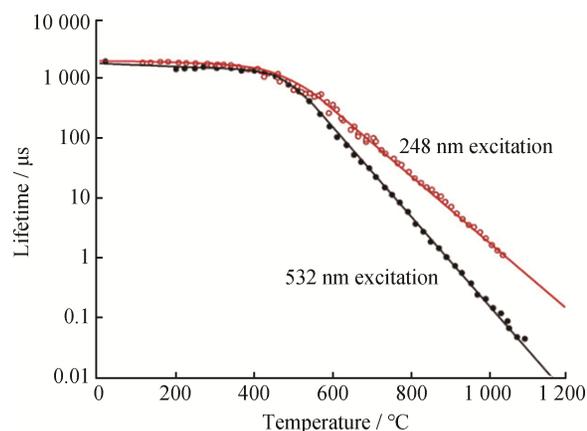
图6 激光能量对室温MFG荧光寿命的影响规律^[30]Fig.6 Effect of laser energy on the luminescence lifetime of MFG at room temperature^[30]

量密度或激光功率密度的增加而减小，其中，MFG与激光功率密度直接相关，YVO₄:Tm则更倾向于与激光能量密度直接相关。此外，该实验结果还说明了激光加热效应并非唯一的影响因素。

对于荧光强度比测温法，学者也开展了广泛的研究，以BaMg₂Al₁₀O₁₇:Eu(BAM)^[32]、ZnO^[33-34]、YAl₃(BO₃)₄:Cr^[35]等多种荧光粉为研究对象，结果表明：激光能量密度或激光功率密度对荧光强度比测温参数的影响强烈依赖于荧光粉本身的特性，例如：BAM的荧光强度比^[32]对激光能量密度不敏感，而ZnO的荧光强度比则表现出随激光能量密度提升而增大的趋势。

不同激发波长的激发光对应的单光子能量不同，这可能使荧光材料的发光来自于不同的能量跃迁路径，进而对荧光测温参数产生影响^[36]。2007年，加州大学圣巴巴拉分校的CLARKE D R等人^[37]采用248 nm和532 nm激发光激发YSZ:Eu荧光涂层，测量了Eu³⁺的606 nm荧光寿命与温度的函数关系，结果表明在波长248 nm激光的激发下，YSZ:Eu具有更长的衰减寿命，2种激发模式的相对差异在大于400 °C的高温条件下更为明显，即随着温度的升高，相对差异逐渐变大，实验结果如图7所示。2024年，大连理工大学的SHEN R等人^[38]通过固相反应法制备了LaNbO₄:Nd/Yb/Er三掺杂荧光粉，分别研究了波长为808 nm和980 nm激光激发下荧光粉的强度比测温性能，研究发现：Er离子(526 nm/553 nm)荧光强度比对激发波长并不敏感。2023年，杭州电子科技大学的SHI X等人^[39]研究了一种双掺杂荧光粉(Ca₂Sb₂O₇:

Eu, Mn)在不同波长激光激发下的强度比测温特性，实验发现在波长为310 nm和393 nm的激光激发下，Eu³⁺(⁵D₀→⁷F₂)/Mn⁴⁺(²E_g→⁴A_{2g})的荧光强度比具有不同的温度依赖特性，在波长为310 nm激光的激发下，荧光强度比在305 K达到最大相对灵敏度4.072 % K⁻¹，而在波长为393 nm激光的激发下，荧光强度比在351 K达到最大相对灵敏度3.072 % K⁻¹。

图7 在波长为248 nm和532nm的激光激发下，Eu³⁺的606 nm荧光寿命与温度的函数关系^[37]Fig.7 Relationship between the 606 nm luminescence lifetime of Eu³⁺ and temperature under laser excitation at wavelengths of 248 nm and 532 nm^[37]

近年来，学者也逐渐关注激发光脉冲宽度对荧光衰减过程^[40-42]和荧光光谱特征^[33, 43]的影响规律。2021年，美国Emerging Measurements公司的ALLISION S W^[41]研究了不同激发光脉冲宽度对荧光衰减过程的影响，以MFG、La₂O₂S:Eu和YAG:Dy三种荧光粉为研究对象，实验发现：对于包含2个及以上寿命分量的荧光衰减过程，随着脉冲宽度的增长，较长荧光寿命分量的发光会被增强。2015年，德国马格德堡大学的ABRAM C等人^[33]在研究中讨论了10 ns和170 ns两种脉冲宽度的激发光对ZnO室温强度比的影响规律，实验结果表明：激光能量密度小于70 mJ/cm²时，相同激光能量密度下10 ns短脉冲激发得到的荧光强度比更大。2022年，马德里康普顿斯大学LABRADOR PÁEZ L等人^[43]研究发现，除了下转换荧光外，上转换荧光也可能会受到激发光脉冲宽度的影响，更长的脉冲宽度可能会使高阶的上转换过程逐渐增强，最终导致荧光光谱形状发生变化，影响荧光强度比。

2) 荧光材料引入的系统误差分析

荧光测温是一种半侵入式测温方法^[44]，在进行表面温度测量时，荧光材料通常以涂层的形式制备于待测表面；而在进行介质内温度测量时，荧光材料通常以微纳米颗粒的形式弥散在待测区域。一般情况下，荧光材料需要和待测目标之间达到热平衡状态。根据传热学的基本原理，荧光材料会对待测目标的温度场产生一定程度的干扰，这会使得测温结果偏离真值^[45-48]。此外，大尺寸荧光材料(涂层厚度或颗粒体积)会降低温度响应速度，使其难以满足温度剧烈变化的应用场景需求^[32, 49]。

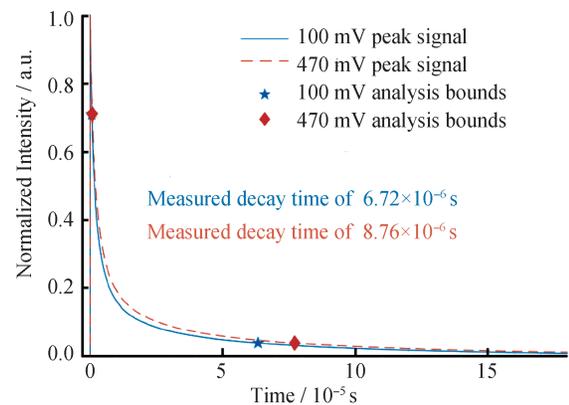
因此，在实际应用中，需要在满足荧光信号强度的前提下，尽量减小荧光材料的尺寸。如果待测目标的材料可以为发光离子提供掺杂位点，在一定条件下，荧光测温对原有待测目标的温度场几乎没有影响。例如，1998年，帝国理工大学的CHOY K L等人^[50]提出了“热障传感涂层(Thermal barrier sensor coatings)”的概念，对热障涂层的主体材料YSZ进行掺杂改性，使其兼具热障和温度传感特性。

荧光材料的发光特征也会受到基质晶格的影响。在长时间的高温环境中，荧光材料的基质晶格可能发生不可逆的相变过程^[51-52]，且基质中的掺杂离子和缺陷也会发生扩散^[30, 53]，最终导致荧光材料的荧光寿命和荧光强度比等荧光测温参数发生变化，造成荧光测温的系统误差。近年来，基于荧光材料在高温环境下发生的不可逆晶格形态或者掺杂离子化学价变化的现象，研究人员设计了一种荧光热历史测温方法^[54-57]，在实际应用中，荧光材料首先被放置于待测高温区域中，经过一段时间的热作用过程后冷却至室温，荧光材料在室温下的发光特征和其经历的最高温度有关，通过测量室温下荧光材料的荧光寿命或强度比即可获得待测区域最高温度的场分布。

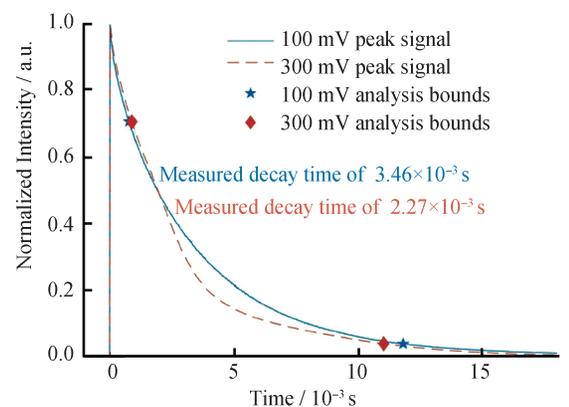
3) 检测器引入的系统误差分析

滤光后的荧光信号通过光电检测器转换为电信号，当荧光信号或者背景辐射信号过强时，检测器会在非线性区间工作，这会导致测量到的荧光衰减曲线或荧光强度信号失真，使得荧光测温结果与真实温度值之间产生较大偏差^[58-59]。以光电

倍增管为例，强光作用下的非线性主要来自于两部分：空间电荷积累和光阴极漂白。2021年，瑞典隆德大学团队系统研究了PMT非线性对荧光寿命测温的影响规律^[60-61]，实验发现PMT非线性对不同时间尺度荧光衰减过程的影响并不一致，如图8所示。对于该团队所采用的PMT，当测量较快的荧光衰减信号(荧光寿命在20 ns ~ 6 μs)时，空间电荷积累效应引起的非线性会导致测得的荧光寿命增大。而对于较慢的荧光衰减信号(荧光寿命大于1 ms)，由于光阴极漂白效应引起的非线性则会使测得的荧光寿命减小，PMT非线性对荧光寿命参数的影响会随着荧光信号强度的增加变得更加显著。虽然光电检测器的非线性在一定范围内可以进行校准，但考虑到系统的可靠性和安全性，仍然推荐检测器工作在线性区间内。



(a) 衰减寿命约为6 μs时，峰值信号强度对衰减曲线形状的影响
(a) The effect of peak signal intensity on the shape of the decay curve when the decay lifetime is about 6 μs



(b) 衰减寿命约为3 ms时，峰值信号强度对衰减曲线形状的影响
(b) The effect of peak signal intensity on the shape of the decay curve when the decay lifetime is about 3 ms

图8 PMT非线性对荧光衰减曲线形状的影响^[61]

Fig.8 Effect of PMT's nonlinearity on the shape of luminescence decay curve^[61]

此外,对于温度场测量,尤其是采用荧光强度比测温方法时,面阵CCD或者CMOS成像传感器的非均匀性也可能产生明显的系统误差^[28],在实际应用中,需要采用均匀光源对相机的非均匀性进行校准^[62-63],以减小或消除系统误差。

4) 数据采集和数据处理引入的系统误差分析

使用CCD或者CMOS成像传感器采集荧光图像,图像会以数字信号的形式传输到电脑或采集卡上进行存储,此时,信号采集速度和时间分辨力主要取决于成像传感器的自身性能。然而,对于PMT或者光电二极管等点测量传感器,其输出为电压、电流等模拟信号,模拟信号通过同轴电缆传输到示波器上,进行荧光波形的显示和采集^[64]。对于模拟信号测量,后端的测量系统可以看做一个低通滤波器,其时间响应特性($\tau_{rc} = RC$)和电路中的采样电阻 R 以及电容 C 有关。虽然较大的采样电阻能够在一定程度上放大信号,但也会使得测量系统所采集到的快速荧光衰减信号失真,产生系统误差^[37, 65]。因此,需要充分考虑荧光信号强度以及衰减曲线特征,选择合适的信号测量系统。

荧光信号数据处理的目的是将所测量到的荧光衰减信号或荧光强度信息转化为荧光寿命或荧光强度比等参数,为了保证荧光测温结果的准确度,数据处理算法需要具有鲁棒性。对于荧光寿命测温,测量的荧光衰减曲线一般都会偏离单指数函数特征(如公式(3)所示),研究者通常以最大强度百分比来确定数据拟合窗口^[19],在数据拟合时仍然选择单指数函数,但这种拟合方法在信噪比较低或者初始段存在较强干扰的情况时将难以实施。为了解决这一问题,2009年,德国达姆施塔特大学的BRUBACH J等人^[66]提出一种基于荧光衰减曲线形状选择数据拟合窗口的迭代算法,算法在实际应用中,首先预设1个荧光寿命 τ ,1个初始时间 t_0 ,2个比例系数 c_1 、 c_2 ,选择数据拟合窗口为 $[t_0 + c_1\tau, t_0 + c_2\tau]$,以单指数函数作为目标函数进行数据拟合,拟合得到新的荧光寿命 τ' 用于确定新的数据拟合窗口,重新进行数据拟合,重复上述过程直到相邻3次的荧光寿命满足收敛条件 $\max(\tau_i, \tau_{i-1}, \tau_{i-2}) - \min(\tau_i, \tau_{i-1}, \tau_{i-2}) < 10^{-3}[\frac{1}{3}(\tau_i + \tau_{i-1} + \tau_{i-2})]$,最终获得能用于温度测量的荧光寿命。目前,虽然该算法已经在基于MFG、YAG:Dy、

YSZ:Eu等多种荧光材料的寿命测温方法中得到了广泛应用^[7, 67-69],但当荧光衰减特征明显偏离单指数函数时,仍然会存在拟合效果差等问题^[70]。

相较于点目标的温度测量,基于荧光强度比方法的二维温度场测量的数据处理过程更为复杂,也更容易产生系统误差。2台相机或者单个相机耦合分光器件,用于同时采集2个波段的荧光图像^[71]。在进行荧光强度比值时,高精度的图像匹配是保证温度场测量结果准确性的关键因素之一^[72],尤其是在空间分辨率要求较高的场景中。在实际应用中,需要充分利用待测目标表面固有或人为制造的特征结构信息,以提高图像匹配精度,减小因图像匹配所引起的系统误差。

3.1.2 测量环境引入的系统误差分析

测量环境引入的系统误差主要来自于背景辐射、氧分压、光路中辐射参与性介质等因素。

1) 背景辐射引入的系统误差分析

荧光测温是一种非接触式光学测温方法,当测量环境中存在和荧光测量波段重叠的背景辐射时,背景辐射信号与荧光信号一同被荧光测量系统所采集,此时若不进行适当的硬件配置和数据处理以减弱背景辐射的干扰,实际的荧光测温参数将难以与实验室条件下获得的温度标定结果建立准确的映射关系。

背景辐射可能来自于自发热辐射^[73-74]、火焰辐射^[19, 75]、激发光激发周围介质产生的荧光辐射^[76]等。在可见光波段,中高温物体的自发热辐射的强度随波长增大而增强,因此选择具有短波长荧光发射峰的荧光材料更适合高温环境下的温度测量^[77-78]。火焰辐射是在航空发动机、燃烧器等应用场景中常见的干扰辐射,例如高压燃烧器中经常会产生强烈的蓝色和紫外发光,具体的发射光谱取决于燃料类型,通常会观察到 OH^* (310 nm)、 CO_2^* (400 nm)、 CH^* (430 nm)等自由基发光^[79]。实际应用中,需要选择合适的荧光材料,使荧光发射峰远离火焰辐射。除了测量环境中固有的背景辐射,激发光也可能诱导荧光材料周围的介质产生荧光辐射。2019年,德国马格德堡大学的MENDIETA A等人^[76]经实验研究发现,用于喷雾冷却的汽油雾滴在激发光的作用下会产生荧光辐射,这种荧光辐射在激光停止后的几百纳秒内会

衰减,而用于测温的 $(\text{Sr},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 荧光寿命在几十微秒量级,利用2种荧光辐射在时间尺度上的差异,可以通过设置相机延迟仅采集荧光材料的本征辐射。基于延迟采集策略和 $(\text{Sr},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 的荧光强度比的温度依赖性,该团队实现了燃料喷雾冷却下表面的温度场测量,测量结果如图9所示。

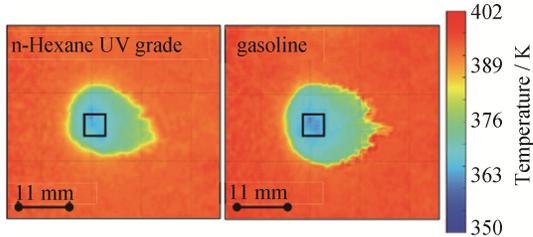


图9 正己烷和汽油喷雾冷却条件下的表面温度场^[76]
Fig.9 Surface temperature field under n-hexane and gasoline spray cooling conditions^[76]

2) 氧分压引入的系统误差分析

虽然固定元素组成和掺杂浓度的荧光测温材料的发光特征通常被认为是温度的单一函数,然而,近年来很多研究结果表明,一些典型的荧光

测温材料(如 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{YAG}:\text{Dy}$ 、 MFG 等)具有氧分压敏感特性(即荧光材料的荧光强度或荧光寿命等随氧分压变化而变化)^[80-82],这种现象也被称为氧猝灭(oxygen quenching)。一方面,在氧浓度变化的环境中应用这些荧光粉进行测温会引起一定程度的测量误差^[83];另一方面,利用这种特性可以开发多功能荧光传感材料,实现温度和氧分压的同时测量^[84]。

对于荧光材料氧分压敏感的物理机制,上海交通大学团队^[85-87]开展了相关的实验研究工作,研究表明荧光材料基质中氧空位浓度是氧分压敏感的主要原因。相较于低氧分压,高氧分压下较低的氧空位浓度降低了电荷迁移带(Charge transfer state, CTS)的能量,使处于激发态的电子更容易通过CTS非辐射弛豫到基态,宏观上表现为荧光衰减更快,荧光寿命变小,实验测量结果如图10所示。

3) 光路中辐射参与性介质引入的系统误差分析

荧光材料与收集光路前端之间的光学路径上通常会存在特定介质,依据应用场景的不同,这

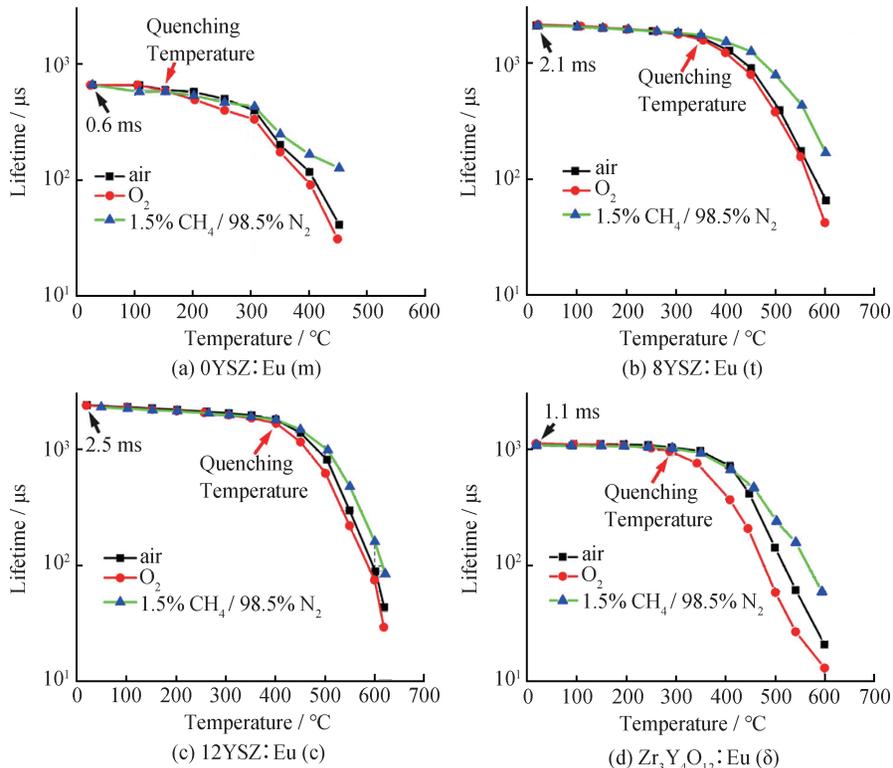


图10 环境压力下4种 Eu^{3+} 掺杂的荧光材料在3种不同气相中的荧光寿命-温度曲线^[85]

Fig.10 Luminescence lifetime-temperature curves obtained in three different gas phases at ambient pressure for the 0YSZ:Eu (m), 8YSZ:Eu (t), 12YSZ:Eu (c) and $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}$ (δ) phosphor layers^[85]

些介质可能是固相、液相或气相,如果这些介质对激发光或荧光产生吸收、散射、再发射等效应,则称之为参与性介质。此外,荧光材料自身也可能作为参与性介质^[88]。

当参与性介质存在于激发和荧光收集的光学路径中时,测量到的荧光光谱^[89-91]和衰减曲线^[82]会受到一定程度的影响,基于荧光强度比和荧光寿命的温度测量也会产生测量误差。在参与性介质存在的测量环境中对荧光测温参数(荧光强度比或荧光寿命)进行原位温度标定,能够在一定程度上提高温度测量的准确度^[49]。

3.2 随机误差

荧光测温的随机误差与荧光信号测量值的随机波动性密切相关。在相同测量条件下、固定强度的荧光信号测量时,荧光测温的随机误差主要来自荧光信号测量过程中产生的光子散粒噪声(Photon shot noise)及与信号无关的背景噪声等^[92-93]。其中,与信号无关的背景噪声主要是指检测器的热噪声等;而光子散粒噪声则与荧光信号强度密切相关,是荧光测温随机误差的主要来源。

对于典型的荧光测温装置,荧光信号通常采用相机或光电倍增管等光电检测器进行测量,荧光光子转换为电子是一个随机过程,检测器探测到的光子数量近似服从泊松分布。光子散粒噪声描述了探测到的光子数量的波动,噪声强度 I_{noise} 和荧光信号强度 I_{LUM} 近似服从平方根的关系。

$$I_{\text{noise}} \propto \sqrt{I_{\text{LUM}}} \quad (11)$$

相应的信噪比 S_{NR} 具有式(12)的形式。

$$S_{\text{NR}} = \frac{I_{\text{LUM}}}{I_{\text{noise}}} \propto \sqrt{I_{\text{LUM}}} \quad (12)$$

这表明,荧光信号的信噪比 S_{NR} 与荧光信号强度的平方根 $\sqrt{I_{\text{LUM}}}$ 成正比。因此在不产生系统误差的前提下,应尽可能提高荧光信号的强度以增加信噪比,这对提高荧光测温精度非常重要。

在实际应用场景中,宽谱的背景辐射(如自发热辐射、火焰辐射、背景照明等)会对荧光信号产生干扰,即使经过合适的背景扣除处理,背景辐射 I_{BG} 所引入的额外光子散粒噪声仍然会叠加到荧光信号中,降低荧光信号的信噪比 $S_{\text{NR,INT}}$ ^[19],如式(13)所示。

$$S_{\text{NR,INT}} \propto \frac{I_{\text{LUM}}}{\sqrt{I_{\text{LUM}} + I_{\text{BG}}}} \quad (13)$$

综上,为了提高荧光测温在实际应用场景中的准确度,首先,在充分分析测量环境的前提下,应采取针对性方案优化荧光测温装置,以减小系统误差,提高温度测量的正确度;其次,在测量条件允许时,可以通过采取多次测量取平均值等方式,以减小随机误差,提高温度测量的精密度。

4 荧光测温的测量不确定度评估

在荧光测温技术应用中,温度测量不确定度的评估同样被广泛关注^[94-95]。与上述介绍的测量误差不同,测量不确定度表示被测量量值的分散性,这种分散性既与系统误差有关,也与随机误差有关。温度测量不确定度是表征荧光测温结果可信程度的重要指标。

根据测量不确定的A类评定方法,当测量条件允许开展重复性测量实验时,温度测量的不确定度 $u(T)$ 可以采用多次重复测量的实验标准差进行表征^[96],如式(14)所示。

$$u(T) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (T_i - \bar{T})^2}{n-1}} \quad (14)$$

式中: n 为重复测量次数, T_i 为第 i 次测量的温度结果, \bar{T} 为温度测量结果的平均值。

在瞬态测试场景下(脉冲激光加热、快速化学反应过程等),不便开展多次重复性测量实验,无法直接采用式(14)进行温度测量不确定度的评估。为此,根据《测量不确定度评估指南》(Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM),学者采用了测量不确定度评定的数学模型,开展了基于荧光强度比^[93]和荧光寿命^[97-98]的温度测量不确定度评估研究工作。

4.1 基于荧光强度比的温度测量不确定度评估

2022年,荷兰乌特勒支大学的VAN SWIETEN T P等人^[93]研究了测量噪声和背景辐射对于荧光强度比测温不确定度的影响。该研究采用CCD相机测量荧光强度,选择 $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ 作为荧光测温材料,通过连续稳定的白光灯模拟宽谱背景辐射。

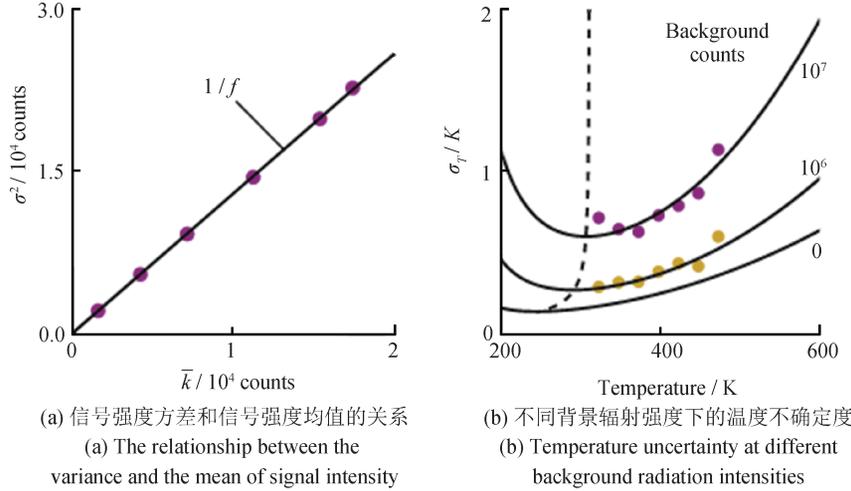
首先,VAN SWIETEN T P等人给出了CCD相机测量噪声和荧光强度之间的关联模型。对于来自任意激发态能级的荧光辐射,CCD测量噪声

$u(N_i)$ (即 CCD 测量光子数的标准差)表示为

$$u^2(N_i) = \frac{u_{\text{poisson}}^2(N_i)}{f} + u_r^2 = \frac{\bar{N}_i}{f} + u_r^2 \quad (15)$$

式中: $u_{\text{poisson}}(N_i)$ 为服从泊松分布的光子散粒噪声, $u_{\text{poisson}}(N_i) = \bar{N}_i^{1/2}$; \bar{N}_i 为 CCD 测量到的光子数, $i =$

1, 2 分别代表下能级和上能级; f 为光电子转换为数字计数的比例系数; u_r 为读出噪声。在不同荧光强度下进行重复实验, 可以获得荧光强度测量的实验标准差, 再通过数据拟合可以确定 f 和 u_r 的数值, 如图 11(a)所示。



注: 圆点代表实验结果, 实线代表理论模型。

图 11 荧光强度比测温不确定度理论模型验证^[93]

Fig.11 Verification of the theoretical model of luminescence intensity ratio temperature measurement precision^[93]

其次, 基于误差传递理论, VAN SWIETEN T P 等人给出了荧光强度比不确定度与 CCD 测量噪声之间的关联模型。荧光强度比 R 表示为

$$R = \frac{\bar{I}_2}{\bar{I}_1} = \frac{B\bar{N}_2}{\bar{N}_1} \quad (16)$$

式中: B 为比例系数, 一般为常数, 不随温度变化。

因此, 荧光强度比不确定度 $u(R)$ 表示为

$$u(R) = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial N_1}\right)^2 u^2(N_1) + \left(\frac{\partial R}{\partial N_2}\right)^2 u^2(N_2)} \quad (17)$$

$$= R \sqrt{\left(\frac{u(N_1)}{\bar{N}_1}\right)^2 + \left(\frac{u(N_2)}{\bar{N}_2}\right)^2}$$

由于温度是荧光强度比的函数, 因此, 温度测量不确定度 $u(T)$ 推导式为

$$u(T) = \left| \frac{\partial T}{\partial R} \right| \cdot R \sqrt{\left(\frac{u(N_1)}{\bar{N}_1}\right)^2 + \left(\frac{u(N_2)}{\bar{N}_2}\right)^2} \quad (18)$$

基于公式(18)获得的温度不确定度可视为光度比法温度测量的计算不确定度。在相同测量条件下, 基于多次重复性荧光测温实验和式(14)所获得的温度不确定度可视为温度测量的实验不确定度。通过对比发现, 在相同测量条件下, 二者

具有较好的一致性。

VAN SWIETEN T P 等人进一步研究了背景辐射对于荧光强度比测温的影响。在存在背景辐射干扰的情形下, CCD 的测量噪声表示为

$$u^2(N_i) = \frac{\bar{N}_i + \bar{N}_{b,i}}{f} + u_r^2 \quad (19)$$

式中: $\bar{N}_{b,i}$ 为 CCD 测量到的背景辐射的光子数。背景辐射影响下温度测量的实验不确定度出现了明显增大, 但其与计算不确定度之间仍保持较好的一致性, 如图 11(b)所示。

从上述温度测量不确定度的分析过程可知, 在实际应用中, 可以根据单次实验测得的荧光信号强度, 来估计噪声和背景辐射影响下的荧光强度测量的实验标准差(见式(15)或式(19)), 进而实现对温度测量不确定度的评估(见式(18)), 该数值与基于式(14)获得的温度测量的实验不确定度具有较好的一致性。

4.2 基于荧光寿命的温度测量不确定度评估

荧光寿命测温需要对测量获得的荧光衰减曲线进行数据拟合, 难以直接给出温度测量不确定度与荧光强度之间的表达式。日本庆应义塾大

学^[97]和美国威斯康星大学麦迪逊分校^[98]的研究团队分别针对荧光寿命单指数函数拟合的情形,给出了温度测量的计算不确定度分析流程。2020年,TSUCHIYA K等人^[97]提出了一种基于数据拟合残差平方和的荧光寿命测温不确定度的评估方法,该研究中采用BRUBACH J等人^[66]提出的迭代算法选择数据拟合窗口。当迭代算法达到收敛条件时,可以获得荧光初始强度 I^0 和荧光寿命 τ ,此时,测量数据与目标函数的残差平方和表示为

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_d} \left[I_{\text{msmt}}(t_i) - I^0 \exp\left(-\frac{t_i}{\tau}\right) \right]^2 \quad (20)$$

式中: $I_{\text{msmt}}(t_i)$ 为 t_i 时刻测量得到的荧光强度,激光停止激发的时刻为0时刻, n_d 为数据拟合窗口内的数据点的数目。

根据残差平方和,可以获得拟合参数(I^0 和 τ)的标准差和拟合参数之间的协方差。

$$\begin{bmatrix} u^2(I^0) & u(I^0, \tau) \\ u(I^0, \tau) & u^2(\tau) \end{bmatrix} = (\mathbf{Z}^T \mathbf{Z})^{-1} \frac{\chi^2}{n_d} \quad (21)$$

式中: $u(I^0, \tau)$ 为 I^0 和 τ 之间的协方差, $u(I^0)$ 、 $u(\tau)$ 分别为 I^0 和 τ 的标准差, \mathbf{Z} 为雅克比矩阵,如式(22)所示。

$$\mathbf{Z} = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial I}{\partial I^0} \right|_{t=t_1} & \left. \frac{\partial I}{\partial \tau} \right|_{t=t_1} \\ \vdots & \vdots \\ \left. \frac{\partial I}{\partial I^0} \right|_{t=t_{n_d}} & \left. \frac{\partial I}{\partial \tau} \right|_{t=t_{n_d}} \end{bmatrix} \quad (22)$$

式中: t_1 为数据拟合窗口的起始时刻, t_{n_d} 为数据拟合窗口的终止时刻。

从公式(21)中可以获得荧光寿命的标准差 $u(\tau)$ 。由于温度是荧光寿命的函数,因此,温度测量不确定度 $u(T)$ 推导公式为

$$u(T) = \left| \frac{\partial T}{\partial \tau} \right| \cdot u(\tau) \quad (23)$$

同样,基于公式(23)获得的温度测量不确定度可视为荧光寿命法温度测量的计算不确定度。基于此,TSUCHIYA K等人研究了MFG、GGG:Cr、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 三种荧光材料的荧光寿命测温性能,实验结果如图12所示。从图12中可以看出,三种荧光材料在各自的温度灵敏区间内,温度不确定度均呈现出先减小后增大的趋势,并且分别在温度为800、700、900 K时达到了最大值。

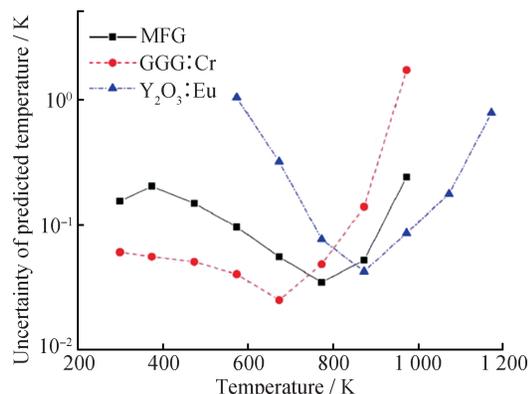


图12 三种荧光粉的荧光寿命法测温不确定度-温度曲线^[97]
Fig.12 Calculation temperature measurement precision of three phosphors varying with temperature^[97]

在TSUCHIYA K等人的研究基础上,2021年,WITKOWSKI D等人^[98]提出了一种基于加权线性回归统计方法获得温度测量的计算不确定度的策略,其以YAG:Pr荧光材料为研究对象,在温度400~1200 K,对比了温度测量的实验不确定度和计算不确定度,结果表明二者满足良好的线性关系。基于所建立的荧光寿命测温系统,测量了火焰喷枪加热固体表面时的升温历程,并给出了相应的温度不确定度随时间变化的数据,如图13所示。

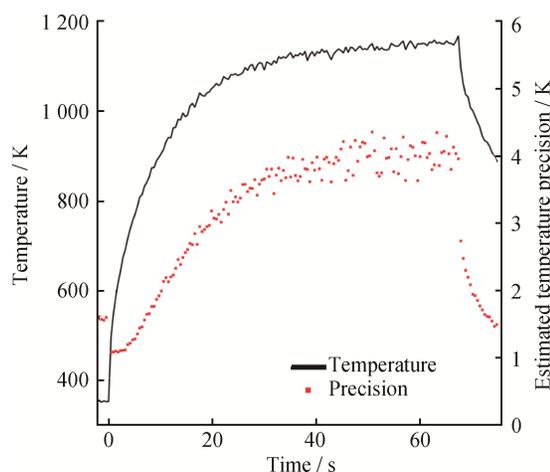


图13 火焰喷枪加热下基于荧光寿命法的表面测量温度及温度不确定度随时间的变化^[98]

Fig.13 Changes of surface temperature and temperature measurement precision over time based on luminescence lifetime method under flame spray gun heating^[98]

5 结论

荧光测温是一种新型的主动式光学测温方法,已在发动机热端部件、生物组织、高温燃气、微

电子器件等极端/特殊应用场景中展现出了优异的温度测量性能。相较于热电偶、热辐射测温等传统测温方法,虽然荧光测温具有独特的技术优势,但也有其系统研发与应用的复杂性,尤其是温度测量的准确度值得重点关注。本文回顾了近年来荧光测温方法的测量误差分析与测量不确定度评估的相关研究进展,得到的主要结论如下:

1) 在荧光测温装置研发与应用中,需要充分考虑装置内部参数以及外部测量环境对荧光测温参数(荧光寿命或荧光强度比)产生的影响,通过选择合适的激发光源、荧光材料、检测器、数据采集和数据处理方案,并进行环境因素分析与校准等,可以最大程度降低系统误差,提高荧光测温结果的准确性。

2) 进一步研究荧光材料发光特征随温度以外的其他因素变化的物理机制,为发展适应性更强的荧光测温材料提供理论基础。

3) 温度测量不确定度是衡量荧光测温性能的重要指标。针对荧光寿命和荧光强度比测温方法,目前已经开展了相关的测量不确定度评定方法研究。未来可以以温度测量不确定度为依据,指导高精度荧光测温系统的优化设计及应用。

参考文献

- [1] 赵义黎, 赵俭. 声学测温研究现状及发展总结[J]. 计测技术, 2021, 41(6): 7-16.
ZHAO Y Y, ZHAO J. Research status and development summary of acoustic temperature measurement [J]. Metrology & Measurement Technology, 2021, 41(6): 7-16. (in Chinese)
- [2] 王楠楠, 师钰璋, 王高, 等. 蓝宝石光纤高温测量技术进展[J]. 计测技术, 2018, 38(6): 61-68.
WANG N N, SHI Y Z, WANG G, et al. Review of high temperature measurement with sapphire single crystal fiber [J]. Metrology & Measurement Technology, 2018, 38(6): 61-68. (in Chinese)
- [3] ALLISON S W, GILLIES G T. Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications [J]. Review of Scientific Instruments, 1997, 68(7): 2615-2650.
- [4] BRÜBACH J, PFLITSCH C, DREIZLER A, et al. On surface temperature measurements with thermographic phosphors: A review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2013, 39(1): 37-60.
- [5] BRITES C D, BALABHADRA S, CARLOS L D. Lanthanide-based thermometers: At the cutting-edge of luminescence thermometry [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(5): 1801239-1801269.
- [6] CAI T, KIM D, KIM M, et al. Two-dimensional thermographic phosphor thermometry in a cryogenic environment [J]. Measurement Science and Technology, 2017, 28(1): 015201-015210.
- [7] FEUK H, NILSSON S, RICHTER M. Automated phosphor thermometry lifetime calibration of multiple phosphors and emission lines to above 1900 K[J]. Measurement Science and Technology, 2022, 33(12): 127003-127009.
- [8] ĐAČANIN FAR L, DRAMIĆANIN M. Luminescence thermometry with nanoparticles: a review[J]. Nanomaterials, 2023, 13(21): 2904-2936.
- [9] SUTA M, ANTIĆ Ž, ĐORĐEVIĆ V, et al. Making Nd³⁺ a sensitive luminescent thermometer for physiological temperatures—an account of pitfalls in boltzmann thermometry [J]. Nanomaterials, 2020, 10(3): 543-563.
- [10] WITKOWSKI D, HERZOG J M, ROTHAMER D A. Combustion-relevant temperature imaging with scattering referenced aerosol phosphor thermometry applied to Eu: BAM[J]. Combustion and Flame, 2021, 224: 233-238.
- [11] HERZOG J M, WITKOWSKI D, ROTHAMER D A. Characterization of the Ce, Pr: LuAG phosphor for Co-doped aerosol phosphor thermometry[J]. Journal of Luminescence, 2021, 229: 117665-117681.
- [12] ANTIĆ Ž, DRAMIĆANIN M D, PRASHANTHI K, et al. Pulsed laser deposited dysprosium-doped gadolinium-vanadate thin films for noncontact, self-referencing luminescence thermometry[J]. Advanced Materials, 2016, 28(35): 7745-7752.
- [13] 何展强, 罗健明. 荧光光纤温度传感器在微波消解仪中的应用[J]. 计测技术, 2017, 37(S1): 105-107.
HE Z Q, LUO J M. Application of fluorescent fiber temperature sensor in microwave digestion instrument [J]. Metrology & Measurement Technology, 2017, 37(Supplement 1): 105-107. (in Chinese)
- [14] FEIST J P, SOLLAZZO P Y, BERTHIER S, et al. Application of an industrial sensor coating system on a rolls-royce jet engine for temperature detection [J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2013, 135(1): 012101-012110.
- [15] KREWINKEL R, FÄRBER J, ORTH U, et al. Validation of surface temperature measurements on a combustor

- liner under full-load conditions using a novel thermal history paint [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2017, 139(4): 041508–041516.
- [16] DRAMICANIN M D. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review [J]. *Methods Appl Fluoresc*, 2016, 4 (4) : 042001–042024.
- [17] VAN LIPZIG J P J, YU M, DAM N J, et al. Gas-phase thermometry in a high-pressure cell using $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ as a thermographic phosphor [J]. *Applied Physics B*, 2013, 111(3): 469–481.
- [18] JAQUE D, VETRONE F. Luminescence nanothermometry [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4301–4326.
- [19] ELDRIDGE J I, ALLISON S W, JENKINS T P, et al. Surface temperature measurements from a stator vane doublet in a turbine afterburner flame using a $\text{YAG}:\text{Tm}$ thermographic phosphor [J]. *Measurement Science and Technology*, 2016, 27(12): 125205–125225.
- [20] JENKINS T P, HESS C F, ALLISON S W, et al. Measurements of turbine blade temperature in an operating aero engine using thermographic phosphors [J]. *Measurement Science and Technology*, 2020, 31(4): 044003–044013.
- [21] NAU P, MÜLLER A, PETRY N, et al. Fiber-coupled phosphor thermometry for wall temperature measurements in a full-scale hydrogen gas turbine combustor [J]. *Measurement Science and Technology*, 2023, 34 (10) : 104003–104013.
- [22] WU Y, LI F, WU Y, et al. Lanthanide luminescence nanothermometer with working wavelength beyond 1500 nm for cerebrovascular temperature imaging in vivo [J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 2341–2354.
- [23] CARRASCO E, DEL ROSAL B, SANZ-RODRÍGUEZ F, et al. Intratumoral Thermal Reading During Photo-Thermal Therapy by Multifunctional Fluorescent Nanoparticles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(4): 615–626.
- [24] XUAN G, FAN L, BEYRAU F, et al. High spatial resolution fluid thermometry in boundary layers by macroscopic imaging of individual phosphor tracer particles [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2023, 148: 110977–110982.
- [25] OMRANE A, PETERSSON P, ALDÉN M, et al. Simultaneous 2D flow velocity and gas temperature measurements using thermographic phosphors [J]. *Applied Physics B*, 2008, 92(1): 99–102.
- [26] WILLIAMS T C, SHADDIX C R. Simultaneous correction of flat field and nonlinearity response of intensified charge-coupled devices [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2007, 78(12): 123702–123709.
- [27] MA J, JIANG X, FAN A, et al. Image matching from handcrafted to deep features: a survey [J]. *International Journal of Computer Vision*, 2021, 129(1): 23–79.
- [28] SUTTON G, KORNILIOU S, ANDREU A, et al. Imaging luminescence thermometry to 750 °C for the heat treatment of common engineering alloys and comparison with thermal imaging [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2022, 43(3): 1–26.
- [29] FUHRMANN N, BAUM E, BRUBACH J, et al. High-speed phosphor thermometry [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2011, 82(10): 104903–104908.
- [30] BRÜBACH J, FEIST J P, DREIZLER A. Characterization of manganese-activated magnesium fluorogermanate with regards to thermographic phosphor thermometry [J]. *Measurement Science and Technology*, 2008, 19 (2) : 025602–025614.
- [31] FEUK H, NILSSON S, RICHTER M. Laser excitation effects in lifetime-based high-speed phosphor thermometry [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 250: 119106–119113.
- [32] LINDÉN J, TAKADA N, JOHANSSON B, et al. Investigation of potential laser-induced heating effects when using thermographic phosphors for gas-phase thermometry [J]. *Applied Physics B*, 2009, 96(2): 237–240.
- [33] ABRAM C, FOND B, BEYRAU F. High-precision flow temperature imaging using ZnO thermographic phosphor tracer particles [J]. *Optics express*, 2015, 23 (15) : 19453–19468.
- [34] KOPF A, FRATTINA V, BARDI M, et al. In-cylinder thermographic PIV combined with phosphor thermometry using $\text{ZnO}:\text{Zn}$ [J]. *International Journal of Engine Research*, 2021, 24(1): 113–131.
- [35] ELZBIECIAK-PIECKA K, MARCINIAK L. Optical heating and luminescence thermometry combined in a Cr^{3+} -doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 16364–16373.
- [36] SHEN Y, CHAMBERS M D, CLARKE D R. Effects of dopants and excitation wavelength on the temperature sensing of Ln^{3+} -doped 7YSZ [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(5): 456–460.
- [37] CLARKE D R, GENTLEMAN M M. Luminescence sensing of temperatures in thermal barrier coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 202(4): 681–687.

- [38] SHEN R, GUAN Z, LI X, et al. Excitation wavelength and pumping power dependent temperature sensing property of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ triply-doped LaNbO_4 phosphor[J]. *Current Applied Physics*, 2024, 59: 105–112.
- [39] SHI X, CHEN Y, LI G, et al. Designing a dual-wavelength excitation $\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ co-doped phosphors for high-sensitivity luminescence thermometry[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(12): 20839–20848.
- [40] ATAKAN B, ECKERT C, PFLITSCH C. Light emitting diode excitation of $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ as thermographic phosphor: experiments and measurement strategy[J]. *Measurement Science and Technology*, 2009, 20(7): 075304–075314.
- [41] ALLISON S W. On the role of excitation pulse duration on luminescence measurements[J]. *Measurement Science and Technology*, 2021, 32(6): 064007–064018.
- [42] CAI T, CHEN B, HAN J, et al. Effect of excitation duration on phosphorescence decay and analysis of its mechanisms[J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 252: 119423–119433.
- [43] LABRADOR-PÁEZ L, KOSTIV U, LIU Q, et al. Excitation pulse duration response of upconversion nanoparticles and its applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(48): 11208–11215.
- [44] YI S J, KIM K C. Phosphorescence-based multiphysics visualization: a review[J]. *Journal of Visualization*, 2014, 17(4): 253–273.
- [45] KNAPPE C, ANDERSSON P, ALGOTSSON M, et al. Laser-induced phosphorescence and the impact of phosphor coating thickness on crank-angle resolved cylinder wall temperatures[J]. *SAE International Journal of Engines*, 2011, 4(1): 1689–1698.
- [46] BURAK A, DENNIS R. Thermographic phosphor thermometry in transient combustion: A theoretical study of heat transfer and accuracy[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2): 3603–3610.
- [47] DING C P, HONZA R, BÖHM B, et al. Simultaneous measurement of flame impingement and piston surface temperatures in an optically accessible spark ignition engine[J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(4): 1–11.
- [48] KNAPPE C, ALGOTSSON M, ANDERSSON P, et al. Thickness dependent variations in surface phosphor thermometry during transient combustion in an HCCI engine[J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(8): 1466–1475.
- [49] JOVICIC G, ZIGAN L, WILL S, et al. Phosphor thermometry in turbulent hot gas flows applying Dy:YAG and Dy:Er:YAG particles[J]. *Measurement Science and Technology*, 2015, 26(1): 015204–015214.
- [50] CHOY K L, ANDREW H L, FEIST J. Thermal barrier coating with thermoluminescent indicator material embedded therein: WO2000006796A1[P]. 2000-02-10.
- [51] CHAMBERS M D, CLARKE D R. Effect of long term, high temperature aging on luminescence from Eu-doped YSZ thermal barrier coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(7): 3942–3946.
- [52] OGUGUA S N, ABRAM C, FOND B, et al. Effect of annealing conditions on the luminescence properties and thermometric performance of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors[J]. *Dalton Transactions*, 2024, 53(10): 4551–4563.
- [53] PAREJA J, LITTERSCHEID C, KAISER B, et al. Surface thermometry in combustion diagnostics by sputtered thin films of thermographic phosphors[J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(1): 85–93.
- [54] YÁÑEZ GONZÁLEZ Á, RUIZ TREJO E, VAN WACHEM B, et al. A detailed characterization of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ phosphor as a thermal history sensor for harsh environments[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2015, 234: 339–345.
- [55] FEIST J P, KARMAKAR BISWAS S, PILGRIM C C, et al. Off-line temperature profiling utilizing phosphorescent thermal history paints and coatings[J]. *Journal of Turbomachinery*, 2015, 137(10): 101003–101011.
- [56] PERAL D, ZAID A, Benninghoven C, et al. High-resolution thermal profiling of a combustor in a non-dedicated test using thermal history coatings[J]. *Journal of Turbomachinery*, 2022, 144(11): 111007–111019.
- [57] ELZBIECIAK P K, PIOTROWSKI W, DRAMIĆANIN M D, et al. Understanding the power of luminescence ratio-metric thermal history indicators driven by phase transitions: the case of Eu^{3+} doped LaVO_4 [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(33): 6077–6084.
- [58] KNAPPE C, LINDÉN J, ABOU NADA F, et al. Investigation and compensation of the nonlinear response in photomultiplier tubes for quantitative single-shot measurements[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83(3): 034901–034908.
- [59] LINDÉN J, KNAPPE C, RICHTER M, et al. Limitations of ICCD detectors and optimized 2D phosphor thermometry[J]. *Measurement Science and Technology*, 2012, 23(3): 035201–035210.

- [60] FEUK H, SANNED D, RICHTER M, et al. Sources of error for single-shot PMT-based phosphor thermometry in harsh conditions [J]. *Measurement Science and Technology*, 2021, 32(8): 084003–084011.
- [61] FEUK H, NILSSON S, ALDEN M, et al. Investigating photomultiplier tube nonlinearities in high-speed phosphor thermometry using light emitting diode simulated decay curves [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2021, 92(12): 123102–123114.
- [62] HEYES A L, SEEFELDT S, FEIST J P. Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement [J]. *Optics & Laser Technology*, 2006, 38(4–6): 257–265.
- [63] CHENG W, LIU Y, PENG D. Parametric study of intensity-ratio-based phosphor thermometry using $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6:\text{Mn}^{4+}$ for instantaneous temperature measurement [J]. *Measurement Science and Technology*, 2024, 35(1): 015204–015217.
- [64] ARYAL M, ALLISON S W, OLENICK K, et al. Flexible thin film ceramics for high temperature thermal sensing applications [J]. *Optical Materials*, 2020, 100: 109656–109667.
- [65] FOULIARD Q, GHOSH R, RAGHAVAN S. Influence of experimental parameters on rare-earth doped yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings for phosphor thermometry measurements [C]//AIAA SCITECH 2023 Forum. National Harbor, MD & Online: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2023: 23–27.
- [66] BRÜBACH J, JANICKA J, DREIZLER A. An algorithm for the characterisation of multi-exponential decay curves [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2009, 47(1): 75–79.
- [67] FUHRMANN N, BRÜBACH J, DREIZLER A. Phosphor thermometry: A comparison of the luminescence lifetime and the intensity ratio approach [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2): 3611–3618.
- [68] NILSSON S, FEUK H, RICHTER M. High temperature thermographic phosphors YAG:Tm, Li and YAG:Dy in reduced oxygen environments [J]. *Journal of Luminescence*, 2023, 256: 119645–119654.
- [69] YANG L, PENG D, ZHAO C, et al. Evaluation of the in-depth temperature sensing performance of Eu- and Dy-doped YSZ in air plasma sprayed thermal barrier coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 316: 210–218.
- [70] NAU P, YIN Z, LAMMEL O, et al. Wall temperature measurements in gas turbine combustors with thermographic phosphors [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2019, 141(4): 041021–041030.
- [71] ABRAM C, FOND B, BEYRAU F. Temperature measurement techniques for gas and liquid flows using thermographic phosphor tracer particles [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 64: 93–156.
- [72] LINDÉN J, KNAPPE C, RICHTER M, et al. Precision in 2D temperature measurements using the thermographic phosphor BAM [J]. *Measurement Science and Technology*, 2012, 23(8): 085205–085215.
- [73] CAI T, PENG D, LIU Y Z, et al. A correction method of thermal radiation errors for high-temperature measurement using thermographic phosphors [J]. *Journal of Visualization*, 2016, 19(3): 383–392.
- [74] ALLISON S W, BESHEARS D L, CATES M R, et al. Luminescence of YAG:Dy and YAG:Dy, Er crystals to 1700 °C [J]. *Measurement Science and Technology*, 2020, 31(4): 044001–044012.
- [75] NAU P, KRÜGER J, LACKNER A, et al. On the quantification of OH*, CH*, and C₂* chemiluminescence in flames [J]. *Applied Physics B*, 2012, 107(3): 551–559.
- [76] MENDIETA A, FOND B, DRAGOMIROV P, et al. A delayed gating approach for interference-free ratio-based phosphor thermometry [J]. *Measurement Science and Technology*, 2019, 30(7): 074002–074012.
- [77] YU D, LI H, ZHANG D, et al. One ion to catch them all: Targeted high-precision Boltzmann thermometry over a wide temperature range with Gd³⁺ [J]. *Light: Science & Applications*, 2021, 10(12): 2443–2454.
- [78] CHAMBERS M D, CLARKE D R. Doped oxides for high-temperature luminescence and lifetime thermometry [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2009, 39(1): 325–359.
- [79] SCHUERMANS B, GUETHE F, PENNELL D, et al. Thermoacoustic modeling of a gas turbine using transfer functions measured under full engine pressure [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2010, 132(11): 111503–111512.
- [80] BRÜBACH J, DREIZLER A, JANICKA J. Gas compositional and pressure effects on thermographic phosphor thermometry [J]. *Measurement Science and Technology*, 2007, 18(3): 764–770.
- [81] ISHIWADA N, TSUCHIYA K, YOKOMORI T. Applicability of Dy-doped yttrium aluminum garnet (YAG:Dy) in

- phosphor thermometry at different oxygen concentrations [J]. *Journal of Luminescence*, 2019, 208: 82–88.
- [82] CAI T, LI Y, GUO S, et al. Pressure effect on phosphor thermometry using $\text{Mg}_4\text{FGeO}_6:\text{Mn}$ [J]. *Measurement Science and Technology*, 2019, 30(2): 027001–027009.
- [83] FEIST J P, HEYES A L, SEEFELDT S. Oxygen quenching of phosphorescence from thermographic phosphors [J]. *Measurement Science and Technology*, 2003, 14 (5) : 17–20.
- [84] YANG L, FU Y, CHENG W, et al. Europium and erbium co-doped yttria-stabilized zirconia as a potential dual-sensor for simultaneous oxygen partial pressure and temperature measurements [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(7): 10961–10975.
- [85] YANG L, PENG D, SHAN X, et al. "Oxygen quenching" in Eu-based thermographic phosphors: Mechanism and potential application in oxygen/pressure sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 254: 578–587.
- [86] YANG L, ZHONG B, KOU Z, et al. Concentration effect on oxygen quenching behavior of $\text{Eu}_x\text{Y}_{0.08-x}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$ and $\text{Dy}_x\text{Y}_{0.08-x}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{1.96}$ phosphors [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(1): 428–440.
- [87] CAI T, JUNG J, LI D, et al. Simultaneous sensing of oxygen concentration and temperature utilizing rise and decay of the phosphorescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ in high-temperature environments [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 370: 132394–132404.
- [88] STOPIKOWSKA N, WOŹNY P, SUTA M, et al. Influence of excitation and detection geometry on optical temperature readouts - reabsorption effects in luminescence thermometry [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(28): 9620–9627.
- [89] HAZRA C, SKRIPKA A, RIBEIRO S J L, et al. Erbium single-band nanothermometry in the third biological imaging window: potential and limitations [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(23): 2001178–2001187.
- [90] STEPHAN M, ZENTGRAF F, BERROCAL E, et al. Multiple scattering reduction in instantaneous gas phase phosphor thermometry: applications with dispersed seeding [J]. *Measurement Science and Technology*, 2019, 30 (5): 054003–054015.
- [91] BRÜBACH J, PATT A, DREIZLER A. Spray thermometry using thermographic phosphors [J]. *Applied Physics B*, 2006, 83(4): 499–502.
- [92] HEEG B. Precision of least-squares mono-exponential decay time estimates from optical measurements with both photon shot noise and background noise [J]. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(12): 125201–125211.
- [93] VAN SWIETEN T P, MEIJERINK A, RABOUW F T. Impact of noise and background on measurement uncertainties in luminescence thermometry [J]. *ACS Photonics*, 2022, 9(4): 1366–1374.
- [94] BRITES C D S, MILLÁN A, CARLOS L D. Chapter 281—Lanthanides in luminescent thermometry [M]// *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier, 2016, 49: 339–427.
- [95] YU Z, LI X, WANG J, et al. Ratiometric optical temperature sensor with wide range and high sensitivity based on the emission of Dy^{3+} ion-doped $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ phosphor [J]. *Materials Today Chemistry*, 2023, 33: 101739–101747.
- [96] FUHRMANN N, LITTERSCHEID C, DING C P, et al. Cylinder head temperature determination using high-speed phosphor thermometry in a fired internal combustion engine [J]. *Applied Physics B*, 2014, 116(2): 293–303.
- [97] TSUCHIYA K, SAKO K, ISHIWADA N, et al. Precision evaluation of phosphors for the lifetime method in phosphor thermometry [J]. *Measurement Science and Technology*, 2020, 31(6): 065005–065014.
- [98] WITKOWSKI D, ROTHAMER D A. Precise surface temperature measurements from 400 to 1200 K using the Pr:YAG phosphor [J]. *Applied Physics B*, 2021, 127(12): 171–181.

(本文编辑: 刘宇轩, 米若鑫)



第一/通信作者: 符泰然(1978—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为辐射传热以及热测量技术等。