arXiv:2603.03563v1 [physics.chem-ph] 3 Mar 2026

# 利用稀土掺杂晶体的单个斯塔克子能级进行绝对初级纳米温度测量

Allison R. Pessoa[1, 2*], Thomas Possmayer[3], JeffersonA.O. Galindo[1], Luiz F. dos Santos[4], Rogéria R.Gonçalves[4], Leonardo de S. Menezes[3,1], AndersonM. Amaral[1]1伯南布哥联邦大学物理学系，巴西伯南布哥累西腓，邮编 50740-540。[2]伯南布哥联邦教育、科学与技术学院，巴西伯南布哥累西腓，邮编 50740-545

伯南布哥，巴西。[3]混合纳米系统讲席，物理学院，慕尼黑大学，德国巴伐利亚慕尼黑，邮编 80539。[4]化学系，里贝朗普雷图哲学、科学与文学学院，圣保罗大学，巴西圣保罗里贝朗普雷图，邮编 14040-900。

*通讯作者。电子邮件：allison.pessoa@ufpe.br；

**摘要**

我们提出了两种利用稀土掺杂纳米颗粒进行绝对原级测温的独立光学方法。这两种方法均完全依赖掺杂离子的内部能级和布居动力学，无需外部温度参考。我们以 $Y_2O_3$: $Yb^{3+}/Er^{3+}$ 纳米颗粒为例，通过利用 $Er^{3+}$ 离子单个斯塔克子能级之间的玻尔兹曼分布，对这些概念进行了实验验证；这些离子分别在绿色光谱区（∼550 nm）和近红外光谱区（∼1600 nm）发射。我们的策略确立了稀土基发光温度计作为真正的绝对初级探针，其概念上可与约翰逊噪声温度计和声学气体温度计相媲美，但具有一项根本优势：有望在 Nanoscale 上应用，甚至可能达到单离子极限，同时实现光学读出，并覆盖宽温度范围。

**关键词：** 绝对原级测温、热力学温度、稀土离子、斯塔克子能级、玻尔兹曼分布

## 1 引言

温度是一种基本物理量，支配着化学反应性、相变和生物过程等现象。依赖于明确物理定律（状态方程）的温度计，该定律将测温参数（$R$）与热力学温度（$T$）之间的关系称为初级温度计 [1]。在这种情况下， $T$ 与 $R$之间的关系理想情况下不依赖于未知的温度相关变量。随着 2019[1]，中开尔文温标的重新定义，国际计量局

国际计量局（BIPM）引入了“绝对初级测温”这一术语，用于指无需参照任何外部温度即可确定 $T$ 的测量技术；而“相对初级测温”则指需要一个或多个固定温度点来确定状态方程关键参数的技术。绝对初级温度计的典型例子包括声学气体温度计（AGT）[2], 约翰逊噪声温度计（JNT）[3]以及基于黑体辐射的温度计[4]。尤其是，AGT目前用于对水的三相点进行最先进的测定，相对不确定度达到 $10^{-6}$ [2]的量级。近期还有研究提出利用空芯光纤中气体的布里渊散射进行绝对初级测温[5]。

然而，在 Nanoscale 尺度上，由于常规温度计的空间分辨率有限，以及大多数接触式技术具有侵入性，准确的温度测量面临着重大挑战[6]。因此，人们越来越关注开发能够以最小侵入性的方式将温度变化转换为光学信号的发光纳米温度计[7]。在各种发光纳米温度计平台中，例如量子点[8], 、有机染料[9] 和含有色心的单个纳米金刚石[10], ，稀土掺杂纳米颗粒已成为尤其具有吸引力的候选材料[11]。这些体系得益于三价镧系离子（$Ln^{3+}$）独特的光学性质，包括窄发射线、较长的激发态寿命和较高的光稳定性[12,13]。利用 $Ln^{3+}$ 掺杂粒子进行的测温已在广泛的温度范围内得到验证，从低温温度（$>$ 2.5 K）[14–18] 一直延伸至超过 1000 K 的温度[17–20]。特别是，$Yb^{3+}/Er^{3+}$ 共掺杂晶态固体被广泛用于室温附近的相对原级温度计量[21], ，其中大多数研究依赖于 $Er^{3+}$ 热耦合的自旋–轨道能级组 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$，其发射位于绿色光谱区[22]。最近，Possmayer等人[16] 利用 $^4S_{3/2}$ 能级组的斯塔克子能级结构，在低温范围内开展了相对原级温度计量。类似地，Boldyrev等人[15] 研究了 $^4I_{13/2}$ 能级组的斯塔克结构，其发射位于近红外范围（近红外），同样用于低温温度计量。

尽管具有这些优势，目前大多数基于 $Ln^{3+}$ 的发光纳米温度计实现方案仍局限于相对初级方法[22–24]。实际而言，这意味着必须根据由外部探针测得的一个或多个温度点对温度参数进行校准。这种方法假设校准在实验条件可能变化时仍然有效。然而，已知有多种因素会影响校准参数，在整体实验[25] 中如此，尤其在单纳米颗粒尺度上也是如此。后者包括周围介质的影响[26,27]、宿主介质中的光子学效应[28,29],以及功率依赖的干扰发光带[30,31], ；所有这些因素都可能损害此类方法的可靠性。

为实现可在纳米尺度和宽温度范围内工作的绝对原级温度计，Souza等人[32] 的研究利用 $Eu^{3+}$掺杂系统，迈出了重要一步。作者利用了 $Eu^{3+}$ 基态附近间隔较小的自旋轨道能级之间的玻尔兹曼布居分布。通过将激发波长从 570 nm 调至 640 nm，他们选择性地激发了参与光学跃迁 $\langle i| \rightarrow {}^5D_0$的初始多重态 $\langle i|$。随后，根据受控激发后 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁的发射光谱确定热力学温度。由于该方法依赖于这种特定的能级排列，因此将其扩展至其他 $Ln^{3+}$ 离子并非易事。在此，我们提出两种替代方案，仅依赖发射光谱来实现绝对原级光学纳米测温，无需改变激发波长。我们在 980 nm照明下，利用 $Y_2O_3$: $Yb^{3+}/Er^{3+}$ 纳米颗粒中 $Er^{3+}$离子的斯塔克子能级结构，展示了这两种方法，并全面分析了各自的优点和局限性。

# 2 结果

## 2.1 利用斯塔克子能级进行绝对原级测温的拟议方法

当 $Ln^{3+}$ 离子掺入晶体基质时，其简并的自旋—轨道多重态会分裂成间隔较小的斯塔克子能级，能级间隔通常约为 $10^2\,cm^{-1}$ [33]。电子激发至某一能级组后，电子会在皮秒至纳秒的时间尺度内，迅速在该能级组的斯塔克子能级之间（也可能在相邻能级组之间）热化；这一时间通常远短于其特征辐射寿命[34,35]。在给定温度范围内热力学上可及的能级称为热耦合（TC）能级。从激发态能级组的斯塔克子能级跃迁至较低能级组子能级的辐射跃迁，会产生由许多斯塔克—斯塔克谱线组成的发光带。在热平衡条件下，玻尔兹曼分布决定了两条热耦合斯塔克谱线之间的发光强度比（LIR）遵循单一指数函数[35]

$$R_{\mathrm{Stark}}(T) = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \quad , \qquad (1)$$

其中，$C$ 是一个常数，取决于两个发射 TC 子能级的辐射跃迁速率，而 $\Delta E$ 是它们的能量差。

为了实现一种基于斯塔克子能级间玻尔兹曼分布的绝对初级温度计，有必要独立于外部温度计，确定方程（1）中的 $\Delta E$和 $C$ 。通过分析发光光谱中各谱线的峰位，我们可以可靠地确定 $\Delta E$，其不确定度约为$0.5\,cm^{-1}$或更低[16],，具体取决于基质和/或用于记录光谱的光谱仪的分辨率。另一方面，使用光子计数设备（例如 CCD 相机）测量光谱时，参数 $C$ 可写为 $C = g_2A_{20}/g_1A_{10}$，其中 $g_2(g_1)$是较高（较低）能级 TC 子能级的简并度，而 $A_{20}$（$A_{10}$）是相应斯塔克-斯塔克跃迁[35,36]的辐射跃迁速率。由于若干原因，从第一性原理计算这些速率十分困难。例如，电偶极跃迁在 $4f$ 轨道之间因宇称禁阻而无法发生，因此辐射发射需要多个能级混合[37,38]。此外，局域晶场对能级和电偶极矩的影响各不相同[39]。虽然针对实际样品进行第一性原理计算颇具挑战性，但在下文中，我们将介绍两种基于 TC 能级热布居分布、用于获取参数 $C$的自参照实验策略。

为了建立自参照程序，我们首先需要假设粒子与加热/冷却元件直接热接触，其热传递速率 $Q$ 可以得到控制。速率 $Q$ 也可以用外部参数 $P$表示，例如电阻加热器或帕尔贴模块所耗散电功率的控制旋钮位置，前提是 $P$ 与 $Q$ 之间呈线性关系。热源会在复合系统（粒子 +周围环境）中产生温度梯度，具体取决于材料的热阻。粒子所在位置的确切温度未必能预先知晓，但在适当的温度范围内，它与速率 $Q$成正比（详细分析请参见补充信息（SI）材料的 S1 节）。换言之，粒子的温度 $T$随热传递速率 $Q$线性变化，因此也随控制参数 $P$ 线性变化，如下所示：

$$T = aP + T_0 \quad , \qquad (2)$$

其中 $a$表示控制旋钮调节粒子温度的效果，其大小由系统的热阻和边界条件决定。 $T_0$ 对应于控制系统关闭时温度计的平衡温度。当系统的有效热阻随温度变化时，也应在较小的目标温度范围内验证式（2）所示关系。我们指出，对于用于自参照校准的给定区域，我们的方法提案仅依赖于 $T$ 与 $P$ 之间存在线性关系，而不依赖于常数 $a$ 和 $T_0$的具体数值。

在本研究中，加热装置是一台闭循环低温恒温器，可调节施加于其内部电阻元件的电功率。

这会使低温制冷机腔室内的温度升高至液氦沸点（4.2 K）以上。由于在我们的实验中可以直接调节输送至电阻元件的电功率，因此可以使 $P \propto Q$，从而将 $P$ 与热传递速率关联起来。补充信息的 S2 节展示了 $P$ 与低温恒温器内部温度之间的线性关系；内部温度由独立的温度计测量（详见材料与方法部分）。鉴于式（2）成立，接下来我们将讨论，如何通过研究 $C$ 与 $R_{\mathrm{Stark}}$之间的关系，并在足够高的温度下进行测量（第 2.1.1 小节），以及利用最佳灵敏度区域的拐点（第 2.1.2 小节），来获得 $P$。

### 2.1.1 利用高温极限进行自参照校准

当热能远高于 TC 子能级之间的能量差（$k_{\mathrm{B}}T >> \Delta E$）时，两者的占据概率渐近趋于 50 %，可据此估算 $C$。在这种情况下，$\exp(-\Delta E/k_{\mathrm{B}}T) \approx 1$，因此 $R_{\mathrm{Stark}} \approx C = g_2 A_{20}/g_1 A_{10}$。

如果 $C$ 或 $\Delta E$ 在高温下变化不显著，就可以通过在足够高的温度下进行测量，实验外推得到 $R_{\mathrm{Stark}}(P)$的渐近极限，从而提取 $C$。具体做法是，在不同控制参数 $P$下测量一组光谱，得到一条 $R_{\mathrm{Stark}}(P)$ 曲线。虽然 $R_{\mathrm{Stark}}(P)$ 与 $P$ 之间的关系较为复杂，但通过取乘积 $P \ln R = P \ln C - \Delta E/k_{\mathrm{B}} \times P/(aP+T_0)$，可以得到更适合实验的关系。尽管这个表达式看起来过于复杂，但绘制 $P \ln R$ 相对于 $P$ 的图后，某一点处的斜率可写为

$$\frac{\mathrm{d}(P \cdot \ln R_{\mathrm{Stark}})}{\mathrm{d}P} = \ln C - \frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}}T}\frac{T_0}{T} \quad . \qquad (3)$$

也就是说，可以利用 $P \cdot \ln R_{\mathrm{Stark}}$ 在高温极限下的渐近斜率来提取$\ln C$。请注意，该曲线可以直接用实验数据表示，我们在任何步骤中都未提及样品的温度，也无需确定 $a$ 或 $T_0$。因此，即使系统的热阻可能随 $T$变化，我们的方案仍然有效，可用于提取 $C$，只要 $C$ 本身不随温度发生显著变化。线性化参数 $a$和 $T_0$ 会随校准平均设定温度而变化，但在粒子温度 $T$足够高时，它们对 $C$ 的估计没有显著影响。由于式（3）中与温度相关的项随 $T^{-2}$缩放，只要 $\Delta E/k_{\mathrm{B}} \ll T$ 和 $T_0 \ll T$，便可在相对较低的温度下获得线性斜率。还需注意，$T^{-2}$ 的依赖性表明，式（3）比仅使用$\ln R_{\mathrm{Stark}}$更快收敛到$\ln C$。

在高温范围进行测量可降低不准确度，但显然，基质的热稳定性限制了它在性质不发生变化（包括高温下可能发生相变）的情况下所能承受的最高温度。因此，TC 斯塔克子能级之间的能量差应足够小，以便在不显著改变基质的情况下达到“高温”极限。自然，这会限制最佳热响应范围[36]，，使这种自参照校准程序非常适用于低温范围内的温度计。从实际角度来看，在较高温度下，黑体辐射可能会造成干扰，可能需要适当扣除。斯塔克谱线会发生谱展宽，因而可能不再那么容易分离。干扰带也可能被热激活，从而干扰 $R_{\mathrm{Stark}}$测量[30]。

为展示这一策略，我们将 $Y_2O_3$: (1.5%) $Yb^{3+}$ / (0.5%) $Er^{3+}$ 纳米颗粒置于加热 / 冷却装置（低温恒温器）中。使用 980 纳米激光照射样品，并收集其近红外区域约 1550 纳米处的发光（参见“材料与方法”部分）。该发光带对应于 $Er^{3+}$ 离子的 $^4I_{13/2}$ 能级组斯塔克子能级与基态多重态（$^4I_{15/2}$）[15]的斯塔克子能级之间的跃迁。具体而言，我们使用了 $^4I_{13/2}$最低的两个斯塔克子能级的发光，它们分别标记为 $Y_1$ 和 $Y_2$[40]。在 20 K 时，这两个子能级仅相隔 33.08 ± 0.05 $cm^{-1}$ （见补充信息 S3 节），因此最佳温度测量窗口为 14–24 K[36]。简化的能级结构

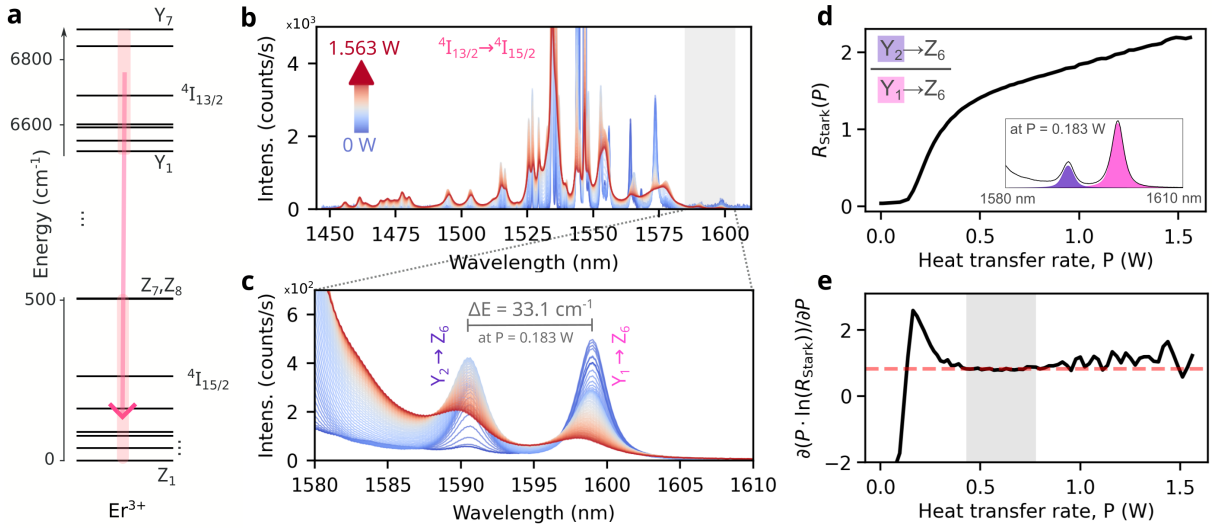



**图 1 a**：$Y_2O_3$ 基质中$Er^{3+}$ 离子的简化能级图。箭头和阴影区域表示从 $^4I_{13/2}$ 的所有斯塔克子能级到 $^4I_{15/2}$ 各子能级的自发辐射跃迁。**b**：电子跃迁产生的发光光谱随热传递速率 $P$ 的变化。为便于阅读，对Y轴范围进行了限制。**c**：选作测温探针的两条特定斯塔克-斯塔克谱线（$Y_1 \rightarrow Z_6$ 和 $Y_2 \rightarrow Z_6$）的 $P$ 扫描。根据S3节所述方法，在任意 $P$ 点测量了谱线的能量中心。**d**：在冷却/加热装置（低温恒温器）的完整工作范围内，测得的 $R_{\mathrm{Stark}}$ 随 $P$ 的变化。插图显示了任意 $P$ 点处的光谱，以及用于计算 $R_{\mathrm{Stark}}$ 的斯塔克谱线Voigt拟合。**e**：实验曲线 $P \cdot \ln R_{\mathrm{Stark}}$ 的导数，显示其在高温极限下的线性关系。阴影区域表示用于计算各点平均值的范围（红色虚线）。

$^4I_{13/2}$ 能级组的结构如图1**a**所示。图1**b** 展示了在 980 纳米激光激发后观测到的发光光谱，热传递速率从 0 到 1.563 W（该装置可提供的最大值）不等。这一功率范围对应的内部温度变化为 4.4 K 至 350.0 K。

我们选择了位于1585至1605 nm之间的斯塔克谱线对 $Y_1 \rightarrow Z_6$ 和 $Y_2 \rightarrow Z_6$，，因为它们与相邻峰分离良好（图1**c**）。这种光谱隔离有助于明确跃迁归属并可靠地进行沃伊特线型拟合（解卷积过程的详细信息见补充信息第 S3 节）。此外，该波长范围位于通信L波段，也处于适用于生物组织的近红外III光学窗口内，因此对多种应用都可能十分重要。

在图 1**d** 中，我们展示了 $R_{\mathrm{Stark}}(P)$ 曲线，该曲线覆盖了加热系统所允许的整个工作范围。根据公式（3），我们可以通过渐近极限下 $\ln C$ 对 $P \cdot \ln R_{\mathrm{Stark}}$ 与 $P$ 的关系曲线的斜率确定 $P \rightarrow \infty$。图 1**e** 展示了其一阶导数，即 $P \cdot \ln R_{\mathrm{Stark}}$ 对 $P$ 的导数；可以看出，当 $P \rightarrow \infty$ 时，该曲线近似为一条直线。为提取 $\ln C$，我们对图 1**e** 中 $P = 0.43$ W 至 $P = 0.78$ W（阴影区域）之间的 22 个数据点取平均值；在此区间，$R_{\mathrm{Stark}}$ 具有合理的信噪比。因此，我们得到 $C = 2.3 \pm 0.1$。当 $P$ 值较高时，发光谱线的整体强度会降低，而线宽会增加，导致光谱分离困难，从而增加不确定性。我们注意到，当 $P > 0.78$ W 时，曲线导数略有增加，这很可能是由于光谱分离质量较差所致。不确定性根据拟合的常规误差传播方法计算得出（见补充信息 S5 节）。该数值与温度依赖性验证所得结果一致（图 S4**b**）。

通过测量 $R_{\mathrm{Stark}}$ 和 $\Delta E$ 针对给定光谱，并考虑 $C = 2.3 \pm 0.1$，即可获得 $T$，其由式（1）求得。在图2**a**中，我们展示了测得的热力学温度与标称温度，这些温度由

借助独立探头（低温恒温器内部温度计）进行验证。右侧坐标轴显示采用上述方法测得的温度与低温恒温器参考温度之间的差值。这代表了我们温度计的准确度，因为低温恒温器制造商保证的准确度为 $\pm$ 10mK（约30 K附近）[41]。我们的光学温度计在其最佳窗口内的温度下显示出最高准确度为 $\pm$ 0.5 K。在图2**b** 中，我们展示了相对灵敏度 $S_r\,(T) = R^{-1}\partial R/\partial T$ 以及热不确定度 $\sigma_T\,(T)$（分辨率），其根据不确定度传播计算得出（见补充信息第S5节）。 $S_r\,(T)$ 和 $\sigma_T\,(T)$ 是比较不同类型温度计的合适参数。在最佳窗口内，热分辨率为 ±0.5 K，相对灵敏度介于25% $K^{-1}$ 与10%$K^{-1}$之间，这是低温范围内温度的典型值。对于更高温度， $\sigma_T$ 会增大，因为它随 $S_r^{-1}$ 成比例变化。对于更低温度， $\sigma_T$ 也会增大，因为发光信号的信噪比下降。

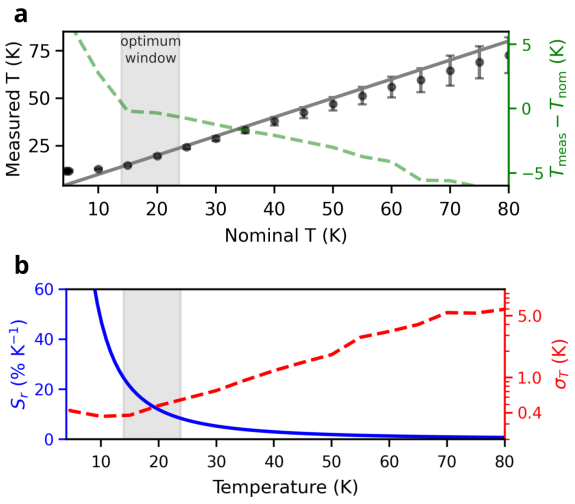



**图 2 a**：所提出的光学温度计的温度测量值（测得的 T）与低温恒温器内部高分辨率参考值（标称 T）的比较。实线表示函数 $y = x$。右侧 y 轴显示这两个量之间的差值。**b**：光学纳米温度计的表征结果，显示相对灵敏度（$S_r$）和热不确定度（$\sigma_T$）。

### 2.1.2 使用 LIR曲线拐点进行自参照校准

函数 $R_{\mathrm{Stark}}(T)$ [式（1）] 在 $T_{\mathrm{infl}} = \Delta E/2k_{\mathrm{B}}$处出现拐点，该点对应于绝对灵敏度 $S_a = \partial R_{\mathrm{Stark}}/\partial T$ 达到最大值的温度。这是最佳温度测量窗口 $[\Delta E/(2+\sqrt{2})k_{\mathrm{B}},\ \ \Delta E/2k_{\mathrm{B}}]$的上限。[36]

类似地，函数 $R_{\mathrm{Stark}}(P)$ 也将在 $P_{\mathrm{infl}} = (T_{\mathrm{infl}} - T_0)/a$处出现拐点。这是因为 $\partial^2 R/\partial P^2 = a^2 \cdot \partial^2 R/\partial T^2$。通过获取一组覆盖 $P$值范围且处于 $P_{\mathrm{infl}}$附近的光谱，可以确定拐点 $R_{\mathrm{Stark}}(P_{\mathrm{infl}})$。在此处， $T = T_{\mathrm{infl}}$，从而可以将式（1）反演，以确定 $C$ 为$C = R_{\mathrm{Stark}}(P_{\mathrm{infl}}) \cdot \mathrm{e}^2$。该方法要求线性 $T(P)$关系在 $P_{\mathrm{infl}}$附近的适当范围内保持有效。值得注意的是，无需知晓$a$和 $T_0$，因为校准参数 $C$ 仅取决于确定 $R_{\mathrm{Stark}}(P_{\mathrm{infl}})$。

例如，可以通过对实验数据关于 $P$进行二阶微分来确定该点。一种常用技术是 Savitzky–Golay 滤波[42]，，它使用线性最小二乘法，以低阶多项式拟合局部数据点子集，并通过卷积应用拟合结果。随后对各个多项式分别求导。增加数据点数量可以改善平滑效果，但也会引入偏差，可能使表观拐点偏离 $P_{\mathrm{infl}}$ [43]。

此外，由于 $S_a$ 曲线的半峰全宽随 $\Delta E$线性变化，确定其最大值时的不确定性也会相应增加。因此，在较高温度（高 $\Delta E$）下达到最佳工作状态的温度计，其准确度会较低。

我们通过实验验证了使用 Savitzky-Golay 微分法确定两个独立 TC 斯塔克子能级对拐点的可行性：i) 来自$_1$ $E_2$ 和 $E^4S_{3/2}$ 能级组的子能级，在绿色光谱范围内产生发射线[16]；以及 ii) 来自 $_1$ $Y_2$ 和 $Y\ ^4I_{13/2}$ 能级组的子能级，在近红外光谱范围内产生发射线[15]。$E_1$ 和 $E_2$ 子能级跃迁至基态产生的发光谱线见图 3，而 $Y_1$ 和 $Y_2$ 的发光谱线已在图 1**b**中给出。补充信息的 S4 节展示了绿色光谱带的温度依赖性表征。具体而言，

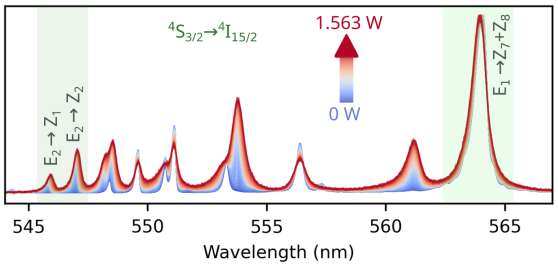



**图3** 热传递速率 $P$变化时，跃迁 $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 产生的发光光谱扫描结果。为便于展示，计数值已按 564 nm 处的最大峰值归一化。室温下，最大峰的计数率为 80 counts/s。阴影光谱区域标出了用于绝对温度测量的谱线。

$E_1$ 与 $E_2$ 之间的能量差在 50 K 时为 $\Delta E_{E_1E_2}=86.6\pm0.2\ \mathrm{cm}^{-1}$，因此最佳温度测量窗口为 36–62 K[36]。

图4a展示了 $E_1$ 和 $E_2$ 在$P_{\mathrm{infl}}$附近的 $R_{\mathrm{Stark}}(P)$，图4b则给出了其一阶和二阶导数。实验曲线的导数采用二阶萨维茨基-戈莱滤波器计算，每个子集包含 40 个点。在 $P_{\mathrm{infl}}$附近共采集了 100 条光谱。该曲线在 $P_{\mathrm{infl}}=0.309\pm0.001$ W 处呈现拐点。随后，我们测量$R_{\mathrm{Stark}}(P_{\mathrm{infl}})=0.0353\pm0.002$，得到 $C=0.261\pm0.015$，与图 S7b 中独立测定的数值一致（参见补充信息的 S4 节）。通过测量给定光谱的 $R_{\mathrm{Stark}}$ 和 $\Delta E$，并考虑 $C=0.261\pm0.015$，即可获得由公式（1）计算 $T$ 所需的全部参数。图4c展示了测得的温度与标称温度的对比。在最佳范围内，两者吻合极佳，温度准确度优于 0.5 K。图4d展示了基于误差传播计算得到的相对灵敏度和温度不确定度（补充信息的 S5 节）。最小不确定度为 0.7 K，而最佳窗口内的相对灵敏度最高可达 9.0 % $\mathrm{K}^{-1}$。

图4**e-h** 给出了由 $^4I_{13/2}$ 能级组的$Y_1$ 和$Y_2$ 斯塔克子能级获得的$R_{\mathrm{Stark}}(P)$ 的类似结果。我们在 $P_{\mathrm{infl}}$附近获得了17条光谱。二阶Savitzky-Golay滤波器每个子集使用6个点。在此情况下，我们得到 $P_{\mathrm{infl}}=0.181\pm0.001$ W和 $C=2.27\pm0.06$，与先前校准方法所得结果（$C=2.3\pm0.1$）一致，也与图 S4b中通过温度相关验证所确定的结果一致。同样，我们在最佳窗口内观察到优于0.5 K的准确度，最小不确定度为 0.4 K。最佳窗口内的最大相对灵敏度为25 % $\mathrm{K}^{-1}$。

## 3 讨论

我们展示了利用稀土掺杂固体中的单个斯塔克子能级进行稳健的绝对一级光学纳米测温测量。我们开发了两种相互独立的自参照校准方法，无需依赖外部测温探针即可确定热力学温度：1）利用 $P\cdot\ln R_{\mathrm{Stark}}(P)$ 曲线的高温极限，从而在低温区间实现最优的绝对测温；2）确定 $R_{\mathrm{Stark}}(T)$ 曲线的拐点，该点出现在 $T_{\mathrm{infl}}=\Delta E/2k_{\mathrm{B}}$。为验证这两种方法，我们使用了 $Yb^{3+}$,$Er^{3+}$共掺杂氧化钇（$Y_2O_3$）纳米颗粒，其斯塔克谱线分辨清晰。精确设计基质对于确保足够大的斯塔克分裂和较窄的谱线宽度至关重要。具体而言，选择氧化钇（$Y_2O_3$）作为基质，可观测到线宽为 0.8 nm 的斯塔克-斯塔克跃迁，从而能够清晰地对单条谱线进行光谱分辨、识别和积分[16,44]。

研究考察了两对相互独立的斯塔克子能级：来自 $^4S_{3/2}$ 能级组的 $E_1/E_2$，以及来自 $^4I_{13/2}$ 能级组的 $Y_1/Y_2$。前一对子能级产生绿色发光，并能够在 36–62 K 的最佳温度范围内实现准确度为 0.5 K 的绝对测温；后一对子能级则发射近红外光，并在 14–24 K 范围内达到 0.5 K 的准确度。尽管绿色光更易于检测，但近红外光更适合用于生物样品的研究。无论如何，只要所选子能级的谱线在光谱上能够分辨，且热化动力学遵循玻尔兹曼统计，就可以选择其他斯塔克子能级对。这使得系统能够在不同温度范围内运行，包括可能接近室温的范围。

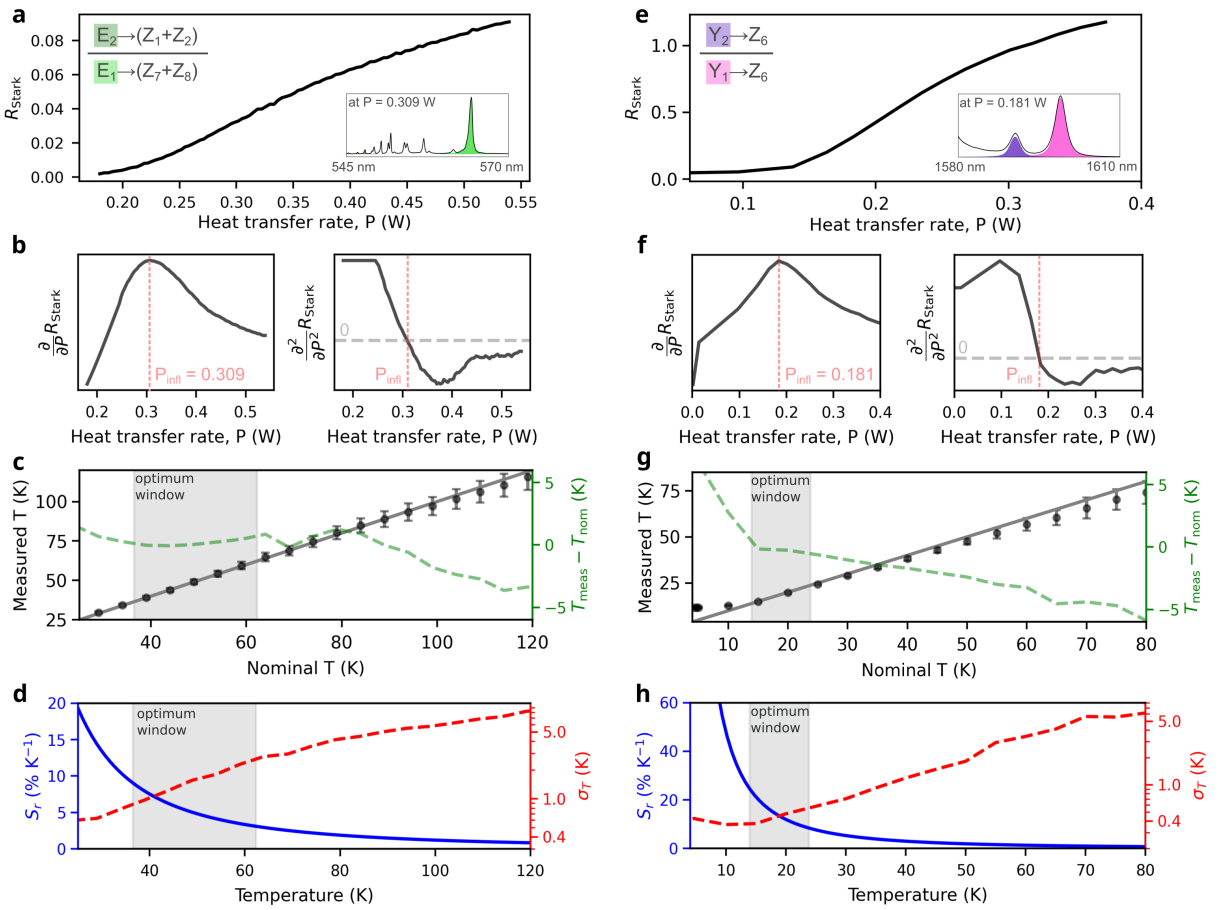



**图4** 通过拐点法实现自参照。左图使用 $^4S_{3/2}$ 的$E_1$ 和$E_2$ 斯塔克子能级，右图使用 $^4I_{13/2}$的$Y_1$ 和$Y_2$ 斯塔克子能级。**a** 和**e**：$R_{\mathrm{Stark}}$ 曲线随外部控制参数的变化。插图显示了 $P_{\mathrm{infl}}$ 处的光谱，以及所用斯塔克谱线的Voigt拟合。**b** 和**f**：展示使用Savitzky-Golay算法对相应实验曲线求得的一阶和二阶导数。二阶导数图中的水平虚线标示其为零的位置。**c** 和**g**：比较通过发光光谱测得的温度（测量T）与低温恒温器内部参考值（标称T）。实线表示函数$y = x$。右侧纵轴显示这两个量之间的差值。**d** 和**h**：表征光学纳米温度计的相对灵敏度和热不确定度。

本工作的一个核心假设是，式（1）在适当的温度窗口内仍然有效。这意味着需要满足以下条件：1） $\Delta E$ 和 $C$ 与温度无关；2）没有其他光物理过程实质性地与电子–声子热化竞争；3）激发功率足够低，从而避免不可忽略的自加热。关于条件 1）：$Ln^{3+}$体系的辐射衰减速率已知会表现出轻微的温度依赖性，但在大多数情况下，这种变化可以忽略[36,45]，，因此允许将 $C$ 近似为视为与温度无关。同样，基质构象随温度发生变化，也可能改变斯塔克分裂结构，进而改变 $\Delta E$。在补充信息中，我们给出了 $\Delta E$ 与 $T$ 的测量结果，显示其变化幅度约为$3 \times 10^{-3}$ $\mathrm{cm}^{-1}$/K；因此，根据绝对温度计所需的准确度， $\Delta E$ 也可视为与温度无关。关于条件2）和3）：交叉弛豫或激发态吸收等竞争性光物理过程会改变LIR与 $T$ 曲线，使其偏离简单的

方程（1）中的指数关系[35]。同样，在激光功率固定时，自加热在较低温度下更为显著，也会使 $R_{\mathrm{Stark}}$ 偏离方程（1。为避免这些伪影，我们在化学组装过程中仔细控制了合成路线、掺杂浓度和纳米颗粒尺寸[16], ，并控制了实验中的激发功率密度。对 $R_{\mathrm{Stark}}$进行的受控温度依赖测量结果见补充信息的S3和S4节，这些结果确保 $R_{\mathrm{Stark}}$ 在较宽的温度范围内遵循简单的玻尔兹曼分布，且具有正确的 $C$ 和 $\Delta E$ 参数。

单颗粒测量已用于相对原级纳米测温[22,30,44], ，但研究表明，即使来自同一批次，不同粒子的校准参数也可能略有差异[22,26,27]。因此，将本研究开发的方法用于单个纳米颗粒，例如，无需用外部探针干扰其行为，即可测定纳米或微米尺度的局部热力学温度；这在存在多个热源或热沉的环境中尤其适用，例如体内 生物样品。举例而言，无接触绝对纳米温度计可用于消除多种伪影，或有助于弥合单细胞测温中的 $10^5$ 差距[46,47]。此外，由于稀土离子在单离子层面与局部环境发生热化，单离子测温或可为使用量子发射体进行绝对温度测量提供一条途径。单量子比特温度计利用量子相干性和纠缠时，还能进一步提高精密度[48]。这些能力为量子测温和量子热力学研究开辟了新机遇，例如探究纳米尺度亚开尔文电子电路中的热输运和耗散[49,50]。

值得一提的是，本工作所发展的方法并不适用于使用完整的能级组间强度带来计算LIR（$R_{\mathrm{manifold}}$）的情形，因为支配玻尔兹曼方程的能量差 [式（1）]应被视为一个有效值，它不仅取决于$Ln^{3+}$ 离子的能级结构，还取决于构成发光带的各谱线的所有辐射衰减速率[35]。该有效能量差不同于重心能量差[16]„ 这意味着若不事先进行温度校准，便无法仅从发光光谱中将其提取出来。

# 4 材料与方法

## 4.1 实验细节

我们采用了 $Y_2O_3$: $Yb^{3+}$(1.5 mol%) / $Er^{3+}$ (0.5 mol%) 纳米颗粒粉末样品，平均直径为 80 nm。样品的形貌和 X射线衍射图等表征细节见参考文献 [16]。

将干燥粉末压入铜样品架，并安装在闭循环低温恒温器（Cryostation® s50，Montana Instru- ments）内。内部温度传感器（Cernox® CX-1070，Lake Shore Cryotronics）用作比较参考。制造商的校准曲线显示，在 10 K 时典型准确度为 ±6mK，在 300 K 时为 ±48mK[41]。根据内部探头的读数，通过调节热传递速率（输入功率），可将低温恒温器内部温度从 4.4 K 调节至 350.0 K。

样品由发射波长为980 纳米、重复频率为80 MHz、光谱脉冲宽度为7 nm的飞秒激光源激发。光激发辐照度为2.0 kW/cm$^2$。$Yb^{3+}$离子作为敏化剂，所观测到的发光光谱源于$Er^{3+}$ 离子的电子跃迁[22]。我们对绿色和近红外光谱区均进行了测量。绿色发光光谱源于经由众所周知的Yb $^{3+}$ →$Er^{3+}$ 双光子能量传递机制[22],的上转换过程，而近红外发射主要源于单光子能量传递过程[15]之后从 $^4I_{11/2}$ 到 $^4I_{13/2}$的非辐射弛豫。发射光采用置于低温恒温器内的透镜以反射几何收集。所得发射光被导向配备高分辨率光栅（1800线/mm）的光谱仪，并由制冷CCD相机探测。绿色光谱和近红外光谱的积分时间分别为60 s和20 s。更多实验细节（包括实验装置示意图）可见本课题组先前工作，参考文献 [16]。

**数据可用性**。 支持本研究结果的数据可应合理请求向通讯作者获取。

**补充信息**。补充信息中展示了该材料在绿色和近红外光谱范围内的发光光谱随温度的变化。文中还详细分析了温度与加热装置功率输入之间的线性关系，并讨论了本研究所用方法的准确度与精密度。

**致谢**。A. R. Pessoa、J. A. O. Galindo 和 A. M. Amaral 感谢 FINEP（MCTI/FINEP/FNDCT 专题中心 2023 年征集项目，资助编号 1020/24）。L. F. dos Santos 感谢 FAPESP（资助编号：2020/04157-5 和 2023/03092-5）。R. R. Gonçalves 感谢 CNPq（资助编号：303110/2019-8 和 306191/2023-7）以及 FAPESP（资助编号：2021/08111-2）。L. de S. Menezes 和 T. Possmayer 感谢德国慕尼黑路德维希-马克西米利安大学纳米科学中心（CeNS）以及巴伐利亚量子通信与成像应用促进计划（EQAP）的支持。我们感谢巴西国家科学技术研究所（INCTs）、INCT-INFO（国家光子学研究所）以及 INCT LumiNanoTec「发光技术：集成传感器、标记物与纳米器件」的支持。

**CRediT 作者贡献声明**。A. R. PESSOA：概念构思、正式分析、撰写——初稿；T. POSSMAYER：调查研究、正式分析、撰写——初稿；J. A. O. GALINDO：正式分析、撰写——审阅与编辑；L. F. dos SANTOS：资源提供、撰写——审阅与编辑；R.R. GONÇALVES：资源提供、撰写——审阅与编辑；L. de S. MENEZES：监督、项目管理、撰写——审阅与编辑；A. M. AMARAL：概念构思、项目管理、撰写——审阅与编辑。

**利益冲突声明**。 作者声明不存在利益冲突。

# 参考文献

[1]国际计量局（BIPM）。开尔文定义的实用实现（2019d）。实用实现，国际计量局（2019年）。网址 h t t ps://www.bipm.org/en/publications/mises-en-pratique。（访问日期：2025年9月25日）。[2] Moldover,M.R.等。声学气体温度测量。*Metrologia* **51**，R1（2014）。网址 https://doi.org/10.1088/0026-1394/51/1/R1。

[3]Benz, S. P. 等。利用约翰逊噪声测温法实现开尔文的实际定义。*Metrologia* **61**, 022001（2024年）。网址：https://doi.org/10.1088/1681-7575/ad2273。

[4]Hartmann, J., Anhalt, K., Taubert, R. D. & Hollandt, J. MeP-K 的绝对辐射测量：辐照度测量法。*Int. J. Thermophys.* **32**, 1707–1718（2011）。网址：https://doi.org/10.1007/s10765-011-1018-7。

[5]Yang, Y., Soto, M. A. & Thévenaz, L. 基于气体中的布里渊散射实现绝对测温。*Light Sci. Appl.* **15**, 69（2026年）。网址 https://doi.org/10.1038/s41377-025-02168-3。

[6] Brites, C.D. S. 等。纳米尺度测温。*Nanoscale* **4**, 4799–4829（2012年）。网址 https://doi.org/10.1039/C2NR30663H。

[7] Đačanin Far,L. & Dramićanin,M.D. 纳米颗粒的发光测温：综述。*Nanomaterials* **13**（2023年）。网址https://doi.org/10.3390/nano13212904。

[8] Haupt, F.,Imamoglu, A. &Kroner, M. 单个量子点作为毫开尔文温度下的光学温度计。*Phys. Rev. Appl.***2**, 024001（2014年）。网址 https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.2.024001。

[9] Kalaparthi,V.等 超亮荧光纳米温度计。*Nanoscale Adv.* **3**,5090– 5101 (2021). 网址 https://doi.org/10.1039/D1NA00449B。

[10] Neumann,P.等 利用金刚石中的单个缺陷进行高精密度纳米尺度温度传感。《纳米快报》**13**, 2738–2742 (2013). 网址 https://doi.org/10.1021/nl401216y。

[11]Bradac, C., Lim, S. F., Chang, H.-C. & Aharonovich, I. 光学纳米尺度测温：从基本机制到新兴实际应用。《先进光学材料》**8**, 2000183（2020）。网址 https://doi.org/10.1002/adom.202000183。

[12]Zhang, B., Guo, X., Zhang, Z., Fu, Z. & Zheng, H. 稀土掺杂纳米粒子发光测温：现状与挑战。《*Journal of Luminescence*》**250**, 119110（2022）。网址 https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119110。

[13] Dong, H., Sun, L.-D. & Yan, C.-H. 单颗粒的上转换发射研究。《今日纳米》**35**，100956（2020）。网址https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100956。

[14]Boldyrev, K. N., Diab, M., Klimin, S. A. 和 Popova, M. N. 基于 $LiYF_4:Er^{3+}$ 的近红外发光低温温度计量。《发光学杂志》**271**, 120591（2024年）。网址：https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120591。

[15] Boldyrev, K. N., Diab, M., Khaidukov, N. M. 和 Popova, M. N. 一种基于 $K_2YF_5:Er^{3+}$的发光低温温度计。《光谱学》**132**, 216–222（2024年）。网址：https://doi.org/10.1134/S0030400X24030032。

[16] Possmayer,T. 等 利用 Er 中的斯塔克子能级进行低温玻尔兹曼测温$^{3+}$/Yb$^{3+}$共掺杂氧化钇纳米颗粒。*ACS Appl. Mater. Interfaces* **18**, 7249–7257 (2026年)。网址 https://doi.org/10.1021/acsami.5c21528。[17] Kulesza, D.、Zeler, J.、Suta, M. 和 Zych, E. 从深低温到极端高温：借助 Pr 激活的 $Ca^{3+}$-活化 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ 和 $Ca_3Sc_2Ge_3O_{12}$ 石榴石实现单离子发光测温。《化学材料》**37**, 7778–7792 (2025)。网址 https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5c01216。

[18]Yu, D. 等 一枚离子，尽收囊中：利用 Gd 在宽温度范围内实现靶向高精密度玻尔兹曼测温 $^{3+}$。*LightSci. Appl.* **10**, 236 (2021)。网址 https://doi.org/10.1038/s41377-021-00677-5。

[19]Runowski, M. 等。可在极高温度下工作的发光纳米温度计——利用上转换纳米颗粒（$Yb^{3+}$/$Tm^{3+}$）感测高达 1000 K 的温度。《美国化学会应用材料与界面》**12**, 43933–43941（2020年）。网址：https://doi.org/10.1021/acsami.0c13011。

[20]Hernández-Rodríguez, M. A. 等基于 Er 的 1000 K 光学比率测温计$^{3+}$ 在钇镓石榴石中的发光。《*J. Alloys Compd.*》**886**,161188 (2021).URL https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161188。

[21] Suta, M. 是什么让 $\beta$-$NaYF_4:Er^{3+}$,Yb$^{3+}$成为如此成功的发光温度计？*Nanoscale* **17**, 7091–7099(2025). URLhttp://doi.org/10.1039/D4NR04392H。

[22] Gonçalves,I.M. 等声子辅助的近红外到可见光上转换，发生于单个 $\beta$-$NaYF_4$与 Er 共掺杂的微晶$^{3+}$ 和 Yb$^{3+}$用于微区测温应用：实验与理论。《*J. Lumin.*》**231**,117801(2021). U RLhttps://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117801。

[23]Balabhadra, S., Debasu, M. L., Brites, C. D. S., Ferreira, R. A. S. & Carlos, L. D. 在不同介质中用作初级温度计的上转换纳米颗粒。《*Journal of Physical Chemistry C*》**121**,13962–13968(2017). URLhttps://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04827。

[24]Martins, J. C., Brites, C. D. S., Neto, A.N.C., Ferreira, R.A. S.&Carlos, L.D.发光初级测温计概述，105–152（Springer International Publishing, Cham, 2023）。网址：https://doi.org/10.1007/978-3-031-28516-5_3。[25] Alencar,M.A. R.C.,Maciel,G.S.,Araújo,C.B.de & Patra, A. Er$^{3+}$掺杂 $BaTiO_3$

用于测温的纳米晶体：纳米环境对基于荧光的温度传感器灵敏度的影响。应用物理快报 **84**，4753–4755（2004）。网址：https://doi.org/10.1063/1.1760882。

[26]Galindo, J. A. O.、Pessoa, A. R.、Amaral, A. M. 和 Menezes, L. de S. 周围介质对单个 $Yb^{3+}$/$Er^{3+}$ 共掺杂氧化钇纳米晶体基于发光的测温性质的影响。*Nanoscale Adv.* **3**，6231–6241（2021）。URLhttps://doi.org/10.1039/D1NA00466B。

[27]Galindo, J. A. O. 等。更正：周围介质对单个 $Yb^{3+}/Er^{3+}$ 共掺杂氧化钇纳米晶体基于发光的测温性质的影响。*NanoscaleAdv.* **3**，7007–7007（2021）。URLhttp://doi.org/10.1039/D1NA90104D。

[28] Vonk, S. J. W.、van Swieten, T. P.、Cocina, A. 和 Rabouw, F. T. 比率型发光纳米测温中的光子学伪影。《纳米快报》 **23**，6560–6566（2023）。URLhttps://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c01602。

[29] Stopikowska, N. 等 激发与探测几何对光学温度读数的影响——发光测温中的再吸收效应。 材料化学杂志*C***11**, 9620–9627 (2023)。网址 http://doi.org/10.1039/D3TC01684F。

[30] Pessoa, A. R. 等 由非热耦合发射带引起的校正及其对 $Y_2O_3$:$Yb^{3+}$ /$Er^{3+}$ 单粒子温度计性能的影响。 《*Journal of Physical Chemistry C*》 **127**, 9673–9680（2023）。网址 https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00522。

[31]Rühl, P. 等 关于 Er 热测量伪影的说明$^{3+}$ 发光带干扰。 《*Journal of Luminescence*》 **232**, 117860（2021）。网址 https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117860。

[32]Souza, A. S. 等 高灵敏度$Eu^{3+}$基于激发态吸收且具有可预测校准的比率型温度计。*Nanoscale* **8**，5327–5333（2016）。URLhttps://doi.org/10.1039/C6NR00158K.

[33] Bünzli, J.-C. G. 与Eliseeva, S. V. 载于 镧系元素光物理学基础 （编 Hänninen, P. 与 Härmä, H.）镧系元素发光，第7卷1–45（Springer Berlin Heidelberg，柏林，海德堡，2010）。URL https://doi.org/10.1007/4243_2010_3。丛书名称：Springer荧光系列。

[34] Meltzer, R. 等 基质对嵌入基质中的稀土掺杂纳米粒子辐射寿命的影响。 《*Journal of Luminescence*》**94-95**, 217–220（2001）。网址 https://doi.org/10.1016/S0022-2313(01)00281-2。

[35] Pessoa, A. R., Menezes, L. de S. 和 Amaral, A. M. 探讨 Ln 离子的玻尔兹曼发光测温中理论与实验之间的差异。 $^{3+}$ 离子。 《*Journal of Physical Chemistry C*》 **129**, 11143–11154（2025）。网址 https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c01864。

[36] Suta, M. 和 Meijerink, A. 比率型单离子发光温度计的理论框架——优化性能的热力学与动力学指南。 《*Advanced Theory and Simulations*》**3**, 2000176（2020）。网址 https://doi.org/10.1002/adts.202000176。

[37]Walsh, B. M. Di Bartolo, B. & Forte, O.（编） *Judd-Ofelt*理论：原理与实践。（编者：Di Bartolo, B. & Forte, O.）激光与传感光谱学进展，403–433（Springer Netherlands，多德雷赫特，2006）。网址 https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21。

[38]Hovhannesyan, G., Boudon, V. & Lepers, M. 固体中三价镧系离子的跃迁强度：拓展 Judd-Ofelt理论。《*Journal of Luminescence*》**241**，118456（2022）。网址 https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118456。

[39] Hehlen, M. P., Brik, M. G. & Krämer, K. W. Judd–Ofelt 理论 50 周年：从实验研究者视角看其形式体系及应用。 《*Journal of Luminescence*》 **136**, 221– 239（2013）。网址 https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.035。

[40] Gruber,J. B. 等 多晶 $Y^{3+}(4f^{11})$ 中 $C_2$ 和 $C_{3i}$ 位点处 Er 光学跃迁的建模$_2O_3$。 应用物理学杂志**104**, 023101（2008）。网址 https://doi.org/10.1063/1.2955445。

[41] Lake Shore Cryotronics, I. 附录D：传感器校准精度。技术报告，Lake Shore Cryotronics, Inc.（2024年）。
U
R
L
h
t
t
ps://
www.lakeshore.com/docs/default-source/product-downloads/literature/lstc_appendixd_l.pdf?sfvrsn=6b9ac223_7。手册，《温度传感器校准与测量系统》附录D（访问日期：2025年11月15日）。

[42] Savitzky, A. 与 Golay, M. J. E. 采用简化最小二乘法对数据进行平滑和微分。《分析化学》**36**，1627–1639（1964）。URL https://doi.org/10.1021/ac60214a047。

[43] Press, W. H. 与 Teukolsky, S. A. Savitzky-Golay平滑滤波器。《计算物理学》**4**，669–672（1990）。URL https://doi.org/10.1063/1.4822961。

[44] Galvão, R., dos Santos, L. F., de O. Lima, K., Gonçalves, R. R.和Menezes, L. de S. 单一$Er^{3+}$/$Yb^{3+}$共掺杂氧化钇纳米晶体用于温度传感：实验表征与理论建模。《*Journal of Physical Chemistry C*》**125**，14807–14817（2021年）。网址https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03058。

[45]Ćirić, A., Stojadinović, S.和Dramićanin, M. D. 对$Y_2O_3$:$Eu^{3+}$ 和$YVO_4$:$Eu^{3+}$的温度与浓度依赖Judd-Ofelt分析。《*Physica B*：凝聚态物质》**579**，411891（2020年）。网址 https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411891。

[46]Sotoma, S. 等 使用加热器-温度计混合型金刚石纳米传感器原位测量细胞内热导率。《科学进展》**7**,eabd7888 (2021). 网址：https://doi.org/10.1126/sciadv.abd7888。

[47] Suzuki, M. 和 Plakhotnik, T. 细胞内温度的挑战。《生物物理学评论》 **12**, 593–600 (2020). 网址 https://doi.org/10.1007/s12551-020-00683-8。

[48] Jevtic, S., Newman, D., Rudolph, T. 和 Stace, T. M. 单量子比特测温。《物理评论*A*》**91**, 012331 (2015). 网址 https://doi.org/10.1103/PhysRevA.91.012331。

[49]Pekola, J. P. 探索电子电路中的量子热力学。《自然·物理》**11**, 118–123（2015）。网址：https://doi.org/10.1038/nphys3169。

[50]Gasparinetti, S. 等。 用于超灵敏量热检测的快速电子测温。 *Phys. Rev.Appl.* **3**，014007（2015）。网址：https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.3.014007。

# 补充信息：利用稀土掺杂晶体的单个斯塔克子能级进行绝对初级纳米温度测量

Allison R.Pessoa[1]、2*、Thomas Possmayer[3], Jefferson A. O. Galindo[1], Luiz F. dos Santos[4], Rogéria R.Gonçalves[4], LeonardodeS. Menezes[3,1], AndersonM. Amaral[1]1物理学系，伯南布哥联邦大学，累西腓，50740-540，伯南布哥，巴西。[2]伯南布哥联邦教育、科学与技术学院，累西腓，50740-545，伯南布哥，巴西。[3]混合纳米系统讲席，物理学院，慕尼黑大学，慕尼黑，80539，巴伐利亚，德国。[4]化学系，里贝朗普雷图哲学、科学与文学学院，圣保罗大学，里贝朗普雷图，14040-900，圣保罗，巴西。

*通讯作者。电子邮箱：allison.pessoa@ufpe.br；

## 目录

**S1 粒子温度与热传递速率之间的关系 S2S2** $P$ **与低温恒温器内部温度之间的线性关系 S3S3 斯塔克谱线 Y 的表征** $_1 \rightarrow Z_6$ **与** $Y_2 \rightarrow Z_6$ **S3S4 斯塔克谱线 E 的表征** $_1 \rightarrow (Z_7 + Z_8)$ **与** $E_2 \rightarrow (Z_1 + Z_2)$ **S5S5 准确度与精密度 S6**

# S1 粒子温度与热传递速率之间的关系

如图 S1**a** 所示，加热/冷却元件与纳米粒子温度计之间的热界面可用图 S1**b** 所示的热路建模。热源以 $\dot{Q}$ 的速率传递热量。傅里叶热传导定律可类比于电路中的欧姆定律[1]：$\Delta T = R \cdot Q$，其中 $\Delta T$ 是空间中两点之间的温差。$\Delta T$ 是电压的对应量，而 $\dot{}$ 是电流的对应量。$Q$ 是材料本身或界面处的热阻。

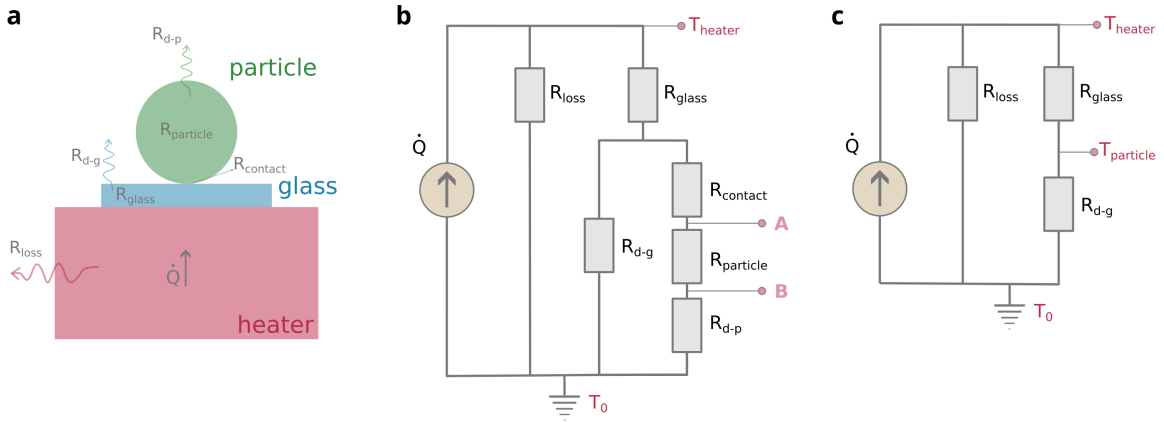



**图 S1 a**：加热器元件与纳米粒子温度计之间界面的示意图。**b**：对**a**中所示情况进行建模的热路。**c**：对**b** 中所示热路进行简化，以便更容易地从物理角度理解。

加热器通过热阻 $R_{\text{loss}}$ 向周围耗散功率，并通过等效热阻 $R_{\text{glass}} + R_{\text{d-g}}(R_{\text{contact}} + R_{\text{particle}} + R_{\text{d-p}})$ $/(R_{\text{d-g}} + R_{\text{contact}} + R_{\text{particle}} + R_{\text{d-p}})$向玻璃 + 粒子系统耗散功率。这里，$R_{\text{glass}}$ 是玻璃的热阻，$R_{\text{d-g}}$ 是表示玻璃通过其表面散热的热阻，$R_{\text{contact}}$ 是粒子与玻璃之间的热接触电阻，$R_{\text{particle}}$ 是纳米粒子的热阻，$R_{\text{d-p}}$ 是表示粒子散热的热阻。

由于粒子的尺寸处于纳米尺度，$R_{\text{particle}} \ll R_{\text{d-p}}$ (毕奥数较小[1])，因此可认为粒子内部的温度均匀。所以，图S1**b**中的 A 点或 B 点都可以代表粒子温度（$R_{\text{particle}} \to 0$）。此外，玻璃耗散的热量远大于粒子耗散的热量，这意味着 $R_{\text{d-g}} \ll R_{\text{d-p}}$且 $R_{\text{d-g}} \ll R_{\text{contact}}$。因此，我们可以将热路简化为图S1**c**所示的形式，这样做只是为了更容易从物理角度理解。在这种情况下，$T_{\text{ptc}}$ 可写为

$$T_{\text{ptc}} = T_0 + \frac{R_{\text{d-g}} \cdot R_{\text{loss}}}{R_{\text{glass}} + R_{\text{d-g}} + R_{\text{loss}}} \dot{Q} \,, \tag{S1}$$

因此表明，$T = aP + T_0$ 应当是描述我们实验系统的有效方案。$T_0$ 例如可以是室温；如果系统置于低温恒温器中（如本研究所示），则可以是氦沸点温度。值得注意的是，任何由热源或温度源与线性热电阻构成的配置都会得到相同的线性结果 $T = aP + T_0$，因为这是稳态下均匀材料的热方程 $\nabla^2 T = 0$ 所导致的基本结果，前提是我们考虑的温度范围合适，且热阻与温度无关。

即使热阻随温度变化，在给定温度点附近的适当范围内，线性关系仍应成立 $T_c$。利用诺顿等效电路，对于图S1**c**，可写为 $T_{\text{particle}} = T_0 + R_{eq}(T_{\text{particle}})Q$。对于 $T_c$附近的小幅温度变化，$T_{\text{particle}} = T_c + \delta T$、$Q = Q_c + \delta Q$ 和 $R_{eq} = R_c + R'\delta T$满足

$$\delta T = \frac{R_c \delta \dot{Q}}{1 - R'\dot{Q}} \quad . \tag{S2}$$

对于 $Q_c \gg \delta Q$,

$$\delta T = \frac{R_c \delta \dot{Q}}{1 - R'\dot{Q}_c} \quad . \tag{S3}$$

因此，只要热路元件的热力学性质（例如相变）没有突然变化，总体关系 $T = aP + T_0'$ 在校准温度 $T_c$ 附近的小范围内应当成立。此外，请注意，偏移温度$T_0' \neq T_0$ 通常是由热阻随温度变化所致，$R'$。

## S2 输入功率与低温恒温器内部温度之间的线性关系

低温恒温器可通过控制内部加热器的输入功率，使温度升高至氦沸点以上。正文中，我们假设在适当的温度范围内，输入功率与内部温度之间呈线性关系。图S2 展示了整个系统工作范围内的这一关系。

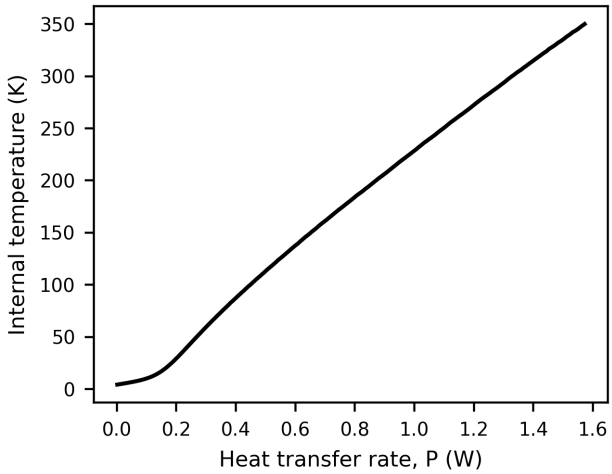



**Fig. S2** 测得的低温冷却器输入功率（能量传递速率）与其内部温度之间的关系。

## S3 斯塔克谱线 $Y_1 \rightarrow\rightarrow Z_6$ 和 $Y_2 \rightarrow \rightarrow Z_6$的表征

斯塔克子能级 $Y_1$ 和 $Y_2$ 属于 $Er^{3+}$ 离子的 $^4I_{13/2}$ 能级组，如主文稿图 **1a**所示。在绝对原级测温中，通过监测谱线 $Y_1 \rightarrow Z_6$ 和 $Y_2 \rightarrow Z_6$，将它们作为一对热耦合子能级；其中，$Z_6$ 是基态能级组（$^4I_{15/2}$）中的一个斯塔克子能级。

根据参考文献 [2]中详细介绍的步骤，使用沃伊特线型拟合从发光光谱中解卷积出所选的斯塔克谱线。部分重叠的发射线使用函数进行拟合

$$V(x;V_0,x_0,\sigma,\gamma)=V_0\int_{-\infty}^{\infty}G(x';\sigma)\,L(x-x';\gamma)\,\mathrm{d}x', \tag{S4}$$

其中 $G(x;\ x_0,\ \sigma)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right)$ 为高斯分量，$L(x;\ x_0,\ \gamma)=\frac{\gamma/\pi}{(x-x_0)^2+\gamma^2}$ 为洛伦兹分量。$V_0$、$x_0$、$\sigma$ 和 $\gamma$ 为拟合参数。

图 S3a 显示了感兴趣波长范围内的发光光谱，以及各个组成该光谱的 Voigt 线型。所有 Voigt 峰的总和构成拟合光谱。图 S3b 显示了拟合光谱的残差，在所考察的整个光谱范围内均小于 4%。由于跃迁 $Y_1 \rightarrow Z_6$ 和 $Y_2 \rightarrow Z_6$ 具有相同的终态（$Z_6$），它们的能量重心之差等于 $Y_1$ 和 $Y_2$ 能态之间的“真实”能量差（$\Delta E_{\mathrm{bary}}=\Delta E_{Y_1Y_2}$）。要计算 $\Delta E_{\mathrm{bary}}$，需先将光谱线从波长表示 $I(\lambda)$ 转换为能量表示 $I(E)$，然后按照参考文献 [3] 所述，通过 $E_{\mathrm{bary}}=\left(\int_{-\infty}^{\infty}E\cdot\tilde{I}(E)\mathrm{d}E\right)/\left(\int_{-\infty}^{\infty}\tilde{I}(E)\mathrm{d}E\right)$ 求得各个重心。图 S3c 显示了按照此方法测得的 $\Delta E_{Y_1Y_2}$ 随低温恒温器内部温度的变化情况，用于表征。随着温度升高，基质晶格膨胀，改变了 $Er^{3+}$ 离子所处的有效晶体场，进而使斯塔克子能级的能量发生偏移。

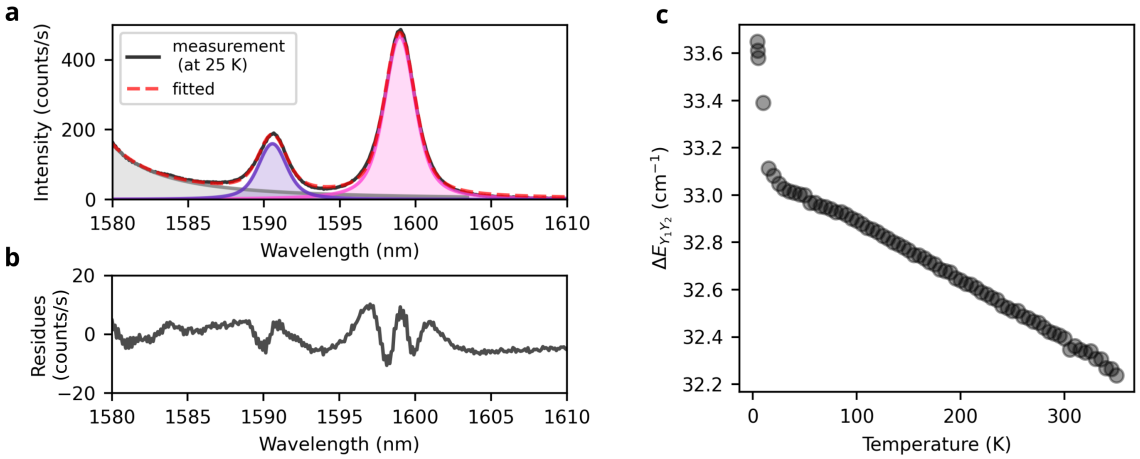



**图 S3 a**：跃迁 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 在 $Y_2O_3$: $Yb^{3+}/Er^{3+}$ 体系中的部分发光光谱，显示 $Y_1\rightarrow Z_6$ 和 $Y_2\rightarrow Z_6$ 斯塔克谱线及其各自拟合的 Voigt曲线。**b**：实验曲线的拟合残差。**c**：$Y_1$ 和 $Y_2$ 态之间的能量差随温度的变化。

将激发功率保持在合理范围内至关重要，这样可避免自加热、激发态吸收和受激发射等效应，从而确保绝对温度测量的准确性。我们测量了室温下相应 $Y_1\rightarrow Z_6$ 和 $Y_2\rightarrow Z_6$ 谱线的发光强度随激发功率的变化（图S4**a**）。我们观察到，积分强度 $I$ 遵循幂律 $I\propto P^n$，其中 $P$ 为激发辐照度（激发功率除以激发面积）。正如饱和区以下的 $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 跃迁所预期的那样，我们得到 $n=1$。

为通过实验验证玻尔兹曼假设（正文中的公式（1）），图 S4**b**展示了 $R_{\mathrm{Stark}}$随低温恒温器内部温度的变化情况，该温度由其内部测温探针测得。通过拟合[3] 计算得到的 $\Delta E_{\mathrm{eff}}$ 在温度高于 15 K 时与 $\Delta E_{Y_1Y_2}$ 一致。低于此温度时，我们观察到$\ln(R_{\mathrm{Stark}})$ 与 $T^{-1}$ 曲线出现平台，此时未达到玻尔兹曼分布。这很可能是辐射衰减速率与非辐射衰减速率之间相互竞争所致，详见文献 [3]。因此，使用这对能级的玻尔兹曼温度计不适用于 $T<15K$。

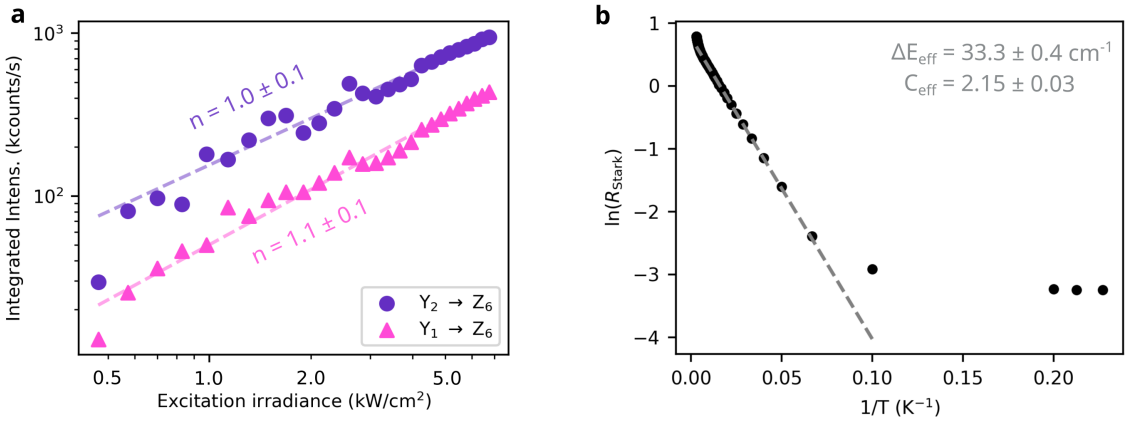



**图 S4 a**：斯塔克谱线的强度随激发辐照度的变化关系。虚线表示拟合结果 $I = A \cdot P^n$，其中 $A$ 和 $n$ 为拟合参数。所得 $n$ 值显示在图中。**b**：对玻尔兹曼假设的实验验证。虚线表示温度高于 15 K 时的线性拟合，由此提取出 $C_{\text{eff}}$ 和 $\Delta E_{\text{eff}}$ （插图）。

## S4 斯塔克谱线 $E_1 \rightarrow (Z_7 + Z_8)$ 和 $E_2 \rightarrow (Z_1 + Z_2)$

以 980 纳米激发时，双光子上转换过程可使 $Er^{3+}$ 离子的 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$自旋轨道能级组布居（图 S5a）。这些能级组通过辐射跃迁衰减至基态（$^4I_{15/2}$），从而在绿色光谱区产生发光带。图 S5b 展示了温度在 4.4 至 350.0 K 范围内的$^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁。如正文所述，我们选择了 $^4S_{3/2}$ 发光带中的斯塔克谱线 $E_1 \rightarrow (Z_7 + Z_8)$ 和 $E_2 \rightarrow (Z_1 + Z_2)$（图 S5c 中高亮显示），将其作为热耦合对，用于进行绝对原级测温。

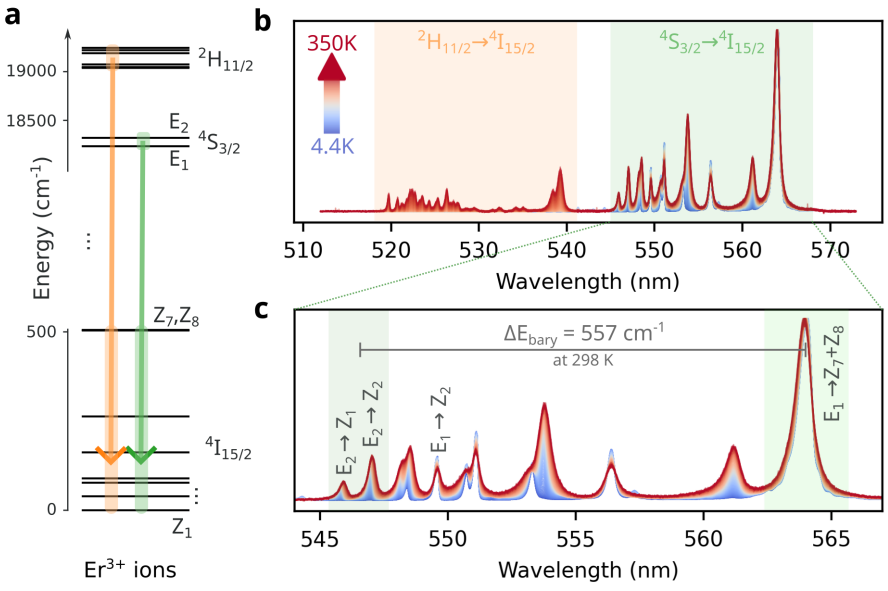



**图 S5 a**：$Er^{3+}$ 离子的简化能级图，显示了在 980 纳米双光子激发后实现电子占据的 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级组。**b**：跃迁 $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的发光光谱随低温恒温器内部温度的变化。**c**：与**b**中相同的图，但突出显示了将用于绝对原级光学测温的斯塔克谱线。

所选斯塔克谱线如图S6**a** 所示，并采用与补充信息 S1 节类似的方法进行拟合。拟合残差如图S6**b**所示。由于 $E_1 \rightarrow (Z_7 + Z_8)$ 和 $E_2 \rightarrow (Z_1 + Z_2)$ 谱线不共享

相同的终态， $\Delta E_{\text{bary}}$ 与 $\Delta E_{E_1E_2}$不同。为准确测量 $\Delta E_{E_1E_2}$ ，我们选择了斯塔克谱线对 $E_1 \rightarrow Z_2$ 和 $E_2 \rightarrow Z_2$, ，如图 S5**c**所示。 $\Delta E_{E_1E_2}$ 在温度 4.4 K 至 350.0 K 范围内的表征结果如图 S6**c** 所示。

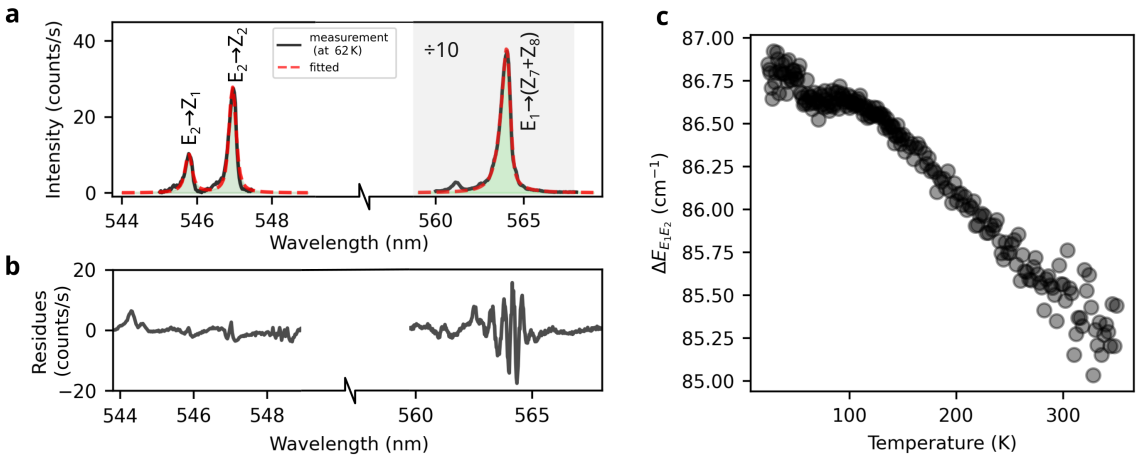



**图 S6 a**：$Y_2O_3$：$Yb^{3+}/Er^{3+}$ 体系中跃迁 $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 的部分发光光谱，显示了 $E_1 \rightarrow (Z_7 + Z_8)$ 和 $E_2 \rightarrow (Z_1 + Z_2)$ 斯塔克谱线及其各自拟合的 Voigt曲线（详情见正文）。**b**：实验曲线的拟合残差。**c**：$E_1$ 与 $E_2$ 之间的能量差随温度的变化。

与 S1 节的分析类似，幂律分析表明 $n = 2$ 对于两个跃迁均成立（图 S7**a**），这表明上转换过程未达到饱和。同样，曲线 $\ln(R_{\text{Stark}})$ 与 $T^{-1}$ 的关系图（图S7**b**）可用于验证玻尔兹曼假设，结果显示 $\Delta E_{\text{eff}} = 83.8 \pm 0.4\,\text{cm}^{-1}$，与 $\Delta E_{E_1E_2}$ 光谱测量值高度吻合。

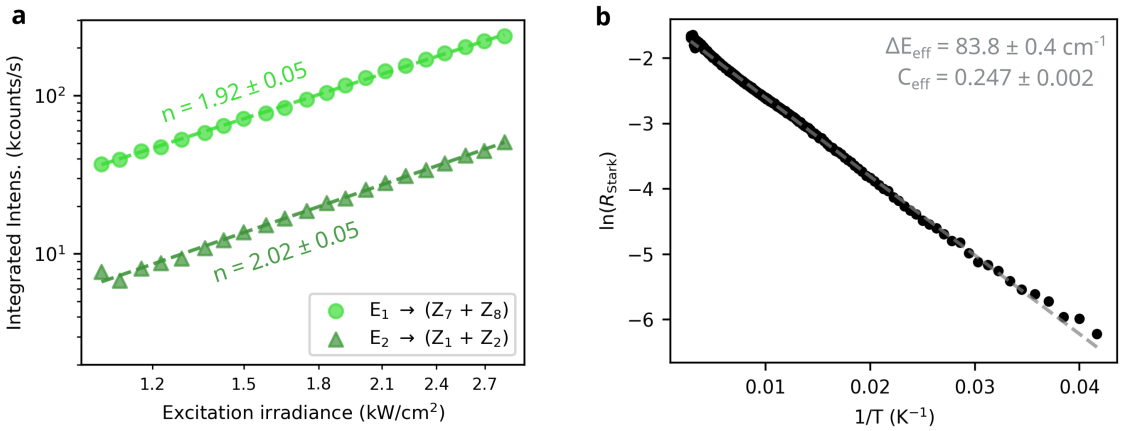



**图 S7 a**：斯塔克谱线强度随激发辐照度的变化。虚线表示拟合结果 $I = A \cdot P^n$，其中 $A$ 和 $n$ 为拟合参数。**b**：玻尔兹曼假设的实验验证。虚线表示线性拟合，由此提取出 $C_{\text{eff}}$ 和 $\Delta E_{\text{eff}}$ （插图）。

## S5 准确度与精密度

在这两种提出的方法中，温度不确定度通过对 $\Delta E$ 和 $C$的不确定度进行标准误差传播计算得出。如正文所述， $\Delta E$ 直接从发光光谱中测得，其不确定度约为 0.5 $\text{cm}^{-1}$ 或更低（取决于光谱仪的分辨率），而 $C$ 则取决于所采用的具体方法。需要注意的是，热不确定度反映的是温度计的精密度，而准确度

对应于测量温度与实际温度之间的偏差。要获得准确度，需要将所提出的测温系统与先前校准的探针进行比较。

对于基于高温极限下斜率$\mathrm{d}(P\cdot\ln R_{\mathrm{Stark}})/\mathrm{d}P$测量的绝对原级测温（主文稿中的式 (3)），$\ln C$ 的不确定度等于通过线性拟合求得该斜率所产生的不确定度。显然，计算这一不确定度时，应将各数据点 $\sigma_{dp}$自身的不确定度纳入考虑，因为 $\sigma_{dp}^2=(P\cdot\frac{1}{R_{\mathrm{Stark}}}\sigma_R)^2+(R_{\mathrm{Stark}}\cdot\sigma_P)^2$, 其中， $\sigma_R$ 是 $R_{\mathrm{Stark}}$ 的不确定度，而 $\sigma_P$是 $P$的不确定度。功率测量 $\sigma_P$的误差取决于用于测得 $P$的电流和电压传感器。在本例中，我们采用设备给出的 $\sigma_P=0.001$ W。

计算 $\sigma_R$的一种标准方法是在固定点记录多条光谱，并测量 $R_{\mathrm{Stark}}$的均值和标准差。或者，也可以像本研究所采用的那样，根据光谱的沃伊特线型拟合来估算不确定度。鉴于 $\int_{-\infty}^{\infty}V(x),\mathrm{d}x=V_0$, 斯塔克谱线面积的不确定度可取拟合参数 $V_0$的不确定度，该值由拟合程序给出。这一估算自然考虑了实验数据的残差以及拟合参数之间可能存在的相关性。需要注意的是，较小的 $V_0$ 值对应较大的相对不确定度，这是由散粒噪声极限所致。

对于基于在拐点处测量 $R_{\mathrm{Stark}}$ 的绝对测温， $C$的不确定度被视为等于 $R_{\mathrm{Stark}}(P_{\mathrm{infl}})$ 乘以$\mathrm{e}^2$,，即 $\sigma_C=\sigma_R\cdot\mathrm{e}^2$ （见正文）。对 $\sigma_R$ 的具体误差处理取决于用于识别拐点的方法。使用Savitzky–Golay 滤波器时，不确定度取决于局部拟合残差，实验 $\sigma_R$ 自然必须纳入局部拟合。随后， $P_{\mathrm{infl}}$ 在一定不确定度下被识别， $R_{\mathrm{Stark}}(P_{\mathrm{infl}})$ 中相应的不确定度通过标准误差传播计算。

无论采用何种方法获得 $\Delta E$ 和 $C$，温度测量不确定度均由[3]给出

$$\sigma_T^2(T)=\frac{1}{S_r(T)^2}\left[\left(\frac{\sigma_{\Delta E}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^2+\left(\frac{\sigma_C}{C}\right)^2+\left(\frac{\sigma_R}{R}\right)^2\right]. \tag{S5}$$

其中我们忽略了变量之间的相关性，因为在绝对原级测温方法中， $\Delta E$ 和 $C$ 是独立测量的。

## 参考文献


[1] Lienhard, J. H.,V & Lienhard,J.H., IV. 传热学教材 第6版（Phlogiston Press，马萨诸塞州剑桥，2024年）。网址 https://ahtt.mit.edu。版本 6.00。

[2] Possmayer，T. 等 利用$Er^{3+}/Yb^{3+}$共掺杂氧化钇纳米颗粒中的斯塔克子能级进行低温玻尔兹曼测温。《美国化学会应用材料与界面》**18**，7249–7257（2026）。网址：https://doi.org/10.1021/acsami.5c21528。

[3] Pessoa, A. R.、Menezes, L. de S. 和 Amaral, A. M. 探讨镧系$^{3+}$ 离子玻尔兹曼发光测温中理论与实验之间差异的成因。《*Journal of Physical Chemistry C*》**129**，11143–11154（2025）。网址：https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c01864。