



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 372 683**

② Número de solicitud: 200930367

⑤ Int. Cl.:  
**G01K 11/20** (2006.01)  
**C09K 11/77** (2006.01)  
**C08G 77/04** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **26.06.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2012**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**25.01.2012**

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 50%)  
**c/ Serrano, 117**  
**28006 Madrid, ES**  
**Universidad de Aveiro** (Titular al 50%)

⑦ Inventor/es: **Palacio, Fernando;**  
**Millán Escolano, Ángel;**  
**Oliveira Silva, Nuno Joan;**  
**Dias Carlos, Luis Antonio;**  
**Amaral, Vítor;**  
**Lima, Patricia y**  
**Brites, Carlos**

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤ Título: **Termómetro molecular luminiscente que comprende una matriz orgánica-inorgánica con complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de lantánidos.**

⑤ Resumen:

Termómetro molecular luminiscente que comprende una matriz orgánica-inorgánica con complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de lantánidos.

Matriz orgánica-inorgánica luminiscente que contiene complejos tris(beta-dicetonato) de cationes de dos lantánidos diferentes, europio y terbio. Opcionalmente la matriz comprende nanopartículas magnéticas de óxido de hierro recubiertas. La matriz puede componerse de polímeros inorgánicos basados en siloxano derivatizados con grupos orgánicos (por ejemplo diureasilos, diuretanosilos o cualquier otro híbrido aminofuncionalizado).

El procedimiento de obtención de la matriz comprende preparar disoluciones de complejos tris (beta-dicetonato) de cationes de lantánidos y polimerizar una mezcla de precursor de la matriz que contenga disoluciones de dichos complejos.

Un termómetro molecular luminiscente comprende la matriz anterior, una fuente de excitación y un equipo de detección de la luminiscencia.

La intensidad de la emisión del Eu (III) es independiente de la temperatura lo que permite un autocalibrado del termómetro al estimarse el grado de fotoblanqueado. La medida de la temperatura absoluta se realiza comparando la intensidad relativa entre las emisiones del Tb (III) y del Eu (III).

## DESCRIPCIÓN

Termómetro molecular luminiscente que comprende una matriz orgánica-inorgánica con complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de lantánidos.

La presente invención se refiere a un termómetro molecular luminiscente de larga duración y para determinaciones de temperaturas, preferiblemente temperaturas absolutas. Dicho termómetro comprende un complejo molecular fotoemisor bilantánido insertado en una matriz híbrida orgánica-inorgánica.

## Estado de la técnica anterior

Un termómetro molecular luminiscente es una generación nueva de instrumentos analíticos. Este tipo de termómetro consiste en especies moleculares que nos informan de la temperatura mediante señales luminosas que pueden ser detectadas con alta sensibilidad. Por lo tanto, el termómetro molecular luminiscente tiene una gran ventaja en la medida de la temperatura en espacios muy pequeños.

Para la medida de temperatura en una región restringida o con alta resolución espacial (por debajo de unos micrómetros) se han descrito diferentes dispositivos como por ejemplo:

- Sondas de microscopía térmica de barrido (resistencia/termopar).
- Sondeo espectroscópico (Raman, infrarrojo).
- Termómetros basados en nanotubos (expansión líquida).
- Modificaciones de conformación dependiente de la temperatura de ensamblajes y superestructuras de muelle molecular.

La sonda molecular se utiliza para marcar por radiactividad o fluorescencia la localización en diferentes técnicas de laboratorio. Un termopar es un dispositivo formado por la unión de dos metales distintos que produce un voltaje, que es función de la diferencia de temperatura entre los dos extremos. Los termopares son usados como sensores de temperatura. Son capaces de medir un amplio rango de temperaturas.

Los procedimientos espectroscópicos se basan en el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. El análisis espectral permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda y relacionar éstas con los niveles de energía implicados en una transición cuántica. La espectroscopia infrarroja es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Ésta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Igual que otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. La observación infrarroja está limitada por la resolución de difracción (longitud de onda de unos micrómetros). La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica usada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios y otros. Estos procedimientos espectroscópicos Raman y sistemas de microscopía de barrido tienen una velocidad de lectura de salida limitada por el movimiento de la sonda y el material y las condiciones de superficie. La espectroscopia de fluorescencia es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia emitida por una muestra. La espectroscopia de fluorescencia utiliza un rayo de luz, normalmente ultravioleta, que excita a los electrones de los átomos o moléculas de ciertos compuestos y hace que emitan luz.

El sistema basado en nanotubos requiere un microscopio electrónico de barrido para la observación. El microscopio electrónico de barrido es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

Normalmente, las pantallas termográficas de fósforo luminiscente requieren la medida de velocidades de desintegración o rendimientos cuánticos.

Existen termómetros moleculares luminiscentes basados en la emisión de lantánidos trivalentes en los que la temperatura se mide indirectamente a través de la dependencia con la temperatura de la intensidad relativa entre dos niveles 4f, como se describe en el documento titulado *Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de nanofósforo codopado con Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> para termometría óptica* (Sunil Kumar Singh, Kaushal Kumar, S.B. Rai, Sensors and Actuators A, 149, 16-20, 2009). El rendimiento cuántico de la emisión y del tiempo de vida del nivel <sup>3</sup>D<sub>0</sub> en complejos de Eu(III) tris( $\beta$ -dicetonato) se describe en el documento titulado: *Sensores de temperatura de europio beta-dicetonato: efectos de ligandos, matriz y concentración* (Gamal E. Khalil y col., Rev. Sci. Instrum 75, 192, 2004) y en el documento titulado *Termómetros moleculares luminiscentes* (S. Uchiyama y col., J. Chem. Edu., 83 720, 2006). Además, es bien conocido que los complejos de  $\beta$ -dicetonatos exhiben fotodescomposición con irradiación UV que reduce la intensidad de luminiscencia (K. Binnemans, en Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 35, Eds: K. A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky, Elsevier Science, Amsterdam 2005, 107).

Se ha propuesto un termómetro óptico de autorreferencia que implica la intensidad relativa entre dos emisiones diferentes basado en una interconversión reversible de monómero-excímero dependiente de la temperatura de 1,3-bis (1-pirenil)propano disuelto en un líquido iónico, como se describe en el documento titulado: *Termometría luminescente bicolor de no contacto basada en ciclación intramolecular de luminofóforo con un líquido iónico* (G. A. Baker y col., Chem. Commun., 2003, 2932-2933).

Por otro lado, los tintes orgánicos fluorescentes se blanquean con bastante rapidez, en general en 30 minutos, de manera que no son adecuados para monitorización a largo plazo (J. Lee & N. A. Kotov, Nanotoday, 2, 2007, 48-51). También se han descrito termómetros de fluorescencia basados en la razón de intensidad de fotoluminiscencia en materiales de fósforo dopados con Tb, donde la intensidad relativa entre dos emisiones del Tb(III) en un vidrio Tb:SiO<sub>2</sub> específico y en el cristal Tb:YAG para monitorización de la temperatura en termómetros de fibra óptica están basados en la dependencia de la temperatura del espectro de fotoluminiscencia (PL) (H. Aizawa y col. Sensors and Actuators A 126, 78-82, 2006).

En la solicitud de patente US 2003128737 A1 se describe un método termográfico fluorescente y un sistema particular para su uso en medidas de temperatura en superficie, que son reproducibles con el tiempo. Este documento describe una sonda fluorescente sensible a la temperatura que comprende un compuesto de tierras raras en un medio transparente a la luz ultravioleta y fluorescente en el que la intensidad de fluorescencia varía con la temperatura. En otro documento US 4791585 A se describe un termómetro criogénico que emplea la luminiscencia molecular para determinar la temperatura.

Sin embargo, sería conveniente encontrar un termómetro con alta sensibilidad y que además funcione a largo plazo.

### Descripción de la invención

El termómetro molecular luminiscente que proporciona la presente invención constituye un sistema que responde al calor y envía información sobre temperatura en valores absolutos en forma de señales luminosas que pueden ser detectadas con alta sensibilidad y además funciona a largo plazo. Es decir, funciona durante intervalos de tiempo de días, muy superiores a los tiempos de duración de termómetros basados en tintes orgánicos, en los que el fenómeno de fotoblanqueado disminuye drásticamente en unos minutos la intensidad de la luminiscencia.

Por otro lado, la presencia de complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de los dos cationes de elementos lantánidos diferentes en el termómetro de la invención, permite el autocalibrado del mismo y la medida de la temperatura absoluta a través de las intensidades relativas. Estos complejos están incluidos en una matriz híbrida orgánica-inorgánica que se diseña para que presente un estado excitado T (normalmente, un estado triplete) con una energía ligeramente por encima de la energía del estado de emisión <sup>5</sup>D<sub>4</sub> de uno de los cationes lantánidos, por ejemplo el Tb(III), lo que permite la producción de transferencia de energía <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→T impulsada térmicamente. La dependencia con la temperatura de la intensidad de las emisiones originadas en el nivel <sup>3</sup>D<sub>4</sub> está provocada por la competencia de la luminiscencia con la transferencia de energía desde los cationes de Tb(III) al nivel excitado de la matriz híbrida orgánica-inorgánica y/o los complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de los dos cationes de elementos lantánidos. Como la diferencia de energía entre el estado excitado T y el estado de emisión <sup>3</sup>D<sub>0</sub> del otro catión lantánido, por ejemplo el Eu(III), es suficientemente grande como para que se alcance térmicamente en ese intervalo de temperatura, la intensidad de la emisión del Eu(III) es independiente de la temperatura, permitiendo por tanto el autocalibrado del termómetro molecular luminiscente y la medida de temperatura absoluta mediante comparación de la intensidad relativa entre las emisiones del Tb(III) y del Eu(III). Como la emisión del Eu(III) es esencialmente independiente de la temperatura se puede estimar fácilmente su grado de fotoestabilidad (fotoblanqueado) corrigiendo, por tanto, la variación con la temperatura de la emisión del Tb(III).

En los ejemplos de la invención se demuestra que es posible fabricar nanopartículas (NP) recubiertas con sílice, polímero u otros materiales similares o sus combinaciones con absorbancia suficientemente baja en la zona de la región comprendida entre el IR próximo y el UV en la que opere el termómetro, y funcionalizar ópticamente estas estructuras incorporando los iones lantánidos (como Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup>), de tal manera que la respuesta de éstos depende de la temperatura absoluta. En un ejemplo de la invención, se obtienen estos resultados usando procedimientos típicos para producir NP magnéticas de maghemita o similares y su recubrimiento, como el procedimiento de Ströber modificado, métodos basados en una matriz polimérica u otros. Pueden conseguirse las mismas propiedades ópticas colocando dos especies de lantánidos en una matriz de diureasil.

En una primera aproximación, la dependencia con la temperatura de la intensidad del estado excitado puede describirse teóricamente mediante el planteamiento de Mott-Seitz. No obstante, la cantidad física pertinente que mejor describe estos procedimientos es la diferencia de población en las transiciones analizadas que puede contarse usando la cantidad  $\Delta = I_{Eu}^2 - I_{Tb}^2$ .

Aun cuando la fotodegradación de los materiales hospedadores no es despreciable, puede corregirse usando una temperatura de referencia para calcular el parámetro  $\Delta$  y dibujar gráficamente  $\sqrt{\Delta/\Delta_{ref}}$  en función de la temperatura en una curva de calibrado local (ver también en Figura 1).

## ES 2 372 683 A1

Al contrario de lo descrito en el estado de la técnica, donde la detección óptica de la temperatura depende sólo de la población relativa de los niveles 4f, el termómetro molecular luminiscente de la invención se basa en el equilibrio de energía entre los niveles hospedadores y los estados excitados  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$ . La sensibilidad del termómetro y su región de trabajo depende críticamente de la velocidad de transición no radiactiva  $Tb^{3+}$ -hospedador y de la transferencia de energía de  $Tb^{3+}$  a  $Eu^{3+}$  y puede ajustarse en fino mediante una elección oportuna de la matriz y/o de la cantidad de  $Tb^{3+}:Eu^{3+}$ .

Por tanto, y como se ha descrito anteriormente la presencia de complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de los dos cationes de elementos lantánidos diferentes permite el autocalibrado del termómetro molecular luminiscente y la medida de la temperatura absoluta a través de las intensidades relativas.

Además, la matriz híbrida orgánica-inorgánica que incluye los complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de los dos cationes de elementos lantánidos añade tres ventajas importantes al termómetro molecular luminiscente de la presente invención con respecto a otros productos análogos del estado de la técnica anterior:

- i) reduce la fotodegradación de los complejos tris( $\beta$ -dicetonato), lo que cambia en función de la longitud de onda de excitación;
- ii) permite una mejor procesabilidad de los materiales (en comparación con los complejos tris( $\beta$ -dicetonato) aislados) y
- iii) como los dos cationes de elementos lantánidos están directamente coordinados con la matriz híbrida, los estados excitados pueden participar en los procedimientos de transferencia de energía mencionados anteriormente desactivando el nivel de emisión del Tb(III) y permitiendo el ajuste del intervalo de temperatura de trabajo del termómetro.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a la matriz orgánica-inorgánica que comprende complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de dos cationes de elementos lantánidos distintos (a partir de ahora matriz de la invención).

Por “matriz orgánica-inorgánica” se entiende en la presente invención a una red polimérica inorgánica que en su estructura contiene grupos orgánicos, en lo que se conoce como híbridos de Clase I, o bien estructuras complejas mixtas en las que ambas partes, orgánica e inorgánica, están unidas por enlaces covalentes. Los iones lantánidos pueden estar directamente coordinados a grupos funcionales específicos del entramado híbrido o pueden interaccionar débilmente con la matriz, por ejemplo incorporando los complejos en poros del hospedador orgánico-inorgánico unidos mediante enlaces de hidrógeno o interacciones de van der Waals entre hospedado y complejo. Como ejemplos de matrices orgánico-inorgánicas están los derivados híbridos amido- o amino-funcionales formando sol-gel entrecruzados con precursores alcoxisiloxanos, como el 3-isocyanatopropiltrietoxisilano (ICPTES), el 3-glicidoloxipropiltrietoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). Otras familias de híbridos amino-funcionalizados se obtienen a partir de precursores de urea  $[NHC(=O)NH]$  y uretano  $[NHC(=O)O]$ . La estructura básica de estos xerogeles, conocidos como diureasilos y diuretanesilos respectivamente, consiste en un esqueleto silíceo en el que las cadenas de oligopolíeter de diferentes longitudes están ancladas covalentemente por medio de puentes de urea o uretano. Preferiblemente, dicha matriz está compuesta por polímeros inorgánicos basados en siloxano derivatizados con grupos orgánicos. Más preferiblemente la matriz es diureasilos.

En otra realización preferida, la matriz de la invención comprende cationes de elementos lantánidos en estado trivalente de oxidación. Por “elementos lantánidos” entendemos, en la presente invención, a un grupo de elementos que forman parte del periodo 6 de la tabla periódica, se pueden seleccionar de la lista que comprende, entre otros, Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disprobio (Dy), Holmio (Ho), Erblio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb) y Lutecio (Lu). Preferiblemente, los cationes son de Europio (Eu) y Terbio (Tb).

En una realización preferida de la matriz de la invención, la relación molar entre los dos cationes de lantánidos se encuentra en un rango de entre 1:1 1:4. Más preferiblemente la relación molar es 1:3.

En otra realización preferida, la matriz de la invención además comprende nanopartículas cuya superficie sea susceptible de anclar los complejos bilantánidos o el par complejo-matriz orgánico-inorgánica. El complejo junto con la matriz orgánico-inorgánica se une a grupos funcionales que forman parte de la superficie de la partícula mediante enlaces que pueden ser covalentes, de puente de hidrógeno o de van der Waals según sea la funcionalización de la superficie. En el ejemplo dado más abajo, estas partículas son magnéticas recubiertas, preferiblemente por sílice o un polímero.

Por “nanopartículas magnéticas” se entiende en la presente invención a partículas de tamaño nanométrico de carácter magnético, como por ejemplo partículas de hierro, níquel, cobalto y gadolinio. Más preferiblemente las partículas magnéticas comprenden óxido de hierro ( $Fe^{2+}$  y/o  $Fe^{3+}$ ) con un diámetro comprendido entre 2 y 25 nm. Dicho óxido de hierro además puede contener otro metal, como por ejemplo, pero sin limitarse a Co, Ni, Mn, Gd, Be, Mg, Ca o Ba, o también puede consistir en maghemita, magnetita o ferrita.

## ES 2 372 683 A1

Las partículas magnéticas deben estar recubiertas con un encapsulado susceptible de unir dicha matriz, es decir, por un material que sea capaz de anclar covalentemente, mediante puente de hidrógeno o fuerzas de van der Waals con la matriz de la invención. Como ejemplos no limitativos serían las matrices formadas por sílice o materiales poliméricos con grupos funcionales capaces de anclar con la matriz de la invención.

5

Estas nanopartículas recubiertas pueden ser parte de un sólido heterogéneo, formando nanocomposites, o estar dispersas en un líquido, formando una suspensión estable coloidal o un ferrofluido en el caso de partículas magnéticas.

La posibilidad de anclar el termómetro molecular a una nanopartícula permite disponer de un nanotermómetro que puede ser usado como sensor de temperatura absoluta en confinamientos extremadamente reducidos. Entre ellos se pueden citar, pero sin reducirse a ellos, estructuras nanoporosas en catalizadores, nanofibras o células de tejidos biológicos.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de la matriz de la invención (a partir de ahora procedimiento de la invención) que comprende los siguientes pasos:

15

- a) preparación de disoluciones de complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de cationes de elementos lantánidos,
- b) polimerización de una mezcla de un precursor de la matriz con las disoluciones de los complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de cationes de elementos lantánidos del paso (a).

20

En una realización preferida, el procedimiento de la invención, además comprende el siguiente paso:

25

- c) preparación de una mezcla precursora de las nanopartículas magnéticas recubiertas antes del paso (b) y su adición a la mezcla del paso (b). Preferiblemente la mezcla precursora de las nanopartículas comprende un ferrofluido.

30

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el precursor de la matriz es un compuesto del tipo alquiltrietoxisilano, donde por "alquil" se refiere a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, etc. Preferiblemente el grupo alquilo tiene entre 1 y 5 átomos de carbono. Más preferiblemente etilo, propilo o butilo. Los grupos alquilo pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes tales como un grupo amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido. Más preferiblemente el precursor es ureaalquiltrietoxisilano y uretanoalquiltrietoxisilano, aún más preferiblemente ureapropiltrietoxisilano y uretanotrietoxisilano.

35

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la matriz de la invención para la fabricación de un termómetro molecular luminiscente.

40

Por tanto, otro aspecto más de la presente invención se refiere a un termómetro (a partir de ahora el termómetro de la invención) que comprende la matriz de la invención. El termómetro de la invención además contendrá los elementos necesarios para la medida de la temperatura, elementos conocidos por cualquier experto en la materia.

45

Por tanto, en una realización preferida, el termómetro de la invención además comprende:

- una fuente de excitación que emite a una longitud de onda en un rango que va desde el infrarrojo próximo al ultravioleta, es decir, a un rango de longitud de onda que puede ir desde los 200 a los 1000 nm; y
- un equipo de detección que permite la medida directa o indirecta de intensidades en un rango de longitudes de onda que va desde el infrarrojo próximo al ultravioleta cercano, es decir a un rango de longitud de onda que puede ir desde los 200 a los 850 nm, más preferiblemente entre 545 nm y 615 nm.

50

55

La fuente de excitación que se puede utilizar en la invención se podría seleccionar entre una lámpara de xenón, una lámpara de mercurio-xenón y una lámpara de deuterio o cualquier otra fuente de excitación de luz blanca o de amplio espectro.

60

La lámpara necesita un filtro de paso alto con el fin de bloquear las longitudes de onda altas (emisiones de segundo orden de lámparas) que afectan a la posterior detección. Alternativamente, se dispone también de LED (Light Emitting Diode) centrados en 365 nm que son económicamente más viables dado que la banda de emisión está centrada en la longitud de onda de excitación y no existe necesidad de filtro.

65

El equipo de detección se puede seleccionar entre un fotodiodo, un fotomultiplicador o una cámara CCD (Charge Couple Device). Además, se pueden utilizar detectores de laboratorio para longitudes de onda visibles.

## ES 2 372 683 A1

El dispositivo propuesto tiene autocompensación, ya que funciona por medio de las intensidades relativas de dos emisiones e interacción electrónica con una matriz, proporcionando medidas de temperatura absoluta. La medida de la intensidad de emisión es fácil, económica y consume poco tiempo.

5 Otro aspecto de la invención se refiere al uso del termómetro de la invención para la medida de la temperatura absoluta.

En términos generales, el termómetro de la invención permite la medida de la temperatura absoluta con alta resolución espacial y sin contactos. Las aplicaciones preferidas para el termómetro descrito en la invención podrían ser las siguientes:

- Localización de puntos calientes en circuitos electrónicos.
- Medidas localizadas de temperatura en aplicaciones médicas (hipertermia).
- 15 - Mapas de disipación de potencia/conducción de calor en aplicaciones médicas.
- Mapas de disipación de potencia/conducción de calor en microsistemas electromecánicos.
- 20 - Microfluídica: sistemas de laboratorio en un chip.
- Mapas de distribución de temperaturas en procedimientos de polimerización y gelificación.
- Seguimiento de reacciones químicas en solución o estado sólido.
- 25 - Mapas de distribución de temperaturas en sistemas con transiciones de fase.
- Mapas de disipación de potencia/conducción de calor en materiales para aplicaciones magnetocalóricas.
- 30 - Mapas de distribución de temperatura en procesos catalíticos en medios nanoporosos.
- Medida de la temperatura inducida por la aplicación de un campo magnético alterno externo con resolución espacial y temporal.
- 35 - Nanotermometría.
- Pinturas y tintas de colores térmicamente variables.

40 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

45

### Breve descripción de las figuras

Fig. 1.- Muestra la curva de calibrado obtenida para el rango de temperaturas de 25 a 50°C.  $\Delta = I_{Eu}^2 - I_{Tb}^2$  La temperatura de referencia usada es 30°C, para la muestra de diureasil con europio y terbio en la proporción 0.25:0.75, respectivamente.

Fig. 2.- Muestra la dependencia de  $\Delta$  para el rango de temperaturas de 10 a 300 K, para la muestra de diureasil con europio y terbio en la proporción 0.25:0.75, respectivamente.

55 Fig. 3.- Muestra la dependencia de  $\Delta$  para el rango de temperaturas de 10 a 300 K, es decir, de la intensidad relativa de las transiciones pico de  $Tb^{3+}$  y  $Eu^{3+}$ .

Fig. 4.- Muestra la dependencia del parámetro  $\Delta$  con la temperatura y su sensibilidad en el rango de temperaturas de 10 a 300 K, para la muestra de diureasilos con europio y terbio en la proporción 0.25 para 0.75.

Fig. 5.- Muestra la dependencia de la intensidad de los picos de europio y terbio con la temperatura, para la muestra de TEOS/APTES con europio y terbio en la proporción 0.33 para 0.66.

65 Fig. 6.- Muestra la dependencia del parámetro  $\Delta$  con la temperatura y su sensibilidad en el rango de temperaturas de 10 a 300 K, para la muestra de TEOS/APTES con europio y terbio en la proporción 0.33 para 0.66.

## ES 2 372 683 A1

Fig. 7.- Muestra el esquema de las pistas usadas como prototipo de medida de temperaturas y el circuito final implementado usando cobre sobre una placa de plástico estándar.

Fig. 8.- A.- Muestra la respuesta térmica teórica del circuito prototipo; B.- Muestra el esquema eléctrico usado para pruebas de temperatura; C.- Muestra la distribución de temperatura esperada en el circuito integrado para corriente de 2.0 A; D.- Muestra la medida de temperatura con pirómetro, calculada teóricamente y calculada mediante la prueba espectral para el circuito.

Fig. 9.- Muestra la temperatura medida por el pirómetro para los valores diferentes de potencia disipada. Esta curva fue usada para calcular la temperatura usando la potencia disipada por el circuito, estimada por  $P = RI^2$ , como parámetro de calibración.

Fig. 10.- Muestra los espectros de emisión obtenidos para corrientes diferentes alimentadas al circuito y la emisión de Eu (alrededor de 615 nm) y Tb (alrededor de 545 nm).

Fig. 11.- Muestra la comparación de la temperatura medida por el pirómetro y la temperatura obtenida del análisis espectral mostrando a una correlación buena, que demuestra que la medida de temperaturas por los dos métodos es comparable.

### Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del termómetro de la invención.

#### *Procedimiento de obtención de la matriz híbrida orgánica-inorgánica*

##### *Materiales*

- Cloruro de hierro (II) ( $\text{FeCl}_2$ ).
- Cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ).
- Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ).
- Cloruro de hidrógeno ( $\text{HCl}$ ).
- Cloruro de europio (III) hexahidratado ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
- Cloruro de terbio(III) hexahidratado ( $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
- 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa).
- 1,2-bis(4-piridil)etano (bpeta).
- Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).
- Ortosilicato de tetraetilo (TEOS).
- Aminopropiltriétoxosilano (APTES).
- $\alpha,\omega$ -diaminopoli(oxietileno-co-oxipropileno) (Jefamine ED-600®).
- 3-isocianatopropiltriétoxosilano (ICPTES).

#### Ejemplo 1

##### *Matriz de diureasilo con complejos de lantánidos*

##### *Complejos de Eu(III) y Tb(III)*

La síntesis de los complejos Ln(III) se inició por la adición de 0.1 mmol de bpeta a 0.1 mmol de  $\text{Ln}(\text{btfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (C. de Mello Donega y col., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1996, 10, 1199.) en una solución de metanol. La mezcla reaccionante fue agitada durante 24 horas a temperatura ambiente. Los complejos obtenidos fueron filtrados, lavados y secados a vacío.

## ES 2 372 683 A1

### *Híbridos orgánicos/inorgánicos de diureasilos*

La primera fase de la síntesis de los diureasilos estudiados aquí supuso la reacción en THF del grupo isocianato del precursor de alcoxisilano ICPTES con los grupos (hidroxilo) de amina terminal de la diamina doblemente funcional Jefamine ED-600<sup>®</sup> (con un peso molecular de aproximadamente 600 g·mol<sup>-1</sup>, correspondiente a aproximadamente 8,5 unidades de repetición (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)) para formar un precursor híbrido orgánico-inorgánico reticulado con urea, denominado ureapropiltriectoxisilano (d-UPTES(600)). La razón molar de Jefamine ED-600<sup>®</sup> con respecto a ICPTES fue de 1:2.

En la segunda etapa, se incorporaron los complejos Eu(III) y Tb(III) disolviendo una cantidad apropiada de estos compuestos en etanol y se añadió un volumen de HCl (0,5 mol·L<sup>-1</sup>) a esta solución. Las razones molares son 1:3 y 1:4 para Eu(III):Tb(III) e ICPTES:CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, respectivamente. Finalmente, la solución mixta se añadió al precursor.

### Ejemplo 2

#### *Nanopartículas de hierro recubiertas de APTES/TEOS*

##### *Nanopartículas de maghemita*

Se preparó una solución de cloruros de hierro II y III (proporción molar 2:1) y el pH se hizo ácido mediante adición de HCl. Esta solución se añadió gota a gota a una solución de NaOH concentrada, para formar un precipitado negro que se centrifugó y se lavó con agua destilada y desionizada.

El sólido resultante se redispersó en solución acuosa de pH = 2 y se envejeció durante dos días a temperatura ambiente. Se estimó el diámetro de las nanopartículas en este ferrofluido (FF) mediante dispersión luminosa dinámica (DLD) en 19,2 ± 4,0 nm. La estabilidad del ferrofluido es muy alta.

##### *Recubrimiento de nanopartículas con TEOS/APTES*

El recubrimiento de las nanopartículas se realizó usando el procedimiento de Ströber modificado. Usando el ferrofluido preparado se preparó una solución de etanol y se ajustó el pH a 10. Después de agitar durante media hora se añadió TEOS/APTES (1:1) y la solución resultante se envejeció durante cuatro horas a temperatura ambiente. Se evaporó la solución parda resultante y el sólido se etiquetó como RNP.

##### *Funcionalización óptica de las nanopartículas recubiertas*

En matraces separados se prepararon soluciones de complejos luminiscentes de terbio y europio (descritos anteriormente como complejos Ln(III)) en igual concentración en masa, usando etanol como disolvente. Se combinaron las soluciones de complejos y el RNP en diferentes proporciones y la solución resultante se evaporó en el horno a 70°C durante 6 horas.

### Ejemplo 3

#### *Matriz de diureasilos con complejos de lantánidos que incluyen las nanopartículas de hierro recubiertas*

Se prepararon soluciones etanólicas de complejos de Ln(III) con igual concentración en masa (6,0 mg/ml). En un matraz se añadió 0,5 ml de precursor híbrido orgánico-inorgánico (d-UPTES(600) o simplemente dU600) a 0,2 ml de solución etanólica de Eu(III), 0,6 ml de solución etanólica de Tb(III), 0,2 ml de FF y 0,1 ml de agua destilada. La solución se agitó durante 30 minutos y se secó en el horno. Se obtuvo un monolito opaco naranja sólido.

### Ejemplo 4

#### *Detección de la temperatura*

La detección de temperatura usando la matriz de diureasilos del ejemplo 1 (sin nanopartículas) se realizó usando una computación básica sobre los espectros de fotoluminiscencia. Se eliminó la línea de base de los espectros y se evaluó el pico máximo en el intervalo 530-560 nm y 600-640 nm para extraer los recuentos de transición máxima para transiciones de terbio (I<sub>Tb</sub>) y europio (I<sub>Eu</sub>), respectivamente. El parámetro Δ, definido como:

$$\Delta = I_{Eu}^2 - I_{Tb}^2$$

da una medida de la diferencia de población en los niveles excitados de Eu<sup>3+</sup> y Tb<sup>3+</sup> y es la cantidad más precisa para realizar detección de temperatura.

## ES 2 372 683 A1

### Curva de calibrado local

Se usó una temperatura de referencia y se representó  $\sqrt{\Delta/\Delta_{ref}}$  en función de la temperatura. Las pruebas de ciclo permitieron producir los resultados presentados en la Figura 1.

### Pruebas en intervalo de temperaturas de 10-290 K

La dependencia de la intensidad de las dos transiciones con la temperatura está relacionada estrechamente con transiciones no radiativas que reduce la intensidad detectada. El tiempo de vida del estado excitado se describe mediante el modelo configuracional de Mott Seitz en términos de tiempo de vida radiativo mediante:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{C}{\tau_{rad}} \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$$

en la que:

- $\tau$ : Tiempo de vida del estado excitado.
- $\tau_{rad}$ : Tiempo de vida del estado excitado radiativo.
- $C$ : Factor de inactivación térmica.
- $\Delta E$ : Energía de activación.
- $k_B$ : Constante de Boltzmann.
- $T$ : Temperatura absoluta.

Esta expresión puede reescribirse en términos de tiempo de vida del estado excitado, como:

$$\tau = \frac{\tau_{rad}}{1 + C \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)}$$

Que, usando la relación entre intensidad y tiempo de vida:

$$I = \int_0^{\infty} I(T) \exp\left(\frac{-T}{\tau(T)}\right) dT = I_i \tau$$

La dependencia de la intensidad con la temperatura se escribe usando la intensidad de referencia y permite escribir la dependencia teórica de la intensidad con la temperatura:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)}$$

Es posible obtener un ajuste razonable de datos experimentales con este modelo y calcular la energía de activación para la transición que se está monitorizando. En la Figura 2 y en la Figura 3 se presentan los ajustes según esta expresión.

Éste es un resultado particularmente interesante debido a la sensibilidad distribuida en un intervalo de 10 K a 360 K (en este gráfico se presenta sólo el intervalo 10-300 K), que lo hace muy atractivo para aplicaciones en este intervalo. Los valores negativos de  $\Delta$  significan que la transición asignada a  $Tb^{3+}$  está más poblada que la de  $Eu^{3+}$ .

## ES 2 372 683 A1

La sensibilidad de este material puede evaluarse realizando la derivada primera de la cantidad  $\Delta$  en función de la temperatura. Este cálculo lleva a una sensibilidad máxima cercana a 210 K y a una curva de forma gaussiana amplia que se presenta en la Figura 4.

### 5 Ejemplo 5

#### *Detección de la temperatura*

10 La detección de temperatura se hizo usando la matriz de diureasilo del ejemplo 3 (con nanopartículas). El mismo algoritmo que se usó para los complejos de diureasilo se aplicó a las nanopartículas magnéticas recubiertas con sílice (TEOS/APTES) y unidas a los complejos luminiscentes. Aquí es posible ajustar la proporción  $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$  adsorbida en la capa de sílice y realizar algún ajuste con la temperatura de sensibilidad máxima.

15 En una cierta proporción de  $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$  existe un comportamiento que muestra un ajuste razonable con la misma expresión usada para los complejos en matriz de diureasilo.

20 Aquí, la dependencia y la temperatura de sensibilidad máxima son bastante diferentes con respecto a las partículas luminiscentes en la matriz de diureasilo. Esto significa que, cambiando la matriz en la que están presentes los lantánidos y la proporción de iones de tierras raras, es posible ajustar el intervalo de funcionamiento y la temperatura de sensibilidad máxima usando los mismos procedimientos físicos fundamentales para describirlo.

25 Es aplicable aquí el concepto de uso de medidas espectroscópicas para inferir la temperatura absoluta, lo que deja claro que no es un procedimiento restringido ni a una única matriz hospedadora ni a un solo par de iones de lantánidos (ver Figura 5 y Figura 6).

### Ejemplo 6

#### 30 *Demostración de detección de temperatura*

El equipo usado en la demostración realizada fue un espectrofluorímetro con un monocromador de emisión TRIAX 320, que permite ajustar la longitud de onda de excitación y medir la intensidad de emisión (en recuentos por segundo) para un intervalo de longitud de onda definido por el usuario.

35 La excitación se realizó a una longitud de onda  $\lambda_{\text{exc}} = 365$  nm y la intensidad se midió para el intervalo de longitudes de onda  $\lambda = 400\text{-}720$  nm.

40 La demostración se realizó para el intervalo de temperatura 25-55°C (300-330 K) para fines de calibrado. Se realizó un ciclo de temperatura y las medidas de fotoluminiscencia se realizaron en el incremento de temperatura. El parámetro experimental usado es  $\Delta = I_{\text{Eu}}^2 - I_{\text{Tb}}^2$ .

45 Usando una temperatura de referencia y representando  $\sqrt{\Delta/\Delta_{\text{ref}}}$  en función de la temperatura, se obtiene la curva experimental representada en la Figura 1, para el material preparado mediante el Ejemplo 1. La curva de ajuste es una curva de calibrado local que puede usarse para detección de temperatura en el intervalo presentado.

### Ejemplo 7

#### 50 *Demostración de detección de temperatura variable*

Con objeto de demostrar la versatilidad del sensor molecular de temperatura propuesto, se fabricó un circuito integrado de resistencia variable como fuente térmica capaz de presentar una distribución espacial de temperaturas.

55 El circuito fue definido usando la dependencia de la potencia disipada por el efecto Joule. Las variables usadas en esta sección son presentadas en el esquema de la Figura 7.

El poder disipado por el efecto Joule es, en términos de la resistencia eléctrica, la diferencia de potencial y la corriente eléctrica es:

60 
$$P = VI = RI^2$$

65 La energía y el aumento de temperatura está dado por:

$$Q = mc\Delta T$$

## ES 2 372 683 A1

La utilización de los parámetros eléctricos y geométricos permite computerizar la resistencia eléctrica:

$$R = \rho \frac{L}{xy}$$

Usando expresiones anteriores puede ser escrito:

$$\rho_{el} \frac{L}{xy} I^2 = mc\Delta\theta \cdot \Delta t \Leftrightarrow \rho_{el} \frac{L}{xy} I^2 = \rho_m xyL \cdot c\Delta\theta \cdot \Delta t \Leftrightarrow \Delta\theta = \frac{\rho_{el} I^2}{\rho_m c(xy)^2 \Delta t} (K)$$

Por tanto, la previsión teórica se obtiene usando las dimensiones de la sección transversal de la guía eléctrica y los parámetros térmicos y eléctricos del material que lo constituye (cobre). La expresión es:

$$T = T_{amb} + \frac{\rho_{el} I^2}{\rho_m c(xy)^2}$$

Donde  $x$  e  $y$  son las dimensiones de la sección transversal de la guía eléctrica,  $c$  es la capacidad térmica,  $\rho_m$  es la densidad y  $\rho_{el}$  es la resistividad eléctrica del material.  $T_{amb}$  es la temperatura ambiente.

Usando los parámetros físicos para latón, y una resistencia adicional en la entrada del sistema eléctrico, el aumento de temperatura esperado es representado en el gráfico de la Figura 8.

Las anchuras fueron ajustadas para alcanzar temperaturas (asumiendo que toda la energía es disipada por el sistema) con valores que permiten una cobertura buena en un rango de 30°C.

Este resultado se muestra en el circuito presentado en la Figura 8. La prueba de circuito está compuesta por la asociación de este circuito con una resistencia de entrada que representa la resistencia de los contactos.

La fuente usada permite el ajuste de la tensión y la corriente en este circuito, haciendo posibles pruebas en varios rangos de temperatura, ajustando un par dado de tensión/corriente. Esto fue simulado numéricamente y el rango de temperaturas fue evaluado para 2 V en la entrada (Figura 8B).

La detección de temperaturas se ha hecho por cuestiones prácticas en la parte de las pistas más estrechas por limitaciones de espacio en el equipo de detección de radiación. La curva teórica que permite prever la variación de temperatura, variando la corriente que alimenta el circuito se presenta en la Figura 8A, que muestra la temperatura esperada teóricamente para una corriente de 2 A en el circuito; la Figura 8B muestra el esquema del circuito usado; la Figura 8C muestra la distribución espacial de temperaturas y las medidas obtenidas por el pirómetro, por la previsión teórica y por la medida espectral, según la curva de calibración presentada en Figura 1.

Los gráficos en la Figura 7 muestran la dependencia de la temperatura prevista teóricamente para el circuito alimentado por una corriente de 2.0 A, usando los parámetros físicos que lo caracterizan. En Figura 8D se evidencia la concordancia entre los valores previstos y medidos por los dos métodos, mostrando que ambas mediciones son equivalentes.

Además, la medida de calibración fue hecha usando el circuito presentado en la Figura 8. Pintando el circuito integrado con la solución de  $dU_{600-Tb_{0.75}} Eu_{0.25}$  y evaporándolo en horno durante una noche fue posible obtener una capa transparente recubriendo las pistas de cobre.

El circuito pintado fue calentado por medio de una corriente eléctrica y la temperatura y la emisión medida usando un espectrómetro "habitual".

Para conseguir la medida de temperaturas un pirómetro comercial fue usado y los datos de temperaturas usados para objetivos de calibración.

## ES 2 372 683 A1

El pirómetro comercial usado es el TFA ScanTemp410, con parámetros presentados en la tabla siguiente.

Propiedad	Especificación del Fabricante
Rango de Temperatura	-33 °C to +500 °C
Precisión	±2 °C o 2%
Ambiente de Operación	0 °C to 50 °C
Tiempo de Respuesta	1 segundo
Apertura Numérica	5 degrees (11:1)

5

10

15

El procedimiento de calibración usa el pirómetro comercial para medir la temperatura en función de la potencia cedida al circuito. El gráfico es presentado en la Figura 9. La inserción representa el comportamiento VI del circuito. La resistencia eléctrica fue evaluada por la pendiente del gráfico VI y la potencia calculada usando la potencia disipada por el efecto Joule. Esto produce una curva que permite calcular la temperatura usando la potencia cedida al circuito.

El siguiente paso fue usar el circuito dentro del espectrómetro y para los pares dados de tensión/corriente el espectro fue medido. Los parámetros ópticos relevantes fueron calculados usando el delta:  $\Delta = \sqrt{I_{Eu}^2 - I_{Tb}^2}$ . Donde las intensidades son calculadas por el área integrada, y los parámetros delta fueron normalizados a la temperatura más baja (temperatura ambiente = 23°C) (Ver Figura 10).

La temperatura fue extrapolada por la curva de calibración obtenida en el procedimiento de calibración (realizado antes de este experimento:  $T_{espectral} = -45.81 \Delta^2 + 11.60 \Delta + 59.82$ ), y la incertidumbre estimada (0.8°C) fue usado en las barras de error.

La temperatura espectral extrapolada y la temperatura de pirómetro muestran el mismo comportamiento, mostrando que el material puede ser usado como un sensor de temperatura. La temperatura obtenida por los dos métodos fue trazada y el gráfico que se muestra en la Figura 11 fue producido.

La medida de temperaturas que usa la curva de calibración antes obtenida fue comparada con la medida dada por un pirómetro comercial con un ajuste bueno entre los dos métodos. La curva de calibración mostró que produce resultados válidos aún para muestras que han sido preparadas 5 meses antes de las pruebas de temperatura.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Matriz orgánica-inorgánica que comprende complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de dos cationes de elementos lantánidos distintos.
2. Matriz según la reivindicación 1, que además comprende nanopartículas recubiertas.
- 10 3. Matriz según la reivindicación 2, donde las nanopartículas son magnéticas y están recubiertas por sílice, un polímero o sus combinaciones con terminaciones funcionales que permiten unir dicha matriz.
4. Matriz según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los cationes de elementos lantánidos se encuentran en estado trivalente de oxidación.
- 15 5. Matriz según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde los cationes son europio (Eu) y terbio (Tb).
6. Matriz según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la relación molar entre los dos cationes de lantánidos se encuentra en un rango de entre 1:1 y 1:4.
- 20 7. Matriz según la reivindicación 6, donde la relación molar es 1:3.
8. Matriz según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** por estar compuesta por polímeros inorgánicos basados en siloxano derivatizados con grupos orgánicos.
- 25 9. Matriz según la reivindicación 8, donde la matriz es diureasilo, diuretanosilo o cualquier otro híbrido amino-funcionalizado.
10. Matriz según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde las nanopartículas magnéticas son de óxido de hierro.
- 30 11. Procedimiento de obtención de la matriz según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende:
- a) preparación de disoluciones de complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de cationes de elementos lantánidos,
- 35 b) polimerización de una mezcla de un precursor de la matriz con las disoluciones de los complejos tris( $\beta$ -dicetonato) de cationes de elementos lantánidos del paso (a).
12. Procedimiento según la reivindicación 11, que además comprende:
- 40 c) preparación de una mezcla precursora de las nanopartículas magnéticas recubiertas antes del paso (b) y su adición a la mezcla del paso (b).
- 45 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, donde el precursor de la matriz es un compuesto ureaalquiltrietoxisilano.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde el precursor de la matriz es un compuesto ureapropiltrietoxisilano.
- 50 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, donde la mezcla de las nanopartículas magnéticas recubiertas comprende un ferrofluido.
16. Uso de la matriz según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de un termómetro molecular luminiscente.
- 55 17. Termómetro que comprende una matriz orgánica-inorgánica descrita según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 60 18. Termómetro según la reivindicación anterior, que además comprende:
- una fuente de excitación que emite a una longitud de onda en un rango que va desde el infrarrojo próximo al ultravioleta y
  - un equipo de detección que permite la medida directa o indirecta de intensidades en un rango de longitudes de onda que va desde el rojo al verde.
- 65

## ES 2 372 683 A1

19. Termómetro según la reivindicación 18, donde la fuente de excitación la fuente de excitación se selecciona entre una lámpara de xenón, una lámpara de mercurio-xenón y una lámpara de deuterio o cualquier otra fuente de excitación de luz blanca o de amplio espectro.

5 20. Termómetro según cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19, donde el equipo de detección permite la medida directa o indirecta de intensidades en un rango de longitudes de onda que puede ir desde los 200 a los 850 nm.

21. Termómetro según la reivindicación 20, donde el equipo de detección permite la medida directa o indirecta de intensidades en un rango de longitudes de onda de 545-615 nm.

10 22. Termómetro según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, donde el equipo de detección se selecciona entre un fotodiodo, un fotomultiplicador o una cámara CCD (Charge Couple Device).

23. Uso del termómetro según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, para la medida de la temperatura absoluta.

15 24. Uso del termómetro según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, para la medida de la temperatura absoluta con resolución espacial usando técnicas de microscopia óptica.

20 25. Uso del termómetro según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, para la medida de la temperatura inducida por la aplicación de un campo magnético alterno externo con resolución espacial y temporal.

25

30

35

40

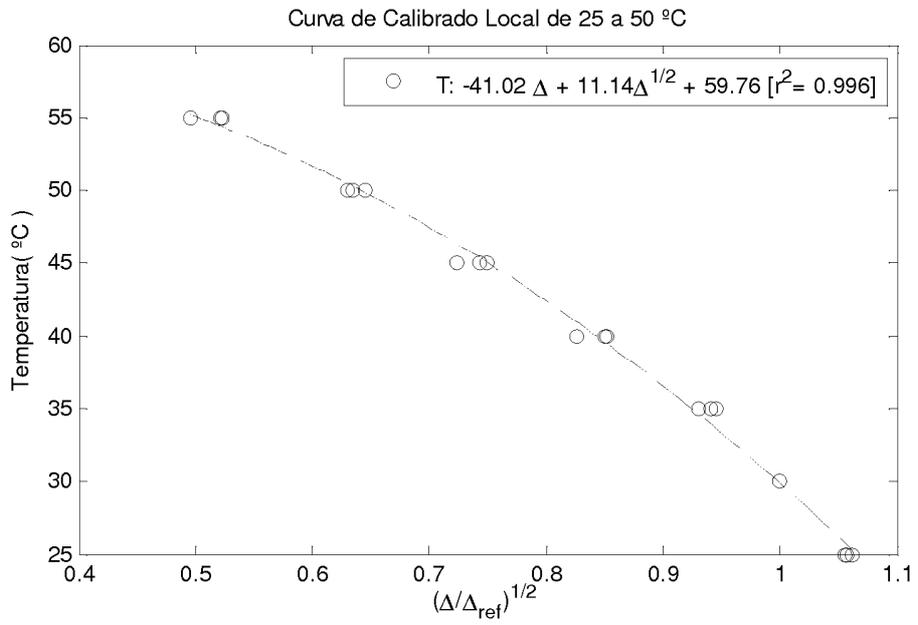
45

50

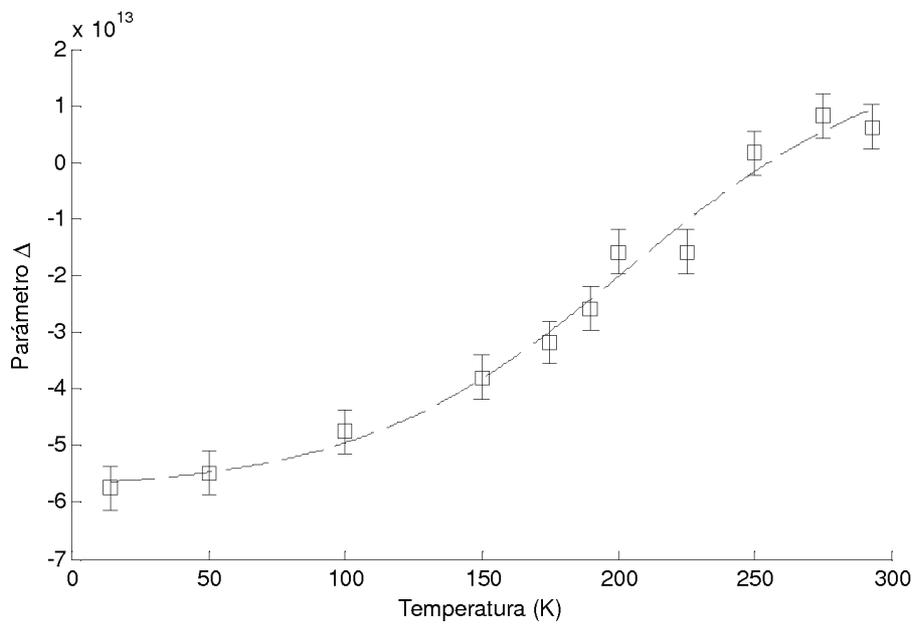
55

60

65



**FIG. 1**



**FIG. 2**

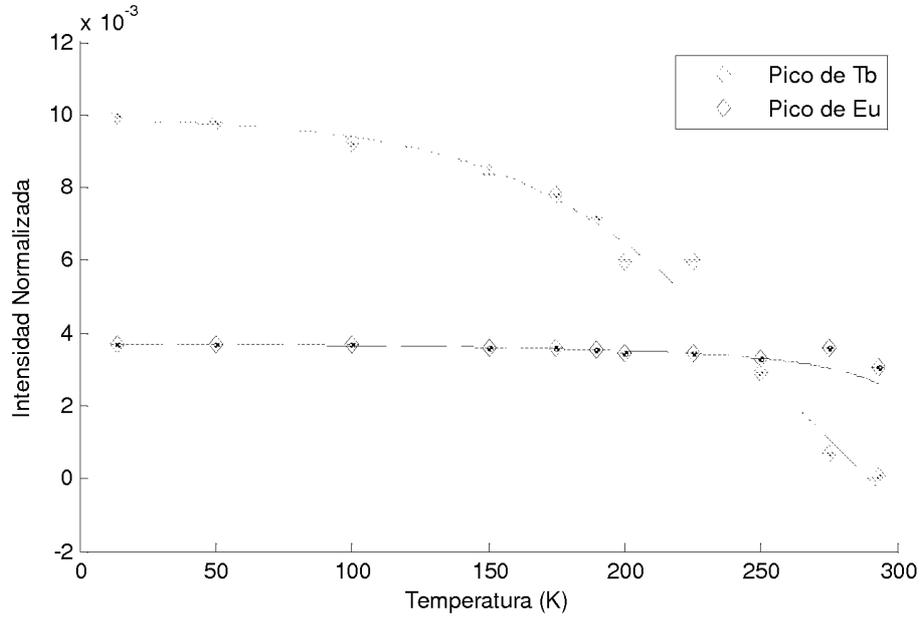


FIG. 3

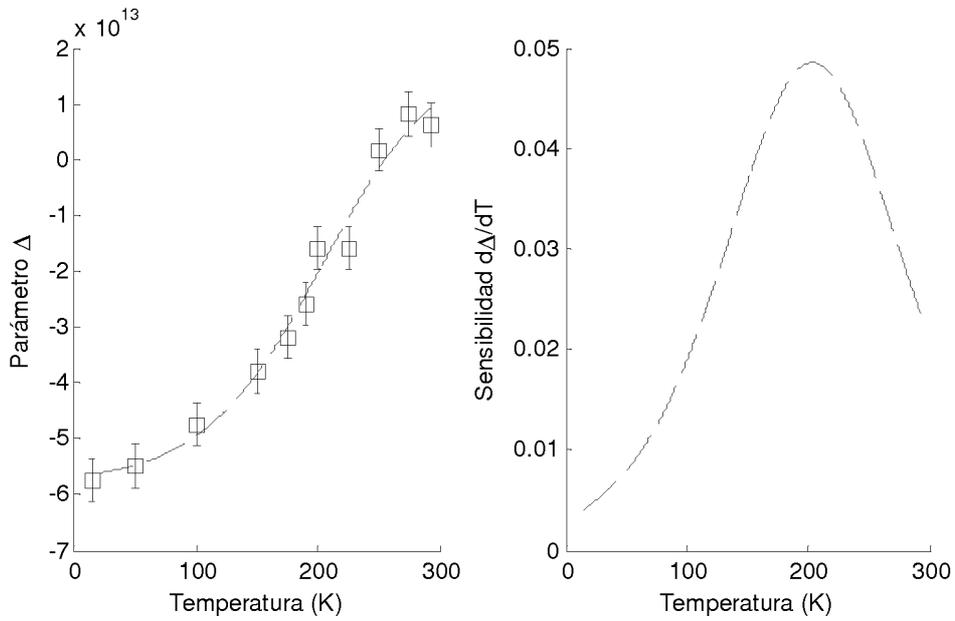
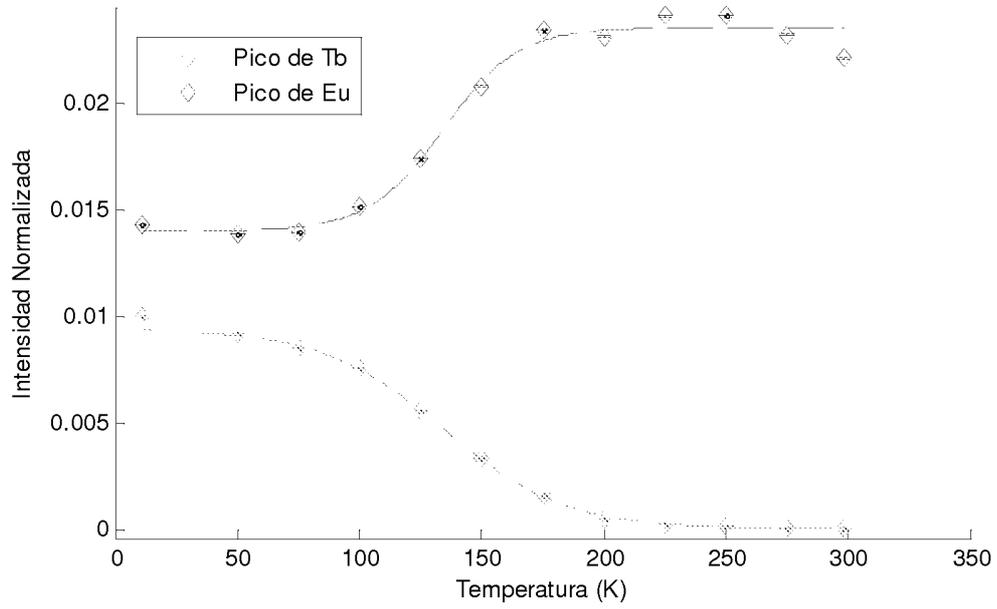
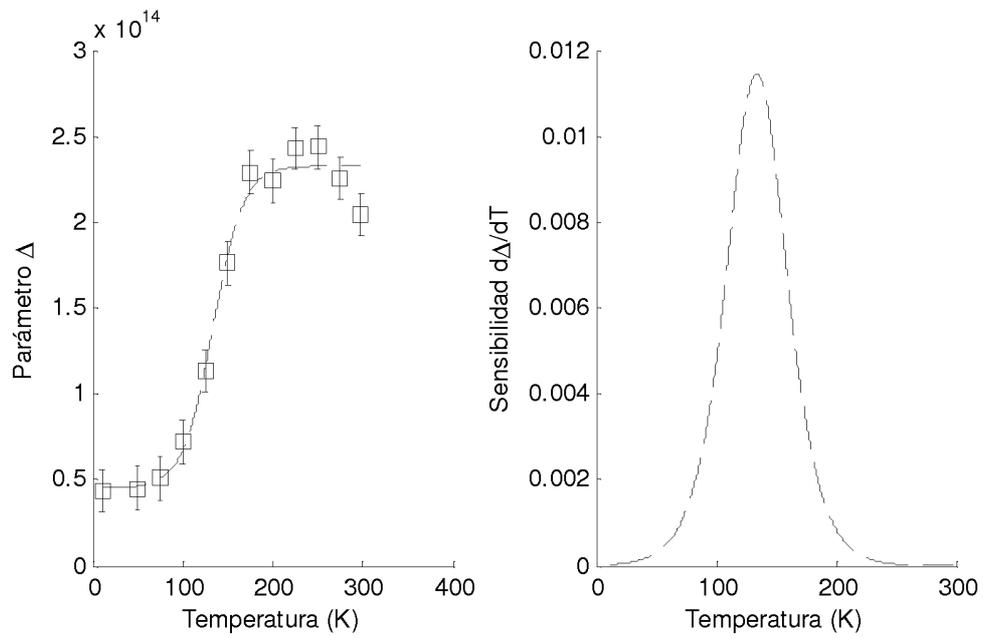


FIG. 4



**FIG. 5**



**FIG. 6**

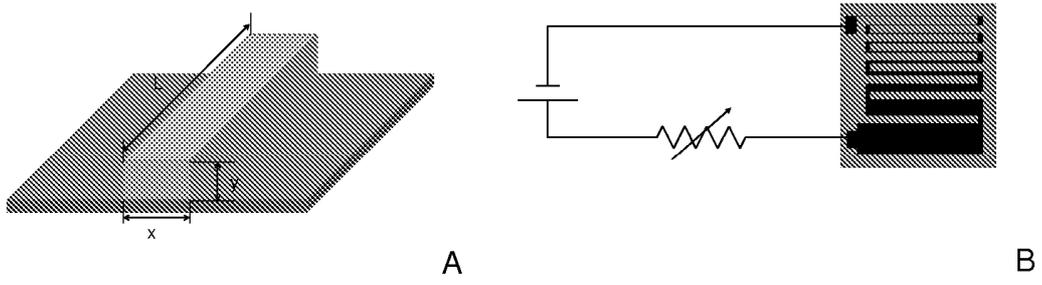


FIG. 7

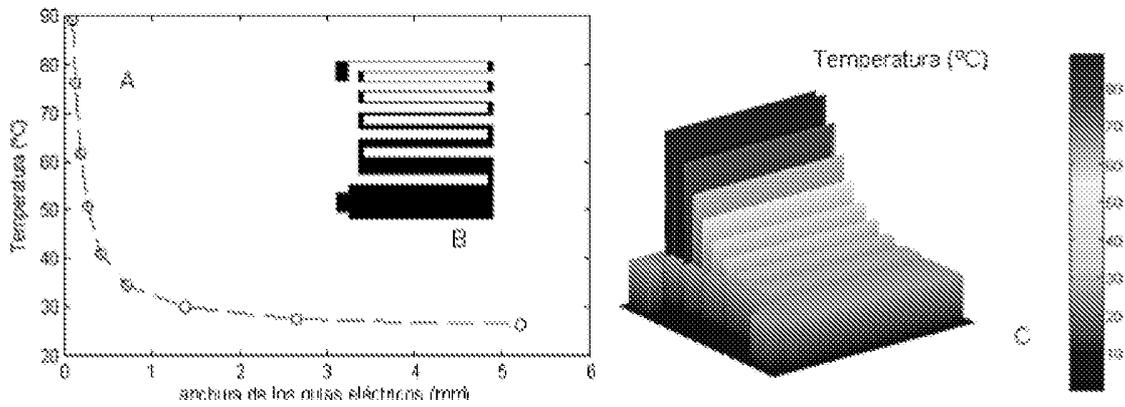


FIG. 8

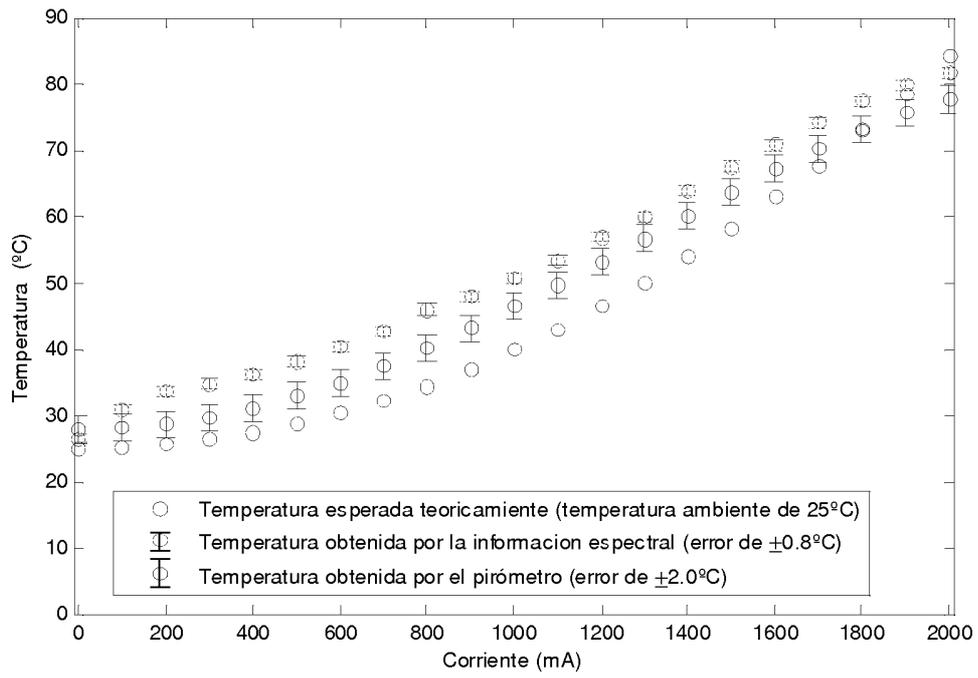


FIG. 8D

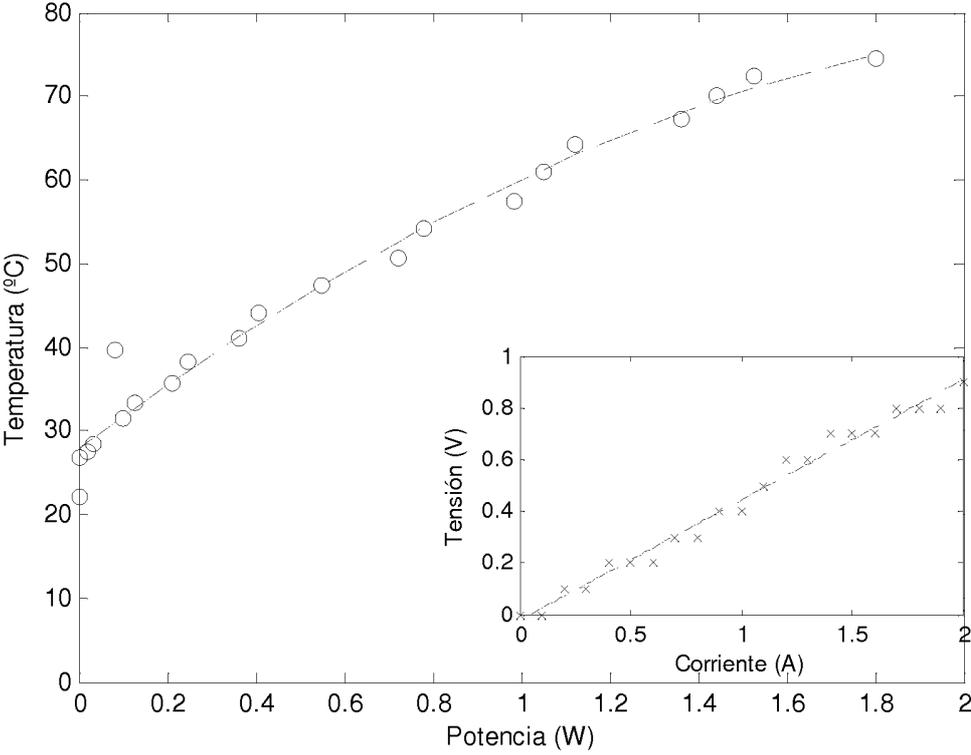


FIG. 9

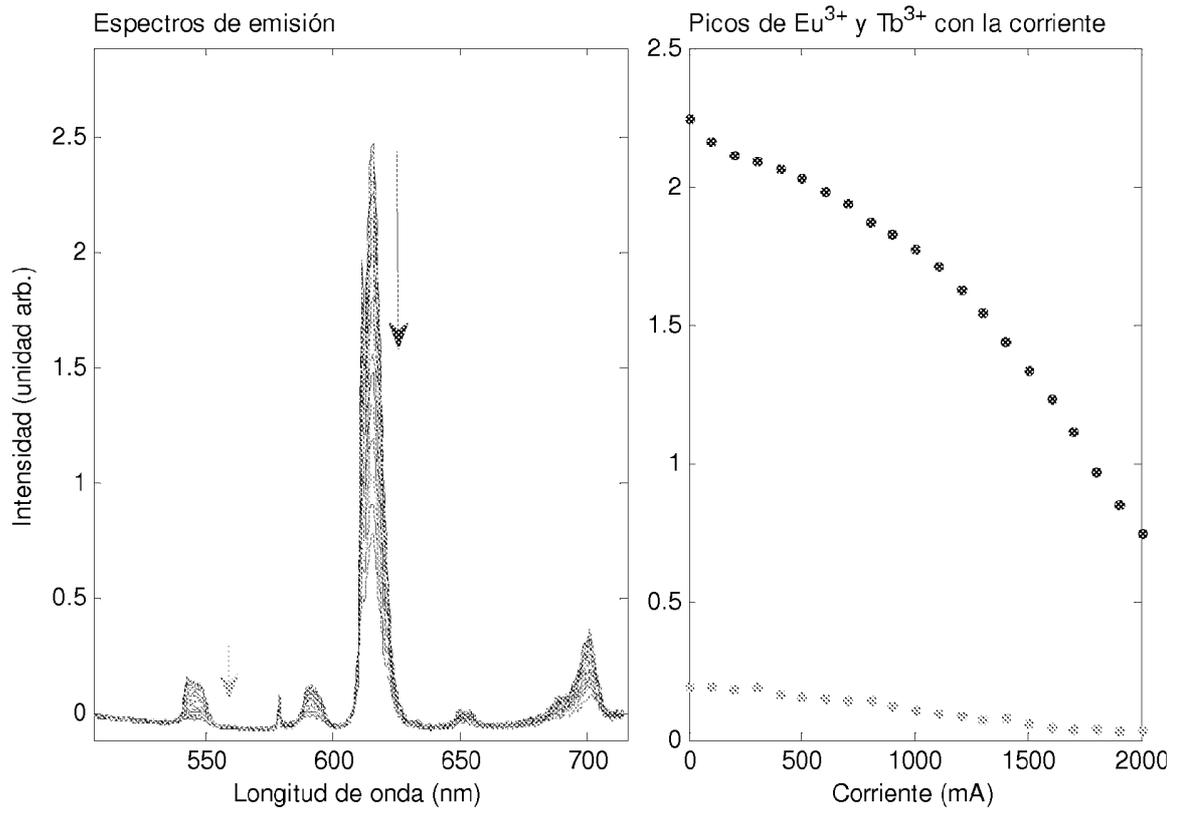


FIG. 10

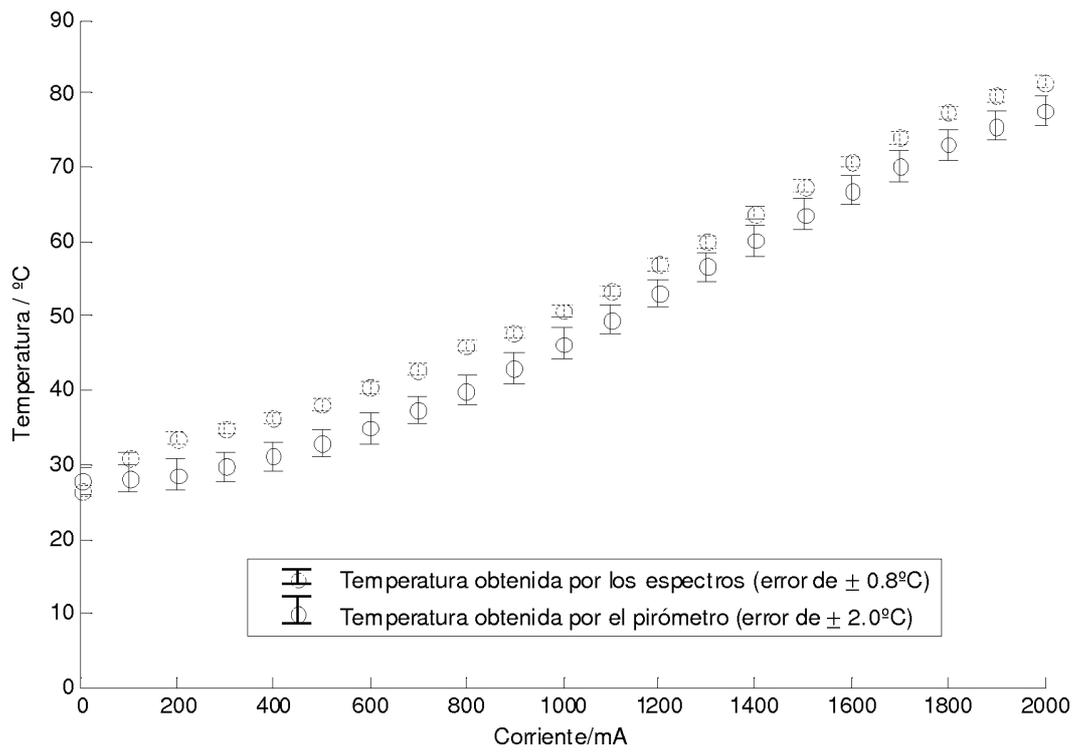


FIG. 11