

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J1905627

荧光式传感技术研究进展*

张巍巍^{1,2}, 程浩¹, 肖慧荣², 伏燕军^{1,2}, 何兴道^{1,2}

- (1. 南昌航空大学 江西省光电检测技术工程实验室 南昌 330063;
2. 南昌航空大学 无损检测技术教育部重点实验室 南昌 330063)

摘要: 荧光式传感技术是一种跨多个学科的新型传感技术,目前非光物理量的荧光式传感器研究多处于起步阶段。结合实验室在荧光式传感方法及应用方面开展的研究,从温度、力、位移、湿度等参量角度,解释了荧光式传感原理;讨论了荧光寿命、荧光强度猝灭、荧光强度比、荧光谱移动、荧光混色法等多种荧光式传感方法及其典型传感特性,指出荧光寿命式、荧光强度猝灭式技术二者的基础物理效应相同;介绍了荧光光谱数据的处理方式方法,其中重点介绍了表征谱带轮廓整体频移的新型参量“谱带重心”的定义,以及该参量如何在不改变光谱仪器硬件条件的前提下提高传感精度;最后对荧光式传感技术的发展和前景提出了思考。

关键词: 荧光传感; 荧光光谱; 温度; 应力; 位移; 湿度

中图分类号: TH811 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.40

Advances of fluorescence-based sensing technology

Zhang Weiwei^{1,2}, Cheng Hao¹, Xiao Huirong², Fu Yanjun^{1,2}, He Xingdao^{1,2}

- (1. Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, Nanchang 330063, China;
2. Key Laboratory of Nondestructive Testing, Ministry of Education, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: Fluorescence-based sensing technology belongs to the multidiscipline fusion of sensors and transducers. Especially, research on physical quantity is in the start-up stage. The principles and methods of fluorescence temperature-/force-/displacement-/humidity-sensing techniques are introduced. And some examples are illustrated, including our researches. Fluorescence lifetime, fluorescence intensity quenching, fluorescence intensity ratio, fluorescence spectral shift, and fluorescence colorimetric analysis processes are discussed. The typical sensing properties are compared with other techniques. A particular note is that fluorescence lifetime is the other side of fluorescence intensity quenching. Data processing is introduced, which focuses on how to improve the sensing precision with a novel spectral characteristic, named as “emission band barycenter”. At the end, the future development and applications are provided.

Keywords: fluorescence sensing; fluorescence spectrum; temperature; stress; displacement; humidity

0 引言

荧光是物质的自发辐射。荧光材料在照明、指示、显示显像方面有着长期且广泛的应用^[1-5]。近几年基于荧光现象又发展出了生物传感^[6-9]、医学诊断与治疗^[10-14]等新型应用领域。除此之外,不同物理量及化学量的荧光式传感技术越来越受到关注。荧光式传感技术的核心工

作是从材料的荧光光谱中提取所携带的环境参量信息。至今,荧光在酸碱度^[15-18]、金属离子浓度^[19-22]、氧浓度^[23-24]等化学量的传感及温度传感^[25-29]方面的应用已经比较成熟而且还在不断有新的进展。荧光用于应力^[30-32]、位移^[33]等物理量的传感方面近几年也有所发展。这些进步主要体现为新型敏感荧光材料。其中,物理量的荧光式传感技术较少受到关注。就荧光的传感应用而言,新的荧光传感机制、信号处理方法、传感器结构

收稿日期:2019-09-19 Received Date:2019-09-19

* 基金项目:国家自然科学基金(61665008)、航空科学基金(2016ZD56008)、江西省青年科学家培养对象计划(20153BCB23037)、校研究生创新专项资金(YC2018054)项目资助

设计、传感系统光学设计、光学功能元件数字化定制设计与制作、深度/厚度方向荧光检测、动态响应特性、乱真响应的鉴别、多参量传感信息融合等方面的研究仍有大面积空白。

荧光式传感既具有光测技术共同的优点,又有独特的优良特性,如:荧光可以在自由空间传播,即无线传感;光频率远远高于环境中的微波、工频电波频率,从而免疫电磁干扰;作为敏感材料的荧光材料多为化学性质稳定的化合物,安全性高;亚纳米尺寸的荧光探针离子能使分布式传感达到甚至超过纳米级的空间分辨力;产生荧光的特征时间大致在纳秒至毫秒量级,相应的传感应用有可能实现低至纳秒的快速响应。对包括新型荧光材料开发在内的荧光式传感技术进行深入研究有望解决航空航天机械动态测试、矿井矿山安全监测、油气储运状态监测、生物生理状态检测等特殊特种应用中的若干长期难题,甚至可能如半导体照明技术一样对社会发展产生革命性的促进和影响。

本文以温度、力、位移、湿度参量的荧光式传感为例,结合本实验室在荧光式传感方法及应用方面已经完成或正在开展的工作,讨论荧光式传感的原理、机制,尤其是荧光信号的获取和处理方式、方法,对荧光式传感技术的现状作一个初步的归纳。

荧光过程中向敏感材料补充能量的激发方式有光照(光致发光)、电场(电致发光)、电子束轰击(阴极射线发光)甚至是摩擦或撞击(应力发光)等。以下讨论的荧光式传感技术仅利用荧光发射特性,采用不同的激发方式都是可行或可能的。

1 荧光式温度传感

温度影响材料荧光特征的机制很多,包括热平衡状态下粒子的分布随温度变化导致荧光谱强度分布改变、材料热胀冷缩时晶格参数变化引起能级移动、通过光学多普勒效应等与温度建立联系的谱线展宽、分子刚性改变导致的跃迁几率变化等。依据不同的机制可以开发出各种相应的荧光式温度传感技术^[34-46]。如果将温敏荧光材料以涂层的形式涂覆到待测物体上,激发光和荧光都在自由空间传输,即可实现荧光无线测温,特别适合监测平面温度场,具有空间分辨力高、响应快速的优点。将温敏荧光材料与光纤结合,则构成荧光光纤温度传感器,适于强电磁干扰或者易燃易爆气体环境中的单点温度测量,因为器件制作及解调方式都可以十分简单,其成本远低于光纤光栅温度传感器。常见的荧光式温度传感机制和方法主要如下。

1.1 荧光寿命法

荧光寿命(fluorescence lifetime, FL)式光纤温度传感

器是目前产业化最成功的荧光传感技术之一,其商品级器件已经在电力、矿洞安全、工业微波、医疗与健康等领域得到用户的广泛认可^[25-27]。

荧光寿命是处于跃迁初始高能态的电子的寿命,一般定义为停止激发后荧光强度衰减到初始值的 $1/e$ 需要的特征时间,记为 τ 。特征时间的倒数是跃迁几率,亦即爱因斯坦自发辐射跃迁系数。而电子除了有一定几率 $1/\tau_r$ 辐射跃迁,还有无辐射弛豫几率 $1/\tau_{nr}$ 失去能量,如式(1)所示。当温度升高,粒子间相互作用加剧,电子有更大可能与猝灭中心发生作用,即无辐射弛豫几率 $1/\tau_{nr}$ 上升,从而总的跃迁几率 $1/\tau$ 增大,则荧光寿命 τ 随温度上升而缩短。这种现象称作荧光的温度猝灭。只要标定出材料的荧光寿命 τ 与温度 T 之间的关系方程,就得到了FL法温度传感的经验规律 $\tau(T) \sim T$ 。除了荧光寿命缩短,荧光猝灭的另一个表现是发光效率下降,即激发条件不变的前提下,荧光强度减小。或者说,荧光寿命缩短和荧光强度下降是荧光猝灭的一体两面。以往荧光式传感方面的研究往往将荧光寿命法或荧光强度法视为不同的技术各自讨论,并没有明确指出它们事实上基于相同的物理机制。FL传感技术不涉及分光等光学处理,在信号处理方面仅利用强度信号,相对于寻峰、读谱等光谱分析简单得多,传感器件及系统的成本相应较低。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (1)$$

作为荧光寿命受温度影响的案例,图1所示为常见的白光照明材料YAG:Ce在不同温度下被脉冲光激发出的荧光的衰减曲线^[47]。可见,它的荧光寿命显示出与预期相符的温度依赖特性,温度越高,衰减越快。用单指数规律拟合实验的衰减曲线,得到不同温度下的荧光寿命值,实验发现在 $10^\circ\text{C} \sim 77^\circ\text{C}$ 温度变化范围内该材料的荧光寿命由26.5 ns近似线性地缩短到18.5 ns。

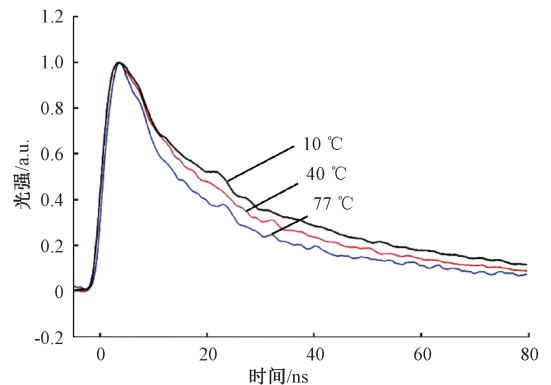
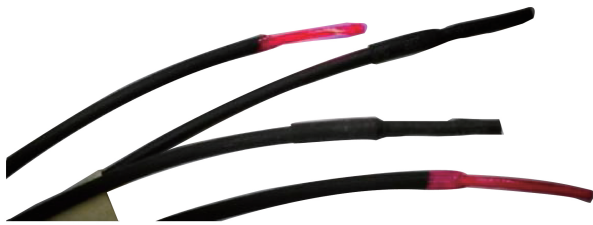


图1 不同温度下纳米尺寸YAG:Ce的荧光寿命测试曲线
Fig.1 Temperature dependent life test curves of nanocrystalline YAG:Ce

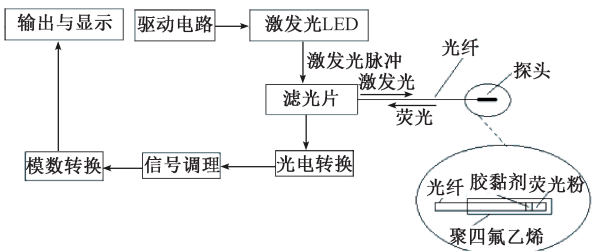
实验上还能观察到一些荧光材料的发光在一定温度范围内并不具有温度猝灭现象, 反而随着温度升高其发光强度逐渐增大, 这种现象一般是由于发光跃迁过程需要声子的协助, 当声子密度随着温度升高而增加, 相应地声子协助的辐射跃迁几率增大。虽然实验现象与物理机理不同于荧光猝灭, 但这种一定温度范围内的单调可重复规律也可以用于该温度范围内的传感。

将敏感荧光物质简单地涂覆、粘接在光纤端面就构成一个荧光式光纤探头^[34], 如图 2(a) 所示。这是非本征光纤传感方法, 光纤仅仅作为光传输的通道。也可以将荧光离子直接掺入光纤构造出本征型光纤传感器, 例如常见的铒掺杂光纤可以用于温度传感。为了节约成本, 光纤探头还可以是普通光纤末端熔接一小截掺杂的荧光光纤。在温度传感应用中, 为了隔离环境光对荧光测试结果的影响以及保护探头上的温度敏感荧光材料, 往往在探头上再包覆一层黑色的气密护套, 其一种较为简单的加工工艺是直接热塑处理光纤外皮。荧光光纤探头加上合适的光路、电路和信号处理机构就组成了单点测温的荧光式光纤传感器, 其典型构造如图 2(b) 所示。



(a) 自制的荧光式光纤探头实物

(a) Real photo of self-made fluorescence fiber probes



(b) FL式荧光光纤温度传感器构造

(b) Schematic diagram of typical FL temperature sensor

图 2 荧光光纤探头与典型传感器构造

Fig.2 Fluorescence fiber optic probes and sensing system

实际应用中, 为了提高信噪比, 荧光寿命的测量要通过时序脉冲光激发出时序荧光后求取荧光衰减特征时间的平均值, 或者通过卡尔曼滤波等信号处理方式由多次测量逼近求取。这是利用了平均法降噪的原理, 测温精度可以达到接近 0.1℃。但也因为平均次数多达几百次以上, 另外光纤探头保护套的热阻及热容客观上也延长了温度探头的响应时间, 目前商品级 FL 式荧光光纤温度传感器的响应时间一般约为秒级。与现有其他技术相

比, 响应时间长、高温精度下降、成本高于电测技术是限制这类器件广泛应用的主要弱点。

1.2 荧光强度比法

光强是最直观易测的荧光特性参量之一, 用于传感的机制包括前文提及的温度猝灭机制、后文压敏涂层技术的化学猝灭机制等。但因为激发光的强度涨落、传感系统的噪声、光源与探测器老化等因素影响, 单纯利用总荧光强度的方式传感精度并不高。为了消除光强涨落对测量精度的影响, 从激发光中按确定的比例分出一束参考光, 用荧光强度与参考光强度的比值 (fluorescence intensity ratio, FIR) 代替荧光强度作传感信号^[48], 这种方法称作比例式传感。荧光与参考光的强度比值本质上是荧光物质光致发光的量子效率或称为量子产率。比例法的思路在分析仪器中十分常见, 例如双光路的分光光度计就利用了这个原理。

如果不从激发光中分离参考光, 比例式温度传感还可以利用混合在一起的不同荧光源的温度猝灭特性差异, 例如不同有机染料荧光的温度敏感性各异^[49]、温度对稀土离子荧光与基质缺陷发光的影响不同^[50-51]、温度对复合材料中不同组分的荧光影响不同^[52-53]等, 得到不同源荧光强度的比例与温度的对应关系。

一些特殊情况下还可以使用自参考方法, 即互相参比的荧光同源。荧光式温度传感技术中可以作自参考 FIR 处理的荧光光谱大致有以下两种:

1) 热耦合激发态能级辐射的线谱形式

热耦合能级的能量差一般在几百到几千波数。热平衡时粒子在热耦合能级上的分布符合玻尔兹曼分布规律, 即低能级上的粒子有一定的几率被热激发到高能级上。Eu³⁺、Nd³⁺、Er³⁺、Sm³⁺、Ho³⁺、Tm³⁺等稀土离子均可以提供这种热耦合能级。以 Y₂O₃:Er 荧光的温度特性^[38,54]为例:

图 3(a) 所示的 Er³⁺ 能级, 通过上转换激发后, 存在由能级 2、能级 1 向能级 0 的辐射跃迁。能级 1 与能级 2 比较靠近, 借助热激发, 在稳定的测试条件下电子可以在两个能态上按玻尔兹曼分布律分布, 二者构成热耦合的能级。辐射跃迁的谱线强度为 $I_{ij} (i=2, 1, j=0)$, 根据爱因斯坦的辐射跃迁理论, 有:

$$I_{ij} \propto A_{ij} \nu_{ij} N_i \quad (2)$$

式中: A_{ij} 为自发辐射跃迁几率 (爱因斯坦自发辐射系数); ν_{ij} 为辐射光的频率; N_i 为能级 i 上的稳态电子密度。

由式(2)得到图 3(b) 所示指示为 1、2 的两条辐射谱线的强度比 R :

$$R = \frac{I_{20}}{I_{10}} = \frac{A_{20} \nu_{20} N_2}{A_{10} \nu_{10} N_1} \quad (3)$$

热平衡状态下, 电子占据能级 1、2 的几率符合玻尔兹曼分布。

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{-E_{21}}{k_B T}\right) \quad (4)$$

式中: E_{21} 为能级2与能级1的能量差; k_B 为玻尔兹曼常数;需要注意,这里的温度 T 是绝对温度,单位是K。

将式(4)代入式(3),可得:

$$R = C_1 \exp \frac{-E_{21}}{k_B T} \quad (5)$$

式中: C_1 为与测试系统有关的常数。

对式(5)两边取对数并整理得:

$$\ln R = \ln C_1 - \frac{E_{21}}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

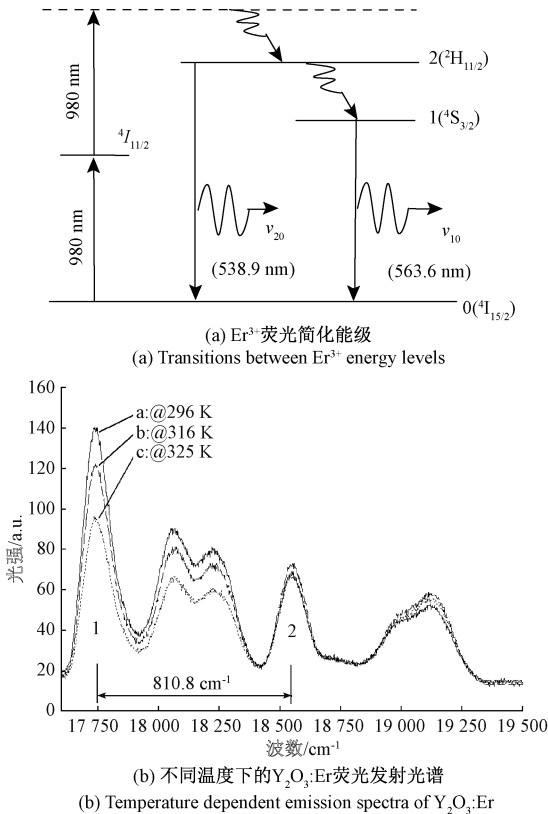


图3 Y₂O₃:Er的能级与变温发射光谱

Fig.3 Energy levels and temperature dependent emission spectra of Y₂O₃:Er

$\ln R \sim 1/T$ 直线的斜率 $s = -E_{21}/k_B$,可看作这个线性传感方程的灵敏度。其中, $E_{21} = E_{20} - E_{10}$ 为能级2与能级1的能量差,又可以表示为 $E_{21} = hc(1/\lambda_1 - 1/\lambda_2)$ 。对于确定的荧光材料,例如此例中的Y₂O₃:Er,光谱图3(b)中未见谱线的频移,可见其各能级位置随温度变化可忽略,即 E_{10} 可视为常数。从光谱图3(b)上直接读出 E_{20} 、 E_{10} ,相减得到: $E_{21} \approx 811 \text{ cm}^{-1}$ 。如果再结合玻尔兹曼常数即可以计算出灵敏度(斜率 s)。可见,FIR测温技术是一种理论形式明确,灵敏度无需通过比较法标定

的绝对温度测量技术。如果通过标定实验实测荧光温度传感系统的灵敏度,则斜率 s 又可由标准温度传感器比对的变温荧光实验结果的 $\ln R \sim 1/T$ 线性拟合得到。此例的Y₂O₃:Er荧光温度传感实际标定曲线如图4^[38,54],其斜率为-1163(49) K。图4中的理论拟合线称作玻尔兹曼线。此例中,求取灵敏度的两种方式给出的结果彼此相当吻合,由拟合结果和 E_{21} 值反推算出的玻尔兹曼常数与国际科学技术数据委员会(CODATA)推荐值的偏差仅不到0.2%。反过来,假如一个FIR温度传感系统的灵敏度标定结果与理论计算吻合度不高,就意味着标定实验发生了较大误差或传感系统本身精度较低。

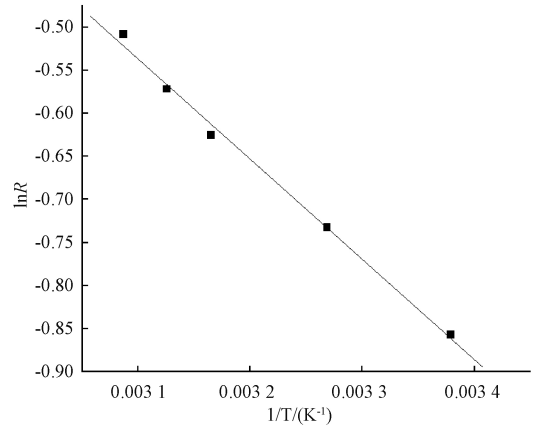


图4 Y₂O₃:Er发射峰的荧光强度比值 R 与温度的关系

Fig.4 Temperature dependence of the fluorescence intensity ratio R of Y₂O₃:Er

除了一些稀土发光材料可以充当FIR温度传感的敏感材料,某些物质的激光等离子击穿光谱^[55-56]也可以借助与FIR技术相似的玻尔兹曼线测量温度,但稳定性和精度远远不如固态材料中的稀土离子荧光。

2) 宽谱带形式

宽带发光用于温度传感时,虽然荧光强度比信号的处理方式与前述FIR温度传感技术有相似之处,但不能套用式(6)结论。不同材料宽带荧光的主要形成机制并不一样:半导体复合发光的光谱宽度源于能带的宽度范围;有机大分子发光光谱呈宽带的-一个原因是分子刚性不足,分子构型容易改变;稀土离子5d~4f辐射跃迁形成宽谱带是因为5d电子是外层电子,其能量受环境影响大,诸如此类。再有不同晶格格位的谱带交叠、不同能级(带)间跃迁的谱带交叠等因素,最终导致宽谱带的谱型十分复杂,一般不能严格地用已知的谱型函数如高斯型、福格托型来准确描述。因此,对谱带轮廓的分析通常是唯象的研究,用于传感则以得到经验方程为目标。文献[57-58]用神经网络算法分析荧光谱全轮廓可实现温度传感。宽带发光强度比参量实质上也可以看作是一个

表征谱型(或扩大到全谱范围则称谱轮廓)的参量。下面以 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光的温度传感^[41] 为例说明。

筛选出图 5(a) 所示荧光发射光谱上的两个不同波长(实际是两个不同波段), 它们对应的强度的比例值与荧光材料所处温度的关系如图 5(b) 所示。可见, 与前述符合玻尔兹曼分布规律的指数式变化不同, 在一定温度范围内, 强度比与温度之间的关系是线性的。在其他一些荧光温度传感实验中还观察到既非线性又非指数式的单调的校准曲线。这也是宽带谱分析的复杂性的一个体现。

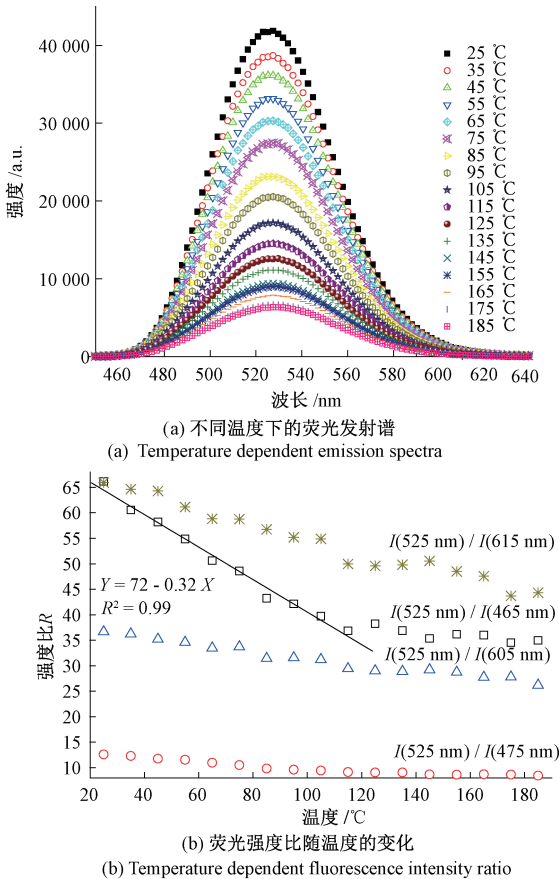


图 5 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的变温荧光发射谱及荧光强度比随温度的变化

Fig.5 Temperature dependent emission spectra & fluorescence intensity ratio change of $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$

基于 FIR 原理设计温度传感器件, 光纤探头的构造与 FL 光纤温度传感器件没有差异, 但探头后端需要从荧光中分离出不同的波长(波段)并分别探测强度, 再作除法后进行信号调理, 其光路、电路相对于 FL 式光纤温度传感器更加复杂, 成本偏高, 目前还没有商品化的器件。

1.3 荧光谱频移法

谱峰波长(或波数)位置是常用的一个荧光特征参量, 特定材料的光谱各谱峰位置往往具有指纹特性, 即唯

一性。温度的影响一是改变能级位置, 二是在敏感材料中可能发生光的再吸收, 从而引起荧光发射光谱上谱线(或谱带)位置的移动。在具体材料的温敏荧光光谱中, 如果是谱线, 例如稀土离子的 $4f \sim 4f$ 跃迁发光, 各谱线频移的温度系数(亦即传感应用中的灵敏度)一般都很小^[59-60]; 如果是宽带光谱, 例如稀土离子的 $5d \sim 4f$ 跃迁发光、半导体复合发光、有机大分子发光等情形, 一般温度系数会大得多, 可以较方便地由峰的频移反推出荧光材料的温度变化。

虽然灵敏度高, 但对宽带发光光谱的分析受到光强涨落的影响以及光谱仪分辨率、信噪比的限制, 寻峰比较困难, 峰值波长的读数不确定度比较大, 即使采用谱拟合方式寻峰能减小读数不确定度, 同时却又引入了拟合误差。或者说, 哪怕灵敏度比一般谱线频移传感的情形要更高, 宽带发光作温度传感还是不能保证必然有高精度。

如果用一个新型参量“谱带重心”^[34-42, 61] 表征发光谱带的位置, 可以提高谱带位置的定位精度达 1 个数量级以上, 最高可达 3 个数量级, 同时不需要对硬件(光谱仪)分辨本领提出高的要求。谱带重心 λ_B 定义如式(7), 其计算过程如下: 首先, 对发射光谱的谱带求积分面积(荧光发射的积分强度); 然后, 从基线到谱带重心波长的分段积分面积是全谱带面积的一半。谱带重心的读取分辨力可以突破光谱仪的光谱分辨力, 十分适合于分析小型的光纤光谱仪测得的光谱数据, 这是因为式(7)中计算使用的波长数据是光谱仪的阵列探测器各像素位置对应的波长 λ , 光谱仪不变则这一系列像素对应波长 λ 都是定值, 理论误差为 0, λ_B 的测量误差仅来源于各像素探测到的光强 $I(\lambda)$ 的涨落; 又因为这个计算过程中的积分操作可以有效地消除 $I(\lambda)$ 的白噪声, 从而信噪比得到极大提高。该定义并不仅仅适用于宽带荧光光谱的分析, 也可以用于鉴别微弱的拉曼谱线移动^[62]。

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda_B}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

需要特别指出的是, 谱带重心不是平均波长。用平均波长也能较好地定位一个谱带, 但其读取精度不如谱带重心参量, 而且其含义不够直观, 不如谱带重心能直接在光谱图上观察。平均波长的计算式如式(8)所示。

$$\bar{\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) d\lambda} \quad (8)$$

读取波长或波数的变化一般需要光栅光谱仪或干涉仪, 因此基于光谱频移分析原理的传感设备成本较高。

图 6 所示展示了一片普通的白色打印纸的荧光增白剂荧光光谱及温度变化引起的谱带频移^[37]。对其他一些优选过的荧光材料, 用谱峰频移传感温度可能达到更高精度。

从温敏荧光光谱图 5(a)、图 6(a) 上也可观察到温度猝灭现象, 因此, 例中的荧光材料也可以用于 FL 法温度传感。

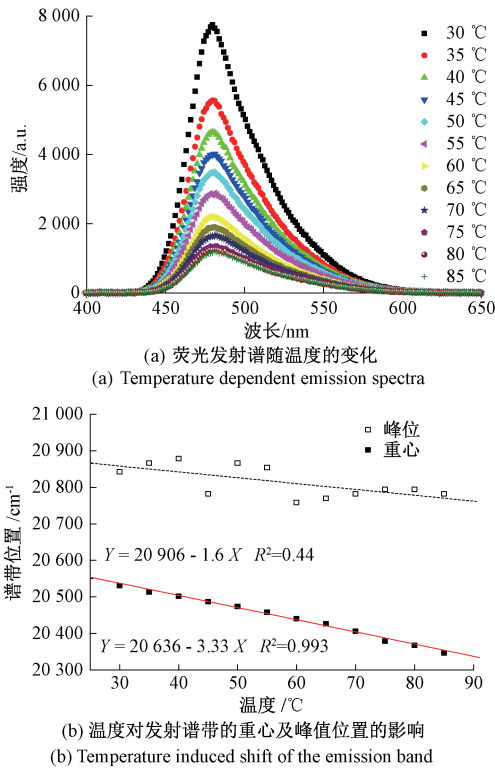


图6 白色打印纸的荧光发射谱及荧光特征随温度的变化
Fig.6 Temperature dependent emission spectra and band shift of white printing paper

1.4 其他荧光式温度传感方法

除了以上介绍的几种荧光特征,谱线的展宽、偏振态的变化等也有可能用于荧光温度传感,但极少有专门针对这方面的研究,主要原因是荧光谱线(及谱带)的线型一般较复杂,只能作经验的归纳分析;常见的分立中心荧光粉的发光近似原子荧光,偏振方向是随机各向同性的。

基于以上的荧光温度传感方法与机理分析可见,既然热胀冷缩、粒子热平衡分布等规律几乎是普遍存在的材料性质,那么几乎所有的发光材料都可以作为温度敏感材料使用,区别只是哪类传感机制适用以及灵敏度、测量范围等传感性能不同。目前实验室里荧光温度传感实验的测温精度最高能达到毫开级、响应时间最快达纳秒级、测温范围可以接近上限 1 500 K 下限 10 K、温度场的空间分辨力可达纳米级,特别适合作电磁环境中的微区温度无线实时监测。但荧光材料的复合化及涂覆、光学系统的小型化及优化、传感信号标准化、平衡制造成本等涉及大量跨学科和专业的工艺问题,导致其器件化、工程化、批量制造、应用推广进展缓慢。现今基于自制的荧光光纤探头和 3D 打印的光电封装,发展了 FIR 式的温度传感器,验证实验在家用微波炉中实时监测水的加热,效果良好,目前已开始尝试于电力、交通行业推广。

2 荧光式力传感

传感其他物理量/化学量时,可以类似温度传感一样在荧光寿命、荧光强度或强度比、光谱的移动、线宽或带宽、偏振性等荧光特征参量中寻找合适的参量作为传感信号。目前应用上比较成熟的荧光式力学量传感技术主要有如下两类。

2.1 压敏涂层技术

压敏涂层 (pressure sensitive paint, PSP) 技术的典型应用是测量风洞中物体表面的压力分布^[63-65]。该技术的本质是荧光式化学传感,传感机制是利用氧猝灭荧光的效应,即特定荧光材料的发光效率随着氧浓度的增大而下降。将对氧浓度敏感的荧光材料与粘剂混合、涂覆、固化在被测体表面形成敏感涂层,则在稳定激发条件下,氧浓度越高涂料的荧光强度越低。压强是气体分子碰撞单位面积敏感涂层的作用力,气体压强与单位体积里的气体分子数量及平均运动速率有关,因此单位时间内引起涂料荧光猝灭的氧分子数量正比于风洞中气体的流速(氧压)。空气中氧的含量比例是确定的,由道尔顿分压定律可知氧分压与风洞中待测压强的比值。面光源均匀激发敏感涂层,由荧光强度分布可推测出待测体表面的氧压分布,也就得知了表面压力分布。与荧光温度传感技术相似,除了检测荧光强度,通过时间相关的检测用荧光寿命成像方法也能测量压力分布。

基于本技术相同的荧光材料可以开发出水中溶解氧测试仪,用于水产养殖等场合。这种氧传感器与 PSP 技术的区别仅仅是单点测量与分布式测量的不同,可见,同样可以有寿命法和强度比法的不同实现途径。

2.2 荧光压谱技术

荧光的应力敏感现象在固体实验力学领域被称为荧光压谱效应,其中尤其以 Cr^{3+} 的 R1 及 R2 荧光谱线的压谱应用较为普遍,早在 20 世纪 90 年代已经定型^[66]。荧光压谱技术 (fluorescence piezospectroscopy, FPS) 多用于航空发动机叶片的热障涂层残余应力检测^[67-68]、陶瓷及陶瓷基复合材料内应力检测^[69]。而该技术的源头又可以追溯到高压物理领域对静水压导致红宝石(化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) 发射谱线频移的研究^[70]。至今,红宝石仍然是荧光法标定金刚石对顶砧压腔中液体高压的标准物质。

荧光压谱技术的传感信号一般是谱线的频移。除了 Cr^{3+} 的 R 线等过渡金属离子谱线,以 Eu^{3+} 为代表的一些镧系稀土离子的 4f~4f 辐射跃迁强谱线也在易于观察的可见光波段,也广泛用于应力或压力监测^[71-72]。所有这些荧光材料的应力灵敏度(压谱技术中称为压谱系数)一般在 $5\sim 20\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ 之间,这个值相当小,因此测试系

统对后端获取波长信号的光谱设备的分辨力要求极高, 很容易换算出来, 压谱测试系统的分辨力要达到 MPa 级, 其核心的光谱仪的光谱分辨力约为 0.005 cm^{-1} , 或用波长单位表示约为 0.1 pm 。实践中往往采用分辨力高、自由光谱范围小的光干涉仪来构造压谱测试系统^[73]; 如果围绕光栅光谱仪搭建压谱系统, 这个等级的分辨力已经难以通过直接提高光谱仪分辨力来实现, 需要结合特别的光谱数据处理方法^[40,63,74-75]。

近期, 本实验室将宽带发光材料用于压谱实验, 用前文介绍的谱带重心参量的变化表征荧光谱带的移动, 应力传感精度大大提高。如前文所述, 荧光宽带受环境的影响比谱线更显著, 灵敏度大但谱带的寻峰精度低。对 $\text{SrAlSi}_3\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$ /环氧树脂复合材料荧光的谱带重心位置~剪切应力之间关系的标定结果^[61]表明, 其压谱系数可达 $\sim 10.4\text{ cm}^{-1}/\text{MPa}$ (合 $0.713\text{ nm}/\text{MPa}$)、在光谱分辨力为 0.5 nm 的小型光栅光谱仪上可达实测 3 kPa 的应力分辨力, 相比前述的常规的 FPS 技术改善超过 3 个数量级。这个灵敏度和分辨力是目前为止所知压谱技术的最佳纪录。从而, FPS 技术也可以测量微小应力, 它同时具有大的动态范围和高分辨力, 其应用可以不再局限于陶瓷材料的大残余应力分析, 有望扩展到建筑、桥梁、隧道、重型机械的变形监测等目前急需新型光测应力手段的领域。

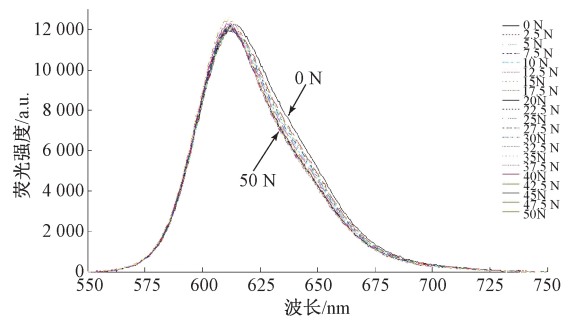
需要特别指出的是, 稀土发光材料的这种小应力响应特性并不是新的实验现象, 而是被噪声掩盖的光谱微弱变化通过新的光谱数据处理方式得以被检出。该现象仍然属于 FPS 效应, 其背后的物理机制仍然是应力导致应变, 微应变对应于稀土离子发光中心的配位环境变化, 引起能级移动及跃迁选择定则破除, 最终表现为荧光光谱的移动及谱轮廓变化。

这种力敏荧光现象与热胀冷缩导致光谱变化的温敏荧光现象物理本质是相同的, 那么在作荧光式传感应用时应力与温度互为乱真响应参量, 作任一物理量传感时有必要保持另一参量稳定不变。一种可行的鉴别/消除乱真响应的方法是利用谱移动、谱轮廓对应力、温度响应的差异, 通过设立传递矩阵, 同时传感检测应力和温度。这方面的研究报道目前还乏善可陈。

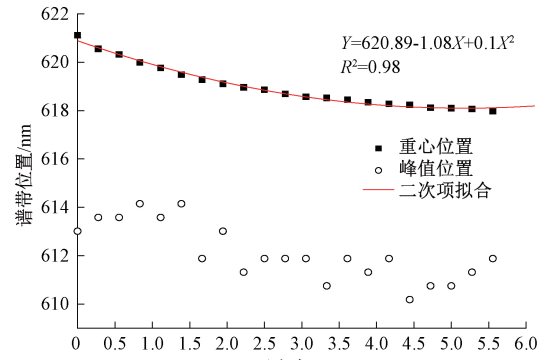
有机发光材料也可以充当荧光压谱技术的敏感材料^[31,76]。不同压应力下有机染料罗丹明 B 的光致发光光谱以及其移动规律如图 7^[76]所示。

2.3 其他力敏荧光现象

除了上文讨论的两种力传感方法, 目前被认为在应力传感方面有较大潜力的还有: 1) 应力发光原理^[77-81]。该效应基于应力做功直接转化为荧光的辐射, 也是因为能量被转化为荧光而实时耗散, 该方案只能检测动态的应力, 而不适用于检测稳态的应力例如残余应力; 2) 聚集诱导发光效应^[82-85], 该效应主要也是用于检测裂纹、裂



(a) 罗丹明B/环氧树脂复合材料在压应力加载下的荧光
(a) Compressive stress dependent fluorescence of Rhodamine B/epoxy composite



(b) 罗丹明B/环氧树脂复合材料的压谱规律
(b) Stress induced shift of the emission band of Rhodamine B/epoxy composite

图 7 不同压应力加载下罗丹明 B/环氧树脂复合材料的荧光发射谱及其压谱规律

Fig.7 Compressive stress dependent fluorescence of Rhodamine B/epoxy composite

隙的形成和扩展等动态应力变化过程。

此外, 基于应变改变声子频率的机制的拉曼压谱技术^[62]是和荧光压谱分析方法很相似的一种技术。前述的唯象参量“谱带重心”也可以直接用同样的定义式表征拉曼谱线的位置, 无需升级拉曼光谱仪就能提升拉曼压谱分析的精度, 从而小应力变化引起的拉曼散射峰微弱移动可以被观测^[62]。

荧光式力传感系统的工业应用多在航空机械领域。如果进一步解决小型器件化、动态应力监测、深度应力分布分析、应力方向的准确判定等技术困难, 则它有望在各项静态、动态特性上媲美甚至超过广为应用的应变片, 成为较理想的光测应力技术。

3 荧光式位置/位移传感

控制单一荧光材料的成分或复合荧光材料的配比沿坐标方向规律性地单调变化, 使得沿坐标方向分布的荧光材料的发射光谱随之规律性地变化, 相应地荧光特征参量的特定数值对应于特定位置^[86]。这时可用于位置

传感的荧光特征参量有荧光色坐标、强度比等。该方法可以测量绝对位置、位移量的大小、位移的方向。其优点是测量物体的绝对位置时无须将传感器复位；在全量程中荧光的总强度可以一直保持在相近的水平，利于提高传感精度；位移测量的分辨力主要取决于荧光材料的颗粒度与激发光的光斑尺寸，最高可以达到纳米级。

以双组份复合荧光材料的位置传感应用^[86]为例。荧光材料 A 与荧光材料 B 的组份比例沿 x 坐标方向规律性变化，A 在复合材料中的占比沿 x 方向线性地由零到 100% 变化，相应地 B 在复合材料中的占比沿 x 方向线性地由 100% 变化到 0，A、B 材料各自的光谱如图 8(a) 所示。用一束短波激光激发出复合荧光材料的荧光，则沿 x 方向分布的不同位置的复合荧光材料有不同的荧光特征数值，例如各不同位置上的复合荧光材料发射的混合光的色坐标不同，特定的荧光色对应于特定位置。图 8(b) 所示给出了按 CIE1931 标准计算的色度图 y 坐标与位置的关系^[86]。进一步计算始末位置的差值即测得位移，差值的正负反映位移是沿 x 轴方向或反方向。该例中的荧光传感分辨力达到亚微米级，与高精度的光栅尺相当。A、B 组份的荧光强度比、混合光的峰值或中心波长也可以充当位置传感信号。

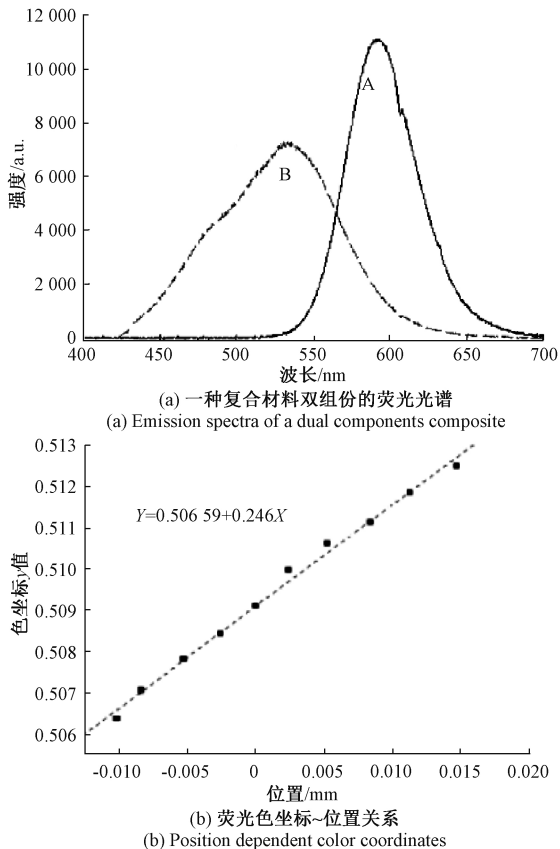


图 8 一种双组份复合材料的荧光光谱及其荧光色坐标位置关系

Fig.8 Emission spectra of a dual components composite and the position dependent color coordinates

基于同样的原理机制，环状分布的混合荧光材料可以用于角度及角位移传感^[87]。

更进一步，因为振动特征包括位移、速度、加速度，荧光式位移传感可以直接用于监测直线运动或旋转体的振动。其操作方式类似于叶尖定时测振技术，且与叶尖定时技术一样，还可以用作转速测量。

基于与荧光式位置传感相似的谱叠加机制，Wu 等^[88]发明了一种位移传感器，利用位置调制的透射光谱作位移传感，其检测的信号是双组份透射叠加后的透射谱峰的移动。荧光式位置传感技术目前处于开发阶段，其传感器件设计制作是下一步研究的重点。

4 荧光式湿度传感

最典型的荧光式湿度传感的传感机制是利用荧光的猝灭效应，和前述的一类荧光式温度传感、氧传感一样，只不过引起荧光猝灭的因素是水。猝灭的两面强度下降、寿命缩短，都可以作为信号输出，图 9^[89]所示为一个代表性的案例。这里荧光寿命的测量不是像温度传感案例图 1 中的那样直接由脉冲光激发后分析荧光光强随时间的衰减，而是用正弦调制的激发光激发出样品的荧光，荧光与激发光的相位差（相移角） Φ 与荧光寿命 τ 之间的关系符合式(9)。式中 f 为激发光的调制频率。

$$\tan\Phi = 2\pi f\tau \quad (9)$$

一些生物纤维材料有自体荧光，同时其材质和结构决定了它对水有很大的表面吸附率，可以直接成为荧光式湿度传感的敏感材料，如蛛丝^[90]。

能被水猝灭荧光的材料往往也对氧敏感，这些发光染料同时可以作氧传感用途。从前文对不同参量的荧光式传感技术的讨论来看，它们很多时候有相似的传感机制、使用相同的荧光信号分析方法，因此大多数荧光式传感的敏感材料都是多功能敏感材料。反之，作任何一种传感应用时都需要充分地隔离或补偿其它非待测因素的影响。传递矩阵是避免乱真响应、实现多功能传感的有效手段之一。

荧光式湿度传感与现在较广泛使用的电学方法相比，其响应时间和恢复时间更短、没有零点漂移问题，更加稳定可靠。其应用限制主要在于器件的光学部分成本较高。

5 其他量的荧光式传感

如果能够用荧光传感力、位移等基本物理量，其它的运动学和力学量如速度、加速度、流量等也就可以间接测得。除此之外，速度可以通过多普勒效应与光的频移联系起来，加速度测量可以转化为荧光温度场检测与热泡

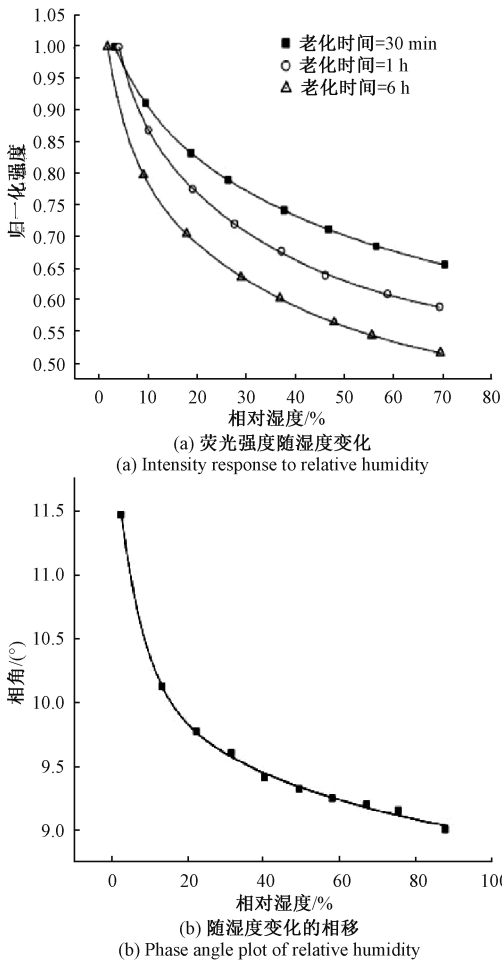


图9 一种染料荧光随相对湿度而改变的荧光强度及相移
Fig.9 Intensity response & phase angle plot of relative humidity of a ruthenium complex

式加速度传感的结合^[91],电场与荧光的关联有电致发光效应,磁场可以通过磁旋光效应改变荧光的偏振性,化学量的传感有荧光开-关等机制,实现荧光式传感的可能的方案并不局限于本文提及的机制,相当丰富多样。例如,近期,中科院理化所江雷院士团队利用聚合物溶胀引起聚集诱导发光现象实现对有机气体的高灵敏和特异性检测^[92],充分展现了荧光式传感技术的灵活多变。

6 结 论

荧光式传感技术各项性能指标的改善应该符合人们对传感器的一般要求,概括而言是要求它精度更高、响应更快、功能更强、寿命更长、成本更低。因此,新型荧光材料的设计与开发、信号处理方法与算法是荧光传感研究的永恒主题。除此之外其另一个发展方向是与其他传感技术的联用或融合,形成多功能传感。例如,光学相干层析诊断技术的光纤探头上可以附加荧光式 pH 传感器、

荧光式温度传感器,并不需要额外增加多个光源,也不需要大幅修改增大探头尺寸,就能在作血管壁检测时更多获取血液酸碱度、血管壁温度分布信息,这对于精准医疗有重大帮助。又如,回音壁模式传感技术使用的光学微腔中可以填充荧光物质,构成荧光回音壁。

当荧光材料像半导体材料一样被用于各种不同的物理、化学参量传感,荧光式传感技术就有望成为类似半导体传感技术的一个新的传感技术门类。要发展这门新型传感技术,一方面以强度、频移为特征的荧光式传感可以借用已有的光纤光栅、光干涉器件等其它光传感技术的信号解调方式;另一方面荧光寿命、谱带重心等特殊参量作为传感信号有自己的独特性,仍有大量原理研究、器件设计、工程化与应用验证工作需要完成。但无论如何,预期在恶劣环境的特种传感需求中荧光式传感都将占有一席之地。

参考文献

- [1] 徐叙瑛. 发光材料与显示技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
XU X R. Luminescent materials and display technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [2] 肖志国. 半导体照明发光材料及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.
XIAO ZH G. Semiconductor lighting materials and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [3] BLASSE G, GRABMAIER B C. Luminescent materials[M]. Berlin: Springer Verlag, 1994.
- [4] 孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
SUN J Y, DU H Y, HU W X. Solid luminescent materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [5] 张希艳, 卢利平. 稀土发光材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2005.
ZHANG X Y, LU L P. Rare-earth luminescent materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005.
- [6] VALEUR B, BERBERAN-SANTOS M N. Molecular fluorescence: Principles and applications [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2012.
- [7] DEMCHENKO A P. Introduction to fluorescence sensing[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2015.
- [8] WOLFBEIS O S. Fluorescence methods and applications: Spectroscopy, imaging and probes[M]. Hoboken: Wiley-Blackwell, 2008.
- [9] HA T, TINNEFELD P. Photophysics of fluorescent probes for single-molecule biophysics and super-resolution

- imaging [J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2012, 63(1): 595-617.
- [10] STUMMER W, MOLINA E S. Fluorescence imaging/agents in tumor resection [J]. *Neurosurgery Clinics*, 2017, 28(4): 569-583.
- [11] EWELT C, NEMES A, SENNER V, et al. Fluorescence in neurosurgery: Its diagnostic and therapeutic use. Review of the literature [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2015, 148: 302-309.
- [12] ZHU Y D, PENG J, JIANG L P, et al. Fluorescent immunosensor based on CuS nanoparticles for sensitive detection of cancer biomarker [J]. *Analyst*, 2014, 139(3): 649-655.
- [13] MOTOORI M, YANO M, TANAKA K, et al. Intraoperative photodynamic diagnosis of lymph node metastasis in esophageal cancer patients using 5-aminolevulinic acid [J]. *Oncology Letters*, 2015, 10(5): 3035-3039.
- [14] NAMIKAWA T, FUJISAWA K, MUNEKAGE E, et al. Clinical application of photodynamic medicine technology using light-emitting fluorescence imaging based on a specialized luminous source [J]. *Medical Molecular Morphology*, 2018, 51: 187-193.
- [15] XU X Y, YAN B. An efficient and sensitive fluorescent pH sensor based on amino functional metal - organic frameworks in aqueous environment [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(16): 7078-7084.
- [16] LIU L J, GUO P, CHAI L, et al. Fluorescent and colorimetric detection of pH by a rhodamine-based probe [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 194: 498-502.
- [17] GEORGIEV N I, DIMITROVA M D, KRASTEVA P V, et al. A novel water-soluble 1,8-naphthalimide as a fluorescent pH-probe and a molecular logic circuit [J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 187: 383-391.
- [18] LIU H, MARUYAMA H, MASUDA T, et al. Multi-fluorescent micro-sensor for accurate measurement of pH and temperature variations in micro-environments [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 203: 54-62.
- [19] GUPTA V K, MERGU N, KUMAWAT L K, et al. Selective naked-eye detection of magnesium (II) ions using a coumarin-derived fluorescent probe [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207: 216-223.
- [20] GUO J, ZHOU M, YANG C. Fluorescent hydrogel waveguide for on-site detection of heavy metal ions [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 7902.
- [21] SHEN C, GE S, PANG Y, et al. Facile and scalable preparation of highly luminescent N, S co-doped graphene quantum dots and their application for parallel detection of multiple metal ions [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(32): 6593-6600.
- [22] ATCHUDAN R, EDISON T N J I, ASEER K R, et al. Highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots derived from *Phyllanthus acidus* utilized as a fluorescent probe for label-free selective detection of Fe³⁺ ions, live cell imaging and fluorescent ink [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 99: 303-311.
- [23] HANANYA N, GREEN O, BLAU R, et al. A highly efficient chemiluminescence probe for the detection of singlet oxygen in living cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(39): 11955-11958.
- [24] JIAO X, LI Y, NIU J, et al. Small-molecule fluorescent probes for imaging and detection of reactive oxygen, nitrogen, and sulfur species in biological systems [J]. *Analytical chemistry*, 2017, 90(1): 533-555.
- [25] WANG X, WOLFBEIS O S, MEIER R J. Luminescent probes and sensors for temperature [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(19): 7834-7869.
- [26] QIAO J, MU X, QI L. Construction of fluorescent polymeric nano-thermometers for intracellular temperature imaging: A review [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 85: 403-413.
- [27] DRAMIĆANIN M. *Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications* [M]. Oxford: Woodhead Publishing, 2018.
- [28] CESCO T, PEROTTO G, PELLEGRINI G, et al. Rare-earth fluorescence thermometry of laser-induced plasmon heating in silver nanoparticles arrays [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 13811.
- [29] ZHOU W, ZHU J, TENG Y, et al. Novel dual fluorescence temperature-sensitive chameleon DNA-templated silver nanocluster pair for intracellular thermometry [J]. *Nano Research*, 2018, 11(4): 2012-2023.
- [30] YIN S, ZHAO Z, LUAN W, et al. Optical response of a quantum dot-epoxy resin composite: Effect of tensile strain [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(22): 18126-18133.
- [31] BOUVET G, DOUMINGE L, FEAUGAS X, et al. Fluorescence spectroscopy applied to study cyclic creep behaviour and internal stresses of semi-crystalline high-density polyethylene [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(2): 024901.
- [32] RAJA S N, OLSON A C K, THORKESSON K, et al. Tetrapod nanocrystals as fluorescent stress probes of electrospun nanocomposites [J]. *Nano Letters*. 2013, 13: 3915-3922.
- [33] LIU Y, PEREZ L, METTRY M, et al. A Self-aggregating deep cavitand acts as a fluorescence

- displacement sensor for lysine methylation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(34): 10746-10749.
- [34] 张巍巍, 史凯兴. 基于染料荧光多个特征的光纤温度传感器[J]. *仪器仪表学报*, 2016, 37(11): 2620-2627.
ZHANG W W, SHI K X. A Fiber optic temperature sensor based on multiple fluorescence characteristics of a dye[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2016, 37(11): 2620-2627.
- [35] 张巍巍, 王国耀, 张志敏, 等. (Ba,Sr)₂SiO₄:Eu²⁺ 荧光的多功能温度传感特性[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(5): 053001.
ZHANG W W, WANG G Y, ZHANG ZH M, et al. Multi-functional temperature sensing with the fluorescence of (Ba, Sr)₂SiO₄:Eu²⁺ [J]. *Laser and Optoelectronics Progress*, 2016, 53(5): 053001.
- [36] 赵小兵, 张巍巍, 吴潇杰, 等. 罗丹明 6G/PMMA 复合材料荧光的温度传感特性[J]. *传感技术学报*, 2018, 31(4): 529-533.
ZHAO X B, ZHANG W W, WU X J, et al. Fluorescence temperature sensing properties of rhodamine 6G/PMMA composites[J]. *Chinese Journal of Sensors & Actuators*, 2018, 31(4): 529-533.
- [37] 赵小兵, 张巍巍, 王国耀, 等. 荧光现象及其温度敏感性的观察[J]. *物理实验*, 2017, 6: 10-13.
ZHAO X B, ZHANG W W, WANG G Y, et al. Observing the fluorescence phenomenon and its sensitivity on temperature[J]. *Physics Experimentation*, 2017, 6: 10-13.
- [38] ZHANG W, GAO Y, HE X. Boltzmann constant determined by fluorescent spectroscopy for verifying thermometers [J]. *Frontier of Optoelectronics*, 2014, 7(1): 64-68.
- [39] ZHANG W, COLLINS S F, BAXTER G W, et al. Use of cross-relaxation for temperature sensing via a fluorescence intensity ratio[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2015, 232: 8-12.
- [40] ZHANG W W, LI Z, BAXTER G W, et al. Stress and temperature-dependent wideband fluorescence of a phosphor composite for sensing applications [J]. *Experimental Mechanics*, 2017, 57(1): 57-63.
- [41] ZHANG W W, WANG G Y, BAXTER G W, et al. Methods for broadband spectral analysis; intrinsic fluorescence temperature sensing as an example [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(6): 1256-1262.
- [42] ZHANG W W, WANG G Y, CAI Z, et al. Spectral analysis for broadband fluorescence; temperature sensing with the YAG: Ce phosphor as an example[J]. *Optical Materials Express*, 2016, 6(11): 3482-3490.
- [43] WADE S A, COLLINS S F, BAXTER G W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(8): 4743-4756.
- [44] FENG J, XIONG L, WANG S, et al. Fluorescent temperature sensing using triarylboron compounds and microcapsules for detection of a wide temperature range on the micro-and macroscale [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(3): 340-345.
- [45] GENTLEMAN M M, LUGHI V, NYCHKA J A, et al. Noncontact methods for measuring thermal barrier coating temperatures [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2016, 3(2): 105-112.
- [46] 贾丹平, 贾婷, 苑玮琦, 等. 荧光余晖的非指数分量及处理 [J]. *仪器仪表学报*. 2008, 29(12): 2581-2586.
JIA D P, JIA T, YUAN W Q, et al. Non-exponential component of fluorescence decay and its processing [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2008, 29(12): 2581-2586.
- [47] ALLISON S W, GILLIES G T, RONDINONE A J, et al. Nanoscale thermometry via the fluorescence of YAG: Ce phosphor particles; measurements from 7 to 77 C [J]. *Nanotechnology*, 2003, 14(8): 859-863.
- [48] HUANG H, LI H, FENG J, et al. One-step green synthesis of fluorescent bimetallic Au/Ag nanoclusters for temperature sensing and in vitro detection of Fe³⁺ [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 223: 550-556.
- [49] CHAMARTHY P, GARIMELLA S V, WERELEY S T. Measurement of the temperature non-uniformity in a microchannel heat sink using microscale laser-induced fluorescence [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(15-16): 3275-3283.
- [50] LOJPUR V, ČULUBRK S, DRAMI ČANIN M D. Ratiometric luminescence thermometry with different combinations of emissions from Eu³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nanoparticles [J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 169: 534-538.
- [51] NIKOLIĆ M G, ANTIĆ Z, SANJA Ć, et al. Temperature sensing with Eu³⁺ doped TiO₂ nanoparticles [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 201(4): 46-50.
- [52] CUI Y, SONG R, YU J, et al. Dual-emitting MOF dye composite for ratiometric temperature sensing [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(8): 1420-1425.
- [53] MISHRA A K, WANG J, HUANG L. Thermal sensitive quantum and phonon confinements for temperature mapping in extreme environments [J]. *The Journal of*

- Physical Chemistry C, 2014, 118(13): 7222-7228.
- [54] ZHANG W W, WANG G Y, HE X D, et al. Monitoring of laser heating temperature in laser spectroscopic measurements [J]. Optics Communications, 2012, 285(9): 2414-2417.
- [55] MIZIOLEK A W, PALLESCHI V, SCHECHTER I. Laser induced breakdown spectroscopy [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [56] WANG Y, CHEN A, JIANG Y, et al. Temperature effect on femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of glass sample [J]. Physics of Plasmas, 2017, 24(1): 013301.
- [57] LIU L, CRETEN S, FIRDAUS Y, et al. Fluorescence spectra shape based dynamic thermometry [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(3): 031902.
- [58] LIU L, ZHONG K, MUNRO T, et al. Wideband fluorescence-based thermometry by neural network recognition: Photothermal application with 10 ns time resolution [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(18): 184906.
- [59] WANG X, LIU Q, BU Y, et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors [J]. RSC Advances, 2015, 5(105): 86219-86236.
- [60] YU K, WEI L, SHEN J. Synthesis and luminescent properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ rare earth ions doped $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ phosphors [J]. Journal of Analytical Chromatography and Spectroscopy, 2018, 1(1): 10-18.
- [61] ZHANG W W, QIN C F, SHI J L, et al. Shear stress response and fluorescence piezo-spectroscopic properties of $\text{SrSiAlN}_3: \text{Eu}^{2+}/\text{epoxy}$ composite [J]. Journal of Luminescence, 2019, 206: 240-243.
- [62] JIN X C, SUN Y L, HOU C, et al. Investigation into cooling-rate dependent residual stresses in $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ composites using improved Raman spectroscopy method [J]. Ceramics International, 2019, 45(17): 22564-22570.
- [63] PENG D, JIAO L, SUN Z, et al. Simultaneous PSP and TSP measurements of transient flow in a long-duration hypersonic tunnel [J]. Experiments in Fluids, 2016, 57(12): 188.
- [64] GREGORY J W, ASAI K, KAMEDA M, et al. A review of pressure-sensitive paint for high-speed and unsteady aerodynamics [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 2008, 222(2): 249-290.
- [65] 刘天舒, SULLIVAN J P. 压力敏感涂料与温度敏感涂料 [M]. 周强, 陈柳生, 马护生, 译. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- LIU T SH, SULLIVAN J P. Pressure and Temperature Sensitive Paints [M]. translated by ZHOU Q, CHEN L SH, MA H SH. Beijing: National Defense Industry Press, 2012.
- [66] MA Q, CLARKE D R. Stress measurement in single-crystal and polycrystalline ceramics using their optical fluorescence [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(6): 1433-1440.
- [67] SCHMITT M P, RAI A K, BHATTACHARYA R, et al. Multilayer thermal barrier coating (TBC) architectures utilizing rare earth doped YSZ and rare earth pyrochlores [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 56-63.
- [68] ZHANG F, SUN D, XIE J, et al. Application of zirconia thermal barrier coating on the surface of pulling-straightening roller [J]. International Journal of Heat and Technology, 2017, 35(4): 765-772.
- [69] STADELMANN R, LUGOVY M, ORLOVSKAYA N, et al. Mechanical properties and residual stresses in $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$ spark plasma sintered ceramic composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(7): 1527-1537.
- [70] PIERMARINI G J, BLOCK S, BARNETT J D, et al. Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195kbar [J]. Journal of Applied Physics, 1975, 46(6): 2774-2780.
- [71] DAI R C, ZHANG Z M, ZHANG C C, et al. Photoluminescence and Raman studies of $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ nanotubes under high pressure [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(11): 7629-7633.
- [72] ZHAO S, REN Z, ZHAO Y, et al. The application of Eu^{3+} photoluminescence piezo-spectroscopy in the $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}/8\text{YSZ}: \text{Eu}$ double-ceramic-layer coating system [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(1): 249-257.
- [73] ABBISS J B, HEEG B. Imaging piezospectroscopy [J]. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(12): 123105.
- [74] MICHAELS C A, COOK R F. Determination of residual stress distributions in polycrystalline alumina using fluorescence microscopy [J]. Materials & Design, 2016, 107: 478-490.
- [75] 张巍巍, 李朝, 王国耀, 等. 宽带荧光应力传感的特性研究及应用 [J]. 仪表技术与传感器, 2016, 11: 23-26.
- ZHANG W W, LI Z, WANG G Y, et al. Characteristics study and use of broadband fluorescence for stress sensing [J]. Instrument Technique & Sensor, 2016, 11: 23-26.

- [76] 张巍巍, 史凯兴, 赵小兵, 等. 发光染料罗丹明 B 的荧光传感特性[J]. 光学精密工程, 2017, 25(3): 591-596.
ZHANG W W, SHI K X, ZHAO X B, et al. Multi-functional fluorescent sensing properties of rhodamine B[J]. Optics and Precision Engineering, 2017, 25(3): 591-596.
- [77] XIE Y, LI Z. Triboluminescence: recalling interest and new aspects[J]. Chem, 2018, 4(5): 943-971.
- [78] BÜNZLI J C G, WONG K L. Lanthanide mechanoluminescence[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(1): 1-41.
- [79] LI C S, XU C N, YAMADA H, et al. A novel technique for viewing stress distribution with mechanoluminescence materials[J]. Key Engineering Materials, 2008, 368: 1401-1404.
- [80] WU C, ZENG S, WANG Z, et al. Efficient mechanoluminescent elastomers for dual-responsive anticounterfeiting device and stretching/strain sensor with multimode sensibility [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(34): 1803168.
- [81] ROBERTS D R T, HOLDER S J. Mechanochromic systems for the detection of stress, strain and deformation in polymeric materials [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(23): 8256-8268.
- [82] DAVIS D A, HAMILTON A, YANG J, et al. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials [J]. Nature, 2009, 459(7243): 68-72.
- [83] WANG L, WANG K, ZOU B, et al. Luminescent chromism of boron diketone crystals: distinct responses to different stresses [J]. Advanced Materials, 2015, 27(18): 2918-2922.
- [84] XU S, LIU T, MU Y, et al. An organic molecule with asymmetric structure exhibiting aggregation-induced emission, delayed fluorescence, and mechanoluminescence [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(3): 874-878.
- [85] LEE T H, SONG Y K, PARK S H, et al. Dual stimuli responsive self-reporting material for chemical reservoir coating [J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 1327-1335.
- [86] 张巍巍, 秦朝菲, 史久林, 等. 荧光式位移传感方法: 201810196358.4[P]. 2018-03-09.
ZHANG W W, QIN CH F, SHI J L, et al. Fluorescent displacement sensing method: 201810196358.4 [P]. 2018-03-09.
- [87] 张巍巍, 王嘉豪, 万璐, 等. 一种荧光式角度传感器: 201910681658.6[P]. 2019-07-26.
ZHANG W W, WANG J H, WAN L, et al. A fluorescent angle sensor: 201910681658.6 [P]. 2019-07-26.
- [88] WU W, REN M X, PI B, et al. Displacement sensor based on plasmonic slot metamaterials [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108: 073106.
- [89] MCGAUGHEY O, ROS-LIS J V, GUCKIAN A, et al. Development of a fluorescence lifetime-based sol-gel humidity sensor [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 570(1): 15-20.
- [90] LIU Z, ZHANG M, ZHANG Y, et al. Spider silk-based humidity sensor [J]. Optics Letters. 2019, 44(11): 2907-2910.
- [91] 张巍巍, 秦朝菲, 贺丹, 等. 一种光学无线加速度传感器: 201711291674.1[P]. 2017-12-08.
ZHANG W W, QIN CH F, HE D, et al. An optical wireless accelerometer: 201711291674.1 [P]. 2017-12-08.
- [92] JIANG X, GAO H, ZHANG X, et al. Highly-sensitive optical organic vapor sensor through polymeric swelling induced variation of fluorescent intensity [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1-9.

作者简介



张巍巍(通信作者), 1996年和2001年于中国科学技术大学分别获得学士学位和博士学位, 现为南昌航空大学测试与光电工程学院副教授, 主要研究方向为荧光传感技术及光纤传感技术, 并涉猎压电及半导体传感器的研发。

E-mail: zdw@ustc.edu

Zhang Weiwei (Corresponding author) received his B. Sc. degree and Ph. D. degree both from University of Science and Technology of China in 1996 and 2001, respectively. He is currently an associate professor at Nanchang Hangkong University. His main research interests include fluorescent sensing techniques and fiber optic sensors.



程浩, 2015年于安徽工程大学获得学士学位, 现为南昌航空大学测试与光电工程学院硕士研究生, 主要研究方向为荧光传感技术。

E-mail: 2518899600@qq.com

Cheng Hao received his B. Sc. degree from Anhui Polytechnic University in 2015. He is currently a M. Sc. candidate at Nanchang Hangkong University. His main research interests include fluorescent sensing techniques.