

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática y de  
Telecomunicación

# Estudio y desarrollo de recubrimientos nanoestructurados sobre fibra óptica para la detección de tensión eléctrica



Grado en Ingeniería  
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Autor: Asier Rodríguez Garde

Tutores: Abián Bentor Socorro Leránz

Javier Goicoechea Fernández

Pamplona, 12 de junio de 2020

upna

Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

## **AGRADECIMIENTOS**

Llegado el momento de poner punto final a este trabajo, queda agradecer y acordarse de todos aquellos que de una manera u otra han influido en la consecución de este proyecto.

Agradecer a mi familia, quienes me han brindado el apoyo necesario para la finalización de este proyecto.

A mis tutores, Abián Bentor Socorro y Javier Goicoechea por haberme dado la oportunidad de explorar el campo de los sensores de fibra óptica y guiarme en los momentos en los que me encontraba perdido.

A todas las personas que forman parte de UPNA SENSORS, en especial a Maria Elena, Ismel, Dina, Desirée y Kontxi y a mis compañeros del laboratorio de CIDEC, Nerea, Víctor y Arantxa por haberme ayudado en todo momento.

Finalmente, a mis compañeros del laboratorio de proyectos, Ignacio, José Javier, Uan, Carlos, Adrián, Iñigo, Ander y Cristina con quienes he pasado unos ratos sensacionales.

En definitiva, a todos GRACIAS, me llevo un bonito recuerdo de todos vosotros.

## **ABSTRACT**

The following Final Degree Project addresses the investigation, characterization and fabrication of nanostructured materials and the subsequent deposition onto the optical fiber core in order to detect electric fields. Several chemical reagents are used so that noble metal nanoparticles such as gold (AuNPs) and silver (AgNPs) are synthesized due to their excellent conductive properties and chemical stability. These nanoparticles are embedded into polymeric thin films and placed onto an optical fiber core through two different deposition techniques, In Situ Synthesis (ISS) of AuNPs and Layer-by-Layer Embedding (LbL-E) of AgNPs. Furthermore, a gold thin film deposited by sputtering onto the optical fiber core is also studied for the purpose of electric field detection.

## **KEYWORDS**

Optical fiber sensor, nanoparticles, voltage, surface plasmon resonance, lossy mode resonance, sputtering

## **RESUMEN**

El presente Trabajo Fin de Grado se centra en la investigación, caracterización y fabricación de recubrimientos mediante el empleo de materiales nanoestructurados y su posterior deposición sobre el núcleo de la fibra óptica para poder detectar campos eléctricos. Para ello se emplean diferentes reactivos con el fin de sintetizar nanopartículas de metales nobles como son el oro (AuNPs) y la plata (AgNPs) dadas sus excelentes cualidades conductoras y su relativa baja reactividad con el entorno. Estas nanopartículas son embebidas en polielectrolitos que a su vez van depositadas sobre el núcleo de la fibra óptica a través del proceso de síntesis *in situ* (ISS) de AuNPs y la técnica de deposición *Layer-by-Layer Embedding* (LbL-E) de AgNPs. Así mismo, se estudia también, el efecto de una película delgada de oro depositada sobre el núcleo de una fibra óptica mediante sputtering en la detección de campos eléctricos.

## **PALABRAS CLAVE**

Sensor de fibra óptica, nanopartículas, voltaje, resonancia de plasmón superficial, resonancia de modo de pérdidas, sputtering.

# ÍNDICE:

<b>CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE .....	1
1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	3
1.2.1 FENÓMENOS ÓPTICOS RESONANTES.....	3
1.2.2 TÉCNICAS PARA LA CREACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS .....	5
1.3 OBJETIVOS.....	8
<b>CAPÍTULO 2 MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN</b> .....	<b>9</b>
2.1 MATERIALES QUÍMICOS.....	9
2.1.1 REACTIVOS.....	9
2.1.2 INSTRUMENTACIÓN QUÍMICA Y MATERIALES .....	10
2.2 MATERIALES ÓPTICOS.....	12
2.2.1 ELEMENTOS ÓPTICOS.....	12
2.2.2 INSTRUMENTACIÓN ÓPTICA .....	12
2.3 SOFTWARE EMPLEADO.....	15
2.4 MONTAJE EXPERIMENTAL.....	15
<b>CAPÍTULO 3 MÉTODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</b> .....	<b>17</b>
3.1 INTRODUCCIÓN .....	17
3.2 APROXIMACIÓN 1: NANOPARTÍCULAS DE PLATA .....	18
3.2.1 MATERIALES Y REACTIVOS .....	18
3.2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA .....	18
3.2.3 CARACTERIZACION SEGÚN LAS CONCENTRACIONES DE LOS AGENTES ENCAPSULANTES Y EL AGENTE REDUCTOR. MATRIZ MULTICOLOR .....	19
3.2.4 FABRICACIÓN DE PELÍCULA MULTICAPA SOBRE CRISTAL PORTAOBJETOS Y ELECTRODOS.....	23
3.2.5 FABRICACIÓN DE PELÍCULA MULTICAPA SOBRE FIBRA ÓPTICA .....	28
3.2.6 RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA FRENTE A CAMBIOS DE TENSIÓN .....	32
3.2.7 CONCLUSIONES.....	35
3.3 APROXIMACIÓN 2: NANOPARTÍCULAS DE ORO .....	36
3.3.1 MATERIALES Y REACTIVOS .....	36
3.3.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO .....	36
3.3.3 FABRICACIÓN DE PELÍCULA MULTICAPA SOBRE PORTAOBJETOS .....	38
3.3.4 FABRICACIÓN DE PELÍCULA MULTICAPA SOBRE FIBRA ÓPTICA .....	38
3.3.5 RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO FRENTE A CAMBIOS DE TENSIÓN .....	41
3.3.6 CONCLUSIONES.....	47

3.4	APROXIMACIÓN 3: PELÍCULA DELGADA DE ORO .....	49
3.4.1	MATERIALES Y REACTIVOS .....	49
3.4.2	RECUBRIMIENTO DE ORO SOBRE FIBRA ÓPTICA .....	49
3.4.3	RESPUESTA ÓPTICA DEL ORO FRENTE A CAMBIOS DE TENSIÓN .....	50
3.4.4	CONCLUSIONES.....	61
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>63</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>LINEAS FUTURAS .....</b>	<b>65</b>
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>66</b>

## TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Configuración Kretschmann para la excitación de los plasmones superficiales en la interfase metal-dieléctrico [26].	3
Figura 2. Representación típica de un sensor SPR de fibra óptica [26].	4
Figura 3. Representación de una oscilación plasmónica para una nanopartícula con forma esférica. Muestra el desplazamiento de la nube de electrones con respecto a la nanopartícula [28].	5
Figura 4. Método de nanoensamblado LbL-E.	6
Figura 5. Método de nanoensamblado LbL-ISS.	6
Figura 6. Método de deposición por Sputtering.	7
Figura 7. Esquema del sistema sensor.	8
Figura 8. Materiales e instrumentación: a) Máquina de sputtering. b) Robot cartesiano. c) Máquina de plasma. d) Máquina de agua ultrapura. e) Electrodo de oro.	11
Figura 9. Fuentes de luz: a) Spectral Products. b) DH-2000-S.	13
Figura 10. Espectrofotómetro Jasco V-630.	13
Figura 11. Espectrómetros: a) USB2000-XR1. b) USB4000.	14
Figura 12. Fuentes de tensión: a) Fuente de tensión DC. b) Generador de funciones.	15
Figura 13. Montaje experimental: A) Fuente de luz. B) Sensor de fibra óptica. C) Fuente de tensión. D) Espectrómetro.	16
Figura 14. Esquema del procedimiento seguido a lo largo de esta sección.	17
Figura 15. Esquema del procedimiento experimental de las nanopartículas de plata.	18
Figura 16. Matriz multicolor de nanopartículas de plata en función de las concentraciones del agente encapsulante (PAA) y el agente reductor (DMAB).	19
Figura 17. Variación en el color de las muestras de nanopartículas de plata para una concentración de PAA de 25 mM a pH 9 y concentraciones de DMAB de 0,01 mM, 0,05 mM, 0,1 mM, 0,2 mM y 1 mM respectivamente.	20
Figura 18. Representación de la absorbancia de las muestras de nanopartículas de plata para una concentración de 25 mM de PAA pH 9 y distintas concentraciones de DMAB.	20
Figura 19. Variación en el color de las muestras de nanopartículas de plata para una concentración de 0.2 mM de DMAB y distintas concentraciones y pH de PAA.	21
Figura 20. Efecto en la absorción producida por la variación de la concentración en las muestras de PAA a pH 9 para una misma concentración de 0.2 mM de DMAB.	21
Figura 21. Efecto en la absorción producida por la variación de la concentración en las muestras de PAA a pH 7 para una misma concentración de 0.2 mM de DMAB.	22
Figura 22. Imágenes microscópicas TEM de las nanopartículas de plata. a) Nanopartículas con forma cilíndrica. b) Nanopartículas con forma esférica. [35]	22
Figura 23. Colores escogidos rodeados en rojo.	23
Figura 24. Representación de la técnica de deposición Layer-by-Layer.	24
Figura 25. Variación en el color de las muestras en función de las concentraciones y pH del agente encapsulante en 20 bicapas.	25
Figura 26. Espectro de absorción de los recubrimientos de nanopartículas de plata para 20 bicapas.	25
Figura 27. Variación en el color de las muestras en función de las concentraciones y pH del agente encapsulante en 80 bicapas.	26
Figura 28. Espectro de absorción de los recubrimientos de nanopartículas de plata para 80 bicapas.	26

Figura 29. Estado de la muestra 25 mM de PAA a pH 7 y 0.2 mM de DMAB después de 6 meses. La muestra de la izquierda se corresponde con 20 bicapas y la muestra de la derecha con 80 bicapas. ....	27
Figura 30. Respuesta frecuencial de los recubrimientos de nanopartículas de plata sobre electrodos.....	28
Figura 31. Variación de la absorción del recubrimiento en función del número de bicapas estando el sensor en agua ultrapura. a) Evolución espectral. b) Evolución de las bandas de resonancia. ....	30
Figura 32. Variación en la absorción del recubrimiento en función del número de bicapas. Medidas tomadas en aire. a) Evolución espectral. b) Evolución de las bandas de resonancia...	31
Figura 33. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor a una variación de tensión de 20 V y 1 minuto de período en aire. ....	32
Figura 34. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor a una variación de tensión de 20 V y 1 minuto de período en agua ultrapura desionizada. ....	33
Figura 35. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor a una variación de tensión de 1 V y 2 minutos de período en disolución salina. ....	34
Figura 36. Esquema del procedimiento experimental en las nanopartículas de oro. ....	36
Figura 37. Método de nanoensamblado LbL-ISS. Nanopartículas de oro. ....	37
Figura 38. Estado final de la muestra de nanopartículas de oro sobre cristal portaobjetos. ....	38
Figura 39. Variación en la absorbancia en función del número de ciclos de cargado y reducción. Medidas tomadas en agua ultrapura. a) Evolución espectral. b) Evolución de las bandas de resonancia. ....	39
Figura 40. Variación en la absorbancia en función del número de ciclos de cargado y reducción. Medidas tomadas en aire. a) Evolución espectral. b) Evolución de las bandas de resonancia...	40
Figura 41. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor a una variación de tensión de 5 V y 10 segundos de período en aire.....	42
Figura 42. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de nanopartículas de oro a una variación de tensión de 10 V y 10 minutos de periodo en agua. ....	43
Figura 43. Respuesta dinámica en la longitud de onda de 590 nm del sensor de nanopartículas de oro frente a variaciones de tensión de 10 V en agua.....	43
Figura 44. Respuesta dinámica en la longitud de onda de 760 nm del sensor de nanopartículas de oro frente a variaciones de tensión de 10 V en agua.....	44
Figura 45. Caracterización de la respuesta óptica del sensor de nanopartículas de oro y la diferencia de potencia en la longitud de onda de 590 nm.....	44
Figura 46. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de nanopartículas de oro a una variación de tensión de 1 V y 20 segundos de período en disolución salina.....	45
Figura 47. Respuesta dinámica del sensor de nanopartículas de oro frente a variaciones de tensión 1 V y 20 segundos de período en disolución salina en la longitud de onda de 760 nm.	46
Figura 48. Respuesta dinámica del sensor de nanopartículas de oro frente a variaciones de tensión 1 V y 20 segundos de período en disolución salina en la longitud de onda de 590 nm.	46
Figura 49. Respuesta dinámica del sensor de nanopartículas de oro en la longitud de onda de 490 nm frente a variaciones de tensión. a) En agua ultrapura. b) En disolución salina .....	48
Figura 50. Esquema del procedimiento experimental en la película delgada de oro.....	49
Figura 51. Espectro mostrado por el sensor durante la deposición por Sputtering a lo largo del tiempo.....	50
Figura 52. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de oro a una variación de tensión de 5 V y 2 minutos de período en aire.....	51



Figura 53. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 5 V y 2 min de periodo en aire en la longitud de onda de 530 nm. a) Señal completa. b) Señal ampliada...	52
Figura 54. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión 5 V y 2 min de período en aire en la longitud de onda de 670 nm. ....	52
Figura 55. Caracterización de la respuesta óptica del sensor de oro y la diferencia de potencial en la longitud de onda de 530 nm. ....	53
Figura 56. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de oro a una variación de tensión de 10 V y 1 minuto de período en agua. ....	54
Figura 57. Desplazamiento en longitud de onda al someter el sensor de oro a una tensión de 10 V en agua ultrapura. ....	54
Figura 58. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 0 a 10 V en agua ultrapura y 1 min de periodo en la longitud de onda de 670 nm. ....	55
Figura 59. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 0 a 10 V en agua ultrapura y 1 min de periodo en la longitud de onda de 530 nm. ....	55
Figura 60. Caracterización de la respuesta óptica del sensor de oro respecto a la diferencia de potencial en agua ultrapura en la longitud de onda de 602 nm. ....	56
Figura 61. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de oro a una variación de tensión de 1 V y 10 segundos de período en disolución salina. ....	57
Figura 62. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 1 V y 10 s de período en disolución salina en la longitud de onda de 670 nm. a) Evolución completa. b) Evolución ampliada. ....	58
Figura 63. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 0 a 1 V en disolución salina y 10 s de periodo en la longitud de onda de 530 nm. ....	59
Figura 64. Respuesta dinámica del sensor de oro ante variaciones de tensión de $\pm 1$ V y frecuencia de 1 Hz en disolución salina en 550 nm. a) Evolución completa. b) Evolución ampliada. ....	60
Figura 65. Respuesta dinámica del sensor de oro en la longitud de onda de 670 nm frente a variaciones de tensión en diferentes medios. ....	62

# CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

Vivimos en una sociedad donde el conocimiento de las variables cobra vital importancia con el fin de concretar de una forma más precisa el entorno y en base a ello, elaborar decisiones. Para ello se hacen uso de transductores, es decir, instrumentos que transforman la variable que se desea medir en otra variable, generalmente de tipo electrónico, de fácil interpretación.

De entre la multitud de sensores existentes, a lo largo de este trabajo se va a abordar la detección de diferencias de potencial eléctrico entre dos puntos. Este tipo de sensores se encuentran ampliamente desarrollados y comercializados [1]. Sin embargo, pueden verse afectados por campos electromagnéticos lo que puede llegar a dificultar su empleo en zonas con alto ruido electromagnético.

Este problema podría solucionarse mediante el empleo de fibra óptica, ya que una de sus bondades es su inmunidad frente a campos electromagnéticos [2]. La fibra óptica, además de ser ampliamente empleada en el campo de las comunicaciones, es utilizada en el campo de la sensorica. Este medio de propagación consiste en una guía de onda formada principalmente por dos materiales con índices de refracción distintos, produciendo en la onda electromagnética reflexión total interna, lo que posibilita su transmisión en largas distancias con bajas pérdidas.

Aunque pueda parecer una tecnología reciente, han pasado más de 50 años desde que se presentó la primera patente para el sensado con fibra óptica [3] , [4]. Estos sensores se pueden clasificar en dos familias [4]:

- **Intrínsecos:** donde la propia fibra óptica, que se usa como propagadora de luz, también se comporta como un sensor. Únicamente se pueden medir aquellos parámetros que puedan interactuar con la luz dentro de la fibra óptica.
- **Extrínsecos:** la luz es guiada mediante fibra hasta una zona donde interactúa con el medio modulador y es recogida de nuevo por la fibra óptica con el fin de procesar las variaciones percibidas.

Entre las ventajas que implica el uso de fibra óptica como sensor, destacan la inmunidad electromagnética, la no susceptibilidad a corrosión, la posibilidad de multiplexarse y ser usada en redes de sensores, su reducido tamaño y peso, así como su amplio ancho de banda [4], [5]. Algunos ejemplos de estos sensores son: Temperatura [6], presión [7], pH [8], sensor de humedad [9] y respiración humana [10], entre otros.

Existen 4 fenómenos ópticos principales para el sensado mediante fibra óptica [11]:

- **Absorción:** basado en la alteración de las propiedades ópticas del material depositado sobre la fibra óptica ante la variable de interés. Esta medida se realiza, generalmente, monitorizando la evolución de la potencia óptica en torno a una longitud de onda de interés.
- **Luminiscencia:** basado en la reemisión de la luz en el sensor de una longitud de onda más corta a otra más larga influenciada por el parámetro a medir. Esta longitud de onda más larga es la empleada para monitorizar la evolución de la respuesta del sensor.
- **Interferometría:** en el que se combina una señal con otra interferente alterada de alguna manera para determinar y monitorizar la evolución del parámetro de interés.

- **Resonancias:** basadas en la atenuación del espectro a ciertas longitudes de onda debido al acoplamiento de la luz desde la guía de onda hacia el material depositado sobre dicha guía de onda (en nuestro caso, la fibra óptica). Se distinguen 3 tipos de resonancias: excitaciones superficiales de amplio espectro (ESAR), resonancias de plasmón superficial (RPS) y resonancias de modos de pérdidas (RMP).

A pesar de ser la fibra óptica inmune frente a campos electromagnéticos, puede emplearse para la medición de corrientes y campos eléctricos realizando ligeras modificaciones. Para ello se basan en el efecto Faraday y en el efecto Kerr o el efecto Pockels entre otros. El primero de ellos es un fenómeno magneto-óptico, en el que se produce una rotación en el plano de polarización de la luz, proporcional a la componente del campo magnético en la dirección de la luz [5],[12]. El segundo y el tercero, son fenómenos electro-ópticos que se basan en cambios en el índice de refracción producidos en un material ante campos eléctricos [13], [14].

También se ha hecho uso de la fibra óptica para la realización de un filtro sintonizable de longitud de onda, en la que se depositaba sobre el núcleo de la fibra óptica, dos capas de ITO (óxido de indio y estaño) separadas por una capa de fluoruro de polivinilideno (PVdF), siendo éste un material electro-óptico, lo que permite un cambio en el índice de refracción del material en función del voltaje aplicado entre ambas capas de ITO [15].

De igual forma, el ITO depositado sobre fibra óptica, también ha sido empleado para la detección de diferencias de potencial en el rango de los milivoltios, en una primera aproximación hacia la monitorización de señales biológicas mediante el empleo de resonancias de modos de pérdidas (LMR) [16].

Siguiendo con el ámbito biomédico, Kim et al. [17] registró por primera vez la actividad neuronal en un ratón, empleando un sensor de fibra óptica basado en la resonancia plasmónica superficial (SPR) de una película de oro. Posteriormente, Huang et al. [18] realizó unos estudios teóricos sobre la mejora en la sensibilidad de este tipo de sensores. Así mismo, se han realizado simulaciones sobre configuraciones óptimas basadas en fibra óptica depositada con oro para la detección de potenciales de acción en neuronas [19].

El empleo de nanopartículas de oro para la medición de tensiones también ha sido empleado. Un ejemplo de ello es el trabajo de, Y Uchiho et al. [20], donde se estudiaba el efecto electro-óptico de nanopartículas de oro, sobre una capa de oro ante un campo eléctrico empleando un prisma.

Llegados a este punto, se han revisado diferentes contribuciones que usan fenómenos de resonancia óptica para detectar fenómenos eléctricos. Por otro lado, existe un bagaje en el grupo de investigación del Laboratorio de Sensores de la UPNA en la generación de este tipo de fenómenos para detectar multiplicidad de variables físicas y químicas. En vista de ello, el presente proyecto versará sobre el estudio del efecto óptico de nanopartículas de metales nobles como son la plata y el oro, así como de películas delgadas de oro ante campos eléctricos, depositando estos materiales sobre el núcleo de una fibra óptica. Estos materiales resultan de interés, dado que generan un tipo de fenómenos ópticos denominados resonancias de plasmón superficial que se pormenorizarán mejor en las siguientes secciones.

## 1.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.2.1 FENÓMENOS ÓPTICOS RESONANTES

#### i Resonancias de Plasmón Superficial

La resonancia de plasmón superficial o SPR (*Surface Plasmon Resonance*), es una oscilación en la densidad de cargas eléctricas (similar a una onda electromagnética), que pueden existir en la interfase entre dos medios, generalmente, un metal puro depositado sobre un dieléctrico. Esta onda, posee un máximo en la interfase y decae evanescentemente en ambos medios [21]. Para que se produzca, la parte real de la permitividad del metal debe ser negativa y mayor, en magnitud, que la parte imaginaria del propio metal y la permitividad del material que rodea la película [22].

La luz TM o p-polarizada produce una oscilación en la densidad de electrones en la frontera entre el metal y el dieléctrico, dando como resultado un Plasmón-Polaritón Superficial o SPP (el polaritón es una cuasipartícula resultado de mezclar un fotón con un plasmón superficial). Por otro lado, el campo evanescente, proveniente de la guía de onda, se propaga en dirección paralela a la dirección de propagación de la luz mediante reflexión total interna. Cuando ambos, SPP y campo evanescente (ambos representados mediante sus vectores de onda), coinciden en fase, se forma un plasmón superficial. Esto da lugar a un fenómeno de resonancia. Este tipo de resonancias dependen del ángulo de incidencia, (convertible, a su vez en longitud de onda, de ahí que se pueda ver a nivel espectral) y de las funciones dieléctricas de los materiales implicados.

Normalmente se suele emplear un prisma para excitar los plasmones superficiales, aunque posee algunas desventajas como tamaño y complejidad [23]. La configuración más común es la configuración de Kretschmann (ver Figura 1), en la que, usando como guía de onda un prisma cristalino, un lado del prisma se recubre con una fina película de metal. Un rayo de luz con polarización paralela al plano de incidencia atraviesa el prisma, produciendo reflexión total interna en la película de metal. La luz reflejada de salida es recogida por un sensor [24]. En función de los ángulos de incidencia en que el SPR se excita, se produce una atenuación en el espectro [25].

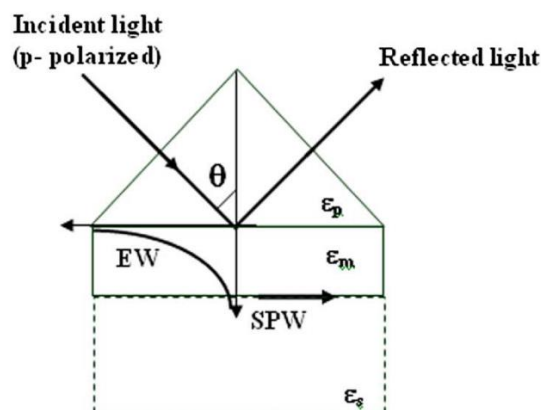


Figura 1. Configuración Kretschmann para la excitación de los plasmones superficiales en la interfase metal-dieléctrico [26].

La fibra óptica, presenta una configuración más compacta que la anterior en cuanto a dispositivos SPR [21]. Sin embargo, no es posible controlar el ángulo de incidencia. Además, los SPPs se obtienen cuando se transmite la luz en TM. Dado que la fibra óptica es de sección circular, no está preparada para mantener la polarización TM por lo que se requeriría el uso de aparatos externos que mantengan esta polarización de la luz [25].

La fabricación de un sensor SPR de fibra óptica consiste en depositar una capa metálica directamente sobre el núcleo de la fibra, habiendo quitado el cladding como se ve en la Figura 2. El campo evanescente producido por los rayos guiados, excitan los plasmones superficiales de la película metálica. [23]

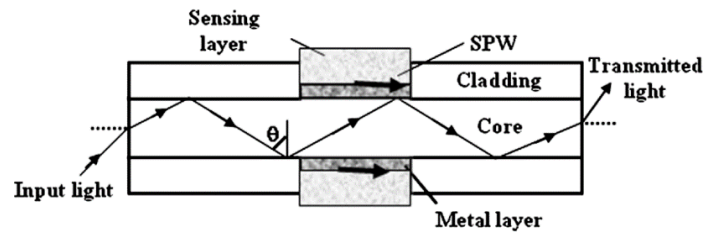


Figura 2. Representación típica de un sensor SPR de fibra óptica [26].

## ii Resonancias de Plasmón Superficial Localizado

La resonancia de plasmón superficial localizado o LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*), son plasmones de superficie confinados en una nanopartícula de igual o menor tamaño que la longitud de onda de la luz empleada en excitarlos [25]. Cuando un haz incide sobre la nanopartícula a la frecuencia de resonancia del plasmón (ver Figura 3), se produce un pico en la absorción de la nanopartícula. Este pico de resonancia se encuentra en el espectro visible en nanopartículas de metales nobles (oro, plata). Además, este pico de absorción depende del índice de refracción del medio circundante y es la base para la fabricación de este tipo de sensores [27].

El LSPR al contrario que el SPR, presenta un comportamiento no lineal con el espesor del recubrimiento, provocando un mayor debilitamiento del campo eléctrico con la distancia. Sin embargo, en las proximidades resulta mejorado. Esto puede presentar una ventaja respecto a los SPRs, ya que es posible detectar cambios de índice de refracción producidos a distancias mínimas del recubrimiento. En el caso de los SPRs, el hecho de estar generados por una película delgada hace que el alcance de su campo evanescente sea mayor, en conjunto, con lo que es posible detectar cambios globales en el entorno de la guía de onda, pero no tanto cambios mínimos que se produzcan muy cerca de ella. Además, el hecho de emplear nanopartículas con diferentes formas, puede producir varios picos de absorción, con una eventual mejora de la sensibilidad [25].

La mayoría de los experimentos en los que se emplea el LSPR como forma de sensado, se emplean como materiales las nanopartículas de oro y plata. El hecho de emplear nanopartículas de oro hace que sea más resistente a oxidación y mayor estabilidad química que la plata. Sin embargo, la plata posee picos de resonancia más pronunciados y mayor sensibilidad a cambios en el índice de refracción del medio circundante [27].

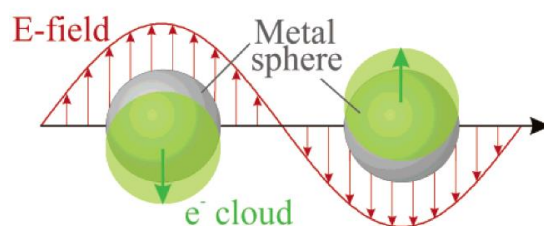


Figura 3. Representación de una oscilación plasmónica para una nanopartícula con forma esférica. Muestra el desplazamiento de la nube de electrones con respecto a la nanopartícula [28].

### iii Resonancias de Modos de Pérdidas

Resonancia de modo de pérdidas o LMR (*Lossy Mode Resonance*), basadas en la generación de modos con pérdidas en una guía de onda con un cladding con pérdidas [25]. Esto sucede cuando la parte real de la permitividad de la película delgada es positiva y mayor en magnitud que su propia parte imaginaria y el material que rodea la película delgada [22]. Estos sensores LMR son sensibles al índice de refracción y al espesor de la película delgada, así como al índice de refracción del medio circundante. Los materiales empleados en la generación de estas resonancias incluyen algunos metales, como ocurre con los SPRs, pero sobre todo se pueden generar con óxidos metálicos y polímeros. Asimismo, tanto las polarizaciones TM (magnético transversal) como las TE (eléctrico transversal) de la luz pueden generar estas resonancias [29].

El pico LMR que se produce, en función del índice de refracción y el espesor de la película, presenta un desplazamiento al rojo, pudiendo llegar a un punto en el que este desplazamiento LMR supere el rango de medición del aparato de medida. Sin embargo, este fenómeno puede generar múltiples resonancias que pueden ser igualmente monitorizadas. Cabe destacar que la primera de todas es la que mayor sensibilidad posee [29].

## 1.2.2 TÉCNICAS PARA LA CREACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

### i Layer-by-Layer

Es la fabricación a escala nanométrica, que se basa en la inmersión de un sustrato en soluciones acuosas de polielectrolitos con signos opuestos de forma secuencial, lo que da lugar a estructuras multicapa. Estas estructuras, unidas mediante atracción electrostática, están compuestas por polianiones y policationes [30]. No se requiere un control extremo en las condiciones externas para su fabricación. A pesar de ello, es posible conseguir, un gran control sobre el espesor de las construcciones. Además, pueden emplearse diversos materiales como sustratos, tales como el cristal, la madera o el plástico. También es una técnica altamente reproducible, repetible y de fácil escalado [31].

#### a *Layer-by-Layer Embedding*

Esta técnica de fabricación, parte en un primer momento de la síntesis en vía húmeda de nanopartículas embebidas en un agente protector, que en este caso es un polianión. Posteriormente, la fabricación consiste en la inmersión del sustrato, de forma sucesiva, en disoluciones de polication, agua, polianión con las nanopartículas embebidas y finalmente en agua, como se ve en la Figura 4.

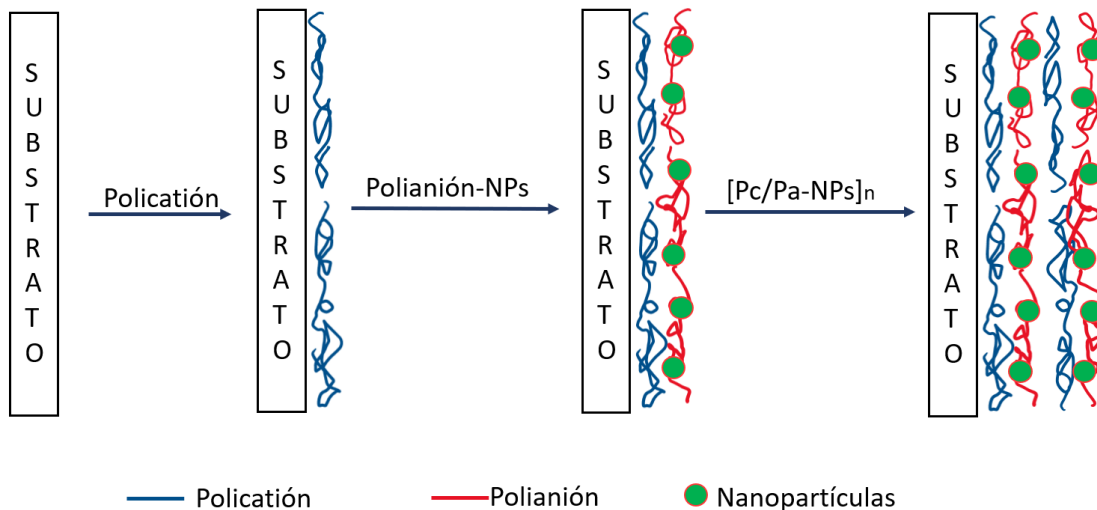


Figura 4. Método de nanoensamblado LbL-E.

*b In Situ Synthesis*

Esta técnica, por el contrario, consiste en realizar un determinado número de inmersiones en el polimerización/polianión, para posteriormente realizar lo que se denominan ciclos de carga y reducción. Esto consiste en realizar inmersiones del sustrato con las bicapas polimerización/polianión ya realizadas en un agente precursor, donde la muestra se carga de cationes metálicos que se alojan en los huecos formados por los polímeros. Tras ello, el conjunto se introduce en un agente reductor, donde estos cationes se van reduciendo y agregando, formando nanopartículas [32]. Este método se esquematiza en la Figura 5.

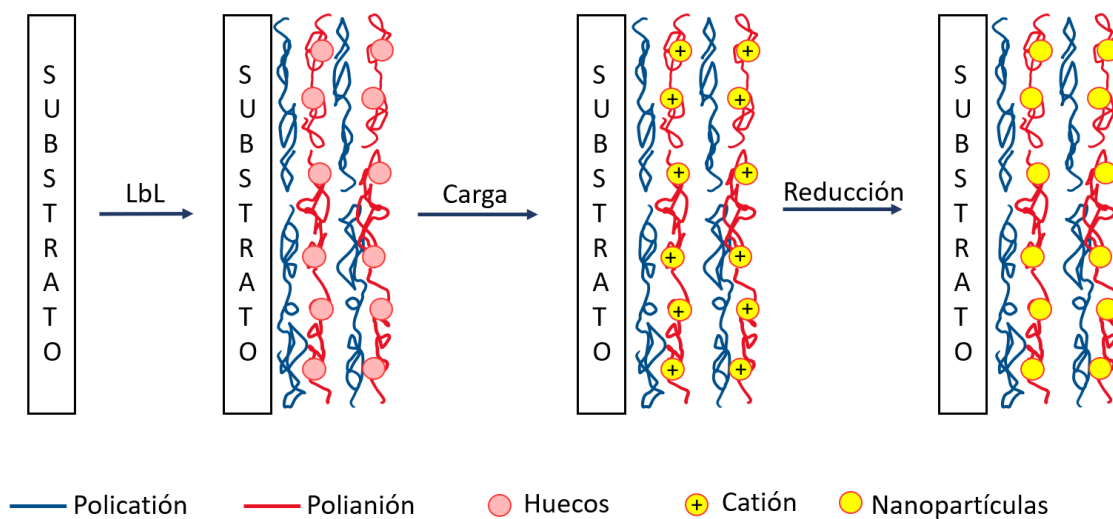
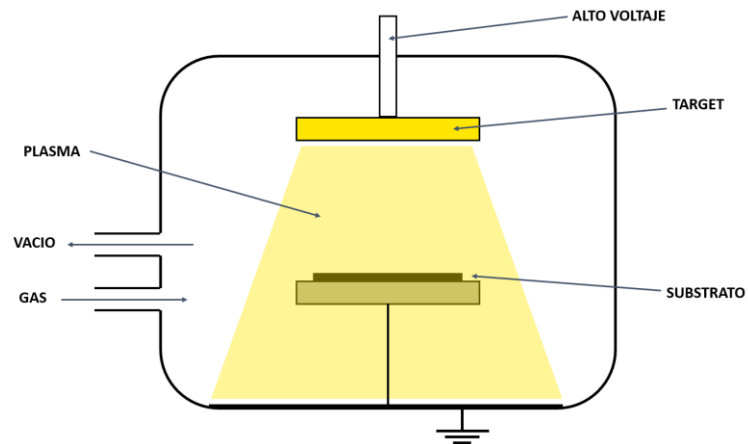


Figura 5. Método de nanoensamblado LbL-ISS.

## ii SPUTTERING

Este método de deposición consiste en una cámara de alto vacío en donde un material es bombardeado con iones, provocando una eyección de partículas del material, denominado "target", hacia la muestra recubriéndola (ver Figura 6). El bombardeo de iones se produce al someter al material a un campo eléctrico muy fuerte, que provoca una ionización del gas inerte produciendo plasma. Se produce una capa uniforme del material depositado sobre la muestra que depende del tiempo de exposición así como del vacío realizado [33].



*Figura 6. Método de deposición por Sputtering.*



### 1.3 OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Grado pretende investigar, caracterizar y fabricar recubrimientos mediante el empleo de materiales nanoestructurados, para posteriormente ser depositados sobre el núcleo de la fibra óptica, con el objetivo de poder detectar campos eléctricos a través del sensor.

Para ello se emplearán diferentes reactivos, con el fin de poder sintetizar nanopartículas de metales nobles, como son el oro y la plata, dadas sus excelentes cualidades conductoras y su relativa baja reactividad con el entorno. Estas nanopartículas irán embebidas en polielectrolitos, que a su vez irán depositados sobre el núcleo de la fibra óptica, de forma que en un extremo del sensor se aporta luz en el rango visible y en el otro extremo se recibe la señal tras interactuar con la zona sensible de la fibra óptica. Observando el espectro de la señal recibida, se puede determinar la forma en la que interacciona el campo eléctrico con el sensor, ver Figura 7.

Finalmente, dada las bondades de la fibra óptica frente al ruido electromagnético, portable y de pequeño tamaño, se va a estudiar estos sensores en un medio similar al fisiológico, con unas características parecidas a las que pueden encontrarse en el cerebro, con el objetivo de estudiar su potencial aplicación para la medida óptica de estímulos nerviosos.

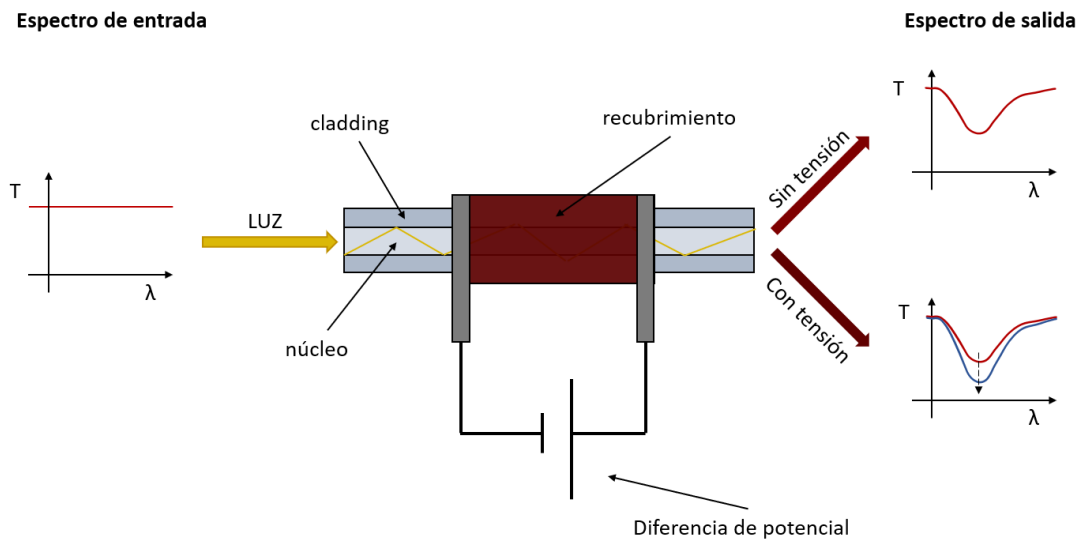


Figura 7. Esquema del sistema sensor.

# CAPÍTULO 2 MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN

## 2.1 MATERIALES QUÍMICOS

### 2.1.1 REACTIVOS

#### i AGENTES ENCAPSULANTES

Se han empleado como agentes encapsulantes 2 polímeros que poseen grupos electrolitos, (polielectrolitos). Concretamente el PAH y el PAA

- PAH, poly (allylamine hydrochloride): polímero cuyo grupo funcional ( $\text{NH}_2$ ) se caracteriza por poseer un catión. A este tipo de polímeros se les denomina policationes.
- PAA, poly (acrylic acid, sodium salt): polímero cuyo grupo funcional es un anión ( $\text{COOH}$ ). A este tipo de polímeros se les denomina polianiones.

#### ii AGENTE REDUCTOR

Como agente reductor se ha empleado el DMAB (dimethylamine borane complex).

#### iii AGENTES PRECURSORES

Los agentes precursores empleados para la aportación de los respectivos iones han sido el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) para la síntesis de nanopartículas de plata y el ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) para la síntesis de oro.

#### iv KOH

El hidróxido de sodio se ha empleado en el proceso de atacar la fibra óptica con el fin de que su superficie se vuelva altamente hidrófila facilitando la primera capa del proceso Layer-by-Layer.

#### v ACETONA

En el proceso de dejar el núcleo descubierto de la fibra óptica para la fabricación del sensor se ha visto que la acetona reblandece el cladding haciendo más sencilla su retirada.

#### vi DISOLUCIÓN SALINA

Se ha realizado una disolución salina de NaCl con el fin de mejorar las condiciones de conductividad del sensor. Los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  son conductores de la electricidad y ampliamente usados en reacciones red-ox.

## vii TARGET ORO

Para la realización del sensor de oro, así como para la realización de las metalizaciones de los sensores de nanopartículas de plata y de oro, se ha empleado un Target de Oro de 57 mm de diámetro, 0,25 mm de espesor y una pureza al 99,999% de Plasmaterials, Inc.

## viii PEGAMENTO CONDUCTIVO

Para poder someter a un potencial eléctrico al sensor, se ha empleado el pegamento epoxi conductor de plata que conecta el sensor con los cables eléctricos. El pegamento empleado es el CW2400 CircuitWorks Conductive Epoxy.

## 2.1.2 INSTRUMENTACIÓN QUÍMICA Y MATERIALES

### i DC SPUTTERING

El equipo de DC-Sputtering empleado es el modelo K675XD de Quorum Technologies Ltd. Esta máquina ha sido empleada en la fabricación de los sensores basados en películas delgadas de oro, así como en la deposición de oro sobre los extremos de los sensores de nanopartículas de plata y oro con el fin de facilitar la conductividad entre el pegamento conductor y el sensor. La Figura 8 a) muestra la máquina empleada.

### ii ROBOT CARTESIANO 2D LbL

Con el fin de facilitar los procesos de deposición Layer-by-Layer, se ha empleado un robot cartesiano de 2 ejes de la empresa Nadetech Innovations S.L. (Noáin, España), Figura 8 b).

### iii TRATAMIENTO DE PLASMA

Se ha empleado una máquina de plasma con el fin de cargar negativamente las muestras para facilitar la posterior fabricación Layer-by-Layer, similar al efecto del KOH. La Figura 8 c) muestra la máquina empleada.

### iv ANALIZADOR DE IMPEDANCIAS

El analizador de impedancias empleado pertenece a la marca Keysight Technologies modelo E4990A.

### v MAQUINA DE AGUA ULTRAPURA

El agua destilada empleada en la realización de la síntesis de las nanopartículas de oro y de plata proviene de la máquina de agua ultrapura y desionizada NANO Pure Diamond Analytical Water Purification System D11901 de Barnstad mostrada en la Figura 8 d).

vi MEDIDOR DE PH

El pH es un factor crítico en el proceso de deposición Layer-by-Layer. Se han empleado dos medidores de pH electrónicos para disoluciones catiónicas y aniónicas de la marca Crison.

vii MATERIAL DE LABORATORIO (Micropipetas, probetas, vaso de precipitados...)

En el proceso de la realización de las disoluciones se ha empleado material variado de laboratorio como son las micropipetas, agitadores, balanza, probetas, vasos de precipitados, etc.

viii ELECTRODOS DE ORO

Para poder caracterizar eléctricamente los recubrimientos, se han empleado electrodos de oro de la firma Dropsens S.L. Estos han sido utilizados en las medidas de espectrometría de impedancias. Este material se ve en la Figura 8 e).



Figura 8. Materiales e instrumentación: a) Máquina de sputtering. b) Robot cartesiano. c) Máquina de plasma. d) Máquina de agua ultrapura. e) Electrodo de oro.

## 2.2 MATERIALES ÓPTICOS

### 2.2.1 ELEMENTOS ÓPTICOS

#### i FIBRA ÓPTICA

Se han empleado fibra óptica multimodo de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro del núcleo de la empresa Thorlabs.

#### ii LATIGUILLOS DE FIBRA ÓPTICA

Con el fin de poder alejar la fuente y el espectrómetro del sensor, se han empleado alargadores de fibra de la marca Thorlabs de 200  $\mu\text{m}$  y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro de núcleo

#### iii CUBETAS ÓPTICA Y CRISTALES PORTAOBJETOS

Con el fin de caracterizar ópticamente los recubrimientos LbL y las nanopartículas, se hacen uso de cubetas ópticas y cristales portaobjetos.

### 2.2.2 INSTRUMENTACIÓN ÓPTICA

#### i FUENTES DE LUZ

Dado que el rango sensible de los sensores realizados oscila entre 400 y 700 nm, se emplean fuentes de luz en la región visible. Las fuentes de luz empleadas son:

##### *a SPECTRAL PRODUCTS*

Esta fuente halógena es la más adecuada para las condiciones del sensor, dado que posee una gran potencia en todo el espectro de la zona sensible del sensor, ver Figura 9 a).

##### *b DH-2000*

Esta fuente se caracteriza por poseer una lámpara halógena que cubre la parte del espectro visible e infrarrojo y otra de deuterio cubriendo la parte ultravioleta. Entre ambas cubren de 200 nm a 2500 nm. Sin embargo, esta fuente produce un pico de intensidad en 655 nm lo que hace que en la mayoría de los experimentos se haya empleado la fuente anterior, ver Figura 9 b).

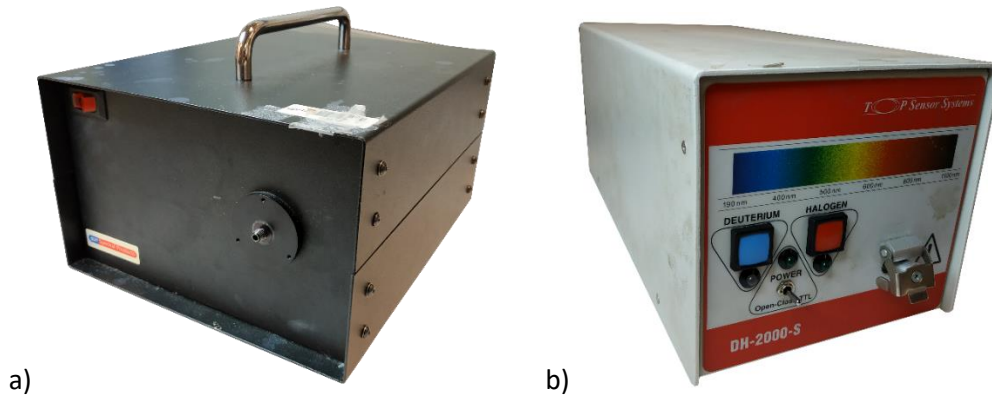


Figura 9. Fuentes de luz: a) Spectral Products. b) DH-2000-S.

## ii ESPECTROFOTÓMETROS

Al igual que con las fuentes de luz, los espectrofotómetros o espectrómetros empleados son sensibles en el rango visible.

### a JASCO V-630

Para la caracterización de las nanopartículas de plata se ha empleado este espectrofotómetro. Su principal inconveniente es el tiempo que tarda en tomar la muestras, sin embargo, se ha optado por este método tanto para las cubetas ópticas como para los cristales portaobjetos dado su gran resolución y precisión en las medidas. La Figura 10 muestra este aparato.



Figura 10. Espectrofotómetro Jasco V-630.

### b USB 2000 XR1

Espectrofotómetro de la marca Ocean Optics sensible en el rango de 200 – 1025 nm lo que lo hace el más empleado en la caracterización espectral de los sensores de fibra óptica en este proyecto, ver Figura 11 a).

### c USB 4000

Al igual que el anterior, espectrofotómetro de la marca Ocean Optics con un rango 200-1100 nm, ver Figura 11 b).

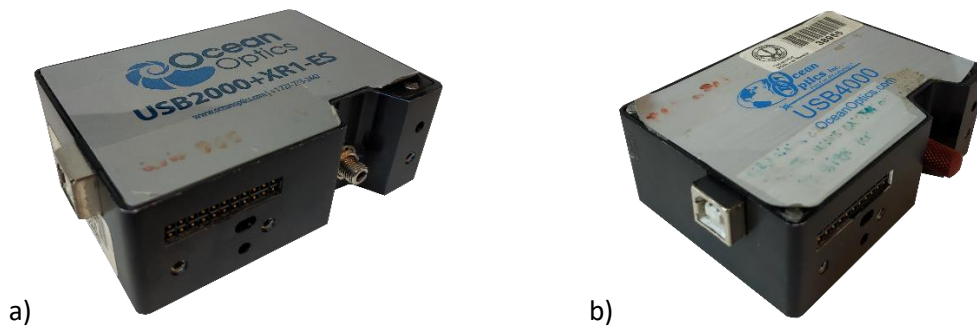


Figura 11. Espectrómetros: a) USB2000-XR1. b) USB4000.

### iii CONECTORES TEMPORALES

Dado que se han realizado numerosos sensores, con el fin de agilizar el proceso de realización del sensor, se han empleado conectores temporales lo que le permite a la fibra óptica conectarse a la fuente de luz y al espectrofotómetro sin necesidad de fusionar la fibra óptica.

### iv FUENTE DE TENSIÓN

Con el fin de caracterizar la respuesta óptica del sensor en función de la tensión suministrada, se ha hecho uso de una fuente de tensión de continua y un generador de funciones. Del mismo modo, para medir la conductividad de los recubrimientos realizados sobre los electrodos, se ha empleado una fuente de tensión específica que permite conocer la corriente que suministra de forma muy precisa.

#### a *RS-PRO RSPD 3303C Programmable DC Power Supply*

La fuente de tensión empleada es la a RS-PRO RSPD 3303C. Esta fuente de tensión de continua programable suministra tensión en el rango de 0 a 32 V con una corriente máxima de 3.2 A en modo independiente, ver Figura 12 a).

#### b *AGILENT 33210A*

Las señales AC generadas se han realizado con el generador de funciones Agilent 33210A. El rango de tensión oscila entre  $\pm 1V$  y frecuencia máxima de 10 MHz para una señal cuadrada, ver Figura 12 b).

#### c *KEITHLEY*

Para la caracterización en DC de los electrodos se ha empleado esta fuente de tensión de gran precisión que permite conocer valores de corriente en el rango de los nanoamperios.



a)



b)

Figura 12. Fuentes de tensión: a) Fuente de tensión DC. b) Generador de funciones.

## v POLÍMETRO

Mediante el polímetro se ha podido conocer la medida de la resistencia del recubrimiento del sensor.

## 2.3 SOFTWARE EMPLEADO

### i MATLAB

Para el procesado de los datos generados por los sensores se ha hecho uso de la herramienta MATLAB R2019a. Este entorno de desarrollo permite realizar operaciones con matrices de forma muy eficiente. Así mismo, todas las gráficas empleadas se han generado con este programa.

### ii SPECTRA SUITE

Software de la marca Ocean View que permite controlar la adquisición de datos de los espectrofotómetros y su posterior guardado.

## 2.4 MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje empleado en la adquisición de datos del sensor se caracteriza por poseer una fuente de luz (ver Figura 13 A), la cual genera un haz de luz que viaja a través de la fibra óptica, la zona sensora (ver Figura 13 B), donde se realizan cambios de tensión mediante una fuente de tensión o un generador de funciones (ver Figura 13 C), y la zona de adquisición de datos donde se observa el espectro alterado del sensor mediante un espectrómetro (ver Figura 13 D). Comparando el espectro de luz sin el sensor con el espectro de luz del sensor, puede observarse la absorción generada.



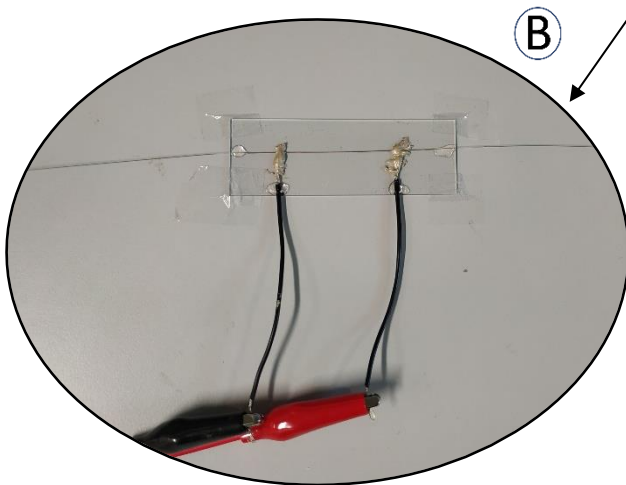
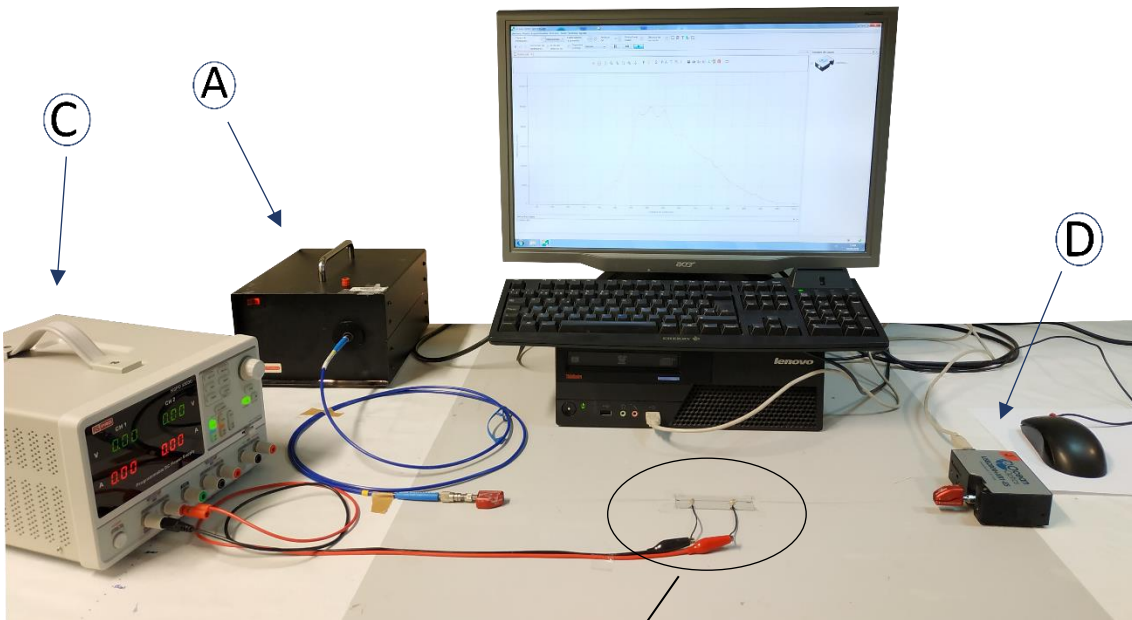
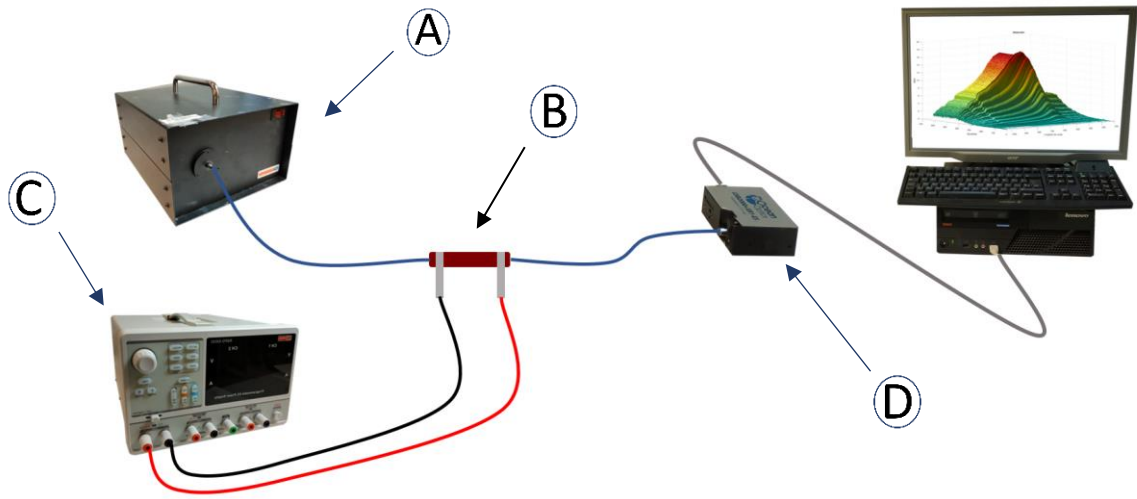


Figura 13. Montaje experimental: A) Fuente de luz. B) Sensor de fibra óptica. C) Fuente de tensión. D) Espectrómetro.

# CAPÍTULO 3 MÉTODO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

## 3.1 INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se va a exponer el proceso experimental llevado a cabo hasta el estudio final de los sensores. Para ello, siguiendo el esquema de la Figura 14, teniendo como objetivo principal la fabricación de un sensor de tensión eléctrica mediante fibra óptica, se investigan 3 materiales distintos: nanopartículas de plata, nanopartículas de oro y película delgada de oro. Cada uno de ellos realizado mediante un método de construcción diferente y obteniendo de esta manera un sensor distinto. Cada uno de ellos es ensayado en 3 medios distintos observando su respuesta óptica ante un potencial eléctrico en aire, agua y disolución salina. Este último medio tiene como objeto emular las condiciones que se encontrarían en el interior del líquido cefalorraquídeo, con lo que la idea de poder valorar una detección de señales eléctricas en el sistema nervioso.

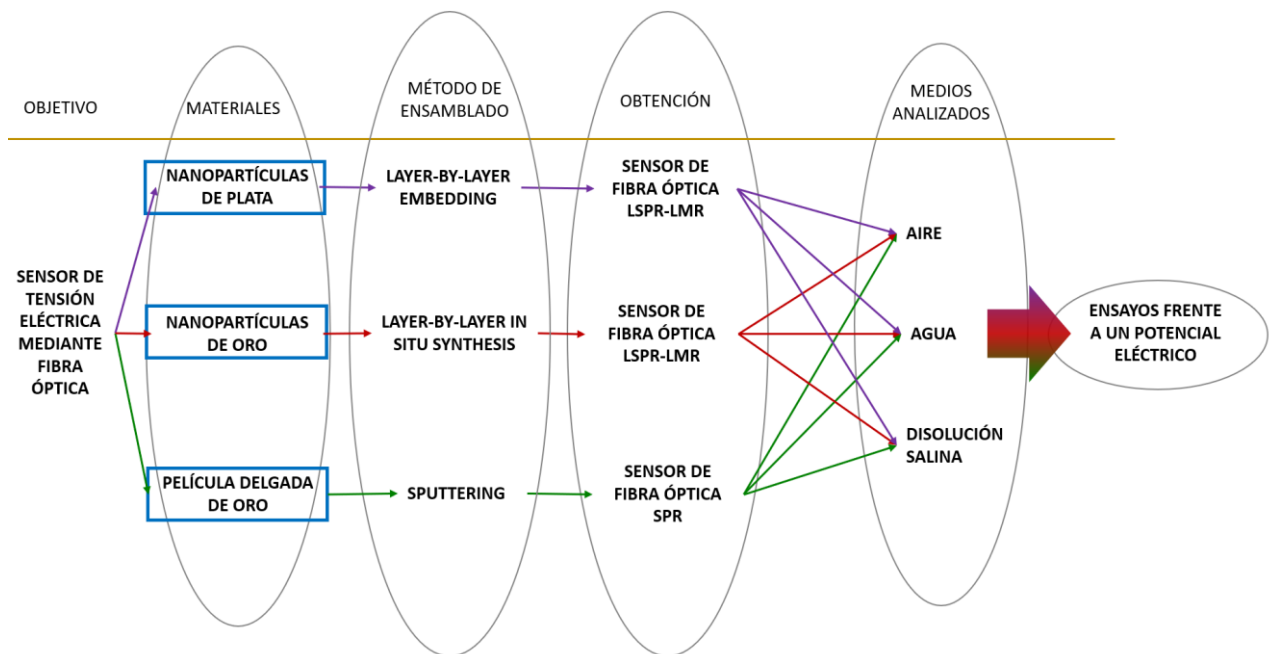


Figura 14. Esquema del procedimiento seguido a lo largo de esta sección.

A lo largo de este trabajo, se han reflejado los datos en absorción. Para ello, se ha hecho uso de la siguiente ecuación:

$$A(dB) = -10 \times \log_{10} \left( \frac{S - N}{R - N} \right)$$

- S: espectros ópticos obtenidos del adquisidor de datos.
- R: referencia o blanco del sensor.
- N: señal del sensor con la fuente de luz apagada.

## 3.2 APROXIMACIÓN 1: NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Se procede a realizar un sensor de fibra óptica recubierto de nanopartículas de plata. La plata es muy buena conductora y presenta picos de resonancia muy pronunciados además de ser muy sensible a cambios en el índice de refracción [27] y un excelente biocida que presenta poca toxicidad al ser humano.

Siguiendo el esquema de la Figura 15, se sintetizan las nanopartículas en vía húmeda, así como se observa el efecto que produce sobre las nanopartículas tanto el agente encapsulante como el agente reductor. Tras realizar el proceso de nanoensamblado, y la caracterización óptica y frecuencial de estos recubrimientos, se procede a depositar sobre fibra óptica y ensayar este sensor en tres medios distintos ante un potencial eléctrico.

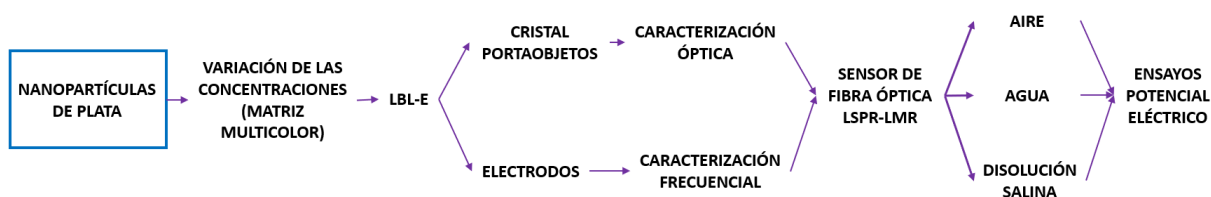


Figura 15. Esquema del procedimiento experimental de las nanopartículas de plata.

### 3.2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Se han empleado los polielectrolitos Poly (allylamine hydrochloride) (PAH) (Mw 15.000), Poly (acrylic acid, sodium salt) 35 wt% (PAA) (Mw 15.000), como agentes encapsulantes. El nitrato de plata como agente precursor y el dimethylamine borane complex (DMAB) como agente reductor de los iones de plata en nanopartículas de plata.

### 3.2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Las nanopartículas de plata se han realizado siguiendo el proceso de síntesis en vía húmeda [34].

#### a Agentes encapsulantes

Se realizan disoluciones de PAH y PAA con agua ultrapura desionizada, ambas de concentración 25 mM ajustando el pH a 9 y a 7 utilizando para ello un aparato de medición de pH para elementos catiónicos (PAH) y otro para elementos aniónicos (PAA). Para el ajuste de pH se emplea NaOH (subir el pH) o HNO<sub>3</sub> (bajar el pH). Las disoluciones se dejan agitando durante 2 horas.

#### b Agente precursor

Se realiza una disolución de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) de concentración 0,4 mM y sin ajustar el pH con agua ultrapura desionizada. Se deja toda la noche agitando. Cabe destacar que el nitrato de plata es fotosensible, por lo que, una vez realizadas las disoluciones, han sido recubiertas con papel de aluminio reduciendo al máximo su exposición con la luz.

c *Agente reductor*

Se realiza una disolución de DMAB de concentración 10 mM sin ajustar el pH con agua ultrapura desionizada y se deja agitando durante 3 horas.

### 3.2.3 CARACTERIZACION SEGÚN LAS CONCENTRACIONES DE LOS AGENTES ENCAPSULANTES Y EL AGENTE REDUCTOR. MATRIZ MULTICOLOR

Con el fin de caracterizar las nanopartículas de plata, se realiza una matriz con distintas concentraciones de agente encapsulante y agente reductor. Se realizan disoluciones de concentraciones 5 mM, 10 mM y 25 mM de PAA a pH 7 y 9 de 200 mL. De cada disolución, se sacan 5 muestras a las que se les añade concentraciones de 0,01 mM, 0,05 mM, 0,1 mM, 0,2 mM y 1 mM de DMAB. La Figura 16 muestra la matriz creada a partir de la variación en las concentraciones del agente encapsulante y reductor. Donde las filas corresponden a la concentración de PAA a un determinado pH y las columnas las concentraciones de DMAB. La matriz está dividida a su vez en dos columnas. La columna de la izquierda se corresponde con la disolución original y la columna de la derecha con las muestras diluidas en la proporción a 1:10 en agua ultrapura debido a la gran absorción que presentaban algunas muestras llegando a saturar el instrumento de medida.

Cabe destacar que los valores comprendidos entre 7 y 9 de pH son los apropiados para preservar el estado de agregación de las nanopartículas [35].

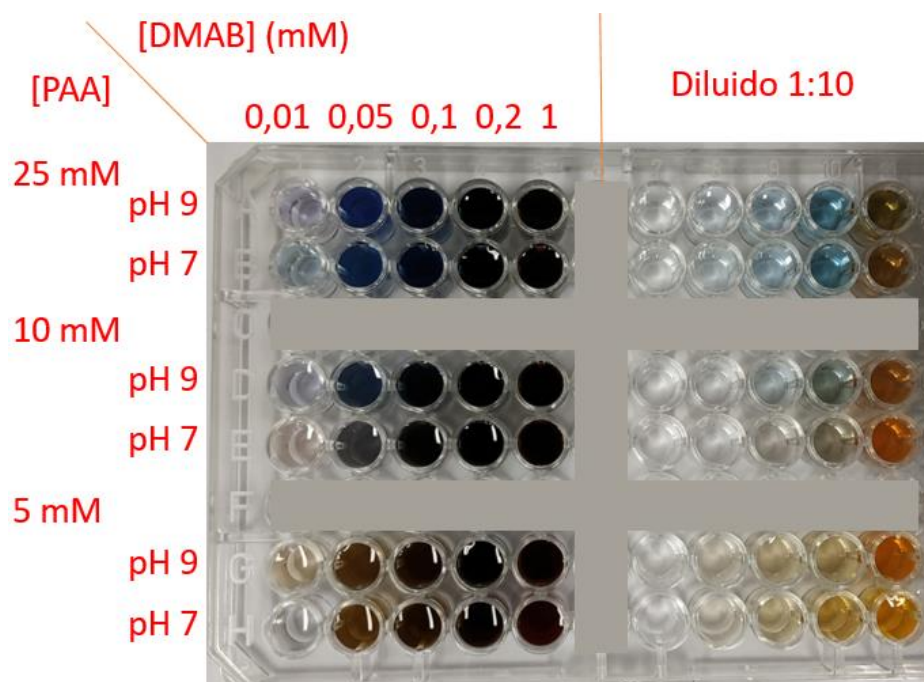


Figura 16. Matriz multicolor de nanopartículas de plata en función de las concentraciones del agente encapsulante (PAA) y el agente reductor (DMAB).

Se observa un cambio en la coloración hacia colores rojos conforme aumenta la concentración del agente reductor (DMAB) como se ve en la Figura 17 para una concentración de PAA de 25mM a pH 9. Espectralmente, este cambio se refleja en la Figura 18 donde se observa la absorción de las muestras en función de la longitud de onda. Tal y como se observa, al incrementar la

concentración del agente reductor (DMAB), aumenta la absorción de la muestra alrededor de 450 nm causando la tonalidad amarilla anteriormente observada.

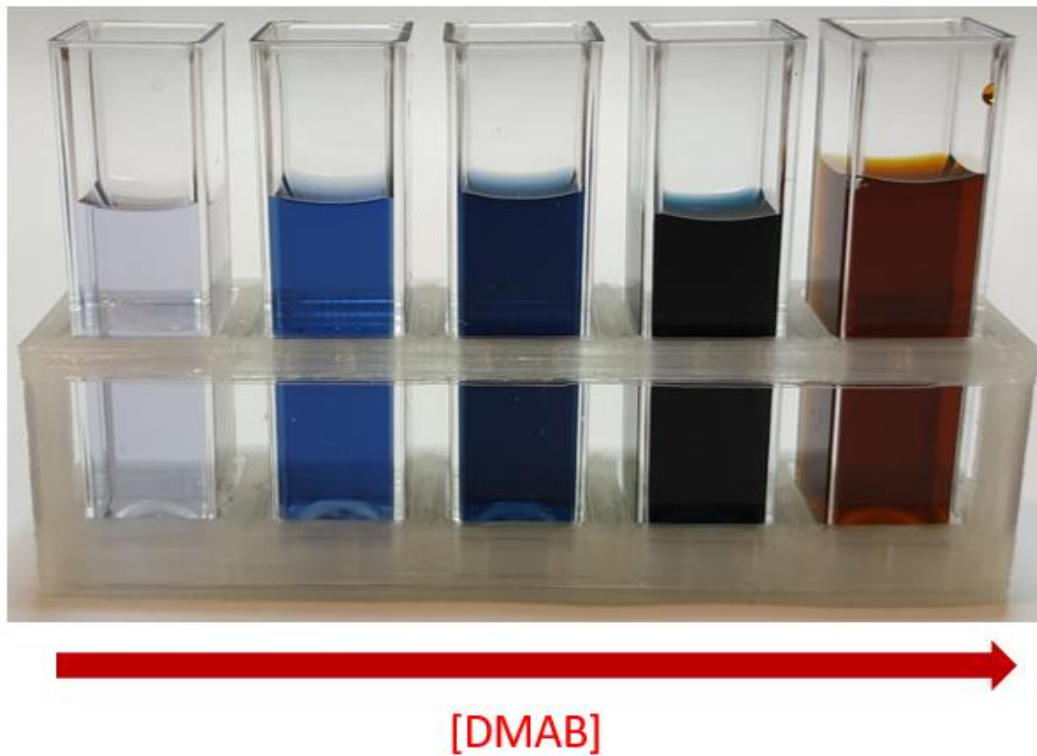


Figura 17. Variación en el color de las muestras de nanopartículas de plata para una concentración de PAA de 25 mM a pH 9 y concentraciones de DMAB de 0,01 mM, 0,05 mM, 0,1 mM 0,2 mM y 1 mM respectivamente.

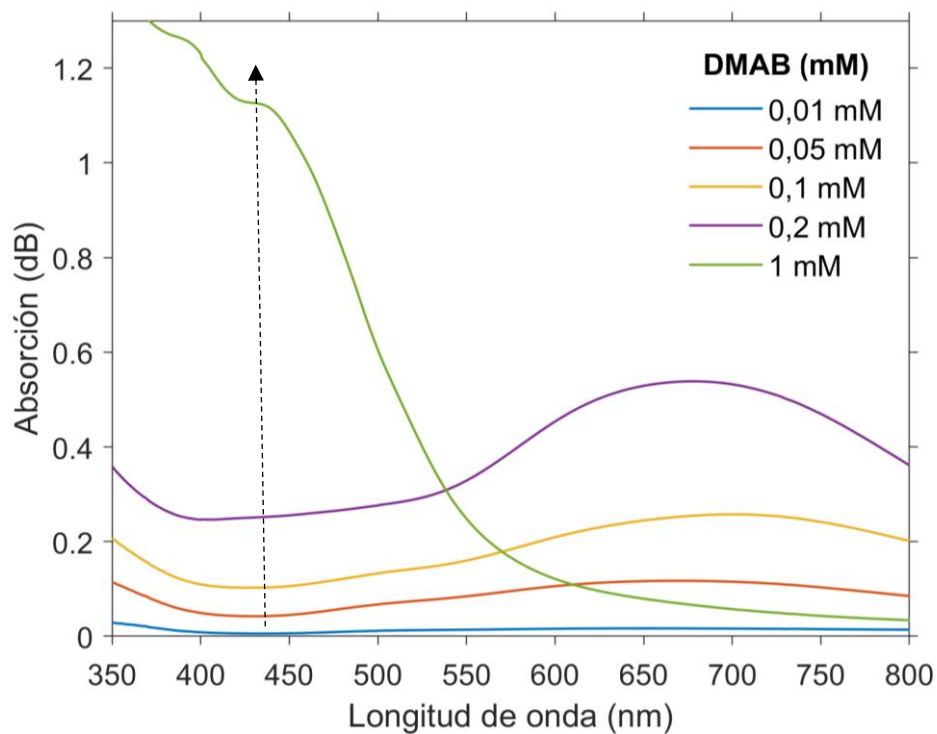


Figura 18. Representación de la absorbancia de las muestras de nanopartículas de plata para una concentración de 25 mM de PAA pH 9 y distintas concentraciones de DMAB.

De la misma forma, este cambio de la coloración hacia colores rojos se observa también al disminuir la concentración del agente encapsulante (PAA). Esto se puede ver en la Figura 19 para una misma concentración de 0.2 mM de DMAB. Así mismo, en la gráfica de la Figura 20 se observa la variación que produce en el espectro la concentración del agente encapsulante (PAA), disminuyendo la absorción en longitudes de onda en el rango de 650 nm y 750 nm y el incremento en la absorción en el rango de 400 nm y 550 nm para un pH 9. La Figura 21 muestra su efecto a pH 7.

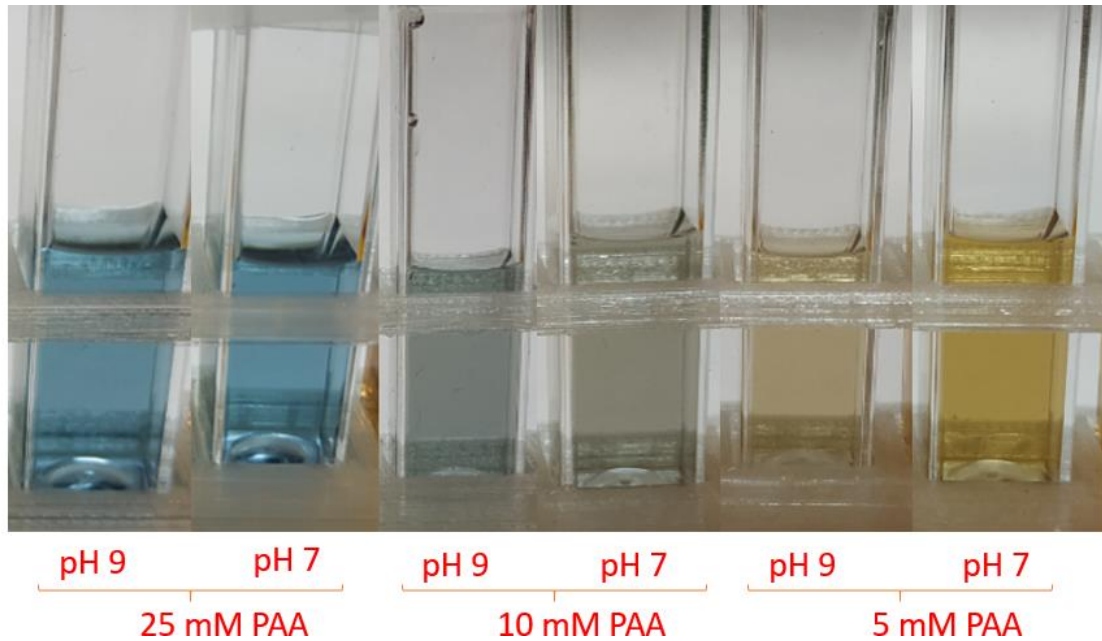


Figura 19. Variación en el color de las muestras de nanopartículas de plata para una concentración de 0.2 mM de DMAB y distintos pH de PAA.

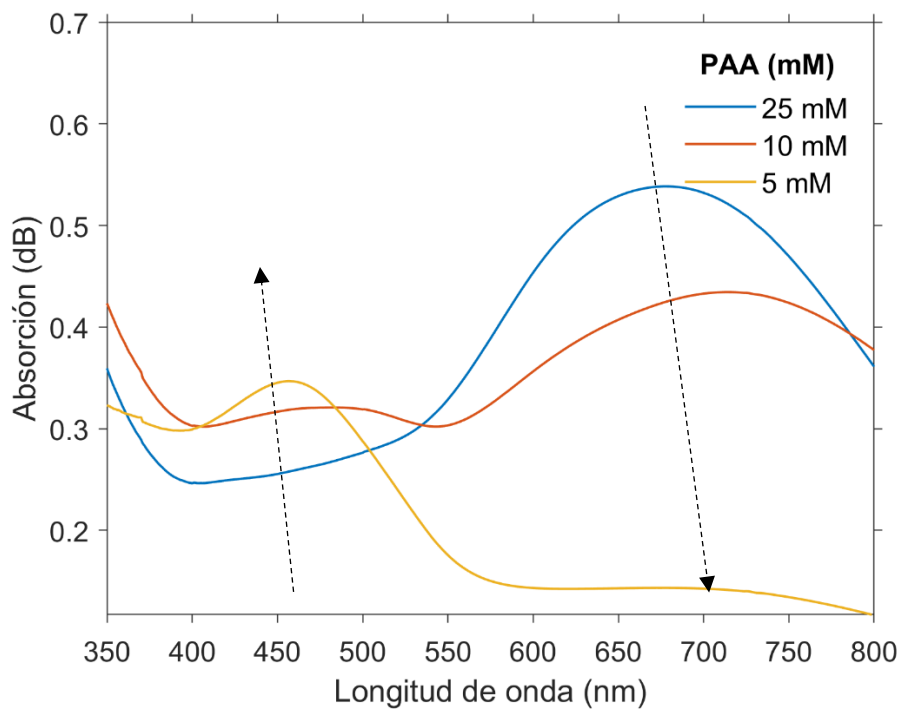


Figura 20. Efecto en la absorción producida por la variación de la concentración en las muestras de PAA a pH 9 para una misma concentración de 0.2 mM de DMAB.

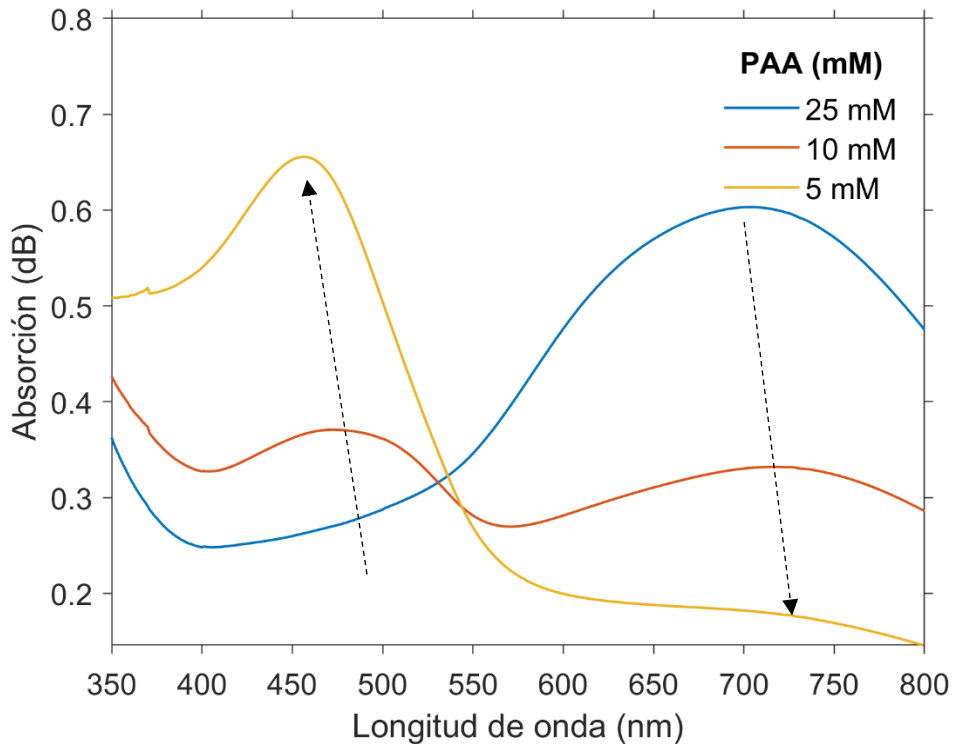


Figura 21. Efecto en la absorción producida por la variación de la concentración en las muestras de PAA a pH 7 para una misma concentración de 0.2 mM de DMAB.

Se ha podido observar la variación de los colores en la matriz conforme se cambian las concentraciones en el agente encapsulante y el agente reductor. Estas variaciones en el color son producidas debido al tamaño, la forma y el estado de agregación de las nanopartículas de plata [35]. Con el fin de poder caracterizar eléctricamente las nanopartículas de plata, se han escogido dos colores distintos dentro de la matriz lo que se correspondería con dos morfologías de nanopartículas de plata diferentes. Por un lado, el color azul intenso de concentración de 25 mM de PAA y 0.2 mM de DMAB correspondiéndose con una forma, en la nanopartícula de plata, alargada como se ve en la Figura 22 a). Por otro lado, el color naranja-rojizo de concentración de 5 mM de PAA y 1 mM de DMAB correspondiéndose con una forma esférica como se ve en la Figura 22 b). La Figura 23 muestra los colores escogidos.

De aquí en adelante se emplearán estas concentraciones para la síntesis de nanopartículas de plata.

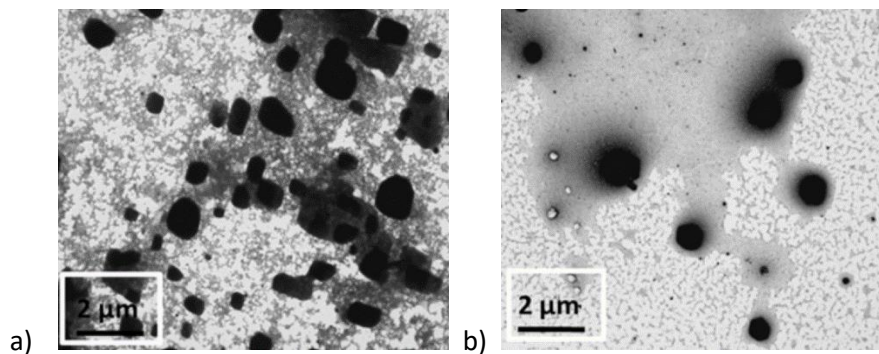


Figura 22. Imágenes microscópicas TEM de las nanopartículas de plata. a) Nanopartículas con forma cilíndrica. b) Nanopartículas con forma esférica. [35]

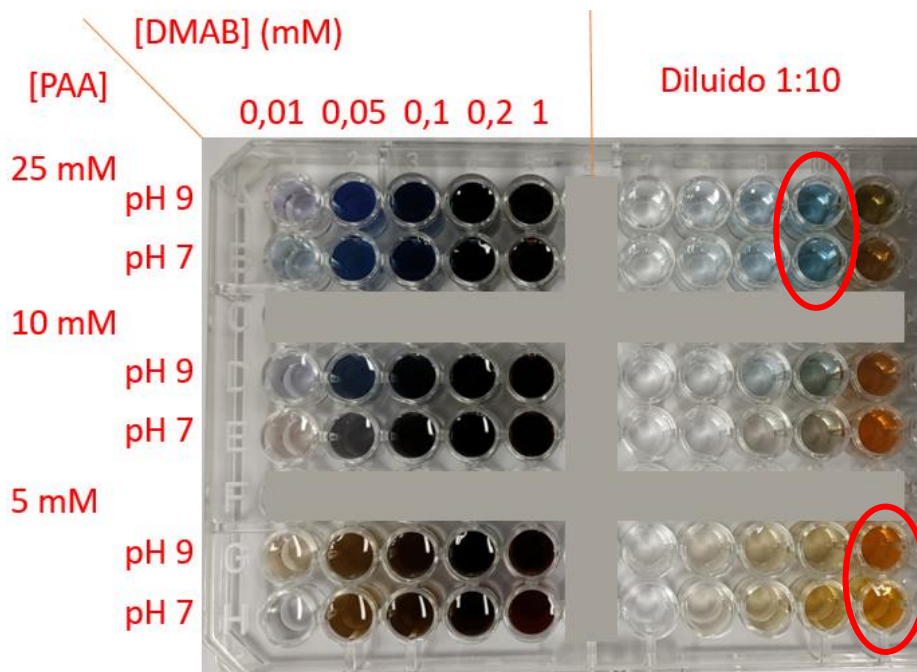


Figura 23. Colores escogidos rodeados en rojo.

### 3.2.4 FABRICACIÓN DE PELÍCULA MULTICAPA SOBRE CRISTAL PORTAOBJETOS Y ELECTRODOS

En la sección anterior, se describe el método seguido para la caracterización de las nanopartículas de plata en función del agente encapsulante y el agente reductor. En esta sección, se procede a incorporar estas nanopartículas sobre cristales portaobjetos mediante la técnica de deposición Layer-by-Layer Embedding formando finas capas. Para ello se toma de la matriz realizada anteriormente las muestras con una concentración de PAA 25 mM y 0,2 mM de DMAB a pH 9 y 7 y las muestras de PAA 5 mM y 1 mM de DMAB a pH 9 y 7. Correspondientes a las muestras azules y naranjas respectivamente.

#### i TÉCNICA DE DEPOSICIÓN LAYER-BY-LAYER EMBEDDING

Partiendo de las disoluciones realizadas en la sección anterior (PAA - AgNPs) y PAH, se realiza en primer lugar un ataque químico con la máquina de plasma con el fin de que la superficie del material en el que se va a depositar (cristal portaobjetos y electrodos) se limpie y se cargue negativamente volviéndose altamente hidrofílica. Posteriormente se realiza una inmersión en PAH durante un determinado tiempo para después ser aclarado en agua durante 1 minuto. Seguidamente se realiza otra inmersión en las disoluciones realizadas en la sección anterior de PAA - AgNPs para posteriormente ser aclaradas en agua ultrapura durante 1 minuto. A este proceso (PAH + H<sub>2</sub>O + PAA - AgNPs + H<sub>2</sub>O) se le denomina bicapa. La Figura 24 muestra el montaje realizado en el Robot 2D que automatiza el proceso LbL-E.





Figura 24. Representación de la técnica de deposición Layer-by-Layer.

## ii CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se realizan dos construcciones LbL-E con distinto número de bicapas y distinto tiempo de inmersión. Ambas construcciones con las concentraciones descritas anteriormente.

- 20 bicapas PAH/PAA+AgNPs de 5 minutos de inmersión por disolución.
- 80 bicapas PAH/PAA+AgNPs de 2 minutos de inmersión por disolución.

Cabe destacar que la primera bicapa se realiza de 15 minutos de inmersión por cada disolución con el fin de mejorar la construcción posterior. En ambas construcciones, el aclarado se realiza sumergiendo 10 veces las muestras en agua ultrapura.

La Figura 25 muestra el color tras la construcción de 20 bicapas mediante la técnica LbL-E tanto de los cristales portaobjetos como de los electrodos. De igual forma, la Figura 26 muestra el espectro de absorción de las muestras de la Figura 25. No se ha incluido la muestra correspondiente a 5 mM y pH 7, dado que mostraba saturación en el espectrómetro.

La Figura 27 muestra el color final de las muestras tras 80 bicapas. La Figura 28 únicamente muestra el espectro de absorción de las construcciones realizadas de 25 mM dado que las realizadas de 5 mM de concentración de los agentes encapsulantes mostraban saturación.

Comparando la Figura 26 y Figura 28, se observa como al incrementar el número de bicapas, aumenta de igual manera la absorción llegando incluso a saturar el instrumento de medida como es el caso para una concentración de 5 mM de PAH/PAA y 80 bicapas.

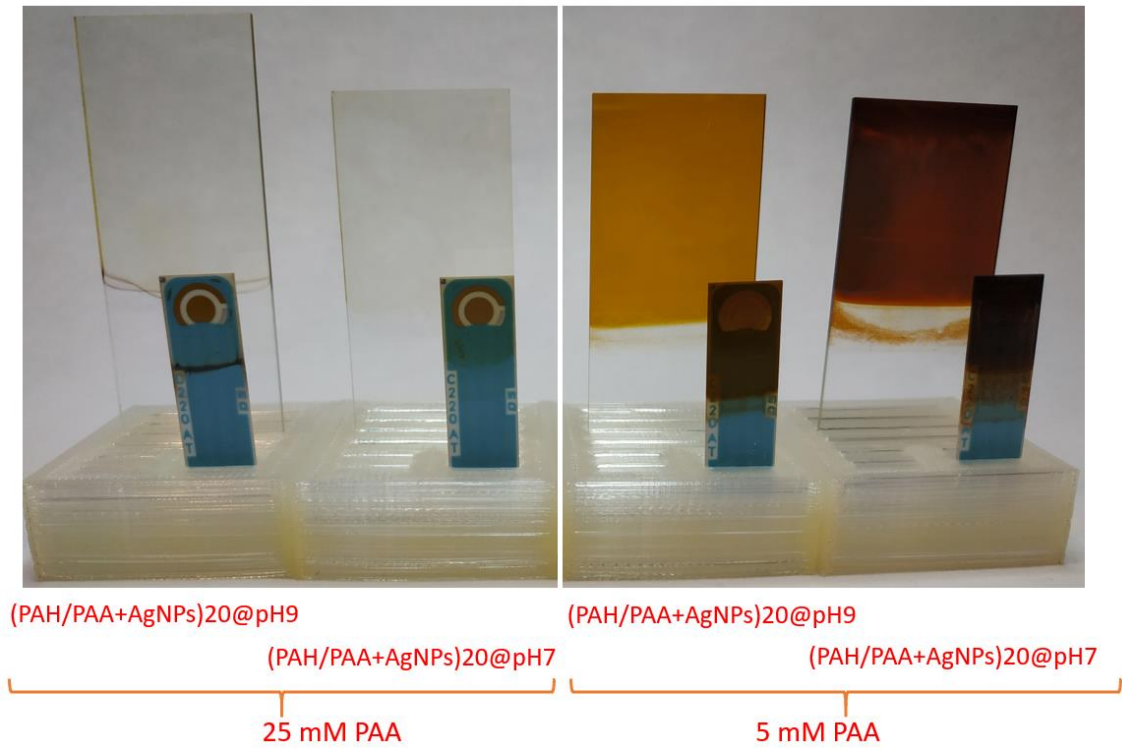


Figura 25. Variación en el color de las muestras en función de las concentraciones y pH del agente encapsulante en 20 bicapas.

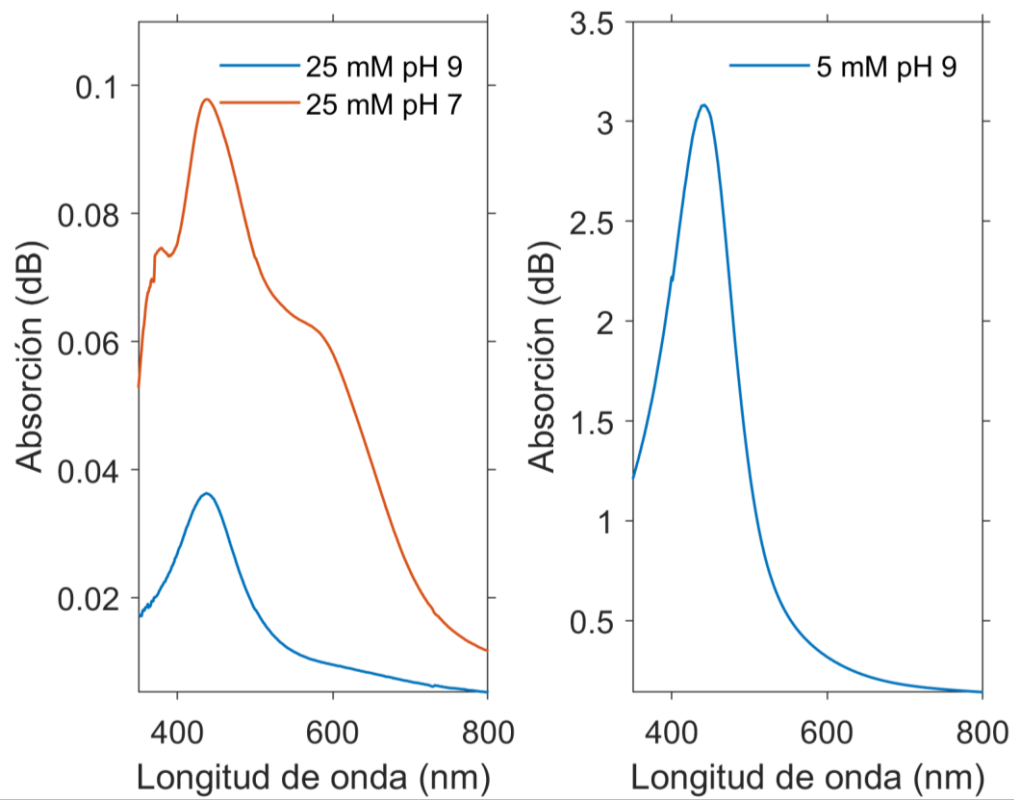


Figura 26. Espectro de absorción de los recubrimientos de nanopartículas de plata para 20 bicapas.

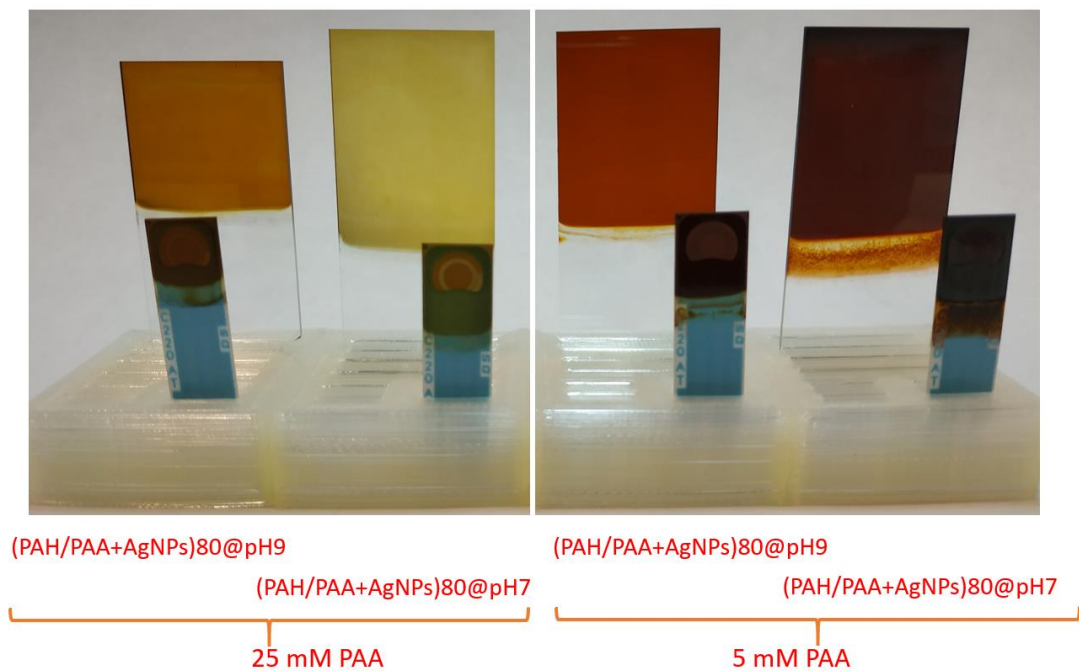


Figura 27. Variación en el color de las muestras en función de las concentraciones y pH del agente encapsulante en 80 bicapas.

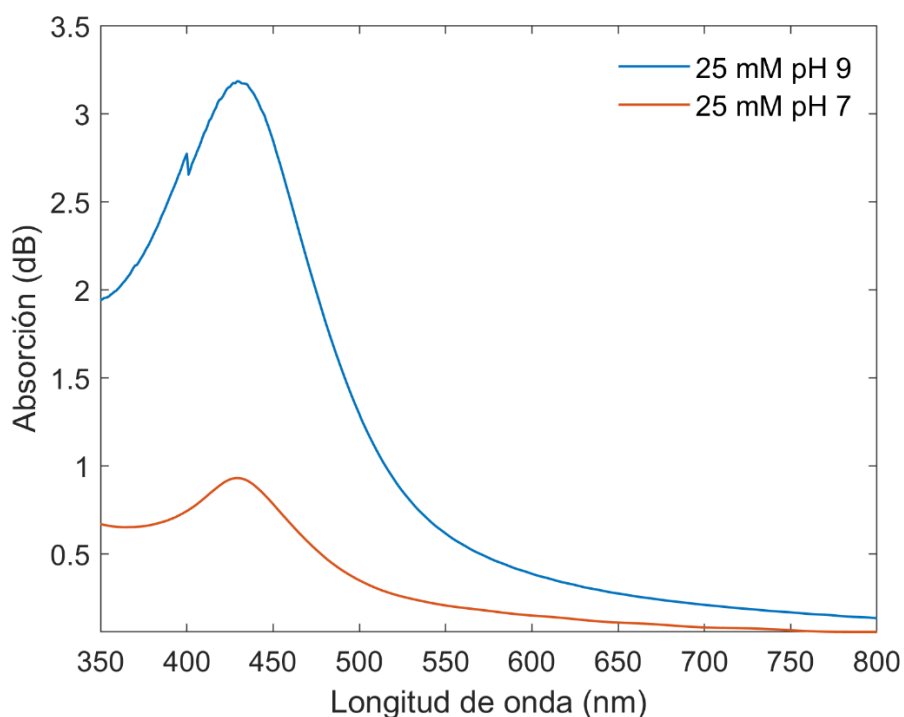
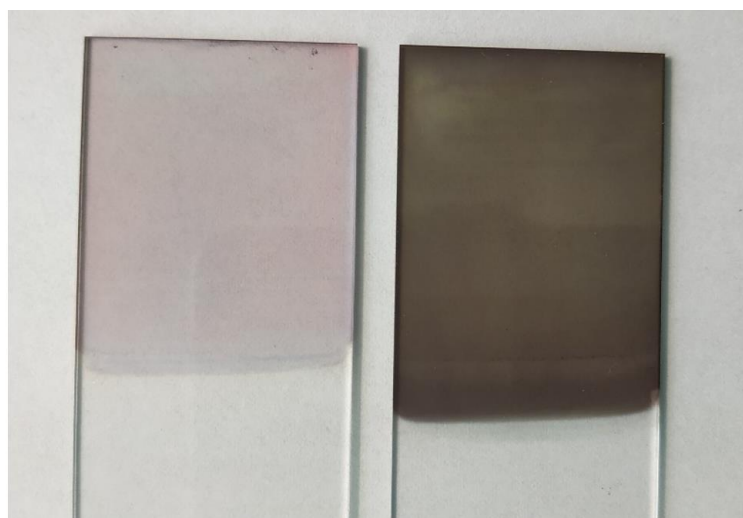


Figura 28. Espectro de absorción de los recubrimientos de nanopartículas de plata para 80 bicapas.

Cabe destacar que el color en la disolución elegida de la Figura 17 no se corresponde con el segundo color en la Figura 25. Comparando los colores de las disoluciones realizadas en la sección 3.2.3 con los de esta sección, se observa un notable cambio, sobre todo para el caso de 25 mM de PAA y 0.2 mM de DMAB en las que las disoluciones presentan un tono azulado, cuarta muestra de la Figura 17, frente a las observadas en la Figura 25 donde presentan un tono

amarillento. Con el paso de los meses esta tonalidad amarillenta se ha vuelto azulada como se ve en la Figura 29.



(PAH/PAA+AgNPs)20@pH7 (PAH/PAA+AgNPs)80@pH7

*Figura 29. Estado de la muestra 25 mM de PAA a pH 7 y 0.2 mM de DMAB después de 6 meses. La muestra de la izquierda se corresponde con 20 bicapas y la muestra de la derecha con 80 bicapas.*

Este fenómeno observado en la Figura 29, es conocido como “blue silver” en el que se forman agregados en las nanopartículas de plata presentando un color azulado, lo que indica una agregación longitudinal de las nanopartículas [36].

Una vez que se han completado los primeros ensayos acerca de la fabricación de los recubrimientos y se ha realizado una selección de los recubrimientos que se ensayarán, se presentarán en las siguientes secciones las diferentes pruebas que se realizaron. En primer lugar, se presentará un estudio de espectrometría de impedancia con el objetivo de analizar posibles picos de interés en frecuencias eléctricas. La presencia de estos picos nos ayudará a saber si existen rangos de frecuencias de señal a los que pueden funcionar estos recubrimientos.

### iii ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA

Tal y como se ha comentado, la primera técnica de caracterización empleada para ensayar los recubrimientos seleccionados ha sido la espectrometría de impedancia. Esta técnica puede ser útil para caracterizar la respuesta en frecuencia de un medio material ante cambios en los campos eléctricos. Esto es de gran ayuda porque puede permitir identificar si existen frecuencias a la que el material presente una resonancia eléctrica debida a la interacción de los campos eléctricos incidentes con las nanopartículas metálicas presentes en el recubrimiento.

#### a Medida en continua

Las medidas resistivas se realizaron empleando el equipo Keithley con una señal en continua de 40 V observando la conducción producida en los electrodos. No se obtuvo conductividad alguna en ninguna de las muestras de nanopartículas de plata salvo para la realizada con una concentración de 25 mM de PAA, pH9 y 80 bicapas obteniendo 7 nA.

## b Respuesta frecuencial

Las medidas de espectroscopia de impedancia se realizaron empleando el equipo Keysight con una señal sinusoidal de 1 V RMS que varía de 20 Hz a 120 MHz. Se analizaron tanto los recubrimientos sobre cristales portaobjetos como sobre electrodos al que se le incorporaron dos puntas de cocodrilo para realizar el contacto de los electrodos. La Figura 30 muestra el comportamiento de los recubrimientos sobre los electrodos.

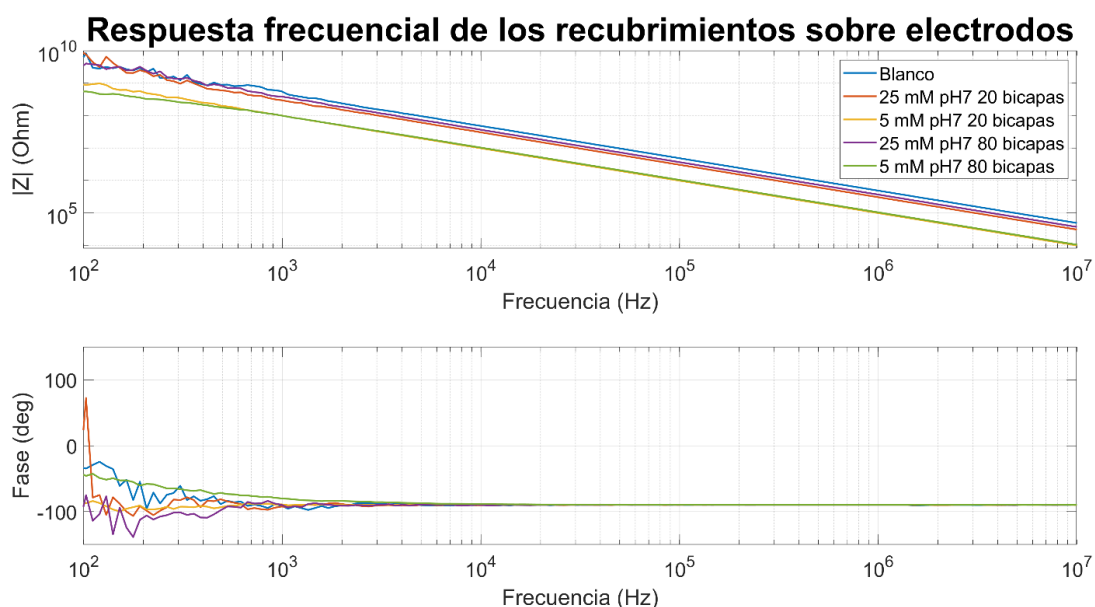


Figura 30. Respuesta frecuencial de los recubrimientos de nanopartículas de plata sobre electrodos.

Con estas medidas se esperaba encontrar un pico resonante a una determinada frecuencia que hiciera indicar al sensor una mejora en la sensibilidad a esa frecuencia. Sin embargo, se observa que los recubrimientos poseen un comportamiento capacitivo mostrando que estos recubrimientos se comportan como un dieléctrico.

El hecho de haber podido encontrar un pico resonante a una cierta frecuencia, hubiera podido indicar una oscilación colectiva de las nanopartículas de plata dando una idea sobre que frecuencias eléctricas se pueden trabajar con el sensor.

Sin embargo, a pesar de no encontrar las medidas esperadas, se prosigue con la experimentación dado que es la respuesta óptica ante una diferencia de potencial el interés de este proyecto. Es por ello por lo que se procede a realizar la construcción sobre fibra óptica.

### 3.2.5 FABRICACIÓN DE PELÍCULA MULTICAPA SOBRE FIBRA ÓPTICA

El objetivo de esta sección es caracterizar las construcciones sobre fibra óptica con el fin de obtener las bandas resonantes LSPR y LMR por separado. La banda LSPR se caracteriza por mantenerse estable en longitud de onda mientras que la banda LMR presenta mayores desplazamientos en longitud de onda ante variaciones en el espesor e índice de refracción de la construcción [37].

Siguiendo el mismo procedimiento que en la sección 3.2.4i, se procede a realizar la misma técnica de construcción LbL-E sobre fibra óptica. Para ello se parte de una fibra multimodo de 200  $\mu\text{m}$  de núcleo a la que se le ha quitado 2 cm de cladding dejando el núcleo al descubierto.

El ataque químico se realiza sumergiendo la fibra óptica en KOH 1 M durante 30 minutos cargando su superficie con grupos  $\text{OH}^-$ . Tras aclararla durante otros 30 minutos, se procede a realizar inmersiones alternativamente en las disoluciones de PAH y PAA – AgNPs.

La Figura 31 y la Figura 32 muestran la absorción producida empleando para la realización de las construcciones las siguientes concentraciones en las disoluciones:

- 5 mM PAH a pH 7
- 5 mM PAA a pH 7 + 0.4 mM  $\text{AgNO}_3$  + 1 mM DMAB

Estas concentraciones, se corresponden con el recubrimiento  $(\text{PAH/PAA+AgNPs})_{80}$ @pH7–5mM de la Figura 27. En vista de los resultados obtenidos en la sección 3.2.4iiib, en la que se ha visto el carácter dieléctrico de los recubrimientos, se ha escogido este recubrimiento ya que de entre todos los realizados, es el que resulta más “metálico” visualmente con lo que se cree que es con el que mejores resultados podrían obtenerse.

A lo largo de la construcción, se estuvo constantemente monitorizando con el fin de obtener por separado las bandas LSPR y LMR. La construcción de este sensor se finalizó en la décima bicapa. La Figura 31 y la Figura 32 muestran la evolución de ambas bandas tomando las medidas en agua y en aire respectivamente conforme se incrementa el número de bicapas. La referencia se ha tomado estando la fibra desnuda sin cladding tras el ataque químico de KOH.

Observando la Figura 31, se ve como se produce un desplazamiento en la banda de absorción LMR. Es por ello, que se emplean estas concentraciones (5 mM de PAA y 1 mM DMAB) en la construcción final del sensor.

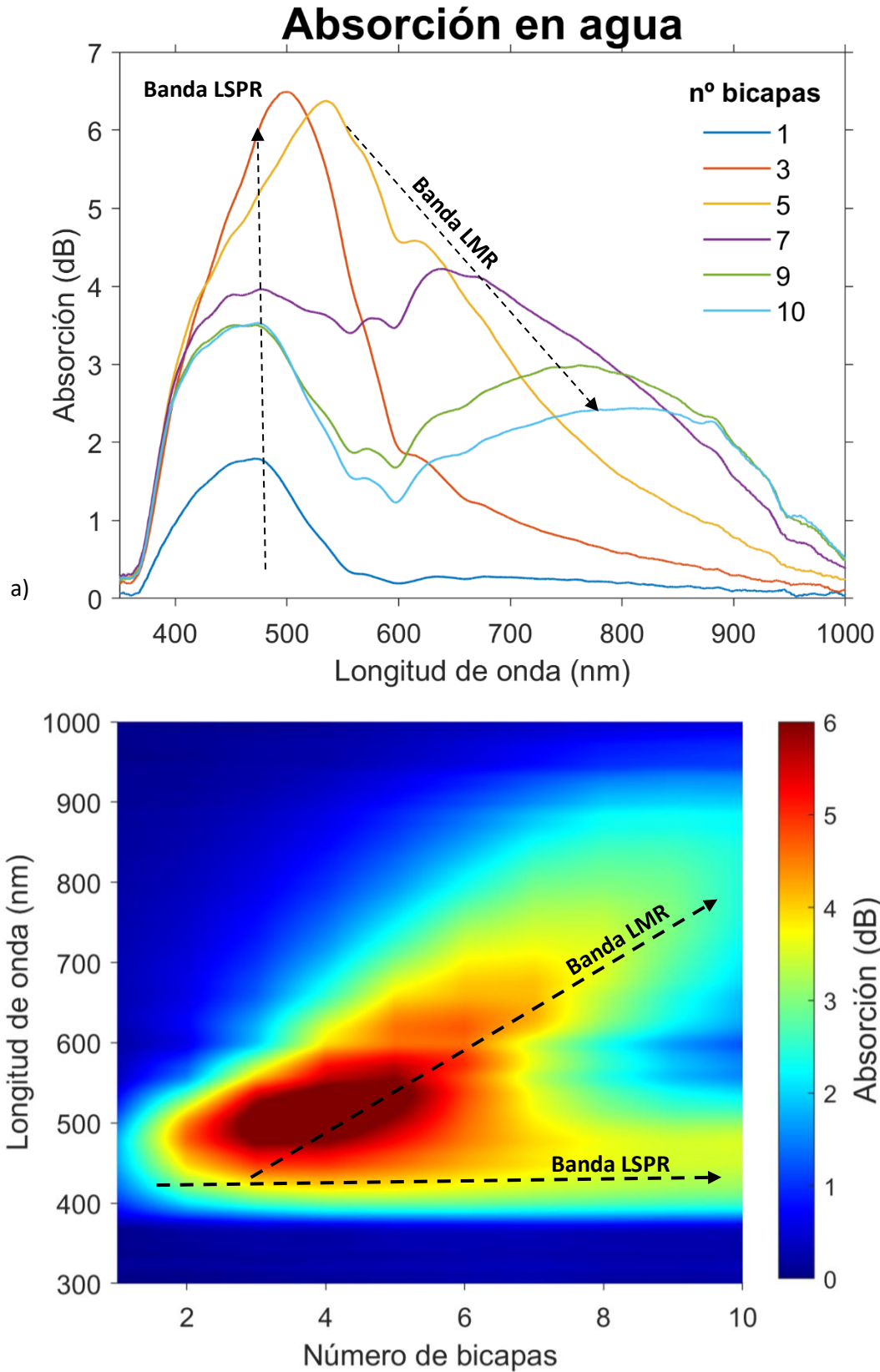


Figura 31. Variación de la absorción del recubrimiento en función del número de bicapas estando el sensor en agua ultrapura. a) Evolución espectral. b) Evolución de las bandas de resonancia.

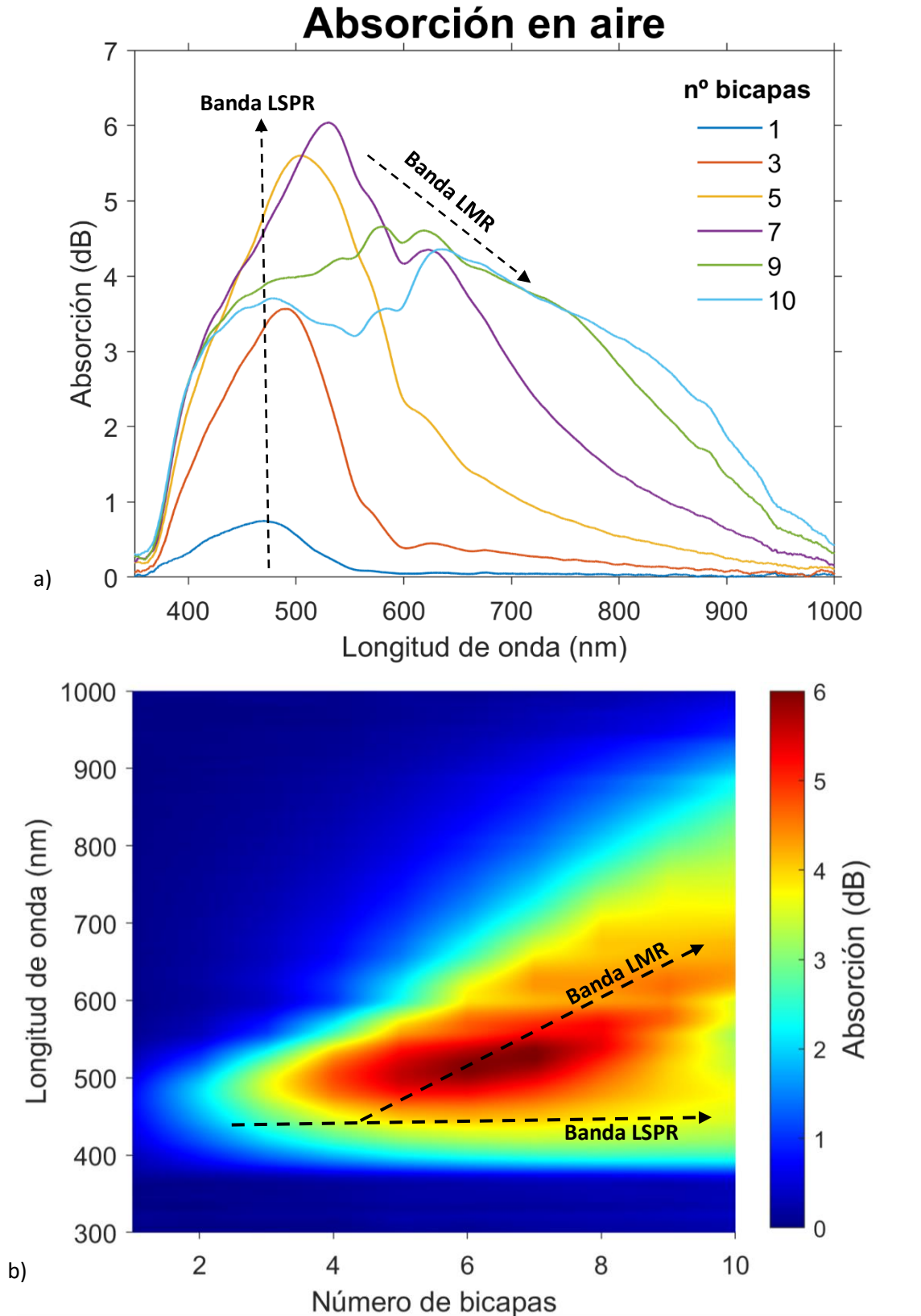


Figura 32. Variación en la absorción del recubrimiento en función del número de bicapas. Medidas tomadas en aire. a) Evolución espectral. b) Evolución de las bandas de resonancia.



### 3.2.6 RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA FRENTE A CAMBIOS DE TENSIÓN

Empleando la construcción fabricada anteriormente, se procede a ensayar el sensor ante variaciones en la diferencia de potencial siguiendo el montaje experimental de la Figura 13.

Composición final del sensor:

- 5 mM PAH a pH 7
- 5 mM PAA a pH 7 + 0.4 mM AgNO<sub>3</sub> + 1 mM DMAB
- 10 bicapas

Con el fin de realizar los ensayos a tensión, se realizan unas metalizaciones en la fibra óptica depositando oro en los extremos del recubrimiento mediante Sputtering y la conexión eléctrica entre la fibra y los cables eléctricos se realiza mediante una soldadura epoxi de plata.

i AIRE

Se le somete al sensor realizado anteriormente, estando seco, a una señal cuadrada de 20 V de tensión de pico y 1 minuto de período tal y como se observa en la Figura 33.

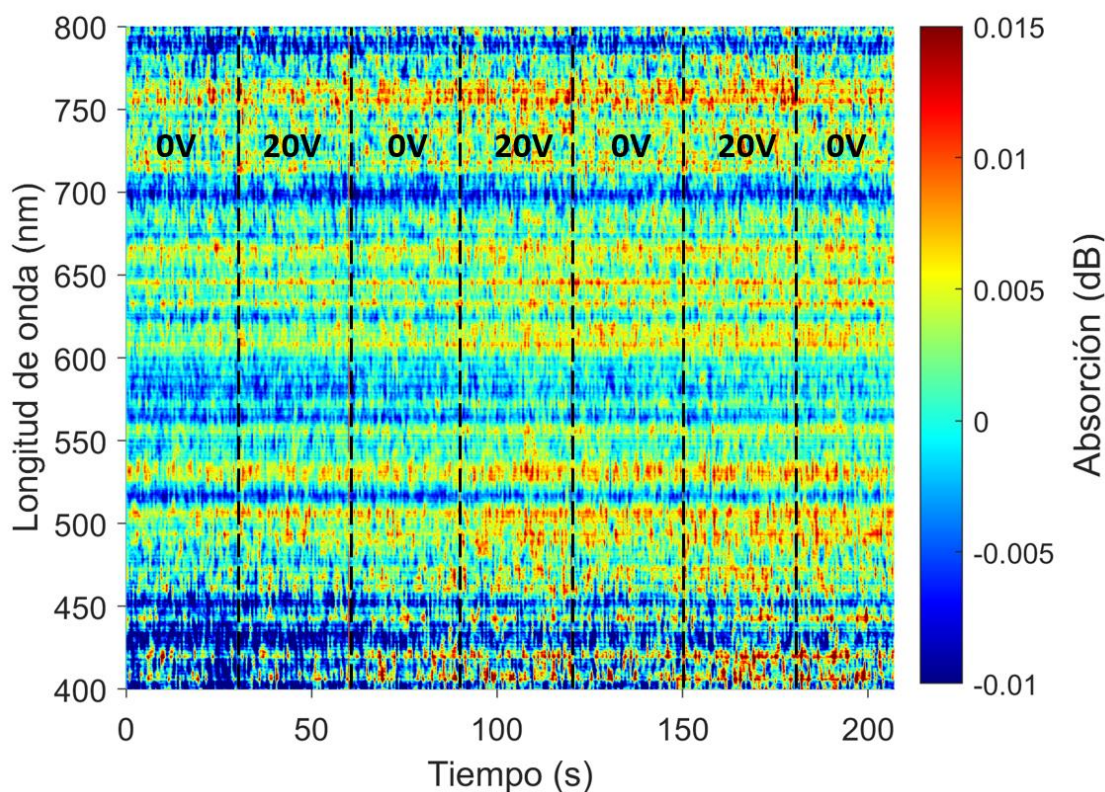


Figura 33. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor a una variación de tensión de 20 V y 1 minuto de período en aire.

La Figura 33 muestra la evolución del espectro en absorción, en decibelios, del sensor al aire al cabo del tiempo. Para el cálculo de la absorción, se ha tomado como referencia el sensor sin tensión. De esta manera, cualquier cambio producido en la diferencia de potencial en las inmediaciones del sensor, se debería mostrar como un aumento o una disminución en el

espectro de absorción. Sin embargo, la Figura 33 muestra un espectro que se mantiene plano con el tiempo, observándose ruido debido probablemente al fondo de escala del sensor.

Dado que no se muestra sensibilidad alguna encontrándose el sensor en aire, se procede a ensayar el sensor sumergido en agua ultrapura tal y como se ve en la siguiente sección.

## ii AGUA

Se sumerge al sensor en agua ultrapura desionizada y se le realizan pulsos de tensión de 20 V de pico y 1 minuto de período.

La Figura 34 muestra, al igual que el caso anterior, la evolución del espectro en absorción, en decibelios, del sensor en agua ultrapura al cabo del tiempo. Para el cálculo de la absorción, se ha tomado como referencia el sensor sin tensión.

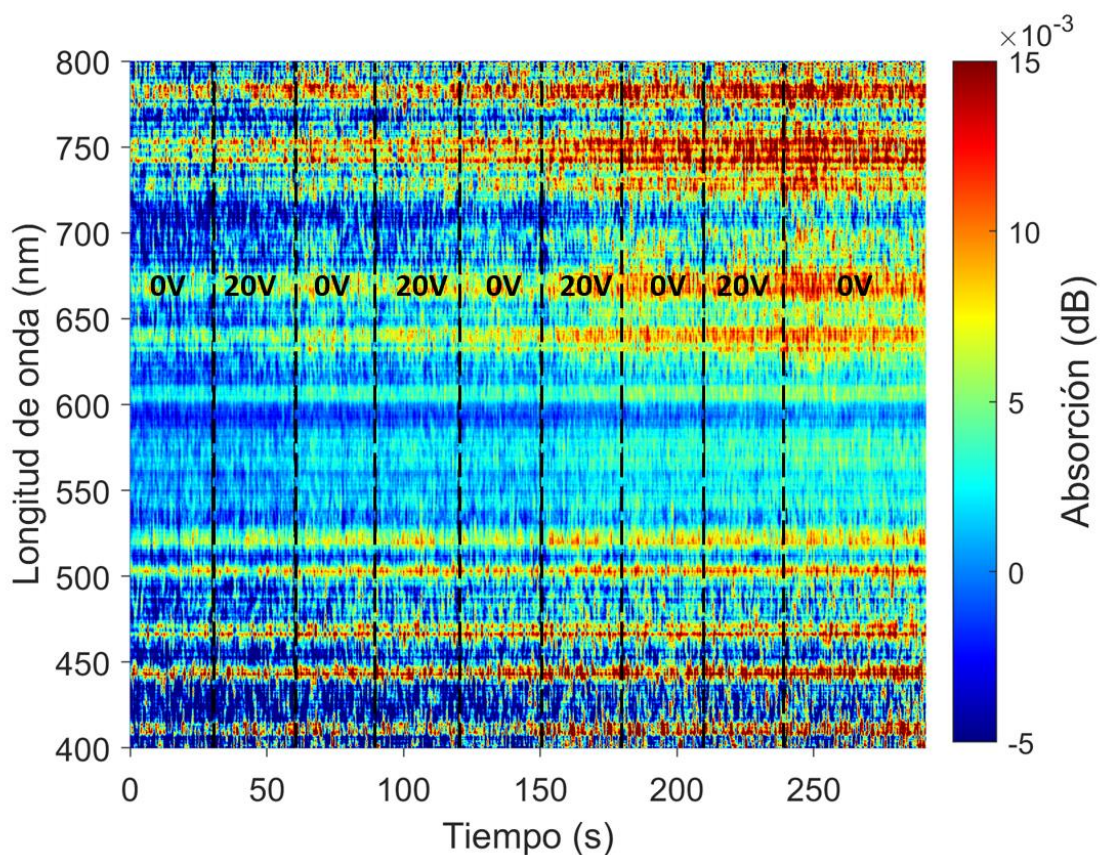


Figura 34. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor a una variación de tensión de 20 V y 1 minuto de período en agua ultrapura desionizada.

Al igual que en aire, se aprecia en la Figura 34 un espectro plano con el paso del tiempo a pesar de estar el sensor sometido a variaciones de tensión de 20 V. Por lo que este sensor realizado no se muestra sensible a la tensión en agua ultrapura.

Finalmente, dado que el sensor se muestra inmune a variaciones en la tensión en aire y en agua ultrapura, se procede a ensayarlo en una disolución salina de concentración 147 mM de NaCl, propuesto por Aginaga-Etxamendi et al. [16], dado que obtuvo una mejoría en cuanto a la

sensibilidad del sensor. Además, este medio emula las condiciones dadas en el líquido cefalorraquídeo con la consiguiente aplicación biológica.

### iii DISOLUCIÓN SALINA

Se sumerge al sensor en una disolución de concentración 147 mM de NaCl y se le somete a una señal cuadrada de 1 V y 2 minutos de período. En la Figura 35, al igual que en los casos anteriores, no se aprecia relación entre la tensión y la respuesta óptica del sensor. Sin embargo, se observa un pico de absorción en torno a 715 nm. Además, se observó que este incremento en la absorción seguía aumentando a pesar de detener los escalones de tensión. La referencia se ha tomado estando el sensor sin tensión.

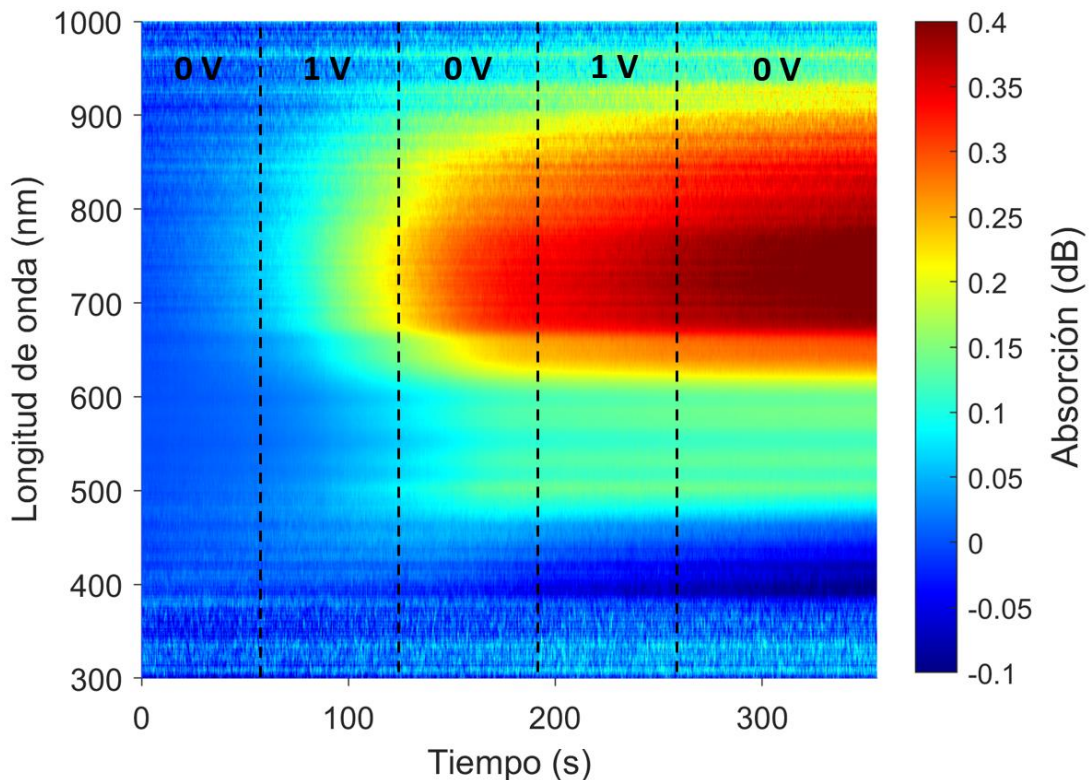


Figura 35. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor a una variación de tensión de 1 V y 2 minutos de período en disolución salina.

La Figura 35, muestra, al igual que en los casos anteriores, la evolución del espectro en absorción en decibelios del sensor en disolución salina, al cabo del tiempo. Para el cálculo de la absorción, se ha tomado como referencia el sensor sin tensión.

Al contrario que en los casos anteriores, se observa un cambio notable en el espectro en torno a 715 nm. Sin embargo, este cambio es continuo y creciente, contrario a lo que cabría esperar debido variaciones en la tensión entre 0 y 1 V con forma de onda cuadrada. Es posible que este efecto sea debido una degradación del recubrimiento. Además, se observó un cambio en el color de las soldaduras de plata que hacen de conexión entre la fibra óptica y los cables eléctricos. Este cambio se ha mantenido con el tiempo siendo no reversible. Otra posible causa es que no se haya esperado el tiempo suficiente para dejar estabilizar el sensor una vez que se ha vertido la disolución salina.

### 3.2.7 CONCLUSIONES

A lo largo de esta sección se ha descrito el procedimiento seguido para la síntesis y caracterización de nanopartículas de plata para posteriormente ser empleado en la realización de un sensor de nanopartículas de plata.

Variando las concentraciones del agente encapsulante y del agente reductor, se ha podido caracterizar mediante una matriz la influencia de ambos reactivos en la síntesis de las nanopartículas de plata observando diferencias en el espectro de absorción de estas. Entre las 30 muestras, se han elegido 4 de diferente coloración y se han realizado construcciones de distinto número de bicapas sobre cristales portaobjetos mediante la técnica de deposición LbL-E observando un cambio en la absorción en función del número de bicapas y de las concentraciones y se han realizado medidas de las muestras con el analizador de impedancias encontrando una respuesta capacitiva. Tras ello, se ha empleado la muestra de concentración 5 mM y pH 7 para la deposición en fibra óptica obteniendo las bandas de absorción LSPR y LMR por separado.

Finalmente, se expone al sensor a variaciones de tensión en tres medios distintos: aire, agua ultrapura y disolución salina. Sin embargo, en ninguna de las tres situaciones se observa una relación entre la diferencia de potencial y la respuesta óptica del sensor siendo el objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado la obtención de un sensor sensible a la diferencia de potencial. Cabe mencionar que se testeó de igual manera el sensor de concentración 25 mM PAA y 0,2 mM DMAB sin obtener igualmente respuesta alguna.

La plata, a pesar de presentar SPRs más sensibles y más agudos que otros materiales, presenta poca estabilidad a largo plazo [21]. Es por ello, que se han elaborado métodos con el fin de proteger contra la oxidación las películas de plata [38],[39]. Una hipótesis frente a la no sensibilidad del sensor realizado de nanopartículas de plata frente a variaciones en el potencial podría venir por este camino. Por lo tanto, este proyecto va a encaminarse hacia un material más estable, como es el oro. Y un aumento en el número de nanopartículas presentes en el recubrimiento con el fin de incrementar la conductividad.

### 3.3 APROXIMACIÓN 2: NANOPARTÍCULAS DE ORO

En la sección anterior 3.2, se plantea un sensor para detectar ópticamente campos eléctricos mediante nanopartículas de plata. Tras comprobar experimentalmente la insensibilidad óptica de las nanopartículas de plata frente a cambios de tensión, se procede a realizar un nuevo sensor, de nanopartículas de oro mediante el método de deposición LbL-ISS siguiendo el esquema mostrado en la Figura 36. La razón primordial de ello es que el oro es uno de los materiales conductivos más usados dada su alta resistencia a la corrosión siendo un material estable óptica y químicamente. Además, es un material biocompatible, lo que permitiría ser empleado en aplicaciones médicas [18].

Dado que se persigue una mejora en cuanto a la conductividad del recubrimiento, se plantea el método de deposición *In Situ Synthesis* (ISS) con el fin de incrementar el número de nanopartículas presentes en él. Además, se ha visto en diferentes trabajos previos realizados por el grupo de investigación que esto puede resultar de esta manera, incrementando el número de nanopartículas presentes en el recubrimiento mediante el método de fabricación ISS con respecto al método LbL-E [32].



Figura 36. Esquema del procedimiento experimental en las nanopartículas de oro.

#### 3.3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Se han empleado los polielectrolitos Poly (allylamine hydrochloride) (PAH) (Mw 15.000), Poly (acrylic acid, sodium salt) (PAA) 35 wt% (Mw 15.000), como agentes encapsulantes. El ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) como agente precursor y el dimethylamine borane complex (DMAB) como agente reductor. Hidróxido de potasio (1 M). El ajuste de pH se realizó mediante la adición de pequeñas cantidades de NaOH o  $\text{HNO}_3$ . Para la realización de las disoluciones se ha empleado agua ultrapura desionizada (18 M $\Omega$ ).

#### 3.3.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

i Preparación de los reactivos

a *Agentes encapsulantes*

Se realizan disoluciones de PAH y PAA con agua ultrapura desionizada, ambas de concentración 10 mM ajustando a pH 9 utilizando para ello un aparato de medición de pH para elementos catiónicos (PAH) y otro para elementos aniónicos (PAA). Para el ajuste de pH se emplea NaOH (subir el pH) o  $\text{HNO}_3$  (bajar el pH).

*b*      *Agente precursor*

Se realiza una disolución de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) de concentración 5 mM y sin ajustar el pH. Se deja toda la noche agitando.

*c*      *Agente reductor*

Se realiza una disolución de DMAB de concentración 0.1 M, sin ajustar el pH, con agua ultrapura desionizada y se deja agitando durante 3 horas.

ii      Primera parte de la construcción de la película multicapa. (LbL)

Se realiza un ataque químico mediante KOH durante 30 minutos dotando a la superficie del material de grupos  $\text{OH}^-$  y se aclara en agua ultrapura desionizada otros 30 minutos.

Posteriormente, empleando la técnica de deposición *Layer-by-Layer* (LbL), se realizan inmersiones de 2 minutos en PAH y PAA reiteradamente hasta alcanzar un número determinado de repeticiones. En el paso de la disolución de PAH a PAA y viceversa se realizan 10 inmersiones aclarando en agua ultrapura. Se deja reposar la muestra durante 1 hora.

iii      Segunda parte de la construcción de la película multicapa. (ISS)

Tras realizar las bicapas PAH/PAA mediante LbL, se realiza el segundo paso en el que se sintetizan las nanopartículas de oro mediante la técnica *In Situ Synthesis* (ISS). Se realizan inmersiones de forma sucesiva en la disolución del agente precursor  $\text{HAuCl}_4$  (proceso de cargado) y en el agente reductor DMAB (proceso de reducción) de 2 minutos. Entre ambas disoluciones, se realizan 10 inmersiones aclarando en agua ultrapura.

Este procedimiento se describe de forma esquemática en la Figura 37.

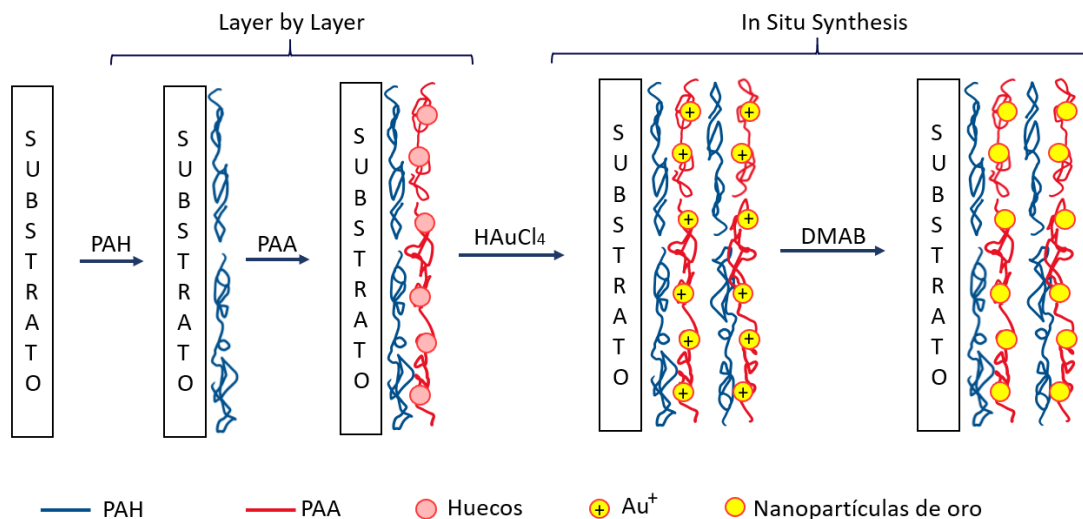


Figura 37. Método de nanoensamblado LbL-ISS. Nanopartículas de oro.

### 3.3.3 FABRICACIÓN DE PELÍCULA MULTICAPA SOBRE PORTAOBJETOS

Se realizan 20 bicapas de los agentes encapsulantes PAH/PAA a pH 9 de 2 minutos de duración y se deja secar la muestra durante 1 hora. Finalmente se realizan 10 ciclos de cargado y reducción en  $\text{HAuCl}_4$  y DMAB. El estado final se muestra en la Figura 38.



*Figura 38. Estado final de la muestra de nanopartículas de oro sobre cristal portaobjetos.*

### 3.3.4 FABRICACIÓN DE PELÍCULA MULTICAPA SOBRE FIBRA ÓPTICA

Siguiendo el mismo procedimiento que en la sección anterior, se realiza dicha construcción sobre fibra óptica. Con el fin de automatizar el proceso, se ha hecho uso del robot cartesiano de 2 ejes.

Se realizan 10 bicapas de PAH/PAA mediante la técnica de deposición LbL y tras dejar reposar la muestra 1 hora, se realizan 6 ciclos de cargado y reducción en  $\text{HAuCl}_4$  y DMAB monitorizando el proceso de manera que se obtenga una separación entre las bandas LSPR y LMR. La Figura 39 muestra la absorción producida por los ciclos de cargado y reducción según se va aumentando el número de ciclos tomando las medidas en agua.

De igual forma, la Figura 40 muestra la absorción debida a los ciclos de cargado y reducción tomando las medidas estando la muestra en el aire.

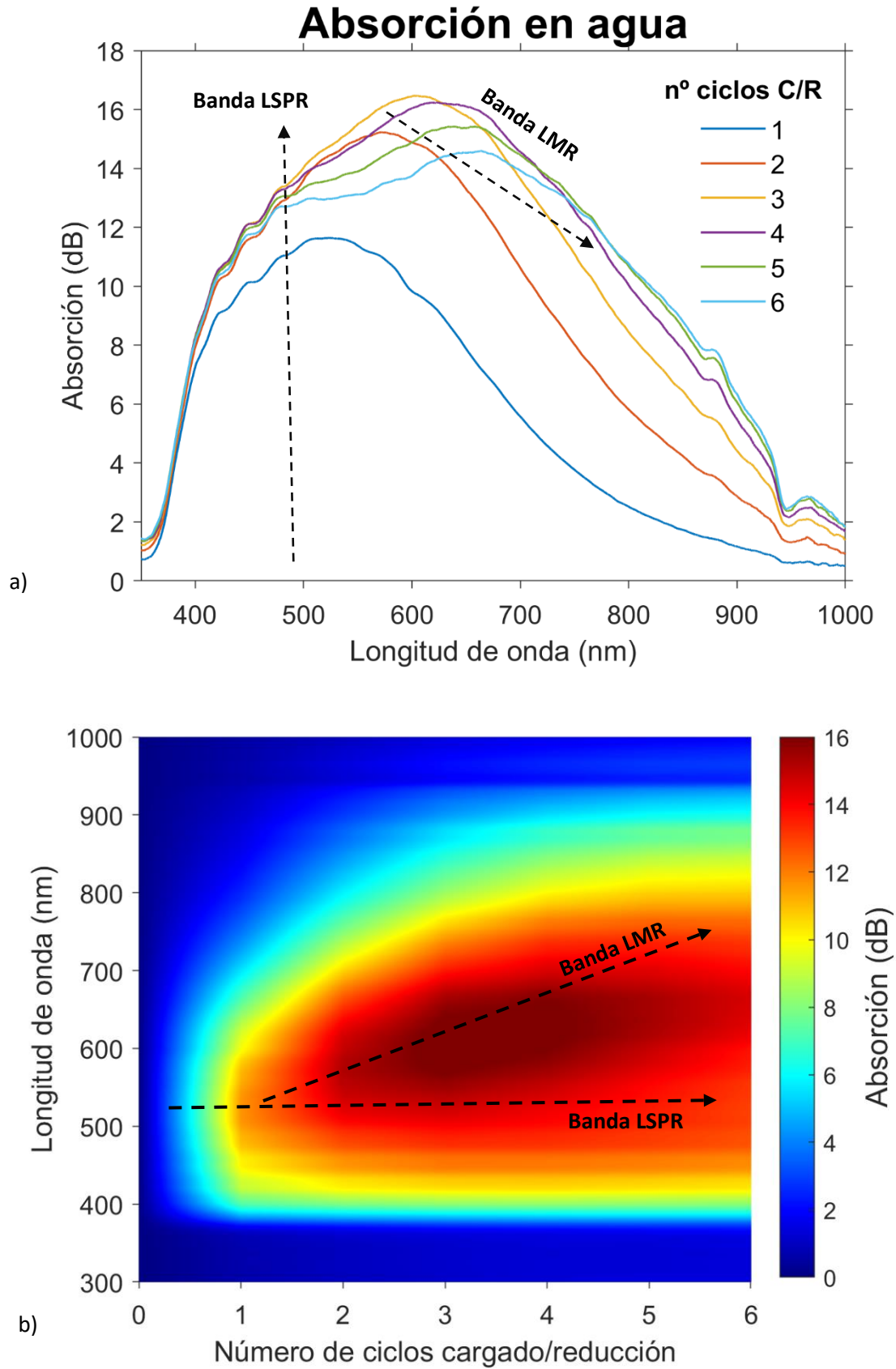


Figura 39. Variación en la absorbancia en función del número de ciclos de cargado y reducción. Medidas tomadas en agua ultrapura. a) Evolución espectral. b) Evolución de las bandas de resonancia.



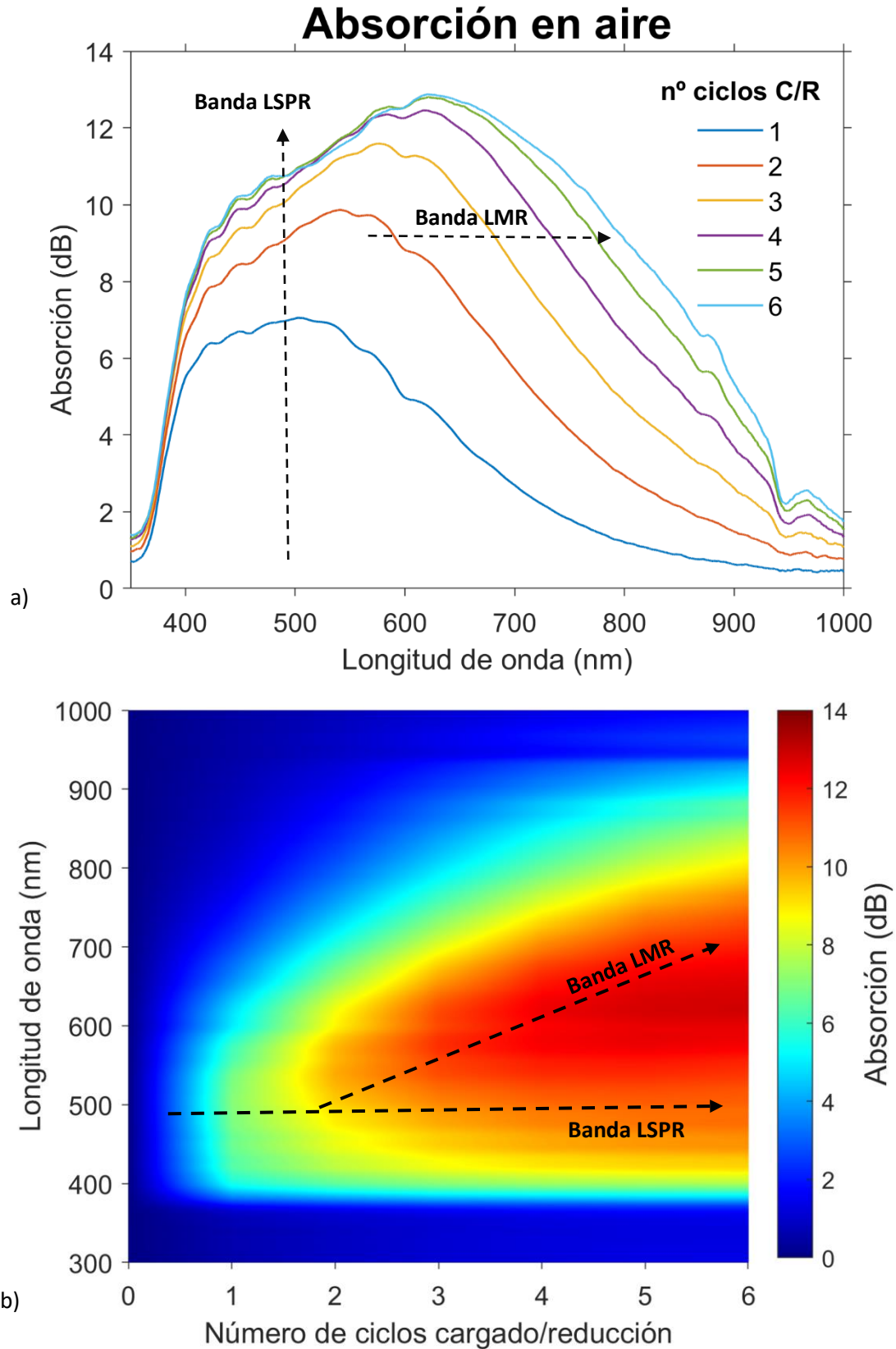


Figura 40. Variación en la absorbancia en función del número de ciclos de cargado y reducción. Medidas tomadas en aire. a) Evolución espectral. b) Evolución de las bandas de resonancia.

La Figura 39 y la Figura 40 muestran el espectro de absorción, en decibelios, del sensor en agua y en aire respectivamente. Se ha tomado como referencia para el cálculo de la absorción, el sensor de fibra óptica sin recubrimiento y con el núcleo al descubierto. Comparando ambas gráficas, se produce mayor absorción óptica en agua que en aire. En ambas se aprecia un incremento en la absorción óptica del sensor junto con un “ensanchamiento” del espectro conforme aumenta el número de ciclos de cargado y reducción. Este incremento en el espectro se produce hacia longitudes de onda más largas mientras que, por otro lado, se mantiene sin desplazarse en el rango de 400 – 500 nm. Esta parte invariable en cuanto a desplazamiento en longitud de onda, se corresponde con la banda LSPR, observada de igual manera en la sección 3.2.5 con los recubrimientos de nanopartículas de plata y descrita en la sección 1.2.1ii. Así mismo, la parte variable del espectro en cuanto a desplazamiento en longitud de onda se corresponde con la banda de absorción y fenómeno óptico resonante LMR, observado también en los recubrimientos de nanopartículas de plata y descrito en la sección 1.2.1iii.

Se ha visto que a través del método de fabricación *In Situ Synthesis* (ISS), empleando para la construcción del recubrimiento 6 ciclos de cargado y reducción, es posible obtener por separado las bandas resonantes LSPR y LMR. De esta forma, será posible observar si se ven afectadas estas resonancias en presencia de un campo eléctrico. En la siguiente sección, se procederá a ensayar estos recubrimientos en presencia de campos eléctricos.

### **3.3.5 RESPUESTA ÓPTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO FRENTE A CAMBIOS DE TENSIÓN**

Empleando la construcción fabricada anteriormente, se procede a ensayar el sensor ante variaciones en la diferencia de potencial siguiendo el montaje experimental de la Figura 13.

Con el fin de realizar los ensayos a tensión, se realizan unas metalizaciones en la fibra óptica depositando oro en los extremos del recubrimiento mediante Sputtering y la conexión eléctrica entre la fibra y los cables eléctricos se realiza mediante una soldadura epoxi de plata.

#### **i AIRE**

Encontrándose el sensor seco, se somete al sensor a una señal de onda cuadrada de 5 V de tensión de pico y 10 segundos de período. Tal y como se observa en la Figura 41, al igual que con el sensor de nanopartículas de plata, no se aprecia una relación entre la tensión aplicada al sensor y la respuesta óptica. La referencia se ha tomado estando el sensor sin tensión. Simplemente, parece observarse ruido blanco debido al fondo de escala del espectrofotómetro. La resistencia medida del sensor es de 951  $\Omega$ .

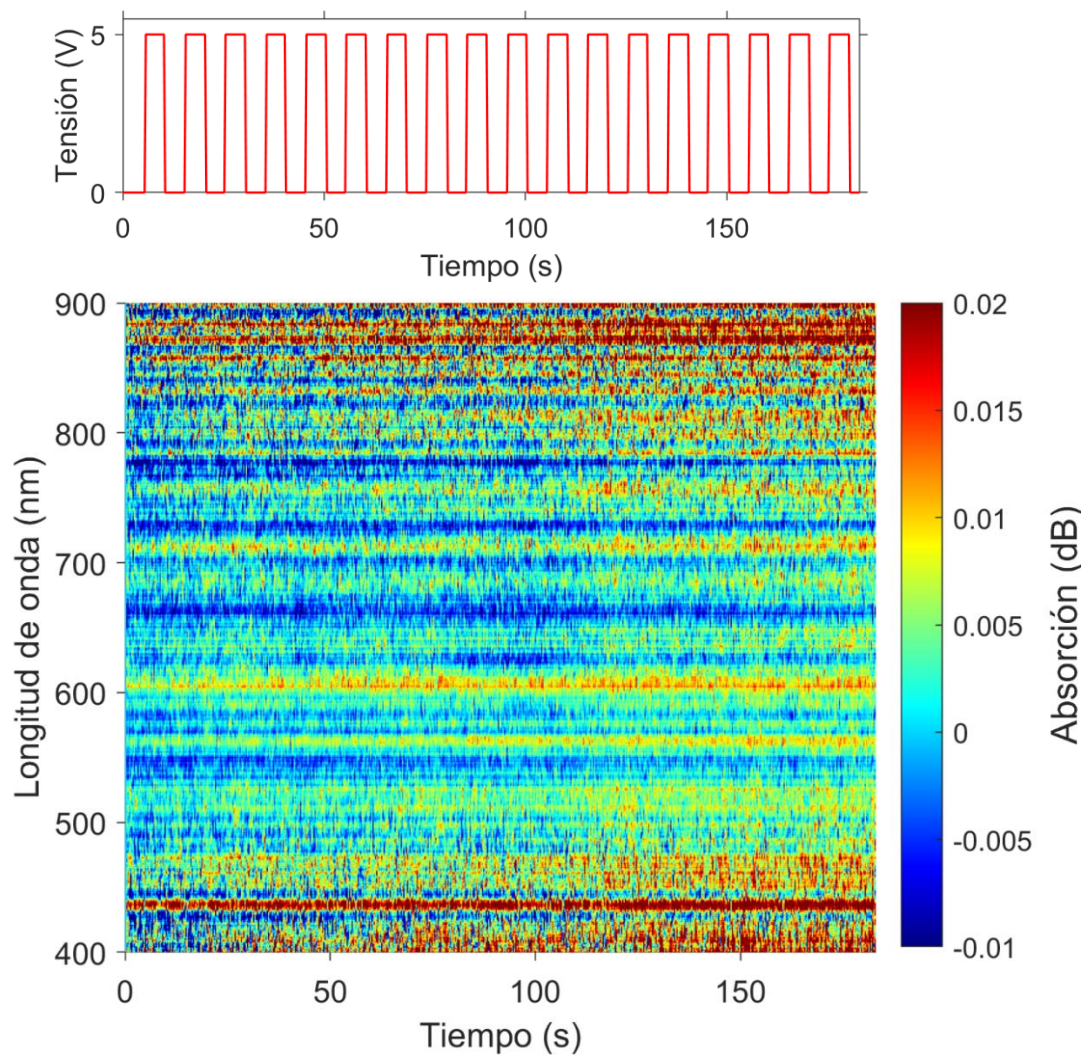


Figura 41. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor a una variación de tensión de 5 V y 10 segundos de período en aire.

A pesar de mostrarse el sensor insensible a la tensión en aire, se procede a ensayarlo en agua ultrapura.

## ii AGUA

Se sumerge el sensor en agua ultrapura desionizada y se somete al sensor a una señal cuadrada de 0 a 10 V de tensión y 10 minutos de período. La Figura 42 muestra la respuesta óptica del sensor de nanopartículas de oro ante variaciones de tensión, observándose esta vez una clara sensibilidad. Cabe observar un pico que destaca en 590 nm. Se observa además en determinadas longitudes de onda ciertas depresiones que aumentan conforme transcurre el tiempo estando el sensor en tensión. Cabe destacar que se ha tomado la referencia para el cálculo de la absorción, estando el sensor sin tensión. La resistencia medida en el sensor es de 812  $\Omega$ .

Con el fin de observar más detalladamente la respuesta óptica, se analiza la evolución temporal de la absorción producida en una longitud de onda de 590 nm. Tal y como se observa en la Figura 43, el sensor no llega a estabilizarse a pesar del largo tiempo de exposición del sensor frente a la tensión. Además, presenta cierta deriva. Del mismo modo, la Figura 44 muestra la respuesta

dinámica en 760 nm. En esta longitud de onda, las variaciones en la amplitud de la absorción del sensor no se muestran tan pronunciadas.

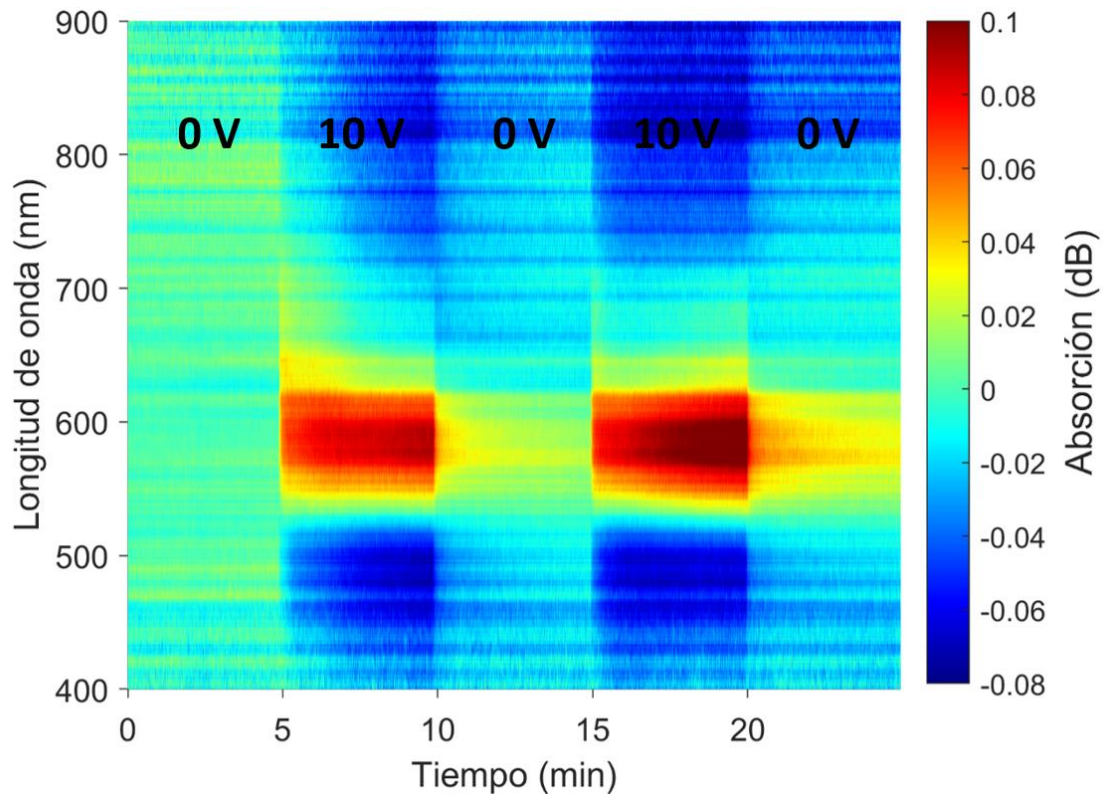


Figura 42. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de nanopartículas de oro a una variación de tensión de 10 V y 10 minutos de periodo en agua.

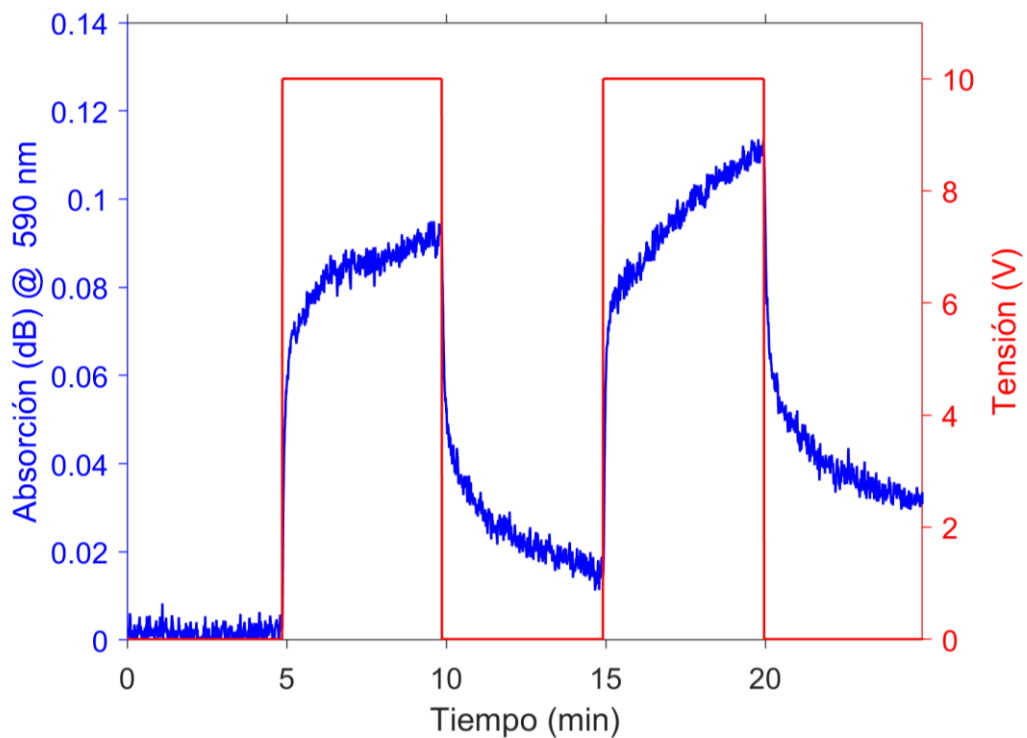


Figura 43. Respuesta dinámica en la longitud de onda de 590 nm del sensor de nanopartículas de oro frente a variaciones de tensión de 10 V en agua.

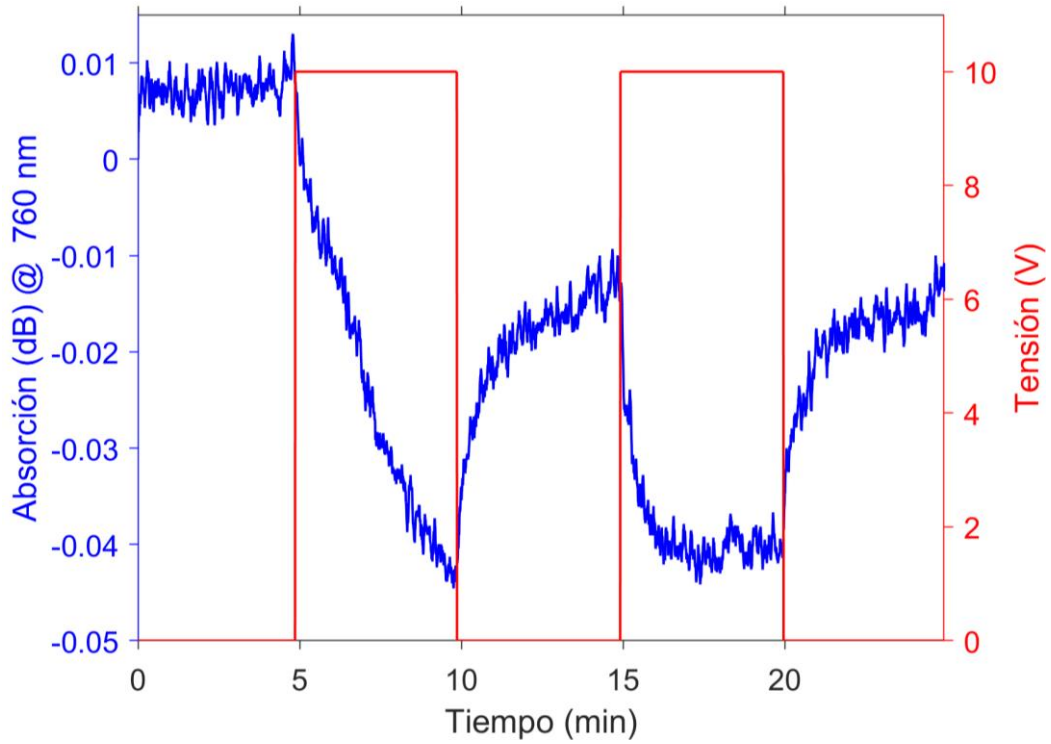


Figura 44. Respuesta dinámica en la longitud de onda de 760 nm del sensor de nanopartículas de oro frente a variaciones de tensión de 10 V en agua.

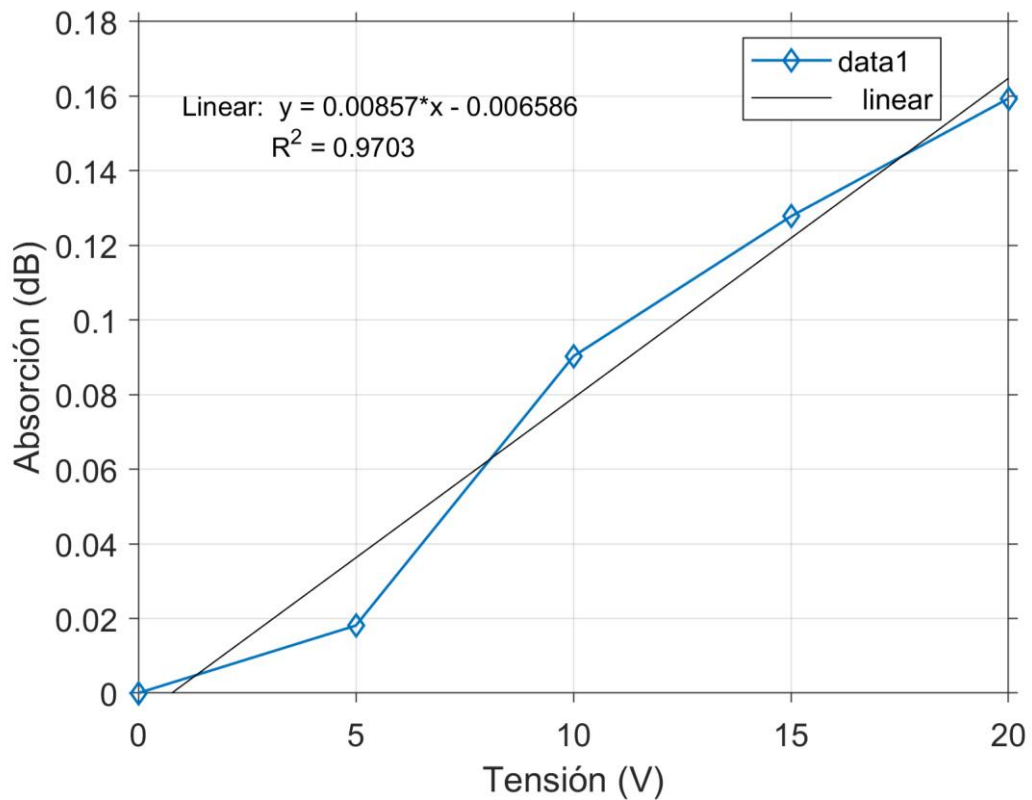


Figura 45. Caracterización de la respuesta óptica del sensor de nanopartículas de oro y la diferencia de potencia en la longitud de onda de 590 nm.

Con el fin de buscar una relación entre la absorción del sensor y la tensión, se somete al sensor a una tensión ascendente de 5 V en 5 V de 0 V a 20 V. La Figura 45 muestra la absorción en 590 nm. Tal y como se observa, la respuesta es relativamente lineal hasta alcanzar una tensión de 20 V con una sensibilidad de  $8,5 \times 10^{-3}$  dB/V.

Sin embargo, cabe destacar que el sensor realizado presenta una respuesta óptica en la que no llega a estabilizar (ver Figura 43), probablemente debido a un fenómeno de degradación del recubrimiento no reversible. Es por ello por lo que se procede a ensayar el recubrimiento en disolución salina con el fin de detectar una posible mejoría.

### iii DISOLUCIÓN SALINA

Se sumerge el sensor en una disolución de NaCl de concentración 147 mM, al igual que en la sección 3.2.6iii, y se procede a realizar una señal cuadrada de 0 a 1 V y 20 segundos de período. La Figura 46 muestra la respuesta óptica obtenida por parte del sensor en el rango de longitudes de onda de 400 nm a 900 nm ante variaciones en la diferencia de potencial.

Comparando con el caso anterior de agua ultrapura, donde se observaba un máximo en 590 nm, en este caso se observa igualmente un pico en la misma longitud de onda. Sin embargo, las variaciones en la absorción son más pronunciadas en el rango de 700 nm a 800 nm. La Figura 47 muestra la respuesta temporal de la absorción específicamente en 760 nm. Con el fin de comparar ambos casos, la Figura 48 muestra la evolución de la absorción en 590 nm. Sin embargo, se observa una clara mejor respuesta en 760 nm que en 590 nm donde la dificultad de reconstruir la señal en esta última es mayor.

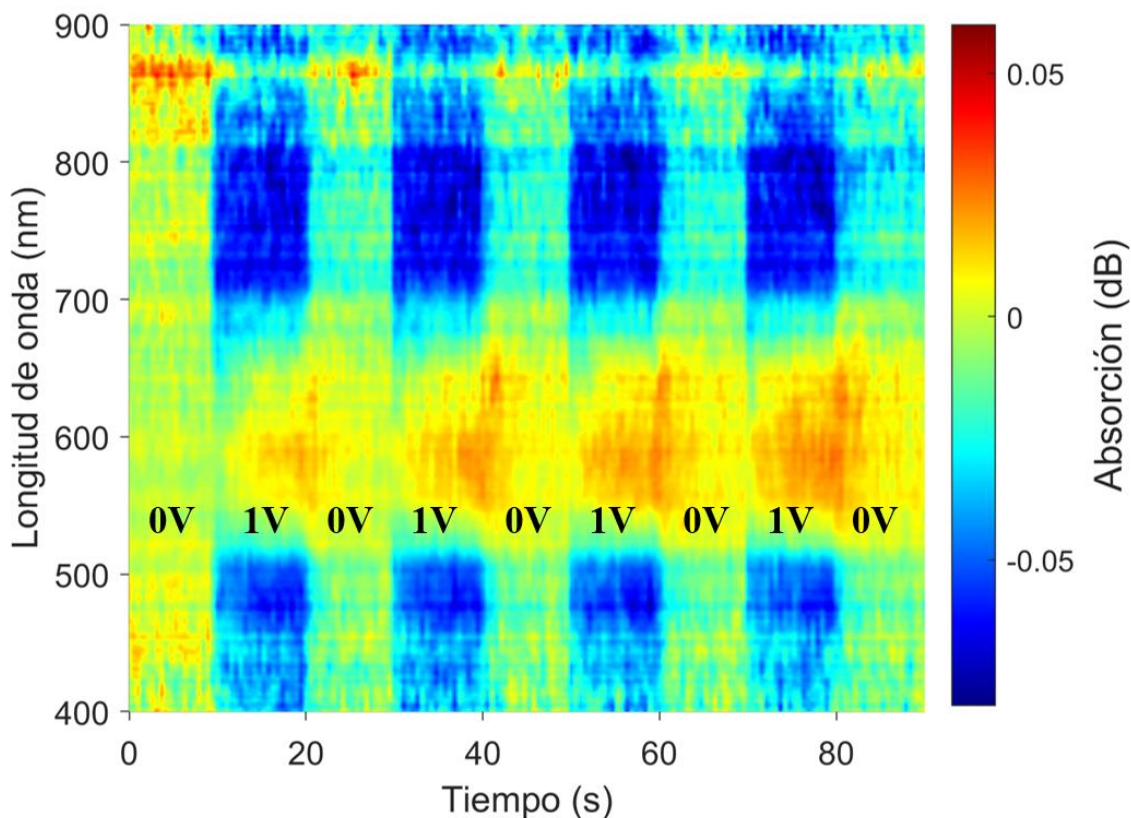


Figura 46. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de nanopartículas de oro a una variación de tensión de 1 V y 20 segundos de período en disolución salina.

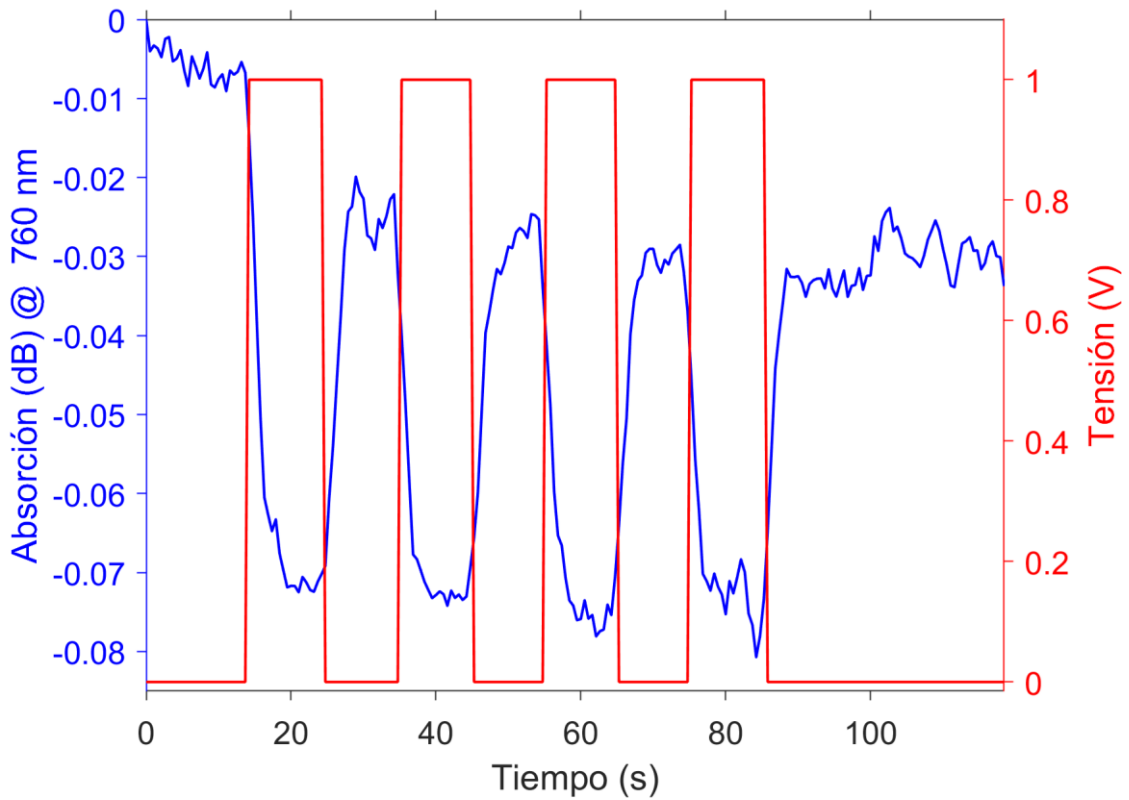


Figura 47. Respuesta dinámica del sensor de nanopartículas de oro frente a variaciones de tensión 1 V y 20 segundos de período en disolución salina en la longitud de onda de 760 nm.

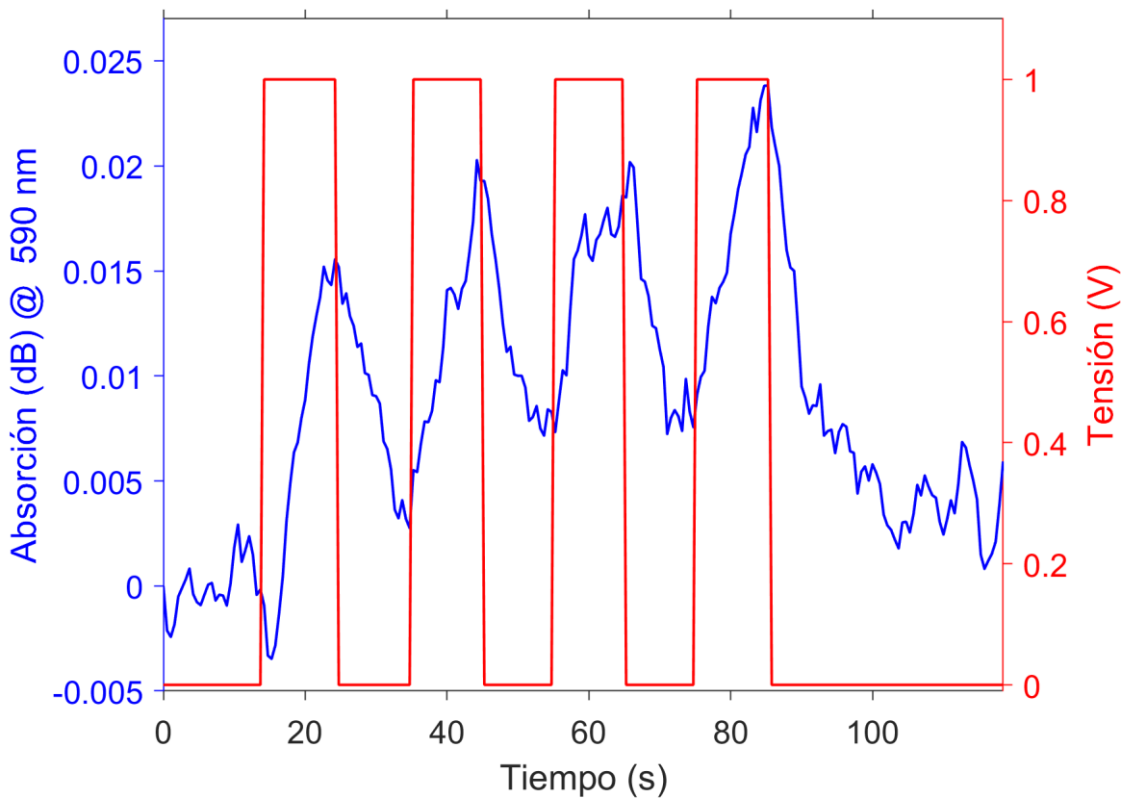


Figura 48. Respuesta dinámica del sensor de nanopartículas de oro frente a variaciones de tensión 1 V y 20 segundos de período en disolución salina en la longitud de onda de 590 nm.

### 3.3.6 CONCLUSIONES

En la presente sección, se ha presentado el procedimiento seguido en la realización del sensor de fibra óptica con recubrimientos de nanopartículas de oro.

Partiendo de una serie de reactivos, mediante la técnica de deposición In Situ Synthesis (ISS), se realizan 10 bicapas PAH/PAA y posteriormente 6 ciclos de cargado y reducción con el fin de obtener una separación entre la banda LSPR y LMR. Finalmente, se testea el sensor en tres condiciones distintas: aire, agua ultrapura, y disolución salina. En aire, el sensor no muestra sensibilidad alguna frente a variaciones de tensión. Sin embargo, en agua ultrapura y en disolución salina, al aplicarle una diferencia de potencial el sensor, sí que se muestra sensible. Esto supone un primer logro en los objetivos del presente Trabajo Fin de Estudios.

Se han visto las respuestas en agua y en disolución salina a dos longitudes de onda específicas, a 590 nm y a 760 nm, elegidas en base a la que mejor respuesta presenta en cada medio, 590 nm para el agua ultrapura y 760 nm para la disolución salina. Sin embargo, ninguna de estas dos longitudes de onda presenta una respuesta clara en ambos medios a la vez. Con el fin de establecer una longitud de onda en la que ambos medios puedan ser estudiados, se ha visto que en 490 nm se podría cumplir. La Figura 49 muestra la comparativa entre ambos medios, agua ultrapura y disolución salina en 490 nm. En esta longitud de onda en concreto, ambas respuestas son claras y fáciles de discernir. A pesar de que en agua ultrapura pueda parecer que se obtenga una mejor sensibilidad, cabe destacar la escala de tiempos en la que se está trabajando (pueda haber una degradación en el recubrimiento) y además el rango de tensión, 10 V para el caso de agua ultrapura y 1 V para la disolución salina. Por lo que, en vista del voltaje empleado, la disolución salina presenta una mejor sensibilidad de  $-67 \times 10^{-3}$  dB/V frente a  $-7,9 \times 10^{-3}$  dB/V del agua ultrapura, suponiendo que la respuesta es lineal. Por lo que, claramente en disolución salina la sensibilidad del sensor se ve mejorada.

Se observan ciertas similitudes en la respuesta óptica del sensor estando en agua y en disolución salina. En ambos se produce un decremento en la absorción en el rango de 400 – 500 nm y en 700 – 900 nm y un aumento en la absorción en torno a 600 nm. Un adelgazamiento en el recubrimiento puede provocar este efecto, en el que las nanopartículas se juntan más causando un desplazamiento hacia el rojo por parte del LSPR y en el caso del LMR, por ser un recubrimiento con menor espesor, un desplazamiento hacia el azul. En agua, la respuesta óptica resulta muy lenta llegando incluso a no terminar de estabilizar.

El hecho de que el recubrimiento de nanopartículas de oro se muestre sensible frente al de nanopartículas de plata, parece indicar una cierta relación entre la conductividad del recubrimiento y la sensibilidad frente a cambios de tensión. Es por ello por lo que, con el fin de realizar un recubrimiento más conductivo, se van a realizar pruebas sobre una película delgada de oro.



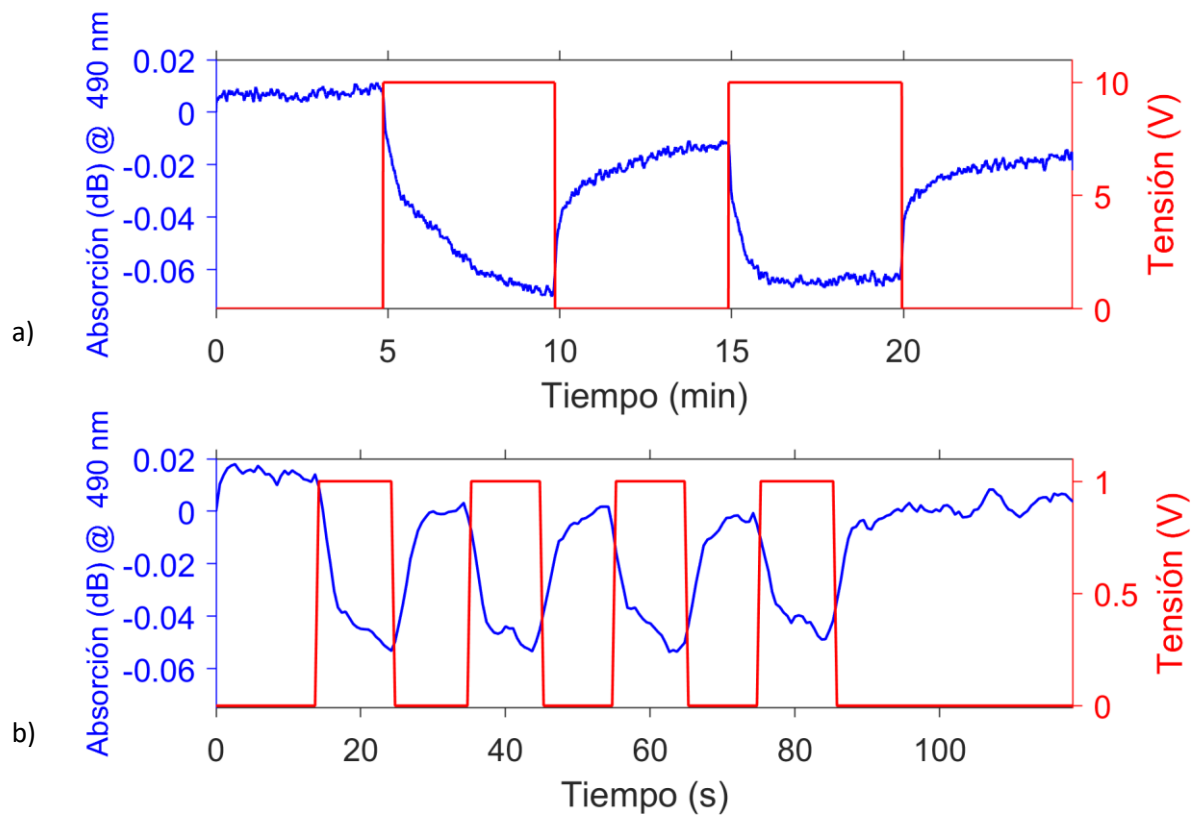


Figura 49. Respuesta dinámica del sensor de nanopartículas de oro en la longitud de onda de 490 nm frente a variaciones de tensión. a) En agua ultrapura. b) En disolución salina

### 3.4 APROXIMACIÓN 3: PELÍCULA DELGADA DE ORO

Se ha podido comprobar experimentalmente que el sensor realizado mediante nanopartículas de oro presenta variaciones en el espectro de absorción ante una diferencia de potencial. Sin embargo, de los tres medios experimentados, únicamente dos de ellos presentan sensibilidad. Además, el largo tiempo de estabilización del sensor hace que se reduzcan el número de aplicaciones. A pesar de haber cumplido con el objetivo de este TFG, se cree que se podrían mejorar en estos aspectos.

Es por ello por lo que, en esta sección se va a realizar un sensor cuyo recubrimiento sea un material conductor que presente menor resistencia eléctrica y mayor alcance en el campo evanescente. Esto se consigue a través de una película delgada de oro.

Se plantea un sensor de fibra óptica con 1 cm de núcleo descubierto en donde se le deposita una fina película de oro a través de la técnica de deposición Sputtering. El esquema de la Figura 50 resume el proceso experimental seguido.

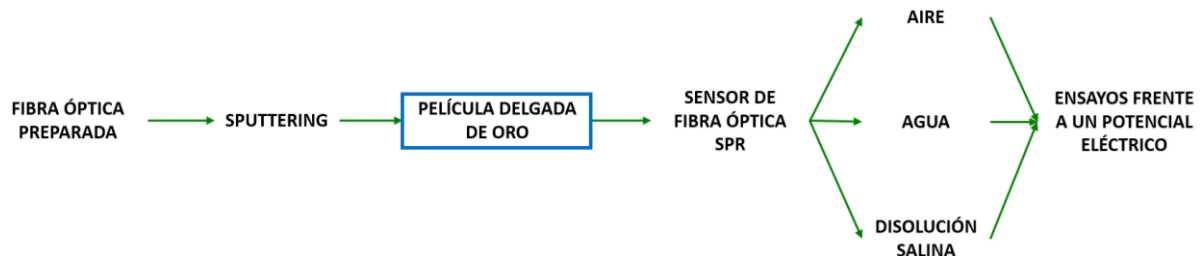


Figura 50. Esquema del procedimiento experimental en la película delgada de oro.

#### 3.4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Se emplea la máquina de sputtering en la realización de las deposiciones, empleando un target de oro. Se utiliza fibra de 200  $\mu\text{m}$  donde se le ha quitado 1 cm de cladding dejando el núcleo al descubierto. Para el metalizado de la fibra óptica, se emplea pegamento conductor epoxi.

#### 3.4.2 RECUBRIMIENTO DE ORO SOBRE FIBRA ÓPTICA

Se deposita sobre la fibra óptica una fina capa de oro a través de la técnica de deposición por sputtering. Dentro de la máquina de sputtering, se somete a la fibra a una intensidad de deposición de 35 mA durante 2 minutos con una presión de gas Argón de  $6 \times 10^{-2}$  mbar. Se ha empleado esta intensidad y tiempo de deposición dado que es con la que mejores resultados se han obtenidos en otras aplicaciones dentro del grupo de investigación.

La Figura 51 muestra la absorción producida por la fibra óptica al depositar oro a lo largo del tiempo durante 3 minutos. Se observa un pico plasmónico SPR en 480 nm. Además, un segundo pico que parece desplazarse hacia longitudes de onda mayores conforme aumenta el tiempo de deposición.

Este segundo pico que aparece en los primeros instantes de deposición y que parece desplazarse hacia longitudes de onda mayores, parece indicar un modo de pérdidas fugaz. Este fenómeno curioso puede dar paso a futuras investigaciones.

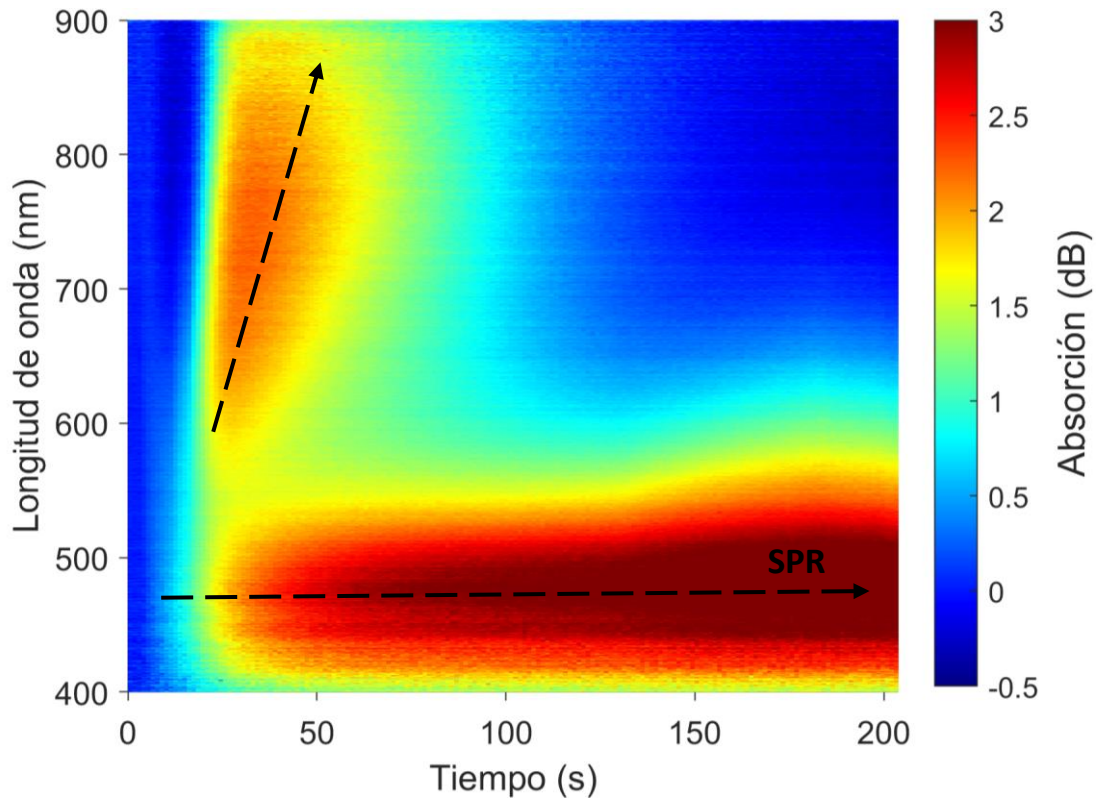


Figura 51. Espectro mostrado por el sensor durante la deposición por Sputtering a lo largo del tiempo.

### 3.4.3 RESPUESTA ÓPTICA DEL ORO FRENTE A CAMBIOS DE TENSIÓN

Al igual que en los casos anteriores, con el fin de realizar los ensayos a tensión, se realizan unas metalizaciones en la fibra óptica depositando oro en los extremos del recubrimiento mediante sputtering y la conexión eléctrica entre la fibra y los cables eléctricos se realiza mediante una soldadura epoxi de plata.

Para la realización de los ensayos, se sigue el montaje experimental de la Figura 13.

#### i AIRE

Se somete al sensor a una señal cuadrada de 0 a 5 V de tensión y 2 minutos de período encontrándose en aire. La resistencia del sensor en aire es de 114  $\Omega$  y una corriente de 0,04 A.

Tal y como se observa en la Figura 52, al contrario que en los dos casos anteriores de sensores de nanopartículas de plata y nanopartículas de oro, muestra respuesta a pesar de encontrarse en aire. Se ha tomado como referencia el sensor sin tensión, por lo que, al aplicarle 5 V de tensión, se produce un pico de absorción en torno a 530 nm. Este pico se muestra en la Figura 53 donde se observa de forma más detallada la evolución de la respuesta óptica del sensor con el tiempo ante un escalón de tensión. Se ha visto un tiempo de estabilización al 0,9 de 1,70 segundos. Comparando este sensor con los casos anteriores, no presenta ninguna deriva y se ha mejorado considerablemente en el tiempo de estabilización. Igualmente, la Figura 54 muestra la evolución de la absorción en la longitud de onda de 670 nm. Se observa en este caso una

disminución en la respuesta óptica, pasando de 0,14 dB de máxima en 530 nm a 0,035 dB en 670 nm. La forma de onda cuadrada se sigue manteniendo.

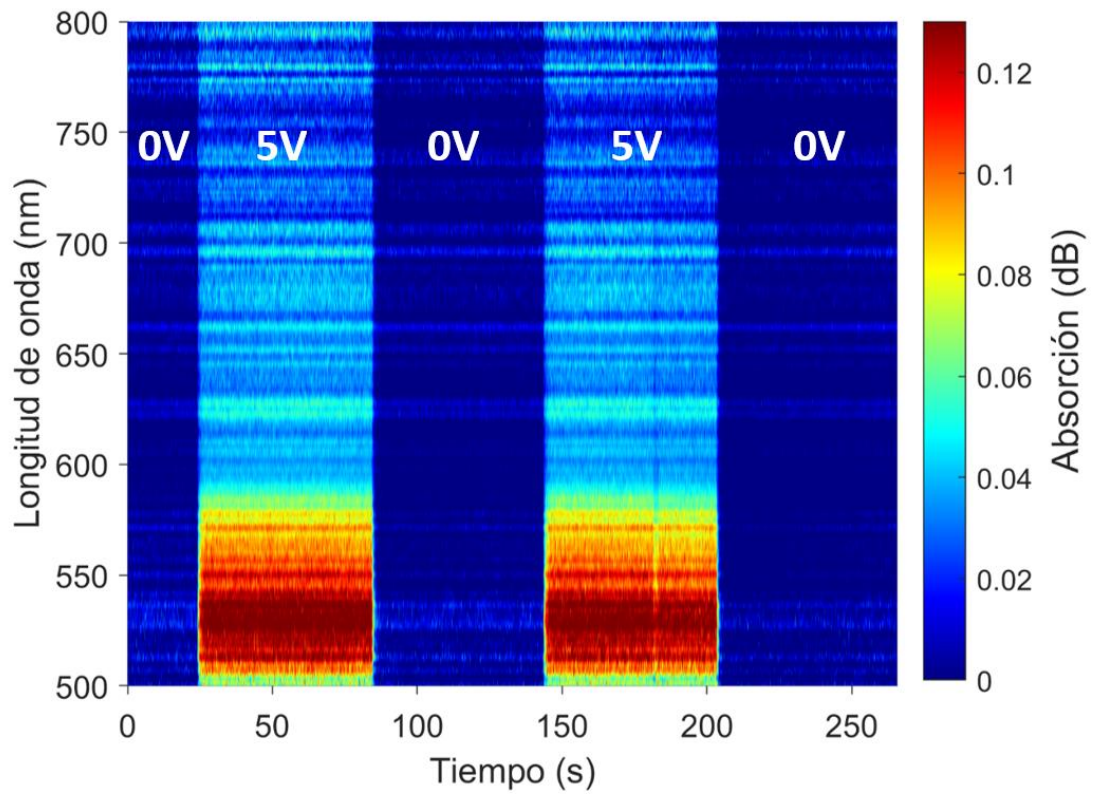
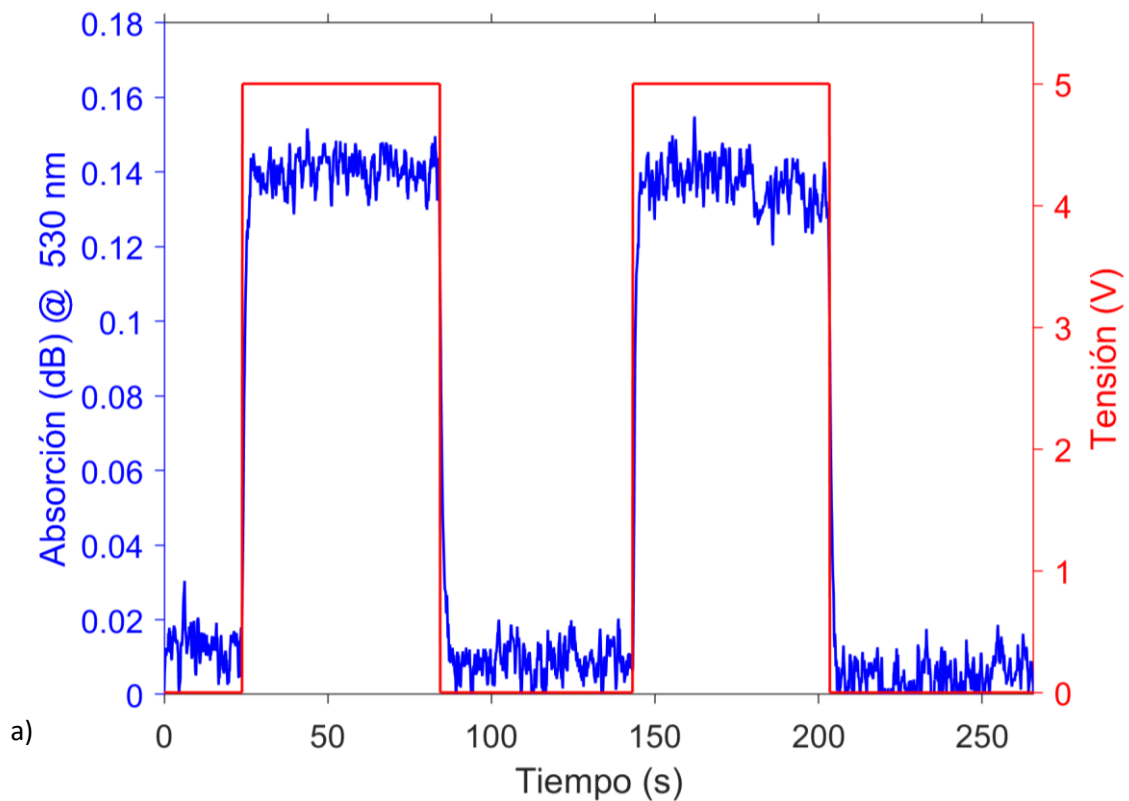


Figura 52. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de oro a una variación de tensión de 5 V y 2 minutos de período en aire.



a)

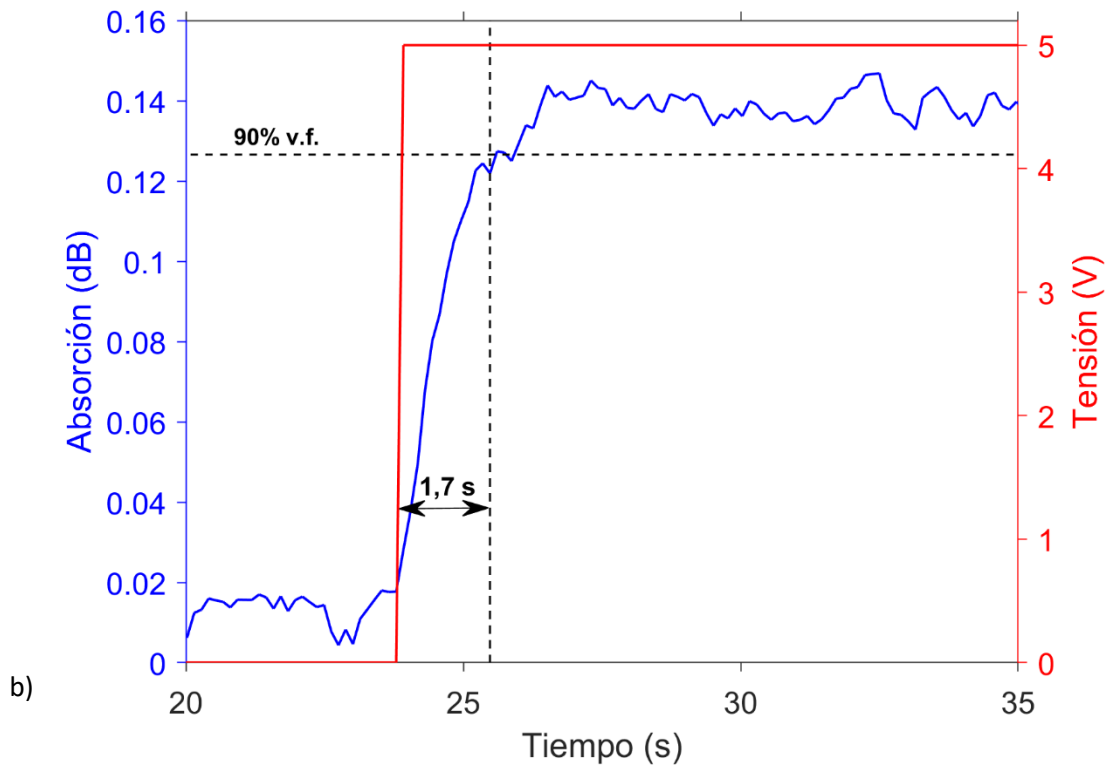


Figura 53. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 5 V y 2 min de periodo en aire en la longitud de onda de 530 nm. a) Señal completa. b) Señal ampliada.

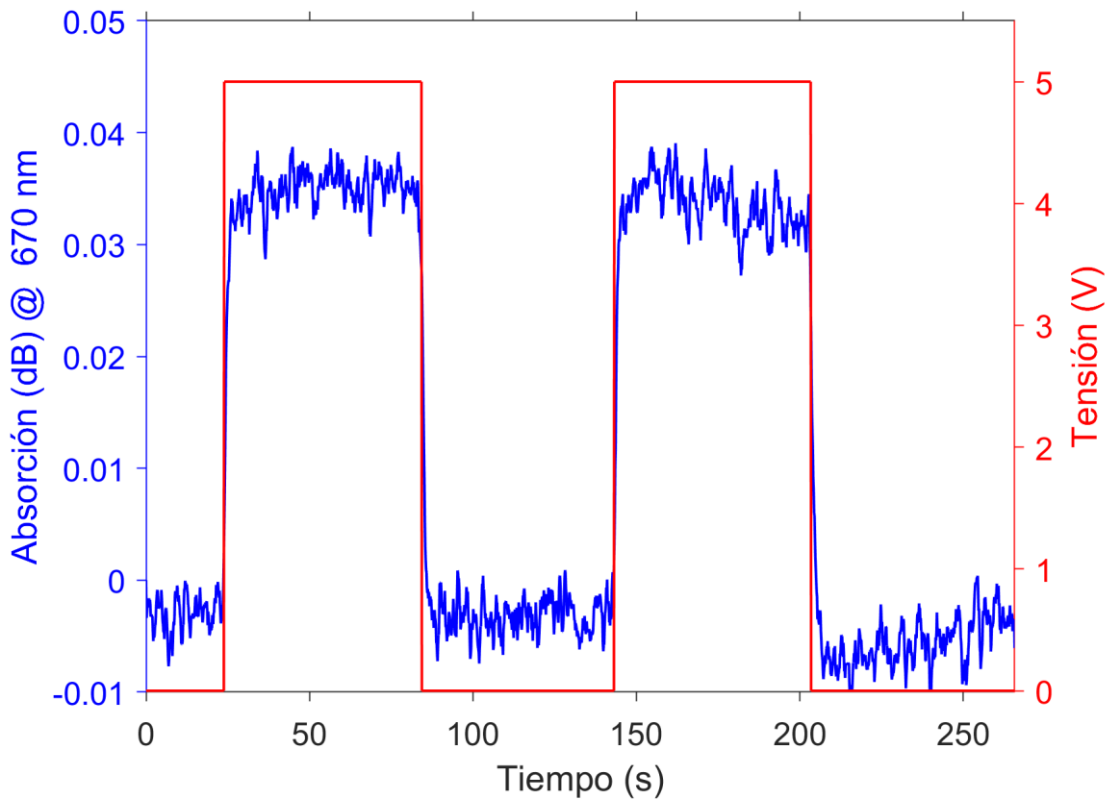


Figura 54. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión 5 V y 2 min de periodo en aire en la longitud de onda de 670 nm.

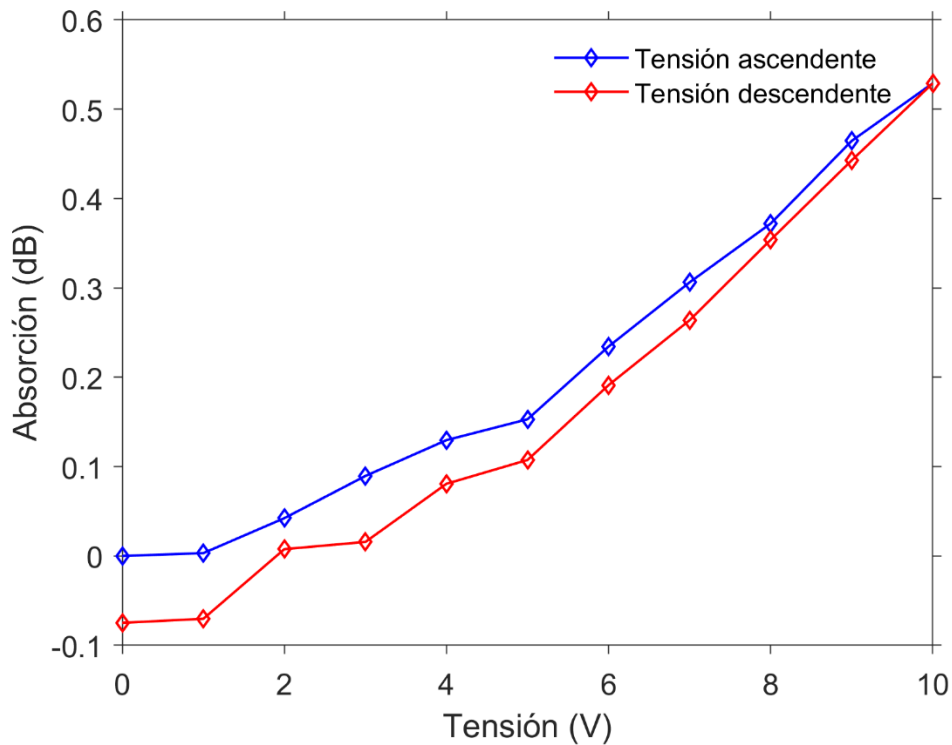


Figura 55. Caracterización de la respuesta óptica del sensor de oro y la diferencia de potencial en la longitud de onda de 530 nm.

Con el fin de obtener una caracterización óptica del sensor frente a una diferencia de potencial, se procede a tomar muestras en diferentes tensiones de forma ascendente y posteriormente de forma descendente, como se muestra en la Figura 55. Muestra una sensibilidad media de  $54 \times 10^{-3}$  dB/V.

## ii AGUA

Se sumerge el sensor en agua ultrapura desionizada y se somete al sensor a una señal cuadrada de 10 V de tensión y 1 minuto de período. La Figura 56 muestra la respuesta óptica del sensor de oro ante variaciones de tensión observándose una clara sensibilidad. La resistencia del sensor es de  $92,4 \Omega$ .

Sin embargo, se observa en la Figura 56 que la absorción resulta positiva conforme pasa el tiempo para determinadas longitudes de onda mientras que, para otras, resulta negativa. Cabe destacar que se ha tomado la referencia para el cálculo de la absorción, estando el sensor sin tensión. Por lo que este fenómeno puede explicarse de mejor manera si se toma como referencia la fibra óptica sin depositar material tal y como se observa en la Figura 57. Se observa un desplazamiento en longitud de onda en el espectro de absorción al someter al sensor de 0 a 10 V de tensión de pico en agua ultrapura. El desplazamiento se produce hacia longitudes de onda más cortas.

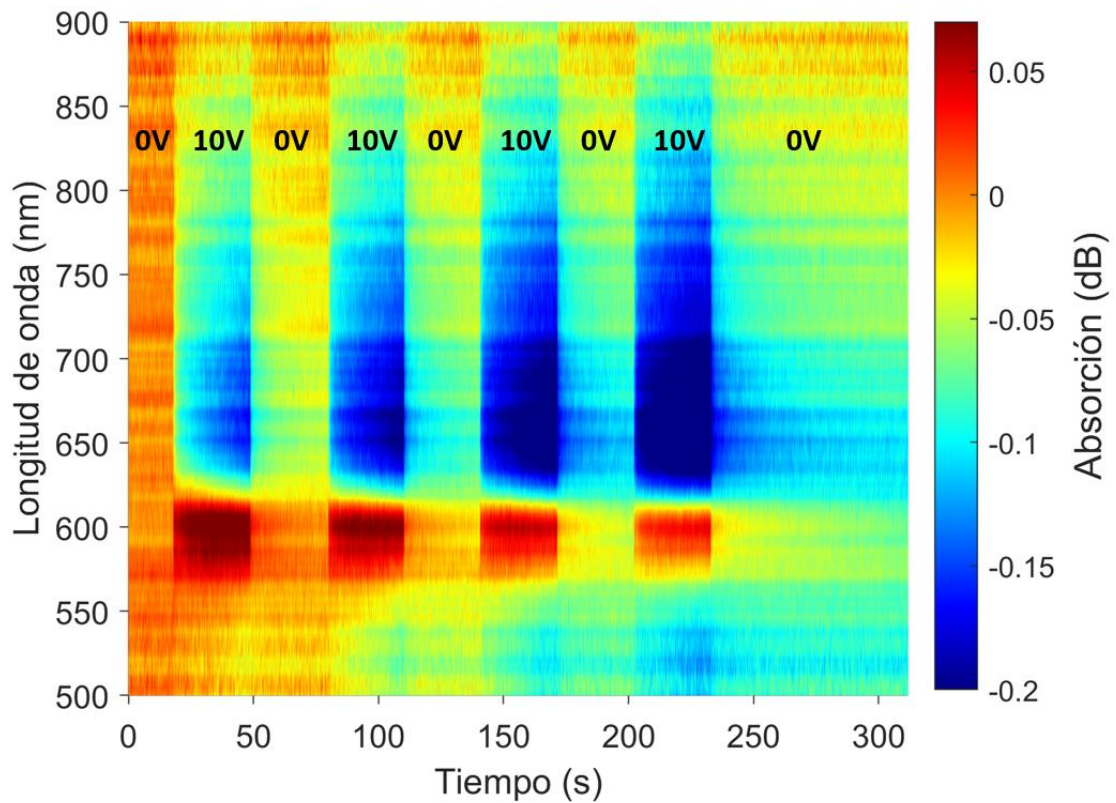


Figura 56. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de oro a una variación de tensión de 10 V y 1 minuto de período en agua.

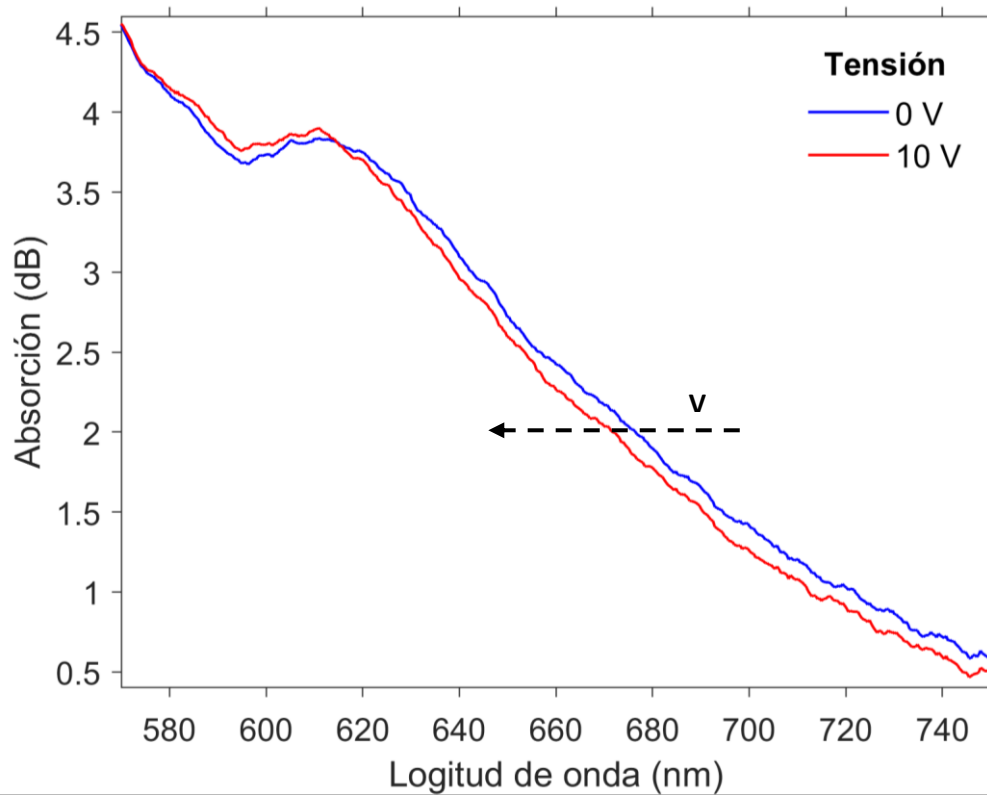


Figura 57. Desplazamiento en longitud de onda al someter el sensor de oro a una tensión de 10 V en agua ultrapura.

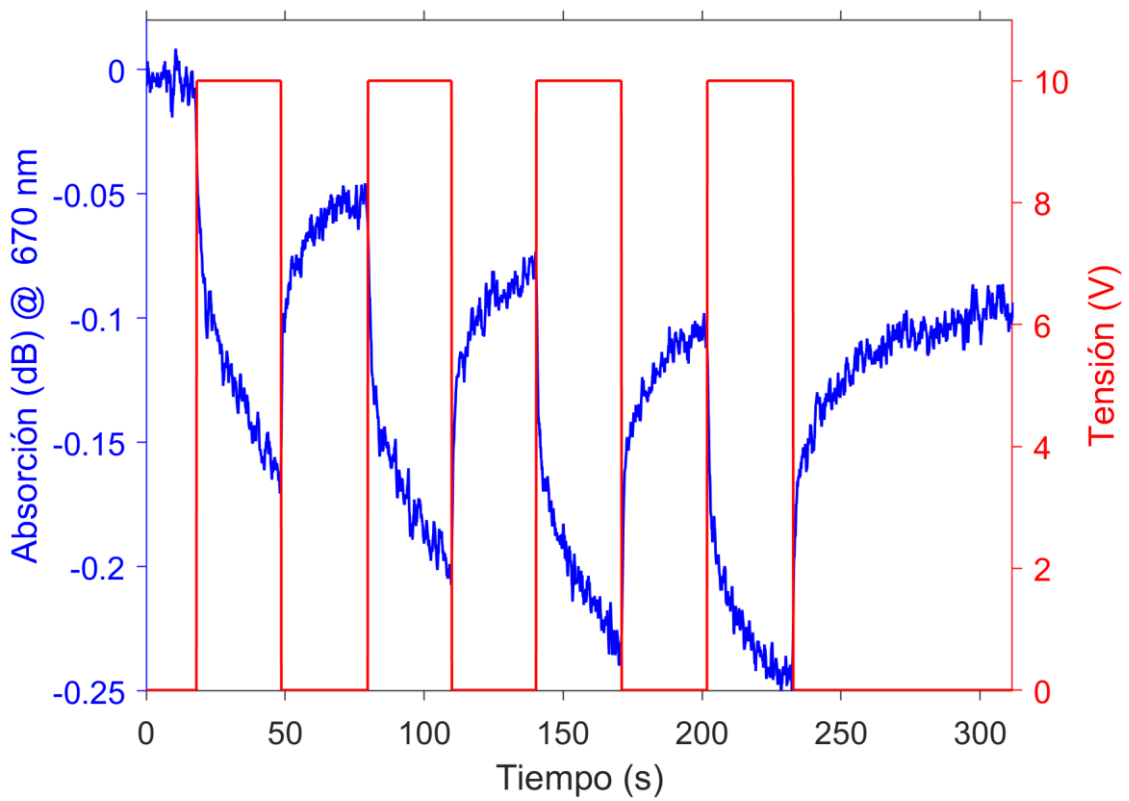


Figura 58. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 0 a 10 V en agua ultrapura y 1 min de periodo en la longitud de onda de 670 nm.

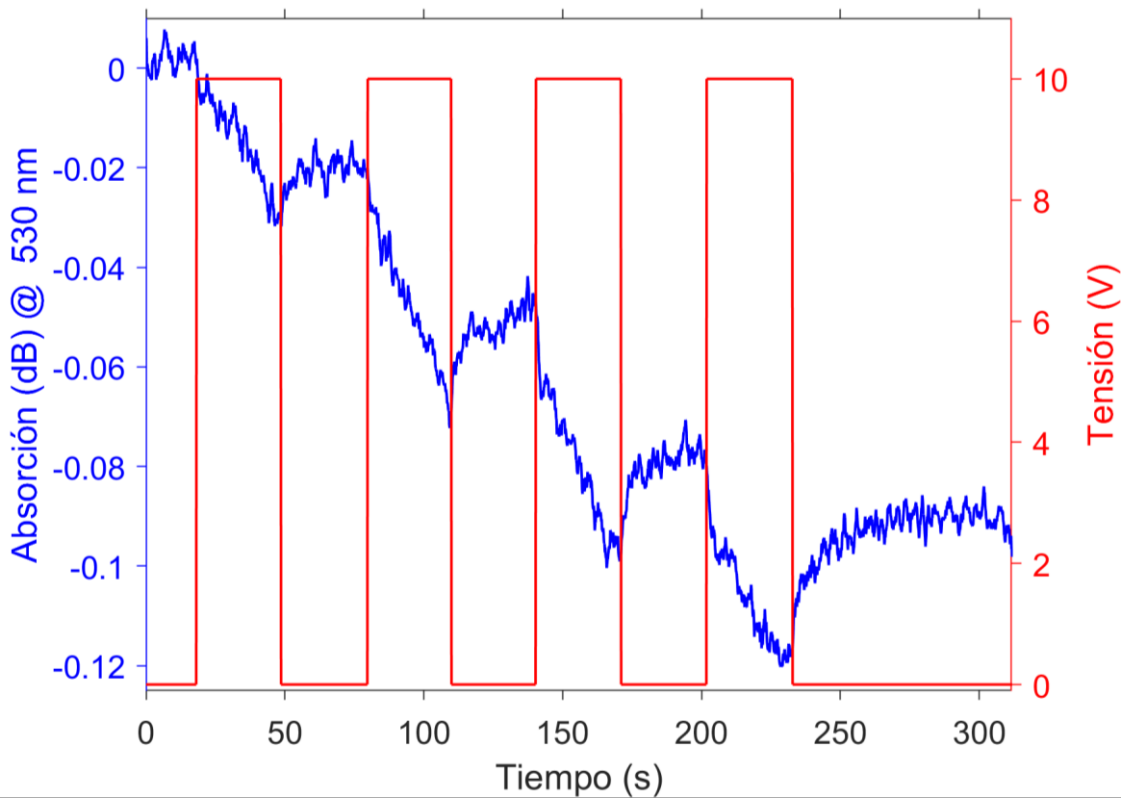


Figura 59. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 0 a 10 V en agua ultrapura y 1 min de periodo en la longitud de onda de 530 nm.



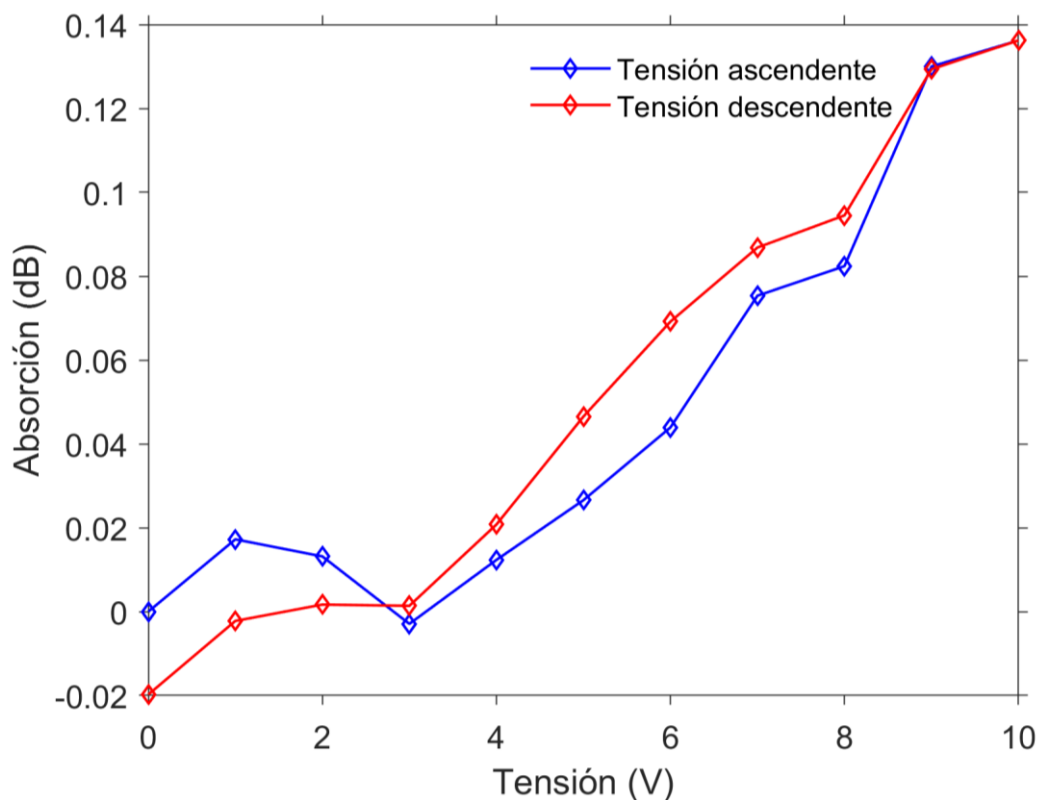


Figura 60. Caracterización de la respuesta óptica del sensor de oro respecto a la diferencia de potencial en agua ultrapura en la longitud de onda de 602 nm.

La Figura 58 muestra la respuesta óptica en absorción del sensor conforme transcurre el tiempo ante variaciones de tensión de 10 V y 1 minuto de período en 670 nm de longitud de onda. Se observa al igual que en el caso de las nanopartículas de oro, cierta deriva con respecto a la señal de partida sin llegar a estabilizar, aunque en el último ciclo se observa una estabilización en la señal. Cabe destacar que la corriente que circulaba por el sensor es relativamente alta, 90 mA a través de una capa relativamente delgada de aproximadamente 500 nm de espesor de recubrimiento. Esto podría dar lugar a un cambio en las condiciones del sistema dando lugar a la degradación progresiva observada en la Figura 58. De igual forma, la Figura 59 muestra las variaciones de absorción en 530 nm donde se observa un empeoramiento en la señal con respecto a 670 nm.

Con el fin de obtener una caracterización óptica del sensor frente a una diferencia de potencial, se procede a tomar muestras en diferentes tensiones de forma ascendente y posteriormente de forma descendente, como se muestra en la Figura 60. Al contrario que las medidas realizadas en seco, se observa una respuesta no lineal con una sensibilidad media de  $13 \times 10^{-3}$  dB/V.

### iii DISOLUCIÓN SALINA

Se sumerge el sensor de oro en una disolución salina 147 mM de NaCl y se le realizan variaciones periódicas de tensión de 1 V y 10 segundos de período. La Figura 61 muestra la respuesta óptica del sensor en todo el espectro con el paso del tiempo. Se observan dos picos de absorción cada vez más pronunciados conforme transcurre el tiempo en 670 nm y en 560 nm. Cabe destacar que estos picos fueron creados al depositar la disolución salina sobre el sensor.

La Figura 62 muestra la absorción producida en el sensor en 670 nm con el paso del tiempo. Se observa cierta deriva al igual que en los casos anteriores. Sin embargo, una vez cesa las variaciones de tensión, la tendencia es hacia el valor inicial. La resistencia medida antes de la realización de la prueba es de  $90,7 \Omega$ .

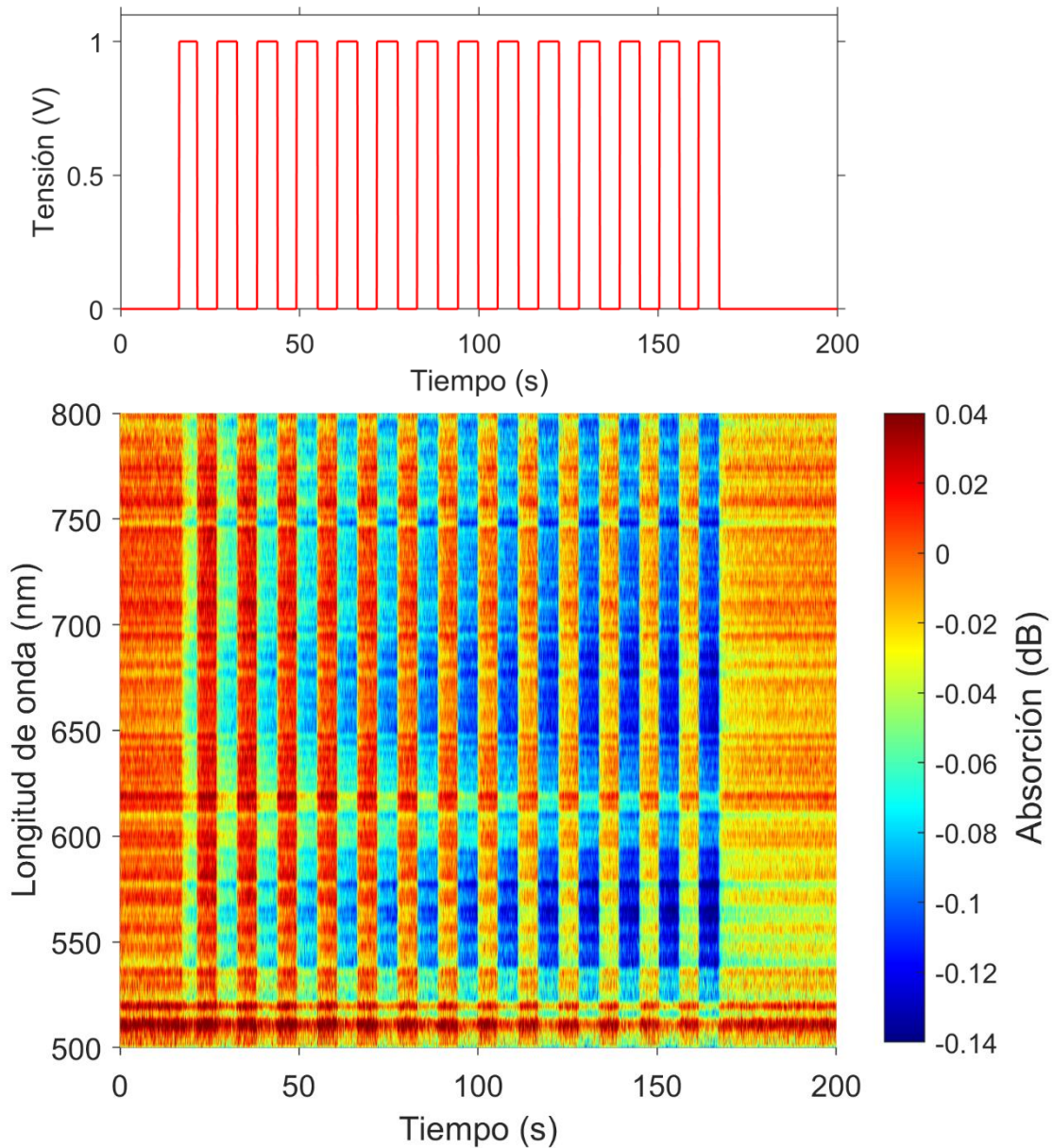
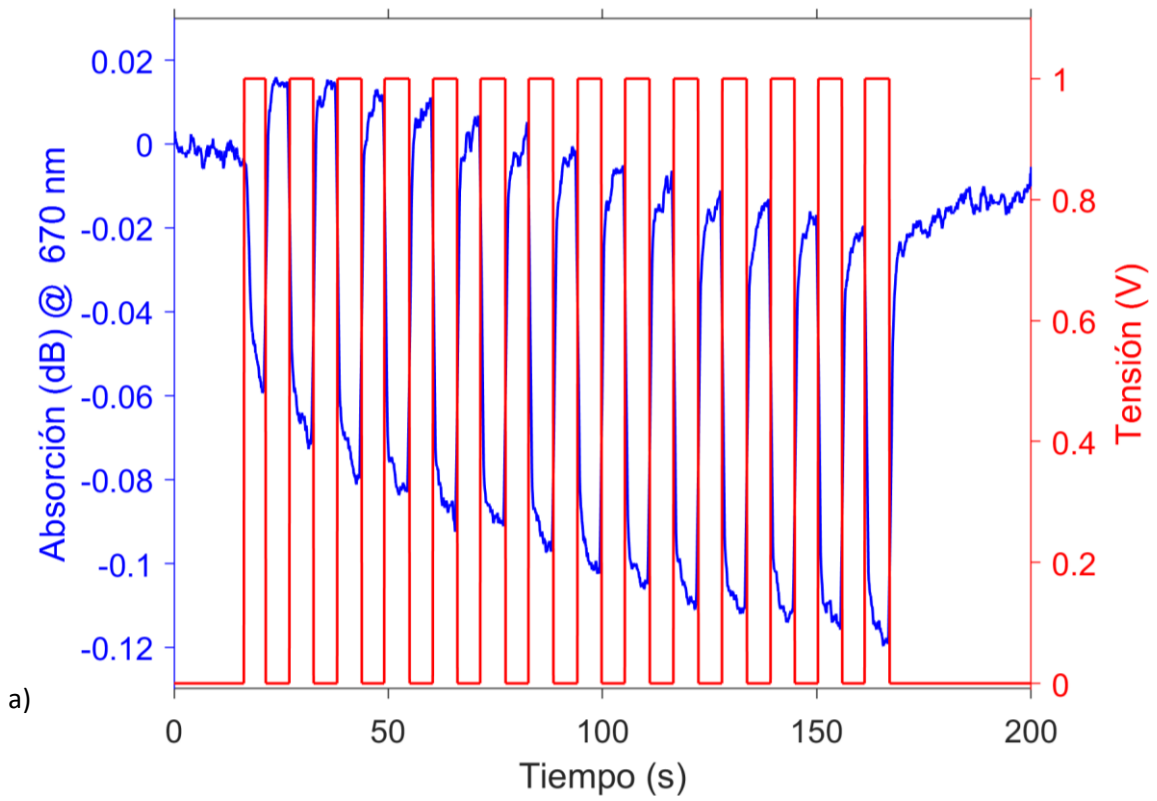
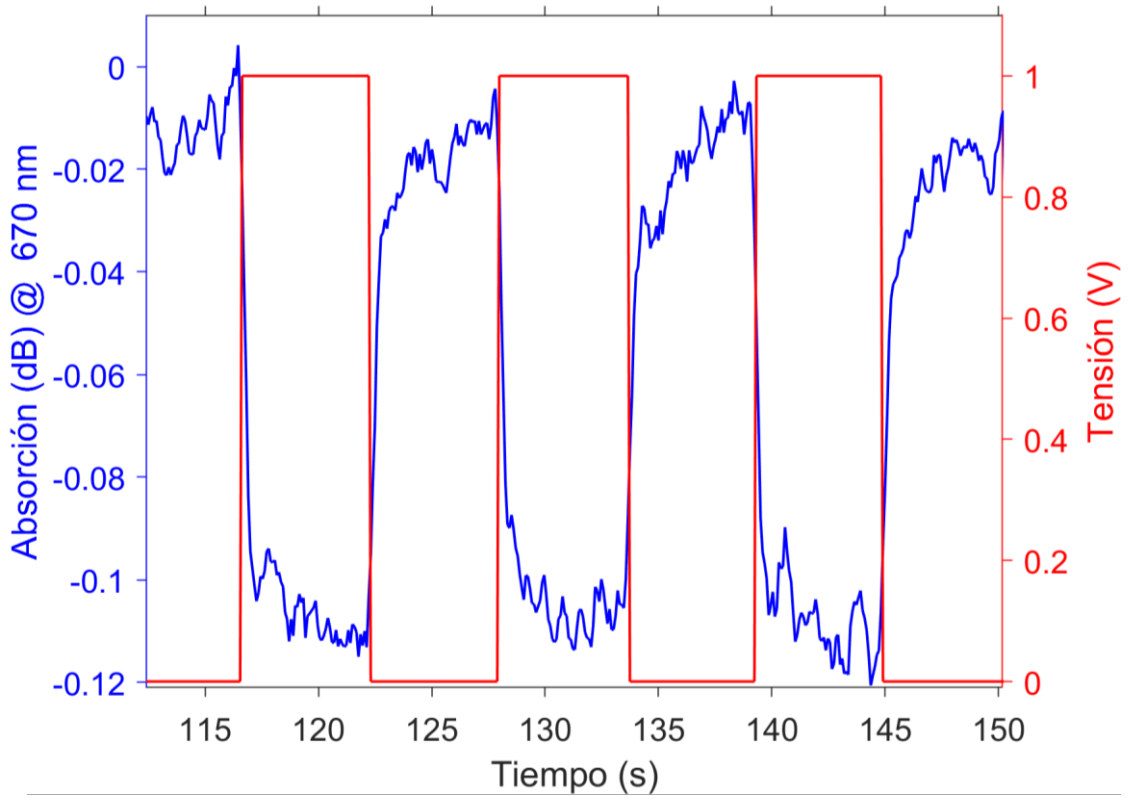


Figura 61. Respuesta óptica medida en absorción al ser sometido el sensor de oro a una variación de tensión de 1 V y 10 segundos de período en disolución salina.

En este caso, no se dispone de medidas de tensión ascendente con el fin de caracterizar el sensor en disolución salina. Sin embargo, se observa que, en la aplicación sucesiva de variaciones de tensión de 1 V, la diferencia entre la absorción estando el sensor con y sin tensión es de  $-0,1 \text{ dB/V}$ . Teniendo en cuenta que se ha empleado 1 V en excitar el sensor, en disolución salina hay una clara mejoría.

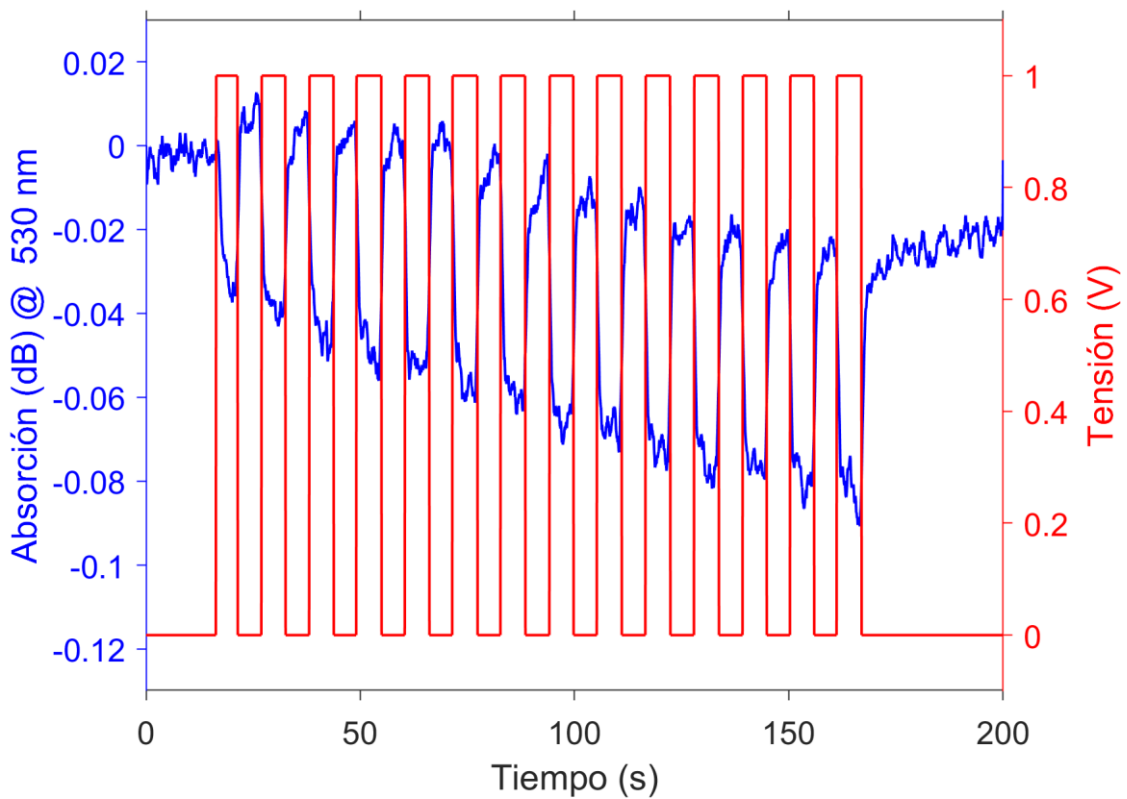


a)



b)

Figura 62. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 1 V y 10 s de período en disolución salina en la longitud de onda de 670 nm. a) Evolución completa. b) Evolución ampliada.



*Figura 63. Respuesta dinámica del sensor de oro frente a variaciones de tensión de 0 a 1 V en disolución salina y 10 s de periodo en la longitud de onda de 530 nm.*

La Figura 63 muestra la evolución en la longitud de onda de 530 nm de la absorción ante variaciones de tensión. La amplitud de la absorción en esta región es -0,06 dB/V, inferior a la observada en 670 nm.

En contrapunto a los casos anteriores, se somete al sensor a una señal cuadrada que oscila entre  $\pm 1$  V de tensión a una frecuencia de 1 Hz. La Figura 64 muestra la absorción producida concretamente en la longitud de onda de 550 nm. Tal y como se observa, al contrario que antes, la absorción oscila en torno a un punto, manteniéndose en el lugar original al finalizar la prueba sin observarse ninguna deriva.

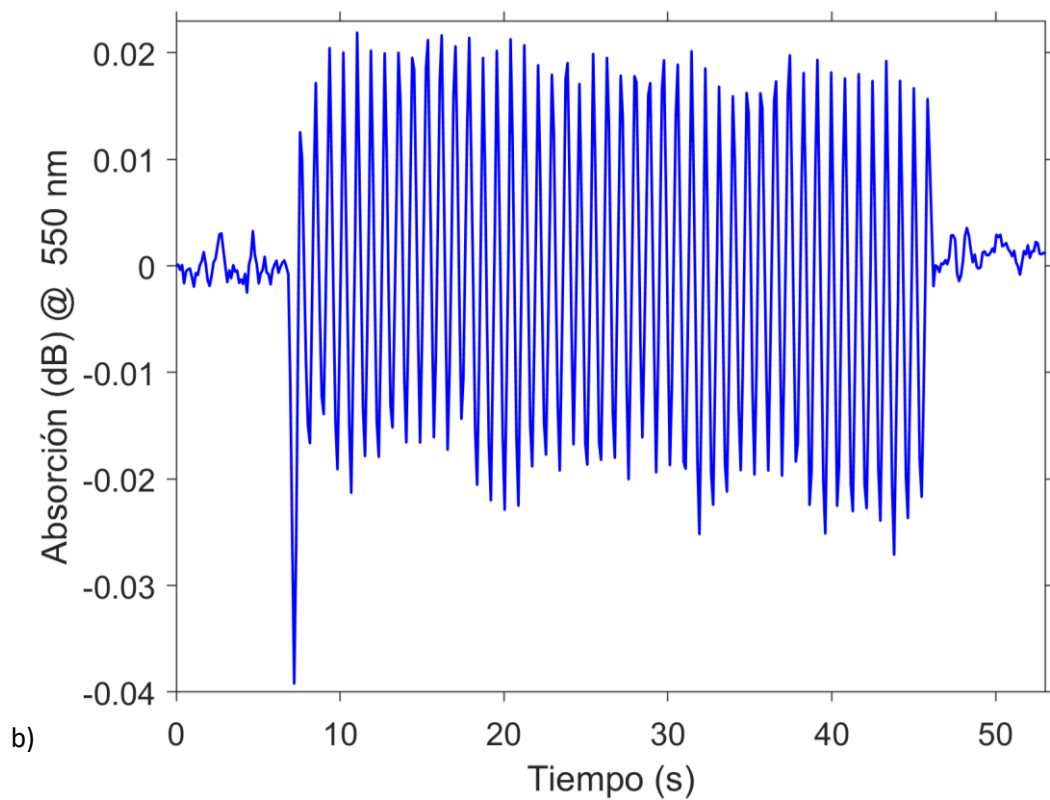
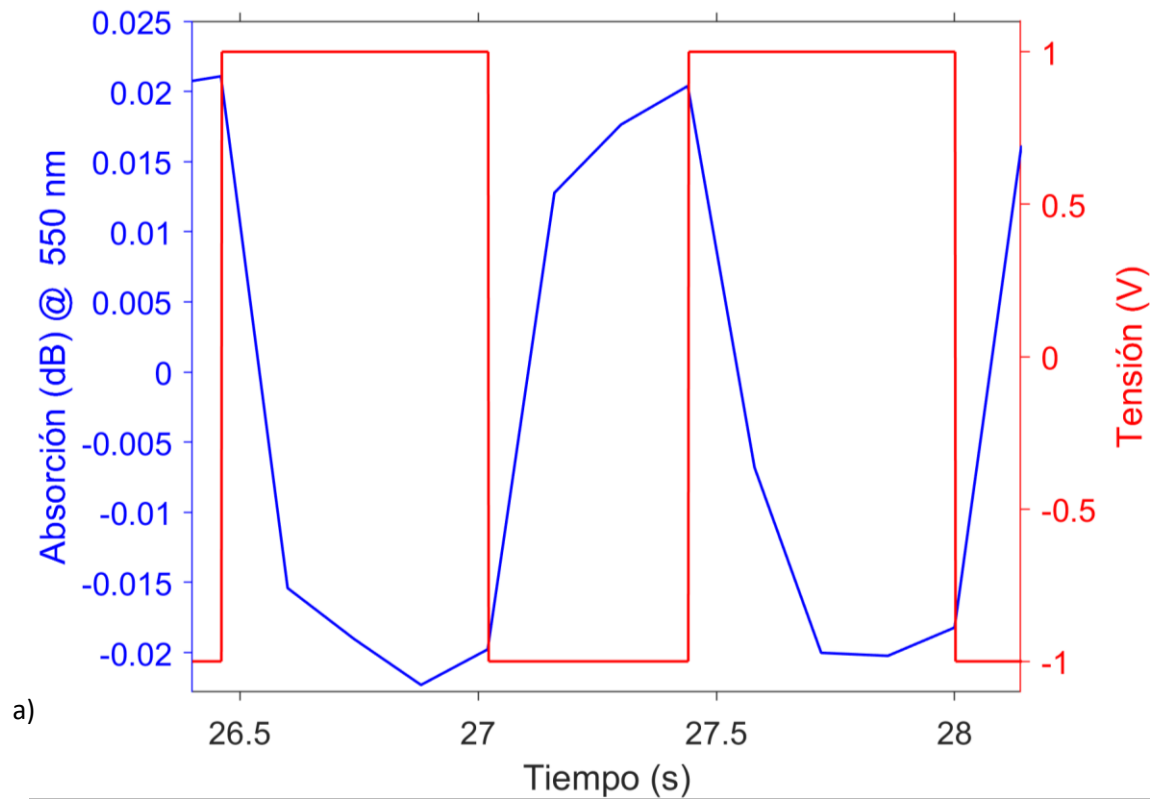


Figura 64. Respuesta dinámica del sensor de oro ante variaciones de tensión de  $\pm 1$  V y frecuencia de 1 Hz en disolución salina en 550 nm. a) Evolución completa. b) Evolución ampliada.

### 3.4.4 CONCLUSIONES

En la presente sección, se ha presentado el procedimiento seguido en la realización del sensor de fibra óptica con un recubrimiento de una película delgada de oro.

Para ello se ha hecho uso de la técnica de deposición mediante sputtering en la que partiendo de una fibra óptica de 200  $\mu\text{m}$  con 1 cm de núcleo al descubierto, se ha depositado oro durante 2 minutos. Se estuvo monitorizando en todo momento esta deposición.

Finalmente, se testea el sensor en tres condiciones distintas: aire, agua y disolución salina. El sensor se muestra sensible ante variaciones en la tensión en los tres casos comportándose sin embargo de forma distinta.

En el primer caso, variaciones de tensión de 5 V en aire, se encuentra una respuesta en absorción relativamente lineal con respecto a la tensión. Además, se produce una respuesta rápida con un tiempo de estabilización al 0,9 de 1,7 s. No se observa una deriva ante variaciones de tensión, pero se aprecia cierta histéresis en la caracterización óptica del sensor, Figura 55. La máxima variación en la amplitud de la absorción se produce en 530 nm, mostrando variaciones de 0,14 dB. Por el contrario, en 670 nm se encuentran variaciones de 0,035 dB.

Sin embargo, en agua ultrapura y realizando variaciones de tensión de 10 V, se observa un comportamiento óptico completamente distinto únicamente explicable si se establece la referencia en la fibra óptica desnuda. Si bien en seco se producía variación en la absorción, en agua ultrapura se produce variación en la longitud de onda. Al verter el agua, se incrementa el pico de absorción en 540 nm y se origina un segundo pico de absorción en torno a 620 nm y es en este segundo pico en donde se produce un desplazamiento en longitud de onda manteniéndose estable el primer pico. Intentando caracterizar el sensor al igual que en seco, mediante absorción, se produce una fuerte no linealidad del sensor. Tal vez debido a que como se ha comentado anteriormente, el sensor no se muestra tanto sensible en absorción, sino que en longitud de onda. Si se estudia la amplitud en la absorción en 670 nm, se observan variaciones de -0,15 dB frente a las variaciones de -0,024 dB mostradas en 530 nm.

En el caso de la disolución salina 147 mM de NaCl, se observan dos picos en torno a 670 nm y 560 nm. Estos picos se hacen cada vez más pronunciados conforme transcurre el tiempo bajo las variaciones de tensión. Por lo que, en la vista de perfil en 670 nm, se observa una deriva en la absorción que parece restaurarse al finalizar la prueba, con cambios en la amplitud de la absorción de -0,1 dB frente a -0,06 dB mostrados en 530 nm. Sin embargo, al aplicar variaciones de tensión de  $\pm 1$  V a 1 Hz de frecuencia, se deja de observar esta deriva por lo que la absorción se mantiene oscilando entorno a un punto y al finalizar la prueba, se mantiene en el punto de inicio.

Comparando los tres casos, la Figura 65 muestra la evolución en 670 nm. En esta longitud de onda se puede observar las señales de manera clara en los tres medios. En aire, se observa una respuesta lineal y además estable en el tiempo. En agua y disolución salina por el contrario presentan una deriva observada también en las nanopartículas de oro. Tal vez pueda ser debido a que se deposite material sobre la fibra óptica que cause el incremento en la absorción. Una hipótesis es que este fenómeno pudiera estar relacionado con el hecho de emplear únicamente tensiones positivas, causando que los iones  $\text{Cl}^-$  se adhieran al sustrato [40]. Una segunda hipótesis puede ser que la alta corriente que circula por el sensor por un recubrimiento delgado origine una degradación en la película. Comparando las sensibilidades entre los tres medios, y

teniendo en cuenta la amplitud de la tensión aplicada, la disolución salina es el medio que mayor sensibilidad posee, siendo de -0,1 dB.

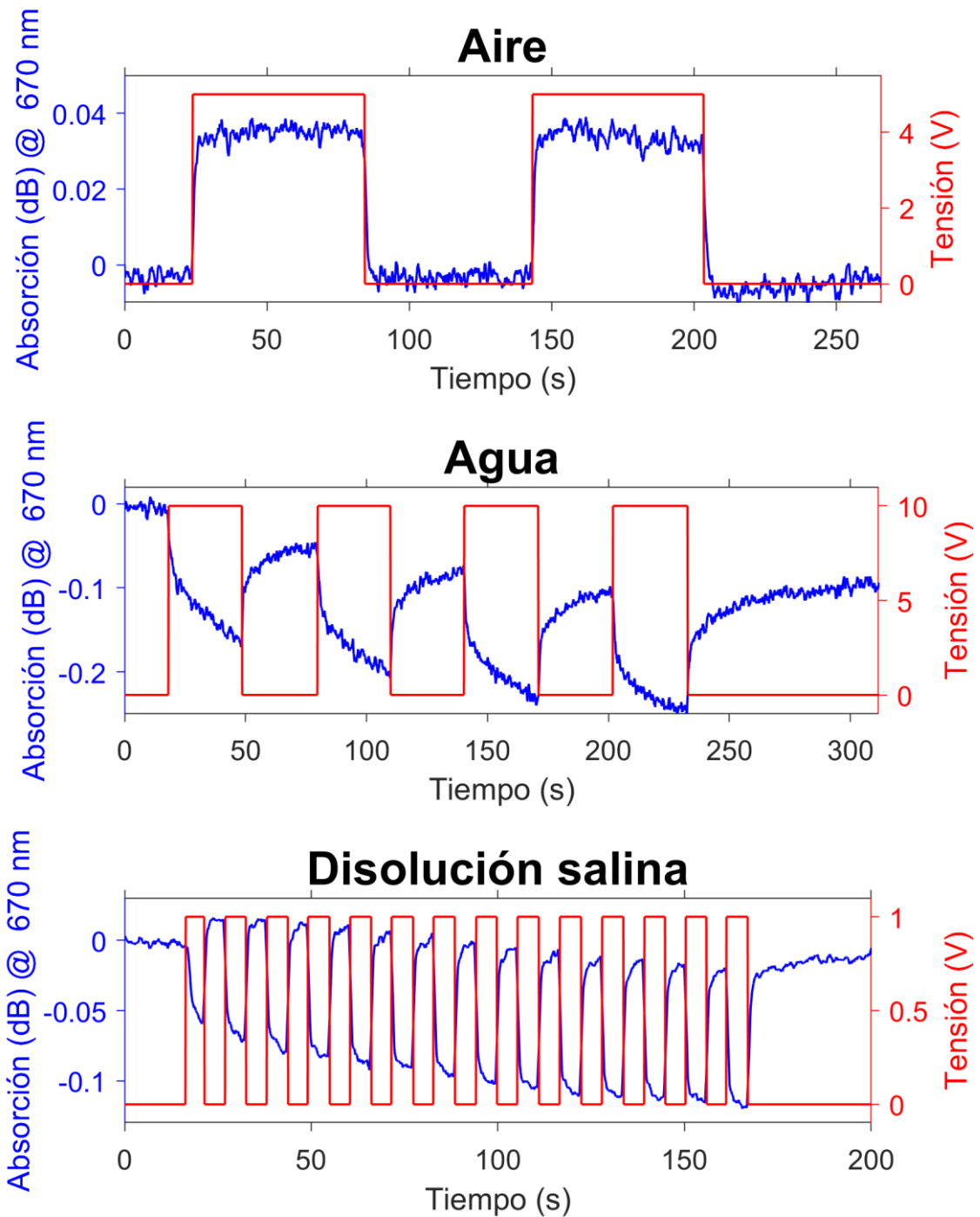


Figura 65. Respuesta dinámica del sensor de oro en la longitud de onda de 670 nm frente a variaciones de tensión en diferentes medios.

## CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Fin de Grado, se ha descrito la creación de 3 sensores diferentes (nanopartículas de plata, nanopartículas de oro y película conductora de oro) a través de 3 técnicas de deposición distintas (LbL-E, LbL-ISS y Sputtering). Todos ellos realizados con el objetivo de poder detectar campos eléctricos mediante fibra óptica.

El primer sensor realizado, nanopartículas de plata a través de la técnica de deposición Layer-by-Layer Embedding, se muestra inmune al campo eléctrico. No presenta sensibilidad en ninguno de los tres medios dispuestos (aire, agua ultrapura y disolución salina).

El segundo sensor realizado, nanopartículas de oro a través de la técnica de deposición Layer-by-Layer In Situ Synthesis, presenta sensibilidad únicamente en agua ultrapura y disolución salina mostrándose inmune en aire. El sensor en agua ultrapura, presenta una clara sensibilidad al ser expuesto a una diferencia de potencial observando una respuesta óptica en absorción. Sin embargo, en 10 minutos el sensor no se ha estabilizado lo que da lugar a un sensor relativamente lento que además presenta cierta deriva con el tiempo. El sensor en disolución salina presenta, en cambio, una respuesta un tanto más rápida, aunque la excursión en absorción es menor.

Finalmente, el sensor consistente en una película delgada de oro fabricada a través de la técnica de deposición por sputtering, presenta sensibilidad en los tres medios: aire, agua ultrapura y disolución salina. En aire presenta una respuesta lineal con la tensión además de una respuesta muy rápida en absorción con un tiempo de estabilización al 0,9 de 1,7 segundos. En agua en cambio, gobierna otro efecto bien distinto al primer caso, produciéndose un desplazamiento en longitud de onda. Además, presenta una respuesta menos lineal que en el caso del aire y con una cierta deriva con el tiempo. En disolución salina, se obtienen dos efectos diferentes en función del rango de aplicación de la tensión. Al realizar variaciones de tensión de 0 a 1 V, el sensor presenta deriva en absorción negativa y, además, se distinguen dos picos de absorción separados. En cambio, si se aplican variaciones de tensión en  $\pm 1$  V, se deja de observar dicha deriva con el tiempo finalizando la prueba en el mismo punto que al inicio de ella.

Entre los tres sensores realizados en este Trabajo Fin de Grado, únicamente el sensor de nanopartículas de oro y el sensor de oro presentan sensibilidad frente a la tensión. Comparando ambos sensores, el sensor de película fina de oro presenta una respuesta más rápida que el sensor de nanopartículas de oro además de presentar una respuesta más lineal con respecto a la tensión. Tal vez esto sea debido a que el oro, por ser compacto y continuo, mejore la respuesta.

A lo largo de este proyecto, se ha valorado la posibilidad de emplear los sensores realizados, en el entorno fisiológico con el fin de detectar la actividad neuronal, siendo una de las razones por las que se ha ensayado los tres sensores en un medio salino. El primer sensor, nanopartículas de plata, queda descartado puesto que, si bien se encontraba respuesta óptica, esta era no reversible, lo que imposibilitaría la medida de la actividad neuronal. Por el contrario, el segundo sensor, nanopartículas de oro, presenta una respuesta óptica acorde a las variaciones en el potencial eléctrico. Si bien es cierto, que la señal óptica obtenida resulta ruidosa y lenta. Finalmente, el sensor compuesto por una película delgada de oro presenta sensibilidad ante cambios de tensión y, además, la respuesta es relativamente rápida. De los tres sensores realizados, este último sensor es el más propicio para la aplicación en el entorno neuronal, puesto que es biocompatible, relativamente estable con el tiempo y es capaz de seguir una oscilación en el potencial eléctrico de 1 Hz y 1 V de amplitud pico. Si bien es cierto, que los



potenciales eléctricos en el entorno neuronal están en el rango de milivoltios y decenas de hercios, por lo que se debería investigar la respuesta óptica de este sensor en esos rangos. Además, cabría investigar un poco más en detalle las derivas producidas en el sensor en disolución salina y en qué condiciones son producidas, ya que se ha visto que rangos de tensión entre 0 y 1 V se producen derivas y en rangos de  $\pm 1$  V de tensión no, aparentemente.

Con todo esto, quedan finalizados los objetivos de este Trabajo Fin de Grado: la investigación, caracterización y el desarrollo de sensores de fibra óptica para la detección de tensión eléctrica mediante recubrimientos nanoestructurados.

## CAPÍTULO 5 LINEAS FUTURAS

Una vez obtenido un sensor de tensión mediante fibra óptica, se considera la opción de optimizar este recubrimiento con el fin de mejorar las características de éste, teniendo como aplicación la monitorización de señales eléctricas en diversos rangos frecuenciales y en diferentes contextos, como pueden ser las descargas parciales en redes de alta tensión, la medición de señales como si de un osciloscopio se tratara, la modulación electro-óptica en comunicaciones o, incluso, la monitorización de señales eléctricas en el sistema nervioso.

Se sabe que la luz TM o p-polarizada es la que excita los SPRs. Sin embargo, la fibra óptica posee una sección circular, por lo que no está preparada para mantener la polarización TM, como se ha comentado en la sección 1.2.1i. En este sentido, incorporar un polarizador de luz, mejoraría la resonancia SPR del sensor de película delgada de oro con la consiguiente mejora en la sensibilidad e incluso resolución del sensor, ya que el pico saldría un poco más definido que lo que se obtienen sin polarizar.

En el caso de usar esta solución como aplicación biomédica para la monitorización de señales nerviosas, se plantea la modificación de la configuración óptica actual (en transmisión), y optando por una configuración en reflexión. Esto resultaría en, un sensor compacto que afectaría en menor medida al tejido vivo que en la configuración de transmisión. No obstante, para abordar esta aplicación sería necesario ir un poco más allá, intentando simular las condiciones en las que esta detección se llevaría a cabo (presencia de líquido cefalorraquídeo), así como la generación de señales similares a los potenciales eléctricos neuronales.

Se ha observado en la Figura 51, un fenómeno curioso en el que un segundo pico se mostraba de forma fugaz en los primeros instantes de deposición de oro por sputtering. En vistas a futuro, se anima a investigar acerca del mecanismo que rige este efecto y la relación que podría tener con una mejora o empeoramiento en la eficacia del sensor.

La realización de comparativas en una misma longitud de onda, posibilita el empleo un fotodiodo sensible a esa longitud de onda con el fin de realizar un montaje más sencillo y de menor coste evitando el empleo de un espectrómetro. En vista de los resultados obtenidos, en el caso del sensor de nanopartículas de oro, se podrían realizar las medidas únicamente monitorizando la señal en 490 nm, y en el caso del sensor recubierto con una película delgada de oro, en 670 nm.

Finalmente, y en vista de los buenos resultados obtenidos con los sensores recubiertos con oro, se plantea ensayar el sensor ante tensiones variables y/o señales aleatorias, con el fin de poder caracterizarlo de una mejor forma y ver las prestaciones que ofrecería.

## CAPÍTULO 6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Product List | LEM.” [https://www.lem.com/en/product-list?measurement=82&nominal\\_val=25-50](https://www.lem.com/en/product-list?measurement=82&nominal_val=25-50) (accessed May 14, 2020).
- [2] M. A. Mohd and M. M. Ahmed, “Fiber optics: an antidote to electromagnetic interference (EMI),” in *Southcon Conference Record*, 1994, p. 312.
- [3] C. Menadier, C. Kissinger, and H. Adkins, “The Fotonic sensor,” *Instruments Control Syst.*, vol. 40, no. 6, Jun. 1967, [Online]. Available: [https://www.engineeringvillage.com/share/document.url?mid=ibs\\_18aaa1efe9c7b525aM6db7198171737&database=ibs](https://www.engineeringvillage.com/share/document.url?mid=ibs_18aaa1efe9c7b525aM6db7198171737&database=ibs).
- [4] B. Culshaw and A. Kersey, “Fiber-optic sensing: A historical perspective,” *J. Light. Technol.*, vol. 26, no. 9, pp. 1064–1078, 2008, doi: 10.1109/JLT.0082.921915.
- [5] B. Lee, “Review of the present status of optical fiber sensors,” *Opt. Fiber Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 57–79, 2003, doi: 10.1016/S1068-5200(02)00527-8.
- [6] G. De Bastida, F. J. Arregui, J. Goicoechea, and I. R. Matias, “Quantum dots-based optical fiber temperature sensors fabricated by layer-by-layer,” *IEEE Sens. J.*, vol. 6, no. 6, pp. 1378–1379, 2006, doi: 10.1109/JSEN.2006.884436.
- [7] H. B. Liu, H. Y. Liu, G. D. Peng, and P. L. Chu, “Strain and temperature sensor using a combination of polymer and silica fibre Bragg gratings,” *Opt. Commun.*, vol. 219, no. 1–6, pp. 139–142, 2003, doi: 10.1016/S0030-4018(03)01313-0.
- [8] A. B. Socorro, P. J. Rivero, M. Hernaez, J. Goicoechea, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “Optical fiber pH sensor based on gold nanoparticles into polymeric coatings,” *Smart Sensors, Actuators, MEMS VII; Cyber Phys. Syst.*, vol. 9517, p. 95171W, 2015, doi: 10.1117/12.2179970.
- [9] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, F. J. Arregui, and I. R. Matias, “Humidity sensor based on silver nanoparticles embedded in a polymeric coating,” *Proc. Int. Conf. Sens. Technol. ICST*, pp. 376–379, 2011, doi: 10.1109/ICSensT.2011.6137003.
- [10] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “A Lossy Mode Resonance optical sensor using silver nanoparticles-loaded films for monitoring human breathing,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 187, pp. 40–44, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.09.022.
- [11] I. Del Villar *et al.*, “Biosensores basados en tecnologías de fibra óptica recubierta con materiales nanoestructurados,” *Caseib*, pp. 455–458, 2017.
- [12] H. Harms and A. Papp, “Magneto-optical current transformer. 1: Principles,” *Appl. Opt.*, vol. 19, no. 22, p. 3729, 1980, doi: 10.1364/ao.19.003741.
- [13] M. Kuribara and Y. Takeda, “Liquid-core optical fibre for voltage measurement using Kerr effect,” *Electron. Lett.*, vol. 19, no. 4, pp. 133–135, 1983, doi: 10.1049/el:19830094.
- [14] P. G. Kazansky, P. S. T. J. Russell, L. Dong, and C. N. Pannell, “Pockels effect in thermally poled silica optical fibres,” *Electron. Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 62–63, 1995, doi: 10.1049/el:19950036.
- [15] J. M. Corres, J. Ascorbe, F. J. Arregui, and I. R. Matias, “Tunable electro-optic wavelength

- filter based on lossy-guided mode resonances," vol. 21, no. 25, pp. 106–110, 2013, doi: 10.1364/OE.21.031668.
- [16] K. I. Aginaga-Etxamendi, A. B. Socorro-Leranz, O. Fuentes, I. Del Villar, J. M. Corres, and I. R. Matias, "AC/DC Millivoltage Sensor by means of ITO-coated Optical Fibers: Towards Monitoring of Biosignals," in *Proceedings of IEEE Sensors*, 2019, vol. 2019-Octob, doi: 10.1109/SENSOR43011.2019.8956575.
- [17] S. A. Kim, S. J. Kim, H. Moon, and S. B. Jun, "In vivo optical neural recording using fiber-based surface plasmon resonance," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 4, pp. 614–616, 2012, doi: 10.1364/OL.37.000614.
- [18] Y. Huang, W. Xie, D. Tang, and C. Du, "Theoretical analysis of voltage-dependent fiber optic surface plasmon resonance sensor," *Opt. Commun.*, vol. 308, pp. 109–114, 2013, doi: 10.1016/j.optcom.2013.06.058.
- [19] M. Abedini, T. Tekieh, and P. Sasanpour, "Recording neural activity based on surface plasmon resonance by optical fibers-a computational analysis," *Front. Comput. Neurosci.*, vol. 12, no. August, pp. 1–7, 2018, doi: 10.3389/fncom.2018.00061.
- [20] Y. Uchiho, M. Shimojo, and K. Kajikawa, "Electro-optic effect and optical rectification in gold nanoparticles immobilized above a gold surface," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 49, 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/49/495101.
- [21] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 54, no. 1, pp. 3–15, 1999, doi: 10.1016/S0925-4005(98)00321-9.
- [22] F. Yang and J. R. Sambles, "Determination of the optical permittivity and thickness of absorbing films using long range modes," *J. Mod. Opt.*, vol. 44, no. 6, pp. 1155–1163, 1997, doi: 10.1080/09500349708230726.
- [23] B. D. Gupta and R. K. Verma, "Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors: Principle, probe designs, and some applications," *J. Sensors*, vol. 2009, 2009, doi: 10.1155/2009/979761.
- [24] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light," *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 23, no. 12, pp. 2135–2136, 1968, doi: 10.1515/zna-1968-1247.
- [25] A. B. Socorro-Leránz, D. Santano, I. Del Villar, and I. R. Matias, "Trends in the design of wavelength-based optical fibre biosensors (2008–2018)," *Biosens. Bioelectron. X*, vol. 1, no. May, p. 100015, 2019, doi: 10.1016/j.biosx.2019.100015.
- [26] A. K. Sharma, R. Jha, and B. D. Gupta, "Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: A comprehensive review," *IEEE Sens. J.*, vol. 7, no. 8, pp. 1118–1129, 2007, doi: 10.1109/JSEN.2007.897946.
- [27] K. M. Mayer and J. H. Hafner, "Localized surface plasmon resonance sensors," *Chemical Reviews*, vol. 111, no. 6, pp. 3828–3857, 2011, doi: 10.1021/cr100313v.
- [28] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003, doi: 10.1021/jp026731y.
- [29] I. Del Villar *et al.*, "Optical sensors based on lossy-mode resonances," pp. 1–28.
- [30] D. G, "Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites," *Science (80-*

- ), vol. 277, no. August, pp. 1232–1237, 1997.
- [31] P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, “Layer-by-layer nano-assembly: A powerful tool for optical fiber sensing applications,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 3, 2019, doi: 10.3390/s19030683.
- [32] P. J. Rivero, J. Goicoechea, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “A comparative study of two different approaches for the incorporation of silver nanoparticles into layer-by-layer films,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-301.
- [33] C. Elosua *et al.*, “Micro and Nanostructured Materials for the Development of Optical Fibre Sensors,” doi: 10.3390/s17102312.
- [34] P. J. Rivero, J. Goicoechea, A. Urrutia, and F. J. Arregui, “Effect of both protective and reducing agents in the synthesis of multicolor silver nanoparticles,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-101.
- [35] P. J. Rivero, J. Goicoechea, A. Urrutia, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “Multicolor layer-by-layer films using weak polyelectrolyte assisted synthesis of silver nanoparticles,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10, 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-438.
- [36] P. J. Rivero Fuente, “Contribution to the development of functional nanostructured coatings based on silver nanoparticles,” Jul. 2014, Accessed: May 15, 2020. [Online]. Available: <https://hdl.handle.net/2454/17823>.
- [37] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, “Optical fiber humidity sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Lossy-mode resonance (LMR) in overlays loaded with silver nanoparticles,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 173, pp. 244–249, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2012.07.010.
- [38] A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, and H. Gagnaire, “Surface plasmon resonance fibre-optic sensor for gas detection,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 39, no. 1–3, pp. 407–410, 1997, doi: 10.1016/S0925-4005(97)80243-2.
- [39] Y. Huang, L. Xia, W. Wei, C. J. Chuang, and C. Du, “Theoretical investigation of voltage sensitivity enhancement for surface plasmon resonance based optical fiber sensor with a bimetallic layer,” *Opt. Commun.*, 2014, doi: 10.1016/j.optcom.2014.07.076.
- [40] Y. Sun, H. Cao, Y. Yuan, Y. Huang, and H. Cui, “Electrically Tunable Fiber Optic Sensor Based on Surface Plasmon Resonance,” no. 9, pp. 1437–1444, 2016, doi: 10.1007/s11468-016-0194-5.