

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **233598**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **422277**

(51) Int.Cl.  
**G01K 11/20 (2006.01)**  
**G01K 11/32 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **19.07.2017**

---

(54) **Sposób bezkontaktowego optycznego pomiaru temperatury obiektów**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**28.01.2019 BUP 03/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**29.11.2019 WUP 11/19**

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT NISKICH TEMPERATUR  
I BADAŃ STRUKTURALNYCH  
IM. WŁODZIMIERZA TRZEBIATOWSKIEGO  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ŁUKASZ MARCINIAK, Wrocław, PL  
ARTUR BEDNARKIEWICZ, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Iwona Płodzich-Hennig**

---

**PL 233598 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezkontaktowego optycznego (luminescencyjnego) pomiaru temperatury obiektów.

Znane są w stanie techniki rozwiązania dotyczące pomiaru temperatury obiektów z wykorzystaniem termometrów luminescencyjnych.

Obecnie wykorzystywane termometry luminescencyjne bazują na wykorzystaniu względnych zmian dwóch lub więcej pasm emisyjnych związanych z przejściami elektronowymi typu f-f jonów lantanowców lub zmianie emisji jonów metali przejściowych i lantanowców.

Zwykle w przypadku tego typu termometrów pomiar temperatury następuje poprzez obserwację względnych zmian intensywności dwóch pasm emisyjnych w dwóch różnych zakresach spektralnych. Temperaturę obiektu wyznacza się poprzez porównanie wartości parametru M (iloraz intensywności pasm emisyjnych z krzywą wzorcową).

Publikacje [1–6] przedstawiają termometry luminescencyjne na bazie matryc organicznych współ-domieszkowanych jonami  $Tb^{3+}$  i  $Eu^{3+}$ . Wadą tych rozwiązań jest niska stabilność temperaturowa zastosowanych matryc. Publikacje [7–20] przedstawiają możliwość zastosowania zmian we względnych intensywnościach pasm jonów  $Er^{3+}$  do bezkontaktowego pomiaru temperatury. Natomiast w publikacji [21] ujawniono zastosowanie jonów  $Nd^{3+}$  do bezkontaktowego pomiaru temperatury. Z kolei w publikacjach [21–23] ujawniono wykorzystanie do pomiaru temperatury zmian we względnej intensywności pasm jonów  $Nd^{3+}$  (pasma R1 i R2). Podobnie rozwiązania ujawnione w publikacjach [24, 25] bazują na zastosowaniu do pomiaru temperatury zmian intensywności pasm jonów  $Nd^{3+}$  i  $Yb^{3+}$  (pasma 880 nm i 1030 nm oraz 1030 nm i 1060 nm). Z kolei w publikacjach [26–29] ujawniono wykorzystanie do pomiaru temperatury emisji jonów  $Cr^{3+}$  i  $Nd^{3+}$  lub  $Yb^{3+}$ .

W tego typu rozwiązaniach znanych ze stanu techniki istnieje konieczność wykorzystania dwóch zakresów spektralnych do odczytu temperatury. W przypadkach, gdzie te obszary spektralne zlokalizowane są blisko siebie prowadzenie niezależnych rejestracji intensywności emisji dla każdego pasma jest bardzo utrudnione i wpływa na zmniejszenie precyzji odczytu temperatury.

Pomiar temperatury w opisany powyżej sposób wymaga, aby urządzenia analizujące widma emisji były w stanie odróżnić poszczególne pasma emisji, co wymagałoby zastosowania monochromatora. Dlatego, w stanie techniki, na przykład w mikroskopach fluorescencyjnych, wprowadza się w tor optyczny mikroskopu fluorescencyjnego odpowiednie filtry optyczne, które przepuszczają tylko wybrany zakres spektralny emisji odpowiadający możliwie blisko zakresowi spektralnemu pasm emisyjnych badanych obiektów. Takie rozwiązanie ma jednak wady, gdyż nie istnieje nieograniczona paleta filtrów optycznych, a ponadto przy pomiarze temperatury pasma emisyjne są bardzo blisko siebie, więc ich rozróżnienie w celu odczytu temperatury poprzez wykorzystanie filtrów optycznych jest bardzo utrudnione, a czasem wręcz niemożliwe do przeprowadzenia.

W zależności od metody odczytu (punktowy lub obraz/mapa temperatury) odczyt intensywności w punkcie wymaga zastosowania złożonych technicznie środków. Jeśli zastosowany zostanie spektrofotometr CCD, możliwy jest odczyt obu pasm i uzyskanie stosunku intensywności tych pasm, które w wyniku odpowiedniej kalibracji można przekonwertować na temperaturę. Sam sposób pomiaru nie jest technicznie skomplikowany, ale wymaga zastosowania względnie drogiego urządzenia jakim jest spektrofotometr CCD. Ze względu na fakt, że pasma, które są analizowane, znajdują się (spektralnie) blisko siebie, trudno zrealizować pomiar bazujący na filtrze spektralnym i 2 fotodetektorach. Filtr taki musiałby charakteryzować się bardzo ostrą krawędzią transmisji. Zastosowanie dostępnych w stanie techniki filtrów Ramanowskich powoduje dodatkowe skomplikowanie aparatury pomiarowej i znaczące podniesienie kosztu przeprowadzenia pomiaru. Sam odczyt temperatury za pomocą takiej aparatury również staje się skomplikowany, gdyż każdy z fotodetektorów (fotodiody lub korzystniej fotopowielacze) musi mieć własny tor optyczny i układ akwizycji danych. To komplikuje także konstrukcję takiego układu pomiarowego.

W przypadku rejestracji mapy temperatury, a więc odczytu temperatury w wielu różnych punktach próbki, należałoby zastosować albo skanowanie rastrowe (np. za pomocą zwierciadeł galwanicznych) albo detektor w postaci kamery CCD/CMOS/EM-CMOS. Ze względu na fakt, że niezbędna jest rejestracja sygnałów w dwóch pasmach spektralnych konstrukcja i obsługa takiego układu pomiarowego byłaby bardzo skomplikowana, zwłaszcza z uwagi na korelację odpowiednich pikseli w fotodetektorach. Również koszt aparatury pomiarowej byłby wielokrotniony. Innym możliwym rozwiązaniem mogłoby być podzielenie powierzchni kamery na dwa do czterech obszarów, z których odczytuje się

intensywność emisji w dwóch oknach spektralnych. Wymagałoby to jednak zastosowania technologii znanych z tzw. obrazowania multi-, hipspektralnego, jednak również takie rozwiązania mimo, że są możliwe do wykonania to układ pomiarowy byłby bardzo skomplikowany nie tylko w zakresie konstrukcji ale również prowadzenia pomiaru.

Jak wykazano powyżej, istotną wadą sposobów pomiaru temperatury obiektów według rozwiązań znanych lub dostępnych w stanie techniki jest konieczność wykorzystania dwóch bądź większej ilości zakresów spektralnych emisji do pomiaru temperatury. Wiąże się to z koniecznością zastosowania filtrów optycznych pozwalających na odseparowanie tych zakresów spektralnych od siebie. W wielu przypadkach jest to niemożliwe ze względu na nakładanie się tych zakresów co ma szczególne znaczenie na przykład w przypadku mikroskopii fluorescencyjnej.

Istnieje zatem potrzeba opracowania prostszego sposobu odczytu temperatury z wykorzystaniem termometrii luminescencyjnej, który nie będzie wymagał rozdzielania zakresów spektralnych do odczytu temperatury.

Celem niniejszego wynalazku jest odczyt temperatury bazujący na różnicach w intensywności jednego pasma emisyjnego przy różnych długościach fali wzbudzającej.

Nieoczekiwanie okazało się, że Twórcy rozwiązania opracowali sposób bezkontaktowego luminescencyjnego odczytu temperatury opierającego się na obserwacji zmian intensywności emisji dla jednego pasma emisyjnego luminoforu, przy różnych długościach fali wzbudzającej.

Stosowane w opisie wynalazku wyrażenie „pomiar temperatury” odnosi się zarówno do punkтового odczytu temperatury jak również do odczytu temperatury w postaci mapy temperatury.

Przedmiotem wynalazku jest sposób bezkontaktowego optycznego pomiaru temperatury polegający na analizie tempa zmian intensywności emisji detektora stanowiącego materiał domieszkowany jonami metali przejściowych (luminofor) charakteryzujący się tym, że detektor wzbudza się pierwszą wiązką promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$ , której długość jest dopasowana do różnicy energetycznej pomiędzy poziomami elektronowymi wzbudzonym i podstawowym dla jonu metalu przejściowego materiału detektora i dokonuje się pomiaru intensywności emisji pasma emisyjnego  $I_{res}$ , następnie detektor wzbudza się drugą wiązką promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$ , której długość nie jest dopasowana do różnicy energetycznej pomiędzy poziomami elektronowymi wzbudzonym i podstawowym dla jonu metalu przejściowego materiału detektora i dokonuje się pomiaru intensywności emisji pasma emisyjnego  $I_{nres}$  wyznaczając zależny od temperatury parametr  $\Delta$ , korzystnie stosując zależność określona wzorami 1–4

$$\Delta = \frac{I_{res} - I_{nres}}{I_{nres}} \quad (\text{wzór 1})$$

$$\Delta = \frac{I_{res}}{I_{nres}} \quad (\text{wzór 2})$$

$$\Delta = I_{res} - I_{nres} \quad (\text{wzór 3})$$

$$\Delta = \frac{I_{res} - I_{nres}}{I_{res}} \quad (\text{wzór 4})$$

gdzie,

$I_{res}$  oznacza intensywność emisji pasma emisyjnego po wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$ ;

$I_{nres}$  oznacza intensywność emisji pasma emisyjnego po wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$ ;

$\Delta$  oznacza zależny od temperatury parametr,

przy czym w pierwszej kolejności pomiary przeprowadza się w ustalonym zakresie temperatury, wyznaczając w ten sposób krzywą kalibracyjną, następnie detektor przykłada się w okolicę obiektu, dla którego przeprowadzany jest pomiar temperatury i dokonuje się analogicznych pomiarów poziomów intensywności emisji pasm emisyjnych  $I_{res}$  oraz  $I_{nres}$  dla każdej z wiązek promieniowania laserowe-

go  $\lambda_{\text{res}}$  oraz  $\lambda_{\text{nres}}$ , po czym dokonuje się odczytu temperatury obiektu poprzez odczytanie wartości parametru  $\Delta$  dla badanego obiektu z wartościami parametru  $\Delta$  krzywej kalibracyjnej odpowiadającej danej wartości temperatury.

W luminescencyjnym sposobie odczytu temperatury według wynalazku, wykorzystano fakt, że w zależności od długości fali wzbudzenia występują różne tempa zmian intensywności emisji w funkcji temperatury. W przypadku, gdy długość fali światła wzbudzającego jest dopasowana energetycznie do różnicy energii pomiędzy podstawowym a wzbudzonymi poziomami energetycznymi tempo zmian intensywności emisji jest zależne od wydajności procesów wygaszania temperaturowego emisji. Natomiast w przypadku zastosowania wiązki światła o długości fali, krótszej bądź dłuższej niż od poprzedniej długości fali tempo zmian intensywności emisji jest wolniejsze niż w przypadku długości fali dopasowanej do różnicy energetycznej występującej pomiędzy tymi poziomami. Jest to związane z koniecznością zapewnienia obsadzenia składowych wibronowych poziomu podstawowego jonu metalu przejściowego o wyższych energiach w celu zapewnienia możliwości zajścia procesu absorpcji.

Poprzez obserwację zmian intensywności emisji jednego pasma emisyjnego przy wzbudzeniu światłem o długości fali dopasowanym do różnicy energetycznej pomiędzy poziomami elektronowymi wzbudzonym i podstawowym ( $\lambda_{\text{res}}$  i odpowiadająca jej intensywność emisji  $I_{\text{res}}$ ) oraz wiązką światła niedopasowaną do tej różnicy energetycznej ( $\lambda_{\text{nres}}$  i odpowiadająca jej intensywność emisji  $I_{\text{nres}}$ ) można wyznaczyć parametr zależny od temperatury  $\Delta$ .

Przed pomiarem temperatury docelowego obiektu należy wyznaczyć krzywą kalibracyjną dla luminoforu w ustalonym zakresie temperatur, odpowiednio dobranym do przedziału temperatur spodziewanych dla badanego obiektu. Również postać luminoforu (zawiesina, lakier itp.) dobierana jest do obiektu pomiarowego. Przykładowo, podczas mierzenia temperatury komórek, dla wyznaczenia krzywej kalibracyjnej najpierw przeprowadza się pomiary zmian intensywności emisji dla zawiesiny luminoforu, a następnie do tej zawiesiny dodaje się komórki i przeprowadza pomiar obiektu docelowego. Po zakończeniu pomiarów z krzywej kalibracyjnej odczytuje się wartość parametru  $\Delta$ , który odpowiada danej wartości temperatury.

Tym samym pomiar temperatury realizowany jest bezkontaktowo, to znaczy, że urządzenie pomiarowe zmian intensywności emisji nie jest w żaden sposób fizycznie połączone z detektorem (luminoforem), przez co możliwe jest prowadzenie pomiarów temperatury z pewnej odległości.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku pomiaru intensywności emisji dokonuje się za pomocą spektrometru luminescencyjnego.

Korzystnie, w sposobie pomiaru temperatury według wynalazku luminofor jest domieszkowany jonami metali przejściowych wybranych z grupy Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir.

Korzystnie, w sposobie według wynalazku wiązka promieniowania elektromagnetycznego jest wiązką laserową o długości fali wzbudzenia w zakresie 200–1000 nm, przy czym długości fali wzbudzenia emisji dobiera się indywidualnie dla każdego luminoforu, w zależności od domieszki jonu ziem rzadkich.

Szczególnie korzystnie: dla detektora w postaci matrycy  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  domieszkowanej 1%  $\text{Cr}^{3+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 650–700 nm oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{nres}}$  o długości fali w zakresie 550–600 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasm  $I_{\text{res}}$  oraz  $I_{\text{nres}}$  charakterystycznych dla jonu  $\text{Cr}^{3+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu;

dla detektora w postaci matrycy  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  domieszkowanej 0,5%  $\text{Cr}^{3+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 575–625 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{nres}}$  o długości fali w zakresie 500–550 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $\text{Cr}^{3+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu;

dla detektora w postaci matrycy  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  domieszkowanej 0,1%  $\text{Mn}^{4+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 500–550 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{nres}}$  o długości fali w zakresie 500–550 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $\text{Mn}^{4+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu;

dla detektora w postaci matrycy  $\text{Y}_2\text{O}_3$  domieszkowanej 0,1%  $\text{Ti}^{3+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 425–500 nm, oraz drugą wiązkę promie-

niowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 250–400 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $\text{Ti}^{3+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu;

dla detektora w postaci matrycy  $\text{NaYF}_4$  domieszkowanej 1%  $\text{Ti}^{3+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 425–500 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 250–400 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $\text{Ti}^{3+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu;

dla detektora w postaci matrycy  $\text{CaF}_2$  domieszkowanej 0,1%  $\text{Mn}^{2+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 500–550 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$  o długości fali w zakresie 400–450 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $\text{Mn}^{2+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu.

Do tej pory znane w literaturze rozwiązania bazowały na wykorzystaniu do pomiaru temperatury stosunku pasm jednego bądź kilku lantanowców. Sposób odczytu temperatury obiektów według wynalazku pozwala na uproszczenie procedury pomiaru temperatury, a tym samym wykorzystanie mniej skomplikowanej aparatury pomiarowej poprzez zastosowanie tylko jednego fotodetektora (fotodiody lub fotopowielacza w przypadku pomiaru punktowego, lub kamery CCD/CMOS/EM-CMOS w przypadku mapowania 2D temperatury), co przekłada się na zoptymalizowanie kosztów pomiaru. Ponadto zastosowanie dwóch różnych długości fali wzbudzenia emisji jest równocześnie znacznie prostsze do uzyskania z punktu widzenia technologii pomiaru.

Sposób według wynalazku pozwala zatem na wyeliminowanie konieczności wykorzystywania różnych zakresów spektralnych do odczytu temperatury wiążącej się z koniecznością stosowania filtrów optycznych.

Pierwszym etapem pomiaru jest wykonanie krzywej kalibracyjnej, pozwalającej na określenie w jaki sposób zmienia się parametr  $\Delta$  w funkcji temperatury. Zmiana wartości parametru  $\Delta$  jest związana z wartością temperatury. Poprzez wyznaczenie parametru  $\Delta$  dla badanego obiektu i jego porównanie z wartością dla pomiaru kalibracyjnego możliwy jest odczyt temperatury.

### Bibliografia

- [1] A. Cadiau, C.D.S. Brites, P.M.F.J. Costa, R.A.S. Ferreira, J. Rocha, L.D. Carlos, Ratiometric Nanothermometer Based on an Emissive  $\text{Ln}(3+)\text{-Organic}$  Framework, *Acs Nano*, 7(2013) 7213–8.
- [2] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millan, V.S. Amaral, F. Palacio, et al., Ratiometric highly sensitive luminescent nanothermometers working in the room temperature range. Applications to heat propagation in nanofluids, *Nanoscale*, 5(2013) 7572–80.
- [3] C. Brites, P. Pereira, N. João, A. Milián, V. Amaral, F. Palacio, et al., Organic-Inorganic  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  codoped hybrid films for temperature mapping in integrated circuits, *Frontiers in Chemistry*, 1(2013).
- [4] M. Ren, C.D.S. Brites, S.S. Bao, R.A.S. Ferreira, L.M. Zheng, L.D. Carlos, A cryogenic luminescent ratiometric thermometer based on a lanthanide phosphonate dimer, *J Mater Chem C*, 3(2015) 8480–4.
- [5] D. Zhao, X.T. Rao, J.C. Yu, Y.J. Cui, Y. Yang, G.D. Qian, Design and Synthesis of an MOF Thermometer with High Sensitivity in the Physiological Temperature Range, *Inorg Chem*, 54(2015) 11193–9.
- [6] X. Liu, S. Akerboom, M. de Jong, I. Mutikainen, S. Tanase, A. Meijerink, et al., Mixed-Lanthanoid Metal-Organic Framework for Ratiometric Cryogenic Temperature Sensing, *Inorg Chem*, 54(2015) 11323–9.
- [7] S.S. Zhou, K.M. Deng, X.T. Wei, G.C. Jiang, C.K. Duan, Y.H. Chen, et al., Upconversion luminescence of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  for temperature sensing, *Opt Commun*, 291(2013) 138–42.
- [8] B. Dong, B.S. Cao, Y.Y. He, Z. Liu, Z.P. Li, Z.Q. Feng, Temperature Sensing and In Vivo Imaging by Molybdenum Sensitized Visible Upconversion Luminescence of Rare-Earth Oxides, *Adv Mater*, 24(2012) 1987–93.
- [9] D.T. Klier, M.U. Kumke, Upconversion Luminescence Properties of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$  Nanoparticles Codoped with  $\text{Gd}^{3+}$ , *J Phys Chem C*, 119(2015) 3363–73.

- [10] M.L. Debasu, D. Ananias, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzan, J. Rocha, L.D. Carlos, All-In-One Optical Heater-Thermometer Nanoplatfrom Operative From 300 to 2000 K Based on Er<sup>3+</sup> Emission and Blackbody Radiation, *Adv Mater*, 25(2013) 4868–74.
- [11] B. Dong, D.P. Liu, X.J. Wang, T. Yang, S.M. Miao, C.R. Li, Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> codoped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Appl Phys Lett*, 90(2007).
- [12] P. Du, L.H. Luo, W.P. Li, Q.Y. Yue, Upconversion emission in Er-doped and Er/Yb-codoped ferroelectric Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> and its temperature sensing application, *J Appl Phys*, 116(2014).
- [13] L.L. Fu, G.F. Liu, X.X. Yang, Z.L. Fu, Y.M. Yang, Up-conversion luminescent properties and optical thermometry of LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> phosphors, *Ceram Int*, 41(2015) 14064–9.
- [14] T.V. Gavrilovic, D.J. Jovanovic, V. Lojpur, M.D. Dramicanin, Multifunctional Eu<sup>3+</sup>- and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped GdVO<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by reverse micelle method, *Sci Rep-Uk*, 4(2014).
- [15] D. He, C.F. Guo, S. Jiang, N.M. Zhang, C.K. Duan, M. Yin, et al., Optical temperature sensing properties of Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> co-doped NaLnTiO<sub>4</sub> (Ln = Gd, Y) up-conversion phosphors, *Rsc Adv*, 5(2015) 1385–90.
- [16] F. Huang, Y. Gao, J.C. Zhou, J. Xua, Y.S. Wang, Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped CaMoO<sub>4</sub>: a promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing, *J Alloy Compd*, 639(2015) 325–9.
- [17] M.A.R.C. Alencar, G.S. Maciel, C.B. de Araujo, A. Patra, Er<sup>3+</sup>-doped BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor, *Applied Physics Letters*, 84(2004) 4753–5.
- [18] J.K. Cao, X.M. Li, Z.X. Wang, Y.L. Wei, L.P. Chen, H. Guo, Optical thermometry based on up-conversion luminescence behavior of self-crystallized K<sub>3</sub>YF<sub>6</sub>:Er<sup>3+</sup> glass ceramics, *Sensor Actuat B-Chem*, 224(2016) 507–13.
- [19] R. Dey, V.K. Rai, Yb<sup>3+</sup> sensitized Er<sup>3+</sup> doped La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor in temperature sensors and display devices, *Dalton T*, 43(2014) 111–8.
- [20] S.F. Leon-Luis, U.R. Rodriguez-Mendoza, E. Lalla, V. Lavin, Temperature sensor based on the Er<sup>3+</sup> green upconverted emission in a fluorotellurite glass, *Sensor Actuat B-Chem*, 158(2011) 208–13.
- [21] D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, W. Strek, M. Samoc, Neodymium(III) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors, *Nanoscale*, 4(2012) 6959–61.
- [22] A. Benayas, B. del Rosal, A. Perez-Delgado, K. Santacruz-Gomez, D. Jaque, G.A. Hirata, et al., Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers, *Adv Opt Mater*, 3(2015) 687–94.
- [23] U. Rocha, C. Jacinto, W.F. Silva, I. Guedes, A. Benayas, L.M. Maestro, et al., Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles, *Acs Nano*, 7(2013) 1188–99.
- [24] L. Marciniak, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, W. Strek, Synthesis and up-conversion luminescence of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> codoped nanocrystalline tetra- (KLaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) and pentaphosphates (LaP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>), *The Journal of Chemical Physics*, 143(2015) 094701.
- [25] L. Marciniak, K. Prorok, L. Frances-Soriano, J. Perez-Prieto, A. Bednarkiewicz, A broadening temperature sensitivity range with a core-shell YbEr@YbNd double ratiometric optical nanothermometer, *Nanoscale*, 8(2016) 5037–42.
- [26] L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, J. Drabik, K. Trejgis, W. Strek, Optimization of highly sensitive YAG:Cr<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup> nanocrystal-based luminescent thermometer operating in an optical window of biological tissues, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(2017) 7343–51.
- [27] L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, Nanocrystalline NIR-to-NIR luminescent thermometer based on Cr<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> emission, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243(2017) 388–93.
- [28] L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, W. Strek, The impact of nanocrystals size on luminescent properties and thermometry capabilities of Cr, Nd doped nanophosphors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 238(2017) 381–6.
- [29] L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, D. Kowalska, W. Strek, A new generation of highly sensitive luminescent thermometers operating in the optical window of biological tissues, *Journal of Materials Chemistry C*, 4(2016) 5559–63.

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładach wykonania, które nie ograniczają jego zakresu.

#### Przykład 1

Element detekcyjny luminescencyjnego detektora temperatury stanowił luminofor  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  domieszkowany jonami 1%  $\text{Cr}^{3+}$ . Za pomocą spektrometru luminescencyjnego przeprowadzono pomiar intensywności emisji luminoforu dla pasma 700 nm pochodzącego od jonu  $\text{Cr}^{3+}$  przy wzbudzeniu pierwszą wiązką promieniowania laserowego o długości fali 650 nm, a następnie drugą wiązką promieniowania laserowego o długości fali 550 nm.

Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej przeprowadzono pomiar zmian intensywności emisji luminoforu w postaci układu koloidalnego 0,1 g proszku rozdyspergowanego w 5 ml soli fizjologicznej w zakresie temperatur 10–60°C (co 5°C) wyznaczając parametr zależny od temperatury parametr  $\Delta$ . Następnie przeprowadzono pomiar obiektu. W tym celu zawieszinę luminoforu dodano do zawiesiny komórek kostniaka U2OS. Następnie przeprowadzono pomiar intensywności emisji luminoforu dla pasma 700 nm pochodzącego od jonu  $\text{Cr}^{3+}$  przy wzbudzeniu pierwszą wiązką promieniowania laserowego o długości fali 650 nm, a następnie drugą wiązką promieniowania laserowego o długości fali 550 nm, po czym wyznaczono parametr  $\Delta$  dla badanego obiektu. Odczyt temperatury badanego obiektu nastąpił poprzez odniesienie parametru  $\Delta$  z krzywej kalibracyjnej do wartości temperatury.

Wartość [jednostka]	
$\lambda_{\text{res}}$	550 nm
$\lambda_{\text{ires}}$	650 nm
$I_{\text{res}}$ [jednostki umowne]	250 j.u.
$I_{\text{ires}}$ [jednostki umowne]	30 j.u.
$\Delta$	7.3
<b>T</b>	39°C

#### Przykład 2

Element detekcyjny luminescencyjnego detektora temperatury stanowił luminofor  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  domieszkowany jonami 1%  $\text{Ti}^{3+}$ . Wykonano pomiar krzywej kalibracyjnej polegający na odczycie zmian parametru  $\Delta$  w zakresie temperatur 10–70°C.

Dokonano pomiaru widma emisji luminoforu, na którym osadzono komórki mysich makrofagów J774.E i analizę zmiany intensywności pasma 550 nm pochodzącego od jonu  $\text{Ti}^{3+}$  przy wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego długości fali 400 nm a następnie wiązką promieniowania o długości fali 350 nm. Dokonano odczytu temperatury komórek mysich makrofagów J774.E poprzez porównanie zmiany wartości parametru  $\Delta$  z wartościami krzywej kalibracyjnej.

#### Przykład 3

Element detekcyjny luminescencyjnego detektora temperatury stanowił luminofor  $\text{Y}_2\text{O}_3$  domieszkowany jonami 0,5%  $\text{Ti}^{3+}$ . Wykonano pomiar krzywej kalibracyjnej polegający na odczycie zmian parametru  $\Delta$  w zakresie temperatur 30–600°C.

Dokonano pomiaru widma emisji luminoforu, osadzonego na pokrywie kotła grzewczego i analizę zmiany intensywności pasma 750 nm pochodzącego od jonu  $\text{Ti}^{3+}$  przy wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego długości fali 500 nm a następnie wiązką promieniowania o długości fali 400 nm. Dokonano odczytu temperatury pokrywy kotła grzewczego poprzez porównanie zmiany wartości parametru  $\Delta$  z wartościami krzywej kalibracyjnej.

**Przykład 4**

Element detekcyjny luminescencyjnego detektora temperatury stanowił luminofor  $\text{CaF}_2$  domieszkowanego jonami 0,1%  $\text{Mn}^{2+}$ . Wykonano pomiar krzywej kalibracyjnej polegający na odczycie zmian parametru  $\Delta$  w zakresie temperatur 50–500°C.

Dokonano pomiaru widma emisji luminoforu, osadzonego na płycie grzewczej i analizę zmiany intensywności pasma 550 nm pochodzącego od jonu  $\text{Mn}^{2+}$  przy wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego długości fali 400 nm a następnie wiązką promieniowania o długości fali 500 nm. Dokonano odczytu temperatury płyty grzewczej poprzez porównanie zmiany wartości parametru  $\Delta$  z wartościami krzywej kalibracyjnej.

**Przykład 5**

Element detekcyjny luminescencyjnego detektora temperatury stanowił luminofor  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  domieszkowanego jonami 0,1%  $\text{Mn}^{4+}$ . Wykonano pomiar krzywej kalibracyjnej polegający na odczycie zmian parametru  $\Delta$  w zakresie temperatur 10–200°C.

Dokonano pomiaru widma emisji luminoforu, osadzonego na procesorze komputera i analizę zmiany intensywności pasma 600 nm pochodzącego od jonu  $\text{Mn}^{4+}$  przy wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego długości fali 550 nm a następnie wiązką promieniowania o długości fali 420 nm. Dokonano odczytu temperatury procesora komputera poprzez porównanie zmiany wartości parametru  $\Delta$  z wartościami krzywej kalibracyjnej.

**Przykład 6**

Element detekcyjny luminescencyjnego detektora temperatury stanowił luminofor  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  domieszkowanego jonami 0,5%  $\text{Cr}^{3+}$ . Wykonano pomiar krzywej kalibracyjnej polegający na odczycie zmian parametru  $\Delta$  w zakresie temperatur 30–150°C.

Dokonano pomiaru widma emisji luminoforu, na którym umieszczono drut miedziany i analizę zmiany intensywności pasma 720 nm pochodzącego od jonu  $\text{Cr}^{3+}$  przy wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego długości fali 550 nm a następnie wiązką promieniowania o długości fali 625 nm. Dokonano odczytu temperatury drutu miedzianego poprzez porównanie zmiany wartości parametru  $\Delta$  z wartościami krzywej kalibracyjnej.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób bezkontaktowego optycznego pomiaru temperatury polegający na analizie tempa zmian intensywności emisji detektora stanowiącego materiał domieszkowany jonami metali przejściowych, **znamienny tym**, że detektor wzbudza się pierwszą wiązką promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{res}}$ , której długość jest dopasowana do różnicy energetycznej pomiędzy poziomami elektronowymi wzbudzonym i podstawowym dla jonu metalu przejściowego materiału detektora i dokonuje się pomiaru intensywności emisji pasma emisyjnego  $I_{\text{res}}$ , następnie detektor wzbudza się drugą wiązką promieniowania laserowego  $\lambda_{\text{nres}}$ , której długość nie jest dopasowana do różnicy energetycznej pomiędzy poziomami elektronowymi wzbudzonym i podstawowym dla jonu metalu przejściowego materiału detektora i dokonuje się pomiaru intensywności emisji pasma emisyjnego  $I_{\text{nres}}$  wyznaczając zależny od temperatury parametr  $\Delta$ , korzystnie stosując zależność określoną wzorami 1–4

$$\Delta = \frac{I_{\text{res}} - I_{\text{nres}}}{I_{\text{nres}}} \quad (\text{wzór 1})$$

$$\Delta = \frac{I_{\text{res}}}{I_{\text{nres}}} \quad (\text{wzór 2})$$

$$\Delta = I_{\text{res}} - I_{\text{nres}} \quad (\text{wzór 3})$$

$$\Delta = \frac{I_{\text{res}} - I_{\text{nres}}}{I_{\text{res}}} \quad (\text{wzór 4})$$

gdzie,

$I_{res}$  oznacza intensywność emisji pasma emisyjnego po wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$ ;

$I_{nres}$  oznacza intensywność emisji pasma emisyjnego po wzbudzeniu wiązką promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$ ;

$\Delta$  oznacza zależny od temperatury parametr,

przy czym w pierwszej kolejności pomiary przeprowadza się w ustalonym zakresie temperatury, wyznaczając w ten sposób krzywą kalibracyjną, następnie detektor przykłada się w okolice obiektu, dla którego przeprowadzany jest pomiar temperatury i dokonuje się analogicznych pomiarów poziomów intensywności emisji pasm emisyjnych  $I_{res}$  oraz  $I_{nres}$  dla każdej z wiązek promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$  oraz  $\lambda_{nres}$ , po czym dokonuje się odczytu temperatury obiektu poprzez odczytanie wartości parametru  $\Delta$  dla badanego obiektu z wartościami parametru  $\Delta$  krzywej kalibracyjnej odpowiadającej danej wartości temperatury.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pomiaru intensywności emisji dokonuje się za pomocą spektrometru luminescencyjnego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że detektor stanowi matrycę luminoforu domieszkowaną jonami metali przejściowych wybranych z grupy obejmującej Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że detektor stanowi matrycę tlenkową lub fluorową domieszkowaną jonami wybranymi z grupy obejmującej  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ .
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla detektora w postaci matrycy  $LiLaP_4O_{12}$  domieszkowanej 1%  $Cr^{3+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$  o długości fali w zakresie 650–700 nm oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$  o długości fali w zakresie 550–600 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasm  $I_{res}$  oraz  $I_{nres}$  charakterystycznych dla jonu  $Cr^{3+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla detektora w postaci matrycy  $Y_3Al_5O_{12}$  domieszkowanej 0,5%  $Cr^{3+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$  o długości fali w zakresie 575–625 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$  o długości fali w zakresie 500–550 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $Cr^{3+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla detektora w postaci matrycy  $Y_3Al_5O_{12}$  domieszkowanej 0,1%  $Mn^{4+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$  o długości fali w zakresie 500–550 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$  o długości fali w zakresie 500–550 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $Mn^{4+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu.
8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla detektora w postaci matrycy  $Y_2O_3$  domieszkowanej 0,1%  $Ti^{3+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$  o długości fali w zakresie 425–500 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$  o długości fali w zakresie 250–400 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $Ti^{3+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu.
9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla detektora w postaci matrycy  $NaYF_4$  domieszkowanej 1%  $Ti^{3+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$  o długości fali w zakresie 425–500 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$  o długości fali w zakresie 250–400 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $Ti^{3+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu.
10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dla detektora w postaci matrycy  $CaF_2$  domieszkowanej 0,1%  $Mn^{2+}$  stosuje się pierwszą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{res}$  o długości fali w zakresie 500–550 nm, oraz drugą wiązkę promieniowania laserowego  $\lambda_{nres}$  o długości fali w zakresie 400–450 nm, po czym analizuje się zmianę intensywności emisji pasma charakterystycznego dla jonu  $Mn^{2+}$  wyznaczając parametr  $\Delta$  dla krzywej kalibracyjnej oraz dla badanego obiektu, po czym ustala się wartość temperatury badanego obiektu.

