

MEMÓRIAS  
DA  
ACADEMIA DAS CIÊNCIAS  
DE  
LISBOA

CLASSE DE CIÊNCIAS

TOMO XLVIII

---

**Usando a Luz para Medir Temperatura**

CARLOS D. S. BRITES E LUÍS D. CARLOS

---



ACADEMIA DAS CIÊNCIAS  
DE LISBOA

LISBOA • 2022

# Usando a Luz para Medir Temperatura

CARLOS D. S. BRITES E LUÍS D. CARLOS<sup>1</sup>

## RESUMO

As exigências tecnológicas atuais em micro e nanoeletrónica, fotónica, micro e nanofluídica e biomedicina, entre outras áreas, atingiram um ponto em que a utilização de termómetros convencionais de contacto é incapaz de efetuar medições com resolução espacial na escala submicrométrica. O desenvolvimento de novas sondas térmicas de monitorização remota é, então, inevitável, o que tem contribuindo para a época expansionista da termometria de luminescência que estamos a atravessar. Em particular, a termometria de luminescência baseada em iões lantanídeos (trivalentes) tornou-se muito popular desde 2010 devido às características intrínsecas destes iões, onde se destacam a versatilidade e estabilidade da sua emissão de luz cobrindo todo o espectro eletromagnético com rendimentos quânticos relativamente elevados. Neste artigo, apresentamos uma visão geral do campo desde os seus primórdios na década de 1950 até aos desenvolvimentos mais recentes. O movimento atual para a utilização da técnica como ferramenta para a imagem térmica, deteção precoce de tumores e como ferramenta para desvendar propriedades dos próprios termómetros ou do seu ambiente local é, também, resumidamente discutido.

**Palavras-chave:** temperatura, termometria de luminescência, nanotermómetros, imagem térmica, iões lantanídeos

## INTRODUÇÃO

A palavra temperatura tem origem no termo latim “*temperātūra*” e designa uma quantidade física intensiva que mede o estado de energia térmica interna de uma substância.<sup>[1]</sup> Na física estatística define-se temperatura como o inverso da derivada da entropia  $S$  do *corpo*, em relação à sua energia interna  $U$ ,  $T^{-1} = \partial s / \partial U$ .<sup>[2,3]</sup> Enquanto a entropia do corpo mede a sua desordem atómica, a temperatura descreve quão forte é a intensidade dos movimentos submicroscópicos aleatórios dos constituintes desse corpo. Atualmente, os sensores de temperatura são responsáveis por mais de 80% do mercado mundial de sensores que deverá crescer para perto de 10 mil milhões de dólares até 2026, como recentemente estimado pela consultora Mordor Intelligence (Figura 1).<sup>[4]</sup> Compreender o papel central da temperatura e da sua medição precisa é capital para um amplo espectro de áreas, tais como a indústria automóvel e aeroespacial, de defesa, meteorologia e clima,

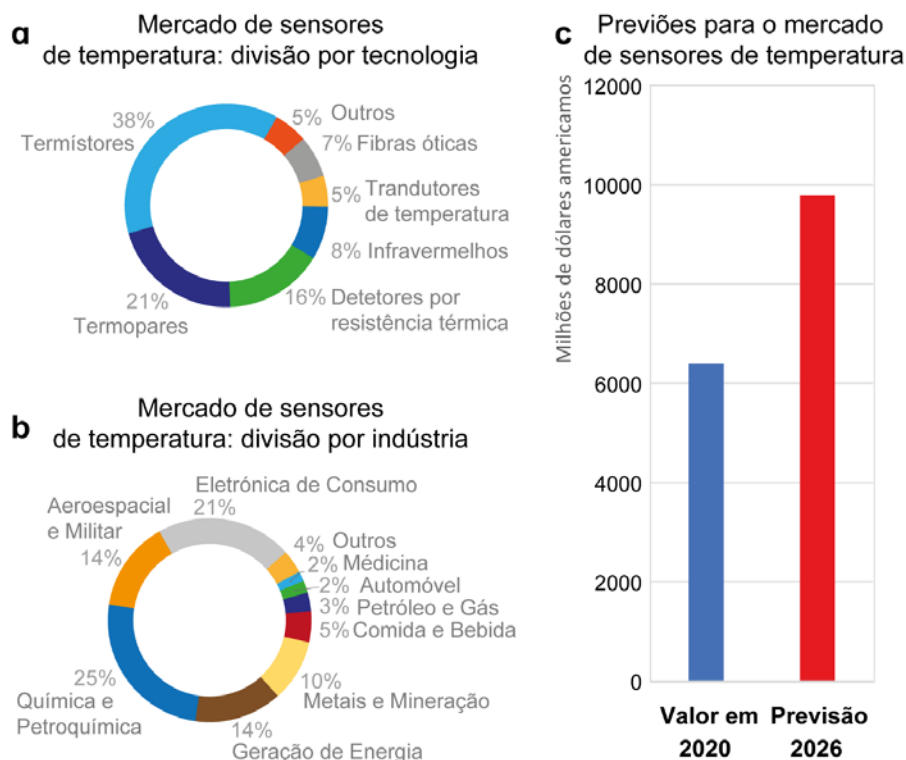
---

<sup>1</sup> Prof. Carlos Brites e Prof. Luís Carlos  
Phantom-G, CICECO, Departamento de Física, Instituto de Materiais de Aveiro Universidade de Aveiro,  
Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal  
E-mail: lcarlos@ua.pt

investigação marinha, bio e nanomedicina, eletrónica, dispositivos de aquecimento e arrefecimento, e instalações de produção e armazenamento de alimentos.<sup>[4-13]</sup>

Desde a invenção do termóstato por Galileu têm sido desenvolvidos inúmeros sensores de temperatura.<sup>[14]</sup> Geralmente, a leitura da temperatura é conseguida usando um material colocado em contacto físico com o corpo que se desconhece a temperatura (sonda invasiva). Os termómetros de contacto, como os termopares e termoresistores, representam a maior fatia do mercado atual de sensores térmicos (Figura 1). Estes termómetros necessitam de uma ligação térmica com a amostra o que perturba as medições em sistemas de pequenas dimensões, pelo que são, em geral, não aplicáveis para escalas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ .<sup>[11, 15-22]</sup> Além disso, estes termómetros convencionais requerem uma ligação elétrica ao sistema sensor o que dificulta a sua aplicação em condições em que o ruído eletromagnético é forte, podendo originar-se descargas elétricas.<sup>[5]</sup> Estas limitações dos termómetros de contacto para sistemas que operam em pequena escala têm vindo a impulsionar o desenvolvimento de novos termómetros de deteção remota com resolução espacial sub-micrométrica, um tema de investigação desafiante que tem sofrido um desenvolvimento brutal na última década.<sup>[17-20, 22, 23]</sup>

Os termómetros de deteção remota com alta resolução que operam à micro e nanoescala são classificados de várias formas, dependendo, por exemplo, se utilizam sinais elétricos ou óticos,



**Figura 1.** Mercado dos sensores de temperatura organizado por (a) tecnologia e (b) indústria, segundo a consultora Mordor Intelligence. (c) Valor total de vendas no mercado de sensores de temperatura em 2020 e previsão da consultora para o ano de 2026. Adaptado da referência <sup>[4]</sup>.

ou se baseiam em aplicações de campo próximo ou distante (ver, por exemplo, o quadro 1 da referência [11] para mais detalhes). De entre os métodos espectroscópicos para determinar a temperatura de detecção remota, a dependência térmica da luminescência de materiais emissores de luz é uma das técnicas mais promissoras. Muitas vezes referida como termometria de luminescência, baseia-se na forma das bandas de emissão, na sua energia máxima e intensidade, ou nos tempos de vida dos estados emissores. A técnica permite operar remotamente com sensibilidade térmica relativa de detecção elevada ( $>1\%K^{-1}$ ) e resolução espacial ( $<10\ \mu\text{m}$ ) em curtos tempos de aquisição ( $<1\ \text{ms}$ ), mesmo em fluidos biológicos, campos eletromagnéticos fortes e objetos em movimento.<sup>[17-19]</sup> A abordagem mais utilizada para medir a temperatura absoluta do material termográfico usa as intensidades de luminescência de duas transições eletrônicas (ocasionalmente envolvendo componentes de *Stark* de um estado eletrônico excitado) em equilíbrio térmico. Com efeito, foram examinados diversos materiais luminescentes capazes de fornecer uma leitura térmica sem contacto através das suas propriedades de emissão, como por exemplo, polímeros,<sup>[24-33]</sup> corantes orgânicos,<sup>[34,35]</sup> pontos quânticos (QDs), e iões lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ).

Comparativamente aos corantes orgânicos (para uma revisão ver, por exemplo, as obras de Hoogenboom e colaboradores<sup>[34,35]</sup>) os QDs e os materiais baseados em iões  $\text{Ln}^{3+}$  têm vindo a ganhar relevância, devido à sua maior estabilidade sob iluminação e aos rendimentos quânticos de emissão relativamente elevados. Por exemplo, os QDs têm sido utilizados na termometria à escala submicrométrica devido às suas características de luminescência dependentes da temperatura (alterações de intensidade ou mudanças da energia do pico de emissão).<sup>[36,37]</sup> A nanomedicina destaca-se como a área mais apelativa, uma vez que a bioconjugação dos QDs pode torná-los biologicamente seletivos. No entanto, os QDs são muitas vezes compostos por elementos altamente citotóxicos (como por exemplo o Cd) o que dificulta a sua utilização futura em ensaios clínicos.<sup>[38,39]</sup> Para uma revisão exaustiva da aplicação de QDs em micro e nanotermometria ver, por exemplo, o trabalho de Jaque e colaboradores.<sup>[40]</sup>

Os materiais à base de iões  $\text{Ln}^{3+}$  são emissores versáteis, estáveis e de banda estreita cobrindo todo o espectro eletromagnético com, em geral, elevados rendimentos quânticos de emissões ( $>50\%$  no visível).<sup>[41-47]</sup> Os termómetros baseados em iões  $\text{Ln}^{3+}$  cobrem temperaturas desde as gamas criogénicas ( $T < 100\ \text{K}$ ) até às gamas fisiológicas (298-323 K) e, na última década, têm envolvido complexos,<sup>[15,16,48]</sup> compostos orgânico-metálicos (conhecidos por MOFs),<sup>[49-52]</sup> polímeros,<sup>[53,54]</sup> híbridos orgânicos-inorgânicos,<sup>[48,55]</sup> nanoplataformas de aquecimento multifuncional,<sup>[56-58]</sup> e nanopartículas (NPs) de conversão ascendente<sup>[59-62]</sup> e descendente<sup>[63]</sup> de energia.<sup>[64-67]</sup> A implementação destes materiais luminescentes baseados em  $\text{Ln}^{3+}$  como termómetros ratiométricos em diversas aplicações foi amplamente revista na última década,<sup>[8,10,11,17-20,22,50,52,60,68-83]</sup> incluindo em dois livros.<sup>[84,85]</sup>

## PERSPETIVA HISTÓRICA DA TERMOMETRIA DE LUMINESCÊNCIA

A história da termometria termográfica começou em 1937 com Neubert<sup>[86,87]</sup> (para uma revisão ver as obras de Allison e Gillies<sup>[5]</sup> e de Kontis<sup>[7]</sup>). A observação da supressão de luminescência com o aumento da temperatura sugeriu a sua utilização como técnica não intrusiva para monitorizar a temperatura de corpos quentes. De forma resumida, a ideia proposta pelo autor foi tornar a temperatura

visível projetando os corpos num ecrã luminoso animado sendo a imagem produzida pela extinção da luminescência do ecrã causada pela radiação infravermelha emitida pelo corpo quente.<sup>[86, 87]</sup>

Doze anos depois, Urbach *et al.* demonstrou que a dependência da eficiência da luminescência de numerosos materiais com a temperatura poderia ser utilizada para a medição da temperatura e da distribuição de temperatura, Figura 2.<sup>[88]</sup> As primeiras aplicações, em aeronáutica e medicina, remontam às décadas de 1950 e 1960. No primeiro exemplo, um fluoróforo foi pintado na superfície das asas de um modelo de túnel de vento para sondar a temperatura, Figura 3.<sup>[89, 90]</sup> No segundo exemplo, a elevação de temperatura pôde ser detetada na pele sobre os tumores e Lawson *et al.* em 1965 relataram a utilização de um fluoróforo à base de ZnCdS com sensibilidade térmica suficiente para registar a temperatura da pele humana, abrindo a possibilidade de aplicar a termografia ao diagnóstico clínico, Figura 4.<sup>[90, 91]</sup>

Depois destes trabalhos pioneiros, o interesse pelos termómetros luminescentes permaneceu adormecido até à década de 1990, com menos de 10 publicações por ano, figura 5. Neste período, deve referir-se alguns trabalhos interessantes sobre termómetros luminescentes baseados em  $\text{Ln}^{3+}$ <sup>[92-94]</sup> e as suas aplicações em imagens térmicas de superfícies,<sup>[95, 96]</sup> circuitos integrados de alta velocidade,<sup>[97]</sup> e sistemas de termometria de ponta de fibra ótica. Estes últimos sistemas, vulgarmente conhecidos como sensores fluoroópticos, foram inicialmente propostos por Wickersheim e Alves<sup>[98]</sup> aplicando um material luminescente na ponta de uma fibra ótica (para uma revisão detalhada ver o trabalho de Wickersheim e Sun<sup>[99]</sup>). A utilização do tempo de vida do estado  $^5\text{D}_0$

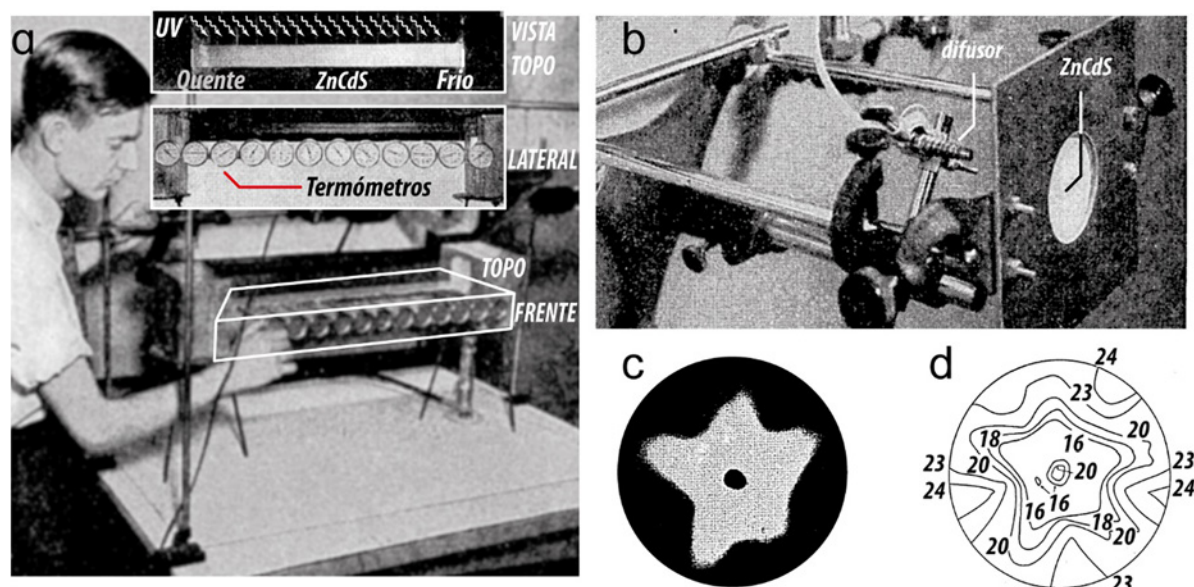


Figura 2.

(a) Dispositivo de calibração sensível à temperatura envolvendo ZnCdS. A vista frontal do dispositivo mostra os termómetros utilizados para a calibração, a temperatura aumenta da direita para a esquerda. A imagem superior mostra o fluoróforo sobre excitação UV, com a região mais brilhante a corresponder à temperatura mais baixa. (b) Aparato para estudar o fluxo de ar que colide com o ecrã material emissor de luz. (c) Impressão ilustrativa de alto contraste do padrão térmico produzido pelo fluxo de ar. (d) Isotérmicas no ecrã obtidas a partir do conjunto de impressões como as apresentadas em (c). Os números correspondem a temperaturas em graus Celsius. Adaptado a partir da referência <sup>[88]</sup> Copyright (1949), OSA Publishing.

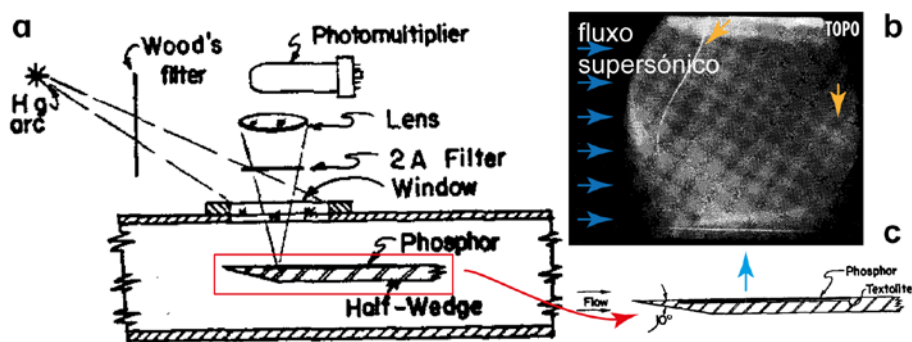


Figura 3.

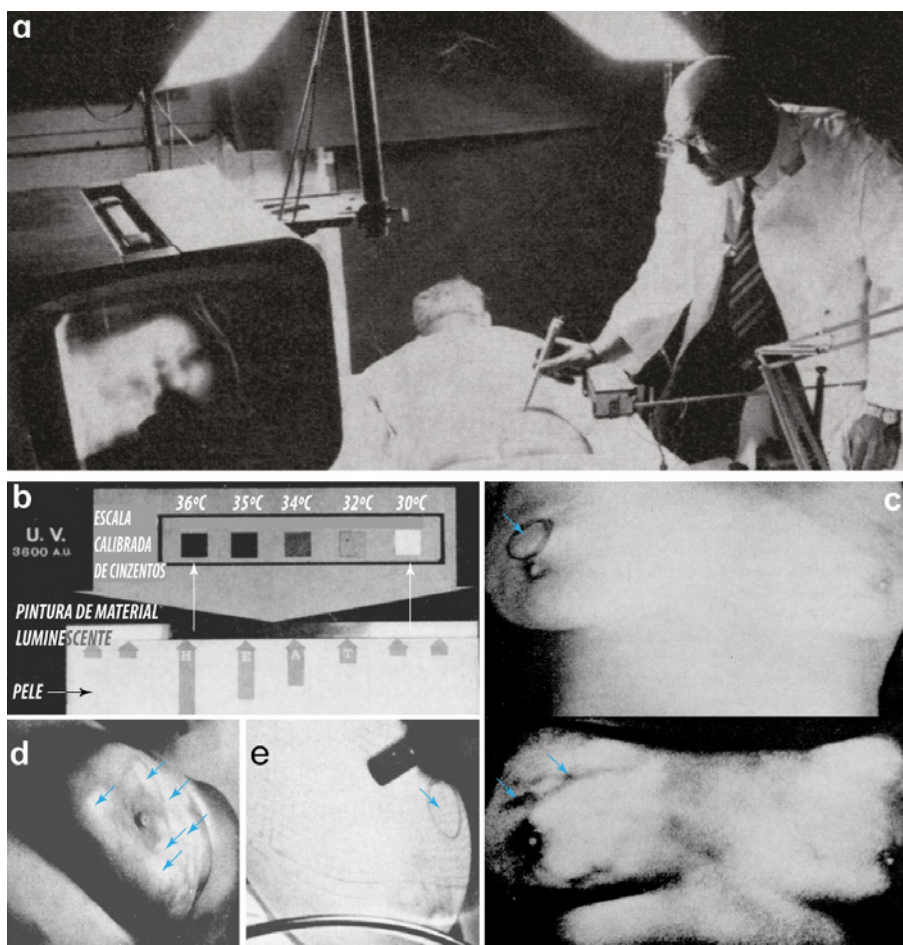
(a) Diagrama esquemático do arranjo óptico usado para a calibração e utilização de ZnCdS sensíveis à temperatura na indústria aeronáutica.<sup>[89]</sup> (b) Fotografia da meia-asa (superfície coberta com o material emissor de luz) após 2 s de fluxo supersônico. A linha brilhante marcada é uma fenda na cobertura do material. As partes mais brilhantes da superfície são mais frias, em cerca de 2 graus, do que as partes mais escuras e mais frias, em cerca de 5 graus, do que no início do fluxo. As linhas brilhantes na parte superior e inferior da imagem são uma indicação da transição entre os regimes de fluxo laminar e turbulento. As marcas de brilho no centro direito devem-se ao início da turbulência natural. (c) Detalhe da construção da meia asa revestida de ZnCdS. Adaptado a partir da referência.<sup>[89]</sup> Copyright (1953), AIP Publishing.

do  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ <sup>[100]</sup> é até agora, e tanto quanto sabemos, o único produto comercial baseado em termometria de luminescência. Desde 1995 até hoje, os sensores fluoroópticos têm sido amplamente utilizados em análises termográficas na remoção de tumores<sup>[101]</sup> ou para medições *in vivo* da temperatura cerebral.<sup>[102]</sup>

Em 2002, surge uma das maiores descobertas neste área com o trabalho pioneiro de Wang *et al.* sobre a utilização de NPs luminescentes ( $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ ) para termometria.<sup>[103]</sup> A dependência com a temperatura da emissão de NPs de  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  foi utilizada como prova de conceito e termômetros luminescentes ratiométricos foram propostos pela primeira vez em que a relação entre as intensidades de emissão dos dois dopantes ( $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ) – a chamada relação de intensidade de fluorescência, FIR – fornece medidas de temperatura robustas. Este conceito foi generalizado alguns anos mais tarde a NPs dopadas apenas com iões  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ ).<sup>[104]</sup>

O tópico explodiu então por volta de 2010 (Figura 5), particularmente devido ao reconhecimento do enorme potencial da termometria luminescência em nanotecnologia e nanomedicina. Alguns exemplos ilustrativos de trabalhos importantes datados desse período envolvendo materiais dopados com iões  $\text{Ln}^{3+}$  são:

- Geração de calor induzida por fonão e medição simultânea da temperatura sem contacto usando NPs com alta conversão de energia, baseadas em  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ <sup>[105]</sup> e  $\text{Nd}^{3+}$ .<sup>[106]</sup>
- Termômetros intracelulares utilizando NPs dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ .<sup>[62, 107]</sup>
- NPs de híbridos orgânicos-inorgânicos de  $\text{Eu}^{3+}$  para detecção e imagem de temperaturas fisiológicas;<sup>[48]</sup>
- Termômetros híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ , incluindo NPs;<sup>[16, 108]</sup>
- Imagens térmicas *in vivo* utilizando NPs dopadas com  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ <sup>[109]</sup> e NPs de Mo revestidas com ácido poliacrílico dopadas com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ .<sup>[110]</sup>



**Figura 4.**

(a) Vista geral de uma instalação pioneira de imagem térmica baseada no emprego de materiais luminescentes termicamente sensíveis que brilham quando expostos à iluminação ultravioleta, em proporção inversa à temperatura. A imagem térmica pode ser diretamente observada ou mais criticamente analisada e fotografada num simples monitor no circuito fechado de televisão. (b) Escala de cinzento calibrada do material luminescente (sob a forma de um aerossol) à base de ZnCdS. As áreas escuras significam um aumento da temperatura. (c) Uma imagem a preto e branco é convertida num termograma, passando da luz ambiente para ultravioleta. A vista de cima mostra uma imagem normal de um carço de peito circundado, enquanto a de baixo é uma vista sob irradiação UV de padrões de calor na pele revestida pelo material à base de ZnCdS. As estrias escuras sobre o tumor (marcadas com setas) retratam veias quentes típicas do carcinoma. (d) Mama mostrando várias áreas frias (em branco, marcadas com setas) correspondentes a quistos não malignos que podem ser aspirados. A mesma medida usando uma sonda termistorizada é apresentada em (e) para comparação, sendo evidente a menor discriminação espacial em comparação com a imagem em (d). Adaptado a partir da referência.<sup>[91]</sup> Copyright (1965) CMAJ

Vários artigos de revisão foram publicados durante este período de explosão do campo (2010–2012), incluindo exemplos de múltiplos sensores químicos óticos,<sup>[111]</sup> materiais inorgânicos que suportam temperaturas extremas,<sup>[70, 112, 113]</sup> micro- e nanotermómetros luminescentes e não-luminescentes de alta resolução,<sup>[17-19, 71]</sup> nanopartículas de conversão ascendente de energia,<sup>[72]</sup> e polímeros sensíveis à temperatura.<sup>[34, 114]</sup>

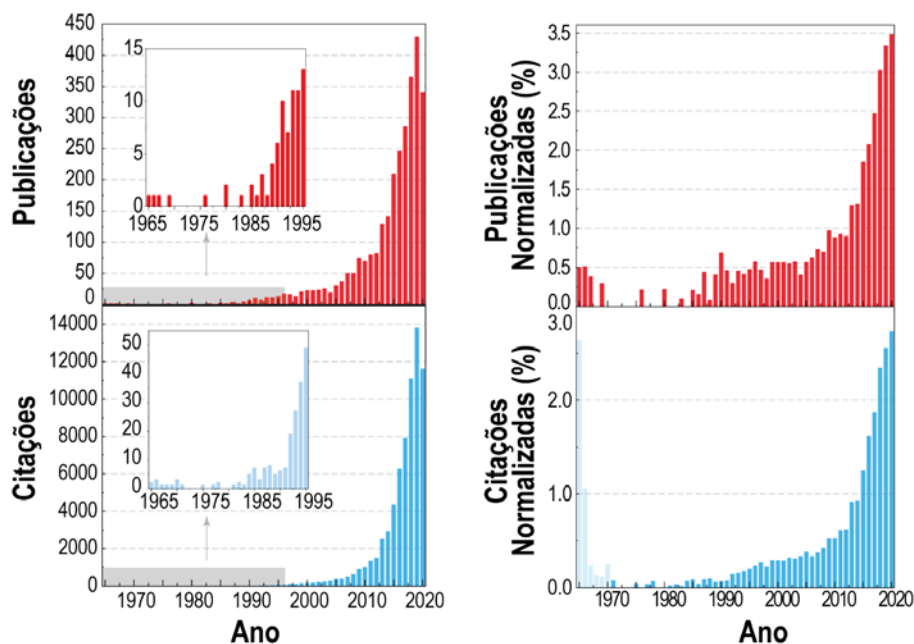


Figura 5.

Número de (a) publicações e (b) citações de artigos científicos usando a seguinte pesquisa de dados na coleção principal da Web of Science (Clarivate Analytics) (1900-2017): ((luminescence OR fluorescence) AND (thermometry OR nanothermometry)) OR ((luminescent OR fluorescent) AND (thermometer OR nanothermometer)) OR ((upconversion) AND (thermometry OR nanothermometry)) OR (phosphor thermometry) OR (phosphor temperature-measurements) OR (thermographic phosphors), topic, OR (temperature recording with phosphors), title. Os painéis (c) e (d) apresentam os dados normalizados correspondentes à palavra-chave (luminescent OR luminescence), topic A pesquisa foi realizada em 12/10/2020.

Neste período, o número de publicações e citações correspondentes continuou a crescer exponencialmente, Figura 5a,b. Alguns exemplos que se destacam nesse período envolvendo materiais dopados com íons  $\text{Ln}^{3+}$  incluem medidas *in situ* para visualizar gradientes de temperatura em dispositivos fotônicos,<sup>[115,116]</sup> na microeletrônica,<sup>[117]</sup> em chips microfluídicos,<sup>[118]</sup> em processos catalíticos,<sup>[119]</sup> e em dosímetros para campos de radiação de alta energia.<sup>[120] [121]</sup> Atualmente, a termometria da luminescência vive a sua época inflacionista, com um número total de artigos (citações) representando 3,5% (2,7%) do número total de artigos (citações) publicados no mesmo período no contexto da luminescência ou de materiais luminescentes, Figura 5c,d.

Nos últimos dois anos, o foco da termometria de luminescência tem vindo gradualmente a mudar da síntese e caracterização geral de novos materiais luminescentes termográficos para a utilização da técnica para a imagem térmica, detecção precoce de tumores e como ferramenta para desvendar propriedades dos termómetros em si ou da sua envolvente local. No primeiro caso, exemplos incluem a aquisição<sup>[122-125]</sup> de vídeos com imagens térmicas subcutâneas<sup>[124]</sup> e detecção de isquemia *in vivo* em pequenos animais.<sup>[125]</sup> A detecção precoce de tumores tornou-se, também, possível através de termometria de luminescência transiente utilizando nanocristais de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .<sup>[126]</sup> Como exemplos da segunda abordagem destacam-se a análise da transferência de calor em nano-plataformas aquecedor/termómetro,<sup>[127]</sup> a determinação do coeficiente de absorção e da



difusividade térmica de tecidos biológicos,<sup>[128]</sup> e a medição da velocidade instantânea de nanocristais Brownianos suspensos tanto em solventes aquosos como orgânicos.<sup>[129, 130] [131]</sup>

## CONCLUSÕES E PERSPETIVAS

A termometria da luminescência é uma área científica que tem registado um crescimento exponencial demonstrando avanços significativos na deteção, imagiologia, diagnóstico e terapia, entre outras áreas. Este interesse tem sido principalmente encorajado porque muitas das atuais exigências tecnológicas em áreas como micro e nanoeletrónica, fotónica, micro e nanofluídica e nanomedicina requerem medições de temperatura com uma resolução espacial à escala submicrométrica, onde os termómetros de contacto convencionais (termómetros líquidos e bimetálicos, termopares, pirómetros e termómetros) são ineficazes. Esta limitação dos termómetros convencionais para sistemas de pequena escala impulsionou o desenvolvimento de micro e nanotermómetros luminescentes, um tópico de investigação que vive a sua época inflacionária contabilizando hoje em dia mais de 3,5 % do total de publicações em luminescência ou materiais luminescentes. Além disso, e do ponto de vista industrial, espera-se que esta miniaturização traga ao mercado novas sondas térmicas operando à nanoescala. Apesar dos nanotermómetros luminescentes recentemente desenvolvidos serem radicalmente mais sofisticados, abrangendo procedimentos complexos de síntese, os problemas fundamentais e as aplicações que estão a ser tratados são análogos aos relatados nos primórdios do desenvolvimento da área: a compreensão dos mecanismos de transferência de calor e transferência de energia, a otimização da leitura da temperatura e o desenvolvimento de sensores eficientes e eficazes em termos de custos para ferramentas na área médica e de engenharia.

Entre os distintos centros emissores utilizados, incluindo ácidos nucleicos proteicos, e outras biomoléculas, polímeros termoresponsivos, corantes orgânicos e QDs, uma menção especial tem de ser dada aos termómetros luminescentes baseados em iões  $\text{Ln}^{3+}$  desenvolvidos essencialmente na última década. Estes sistemas compreendem complexos moleculares, MOFs, polímeros e híbridos orgânicos-inorgânicos, nanoplataformas de aquecimento multifuncional, e NPs com foco no que os autores acreditam que serão as novas áreas de investigação emergentes deste fascinante campo de investigação: a utilização da termometria luminescência para imagem térmica, deteção precoce de tumores e como ferramenta para desvendar propriedades dos próprios termómetros ou do seu entorno. Finalmente, para se tornar um tema consolidado e não uma moda temporária, a investigação em termometria de luminescência tem que assentar num forte nó de férteis interações entre comunidades diferentes, tais como químicos, físicos, engenheiros, biólogos e médicos. A fertilização cruzada de ideias e experiências nestas interfaces irá certamente induzir avanços importantes e emocionantes nos próximos anos.

(COMUNICAÇÃO APRESENTADA À CLASSE DE CIÊNCIAS  
NA SESSÃO DE 7 DE FEVEREIRO DE 2019)

## REFERÊNCIAS

- [1] R. P. Benedict, *Fundamentals of Temperature, Pressure and Flow Measurements*, Fundamentals of Temperature, Pressure and Flow Measurements, John Wiley and Sons, New York **1977**.
- [2] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, New York **1965**.
- [3] M. Hartmann, *Contemp. Phys.* **2006**, *47*, 89-102.
- [4] t. Temperature sensors market – growth, covid-19 impact, and forecasts (2021 – 2026), in *Mordor Intelligence Co.*, <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/temperature-sensors-market-industry> 2021.
- [5] S. Allison, G. Gillies, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 2615.
- [6] P. R. N. Childs, J. R. Greenwood, C. A. Long, *Rev. Sci. Instrum.* **2000**, *71*, 2959-2978.
- [7] A. H. Khalid, K. Kontis, *Sensors-Basel* **2008**, *8*, 5673-5744.
- [8] O. S. Wolfbeis, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3759-3763.
- [9] K. M. McCabe, M. Hernandez, *Pediatr. Res.* **2010**, *67*, 469-475.
- [10] D. Jaque, L. M. Maestro, B. Del Rosal, P. Haro-Gonzalez, A. Benayas, J. Plaza, E. M. Rodríguez, J. G. Solé, *Nanoscale* **2014**, *6*, 9494-9530.
- [11] C. D. S. Brites, A. Millán, L. D. Carlos, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 49 (Eds: J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier Science, B. V., Amsterdam **2016**, 339-427.
- [12] S. Uchiyama, C. Gota, T. Tsuji, N. Inada, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10976-10992.
- [13] Vol. ISBN Code: 978-1-68038-495-6, Grand View Research 2015.
- [14] L. Michalski, K. Eckersdorf, J. Kucharski, J. McGhee, *Temperature Measurement*, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England **2002**.
- [15] S. Uchiyama, A. P. de Silva, K. Iwai, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 720-727.
- [16] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4499-4504.
- [17] D. Jaque, F. Vetrone, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4301-4326.
- [18] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4799-4829.
- [19] X. D. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7834-7869.
- [20] M. D. Dramićanin, *Methods Appl. Fluoresc.* **2016**, *4*, 042001.
- [21] S. S. Laha, A. R. Naik, E. R. Kuhn, M. Alvarez, A. Sujkowski, R. J. Wessells, B. P. Jena, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1262-1268.
- [22] M. Quintanilla, L. M. Liz-Marzan, *Nano Today* **2018**, *19*, 126-145.
- [23] Y. Yue, X. Wang, *Nano Rev.* **2012**, *3*, 11586.
- [24] S. Uchiyama, N. Kawai, A. P. de Silva, K. Iwai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3032-3033.
- [25] S. Uchiyama, Y. Matsumura, A. P. de Silva, K. Iwai, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5926-5935.
- [26] K. Okabe, N. Inada, C. Gota, Y. Harada, T. Funatsu, S. Uchiyama, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 705.
- [27] J. S. Donner, S. A. Thompson, M. P. Kreuzer, G. Baffou, R. Quidant, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2107-2111.
- [28] P. Löw, B. Kim, N. Takama, C. Bergaud, *Small* **2008**, *4*, 908-914.
- [29] G. Yang, X. Liu, J. Feng, S. Li, Y. Li, in *Thermometry at the nanoscale: techniques and selected applications*, Vol. 38 (Eds: L. D. Carlos, F. Palacio), The Royal Society of Chemistry, **2016**, 167-189.
- [30] C. Paviolo, A. H. Clayton, S. L. McArthur, P. R. Stoddart, *J. Microsc.* **2013**, *250*, 179-88.
- [31] J. Lee, A. O. Govorov, N. A. Kotov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7439-7442.
- [32] S. Kalytchuk, O. Zhovtiuk, S. V. Kershaw, R. Zboril, A. L. Rogach, *Small* **2016**, *12*, 466-476.
- [33] M. Back, E. Trave, J. Ueda, S. Tanabe, *Chem. Matter.* **2016**, *28*, 8347-8356.
- [34] C. Pietsch, U. S. Schubert, R. Hoogenboom, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8750-8765.
- [35] V. R. de la Rosa, P. Woisel, R. Hoogenboom, *Mater. Today* **2016**, *19*, 44-55.
- [36] S. Li, K. Zhang, J. M. Yang, L. W. Lin, H. Yang, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3102-3105.
- [37] P. Haro-Gonzalez, W. T. Ramsay, L. Martinez Maestro, B. del Rosal, K. Santacruz-Gomez, M. C. Iglesias de la Cruz, F. Sanz-Rodríguez, J. Y. Chooi, P. Rodríguez Sevilla, M. Bettinelli, D. Choudhury, A. K. Kar, J. G. Solé, D. Jaque, L. Paterson, *Small* **2013**, *9*, 2162-2170.
- [38] S. J. Cho, D. Maysinger, M. Jain, B. Roder, S. Hackbarth, F. M. Winnik, *Langmuir* **2007**, *23*, 1974-1980.
- [39] A. Gnach, T. Lipinski, A. Bednarkiewicz, J. Rybka, J. A. Capobianco, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1561-84.
- [40] L. M. Maestro, P. Haro-González, M. C. Iglesias de la Cruz, F. Sanz Rodríguez, A. Juarranz, J. G. Solé, D. Jaque, *Nanomedicine* **2013**, *8*, 379-88.

- [41] J. C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1939-1949.
- [42] J.-C. G. Bünzli, *Coordin. Chem. Rev.* **2015**, 293, 19-47.
- [43] L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 509-534.
- [44] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4283-4374.
- [45] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2729-2755.
- [46] J. Feng, H. J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 387-410.
- [47] G. Y. Chen, C. H. Yang, P. N. Prasad, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1474-1486.
- [48] H. Peng, M. I. Stich, J. Yu, L. N. Sun, L. H. Fischer, O. S. Wolfbeis, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 716-719.
- [49] Z. Wang, D. Ananias, A. Carné-Sánchez, C. D. S. Brites, I. Inhar, D. Maspoch, J. Rocha, L. D. Carlos, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2824-2830.
- [50] Y. Cui, F. Zhu, B. Chen, G. Qian, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7420-7431.
- [51] A. Cadiau, C. D. S. Brites, P. M. F. J. Costa, R. A. S. Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, *ACS Nano* **2013**, 7, 7213-7218.
- [52] J. Rocha, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 14782-14795.
- [53] S. Arai, Ferdinandus, S. Takeoka, S. Ishiwata, H. Sato, M. Suzuki, *Analyst* **2015**, 140, 7534-7539.
- [54] E. N. Cerón, D. H. Ortgies, B. del Rosal, F. Ren, A. Benayas, F. Vetrone, D. Ma, F. Sanz-Rodríguez, J. G. Solé, D. Jaque, E. M. Rodríguez, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 4781-4787.
- [55] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, *Nanoscale* **2013**, 5, 7572-7580.
- [56] G. Jalani, R. Naccache, D. H. Rosenzweig, L. Haglund, F. Vetrone, M. Cerruti, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1078-1083.
- [57] M. L. Debasu, C. D. S. Brites, S. Balabhadra, H. Oliveira, J. Rocha, L. D. Carlos, *ChemNanoMat* **2016**, 2, 520-527.
- [58] X. Zhu, W. Feng, J. Chang, Y.-W. Tan, J. Li, M. Chen, Y. Sun, F. Li, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10437.
- [59] O. A. Savchuk, P. Haro-Gonzalez, J. J. Carvajal, D. Jaque, J. Massons, M. Aguilo, F. Diaz, *Nanoscale* **2014**, 6, 9727-33.
- [60] M. Bettinelli, L. D. Carlos, X. Liu, *Phys. Today* **2015**, 68, 38-44.
- [61] V. Lojpur, G. Nikolic, M. D. Dramicanin, *J. Appl. Phys.* **2014**, 115.
- [62] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarron, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodríguez, L. M. Maestro, E. M. Rodríguez, D. Jaque, J. G. Solé, J. A. Capobianco, *ACS Nano* **2010**, 4, 3254-3258.
- [63] T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, V. Lojpur, M. D. Dramićanin, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4209.
- [64] S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. Brites, L. A. Nunes, O. L. Malta, J. Rocha, M. Bettinelli, L. D. Carlos, *Nanoscale* **2015**, 7, 17261-17267.
- [65] Ł. Marciniak, A. Bednarkiewicz, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, W. Strek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 24315.
- [66] U. Rocha, K. U. Kumar, C. Jacinto, I. Villa, F. Sanz-Rodríguez, M. C. Iglesias de la Cruz, A. Juarranz, E. Carrasco, F. C. van Veggel, E. Bovero, J. G. Solé, D. Jaque, *Small* **2014**, 10, 1141-54.
- [67] A. Benayas, B. del Rosal, A. Perez-Delgado, K. Santacruz-Gomez, D. Jaque, G. A. Hirata, F. Vetrone, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, 3, 687-694.
- [68] A. L. Heyes, *J. Lumin.* **2009**, 129, 2004-2009.
- [69] J. B. Yu, L. N. Sun, H. S. Peng, M. I. J. Stich, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6975-6981.
- [70] A. Rabhiou, J. Feist, A. Kempf, S. Skinner, A. Heyes, *Sensor Actuat. A-Phys.* **2011**, 169, 18-26.
- [71] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millan, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, *New J Chem* **2011**, 35, 1177-1183.
- [72] L. H. Fischer, G. S. Harms, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4546-4551.
- [73] A. L. Heyes, A. Rabhiou, J. P. Feist, A. Kempf, *AIP Conf. Proc.* **2013**, 1552, 891-896.
- [74] D. Jaque, B. del Rosal, E. M. Rodríguez, L. M. Maestro, P. Haro-Gonzalez, J. G. Solé, *Nanomedicine* **2014**, 9, 1047-1062.
- [75] C. Wang, F. Zhang, in *Photon Upconversion Nanomaterials*, Vol. 46 (Ed: F. Zhang), Springer Berlin Heidelberg, **2015**, 343-374.
- [76] X. F. Wang, Q. Liu, Y. Y. Bu, C. S. Liu, T. Liu, X. H. Yan, *RSC Adv.* **2015**, 5, 86219-86236.
- [77] A. Millán, L. D. Carlos, C. D. S. Brites, N. J. O. Silva, R. Piñol, F. Palacio, in *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications*, Vol. 38 (Eds: L. D. Carlos, F. Palacio), The Royal Society of Chemistry, Oxfordshire **2016**, 237-272.
- [78] M. Quintanilla, A. Benayas, R. Naccache, F. Vetrone, in *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications*, Vol. 38 (Eds: L. D. Carlos, F. Palacio), The Royal Society of Chemistry, Oxfordshire **2016**, 124-166.
- [79] H. Zhou, M. Sharma, O. Berezin, D. Zuckerman, M. Y. Berezin, *ChemPhysChem* **2016**, 17, 27-36.
- [80] E. Hemmer, P. Acosta-Mora, J. Mendez-Ramos, S. Fischer, *J. Mater. Chem. B* **2017**, 5, 4365-4392.
- [81] B. Liu, C. X. Li, P. P. Yang, Z. Y. Hou, J. Lin, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605434.
- [82] B. del Rosal, E. Ximendes, U. Rocha, D. Jaque, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 1600508.
- [83] Y. Cheng, Y. Gao, H. Lin, F. Huang, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 7462-7478.

- [84] L. D. Carlos, F. Palacio, *Thermometry at the nanoscale: Techniques and selected applications*, Royal Society of Chemistry, Oxfordshire **2016**.
- [85] M. Dramićanin, *Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications*, Elsevier, Cambridge **2018**.
- [86] P. Neubert, *US2085508 A*, 1937.
- [87] P. Neubert, *US2071471 A*, 1937.
- [88] F. Urbach, N. R. Nail, D. Pearlman, *J. Opt. Soc. Am.* **1949**, 39, 1011-1019.
- [89] L. C. Bradley, *Rev. Sci. Instrum.* **1953**, 24, 219-220.
- [90] R. N. Lawson, *Ann. NY Acad. Sci.* **1964**, 121, 31-&.
- [91] R. N. Lawson, L. L. Alt, *Can. Med. Assoc. J.* **1965**, 92, 255-&.
- [92] H. Kusama, O. J. Sovers, T. Yoshioka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1976**, 15, 2349-2358.
- [93] T. Samulski, P. N. Shrivastava, *Science* **1980**, 208, 193-194.
- [94] T. V. Samulski, P. T. Chopping, B. Haas, *Phys Med Biol* **1982**, 27, 107-114.
- [95] P. Kolodner, J. A. Tyson, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 42, 117-119.
- [96] P. Kolodner, A. Katzir, N. Hartsough, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 42, 749-751.
- [97] P. Kolodner, J. A. Tyson, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 40, 782-784.
- [98] K. A. Wickersheim, R. B. Alves, *Res Dev* **1979**, 21, 82-89.
- [99] K. A. Wickersheim, M. H. Sun, *J. Microw. Power Electromagn. Energy* **1987**, 22, 85-94.
- [100]
- [101] E. Schena, D. Tosi, P. Saccomandi, E. Lewis, T. Kim, *Sensors-Basel* **2016**, 16, 1144.
- [102] S. Musolino, E. P. Schartner, G. Tsiminis, A. Salem, T. M. Monro, M. R. Hutchinson, *Biomed. Opt. Express* **2016**, 7, 3069-U430.
- [103] S. P. Wang, S. Westcott, W. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11203-11209.
- [104] M. A. R. C. Alencar, G. S. Maciel, C. B. de Araujo, A. Patra, *Appl Phys Lett* **2004**, 84, 4753-4755.
- [105] V. Tikhomirov, K. Driesen, V. Rodriguez, P. Gredin, M. Mortier, V. Moshchalkov, *Opt. Express* **2009**, 17, 11794-11798.
- [106] D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, W. Strek, M. Samoc, *Nanoscale* **2012**, 4, 6959-6961.
- [107] F. Vetrone, R. Naccache, A. J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, A. Blazquez-Castro, E. M. Rodriguez, D. Jaque, J. G. Solé, J. A. Capobianco, *Nanoscale* **2010**, 2, 495-498.
- [108] Y. J. Cui, H. Xu, Y. F. Yue, Z. Y. Guo, J. C. Yu, Z. X. Chen, J. K. Gao, Y. Yang, G. D. Qian, B. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3979-3982.
- [109] Q. Q. Zhan, J. Qian, H. J. Liang, G. Somesfalean, D. Wang, S. L. He, Z. G. Zhang, S. Andersson-Engels, *ACS Nano* **2011**, 5, 3744-3757.
- [110] B. Dong, B. S. Cao, Y. Y. He, Z. Liu, Z. P. Li, Z. Q. Feng, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 1987-1993.
- [111] M. I. J. Stich, L. H. Fischer, O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3102-3114.
- [112] M. Alden, A. Omrane, M. Richter, G. Sarner, *Prog. Energ. Combust.* **2011**, 37, 422-461.
- [113] J. Brübach, C. Pflitsch, A. Dreizler, B. Atakan, **2013**, 39, 37-60.
- [114] J. M. Hu, S. Y. Liu, *Macromolecules* **2010**, 43, 8315-8330.
- [115] R. A. S. Ferreira, C. D. S. Brites, C. M. S. Vicente, P. P. Lima, A. R. N. Bastos, P. G. Marques, M. Hiltunen, L. D. Carlos, P. S. André, *Laser Photonics Rev.* **2013**, 7, 1027-1035.
- [116] R. Y. He, J. R. V. de Aldana, G. L. Pedrola, F. Chen, D. Jaque, *Opt. Express* **2016**, 24, 16156-16166.
- [117] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, *Front. Chem.* **2013**, 1, 9.
- [118] O. A. Savchuk, J. J. Carvajal, J. Massons, C. Cascales, M. Aguiló, F. Díaz, *Sens. Actuator A-Phys.* **2016**, 250, 87-95.
- [119] R. G. Geitenbeek, A. E. Nieuwelink, T. S. Jacobs, B. B. V. Salzmann, J. Goetze, A. Meijerink, B. M. Weckhuysen, *ACS Catal.* **2018**, 8, 2397-2401.
- [120] Ž. Antić, M. D. Dramićanin, K. Prashanthi, D. Jovanović, S. Kuzman, T. Thundat, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 7745-7752.
- [121] C. Abram, B. Fond, F. Beyrau, **2018**, 64, 93-156.
- [122] T. Miyagawa, T. Fujie, Ferdinandus, T. T. V. Doan, H. Sato, S. Takeoka, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 33377-33385.
- [123] Ferdinandus, S. Arai, S. Takeoka, S. Ishiwata, M. Suzuki, H. Sato, *ACS Sensors* **2016**, 1, 1222-1227.
- [124] E. C. Ximendes, U. Rocha, T. O. Sales, N. Fernández, F. Sanz-Rodriguez, I. R. Martín, C. Jacinto, D. Jaque, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 1702249.
- [125] E. C. Ximendes, U. Rocha, B. del Rosal, A. Vaquero, F. Sanz-Rodriguez, L. Monge, F. Ren, F. Vetrone, D. Ma, J. García-Solé, *Adv. Healthcare Mater.* **2017**, 6, 1601195.

- [126] H. D. A. Santos, E. C. Ximendes, M. C. Iglesias-de la Cruz, I. Chaves-Coira, B. d. Rosal, C. Jacinto, L. Monge, I. Rubia-Rodríguez, D. Ortega, S. Mateos, J. G. Solé, D. Jaque, N. Fernández, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1803924.
- [127] R. Piñol, C. D. S. Brites, R. Bustamante, A. Martínez, N. J. O. Silva, J. L. Murillo, R. Cases, J. Carrey, C. Estepa, C. Sosa, F. Palacio, L. D. Carlos, A. Millán, *ACS Nano* **2015**, *9*, 3134-3142.
- [128] E. C. Ximendes, W. Q. Santos, U. Rocha, U. K. Kagola, F. Sanz-Rodriguez, N. Fernandez, A. D. Gouveia-Neto, D. Bravo, A. M. Domingo, B. del Rosal, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, D. Jaque, C. Jacinto, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 1695-1703.
- [129] C. D. Brites, X. Xie, M. L. Debasu, X. Qin, R. Chen, W. Huang, J. Rocha, X. Liu, L. D. Carlos, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 851-856.
- [130] C. D. S. Brites, M. C. Fuertes, P. C. Angelomé, E. D. Martínez, P. P. Lima, G. J. A. A. Soler-Illia, L. D. Carlos, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4746-4752.
- [131] O. A. Savchuk, J. J. Carvajal, C. D. S. Brites, L. D. Carlos, M. Aguilo, F. Diaz, *Nanoscale* **2018**, *10*, 6602-6610.