arXiv:2303.03752v1 [physics.app-ph] 7 Mar 2023

利用便携式纳米探针中的单分子进行量子测温

V. Esteso,[1, 2, 3, *] R. Duquennoy,[1, 4, *] R. C. Ng,[5] M. Colautti,[1, 2] P. Lombardi,[1, 2] G. Arregui,[5, 6] E. Chavez-Angel,[5] C. M. Sotomayor Torres,[5, 7] P. D. Garcia,[8] M. Hilke,[9, 10] 和 C. Toninelli[1, 2, †]

[1] *National Institute of Optics (CNR-INO), c/o LENS via Nello Carrara 1, Sesto F.no 50019, Italy*

[2] *European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy (LENS), Via Nello Carrara 1, Sesto F.no 50019, Italy*

[3] *Departamento de Física de la Materia Condensada, ICMSE-CSIC, Universidad de Sevilla Apdo. 1065 41080 Sevilla Spain , , , , , , , Fuorigrotta 80126, Italy*

[4] *Physics Department University of Naples via Cinthia 21*

[5] *Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2),CSIC and BIST, Campus UAB, Bellaterra, 08193 Barcelona, Spain*[6] *DTU Electro, Department of Electrical and Photonics Engineering, Technical University of Denmark, Ørsteds Plads 343, Kgs. Lyngby, DK-2800, Denmark*[7] *ICREA, Passeig Lluis Companys 23, 08010 Barcelona, Spain*[8] *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, (ICMM) Calle Sor Juana Inés de la Cruz 3,28049 Madrid, Spain. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*[9] *Department of Physics, McGill University Montréal, QC, Canada H3A 2T8*[10] *Department of Physics, University of Florence, Via Sansone 1 50019, Sesto Fiorentino, Italy*（日期：2023年3月8日）

理解热输运对于制定高效的热管理策略至关重要，例如在微电子学领域；同时也具有基础科学意义。然而，在纳米结构环境和低温条件下测量温度仍是一项艰巨任务，需要兼具高灵敏度与非侵入性。本文介绍了一种基于分子双能级量子系统的便携式纳米温度计，其工作温度范围为 3–30 K，温度和空间分辨率分别达到 mK 和 μm 量级。我们通过测定图案化硅膜的热导率，验证了这种分子温度计在纳米结构上的性能。此外，我们通过对沉积在样品上的所有温度计进行同步光谱测量，展示了图案化表面的二维温度映射。这些结果展现了这种分子温度计在低温下探索热学性质及相关现象的潜力。

I. 引言

精确测量局部温度对于有效热管理和热传导控制至关重要。虽然这种控制是宏观尺度上的主要目标 [1–4], ，但它在微电子学 [5–8], 、生物环境 [9, 10], , 乃至基础量子科学 [11–15]中也极为重要。尽管测温具有重要的技术意义，高效的测温方法仍面临挑战，尤其是在涉及低温或纳米尺度尺寸等更复杂的环境中。有趣的是，人们认为，在这些条件下存在多种不同的非傅里叶热传导输运机制 [16]„ 包括弹道输运、卡西米尔-克努森 [17, 18] 和声子流体动力学 [19]。理想的热探针应尽可能减少侵入性，以免改变所测量的性质，同时还应具有足够的灵敏度和空间分辨率，从而以纳米级分辨率绘制温度涨落和缺陷分布。此外，传感器还应便于携带，使探针能够在尽量不造成扰动的情况下靠近目标系统。

在目前可用的纳米和微米级测温方法中 [9, 10, 20]„ 最突出的是基于热电效应的方法 [21, 22] ， 以及光学技术 [23–26], 例如测量拉曼信号的频移 [27, 28], ，或在时间与频率分辨热反射技术中测量反射率变化 [29, 30]。前一种方法具有很高的灵敏度，可达到毫开尔文范围。然而，它们在纳米尺度上往往具有侵入性，而且难以提供高空间分辨率或二维分辨率的信息。相比之下，基于拉曼的方法可以实现快速且具有空间分辨率的读出，但当温度低于取决于具体系统的某一温度（通常低于 100 K）时，效率会下降。此外，这类方法仅适用于具有拉曼活性模的材料。最后，热反射技术的样品适用性有限，而且通常需要使用与被测样品相互作用的转换层。 [31]。

在基于纳米颗粒的温度检测领域，已取得一些有趣的成果，包括采用发光测量的方法 [32–34]。这类经典方法通常针对室温运行进行了优化。

检测量子系统中的温度诱导效应，理论上能够同时实现低温范围测量和高灵敏度 [35]„ 为测量目标及其周围环境的温度提供了一种替代性且前景广阔的策略。

* 两位作者贡献相同。

† 通讯作者：toninelli@lens.unifi.it

一个显著的例子是二能级系统（量子比特）中的温度诱导退相干；由于并未发生实际的热化或能量交换，热浴基本不受扰动。此外，量子计量学策略可用于确定最优测量，从而在给定相互作用哈密顿量的情况下获得最佳精度和准确度 [36, 37]。然而，量子探针对环境极端敏感，这使得温度效应难以与其他退相干来源区分，也妨碍了它们在便携式固态器件中的应用。

本文提出一种非侵入式纳米温度计，该温度计基于承载于分子晶体中的量子发射体，并将其用作量子探针。这些荧光分子作为间隙杂质嵌入亚微米尺寸的晶体中，随后以确定性方式在微尺度上定位于样品上，并在低温条件下进行研究。通过测量分子的光学跃迁线宽，可精确估算局部温度。

通过比较不同表面上多个分子发射体的响应随低温恒温器温度变化的情况，对分子温度计进行校准。利用以受控功率和位置照射样品的激光束所产生的吸收效应，研究纳米结构硅膜中的热传导，将其作为一个有趣的测试平台，并以前所未有的灵敏度对 3 至 30 K 温度范围内的热传导进行表征。此外，通过对表面进行离散采样，还获取了温度图，覆盖范围约为 20x20 μm^2（尽管面积可达数 mm^2）。

II. 概念与实验装置

嵌入适当主体基质并冷却至低温的多环芳烃发色团，初步可描述为二能级系统，能够发射亮度高、纯度高、长期光稳定且不可区分的单光子 [38]。具体而言，我们在此将嵌入蒽（Ac）纳米晶体 [39, 40] 中的二苯并四苯（DBT）分子作为分子温度计。图 1 展示了 DBT:Ac 纳米晶体的能级雅布隆斯基图，其中 S_0和 S_1 分别为基态和激发电子单重态。零声子线（ZPL）位于约 785 nm 处，其线宽在低温下受寿命限制，半峰全宽 $FWHM = \Gamma_1/2\pi = 1/(2\pi\tau_1)$ 为 $\simeq 50\,\mathrm{MHz}$，其中 τ_1为辐射寿命 [39]。除纯电子跃迁外，分子激发态还可通过内振动态衰减，从而产生波长更长的荧光。此外，电子与基质机械激发的声子耦合会在发射光谱中产生所谓的声子边带，这是一阶效应，同时还会引起分子跃迁偶极矩退相干，这是一种二阶效应 [41–44]。因此，也可以将分子视为能够灵敏感知其局域环境的传感器；在给定温度下，局域环境由声子态密度谱以及根据玻尔兹曼分布确定的相对平均占据数表征。光子、分子的局域机械激发与声子之间发生的确切光机械相互作用，是一个内容丰富且活跃的研究领域 [45, 46]。在此，我们更具体地着重探讨如何利用这些相互作用产生的温度依赖光学响应。具体而言，我们将考察分子动力学，因为预计零声子线跃迁线宽（半峰全宽）会随温度近似呈指数增长，其关系如下 [44]（更多细节见下文）。

为实现这一目标，我们采用激发光谱法，扫描激光频率 ω_L 以跨越零声子线跃迁，并通过长通滤光片收集红移荧光 I_S。实验使用落射荧光构型的共聚焦显微镜进行，如图1左侧所示（光学装置的更多细节见参考文献 [39, 47]）。该装置可使用电子倍增电荷耦合器件（EMCCD）相机或单光子雪崩光电二极管（SPAD）进行探测。两台SPAD按Hanbury-Brown Twiss装置的方式排列，用于测量单分子强度自相关函数（见补充材料图 S1）。

在不同测试条件下，评估由激发光谱测得的洛伦兹线型的特征半峰全宽。首先，在一项实验中，低温恒温器（Montana闭循环低温恒温器）的温度由局部加热器控制，并由放置在冷指上的热电偶测量。该装置用于校准，详情将在下文讨论。

在第二组实验中，我们使用另一束中心波长为 $\lambda = 767$ nm 的激光束聚焦于样品上，作为局部热源（图1中的加热激光）。我们设置了两种不同的配置，以下称为 I 型和 II 型配置。在 I 型配置中（见第 III B 节），加热激光的位置可相对于 DBT:Ac纳米晶探针（分子温度计）移动，同时对该探针进行单分子激发光谱测量。通过线宽展宽，可以估算表面局部温度随其到热源距离的变化。采用这种方法，可以在低温下研究复杂材料的热学性质（包括热传导）；此外，得益于纳米晶体的亚微米尺寸，还能实现高空间分辨率测量。另一种方案是 II 型配置（见第 III C 节），加热激光固定在表面的特定位置。大量随机分布在距固定热源不同距离处的 DBT:Ac 纳米晶体（有关沉积技术的更多详情，请参见方法部分）与宽场激

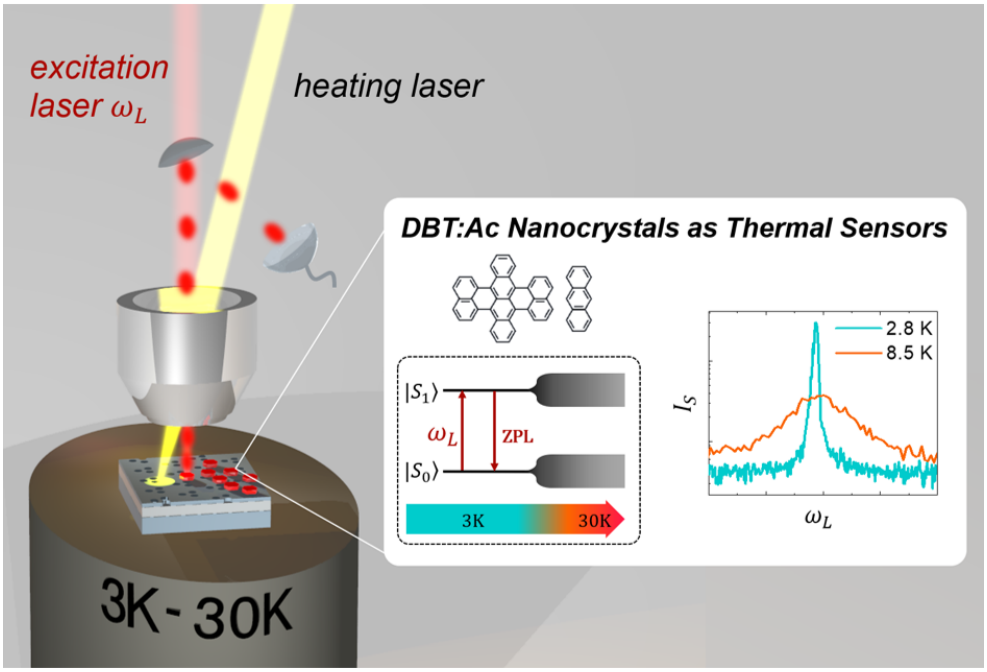


图 1. 实验装置和工作原理示意图。从左至右：实验装置示意图，其中激发激光（红色光束）照射分子温度计（样品表面上的红色圆盘）。分子温度计由嵌入蒽（Ac）纳米晶体并沉积在样品上的二苯并四苯（DBT）分子构成；加热激光（黄色光束）则在距 DBT:Ac 纳米晶体一定距离处充当可控热源。采集分子温度计的斯托克斯位移发射强度（I_S）随 ω_L 的变化；采样点温度越高，得到的洛伦兹峰越宽。中央为嵌入 Ac 纳米晶体的 DBT 分子的能级雅布隆斯基图，其中 $|S_0\rangle$ 和 $|S_1\rangle$ 分别表示单重基态和激发态。低温下，能级界限清晰。温度升高时，能级及由此产生的跃迁都会展宽（见右侧图表）。此前通过在低温恒温器中将样品温度设定在 3 至 32 K，测得了表征展宽与温度关系的校准曲线。借助这些信息，可以进行具有高空间精度（数百纳米，约为纳米晶体的尺寸）的离散采样。

发相结合，可对表面温度分布进行空间映射。具体而言，可以利用 EMCCD相机拍摄所有受测纳米晶体的荧光图，并记录其随激发激光扫描频率的变化，从而获得每个分子温度计零声子线的空间分布图。这种空间信息为研究热传播以及在低温下表征特殊样品提供了可能，例如具有纳米图案化表面的复杂材料。

III. 结果与讨论

A. 低温单分子温度计的表征

图 2a）展示了温度计校准的一个典型示例：单个 DBT 分子在平坦硅表面上的红移荧光强度随相对于零声子线的激光失谐变化的情况（$\Delta\omega = \omega_{ZPL} - \omega_L$）。该分子通过共焦方式激发，激光功率低于饱和功率；该功率在物镜后端入口处测得，

在温度从 $T = [2.8\text{-}11]$K 升高时，功率为 $P = [0.3 - 5]$ nW，并且在最高温度下最高可达 P100 nW。可以观察到，随着低温恒温器温度升高，线宽明显展宽。我们对不同分子和样品表面重复测量，以提取相应的特定校准曲线（半峰全宽与温度的关系）。金、硅和图案化硅膜的结果如图 2b) 所示，覆盖的温度范围为 2.8 至约 $32\ K$。温度范围的上限源于在高温下对洛伦兹峰进行拟合时较低的信噪比。补充材料中提供了更多校准曲线示例。实验数据（方形）和误差棒分别取自分子荧光随失谐变化的洛伦兹拟合结果，即至少四次重复激光扫描所得平均值和平均值的标准差。数据的最佳拟合以实线表示，所用表达式来自文献 [44]

$$\Gamma_2(T) = \Gamma_1/2 + \Gamma_2^*(T) \tag{1}$$

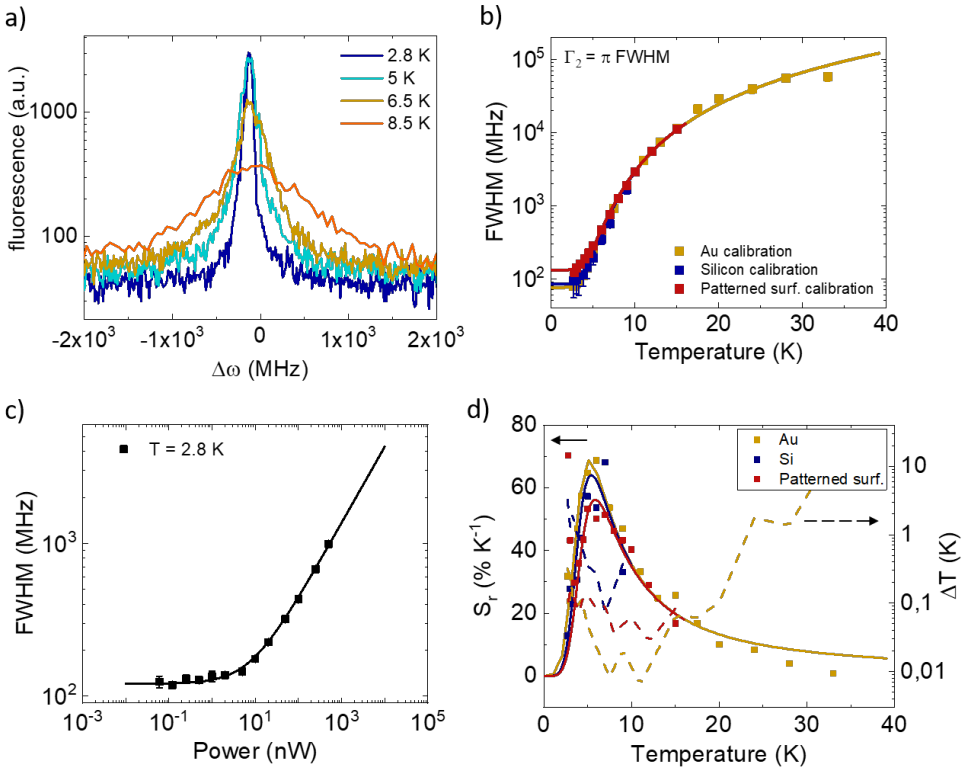


图 2. DBT:Ac 纳米晶体作为温度计的性能。a) 在硅基底上，由低温恒温器设定不同样品温度时，DBT:Ac 纳米晶体的斯托克斯位移发射强度随激发激光与分子零声子线之间的频率失谐 ($\Delta\omega$) 的变化。b) 校准曲线，即金（黄色）、硅（蓝色）和图案化硅（红色）表面上的线宽与低温恒温器设定的样品温度之间的关系。方块表示带有误差棒的实验测量结果，实线表示对公式 2 的最佳拟合。c) 在 $T = 2.8$ K 时线宽的功率依赖性。d) 温度计的相对灵敏度 (S_r) 和温度分辨率 (ΔT) 随温度的变化。方块和实线（颜色与图 b 一致）对应左侧纵轴，虚线对应右侧纵轴。

其中，$\Gamma_2 = \pi$·半峰全宽基本上与温度无关，而 $\Gamma_2^*(T)$ 是声子诱导的纯退相干贡献。Clear 等人 [44] 发现，后者可以表示为

$$\Gamma_2^*(T) = \mu \int_0^\infty d\omega \omega^6 n(\omega)(n(\omega)+1) \cdot \cdot \int_0^\pi d\theta sin(\theta)(1+cos(\theta))^4 e^{-2\omega^2(1+cos(\theta))/\xi^2} \quad (2)$$

其中，$n(\omega)$ 是给定 ω 频率下的玻尔兹曼声子分布函数，θ 是两个声子波矢之间的夹角。上述表达式专门用于在分子晶体的背景下解析处理电子-声子相互作用。两个拟合参数 μ 和 ξ分别对应振幅和声子截止频率；对于所有三种表面和不同分子，它们的取值都相近（$\mu = (7.1 \pm 0.5)$ x 10^{-6}ps^5, 和 $\xi = (6.1 \pm 0.3)$ ps^{-1}），因此只有 Γ_1 是 $\Gamma_2(T)$ 的可变拟合参数。这意味着，只需针对 DBT:Ac 晶体估算一次 μ 和 ξ 拟合参数，即可适用于所有情况，大大简化了流程。因此，对每个用作传感器的 DBT 分子进行测量即可完成校准，无需考虑所分析的特定样品表面。

为了达到更高的温度，我们使用金基底，因为激发和收集效率的净增益有助于提高信噪比[48]，从而即使吸收截面减小、谱线展宽使得线宽估算更加困难，仍能准确估算线宽。具体而言，随着温度升高，我们会增加泵浦功率，以维持恒定的激发效率；在所有考察的温度下，饱和参数均低于 1。图 2c) 展示了系统的特征饱和行为，给出了在 2.8 K 下共聚焦激发时线宽随激发功率的变化。数据拟合至 $\Gamma_2(P) = \Gamma_2\sqrt{1+\frac{P}{P_S}}$，得到典型饱和功率 $P_S = (7.8 \pm 0.6)$ nW。本研究中所有关于硅界面的测量，在共聚焦配置下均采用 $\leq$ 5nW 的激光功率。这些低功率值确保发射线宽不会因功率而展宽，代表了创纪录的低工作功率，因此

基于光学技术的温度测量具有较低的侵入性。

现在我们转向温度计的主要性能指标：灵敏度和温度分辨率[20, 49]。相对灵敏度定义为 $S_r = \frac{1}{\gamma}\frac{d\gamma}{dT}\cdot 100$，以 $\%K^{-1}$ 表示，其中 $\gamma = \text{FWHM}$，它被用作温度的间接测量值。图 2d）总结了三种不同表面的实验结果（方块）以及使用公式 2 计算得到的灵敏度（实线） S_r。无论测量的是哪种表面，最大S_r 约为 5 至 7 K，最高可达 $\simeq 70\%\ K^{-1}$，属于所有光学温度计 S_r 中已报道的最高水平之一 [9, 50]。图 2d）中的虚线对应温度分辨率 $\Delta T = \frac{\Delta\gamma}{d\gamma/dT}\Delta T$，其表达式为：，其中 是在给定温度下对线宽进行实验估算得到的误差条（见上文）。因此，温度分辨率是衡量该技术能够分辨的最小温度变化的指标。根据基底的不同，这一数值在 $5-10K$温度范围内从 0.01 变化至 $0.1\ K$，属于纳米尺度 [9], 所报道的最佳温度分辨率之一，因为收集效率以及 FWHM 拟合值的误差棒（$\Delta\gamma$）会因基底而异。此外，空间分辨率由纳米晶体的尺寸决定，其平均仅为几百纳米（见参考文献 [39]），从而能够细致地获取局部温度值和温度梯度。

分子温度计的整体性能使其成为在相关环境条件下测量热输运的绝佳候选工具，尤其适用于预计会发生非傅里叶热扩散的环境。这种现象往往难以研究，因为其特征温度范围较低，且样品易碎 [16]。

B. 纳米图案化硅薄膜中的热传播测量

作为更复杂表面的一个代表性示例，我们研究声子晶体中的热传播。该器件由一片纳米图案化悬空硅膜构成，膜上排列着呈周期性二维三角晶格的三叶草形孔。这类图案常用于控制固体中的振动，并阻止特定声子频率的传播，因为这些频率可能成为量子系统中噪声和退相干的来源 [51–53]。图 3a) 展示了样品几何结构示意图，以及图案化膜的相应厚度（250 nm）、硅基底的厚度（600 μm）和悬空膜与基底之间的间距（标称为 3 μ m）。横截面图还显示了两台激光器的大致位置。具体而言，我们考虑一片尺寸为 50 μm x 40 μm 的悬空硅膜，其边缘设有宽度为 4.5 μm 的无图案悬空硅框架（见左侧插图）。三叶草形图案的周期为 500 nm，填充率约为 50%，如右侧插图所示（几何结构的详细信息见 [53]，制造的更多详情见方法部分）。

图3b)中的插图展示了测量配置，如第I节所述：加热激光（黄色光）沿着一条直线移动，该直线上设有选定的分子温度计（红色六边形晶体）；与此同时，共振激光（红色光）进行频率扫描，并针对每个相对距离采集光致发光，以估算相应的零声子线宽。测得的线宽绘于图3b)，以DBT 分子（即分子温度计）与加热激光位置之间的相对距离为函数。随着加热激光逐渐靠近 DBT 分子，线宽随之增大。值得注意的是，DBT 分子距离框架（可视为热沉）仅 5 μm，此外，在这一特定情况下，薄膜在纳米晶沉积过程中破裂，在距分子温度计 20 μm 处形成裂口（这两个距离均在图3b)中以蓝色竖直虚线和相应标签标出）。正是这两个因素导致了线宽分布呈现不对称形状。

为了解释实验结果，我们通过逐步更新每个时间步的温度空间分布和局部热导率，以迭代方式对热方程进行数值时间积分，直至达到热平衡。这样便可在考虑热导率非常数的情况下求解热方程。热导率与温度的关系形式为： $\kappa \sim T^{\nu}$ 其中 ν 为幂律中温度的指数。通过高分辨率扫描电子显微镜图像获取精确几何结构，随后将其数字化以用于模拟。模拟采用的网格尺寸分辨率为 77 nm。在薄膜框架外部，设定固定的 3 K 浴温边界条件。此外，还针对裂口设置了额外的边界条件，即裂口处热通量为零。随后，将数值模拟结果与图3c)中温度随热源位置变化的实验数据进行比较。红色圆圈表示根据图3b)中的实验点估算的温度值，估算时采用了第III A 节所述的校准曲线以及 $\Gamma_1/2\pi = 196$MHz 的寿命受限线宽；该线宽是在加热激光关闭时获得的。曲线表示假设热导随温度呈幂律关系时模拟得到的温度分布。灰色虚线和黑色点划线显示的是热导率恒定为 0.005 W/(m·K) 时的理论分布。前者还考虑了裂口造成的边界条件，后者则假设不存在裂口，即薄膜没有破裂。所有其他 T^{ν} 曲线均考虑了裂口的存在。

我们发现，最符合实验测量结果的幂律对应的指数为 $\nu =$

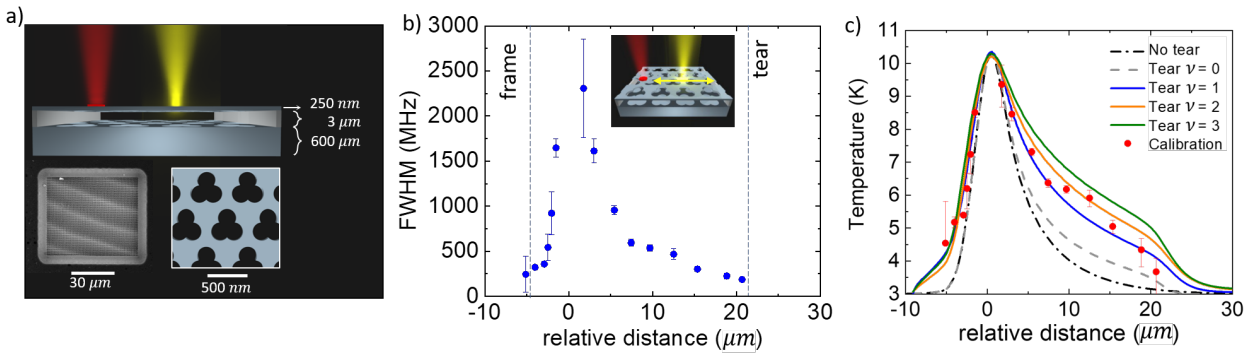


图3. 硅图案化薄膜上的温度分布。a）样品的横截面，标示出薄膜、基底及二者之间空间的厚度，并展示激光器位置的代表性布置（红色和黄色光束）。完整薄膜的扫描电子显微镜图像显示了包围薄膜的框架，见左侧插图。右侧插图显示了薄膜的三叶草形图案。b）线宽与移动加热激光和 DBT:Ac 纳米晶体之间相对距离的关系。误差棒对应于重复的激光扫描，具体说明见第III A节。插图显示了测量所采用配置的示意图：仅探测一个纳米晶体，同时移动热源。此外，虚线竖线表示框架和裂口相对于纳米晶体位置所在的位置。c）温度分布与移动加热激光和 DBT:Ac 纳米晶体之间相对距离的函数关系。红色圆点表示根据 b）面板中的实验测量结果并采用 III A节所述校准曲线估算出的温度。实线表示模拟的温度分布，假设热导率与温度之间具有不同的幂律关系，并考虑存在或不存在裂口的情况，具体如正文所述。

1. 在估计入射功率有 1% 被吸收的情况下，样品在 4 K 时的热导率估计值分别为 $\nu = 1$ 和 $\nu = 2$ （0.0032 ± 0.0006）W/(m·K) 和 0.0015 ± 0.0003 W/(m·K)。该百分比是采用传递矩阵法，根据图 3a) 所示多层结构，并使用文献 [54] 中室温下硅的光学性质确定的。我们对 κ 的估计与文献中关于 4 K 纳米结构硅膜的数值 [55]一致。例如，文献报道，周期为 200 nm、长度范围为 1 至 20 μm 的硅鱼骨状纳米线，其热导率为 κ = [0.007-0.015]W/(m·K)[56]；而对于厚度为 145 nm、基于直径为 170 nm 的无序孔洞并以周期为 300 nm 的方形晶格排列的声子晶体，其热导率范围为 $\kappa = [0.012\text{-}0.016]$ [56]。尤其是，与我们的结构最为相似的结构由厚度为 145 nm 的声子晶体构成，其孔洞周期约为 250 nm，颈宽，即两个空隙之间的最小距离，为 50 nm（与我们的几何结构大致对应），在不同几何排列下，其热导率范围为 0.005 至 0.010 W/(m·K)[57, 58]。这些结果与我们的估计处于同一数量级，但小于厚度为 145 nm 的未图案化薄膜的 κ 值：$\kappa = 0.050$ W/(m·K) [59]，，并且远小于 4 K 时块体硅的热导率：$\kappa > 10^2$ W/(m·K) [60]。这些结果验证了使用这种分子二能级系统作为温度计的可行性，其具有高灵敏度和高温度分辨率，可通过直接测量与温度相关的跃迁线宽展宽实现。

C. 使用多个量子温度计在 3 K 下进行二维温度映射。

同时测量表面不同位置温度的能力，有助于从整体而非局部角度研究表面的加热和耗散过程，同时还能显著缩短采集时间。为实现这一目标，采用了 II 型实验配置（见图4a））：通过滴涂将大量掺杂的 Ac 晶体沉积在图案化硅表面上。插图显示了纳米结构绝缘体上硅（SOI）表面的扫描电子显微镜图像。该表面的特征为半径 45 nm、深 250 nm 的圆形孔，周期为 500 nm，填充率约为 15%（比例尺为 200 nm）。图4b）展示了纳米晶体位置及相应的温度估算结果，这些结果通过定位技术和使用 EMCCD相机进行的激发光谱测量获得（为便于观察，样品上结构化区域的边角以白色虚线标出）。随后将激光热源固定在一个位置，以黄色圆点标示，该位置与不同晶体之间的距离各不相同。这清楚地表明，可以在约 5 K 的范围内，以离散采样和高空间精度绘制温度分布。

作为具有代表性的案例，我们选取了四个标记为 A、B、C 和 D 的 DBT:Ac 纳米晶体进行进一步分析。它们分别距热源 6.3、12.7、25.7 和 $34.0\ \mu m$ 。图4c) 展示了这些分子的线宽随

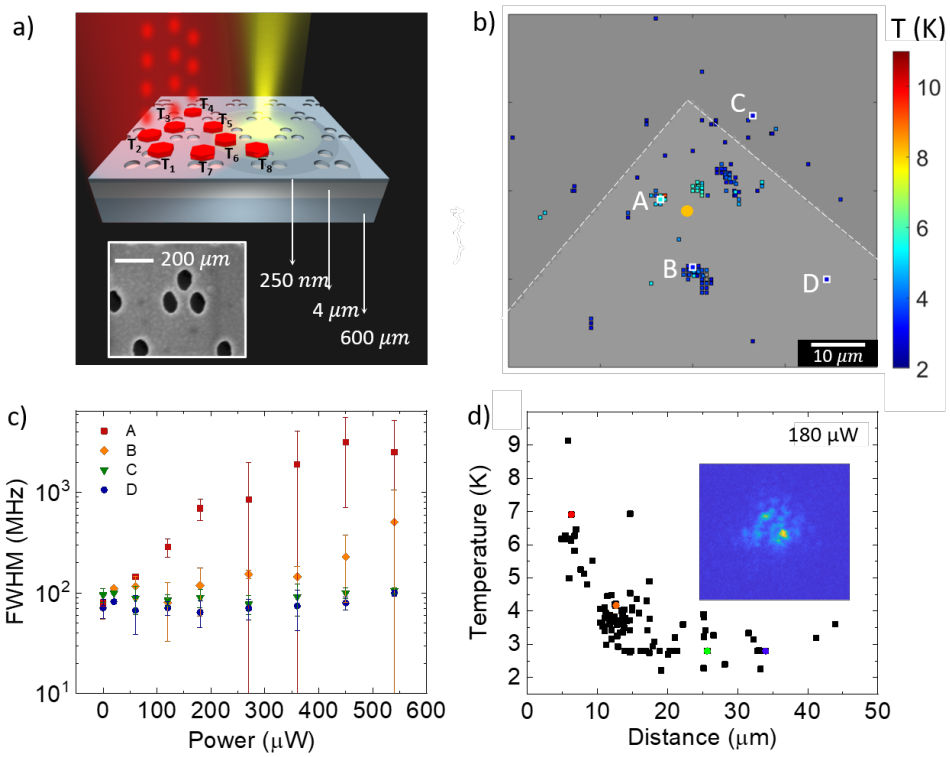


图4. 图案化硅表面的二维温度映射。a）测量配置示意图：加热激光（黄色光束）保持静止，而激发激光（扩展的红色光束）可同时收集多个分子温度计（样品上的红色六边形晶体）的光致发光（红色光点），从而绘制样品的温度图。样品由 SOI衬底构成，包含一层厚度为 250 nm 的硅器件层（图案如插图所示）、一层厚度为 3 μm 的二氧化硅埋氧中间层，以及一层厚度为 600 μm 的硅基底。b）图案化硅表面一角的俯视图。加热激光和 DBT:Ac 纳米晶体分别以黄色圆圈和小方块表示。色标表示样品表面上各分子温度计测得的温度。c）四个 DBT:Ac 纳米晶体（标记为 A、B、C 和 D）的线宽随功率的变化；它们在 b）图中以白色标出。d）在给定加热功率 180 μW 下，温度随 DBT:Ac 纳米晶体与热源之间距离的变化。彩色方块对应于 c）中标记的纳米晶体，颜色编码相同。插图显示了加热激光在样品表面形成的散斑图样。

加热激光功率变化时呈现的不同趋势。具体而言，DBT:Ac 越靠近热源，分子零声子线宽随功率变化的幅度越大。如第III A节所述，在宽场照明下，利用共振激光进行一次独特的频率扫描测量每个纳米晶体的 $\Gamma_1=1/\tau_1$，并用相机对样品成像，即可根据方程 (2) 中的参数 μ 和 ξ 确定每个 DBT:Ac 纳米晶体的校准曲线。图 4d) 展示了使用数十个 DBT:Ac 纳米晶体测得的温度随其与热源距离的变化，热源以激光功率 $P_H = 180\ \mu W$ 运行。图4c) 中以相应颜色标出了纳米晶体 A、B、C 和 D。表面上大量的温度传感器使我们能够重建清晰的温度分布，展现该表面热传输的特征长度尺度。在这方面，由于该结构并未悬空，其特征长度尺度比图3c) 中的更小。数据的离散应归因于加热激光产生的散斑图样——在表面进行激光照射（见图4d中的插图），这会增大温度的空间涨落。

在撰写本文期间，我们了解到参考文献 [61]，中的相关工作，作者将金刚石晶体中的NV中心用作热探针。

IV. 结论

我们展示了一种单分子便携式温度计，可在 3 至 30 K 的温度范围内，通过分子零声子跃迁的展宽来测量温度。我们的分子温度计由嵌入蒽纳米晶体中的二苯并四苯分子构成，在约 5 K 时的相对灵敏度为 70 % K^{-1}，温度分辨率范围为 0.1 至 0.01 K，空间分辨率达数百纳米，与纳米晶体的尺寸相当。此外，该温度计功耗低，在共聚焦配置下低于 5 nW，使其成为这一温度范围内性能最出色的分子温度计之一。

我们通过对纳米结构表面进行二维温度映射，展示了所提出分子温度计的应用潜力；同时，通过比较实验温度分布与模拟温度分布，确定图案化膜中的热传导，从而验证了测量结果。这些结果为研究超越声子传播傅里叶扩散理论的材料热学性质铺平了道路，这得益于其数开尔文的工作温度范围、生成二维温度图的可能性，以及在纳米结构样品上开展工作的可行性。

致谢

我们感谢Michel Orrit教授和Robert Smit提供二苯并四苯分子。本研究由欧盟委员会通过FET-OPEN-RIA项目STORMYTUNE（G.A. 899587）资助，也获得了EMPIR计划（项目20FUN05，SEQUME）的资助，该项目由参与国和欧盟地平线2020研究与创新计划共同出资。此外，本研究还获得以下资金支持：PNRR MUR项目PE0000023-NQSTI。V.E.感谢欧盟（NextGenerationEU）、西班牙大学部和塞维利亚大学通过Margarita Salas奖项提供的资助。R.C.N.感谢欧盟地平线2020研究与创新计划通过玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里个人奖学金（资助编号897148）提供的资助。ICN2得到Severo Ochoa计划、西班牙研究署（AEI，资助编号SEV-2017-0706）和CERCA计划/加泰罗尼亚政府的支持。C. T.构思了这项研究。V.E.和R.D.进行了实验；M. H.建立了理论模型，并与V.E.共同进行了数据分析。样品由R.N.和G.A.制备，P.G.和C.S.T.对此进行了监督。P. L.协助搭建光学装置，E. C. A.就热传导理论进行了讨论。V.E.和C.T.撰写了论文，所有作者均提出了重要意见。图由M.C.绘制。

附录 A：方法

DBT:Ac 纳米晶体的制备与沉积DBT:Ac纳米晶体形成于水悬浮液中。将50 μL由甲苯中1 mM DBT溶液与丙酮中5 mM Ac溶液按1:10^7 混合而成的溶液注入2 ml Milli-Q水中，并超声处理30 min。溶剂和Ac购自Sigma-Aldrich；水经Mili-Q Advantage A10系统（25度时电阻率为18.2 mΩ cm）去离子处理；DBT（纯度>90%）由荷兰公司Mercachem（现名Symeres）定制合成。随后采用两种沉积方法将所得纳米晶体沉积到目标表面：微浸润和滴涂，分别用于第III B节和第III C节。在前一种方法中，使用一套由微量移液器（Eppendorf Femtotips）组成的装置（Eppendorf Femtojet）释放少量纳米晶体。微量移液器的外径约为 2 μm，内径为0.5 μm，并固定在三维微米级位移台上以实现精细移动。将纳米晶体水悬浮液注入微量移液器中，随后将其尖端移至目标区域，直至通过表面黏附沉积一微滴悬浮液，从而实现高空间分辨率沉积。在后一种沉积方法中，将 20 μL 悬浮液滴加到表面，随后在室温下进行真空辅助干燥，最终沉积大量纳米晶体。

图案化硅样品的制备悬空的三叶草晶体薄膜采用常规纳米加工技术，在绝缘体上硅（SOI）平台上制备。SOI 芯片首先在感应耦合等离子体反应离子刻蚀机（ICP-RIE）中接受低功率（400 W）O_2 等离子体处理 1 分钟，以增强后续光刻胶的表面附着力。将 CSAR 62（AR-P 6200.09）正性电子束光刻胶以 4000 rpm 的转速旋涂到表面，持续 1 分钟，然后在 150℃ 下后烘 1 分钟。使用 30 kV Raith 电子束系统将三叶草图案写入光刻胶，随后在 AR-600-546 显影液中显影 1 分钟。接着在 AR-600-60 停止液中处理 30 秒以停止显影，再用异丙醇处理 30 秒。通过伪 Bosch ICP-RIE 刻蚀，将图案转移到器件层。硅刻蚀后，还可在 ICP-RIE 中进行低功率 O_2 刻蚀，以去除残留光刻胶。最后，将薄膜置于 50% 氢氟酸中刻蚀 3 分钟使其悬空，然后进行临界点干燥。

[1] A. Pasupathy、R. Velraj 和 R. Seeniraj，《基于相变材料的建筑设计：住宅和商业场所的热管理》，Renewable and Sustainable Energy Reviews **12**, 39 (2008)。[2] S. Yang、J. Wang、G. Dai、F. Yang 和 J. Huang，《利用热超材料控制宏观热传递——材料：理论、实验与应用，《物理报告》**908**，1（2021），利用热超材料控制宏观热传递：理论、实验与应用。[3] J. Zhang、D. Shao、L. Jiang、G. Zhang、H. Wu、R. Day 和 W. Jiang，《先进热管理系统》

由相变材料驱动的锂离子电池热管理：综述, Renewable and Sustainable Energy Reviews **159**, 112207 (2022)。[4] C.-P. Feng、F. Wei、K.-Y. Sun、Y. Wang、H.-B. Lan、H.-J. Shang、F.-Z. Ding、L. Bai、J. Yang 和 W. Yang, 《新兴柔性导热薄膜：机理、制备与应用》, Nano-Micro Letters **14**, 1 (2022)。[5] J. Mathew 和 S. Krishnan, 《电子器件瞬态热管理综述》, Journal of Electronic Packaging **144**(2022)。[6] M.-D. Li、X.-Q. Shen、X. Chen、J.-M. Gan、F. Wang、J. Li、X.-L. Wang 和 Q.-D. Shen, 《通过结合三维导热网络与电卡制冷协同效应的器件原型实现芯片热管理》, 《自然·通讯》**13**, 1 (2022)。[7] Q. Chen、Z. Ma、Z. Wang、L. Liu、M. Zhu、W. Lei 和 P. Song, 《可规模化、坚固、低成本且高导热的各向异性纳米复合薄膜：实现安全高效热管理》, Advanced Functional Materials **32**, 2110782 (2022)。[8] R. A. Lawag 和 H. M. Ali, 《用于热管理和储能的相变材料：综述》, Journal of Energy Storage **55**, 105602 (2022)。[9] C. D. Brites、P. P. Lima、N. J. Silva、A. Mill´an、V. S. Amaral、F. Palacio 和 L. D. Carlos, 《纳米尺度测温》, Nanoscale **4**, 4799 (2012)。[10] M. M. Kim、A. Giry、M. Mastiani、G. O. Rodrigues、A. Reis 和 P. Mandin, 《微尺度测温：综述》, Microelectronic Engineering **148**, 129 (2015)。[11] S. Jevtic、D. Newman、T. Rudolph 和 T. M. Stace, 《单量子比特测温》, Physical Review A **91**, 012331 (2015)。[12] J. Maire、R. Anufriev、R. Yanagisawa、A. Ramiere、S. Volz 和 M. Nomura, 《利用声子的波动性调控热传导》, Science Advances **3**, e1700027 (2017)。[13] J. Du、W. Shen、S. Su 和 J. Chen, 《基于强耦合量子比特的量子热管理器件》, Physical Review E **99**, 062123 (2019)。[14] T. C¸aˇgın、J. B. Haskins、A. Kınacı 和 C. Sevik, 《纳米结构材料的热传输》, 载于 *Computational Materials Chemistry and Biochemistry: From Bold Initiatives to the Last Mile* (2021) 451 普林格,) 第 – 479 页。[15] W. Feng、K. Kikuchi、M. Hidaka、H. Yamamori、Y. Araga、K. Makise 和 S. Kawabata, 《超导量子退火机三维封装结构的热管理》, Applied Physics Letters **118**, 174004 (2021)。[16] G. Chen, 《微尺度和纳米尺度下的非傅里叶声子热传导》, Nature Reviews Physics **3**, 555 (2021)。[17] H. Casimir, 《晶体中的热传导札记》, Physica **5**, 495 (1938)。[18] M. Knudsen, 《气体动理论》, methuen and co. and john wiley and sons, Inc., 纽约 (1950)。[19] A. Cepellotti、G. Fugallo、L. Paulatto、M. Lazzeri、F. Mauri 和 N. Marzari, 《二维材料中的声子流体动力学》, 《自然·通讯》**6**, 1 (2015)。[20] M. Quintanilla 和 L. M. Liz-Marzan, 《纳米温度计的选择指导原则》, Nano Today **19**, 126 (2018)。[21] F. Reverter, 《塞贝克效应诞生200周年之际的热传感器教程》, IEEE Sensors Journal (2021). [22] J. Qiao 和 D. Zhang, 《将金属条片上测温技术扩展至低于 10 K 的范围》, Applied Physics Letters **120**, 173507（2022）。[23] X. Liu、S. Akerboom、M. d. Jong、I. Mutikainen、S. Tanase、A. Meijerink 和 E. Bouwman, 《用于比率式低温传感的混合镧系金属—有机框架》, 无机化学 **54**, 11323（2015）。[24] C. Bradac、S. F. Lim、H.-C. Chang 和 I. Aharonovich, 《光学纳米测温：从基本机制到新兴实际应用》, Ad- vanced Optical Materials **8**, 2000183（2020）。[25] Y. Chen、T. N. Tran、N. M. H. Duong、C. Li、M. Toth、C. Bradac、I. Aharonovich、A. Solntsev 和 T. T. Tran, 《六方氮化硼中利用量子发射体进行光学测温》, ACS应用材料与界面**12**, 25464（2020）。[26] J. Zhang、H. He、T. Zhang、L. Wang、M. Gupta、J. Jing、Z. Wang、Q. Wang、K. H. Li、K. K.-Y. Wong、 *et al.*, 《纳米金刚石中硅空位中心的双光子激发：用于全光学测温，噪声底为 6.6 mk· hz–1/2》, 物理化学杂志 C（2023）。[27] J. S. Reparaz、E. Chavez-Angel、M. R. Wagner、B. Graczykowski、J. Gomis-Bresco、F. Alzina 和 C. M. Sotomayor Torres, 《一种用于热场映射和热导率测定的新型非接触技术：双激光拉曼测温》, 科学仪器评论**85**, 034901（2014）。[28] E. Ch´avez-´Angel、J. S. Reparaz、J. Gomis-Bresco、M. R. Wagner、J. Cuffe、B. Graczykowski、A. Shchepetov、H. Jiang、M. Prunnila、J. Ahopelto、 *et al.*, 《通过非侵入式拉曼测温研究自由悬空硅纳米薄膜热导率的降低》, APL材料 **2**, 012113（2014）。[29] S. Sandell、E. Ch´avez-´Angel、A. El Sachat、J. He、C. M. Sotomayor Torres 和 J. Maire, 《纳米结构热特性表征中的热反射技术与拉曼测温》, 应用物理学杂志 **128**, 131101（2020）, https://doi.org/10.1063/5.0020239。[30] N. Zen、T. A. Puurtinen、T. J. Isotalo、S. Chaudhuri 和 I. J. Maasilta, 《利用二维声子晶体调控热导》, Nature communications **5**, 1（2014）。[31] W. Jang、Z. Chen、W. Bao、C. N. Lau 和 C. Dames, 《封装石墨烯和超薄石墨的厚度依赖热导率》, 纳米快报 **10**, 3909（2010）。[32] T. Chihara、M. Umezawa、K. Miyata、S. Sekiyama、N. Hosokawa、K. Okubo、M. Kamimura 和 K. Soga, 《利用稀土掺杂陶瓷颗粒在第二近红外生物窗口中的荧光寿命进行生物深部温度成像》, 科学报告 **9**, 1（2019）。[33] M. D. Drami´canin, 《发光测温的发展趋势》, 应用物理学杂志 **128**, 040902（2020）。[34] J. Anaya、S. Rossi、M. Alomari、E. Kohn、L. T´oth、B. P´ecz 和 M. Kuball, 《借助硅纳米线辅助拉曼热成像测定超薄纳米晶金刚石薄膜的热导率》, Applied Physics Letters **106**, 223101（2015）。[35] M. T. Mitchison、T. Fogarty、G. Guarnieri、S. Campbell,

T. Busch 和 J. Goold，《通过退相干杂质对冷费米气体进行原位测温》，《物理评论快报》**125**，080402（2020）。[36] S. Razavian、C. Benedetti、M. Bina、Y. Akbari-Kourbolagh 和 M. G. Paris，《通过单量子比特退相干进行量子测温》，《欧洲物理杂志加刊》**134**，284（2019）。[37] D. Xie、C. Xu 和 A. M. Wang，《通过退相干实现最优量子测温》，《量子信息处理》**16**，1（2017）。[38] C. Toninelli、I. Gerhardt、A. Clark、A. Reserbat-Plantey、S. G¨otzinger、Z. Ristanovi´c、M. Colautti、P. Lombardi、K. Major、I. Deperasi´nska、*et al.*，《用于光子量子技术的单个有机分子》，《自然材料》**20**，1615（2021）。[39] S. Pazzagli、P. Lombardi、D. Martella、M. Colautti、B. Tiribilli、F. S. Cataliotti 和 C. Toninelli，《多环芳烃的自组装纳米晶体展现出光稳定的单光子发射》，《ACS纳米》**12**，4295（2018）。[40] A. A. Nicolet、P. Bordat、C. Hofmann、M. A. Kol'chenko、B. Kozankiewicz、R. Brown 和 M. Orrit，《蒽晶体中的单个二苯并四苯分子：主要嵌入位点》，ChemPhysChem **8**，1929（2007）。[41] R. M. Hochstrasser 和 P. N. Prasad，《分子晶体和混合晶体中电子跃迁的声子边带》，《化学物理杂志》**56**，2814（1972）。[42] A. Norambuena、S. A. Reyes、J. Mej´ıa-Lop´ez、A. Gali 和 J. R. Maze，《声子对固态发射体光学性质影响的微观建模》，《物理评论B》**94**，134305（2016）。[43] M. Reitz、C. Sommer、B. Gurlek、V. Sandoghdar、D. Martin-Cano 和 C. Genes，《声子环境中的分子—光子相互作用》，Physical Review Re- search **2**，033270（2020）。[44] C. Clear、R. C. Schofield、K. D. Major、J. Iles-Smith、A. S. Clark 和 D. P. McCutcheon，《单个有机分子中的声子诱导光学退相干》，《物理评论快报》**124**，153602（2020）。[45] W. Chen、P. Roelli、H. Hu、S. Verlekar、S. P. Amirtharaj、A. I. Barreda、T. J. Kippenberg、M. Kovylina、E. Verha- gen、A. Mart´ınez、*et al.*，《利用分子光机械纳米腔实现连续波频率上转换》，《科学》**374**，1264（2021）。[46] B. Gurlek、V. Sandoghdar 和 D. Martin-Cano，《为有机分子设计长寿命振动态》，《物理评论快报》**127**，123603（2021）。[47] R. Duquennoy、M. Colautti、R. Emadi、P. Majumder、P. Lombardi 和 C. Toninelli，《同一芯片上不同分子产生的实时双光子干涉》，《Optica》**9**，731（2022）。[48] S. Checcucci、P. Lombardi、S. Rizvi、F. Sgrignuoli、N. Gruhler、F. B. Dieleman、F. S Cataliotti、W. H. Pernice、M. Agio 和 C. Toninelli，利用平面光学天线使量子发射体发出的光定向出射，Light: Science & Applications **6**，e16245（2017）。[49] M. D. Drami´canin，通过镧系元素掺杂金属氧化物和盐的发射红移来感测温度：综述，Methods and applications in fluorescence **4**，042001（2016）。[50] H. Zhou、M. Sharma、O. Berezin、D. Zuckerman 和 M. Y. Berezin，纳米测温：从显微术到热处理，ChemPhysChem **17**，27（2016）。[51] R. Mart´ınez-Sala、J. Sancho、J. V. S´anchez、V. G´omez、J. Llinares 和 F. Meseguer，雕塑的声音衰减，《自然》**378**，241（1995）。[52] T. Gorishnyy、C. K. Ullal、M. Maldovan、G. Fytas 和 E. Thomas，超高频声子晶体，《物理评论快报》**94**，115501（2005）。[53] O. Florez、G. Arregui、M. Albrechtsen、R. Ng、J. Gomis-Bresco、S. Stobbe、C. Sotomayor-Torres 和 P. D. Garc´ıa，纳米尺度超高频声子输运的工程调控，《自然·纳米技术》**17**，947（2022）。[54] C. Schinke、P. Christian Peest、J. Schmidt、R. Brendel、K. Bothe、M. R. Vogt、I. Kr¨oger、S. Winter、A. Schir-macher、S. Lim、*et al.*，晶体硅带间吸收系数的不确定性分析，AIP Advances **5**，067168（2015）。[55] M. Nomura、R. Anufriev、Z. Zhang、J. Maire、Y. Guo、R. Yanagisawa 和 S. Volz，声子晶体热输运综述，Materials Today Physics，100613（2022）。[56] J. Maire，*Thermal phonon transport in silicon nanostructures* 2015，博士论文，里昂中央理工学院（）。[57] R. Anufriev、J. Maire 和 M. Nomura，周期性硅纳米结构中声子表面散射导致的热导率降低，《物理评论B》**93**，045411（2016）。[58] R. Anufriev、A. Ramiere、J. Maire 和 M. Nomura，利用声子纳米结构中的弹道声子输运实现热导引与聚焦，《自然·通讯》**8**，1（2017）。[59] M. Nomura、J. Nakagawa、Y. Kage、J. Maire、D. Moser 和 O. Paul，硅纳米线与二维声子晶体纳米结构中的热声子输运，Applied Physics Letters **106**，143102（2015）。[60] C. J. Glassbrenner 和 G. A. Slack，硅和锗从3 K到熔点的热导率，《物理评论》**134**，A1058（1964）。[61] Y. Chen、S. White、E. A. Ekimov、C. Bradac、M. Toth、I. Aharonovich 和 T. T. Tran，基于金刚石中二能级系统光学跃迁展宽的超低功耗低温测温，arXiv预印本 arXiv:2211.02205（2022）。

arXiv:2303.03752v1 [physics.app-ph] 7 Mar 2023

补充材料：使用便携式纳米探针中的单分子进行量子测温

V. Esteso, [1, 2, 3, *] R. Duquennoy, [1, 4, *] R. C. Ng, [5] M. Colautti, [1,2] P. Lombardi, [1,2] G. Arregui, [5,6] E. Chavez-Angel, [5] C. M. Sotomayor Torres, [5,7] P. D. Garcia, [8] M. Hilke, [9,10] 和 C. Toninelli[1, 2, †]

[1] *National Institute of Optics (CNR-INO) c/o LENS via Nello Carrara 1 Sesto F.no 50019 Italy*, , , , , , [2] *European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy (LENS) Via Nello Carrara 1 Sesto F.no 50019 Italy*, [3] *Departamento de Física de la Materia Condensada ICMSE-CSIC*, *Universidad de Sevilla Apdo. 1065*, 41080, *Sevilla Spain* [4] *Physics Department, University of Naples, via Cinthia 21, Fuorigrotta 80126, Italy* [5] *Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology (ICN2), CSIC and BIST, Campus UAB, Bellaterra, 08193 Barcelona, Spain* [6] *DTU Electro, Department of Electrical and Photonics Engineering, Technical University of Denmark, Ørsteds Plads 343, Kgs. Lyngby, DK-2800, Denmark* [7] *ICREA, Passeig Lluis Companys 23, 08010 Barcelona, Spain* [8] *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, (ICMM) Calle Sor Juana Inés de la Cruz 3, 28049 Madrid, Spain. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)* [9] *Department of Physics, McGill University Montréal, QC, Canada H3A 2T8* [10] *Department of Physics, University of Florence, 50019, Sesto Fiorentino Italy*（日期：2023年3月8日）

I. 单光子发射体分子温度计

嵌入蒽 NCx 中的 DBT 分子是广为人知的单光子发射体，广泛应用于量子光子学领域。在本实验中，我们还采用汉伯里·布朗-特威斯配置测量了强度自相关函数（$g^{(2)}$）。图 S1 中的黑色曲线表示实验数据，红色实线则表示单指数函数拟合，得到 $g^{(2)}(0) = 0.02 \pm 0.04$ 和 $\tau_1 = 3.5 \pm 0.2$ ns。观察到的反聚束凹陷表明，采用本研究中全程使用的共振泵浦方案，我们可以轻松地从每个纳米晶体中分离出单个量子发射体。

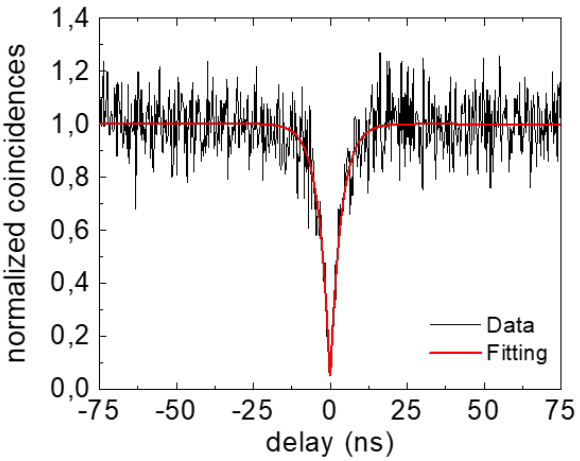


图 1. 汉伯里·布朗-特威斯配置中两个 SPAD 的相对到达时间直方图。红色实线为对数据进行的单指数拟合，得到 $g^{(2)}(0) = 0.02 \pm 0.04$ 和 $\tau_1 = 3.5 \pm 0.2$ ns。

* 两位作者贡献相同。
† 通讯作者：toninelli@lens.unifi.it

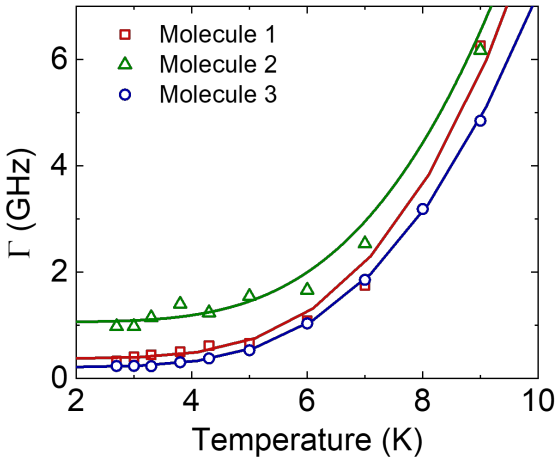


图 2. 硅基底上不同分子的校准曲线示例。散点表示实验数据，实线表示根据正文中的公式 1 得到的拟合曲线。参数 μ 和 ξ 的固定值分别为 (7.1 ± 0.5) x 10^{-6} ps^5 和 (6.1 ± 0.3) ps^{-1}，与正文中的取值相同。

II. 不同分子的校准曲线

蒽 NCx 中的 DBT 分子可位于晶体主体基质中的不同位置，并相对于晶格结构轴呈现不同的取向角。此外，晶格缺陷、俘获电荷等因素会改变每个 DBT 分子周围的环境，并影响各分子的发射。图 S2 展示了三种不同分子的校准曲线，可以看出每个分子的 $\Gamma_1/2\pi$ 值各不相同。因此，这三条校准曲线略有差异，但都可以用主文稿公式 2 中相同的 μ 和 ξ 值进行拟合（实线）。