



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

EXAME DE TRANSFERÊNCIAS, ALTERAÇÕES DE NOME E ENDEREÇO

N.º do Pedido:	BR102018009514-5	N.º de Depósito PCT:	
Data de Depósito:	10/05/2018		
Prioridade Unionista:	País: ---	N.º: ---	Data: ---
Depositante:	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP (BRSP) UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP (BRSP)		
Inventor:	ANTONIO RICARDO ZANATTA; DIEGO SCOCCA; FERNANDO ALVAREZ		
Título:	“Sensor de temperatura óptico ”		

Em atendimento ao solicitado na petição 870200097286 de 03/08/2020, informo que a mesma atende a todos os requisitos formais, sendo assim, defiro a seguinte transferência parcial:

De: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

Para: UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP

Publique-se o despacho (25.1).

Rio de Janeiro, 20 de novembro de 2020.

Érico Carvalho
Técnico em PI/ Mat. Nº 1535510
DIRPA/COSAP/SEEXP/SANOT



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102018009514-5 A2



(22) Data do Depósito: 10/05/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 26/11/2019

(54) Título: SENSOR DE TEMPERATURA ÓPTICO

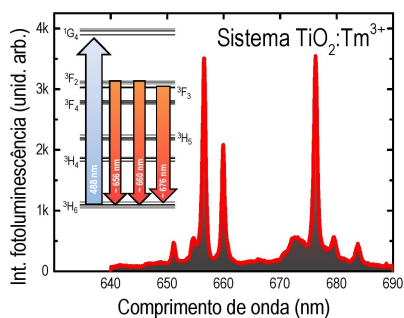
(51) Int. Cl.: G01K 11/00.

(52) CPC: G01K 11/00.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP.

(72) Inventor(es): ANTONIO RICARDO ZANATTA; DIEGO SCOCCA; FERNANDO ALVAREZ.

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a um sensor de temperatura óptico que consiste de uma matriz de dióxido de titânio (TiO_2) dopada com íons trivalentes de Tântalo (Tm^{3+}) depositada sobre substratos de silício cristalino que, quando excitada com radiação laser, emite radiação de acordo com a temperatura do material a ser analisado com uma faixa de operação, linear, de 80 a 750K.



SENSOR DE TEMPERATURA ÓPTICO

Campo da invenção:

[1] A presente invenção se insere no campo da termometria, mais precisamente na área da determinação da temperatura a partir do comprimento de onda da radiação emitida por excitação a laser.

Fundamentos da invenção:

[2] Como grandeza física, o conceito de temperatura faz parte de vários processos naturais e influencia diretamente suas propriedades e, principalmente, seus produtos finais. Apesar de sua onipresença e importância, não existe um sensor de temperatura universal cujas propriedades atendam adequada e simultaneamente a questões tais como, por exemplo: intervalo de operação, precisão, tempo de resposta, resolução espacial, e grau de interferência.

[3] Dentro deste contexto, avanços futuros nas áreas de alta tecnologia e/ou médica dependem, em parte, da determinação precisa da temperatura em regiões muito específicas de determinados objetos. Idealmente, tais sensores de temperatura devem apresentar grande sensibilidade, ampla faixa de operação e, obviamente, produzir pouca (ou nenhuma) alteração na temperatura do objeto em análise.

[4] Em função do método empregado para a sua determinação, os sensores de temperatura costumam ser divididos em primários (baseados em equações de estado, por exemplo), ou secundários (que dependem de uma calibração prévia). Em ambos os casos, os valores de temperatura são obtidos a partir da variação de alguma propriedade específica

da matéria, tal como: física (dimensão, pressão, velocidade, densidade), elétrica (resistência, diferença de potencial, efeitos Seebeck ou Peltier), óptica (absorção-emissão-polarização da luz, índice de refração, emissão de corpo negro), e magnética (deslocamento químico, susceptibilidade).

[5] Dentre estes, destacam-se os sensores capazes de fornecer valores de temperatura sem necessidade de contato físico e com grande resolução espacial além, obviamente, de apresentar alta sensibilidade, rapidez, confiabilidade, e linearidade sobre uma faixa de temperatura apreciável.

[6] Muitos destes atributos estão presentes nos sensores baseados em métodos ópticos, onde os valores de temperatura são determinados a partir de alguma característica espectral (comprimento de onda, intensidade, largura, tempo de vida, polarização) de determinadas transições.

[7] Um exemplo clássico de sensor de temperatura óptico é o cristal de rubi (Al_2O_3 dopado com íons Cr^{3+}) que também atua como sensor de pressão. Neste caso, a emissão de luz correspondente às transições R_1 e R_2 do íon Cr^{3+} é utilizada, cujo comprimento de onda varia dependendo da temperatura ou pressão local.

[8] O sensor óptico de Rubi, por exemplo, apresenta variações no comprimento de onda emitido com sensibilidade de $+7,7 \text{ pm K}^{-1}$. Tais variações mostram-se lineares no intervalo de 300 a 600 K, com alargamento do sinal de emissão de 6.8 nm (R_1) e 2.6 nm (R_2), a intensidade do sinal de emissão experimentando 4 ordens de grandeza de variação e, a temperaturas maiores que 400 K, os sinais de emissão R_1 - R_2

apresentam uma superposição considerável, dificultando a análise e diminuindo a confiabilidade dos dados. Como observado na figura 2b.

[9] Além do rubi, outros sensores ópticos de temperatura têm sido propostos conforme indicado na Tabela a seguir, que ilustra: o meio ativo (que dá origem à emissão luminosa), a informação espectral, e faixa de temperatura (ΔT) em que costumam operar.

Tabela 1 - Características de alguns sensores de temperatura, ilustrando: o sistema óptico utilizado (meio ativo), sua correspondente informação espectral, e faixa típica ΔT de operação (em Kelvin).

Meio ativo	Informação*	ΔT (T_m) K
Rubi	$\Delta\lambda$	300–600 (linear)
Corantes orgânicos	Int ou $\Delta\lambda$ ou R ou τ	278–413
Polímeros	Int ou R ou τ ou $\Delta\theta$	278–363
<i>Quantum dots</i>	Int ou $\Delta\lambda$ ou R ou τ	173–423
Sistemas híbridos	Int ou R ou τ	10–340
Íons terras-raras	Int ou R ou τ	273–1000

* $\Delta\lambda$ = variação do comprimento de onda de emissão, Int = intensidade de emissão, R = razão entre emissões, τ = tempo de vida de emissão radiativa, e $\Delta\theta$ = variação da condição de polarização óptica.

[10] Dentro deste cenário, os sensores ópticos de temperatura baseados em íons terras-raras ocupam uma posição de destaque por apresentar uma faixa de operação ampla e por serem praticamente imunes a problemas de fotodegradação e/ou de estabilidade. Além disso, a utilização de íons terras-raras permite diversas opções de excitação-emissão (praticamente em todo espectro ultravioleta-visível-infravermelho), e compatibilidade com várias classes de materiais (in) orgânicos sob diferentes formas (sólida,

líquida, nano- ou micro estruturada, etc.).

[11] Este é o caso do íon túlio trivalente (Tm^{3+}), por exemplo, que possui atividade laser em vários comprimentos de onda, além de já ter apresentado propriedades como sensor de temperatura. Neste quesito, no entanto, o sensor de temperatura óptico foi baseado no tempo de decaimento da emissão integrada (faixa de 1000 a 1700nm) devida aos íons Tm^{3+} quando excitados por radiação laser em 800nm.

Estado da técnica:

[12] Alguns documentos do estado da técnica descrevem sensores de temperatura ópticos com o uso de dopagem com íons Túlio (Tm^{3+}).

[13] O documento ES2558733, "*Dispositivo y método para medida remota de temperatura*", refere-se a um dispositivo e método de medição de temperatura remoto a partir da radiação proveniente de materiais dopados com Itérbio (Yb^{3+}), Érbio (Er^{3+}), Túlio (Tm^{3+}) ou Holmio (Ho^{3+}), que se baseia no princípio de conversão ascendente, o qual é extremamente ineficiente, necessitando de mais de um fóton (ou alta potência de excitação) para ocorrer, além de as temperaturas obtidas dependerem da razão de intensidade de emissão de duas transições distintas do íon Tm^{3+} .

[14] Em contrapartida, a presente invenção baseia-se no princípio de fotoluminescência convencional, onde a eficiência costuma ser superior (por ordens de grandeza) àquela apresentada por conversão ascendente, a temperatura é determinada exclusivamente pelo valor do comprimento de onda de emissão do íon Tm^{3+} (ao redor de 676nm), e não por uma razão de intensidades. Enquanto a patente espanhola trata da medição de temperaturas na faixa de 300 a 575 K, a presente

invenção demonstra variações de temperatura entre 80 e 750 K, com grande precisão e de forma absolutamente linear.

[15] O documento CN104371726, "*High-temperature enhanced upconversion fluorescence type nanocrystal for temperature sensing and preparation method and application thereof*", baseia-se no princípio de conversão ascendente e a temperatura é determinada a partir da razão de intensidade de duas emissões, sendo necessária a participação de íons Yb^{3+} os quais são responsáveis pela absorção dos fótons de excitação.

[16] Em contrapartida, a presente invenção é comparativamente mais eficiente pelo uso do princípio de fotoluminescência convencional, o comprimento de onda de emissão dos íons Tm^{3+} determina a temperatura e apresenta um intervalo estendido de temperaturas (80-750 K), linear, em contraste com a região considerada pela invenção chinesa CN104371726 (300-500 K).

[17] Adicionalmente, os sensores de temperatura óptica existentes no estado da técnica apresentam a necessidade de "grandes" quantidades de material para que a emissão por conversão ascendente seja possível. Diferentemente, o sensor da presente invenção baseia-se na utilização de filmes finos e demonstra indícios de resolução espacial compatível com a utilização de micro- ou nanopartículas.

[18] Portanto, nenhum dos documentos do estado da técnica descreve um sensor de temperatura óptico - linear na faixa de 80-750 K, de grande sensibilidade, com resolução espacial de micro- ou nanômetros - tal como a presente invenção.

Breve descrição da invenção:

[19] A presente invenção refere-se a um sensor de temperatura óptico que compreende um filme de dióxido de titânio (TiO_2) dopado com íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}) depositados sobre substratos de silício cristalino, que, quando excitado, emite radiação de acordo com a temperatura local. A faixa de operação, linear, do sensor aqui revelado está compreendida entre 80 e 750K.

Breve descrição das figuras:

[20] Para obter uma total e completa visualização do objeto desta invenção, são apresentadas as figuras as quais se faz referência, conforme se segue.

[21] A figura 1 mostra o espectro de fotoluminescência de uma amostra de $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ à temperatura ambiente (298 K) excitada com radiação laser de 488nm.

[22] A figura 2 mostra os espectros de fotoluminescência em três diferentes temperaturas, de: (a) filme de TiO_2 dopado com íons trivalentes de Túlio Tm^{3+} (sistema $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$), e (b) cristal de Al_2O_3 dopado com íons Cr^{3+} (rubi).

[23] A figura 3 mostra a variação do comprimento de onda de emissão devido aos íons Tm^{3+} e Cr^{3+} conforme obtida a partir de medidas de fotoluminescência, entre ~ 80 e 750 K. (a) sistema $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$, e (b) cristal de Al_2O_3 dopado com íons Cr^{3+} (rubi).

[24] A figura 4 ilustra uma representação artística do sensor de temperatura baseado na emissão de luz visível devida a íons Tm^{3+} , em diferentes situações de utilização prática.

[25] A figura 5 ilustra a instrumentação utilizada: microscópio óptico, célula de temperatura, e sistema de

aquisição-controle (computador). Em destaque na foto está o sistema $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$.

Descrição detalhada da invenção:

[26] A presente invenção refere-se a um sensor de temperatura óptico que consiste de uma matriz de dióxido de titânio (TiO_2) dopado com íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}) depositados sobre substratos de silício cristalino, que, quando excitado, emite radiação de acordo com a temperatura do material a ser analisado.

[27] A referida matriz de dióxido de titânio (TiO_2) é dopada com íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}), com concentração na faixa de 0,3at.% até 1at.%, a qual é depositada sobre substratos de silício cristalino, preferencialmente, pela técnica de *ion-beam assisted deposition* (deposição assistida por feixe de íons). Em seguida, o sistema $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ é tratado em atmosfera de oxigênio, por cerca de entre 30 e 60 minutos, com temperatura entre 823 e 923K. Com isso, é formado um sensor de temperatura óptico que passa a apresentar estrutura cristalina e luminescência da região visível do espectro.

[28] O referido sensor de temperatura óptico, na forma de um filme fino ou solução, formado pela técnica acima descrita, é posto em contato direto com o objeto a ser analisado.

[29] Vantajosamente, o sensor de temperatura óptico aqui revelado não produz qualquer alteração na temperatura do objeto a ser analisado, permite o registro de temperatura em regiões espaciais da ordem de grandeza entre 10^{-2}m a 10^{-6}m , tem sensibilidade entre entre $-1,8 \text{ pm K}^{-1}$ e $-2,5 \text{ pm K}^{-1}$, idealmente de $-2,2 \text{ pm K}^{-1}$, e faixa de operação (comprovada) de 80 a 750 K de temperatura, e possibilita a medição de

temperatura em tempo real, ou seja, o tempo de resposta do sensor costuma ser de, tipicamente, 10^{-6} s a 10^{-3} s, dependendo das características da fonte de excitação e do sistema de detecção.

[30] Em relação ao modo de operação, o funcionamento do sensor de temperatura óptico é dado por excitação via radiação laser com comprimento de onda de 488nm, que induz a transição de elétrons entre os níveis de energia dos íons trivalentes de Túlio Tm^{3+} emitindo, assim, radiação centrada nos comprimentos de onda 656nm, 660nm e 676nm, como observado na figura 1.

[31] O sinal usado para a análise da temperatura é aquele centrado, na figura 1, com comprimento de onda em 676nm resultado da transição entre os estados de energia $^3\text{F}_{3,0-1}$ para $^3\text{H}_{6,0-1}$ dos íons trivalentes de Túlio Tm^{3+} .

[32] O referido sinal varia de forma linear de acordo com a temperatura do objeto em contato com o sensor de temperatura, no intervalo entre 80 e 750K, de acordo com a equação: $T(K) = \frac{677,03 - \lambda(\text{nm})}{0,0022}$. Sendo T a temperatura em Kelvin e λ o comprimento de onda em nanômetros, como observado graficamente na figura 3(a).

[33] A largura espectral do sinal em questão sofre uma variação na faixa de apenas entre 1,0nm e 1,5nm, preferencialmente 1,25nm, e a sua intensidade de emissão sofre variação de apenas duas ordens de grandeza no intervalo de operação que, por ser uma emissão óptica, possui intensidade relativa.

[34] O espectro como um todo tem a característica da ausência do sinal de *background*, como observado na figura 2(a), que resulta em um processamento mais simples na análise

do sinal.

[35] O sensor de temperatura óptico da presente invenção é de simples manuseio, robusto, imune a problemas de estabilidade e/ou fotodegradação.

[36] Além disso, o sensor aqui revelado é, ainda, biocompatível, podendo ser aplicado no diagnóstico-tratamento de enfermidades e, dependendo das características do objeto e resolução do aparato espectroscópico, pode fornecer imagens/mapas térmicos com resolução espacial da ordem de 10^{-6}m a 10^0m .

[37] Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Sensor de temperatura óptico **caracterizado** pelo fato de compreender uma matriz de dióxido de titânio (TiO_2) dopado com íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}) depositados sobre substratos de silício cristalino que, excitado por radiação laser, emite radiação com comprimento de onda de acordo com a temperatura do material submetido à análise.

2. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de a dopagem com íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}) ser com concentração aproximada na faixa de 0,3at.% até 1at.%.

3. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de o sistema $\text{TiO}_2:\text{Tm}^{3+}$ ser depositado sobre substratos de silício cristalino, preferencialmente, pela técnica de *ion-beam assisted deposition*, tratados em atmosfera de oxigênio, por entre 30 e 60 minutos, com temperatura entre 823 e 923K.

4. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1 ou 3, **caracterizado** pelo fato de apresentar estrutura cristalina e luminescência na região visível do espectro após a deposição sobre os substratos de silício cristalino.

5. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ser posto em contato direto com o objeto a ser analisado, preferencialmente, na forma de filme fino, pó ou solução.

6. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de conservar a temperatura original do objeto submetido à análise.

7. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a

reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de registrar a temperatura em regiões espaciais da ordem de grandeza entre 10^{-6}m a 10^{-2}m .

8. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de medir a temperatura em tempo real, tipicamente, de 10^{-6}s a 10^{-3}s , dependendo das características da fonte de excitação e do sistema de detecção.

9. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de apresentar sensibilidade entre $-1,8 \text{ pm K}^{-1}$ e $-2,5 \text{ pm K}^{-1}$, idealmente de $-2,2 \text{ pm K}^{-1}$.

10. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ser excitado via radiação laser de comprimento de onda de 488nm, com a geração de emissão de radiação com componentes espectrais em comprimentos de onda de 656nm, 660nm e 676nm.

11. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de o sinal de emissão usado para a análise da temperatura ser o centrado no comprimento de onda de 676nm.

12. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de a emissão do sinal de emissão usado na análise da temperatura ser resultado da transição de elétrons do nível $^3\text{F}_{3,0-1}$ para o $^3\text{H}_{6,0-1}$, característico de íons trivalentes de Túlio Tm^{3+} .

13. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, **caracterizado** pelo fato do sinal de emissão usado para a análise da temperatura variar de forma linear de acordo com a temperatura segundo a equação $T(\text{K}) =$

$\frac{677,03-\lambda(\text{nm})}{0,0022}$ no intervalo entre 80 e 750K, em que T é o valor da temperatura em Kelvin e λ o valor do comprimento de onda em nanômetros.

14. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de a largura espectral sofrer variações da ordem de nanômetros, entre 1,0nm e 1,5nm.

15. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de a intensidade do sinal de emissão sofrer variação de duas ordens de grandeza no intervalo de operação.

16. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 12 ou 13, **caracterizado** pelo fato de o espectro ter a característica da ausência do sinal de *background*.

17. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ser biocompatível.

18. Sensor de temperatura óptico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de fornecer imagens e mapas térmicos com resolução espacial da ordem de 10^{-6}m a 10^0m .

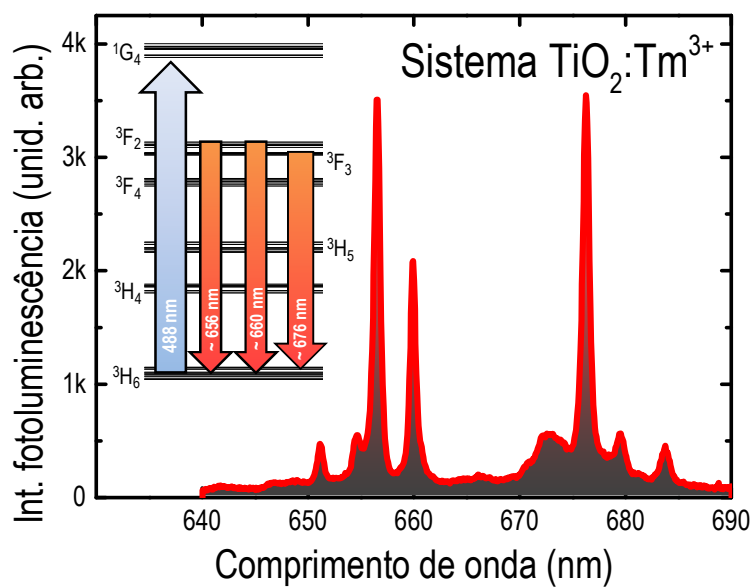


Figura 1

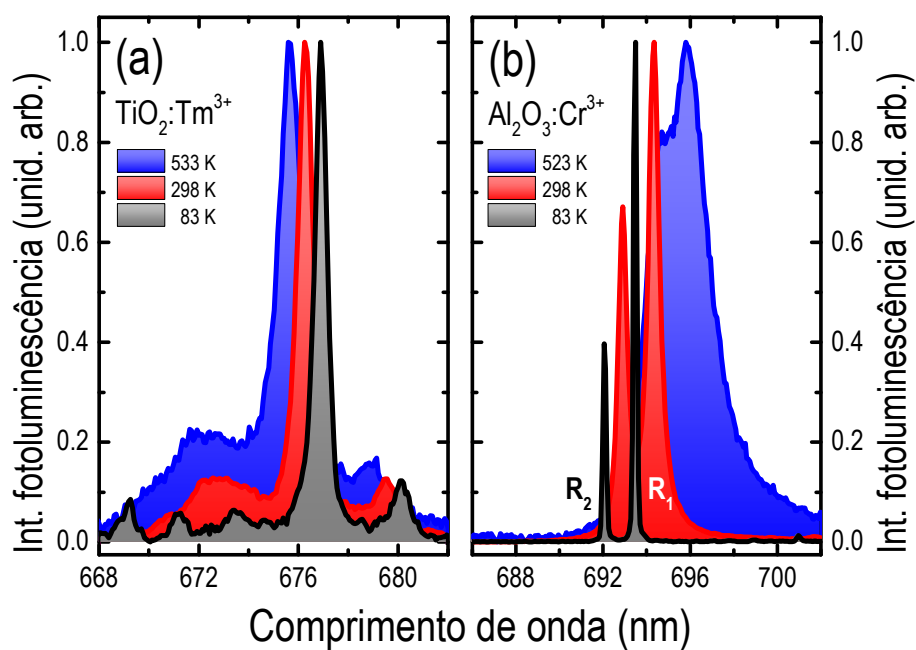


Figura 2

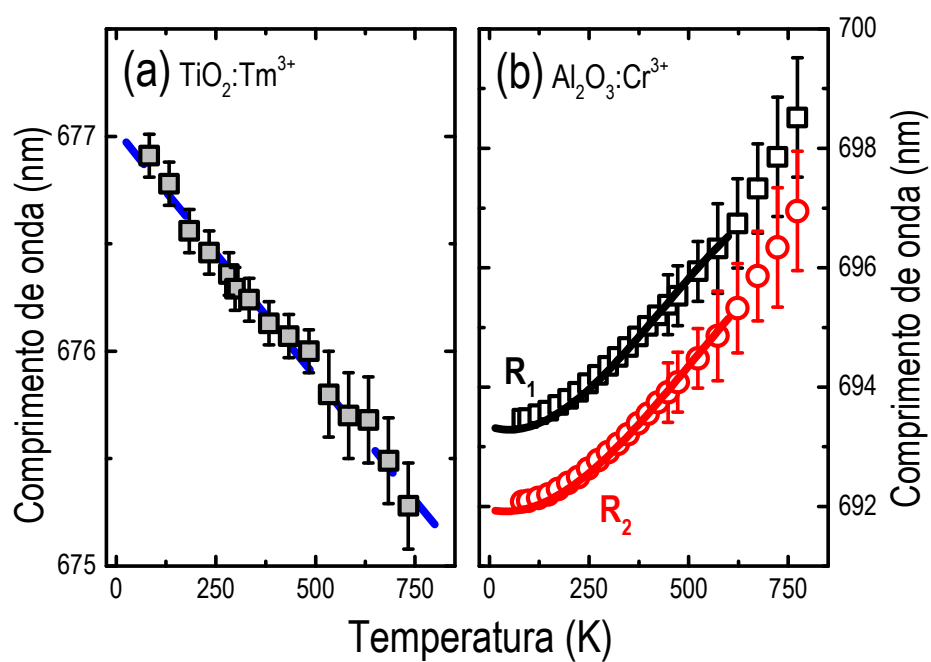


Figura 3

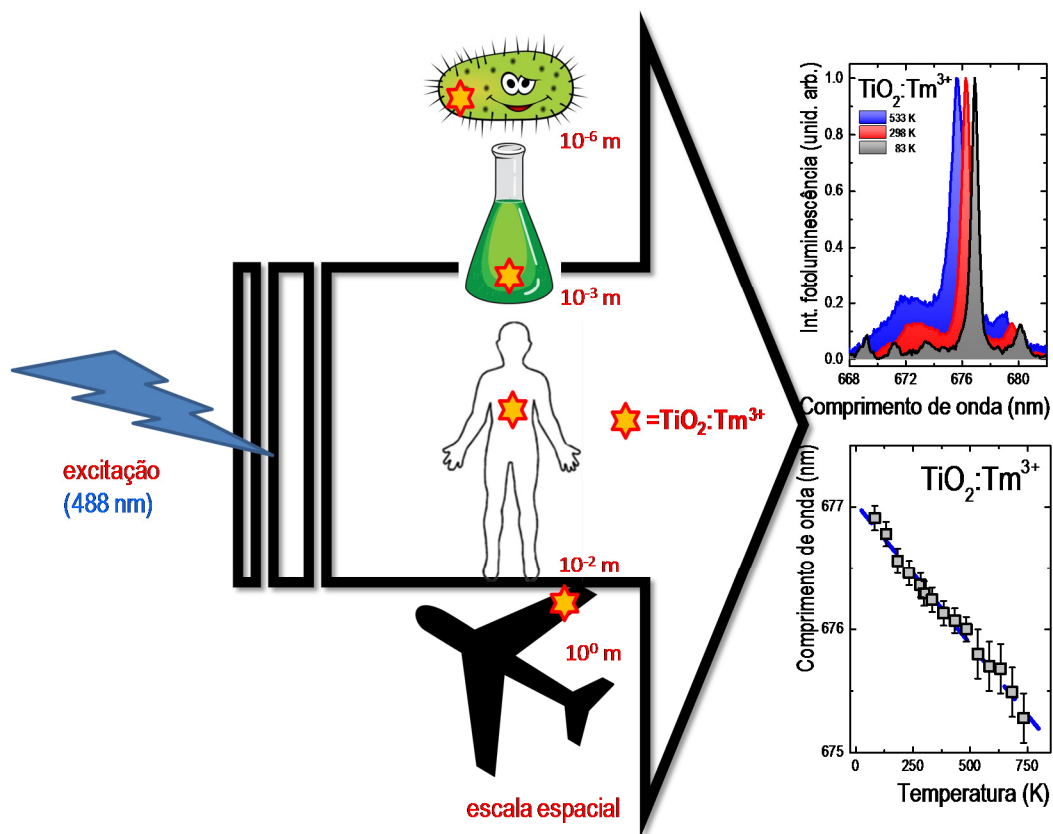


Figura 4

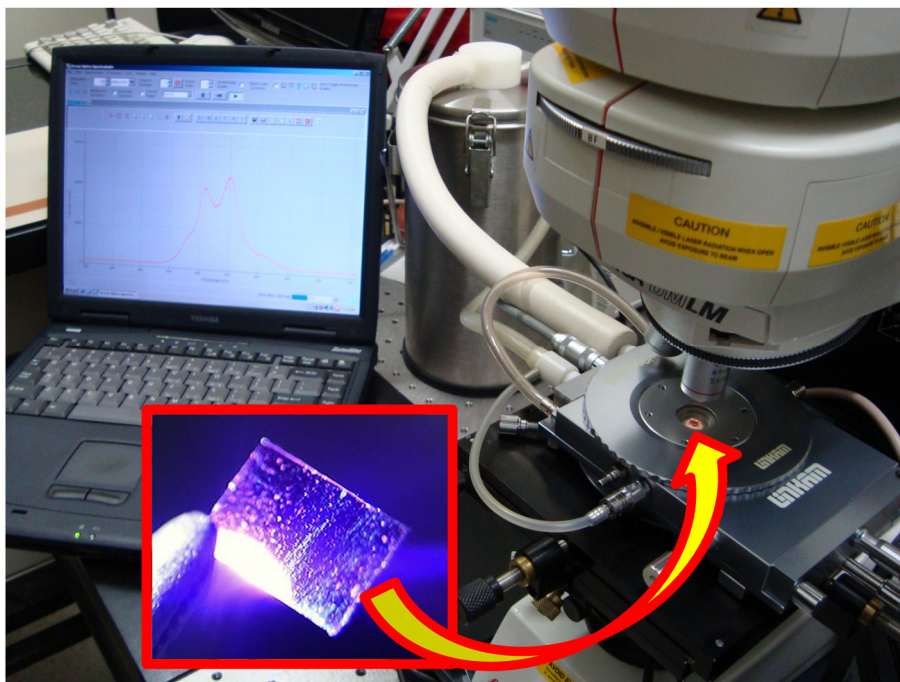


Figura 5

RESUMO**SENSOR DE TEMPERATURA ÓPTICO**

A presente invenção refere-se a um sensor de temperatura óptico que consiste de uma matriz de dióxido de titânio (TiO_2) dopada com íons trivalentes de Túlio (Tm^{3+}) depositada sobre substratos de silício cristalino que, quando excitada com radiação laser, emite radiação de acordo com a temperatura do material a ser analisado com uma faixa de operação, linear, de 80 a 750K.