

文章编号: 1000-7032(2023)10-1786-11

无机卤化物钙钛矿量子点 微球腔荧光增强自参考温度传感研究

李 茜, 赵 晨*, 米彦霖, 闫胤洲

(北京工业大学材料与制造学部 激光工程研究院, 北京 100124)

摘要: 利用稀土离子掺杂材料、有机染料以及量子点等荧光材料实现荧光温度传感在航空航天、生物医疗、食品储存等领域具有重要意义。其中,无机卤化物钙钛矿量子点(PeQDs)荧光材料由于具有量子产率高,温度依赖性强等特点,在荧光温度传感领域展现了巨大的应用前景。然而,PeQDs只有一个光致荧光(PL)峰,其强度和位置极易受到浓度和尺寸等因素的干扰,因此用单一PL峰进行温度传感的准确性较低。在本工作中,我们提出了一种微球腔阵列(MCA)耦合PeQDs薄膜(MCA/PeQDs)的新型温度传感结构,利用MCA/PeQDs结构与PeQDs薄膜具有温度依赖性的PL峰值强度比实现温度传感。该结构通过微球腔中回音壁模式(WGMs)增强的Purcell效应提高了自发辐射速率,抑制了声子辅助猝灭效应,从而实现了较好的PeQDs荧光增强。结果表明,在223~373 K范围内,当PeQDs浓度为0.1316 mg/mL、微球腔直径为(19±1) μm时,该结构的绝对灵敏度(S_a)与相对灵敏度(S_r)可达到0.75 K⁻¹和1.95%·K⁻¹。本工作克服了使用单个PL峰进行温度传感准确性差的缺点,为荧光材料在高性能荧光温度传感器中的应用开辟了新的途径。

关键词: 温度传感; 微球腔; 无机卤化物钙钛矿量子点; 荧光增强

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230066

Self-reference Temperature Sensing *via* Fluorescence Enhancement of Microsphere-cavity-coupled Inorganic Halide Perovskite Quantum Dots

LI Xi, ZHAO Chen*, MI Yanlin, YAN Yinzhou

(Institute of Laser Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

* Corresponding Author, E-mail: zhaochen@bjut.edu.cn

Abstract: Rare earth ions doped materials, organic dyes and quantum dots are employed to realize the fluorescence temperature sensing which has great significance in aerospace, biomedicine, food storage, *etc.* Fluorescent materials of inorganic halide perovskite QDs (PeQDs) possess great application prospects in the field of fluorescence temperature sensing due to high quantum yield and strong temperature dependence. However, PeQDs have only one photoluminescence (PL) peak whose intensity and position are highly susceptible to interference from factors such as concentration and size, resulting in low accuracy in temperature sensing using this PL peak alone. In this work, we propose a novel temperature sensing structure using microsphere-cavity-array (MCA) capped PeQDs film (MCA/PeQDs). Fluorescence temperature sensing is realized using the temperature dependent PL peak intensity ratio between the MCA/PeQDs structure and the bare one. Through the Purcell effect induced by microsphere cavity supported whispering-gallery modes (WGMs) in the microsphere cavity, the spontaneous emission rate is enhanced, and the phonon assisted thermal quenching effect is suppressed, which results in better fluorescence enhancement of PeQDs. As a result, when the concentration of PeQDs is 0.1316 mg/mL and the diameter of the microsphere is (19±1) μm,

收稿日期: 2023-03-20; 修订日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(12074019); 北京市教委科技计划重点项目(KZ202110005002)

Supported by National Natural Science Foundation of China(12074019); Key Program of Science and Technology Development Project of Beijing Municipal Education Commission(KZ202110005002)

the absolute sensitivity (S_a) and relative sensitivity (S_r) can achieve 0.75 K^{-1} and $1.95\% \cdot \text{K}^{-1}$. The present work overcomes the poor accuracy of temperature sensing in single PL peak and opens up a new way for fluorescence materials used in fluorescence temperature sensing with high performance.

Key words: temperature sensing; microsphere cavity; inorganic halide perovskite quantum dots; fluorescence enhancement

1 引 言

温度作为基本的热力学参数之一,在航空航天、生物医疗、食品存储等许多行业中发挥着极其重要的作用,因此,准确测量温度具有重要意义^[1-2]。迄今为止,温度传感器已占据全球传感器市场份额的 80%,其中最常用的是基于塞贝克效应的热电元件和具有温度依赖性的热阻元件。前者测温范围广,可达数千度,成本低廉,结构简单且使用方便。后者适用于中低温区间,并且重复性好。这两种技术基本涵盖了我们日常生活和工业生产的整个温度范围。目前,温度测量需要快速响应、高稳定性和宽温度范围的非接触传感,传统的温度传感器已无法满足这一要求^[3-4]。

由此发展了电磁温度传感,即红外测温、拉曼测温 and 荧光测温。然而,红外测温技术通常分辨率低,只能监测表面温度;而拉曼测温由于低信噪比而容易受到荧光和环境变化的干扰。基于荧光的温度传感由于其结构简单、响应快、非接触、精度高、抗干扰能力强等优点,近年来得到了迅速的发展^[5-7]。实现荧光温度传感的方法主要有六种:荧光强度^[8-10]、荧光强度比(FIR)^[11-13]、荧光寿命^[14-15]、荧光线宽(FWHM)^[16-17]、光谱位移^[18]和荧光偏振^[19]。基于光谱位移和 FWHM 温度传感的相对灵敏度通常非常小,这限制了它们的实际应用。对于荧光偏振来说,很少有荧光中心可用于温度依赖性极化。基于荧光强度的温度测量具有较差的抗干扰能力。对于利用荧光寿命实现温度传感的技术而言,测量寿命需要昂贵的时间分辨光谱仪,增加了测量成本。而 FIR 技术具有快速响应、自校准、良好的相对灵敏度和较强的抗干扰能力,在过去的几十年中受到了广泛关注。FIR 温度传感机制取决于双发射能级的比值,其中一个发射能级高度依赖于温度,另一个发射能级不依赖于温度或具有相反变化趋势的温度依赖性^[20]。最早是利用 Eu^{3+} 激活的 Y_2O_3 实现了 FIR 温度传感。迄今为止,已经发展了更多的发光探针,如稀土离

子^[12,21-23]、半导体纳米晶体^[24-27]和有机染料^[28-29]。稀土离子因其具有丰富的能级和多种激发态,是 FIR 温度测量的理想选择。然而,其中一些稀土离子的能级与自发辐射能级的耦合能级重叠,导致温度传感精度下降^[30]。最重要的是,由于热猝灭效应,大多数稀土和有机染料只能应用在室温附近^[12,31]。

半导体纳米晶体具有高量子产率(QY)、可调谐 PL 峰和优异的抗光漂白性能等优点^[32],其中无机卤化物钙钛矿量子点(PeQDs),例如 CsPbBr_3 量子点的激子-声子相互作用很强,导致荧光强度具有强烈的温度依赖性^[33-34],可作为传感介质用于荧光测温。但是由于量子限制效应,具有稀疏的能级间距^[35-36],只有一个 PL 峰。因此, CsPbBr_3 量子点应用于温度传感时,大多数是离子掺杂的。例如,含有 CsPbBr_3 量子点的 Eu^{3+} 掺杂碲化物玻璃纳米复合材料^[23]与 CsPbBr_3 纳米晶体和 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ (KSF) 封装在聚苯乙烯中的双发射带膜等材料在利用 FIR 技术实现荧光温度传感方面已有所报道。然而,大多数未掺杂的半导体材料中缺少参考 PL 峰,并且环境干扰会导致材料特性变化。因此,使用单个 PL 峰强度或峰位标定温度时,准确度较低。

在我们之前的研究中,提出了微球腔耦合钙钛矿微米晶来实现具有温度依赖性的荧光强度增强,这归因于 Purcell 效应抑制声子辅助热猝灭^[37-38]。因此,我们提出了一种新方法,利用 PeQDs 薄膜耦合微球腔前后的 PL 峰值强度比(R),即 MCA/PeQDs 结构与 PeQDs 的荧光强度之比,来实现自参考温度传感。这种方法是通过单个 PL 峰来实现高度精确的温度传感,适用于具有显著热猝灭效应的大多数荧光材料。本工作开发了一种用于荧光温度测量的 MCA/PeQDs 新型传感结构,其中 PeQDs 在 PDMS 中的封装稳定了 CsPbBr_3 的材料特性。 MCA/PeQDs 结构在 223 ~ 373 K 范围内表现出良好的灵敏度,为实际应用中通过自参考荧光发射进行温度测量开辟了新的途径。

2 实 验

2.1 样品制备

PeQDs 薄膜制备流程示意图如图 1 顶部所示。制备过程包括以下步骤:(1)将 PDMS Sylgard 184(购自 Dow Corning)与固化剂以 10:1 重量比混合并搅拌,以获得 PDMS 胶体溶液;(2)将 PeQDs 溶液(浓度为 10 mg/mL, PL 峰约为 508 nm, 苏州星烁纳米科技有限公司)和 PDMS 胶体溶液以不同比例混合,得到 PeQDs 浓度分别为 0.131 6, 0.099 0, 0.082 6 mg/mL 的胶体溶液,并用磁力搅

拌器搅拌 4 h;(3)将溶液置于真空干燥箱中以去除气泡;(4)将 Si 衬底(15 mm×15 mm)分别在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗 5 min,然后将 PeQDs/PDMS 胶体溶液旋涂到 Si 衬底上,转速为 3 000 r/min,时间为 40 s;(5)置于室温条件下 24 h,使其固化成 PeQDs 薄膜;(6)将 BaTiO₃ 微球(直径为(19±1) μm, (44±2) μm, (57±4) μm, 折射率为 1.95, Cosphereic)洒在薄膜上,然后用 3M 低粘性胶带将未附着在膜表面上的微球压在膜表面上,最后将胶带剥离几次,直到形成单层 MCA,如图 1 底部所示。

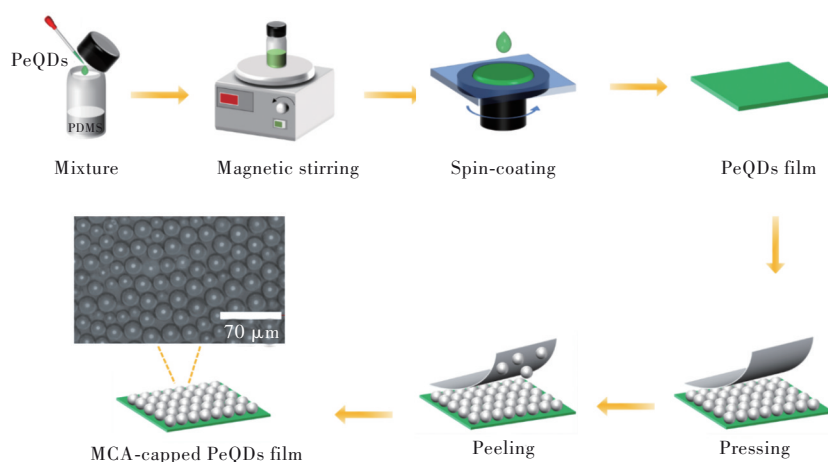


图 1 PeQDs 薄膜制备以及 MCA/PeQDs 结构的合成程序示意图

Fig.1 Schematic of PeQDs film and the synthesis procedure for the MCA/PeQDs

2.2 样品表征

将 PL 谱系统(Horiba iHR550)与温度控制台(Linkam THMS 600)搭建在一起。首先,利用该系统采集 PeQDs 薄膜在 223~373 K 范围内的变温稳态 PL 谱;然后,采集 MCA/PeQDs 结构在 223~373 K 范围内的变温稳态 PL 谱;最后,利用二者的 PL 峰值强度计算 R ,其中激发光波长为 409 nm,光栅刻线数为 600 lp/mm,物镜为 10×/NA0.25(Olympus MPlan N)。在反射模式下,采用 Olympus BX-51 显微镜拍摄 MCA/PeQDs 结构的光学图像,表明形成的是单层 MCA。时间分辨 PL(TRPL)光谱由激发光源为 409 nm 激光器的瞬态荧光光谱系统(Edinburgh Instruments FLS-980)采集。荧光量子产率(PLQY)通过比较参考法测量。具体如下:通过瞬态荧光光谱系统(Edinburgh Instruments FLS-1000)采集的 PLQY 为 7.03% 罗丹明(R6G)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜(R6G/PMMA)作为参考,在卤素源下测量了 409 nm 波长下 R6G(A_{R6G})和 PeQDs 薄膜(A_{QD})的吸收比。然

后,分别用 409 nm 激发光源激发 PeQDs 薄膜(I_{QD})和 R6G(I_{R6G}),由此获得积分荧光强度比(I_{QD}/I_{R6G})。PeQDs 膜(Q_{QD})的 PLQY 通过 $Q_{R6G} \times (I_{QD}/I_{R6G}) \times (A_{R6G}/A_{QD})$ 估算得到,同理来计算 MCA/PeQDs 结构的 PLQY,此时将 PeQDs 薄膜的 PLQY 作为参考。

3 结果与讨论

3.1 MCA/PeQDs 的温度依赖性 PL

当 PeQDs 浓度为 0.099 0 mg/mL 时,对 PeQDs 薄膜以及 MCA/PeQDs 结构的荧光温度依赖特性进行了研究。基于实际应用方面的考虑,即测试 LED 芯片表面温度,将温度下限设置在 223 K,之后经过对文献的调研发现,当温度超过约 360 K 时,PeQDs 的相结构会发生变化^[34],因此选择测温范围为 223~373 K。如图 2(a)所示,在 223~373 K 温度范围内,随着温度的升高,PeQDs 薄膜的 PL 峰值强度逐渐降低并且 PL 峰发生蓝移,展现出 PeQDs 对温度高度依赖的荧光特性。之后,分别

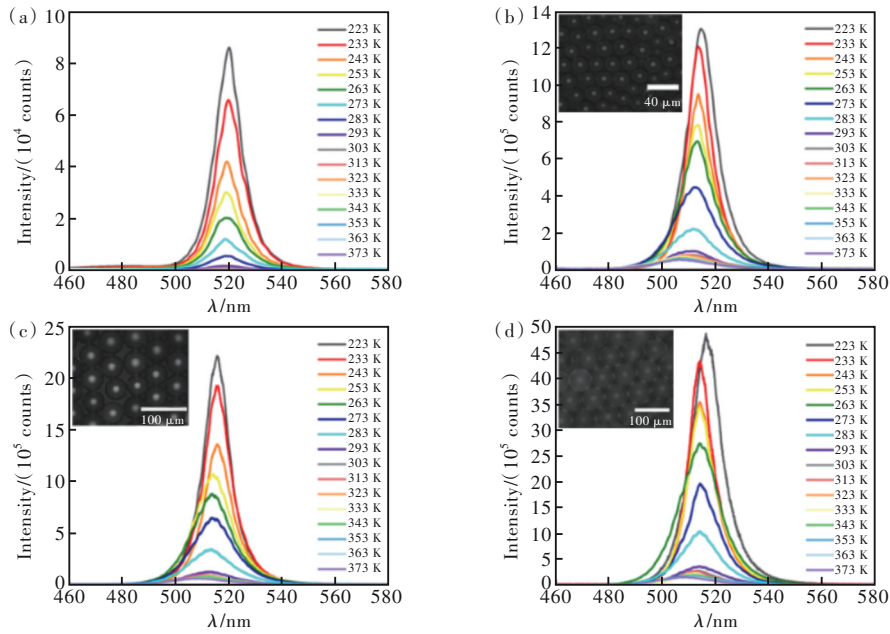


图 2 只有 PeQDs 薄膜(a),与微球直径为(19±1) μm(b)、(44±2) μm(c)和(57±4) μm(d)的 MCA/PeQDs 结构温度相关的 PL 谱。

Fig.2 Temperature-dependent PL spectra from bare(a) and MCA/PeQDs with (19±1) μm(b)、(44±2) μm(c) and (57±4) μm(d) diameter MCA.

将直径为(19±1) μm、(44±2) μm 以及(57±4) μm 的 MCA 覆盖在 PeQDs 薄膜上,其变温 PL 谱分别如图 2(b)~(d)所示,MCA/PeQDs 结构的 PL 峰值强度增强了 2 个数量级,PL 峰同样发生了蓝移。如图 3(a)所示,PeQDs 薄膜以及不同直径下 MCA/

PeQDs 结构的 PL 峰随温度变化蓝移程度不同,但由于蓝移幅度较小,从而会导致相对灵敏度很低,因此不采用 PL 峰的峰位来表征温度^[39]。在 223 ~ 373 K 范围内,不同直径下的 MCA/PeQDs 结构的 PL 峰值强度分别呈现出不同程度的增强,其中,

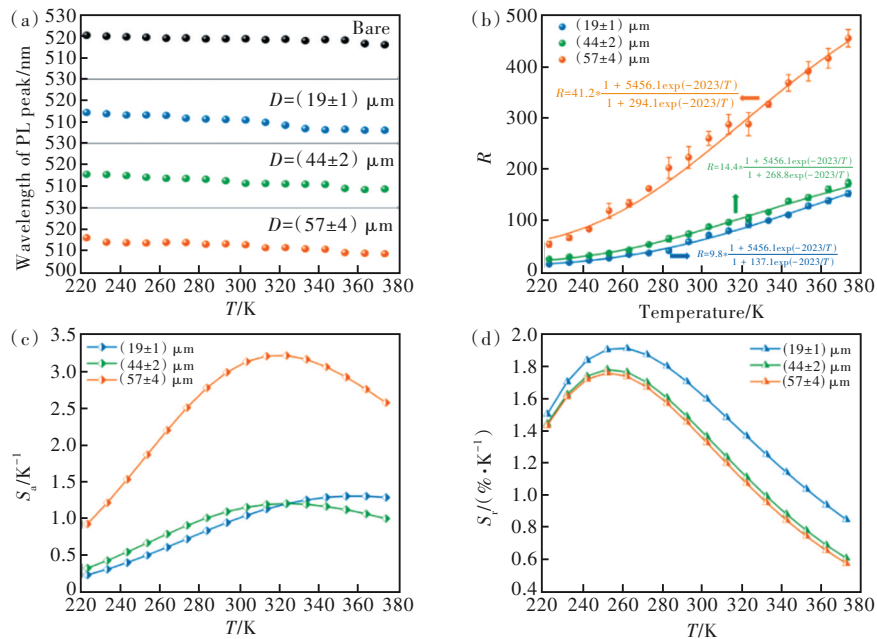


图 3 不同直径下 MCA/PeQDs 结构的温度传感性能。(a)PL 峰峰位随温度的变化;(b) R 随温度的变化关系;(c) S_a 的变化曲线;(d) S_r 的变化曲线。

Fig.3 Temperature sensing performance of different diameter MCA/PeQDs. (a) The change of PL peak position with temperature. (b) The relationship between R and temperature. (c) Change curve of S_a . (d) Change curve of S_r .

微球直径为 (57 ± 4) μm 的 MCA/PeQDs 结构下的 R 最高。这在我们之前的研究也可以发现,随着直径的增加, R 也随之增加^[40]。另外,如图 2(b)~(d) 所示,可以发现,其 PL 峰值强度随着温度的变化幅度明显变缓,因此可以通过 R 来实现温度传感。

如图 3(b) 所示,随着温度的升高,不同微球直径下的 MCA/PeQDs 结构 R 值呈非线性趋势逐渐增大。 R 与温度的关系可由公式(1)表示:

$$R = \frac{I_{\text{MCA}}}{I_{\text{Bare}}} = \frac{\frac{I_{0, \text{MCA}}}{1 + A_2 \exp(-\frac{E}{k_B T})}}{\frac{I_{0, \text{Bare}}}{1 + A_1 \exp(-\frac{E}{k_B T})}} = B * \frac{1 + A_1 \exp(-\frac{E}{k_B T})}{1 + A_2 \exp(-\frac{E}{k_B T})}, \quad (1)$$

其中, I_{MCA} 为 MCA/PeQDs 的 PL 峰值强度, I_{Bare} 为 PeQDs 的 PL 峰值强度, B 为常数, E 为激子结合

能, k_B 为玻尔兹曼常数。

作为评价传感性能的重要参数,绝对灵敏度 (S_a) 和相对灵敏度 (S_r) 定义如下^[13]:

$$S_a = \left| \frac{\partial R}{\partial T} \right|, \quad (2)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right| \times 100\%, \quad (3)$$

如图 3(c)~(d) 所示,分别展示了 MCA/PeQDs 结构的绝对灵敏度 (S_a) 和相对灵敏度 (S_r) 随温度的变化趋势。结果表明,微球直径为 (19 ± 1) , (44 ± 2) , (57 ± 4) μm 的 MCA/PeQDs 结构的最大 S_a 分别为 1.31 , 1.21 , 3.22 K^{-1} , 最大 S_r 分别为 $1.92\% \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $1.78\% \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $1.76\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。由此可知,微球直径为 (19 ± 1) μm 时, MCA/PeQDs 结构具有最大的 S_r 。由于浓度是影响荧光强度的一个重要因素,因此,为探究浓度是否会对该传感结构的温度灵敏度产生影响,我们选择了具有最大 S_r 、微球直径为 (19 ± 1) μm 的 MCA/PeQDs 结构进行了不同浓度下的荧光温度依赖特性研究。如图 4(a) 所示,随着温

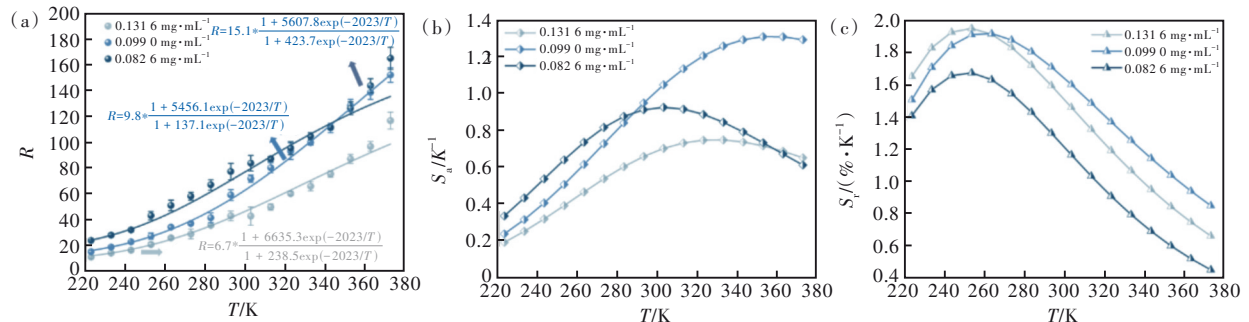


图 4 不同 PeQDs 浓度下 MCA/PeQDs 结构温度传感性能。(a) R 随温度的变化关系;(b) S_a 的变化曲线;(c) S_r 的变化曲线。

Fig.4 Temperature sensing performance of MCA/PeQDs with different concentration of PeQDs. (a) The relationship between R and temperature. (b) Change curve of S_a . (c) Change curve of S_r .

度的升高,具有不同浓度的 MCA/PeQDs 结构的 R 均呈现出非线性增加的趋势,由此得到的不同浓度下 MCA/PeQDs 结构的 S_a 和 S_r 随温度的变化趋势如图 4(b)~(c) 所示。当 PeQDs 浓度为 0.1316 , 0.0990 , 0.0826 mg/mL 时,最大 S_a 分别为 0.75 , 1.31 , 0.92 K^{-1} ; 最大 S_r 分别为 $1.95\% \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $1.92\% \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $1.67\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。表 1 总结了几种材料的温度传感性能的参数,可以看到本工作提出的这种新型结构的温度传感介质无需与其他荧光材料共掺杂,大大拓宽了温度传感材料的选择空间,且得到的 S_r 值高于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Coumarin 7}:\text{Eu}^{3+}$ 等荧光材料的结果,说明通过 PeQDs 薄膜耦合微球腔前后的 R 实现自参考温度传感在温度传感领域具有很大的潜在应用价值。由于微球直径为 (19 ± 1)

表 1 几种材料的温度传感参数

Tab. 1 Thermometric parameters of several optical thermometric materials

Sensing materials	Temp. range	Max. S_r	Ref.
$\text{CsPbBr}_3:\text{Eu}^{3+}$	93~383 K	$2.25\% \cdot \text{K}^{-1}$	[23]
$\text{CsPbBr}_3@\text{Eu-BTC}$	20~100 $^\circ\text{C}$	$3.9\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	[36]
CsPbBr_3	303~323 K	$5.6\% \cdot \text{K}^{-1}$	[41]
$\text{CsPbI}_3:\text{Tb}^{3+}$	80~480 K	$1.78\% \cdot \text{K}^{-1}$	[12]
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	280~500 K	$1.2\% \cdot \text{K}^{-1}$	[42]
$\text{NaYF}_4:\text{Tm}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$	303~423 K	$2.13\% \cdot \text{K}^{-1}$	[43]
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	298~568 K	$1.03\% \cdot \text{K}^{-1}$	[44]
$\text{Coumarin 7}:\text{Eu}^{3+}$	10~90 $^\circ\text{C}$	$0.5\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	[45]
$\text{ZIF-8}\text{D4-MU}\&\text{Flu}$	40~260 $^\circ\text{C}$	$0.62\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	[46]
MCA/PeQDs	223~373 K	$1.95\% \cdot \text{K}^{-1}$	This work

μm 、PeQDs 浓度为 0.1316 mg/mL 时, 该结构具有最大的 S_i 值, 传感性能最优, 因此我们对该结构进行了下一步研究。

3.2 温度传感机理分析

由于微球的聚焦效应可以改变入射光的能量分布, 因此入射光的能量会被聚焦于微球底部的狭窄区域内, 产生高能量密度区域。由于激发光能量分布的改变而导致的荧光增强倍数 (ERI) R_{EI} 可以由下式表示:

$$R_{\text{EI}} = \frac{\iint |E(r)|^{2\gamma} dS}{\pi R^2 |E_0|^{2\gamma} \pi R^2}, \quad (4)$$

其中, R 为微球半径, $|E(r)|^2$ 和 $|E_0|^2$ 分别是耦合微球前后 PeQDs 薄膜的电场强度, γ 因子可由 PL 峰

值强度与激发功率的关系式获得 ($I_{\text{PL}} \propto P^\gamma$, I_{PL} 为 PL 峰值强度, P 为激发功率)。从图 5(a) 中可以看出, 在低温时, γ 因子值较大; 随着温度的升高, 该值整体呈现出降低的趋势。这是因为在低温时, 声子数较少, 激子数较多, 从而 PL 峰值强度较大, γ 值较大。且 PeQDs 薄膜的 γ 因子相比于 MCA/PeQDs 结构来说, 数值较小, 说明 MCA 的聚焦效应有利于激子的产生, 使得 PeQDs 薄膜的荧光强度得到了增强。利用有限元方法对 PeQDs 薄膜以及 MCA/PeQDs 结构的聚焦效应进行数值模拟计算, 其电场强度分布如图 5(a) 插图所示。该效应将入射光局域在微球底部很小的区域内, 显著提高了该区域内的能量密度, 从而使荧光强度得到增强。

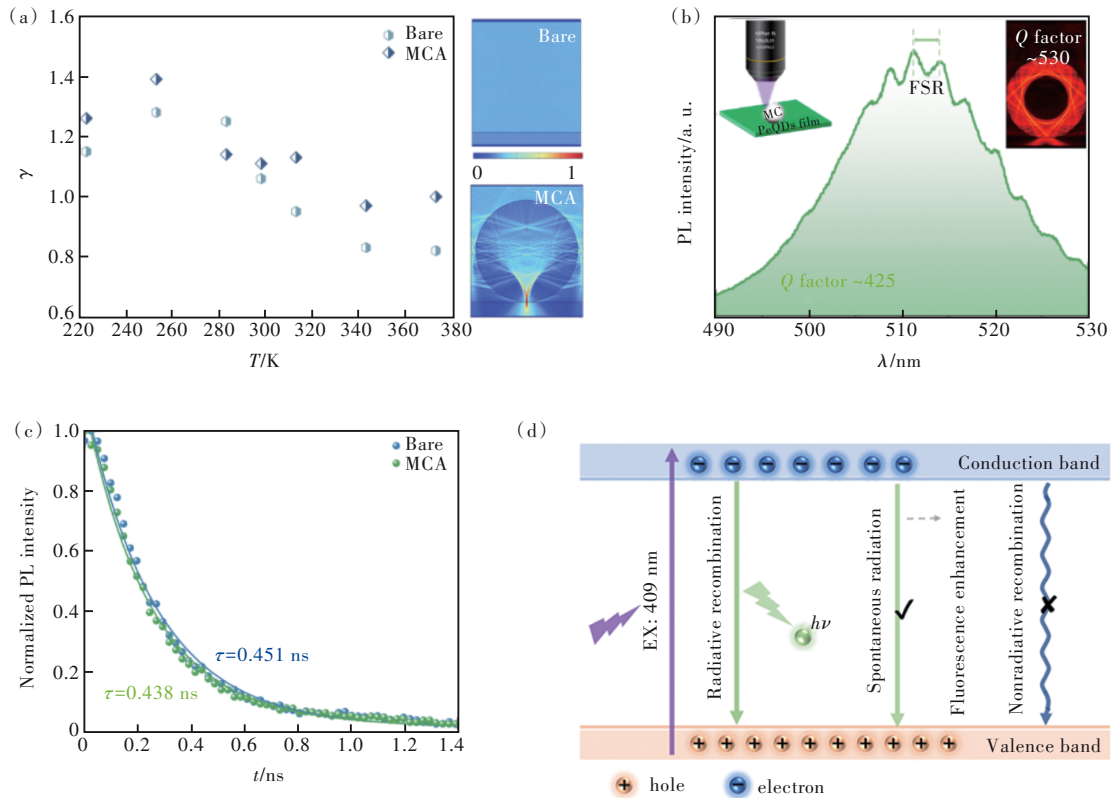


图 5 (a) PeQDs 薄膜耦合微球前后聚焦效应的 γ 值及模拟图; (b) WGMs 的 PL 谱及模拟图; (c) 室温下, PeQDs 薄膜和 MCA/PeQDs 结构的时间分辨光致发光衰减曲线和拟合曲线; (d) 微球腔 WGMs 调控激子跃迁复合机制。

Fig.5 (a) γ factor of Mie focusing effect with PeQDs film before and after coupling microsphere and simulation diagram. (b) PL spectrum with WGMs and simulation diagram. (c) Time resolved photoluminescence decay curve and fitting curve of PeQDs film and MCA/PeQDs at room temperature. (d) The mechanism of exciton transition recombination is regulated by the WGMs of microsphere cavity.

除此之外, 微球腔 WGMs 支持的 Purcell 效应也是增强荧光强度的一个重要途径, 通过该效应提高 PeQDs 中激子的自发辐射速率, 从而 PeQDs 薄膜的荧光强度得到增强。为观测 MCA/PeQDs

这一结构中的回音壁模式, 将激发光从微球边缘射入, 以提高自由空间耦合和探测效率, 所得到的 PL 谱如图 5(b) 所示。可以看到, 相邻谐振峰之间的波长间隔为 2.6 nm , 理论上, 回音壁模式引起

的自由光谱范围(FSR) R_{FS} 与微球直径(D)满足关系式: $R_{FS} = \lambda^2/n\pi D$ (λ 为PL峰波长, n 为微球折射率),计算可得FSR约为2.1 nm,实测的FSR与理论计算结果基本一致。因此可以证明图5(b)中PL谱的谐振峰来自于微球腔的回音壁共振模式。另一方面,微球腔的品质因子(Q)可由式 $Q = \lambda/\Delta\lambda$ 计算得到($\Delta\lambda$ 为谐振峰半高宽),由PL谱强度最强的谐振峰计算得到 Q 为425,与模拟结果接近($Q=530$)。

根据我们之前的研究,激子-声子相互作用会影响材料的荧光强度^[37],当只有PeQDs薄膜时,随着温度的升高,其PL峰值强度会逐渐下降。这是因为在低温时,声子数较少,激子-声子相互作用较弱,PeQDs中激子的自发辐射复合速率较大;而随着温度的升高,激子-声子相互作用变强,激子自发辐射复合速率变小,所以PL峰值强度会减弱。而对于MCA/PeQDs结构而言,随着温度的升高,其PL峰值强度随温度升高而变化的幅度明显变缓。在低温时,WGMs对其自发辐射速率的提高贡献较小;而温度升高时,激子-声子相互作用变强,来自微球腔WGMs的贡献逐渐增大,即抑制了激子-声子的相互作用。

为了证实PeQDs中激子辐射复合的动力学行为,我们利用时间分辨荧光光谱技术测量了PeQDs薄膜和MCA/PeQDs结构的荧光寿命曲线,

如图5(c)所示。图中荧光寿命曲线可以利用如下所示的双指数公式进行拟合:

$$I(t) = C_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (5)$$

其中, τ_1 是长寿命, τ_2 是短寿命, C_1 和 C_2 分别为 τ_1 和 τ_2 成分的权重百分比。荧光寿命 τ_{ave} 可由下式计算得出:

$$\tau_{ave} = \frac{C_1 \tau_1^2 + C_2 \tau_2^2}{C_1 \tau_1 + C_2 \tau_2}, \quad (6)$$

辐射跃迁寿命(τ_r)和非辐射跃迁寿命(τ_{nr})可进一步通过下式计算得到:

$$\begin{cases} \eta_{PLQY} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}} \\ \tau_{ave} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \end{cases}, \quad (7)$$

η_{PLQY} 为荧光量子产率。表2总结了同一温度下PeQDs薄膜和MCA/PeQDs结构相应的 τ_1 、 τ_2 、 τ_{ave} 和PLQY,以及由公式(7)计算得到的 τ_r 和 τ_{nr} 。可以看出,PLQY从3.8%提高到43.4%,表明MCA提高了PeQDs中激子的自发辐射速率;以及微球腔与PeQDs薄膜耦合后能够降低PeQDs的荧光寿命,增大辐射跃迁速率,增强了PeQDs的荧光强度,进一步证实了微球腔WGMs支持的Purcell效应改变了PeQDs中激子的辐射复合动力学行为,从而PeQDs薄膜的荧光强度得到提升。

表2 PeQDs薄膜与MCA/PeQDs结构的衰减参数

Tab. 2 Decay parameters of PeQDs film and MCA/PeQDs

Structure	Temperature/K	τ_1 /ns	τ_2 /ns	τ_{ave} /ns	PLQY/%	τ_r /ns	τ_{nr} /ns
PeQDs film	300	0.261	1.516	0.451	3.8	11.868	0.469
MCA/PeQDs	300	0.243	1.237	0.438	43.4	1.009	0.774

如图5(d)所示,展示了微球腔WGMs调控PeQDs中激子的跃迁复合机制。其中在409 nm入射光的激发下,PeQDs薄膜发出绿色荧光,耦合微球腔后,通过WGMs支持的Purcell效应提高了自发辐射速率;同时WGMs通过抑制激子-声子的相互作用,降低了非辐射跃迁速率,因此,PeQDs薄膜的荧光强度得到了增强。

3.3 应用

在实际应用中,薄膜的均匀性以及稳定性和重复性是影响荧光温度传感器性能的重要因素。因此对PeQDs薄膜(0.1 mm×0.1 mm)进行了PL峰值强度mapping测试,证明其具有良好的均匀

性,如图6(a)所示。良好的均匀性避免了荧光强度测试时所造成的误差,确保了 R 值测量的有效性。此外,我们还探究了PeQDs薄膜以及MCA/PeQDs结构的温度稳定性。从图6(b)中可以看出,在高低温循环的过程中,PeQDs薄膜的PL峰值强度以及MCA/PeQDs结构的PL峰值强度比波动幅度很小,说明该薄膜和MCA/PeQDs结构具有良好的温度稳定性。另外,由于钙钛矿材料在水氧环境下稳定性极差,易发生猝灭,因此,我们监测了240 h时间范围内PeQDs薄膜在水氧环境中的稳定性。首先,在PeQDs薄膜未浸入超纯水中前采集了其PL谱,将其作为对照组,之后每隔24

h 对其进行一次 PL 谱测试。如图 6(c) 所示, 从图中可以看出 PeQDs 薄膜的 PL 峰值强度随时间变化幅度较小, 说明 PeQDs 薄膜在水氧环境下具有良好的稳定性, 并展示了 PeQDs 薄膜在浸入超纯水中 0, 72, 144, 240 h 的荧光图像。其良好的稳定性和重复性为荧光温度测量应用带来极高的准确性。基于此, 我们探究了该结构在实际测温方面的应用, 实验设置示意图如图 6(d) 插图所示。首先, 在 LED 芯片上镀上一层 PeQDs 薄膜, 使用波长为 409 nm 的激光照射该薄膜, 测试其荧光强度。接下来, 在 PeQDs 薄膜上覆盖直径为

$(19 \pm 1) \mu\text{m}$ 的 MCA, 使用同样波长的激光照射 MCA/PeQDs 结构, 测试其荧光强度, 从而计算 R , 如图 6(d) 所示。将计算结果代入公式 (1), 可得到其所测量的温度 T_{FIR} 。除此之外, 我们还利用测温仪对 LED 芯片表面进行测温, 将测温仪的探头置于 LED 芯片上, 这样 LED 芯片表面的温度就会通过探头传递到测温仪, 得到测温结果 T_{temp} 为 293.2 K, 与本文提到的利用 FIR 技术测温结果较为吻合, 说明在荧光温度传感领域中利用该结构得到的测温结果比较可靠, 展现出较大应用前景。

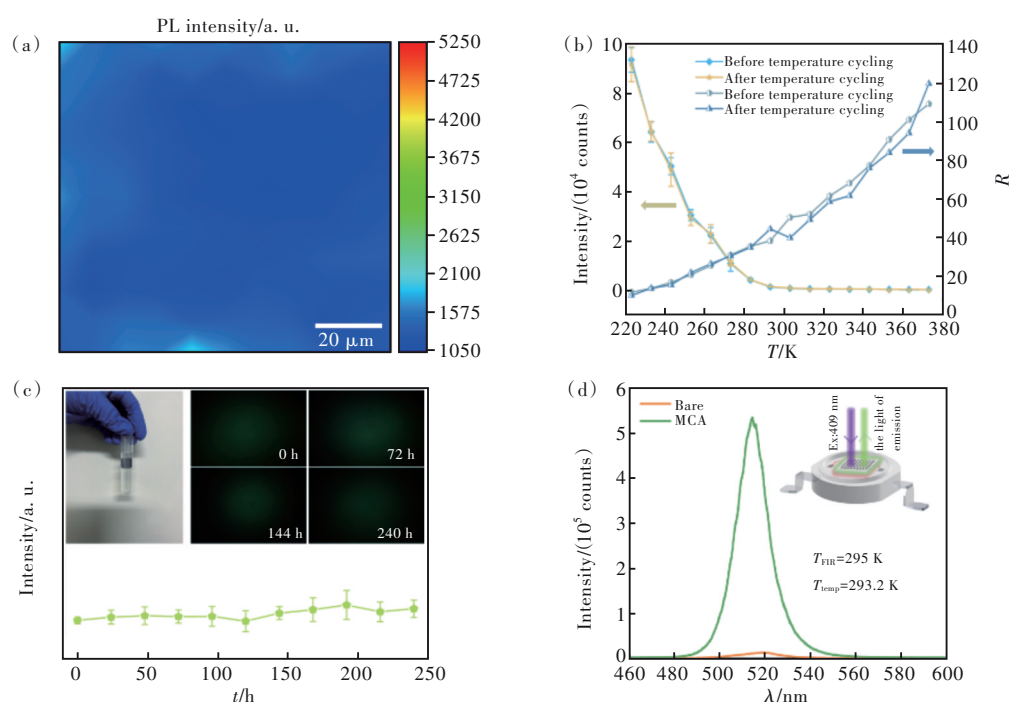


图 6 (a) PeQDs 薄膜的 PL 峰值强度 mapping 测试; (b) PeQDs 薄膜和 MCA/PeQDs 结构的温度稳定性; (c) PeQDs 薄膜在水氧环境下的稳定性, 其中插图 of PeQDs 薄膜浸泡在超纯水中 0, 72, 144, 240 h 的实物图和荧光图像; (d) LED 芯片表面温度测量, 其中插图为利用 FIR 技术测量 LED 芯片表面温度示意图。

Fig.6 (a) PL peak intensity mapping test of PeQDs film. (b) Temperature stability of PeQDs film and MCA/PeQDs. (c) Stability of PeQDs film in water oxygen environment, where the insets are practicality image and fluorescence images of PeQDs film soaked in ultrapure water for 0, 72, 144, 240 h. (d) Measurement of surface temperature of LED chip, where the inset is schematic diagram of LED chip surface temperature measurement by FIR technology.

4 结 论

综上所述, 我们成功构建了一种新型的荧光温度传感介质, 利用 PeQDs 薄膜耦合微球腔前后的 R 实现自参考荧光温度传感, 无需共掺杂其他荧光材料, 拓宽了材料的选择范围。在激发光波长为 409 nm 的入射光激发下, 测量在 223 ~ 373 K 范围内 PeQDs 薄膜和 MCA/PeQDs 结

构的 PL 峰值强度, 获得具有温度依赖性的 R , 从而得到该传感介质的绝对灵敏度和相对灵敏度的最大值分别为 0.75 K^{-1} 和 $1.95\% \cdot \text{K}^{-1}$, 实现了高灵敏度自参考荧光温度传感。并揭示了利用微球腔 WGMs 支持的 Purcell 效应以及 WGMs 抑制激子-声子相互作用从而提高自发辐射速率, 进而增强温度依赖的 PL 峰值强度比的物理机制。

基于本工作的结构设计,我们在LED芯片表面进行了温度传感测试并将其与测温仪结果进行对比,展现了MCA/PeQDs结构在荧光温度传感测试方面的可靠性。本工作克服了单个PL峰校准温度准确性差的缺点,为荧光材料在高性能荧光

温度传感器中的应用开辟了新的途径。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230066>.

参 考 文 献:

- [1] XU H K, CHEN W J, WANG C Y, *et al.* Ultralight and flexible silver nanoparticle-wrapped “scorpion pectine-like” polyimide hybrid aerogels as sensitive pressor sensors with wide temperature range and consistent conductivity response [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 453: 139647-1-12.
- [2] LIU G F, WANG Z X, SUN W, *et al.* Robust emission in near-infrared II of lanthanide nanoprobe conjugated with Au (LNPs-Au) for temperature sensing and controlled photothermal therapy [J]. *Chem. Eng. J.*, 2023, 452: 139504-1-10.
- [3] FENG T T, YE Y X, LIU X, *et al.* A robust mixed-lanthanide polyMOF membrane for ratiometric temperature sensing [J]. *Angew. Chem.*, 2020, 132(48): 21936-21941.
- [4] LÓPEZ A J, RUIZ-MOLINA D, LANDFESTER K, *et al.* Off/on fluorescent nanoparticles for tunable high-temperature threshold sensing [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(28): 1801492-1-7.
- [5] DI Q, LI L, MIAO X D, *et al.* Fluorescence-based thermal sensing with elastic organic crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 5280-1-8.
- [6] FENG G F, ZHANG H Z, ZHU X H, *et al.* Fluorescence thermometers: intermediation of fundamental temperature and light [J]. *Biomater. Sci.*, 2022, 10(8): 1855-1882.
- [7] BRITES C D S, BALABHADRA S, CARLOS L D. Lanthanide-based thermometers: at the cutting-edge of luminescence thermometry [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(5): 1801239-1-30.
- [8] WANG Q, TANG Z H, LI L H, *et al.* Highly efficient red-emitting carbon dots as a “turn-on” temperature probe in living cells [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2022, 280: 121538-1-9.
- [9] CHI F F, JIANG B, ZHAO Z M, *et al.* Multimodal temperature sensing using $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ phosphor as highly sensitive luminescent thermometer [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2019, 296: 126640-1-8.
- [10] XUE K, WANG C, WANG J X, *et al.* A sensitive and reliable organic fluorescent nanothermometer for noninvasive temperature sensing [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(35): 14147-14157.
- [11] LI P P, JIA M C, LIU G F, *et al.* Investigation on the fluorescence intensity ratio sensing thermometry based on nonthermally coupled levels [J]. *ACS Appl. Bio. Mater.*, 2019, 2(4): 1732-1739.
- [12] ZHANG Y Q, LIU J M, ZHANG H L, *et al.* Ultra-stable $\text{Tb}^{3+}:\text{CsPbI}_3$ nanocrystal glasses for wide-range high-sensitivity optical temperature sensing [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40(15): 6023-6030.
- [13] JIN J W, LIN J, HUANG Y P, *et al.* High sensitivity ratiometric fluorescence temperature sensing using the microencapsulation of CsPbBr_3 and $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphor [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2022, 33(11): 4798-4802.
- [14] VYŠNIAUSKAS A, CORNELL B, SHERIN P S, *et al.* Cyclopropyl substituents transform the viscosity-sensitive BODIPY molecular rotor into a temperature sensor [J]. *ACS Sens.*, 2021, 6(6): 2158-2167.
- [15] ĆIRIĆ A, STOJADINOVIĆ S, RISTIĆ Z, *et al.* Supersensitive Sm^{2+} -activated Al_2O_3 thermometric coatings for high-resolution multiple temperature read-outs from luminescence [J]. *Adv. Mater. Technol.*, 2021, 6(4): 2001201.
- [16] ZHOU L H, DU P, LI W P, *et al.* Lithium ion doping triggered splendid quantum efficiency and thermal stability in $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$ phosphors for optical thermometry and high luminous efficiency white-LED [J]. *New J. Chem.*, 2019, 43(42): 16445-16453.
- [17] LU H Y, YANG J S, HUANG D C, *et al.* Ultranarrow NIR bandwidth and temperature sensing of $\text{YOF}:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ phosphor in low temperature range [J]. *J. Lumin.*, 2019, 206: 613-617.
- [18] AMARASINGHE D K, RABUFFETTI F A. Bandshift luminescence thermometry using $\text{Mn}^{4+}:\text{Na}_4\text{Mg}(\text{WO}_4)_3$ phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(24): 10197-10204.

- [19] BAFFOU G, KREUZER M P, KULZER F, *et al.* Temperature mapping near plasmonic nanostructures using fluorescence polarization anisotropy [J]. *Opt. Express*, 2009, 17(5): 3291-3298.
- [20] ZHANG X G, HUANG Y M, GONG M L. Dual-emitting Ce³⁺, Tb³⁺ co-doped LaOBr phosphor: Luminescence, energy transfer and ratiometric temperature sensing [J]. *Chem. Eng. J.*, 2017, 307: 291-299.
- [21] WANG C Y, LIN H, XIANG X Q, *et al.* CsPbBr₃/EuPO₄ dual-phase devitrified glass for highly sensitive self-calibrating optical thermometry [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(37): 9964-9971.
- [22] ZHONG J S, CHEN D Q, PENG Y Z, *et al.* A review on nanostructured glass ceramics for promising application in optical thermometry [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 763: 34-48.
- [23] LI X Y, YU Y L, HONG J Q, *et al.* Optical temperature sensing of Eu³⁺-doped oxyhalide glasses containing CsPbBr₃ perovskite quantum dots [J]. *J. Lumin.*, 2020, 219: 116897-1-8.
- [24] ZHUANG B, LIU Y, YUAN S, *et al.* Glass stabilized ultra-stable dual-emitting Mn-doped cesium lead halide perovskite quantum dots for cryogenic temperature sensing [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(32): 15010-15016.
- [25] YANG Y S, LIU Z D, CHEN D, *et al.* Multifunctional N-doped graphene quantum dots towards tetracycline detection, temperature sensing and high-performance WLEDs [J]. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2021, 405: 112977-1-8.
- [26] LU M C, ZHOU L. One-step sonochemical synthesis of versatile nitrogen-doped carbon quantum dots for sensitive detection of Fe²⁺ ions and temperature in vitro [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2019, 101: 352-359.
- [27] GUO J J, ZHOU B Q, YANG C X, *et al.* Stretchable and temperature-sensitive polymer optical fibers for wearable health monitoring [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(33): 1902898-1-8.
- [28] STEINEGGER A, KLIMANT I, BORISOV S M. Purely organic dyes with thermally activated delayed fluorescence: a versatile class of indicators for optical temperature sensing [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(18): 1700372-1-13.
- [29] FENG J, XIONG L, WANG S Q, *et al.* Fluorescent temperature sensing using triarylboron compounds and microcapsules for detection of a wide temperature range on the micro- and macroscale [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(3): 340-345.
- [30] ZHAO Y, WANG X S, ZHANG Y, *et al.* Optical temperature sensing of up-conversion luminescent materials: fundamentals and progress [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 817: 152691-1-27.
- [31] HUANG Y P, LAI Z W, JIN J W, *et al.* Ultrasensitive temperature sensing based on ligand-free alloyed CsPbCl_xBr_{3-x} perovskite nanocrystals confined in hollow mesoporous silica with high density of halide vacancies [J]. *Small*, 2021, 17(46): 2103425-1-10.
- [32] ZHAO C, CHEN W J, WEI J X, *et al.* Electrically tunable and robust bound states in the continuum enabled by 2D transition metal dichalcogenide [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(24): 2201634-1-8.
- [33] LI S R, LUO J J, LIU J, *et al.* Self-trapped excitons in all-inorganic halide perovskites: fundamentals, status, and potential applications [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10(8): 1999-2007.
- [34] LAO X Z, ZHOU W, BAO Y T, *et al.* Photoluminescence signatures of thermal expansion, electron-phonon coupling and phase transitions in cesium lead bromide perovskite nanosheets [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(13): 7315-7320.
- [35] HE Y H, MATEI L, JUNG H J, *et al.* High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr₃ single crystals [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 1609-1-8.
- [36] LIU J Q, ZHAO Y Y, LI X L, *et al.* Dual-emissive CsPbBr₃@Eu-BTC composite for self-calibrating temperature sensing application [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2020, 20(1): 454-459.
- [37] YAN Y Z, YANG L X, LIU W, *et al.* Spontaneous radiation amplification in a microsphere-coupled CsPbBr₃ perovskite vertical structure [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2021, 9(6): 2001932-1-10.
- [38] YAN Y Z, ZHANG X H, LI X Z, *et al.* Enhancement of valley polarization in monolayer WSe₂ coupled with microsphere-cavity-array [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(22): 2213933-1-10.
- [39] 李磊朋. 稀土基荧光强度比测温方法的相对灵敏度及抗干扰研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
LI L P. *On the Relative Sensitivity and Anti-interference of Rare Earth-based Luminescence Intensity Ratio Thermometry* [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020. (in Chinese)
- [40] YANG L X, LI L, WANG Q, *et al.* Over 1 000-fold enhancement of the unidirectional photoluminescence from a microsphere-cavity-array-capped QD/PDMS composite film for flexible lighting and displays [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(24): 1901228-1-10.

- [41] LU Y, LI P P, XIE W Q, *et al.* Negative thermal quenching CsPbBr₃ glass-ceramic based on intrinsic radiation and vacancy defect co-induced dual-emission [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, 41(6): 3635-3642.
- [42] AO R, XING L L, YANG W Q. A high-brightness phosphor based on Yb³⁺/Er³⁺ codoped Y₂O₃ micro-crystals and controllable temperature sensing sensitivity *via* rare earth ions [J]. *Opt. Commun.*, 2021, 492: 126967-1-6.
- [43] XU W, ZHAO L, SHANG F K, *et al.* Modulating the thermally coupled status of energy levels in rare earth ions for sensitive optical temperature sensing [J]. *J. Lumin.*, 2022, 249: 119042-1-9.
- [44] WANG C C, HUANG Y Q, HEYDARI E, *et al.* Dual-mode optical ratiometric thermometer based on rare earth ions doped perovskite oxides with tunable luminescence [J]. *Ceram. Int.*, 2022, 48(9): 12578-12584.
- [45] LIU J Q, YUE X Z, WANG Z P, *et al.* Coumarin 7 functionalized europium-based metal-organic-framework luminescent composites for dual-mode optical thermometry [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(38): 13328-13335.
- [46] CAO W Q, CUI Y J, YANG Y, *et al.* Dyes encapsulated nanoscale metal-organic frameworks for multimode temperature sensing with high spatial resolution [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2021, 3(9): 1426-1432.



李茜(1997-),女,河北石家庄人,硕士研究生,2020年于河北大学获得学士学位,主要从事荧光温度传感的研究。
E-mail: Lisimeng@emails.bjut.edu.cn



赵晨(1989-),男,北京人,博士,助理研究员,2018年于首都师范大学获得博士学位,主要从事微纳光子器件、光场调控、激光辐射和光学传感等领域的研究。
E-mail: zhaochen@bjut.edu.cn