

用于高灵敏度光学测温的  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}\text{:CsPbI}_3$  纳米晶体弥散玻璃张朔朔<sup>1</sup>, 邱惊龙<sup>2</sup>, 李路瑶<sup>1</sup>, 阮 健<sup>1</sup>, 王 静<sup>1</sup>, 韩建军<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. OPPO 广东移动通信有限公司材料实验室, 广东 东莞 523000)

**摘 要:** 光学温度传感器是利用材料在不同温度下的光学性质变化来测量温度的一种先进传感技术。相比于传统的温度传感器, 光学温度传感器具有非接触性、高精度、快速响应和抗干扰能力强的优势。然而, 现阶段光学温度传感器仍面临一些挑战, 如部分材料温度响应范围有限、复杂环境下测量精度受影响等问题。采用熔融淬火法合成了  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}\text{:CsPbI}_3$  纳米晶弥散玻璃, 在 365 nm 的激发光下产生了来自  $\text{Tb}^{3+}$  的绿光( $^7\text{F}_6\text{-}^5\text{D}_4$  跃迁, 545 nm)及来自  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的红光(680 nm)。 $\text{Yb}^{3+}$  敏化增强  $\text{Tb}^{3+}$  绿色发光,  $\text{Tb}^{3+}$  荧光强度随温度变化较为稳定, 而  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的红光随温度升高会快速衰减。针对  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}\text{:CsPbI}_3$  纳米晶弥散玻璃的温度传感性能进行表征, 发现当  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  浓度为 0.3%(摩尔分数),  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  浓度为 1.2%时, 其绝对灵敏度的最高可达到  $0.086\text{ K}^{-1}$ , 相对灵敏度的最高为  $8.63\%\text{ K}^{-1}$ , 最小温度不确定值为  $0.058\text{ K}$ (298~403 K), 表明这种材料在温度传感器中具有潜在的应用前景。

**关键词:** 钙钛矿; 纳米晶; 能量转移; 铽离子; 镱离子; 光学温度传感器

中图分类号: TQ171.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2598-08

网络出版时间: 2024-04-29



卤化铯铅钙钛矿纳米晶具有高光电转换效率、全光谱可调、窄带发射等优点<sup>[1-3]</sup>, 在发光二极管<sup>[4]</sup>以及太阳能电池<sup>[5]</sup>等光电领域具有巨大的应用潜力。采用化学法进行合成的钙钛矿纳米晶虽然具有高达 98% 的发光效率, 但较差的稳定性限制了其实际应用<sup>[6]</sup>。近些年, 纳米晶弥散玻璃用作一类新型传感器材料被广泛研究<sup>[7]</sup>, 通过调整玻璃成分设计与热处理温度控制纳米晶的成核和晶体生长, 以玻璃为基质制作的传感器具有优异的物理化学稳定性, 制造成本低可大规模生产。

光学传感是利用光学器件和光学原理来实现物理量和化学量的传感, 具有非接触、快速响应、可应用于某些恶劣环境的优点<sup>[8]</sup>, 其中应用最广泛的是基于稀土离子的荧光测温温度传感器。采用不同发光中心的荧光强度比值(FIR)来检测环境温度<sup>[9-11]</sup>, 具有更好的灵敏度, 且不需要复杂的测试仪器<sup>[12-13]</sup>。FIR 模式包括热耦合能级(TCEL)和非热

耦合能级类型(NTCEL)<sup>[14-15]</sup>。NTCEL 利用的是 2 个不同的发光中心, 稀土离子和纳米晶通常作为 NTCEL 材料<sup>[16-20]</sup>。稀土离子具有特殊的电子结构, 5s 和 5p 轨道能够屏蔽 4f 能级内电子的跃迁, 所以 4f 能级内的电子跃迁受外部环境的影响较小。正是由于这种特性, 当外界温度变化时, 稀土离子的荧光发光强度变化不明显。 $\text{CsPbI}_3$  纳米晶玻璃具有约 680 nm 优异的红色发光<sup>[21]</sup>, 但其发光强度受外界温度变化较大, 在高温下易发生荧光淬灭现象, 从而使半导体材料对温度非常敏感。利用 2 种物质随温度变化的发光强度比可以获得良好的自校准测温性能。Li 等<sup>[17]</sup>报道在高温下  $\text{CsPbBr}_3$  纳米晶会遭受严重的发光损失, 而稀土离子 4f 内层的 f-f 跃迁不会受到影响, 其发射光谱呈锐线形, 因此在高温下的热诱导电子-晶格相互作用较弱, 发光损失较小。Guan 等<sup>[22]</sup>通过摩擦结晶法成功制备出  $\text{Sm}^{3+}\text{:CsPbBr}_3$  纳米晶, 由于  $\text{Sm}^{3+}$  的加入使得

收稿日期: 2023-12-28。 修订日期: 2024-01-12。

基金项目: 湖北省自然科学基金杰出青年项目(2023AFA067)。

第一作者: 张朔朔(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 王 静(1988—), 女, 博士, 研究员。

韩建军(1970—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-12-28. Revised date: 2024-01-12.

First author: ZHANG Shuoshuo (1999—), female, Master candidate.

E-mail: Zhang\_sshuo@163.com

Correspondent author: WANG Jing (1988—), female, Ph.D., Professor.

HAN Jianjun (1970—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangj@whut.edu.cn; hanjj@whut.edu.cn

$\text{CsPbBr}_3$  带边缘附近激子态密度的增加, 促进辐射复合, 在 300~420 K 温度范围内的最大相对敏感系数为  $3.09\% \text{ K}^{-1}$ 。Hau 等<sup>[23]</sup>在  $\text{Ca}_3(\text{Nb,Ga})_3\text{O}_{12}$  荧光粉中掺入  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$ , 当激发光为 337 nm, 监测波长为 544 nm,  $\text{Tb}^{3+}$  浓度为 4% (摩尔分数), 当  $\text{Yb}^{3+}$  浓度增大时,  $\text{Tb}^{3+}$  的平均寿命先减少后增大, 减少的原因是存在由  $\text{Tb}^{3+}$  向  $\text{Yb}^{3+}$  的能量转移过程, 当  $\text{Yb}^{3+}$  浓度大于 6% 时,  $\text{Tb}^{3+}$  的寿命在 998~1 096  $\mu\text{s}$  范围内增加, 这是因为从  $\text{Yb}^{3+}$  到  $\text{Tb}^{3+}$  之间存在反能量转移过程。

本工作采用传统的熔融淬火法, 在含有  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  的硼锆酸盐玻璃中合成  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶, 并对该玻璃的发光性能进行研究。由于  $\text{Yb}^{3+}$  的加入, 与  $\text{Tb}^{3+}$  发生合作能量转移和反向能量转移过程(BET), 加强了  $\text{Tb}^{3+}$  的发光。所制备的这种材料具有良好的温度传感性和热稳定性, 最大绝对灵敏度为  $0.086 \text{ K}^{-1}$ , 最大相对灵敏度为  $8.63\% \text{ K}^{-1}$ , 比传统的传感性材料的灵敏度要高, 这种材料在温度传感领域具有潜在的应用前景。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

玻璃基础组分  $41\text{GeO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{ZnO-}3.6\text{PbI}_2\text{-}5.4\text{Cs}_2\text{O-}11\text{NaI-}5\text{SrO-}1\text{NaF-}1.2\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}y\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $y=0$ 、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%, 摩尔分数, 分别命名为 Y-1, Y-2, Y-3, Y-4, Y-5), 将原料充分研磨混合, 放入有盖的刚玉坩埚中进行常规的熔融淬火制备(通过原子荧光光谱测试发现玻璃基质中含有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 高温下刚玉坩埚会融进玻璃)。玻璃配合料在 1 200  $^{\circ}\text{C}$  熔化 30 min, 将澄清的玻璃液倒在钢板上进行淬火, 并用另一块钢板进行压制形成厚度约为 2 mm 的片状玻璃, 随后立即将玻璃放入 360  $^{\circ}\text{C}$  的马弗炉中进行退火 3 h 以释放热应力。将制备好的玻璃切成 10 mm×10 mm×2 mm 大小的薄片, 并进行热处理形成  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶。对热处理后的玻璃片进行抛光以进行后续的各项表征。

### 1.2 结构与性能表征

通过 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker, Germany)分析玻璃样品中  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的形成, 衍射数据在  $2\theta$  为  $10^{\circ}\sim 50^{\circ}$  范围内记录, 步长为  $0.02^{\circ}$ 。通过 Titan Cubed Themis G2-300 型透射电子显微镜(TEM)在 200 kV 的加速下研究了掺杂稀土离子前后的纳米晶的形态。通过紫外可见分光光度计(UV-Vis-NIR, UV3600, Shimadzu, Japan)

在 200~1 000 nm 的波长范围内测量玻璃的吸收光谱。光致发光光谱采用自制的系统记录, 该系统由 2 个单色仪、光电倍增管、锁相放大器和 300~800 nm 波长的光源组成。量子效率(PLQY)使用 Hamamatsu 型 UV-NIR 量子产率光谱仪(Quantaaurus QY Plus, Hamamatsu, Japan)测量。用 FLS980 型瞬态荧光光谱仪记录荧光衰减曲线(FLS980, Edinburgh, UK)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CsPbI}_3$ 纳米晶弥散玻璃物相分析

图 1a 为加入稀土离子前后形成  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的 XRD 谱。28.9 $^{\circ}$ , 35.5 $^{\circ}$ , 41.3 $^{\circ}$  处的衍射峰分别对应于  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的(200), (211), (220)晶面, 掺杂稀土离子后衍射峰位置未发生角度偏移, 说明稀土离子并未进入纳米晶晶格中。图 1b 为热处理制度为 530  $^{\circ}\text{C}/10 \text{ h}$  时制备的  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶弥散玻璃的 TEM 照片。 $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的晶格条纹显示晶面间距为 2.09  $\text{\AA}$ , 与 Fcc 立方  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶(300)晶面的晶面间距 2.06  $\text{\AA}$  接近。图 1c 为热处理制度为 530  $^{\circ}\text{C}/10 \text{ h}$  制备的 Y-2 纳米晶弥散玻璃样品的 TEM 照片。晶格条纹显示晶面间距为 2.02  $\text{\AA}$ , 与  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶(300)面的晶面间距 2.06  $\text{\AA}$  接近。上述结果证实了加入  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  后不会改变  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶原始的晶格结构。

### 2.2 $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ : $\text{CsPbI}_3$ 纳米晶弥散玻璃的可调谐发光机制

图 2a 为 Y-2 在室温的激发光谱。为了获得最佳激发效率, 在 545 nm 处监测  $\text{Tb}^{3+}$  激发光谱, 在 680 nm 处监测  $\text{CsPbI}_3$  激发光谱, 发现 365 nm 激光可以同时激发  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶以及  $\text{Tb}^{3+}$ , 分别产生红色发光和绿色发光。图 2b 为经 530  $^{\circ}\text{C}/10 \text{ h}$  热处理后的 Y-1 与 Y-2 玻璃在 365 nm 激发后的荧光光谱。Y-1 玻璃中观察到  $\text{Tb}^{3+}$  发光非常弱, 发现加入  $\text{Yb}^{3+}$  后  $\text{Tb}^{3+}$  在 545 nm( $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ )、583 nm( $^5\text{D}_5\text{-}^7\text{F}_4$ ) 和 622 nm( $^5\text{D}_5\text{-}^7\text{F}_3$ ) 处的荧光强度增加, 说明  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Tb}^{3+}$  的发光有增强作用。为了验证这一结论, 对未经热处理的样品 Y-1~Y-5 中  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  荧光光谱进行分析, 如图 2c~图 2d 所示, 对未经热处理样品进行分析的目的是研究  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶是否参与能量转移过程。365 nm 的激发光只能激发  $\text{Tb}^{3+}$  而不能激发  $\text{Yb}^{3+}$ , 但相关文献已经证明,  $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  之间存在合作能量传递量子剪裁。在  $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  离子量子剪裁过程中, 1 个  $\text{Tb}^{3+}$  吸收 1 个高能光子, 通过合作

能量传递的方式将能量从  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4$  传递到 2 个  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{7/2}$ , 发生  $^2\text{F}_{7/2}-^2\text{F}_{5/2}$  跃迁发射近红外光(约 1 020 nm)<sup>[24]</sup>。因此, 由于发生  $\text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$  能量转移过程而产生  $\text{Yb}^{3+}$  的近红外发光, 证明存在由  $\text{Tb}^{3+}$  向  $\text{Yb}^{3+}$  的能量转移。同时, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{Yb}^{3+}$  近红外发光(约 1 020 nm)增强, 说明  $\text{Tb}^{3+}$  将能量转移至  $\text{Yb}^{3+}$  的概率增大(见图 2d)。随着  $\text{Yb}^{3+}$  加入量的增加, 位于 491 nm( $^5\text{D}_4-^7\text{F}_6$ ), 545 nm( $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ ), 583 nm( $^5\text{D}_5-^7\text{F}_4$ ), 622 nm( $^5\text{D}_5-^7\text{F}_3$ )的  $\text{Tb}^{3+}$  发射逐渐增强(见图 2c), 此时玻璃基质中不存在纳米晶,  $\text{Tb}^{3+}$  的发光增强可能是由于存在由  $\text{Yb}^{3+}$  向  $\text{Tb}^{3+}$  的反能量转移过程, 下文将结合  $\text{Tb}^{3+}$  的荧光寿命衰减来证实这一结论。图 2e~图 2f 为在热处理制度为 530 °C/10 h 时 Y-2、Y-3、Y-4 和 Y-5 样品中  $\text{Tb}^{3+}$  以及 Y-1、Y-2 和 Y-5 样品中  $\text{Yb}^{3+}$  的荧光光谱。热处理之后玻璃基质中存在  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  浓度的增加,  $\text{Tb}^{3+}$  发光增强,  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  的发光规律与不存在  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶时并未发生变化, 说明上述的能量转移及反转移过程依旧成立, 并且纳米晶对稀土离子的发光影响较小。

图 3a 为  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶、Y-1 与 Y-2 分别在 697、684 nm 和 680 nm 处的时间分辨荧光衰减曲线, 可以用双指数衰减模型描述, 根据式(1)进行计算:

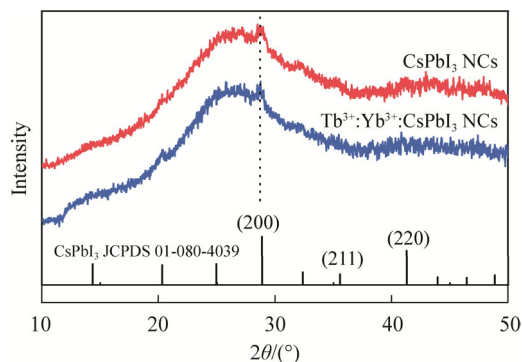
$$I = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + I_0 \quad (1)$$

其中:  $I$  为发光强度;  $A_1$ 、 $A_2$  和  $I_0$  为拟合常数;  $t$  为时间;  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别为短荧光寿命和长荧光寿命。平均寿命  $\tau$  通过式(2)来计算<sup>[25]</sup>:

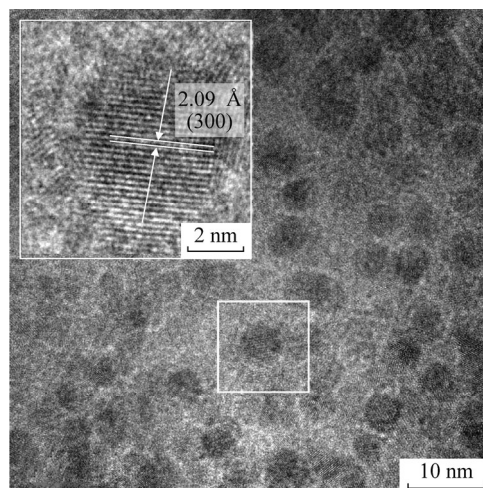
$$\tau = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

经计算,  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶、Y-1 与 Y-2 的寿命分别为 54、52 ns 和 49 ns。稀土离子加入前后的荧光寿命几乎相同, 说明稀土离子与  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶不存在能量转移。通过监测  $\text{Tb}^{3+}$  在 545 nm 处的寿命来研究  $\text{Yb}^{3+}$  对  $\text{Tb}^{3+}$  发光的增强作用, 图 3b 为 Y-1、Y-2 与 Y-5 在监测波长为 545 nm 下的时间分辨荧光衰减曲线。随着  $\text{Yb}^{3+}$  含量的增加,  $\text{Tb}^{3+}$  在 545 nm 监测下的寿命增加(2.6 ms 增大至 8.5 ms), 即  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  相互作用增强了  $\text{Tb}^{3+}$  发光能级的布居过程, 说明存在  $\text{Yb}^{3+}$  向  $\text{Tb}^{3+}$  的反能量转移过程。图 3c 为  $\text{Yb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  能量转移及反转移示意图。在 365 nm 的激发光下,  $\text{Tb}^{3+}$  吸收光子被激发至  $^5\text{D}_3$  能级, 然后发生无辐射弛豫至  $^5\text{D}_4$  能级产生  $^5\text{D}_4-^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_4$  的能级能量约为  $\text{Yb}^{3+}$  的  $^2\text{F}_{5/2}$  能级能量的 2 倍, 可以通过合作能量转移将

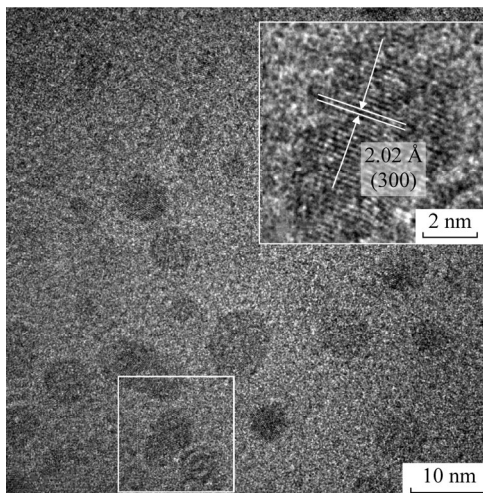
能量转移给 2 个处于基态的  $\text{Yb}^{3+}$ , 使其跃迁至激发态( $\text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$ ), 发射近红外光。2 个处于激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  同时通过 BET 将能量转移至  $\text{Tb}^{3+}$ , 使其从基态跃迁至  $^5\text{D}_4$  能级( $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_4)$ ), 从而增强了 491, 545, 583, 622 nm 处的发光强度。



(a) XRD patterns of  $\text{CsPbI}_3$  NCs was obtained before and after adding rare earth ions



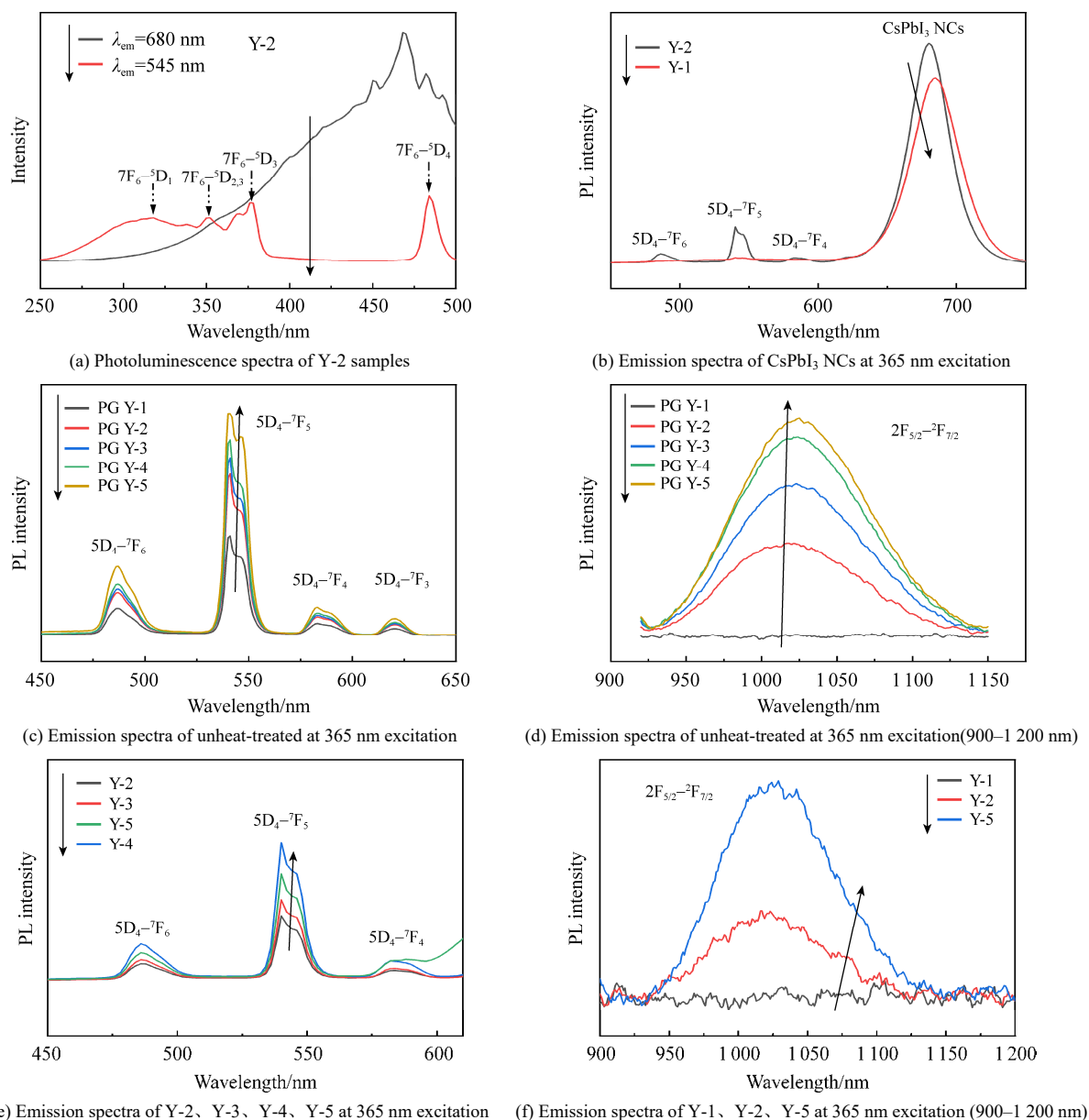
(b) TEM images of  $\text{CsPbI}_3$  NCs



(c) TEM images of Y-2

图 1 样品的 XRD 谱、TEM 照片

Fig. 1 XRD patterns and TEM images of samples



$\lambda_{\text{ex}}$  is excitation wavelength.  $\lambda_{\text{em}}$  is emission wavelength.

图 2 样品的激发光谱及荧光光谱( $\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$ )

Fig. 2 Excitation spectra and fluorescence spectra of the samples ( $\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$ )

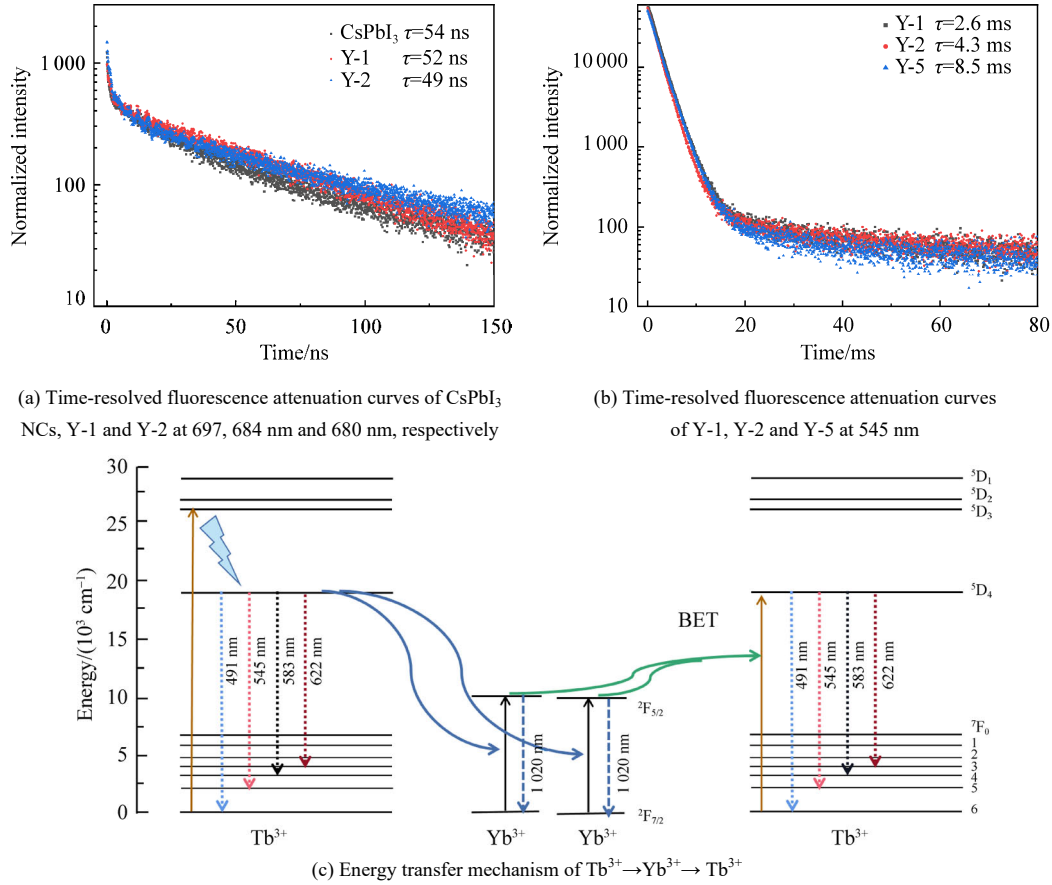
### 2.3 $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbI}_3$ 纳米晶弥散玻璃的温度传感性能分析

为了进一步测试所合成的  $\text{Tb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}:\text{CsPbI}_3$  纳米晶在非接触式光学测温方面的具体性能, 进行了变温荧光光谱测试。由图 4a 可见, 从室温 298 K 开始每 10 K 进行一次荧光测试, 至 403 K 时  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶荧光强度大幅度降低, 强度下降到不足 298 K 时发射强度的 2.4%, 与此同时,  $\text{Tb}^{3+}$  的 545 nm ( $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ ) 绿色发光峰也有所降低, 存在一定的热淬灭现象, 在 403 K 时的荧光强度为常温 298 K 的 70%。正是由于 2 种发光中心具有不同程度的热

淬灭现象, 说明样品可以作为非接触式发光温度计材料。为了进一步研究温度传感特性, 测试不同温度下  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$  (545 nm) 与  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的荧光强度比 FIR。然而 NTCEL 上的粒子排列并不服从 Boltzmann 分布规律, 但可以用以下公式进行拟合<sup>[26]</sup>:

$$\text{FIR} = D_1 T^3 + D_2 T^2 + D_3 T + D_4 \quad (3)$$

其中:  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  和  $D_4$  均为固定值;  $T$  为绝对温度。由图 5a 可见, FIR 随着温度的升高逐渐增加, 并根据上述公式确定实验温度测温参数, 能够很好的拟合实验 FIR 曲线, 且相关系数  $R^2$  大于 99%。此



BET is Bohr electron transition.

图 3 荧光寿命衰减曲线与能量转移及反能量转移示意图( $\lambda_{\text{ex}}=365$  nm)

Fig. 3 Fluorescence lifetime attenuation spectra and energy transfer and inverse energy transfer diagram ( $\lambda_{\text{ex}}=365$  nm)

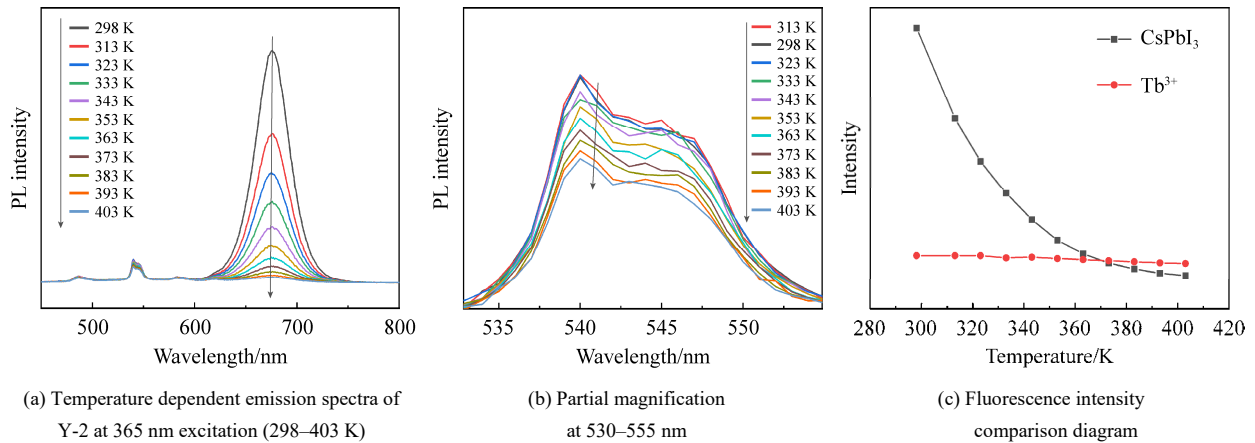


图 4 荧光峰强度随温度变化图

Fig. 4 Fluorescence peak intensity as a function of temperature

外, 灵敏度也是作为温度传感器十分重要的参数, 其中绝对温度灵敏度( $S_A$ )和相对温度灵敏度( $S_R$ )可以由以下式(4)~式(5)进行推导<sup>[16]</sup>:

$$S_A = \left| \frac{\partial \text{FIR}}{\partial T} \right| = 3D_1T^2 + 2D_2T + D_3 \quad (4)$$

$$S_R = \left| \frac{1}{\text{FIR}} \frac{\partial \text{FIR}}{\partial T} \right| \times 100\% = \frac{3D_1T^2 + 2D_2T + D_3}{\text{FIR}} \quad (5)$$

样品的  $S_A$ ,  $S_R$  与温度的计算曲线如图 5b 所示。随着温度从 298 K 升高至 353 K,  $S_A$  逐渐增大至  $0.086 \text{ K}^{-1}$ , 而  $S_R$  由  $8.63\% \cdot \text{K}^{-1}$  逐渐降低。通过进行多次的重复性实验保证了实验数据的准确性。表 1 为一些已报道的具有代表性的光学测温材料的  $S_{R,\text{Max}}$  及  $S_{A,\text{Max}}$ , 本工作所制备的 Y-2 玻璃, 在 298~353 K 温度范围内,  $S_{A,\text{Max}}=0.086 \text{ K}^{-1}$ ,  $S_{R,\text{Max}}=$

$8.63\% \cdot \text{K}^{-1}$ , 灵敏度高于表中已报道的材料, 表明所制备的  $1.2\%\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}0.3\%\text{Yb}_2\text{O}_3\text{:CsPbI}_3$  纳米晶弥散玻璃在光学测温领域具有很大潜力。

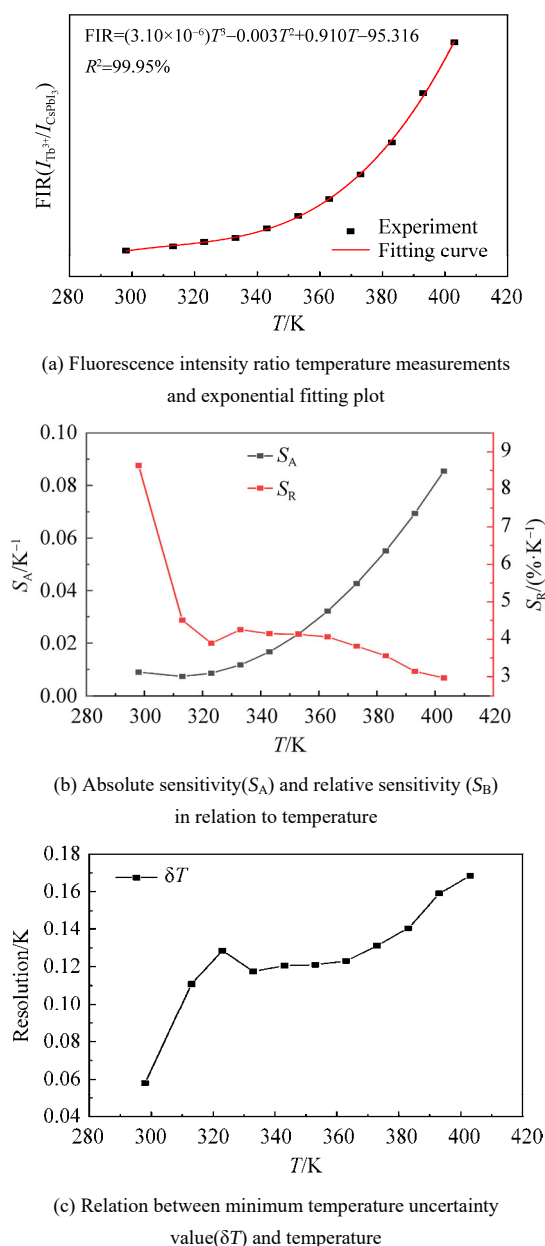


图 5 荧光强度比、绝对灵敏度( $S_A$ )、相对灵敏度( $S_R$ )和最小温度不确定度值与温度的关系

Fig. 5 Relationship between fluorescence intensity ratio ( $\text{FIR}(I_{\text{Tb}^{3+}}/I_{\text{CsPbI}_3})$ ), absolute sensitivity( $S_A$ ), relative sensitivity ( $S_R$ ) and minimum temperature uncertainty value and temperature

除了灵敏度之外, 温度分辨率( $\delta T$ )也是一个重要的参数。  $\delta T$  可根据式(6)<sup>[27]</sup>计算:

$$\delta T = \frac{\Delta \text{FIR}}{\text{FIR} * S_R} \quad (6)$$

其中:  $\Delta \text{FIR}/\text{FIR}=0.5\%$ 是测量温度参数时的相对误差, 这是采集设置的典型值<sup>[28]</sup>。在 298~403 K 计算  $\delta T$ , 表明最小温度不确定度值( $\delta T_{\min}$ )为 0.058 K。基于纳米晶玻璃中加入  $\text{Tb}^{3+}$  的双发射策略有望实现精确的温度检测, 成为光子温度计的候选材料之一。

表 1 几种典型半导体量子点的一些重要测温参数的光学参数

Table 1 Optical parameters of some important temperature measurement parameters of several typical semiconductor quantum dots

| Material                                                                | Range/K | $S_{A,\max}/\text{K}^{-1}$ | $S_{R,\max}/(\% \cdot \text{K}^{-1})$ | Ref. |
|-------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------|---------------------------------------|------|
| $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{dppb})]_n$                              | 200–450 |                            | 0.64                                  | [29] |
| $\text{CaMoO}_4\text{:Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$                         | 298–603 | 0.095                      | 1.2                                   | [30] |
| $\text{CsPbCl}_2\text{Br:Eu}^{3+}$                                      | 80–480  |                            | 3.1                                   | [18] |
| $\text{CsPbBr}_3\text{:Sm}^{3+}$                                        | 300–420 |                            | 3.09                                  | [22] |
| $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_2\text{:Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ | 298–603 | 0.095                      | 1.2                                   | [31] |
| $\text{CsPbCl}_3\text{:Mn}^{2+}$                                        | 298–335 |                            | 1.4                                   | [32] |

### 3 结论

采用熔融淬火法制备了温度传感性良好的  $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{:CsPbI}_3$  纳米晶弥散玻璃,  $\text{Tb}^{3+}$  与  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶的发光强度对温度的敏感性不同, 利用这一特征制作成温度传感器。在 365 nm 光的激发下,  $\text{Yb}^{3+}$  发光, 且随着  $\text{Yb}^{3+}$  含量的增加,  $\text{Tb}^{3+}$  发光强度增加。由于  $\text{Yb}^{3+}$  不能吸收 365 nm 的激发光, 说明存在  $\text{Tb}^{3+}$  向  $\text{Yb}^{3+}$  的能量转移。其能量转移机制如下: 首先发生  $\text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$  能量转移过程, 使  $\text{Yb}^{3+}$  产生 1020 nm 的近红外光; 随后发生  $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) + \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2}) \rightarrow \text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_4)$  反能量转移过程,  $\text{Tb}^{3+}$  发光增强。利用  $\text{Tb}^{3+}$  的  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (545 nm) 发射和  $\text{CsPbI}_3$  纳米晶 (680 nm) 的激子发射之间的荧光强度比, 制备出具有较高灵敏度的温度传感器 ( $S_A=0.086 \text{ K}^{-1}$ ,  $S_R=8.63\% \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\delta T_{\min}=0.058 \text{ K}$ , 298~403 K)。

### 参考文献:

- [1] PROTESESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, et al. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ , and  $\text{I}$ ): Novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut[J]. Nano Lett, 2015, 15(6): 3692–3696.
- [2] ZHANG F, ZHONG H Z, CHEN C, et al. Brightly luminescent and color-tunable colloidal  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X}=\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{Cl}$ ) quantum dots: Potential alternatives for display technology[J]. ACS Nano, 2015, 9(4): 4533–4542.
- [3] KANG J, WANG L W. High defect tolerance in lead halide perovskite  $\text{CsPbBr}_3$ [J]. J Phys Chem Lett, 2017, 8(2): 489–493.
- [4] LIN K B, XING J, QUAN L N, et al. Perovskite light-emitting diodes

- with external quantum efficiency exceeding 20 per cent[J]. *Nature*, 2018, 562(7726): 245–248.
- [5] LEUNG S F, HO K T, KUNG P K, et al. A self-powered and flexible organometallic halide perovskite photodetector with very high detectivity[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(8): 1704611
- [6] NEDELCO G, PROTESESCU L, YAKUNIN S, et al. Fast anion-exchange in highly luminescent nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, X=Cl, Br, I)[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(8): 5635–5640.
- [7] WEI K, LI P P, DUAN Y M, et al. Temperature-dependent color-tunable luminescence in CsPbBr<sub>3</sub>: Dy<sup>3+</sup> glass ceramic[J]. *J Non Cryst Solids*, 2021, 570: 121022.
- [8] FENG J F, LIU T F, SHI J L, et al. Dual-emitting UiO-66(Zr&Eu) metal-organic framework films for ratiometric temperature sensing[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(24): 20854–20861.
- [9] HU Y F, ZHOU F, TIAN X Y, et al. CaSnO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> phosphor for new application in temperature sensing[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2020, 243: 118799.
- [10] KACZMAREK A M, MAEGAWA Y, ABALYMOV A, et al. Lanthanide-grafted bipyridine periodic mesoporous organosilicas (BPY-PMOs) for physiological range and wide temperature range luminescence thermometry[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(11): 13540–13550.
- [11] WANG Z Y, JIAO H, FU Z L. Investigating the luminescence behaviors and temperature sensing properties of rare-earth-doped Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phosphors[J]. *Inorg Chem*, 2018, 57(15): 8841–8849.
- [12] JIN X, SHI G, SHUI M, et al. The study of excited state absorptions induced solute migration using two-beam pump-probe Z-scan methods[J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 489(4–6): 259–262.
- [13] TIWARI S P, MAHATA M K, KUMAR K, et al. Enhanced temperature sensing response of upconversion luminescence in ZnO-CaTiO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> nano-composite phosphor[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2015, 150: 623–630.
- [14] SUI G Z, LI X P, CHENG L H, et al. Laser cooling with optical temperature sensing in Er<sup>3+</sup>-doped tellurite-germanate glasses[J]. *Appl Phys B*, 2013, 110(4): 471–476.
- [15] QUINTANILLA M, CANTELAR E, CUSSÓ F, et al. Temperature sensing with up-converting submicron-sized LiNbO<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> particles[J]. *Appl Phys Express*, 2011, 4(2): 022601.
- [16] WANG C Y, LIN H, XIANG X Q, et al. CsPbBr<sub>3</sub>/EuPO<sub>4</sub> dual-phase devitrified glass for highly sensitive self-calibrating optical thermometry[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(37): 9964–9971.
- [17] LI X Y, YU Y L, HONG J Q, et al. Optical temperature sensing of Eu<sup>3+</sup>-doped oxyhalide glasses containing CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots[J]. *J Lumin*, 2020, 219: 116897.
- [18] YU Y X, SHAO G Z, DING L, et al. Ultra-stable Eu<sup>3+</sup>-doped CsPbCl<sub>2</sub>Br<sub>1</sub> perovskite quantum dots glass for optical temperature sensing[J]. *J Rare Earths*, 2021, 39(12): 1497–1505.
- [19] DUAN Y M, LI P P, LU Y, et al. Double nanocrystalline engineering for effective enhanced photoluminescence of Tb<sup>3+</sup> in glass ceramic[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(11): 15219–15227.
- [20] ZHANG Y Q, LIU J M, ZHANG H L, et al. Ultra-stable Tb<sup>3+</sup>: CsPbI<sub>3</sub> nanocrystal glasses for wide-range high-sensitivity optical temperature sensing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 6023–6030.
- [21] SHEN X Y, ZHANG Y, KERSHAW S V, et al. Zn-alloyed CsPbI<sub>3</sub> nanocrystals for highly efficient perovskite light-emitting devices[J]. *Nano Lett*, 2019, 19(3): 1552–1559.
- [22] GUAN M S, WU Y X, KUANG Z J, et al. Mechanical crystallization induced Sm<sup>3+</sup>-doped CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots glass for high-sensitivity temperature sensing[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 965: 171497.
- [23] HAU S, STANCIU G, AVRAM D, et al. Energy transfer and luminescent properties of Tb<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> doped CNGG phosphors[J]. *J Rare Earths*, 2022, 40(9): 1445–1453.
- [24] VERGEER P, VLUGT T, KOX M, et al. Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>[J]. *Phys Rev B*, 2005, 71(1): 14119.
- [25] CHEN D Q, YUAN S, CHEN J K, et al. Robust CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, and I) perovskite quantum dot embedded glasses: Nanocrystallization, improved stability and visible full-spectral tunable emissions[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(47): 12864–12870.
- [26] SONG J, LUO F, CHEN G H. A new photoelectric niobate glass ceramic material: Up-conversion optical thermometry and dielectric energy storage[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(16): 27266–27276.
- [27] CORTELLETTI P, SKRIPKA A, FACCIOTTI C, et al. Tuning the sensitivity of lanthanide-activated NIR nanothermometers in the biological windows[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(5): 2568–2576.
- [28] SAVCHUK O A, CARVAJAL J J, BRITES C D S, et al. Upconversion thermometry: A new tool to measure the thermal resistance of nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(14): 6602–6610.
- [29] MIYATA K, KONNO Y, NAKANISHI T, et al. Chameleon luminophore for sensing temperatures: Control of metal-to-metal and energy back transfer in lanthanide coordination polymers[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, 52(25): 6413–6416.
- [30] LI S D, MENG Q Y, LÜ S C, et al. Study on optical temperature sensing properties of Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> Co-doped CaMoO<sub>4</sub> phosphor[J]. *J Lumin*, 2018, 200: 103–110.
- [31] JIN C, ZHANG J. Upconversion luminescence of Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> phosphors for optical temperature sensing[J]. *Opt Laser Technol*, 2019, 115: 487–492.
- [32] CHEN D Q, FANG G L, CHEN X, et al. Mn-Doped CsPbCl<sub>3</sub> perovskite nanocrystals: Solvothermal synthesis, dual-color luminescence and improved stability[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(33): 8990–8998.

## Glass Containing Yb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>: CsPbI<sub>3</sub> Nanocrystal Glass for High Sensitivity Optical Temperature Measurement

ZHANG Shuoshuo<sup>1</sup>, QIU Jinglong<sup>2</sup>, LI Luyao<sup>1</sup>, RUAN Jian<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>1</sup>, HAN Jianjun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Materials Laboratory, Hardware Technology Center, OPPO Guangdong Mobile Communications Co., Ltd. Dongguan 523000, Guangdong, China)

## Extended Abstract

**Introduction** Optical temperature sensor is based on the change of optical properties of materials at different temperatures. It has the advantages of non-contact, high precision, and fast response, and is widely used in industrial and medical fields. However, optical temperature sensors still face some challenges at this stage, such as limited temperature response range of some materials, limited measurement accuracy in complex environments, and high cost. Therefore, improving the temperature measuring range of the sensor, enhancing the anti-interference ability, and reducing the cost, are the important directions of the current research and development of optical temperature sensors. Rare earth ion has a special electronic structure, 5s and 5p orbitals can shield the electron transition in 4f level, so the electronic transition in 4f level is less affected by the external environment, when the external temperature changes, the fluorescence intensity of rare earth ion does not change significantly. The luminescence intensity of  $\text{CsPbI}_3$  nanocrystalline glass varies greatly by external temperature, and the fluorescence quenching phenomenon is easy to occur at high temperature. In this paper, a fluorescence temperature sensor based on rare earth ion and cesium lead halide perovskite nanocrystalline is used to detect the ambient temperature by the ratio of fluorescence intensity of different luminous centers, which has better sensitivity and does not require complex testing instruments.

**Methods** The glass with the nominal compositions of  $41\text{GeO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}8\text{ZnO-}3.6\text{PbI}_2\text{-}5.4\text{Cs}_2\text{O-}11\text{NaI-}5\text{SrO-}1\text{NaF-}1.2\text{Tb}_4\text{O}_7\text{-}y\text{Yb}_2\text{O}_3$  (where  $y=0, 0.3\%, 0.6\%, 0.9\%, 1.2\%$ , in mole fraction denoted as Y-1, Y-2, Y-3, Y-4, Y-5 respectively), was prepared by melt-quenching method. The  $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{:CsPbI}_3$  NCs glass was synthesized by subsequent heat treatments. The raw materials were well-mixed and then put into the alumina crucible. The glass batch were melted at  $1\ 200\ ^\circ\text{C}$  for 30 minutes, and the molten glass were poured and pressed into sheets, subsequently annealed to release thermal stresses. These glass sheets were heat treated at various conditions and then optical polished for structural and performance characters.

**Results and discussion** XRD and TEM analysis reveal that the lattice structure is belonged to  $\text{CsPbI}_3$  NCs, with the incorporation of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$ . Upon excitation with 365 nm,  $\text{Tb}^{3+}$  undergoes transitions from  $^7\text{F}_6$  to  $^5\text{D}_3$ , followed by the emission of distinct wavelengths at  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_6$  (485 nm),  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$  (545 nm), and  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$  (585 nm), indicating a non-radiation relaxation to the  $^5\text{D}_4$  level. The energy difference between the  $^5\text{D}_4$  and  $^7\text{F}_6$  states in  $\text{Tb}^{3+}$  is precisely two times of that in the transition from the state  $^2\text{F}_{5/2}$  to the ground state  $^2\text{F}_{7/2}$  for excited  $\text{Yb}^{3+}$ , allowing  $\text{Tb}^{3+}$  to absorb a single high-energy photon and to transfer the energy from  $^5\text{D}_4$  to two  $\text{Yb}^{3+}$ . Thus two low-energy NIR photons are emitted:  $\text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_4)\rightarrow\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$ . The energy transfer between  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  is confirmed by the NIR fluorescence spectra. When the glass without heat treatment excited by 365 nm laser, the  $\text{Yb}^{3+}$  luminescence peak appears at 950–1 100 nm, confirming that there is an energy transfer process from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  since the sole  $\text{Yb}^{3+}$  ion cannot be excited by 365 nm laser. Moreover, the infrared luminescence intensity increases with the increase of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration, indicating that the probability of  $\text{Tb}^{3+}$  transferring energy to  $\text{Yb}^{3+}$  increases with the increase of  $\text{Yb}^{3+}$  concentrations. As the concentration of  $\text{Yb}^{3+}$  increased, the fluorescence intensity of  $\text{Tb}^{3+}$  also increase in the un-heat-treated glass. Since there are no nanocrystals in the glass matrix, it was speculated that there was a back energy transfer process from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Tb}^{3+}$ . In the presence of  $\text{CsPbI}_3$  NCs, it is found that the lifetime of  $\text{CsPbI}_3$  NCs is almost the same before and after adding rare earth ions, indicating that there is no energy transfer between nanocrystals and rare earth ions. The fluorescence lifetime of  $\text{Tb}^{3+}$  was found to be enhanced with the increase of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration, indicating the existence of back energy transfer process from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Tb}^{3+}$ . Because the luminous intensities of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{CsPbI}_3$  NCs have different sensitivity to temperature, good self-calibration temperature measurement performance can be obtained by using their luminous intensity ratio with temperature variation. In this work, when  $\text{Tb}^{3+}$  is 1.2% (in mole) and  $\text{Yb}^{3+}$  is 0.3% (in mole), the  $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}\text{:CsPbI}_3$  NCs glass exhibit the best temperature sensitivity.

**Conclusions** The optical temperature sensor was prepared by using  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{CsPbI}_3$  NCs with different luminous colors and different sensitivity to temperature. Under the excitation of 365 nm light,  $\text{Yb}^{3+}$  emits light, and with the increase of  $\text{Yb}^{3+}$  content, the luminous intensity of  $\text{Tb}^{3+}$  increases. Since  $\text{Yb}^{3+}$  cannot absorb the energy at 365 nm light, there is an energy transfer from  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$ . The energy transfer mechanism is as follows: Firstly,  $\text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_4)\rightarrow\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$  energy transfer process occurs, leading to the emission of 1 020 nm near-infrared light from  $\text{Yb}^{3+}$ ; Secondly,  $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})+\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})\rightarrow\text{Tb}^{3+}(^5\text{D}_4)$  occurs back energy transfer process, and  $\text{Tb}^{3+}$  luminescence is enhanced. Using the fluorescence intensity ratio between the  $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_4$  (545 nm) emission of  $\text{Tb}^{3+}$  and the emission of  $\text{CsPbI}_3$  NCs at 680 nm, the temperature sensor with high sensitivity ( $S_A=0.086\ \text{K}^{-1}$ ,  $S_R=8.63\%\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $\delta T_{\min}=0.058\ \text{K}$ , 298–403 K) has been prepared, which is promising to be applied in optical temperature sensor.

**Key words** perovskite; nanocrystal; energy transfer; terbium ion; ytterbium ion; optical temperature sensor