УДК 535.37

ОДНО- И МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ КАЛИБРОВКА ТЕМПЕРАТУРЫ ПО СПЕКТРАМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕОДИМА В НАНОКРИСТАЛЛАХ ОКСИДА ИТТРИЙ-ГАДОЛИНИЯ И ИТТРИЙ-ГАДОЛИНИВОГО ГРАНАТА

 $M. A. XOДACEBUЧ^1), Д. A. БОРИСЕВИЧ^1), В. A. ACEEB^2), Н. К. КУЗЬМЕНКО^2), И. М. СЕВАСТЬЯНОВА^2)$

¹⁾Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, пр. Независимости, 68, корп. 2, 220072, г. Минск, Беларусь ²⁾Университет ИТМО, пр. Кронверкский, 49а, 197101, г. Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрено применение активированных ионами неодима нанокристаллических порошков оксида иттрийгадолиния и иттрий-гадолиниевого граната для повышения чувствительности локальных флуоресцентных оптических датчиков температуры. На основе температурных зависимостей спектров флуоресценции неодима в данных порошках разработаны однопараметрическая (с помощью метода отношения интенсивностей флуоресценции с термически связанных уровней энергии активатора) и многопараметрическая (с помощью метода частичных наименьших квадратов) калибровочные модели. Отмечено, что при использовании попадающего в первое биологическое окно прозрачности (700–980 нм) спектрального диапазона 860–950 нм обе калибровочные модели имеют среднеквадратичное отклонение около 10 % и сопоставимы по точности. Выбор спектральных переменных методом поиска комбинаций сдвигающихся окон в многопараметрической модели позволил уменьшить среднеквадратичное отклонение для оксида иттрий-гадолиния более чем в 12 раз (с 9,8 до 0,8 °C), а для иттрий-гадолиниевого граната более чем в 2 раза (с 8,7 до 4,0 °C). Полученный результат указывает на возможность использования предложенных активированных неодимом нанокристаллических порошков и многопараметрических методов калибровки для локализации областей с фебрильной температурой в биологических и медицинских целях.

Ключевые слова: флуоресценция; нанокристаллы; многопараметрическая калибровка; метод частичных наименьших квадратов; метод отношения интенсивностей флуоресценции.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-58-00054) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф20Р-342).

Образец цитирования:

Ходасевич МА, Борисевич ДА, Асеев ВА, Кузьменко НК, Севастьянова ИМ. Одно- и многопараметрическая калибровка температуры по спектрам флуоресценции неодима в нанокристаллах оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната. Журнал Белорусского государственного университета. Физика. 2022;2:12—18. https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-12-18

For citation:

Khodasevich MA, Borisevich DA, Aseev VA, Kuzmenko NK, Sevastianova IM. Uni- and multivariate calibration of temperature from the neodymium fluorescence spectra in nanocrystals of yttrium-gadolinium oxide and yttrium-gadolinium garnet. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;2: 12–18. Russian.

https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-2-12-18

Авторы:

Михаил Александрович Ходасевич – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник центра «Диагностические системы».

Дарья Александровна Борисевич — младший научный сотрудник центра «Диагностические системы».

Владимир Анатольевич Асеев — кандидат физико-математических наук; заведующий лабораторией современных фотонных материалов и технологий факультета фотоники. Наталья Константиновна Кузьменко — аспирантка лаборатории современных фотонных материалов и технологий факультета фотоники. Научный руководитель — В. А. Асеев. Ирина Маратовна Севастьянова — аспирантка лаборатории современных фотонных материалов и технологий факультета фотоники. Научный руководитель — В. А. Асеев.

Authors:

Mikhail A. Khodasevich, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the center «Diagnostic systems».

m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Darya A. Borisevich, junior researcher at the center «Diagnostic systems».

d.borisevich@ifanbel.bas-net.by

Vladimir A. Aseev, PhD (physics and mathematics); head of the laboratory of modern photonic materials and technologies, faculty of photonics.

aseev@oi.ifmo.ru

Natalia K. Kuzmenko, postgraduate student at the laboratory of modern photonic materials and technologies, faculty of photonics.

nataliakuz01@yandex.ru

Irina M. Sevastianova, postgraduate student at the laboratory of modern photonic materials and technologies, faculty of photonics.

imsevastianova@itmo.ru



UNI- AND MULTIVARIATE CALIBRATION OF TEMPERATURE FROM THE NEODYMIUM FLUORESCENCE SPECTRA IN NANOCRYSTALS OF YTTRIUM-GADOLINIUM OXIDE AND YTTRIUM-GADOLINIUM GARNET

M. A. KHODASEVICH^a, D. A. BORISEVICH^a, V. A. ASEEV^b, N. K. KUZMENKO^b, I. M. SEVASTIANOVA^b

 ^aB. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Niezaliežnasci Avenue, 2 building, Minsk 220072, Belarus
^bITMO University, 49a Kronverkskii Avenue, Saint Petersburg 197101, Russia Corresponding author: D. A. Borisevich (d.borisevich@jfanbel.bas-net.by)

The use of neodymium-doped nanocrystalline powders of yttrium-gadolinium oxide and yttrium-gadolinium garnet to increase the sensitivity of local fluorescent optical temperature sensors is considered. Based on the temperature dependences of the neodymium fluorescence spectra in this powders, univariate (using fluorescence intensity ratio from thermally coupled energy levels of the activator) and multivariate (using the partial least squares method) calibration models are developed. When using the spectral range 860–950 nm falling into the first biological transparency window (700–980 nm), both calibration models have a standard deviation of about 10 % and are comparable in accuracy. The spectral variables selection by searching combination moving window in the multivariate model made it possible to reduce the root mean square error for yttrium-gadolinium oxide by more than 12 times (from 9.8 to 0.8 °C), and for yttrium-gadolinium garnet by more than 2 times (from 8.7 to 4.0 °C). The result obtained indicates the proposed neodymium-doped nanocrystalline powders and multivariate methods of calibration can be used to localise areas with febrile temperatures for biological and medical purposes.

Keywords: fluorescence; nanocrystals; multivariate calibration; partial least squares method; fluorescence intensity ratio method.

Acknowledgements. This research was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 20-58-00054) and the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project F20R-342).

Введение

Для медицины большой интерес представляют исследования, определяющие локализацию опухолей и очагов воспалений путем бесконтактного измерения температуры [1; 2]. Эта задача может быть решена с помощью активированных наноразмерных зондов [3], которые локализуются в патологической клетке и обнаруживаются при воздействии лазерного излучения. В качестве активаторов, возбуждаемых излучением ближнего ИК-диапазона, широко применяются ионы Nd^{3+} [4], флуоресценция которых при переходах ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ попадает в первое биологическое окно прозрачности (700–980 нм). Энергетический зазор между центрами полос этих переходов составляет около 1000 см $^{-1}$, а температурная чувствительность при измерении методом отношения интенсивностей флуоресценции может достигать величины 1,75 %/K [5].

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны активированные ионами неодима нанокристаллические порошки оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната. Спектры флуоресценции регистрировались в диапазоне от 875 до 953 нм (для оксида иттрий-гадолиния) и в диапазоне от 862 до 951 нм (для иттрий-гадолиниевого граната). Шаг сканирования спектра составлял 0,1 нм. Флуоресценция возбуждалась излучением мощностью 1,3 Вт на длине волны 808 нм и синхронно детектировалась с модуляцией на частоте 113 Гц. Измерения спектров проводились с помощью монохроматора SpectraPro-300i (*Acton Research Corporation*, США) и InGaAs-приемника IGA-050-TE2-H (*Electro-Optical Systems Inc.*, США). Усиление и обработка сигналов приемника выполнялись цифровым синхронным усилителем SR850 (*Stanford Research Systems*, США). Изменение температуры в диапазоне от 0 до 60 °C осуществлялось с помощью элемента Пельтье PTP-1 fluorescence Peltier system (*PerkinElmer Inc.*, США). Для более равномерного нагрева и имитации биологической ткани образцы кристаллических порошков размещались в дистиллированной воде. В целях улучшения качества калибровки предварительно проводилась нормировка всех спектров на максимум.

Однопараметрическая калибровка температуры выполнялась с помощью метода отношения интенсивностей флуоресценции с двух термически связанных уровней энергии активатора (*fluorescence intensity ratio*, FIR) [6]. Для энергетических уровней с расстоянием, в несколько раз превышающим величину kT (при комнатной температуре $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$), помимо термического заселения уровней выше

основного состояния, может происходить термическое заселение уровней в метастабильном возбужденном состоянии [7]. Зависящая от температуры относительная заселенность таких термически связанных уровней подчиняется распределению больцмановского типа [8]. Поскольку интенсивность излучения при переходе с энергетического уровня пропорциональна его заселенности, отношение интенсивностей флуоресценции FIR с двух термически связанных энергетических уровней определяется выражением [9]

$$FIR = \frac{I_2}{I_1} \propto \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right),$$

где I_i – интенсивность флуоресценции при переходе с i-го уровня; ΔE – энергетический зазор между двумя уровнями; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. В данном случае рассматривается отношение интенсивностей флуоресценции при переходах с двух подуровней одного уровня энергии иона неодима, для которых справедливо все сказанное выше для термически связанных уровней. Возможность калибровки температуры при переходах с разных штарковских подуровней одного уровня энергии иона эрбия была предложена еще в работе [10] и успешно продемонстрирована в статье [11]. Для реализации метода FIR нами выбирались пики флуоресценции, которые соответствуют переходам между штарковскими подуровнями рабочих уровней энергии иона неодима ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{9/2}$.

Многопараметрическая калибровка проводилась с помощью метода частичных наименьших квадратов (partial least squares, PLS) [12]. Этот статистический метод применяется к данным, записанным в виде двух матриц – предикторной матрицы X (в рассматриваемом случае это матрица спектров флуоресценции в зависимости от температуры) и вектора отклика Y (в рассматриваемом случае это температура). Цель метода — нахождение маломерного совместного подпространства предикторов и отклика, в котором ковариация между проекциями X и Y максимальна, а опшбка калибровки минимальна. В методе PLS используются две выборки образцов и соответствующие им спектры, поэтому для построения модели весь набор данных необходимо заранее разделить на обучающую и проверочную выборки. Оптимальное для калибровки количество латентных структур определяется по минимальной величине среднеквадратичного отклонения предсказания температуры в проверочной выборке (root mean square error, RMSE).

Еще одним показателем качества разработанной калибровочной модели является величина остаточного отклонения (residual predictive deviation, RPD) [13], которая оценивает устойчивость полученной зависимости. Остаточное отклонение предсказания определяется как отношение среднеквадратичного отклонения параметра в выборке к среднеквадратичному отклонению его предсказания. Значение RPD менее 2,0 считается недостаточным для использования модели, тогда как значение RPD от 2,0 до 2,5 делает возможными приблизительные количественные прогнозы. При значении RPD между 2,5 и 3,0 модель можно классифицировать как качественную, а значение RPD более 3,0 указывает на то, что модель является количественной и имеет высокую степень точности.

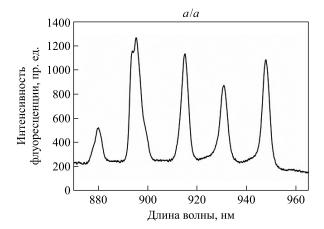
Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектр флуоресценции неодима в оксиде иттрия и результат однопараметрической калибровки температуры по отношению интенсивностей двух выбранных пиков флуоресценции (первый (880,1 нм) и третий (915,1 нм) пики с коротковолновой стороны на рис. 1, a), а также аппроксимация полученной зависимости (рис. 1, δ) полиномом второй степени для нахождения чувствительности метода FIR и среднеквадратичного отклонения однопараметрической калибровки.

При построении калибровочной модели методом отношения интенсивностей попарно использовались все пять пиков флуоресценции неодима. Для каждого образца представлены результаты для одной пары пиков, калибровка по которым характеризуется лучшим качеством. Длины волн этих пиков – 880,1 и 915,1 нм для Y_2O_3 и Gd_2O_3 , 880,4 и 914,1 нм для $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_2O_3$, 875,1 и 890,7 нм для $(Y_{0,5}Gd_{0,5})_3Al_5O_{12}$ и 868,5 и 885,7 нм для $(Y_{0,66}Gd_{0,33})_3Al_5O_{12}$. Наилучшая чувствительность калибровки температуры получена для образца Y_2O_3 (6,3 %/K). Для последующего сравнения качества однои многопараметрической моделей будем использовать нормированное на диапазон изменения температуры среднеквадратичное отклонение калибровки:

$$\frac{\text{RMSE}}{\Delta T} = \frac{\sqrt{\sum \left(y_i - \hat{y}_i\right)^2}}{\frac{n}{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}},$$

где y_i и \hat{y}_i — измеренное и предсказанное значения температуры; n — количество измерений температуры (спектров); T_{\max} и T_{\min} — максимальное и минимальное значения температуры. Для калибровки методом FIR нормированное среднеквадратичное отклонение составляет около 10 %.



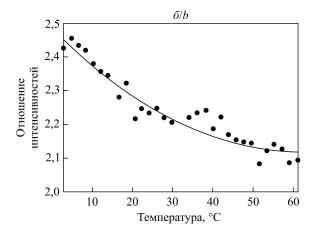


Рис. 1. Спектр флуоресценции неодима в образце Y_2O_3 при температуре (38,3 ± 0,1) °C (a) и аппроксимация температурной зависимости отношения интенсивностей выбранных пиков (880,1 и 915,1 нм) флуоресценции ионов неодима (δ) (пр. ед. – произвольные единицы)

Fig. 1. Fluorescence spectrum of neodymium in Y_2O_3 sample at a temperature of (38.3 ± 0.1) °C (a) and approximation of the temperature dependence of the intensities ratio of the selected peaks (880.1 and 915.1 nm) of neodymium ion fluorescence (b) ($\pi p. \ eq.$ – arbitrary units)

Перед проведением многопараметрической калибровки с применением метода главных компонент [14] определены и изъяты из набора спектров выбросы. Оставшиеся 23 спектра разделены на обучающую (17 спектров) и проверочную (6 спектров) выборки с помощью алгоритма Кеннарда – Стоуна [15]. Данный алгоритм основан на том, что первыми в обучающую выборку включаются спектр флуоресценции и значение температуры, наиболее близкое к центру исследуемого диапазона. Все последующие добавляемые в обучающую выборку объекты должны быть самыми удаленными по значению температуры от уже выбранных объектов.

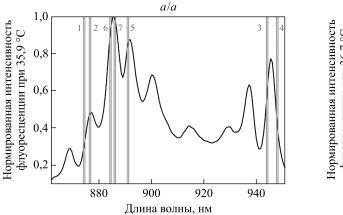
По глобальной модели PLS было определено оптимальное количество латентных переменных (2 и 1 переменные для спектров флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната соответственно). Нормированное среднеквадратичное отклонение многопараметрической модели составило 9 % для обучающей выборки и 18 % для проверочной выборки.

Для уменьшения среднеквадратичного отклонения калибровки температуры многопараметрической модели проведем выбор спектральных переменных с помощью модификации [16] метода поиска комбинации сдвигающихся окон для интервального PLS (searching combination moving window interval PLS, scmwiPLS) [17]. Важным параметром модели является минимальная ширина сдвигающегося окна: в scmwiPLS она должна на единицу превышать найденное количество латентных переменных (в нашем случае ширина окон равна 3 и 2 спектральным переменным для оксида иттрий-гадолиния и иттрийгадолиниевого граната соответственно). Суть метода заключается в том, что путем последовательного сдвига спектрального окна выбирается оптимальное его положение с минимальным среднеквадратичным отклонением калибровки. На начальном этапе первое окно сдвигается на 1 спектральную переменную за шаг в пределах исследуемого диапазона. На каждом шаге строится калибровочная модель с учетом только спектральных переменных в этом окне. Наименьшее среднеквадратичное отклонение задает положение первого спектрального окна. Каждое последующее спектральное окно также сдвигается в пределах всего диапазона измерений и объединяется с уже выбранными окнами при выполнении условия минимальности величины RMSE для калибровочной модели, построенной по объединению выбранных интервалов. Интервалы добавляются один за одним, пока все спектральные переменные не будут применены для калибровки, что соответствует глобальной модели PLS. При построении модели необходимо найти минимум зависимости величины среднеквадратичного отклонения от количества учитываемых в модели спектральных интервалов. Пример данной зависимости для калибровки температуры по спектрам флуоресценции неодима в оксиде иттрий-гадолиния представлен на рис. 2.

Видно, что минимальная величина RMSE соответствует объединению 25 спектральных окон по 3 переменные. Для иттрий-гадолиниевого граната соответствующие 7 окон по 2 переменные представлены на рис. 3. Эти окна расположены вблизи пиков спектра флуоресценции, что говорит о физичности построенной модели scmwiPLS.



Рис. 2. Зависимость среднеквадратичного отклонения калибровки температуры по проверочной выборке от количества спектральных окон, учитываемых в модели, для нормированных на максимум спектров флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния Fig. 2. Dependence of the root mean square error of the temperature calibration for the test set on the number of spectral windows taken into account in the model for the normalised fluorescence spectra of the neodymium-doped nanocrystalline powder of yttrium-gadolinium oxide



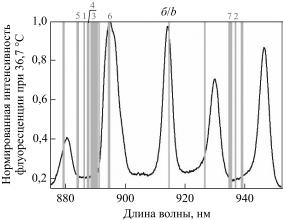


Рис. 3. Нормированные спектры флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка иттрий-гадолиниевого граната (a) и оксида иттрий-гадолиния (б) и расположение 7 спектральных окон по 2 переменные (a) и 25 спектральных окон по 3 переменные (б), калибровки температуры по которым характеризуются минимальным среднеквадратичным отклонением (цифрами обозначен порядок выбора окон)

Fig. 3. Fluorescence spectrum of the neodymium-doped nanocrystalline powder of yttrium-gadolinium garnet (a) and yttrium gadolinium oxide (b) the position of 7 spectral windows in 2 variables (a) and 25 spectral windows in 3 variables (b), the temperature calibration by which is characterised by the minimum root mean square error (the numbers indicate the order of window selection)

На рис. 4 изображено соответствие между температурой, калиброванной с помощью метода scmwiPLS, и температурой, измеренной для активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния. При выборе спектральных переменных величина RMSE по проверочной выборке для оксида иттрий-гадолиния уменьшилась более чем в 12 раз (с 9,8 до 0,8 °C) (см. рис. 2). Остаточное отклонение при этом составило 11,6. Для иттрий-гадолиниевого граната изменение RMSE при выборе спектральных переменных не так велико (с 8,7 до 4,0 °C). Остаточное отклонение калибровки по проверочной выборке для спектров флуоресценции неодима в гранате равно 2,3.

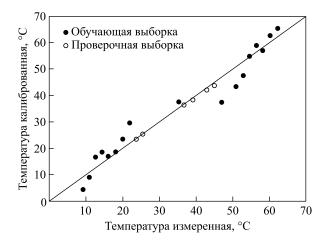


Рис. 4. Калибровочная зависимость температуры по объединению 25 окон по 3 переменные в спектрах флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния

Fig. 4. Calibration dependence of the temperature value by combining 25 windows of 3 variables in the fluorescence spectra of the neodymium-doped nanocrystalline powder of yttrium gadolinium oxide

Заключение

Таким образом, применение интервального метода выбора спектральных переменных путем комбинирования сдвигающихся окон помогло улучшить точность многопараметрической модели калибровки температуры по спектрам флуоресценции неодима в нанокристаллах оксида иттрий-гадолиния и иттрий-гадолиниевого граната более чем в 12 и 2 раза соответственно. Калибровку температуры по спектрам флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка оксида иттрий-гадолиния в диапазоне от 9,2 до 62,2 °C можно считать количественной, а калибровку по спектрам флуоресценции активированного ионами неодима нанокристаллического порошка иттрий-гадолиниевого граната в диапазоне от 4,7 до 49,5 °C – качественной. Отклонение 0,8 °C, обусловленное несовершенством применяемого для модельных измерений термостатирующего оборудования и сложностью экспериментальных измерений спектров флуоресценции образцов в воде, позволяет сделать вывод о возможности использования предложенных активированных неодимом нанокристаллических порошков и многопараметрических методов калибровки для локализации областей с фебрильной температурой в биологических и медицинских целях.

Библиографические ссылки

- 1. Hao Chen, Gongxun Bai, Qinghua Yang, Youjie Hua, Shiqing Xu, Liang Chen. Non-contact fluorescence intensity ratio optical thermometer based on Yb^{3+}/Nd^{3+} codoped $Bi_4Ti_3O_{12}$ microcrystals. *Journal of Luminescence*. 2020;221:117095. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117095.
- 2. Carbonati T, Ciontiac C, Cosaert E, Nimmegeers B, Meroniac D, Poelman D. NIR emitting $GdVO_4$: Nd nanoparticles for bioimaging: the role of the synthetic pathway. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;862:158413. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158413.
- 3. Manzoor O, Soleja N, Khan P, Hassan MI, Mohsin M. Visualization of thiamine in living cells using genetically encoded fluorescent nanosensor. *Biochemical Engineering Journal*. 2019;146:170–178. DOI: 10.1016/j.bej.2019.03.018.
- 4. del Rosal B, Rocha U, Ximendes EC, Rodríguez EM, Jaque D, García Solé J. Nd³⁺ ions in nanomedicine: perspectives and applications. *Optical Materials*. 2017;63:185–196. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.06.004.
- 5. Balabhadra S, Debasu ML, Brites CDS, Nunes LAO, Malta OL, Rocha J, et al. Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers. *Nanoscale*. 2015;7(41):17261–17267. DOI: 10.1039/C5NR05631D.
- 6. Wade SA, Collins SF, Baxter GW. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*. 2003;94(8):4743–4756. DOI: 10.1063/1.1606526.
- 7. Miniscalco WJ. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. In: Digonnet MJF, editor. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 2001. p. 17–112 (Optical science and engineering; volume 71). DOI: 10.1201/9780203904657.ch2.
 - 8. Svelto O. *Principles of lasers*. 3rd edition. New York: Plenum; 1989. 494 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-7670-9.
- 9. Yuan Zhou, Feng Qin, Yangdong Zheng, Zhiguo Zhang, Wenwu Cao. Fluorescence intensity ratio method for temperature sensing. *Optics Letters*. 2015;40(19):4544–4547. DOI: 10.1364/OL.40.004544.
 - 10. Rai VK. Temperature sensors and optical sensors. Applied Physics B. 2007;88(2):297-303. DOI: 10.1007/s00340-007-2717-4.

- 11. Ходасевич МА, Асеев ВА, Варакса ЮА, Колобкова ЕВ, Синицын ГВ. Активированная ионами эрбия свинцово-фторидная наностеклокерамика: применение метода главных компонент для измерения температуры по спектрам апконверсионной флуоресценции. *Materials Physics and Mechanics*. 2015;24(1):18–23.
- 12. Geladi P, Kowalski BR. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*. 1986;185:1–17. DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9.
- 13. Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, Scow KM, Arcenegui V, Mataix-Beneyto J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology & Biochemistry*. 2008;40(7): 1923–1930. DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003.
 - 14. Bro R, Smilde AK. Principal component analysis. Analytical Methods. 2014;6:2812–2831. DOI: 10.1039/C3AY41907J.
 - 15. Kennard RW, Stone LA. Computer aided design of experiments. Technometrics. 1969;11(1):137-148. DOI: 10.2307/1266770.
- 16. Ходасевич МА, Асеев ВА. Выбор спектральных переменных и повышение точности калибровки температуры методом проекции на латентные структуры по спектрам флуоресценции Yb^{3+} : CaF_2 . Оптика и спектроскопия. 2018;124(5):713–717. DOI: 10.21883/OS.2018.05.45958.22-18.
- 17. Du YP, Liang YZ, Jiang JH, Berry RJ, Ozaki Y. Spectral regions selection to improve prediction ability of PLS models by changeable size moving window partial least squares and searching combination moving window partial least squares. *Analytica Chimica Acta*. 2004;501(2):183–191. DOI: 10.1016/j.aca.2003.09.041.

References

- 1. Hao Chen, Gongxun Bai, Qinghua Yang, Youjie Hua, Shiqing Xu, Liang Chen. Non-contact fluorescence intensity ratio optical thermometer based on Yb³⁺/Nd³⁺ codoped Bi₄Ti₃O₁₂ microcrystals. *Journal of Luminescence*. 2020;221:117095. DOI: 10.1016/j.jlu-min.2020.117095.
- 2. Carbonati T, Ciontiac C, Cosaert E, Nimmegeers B, Meroniac D, Poelman D. NIR emitting GdVO₄: Nd nanoparticles for bioimaging: the role of the synthetic pathway. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;862:158413. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158413.
- 3. Manzoor O, Soleja N, Khan P, Hassan MI, Mohsin M. Visualization of thiamine in living cells using genetically encoded fluorescent nanosensor. *Biochemical Engineering Journal*. 2019;146:170–178. DOI: 10.1016/j.bej.2019.03.018.
- 4. del Rosal B, Rocha U, Ximendes EC, Rodríguez EM, Jaque D, García Solé J. Nd³⁺ ions in nanomedicine: perspectives and applications. *Optical Materials*. 2017;63:185–196. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.06.004.
- 5. Balabhadra S, Debasu ML, Brites CDS, Nunes LAO, Malta OL, Rocha J, et al. Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers. *Nanoscale*. 2015;7(41):17261–17267. DOI: 10.1039/C5NR05631D.
- 6. Wade SA, Collins SF, Baxter GW. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*. 2003;94(8):4743–4756. DOI: 10.1063/1.1606526.
- 7. Miniscalco WJ. Optical and electronic properties of rare earth ions in glasses. In: Digonnet MJF, editor. *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 2001. p. 17–112 (Optical science and engineering; volume 71). DOI: 10.1201/9780203904657.ch2.
 - 8. Svelto O. *Principles of lasers*. 3rd edition. New York: Plenum; 1989. 494 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-7670-9.
- 9. Yuan Zhou, Feng Qin, Yangdong Zheng, Zhiguo Zhang, Wenwu Cao. Fluorescence intensity ratio method for temperature sensing. *Optics Letters*. 2015;40(19):4544–4547. DOI: 10.1364/OL.40.004544.
 - 10. Rai VK. Temperature sensors and optical sensors. Applied Physics B. 2007;88(2):297–303. DOI: 10.1007/s00340-007-2717-4.
- 11. Khodasevich MA, Aseev VA, Varaksa YuA, Kolobkova EV, Sinitsyn GV. Erbium-doped lead fluoride nano-glass-ceramics: application of principal component analysis to upconversion fluorescence spectra for temperature measurement. *Materials Physics and Mechanics*. 2015;24(1):18–23. Russian.
- 12. Geladi P, Kowalski BR. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*. 1986;185:1–17. DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9.
- 13. Zornoza R, Guerrero C, Mataix-Solera J, Scow KM, Arcenegui V, Mataix-Beneyto J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology & Biochemistry*. 2008;40(7): 1923–1930. DOI: 10.1016/j.soilbio.2008.04.003.
 - 14. Bro R, Smilde AK. Principal component analysis. Analytical Methods. 2014;6:2812–2831. DOI: 10.1039/C3AY41907J.
 - 15. Kennard RW, Stone LA. Computer aided design of experiments. Technometrics. 1969;11(1):137-148. DOI: 10.2307/1266770.
- 16. Khodasevich MA, Aseev VA. [Spectral variables selection and increasing the accuracy of temperature calibration using the projection to latent structures from Yb³⁺: CaF₂ fluorescence spectra]. *Optika i spektroskopiya*. 2018;124(5):713–717. Russian. DOI: 10.21883/OS.2018.05.45958.22-18.
- 17. Du YP, Liang YZ, Jiang JH, Berry RJ, Ozaki Y. Spectral regions selection to improve prediction ability of PLS models by changeable size moving window partial least squares and searching combination moving window partial least squares. *Analytica Chimica Acta*. 2004;501(2):183–191. DOI: 10.1016/j.aca.2003.09.041.