

文章编号: 1000-7032(2023)10-1779-07

具有光热转换能力的近红外光学测温材料 $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$

相国涛*, 丁永希, 张 羽, 刘 涛, 傅颖莘, 吴洪秀, 姚 璐, 常 瑛*

(重庆邮电大学 理学院, 重庆 400065)

摘要: 光热治疗亟需一种准确、高效、分辨率高且适用于深层生物组织的测温手段以辅助其治疗过程。本文以高温固相法合成了 $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ 材料, 并基于 $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2}$ 的 Stark 劈裂能级实现了较为精准的光学测温。数据表明, 其测温的绝对灵敏度、相对灵敏度及分辨率的最佳值可分别达到 $0.09\% \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $0.69\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 0.05 K , 优于大多数同类型温度计的相应数值。与此同时, 因该光学温度计的激发和发射波长均位于生物窗口之内, 使其在生物组织中的穿透深度可达到 8 mm 。另外, 该材料还具有一定的光热转换能力。上述结果表明, Nd^{3+} 单掺的 BaY_2O_4 在深层组织的光热治疗方面具备一定的应用潜力。

关键词: 稀土离子; 光热治疗; 光学测温; 光热转换; $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230172

Near Infrared Optical Thermometry Along with Photothermal Conversion Ability Realized in $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$

XIANG Guotao*, DING Yongxi, ZHANG Yu, LIU Tao, FU Yingxin, WU Hongxiu, YAO Lu, CHANG Ying*

(Department of Mathematics and Physics, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China)

* Corresponding Authors, E-mail: xianggt@cqupt.edu.cn; changying@cqupt.edu.cn

Abstract: Photothermal therapy (PTT) is in dire need of an accurate, efficient and high-resolution thermometer working in the deep tissues to assist its treatment process. In this paper, the high temperature solid state method is employed to synthesize the $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ powder, in which the thermally coupled Stark sublevels of $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2}$ are utilized to measure the temperature based on the fluorescence intensity ratio (FIR) technology. The optimal value of its absolute sensitivity, relative sensitivity and temperature resolution is $0.09\% \cdot \text{K}^{-1}$, $0.69\% \cdot \text{K}^{-1}$ and 0.05 K , which are superior to majority of the same type thermometers. Moreover, the penetration depth of the present sample in the biological tissues can be reached to 8 mm , benefiting from the fact that its excitation and emission wavelength are all located in the biological windows. Beyond that, the sample owns photothermal conversion ability under the irradiation of 808 nm wavelength. All the findings show the potential of Nd^{3+} single-doped BaY_2O_4 in deep-tissue PTT.

Key words: rare earth; rare earth; photothermal therapy; optical thermometry; photothermal conversion; $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$

1 引 言

近年来,随着癌症发病率与致死率逐年上升,光热治疗法这一新兴的癌症治疗手段受到科研工作者的广泛关注。光热治疗法是指药物通过吸

收外部光源的能量并将其转换为热能,从而在病变组织处杀死癌细胞的治疗方法^[1-2]。相比传统癌症治疗手段,光热治疗具有毒副作用小、创伤小、高选择性等优点^[3-4]。然而,在其实际治疗过程中,

收稿日期: 2023-07-25; 修订日期: 2023-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(11704054); 重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2022NSCQ-MSX0366); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202210617017); 重庆市博士“直通车”项目(sl202100000301); 重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202100640)

Supported by National Natural Science Foundation of China (11704054); Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2022NSCQ-MSX0366); Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Plan Program of China (202210617017); Doctoral Through Train Scientific Research Project of Chongqing (sl202100000301); Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJQN202100640)

既要求治疗区域达到足够高的温度以有效地杀死癌细胞,又要避免温度过高而造成周围健康组织损伤。因此,必须采取一种高效、准确的方式进行温度测量^[5]。

基于三价稀土离子热耦合能级性质实现的荧光强度比(FIR)光学测温方法,具有响应速度快、空间分辨率高、抗干性扰强等特点,因而备受关注^[6-7]。其中,关于Yb³⁺/Er³⁺共掺系统的研究最为广泛^[8]。在980 nm激发下,借助Yb³⁺的敏化作用,Er³⁺的²H_{11/2}能级与⁴S_{3/2}能级可以实现较强的绿光发射,并且两个能级之间具有极好的热耦合性,使其非常适于FIR光学测温。但是,生物组织对该波段的光存在严重的散射和吸收现象,使得该类材料在生物体中的穿透深度较浅,一般仅有2 mm左右,严重地限制了其在光热治疗领域的应用^[9-10]。因此,亟需研制出一款激发和发射波长均位于生物窗口(650~1700 nm)之内的光学温度计,以用于在深层生物组织中进行光热治疗^[11-12]。

Nd³⁺单掺的稀土发光材料可以在808 nm波长激发下在1000~1150 nm范围内发射较强的近红外光(NIR),且在发射带中存在多个热耦合的Stark亚能级,使其有望解决以上难题^[13]。本文通过高温固相法制备了BaY₂O₄:x%Nd³⁺(x=1,2,3,4,5)发光材料,通过实验证明了该材料具有优异的光学测温能力,且在生物组织中的穿透深度可达到8 mm,使其在光热治疗领域中具有较好的应用前景。

2 实 验

2.1 化学试剂

BaCO₃由重庆川东化工有限公司提供。Y₂O₃和Nd₂O₃购买于北京泛德辰科技有限公司,纯度均为99.99%。所有原料均未经过进一步提纯。

2.2 制备BaY₂O₄:x%Nd³⁺(x=1,2,3,4,5)

将BaCO₃、Y₂O₃、Nd₂O₃按比例称量后放入玛瑙研钵中进行研磨30 min;随后放入马弗炉中,升温至600 °C,并保持6 h;冷却至室温后,将反应物倒入研钵中再次研磨30 min;将研磨后的反应物放入马弗炉中升温至1300 °C,保温8 h;冷却至室温后研磨30 min,得到样品。

2.3 样品表征

样品的XRD衍射数据由Press XD-2衍射仪测得;光谱数据由配备了808 nm激光器(长春新产业光电技术有限公司)的FLS1000型光谱仪(英

国爱丁堡仪器公司)测得;样品的温度控制由英国林曼克公司生产的HFS600E-PB2型冷热台完成;实验中所使用的红外测温仪型号为Digi Sense 2025004。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图1为所制备的BaY₂O₄:x%Nd³⁺(x=1,2,3,4,5)材料的XRD图谱,可以看出其衍射峰的位置和相对强度与BaY₂O₄的标准卡片(PDF#27-0040)相符,未发现其他杂质的衍射峰,证明所合成的样品均为纯相且掺杂的Nd³⁺完全进入了基质的晶格中,形成了固溶体结构。同时,因Nd³⁺(r≈0.100 nm)与Y³⁺半径(r≈0.089 nm)相差较小且Nd³⁺掺杂量较低,因此衍射峰未表现出明显的移动。

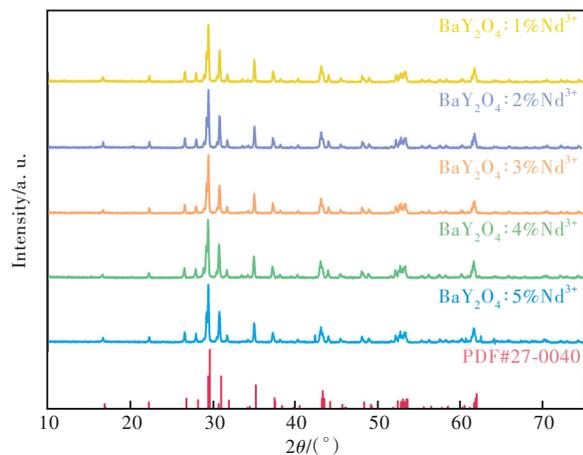


图1 BaY₂O₄:x%Nd³⁺(x=1,2,3,4,5)的XRD谱以及BaY₂O₄的标准卡片

Fig.1 The XRD patterns of BaY₂O₄:x%Nd³⁺(x=1,2,3,4,5) as well as the standard XRD data of BaY₂O₄

3.2 上转换发光性质

图2(a)为BaY₂O₄:x%Nd³⁺(x=1,2,3,4,5)在808 nm激发下的发射光谱。从图中可以明显地看出,在1000~1150 nm范围内存在一个发射带,归属于Nd³⁺:F_{3/2}→⁴I_{11/2}跃迁,其中包含了4个Stark亚能级跃迁,分别位于1064,1080,1106,1126 nm处。同时,可以看到该发射带的跃迁强度随着Nd³⁺浓度的提高呈现出增强的趋势;而当其浓度超过2%后则由于浓度猝灭的原因导致发光强度降低,即Nd³⁺过高的浓度导致Nd³⁺之间发生了严重的交叉弛豫现象。由此可知,在BaY₂O₄基质中Nd³⁺的最佳掺杂浓度为2%。

为进一步探索Nd³⁺的跃迁机理,我们测试了

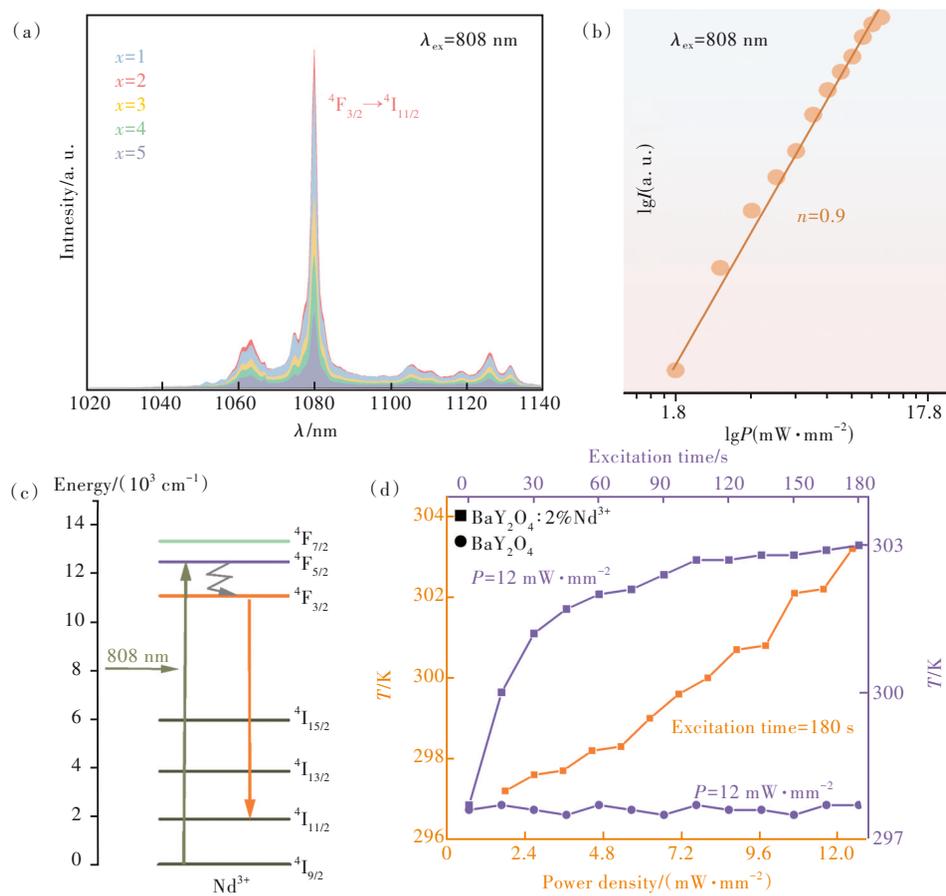


图 2 (a) $\text{BaY}_2\text{O}_4:x\% \text{Nd}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) 的光致发光光谱; (b) $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\% \text{Nd}^{3+}$ 中 $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁强度和激发功率密度的双对数曲线; (c) 808 nm 激发下, Nd^{3+} 的能级跃迁图; (d) $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\% \text{Nd}^{3+}$ 及 BaY_2O_4 在 808 nm 激光辐照下的光热转换效果。

Fig.2 (a) The emission spectra of $\text{BaY}_2\text{O}_4:x\% \text{Nd}^{3+}$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$). (b) The power dependence curves for the $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transition in $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\% \text{Nd}^{3+}$. (c) The energy level diagram of Nd^{3+} excited by 808 nm wavelength. (d) The photo-thermal conversion effect of $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\% \text{Nd}^{3+}$ and blank BaY_2O_4 excited by 808 nm wavelength.

Nd^{3+} 的跃迁强度 (I) 和激发功率密度 (P) 之间的关系, 并获得了图 2(b) 所示的双对数曲线。在 808 nm 低密度激发下, 该跃迁过程属于未饱和状态, 因此应有 $I \propto P^n$, 其中 n 是指发射一个可见光子所需要吸收的近红外光子数, 可通过计算 $\lg I - \lg P$ 曲线的斜率获得。通过计算我们得到 $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁的 n 值约为 0.9, 表明其为单光子发光过程。由此我们可以得到 808 nm 激发下 Nd^{3+} 单掺的 BaY_2O_4 材料中的跃迁机理, 如图 2(c) 所示。 Nd^{3+} 在吸收一个 808 nm 光子后, 从基态能级 $^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁至激发态能级 $^4\text{F}_{5/2}$, 随后通过无辐射弛豫过程布居至 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级; 处于 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级的 Nd^{3+} 则可以辐射跃迁至较低能级 (如 $^4\text{I}_{9/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{13/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2}$) 而产生发光; 以上涉及到的较低能级则一般会通过无辐射弛豫过程退激发回基态能级, 该过程中多余的能量则转换成热量释放。

为此, 我们研究了 $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\% \text{Nd}^{3+}$ 样品在 808 nm 激发下的光热转换性质。如图 2(d) 所示, 在功率密度固定为 $12 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 的 808 nm 激光辐照下, 样品的温度逐渐上升, 约 180 s 后达到稳定温度, 此时温度上升了约 5.5 K; 随后, 我们将激光辐照时间固定为 180 s, 测试了样品温度随激光辐照密度变化之间的关系, 发现随着激发强度的提高, 样品的平衡温度也随之升高, 在激发功率密度达到 $12.41 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 时样品温度升高了约 6 K。由此可见, $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\% \text{Nd}^{3+}$ 样品在 808 nm 激光辐照下具有一定的光热转换能力。另外, 可以看到, 在 808 nm 激发下, 未掺杂 Nd^{3+} 的 BaY_2O_4 样品的温度几乎未产生变化, 这说明 $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ 的光热转换效果主要来自于 Nd^{3+} 的无辐射弛豫过程, 并且 808 nm 激光对样品不存在致热效果。

3.3 光学测温性质

图 3(a)所示为 $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\%\text{Nd}^{3+}$ 在 298~573 K 温度范围内的发光光谱,各个光谱数据均在 1 080 nm 处进行了归一化处理。明显地,随着温度的升高, $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁谱带发生了轻微的红移现象,这是由于高温下晶格振动加剧

导致发射光光子能量损失而引起的。同时,尽管 $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁的强度随温度上升而降低,但是相较于 1 080 nm 处的峰强,1 064, 1 106, 1 126 nm 三处 Stark 跃迁的强度随温度升高而规律性地增强,使其具有用于光学测温的可能。

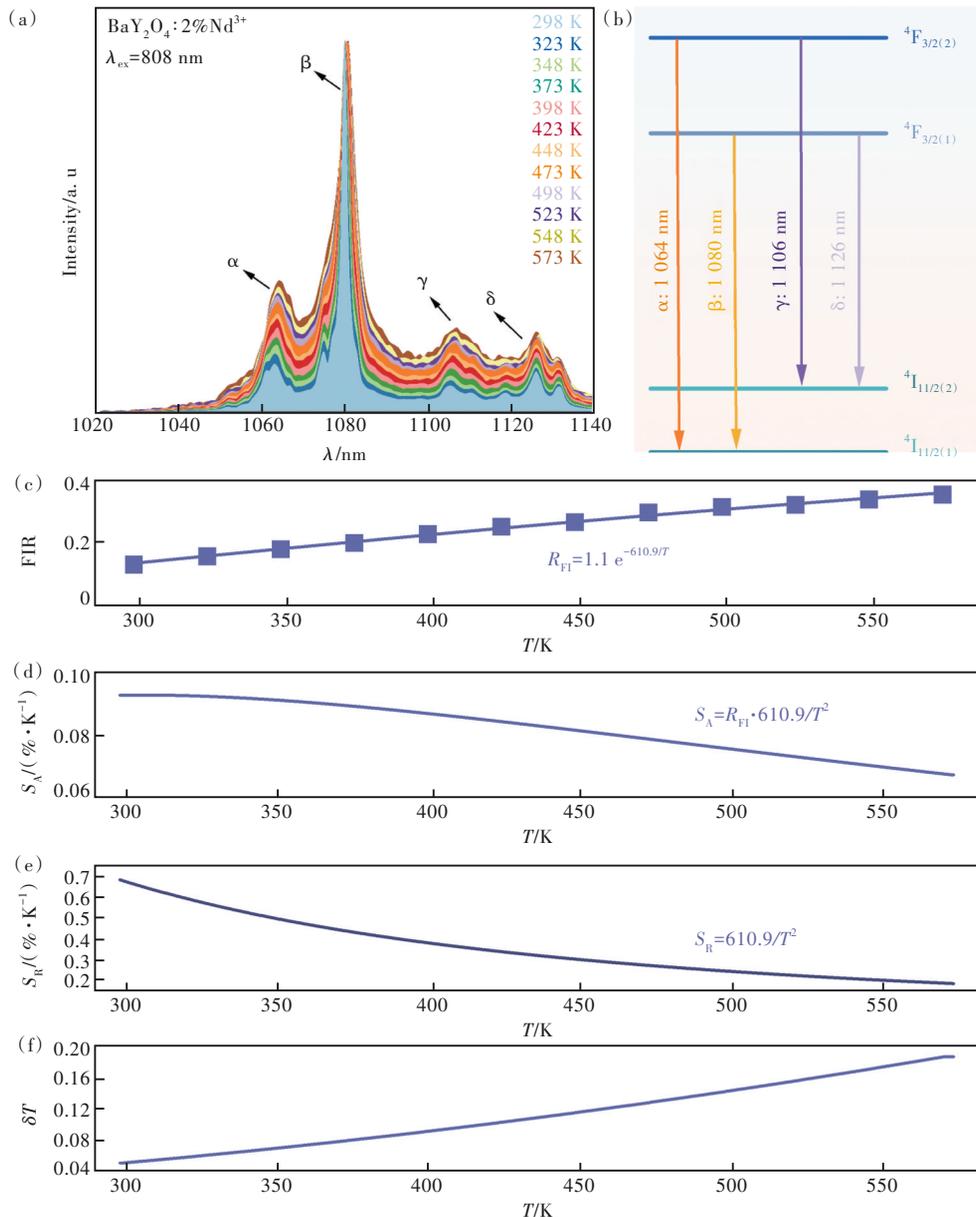


图 3 (a)不同温度下样品的发射光谱;(b) $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁的等效四能级模型;荧光强度比 FIR(c)、绝对灵敏度 S_A (d)、相对灵敏度 S_R (e)及温度分辨率 δT (f)与温度之间的关系。

Fig.3 (a)Temperature-dependent spectra of the sample. (b)An equivalent four-level model for depicting $\text{Nd}^{3+}: ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ transition. Temperature dependence of FIR(c), absolute sensitivity S_A (d), relative sensitivity S_R (e) and temperature resolution δT (f).

为了能够更好地研究 $\text{Nd}^{3+}:^4\text{F}_{3/2}$ 和 $\text{Nd}^{3+}:^4\text{I}_{11/2}$ 能级的 Stark 劈裂情况及相应的热学性质,我们提出了一个等效四能级模型,如图 3(b)所示。在该系

统中, $^4\text{F}_{3/2}$ 和 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级均被视为二能级系统,即除最低的 Stark 亚能级以外把所有高能态均等效成一个能级。根据玻尔兹曼分布规律可知,处于

1 080 nm 处的最强峰应归属于 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 最低能级向 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 最低能级的跃迁, 即 $\beta: {}^4\text{F}_{3/2(1)} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2(1)}$ 。同时, 考虑到处于 1 064 nm (α) 和 1 106 nm (γ) 处的跃迁强度随温度升高而增强, 因此说明它们均是从较高的 Stark 亚能级 ${}^4\text{F}_{3/2(2)}$ 向下跃迁的, 从而得到 $\alpha: {}^4\text{F}_{3/2(2)} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2(1)}$ 和 $\gamma: {}^4\text{F}_{3/2(2)} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2(2)}$ 。最后, 我们根据公式(1)即可计算出 $\delta: {}^4\text{F}_{3/2(1)} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2(2)}$ 跃迁波长的理论值:

$$|E_\alpha - E_\beta| = |E_\gamma - E_\delta|, \quad (1)$$

其中 E 为对应能级的激活能^[14]。由此得到该跃迁的理论波长为 1 122 nm, 与实验值 1 126 nm 相差不大, 证明了我们提出的四能级系统的合理性。

鉴于 ${}^4\text{F}_{3/2(1)}$ 与 ${}^4\text{F}_{3/2(2)}$ 之间的热耦合性, $\alpha: {}^4\text{F}_{3/2(2)} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2(1)}$ 和 $\beta: {}^4\text{F}_{3/2(1)} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2(1)}$ 跃迁的强度比 (R_{FI}) 应满足玻尔兹曼分布法则, 即

$$R_{\text{FI}} = I_\alpha/I_\beta = B \cdot \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (2)$$

其中 I 表示发光强度, B 为常量, ΔE 为能级差, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。利用公式(2)进行拟合, 即可得到 ${}^4\text{F}_{3/2(1)}$ 与 ${}^4\text{F}_{3/2(2)}$ 能级之间的 FIR 随温度变化的关系, 如图 3(c) 所示。基于该拟合方程计算出 ${}^4\text{F}_{3/2(1)}$ 与 ${}^4\text{F}_{3/2(2)}$ 能级之间的 ΔE 约为 425 cm^{-1} , 其与实验值之间存在一定的误差, 主要来自于两个发射峰之间存在光谱交叠。

为了评估样品光学测温的能力, 我们基于以下公式计算了其测温的相对灵敏度 S_A 、绝对灵敏度 S_R 及测温分辨率 δT :

$$S_A = |dR_{\text{FI}}/dT|, \quad (3)$$

$$S_R = |dR_{\text{FI}}/R_{\text{FI}} \cdot dT|, \quad (4)$$

$$\delta T = (\delta R_{\text{FI}}/R_{\text{FI}}) \cdot (1/S_R), \quad (5)$$

在公式(5)中, $\delta R_{\text{FI}}/R_{\text{FI}}$ 为 R_{FI} 的相对不确定度, 其数值仅与测试时所使用的光谱仪相关, 本实验中该数值约为 0.033%。如图 3(d)~(e) 所示, 样品的 S_A 和 S_R 均随温度升高而单调递减, 在初始温度时达到最大值, 分别为 $0.09\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $0.69\% \cdot \text{K}^{-1}$, 优于大多数同类型温度计的相应数值^[15-19]。不同于 S_A 和 S_R , 样品的 δT 随温度升高而增大, 其最小值为 0.05 K, 且在整个测试温度范围内均小于 0.2 K, 如图 3(f) 所示。

为了验证 $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\%\text{Nd}^{3+}$ 测温的准确性, 我们使用加热枪将样品加热至某一温度后, 同时使用红外测温仪(视为标准温度)和 FIR 技术对样品温度进行测量, 所得结果如图 4 所示。可以看到, 基于 FIR 技术所测得的温度数值与标准温度较为

吻合, 表明该材料具有较好的测温性能。另外, 我们对样品测温的重复性进行了测试。如图 5 所示, 在 5 组循环实验中, 样品在各个温度下的 FIR 数值基本保持不变, 证明了 $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\%\text{Nd}^{3+}$ 光学温度计具有较好的可重复性。

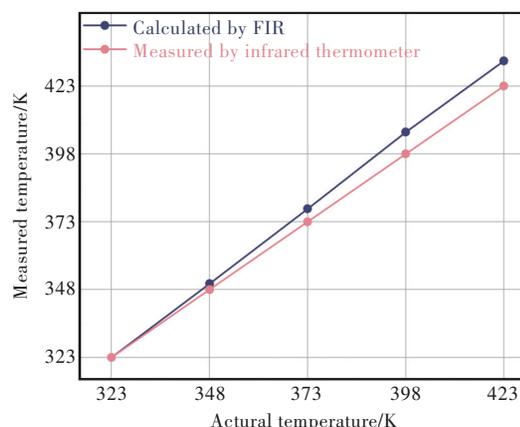


图 4 分别基于 FIR 技术和红外测温仪对样品温度进行测试

Fig.4 The sample temperature simultaneously measured by FIR technology and infrared thermometer

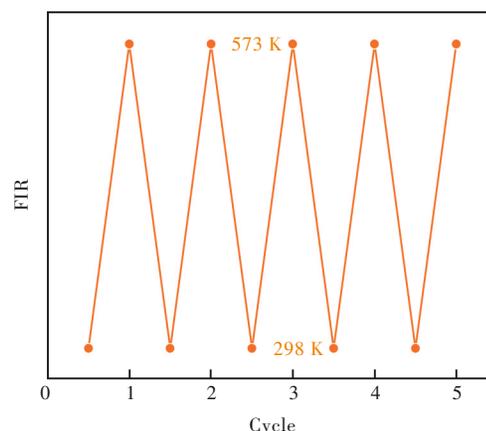


图 5 $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\%\text{Nd}^{3+}$ 的测温循环测试

Fig.5 The repeatability study in the temperature cycling of $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\%\text{Nd}^{3+}$

3.4 体外测试

接下来, 为探究 $\text{BaY}_2\text{O}_4:2\%\text{Nd}^{3+}$ 在生物组织中的穿透深度, 我们将 808 nm 激光辐照的功率密度固定为 12 mW/mm^2 , 测试了样品在不同鸡肉组织下的发射光谱。如图 6 所示, 随着生物组织厚度不断增加, 样品的发光强度逐渐降低, 但光谱位置及形状未发生任何变化。由于该样品的激发和发射波长均位于生物窗口之内, 因此在 8 mm 厚的生物组织下仍可探测到其微弱的光谱信号, 使其在深层生物组织中具备了一定的应用潜力。

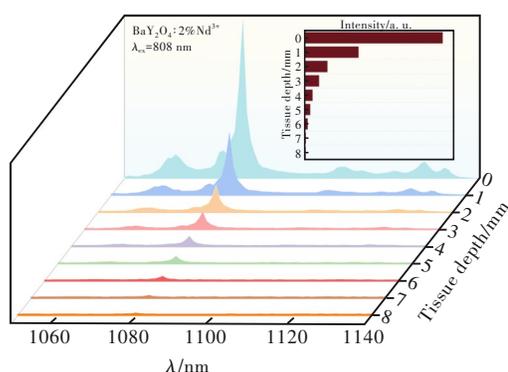


图 6 室温下样品在不同生物组织厚度下的发光光谱

Fig.6 The emission spectra of the sample under various biological tissue thickness at room temperature

4 结 论

本文基于 $\text{Nd}^{3+}:\text{F}_{3/2}$ 热耦合的 Stark 劈裂能级获得了激发和发射波长均位于生物窗口之内的光学

温度计 $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ 。在 808 nm 激发下,该温度计的 S_A 和 S_R 可分别达到 $0.09\% \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $0.69\% \cdot \text{K}^{-1}$, 优于大多数同类型温度计的相应数值;样品的测温分辨率 δT 最小值为 0.05 K, 且其数值在 298~573 K 温度范围内始终小于 0.2 K。该样品还具有一定的光热转换能力,在功率密度为 $12.41 \text{ mW}/\text{mm}^2$ 的 808 nm 激光辐照 180 s 后,其温度可升高约 6 K。另外,体外光谱测试表明, $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ 在生物组织中的穿透深度可达到 8 mm。以上所有数据均表明, $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Nd}^{3+}$ 是一种具有较好测温能力且可运行于生物窗口之内的光学温度计,在深层生物组织中具有一定的应用潜力。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230172>.

参 考 文 献:

- [1] LI X S, LOVELL J F, YOON J, *et al.* Clinical development and potential of photothermal and photodynamic therapies for cancer [J]. *Nat. Rev. Clin. Oncol.*, 2020, 17(11): 657-674.
- [2] GAO G, SUN X B, LIANG G L. Nanoagent-promoted mild-temperature photothermal therapy for cancer treatment [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(25): 2100738.
- [3] WEI W F, ZHANG X Y, ZHANG S, *et al.* Biomedical and bioactive engineered nanomaterials for targeted tumor photothermal therapy: a review [J]. *Mater. Sci. Eng. C*, 2019, 104: 109891.
- [4] LIU H J, WANG M M, HU X X, *et al.* Enhanced photothermal therapy through the *in situ* activation of a temperature and redox dual-sensitive nanoreservoir of triptolide [J]. *Small*, 2020, 16(38): 2003398.
- [5] WANG Y F, DU W, ZHANG T, *et al.* A self-evaluating photothermal therapeutic nanoparticle [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9585-9593.
- [6] CAO J K, CHEN W P, XU D K, *et al.* Wide-range thermometry based on green up-conversion of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped KLu_2F_7 transparent bulk oxyfluoride glass ceramics [J]. *J. Lumin.*, 2018, 194: 219-224.
- [7] RUIZ D, DEL ROSAL B, ACEBRÓN M, *et al.* $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ nanocrystals for high sensitivity near-infrared luminescence nanothermometry [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(6): 1604629.
- [8] LIU S F, CUI J, JIA J J, *et al.* High sensitive $\text{Ln}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) tri-doped $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ upconverting optical thermometric materials based on diverse thermal response from non-thermally coupled energy levels [J]. *Ceram. Int.*, 2019, 45(1): 1-10.
- [9] XIANG G T, LIU X T, XIA Q, *et al.* Deep-tissue temperature sensing realized in $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ with ultrahigh sensitivity and extremely intense red upconversion luminescence [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59(15): 11054-11060.
- [10] JI Y, XU W, DING N, *et al.* Huge upconversion luminescence enhancement by a cascade optical field modulation strategy facilitating selective multispectral narrow-band near-infrared photodetection [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 184.
- [11] SHOU K Q, QU C R, SUN Y, *et al.* Multifunctional biomedical imaging in physiological and pathological conditions using a NIR-II probe [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(23): 1700995.
- [12] ZHAN Q Q, QIAN J, LIANG H J, *et al.* Using 915 nm laser excited $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped NaYbF_4 upconversion nanoparticles for *in vitro* and deeper *in vivo* bioimaging without overheating irradiation [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3744-3757.
- [13] XIANG G T, YANG M L, LIU Z, *et al.* Near-infrared-to-near-infrared optical thermometer $\text{BaY}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ assembled with photothermal conversion performance [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(13): 5425-5432.

- [14] XIANG G T, YANG M L, XIA Q, *et al.* Ultrasensitive optical thermometer based on abnormal thermal quenching Stark transitions operating beyond 1 500 nm [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, 104(11): 5784-5793.
- [15] WAWRZYNCZYK D, BEDNARKIEWICZ A, NYK M, *et al.* Neodymium (III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(22): 6959-6961.
- [16] KOLESNIKOV I E, KALINICHEV A A, KUROCHKIN M A, *et al.* $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ nanophosphors as NIR-to-NIR thermal sensors in wide temperature range [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 18002.
- [17] QUINTANILLA M, ZHANG Y, LIZ-MARZÁN L M. Subtissue plasmonic heating monitored with $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ nano-thermometers in the second biological window [J]. *Chem. Mater.*, 2018, 30(8): 2819-2828.
- [18] ROCHA U, SILVA C J D A, SILVA W F, *et al.* Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped LaF_3 nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1188-1199.
- [19] BENAYAS A, DEL ROSAL B, PÉREZ-DELGADO A, *et al.* Nd: YAG near-infrared luminescent nanothermometers [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(5): 687-694.



相国涛(1988-),男,黑龙江佳木斯人,博士,副教授,2016年于中国科学院大学获得博士学位,主要从事稀土上转换发光材料的研究。

E-mail: xianggt@cqupt.edu.cn



常瑛(1988-),女,陕西延安人,博士,讲师,2019年于西北工业大学获得博士学位,主要从事材料光学性质及理论计算的研究。

E-mail: changying@cqupt.edu.cn