



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

Titulación:

INGENIERO DE TELECOMUNICACIÓN

Título del proyecto:

SENSORES DE FIBRA ÓPTICA BASADOS EN
RESONANCIAS ELECTROMAGNÉTICAS

Sergio López Lambás

Tutores: Dr. Ignacio R. Matías Maestro

Dr. Carlos Ruiz Zamarreño

Pamplona, Julio 2011

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	5
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	
2.1. Sensores	9
2.1.1. Sensores de fibra óptica	10
2.1.1.1. Tipos.....	10
2.1.1.2. Ventajas sobre otro tipo de sensores	12
2.1.2. Modelo de propagación de la luz a través de la fibra.....	13
2.1.3. Tipos de fibra	16
2.2. Resonancias	18
2.2.1. Resonancias en fibras ópticas recubiertas (LMR, SPR).....	18
2.2.2. Modelo de propagación de la luz en fibras ópticas recubiertas.....	23
2.2.3. Modelo teórico para fibra de núcleo de sílice	25
2.2.4. Modelo teórico del ITO.....	26
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN, MATERIALES, EQUIPOS, Y MONTAJES EXPERIMENTALES	
3.1. Técnicas de deposición.....	34
3.1.1. Layer by layer (LBL).....	35
3.1.2. Sol-gel – dip-coating	36
3.1.3. Sputtering	38
3.2. Materiales	40
3.2.1. Polímeros.....	40
3.2.1.1. Poli(clorhidrato de alilamina) (PAH)	40
3.2.1.2. Poli(estireno sulfanato de sodio) (PSS).....	41
3.2.2. Nanopartículas.....	42
3.2.2.1. Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	42
3.2.2.2. Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃)	43
3.2.2.3. Cobalto (Co).....	44
3.2.3. Targets	45
3.3. Equipos	46
3.3.1. Sputter	46
3.3.2. Fuentes de luz blanca	48
3.3.3. Fuente de tensión-corriente	49
3.3.4. Espectrómetros	49
3.3.5. Cortadoras de fibra.....	50
3.3.6. Empalmadoras de fibra	51
3.3.7. Ultrasonidos	52
3.3.8. Agitadores	53

3.3.9. pH - metros	53
3.3.10. Máquina de agua ultrapura	54
3.3.11. Máquina de plasma.....	55
3.3.12. Robot, Fuente nano FP y Adquisidor.....	55
3.3.13. Hornos	56
3.3.14. Microscopio de Fuerza Atómica	57
3.3.15. Microscopio Electrónico de Barrido.....	58
3.3.16. Otros	59
3.4. Montajes experimentales	60
3.4.1. Montaje en transmisión	60
3.4.2. Montaje para medir campo magnético	61

CAPÍTULO 4. APROXIMACIÓN A LA FABRICACIÓN DE UN SENSOR DE CAMPO MAGNÉTICO BASADO EN RECUBRIMIENTOS FABRICADOS SOBRE FIBRA ÓPTICA

4.1. Introducción.....	63
4.1.1. Sensores de fibra óptica para campo magnético	67
4.2. Resultados experimentales	68
4.2.1. Deposición de magnetita (Fe_3O_4).....	69
4.2.1.1. Procedimiento experimental.....	69
4.2.1.2. Estudio de la deposición sobre portas y obleas de silicio	70
4.2.1.3. Estudio de la deposición sobre fibra óptica.....	71
4.2.2. Deposición de magnetita (Fe_3O_4) diluida en etanol	72
4.2.2.1. Procedimiento experimental.....	73
4.2.2.2. Estudio de la deposición sobre portas	74
4.2.2.3. Estudio de la deposición sobre fibra óptica.....	75
4.2.3. Deposición de óxido de hierro (Fe_2O_3)	76
4.2.3.1. Procedimiento experimental.....	76
4.2.3.2. Estudio de la deposición sobre portas	77
4.2.3.3. Estudio de la deposición sobre fibra óptica.....	77
4.2.3.4. Influencia del pH en la deposición. Curvas de construcción	78
I. Estudio para disoluciones de Fe_2O_3 a pH: 3,4,5,6 y 7	78
II. Estudio para disoluciones de Fe_2O_3 a pH: 2, 2.5, 3 y 3.5	81
4.2.3.5. Sensibilidad al campo magnético.....	84
4.2.4. Sensor de campo magnético basado en ITO recubierto con Fe_2O_3	84
4.2.4.1. Recubrimientos de ITO	84
4.2.4.2. Deposición de 10 capas de ITO sobre fibra óptica.....	85
4.2.4.3. Estudio de la deposición de Fe_2O_3 sobre 10 capas de ITO.....	87
I. Caracterización de la estructura	88
4.2.4.4. Sensibilidad a campo magnético	89
4.2.4.5. Deposición de nanopartículas de Fe_2O_3 tratadas térmicamente. .	90
4.2.5. Aproximación a sensor de campo magnético basado en recubrimientos de Cobalto	91
4.2.5.1. Deposición de partículas de Co sobre ITO.....	92
4.2.5.2. Sensibilidad a campo magnético	94
4.2.6. Aproximación por medio de fibra hueca con nanopartículas de Cobalto	95

CAPÍTULO 5. FABRICACIÓN DE REFRACTÓMETROS DE FIBRA ÓPTICA BASADOS EN RESONANCIAS ELECTROMAGNÉTICAS MEDIANTE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR SPUTTERING	
5.1. Introducción.....	97
5.2. Recubrimientos de ITO	98
5.2.1. Primera deposición.....	99
5.2.2. Deposición mediante cristal FTM.....	101
5.2.2.1. Postratamiento: horno de vacío 2 horas a 250° C.....	101
5.2.3. Deposición por ciclos.....	110
5.2.3.1. Postratamiento: horno de mufla 2 horas a 500° C.....	110
5.2.3.2. Postratamiento: horno de vacío 2 horas a 250° C con vacío permanente	111
5.2.3.3. Postratamiento: horno de vacío 2 horas a 250° C en atmósfera de Nitrógeno.....	115
5.3. Otros recubrimientos	119
5.3.1. Recubrimientos basados en titanio (Ti)	120
5.3.2. Recubrimientos basados en tungsteno (W)	122
5.3.3. Recubrimientos basados en oro (Au)	124
5.3.4. Recubrimientos basados en plata (Ag).....	126
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	130
CAPÍTULO 7. LÍNEAS FUTURAS	135
CAPÍTULO 8. REFERENCIAS	137
CAPÍTULO 9. PRESUPUESTO	147
CAPÍTULO 10. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS	152
10.1. Participación en congresos	152
10.2. Publicación en revistas	152
ANEXO I. FABRICACIÓN DEL DISPOSITIVO DE ROTACIÓN DE LA FIBRA	153
ANEXO II. ELECCIÓN, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA PARA GENERAR CAMPO MAGNÉTICO	156
II.1. Elección del dispositivo.....	156
II.2. Fabricación y caracterización del dispositivo.....	158

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El uso de la luz para la codificación de señales no es nuevo, los antiguos griegos usaban espejos para transmitir información, de modo rudimentario, usando luz solar. En 1792, Claude Chappe diseñó un sistema de telegrafía óptica, que mediante el uso de un código, torres y espejos distribuidos a lo largo de los 200 km que separan Lille y París, conseguía transmitir un mensaje en tan sólo 16 minutos.

La gran novedad aportada en nuestra época es la de haber conseguido “domar” la luz, de modo que sea posible que se propague dentro de un cable tendido por el hombre. El uso de la luz guiada, de modo que no se expanda en todas direcciones, sino en una muy concreta y predefinida se ha conseguido mediante la fibra óptica. [1]

La fibra óptica es un medio de transmisión empleado habitualmente en redes de datos consistente en un hilo muy fino de material transparente, vidrio o materiales plásticos, por el que se envían pulsos de luz que representan los datos a transmitir. La transmisión de la luz por la fibra se basa en el principio de reflexión total interna; dicha luz que viaja por el centro o núcleo de la fibra incide sobre la superficie externa con un ángulo mayor que el ángulo crítico, de forma que toda la luz se refleja sin pérdidas hacia el interior de la fibra. Así, la luz puede transmitirse a larga distancia reflejándose miles de veces. Para evitar pérdidas por dispersión de luz debida a impurezas de la superficie de la fibra, el núcleo de la fibra óptica está recubierto por una capa de vidrio con un índice de refracción mucho menor; las reflexiones se producen en la superficie que separa la fibra de vidrio y el recubrimiento

Uno de los primeros usos de la fibra óptica fue emplear un haz de fibras para la transmisión de imágenes, que se usó en el endoscopio médico. Usando la fibra óptica, se consiguió un endoscopio semiflexible, el cual fue patentado por la Universidad de Michigan en 1956. En este invento se usaron unas nuevas fibras forradas con un

material de bajo índice de refracción, ya que antes se impregnaban con aceites o ceras. Charles Kao, en su tesis doctoral de 1956, estimó que las máximas pérdidas que debería tener la fibra óptica, para que resultara práctica en enlaces de comunicaciones, eran de 20 dB/km. En esta misma época, se empezaron a utilizar filamentos delgados del tamaño de un pelo que transportaban luz a distancias cortas, tanto en la industria como en la medicina, de forma que la luz podía llegar a lugares que de otra forma serían inaccesibles. El único problema era que esta luz perdía hasta el 99% de su intensidad al atravesar distancias de hasta 9 metros de fibra. En 1970 los investigadores Maurer, Keck, Schultz y Zimar que trabajaban para Corning Glass fabricaron la primera fibra óptica aplicando impurezas de titanio en sílice. El 22 de abril de 1977, General Telephone and Electronics envió la primera transmisión telefónica a través de fibra óptica, a 6 Mbit/s [1]. Por lo tanto, el primer uso de la fibra óptica fue el de transmisión de datos para telecomunicaciones, ya que permiten enviar gran cantidad de datos a una gran distancia.

Otra de sus aplicaciones tiene su origen en la nanotecnología y más concretamente en la fabricación de recubrimientos nanoestructurados sobre fibra óptica, de manera que la luz que viaja a través de la guíaonda óptica pueda incidir directamente sobre estas estructuras. Esta técnica se ha utilizado frecuentemente para la fabricación de sensores, los cuales pueden proporcionar en algunos casos una mejor respuesta que los sensores convencionales [2] debido a ventajas como la inmunidad a campos electromagnéticos, la posibilidad de reemplazar las señales eléctricas por señales luminosas, su pequeño tamaño o la posibilidad de realizar medidas remotas a larga distancia [3] y que se verán más específicamente en la sección 2.1.

Distintos tipos de sensores de fibra óptica han sido desarrollados recientemente en diversos trabajos como los basados en fluorescencia [4,5], colorimetría [6-9], interferometría de luz blanca [10-12] y los basados en resonancias electromagnéticas. Los sensores de fibra óptica basados en resonancias electromagnéticas se basan principalmente en los fenómenos de resonancia originados en guíaondas recubiertas por materiales de espesor fino. Más concretamente en el fenómeno de resonancia de plasmones superficiales o *surface plasmon resonance (SPR)*, que ha originado diversidad de publicaciones [13] y al fenómeno no tan conocido de resonancias

asociadas a los modos con pérdidas o *lossy mode resonances* (LMR) donde la mayoría de los trabajos corresponde a estudios teóricos [14,15,16]. Las LMRs, a diferencia de la más conocida SPR, tiene la ventaja de producirse tanto con la luz polarizada en modo TM como en modo TE además de permitir generar más de una resonancia sin necesidad de variar la morfología de la fibra [17].

Este trabajo surge como continuación a los trabajos basados en LMR ya realizados con el objetivo de profundizar en el estudio y fabricación de sensores de fibra óptica basados en resonancias electromagnéticas utilizando diferentes materiales y técnicas. En concreto el proyecto perseguirá los siguientes objetivos:

- Desarrollar sensores de fibra óptica basados en resonancias electromagnéticas con recubrimientos metálicos y su aplicación a la detección de campo magnético.
- Estudiar y mejorar la fabricación de refractómetros basados en materiales con propiedades ópticas y eléctricas peculiares.

Una vez marcados los objetivos, el contenido de este trabajo se dividió principalmente en dos grandes bloques que han determinado el desarrollo de la investigación:

- Aproximación a la fabricación de sensor de fibra óptica de campo magnético (Capítulo 4).
- Fabricación de refractómetros de fibra óptica con recubrimientos metálicos depositados por sputtering (Capítulo 5).

Para el desarrollo del primer gran bloque se realizó una fase previa de documentación que se centró principalmente en la búsqueda de información de un material magnético con propiedades magneto-ópticas [18-20], y las diferentes técnicas de deposición de los mismos. En particular se estudió la fabricación de sensores de fibra óptica de campo magnético basados en recubrimientos de Óxido de Hierro (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) y Cobalto (Sección 4.3)

En el segundo bloque se estudia la mejora en la fabricación de refractómetros basados en materiales con propiedades ópticas y eléctricas peculiares tales como el

Óxido de Indio dopado con estaño (ITO), el dióxido de Titanio (TiO_2) o el óxido de Indio (In_2O_3) [21-23] los cuales se basan en el fenómeno de resonancias asociadas a modos con pérdidas o *lossy mode resonances* (LMRs)

Debido principalmente a los problemas asociados con el proceso de fabricación, en la mayoría de los casos, la obtención de dispositivos basados en LMRs es muy tediosa y requiere de mucho tiempo para llegar a producir resultados adecuados. Así, con el objetivo de solucionar los problemas mencionados anteriormente se presenta la fabricación de nuevos refractómetros de fibra óptica basados en recubrimientos metálicos mediante la aplicación de la técnica de Sputtering (Capítulo 5).

CAPÍTULO 2.

ANTECEDENTES

A lo largo de este capítulo se expondrá la base teórica de este trabajo dividida en dos apartados. En el primero de ellos se describirá qué es un sensor en general para luego describir más concretamente los sensores de fibra óptica y las ventajas que aportan sobre otro tipo de sensores, así como la motivación de la elección de la fibra óptica de núcleo de Sílice como sustrato en el que depositar los diferentes recubrimientos elegidos.

En el segundo apartado se explicará el fenómeno de las resonancias que se producen en la fibra y el modelo teórico del óxido metálico seleccionado como base de gran parte del proyecto, como es el ITO.

2.1. SENSORES

Un sensor es un dispositivo capaz de detectar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, y transformarlas en variables eléctricas. Las variables de instrumentación pueden ser por ejemplo: temperatura, intensidad lumínica, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, pH, etc. Una magnitud eléctrica puede ser una capacidad eléctrica (como en un sensor de humedad), una tensión eléctrica (como en un termopar), una corriente eléctrica (como en un fototransistor), etc.

Un sensor se diferencia de un transductor en que el sensor está siempre en contacto con la variable de instrumentación, con lo que puede decirse también que es un dispositivo que aprovecha una de sus propiedades con el fin de adaptar la señal que mide para que la pueda interpretar otro dispositivo. Como por ejemplo el termómetro de mercurio que aprovecha la propiedad que posee el mercurio de dilatarse o contraerse por

la acción de la temperatura. Un sensor también puede decirse que es un dispositivo que convierte una forma de energía en otra.

Los sensores generalmente están integrados dentro de sistemas de medida que se componen del elemento sensor que genera o modifica una señal, un canal de comunicación que transporta dicha señal y un sistema comúnmente “electrónico” que la transforma y procesa para obtener una información sobre la magnitud que se desea medir.

2.1.1. SENSORES DE FIBRA ÓPTICA

En las últimas décadas el auge de las diferentes tecnologías en el campo de las telecomunicaciones ha supuesto un gran avance en el desarrollo de la fibra óptica en este campo. Esto y las ventajas que aporta sobre otros materiales ha permitido aplicarla a la fabricación de sensores basados en fibra óptica, desconocidos prácticamente hasta comienzos de 1977 [24].

Un sensor de fibra óptica es un dispositivo basado en la detección de modificaciones que sufre la luz guiada por fibra óptica debido a influencias externas. Estas influencias externas pueden ser físicas, químicas, biomédicas, medioambientales, etc. La luz guiada por la fibra óptica puede sufrir modificaciones de fase, amplitud, longitud de onda y polarización.

Los sistemas de medida que utilizan sensores de fibra óptica tradicionalmente están compuestos por una fuente de luz, el sensor de fibra óptica y un fotodetector.

2.1.1.1. Tipos

Los sensores de fibra óptica se pueden clasificar utilizando diversidad de criterios. Uno de los criterios más utilizados consiste en la clasificación de los mismos según el papel que desempeña la fibra óptica [24]. Según este criterio los sensores de fibra óptica se clasifican en:

- Sensores extrínsecos [25]
- Sensores Intrínsecos [25]

En los *sensores extrínsecos* el papel de la fibra óptica es guiar la luz hasta un elemento sensor externo donde bajo la acción de la magnitud a medir, será modificada y luego nuevamente guiada por la fibra hasta el fotodetector. Ejemplo de este tipo de sensores son los basados en transmisión, reflexión y fluorescencia.

En los *sensores intrínsecos* la magnitud a medir afecta a las características ópticas de la fibra, bien directamente, bien por algún recubrimiento dispuesto expresamente. Ejemplo de este tipo de sensor es el modulado por intensidad por micro-curvaturas

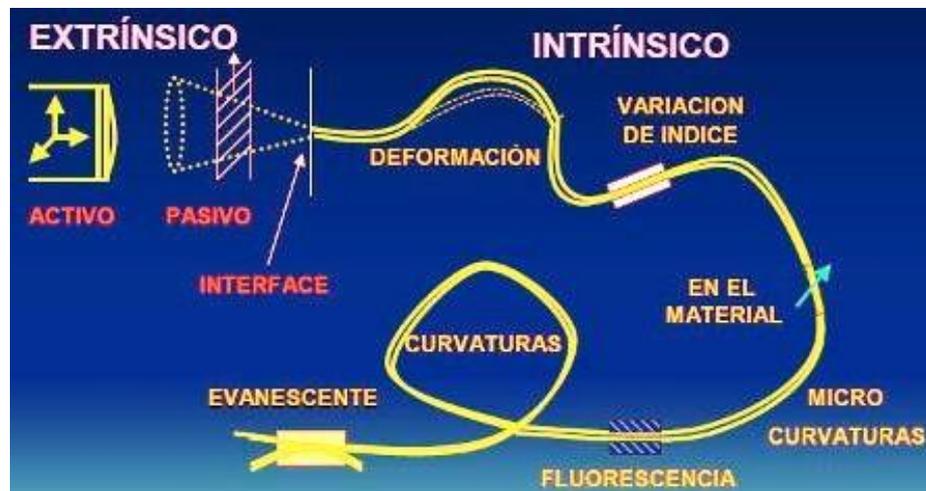


Figura 2.1 Ejemplo de sensor extrínseco e intrínseco.

Un segundo criterio muy utilizado para la clasificación de sensores de fibra óptica consiste en la característica de la luz guiada que se modifica con las variaciones de la magnitud a medir. Son ejemplo de este tipo de sensores los sensores de fase o coherentes, en las cuales las variaciones de la magnitud a medir conllevan un cambio en la fase de la luz guiada, mientras que en los sensores de intensidad o incoherentes se produce un cambio de intensidad [26].

Otro criterio también muy utilizado es el basado en la extensión física en la que se realiza la medida del parámetro. Según este criterio los sensores se dividen en:

- Puntuales: el sensado está localizado en algún punto específico de la fibra.
- Distribuidos: el sensado se produce a lo largo de la longitud de la fibra.

2.1.1.2. Ventajas sobre otro tipo de sensores

Una de las razones por la cual los sensores basados en fibra óptica se han desarrollado tan rápidamente son las ventajas que presentan respecto a otro tipo de sensores. Entre ellas destacan:

- Bajo peso (aplicaciones para la aeronáutica)
- Reducido tamaño lo cual los hace adecuados cuando la medida se debe realizar en lugares de difícil acceso o cuando son necesarios sensores de pequeñas proporciones como en el caso de los sensores biomédicos
- Inmunidad a interferencias electromagnéticas debido a que se trata de un medio dieléctrico y la señal guiada es óptica. Así los datos que transporta serán inmunes a interferencias electromagnéticas, lo que les convierte en idóneos para trabajar bajo la influencia de campos electromagnéticos elevados, donde los sensores electrónicos usuales no son adecuados
- Posibilidad de multiplexación de un conjunto de sensores ópticos enviando la información obtenida por una sola fibra óptica. Permite monitorización remota en lugares poco accesibles físicamente.
- Reducidas pérdidas. Se puede transportar información a largas distancias sin necesidad de repetidores. Esto hace a los sensores de fibra óptica adecuados para sistemas de telemetría.
- Buen comportamiento ante condiciones atmosféricas difíciles como elevadas temperaturas, medios corrosivos, temperatura, humedad, etc, lo que les hace adecuados para trabajar en medios hostiles.
- Gran sensibilidad respecto a otras técnicas de medida
- Capacidad de detección de múltiples magnitudes físicas y químicas.

- Resiste altas temperaturas (debido al elevado punto de fusión de la fibra).

Aunque no todo son ventajas, ya que los sensores basados en fibra óptica tienen la desventaja principal de su elevado precio, difícil manipulación o la necesidad de realizar una conversión electro-óptica, lo que hace que aunque es una tecnología en auge todavía no haya muchos sistemas implantados a nivel industrial.

Los esquemas de los sensores de fibra óptica normalmente están formados por una fuente de luz (LED o Láser) conectada a la fibra óptica, a través de la cual se propaga la luz hasta otro punto en el que se mide la potencia óptica recibida. En algún punto de la transmisión, el parámetro a medir interactúa con el elemento sensor, provocando una modulación o cambio de algún parámetro de la luz, y dando lugar de este modo a un cambio en la señal óptica recibida en el detector. Si se analiza la señal recibida en el detector se puede determinar el parámetro concreto que ha interactuado con el sensor.

2.1.2. MODELO DE PROPAGACIÓN DE LA LUZ A TRAVÉS DE LA FIBRA

Cuando un haz de luz que se propaga por un medio alcanza la frontera de dos medios distintos, una parte del haz se refleja mientras que la otra sufre una refracción, que consiste en el cambio de dirección del haz. Para esto se utiliza el llamado índice de refracción del material, que nos servirá para calcular la diferencia entre el ángulo de incidencia y el de refracción del haz (antes y después de ingresar al nuevo material). El efecto de la refracción se puede observar fácilmente introduciendo una varilla en agua. Se puede ver que parece quebrarse bajo la superficie. En realidad lo que sucede es que la luz reflejada por la varilla (su imagen) cambia de dirección al salir del agua, debido a la diferencia de índices de refracción entre el agua y el aire [27,49].

El índice de refracción del material (n), viene dado por:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.1)$$

donde n es el índice de refracción del medio, c es la velocidad de la luz en el vacío ($3 \cdot 10^8$ m/s) y v es la velocidad de la luz en ese medio. Es decir, que es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y en el medio. Dado que la velocidad de la luz en cualquier medio es siempre menor que en el vacío, el índice de refracción será un número siempre mayor que 1.

Al otro lado de la superficie de separación los rayos del haz de luz no conservan la misma dirección que los del haz incidente:

- Cada haz de luz incidente y el correspondiente haz de luz transmitido forman un plano que contiene a la recta normal a la superficie de separación de los dos medios.
- El ángulo que forma el haz refractado con la normal (ángulo de refracción) está relacionado con el ángulo de incidencia: según la Ley de Snell (2.2)

La ley de Snell se define como:

$$n_1 \cdot \text{sen} \theta_1 = n_2 \cdot \text{sen} \theta_2 \quad (2.2)$$

donde θ_1 es el ángulo entre el haz incidente y la normal a la superficie y θ_2 es el ángulo entre el haz refractado y la normal a la superficie

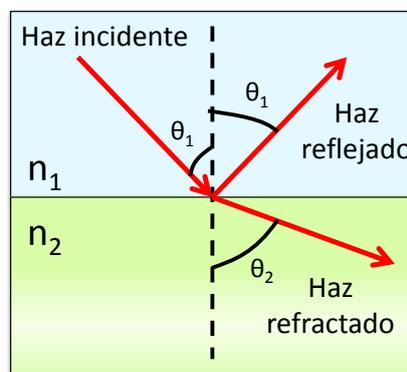


Figura 2.2 Interfaz entre medios de distintos índices de refracción al incidir un haz de luz [27,49]

Cuando la luz pasa de un medio a otro cuyo índice de refracción es mayor, por ejemplo del aire al agua, el haz refractado se acerca a la normal. Si el índice de refracción del segundo medio es menor el haz refractado se aleja de la normal. En este caso si consideramos que $n_1 > n_2$ y aumentamos el ángulo de incidencia, llega un momento en que el ángulo de refracción se hace igual a 90° , lo que significa que desaparece el haz refractado. Como el seno de 90° es uno el ángulo de incidencia para el cual ocurre este fenómeno viene dado por el ángulo:

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.3)$$

Este ángulo de incidencia, θ_c recibe el nombre de ángulo crítico ya que si aumenta más el ángulo de incidencia, la luz comienza a reflejarse íntegramente. Este fenómeno se conoce como *reflexión total interna (TIR)*.

Una aplicación de la reflexión total interna es la fibra óptica, que es una fibra de vidrio, larga y fina en la que la luz en su interior choca con las paredes en un ángulo superior al crítico de manera que la energía se transmite sin apenas pérdidas. [27,49].

Existe un indicador del ángulo máximo con que un haz de luz puede ingresar a la fibra para que se produzca la reflexión total interna denominado Apertura Numérica:

$$AN = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = n \sin \alpha \quad (2.4)$$

siendo α el ángulo de aceptación del haz y n el índice del medio externo.

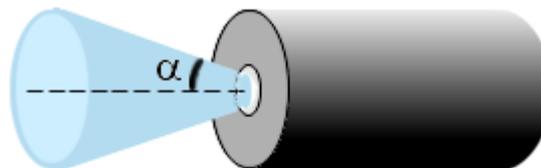


Figura 2.3 Cono de aceptación del haz de luz en fibra óptica

2.1.3. TIPOS DE FIBRA

El cable de fibra óptica se constituye principalmente de un núcleo rodeado de un revestimiento. La diferencia entre sus índices de refracción (indicados como n) es lo que hace que el haz de luz se mantenga dentro del núcleo (siempre que el haz haya entrado con el ángulo apropiado y el índice de refracción sea mayor que el del revestimiento).

Existen cables con:

- Núcleo y revestimiento de plástico
- Núcleo de vidrio y revestimiento de plástico más conocidos como *Plastic Clad Silica (PCS)*
- Núcleo y revestimiento de vidrio conocidos como *Silica Clad Silica (SCS)*

Los conductores de fibra óptica utilizados más habitualmente tienen un grosor comparable a un cabello, variando el núcleo entre los 8 y 100 μm y el revestimiento entre 125 y 140 μm

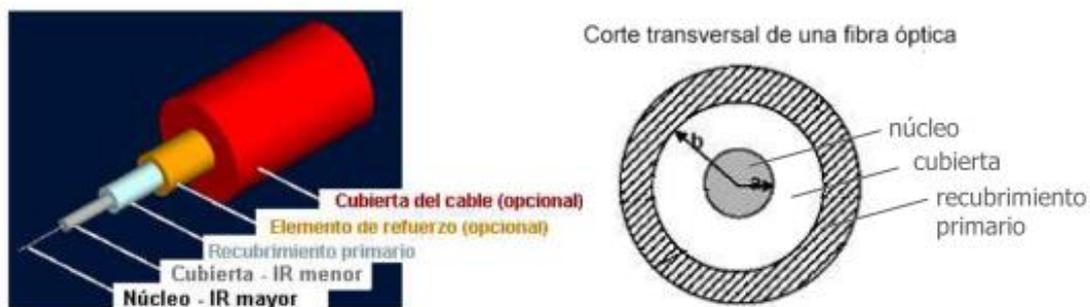


Figura 2.4 Sección de una fibra óptica genérica

Adicionalmente, los conductores ópticos tienen un revestimiento de color que sigue un código de identificación o numeración, el cual varía según el fabricante/norma. Existe otra clasificación, según la variación del índice de refracción dentro del núcleo, y según la cantidad de MODOS (haces de luz) [27]:

- Multimodo de índice escalonado o *Multimode step index (MM)*
- Multimodo de índice gradual *Multimode graded index (MM)*
- Monomodo (índice escalonado) *Single Mode step index (SM)*

Hay que destacar que la cantidad de modos no es infinita y se puede calcular en base al radio del núcleo, la longitud de onda de la luz que se propaga por la fibra y la diferencia de índices de refracción entre núcleo y revestimiento [27,49]. En la figura 2.5 se puede ver una representación de los principales tipos de fibra clasificados según el índice de refracción.

Como se puede observar en la figura 2.5b, en el núcleo de una fibra multimodo de índice gradual el índice de refracción es máximo en el centro y va disminuyendo radialmente hacia afuera hasta llegar a igualarse al índice del revestimiento justo donde éste comienza. Dado que la velocidad de propagación de un haz de luz depende del índice de refracción, sucederá entonces que los modos al alejarse del centro de la fibra por un lado viajarán más rápido y por otro, al curvarse, recorrerán menor distancia, resultando todo esto en una mejora del ancho de banda respecto a la de índice escalonado.

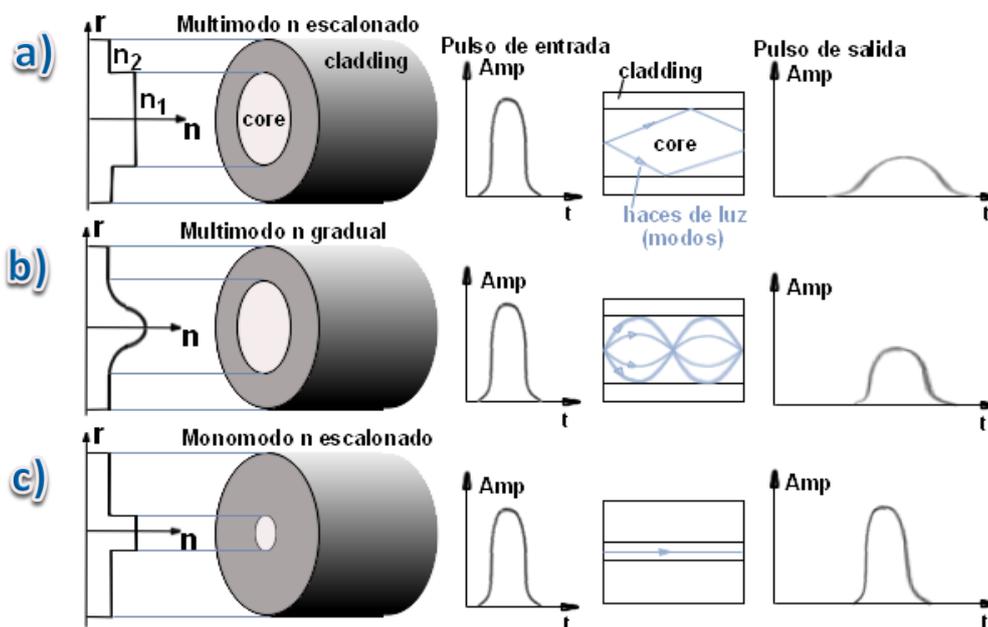


Figura 2.5 a) Fibra óptica Multimodo de Índice Escalonado, b) Fibra óptica Multimodo de Índice Gradual, c) Fibra óptica Monomodo de Índice Escalonado.

Existen otros tipos de fibras como la denominada de dispersión desplazada o *Dispersion Shifted (DS)* de la cual sólo se dirá aquí que no debe empalmarse con las

comunes y la fibra del tipo *NZD (Non Zero Dispersion)* la cual posee un núcleo más reducido ($6\ \mu\text{m}$) y requiere un cuidado especial al empalmarla.

Otros tipos de fibra son: *CS (Cut-off shifted)*, *NZ-DS (Non-Zero Dispersion shifted)* y *ED (Er doped)*.

2.2. RESONANCIAS

En esta sección se describirá la generación de resonancias electromagnéticas producidas al hacer pasar la luz a través de la zona sensible de la fibra óptica y más concretamente las pérdidas que se producen en la propagación de la luz en determinados rangos de longitud de onda, al utilizar recubrimientos ultrafinos con parte imaginaria del índice de refracción no nula dependiendo de las propiedades del material que forma el recubrimiento.

2.2.1. RESONANCIAS EN FIBRAS ÓPTICAS RECUBIERTAS (LMR, SPR)

Los sensores de fibra óptica basados en resonancias electromagnéticas se basan principalmente en la utilización de materiales con propiedades dieléctricas características, lo que ha supuesto el desarrollo de gran diversidad de aplicaciones como la posibilidad de fabricar refractómetros de fibra óptica [21-23], sensores de humedad [28,29], de PH [30], etc.

La utilización de la configuración en fibra óptica para la fabricación de sensores basados en resonancias electromagnéticas es conocida por sus ventajas frente a la configuración de Kretschmann [31-33] como la eliminación del prisma óptico, que reduce la complejidad de los dispositivos además de aumentar la portabilidad o la posibilidad de realizar medidas remotas [34-36]. A estas se añaden otras ventajas asociadas a los sensores de fibra óptica citadas en 2.1.

Dependiendo de las propiedades dieléctricas del material que forma el recubrimiento y de las pérdidas que se producen en la propagación de la luz en determinados rangos de longitud de onda, al utilizar recubrimientos ultrafinos con parte imaginaria del índice de refracción no nula se pueden distinguir tres casos [15]:

- El primer caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material es negativa y superior en valor absoluto a su parte imaginaria y a la permitividad del material que rodea al recubrimiento. En este caso, se produce el acoplamiento entre la luz que se propaga por el interior de la guíaonda y un plasmón superficial o *surface plasmon (SP)*, también denominado *surface plasmon polariton (SPP)* [34-36]. Este fenómeno dará lugar a la resonancia originada por plasmones superficiales o **Surface Plasmon Resonance (SPR)**.
- El segundo caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material que forma el recubrimiento es positiva y superior en valor absoluto a su parte imaginaria y a la permitividad del material que rodea al recubrimiento. Algunos autores consideran estos modos como modos guiados de largo alcance (*long-range guided modes*) [15], mientras que otros los denominan como modos con pérdidas [14.16]. En este trabajo se denominarán “modos con pérdidas” o *lossy modes (LM)* para diferenciarlos del resto de modos guiados y serán los que den lugar al segundo tipo de resonancia conocida como **Lossy Mode Resonance (LMR)**.
- El tercer caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material que forma el recubrimiento está cerca de cero y el valor absoluto de su parte imaginaria es elevado [15]. Este último caso es conocido como **Long-Range Surface Exciton Polariton (LRSEP)** y no se estudiará en este trabajo.

De este modo se relaciona la permitividad dieléctrica de un material (ϵ) con su índice de refracción complejo $N=n+jk$ según (2.5) pudiéndose establecer las condiciones necesarias en cuanto al índice de refracción del recubrimiento para que ocurran los distintos casos descritos anteriormente.

$$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' = N^2 = (n + jk)^2 = n^2 - k^2 + j2nk \quad (2.5)$$

de donde se extrae que:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= n^2 - k^2 \\ \epsilon'' &= 2nk \end{aligned} \quad (2.6)$$

Partiendo de un dispositivo como el que se representa en la Figura 2.6 y atendiendo a las condiciones que se deben cumplir para cada uno de los casos de resonancia (SPR y LMR) se obtienen las relaciones correspondientes entre n y k .

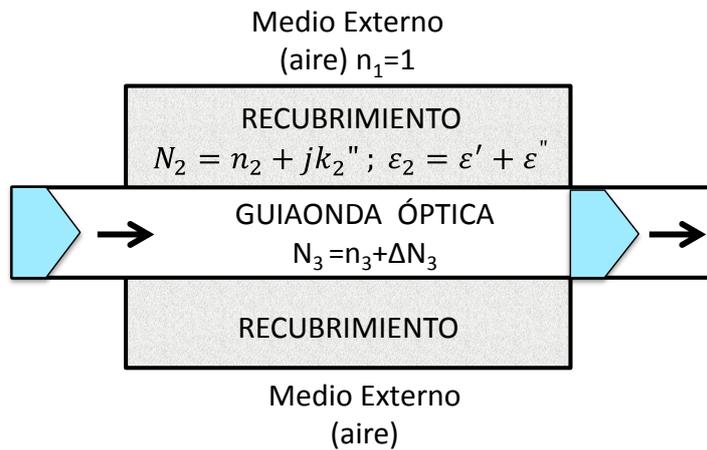


Figura 2.6 Representación esquemática de una guíaonda óptica recubierta por un material.

De esta forma, considerando los tres casos descritos anteriormente obtenemos la Tabla 2.1. en función de los valores de permitividad e índice de refracción del recubrimiento.

RESONANCIA	PERMITIVIDAD	ÍNDICE DE REFRACCIÓN
Surface Plasmon Resonance SPR	$\epsilon_2' < 0$ $\epsilon_2' > \epsilon_2''$ $\epsilon_2' > \epsilon_3'$	$ n_2 < k_2 $ $n_2 > (1 - \sqrt{2})k_2$
Lossy Mode Resonance LMR	$\epsilon_2' > 0$ $\epsilon_2' > \epsilon_2''$ $\epsilon_2' > \epsilon_3'$	$ n_2 > k_2 $
Long-Range Surface Exciton Polariton LRSEP	$\epsilon_2' \approx 0$ $\epsilon_2'' \uparrow \uparrow$	$ n_2 \approx k_2 $ $2n \cdot k \uparrow \uparrow$

Tabla 2.1 Fenómenos de resonancia originados en guíaondas recubiertas por materiales de espesor fino con $n_2 > 0$ y $k_2 < 0$ [37]

Si se representa la parte real del índice de refracción del recubrimiento (n_2) a lo largo de una recta, se obtienen los valores para los que se producirá cada uno de los fenómenos en función del valor de su parte imaginaria k_2 como se muestra en la Figura 2.7.

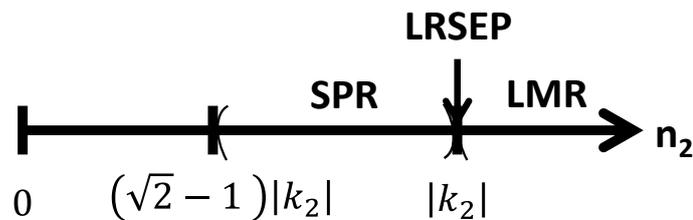


Figura 2.7 Fenómenos de resonancia en función de las partes real e imaginaria del índice de refracción del recubrimiento.[37]

El fenómeno SPR ha sido ampliamente estudiado durante los últimos años, mientras que el número de publicaciones dedicadas a LMR ha sido muy bajo, centrándose principalmente en estudios teóricos [14-16]. Esto podría deberse a que la selección del material adecuado para el recubrimiento es un tanto crítica. La propagación de la luz a través de guías de onda recubiertas de material semiconductor cuyas propiedades son adecuadas para la generación de LMR ha sido estudiada en algunos estudios [13,38]. También se ha comprobado que para espesores específicos de los recubrimientos se producen máximos de atenuación en la propagación de la luz a través de la guía de onda [13]. Esto se atribuye al acoplamiento producido entre un modo que se guía por la guía de onda y un modo con pérdidas (LM) que se guía por el recubrimiento. Para que se produzca este acoplamiento de forma eficiente deben de ocurrir dos condiciones:

- Solapamiento considerable entre ambos modos de propagación
- Que se satisfaga de manera suficiente la condición de coincidencia de fase (que las partes reales del vector de propagación de ambos modos coincidan) [15].

Ambas condiciones ocurren cuando los modos que se propagan por la guía de onda se encuentran cercanos a la condición de corte. Dicha condición marca el punto a partir

del cual un modo pasa a ser guiado por el recubrimiento y se controla fundamentalmente a través de dos variables:

- La longitud de onda de la luz que se propaga por la guíaonda.
- El espesor del recubrimiento.

Dado que este fenómeno ocurre cuando los modos con pérdidas se hallan cerca de la condición de corte, se establece que existe un valor de espesor que origina máximos de atenuación [13]. Si, por ejemplo, la longitud de onda se mantiene fija, hay un espesor a partir del cual se guía un modo por el recubrimiento. Por tanto para espesores cercanos a este valor se puede decir que los modos se encuentran cercanos a la condición de corte y se produce un transvase de energía entre la guíaonda y el recubrimiento que provoca la aparición de la resonancia. De esta forma, cuando se incrementa el espesor del recubrimiento, algunos modos guiados a través de la guíaonda óptica pasan a ser guiados a través del recubrimiento originando una redistribución o reconversión modal.

Estudios previos se han centrado en la variación de espesor [48]. Sin embargo, para un espesor de recubrimiento fijo se observará resonancia electromagnética en aquellas longitudes de onda donde exista un modo cercano a la zona de corte en la cubierta. Por lo que el término correcto para designar este fenómeno sería resonancias cercanas a la zona de corte originadas en los modos con pérdidas pero por simplicidad se denominarán como resonancias asociadas a los modos con pérdidas o *Lossy Mode Resonance (LMR)*, similar al término usado en [16].

Gran parte de este trabajo en la aproximación a sensor de campo magnético, así como en la fabricación de refractómetros de fibra óptica mediante recubrimientos depositados por Sputtering, se centrará en la utilización del ITO, debido a sus propiedades de conductividad y transparencia características que lo convierten en el candidato adecuado para la generación tanto de LMR como de SPR.

2.2.2. MODELO DE PROPAGACIÓN DE LA LUZ EN FIBRAS ÓPTICAS RECUBIERTAS

La propagación de la luz a través de una fibra óptica recubierta por una capa metálica ha sido estudiada ampliamente en otros trabajos [34-36,39-43]. El esquema óptico utilizado a lo largo de este trabajo se compuso de una fuente de luz blanca (lámpara halógena, modelo ASBN-W-150-H de Spectral Products) que inyecta la luz en un extremo de la fibra óptica de diámetro 200/225 μm para el núcleo y la cubierta respectivamente, conectada por un extremo a una fibra bifurcada (VIS/NIR) y por los otros dos a un espectrómetro (HR4000 y NIR-512, ambos de Oceanoptics Inc.) que se encargarán de recoger la luz tras atravesar la región sensible (Figuras 2.8.a-c)

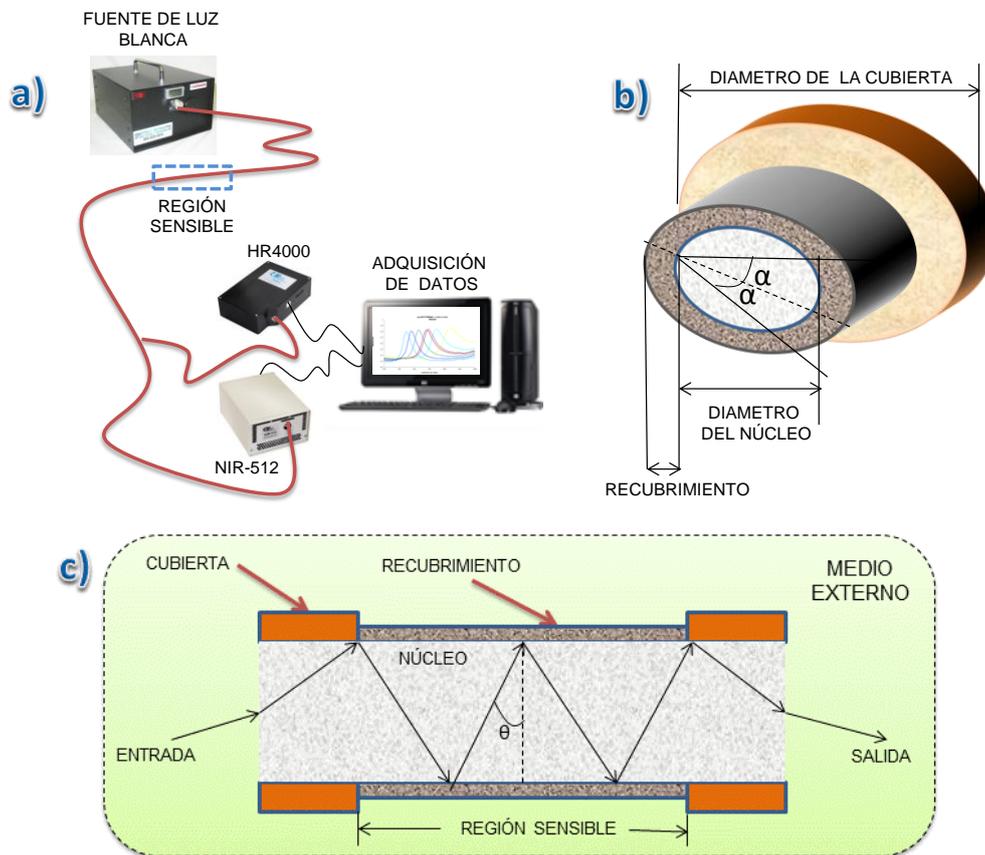


Figura 2.8 a) Montaje en transmisión utilizado para la caracterización de los dispositivos. b) Sección transversal de la región sensible c) Sección longitudinal de la región sensible

Con el fin de medir la potencia óptica transmitida a la salida de la fibra óptica en el esquema de la Figura 2.8a se aplicó el método de reflexión total atenuada (ATR) basado en la configuración Kretschmann [35]. Obteniéndose el valor de la reflectividad,

$R(\theta, \lambda)$, en función de la longitud de onda y el ángulo de incidencia en la interfaz recubrimiento/núcleo (ver Figura 2.8c) [39-45].

La luz introducida en el interior de la fibra no está polarizada por lo que la reflectividad dependerá de la potencia reflejada por ambos modos de polarización (TE y TM) según la expresión 2.7.

$$R(\theta, \lambda) = \frac{R_{TM}(\theta, \lambda) + R_{TE}(\theta, \lambda)}{2} \quad (2.7)$$

Dependiendo de la longitud de la zona de la fibra dónde haya sido depositado el recubrimiento y el ángulo de incidencia, el número de reflexiones N en la interfaz recubrimiento/núcleo vendrá dado por [43]:

$$N = \frac{L}{d \cdot \operatorname{tg} \theta \cdot \cos \alpha} \quad (2.8)$$

donde L es la longitud del núcleo recubierto por el material absorbente, d es el diámetro del núcleo de la fibra óptica, θ es el ángulo de incidencia (ver Figura 2.8c) y α el ángulo de desviación del haz de luz con respecto al eje meridional. Este efecto es conocido como *skew rays* (ver Figura 2.8b).

Suponiendo que se trabaja con dimensiones de fibra pequeñas [40] la potencia total transmitida se calculará utilizando la siguiente expresión

$$T(\lambda) = \frac{\int_0^{\alpha_{\max}} \int_{\theta_c}^{90^\circ} p(\theta) R^{N(\theta, \alpha)}(\theta, \lambda) d\theta d\alpha}{\int_0^{\alpha_{\max}} \int_{\theta_c}^{90^\circ} p(\theta) d\theta d\alpha} \quad (2.9)$$

donde $p(\theta)$ representa la fuente de luz utilizada [43] y θ_c es el ángulo crítico para el cual se produce transmisión mediante reflexión total interna según la ecuación (2.10):

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_{cubierta}}{n_{nucleo}}\right) \quad (2.10)$$

donde $n_{cubierta}$ y n_{nucleo} son el índice de refracción de la cubierta y del núcleo respectivamente.

La fuente de luz, vendrá expresada en función de la densidad de propagación modal como [36]:

$$p(\theta) \propto k_0^2 \cdot n_{nucleo}^2 \cdot \text{sen } \theta \cos \theta \quad (2.11)$$

donde $k_0=2\pi/\lambda$. Es importante destacar que la expresión (2.11) coincide con la expresión de una fuente Lambertiana usada típicamente en la simulación de fuentes LED, resultando la fuente de luz como combinación de varias fuentes LED [39]

Sustituyendo la expresión de $p(\theta)$ de la expresión (2.11) en la expresión (2.9) se puede calcular la potencia total transmitida para cada longitud de onda.

2.2.3. MODELO TEÓRICO PARA FIBRA DE NÚCLEO DE SÍLICE

El índice de refracción del núcleo de la fibra óptica se estimará mediante la utilización de la ecuación de Sellmeier:

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^m \frac{B_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (2.12)$$

con los parámetros $B_1=0,691663$, $B_2=0,4079426$, $B_3=0,8974794$, $\lambda_1=0,0684043$, $\lambda_2=0,1162414$ y $\lambda_3=9,896161$, donde $\lambda_j=2\pi c/\omega_j$ y c es la velocidad de la luz en el vacío [46].

2.2.4. MODELO TEÓRICO DEL ITO

Gran parte de este trabajo se centrará en la utilización del ITO. Sin embargo, será válido cualquier otro material que cumpla las condiciones para la generación de LMR. La elección del ITO para la formación del recubrimiento se atribuye a varias razones. La principal de ellas se basa en su pertenencia a la familia de los óxidos conductores transparentes, gracias a sus propiedades de conductividad y transparencia características. De hecho, este comportamiento dual del ITO lo convierte en el candidato adecuado para la generación tanto de SPR como de LMR.

Las propiedades del material a depositar pueden variar enormemente dependiendo de la técnica utilizada para la deposición, ya sea sobre fibra óptica o sobre cualquier otro sustrato [48,50-52]. El modelo con mayor aceptación para la modelización del ITO es el modelo de Drude presentado en la expresión 2.13 [14,35,36].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} \quad (2.13)$$

donde ε_{∞} es la constante dieléctrica de alta frecuencia, τ es el tiempo de scattering electrónico y ω_p es la frecuencia de plasma.

En [51] un modelo más complejo es utilizado, el cual lleva a una mejor definición del índice de refracción del ITO y viene dado por la expresión (2.14)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} + \frac{s_0\omega_0^2}{\omega_0^2 + \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.14)$$

donde los términos adicionales consideran el comportamiento dieléctrico del ITO. Es en realidad el modelo de un oscilador cuyas variables son: s_0 (amplitud del oscilador), ω_0 (frecuencia del oscilador) y γ (constante de amortiguamiento). El modelo dado por la expresión (2.14) será utilizado también para la modelización del índice de refracción de

otros óxidos metálicos como el dióxido de Titanio (TiO_2) o el óxido de Indio (In_2O_3) [21-23].

Aunque se han utilizado otros modelos más complejos como el de la expresión (2.14) como se ha explicado anteriormente las estimaciones realizadas mediante el análisis de los espectros de transmisión de la luz propagándose a través de los recubrimientos de ITO [37] muestran una buena aproximación con el modelo expresado en la expresión (2.13). De esta manera se han estimado los siguientes parámetros para el modelo de ITO utilizado: $\epsilon_\infty = 3,5$, $\tau = 6,58 \times 10^{-15}$ s/rad y $\omega_p = 1.533 \times 10^{15}$ rad/s

De acuerdo con los parámetros anteriores, se obtiene en la Figura 2.9 la curva con los valores de índice de refracción y coeficiente de extinción similares a los obtenidos en [51].

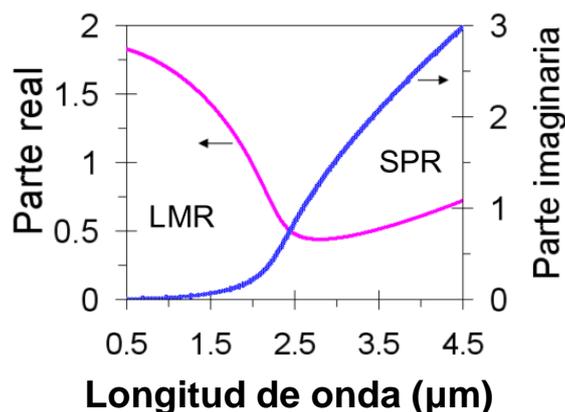


Figura 2.9 Índice de refracción complejo del modelo utilizado de ITO [37]

En la Figura 2.9 se observan las propiedades ópticas del ITO utilizado en este trabajo. El hecho de que en la región de alta reflectividad (3-4,5 μm aprox.) la parte imaginaria del índice de refracción del ITO sea del mismo orden que la de los metales posibilita la generación de SPR. Además, en esa región se cumplen las condiciones mostradas en la Tabla 2.1. Por otro lado, en la región de baja reflectividad (0,5-2 μm aprox.), la parte imaginaria del índice de refracción del ITO es baja y permite que se cumplan las condiciones para la generación de LMR (ver Figura 2.7). Esto se ha comprobado tanto teórica como experimentalmente utilizando una configuración en fibra óptica. Así utilizando el modelo teórico descrito más arriba se llevó a cabo un

estudio con el objetivo de observar las diferentes resonancias producidas sobre la fibra óptica recubierta por ITO. Con el modelo de ITO presentado en la Figura 2.9 se realizó una primera simulación. Para ello se utilizaron los modelos descritos anteriormente en el rango espectral 0,7-4,7 μm para un espesor de ITO de 115 nm y un índice de refracción externo de 1,399 unidades de índice de refracción o *refractive index units (RIU)*. Los resultados de la simulación se muestran en la Figura 2.10 donde se pueden observar dos resonancias, una de ellas está localizada en torno a 4000 nm y es sólo visible para el modo TM (resonancia SPR) y la otra se localiza alrededor de los 1000 nm (resonancia LMR) siendo visible para ambos modos (TE y TM). Estos resultados corroboran los desarrollados en [35,36] donde se indicaba que las SPRs sólo pueden ser generadas si la parte real de la permitividad del medio es negativa mientras que las LMRs se producen cuando la parte real de la permitividad del medio es positiva. Más concretamente en la figura 2.10b se percibe el efecto de una resonancia producida en la región de baja reflectividad (0,7-4,7 μm) lo que indica que se trata de LMR. Además, se genera otra resonancia en la región de alta reflectividad (3-4,7 μm) siendo esta un SPR. En la Figura 2.10c que representa el modo TE, el fenómeno SPR no es visible mientras que LMR sigue apareciendo aunque se ha desplazado con respecto al caso TM. En cuanto a la Fig. 2.10a se observa como LMR es el resultado de la contribución de los dos modos (TE y TM), mientras que SPR se ha atenuado haciéndose prácticamente inapreciable.

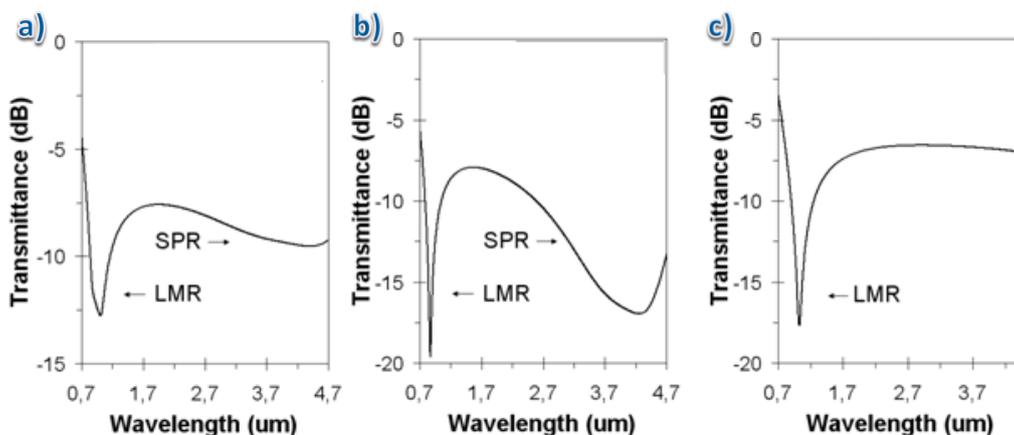


Figura 2.10 Espectros en transmisión obtenidos para un espesor de 115 nm cuando el índice de refracción del medio externo es 1.339 para: a) polarización TE+TM, b) polarización TM y c) polarización TE [37].

Con el fin de analizar la influencia del espesor del recubrimiento de ITO en el fenómeno LMR, fueron analizados en trabajos previos [17,37], tanto teórica como experimentalmente, dos espesores de ITO diferentes: 115 y 220 nm para índices de refracción externos 1,321, 1,339, 1,358, 1,378, 1,400, 1,422 y 1,436 RIU.

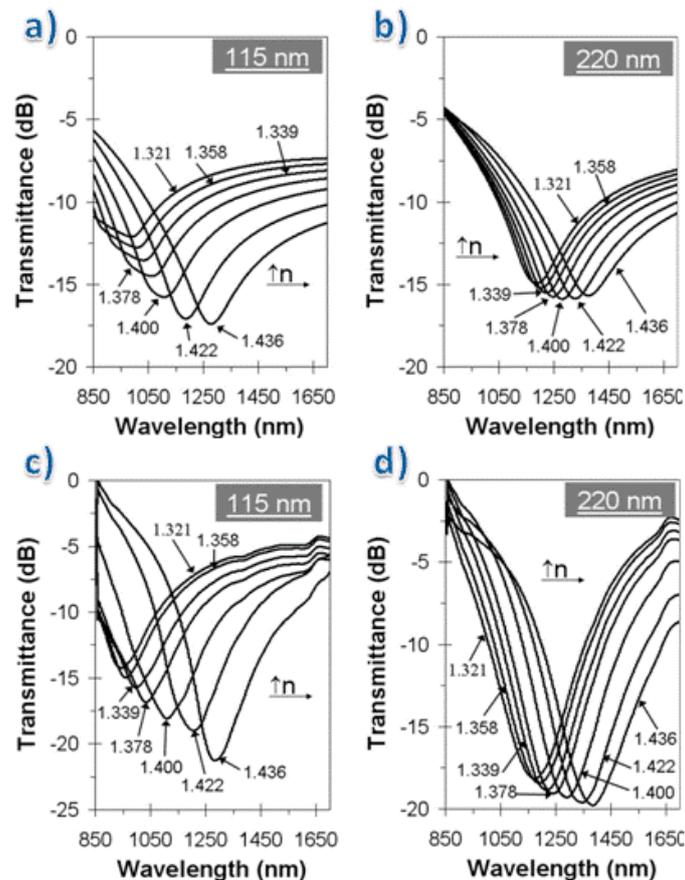


Figura 2.11 Espectros en transmisión teóricos a), b) y experimentales c), d) obtenidos al sumergir la parte sensible en disoluciones a diferente índice de refracción (1.321, 1.339, 1.358, 1.378, 1.400, 1.422 y 1.436) para espesores de ITO en la zona sensible de 115 y 220 nm [17]

Los resultados teóricos obtenidos en las simulaciones que se presentan en las Figuras 2.11a,b son similares a los resultados obtenidos experimentalmente en las Figuras 2.11c,d. En ambos casos se puede observar que al modificar el espesor del recubrimiento de ITO la sensibilidad se ve afectada. Así, para un espesor de 115 nm se obtendrá una sensibilidad media de 2869,6 nm/RIU para el caso teórico y 2952,6 nm/RIU para el caso experimental mientras que para el dispositivo de espesor 220 nm, se tendrá una sensibilidad de 1829 nm/RIU para el caso teórico y 1617,4 nm/RIU para el

caso experimental dentro del rango estudiado. Destacar, que la sensibilidad de los dispositivos no sigue un patrón lineal, sino que disminuye conforme se aumenta el espesor del recubrimiento, algo que se aprecia al observar como las longitudes de onda de resonancia correspondientes a cada índice de refracción externo se aproximan entre sí cada vez más cuanto mayor es el espesor. Por lo que se puede controlar la sensibilidad de los dispositivos ajustando el espesor del recubrimiento de ITO [37]. Existen máximos de atenuación para la luz transmitida a través de la fibra óptica en función del espesor del recubrimiento [13]. Estos máximos coinciden con la existencia de un modo cerca de la zona de corte en el recubrimiento. Esta conclusión debería ser también válida para la generación de LMR en el espectro de transmisión. Otra conclusión que se puede obtener es que el ITO es sensible a la variación del índice de refracción del medio externo, produciendo desplazamiento de las resonancias hacia longitudes de onda mayores conforme se va aumentando dicho índice, por lo que lo convierte en un material muy apropiado para la fabricación de refractómetros.

Hasta el momento sólo se ha mostrado una LMR. Sin embargo, si se incrementa el espesor del ITO depositado sobre la fibra, se aumentará el número de modos que pasen a ser guiados por el recubrimiento y como consecuencia, se generarán múltiples LMRs. Esta hipótesis fue probada en [17,37] y se puede observar tanto teórica como experimentalmente en la Figura 2.12 para un espesor de ITO de 440 nm.

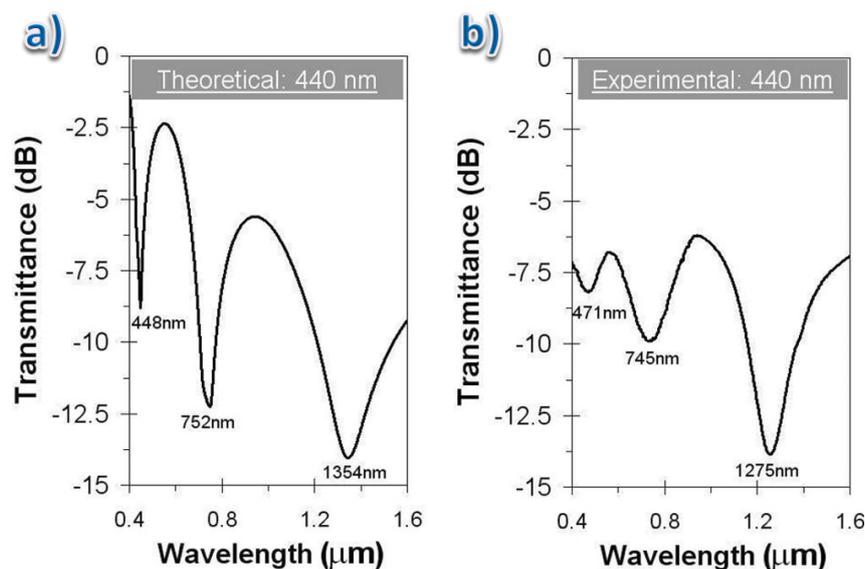


Figura 2.12 Espectros en transmisión obtenidos para un índice de refracción externo 1.321 RIU de manera: a) teórica y b) experimental para un espesor de ITO de 440 nm [17].

En la Figura 2.12 se aprecian tres resonancias localizadas en la región de baja reflectividad en el rango espectral entre 0,4-1,6 μm para un índice de refracción externo de 1,321. La aparición de estas tres LMRs demuestra la posibilidad de generar múltiples resonancias al aumentar el espesor del recubrimiento. Esto es debido, como se explicó anteriormente, a la existencia de un mayor número de modos con pérdidas cerca de la zona de corte en el recubrimiento, algo que diferencia radicalmente las LMRs de las SPRs.

Con el fin de confirmar la diferente naturaleza de LMRs y SPRs se aumentó el espesor del recubrimiento de ITO a 1600 nm obteniendo los resultados de la Figura 2.13. La consecuencia inmediata que se puede obtener de aumentar el espesor de ITO es la aparición de más LMRs.

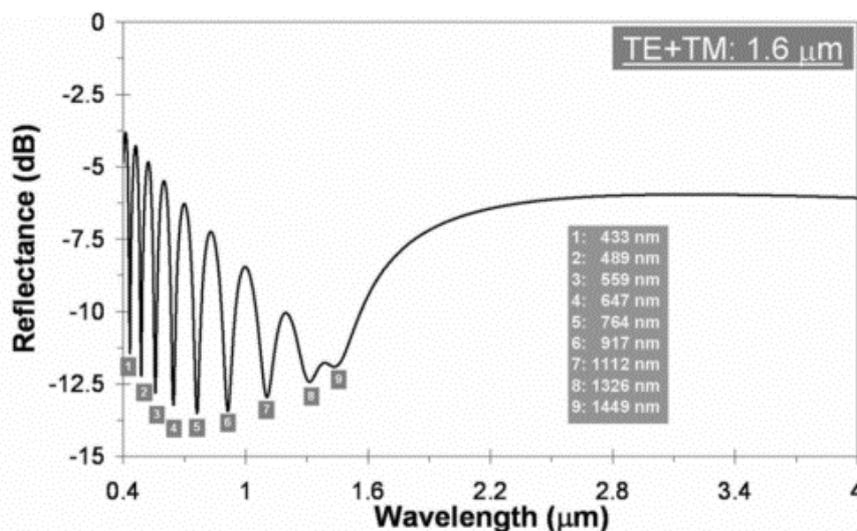


Figura 2.13 Espectro en transmisión obtenido de forma teórica para un espesor de ITO de 1,6 μm . [17]

El aumento de espesor del recubrimiento de ITO permite generar mayor número de LMRs y consecuentemente crear más rangos de longitud de onda donde el acoplamiento de energía a modos con pérdidas exista.

En este caso se distinguen 9 LMRs en la región de baja reflectancia, además de no aparecer ninguna resonancia en la región de alta reflectancia. Esta es otra diferencia importante entre SPR y LMR. LMR permite generar múltiples resonancias conforme aumenta el espesor del recubrimiento mientras que SPR no lo hace. La razón es que

LMR está basado en la existencia de modos con pérdidas cerca de la zona de corte en el recubrimiento.

En la Figura 2.14 se analizan los índices de refracción efectivos de cada una de las LMRs obtenidas en la Figura 2.13. Para ello, se representa la contribución de cada uno de los modos de polarización (TE y TM) en función de la longitud de onda. Se puede observar como los valores de la longitud de onda donde los modos se aproximan a la condición de corte coinciden con las longitudes de onda a las que se producen las diferentes resonancias en la Figura 2.13.

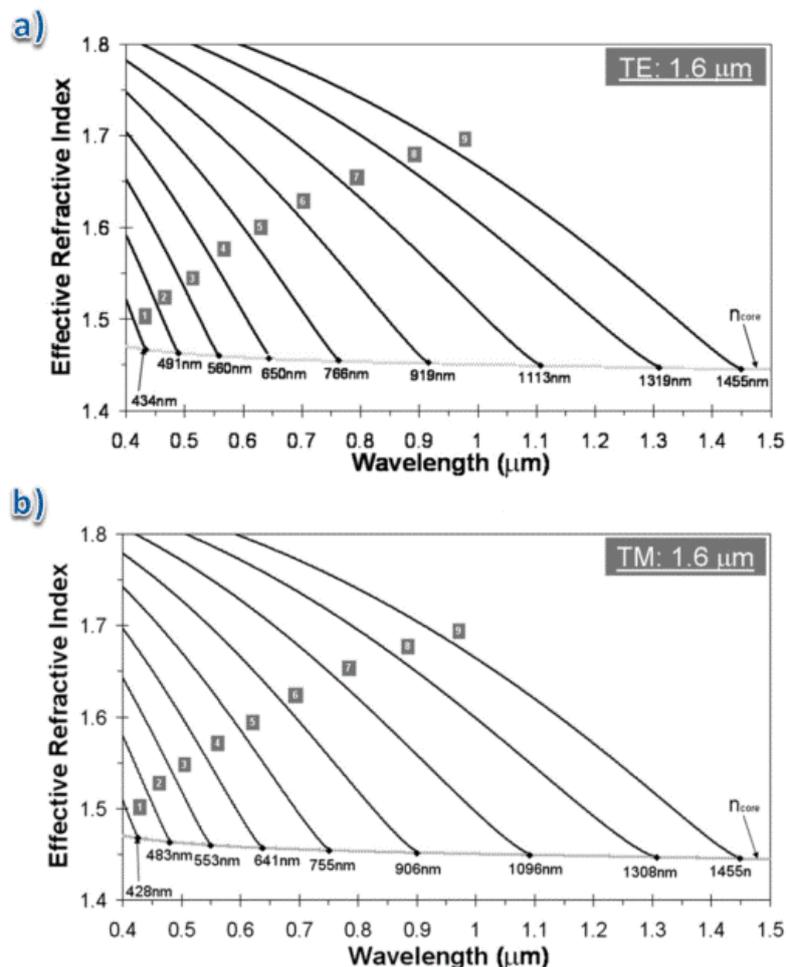


Figura 2.14 Índice de refracción efectivo obtenido teóricamente para cada una de las LMR y para el núcleo de la fibra óptica en función de la longitud de onda para polarización a) TE y b) TM.

Debido a la contribución de ambos modos de polarización, la longitud de onda a la que se produce cada una de las resonancias se encuentra situada entre las longitudes de onda de corte de cada uno de los modos. Estos resultados, confirman los trabajos teóricos previos de [13,16,38].

Con el ITO a diferencia de otros óxidos metálicos la cercanía de ambos modos de polarización (TE y TM) en la resonancia generada en torno a 1000 nm produce un solapamiento de las resonancias creadas por ellos, lo que origina un solo pico de resonancia tal y como se aprecia en la Figura 2.10. Sin embargo, con el óxido de indio las dos polarizaciones de la luz se pueden observar de forma separada en un doble pico (un pico para cada polarización) en lugar de un solo pico (las dos polarizaciones se superponen) lo que se puede ver con más detalle en la Figura 2.11. Esta es una diferencia importante entre los dos materiales ya que la aparición del doble pico tiene la ventaja de permitir realizar mediciones con 2 referencias aumentando así la precisión de las medidas [55-58].

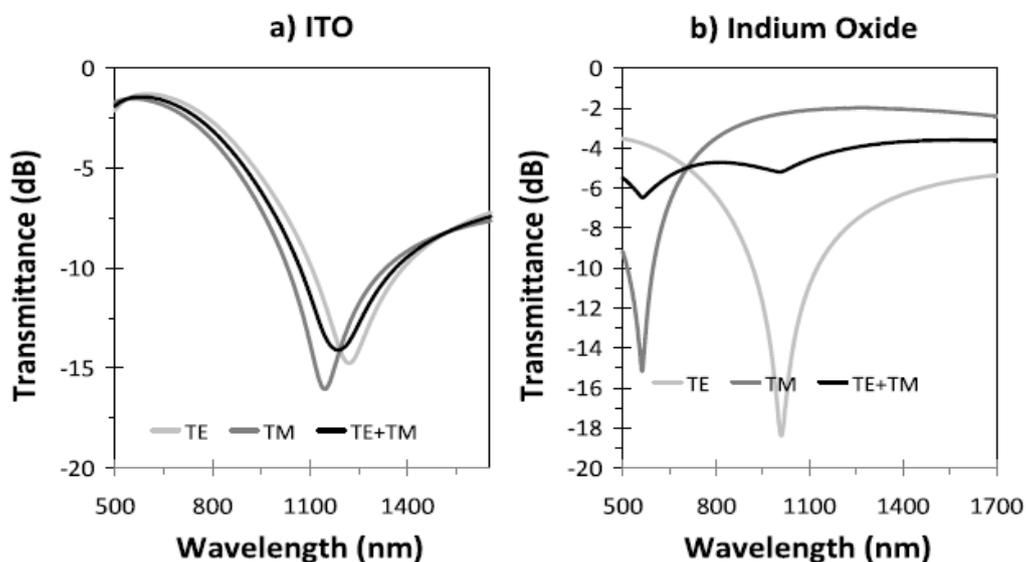


Figura 2.15. Simulaciones de los espectros de transmisión obtenidos con un índice de refracción externo de 1.339 RIU para: a) 220 nm ITO y b) 49 nm In_2O_3 [57]

Otro material como es el TiO_2 también permite la generación de LMRs tal y como se ha estudiado en otros trabajos [22].

CAPÍTULO 3.

TÉNICAS DE DEPOSICIÓN, MATERIALES, EQUIPOS, Y MONTAJES EXPERIMENTALES

3.1. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

En las últimas dos décadas se han utilizado distintas técnicas para la fabricación de multicapas planas [59-75]. La utilización de recubrimientos basados en nanopartículas o nanoestructuras en la fabricación de sensores de fibra óptica puede modificar o mejorar su sensibilidad cuando se encuentran bajo influencia física o química externa. La fabricación de estos recubrimientos requiere, en muchos casos, un control adecuado y la comprensión de las técnicas de nanofabricación con el fin de adaptar las características de las estructuras, que establece las propiedades finales de la misma [76]. Las técnicas de nanofabricación implican un profundo estudio multidisciplinar que ha de tener en cuenta múltiples variables dirigidas a lograr resultados óptimos con respecto a la sensibilidad, el tiempo de respuesta, rango de trabajo, la histéresis o la sensibilidad cruzada del dispositivo final de detección.

Las técnicas tradicionales de nanofabricación utilizadas en las industrias de semiconductores o de otros, como spin coating [77], la deposición física de vapor (*PVD*) [78] y electrospinning [79] están destinados a ser utilizados con superficies planas. Esto requiere, en la mayoría de los casos, un esfuerzo adicional para producir revestimientos uniformes o cuasi-uniforme en las fibras ópticas, debido a su geometría. En particular, spin coating exige una adaptación de las fibras para producir superficies uniformes, como por ejemplo en forma de D o integrar de lado fibras ópticas pulidas en un sustrato de ranura en V [80]. *PVD* y sus variantes (deposición por arco catódico, deposición por evaporación térmica, deposición por bombardeo de haz de electrones mediante

deposición física de vapor, deposición por láser pulsado o sputter) también tienen que aplicar pequeñas modificaciones a la técnica con el fin de ser utilizado con fibra óptica.

En esta sección se describen los fundamentos y principios de trabajo de algunos de los métodos de deposición de nanopartículas más conocidos, en el contexto de su aplicación a sensores de fibra óptica y que han sido utilizados en el desarrollo de este trabajo.

3.1.1. LAYER BY LAYER (LBL)

En los últimos años, se han llevado a cabo estudios intensivos en la preparación de los sistemas de múltiples capas por el método de *Layer by Layer (LBL)* [81]. Esta técnica basada en la deposición sucesiva de capas muy finas hace posible la producción de materiales con propiedades complejas. En los procesos típicos, dos polielectrolitos solubles en agua, que poseen cargas opuestas, son alternativamente depositadas por atracción electrostática en superficies planas tales como sustratos de vidrio y silicio.

Se pueden obtener mediante la repetición de ciclos sucesivos de adsorción, películas multicapa de alta calidad con espesores controlados. Este método ha sido utilizado para producir películas de múltiples capas de polielectrolitos solubles en agua, como se explica en el Capítulo 4, en portas, obleas de silicio y fibra óptica.

La principal ventaja de esta técnica es que resulta posible controlar con enorme precisión el tamaño de las capas depositadas. Además, los posibles defectos que pudieran ir apareciendo en la estructura se corrigen al añadir más capas durante la construcción [82,83]. Por otro lado, esta técnica de deposición es fácilmente aplicable a todo tipo de sustratos independientemente de su geometría algo que la hace muy interesante para la fabricación de recubrimientos sobre fibra óptica debido a su geometría cilíndrica.

El primer paso para la fabricación de la nanoestructura comienza con un ataque químico al sustrato donde se realizará la deposición, con el fin de que adquiera carga eléctrica. Cuando el sustrato ha adquirido la carga se sumerge en la disolución aniónica o catiónica dependiendo de la carga con la que se haya cargado, de manera que las nanopartículas se depositen sobre la superficie debido a la atracción electrostática producida por la diferencia de cargas. Tras haber sido formada la primera capa, se lava

el sustrato con agua ultrapura para eliminar así las posibles impurezas y partículas que no hayan quedado fuertemente adheridas a la superficie. A continuación se sumerge el sustrato en la otra disolución y una vez depositada la capa se realiza otro ciclo de lavado en agua ultrapura formando así una bicapa. Mediante la repetición de este proceso se forma una estructura multicapa. En la Figura 3.1 se puede ver un esquema del proceso.

Varias técnicas de análisis de superficies tales como Elipsometría, la reflectividad de rayos X y AFM han sido utilizadas para caracterizar este tipo de estructuras.

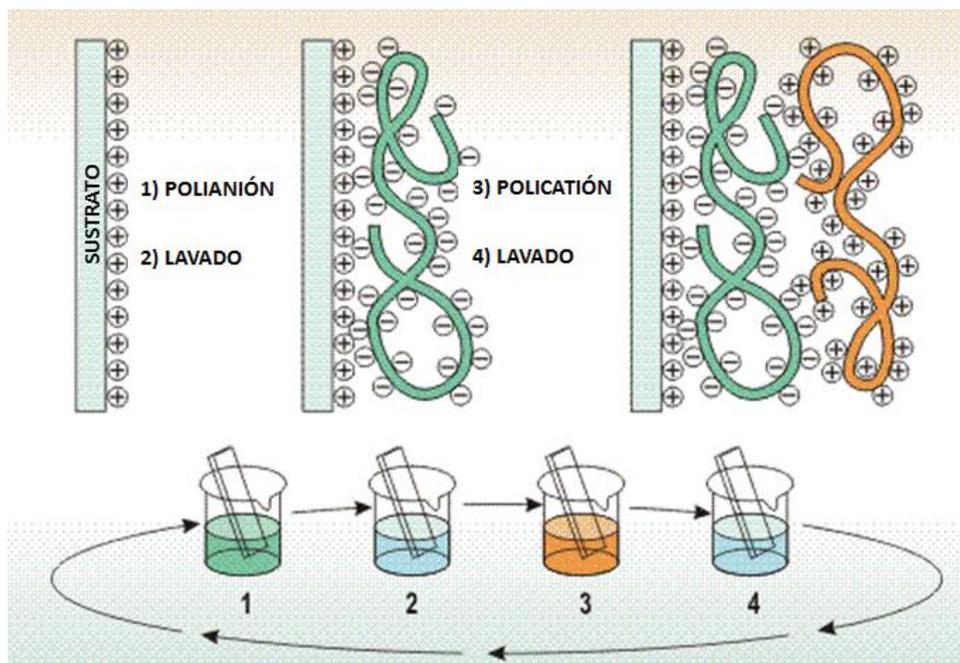


Figura 3.1. Esquema del método Layer by Layer (LbL).

Este método fue utilizado en el Capítulo 4 para depositar recubrimientos magnéticos sobre fibra óptica y sobre fibra óptica previamente depositada con ITO.

3.1.2. SOL-GEL – DIP-COATING

La técnica de deposición *Sol-gel - dip-coating* es uno de los campos con mayor crecimiento de la química contemporánea, debido a su simplicidad y versatilidad [84]. Las propiedades finales de los recubrimientos obtenidos dependen de varios factores como el índice de refracción, la porosidad, la superficie, el espesor, la estabilidad

térmica y propiedades mecánicas y fotoquímicas que pueden ser controlados con el fin de establecer las características de los materiales [85].

La técnica *sol-gel*, también conocida como deposición química de la solución (sol), es una técnica de vía húmeda, al igual que la descrita anteriormente, que es ampliamente utilizada en los campos de la ciencia de los materiales y la ingeniería cerámica. Se utiliza principalmente para la fabricación de materiales (por lo general un óxido metálico) a partir de una sustancia química solución (o *sol*), que actúa como precursor de una red integrada (o *gel*) de cualquiera de las partículas discretas o de la red de polímeros (Figura 3.2). Los precursores más conocidos son los alcóxidos metálicos porque reaccionan fácilmente con el agua. Los alcóxidos metálicos utilizados son los alcoxysilicatos, tales como el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraetilortosilicato (TEOS) [86,87].

La estructura final del gel estará fuertemente influenciada por los cambios estructurales de la disolución durante su procesado, siendo a menudo necesario un tratamiento final que mejore las propiedades mecánicas y la estabilidad estructural mediante el proceso *dip-coating*.

La utilización del proceso *dip-coating* permite un control preciso de la composición química y la estructura final resultante. Esta técnica de deposición ha evolucionado bastante dando lugar al desarrollo de dispositivos ópticos que de alguna manera incorporan este proceso para la fabricación de un material en forma de fibra, recubrimiento o matriz.

Con la técnica *sol-gel-dip-coating* también se puede depositar fácilmente recubrimientos sobre fibras ópticas o guías de onda planas, proporcionando sensores de onda evanescente, debido a sus excelentes propiedades como la transparencia, la porosidad, y la alta superficie [23,88]. A pesar de las innegables ventajas de la técnica *sol-gel*, ésta presenta una falta de control exacto de espesor de la película a escala nanométrica, lo que para algunas aplicaciones se considera crítico.

Este proceso fue utilizado para fabricar recubrimientos de ITO sobre fibra óptica, con el fin de depositar sobre éste recubrimientos magnéticos y estudiar el comportamiento de los mismos (Capítulo 4).

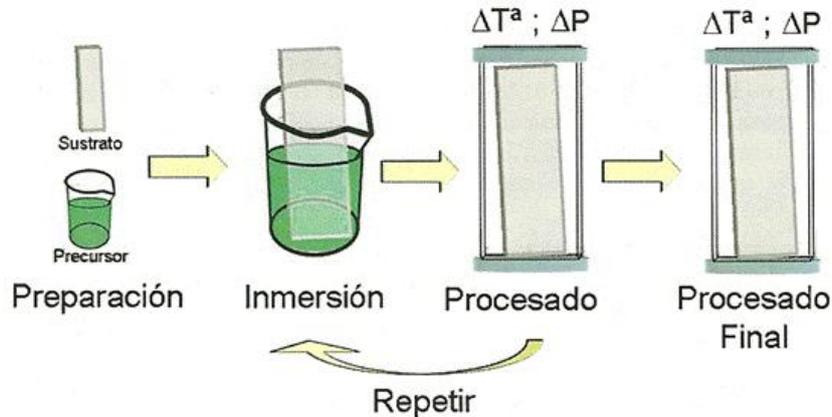


Figura 3.2. Representación esquemática del proceso de fabricación *Sol-Gel - Dip Coating* [37]

3.1.3. SPUTTERING

El Sputtering es uno de los métodos para la deposición de láminas delgadas que más se usa en la actualidad. Su popularidad deriva de la sencillez de su proceso físico, de la versatilidad de la técnica y de la flexibilidad y posibilidades de personalización que ésta ofrece. Estas características hacen que sea la técnica seleccionada en el Capítulo 5 ya que permite la mejora en la fabricación de refractómetros de fibra óptica basados en materiales con propiedades ópticas y eléctricas peculiares, cuya fabricación con otras técnicas descritas en trabajos realizados con el óxido de Indio dopado con estaño (ITO), el dióxido de Titanio (TiO_2) o el óxido de Indio (In_2O_3), los cuales se basan en LMRs [21-23], resulta muy tediosa y requiere mucho tiempo para llegar a resultados adecuados en la mayoría de los casos. Sin embargo la fabricación de recubrimientos sobre fibra óptica es compleja, ya que no se trata de un sustrato plano y obtener deposiciones uniformes alrededor de ella es complicado. En trabajos previos estos problemas se solucionan puliendo la fibra creando un sustrato plano [89], o haciendo la deposición en tres pasos con giros de 120° [90]. En este trabajo se opta como solución a este problema por fabricar un dispositivo de rotación de la fibra (descrito en el Anexo I) con el cual se consiguen deposiciones uniformes en un solo paso.

El uso de esta técnica está ampliamente extendido a las industrias de semiconductores [91,92], de medios de grabación, del automóvil [93], cristalería, así como otras más específicas, como la fabricación de sensores o sistemas ópticos.

Bajo la técnica de Sputtering se engloban a un gran número de técnicas, que van desde la simple descarga DC en materiales conductores al más sofisticado de los magnetrones de Sputtering funcionando en RF. En todas ellas la idea es bombardear la superficie del target que queremos evaporar con iones de gas (normalmente Argón) muy energéticos, para que estos transmitan su energía a los átomos del target que, de esta manera, es pulverizado. Los átomos así arrancados pueden después depositarse sobre un sustrato para formar láminas delgadas o recubrimientos.

En comparación con otras técnicas los ritmos de deposición de las técnicas de Sputtering se hayan entre la más rápidas, llegando a alcanzar ritmos de varios $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{hr})$ [94].

En este trabajo la técnica de Sputtering se utilizó para la fabricación de refractómetros de fibra óptica basados en resonancias electromagnéticas, con la ayuda del equipo K675XD de Quorum Technologies Ltd, (Sputtering basado en magnetrones) y del dispositivo de rotación de la fibra descrito en el Anexo I. Un ejemplo de la deposición por Sputtering por magnetrones se puede ver en la Figura 3.3

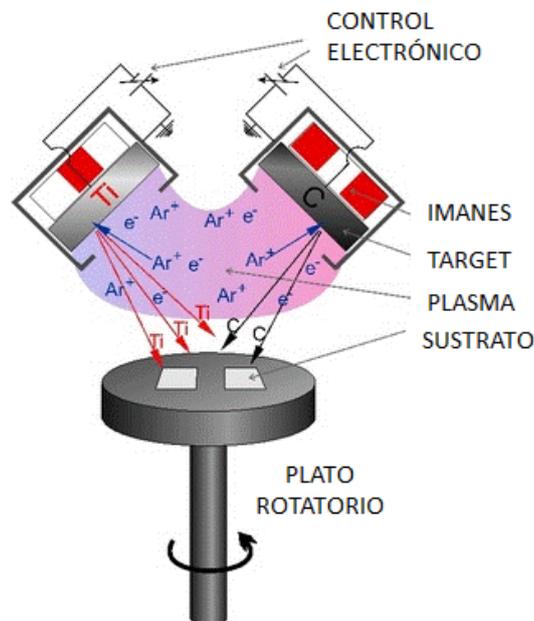


Figura 3.3. Representación esquemática del proceso de deposición por Sputtering

3.2. MATERIALES

3.2.1. POLÍMEROS

Los polímeros son macromoléculas (generalmente orgánicas) formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Un polímero no es más que una sustancia formada por una cantidad finita de macromoléculas que le confieren un alto peso molecular, lo cual es una característica representativa de esta familia de compuestos orgánicos.

La construcción de multicapas por autoensamblado de polielectrolitos es una técnica que permite la construcción de estructuras multicapa sobre la superficie del sustrato y que ha permitido la formación de recubrimientos poliméricos hidrofílicos e hidrofóbicos [70,73] y la fabricación de sensores [66,72,74]. Este gran avance fue conseguido principalmente gracias a los trabajos desarrollados en generación de estructuras multicapa basados en los polímeros *poly(allylamine hydrochloride)* PAH y *poly(sodium styrene sulfonate)* PSS y que han sido estudiados en otros trabajos [64,66,69].

A lo largo de este proyecto se utilizarán los polímeros PAH y PSS con el fin de mejorar la morfología de distintos óxidos metálicos y obtener nanoestructuras magnéticas que puedan ser depositadas sobre fibra óptica y obtener de esta forma dispositivos sensibles a campo magnético (Capítulo 4)

3.2.1.1. Poli(clorhidrato de alilamina) (PAH)

Su nombre técnico es poli(clorhidrato de alilamina) o *poly(allylamine hydrochloride)* aunque es más conocido por su nombre abreviado (PAH). Es un **polielectrolito catiónico** de color amarillento preparado por la polimerización de la alilamina. Puede ser usado en combinación con *poly(sodium styrene sulfonate)* PSS para formar una nanoestructura multicapa mediante la técnica *layer by layer (LBL)* que se explicará en la sección 3.1.1.

PAH tiene muchas aplicaciones biomédicas. El uso más importante de este polielectrolito es en el campo de la encapsulación de células. Un ejemplo de ello viene desarrollado en [95].

A lo largo de este trabajo se utilizará PAH (Product N. 283223 de Sigma Aldrich) con peso molecular aproximado de 56000 g/mol disuelto en agua cuya fórmula química es: $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2 \times \text{HCl})-]_n$ más conocida como $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N})_n \times \text{HCl}$ y cuya estructura molecular se representa como:

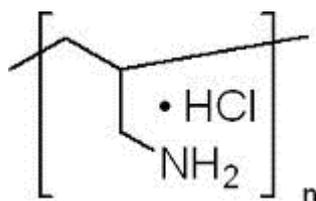


Figura 3.4. Representación de la estructura molecular del PAH

3.2.1.2. Poli(estireno sulfonato de sodio) (PSS)

Su nombre técnico es poli(estireno sulfonato de sodio) o *poly(sodium styrene sulfonate)* aunque es más conocido por su nombre abreviado PSS. Es un **polielectrolito aniónico** basado en el poliestireno. Es la sal sódica del ácido sulfónico de poliestireno. El polianión es fácilmente soluble en agua e insoluble en alcoholes inferiores. Se suele presentar como polvo blanco o blanquecino y se puede preparar por polimerización o copolimerización de estireno sulfonato de sodio o por sulfonación del poliestireno.

PSS se utiliza como superplastificador en el cemento, como agente colorante para el algodón y para mejorar las membranas de intercambio de protones en aplicaciones de células de combustible. Otra de sus aplicaciones es a la medicina ya que administrado por vía oral o rectal ha sido utilizado para eliminar niveles de potasio peligrosamente altos en la sangre, ya que la hiperpotasemia puede causar arritmias cardíacas y muerte. PSS es efectivo para reducir los niveles séricos de potasio [96]

A lo largo de este trabajo se utilizará PSS (Product N. 243051 de Sigma Aldrich) con peso molecular aproximado de 70000 g/mol disuelto en agua, con densidad 0,801 g/ml a 25° C, cuya fórmula química es: $(\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S})_n$ y con la estructura molecular representada en la Figura 3.5.

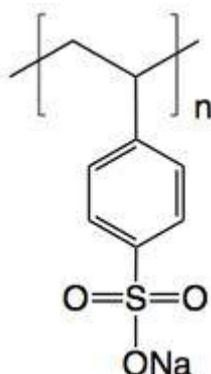


Figura 3.5. Representación de la estructura molecular del PSS

3.2.2. NANOPARTÍCULAS

La elección de las nanopartículas que se usaron como recubrimiento estuvo marcada por los objetivos descritos en el Capítulo 1, es decir, se buscaron nanopartículas con propiedades magnetoópticas adecuadas, para que al someterlas a un campo magnético sufrieran algún tipo de cambio en su estructura cristalina.

3.2.2.1. Magnetita (Fe₃O₄)

La magnetita es un mineral de hierro constituido por óxido ferroso-diférrico (Fe₃O₄) que debe su nombre de la ciudad griega de Magnesia. Su fuerte magnetismo se debe a un fenómeno de ferromagnetismo que consiste en que los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados, por interacciones antiferromagnéticas, pero de forma que en cada celda unidad resulta un momento magnético no compensado. La suma de estos momentos magnéticos no compensados, fuertemente acoplados entre sí, es la responsable de que la magnetita sea un imán. Se presenta en masas granuladas, granos sueltos o arenas de color pardo oscuro. También puede estar en forma de cristales octaédricos [97].

La magnetita utilizada en este trabajo (Product N. 310069 de Sigma Aldrich) viene suministrada en polvo con un tamaño de partícula menor a 5 μm , densidad entre 4,8 y 5,1 g/ml a 25° C, peso molecular de 231.53 g/mol y estructura cristalina la presentada en la Figura 3.6.

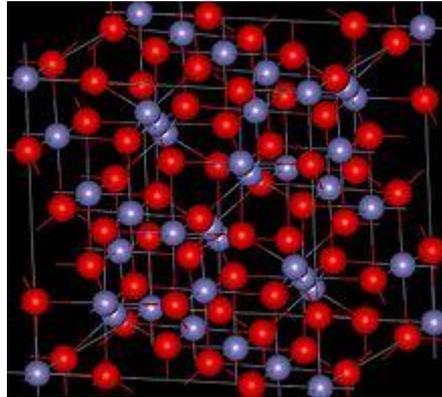


Figura 3.6 Estructura cristalina de la Magnetita

3.2.2.2. Óxido de Hierro (Fe_2O_3)

El óxido de hierro (III) (también conocido como óxido férrico o Hematita) es un compuesto inorgánico con fórmula química Fe_2O_3 . Es uno de los tres principales óxidos de hierro, siendo los otros dos: óxido de hierro (II) o FeO y el óxido de hierro (II, III) o Fe_3O_4 , que es llamado por su forma más conocida como magnetita.

Fe_2O_3 es paramagnético (tendencia de los momentos magnéticos libres (espín u orbitales) a alinearse paralelamente a un campo magnético), de color marrón rojizo, y fácilmente atacable por los ácidos y hoy en día es la principal fuente de hierro para la industria del acero [97]. Algunas de sus propiedades más características son:

- No posee brillo metálico.
- No conduce la electricidad
- Puede darse semiconducción si se dan fenómenos de no estequiometría (cálculo de las relaciones cuantitativas entre los componentes reducidos y oxidado en el transcurso de una reacción química).

El Óxido de Hierro o Hematita utilizada en este trabajo (Product N. 720704 de Sigma Aldrich) viene suministrado en dispersión acuosa al 20% en peso, con un tamaño medio de las partículas inferior a 30 nm, un pH de $3,7 \pm 0,3$, densidad 1,17 g/ml a 25°C y estructura cristalina la presentada en la Figura 3.7.

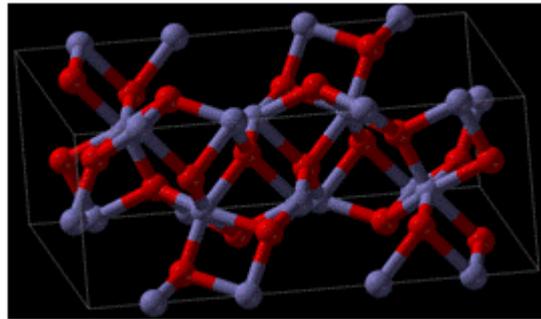


Figura 3.7 Estructura cristalina del óxido de hierro o Hematita

3.2.2.3. Cobalto (Co)

El cobalto es un elemento químico de número atómico 27 y símbolo Co situado en el grupo 9 de la tabla periódica de los elementos. Es un metal duro, ferromagnético, de color blanco azulado, lo que le ha caracterizado desde tiempos antiguos para su utilización en la elaboración de joyas y pinturas, y para dar un color azulado al vidrio. Es utilizado en aleaciones magnéticas, resistentes al desgaste y con alta resistencia.

Se encuentra en pequeñas cantidades en la mayoría de las rocas, tierra, plantas y animales. Su temperatura de Curie es 1115°C [98], el momento magnético es 1.6-1.7 magnetrones Bohr por átomo [99] y tiene una permeabilidad relativa dos tercios menor que la del hierro [98]. Normalmente se encuentra junto con el níquel, y ambos suelen formar parte de los meteoritos de hierro.

El Cobalto utilizado en este trabajo (Product N. 697745 de Sigma Aldrich) viene suministrado con un tamaño de las partículas inferior a 50 nm (TEM), densidad 8,9 g/ml a 25°C y estructura cristalina la presentada en la Figura 3.8.

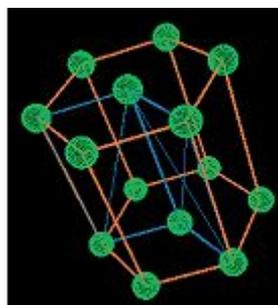


Figura 3.8 Estructura cristalina del Cobalto

3.2.3. TARGETS

A continuación se van a describir los diferentes metales utilizados que han sido depositados sobre la fibra óptica por la técnica de Sputtering descrita en la sección 3.1.3. y que será utilizada para la fabricación de refractómetros en el Capítulo 5.

Todos los Targets han sido suministrados por Quorum Technologies Ltd. y sus características principales se presentan en la Tabla 3.1

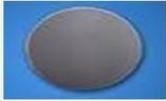
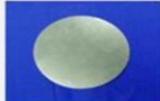
	ÓXIDO DE INDIO DOPADO CON ESTAÑO	TUNGSTENO	TITANIO	ORO	PLATA
APARIENCIA					
MATERIAL	ITO	W	Ti	Au	Ag
DENSIDAD	7,19 g/cm ³	19,30 g/cm ³	4,54 g/cm ³	19,32 g/cm ³	10,50 g/cm ³
INTENSIDAD	150 mA	150 mA	150 mA	25 mA	150 mA
MODELO	TK8907	TK8867	TK8879	TK8889	SC502-314E

Tabla 3.1 Parámetros de los Targets seleccionados en la deposición por Sputtering (Capítulo 5)

3.3. EQUIPOS

3.3.1. SPUTTER

El Sputter utilizado para la realización del Capítulo 5 de este proyecto es el modelo K675XD de Quorum Technologies Ltd mostrado en la Figura 3.9a.

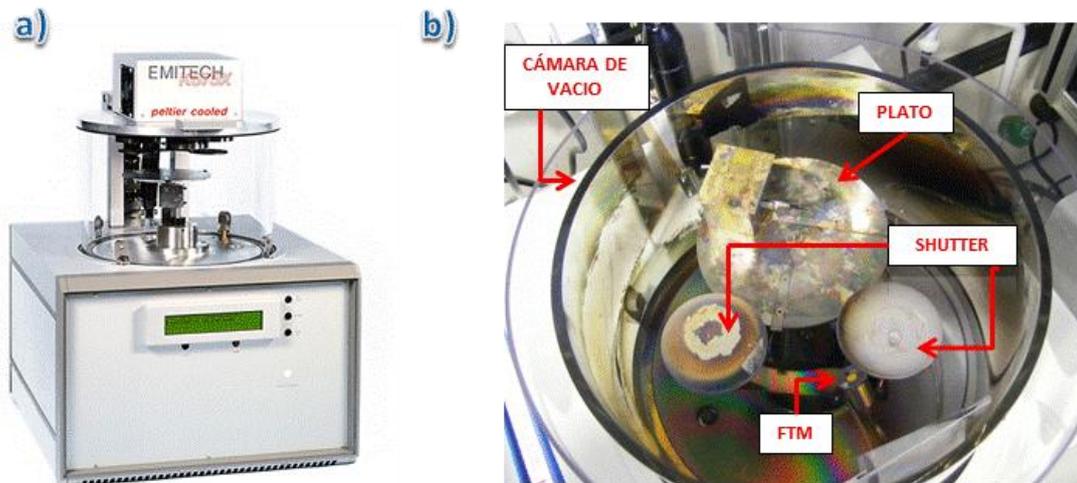


Figura 3.9: a) Sputter K675XD de Quorum Technologies Ltd b) Cámara de vacío del Sputter con sus principales componentes

Sus principales características son las siguientes:

- Posee un sistema de doble magnetrón lo que hace aumentar la eficiencia del proceso a bajas tensiones, consiguiendo granulados finos y pulverizaciones frescas.
- Cuenta con una cámara de vacío donde se producirá el soplado de Argón (fijado a una presión nominal de 0,7 bares) para la generación del plasma necesario para la deposición.
- Cuenta con una bomba turbo-molecular respaldada por una bomba de vacío rotativa que se encargan de aumentar o disminuir la presión de vacío, a través de un micrométrico situado en la parte posterior de la misma, soplar gas y de extraer el oxígeno respectivamente, y que es controlada automáticamente por el instrumento.
- Está equipado con dos obturadores o *shutter* móviles que permiten la limpieza por pulverización catódica o *sputter*, previa a la deposición, si se

ha seleccionado un ciclo oxidante, que permiten una deposición secuencial sin romper el vacío de dos metales distintos. Los obturadores se moverán a la posición de los targets para llevar a cabo el proceso de limpieza, una vez finalizado éste volverán a su posición inicial, tras lo cual comenzará el ciclo de deposición. (Figura 3.9b)

- El doble sistema de obturadores facilita la limpieza de los targets por pulverización catódica y previene la contaminación cruzada de los targets cuando se trabaja con deposiciones secuenciales de distintos metales.
- Cuenta con un plato rotatorio porta-muestras que gira a una velocidad constante durante la deposición, calibrado respecto a la posición de los targets para conseguir deposiciones uniformes (Figura 3.9b)
- Puede utilizarse con metales nobles como el Oro o con metales que necesiten una limpieza previa por oxidación antes de ser depositados como el Cromo.
- Está equipado con dos soporta targets de 54 mm de diámetro de fácil manipulación que permiten un cambio rápido de los mismos.
- Tiene un panel frontal provisto con un display, por el cual se pueden seleccionar los diferentes parámetros previos a la deposición, de fácil manejo.
- Cuenta con un sensor de espesor o *Film Thickness Monitor (FTM)* más conocido como cristal FTM que permite a través del display seleccionar dos modos de operación: Automático (la deposición se parará cuando el sensor FTM detecte que se ha alcanzado el espesor previamente seleccionado en el display) o Manual (la deposición finalizará cuando finalice el tiempo establecido por el usuario).

3.3.2. FUENTES DE LUZ BLANCA

Las fuentes de luz utilizadas en el proyecto, en función de las diferentes necesidades de cada experimento, fueron fuentes de luz blanca debido a la necesidad de transmitir señal a lo largo de todo el espectro visible y no solo en una única longitud de onda como lo habría hecho una fuente LED.

Dentro de los diferentes tipos de fuentes de luz blanca se seleccionaron los siguientes modelos:

- *DH2000S de Top Sensor Systems* (Figura 3.10a)
- *AQ-4303B de Ando* (Figura 3.10b)
- *ASBN-W-150-H de Spectral Products* (Figura 3.10c)

Las principales características de las fuentes seleccionadas se describen en la Tabla 3.2.



Figura 3.10 Fuentes de luz blanca: a) Fuente DH2000S de Top Sensor Systems, b) Fuente AQ-4303B de Ando y c) Fuente ASBN-W-150-H de Spectral Products

	DH2000S	AQ-4303B	ASBN-W-150-H
POTENCIA DE BOMBILLA HALÓGENA	20 W	75 W	150 W
DURACIÓN	1000 horas	50 horas	50 horas
TEMPERATURA DE FUNCIONAMIENTO	5° C – 35° C	5° C – 35° C	0° C – 50° C
RANGO DE LONGITUD DE ONDA	215 - 2000 nm	400 - 1800 nm	250 - 4000 nm

Tabla 3.2 Principales características de las fuentes seleccionadas en la realización del Proyecto

3.3.3. FUENTE DE TENSION-CORRIENTE

Esta fuente será utilizada en el Capítulo 5 para la generación de campo magnético a través de un solenoide. El modelo de la fuente utilizada es *2601 System Source Meter de Keithley* (Figura 3.11)



Figura 3.11 Fuentes de Tensión-Corriente 2601 de Keithley

Su función será la de generar rampas de corriente, que creen campos magnéticos de distinta intensidad dentro de un solenoide a través del cual se hará pasar la fibra óptica con la zona sensible recubierta por nanaopartículas magnéticas (ver sección 4.3).

3.3.4. ESPECTRÓMETROS

Los espectrómetros utilizados a lo largo de todo el proyecto para realizar las diferentes medidas fueron:

- *NIR-512 de Ocean Optics* (Figura 3.12a)
- *HR 4000 de Ocean Optics* (Figura 3.12b)

Las principales características de las fuentes seleccionadas se describen en la Tabla 3.3.



Figura 3.12. Espectrómetros: a) HR 4000 y b) NIR-512

	HR 4000	NIR-512
RANGO DE DETECCIÓN	200 - 1100 nm	900 – 1700 nm
Nº ELEMENTOS DETECTADOS	3648 Pixels	512 Pixels
RANGO DINÁMICO PARA UNA ADQUISICIÓN	2000:1	5000:1
CONVERTIDOR A/D	14 Bits	16 Bits
TIEMPO DE INTEGRACIÓN	3,8 ms – 10 seg.	1 ms – 3seg.

Tabla 3.3 Principales características de espectrómetros seleccionadas en la realización del Proyecto

3.3.5. CORTADORAS DE FIBRA

A lo largo de este trabajo se utilizarán 3 cortadoras de fibra dos manuales y una automática. Las cortadoras utilizadas son las siguientes:

- Cortadora manual *S325 de Fitel* (Figura 3.13a)
- Cortadora manual *CT20 de Fujikura* (Figura 3.13b)
- Cortadora automática *PMA-400 de Vytran* (Figura 3.13c)



Figura 3.13. Cortadoras de fibra: a) Cortadora manual S325 de Fitel, b) Cortadora manual CT20 de Fujikura y c) Cortadora automática PMA-400 de Vytran

Las cortadoras manuales fueron utilizadas para hacer cortes perpendiculares a los latiguillos de fibra, que más tarde serán fusionados a la fibra sobre la que se haya depositado el recubrimiento, o a las fibras utilizadas como sustrato en las deposiciones en punta.

La cortadora de fibra automática fue utilizada para hacer cortes perpendiculares a la fibra sobre la que se depositó el recubrimiento, debido a que la fibra una vez de depositada se vuelve muy frágil, haciendo imposible la utilización de las manuales que necesitan de un golpe seco para cortar la fibra y podrían partirla. Dicha cortadora sostiene la fibra depositada sobre un rail mediante vacío, aplica una tensión sobre los extremos de la fibra y finalmente secciona la fibra con un golpe de una hoja de diamante.

Los cortes tienen que ser perfectamente perpendiculares de lo contrario es sumamente difícil fusionar con otra fibra.

3.3.6. EMPALMADORAS DE FIBRA

Como se ha dicho en el punto anterior, se necesita que las terminaciones de las fibras tengan un corte totalmente perpendicular para su correcto empalme. Una vez que la fibra recubierta y el latiguillo al que se quiere empalmar son situados en la posición adecuada la empalmadora alinea las dos fibras perfectamente y genera un arco eléctrico que hace que las fibras se fusionen entre sí. Esto es válido para ambas empalmadoras pero mientras que la empalmadora de la Figura 3.14a lo hace de forma automática en la de figura 3.10b el alineamiento y la generación del arco se hacen de forma “manual”.

Las empalmadoras de fibra óptica utilizadas fueron:

- *S176 de Fitel* (Figura 3.14a)
- *FSU 205 de Ericsson* (Figura 3.14b)

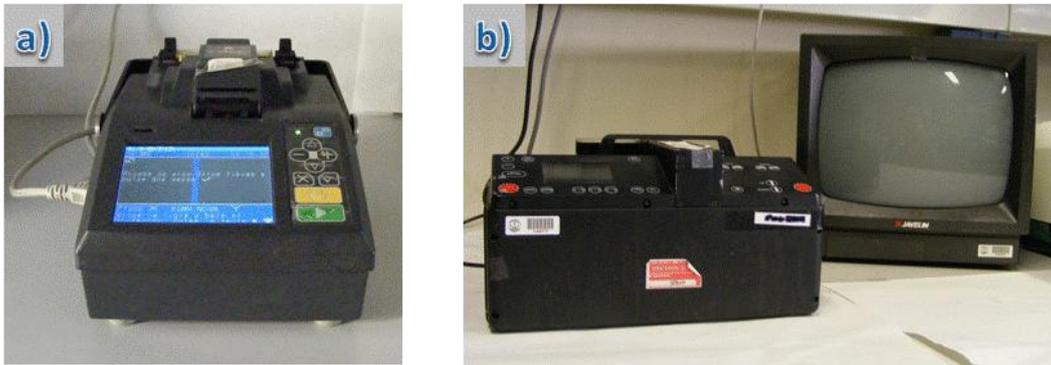


Figura 3.14. Empalmadora de fibra a) S176 de Fitel y b) FSU 205 de Ericsson

3.3.7. ULTRASONIDOS

A lo largo de este trabajo han sido utilizadas dos máquinas de ultrasonidos:

- *LC 30 H de Elma Ultrasonic* (Figura 3.15a)
- *Z511463 Ultrasonic Processor de Sigma Aldrich* (Figura 3.15b)

El equipo de ultrasonidos representado en la Figura 3.15a se utilizó para hacer los baños en agua ultrapura, piraña y acetona correspondientes al tratamiento de la fibra óptica previo a la deposición y que será descrito en el Capítulo 4.

El equipo de la Figura 3.15b se utilizó para agitar las disoluciones de nanopartículas magnéticas y también evitar su agregación (ver sección 4.3), ya que estas no se podían agitar en un agitador convencional debido a su carácter magnético y a que los agitadores convencionales precisan de un imán para disolver las disoluciones.



Figura 3.15. Máquinas de ultrasonidos a) LC 30 H de Elma Ultrasonic y b) Z511463 de Sigma Aldrich

3.3.8. AGITADORES

Los agitadores como su propio nombre indica, se utilizan para agitar disoluciones, fundamentalmente en su preparación. Estos instrumentos requieren de la presencia de un imán dentro de la disolución, ya que están basados en la atracción magnética del imán que contiene en la base porta muestras y que girará a la velocidad indicada por el usuario, y el imán que está dentro de la disolución, que ejercerá como agitador. Los agitadores que han sido utilizados en la realización de este trabajo fueron: *RCT Basic* (Figura 3.16a), que también permite calentar las disoluciones, aunque esto no será utilizado y *Mini MR standard* (Figura 3.16b) ambos de *Ika Labortechnik*.



Figura 3.16. Agitadores: a) RCT basic y b) Mini MR standard de Ika Labortechnik

3.3.9. PH - METROS

Ajustar el pH de las disoluciones puede ser un factor determinante a la hora de obtener una construcción del recubrimiento óptima. Se utilizaron los pH-metros modelo *GLP 21 de Crison* para ajustar el pH de las disoluciones, el cual se llevó a cabo por adición de ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de potasio (KOH) dependiendo si se le quería dar un carácter a la disolución más ácido o más básico en concentraciones de 0,1 molar y 1 molar las cuales permiten saltos de pH más lentos o más rápidos respectivamente. Es conveniente utilizar distintos pH-metros para calibrar disoluciones aniónicas y catiónicas, es por ello por lo que se usaron dos pH-metros diferentes. En la Figura 3.17 se muestran los pH-metros utilizados tanto para disoluciones aniónicas (izquierda) como para catiónicas (derecha).

Con ellos también es posible registrar datos de conductividad y temperatura de cualquier muestra líquida, aunque esto no fue utilizado para la realización del proyecto.



Figura 3.17. pH-metros utilizados

3.3.10. MÁQUINA DE AGUA ULTRAPURA

Realiza un tratamiento al agua a través de varios filtros de diversos tipos con el fin de eliminar del agua que llega al laboratorio sustancias o partículas no deseadas que puedan interferir en los experimentos.

Proporciona el agua destilada y desionizada que se usa para preparar las distintas disoluciones. El agua que suministra tiene una resistividad entre 17,8 y 18.2 $\Omega \cdot \text{cm}$. El modelo utilizado es *NANOpure Diamond Analytical Water Purification System D11901 de Barnstead*. (ver Figura 3.18)



Figura 3.18. Máquina de agua ultrapura

3.3.11. MÁQUINA DE PLASMA

Este equipo ha sido utilizado para eliminar posibles sustancias orgánicas que pudieran haberse adherido a sustratos como portas y obleas de silicio así como para cargar dicho sustrato cuando la técnica de deposición es LbL. En él se puede regular el tiempo que dura el ataque, la potencia del mismo y la presión a la que se realiza. El modelo que se utilizó fue *Plasma ACE 1 de Gala Instrumente*. (Figura 3.19)



Figura 3.19. Máquina de plasma

3.3.12. ROBOT, FUENTE NANO FP Y ADQUISIDOR

El robot de deposición ha sido utilizado en modo automático para la deposición por LBL de las nanopartículas de la sección 3.2 y de forma manual para la deposición del ITO con el objetivo de que las velocidades de subida y bajada en el proceso de deposición fuera uniforme. Este equipo se utilizará junto a otros dos equipos:

- Fuente *Nano FP* de 850 nm (Figura 3.20a), consistente en un LED que introduce potencia óptica en una fibra al mismo tiempo que un fotodetector recibe la potencia reflejada por la punta de la fibra y envía esta medida a un multímetro pudiéndose de esta forma monitorizar las curvas de crecimiento de las bicapas depositadas.
- *Adquisidor Agilent 34970 A* (Figura 3.20b) que permite, junto con las fuentes nano FP y un ordenador, tomar medidas de la potencia óptica reflejada por la punta de fibra durante la deposición automática de las bicapas.

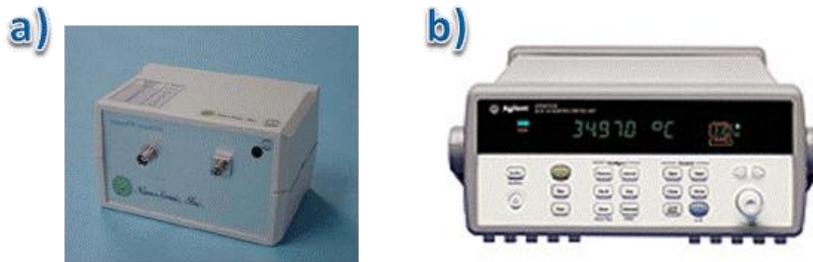


Figura 3.20. a) Nano FP y b) Adquisidor Agilent 34970 A

El modelo de robot utilizado en este trabajo fue el R&K DR3 mostrado en la Figura 3.21



Figura 3.21. Robot de deposición

3.3.13. HORNOS

A lo largo de este trabajo se han utilizado dos hornos para realizar distintos tratamientos térmicos a los recubrimientos. Los dos hornos utilizados fueron:

- Horno de vacío de *Lab Line* (Figura 3.22a)
- Horno de Mufla *HD-230 de Hobersal* (Figura 3.22b)

Han sido un elemento indispensable para la fabricación de sensores basados en recubrimientos de ITO ya que el horno de mufla es utilizado para realizar la oxidación del recubrimiento entre capas y el de vacío para el tratamiento posterior a la deposición en atmósfera de Nitrógeno. Además el horno produce una fusión entre el sustrato y la capa depositada que hace que esta capa se suelde al sustrato.

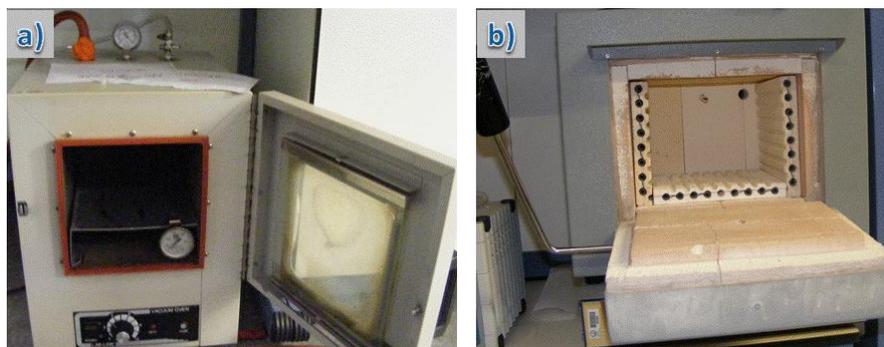


Figura 3.22 Hornos: a) de cámara de vacío y b) de mufla

Sus principales características las podemos ver en la Tabla 3.4

	HORNO DE VACIO	HRONO DE MUFLA
RANGO DE TEMPERATURA	10° C – 220° C	20° C – 1100°C
TIEMPO EN ALCANZAR 100° C	100 min	20 min
VOLUMEN	12,5 litros	7,6 litros
RANGO DE VACIO	0 – 30" Hg	-

Tabla 3.4 Características principales de los hornos utilizados

3.3.14. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA

Es conocido por su nombre en inglés *Atomic Force Microscope (AFM)*. Fue utilizado para determinar la rugosidad de las deposiciones y así ver la estructura que forman las partículas sobre obleas de silicio determinando la homogeneidad de la misma sobre el sustrato.

Este tipo de microscopio se fundamenta en el barrido de un micro-palpador a distancias atómicas sobre la superficie de la muestra. Las deflexiones de esta punta que resultan de este contacto cercano se emplean para obtener información de la morfología del recubrimiento. El instrumento es capaz de realizar barridos de pocas micras cuadradas, con una sensibilidad vertical de décimas de nanómetro, aunque en este trabajo se utilizará en modo de contacto dinámico o intermitente más conocido como *Tapping* o de amplitud modulada. En este modo, la muestra a analizar se hace oscilar

arriba y abajo cerca de su frecuencia de resonancia por un pequeño piezoeléctrico montado en el soporte de la punta del AFM. Sin embargo, la amplitud de esta oscilación es mayor de 10 nm, típicamente de 100 a 200 nm. Debido a la interacción de las fuerzas que actúan sobre la muestra cuando la punta se acerca a la superficie hace que la amplitud de la oscilación disminuya a medida que la punta se acerca a la muestra. Este método de tapping reduce el daño hecho a la superficie en comparación con otros modos y produce la imagen AFM por contactos intermitentes de la punta con la superficie de la muestra [100].

El equipo utilizado fue suministrado por *Veeco Innova* y una imagen de él es mostrada en la Figura 3.23.

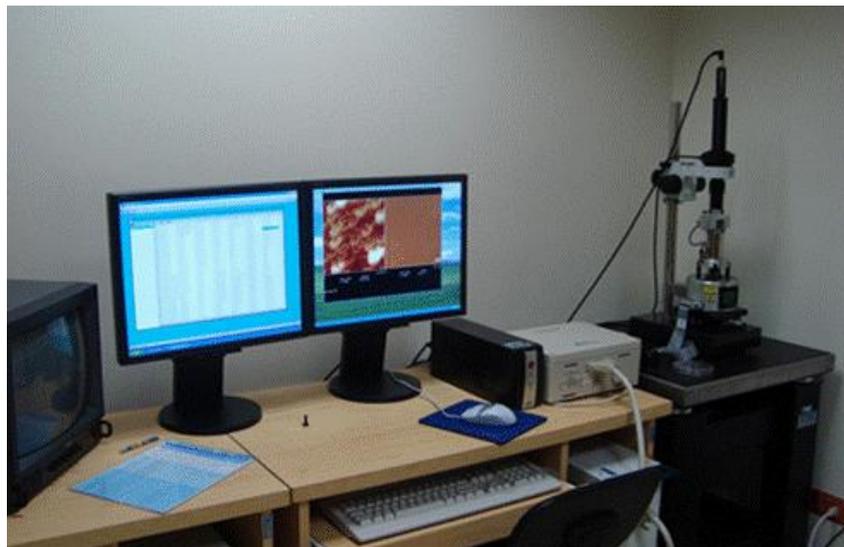


Figura 3.23 Microscopio de fuerza Atómica (AFM)

3.3.15. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Es más conocido por su nombre en inglés Sweep Electronic Microscope (SEM) y se utilizó en colaboración con el centro tecnológico Fidena S.A. para comprobar el espesor y uniformidad de las deposiciones. El modelo utilizado en este trabajo es FESEM, de la marca Carl Zeiss Inc. el cual es mostrado en la Figura 3.24



Figura 3.24 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Algunas de sus principales características son:

- Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.
- Tiene una gran profundidad de campo, lo que permite que se enfoque una parte muy pequeña de la muestra con una resolución del orden de unos pocos nanómetros.
- La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

3.3.16. OTROS

Se utilizaron conectores SMA, FC, transiciones, fibras UV e IR, fibras bifurcadas, fibra hueca, fibra multimodo FT200EMT, sistemas de protección pasivos, etc. en combinación con los equipos descritos anteriormente.

3.4. MONTAJES EXPERIMENTALES

A continuación se van a mostrar los montajes experimentales utilizados en la realización de este proyecto.

3.4.1. MONTAJE EN TRANSMISIÓN

El esquema óptico utilizado consiste en un montaje en transmisión, el cual aparece representado en la Figura 3.25. Este esquema está constituido por una fuente de luz blanca que inyecta luz en un extremo de la fibra óptica de diámetro 200/225 μm (FT200EMT) para el núcleo y la cubierta respectivamente sobre la que se ha depositado el recubrimiento y el otro extremo se conectó al común de una fibra bifurcada (VIS/NIR) tal y como se muestra en la Fig. 3.25a. La luz es recogida tras atravesar la región sensible y la fibra bifurcada por dos espectrómetros HR4000 y NIR-512, ambos de Oceanoptics Inc. con el objetivo de abarcar un mayor rango espectral, de 400 nm a 1700 nm. La región sensible aparece representada en las Figuras 3.25a,b y la adquisición de los datos fue realizada mediante un PC conectado a ambos espectrómetros.

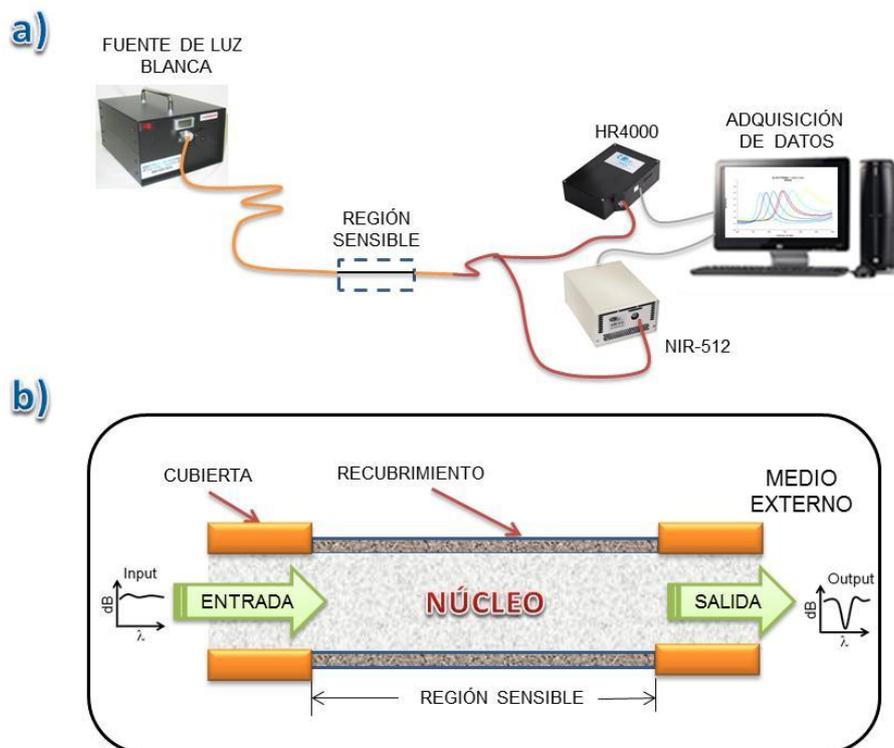


Figura 3.25 Montaje experimental: a) Montaje en transmisión utilizado para la caracterización de los dispositivos y b) Sección de la zona sensible

3.4.2. MONTAJE PARA MEDIR CAMPO MAGNÉTICO

El esquema utilizado para medir el campo magnético y las variaciones que este produce en el comportamiento de un metal conocido se ha representado en la Figura 3.26 y se utilizará a lo largo del Capítulo 5. Este esquema está constituido por una fuente de luz blanca que inyecta luz en un extremo de la fibra óptica de diámetro 200/225 μm (FT200EMT) para el núcleo y la cubierta respectivamente sobre la que se ha depositado un recubrimiento magnético o ITO y sobre él un recubrimiento magnético. El otro extremo de la fibra se conectó al común de una fibra bifurcada (VIS/NIR) tal y como se muestra en la Figura 3.26. La luz es recogida tras atravesar la región sensible de la fibra, (situada en el centro de un inductor de campo magnético (solenoides), cuya caracterización se muestra en el Anexo II) y la fibra bifurcada por dos espectrómetros HR4000 y NIR-512, ambos de Oceanoptics Inc. La obtención de los datos fue realizada mediante un PC que está conectado a ambos espectrómetros. Estos datos servirán para determinar cómo varían las resonancias producidas al hacer pasar la luz por la zona sensible de la fibra en función del campo magnético inducido sobre la fibra.

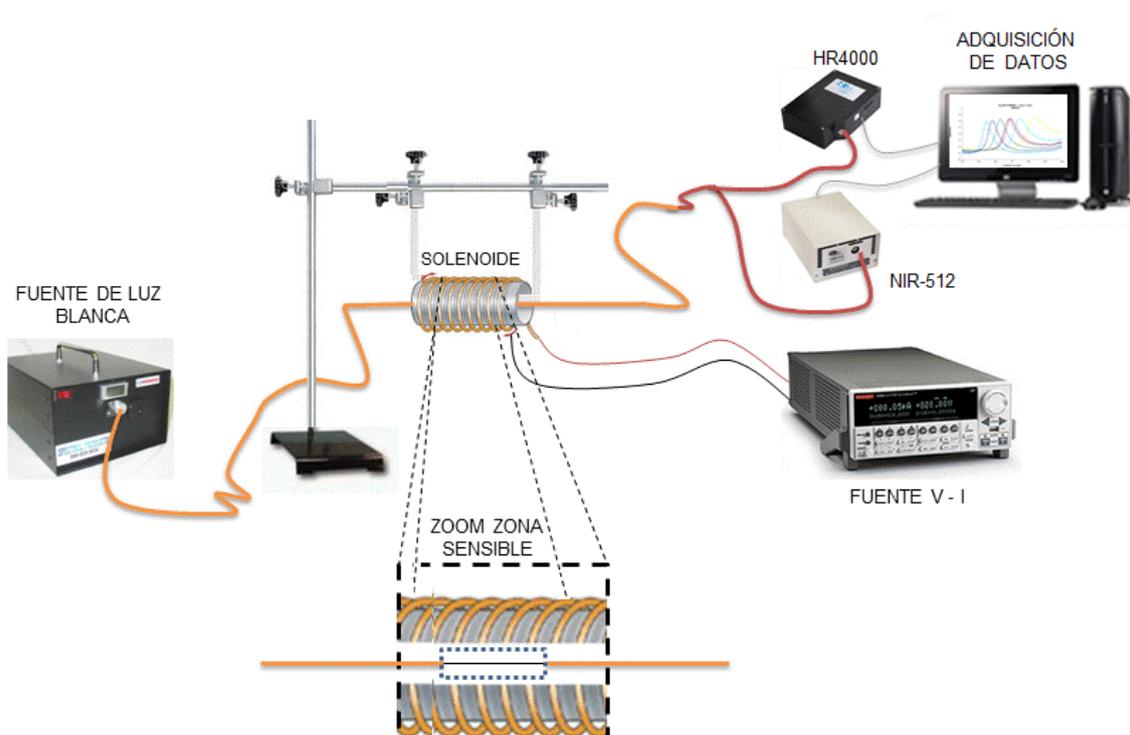


Figura 3.26 Montaje experimental para determinar la influencia de campo magnético

La fibra óptica una vez depositada es muy frágil, por lo que en la realización del montaje se ha de tener un especial cuidado al introducirla por un extremo del solenoide y sacarla por el otro sin que se fragmente esto se puede hacer con la ayuda de una varilla pegando los extremos donde están los conectores con celo a ella y luego despegarlos y extraer la varilla.

Cabe destacar que el solenoide utilizado es un dispositivo fabricado para la realización de este trabajo cuya descripción y caracterización se hará en el Anexo II.

CAPÍTULO 4.

APROXIMACIÓN A LA FABRICACIÓN DE UN SENSOR DE CAMPO MAGNÉTICO BASADO EN RECUBRIMIENTOS FABRICADOS SOBRE FIBRA ÓPTICA

Para el desarrollo de este capítulo se realizó una fase previa de documentación que se centró principalmente en la búsqueda de información de un material magnético con propiedades magneto-ópticas [18-20], y las diferentes técnicas de deposición de los mismos. En particular se estudió la fabricación de sensores de fibra óptica de campo magnético basados en recubrimientos de Óxido de Hierro (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) y Cobalto (Sección 4.3)

4.1. INTRODUCCIÓN

El magnetismo es una propiedad de los materiales que responden a un nivel atómico o subatómico a una aplicación del campo magnético. El ferromagnetismo es el tipo más fuerte y conocido de magnetismo. Es responsable de la conducta de los imanes permanentes, que producen sus propios campos magnéticos persistentes, así como los materiales que se sienten atraídos por ellos. Sin embargo, todos los materiales son influenciados en mayor o menor grado por la presencia de un campo magnético. Algunos se sienten atraídos por un campo magnético (paramagnetismo), mientras que otros son repelidos por un campo magnético (diamagnetismo), mientras que otros tienen una relación mucho más compleja, con un campo magnético aplicado.

El Magnetismo, en su raíz, surge de dos fuentes:

- De las corrientes eléctricas o más concretamente del movimiento de cargas eléctricas (explicado por las ecuaciones de Maxwell [101]).
- Muchas partículas tienen momento magnético intrínseco o *spin* distinto de cero. Así como cada partícula, por su naturaleza, tiene una cierta masa y carga, cada uno tiene un momento magnético determinado, posiblemente cero.

En los materiales magnéticos, las fuentes de magnetización son los electrones por movimiento angular orbital alrededor del núcleo y por su momento magnético intrínseco [100-102].

Por lo general, la enorme cantidad de electrones de un material está dispuesta de tal manera que sus momentos magnéticos (tanto orbital como intrínseco) se anulan. Esto se debe, en cierta medida, a la combinación de electrones en pares de opuestos momentos magnéticos intrínsecos como resultado del principio de exclusión de Pauli, o la combinación completa en subniveles sin movimiento orbital de la red. En ambos casos, la disposición de los electrones se realiza con el fin de cancelar exactamente los momentos magnéticos de cada electrón. Por otra parte, aun cuando la configuración electrónica es tal que hay electrones no apareados y /o subniveles no llenos, a menudo es el caso de que los electrones en los sólidos diversos tendrán momentos magnéticos que apuntan en diferentes direcciones, al azar, haciendo al material no magnético.

Sin embargo, a veces, ya sea espontáneamente o debido a un campo magnético aplicado externamente cada uno de los momentos magnéticos de electrones será, en promedio, alineado produciendo en el material una red de campo magnético, que potencialmente puede ser muy fuerte.

El comportamiento magnético de un material depende de su estructura, en particular su configuración electrónica, por las razones mencionadas anteriormente, y también de la temperatura. A altas temperaturas, el movimiento térmico aleatorio hace que sea más difícil para los electrones mantener la alineación. Este es el principal fundamento de los sensores de campo magnético y en él se basa la elección del material del que se fabricará el sensor [100,102].

Para la elección del material con el que se fabricó el sensor se hizo un estudio de los diferentes materiales magnéticos que existen y cuáles son sus diferencias. Una breve descripción de los distintos materiales magnéticos se hará a continuación.

Como se ha descrito más arriba existen dos orígenes atómicos posibles del magnetismo:

- Movimiento orbital de los electrones en torno al núcleo que origina el diamagnetismo.
- Movimiento de giro o spin del electrón en torno a su propio eje que origina el paramagnetismo y el ferromagnetismo.

Según estos movimientos se tienen diferentes respuestas magnéticas de los materiales y en consecuencia diferentes tipos de materiales. Los podemos clasificar como:

Materiales Diamagnéticos

El diamagnetismo aparece en todos los materiales, y es la tendencia de un material para oponerse a un campo magnético aplicado, y por lo tanto, a ser repelido por un campo magnético. Los materiales diamagnéticos son materiales con una permeabilidad magnética inferior a μ_0 (permeabilidad magnética menor que 1).

En consecuencia, el diamagnetismo es una forma de magnetismo independiente de la orientación de los átomos y por tanto de la agitación térmica, que sólo es mostrado por un material en presencia de un campo magnético aplicado externamente. Por lo general, es un efecto muy débil en la mayoría de los materiales, excepto en los superconductores que presentan un fuerte efecto.

Materiales diamagnéticos son aquellos que no presentan una imanación permanente y hacen que las líneas de flujo magnético se curven a gran distancia del material pudiendo ser excluidos por completo del material (a excepción de una capa muy fina en la superficie) en los superconductores. Son ejemplos de materiales diamagnéticos: el Bismuto, Grafito, Plata, Mercurio y Cobre [100,103].

Materiales Paramagnéticos

El paramagnetismo es una forma de magnetismo que se produce sólo en presencia de una aplicación externa del campo magnético. Los materiales paramagnéticos tienen la permeabilidad magnética mayor o igual a la unidad, es decir, susceptibilidad magnética positiva, y por lo tanto se sienten atraídos por los campos magnéticos. El momento magnético inducido por el campo aplicado es linealmente proporcional a la intensidad de campo y algo débil, esto es debido a que los spines tienden a orientarse parcialmente en la dirección del campo aplicado debido a la agitación térmica (aleatoria) que es mucho mayor que la energía del campo que orienta cada dipolo.

A diferencia de los ferromagnéticos, los materiales paramagnéticos no retienen magnetización en ausencia de un campo magnético aplicado externamente. Así, la magnetización desaparece cuando no se aplica ningún campo sobre el material. Incluso en presencia del campo sólo existe una pequeña magnetización inducida, ya que sólo una pequeña fracción de los dipolos magnéticos se orientará por el campo. Esta fracción es proporcional a la intensidad de campo, lo que explica la dependencia lineal.

Son ejemplos de materiales paramagnéticos: Tungsteno, Aluminio, Cesio, Litio, Magnesio y Sodio [100,103].

Materiales Ferromagnéticos

El ferromagnetismo es el mecanismo básico por el cual ciertos materiales (como hierro) forman imanes permanentes, o se sienten atraídos por los imanes, además es el tipo más fuerte de magnetismo, siendo el responsable de los fenómenos del magnetismo más comunes encontrados en la vida cotidiana.

Todos los imanes permanentes (materiales que pueden ser magnetizados por un campo magnético externo y que permanecen magnetizados después de que el campo externo se retire) son ferromagnéticos, así como otros materiales que son notablemente atraídos por ellos. Un material ferromagnético, como una sustancia paramagnética, tiene electrones no apareados. Sin embargo, además de la tendencia del momento magnético intrínseco de los electrones a ser paralela a la aplicación de un campo, también hay en estos materiales una tendencia a que estos momentos magnéticos se orienten

paralelamente entre sí al mantener un estado de energía baja. Por lo tanto, aun cuando el campo aplicado es suprimido, los electrones mantienen en el material una orientación paralela [103]. Cada material ferromagnético tiene su propia temperatura individual, llamada temperatura de Curie [101], por encima de la cual pierde sus propiedades ferromagnéticas.

Algunos materiales ferromagnéticos conocidos son: Niquel, Hierro, Cobalto, Óxido de Cromo, Óxido de Cobre, etc.

En este trabajo ha sido utilizado este tipo de materiales así como materiales paramagnéticos, para la aproximación a fabricación de sensores de campo magnético basados en recubrimientos fabricados sobre fibra óptica (Sección 4.2)

4.1.1. SENSORES DE FIBRA ÓPTICA PARA CAMPO MAGNÉTICO

Los sensores de fibra óptica para campo magnético han sido desarrollados desde hace décadas. Para la fabricación de este tipo de sensores es muy usual la utilización de materiales magnetostrictivos, es decir, materiales que cambian sus dimensiones físicas debido a cambios en su magnetización o estado magnético.

Existen tres tipos de sensores que utilizan este tipo de materiales:

- Pasivos: Aprovechan cambios del material debidos al estímulo ambiental. Usan el efecto magnetomecánico como por ejemplo se estudia en [104].
- Activos: Usan la excitación interna del material para facilitar medidas del material magnetostrictivo que cambia con las propiedades externas [105].
- Combinados: Usan el material magnetostrictivo como elemento activo para excitar o modificar a otro material. Es el caso de los sensores de fibra óptica para campo magnético realizados hasta ahora [106].

Los magnetómetros magnetostrictivos de fibra óptica se empezaron a utilizar en 1979, introduciendo fibra óptica con un recubrimiento magnetostrictivo en un interferómetro. También existen trabajos depositando un cable amorfo compuesto de Hierro y Boro, trabajos con fibra óptica sobre tiras rectangulares magnetostrictivas, o incluso con fibras ópticas enroscadas en muestras magnetostrictivas cilíndricas. Todos estos elementos sensores están integrados en interferómetros [107].

Los sensores de fibra óptica para campo magnético más conocidos son: Interferómetro Mach Zender e Interferómetro Fabry Perot que no se explicarán ya que no son objeto de este trabajo.

A pesar de la existencia de trabajos previos que se centran en la fabricación de sensores de campo magnético basados en la deposición de materiales magnéticos, como la composita, sobre sustratos de sílice [108], y los basados en la fabricación de sensores de campo magnético de fibra óptica utilizando materiales magnetostrictivos presentados en [107], se ha pasado por alto su utilización para la fabricación de sensores de campo magnético basados en recubrimientos fabricados sobre fibra óptica. Esto es debido a la dificultad que existe en conseguir una deposición uniforme de nanopartículas magnéticas sobre fibra óptica, así como la de obtener disoluciones estables de las mismas como se describe en [18]. Es por ello que este capítulo se centrará en el estudio y fabricación de sensores de campo magnético basados en recubrimientos con propiedades magnéticas fabricados sobre fibra óptica.

4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como primer material a depositar se escogió la magnetita debido a sus buenas propiedades magnéticas ya que es un mineral de hierro constituido por óxido ferroso (Fe_3O_4), que debe su fuerte magnetismo al fenómeno de ferromagnetismo. Más tarde se escogió el óxido de hierro (Fe_2O_3), también conocido como óxido férrico que es un material paramagnético considerado como uno de los tres principales óxidos de hierro y que también posee buenas propiedades magnéticas y por último se escogió el cobalto que como la magnetita es un material ferromagnético.

Una vez que fue seleccionado el material a depositar, se planeó la cuestión de que técnica de deposición sería la más adecuada para conseguir una deposición lo más uniforme posible sobre la fibra óptica. Tras el estudio de diversos trabajos [18-20,111,112] se escogió la técnica LBL como técnica de deposición debido a que había sido la técnica con la que más éxito se había conseguido construir nanoestructuras con este tipo de materiales sobre distintos sustratos.

4.2.1. DEPOSICIÓN DE MAGNETITA (Fe_3O_4)

Esta primera deposición tenía como objetivo proporcionar una primera toma de contacto con el laboratorio, su instrumental y el método de deposición a utilizar a lo largo de este capítulo. También daría una idea de si el método de deposición elegido era el adecuado o por el contrario habría que seleccionar otro.

Para esta deposición se decidió utilizar como sustrato obleas de silicio y portaobjetos de vidrio, así como una fibra óptica multimodo de 62,5/125 μm de núcleo y cubierta respectivamente (fibra testigo), cuya función era la de monitorizar la deposición y así poder visualizar si se lograba construir una nanoestructura sobre el sustrato o no. La realización de esta deposición se basó en [18], en el cual se había conseguido construir nanoestructuras de magnetita por LBL (sección 3.1) sobre obleas de silicio. Previa a la deposición se realizó un proceso de limpieza de los sustratos mediante plasma durante 5 minutos a una presión de 15 Pascales, cuyo objetivo era mejorar la deposición sobre los sustratos.

4.2.1.1. Procedimiento experimental

El proceso de deposición de la nanoestructura realizado mediante la técnica LBL precisó la utilización del robot de deposiciones descrito en la sección 3.3 con el cual se realizó una deposición previa de una matriz polimérica [PAH/PSS]₅ y tras la cual se realizó la deposición de la estructura [PAH/ Fe_3O_4]₃₀. Para la preparación de estas estructuras se emplearon disoluciones en agua ultrapura con una resistividad entre 17,8 y 18,1 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ que fueron agitadas durante 24 horas y con las concentraciones indicadas en la Tabla 4.1.

	CONCENTRACIÓN
PAH	2 mg/ml 0,5 molar de NaCl
PSS	2 mg/ml 0,5 molar de NaCl
Fe_3O_4	3,22 mg/ml

Tabla 4.1: Concentraciones de las disoluciones

Como se explicó en la sección 3.3 los agitadores necesitan que haya un imán dentro de la disolución. Esto no fue un problema para las disoluciones de PAH Y PSS, pero sí para la de Fe_3O_4 ya que debido a su gran ferromagnetismo pasadas las 24 horas todas las partículas se habían depositado sobre el imán, por lo que se decidió retirar el imán utilizado para agitar las mismas de la disolución y agitarlas por ultrasonidos durante 30 minutos.

Previo a la deposición las nanopartículas de magnetita fueron estabilizadas con Ácido Cítrico 1 molar a pH 6,9. En el resto de las disoluciones no se ajustó el pH.

[PAH/PSS]₅, se construyó por ciclos de inmersión de 2 minutos en PAH y PSS tras cada uno de los cuales se lavó el sustrato 30 veces para retirar posibles impurezas y que sólo quedarán sobre el sustrato las partículas más fuertemente adheridas.

[PAH/ Fe_3O_4]₃₀, se construyó por ciclos de inmersión de 5 minutos en PAH y Fe_3O_4 tras cada uno de los cuales se lavó el sustrato 30 veces con la misma finalidad que en la estructura [PAH/PSS]₅.

4.2.1.2. Estudio de la deposición sobre portas y obleas de silicio

Lo primero que se observa es que los sustratos han adquirido un color similar al de la disolución, aunque esto no es un indicativo de que se haya construido correctamente la estructura sobre los sustratos, solamente de que algunas partículas se han depositado sobre los mismos, por lo que se decidió en un primer momento analizar al microscopio diferentes muestras de las deposiciones sobre portas y obleas de silicio (Figura 4.1a,b) con el objetivo de comprobar si la estructura se había construido de una manera satisfactoria.

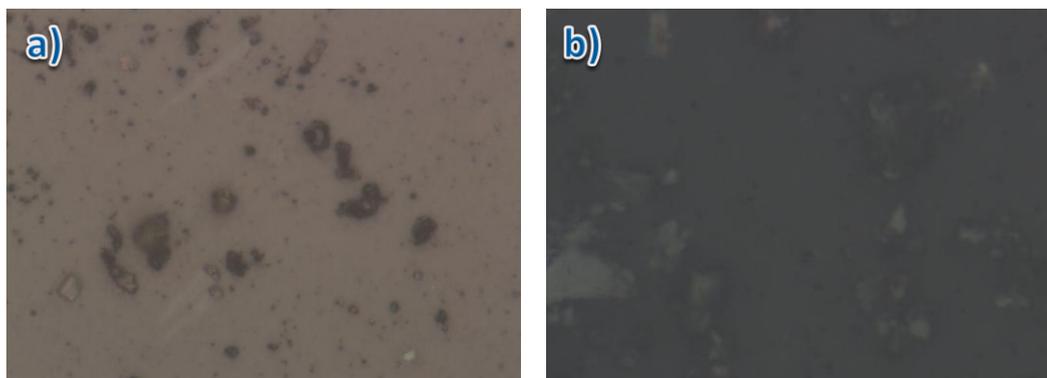


Figura 4.1. Deposición de Fe_3O_4 a) sobre porta y b) sobre oblea de silicio

Algo que llamó la atención fue el hecho de que al finalizar la deposición la disolución de Fe_3O_4 había precipitado prácticamente en su totalidad formando pequeños conglomerados de partículas y que sólo algunas de ellas seguían en suspensión, lo que hacía intuir que la deposición no había sido óptima. Los resultados obtenidos en la Figura 4.1a,b ratifican esta hipótesis, ya que tanto en porta como en oblea de silicio la deposición no es uniforme sino que se han formado conglomerados de partículas de forma aleatoria sobre los mismos habiendo zonas sin prácticamente material depositado.

4.2.1.3. Estudio de la deposición sobre fibra óptica

Con el objetivo de comprobar si sobre fibra óptica los resultados obtenidos para la deposición eran los mismos que para portas y obleas de silicio se analizó la deposición sobre la fibra testigo. El análisis de la monitorización de la curva de construcción de la deposición y de su análisis al microscopio ratificó los resultados obtenidos para portas y obleas de silicio. En la Figura 4.2a,b se muestra el análisis de la deposición sobre fibra óptica al microscopio. En ella se ve como la deposición no es uniforme, no pudiéndose determinar un espesor para el recubrimiento.

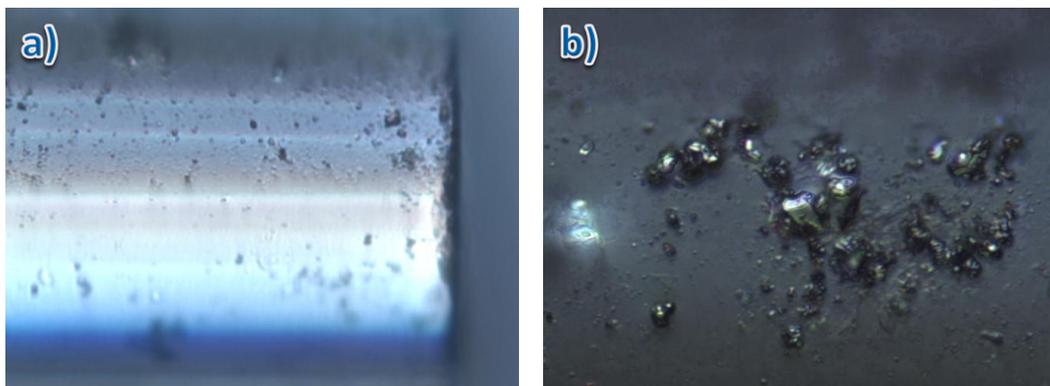


Figura 4.2. Deposición de Fe_3O_4 sobre fibra óptica a) perfil de la fibra y b) aumento de zona con recubrimiento

En la Figura 4.3 se muestran los resultados obtenidos en la monitorización de la deposición. En ella se aprecia que la construcción no es buena ya que la línea de tendencia dista bastante de tener una forma sinusoidal.

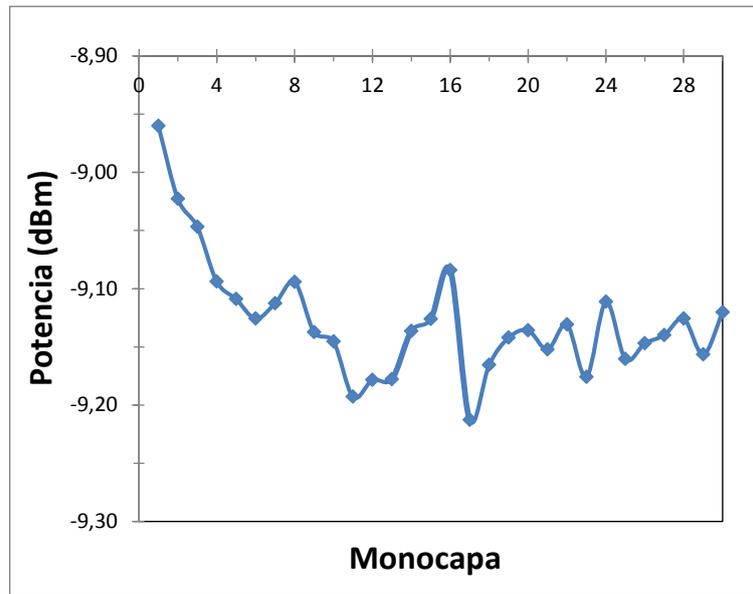


Figura 4.3 Curva de construcción para 30 monocapas de Fe_3O_4

La causa de los resultados obtenidos pudo ser debida al tamaño de las partículas ya que tienen un tamaño medio inferior a $5 \mu\text{m}$, al disolvente, al pH del disolvente o a otros factores. Por la que se decidió realizar un estudio en otro disolvente (que será explicado en el siguiente punto), estudiar otras partículas con propiedades similares con un tamaño medio del orden de nanómetros y hacer un barrido de pH con el objetivo de ver que pH es el más adecuado para conseguir una deposición óptima (estudiados en esta sección más adelante).

4.2.2. DEPOSICIÓN DE MAGNETITA (Fe_3O_4) DILUIDA EN ETANOL

En esta sección se estudia el cambio de disolvente en la disolución de magnetita con el fin de mejorar la deposición de la misma y que el recubrimiento sea lo más homogéneo posible. El disolvente elegido fue etanol.

La elección de este disolvente estuvo motivada porque existen trabajos previos en los que se ha logrado depositar magnetita por la técnica de *sol-gel – dip-coating* con éxito obteniendo recubrimientos homogéneos [109]. Además, con el estudio de la deposición de magnetita diluida en etanol por *sol-gel – dip-coating* se consigue un doble objetivo: ver cómo afecta el disolvente en la deposición y ver cómo afecta un tratamiento térmico entre capas a la estructura final.

Para esta deposición se decidió utilizar como sustrato portaobjetos y fibra óptica multimodo de 200/225 μm de núcleo y cubierta respectivamente (FT200EMT de Thorlabs Inc.) a la que se le retiró la cubierta. Esta fibra se utilizará más tarde para realizar un estudio del comportamiento ante variaciones del índice de refracción del medio externo según se describe en [110].

Previo a la deposición se realizó un proceso de limpieza de los portas mediante plasma durante 5 minutos a una presión de 15 Pascales. Sin embargo las fibras una vez retirado el revestimiento exterior con una cortadora microstrip de precisión y quemada la cubierta, fueron tratadas con un proceso de limpieza que se basa en baños de ultrasonidos de 10 minutos en: jabón, disolución *piraña* [108] (proporción 1:3 de agua oxigenada, ácido sulfúrico) y acetona intercalados con los de agua ultrapura lo cual permitió la deposición directamente sobre el núcleo de la fibra.

4.2.2.1. Procedimiento Experimental

La técnica de deposición utilizada para la fabricación de la estructura multicapa fue *sol-gel – dip-coating*. Para el desarrollo de esta técnica se utilizó el robot de deposiciones de forma manual y el horno de mufla, ambos descritos en la sección 3.3.

Para la preparación de la disolución de magnetita en etanol se siguieron los siguientes pasos:

- I. Se disuelven 3,22 mg/ml de magnetita en Etanol
- II. Se deja agitando la disolución durante 24 horas
- III. Se añade un 1 ml de surfactante Tween 80 por cada 50 ml de disolución
- IV. Se deja agitando 24 horas

Transcurridas las primeras 24 horas de este proceso de este proceso se observó que las partículas de magnetita precipitaban, por lo que se decidió añadir el surfactante con el fin de que las partículas se suspendieran homogéneamente en la disolución. Transcurridas las siguientes 24 horas gran parte de las partículas habían precipitado sobre el imán, algo que podía ser esperado ya que había ocurrido con la disolución de magnetita en agua. Por lo que se decidió agitar la disolución durante 30 minutos con ultrasonidos. Esta solución supuso que gran parte de las partículas quedarán en suspensión.

Como el objetivo era observar la homogeneidad del recubrimiento, se decidió construir una estructura de 8 capas y observar si se había conseguido depositar con éxito o no y si era así, ir variando el número de capas para ver como afectaba el índice de refracción del medio externo en contacto con la zona sensible a la respuesta del sensor.

Los sustratos se introdujeron y extrajeron de la disolución a una velocidad de 4 cm/s con el fin de que las capas que conformaban la estructura fueran lo más homogéneas posible.

Tras la elaboración de cada capa se realizó un tratamiento térmico a 500° C durante 10 minutos en el horno de mufla que contribuyó a la fijación de las propiedades mecánicas y a la estabilidad de la estructura.

4.2.2.2. Estudio de la deposición sobre portas

Al igual que en el caso anterior los sustratos han adquirido un color similar al de la disolución. Para comprobar que la deposición se había realizado con éxito, se analizaron muestras al microscopio de las deposiciones sobre portas (Figura 4.4).

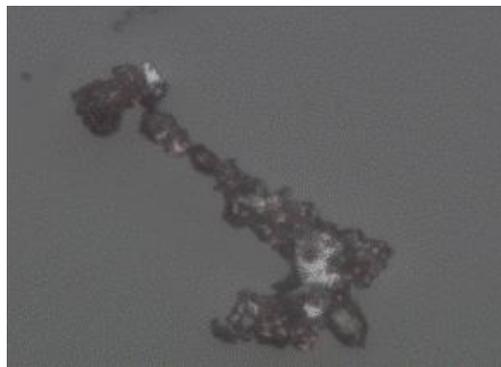


Figura 4.4. Deposición de Fe₃O₄ diluido en etanol sobre porta

A diferencia con el caso anterior, al terminar la deposición sólo una pequeña cantidad de las partículas había precipitado por lo que se dedujo que las partículas se habían depositado de una forma más homogénea que en el caso anterior. Sin embargo, los resultados obtenidos por este análisis (Figura 4.4) muestran que se ha formado un conglomerado de partículas de mayor tamaño que cuando las partículas estaban disueltas en agua lo que contradecía la hipótesis anterior. Se decidió observar que

cambios tenían lugar en la disolución transcurridas 72 horas. En un primer momento las partículas de Fe_3O_4 diluido en etanol no precipitaron, pero al pasar las 72 horas, se observó que se formaban agregados de mayor tamaño que el caso anterior, terminando con el paso del tiempo por no quedar prácticamente ninguna partícula en suspensión, algo que podría justificar el resultado obtenido en el análisis al microscopio.

4.2.2.3. Estudio de la deposición sobre fibra óptica

En la Figura 4.5 se muestra el análisis de la deposición sobre fibra óptica al microscopio. En ella se ve como la deposición no es uniforme, no pudiéndose determinar un espesor para el recubrimiento, lo que ratificó los resultados obtenidos para portas.



Figura 4.5. Deposición de Fe_3O_4 diluido en etanol sobre fibra óptica

Tras los resultados obtenidos se quiso observar como afectaba a la transmisión de la luz a través de la fibra las partículas que se habían depositado sobre la misma. Para ello se utilizó el montaje en transmisión de la Figura 3.25. Dicho análisis no mostró ningún resultado concluyente y aunque si había cambios en la potencia óptica absorbida por la fibra al someterla a distintos índices de refracción externos (1,347, 1,377 y 1,407 correspondientes a disoluciones de glicerina al 10%, 30% y 50% en volumen) no se observó ningún desplazamiento en longitud de onda.

A la vista de los resultados se puede concluir que la sustitución del agua ultrapura por etanol en la disolución de magnetita no ha supuesto una mejora en la

deposición, sino que además al ser un proceso más laborioso se ha invertido más tiempo, por lo que se decidió descartar esta técnica y estudiar otro de los factores por los que se creía que no se lograba depositar con éxito. Este factor era el tamaño de las partículas. Para ello se sustituyeron las partículas de Fe_3O_4 por partículas de Fe_2O_3 suministradas en disolución (ver 3.2), las cuales tienen un tamaño medio de 30 nm que es muy inferior a las de Fe_3O_4 que tienen un tamaño medio de 5 μm .

4.2.3. DEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE HIERRO (Fe_2O_3)

Para esta deposición se decidió utilizar como sustrato portas y el mismo tipo de fibra que en la deposición anterior sobre la que se depositó en punta el recubrimiento y más tarde se utilizó para realizar un estudio del comportamiento de la zona sensible a variaciones del índice de refracción del medio externo.

El proceso de deposición fue monitorizado mediante una fibra testigo.

4.2.3.1. Procedimiento Experimental

Al igual que en la primera deposición, para llevar a cabo la construcción de la nanoestructura por LBL se precisó la utilización del robot descrito en la sección 3.1. El proceso de deposición fue el mismo que para la deposición de partículas de magnetita, con la salvedad de que éstas fueron sustituidas por una disolución acuosa al 20% en peso de Fe_2O_3 (ver sección 3.2.2.2) con una concentración de 3,22 mg/ml. El resto de disoluciones fueron preparadas con las mismas concentraciones que las de la primera deposición. Las estructuras fueron fabricadas por los ciclos de inmersión y lavado descritos en 4.2.1, obteniéndose estructuras de la forma $[\text{PAH/PSS}]_5 + [\text{PAH/Fe}_2\text{O}_3]_{30}$.

A diferencia de la deposición de las micropartículas de magnetita disueltas en agua, para esta deposición no fue necesario utilizar el agitador de ultrasonidos, ya que el tamaño de las partículas era mucho más pequeño y venían suministradas en suspensión acuosa. Otra diferencia importante con respecto a la primera deposición fue que no se ajustó el pH de la disolución de partículas de Fe_2O_3 que ya tenía un pH de 3,7, es decir un carácter ácido, por lo que si se le añadía ácido cítrico se le daría un carácter más ácido. Por lo tanto el pH de la disolución de las partículas a depositar en este caso fue de 3,7 y no de 6,9. Además en la primera deposición, el ácido cítrico se utilizaba

para estabilizar la disolución de las partículas de magnetita y en este caso no fue necesario, ya que ya eran estables.

4.2.3.2. Estudio de la deposición sobre portas

A diferencia de las dos deposiciones previas se observa que en los sustratos ha quedado adherida una película aparentemente homogénea del color de la disolución de Fe_2O_3 . Para comprobar si realmente se ha construido una estructura homogénea sobre el porta se decidió analizar muestras de las deposiciones al microscopio.

En la Figura 4.6 se aprecia que la deposición se ha realizado en toda la superficie del porta en mayor o menor medida y no han quedado zonas sin recubrimiento como pasaba para la magnetita. Sin embargo, al igual que en casos anteriores se han formado conglomerados de partículas.

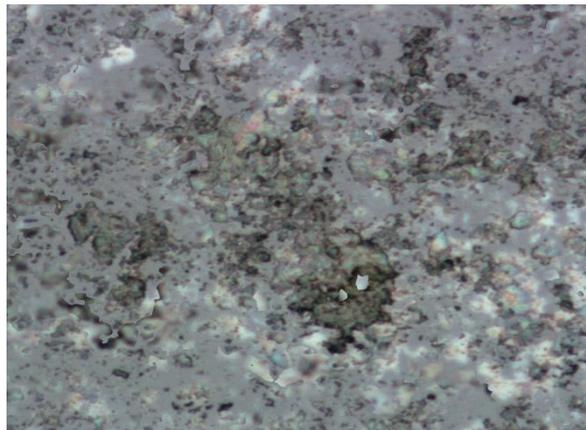


Figura 4.6. Deposición de Fe_2O_3 sobre portaobjetos.

Al finalizar la deposición, la disolución de Fe_2O_3 había precipitado parcialmente. Por lo que se pensó que la causa más probable de ello podía ser el pH de la disolución.

4.2.3.3. Estudio de la deposición sobre fibra óptica

Para este estudio se realizó un análisis mediante microscopio de barrido o SEM (explicado en 3.3). El resultado de este análisis se muestra en las Figuras 4.7a,b

En la Figura 4.7a se muestra un aumento del recubrimiento de la fibra en el que se aprecia claramente cómo se han formado agregados de partículas haciendo que la deposición de la estructura no sea uniforme.

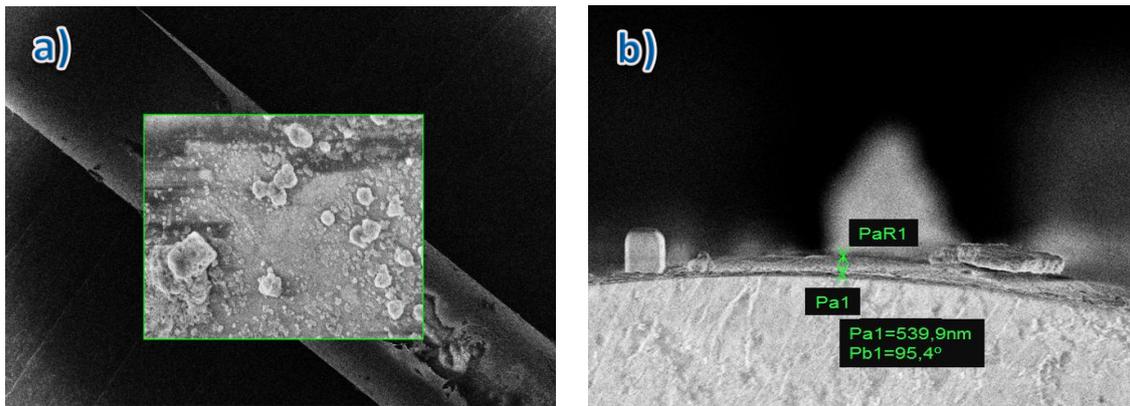


Figura 4.7. Deposición de Fe_2O_3 sobre fibra óptica a) ampliación del recubrimiento y b) perfil de la fibra

Si observamos el perfil de la fibra vemos que se ha depositado un gran espesor en torno a los 540 nm, pero este dato no es fiable ya que proviene del resultado de una deposición no homogénea como se puede observar en la Figura 4.7b.

Así pues, se quiso observar como afectaba el recubrimiento formado a la transmisión de la luz a través de la fibra. Para ello se utilizó el montaje en transmisión empleado anteriormente. Dicho análisis no mostró ningún resultado concluyente, no observándose ningún desplazamiento en longitud de onda al someter la zona sensible a distintos índices de refracción del medio externo.

De los resultados anteriores se puede concluir que el tamaño de las partículas influyó en gran medida en la deposición obteniéndose mejores deposiciones cuando se utilizaron nanopartículas de Fe_2O_3 en disolución acuosa, que cuando se utilizaron micropartículas de magnetita. Por otro lado al hacer el análisis en transmisión de la fibra óptica depositada no se observó la aparición de resonancias que pudieran dar lugar a SPRs o LMRs. Por estos motivos y por los descritos anteriormente se decidió hacer un análisis de la influencia del pH de la disolución en la construcción de esta última estructura.

4.2.3.4. Influencia del pH en la deposición. Curvas de construcción

I. Estudio para disoluciones de Fe_2O_3 a pH: 3,4,5,6 y 7

En esta sección se va a analizar la deposición de nanopartículas de Fe_2O_3 sobre fibra óptica multimodo de 62,5/125 μm de núcleo y cubierta respectivamente realizando un barrido de pHs. Para ello se prepararon 5 disoluciones de nanopartículas de Fe_2O_3 en

disolución acuosa con una concentración de 3.22 mg/ml a pHs 3, 4, 5, 6 y 7 respectivamente. Con la ayuda del robot, la fuentes nano y el adquisidor se monitorizó la deposición de las partículas sobre las fibras. Se adquirieron datos después de cada lavado con el objetivo de ver como afectaba a la fabricación de la estructura la deposición tanto de PAH como de Fe_2O_3 .

El proceso de fabricación consistió en inmersiones alternas de 5 minutos de PAH y Fe_2O_3 intercaladas con procesos de lavado de 30 inmersiones. Tras este proceso se obtuvieron estructuras de la forma $[\text{PAH}/\text{Fe}_2\text{O}_3]_{50}$ fabricadas con distintos pHs. Los resultados obtenidos para cada uno de los pHs se muestran en las Figuras 4.8a-e.

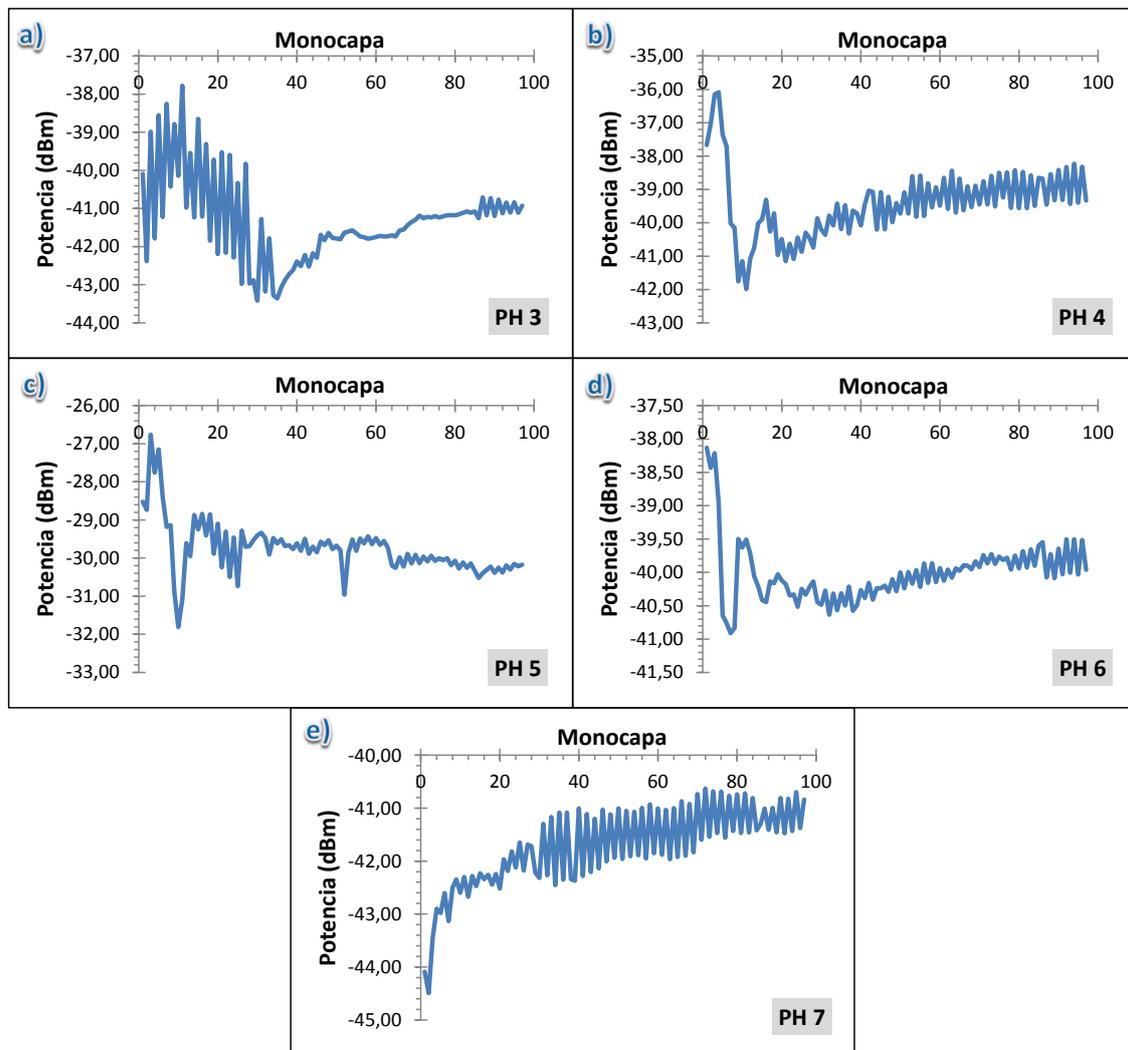


Figura 4.8. Curvas de construcción y líneas de tendencia para: a) pH 3, b) pH 4, c) pH 5, d) pH 6 y e) pH 7

A la vista de los resultados anteriores, la Figura 4.8a es la que más se aproxima a una senoide por lo que se pensó que a pH 3 se producía una mejor construcción de la estructura, algo que se podía haber intuido al observar las disoluciones al término del proceso ya que era la más estable y donde la mayoría de sus partículas continuaban en suspensión. De manera complementaria se observaron los recubrimientos fabricados en las fibras mediante SEM. En la Figura 4.9a-e se muestran imágenes de este análisis.

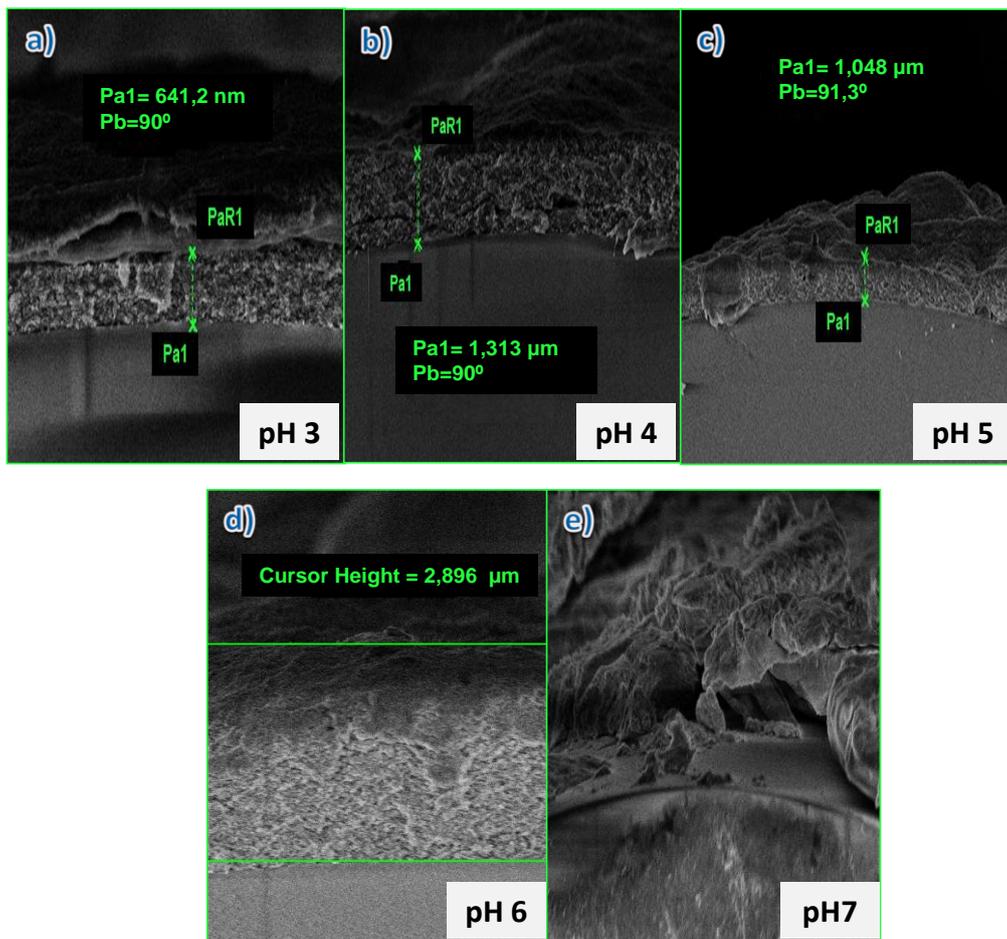


Figura 4.9. Imágenes SEM y espesor para: a) pH 3, b) pH 4, c) pH 5, d) pH 6 y e) pH 7

En la Figura 4.9a en comparación con el resto de figuras se aprecia un espesor más o menos uniforme en torno a los 640 nm. En el resto de figuras se ve como al ir aumentando el pH se ha aumentado la rugosidad del recubrimiento, siendo muy difícil estimar el espesor por la cantidad de agregados formados, no pudiéndose calcular para pH 7 como se aprecia en la Figura 4.9e. Una vez que se vio que a partir de pH 4

resultaba muy difícil estimar el espesor depositado sobre la fibra por la cantidad de conglomerados de partículas que se formaban se decidió hacer un estudio más minucioso entre pH 2 y pH 3,5 para comprobar que el pH al que mejor se obtenía la deposición estaba en ese rango.

II. Estudio para disoluciones de Fe_2O_3 a pH: 2, 2.5, 3 y 3.5

Mediante el mismo procedimiento que en I se preparan nuevas disoluciones de nanopartículas de Fe_2O_3 a pHs 2, 2,5, 3 y 3,5 y se realiza el mismo proceso de fabricación de la estructura mediante LBL. Una vez concluido el proceso se obtuvieron las estructuras $[\text{PAH}/\text{Fe}_2\text{O}_3]_{50}$ para los diferentes pHs. Las curvas de construcción obtenidas para cada uno de los pHs se muestran en Figura 4.10a-d.

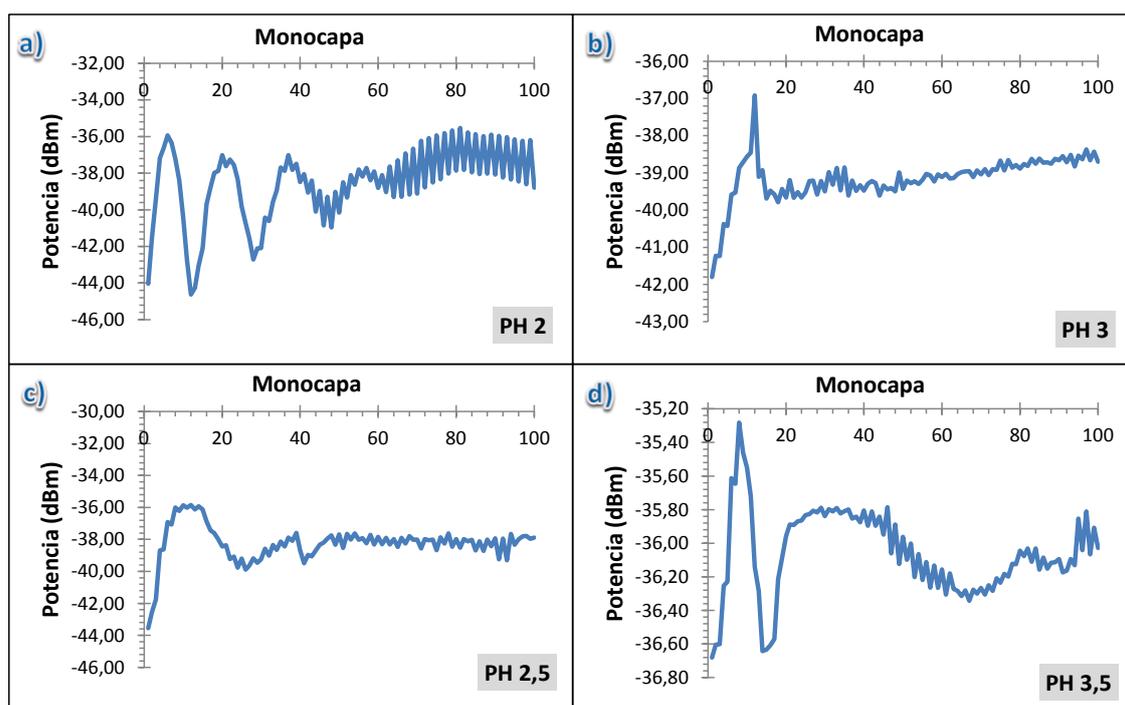


Figura 4.10. Curvas de construcción y líneas de tendencia para: a) pH 2, b) pH 3, c) pH 2,5 y d) pH 3.5

A la vista de los resultados se concluyó que las mejores construcciones se producían para pH 2 y para pH 2,5, (ver figuras 4.10a y 4.10c respectivamente). Para comprobar con que pH se había conseguido una construcción más homogénea se hizo un análisis SEM de las diferentes fibras depositadas. El resultado de este análisis se muestra en las Figuras 4.11a-d

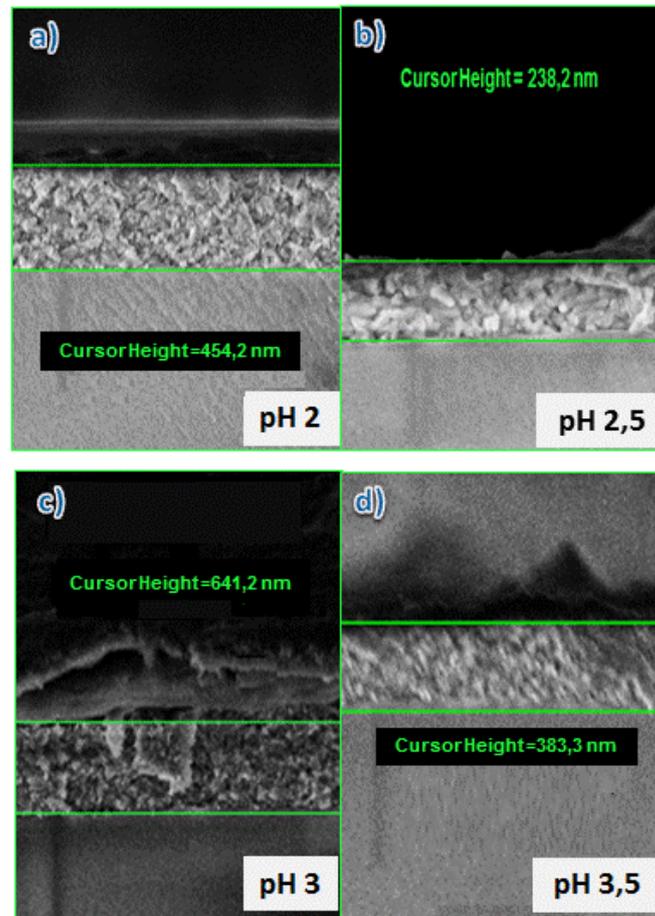


Figura 4.11 Imágenes SEM y espesor para: a) pH 2, b) pH 2,5, c) pH 3 y d) pH 3,5

Como se afirmó en un primer momento, los mejores resultados fueron obtenidos para pH 2 y pH 2,5. Así, en las Figuras 4.11 a) y b) se puede observar como para estos valores de pH se ha obtenido una deposición homogénea, siendo más homogénea para pH 2 (Figura 4.11a) que para la de pH 2,5 (Figura 4.11b) donde se observa la presencia de algunas agrupaciones de partículas como ocurre de forma más acusada para las Figuras 4.11 c) y d). El espesor estimado para pH 2 fue de 454,2 nm. Para comprobar que efectivamente la composición de los recubrimientos fabricados sobre la fibra está formada por las nanopartículas de Fe_2O_3 se realizó un estudio de la composición de los elementos que formaban el recubrimiento mediante EDX. Los resultados, mostraron claramente la presencia de hierro (Fe) y de oxígeno (O) así como la de silicio (Si) propia de sustrato (fibra óptica) tal y como se observa en la Figura 4.12.

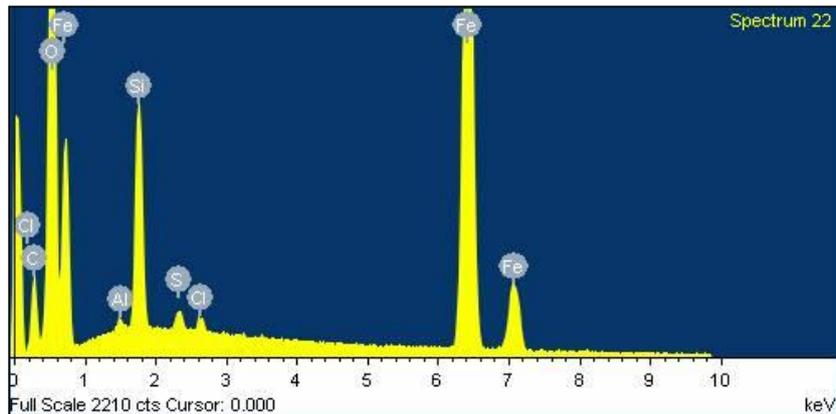


Figura 4.12. Espectro de difracción de rayos X realizado sobre un recubrimiento de Fe_2O_3 sobre fibra óptica.

Para corroborar la correcta fabricación a pH 2 se repitieron las curvas de construcción monitorizado 2 datos por cada bicapa, uno tras la capa de PAH y otro tras la de Fe_2O_3 . El resultado se muestra en las Figura 4.13a y 4.13b para el PAH y para el Fe_2O_3 respectivamente.

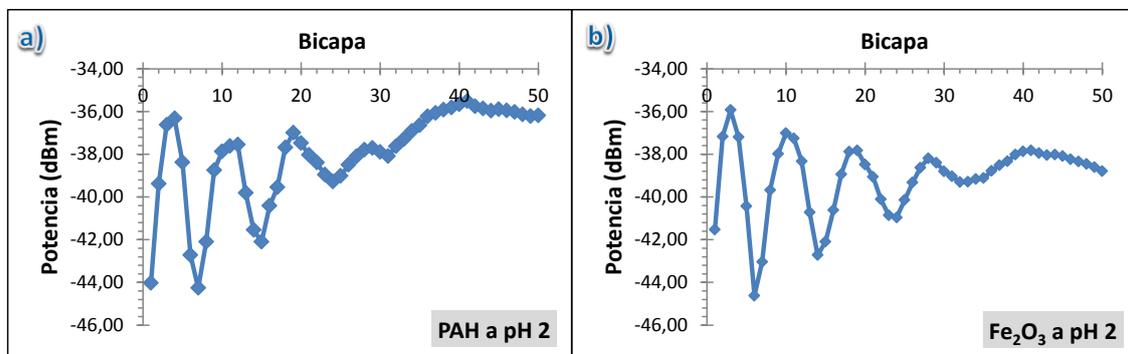


Figura 4.13. Estudio de las curvas de construcción a pH 2 para: a) PAH y b) Fe_2O_3

Los resultados de este análisis muestran que la construcción de las capas de PAH y de Fe_2O_3 a pH 2 hasta la capa 20 se aproximan bastante bien a una sinusoide. Sin embargo a partir de la capa 20, la señal se ve fuertemente atenuada. Esto puede ser debido a que a partir de la capa 20 el espesor es muy grueso y se pierde sensibilidad. Por ello, en los siguientes estudios el máximo número de capas a depositar será de 30.

4.2.3.5. Sensibilidad al campo magnético

Una vez comprobado que el pH adecuado para la deposición de las nanopartículas Fe_2O_3 es 2, se decidió realizar una deposición de partículas de Fe_2O_3 a pH 2 sobre fibra óptica multimodo de 200/225 μm de diámetro de núcleo y cubierta respectivamente siguiendo el proceso descrito en secciones anteriores, pero esta vez monitorizando el espectro en transmisión obtenido a la salida de la fibra al final de cada bicapa. Para ello se utilizó el montaje en transmisión de la Figura 3.25. Este estudio reveló que no existía la presencia de resonancias en el rango de longitudes de onda analizado (900-1700 nm).

Sin embargo, se decidió comprobar la sensibilidad a campo magnético de la fibra óptica recubierta. Para ello se realizó el montaje de la Figura 3.26 y se realizaron variaciones de la intensidad conducida por las espiras de la bobina, creando diferentes campos magnéticos sobre la zona sensible de la fibra, tal y como se explica en el Anexo II. No se observó ninguna variación en el espectro obtenido a la salida de la fibra por lo que se pensó que podían estar dándose variaciones en resonancias producidas a longitudes de onda fuera del rango analizado. Por ello, se decidió depositar las nanopartículas de Fe_2O_3 sobre un material que presentará resonancias en el rango de longitudes de onda analizado (900-1700 nm). Este material, como se explicará a continuación será el ITO.

4.2.4. SENSOR DE CAMPO MAGNÉTICO BASADO EN ITO RECUBIERTO CON Fe_2O_3

Con el objetivo de fabricar un sensor de fibra óptica para campo magnético basado en resonancias electromagnéticas se decidió depositar las nanopartículas de Fe_2O_3 sobre un recubrimiento que presentase resonancias. El recubrimiento previo a la deposición de las partículas de Fe_2O_3 elegido fue el ITO que ya había sido estudiado en otros trabajos [17,37].

4.2.4.1. Recubrimientos de ITO

La elección del ITO para la formación del recubrimiento que sirva como base para la deposición de partículas de Fe_2O_3 se atribuye a varias razones. La principal de

ellas se basa en su pertenencia a la familia de los óxidos conductores transparentes, gracias a sus propiedades de conductividad y transparencia características. De hecho, este comportamiento dual del ITO lo convierte en el candidato adecuado para la generación tanto de SPR como de LMR y por tanto para la fabricación de una estructura que sirva como base para la construcción de la estructura de partículas de Fe_2O_3 que constituyan la zona sensible del dispositivo a fabricar. Sin embargo, sería válido cualquier otro material que cumpla las condiciones para la generación de LMR.

Para la fabricación de los recubrimientos de ITO se utilizará el método descrito en [113].

4.2.4.2. Deposición de 10 capas de ITO sobre fibra óptica

En este apartado se va a exponer un estudio básico de la deposición de 10 capas de ITO sobre fibra óptica ya que este ha sido objeto de otros trabajos [37,110] y no es el caso de este proyecto sino que se utiliza como base para la deposición de nanopartículas de Fe_2O_3 .

En la Figura 4.14 se muestra una imagen SEM de una fibra recubierta con 10 capas de ITO. El espesor estimado está en torno a los 112 nm. Este resultado es muy similar al obtenido en [17] para una deposición de 10 capas.

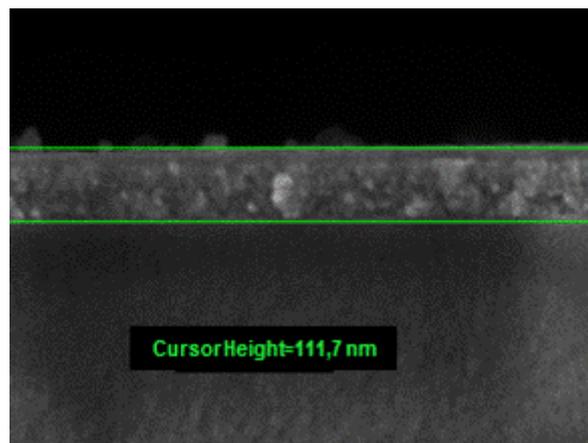


Figura 4.14. Análisis SEM de fibra óptica recubierta por 10 capas de ITO.

Para comprobar la sensibilidad a variaciones del índice de refracción del medio externo se sumergió la zona sensible en disoluciones de índice de refracción 1,333,

1,347, 1,362, 1,377, 1,392, 1,407 correspondientes a disoluciones de glicerina en agua al 0%, 10%, 20%, 30%, 40% y 50% en volumen.

En la Figura 4.15 se observa la variación en longitud de onda del espectro al ser sometido a las variaciones del índice de refracción del medio externo. Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos tanto teóricamente como experimentalmente en otros trabajos [17,37] y explicados en la sección 2.2. salvo en que aparece un segundo pico de resonancia que a medida que se va aumentando el índice de refracción se va incorporando al de mayores longitudes de onda.

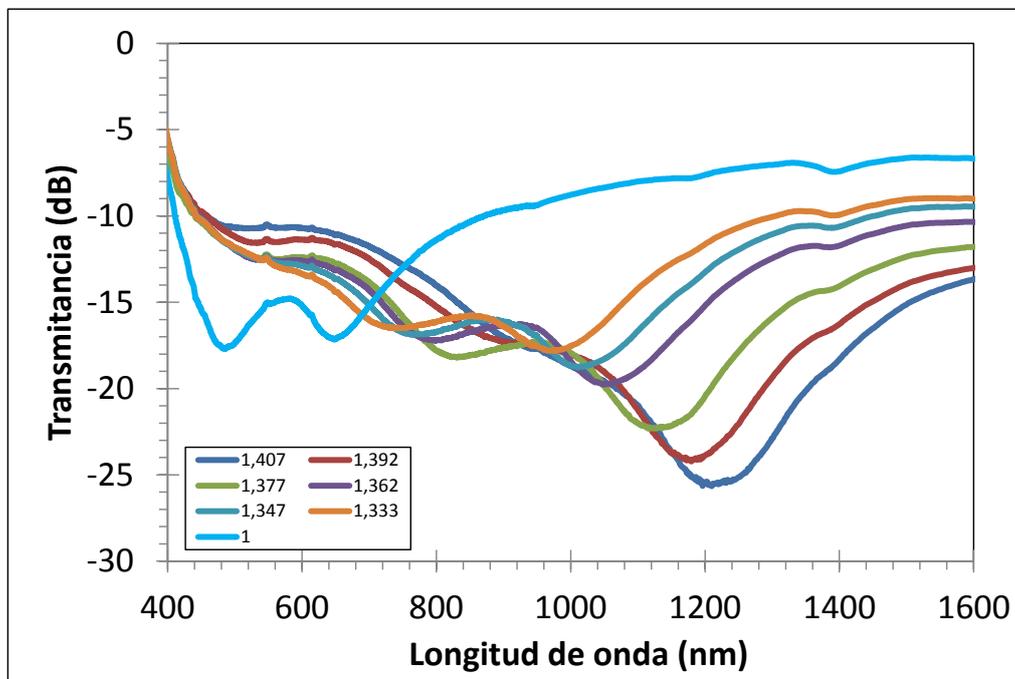


Figura 4.15 Espectros en transmisión teóricos obtenidos al sumergir la zona sensible de la fibra en disoluciones a diferente índice de refracción (1,333, 1,347, 1,362, 1,377, 1,392, 1,407).

Así se observan dos resonancias asociadas a los modos de polarización de la luz, TE y TM según muestra la Figura 4.15. Para la primera resonancia (TE) la sensibilidad es de 3219,32 nm/RIU, mientras que la sensibilidad para la segunda resonancia (TM) es de 2243,63 nm/RIU como se muestra en la Figura 4.16.

Es importante destacar que estos resultados son más parecidos a los obtenidos para la fabricación del óxido de indio en [23,57]. Esto se atribuye a que el proceso de

construcción del ITO y del In_2O_3 se realiza de una forma muy artesanal y son procesos muy parecidos salvo leves diferencias.

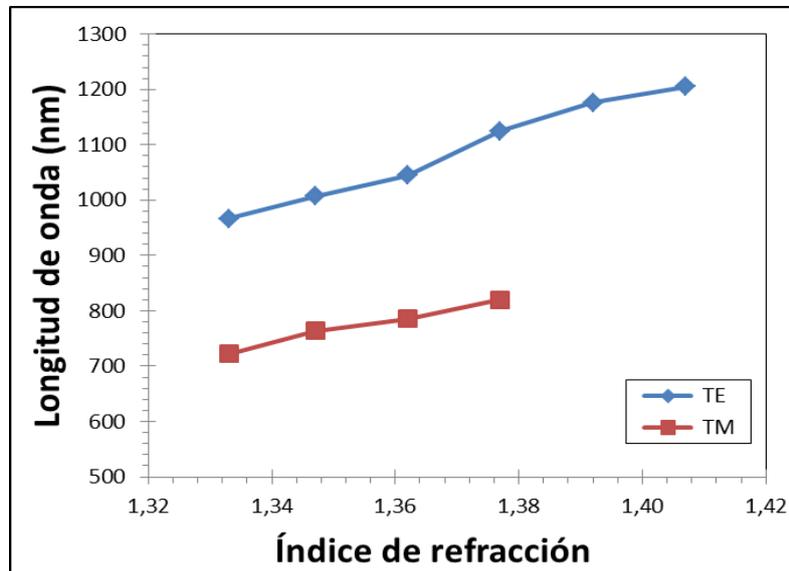


Figura 4.16. Longitud de onda de resonancia en función del índice de refracción del medio externo para los modos TE y TM.

Además, en este proceso intervienen diferentes parámetros que escapan a un control exhaustivo como el horno de vacío que tiene numerosas fugas. No obstante, para el caso que aquí se está estudiando, no se hará un estudio más en profundidad de este fenómeno ya que de lo que se trata es de estudiar la fabricación de un sensor de fibra óptica para campo magnético basado en resonancias, por lo que cualquiera de los dos recubrimientos (ITO y In_2O_3) cumplen con los requisitos buscados para depositar sobre las partículas de Fe_2O_3 .

4.2.4.3. Estudio de la deposición de Fe_2O_3 sobre 10 capas de ITO

Una vez depositado el ITO sobre el núcleo de la fibra se realizó la deposición de las partículas de Fe_2O_3 . La fabricación de la estructura $[\text{PAH}/\text{Fe}_2\text{O}_3]_{30}$ sobre el ITO se realizó utilizando el robot. El proceso consistió en inmersiones alternas de 5 minutos en PAH y Fe_2O_3 intercaladas con procesos de lavado de 30 inmersiones. Tras cada proceso de lavado se definieron dos ciclos de secado de 40 segundos con el fin de que la estructura se estabilizara y poder monitorizar la construcción.

I. Caracterización de la estructura

La deposición de las nanopartículas de Fe_2O_3 produce variaciones en la longitud de onda de las resonancias producidas por el recubrimiento de ITO según se observa en los espectros en transmisión obtenidos al final de cada bicapa. Para que los resultados sean más visibles se representan las bicapas que conforman la estructura de 1 a 11 en la en el rango espectral 400-1000 nm (ver Figuras 4.17), ya que para el resto de bicapas no se presentan resonancias en dicho rango.

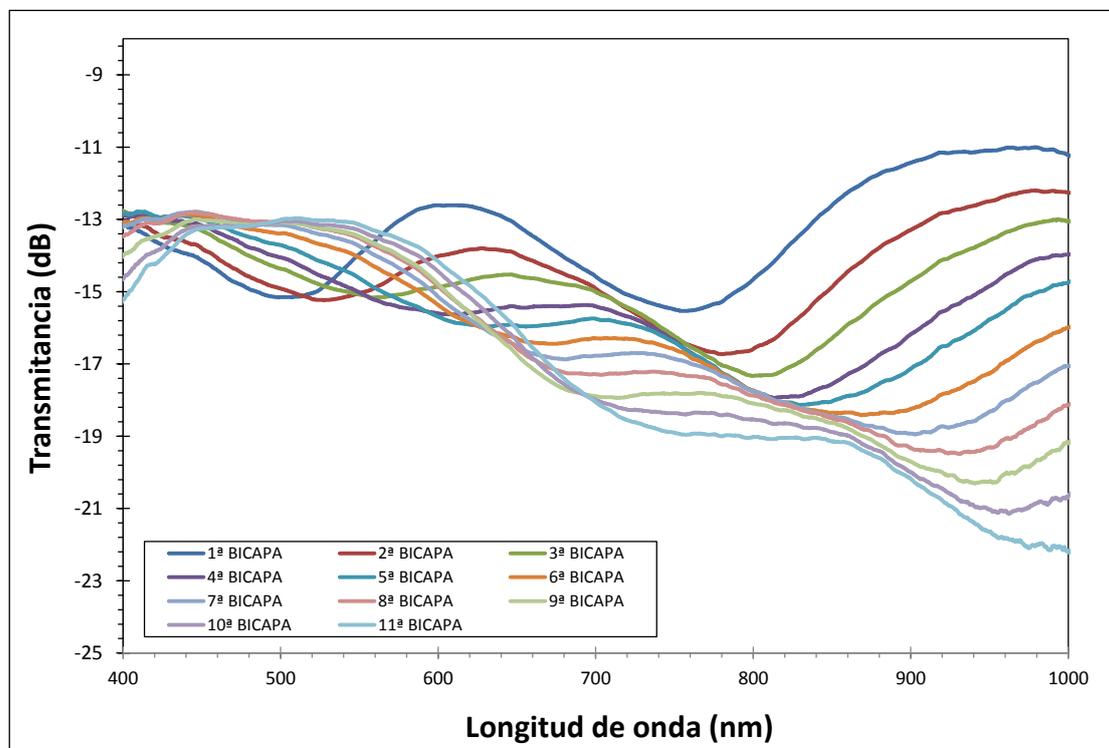


Figura 4.17. Curvas de construcción para las bicapas 1 a 11

A la vista de los resultados se puede afirmar que se produce desplazamiento en longitud de onda hacia mayores longitudes de onda conforme se van construyendo bicapas encima del ITO.

En la Figura 4.18 se muestra el desplazamiento de las resonancias TE y TM de las 11 primeras bicapas. La monitorización del crecimiento de la estructura mostrada en esta figura, sigue una aproximación lineal con un coeficiente de correlación cuadrático $R^2 = 0,9981$ para la resonancia TE y $R^2 = 0,9891$ para la TM, mostrando un desplazamiento en longitud de onda de resonancia de 20,99 nm/bicapa y 22,86

nm/bicapa respectivamente, por lo que el desplazamiento de las resonancias TE y TM se hace de forma muy similar.

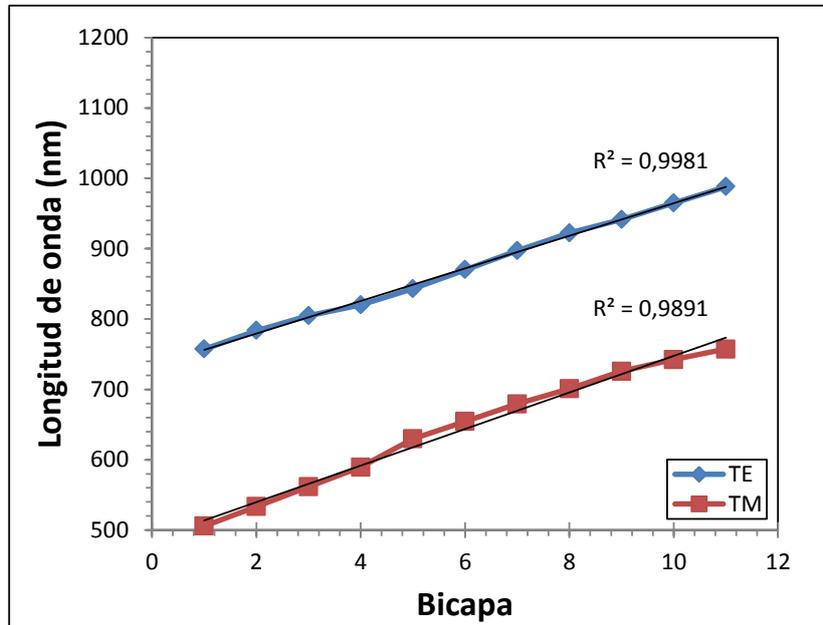


Figura 4.18. Variación de la longitud de onda de resonancia para la estructura $[\text{PAH}/\text{Fe}_2\text{O}_3]_{30}$ conforme se van construyendo bicapas sobre la zona sensible previamente depositada con ITO para las 11 primeras bicapas

4.2.4.4. Sensibilidad a campo magnético

Se utilizó el montaje de la Figura 3.26 para comprobar la sensibilidad a campo magnético de la estructura de Fe_2O_3 sobre ITO. Para ello se realizaron variaciones en la intensidad eléctrica conducida por las espiras de la bobina generando diferentes campos magnéticos sobre la zona sensible de la fibra, tal y como se explica en el Anexo II. El resultado de este estudio no produjo ninguna variación ni en absorción ni en longitud de onda de los espectros analizados anteriormente, por lo que aunque el fabricante de la disolución de partículas de Fe_2O_3 aseguraba el carácter magnético de las mismas se decidió someter a las mismas sin depositar a campo magnético.

Se observó que para campos magnéticos de hasta 500 Oersted (máximo valor obtenido para corrientes de 2 A como se explica en el Anexo II), las partículas no tenían carácter magnético. Por lo que se decidió realizar un tratamiento térmico a las partículas con el fin de modificar su estructura cristalina y que adquirieran carácter magnético.

4.2.4.5. Deposición de nanopartículas de Fe_2O_3 tratadas térmicamente.

Como se ha visto en la sección anterior las partículas de Fe_2O_3 suministradas no son magnéticas, por lo que se decidió someterlas a un tratamiento térmico que mejorará su estructura cristalina y les diera propiedades magnéticas.

El tratamiento térmico consistió en someter 1 ml de disolución de Fe_2O_3 durante 3 horas a 500°C . Tras este tratamiento las partículas se habían solidificado, por lo que mediante un mortero se las machacó para reducir su tamaño y se probó si eran atraídas por un imán sin éxito, por lo que se les volvió a someter a un tratamiento térmico a 800°C durante 3 horas. Una vez finalizado el tratamiento se volvieron a machacar las partículas con un mortero y a probar si eran atraídas por un imán. En este caso si mostraron carácter magnético aunque muy débil.

Para probar si realmente podían ser utilizadas para la fabricación del sensor de campo magnético se diluyeron en 40 ml de agua ultrapura y se agitaron durante una hora en ultrasonidos. Se dejaron reposar hasta el día siguiente observando que la disolución era estable. En la Figura 4.19 se puede observar una imagen de la disolución antes del tratamiento a) y después b), apreciándose como cambia de color la disolución adquiriendo un color anaranjado.

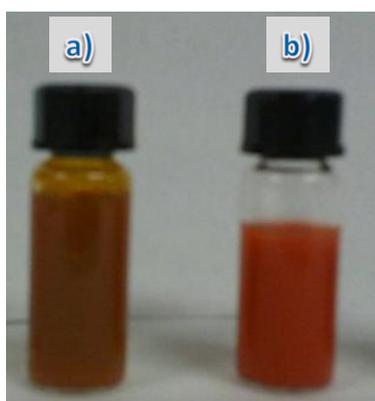


Figura 4.19. Disolución de partículas de Fe_2O_3 : a) sin tratar y b) tratadas térmicamente

Se realizó la deposición de las partículas tratadas térmicamente sobre fibra óptica recubierta de ITO siguiendo el mismo procedimiento de la sección anterior y una vez construida la estructura se estudió su sensibilidad al campo magnético. Los resultados no mostraron variaciones ni en absorción ni en longitud de onda de los espectros obtenidos al hacer pasar la luz a través de la fibra depositada y someterla a campo

magnético, por lo que se decidió descartar la utilización de las partículas de Fe_2O_3 como recubrimiento para fabricar un sensor de fibra óptica para campo magnético.

4.2.5. APROXIMACIÓN A SENSOR DE CAMPO MAGNÉTICO BASADO EN RECUBRIMIENTOS DE COBALTO

En este caso, se seleccionó el cobalto como material a depositar sobre el núcleo de la fibra. El cobalto es un metal ferromagnético con propiedades parecidas a las de la magnetita cuyas partículas se ven atraídas al someterse a la influencia de un imán.

Para la deposición de estas partículas lo primero que se planteó fue cómo preparar la disolución de forma que no se formaran agregados y las partículas permanecieran en suspensión el mayor tiempo posible. Para ello, se disolvieron 0,05 gramos de cobalto en 40 ml de agua ultrapura a distintos pHs para comprobar la estabilidad de la suspensión. Los pHs a los que se realizó este análisis fueron 2, 12 y 8,6 ya que así se podía analizar el comportamiento de la disolución a un pH ácido, básico y al propio de la disolución. Las disoluciones fueron agitadas durante 30 minutos con ultrasonidos y se dejaron en reposo 24 horas. Transcurrido este tiempo las tres disoluciones habían precipitado en mayor o menor medida por lo que se decidió añadirles un surfactante para que consiguieran estabilizarse. El surfactante que se añadió en concentración de 2 mg/ml fue Ácido dodecibenzenosulfónico o *Dodecylbenzenesulfonic acid (DBS)*, utilizado en [114] como estabilizador con buenos resultados. Tras agitar las disoluciones con el surfactante durante 30 minutos con ultrasonidos se observó que las disoluciones de pH 12 y pH 2 habían precipitado en mayor o menor medida y que la única que permanecía estable era la de pH 8,6, por lo que se decidió monitorizar, la construcción de la estructura $[\text{PAH}/\text{Co}]_{30}$ sobre el núcleo de la fibra óptica de 200 μm de diámetro utilizando el montaje de la Figura 3.25. La disolución de PAH fue preparada con los mismos parámetros que en las secciones anteriores y ajustado su pH al mismo que el del cobalto, es decir, 8,6.

La deposición se realizó con la ayuda del robot. El proceso de fabricación consistió en inmersiones alternas de 5 minutos en PAH y Co intercaladas con procesos de lavado de 30 inmersiones. Tras el último ciclo de lavado de la construcción de cada

bicapa se definió un ciclo de secado de 1 minuto con el fin de que la estructura se estabilizase y poder capturar la potencia reflejada en aire.

En la Figura 4.20a se muestra la curva de construcción de la estructura [PAH/Co]₃₀ para una longitud de onda de 850 nm. La curva de construcción obtenida se aproxima bastante a la forma de una senoide, lo que parece indicar que se produce una buena construcción, como se aprecia en la Figura 4.20b.

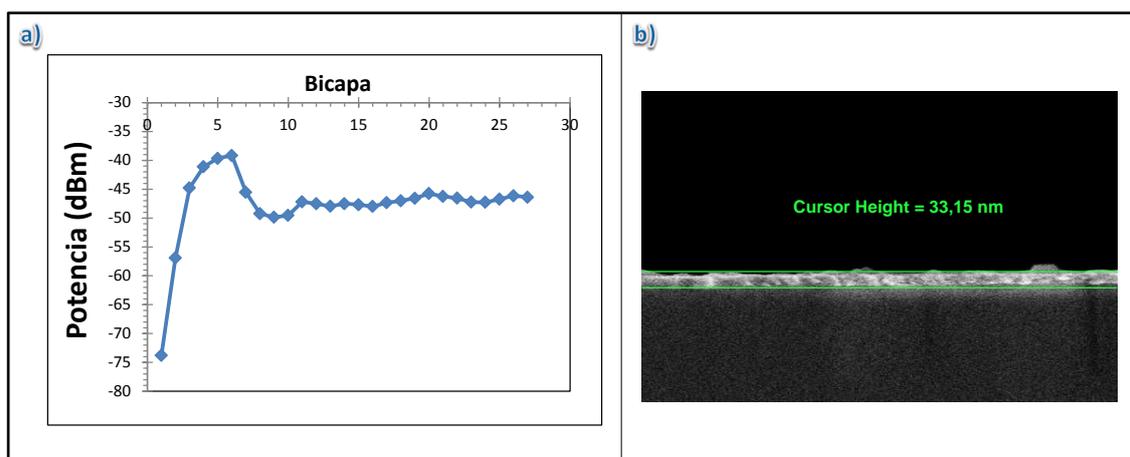


Figura 4.20. a) Curva de construcción de la estructura [PAH/Co]₃₀ y b) Imagen SEM de la estructura [PAH/Co]₃₀

4.2.5.1. Deposición de partículas de Co sobre ITO

Una vez comprobado que para un pH de 8,6 la disolución de partículas de cobalto permanecía estable incluso transcurridos varios días se decidió fabricar dos estructuras [Co/PSS]₃₀ y [PAH/Co]₃₀ con el fin de analizar el comportamiento del cobalto como disolución catiónica y aniónica respectivamente.

Como la estructura [PAH/Co]₃₀ se había logrado construir de forma óptima se decidió fabricar primero la estructura [Co/PSS]₃₀ sobre el recubrimiento de ITO y así analizar su comportamiento que no había sido analizado previamente.

Para construir la estructura [Co/PSS]₃₀ sobre ITO se preparó la disolución de cobalto descrita en la sección anterior. La disolución de PSS fue preparada con la concentración descrita en la Tabla 4.1 y ajustado su pH a 8,6.

Para la deposición se utilizó el robot. El proceso de fabricación consistió en inmersiones alternas de 5 minutos en Co y PSS intercaladas con procesos de lavado de

30 inmersiones. Tras cada bicapa se definió un ciclo de secado de 1 minuto con el fin de que la estructura se estabilizase y poder capturar el espectro en transmisión en aire.

En la Figura 4.21 se representan el resultado de monitorizar la construcción de la estructura [Co/PSS]₃₀ sobre ITO en el rango espectral 400-1000 nm ya que no se produce desplazamiento de las resonancias a longitudes de onda mayores.

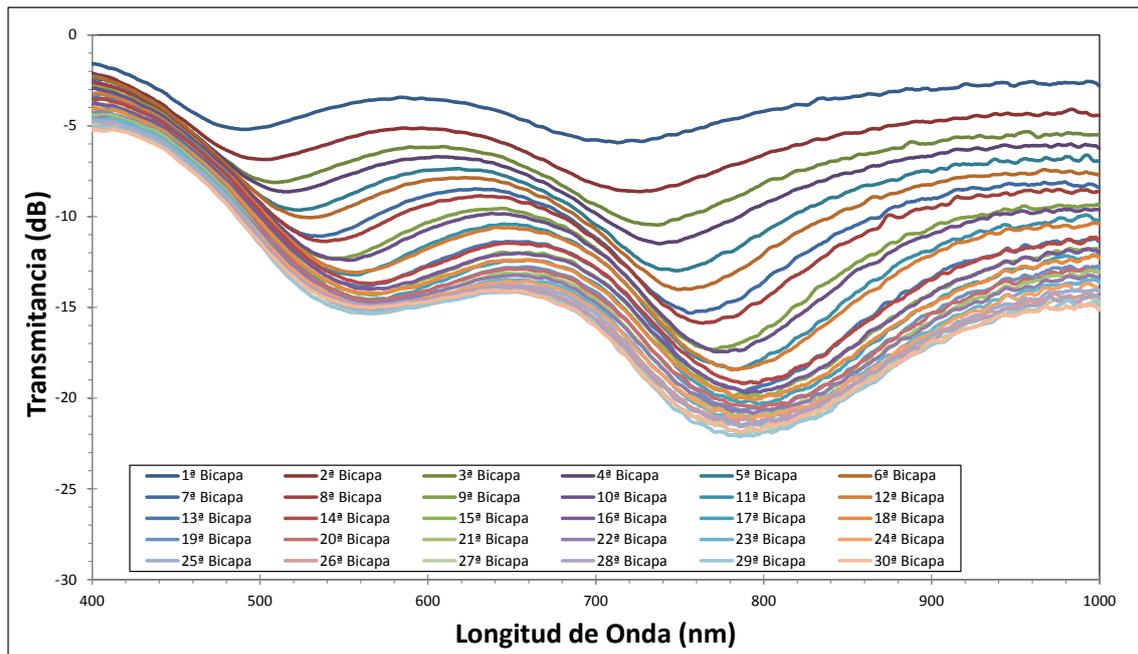


Figura 4.21. Curvas de construcción resultado de la monitorización de la construcción de la estructura [Co/PSS]₃₀.

A la vista de los resultados se puede afirmar que se produce desplazamiento en longitud de onda hacia mayores longitudes de onda conforme se van construyendo bicapas encima del ITO. A partir de la bicapa 16 no se experimentan variaciones significativas en longitud de onda, produciéndose sólo en amplitud. Esto puede ser debido a que a partir de esa capa la estructura sea muy gruesa o presente mucha rugosidad.

En la Figura 4.22a se muestra el desplazamiento de las resonancias TE y TM de las 16 primeras bicapas, que son las que presentan variaciones significativas en longitud de onda en el rango espectral 400-1000 nm obteniendo los resultados mostrados para la resonancia TE y la TM. Además se realizó un análisis SEM mostrado en la Figura 4.22b que reveló un espesor de 78,89 nm para la estructura.

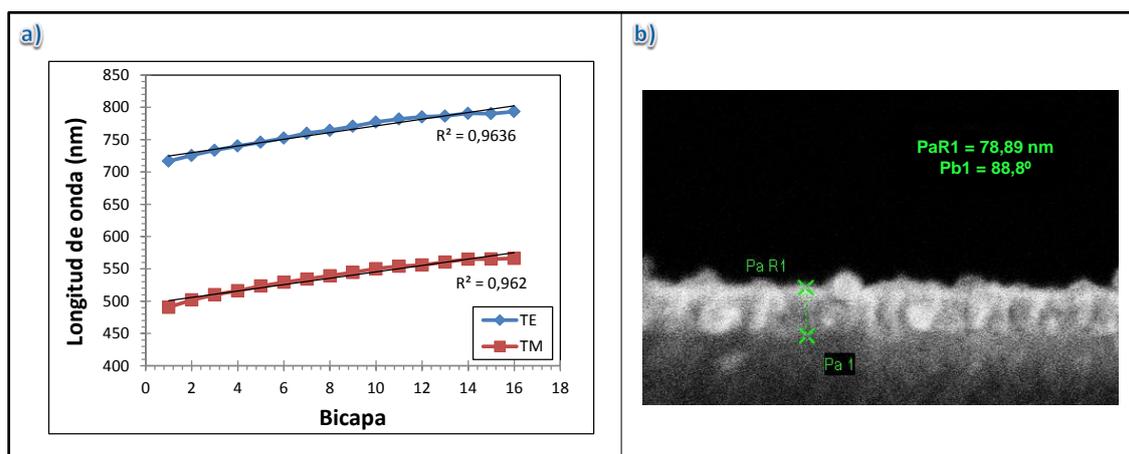


Figura 4.22. a) Variación de la longitud de onda de resonancia para la estructura ITO+[Co/PSS]₃₀ conforme se van construyendo bicapas sobre la zona sensible para las 16 primeras bicapas y
b) Imagen SEM de la estructura

La monitorización del crecimiento de la estructura de la Figura 4.22a sigue una aproximación lineal con un coeficiente de correlación cuadrático $R^2 = 0,9636$ para la resonancia TE y $R^2 = 0,962$ para la TM, mostrando una variación en longitud de onda de 4,60 nm/bicapa y 4,59 nm/bicapa respectivamente, por lo que el desplazamiento de las resonancias TE y TM se hace de forma similar.

4.2.5.2. Sensibilidad a campo magnético

Se estudió la sensibilidad al campo magnético de la estructura de [Co/PSS]₃₀ a pH 8,6 sobre ITO utilizando el montaje descrito en la sección 3.4. Para ello se realizaron variaciones en la intensidad eléctrica conducida por las espiras de la bobina, creando diferentes campos magnéticos sobre la zona sensible de la fibra, tal y como se explica en el Anexo II. El resultado de este estudio no produjo ninguna variación ni en absorción ni en longitud de onda de los espectros analizados anteriormente, por lo que se decidió descartar la fabricación de la estructura [PAH/Co]₃₀ sobre ITO.

A la vista de los resultados se descarta la fabricación de un sensor de campo magnético para fibra óptica utilizando recubrimientos magnéticos y se deja para futuros trabajos la utilización de ferrofluidos basados en partículas de magnetita en disolución acuosa y ferrofluidos basados en nanopátuclas de cobalto en disolvente orgánico procedentes de Alemania y que llegaron una vez fue concluido este trabajo.

4.2.6. APROXIMACIÓN POR MEDIO DE FIBRA HUECA CON NANOPARTÍCULAS DE COBALTO

Otra posible línea de actuación para el desarrollo de un sensor de campo magnético basado en fibra óptica consiste en monitorizar variaciones en el medio externo que pudieran crear variaciones en la longitud de onda de resonancia al someter a este medio a un campo magnético.

Una primera aproximación a ello es lo expuesto en este punto. Para ello se pensó introducir en una fibra hueca partículas de cobalto diluidas en agua con surfactante a pH 8,6. Para ello se soldó (FSU 205, Ericsson, sección 3.3) un latiguillo de fibra de 200 μm de diámetro de núcleo a uno de los extremos de la fibra hueca mientras que por el otro extremo se introducía la disolución de nanopartículas de cobalto con la punta de la aguja de una jeringuilla. Una vez introducidas las partículas con mucho cuidado se fusionó el otro extremo a otro latiguillo de fibra. Se sometió la fibra a la influencia de un imán mostrando movimiento de las partículas dentro de la fibra. En la Figura 4.23 se muestra una imagen de la fibra hueca con los agregados de nanopartículas de cobalto dentro de la fibra.

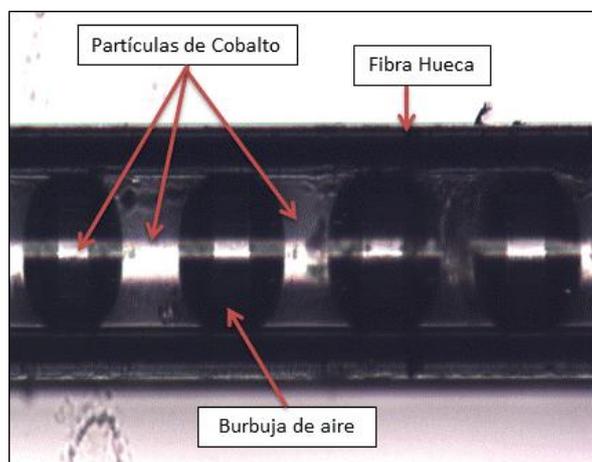


Figura 4.23. Partículas de cobalto dentro de una fibra hueca en movimiento por acción de un imán

En vista del resultado obtenido al someter la fibra hueca con partículas de cobalto a la acción de un imán se pensó que si se sometía a la fibra hueca con partículas de cobalto en su interior a la acción de un campo magnético mediante el montaje de la Figura 3.26, se podrían conseguir desplazamientos en longitud de onda en función del campo magnético generado y así conseguir un sensor de fibra óptica para campo

magnético basado en resonancias. Este análisis se llevó a cabo sin éxito, dado que era necesaria una mejora de la técnica de fabricación, debido a que se trata de un proceso muy artesanal y delicado por lo que se dejó para futuros trabajos, así como el estudio de posibles variaciones del medio externo como por ejemplo hacer pasar el núcleo de la fibra de 200 μm a través de un depósito que contenga un fluido magnético y someterlo a distintos campos magnéticos.

CAPÍTULO 5.

FABRICACIÓN DE REFRACTÓMETROS DE FIBRA ÓPTICA BASADOS EN RESONANCIAS ELECTROMAGNÉTICAS MEDIANTE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR SPUTTERING

5.1. INTRODUCCIÓN

Debido principalmente a los problemas asociados con el proceso de fabricación, en la mayoría de los casos, la obtención de dispositivos basados en LMRs es muy tediosa y requiere de mucho tiempo para llegar a producir resultados adecuados. Así, con el objetivo de solucionar los problemas mencionados anteriormente se presenta la fabricación de nuevos refractómetros de fibra óptica basados en recubrimientos metálicos mediante la aplicación de la técnica de Sputtering.

La fabricación de recubrimientos sobre fibra óptica es compleja, ya que no se trata de un sustrato plano y obtener deposiciones uniformes alrededor de ella es complicado. En trabajos previos estos problemas se solucionan puliendo la fibra creando un sustrato plano [89], o haciendo la deposición en tres pasos con giros de 120° [90]. En este trabajo se opta como solución a este problema por fabricar un dispositivo de rotación de la fibra (descrito en el Anexo I) con el cual se consiguen deposiciones uniformes en un solo paso.

Este capítulo se centrará principalmente en la fabricación de refractómetros de fibra óptica con recubrimientos de ITO depositados por Sputtering, realizando un estudio de la deposición de estos recubrimientos tras someterlos a distintos tratamientos

térmicos. Más tarde se realizará un breve estudio de la fabricación de refractómetros basados en otros recubrimientos metálicos.

5.2. RECUBRIMIENTOS DE ITO

Para la fabricación de los diferentes dispositivos que aparecen en esta sección se utilizó una fibra óptica (FT200EMT de Thorlabs Inc.) con diámetros de 200 y 225 μm para núcleo y cubierta respectivamente. Previamente a la fabricación del recubrimiento de ITO es necesaria la preparación de la fibra mediante el procedimiento descrito en [108]. Este proceso consiste básicamente en la retirada de la cubierta de plástico de la fibra a lo largo de una longitud de 10 cm seguido de un posterior proceso de limpieza utilizando ultrasonidos.

El proceso de preparación de la fibra descrito anteriormente permitirá la fabricación del recubrimiento directamente sobre el núcleo de la fibra. Para la fabricación de los recubrimientos de ITO se utilizó el equipo de sputter descrito en la sección 3.3 con los siguientes parámetros:

TIPO DE METAL	PRESIÓN DE ARGÓN	FACTOR DE CORRECCIÓN	INTENSIDAD
OXIDANTE	$6 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-3}$ mbar	4,8	150 mA

Tabla 5.1. Parámetros seleccionados para la deposición de ITO por sputtering

Una vez preparada la fibra y seleccionados los parámetros de deposición se introdujo en la cámara el dispositivo de rotación de la fibra descrito en el Anexo I como ilustra la Figura 5.1.

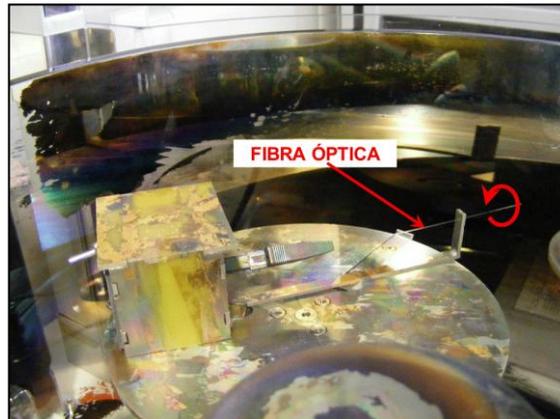


Figura 5.1. Mecanismo de rotación de la fibra introducido en la cámara de vacío del sputter para la fabricación de recubrimientos de ITO sobre la fibra óptica

5.2.1. PRIMERA DEPOSICIÓN

Esta primera deposición tenía como objetivo adquirir un conocimiento básico del funcionamiento del equipo de sputtering y comprobar si la construcción de las estructuras se realizaba de forma homogénea. Para ello se seleccionó en el display del sputter el modo de operación FTM o *Film Thickness Monitor* (descrito en 3.3) que permite seleccionar el espesor que se desee que tenga el recubrimiento, finalizando la deposición automáticamente una vez alcanzado el espesor deseado. El espesor seleccionado fue 220 nm.

Mediante SEM se analizó la fabricación del recubrimiento con el fin de comprobar el espesor y la morfología de la estructura mostrada en la Figura 5.2.

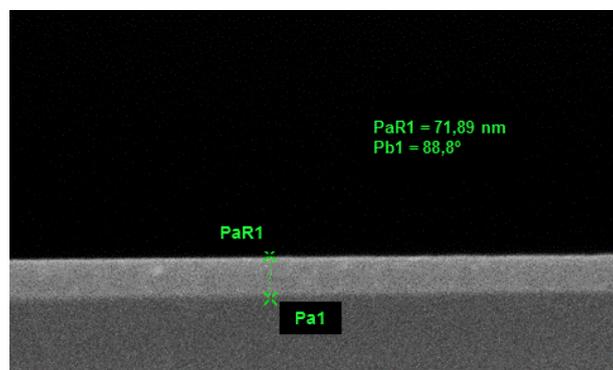


Figura 5.2. Análisis SEM de la fabricación de un recubrimiento estimado de ITO de 220 nm

El resultado de este análisis estableció una relación aproximada de 1:3 respecto al espesor seleccionado en el display, por lo que se decidió tener en cuenta esta relación para la fabricación de futuros recubrimientos.

Como se describe en [113] la fabricación de refractómetros de ITO implica un proceso de curado tras la deposición con el fin de mejorar la estructura cristalina del recubrimiento. Para esta primera deposición se realizó un tratamiento térmico a 250° C en el horno de vacío.

Posteriormente, se realizó el montaje en transmisión de la Figura 3.25 y se introdujo la zona sensible de la fibra en distintas concentraciones de agua y glicerina para comprobar la sensibilidad a variaciones del índice de refracción del medio externo. En la Figura 5.3 se aprecia claramente la presencia de una resonancia producida en la región de baja reflectividad lo que indica que se trata de un LMR.

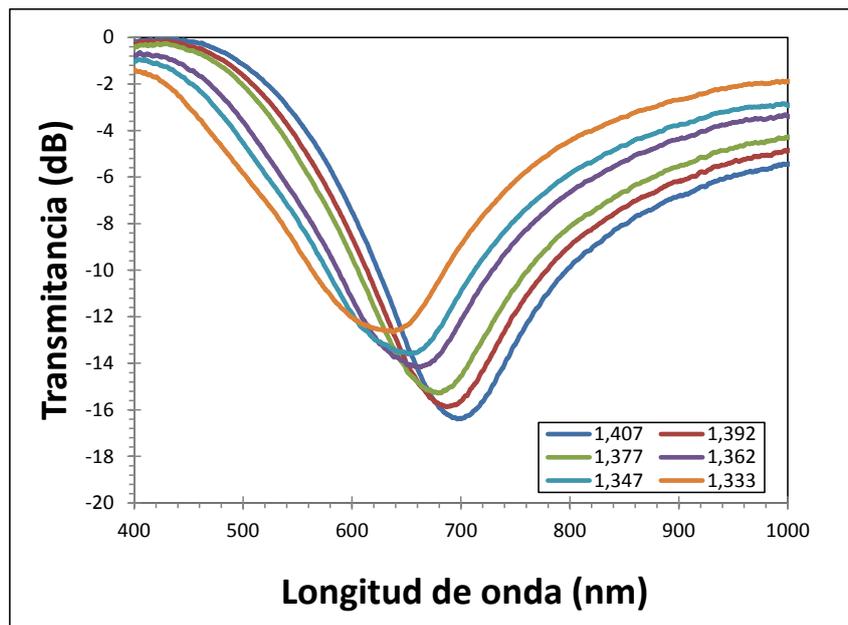


Figura 5.3. Espectros de transmisión obtenidos al sumergir la parte sensible en disoluciones a diferente índice de refracción para un espesor de ITO experimental de 71,89 nm

Los resultados muestran, a diferencia de los obtenidos por *dip-coating* la presencia de un LMR en el espectro visible que se desplaza hacia longitudes de onda mayores conforme aumenta el índice de refracción externo con una sensibilidad de 839,88 nm/RIU haciendo al dispositivo idóneo para su uso como refractómetro.

Sin embargo, el proceso de deposición y las características del ITO depositado por sputtering son distintas a las de su fabricación por *dip-coating*, por lo que se realizó un estudio con el fin de conocer qué tratamiento térmico posterior a la deposición dotaba al recubrimiento de mejores propiedades para su funcionamiento como refractómetro. Los tratamientos seleccionados fueron:

- Introducir la fibra en horno de vacío durante 2 horas a 250° C.
- Introducir la fibra en horno de mufla durante 2 horas a 500° C.
- Introducir la fibra en horno de vacío en atmósfera de Nitrógeno durante 2 horas a 250° C.

Se decidió fabricar recubrimientos de 4 espesores diferentes para realizar este estudio: 50, 85, 120 y 250 nm, ya que en trabajos realizados con la técnica deposición *dip-coating* fueron seleccionados espesores similares [17,37].

5.2.2. DEPOSICIÓN MEDIANTE CRISTAL FTM

Con el fin de fabricar recubrimientos de 50, 85, 120 y 250 nm de espesor sobre el núcleo de la fibra se seleccionaron en el display del sputter espesores de 150, 255, 360 y 750 nm. Para que todos los recubrimientos fueran fabricados bajo las mismas condiciones el postratamiento térmico se realizó de forma simultánea a todas las fibras.

5.2.2.1. Postratamiento: Horno de vacío 2 horas a 250° C

Una vez fueron fabricados los diferentes dispositivos se realizó el montaje en transmisión utilizado en la primera deposición y se analizó el comportamiento del dispositivo al ser sometido a variaciones del índice de refracción del medio externo. En la Figura 5.4a-d se muestran los espectros de transmisión obtenidos al sumergir la zona sensible en disoluciones a diferente índice de refracción para distintos espesores de ITO.

A diferencia de los resultados expuestos en otros trabajos [17,37] en los que se emplea la técnica de deposición *dip-coating*, en este caso se obtienen para el rango espectral 400-1000 nm, que es donde se generan las resonancias.

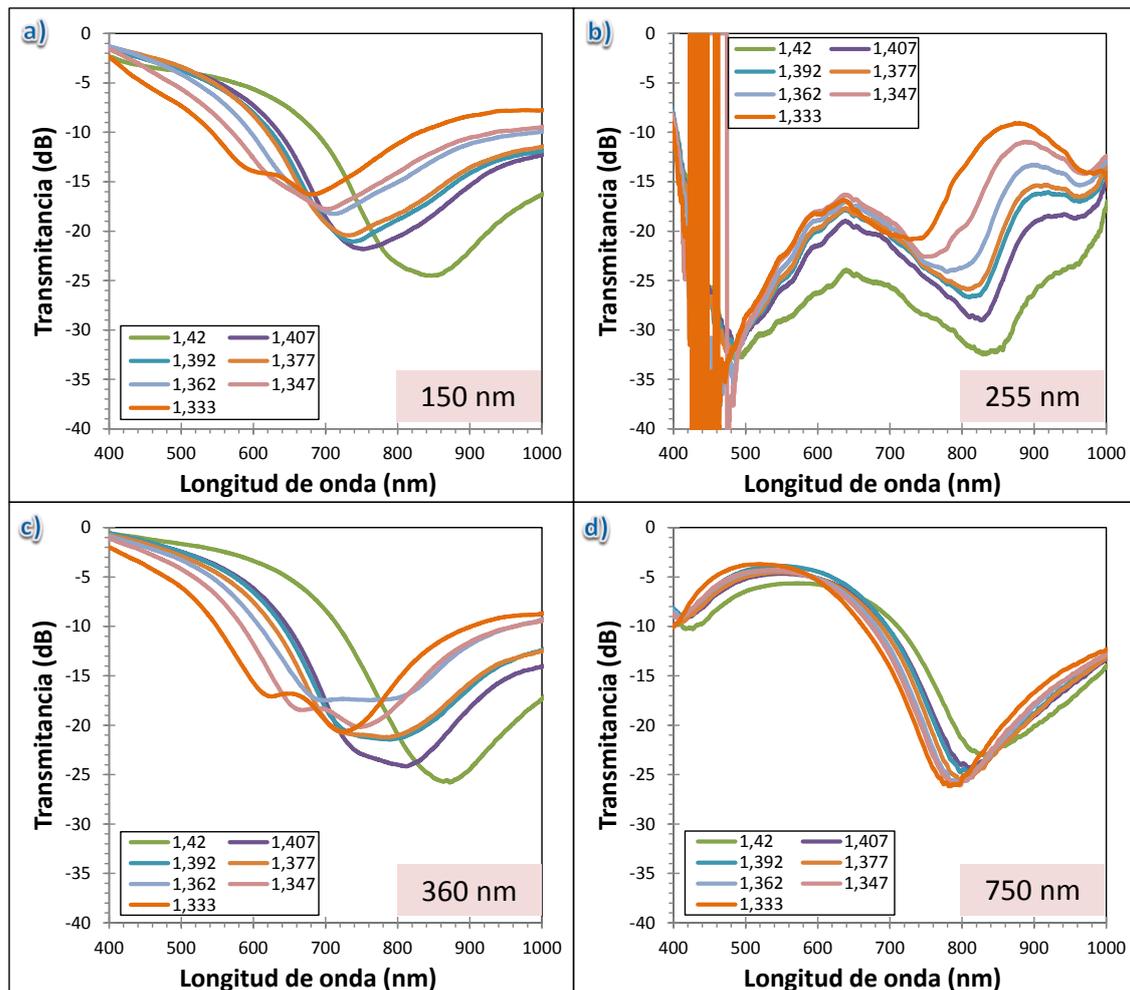


Figura 5.4. Espectros de transmisión obtenidos al sumergir la parte sensible en disoluciones a diferente índice de refracción para espesores de ITO estimados de: a) 150 nm, b) 255 nm, c) 360 nm y d) 750 nm.

En las Figuras 5.4a-c se muestra como para espesores estimados de 150, 255 y 360 aparecen dos resonancias asociadas a los modos de polarización de la luz, TE y TM, que se van desplazando hacia el rojo a medida que va aumentando el índice de refracción del medio externo, aunque para la figura b) no es muy fiable debido a la presencia de ruido. A diferencia de los resultados obtenidos en la Figura 2.11 en este caso los LMRs aparecen en el espectro visible denotando la diferencia existente entre los métodos de fabricación del recubrimiento.

Sin embargo, en la Figura 5.4d se observa como al aumentar el espesor considerablemente las resonancias TE y TM se han juntado en una sola y ha disminuido la sensibilidad con respecto al resto de espesores estudiados.

Para realizar un análisis de la variación de la sensibilidad entre los diferentes dispositivos se representa la longitud de onda de resonancia en función del índice de refracción externo para cada uno de los espesores y resonancias TE y TM.

En Figura 5.5 se representa la variación que experimentan las resonancias TE y TM para los espesores estimados de 150, y 360 nm, así como la TE para 255 nm (la TM no se distingue por la presencia de ruido) junto con la resonancia debida a ambos modos para un espesor estimado de 750 nm. Sin embargo los resultados para el espesor estimado de 255 nm no son del todo fiables debido a la gran presencia de ruido.

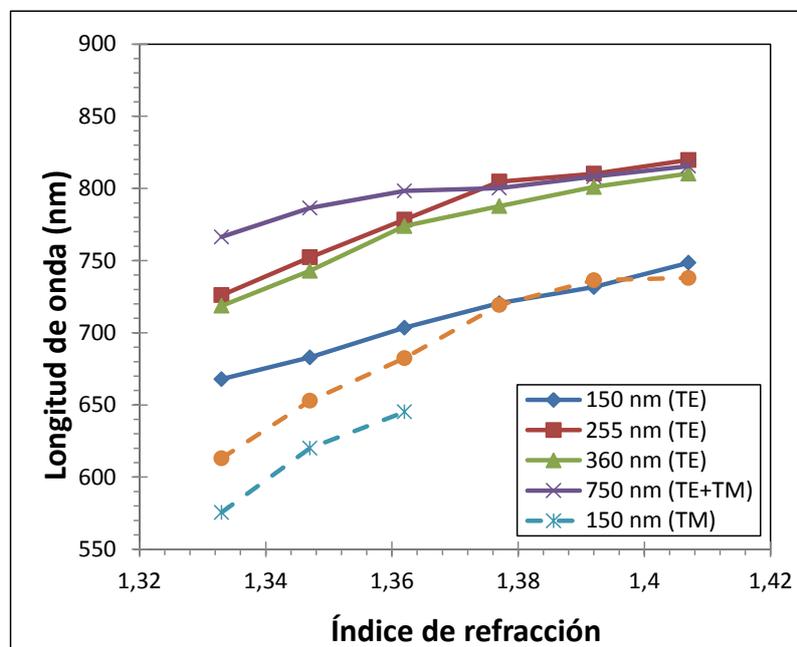


Figura 5.5. Longitud de onda de resonancia TE en función del índice de refracción del medio externo para distintos espesores de la zona sensible.

Así para el modo TE y un espesor estimado de 150 nm, se obtendrá una sensibilidad de 1089,32 nm/RIU, para un espesor estimado de 255 nm 1625,81 nm/RIU y para un espesor estimado de 360 nm 1236,89 nm/RIU. Para el modo TM y un espesor de 150 nm se obtendrá una sensibilidad de 2400,68 nm/RIU y para 360 nm 1687,29 nm/RIU no pudiéndose calcular para un espesor estimado de 255 nm ya que no se distingue la resonancia TM por la presencia de ruido ni para 750 nm puesto que sólo hay un pico de resonancia debido a ambos modos presentando una sensibilidad de 663,37 nm/RIU.

Estos resultados contradicen en parte los obtenidos teóricamente en la sección 2.2.4, en los que cuando se aumentaba el espesor del recubrimiento de ITO se producía una disminución de la sensibilidad de la LMR ante variaciones del índice de refracción externo, ya que para el dispositivo con un recubrimiento estimado de 360 nm se obtuvo mayor sensibilidad que para el resto de espesores estudiados. Esto hacía intuir que el espesor real de este dispositivo era menor al del resto, por lo que se decidió analizar mediante SEM los espesores reales de los recubrimientos.

El resultado de este análisis reveló que la relación establecida en la primera deposición para el espesor depositado había dejado de ser de 1:3 con respecto a los espesores seleccionados en el display del sputtering como muestra la Figura 5.6.

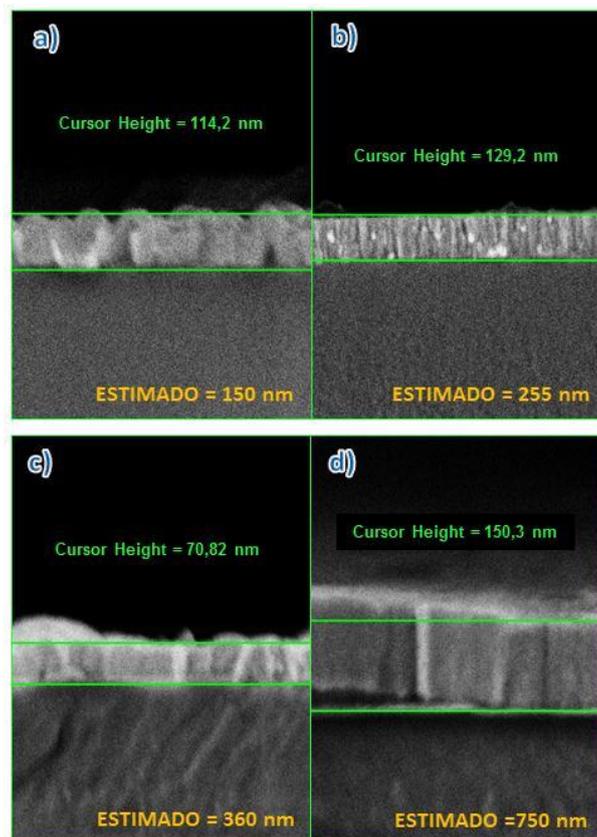


Figura 5.6. Imágenes SEM para espesores estimados de: a) 150 nm, b) 255 nm, c) 360 nm y d) 750 nm

Los resultados obtenidos en la Figura 5.6c ratifican la suposición de que para el espesor teórico de 360 nm se había obtenido un espesor real menor al resto, sin embargo contradice la hipótesis de que el espesor depositado era 1/3 del seleccionado en el

display. Además solamente para el espesor estimado de 255 nm se ha obtenido una deposición completamente homogénea, sin embargo es para el que peores resultados se han obtenido (ver Figura 5.4b).

Se pensó que estos resultados podían ser debidos a la posición del dispositivo de rotación de la fibra en el plato porta-muestras del sputter, ya que está calibrado para sustratos planos, por lo que se decidió realizar un estudio de este factor.

I. Influencia de la posición del dispositivo de rotación de la fibra

Se decidió realizar dos nuevas deposiciones de espesores 255 nm y 360 nm con el objetivo de que los espesores teóricos se parecieran lo máximo posible a los reales. Para ello se colocó el dispositivo de rotación en el medio del eje central del plato portamuestras.

Además, para comprobar como de determinante era el tratamiento térmico en la generación de resonancias, es decir como afectaba a la conductividad del recubrimiento, a la deposición de espesor estimado de 255 nm no se le realizó tratamiento térmico mientras que al de espesor estimado 360 nm se le realizó el tratamiento de deposiciones anteriores. Tras la fabricación de los recubrimientos se realizó un análisis SEM de las mismas mostrado en la Figura 5.7a,b.

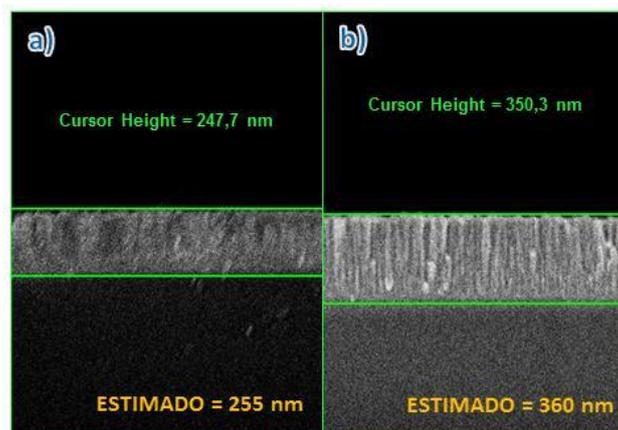


Figura 5.7. Imágenes SEM para espesores estimados de: a) 255 nm y b) 360 nm

En este caso el análisis SEM reveló que la posición del dispositivo de rotación de la fibra influye en gran medida en las deposiciones aproximándose mucho el espesor teórico al experimental cuando el dispositivo es colocado en el medio del eje central del

plato porta-muestras, por lo que se decidió realizar las futuras deposiciones colocando el dispositivo en dicha posición.

De manera adicional, se obtuvieron imágenes AFM de los recubrimientos fabricados sobre la fibra, según se observa en la Figura 5.8, mostrando recubrimientos muy homogéneos y con una rugosidad RMS de 0.34 nm.

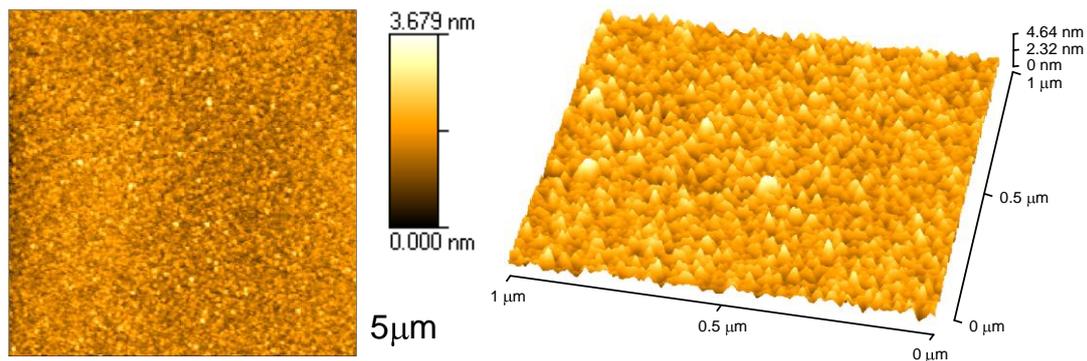


Figura 5.8. Imagen AFM de la estructura de ITO sobre fibra óptica

El análisis espectral para estos espesores se muestra en la Figura 5.9a,b donde a) es representado en el rango espectral 400-1700 nm y b) en el rango 400-1000 nm debido a que el dispositivo de 255 nm no fue sometido a tratamiento térmico y esto produjo que se generaran resonancias en el rango 900-1700 nm.

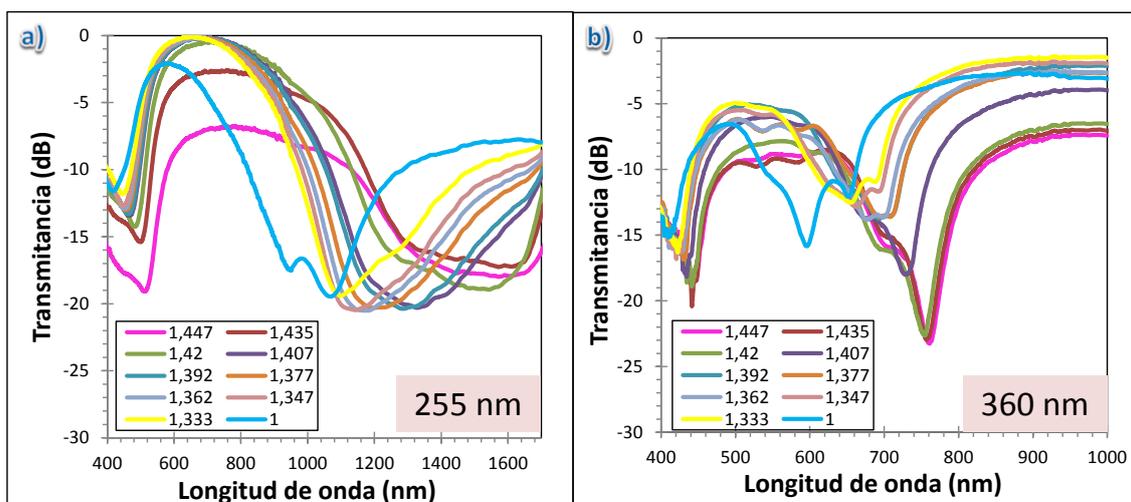


Figura 5.9. Espectros de transmisión obtenidos al sumergir la parte sensible en disoluciones a diferentes índices de refracción para espesores de ITO estimados de: a) 255 nm, sin tratamiento térmico y b) 360 nm con tratamiento térmico

A la vista de los resultados, se puede afirmar que el tratamiento térmico afecta de una forma crítica a la conductividad del recubrimiento haciendo que las resonancias se generen en el infrarrojo cercano cuando no se ha sometido a tratamiento térmico el recubrimiento. Sin embargo si se somete a 250° C en horno de vacío la LMR se genera en el visible.

Un punto importante que se observó al realizar la fabricación de estos recubrimientos fue la abrupta pendiente que presentan las resonancias (mayor de 10 dB en todos los casos) lo que permite observar un cambio de color en la luz a la salida de la fibra óptica, algo que no se había observado anteriormente en los dispositivos fabricados por *dip-coating*.

II. Efecto de cambio de color de la luz a la salida de la fibra

Si se extrae la respuesta espectral de los refractómetros para diferentes índices de refracción del medio externo, aire ($n=1$), agua ($n=1.333$) y glicerina al 80% ($n=1.447$) de la Figura 5.9 y se muestran en la Figura 5.10a,b se observan diferentes resonancias en la región del visible y el infrarrojo cercano y que la región de máxima absorción se desplaza hacia el rojo conforme aumenta el índice de refracción del medio externo. Así pues, la absorción en la zona del visible (380-750 nm aproximadamente) variará en función del índice de refracción.

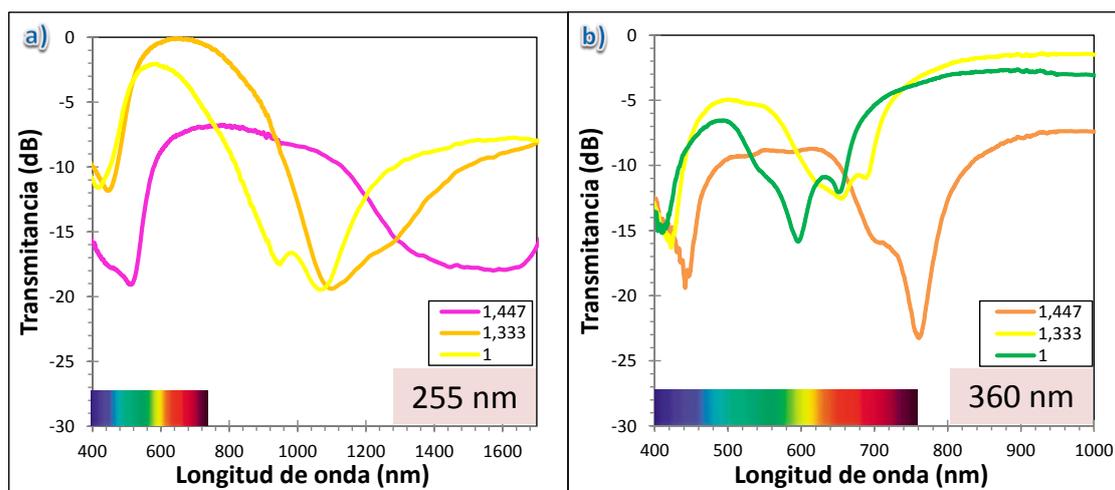


Figura 5.10. Espectros de transmisión obtenidos al someter la zona sensible a índices de refracción del medio externo 1, 1.333 y 1.447 para espesores de ITO estimados de: a) 255 nm, sin tratamiento térmico y b) 360 nm con tratamiento térmico

De esta manera, para un espesor estimado de 255 nm cuando el medio externo de la región sensible es aire (ver Figura 5.11a), el color de la luz a la salida de la fibra es amarillo, si el medio externo es agua el color se vuelve más anaranjado (ver Figura 5.11b), mientras que al sumergir la región sensible en una disolución al 80% en glicerina el color de la luz a la salida de la fibra se vuelve rosáceo (ver Figura 5.11c).

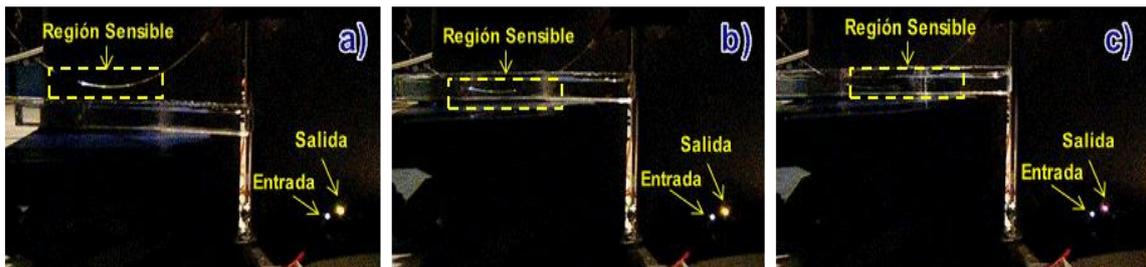


Figura 5.11. Cambio de color producido a la salida de la fibra con un recubrimiento teórico de ITO de 255 nm al variar el índice de refracción del medio externo a) aire ($n=1$), b) agua ($n=1.333$) y c) 80% glicerina ($n=1.447$).

Sin embargo para el dispositivo de espesor estimado 360 nm cuando el medio externo de la región sensible es aire (ver Figura 5.12a), el color de la luz a la salida de la fibra es azul verdoso, si el medio externo es agua el color es amarillo (ver Figura 5.12b), mientras que al sumergir la región sensible en una disolución al 80% en glicerina el color de la luz a la salida de la fibra se vuelve anaranjado (ver Figura 5.12c).

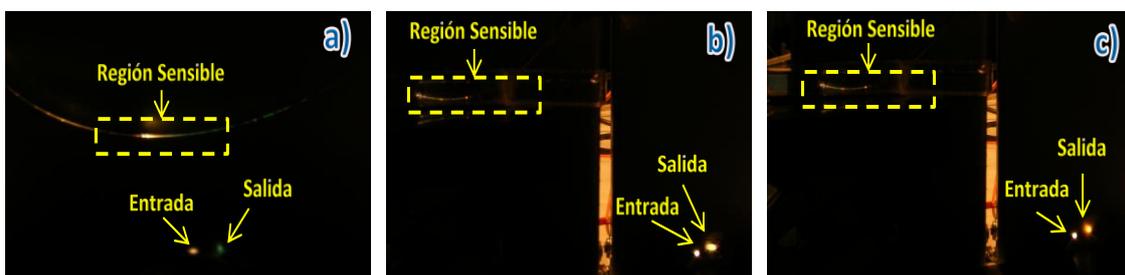


Figura 5.12. Cambio de color producido a la salida de la fibra con un recubrimiento teórico de ITO de 360 nm al variar el índice de refracción del medio externo a) aire ($n=1$), b) agua ($n=1.333$) y c) 80% glicerina ($n=1.447$).

Los resultados anteriores también se pueden expresar en función de las coordenadas de cromaticidad que representarán el color de la luz a la salida de la fibra.

Como ejemplo, en la Figura 5.13 se puede observar el cambio de color producido para cada uno de los diferentes medios para un espesor estimado de 255 nm. En particular las coordenadas cromáticas (x,y) de la luz a la salida de la fibra son (0.471,0.463), (0.507,0.445) y (0.445,0.392) para aire, agua y glicerina al 80% respectivamente.

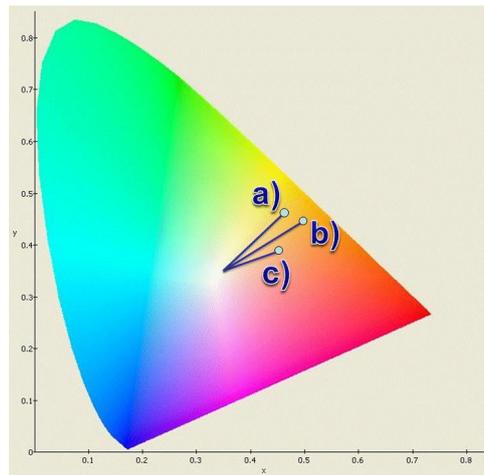


Figura 5.13. Coordenadas cromáticas de la señal a la salida para los diferentes medios externos: a) aire, b) agua y c) glicerina al 80%

Este efecto de cambio de color de la luz a la salida de la fibra sucede para todos los dispositivos fabricados hasta ahora, además se ha comprobado como los dispositivos formados por fibra óptica recubierta de ITO con tratamiento térmico de horno vacío a 250° C y sin tratamiento térmico funcionan como refractómetros presentando diferentes resonancias en el visible e infrarrojo cercano. Debido a su elevada absorción producen, un cambio en el color de la luz a la salida de la fibra óptica. Esto, mediante una selección adecuada de las características del recubrimiento puede permitir sintonizar las resonancias del dispositivo para que trabaje en el rango espectral seleccionado. Sin embargo un dato muy importante que se había pasado por alto hasta el momento fue que el horno de vacío no conservaba el vacío durante todo el tratamiento térmico, ya que tenía fugas, haciendo muy difícil que se dieran las mismas condiciones en la fabricación de nuevos dispositivos. Así, se decidió fabricar nuevos dispositivos con el mismo tratamiento térmico pero haciendo vacío durante las 2 horas del tratamiento.

Además, con el fin de controlar de una forma más precisa el espesor del recubrimiento se decidió cambiar el método de fabricación de los dispositivos y hacerlo

de forma “manual”, es decir, realizar las deposiciones por ciclos de tiempo y no utilizando el sensor FTM calibrado para sustratos planos.

5.2.3. DEPOSICIÓN POR CICLOS

Para la fabricación de refractómetros basados en recubrimientos de ITO por ciclos lo que se hizo fue controlar el tiempo con los parámetros seleccionados en la primera deposición, pero poniendo el dispositivo de rotación de la fibra en el medio del eje central del plato porta-muestras. Tras lo cual se sometió a los dispositivos a diferentes tratamientos térmicos.

5.2.3.1. Postratamiento: Horno de mufla 2 horas a 500° C

Se fabricaron 3 dispositivos con los mismos parámetros que en deposiciones anteriores y se realizó el postratamiento térmico a los tres dispositivos simultáneamente. Tras ello se realizó un análisis SEM mostrado en la Figura 5.14a-c.

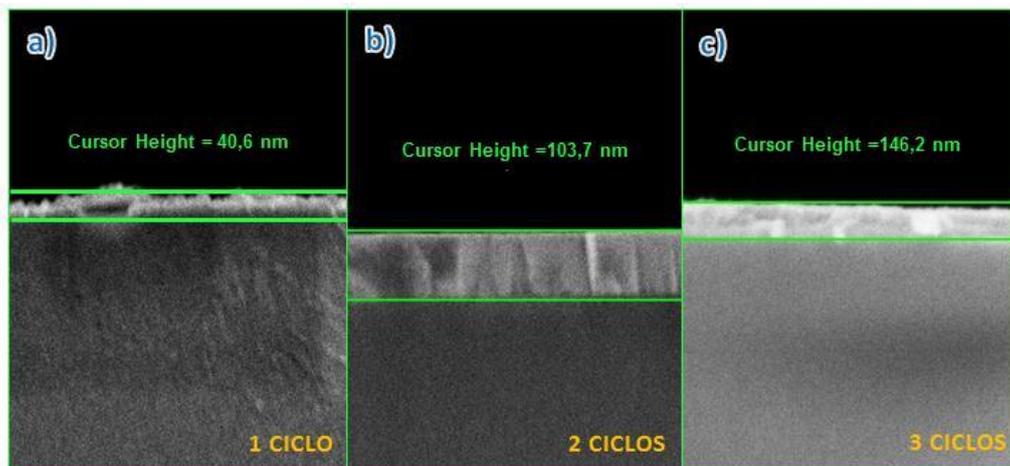


Figura 5.14. Imágenes SEM para deposición por ciclos: a) 1 ciclo, b) 2 ciclos y c) 3 ciclos

El resultado de este análisis mostró que la fabricación de los recubrimientos no se había realizado de una forma tan homogénea como para el estudiado en el caso anterior, habiéndose depositado más partículas en unas zonas que en otras, no siendo tan evidente para el caso b), aunque poniéndose de manifiesto al analizar el espesor en distintas zonas de la fibra.

Al realizar el montaje en transmisión de los dispositivos y analizar su comportamiento como refractómetros no se pudieron obtener resultados de interés ya que aunque se daba la presencia de LMR, esta no experimentaba desplazamiento en longitud de onda, sólo un ensanchamiento espectral al ir aumentando el índice de refracción del medio externo. Por lo que se descartó este tratamiento térmico para la fabricación de refractómetros y se decidió analizar el comportamiento de los mismos al ser sometidos al mismo proceso de curado que cuando la fabricación se realizaba por *dip-coating*.

5.2.3.2. Postratamiento: Horno de vacío 2 horas a 250° C con vacío permanente

Como el horno perdía el vacío rápidamente se decidió mantener la bomba de vacío en funcionamiento durante las 2 horas del tratamiento térmico.

Tras realizar el tratamiento se realizaron análisis SEM de los dispositivos con el fin de estimar el espesor y ver si la deposición se había realizado de forma homogénea. En la Figura 5.15a-e se muestra el resultado de este análisis para: 1, 2, 3, 4 y 5 ciclos, durando cada ciclo de deposición 4 minutos.

El análisis SEM mostró que la fabricación de los dispositivos se había realizado de forma homogénea depositándose unos 50 nm por ciclo de deposición, excepto para la deposición de 1 ciclo, en la cual la deposición no fue homogénea. De esta forma si no se tiene en cuenta este resultado, con esta técnica se puede controlar el espesor que queremos depositar sin más que establecer el tiempo necesario para el espesor deseado.

Hay que destacar que el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra se volvió a repetir para estos dispositivos utilizando el montaje en transmisión de la Figura 3.25. Así se obtuvieron a la salida de las fibras cuando el medio externo de la región sensible es aire los colores rosáceo, anaranjado, blanco, naranja y blanco para los dispositivos de 1, 2, 3, 4 y 5 ciclos respectivamente. Por lo que se puede afirmar que la fabricación de estos dispositivos lleva aparejada la aparición de este efecto siempre que se den las condiciones necesarias para que las LMR se generen en el espectro visible.

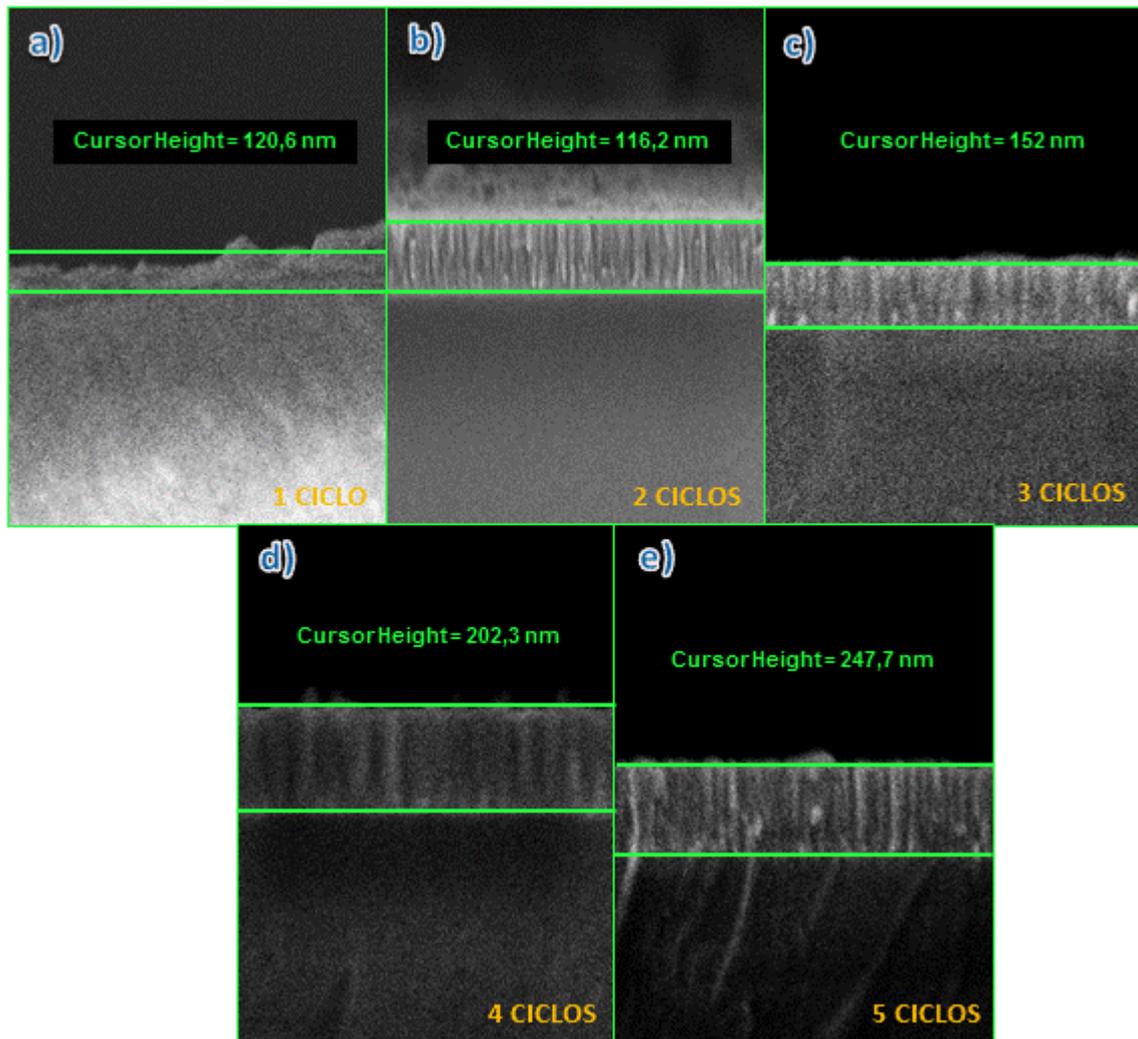


Figura 5.15. Imágenes SEM obtenidas para deposición por ciclos: a) 1 ciclo, b) 2 ciclos, c) 3 ciclos, d) 4 ciclos y e) 5 ciclos

Con el fin de comprobar el funcionamiento de estos dispositivos como refractómetros se realizó el análisis espectral de la Figura 5.16a-e.

A diferencia de los refractómetros fabricados cuando el vacío no era permanente, se puede apreciar como para todos los dispositivos, excepto para el de la Figura 5.16c aparece un solo pico de resonancia correspondiente a la contribución de ambos modos.

Para las deposiciones de 1 y 2 ciclos el LMR se genera en el espectro visible desplazándose hacia longitudes de onda mayores a medida que se aumenta el número de ciclos (espesor) y el índice de refracción del medio externo. Sin embargo para los casos de 3 y 4 ciclos no hay resonancia en el primero pudiendo producirse ésta por encima del rango estudiado (mayor a 1000 nm) y en el segundo se está produciendo un

ensanchamiento del pico que generará una LMR al aumentar el espesor en el rango espectral 900-1700 nm para el caso de 5 ciclos como se observa en la Figura 5.16e.

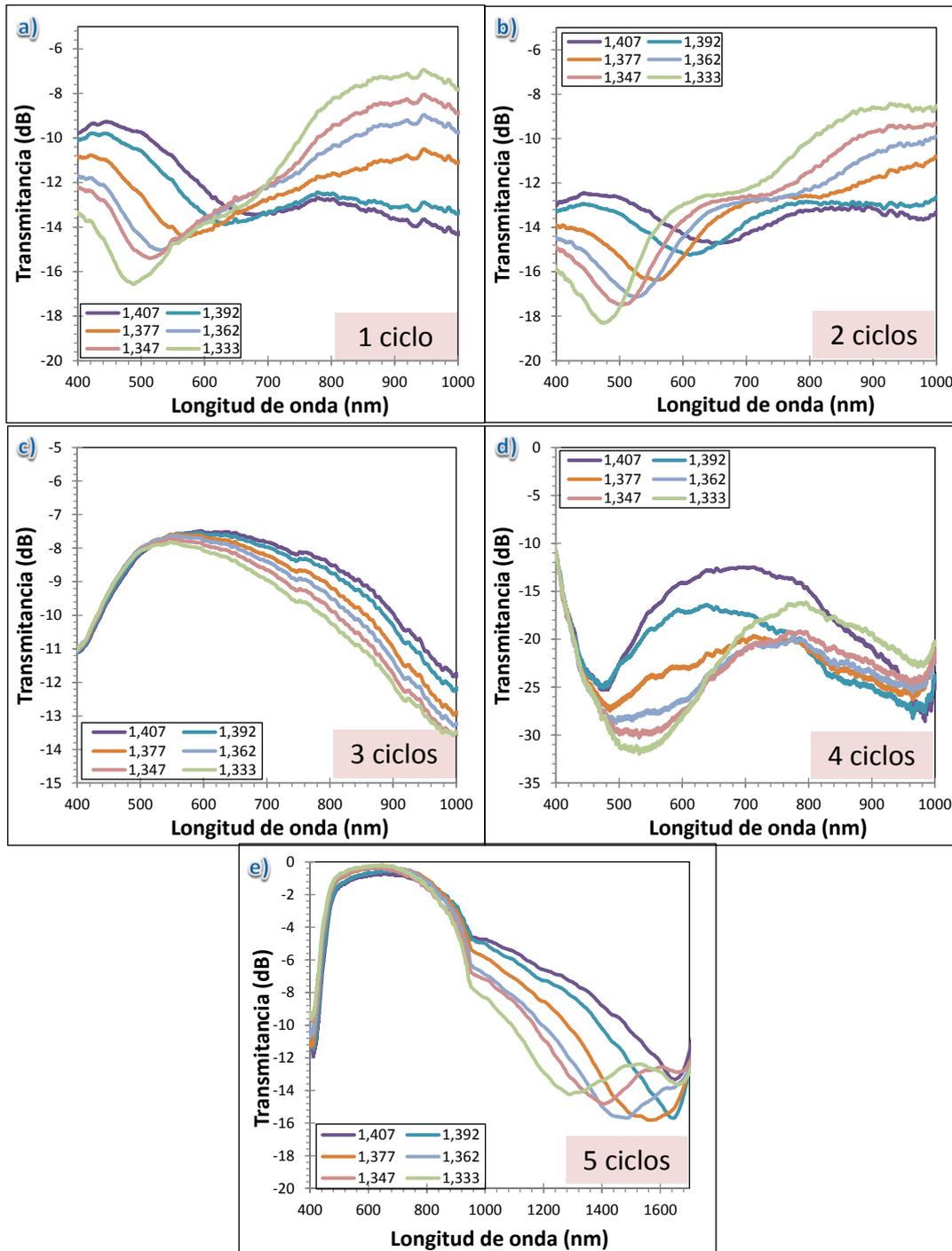


Figura 5.16. Espectros de transmisión obtenidos al sumergir la parte sensible de la fibra en disoluciones a diferentes índices de refracción para deposiciones de: a) 1 ciclo, b) 2 ciclos, c) 3 ciclos, d) 4 ciclos y e) 5 ciclos.

A la vista de los resultados se puede afirmar que este tratamiento térmico hace que la LMR se genere en el visible y la abrupta pendiente que presentan las resonancias (mayor de 10 dB en todos los casos) permite observar un cambio de color en la luz a la salida de la fibra óptica, algo que no se había observado anteriormente en los dispositivos fabricados por *dip-coating*.

Si se representa la longitud de onda de resonancia en función del índice de refracción externo para cada uno de los espesores según se muestra en la Figura 5.17 se observa que la sensibilidad para 1 ciclo y 2 ciclos es similar ya que tienen parecido espesor, para 3 y 4 ciclos no se puede estimar y para 5 ciclos es muy superior.

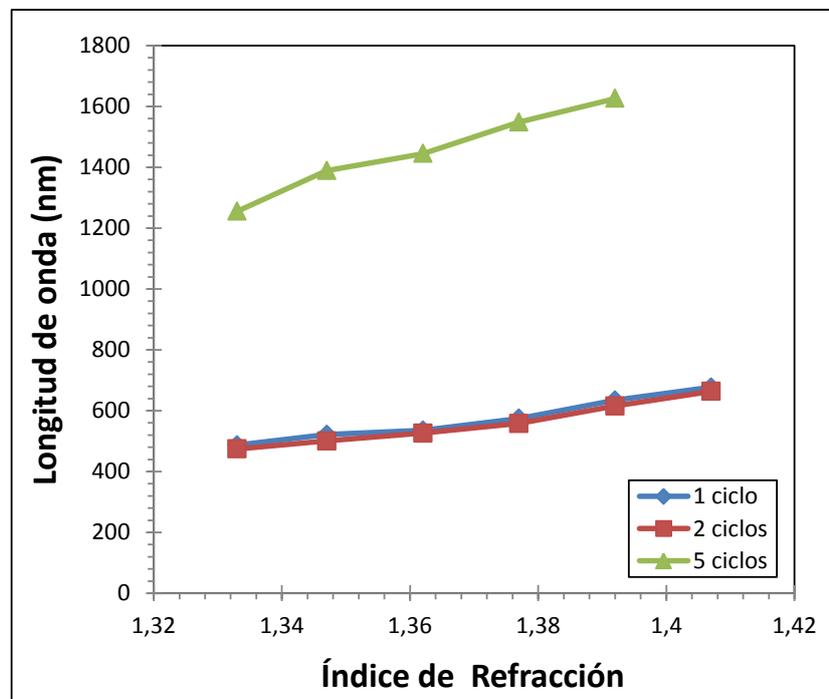


Figura 5.17. Longitud de onda de resonancia en función del índice de refracción del medio externo para deposiciones de 1, 2 y 5 ciclos.

Así para deposiciones de 1, 2 y 5 ciclos se obtiene una sensibilidad de 2571,35, 2561,49 y 6291,86 nm/RIU respectivamente, aunque hay que tener en cuenta que para la deposición de 1 ciclo el recubrimiento obtenido no era homogéneo y por lo tanto este resultado no es fiable.

Si se compara el resultado obtenido para 2 y 5 ciclos con los obtenidos por *dip-coating* para espesores de 115 y 300 nm (ver sección 2.2.4) se aprecia como disminuye

la sensibilidad para el primer caso y mejora para el segundo, aunque esta debería disminuir al aumentar el espesor.

Así se puede concluir que el tratamiento térmico con vacío permanente resulta no ser el más adecuado para la fabricación de refractómetros, ya que no se ha podido establecer una relación entre el espesor y la sensibilidad, por lo que se decidió cambiar el tratamiento térmico en la fabricación de los dispositivos.

5.2.3.3. Postratamiento: Horno de vacío 2 horas a 250° C en atmósfera de Nitrógeno

Se fabricaron 3 dispositivos con los mismos parámetros que en deposiciones anteriores a los que se le realizó simultáneamente el mismo postratamiento térmico que a los dispositivos fabricados por *dip-coating*. Tras ello se realizó un análisis SEM mostrado en la Figura 5.18a-c.

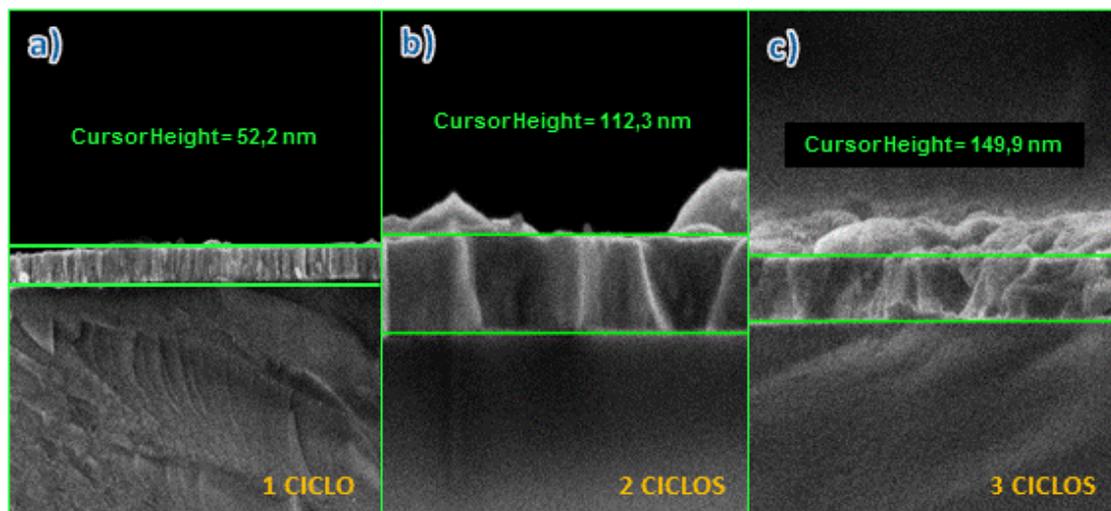


Figura 5.18. Imágenes SEM obtenidas para deposición por ciclos: a) 1 ciclo, b) 2 ciclos, y c) 3 ciclos.

El análisis SEM mostró que la fabricación de los dispositivos para 1 ciclo se había realizado de forma homogénea, sin embargo para las muestras de las deposiciones de 2 y 3 ciclos se observaba la formación de conglomerados además de la presencia de suciedad para este último caso. Esto dificultó la estimación del espesor para el caso de 3 ciclos en el que debido a la suciedad de la muestra el espesor era distinto dependiendo de la referencia tomada para medir, variando entre 140 nm y 220 nm. Por lo que se

decidió dejar para un análisis posterior de una nueva muestra de la deposición de 3 ciclos en función de los resultados obtenidos en el análisis espectral.

Al igual que en casos anteriores destacar que el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra al realizar el montaje en transmisión de la Figura 3.25 se volvió a repetir. Este fenómeno se puede observar al realizar el análisis espectral de los tres dispositivos fabricados cuando el recubrimiento está en contacto con el aire ($n=1$) y se hace pasar luz a través de la fibra obteniéndose los colores rosáceo, azul y azul verdoso para los dispositivos de 1, 2 y 3 ciclos respectivamente a la salida de la fibra, según se muestra en la Figura 5.19.

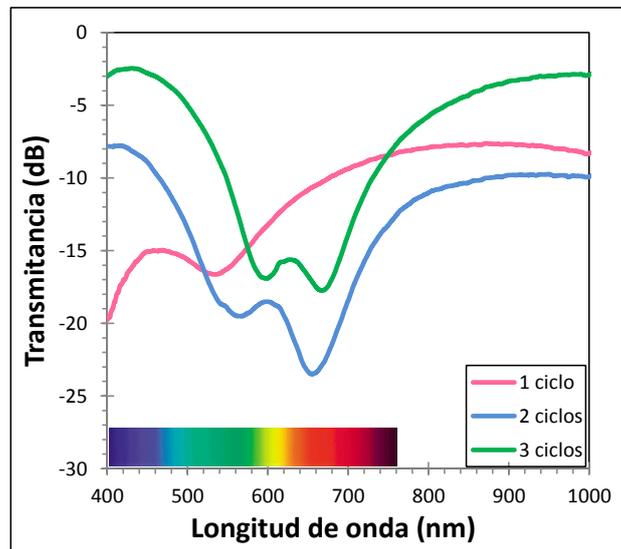


Figura 5.19. Espectros de transmisión obtenidos para recubrimientos de ITO para 1, 2 y 3 ciclos cuando el índice de refracción del medio externo es aire.

Con el fin de comprobar el funcionamiento de estos dispositivos como refractómetros y ratificar que el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra era producido por la elevada absorción de las resonancias en el visible, se realizó el análisis espectral de la Figura 5.20a-c. Así mismo se decidió comparar estos resultados con las simulaciones obtenidas para espesores de 55, 120 y 210 nm ya que eran aproximadamente los estimados para deposiciones de 1, 2 y 3 ciclos respectivamente. Para ello se utilizó el modelo de Drude de la ecuación 2.13 con los siguientes parámetros: $\epsilon_{\infty}=3,6$, $\tau = 1,3166 \times 10^{-14}$ s/rad y $\omega_p = 2,5981 \times 10^{15}$ rad/s

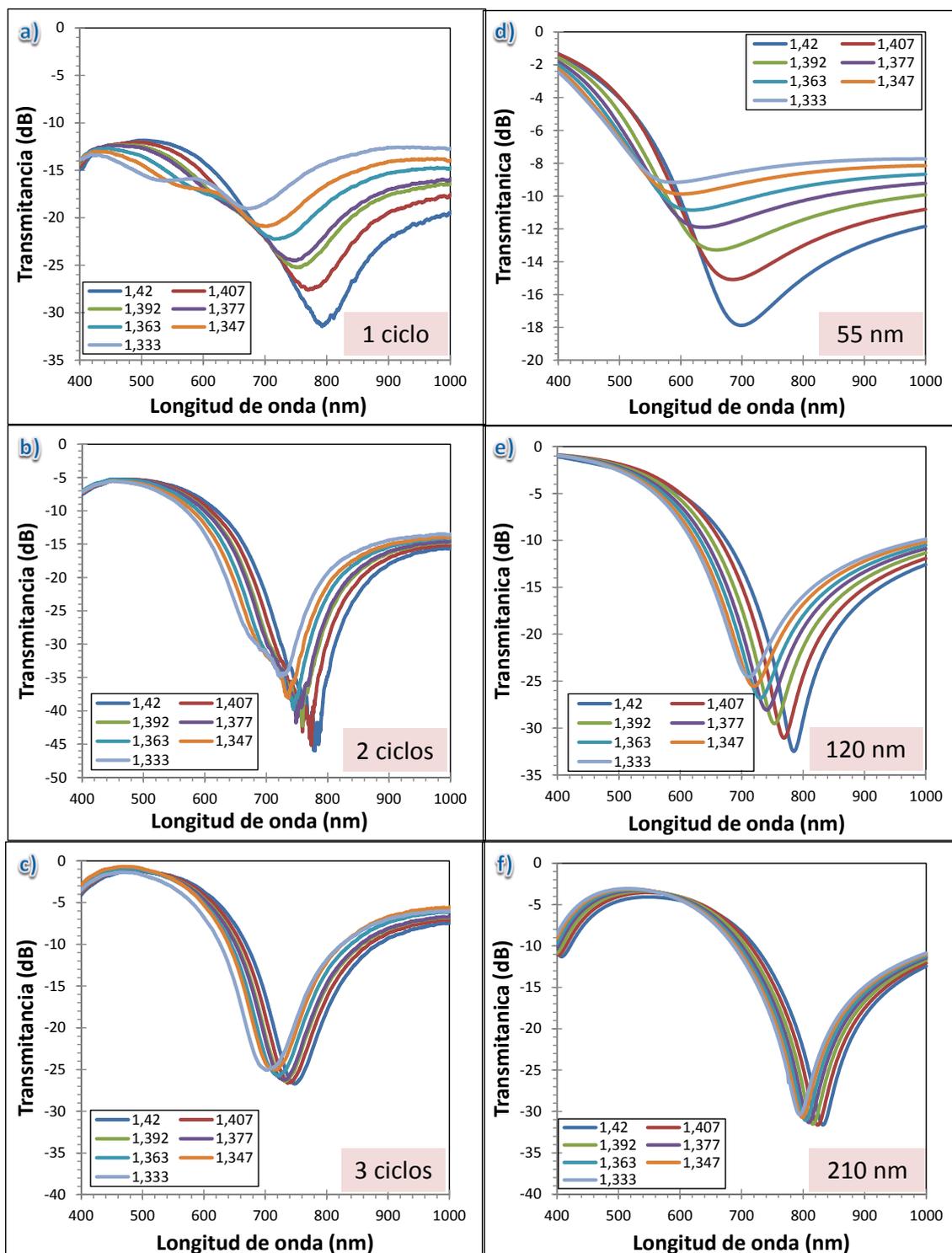


Figura 5.20. Espectros de transmisión experimentales a), b) y c) y teóricos d), e) y f) obtenidos al sumergir la parte sensible de la fibra en disoluciones a diferentes índices de refracción para deposiciones de: 1, 2 y 3 ciclos.

A diferencia de los refractómetros fabricados con otros postratamientos térmicos, se puede apreciar como para los dispositivos a) y b) aparecen dos picos de resonancia correspondientes a la contribución de los modos TE y TM, por lo que se puede afirmar que la resonancia es una LMR. Sin embargo para el dispositivo c) solo se aprecia un pico de resonancia correspondiente a la contribución de ambos modos.

Los resultados obtenidos en las simulaciones que se representan en la Figura 5.20d-f se aproximan bastante bien a los resultados experimentales de la Figura 5.20a-c para deposiciones de 1, 2 y 3 ciclos respectivamente, con la diferencia de que para el caso de los resultados teóricos no se aprecia el segundo pico de resonancia. En ambos casos se constata como al ir aumentando los ciclos de deposición (espesor de ITO) la sensibilidad de los dispositivos disminuye conforme aumenta el espesor del recubrimiento, algo que se aprecia al observar como las longitudes de onda de resonancia correspondientes a cada índice de refracción externo se aproximan entre sí cada vez más.

Si se representa la longitud de onda de resonancia en función del índice de refracción externo para cada uno de los espesores según aparece en la Figura 5.21, se puede observar la diferencia de sensibilidad entre los diferentes dispositivos. Dicho de otra forma, se puede controlar la sensibilidad de los dispositivos ajustando los ciclos de deposición (el espesor) del recubrimiento de ITO.

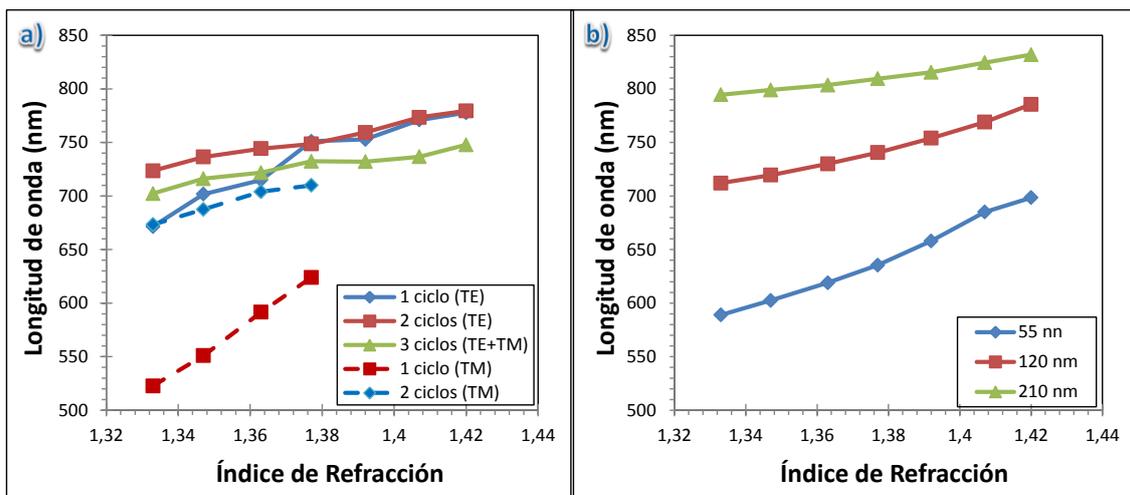


Figura 5.21. Longitud de onda de resonancia en función del índice de refracción del medio externo para deposiciones de 1, 2 y 3 ciclos obtenidas: a) experimentalmente y b) teóricamente

Así para el modo TE y un ciclo de deposición se obtuvo una sensibilidad para el caso experimental de 1221,7 nm/RIU, para 2 ciclos de deposición 642,87 nm/RIU y para el modo TM 2299,77 y 834,77 nm/RIU respectivamente. En el caso de 3 ciclos de deposición la resonancia es debida a ambos modos y tiene una sensibilidad de 523,21 nm/RIU. Sin embargo en el caso teórico la resonancia fue debida a ambos modos presentando unas sensibilidades de 1258,62 nm/RIU, 844,82 nm/RIU y 431,03 nm/RIU para 1, 2 y 3 ciclos de deposición.

A la vista de los resultados se puede afirmar que al igual que ocurriera en la fabricación de estos dispositivos por *dip-coating* al aumentar el espesor se produce una disminución de la sensibilidad de la LMR ante variaciones del índice de refracción externo. De acuerdo con [13] existen máximos de atenuación para la luz transmitida a través de la fibra óptica en función del espesor del recubrimiento. Estos máximos de atenuación coinciden con la existencia de un modo cerca de la zona de corte del recubrimiento. Esta conclusión debería ser también válida para la generación de LMR en el espectro en transmisión, ya que en la Figura 5.20b,c tiende a aparecer otro LMR conforme se incrementa el espesor. La comprobación de esta hipótesis se deja para futuros trabajos.

La diferencia principal con los dispositivos fabricados por esta técnica con respecto a los fabricados por otras técnicas es que la LMR se genera en el visible y la abrupta pendiente que presentan las resonancias permite observar un cambio de color en la luz a la salida de la fibra óptica. Además, la utilización de esta técnica permite una gran rapidez en la fabricación de refractómetros algo que resultaba muy costoso cuando la técnica utilizada era *dip-coating*.

5.3. OTROS RECUBRIMIENTOS

Con el fin de acercar esta técnica a la fabricación de dispositivos basados en recubrimientos con otros metales, se realizó un breve estudio de su funcionamiento como refractómetros cuando los recubrimientos eran: Titanio (Ti), Tungsteno (W), Oro (Au) y Plata (Ag).

Los parámetros utilizados para la fabricación de estos dispositivos se muestran en la Tabla 5.2.

METAL	TIPO DE METAL	PRESIÓN DE ARGÓN	FACTOR DE CORRECCIÓN	INTENSIDAD
TITANIO	OXIDANTE	$6 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$ mbar	5,5	150 mA
TUNGSTENO	OXIDANTE	$6 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$ mbar	5,5	150 mA
ORO	NOBLE	$6 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$ mbar	7,8	25 mA
PLATA	NOBLE	$6 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3}$ mbar	5,3	150 mA

Tabla 5.2. Parámetros seleccionados para la deposición de los distintos metales utilizados por sputtering

Para el caso del Titanio y el Tungsteno se realizó un postratamiento térmico con horno de mufla 2 horas a 500° C con el fin de conseguir una oxidación del recubrimiento que mejorara sus propiedades. Por el contrario para el caso del Oro y la Plata no se utilizó ningún tratamiento térmico.

5.3.1. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN TITANIO (Ti)

Se fabricaron dos dispositivos utilizando el método de deposición por ciclos y los parámetros indicados en la Tabla 5.2.

En un primer momento se decidió fabricar un dispositivo mediante un ciclo de deposición de 4 minutos, pero como la deposición no resultó ser muy homogénea según reveló el análisis SEM de la Figura 5.22, y parte de las partículas depositadas se dependieron al hacer el análisis espectral con los distintos índices de refracción, se decidió fabricar un segundo dispositivo pero con un ciclo de 2 minutos de deposición. El resultado del análisis SEM de las muestras de ambos dispositivos se puede ver en la Figura 5.22.

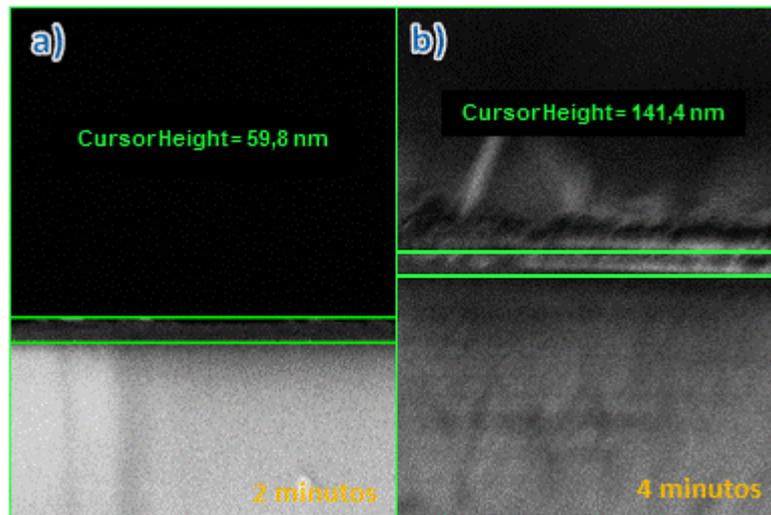


Figura 5.22. Imágenes SEM obtenidas para deposición por ciclos de: a) 2 minutos y b) 4 minutos

Con el fin de comprobar el funcionamiento de estos dispositivos como refractómetros y comprobar si el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra se seguía produciendo cuando el recubrimiento utilizado era titanio, se realizó el análisis espectral de la Figura 5.23.

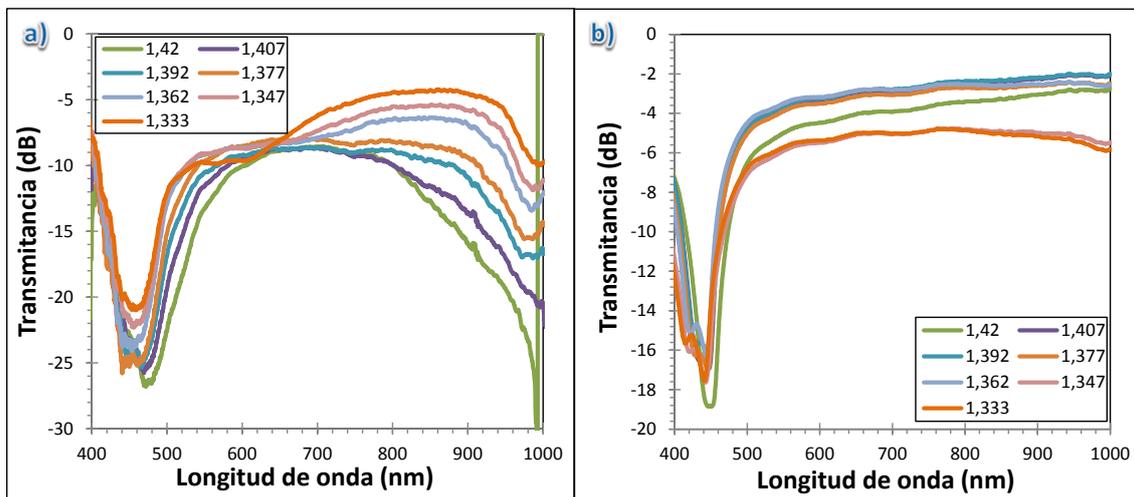


Figura 5.23. Espectros de transmisión obtenidos al sumergir la parte sensible de la fibra en disoluciones a diferentes índices de refracción para 1 ciclo de deposición de: a) 2 minutos y b) 4 minutos

A la vista de los resultados se puede afirmar que la fabricación de refractómetros basados en recubrimientos de titanio genera una LMR para el caso b) ya que se pueden

apreciar dos picos de resonancia asociados a los modos TE y TM no pudiéndose distinguir para el caso a) debido a la gran presencia de ruido.

Hay que destacar que el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra se seguía produciendo como ocurriera en los casos anteriores cuando el recubrimiento era ITO.

Se deja para futuros trabajos un estudio exhaustivo de cómo afectan los diferentes tratamientos térmicos al recubrimiento así como la generación de LMR en función del espesor y variación de sensibilidad del mismo y su comprobación teórica.

5.3.2. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN TUNGSTENO (W)

En un primer momento se decidió fabricar un dispositivo mediante una deposición de 2 ciclos de 4 minutos cada uno, pero al realizar el análisis espectral se observó que no se generaban resonancias, por lo que se pensó que esto podía ser debido a que el recubrimiento depositado sobre la fibra era muy grueso o porque la deposición del recubrimiento no se había realizado de forma homogénea. Para comprobar esto se realizó un análisis SEM de la muestra del recubrimiento mostrado en la Figura 5.24b.

El resultado del análisis SEM reveló que el recubrimiento se había construido de forma homogénea pero tenía un espesor muy grueso de 384 nm, por lo que se decidió fabricar un nuevo dispositivo con menor espesor. Para ello se fabricó un dispositivo mediante un ciclo de deposición cuyo análisis SEM se muestra en la Figura 5.24a.

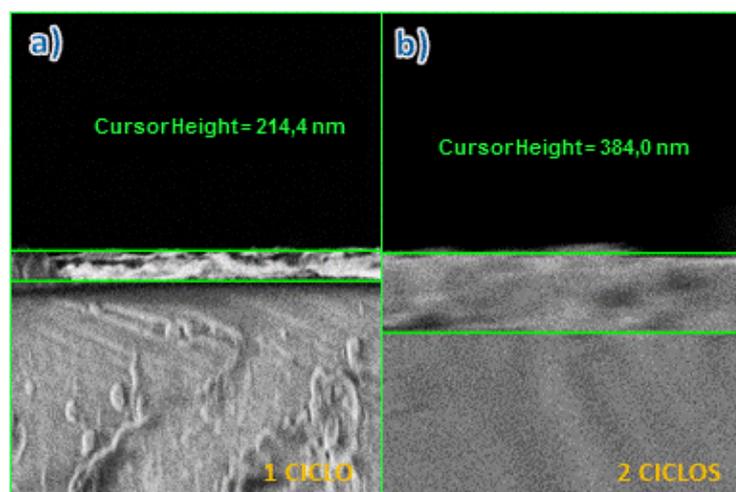


Figura 5.24. Imágenes SEM obtenidas para deposición por ciclos de: a) 1 ciclo y b) 2 ciclos.

El análisis espectral del dispositivo fabricado por un ciclo de deposición se muestra en la Figura 5.25.

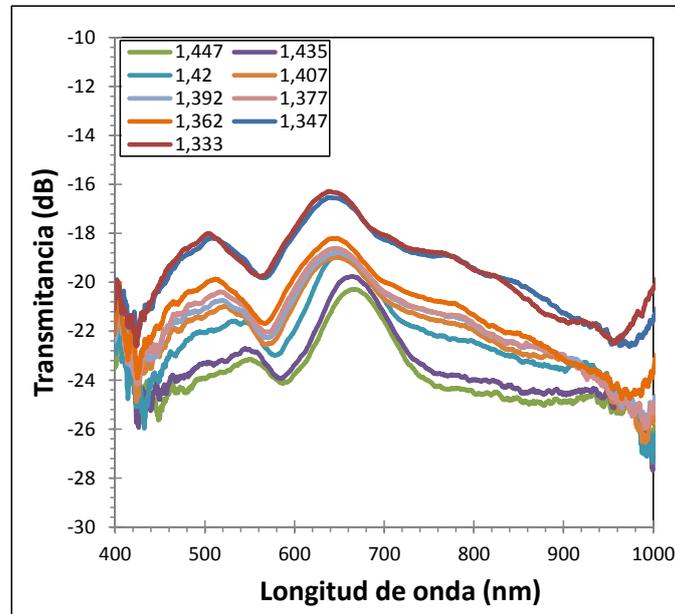


Figura 5.25. Espectros de transmisión obtenidos al sumergir la parte sensible de la fibra en disoluciones a diferentes índices de refracción para 1 ciclo de deposición de 4 minutos.

A la vista de los resultados se puede afirmar que existe la presencia de un pico de resonancia entre 550 y 600 nm que se va desplazando hacia longitudes de onda mayores y que puede existir un segundo pico en torno a 450 nm que se ve enmascarado por la presencia de ruido ya que la resolución del espectrómetro a estas longitudes de onda no es buena, por lo que no se puede afirmar que se trate de un LMR. Para poder afirmar que se trata de un LMR y no de un SPR sería necesario analizar tanto teóricamente como experimentalmente este dispositivo en un rango de longitudes de onda inferior a 450 nm y realizar un estudio en mayor profundidad de dispositivos con menor espesor, ya que puede ser otra de las causas por la cual no se distingue claramente el tipo de resonancia y por la que no se obtiene una absorción mayor. Este análisis se deja para futuros trabajos.

5.3.3. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN ORO (Au)

Se fabricaron 2 dispositivos con los parámetros indicados en la Tabla 5.2. El primero de ellos se realizó mediante un ciclo de deposición de 4 minutos y el segundo con un ciclo de 2 minutos. Tras ello se realizó un análisis SEM con el fin de comprobar el espesor y la homogeneidad del recubrimiento (ver Figura 5.26).

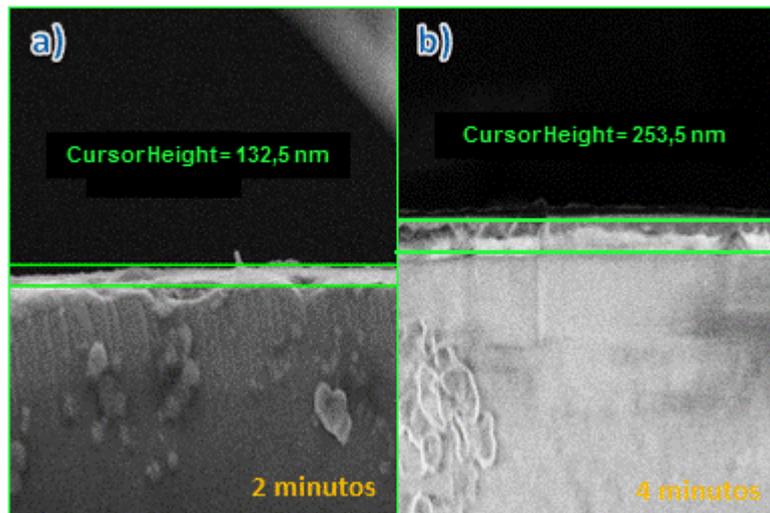


Figura 5.26. Imágenes SEM obtenidas para deposición por ciclos de: a) 2 minutos y b) 4 minutos.

El análisis SEM mostró que la fabricación de los dispositivos para 1 ciclo de 4 minutos se había realizado de forma homogénea, aunque en b) parece como si hubiese dos recubrimientos distintos por lo que se pensó que la estimación del espesor podía ser errónea. En a) sin embargo, la deposición no se realizó de forma totalmente homogénea pero no se dio el efecto visto en b).

Al igual que en casos anteriores destacar que el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra al realizar el montaje en transmisión de la Figura 3.25 se volvió a repetir. Este fenómeno se puede observar al realizar el análisis espectral de los tres dispositivos fabricados cuando el recubrimiento está en contacto con el aire ($n=1$) y se hace pasar luz a través de la fibra obteniéndose los colores verde y blanco para los dispositivos de 2 y 4 minutos respectivamente a la salida de la fibra.

Con el fin de comprobar el funcionamiento de estos dispositivos como refractómetros y ratificar que el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra era producido por la abrupta absorción de las resonancias en el visible, se realizó el

análisis espectral de la Figura 5.27a,b. Así mismo se decidió comparar estos resultados con las simulaciones obtenidas para espesores de 130 y 260 nm (ver Figura 5.27c,d) ya que eran aproximadamente los estimados por el análisis SEM. Para ello se utilizó el modelo y los parámetros desarrollados en [117,118].

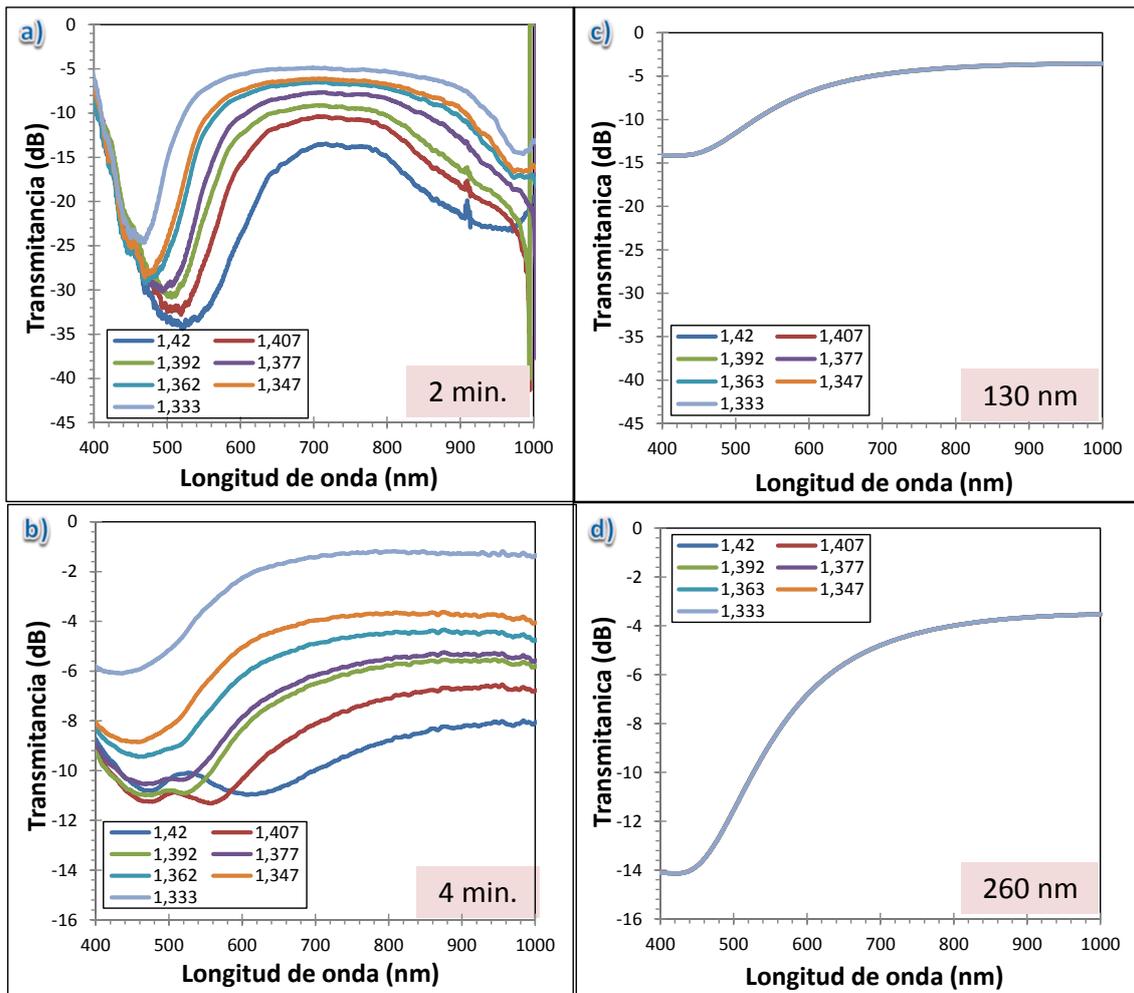


Figura 5.27. Espectros de transmisión experimentales a) y b) y teóricos c) y d) obtenidos al sumergir la parte sensible de la fibra en disoluciones a diferentes índices de refracción para deposiciones por ciclos de: 2 minutos y 4 minutos.

A la vista de los resultados se puede apreciar como para el dispositivo b) a medida que se aumenta el índice de refracción del medio externo aparecen dos picos de resonancia correspondientes a la contribución de los modos TE y TM, por lo que se pensó que se trataba de una LMR. Sin embargo para el dispositivo a) se aprecia un solo pico de resonancia. Esto puede ser debido a la gran presencia de ruido que puede

enmascarar la presencia de un segundo pico de resonancia, además de no haberse obtenido una deposición homogénea como se ha visto en la Figura 5.26a.

Los resultados obtenidos en las simulaciones que se representan en la Figura 5.27c,d no muestran un desplazamiento de la resonancia a mayores longitudes de onda conforme se va aumentando el índice de refracción del medio externo, siendo necesario un estudio más en profundidad de este tipo de recubrimientos que confirme los resultados experimentales, sin embargo mostraron que la resonancia generada es debida a la contribución de los modos TE y TM, pudiéndose afirmar que se trata de una LMR.

Hay que destacar que la no coincidencia de los resultados teóricos con los experimentales en el desplazamiento de la resonancia hacia longitudes de onda mayores conforme se incrementa el índice de refracción del medio externo hace pensar que el análisis SEM no se haya hecho correctamente debido a la suciedad presente en las muestras por lo que se deja para futuros trabajos un análisis exhaustivo de las variaciones en longitud de onda en función del índice de refracción del medio externo así como el análisis de la sensibilidad de este tipo de dispositivos.

5.3.4. RECUBRIMIENTOS BASADOS EN PLATA (Ag)

Con el objetivo de fabricar dos refractómetros basados en recubrimientos de plata que mejoren la sensibilidad con respecto a los fabricados por otros métodos se decidió utilizar la técnica de deposición por ciclos seleccionando para ello ciclos de 1 y 2 minutos. Se seleccionaron ciclos cortos de deposición para conseguir obtener recubrimientos finos que tuvieran buena sensibilidad a la variación del índice de refracción del medio externo

Para la fabricación de estos dispositivos se utilizaron los parámetros indicados en la Tabla 5.2. Tras ello se realizó un análisis SEM de las muestras de los dispositivos fabricados mostrado en la Figura 5.28. El resultado de este análisis mostró como para la deposición de 1 ciclo de 1 minuto el espesor obtenido era de 36,38 nm y se había realizado de forma homogénea (ver Figura 5.28a). Sin embargo para el caso de la deposición de 2 minutos no fue así (ver Figura 5.28b) apreciándose la presencia de agrupaciones de partículas que impidieron la estimación exacta del espesor y que pueden afectar al funcionamiento del dispositivo como refractómetro.

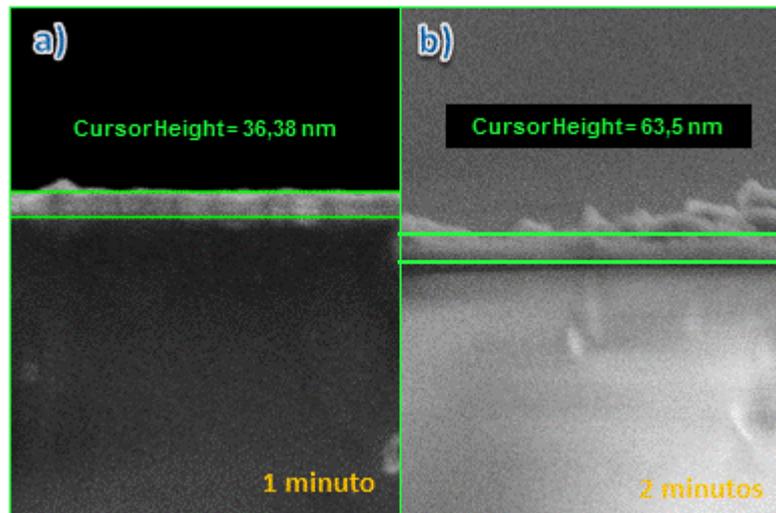


Figura 5.28. Imágenes SEM obtenidas para deposición por ciclos de: a) 1 minutos y b) 2 minutos

Con el fin de comprobar el funcionamiento de estos dispositivos como refractómetros y ratificar que el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra se seguía produciendo como ocurriera con los dispositivos fabricados por otros métodos, se realizó el análisis espectral de la Figura 5.29a,b. Así mismo se decidió comparar estos resultados con las simulaciones obtenidas para espesores de 35 y 75 nm (ver Figura 5.29c,d) ya que eran similares a los obtenidos por el análisis SEM. Para ello se utilizó el modelo y los parámetros desarrollados en [117,118].

En la Figura 5.29a se puede observar la presencia de un solo pico de resonancia que se desplaza hacia longitudes de onda mayores conforme se va a aumentando el índice de refracción del medio externo, sin embargo para b) se aprecian 2 picos de resonancia, aunque el pico situado entre 400 y 500 nm no es sensible a variaciones del índice de refracción del medio externo. En principio se pensó que podía tratarse de una LMR debida a la contribución de los modos TE y TM pero al no producirse desplazamiento en longitudes de onda como ocurriera con el otro pico se decidió comprobar mediante simulaciones de qué tipo de resonancia se trataba.

Además, como se ha comentado anteriormente el análisis SEM (ver Figura 5.28b) para el caso del dispositivo fabricado por un ciclo de deposición de 2 minutos mostró una deposición no homogénea con presencia de agrupamiento de partículas por lo que pudo distorsionar los resultados.

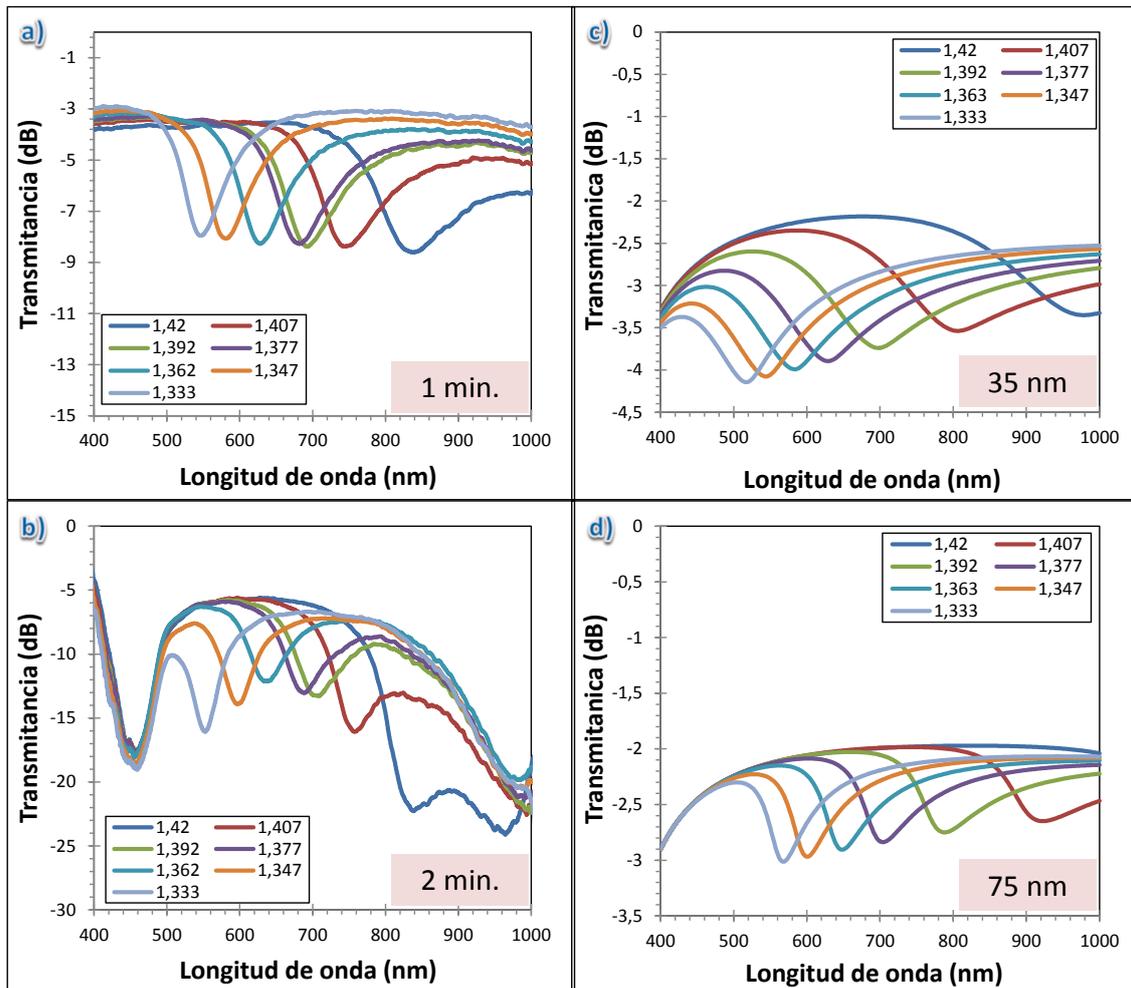


Figura 5.29. Espectros de transmisión experimentales a) y b) y teóricos c) y d) obtenidos al sumergir la parte sensible de la fibra en disoluciones a diferentes índices de refracción para deposiciones por ciclos de: 1 minuto y 2 minutos.

Los resultados obtenidos en las simulaciones que se representan en la Figura 5.29c,d revelaron que la resonancia generada en ambos dispositivos era un plasmon (SPR) y que existía un LMR a longitudes de onda inferiores a las analizadas con los espectrómetros utilizados. Por lo que se puede afirmar que para el caso de la Figura 5.29b el segundo pico de resonancia es debido a la no homogeneidad del recubrimiento o a que el espectrómetro utilizado solo presenta resultados fiables en el rango espectral 450-950 nm.

Destacar que como ocurriera en casos anteriores que el fenómeno de cambio de color de la luz a la salida de la fibra se volvió a repetir. Este fenómeno se observó al realizar el análisis espectral de los dispositivos fabricados cuando el recubrimiento

estaba en contacto con el aire ($n=1$) y se hacía pasar luz a través de la fibra obteniéndose los colores blanco y anaranjado para los dispositivos de 1 y 2 minutos respectivamente.

Si se representa la longitud de onda de resonancia en función del índice de refracción externo para cada uno de los espesores según aparece en la Figura 5.30 se puede observar la diferencia de sensibilidad entre los diferentes dispositivos. Dicho de otra forma, se puede controlar la sensibilidad de los dispositivos ajustando el tiempo de deposición (el espesor) del recubrimiento de Ag.

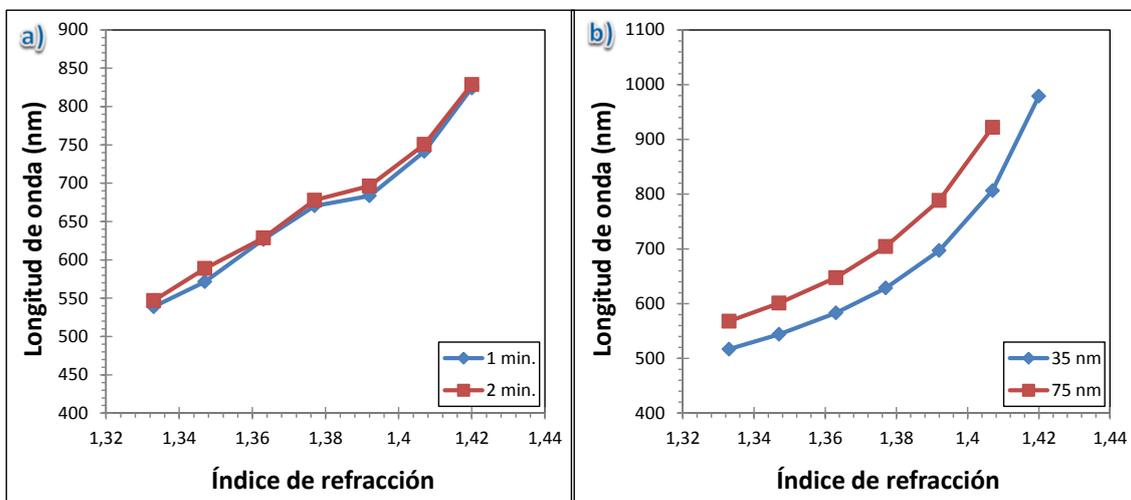


Figura 5.30. Longitud de onda de resonancia en función del índice de refracción del medio externo para deposiciones de 1 y 2 minutos obtenidas: a) experimentalmente y b) teóricamente

Así para un minuto de deposición (35 nm aprox.) se obtendrá una sensibilidad media de 3280,23 nm/RIU para el caso experimental y 5310,34 nm/RIU para el caso teórico. En cuanto al dispositivo de 2 minutos de deposición (75 nm aprox.), tendrá una sensibilidad de 3240,68 nm/RIU para el caso experimental y 4783,78 nm/RIU para el caso teórico dentro del rango estudiado.

Como se muestra en la Figura 5.30 al aumentar el espesor del recubrimiento de plata se produce una disminución de la sensibilidad del SPR ante variaciones de índice de refracción externo, aunque para el caso de la deposición de 2 minutos los resultados no son muy fiables debido a la no homogeneidad del recubrimiento.

Se deja para futuros trabajos un estudio más en profundidad de estos dispositivos en el que se estudie la relación entre la sensibilidad y el espesor del recubrimiento.

CAPÍTULO 6.

CONCLUSIONES

En esta sección final se comentará a modo de resumen los principales resultados obtenidos en este proyecto relacionándolos entre ellos para dar una visión general del trabajo realizado.

La primera parte de este trabajo se centró en la aproximación a la fabricación de un sensor de campo magnético basado en recubrimientos de Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y Cobalto sobre fibra óptica. En el **Capítulo 4** se han descrito diversas técnicas de fabricación de estos dispositivos. Las principales conclusiones que se han obtenido de este estudio son:

- Se ha logrado depositar sobre fibra óptica micropartículas de Fe_3O_4 disueltas en agua ultrapura y en etanol comprobándose que el tamaño de las partículas era determinante en la deposición debido a la formación de conglomerados en el recubrimiento.
- La sustitución de las micropartículas de Fe_3O_4 por nanopartículas de Fe_2O_3 en disolución acuosa a pH 3,7 supuso una mejora sustancial en la fabricación de los dispositivos consiguiéndose construir estructuras más homogéneas sobre el núcleo de la fibra.
- Se comprobó que el análisis de los espectros en transmisión generados al someter la región sensible de los dispositivos a variaciones del índice de refracción del medio externo no daba lugar a la generación de SPRs ni de LMRs en el rango espectral 900-1700 nm.
- Un análisis de la influencia del pH de la disolución de Fe_2O_3 reveló que este era determinante en la fabricación de la estructura, obteniéndose los mejores resultados cuando el pH de la disolución era 2. El análisis de los espectros de transmisión fabricados a este pH reveló que no se generaban resonancias en el rango espectral estudiado.

- Se comprobó que los espectros de transmisión obtenidos con el dispositivo fabricado con un recubrimiento de nanopartículas de Fe_2O_3 a pH 2 no eran sensibles a campo magnético.
- Se depositaron nanopartículas de Fe_2O_3 sobre recubrimientos de ITO que presentaban resonancias en el rango 900-1700 nm comprobándose como se desplazaba la resonancia durante el proceso de fabricación.
- Se observó que no se producía ninguna variación en las resonancias de los dispositivos fabricados con nanopartículas de Fe_2O_3 sobre recubrimientos de ITO al someterlos a campo magnético.
- La fabricación del recubrimiento de ITO, a diferencia de los resultados obtenidos en otros trabajos, mostró un segundo pico de resonancia que a medida que se iba aumentando el índice de refracción se iba incorporando al producido a mayores longitudes de onda con sensibilidades de 3219,32 nm/RIU para la resonancia TE y 2243,63 nm/RIU para la TM, pareciéndose estos resultados a los obtenidos para la fabricación del óxido de indio en [23,57]. Este resultado se atribuyó a que el proceso de construcción del ITO y del In_2O_3 se realiza de una forma muy artesanal y son procesos muy parecidos salvo leves diferencias.
- Se comprobó que al someter las nanopartículas de Fe_2O_3 sin depositar a campos magnéticos de hasta 500 Oersted las partículas no tenían carácter magnético. La aplicación de un tratamiento térmico a las partículas con el fin de modificar su estructura cristalina y que adquirieran carácter magnético supuso una ligera magnetización de las mismas. El análisis de la sensibilidad a campo magnético de la deposición de las partículas tratadas térmicamente sobre ITO no mostró variaciones ni en absorción ni en longitud de onda de los espectros obtenidos.
- El análisis de la sensibilidad a campo magnético del dispositivo fabricado con nanopartículas de cobalto diluidas en agua ultrapura a pH 8,6 y estabilizadas con DBS sobre ITO no produjo ninguna variación ni en absorción ni en longitud de onda de los espectros. Se comprobó que la

utilización de fibra hueca como sustrato, a la que se le introdujeron dichas nanopartículas, no suponía una mejora sobre los dispositivos fabricados anteriormente.

Como conclusión final del **Capítulo 4** se puede afirmar que se han depositado diferentes recubrimientos formados por partículas de hierro y cobalto sobre fibra óptica y fibra recubierta de ITO dejando abierto el estudio de nuevos materiales para la fabricación de un sensor de campo magnético de fibra óptica.

En el **Capítulo 5** se ha realizado un análisis exhaustivo de un proceso novedoso en la fabricación de refractómetros de fibra óptica basados en LMRs con recubrimientos de ITO depositados por sputtering tras someterlos a distintos tratamientos térmicos. Las principales conclusiones que se han obtenido de este estudio son:

- Se ha comprobado que la posición de las fibras dentro de la campana de sputtering es muy importante a la hora de reproducir los dispositivos en las mismas condiciones ya que la variación de la posición de este sobre el plato porta-muestras influye de manera determinante en el espesor del recubrimiento obteniéndose los mejores resultados cuando el dispositivo es situado en el eje central del plato.
- Se ha observado que un postratamiento térmico afectaba de una forma crítica a la conductividad del recubrimiento de las fibras. Así para espesores estimados de 255 nm sin tratamiento térmico y de 360 nm con tratamiento térmico, el análisis espectral de estos dispositivos mostró que se generaban 2 picos de resonancia en el espectro visible debidas a los modos TE y TM cuando se sometía a 250° C en horno de vacío, sin embargo las resonancias se generaban en el infrarrojo cercano cuando no se había sometido a tratamiento térmico.
- Se ha comprobado que cuando el tratamiento térmico es horno de mufla 2 horas a 500° C se genera una LMR, pero esta no experimenta desplazamiento en longitud de onda, sólo un ensanchamiento espectral al ir aumentando el índice de refracción del medio externo. Sin embargo,

cuando el postratamiento es horno de vacío con vacío permanente 2 horas a 250° C, a diferencia de los refractómetros fabricados cuando el vacío no era permanente, aparece un solo pico de resonancia en el espectro visible correspondiente a la contribución de ambos modos pasándose a generar en el infrarrojo para un espesor estimado de 250 nm o 5 ciclos de deposición. Las sensibilidades obtenidas para deposiciones 1, 2 y 5 ciclos fueron de 2571,35, 2561,49 y 6291,86 nm/RIU, no pudiéndose estimar para 3 y 4 ciclos. Destacar que no se consiguió establecer una relación exacta entre el espesor y la sensibilidad del recubrimiento.

- Los mejores resultados se obtuvieron cuando el postratamiento térmico era 2 horas a 250° C en atmósfera de Nitrógeno generándose dos picos de resonancia para 1 y 2 ciclos de deposición o espesores estimados de 55 y 120 nm respectivamente, correspondientes a la contribución de los modos TE y TM, y con sensibilidades de 1221,7 nm/RIU y 642,87 nm/RIU para el modo TE y 2299,77 y 834,77 nm/RIU para el modo TM. Generándose un solo pico de resonancia debido a la contribución de ambos para el caso de 3 ciclos de deposición o espesor estimado de 210 nm con una sensibilidad de 523,21 nm/RIU. Sin embargo, el resultado de las simulaciones para estos espesores mostró un solo pico de resonancia debido a ambos modos presentando unas sensibilidades de 1258,62 nm/RIU, 844,82 nm/RIU y 431,03 nm/RIU para 1, 2 y 3 ciclos de deposición. La comparación de estos resultados con los obtenidos experimentalmente reveló que al ir aumentando los ciclos de deposición (espesor de ITO) la sensibilidad de los dispositivos disminuía conforme se aumentaba el espesor del recubrimiento, pudiéndose así controlar la sensibilidad de los dispositivos sin más que ajustar los ciclos de deposición (el espesor) del recubrimiento de ITO.
- Como conclusión final de este estudio se puede afirmar que al igual que ocurriera en la fabricación de estos dispositivos por *dip-coating* al aumentar el espesor se produce una disminución de la sensibilidad de la LMR ante variaciones del índice de refracción externo cuando el

postratamiento térmico se realiza en atmósfera de nitrógeno. La diferencia principal con los dispositivos fabricados por esta técnica con respecto a los fabricados por otras técnicas es que la LMR se genera en el visible y la abrupta pendiente que presentan las resonancias permite observar un cambio de color en la luz a la salida de la fibra óptica. Esto, mediante una selección adecuada de las características del recubrimiento puede permitir sintonizar las resonancias del dispositivo para que trabaje en el rango espectral seleccionado. Además la utilización de esta técnica permite una gran rapidez en la fabricación de refractómetros algo que resultaba muy costoso cuando la técnica utilizada era *dip-coating*.

- Otro punto importante a tener en cuenta es que se ha hecho una primera aproximación a la fabricación de refractómetros por la técnica de sputtering lográndose fabricar refractómetros con otros recubrimientos metálicos como titanio, tungsteno, oro y plata generándose resonancias en el espectro visible y produciéndose el efecto de cambio de color de la luz a la salida de la fibra para todos ellos, siendo LMR para los tres primeros y SPR para la plata que es para la que se ha obtenido mejores resultados.

CAPÍTULO 7.

LÍNEAS FUTURAS

A la vista del trabajo realizado durante el desarrollo de este proyecto surgen diversas líneas posibles como continuación a las investigaciones realizadas. Algunas de ellas son:

- Sería interesante realizar un estudio de la utilización de ferrofluidos basados en partículas de magnetita en disolución acuosa y ferrofluidos basados en nanopartículas de cobalto en disolvente orgánico procedentes de Alemania, que llegaron una vez fue concluido este trabajo, en la fabricación de un sensor de fibra óptica para campo magnético. Así mismo, también se podría analizar el uso de recubrimientos metálicos distintos al ITO sobre los que construir estructuras magnéticas basadas en ferrofluidos.
- Otra línea de investigación que queda abierta es la utilización de nanopartículas de CuO y de Cr₂O₃ en la fabricación de sensores de fibra óptica basados en resonancias electromagnéticas así como la utilización de Pedot/PSS: que es un material electrocrómico que permitiría sintonizar la longitud de onda de resonancia mediante tensión.
- Respecto a la utilización de fibra óptica para la fabricación de sensores de campo magnético sería necesaria una mejora de la técnica de fabricación, debido a que se trata de un proceso muy artesanal y delicado, así como el estudio de posibles variaciones del medio externo como por ejemplo hacer pasar el núcleo de la fibra de 200 μm a través de un depósito que contenga un fluido magnético y someterlo a distintos campos magnéticos.

- Realizar un estudio más completo del proceso de fabricación por sputtering de recubrimientos de ITO en el que se mejore la relación existente entre los ciclos de deposición (el espesor del recubrimiento), la homogeneidad y la sensibilidad de los dispositivos, así como la determinación de la posición exacta o la calibración del sputtering para la fabricación de los recubrimientos deseados.
- Completar el estudio de la fabricación de los dispositivos basados en recubrimientos metálicos de titanio, tungsteno, oro y plata viendo cómo afecta a su estructura cristalina diferentes tratamientos térmicos y a partir de que espesor las resonancias dejan de generarse en el espectro visible.
- Realizar una comparación entre los modelos teóricos y experimentales para los diferentes recubrimientos de una forma más completa.
- Analizar la deposición de recubrimientos metálicos como el oro y la plata sobre ITO así como la deposición de nanopartículas magnéticas sobre ITO fabricado por la técnica de sputtering.
- Estudiar la fabricación de recubrimientos sobre fibra óptica mediante sputtering utilizando nuevos materiales como el Paladio o el Cromo.
- Estudio del funcionamiento de los dispositivos fabricados en este proyecto como sensores de humedad, pH, temperatura, gases y compuestos orgánicos volátiles (VOCs).
- Estudio del funcionamiento de los dispositivos fabricados en este proyecto para su utilización como sensores mediante la fabricación de una capa externa sensible a la sustancia o agente a medir o cuantificar.

CAPÍTULO 8.

REFERENCIAS

- [1] J. B. Regis “Optical Switching and Networking Handbook”. New York: McGraw-Hill. p. 10.
- [2] S. W. James, R. P. Tatam “Fibre optic sensors with nano-structured coatings” J. Opt. A: Pure Appl. Opt, vol. 8 pp. 430-444 (2006).
- [3] B.Lee “Review of the present status of optical fiber sensors” Optical fiber thecnology, vol. 9 pp.57-79, (2003).
- [4] R.B. Thompson, H.H. Zeng, D. Ohnemus, B. McCranor, M. Cramer, J. Moffett, “Instrumentation for fluorescence-based fiber optic biosensors” Methods in Enzymolgy, vol.450, pp. 311-337, (2008).
- [5] J.R. Epstein, D.R. Walt “Fluorescence-based fibre optic arrays: a universal platform for sensing” Chem. Soc. Rev. vol.32, pp. 203-214 (2003).
- [6] Z. Wu, J. Walish, A. Nolte, L. Zhai, R. E. Cohen, M. F. Rubner, “Deformable Antireflection Coatings from Polymer and Nanoparticle Multilayers”, Advanced Materials Volume 18, Issue 20, pages 2699–2702, (2006).
- [7] A. J. Chung and M. F. Rubner “Methods of Loading and Releasing Low Molecular Weight Cationic Molecules in Weak Polyelectrolyte Multilayer Films” Langmuir, vol.18 (4), pp 1176–1183 (2002).
- [8] S. S. Shiratori and M. F. Rubner “pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes”, Macromolecules, vol. 33 (11), pp 4213–4219 (2000).
- [9] M. Gao, C. Lesser, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, and H. Weller “Electroluminescence of different colors from polycation/CdTe nanocrystal self-assembled films” J. Appl. Phys. 87, pp.2297 (2000).

- [10] C. R. Zamarreño, J. Bravo, J. Goicoechea, I. R. Matias, F. J. Arregui “Response time enhancement of pH sensing films by means of hydrophilic nanostructured coatings” *Sensors and Actuators B: Chemical* Volume: 128, Issue: 1, pp. 138-144, (2007).
- [11] J. Goicoechea, F. J. Arregui, J. M. Corres, and I. R. Matias “Study and Optimization of Self-Assembled Polymeric Multilayer Structures with Neutral Red for pH Sensing Applications” *Journal of Sensors* Volume 2008 Article ID 142854, (2008),
- [12] J. Goicoechea, C. R. Zamarreño, I. R. Matias and F. J. Arregui “Minimizing the photobleaching of self-assembled multilayers for sensor applications” *Sensors and Actuators B: Chemical* vol.126, Issue 1, 20, pp. 41-47 (2007).
- [13] T. E. Batchman, G. M. McWright, “Mode coupling between dielectric and semiconductor planar waveguides” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 18, pp. 782-788, (1982).
- [14] M. Marciniak, J. Grzegorzewski, M. Szustakowski, “Analysis of lossy mode cutoff conditions in planar waveguides with semiconductor guiding layer” *IEEE Proceedings J.*, vol. 140, pp. 247-251 (1993).
- [15] F. Yang, J. R. Sambles, “Determination of the optical permittivity and thickness of absorbing films using long range modes” *J. Mod. Opt.* vol. 44, pp. 1155-1163, (1997).
- [16] D. Razansky, P. D. Einziger, D. R. Adam, “Broadband absorption spectroscopy via excitation of lossy resonance modes in thin films” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, pp. 018101, (2005).
- [17] I. del Villar, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. R. Matias, F. J. Arregui, “Lossy mode resonance generation with indium tin oxide coated optical fibers for sensing applications,” *J. Lightw. Technol.*, vol. 28(1), pp. 111–117, Jan. 1 (2010).
- [18] D. Grigoriev, D. Gorin, G. B. Sukhorukov, A. Yashchenok, E. Maltseva, and H. Möhwald, “Polyelectrolyte/magnetite Nanoparticle Multilayers: Preparation and Structure Characterization” *Langmuir* 23, pp. 12388-12396 (2007).

- [19] D. Schmidt, T. Hofmann, C. M. Herzinger, E. Schubert and M. Schubert “Magneto-optical properties of cobalt slanted columnar thin films” *Applied Physics Letters* 96, 091906 (2010).
- [20] K. Yamaguchi, K. T. Fujii, S. Kuranouchi, A. Kaneko, “Fabrication of transparent iron-oxide films by means of sol-gel synthesis” *Journal of Applied Physics*, Volume: 64 Issue:10, On page: 5452 (1988).
- [21] C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. Del Villar, F. J. Arregui, and I. R. Matias, “ITO coated optical fiber refractometers based on resonances in the infrared region” *IEEE Sensors Journal* vol. 10(2), pp. 365-366 (2010).
- [22] M. Hernaez, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, F. J. Arregui, and I. R. Matias, “TiO₂ Optical fiber refractometers based on lossy mode resonances supported by TiO₂ coatings” *App. Opt.*, vol. 49(20), pp. 3980-3985 (2010).
- [23] C. R. Zamarreño, P. Sanchez, M. Hernaez, I. Del Villar, C. Fernandez-Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matias, “Dual-Peak Resonance-Based Optical Fiber Refractometers” *Phot. Tech. Lett.*, vol. 22(24), pp. 1778-1780 (2010).
- [24] Ramón Pallas, “Sensores y acondicionadores de señal” Editorial: Marcombo, S.A. 4^a Edición (2005).
- [25] M. Corke, F. Gillham, A. Hu, D. W. Stowe, L. W. Sawyer, “Fiber optic pressure sensors employing reflective diaphragm techniques” *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, pp. 164-171, (1989).
- [26] G. F. Arenas “Desarrollo de sensores de fibra óptica: aplicación de un interferómetro Fizeau al estudio de polímeros” Tesis doctoral (2009).
- [27] G. P. Agrawal, Wiley-Interscience, “Fiber-Optic Communications Systems” (2002).
- [28] C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. D. Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “Tunable humidity sensor based on ITO coated optical fiber” *Sens. Actuators B*, vol. 146, pp. 414–417 (2010).
- [29] M. Hernaez, C. R. Zamarreño, C. Fernandez-Valdivielso, I. del Villar, F. J. Arregui, and I. R. Matias “Agarose optical fibre humidity sensor based on electromagnetic resonance in the infra-red región” *Phys. Status Solidi C*, 1–3 (2010).

- [30] J. Goicoechea, C. R. Zamarreño, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “Utilization of white light interferometry in pH sensing applications by mean of the fabrication of nanostructures cavities” *Sens. Actuators B*, vol. 138, no. 2, pp. 613–618 (2009).
- [31] S. H. Brewer, S. Franzen, “Indium Tin Oxide plasma frequencydependence on sheet resistance and surface adlayers determined by reflectance, FTIR spectroscopy” *Journal Phys. Chem. B*, vol. 106, pp 12986-12992 (2002).
- [32] Y. Xu et al., “Surface plasmon polaritons mediated by ITO at near infrared wavelength”, *Quantum Electronics and Laser Science Conference, Optical Society of America Technical Digest* (2008).
- [33] P. F. Robusto, R. Braunstein, “Optical measurements of the surface plasmon of indium tin oxide”, *Physica Status Solidi a*, vol. 119, pp. 155-168 (1990).
- [34] R. Slavik, J. Homola, R. Brynda, “A miniature fiber optic surface plasmon resonance sensor for fast detection of staphylococcal enterotoxin B” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 17, pp. 591-595 (2002).
- [35] J. Homola, “Surface Plasmon Resonance Based Sensors” (Springer, Berlin 2006).
- [36] R. C. Jorgenson, S. S. Yee, “A fiber-optic chemical sensor based on surface Plasmon resonance” *Sensors and Actuators B*, vol. 12, pp. 213-220 (1993).
- [37] C. R. Zamarreño "Contribución al desarrollo de sensores de fibra óptica basados en recubrimientos micro y nanoestructurados". Tesis Doctoral (2009).
- [38] R. F. Carson, T. E. Batchman, “Multimode phenomena in semiconductor-clad dielectric optical waveguide structures” *Applied Optics*, vol. 29, pp. 2769-2780, (1990).
- [39] Y. Xu, N. B. Jones, J. C. Fothergill, C. D. Hanning, “Analytical estimates of the characteristics of surface Plasmon resonance fibre-optic sensors” *Journal of Modern Optics*, vol. 47, pp. 1099-1110 (2000).
- [40] A. K. Sharma, B. D. Gupta, “On the sensitivity and signal to noise ratio of a step-index fiber optic surface plasmon resonance sensor with bimetallic layers” *Opt. Comm.*, vol. 245, pp. 159-169 (2005).

- [41] Y. Xu, A. Cottenden, N. B. Jones, “An approximate theoretical model of surface plasmon resonance optical waveguide and fibre-optic sensors” *Opt. Quantum Elec.*, vol. 37, pp. 1129-1140 (2005).
- [42] H. Suzuki, M. Sugimoto, Y. Matsui, J. Kondoh, “Effects of gold film thickness on spectrum profile and sensitivity of a multimode-optical-fiber SPR sensor” *Sensors and Actuators B*, vol. 132, pp. 26-33 (2008).
- [43] B. D. Gupta, C. D. Singh, “Influence of skew rays on the sensitivity of signal-to-noise ratio of a fiberoptic surface-plasmon-resonance sensor,” *Applied Optics*, vol. 46, pp. 4563-4569 (2007).
- [44] B. Culshaw, A. Kersey, “Fiber-optic sensing: A historical perspective” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 26, pp. 1064-1078, 2008.
- [45] O. S. Wolfbeis, “Fiber-optic chemical sensors and biosensors” *Anal. Chem.* vol. 76, pp. 3269-3284 (2004).
- [46] A. Snyder, J.D. Love, “*Optical Waveguide Theory*”, P. 704 (Chapman & Hall, London, 1983)
- [47] I. Del Villar, I. R. Matias, F. J. Arregui and P. Lalanne *Opt.Express* 13 56–69 (2005)
- [48] Y. Yang, et al. “Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films” *Thin Solid Films*, vol. 510, pp. 95-101, (2006).
- [49] J.. Capmany, F.J. Fraile, J. Mart “*Fundamentos de Comunicaciones Ópticas*”, 2ª edición, Síntesis - Ingeniería, (2000)
- [50] I. Hamberg, A. Hjortsberg, C. G. Granqvist, “High quality transparent heat reflectors of reactively evaporated indium tin oxide” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, pp. 362-364, (1982).
- [51] S. Laux, et al., “Room-temperature deposition of indium tin oxide thin films with plasma ion assisted evaporation” *Thin Solid Films*, vol. 335, pp. 1-5, (1998).
- [52] S. H. Brewer, S. Franzen, “Optical properties of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide surfaces: correlation of reflectivity, skin depth, and plasmon frequency with conductivity,” *J. Alloys and Compounds*, vol. 338, pp. 73-79, (2002).

- [53] I. del Villar, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. R. Matias, F. J. Arregui “Generation of Lossy Mode Resonances With Absorbing Thin-Films” *J. of lightwave technology*, vol. 28, no. 23,(2010).
- [54] D. Masahikoand, A. Masumura, “Measurement of the refractive index of distilled water from the near infrared to the ultraviolet tregion” *App.Opt.*, vol. 46, pp. 3811–3820, (2007).
- [55] C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, I. Del Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matías and F. J. Arregui, “Study of LMR-based Indium Oxide Coated Optical Fiber Refractometers” *IEEE Sensors Journal*.
- [56] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, Carlos F. Valdivielso, Francisco J. Arregui and Ignacio R. Matias, ” Design rules for generation of single peak or dual peak resonances with thin-film coated multimode optical fiber”, *Optics Letters*.
- [57] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Sanchez, M. Hernaez, C. F. Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matias “Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers” *J. Opt.* 12 095503 (7pp), (2010).
- [58] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, F. J. Arregui, and I. R. Matias, “Multiple-peak resonances with indium tin oxide coated optical fibers,” *J.Lightw.Technol.*, vol.28, no.1, pp.111–117, (.2010).
- [59] Mhowald, H. *Colloids Surf. A* 2000, 171, 25.
- [60] Khomutov, G. B. *AdV. Colloid Interface Sci.* 2004, 111, 79.
- [61] Decher, G.; Hong, J.-D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* 1992, 210, 831.
- [62] Decher, G.; Schmitt, J. *Prog. Polym. Sci.* 1992, 89, 160.
- [63] Decher, G. *Science* 1997, 277, 1232.
- [64] Lee, C.-W.; Park, H.-S.; Gong, M.-S. *Sens. Actuators B* 2005, 109, 256.
- [65] Sato, K.; Suzuli, I.; Anzai, J. *Langmuir* 2003, 19, 7406.
- [66] Lvov, Y.; Essler, F.; Decher, G. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 13773.
- [67] Ruths, J.; Essler, F.; Decher, G.; Riegler, H. *Langmuir* 2000, 16, 8871.
- [68] (Kommireddy, D. S.; Patel, A. A.; Shutava, T. G.; Mills, D. K.; Lvov, Y.
- [69] M. J. *Nanosci. Nanotechnol.* 2005, 5, 1081.

- [70] Houssam, W.; Schlenoff, J. B. *Macromolecules* 2005, 38, 8473.
- [71] Yang, Y., Yang, X, Liu, Y., Liu, Z., Yang, H.; Shen, G.; Yu, R. J. *Photochem. Photobiol. A* 2005, 171, 137.
- [72] Kolasinska, M.; Warszynski, P. *Bioelectrochemistry* 2005, 66, 65.
- [73] Kim, J. H.; Kim, S. H.; Shiratori, S. *Sens. Actuators B* 2004, 10, 241.
- [74] Tianhong, C.; Hua, F.; Lvov, Y. *Sens. Actuators A* 2004, 114, 501.
- [75] J. Choi, M. F. Rubner, "Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly", *Macromolecules* 38 (1), pp 116–124 (2005).
- [76] M. Smietana, W. J. Bock, J. Chen and P. Mikulic, "Highly sensitive pressure sensor based on long-period gratings written in a boron co-doped optical fiber" *Measurement Science and Technology* Volume 21 Number 9 (2010).
- [77] W. Flack, D. S. Soong, A. Bell, D. W. Hess, "A mathematical model for spin coating of polymer resists" *Journal of Applied Physics* Vol. 56 Issue: 4 pp.1199-1206
- [78] D. M. Mattox, "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control" Noyes Publications, pp.410-423, (1998).
- [79] W. Gamboa, O. Castillo y V. Mantilla, "Producción de nanofibras y nanomoléculas mediante Electrospinning" Congreso de Bioingeniería de la Habana (2007).
- [80] B. Nagaraju, R. K. Varshney, B. P. Pal, A. Singh, G. Monnom and B. Dussardier, "Design and realization of a side-polished single-mode fiber optic high-sensitive temperature sensor", *Proc. SPIE* 7138, 71381H (2008).
- [81] G. Decher, J.D Hong, J. Schmitt "Thin Solid Films" 210: 831-835 (1992).
- [82] Y, Lvov, G. Decher, H. Mohwald *Langmuir* 9: 481-486 (1993).
- [83] L. E. Scriven, "Physics and applications of dip coating and spin coating". *Better ceramics through chemistry III*. pp. 717–729, (1988).
- [84] A. Lukowiak and W. Streck, "Sensing abilities of materials prepared by sol–gel technology" *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Vol. 50, N. 2, 201-215.

- [85] C.J. Brinkera, G.C. Fryea, A.J. Hurda and C.S. Ashley “Fundamentals of sol-gel dip coating” *Thin Solid Films* Vol. 201, Issue 1, pp.97-108 (1991)
- [86] Hench, L. L., J. K. West (1990). "The Sol-Gel Process". *Chem. Reviews* 90: 33.
- [87] M. Gao, J. Sun, E. Dulkeith, N. Gaponik, U. Lemmer, and J. Feldmann “Lateral Patterning of CdTe Nanocrystal Films by the Electric Field Directed Layer-by-Layer Assembly Method” *Langmuir*, 18, 4098-4102, (2002).
- [88] P. C. A. Jerónimo, A. N. Araújo, and M. Conceição B.S.M. Montenegro “Optical sensors and biosensors based on sol-gel films “*Talanta* Vol. 72, Issue 1, pp. 13-27 (2007).
- [89] A. Dikovskaa, G. B. Atanasovab, N. N. Nedyalkova, P. K. Stefanovb, P. A. Atanasova, E. I. Karakolevac and A.Ts. “Optical sensing of ammonia using ZnO nanostructure grown on a side-polished optical-fiber” *Sensors and Actuators B:Chemical* Vol. 146, Issue 1, 8 pp. 331-336 (2010).
- [90] A. Diez, M. V. Andres, and J. L. Cruz “Hybrid surface plasma modes in circular metal-coated tapered fibers” *J. Opt. Soc. Am. A*/Vol. 16, No. 12 (1999).
- [91] A. G. Dirks, T. Tien and J. M. Towner , *J. Appl. Phys.* 59 2010 (1986).
- [92] L. Huges, Lucariello and P. Blum “Proc. 20th Tech. Conf. Soc. of Vacuum Coaters” p. 15 (1977).
- [93] M. Naoe, Y. Hoshi and S. Yamanaka *IEEE Trans. Magn.* MAG-16 664 (1980).
- [94] J. E. Greene, S. A. Barnett, J. E. Sundgren and A. Rockett “Ion Beam Assisted Film Growth” ed T Itoh Elsevier p. 101 (1989).
- [95] M. Watson, K. C. Abbott, C. M. Yuan, “Damned if you do, damned if you don't: potassium binding resins in hyperkalemia”, *Clinical journal of the American Society of Nephrology*: 5 (10): 1723–6, (2010)..
- [96] <http://en.wikipedia.org/>
- [97] P. Enghag, “Cobalt” *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications.* p. 667, (2004).
- [98] V. S. R Murthy, “Magnetic Properties of Materials”. *Structure And Properties Of Engineering Materials.* p. 381, (2003).
- [99] S. Celozzi, R. Araneo, G. Lovat, “Electromagnetic Shielding”, pp. 27, (2008).
- [100] www.wikipedia.com

- [101] M. Fowler "Historical Beginnings of Theories of Electricity and Magnetism" (1997).
- [102] R. K. Wangsness. "Campos electromagnéticos". Limusa. 1999.
- [103] J. R. Reitz, F. J. Milfordy R. W. Christy "Fundamentos de la Teoría Electromagnética". Addison-Wesley Iberoamericana, (1996).
- [104] S. A. Kingsley, "Fibreoptic systems for passive or semipassive fibre-optic sensors" Journals Electronics Letters Vol. 14 Issue: 14 pp. 419 – 422 (2007).
- [105] Frederick T. Calkins, Alison B. Flatau, Marcelo J. Dapino, "Overview of Magnetostrictive Sensor Technology", Journal of Intelligent Material Systems and Structures, vol. 18, pp.1057-1066, (2007).
- [106] J. H. Wandass, J. S. Murdaya and J. Richard, "Colton Magnetic field sensing with magnetostrictive materials using a tunneling tip detector", Sensors and Actuators Vol. 19, Issue 3, 1, pp. 211-225 (1989).
- [107] F. Bucholtz, D. M. Dagenais, K. P. Koo, S. T. Vohra "Recent developments in fiber optic magnetostrictive sensors" Fiber Optic and Laser Sensors VIII, Ramon P. DePaula; Eric Udd, Editors, pp.226-235
- [108] F. Hya, T. Cui, Y. M. Lvov "Ultrathin Cantilevers Based on Polymer-Ceramic Nanocomposite assemblies through LBL Adsorption" Nanoletters Vol.4 N^o, 5 823-825.
- [109] N. J. Tanga, W. Zhonga, H. Y. Jianga, X. L. Wua, W. Liua and Y. W. Du "Nanostructured magnetite (Fe₃O₄) thin films prepared by sol-gel method" Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol. 282, pp. 92-95 (2004).
- [110] P. R. Cooper, "Refractive index measurements of liquids used in conjunction with optical fiber," Applied Optics, vol. 22, pp. 3070-3072, (1983).
- [111] R. Ota, S. Seki, M. Ogawa, T. Ishide, A. Shida, M. Ide and Y. Sawada, "Fabrication of indium-tin-oxide films by dip coating process using ethanol solution of chlorides and surfactants", Thin Solid Films (2002).
- [112] R. Ota et al., "Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride," Surf. Coat. Tech. 169, (2003) 521-524.
- [113] I. Zabalza "Sensores de fibra óptica basados en ITO" PFC (2008).

- [114] Detlef Müller-Schulte, nd Thomas Schmitz-Rode “Thermosensitive magnetic polymer particles as contactless controllable drug carriers” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 302, Issue 1, pp. 267-271 (2006).
- [115] <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/default.htm>
- [116] S. Compains “Sensor de fibra óptica para la medición de campo magnético basado en el efecto magnetoestrictivo del Terfenol D” PFC (2000).
- [117] B. Ung and Y. Sheng, “Interference of surface waves in a metallic nanoslit”, *Optics Express* (2007).
- [118] Rakic et al., “Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices”, *Applied Optics* (1998).

CAPÍTULO 9.

PRESUPUESTO

En este capítulo se calculará una estimación del presupuesto que requeriría este Proyecto Fin de Carrera en el caso de formar parte de un proyecto de investigación realizado en una empresa. Para ello, se considerará tanto el coste total de los materiales empleados como el coste del personal encargado de llevarlo a cabo.

9.1. COSTE DE PERSONAL

En el coste de personal se incluyen tanto los salarios de las personas encargadas de llevar a cabo la investigación como las cargas sociales que estos salarios conllevan.

9.1.1. SALARIO BASE

Se consideran los sueldos de un futuro ingeniero y un responsable que dedica un 20% de su trabajo en tareas de asesoramiento y revisión. Los sueldos base de las personas implicadas son:

	Meses	Sueldo/mes (€)	Total (€)
Ingeniero de Telecomunicación	10	1500	15000
Responsable asesor	10	600	6000
TOTAL			21000

9.1.2. CARGAS SOCIALES

Se consideran las siguientes cargas sociales:

Concepto	Porcentaje
Abono días festivos	10%
Indemnización despido	3%
Seguros de accidente	5%

Subsidio familiar	3%
Subsidio vejez	5%
Días de enfermedad	2%
Plus de cargas familiares	3%
Gratificación extraordinaria	10%
Otros conceptos	8%
TOTAL	49%

9.1.3. SALARIOS EFECTIVOS

Las cargas sociales arriba descritas deben añadirse al salario mensual que el ingeniero y el asesor del proyecto perciben.

	Salario base (€)	Cargas sociales (€)	Salario total (€)
Ingeniero de telecomunicación	15000	7350	22350
Responsable asesor	6000	2940	8940
TOTAL			31290

9.2. COSTE DE MATERIALES

Como coste de material se considerará el alquiler o compra de equipos de laboratorio, el material fungible y la edición del proyecto.

9.2.1. SUSTANCIAS QUÍMICAS

	Cantidad	Precio unitario (€)	Importe (€)
Partículas de Fe₃O₄ (500 g)	1	183.00	183.00
Partículas de Fe₂O₃ (100 g)	1	107.00	107.00
Partículas de Cobalto (500 mg)	1	80.60	80.60
PAH (25g)	1	397.50	397.50
PSS (100g)	1	55.00	55.00
NaOH 0.1M (1l)	1	13.70	13.70
HCl 0.1M (1l)	1	12.53	12.53
NaCl (500g)	1	17.80	17.80
Etanol 96% (1l)	1	7.93	7.93
Tween-80 (1l)	1	50.10	50.10
SnO₂ (15 g)	1	49.00	49.00
In₂O₃ (25g)	1	114.00	114.00

Acetona (1l)	1	11.90	11.90
Glycerol (1l)	1	139.50	139.50
H ₂ SO ₄ 98% (1l)	1	24.60	24.60
H ₂ O ₂ (1l)	1	12.56	12.56
Argón	1	190.00	190.00
Nitrógeno	1	150.00	150.00
Cristal FTM (pack 10 unidades)	1	205.98	205.98
Target ITO TK8907	1	705.58	705.58
Target Ti TK8879	1	477.97	477.97
Target W TK8867	1	398.31	398.31
Target Au TK8889	1	967.33	967.33
Target Ag SC502-314E	1	182.08	182.08
TOTAL			4553.97

9.2.2. MATERIAL DE LABORATORIO

	Cantidad	Precio unitario (€)	Importe (€)
Jeringuillas de 5ml	20	0.54	10.80
Portaobjetos de 25x75mm	100	0.25	25.00
Vaso de precipitados (80ml)	10	1.20	12.00
Vaso de precipitados (150ml)	30	3.70	111.00
Vaso de precipitados (250ml)	30	3.80	114.00
Frascos con tapón de rosca (250ml)	10	4.80	48.00
Parafilm	1	58.00	58.00
Fibra bifurcada	3	120.20	360.60
Fibra óptica FT200EMT (200m)	1	146.25	146.25
Latiguillo de Fibra MMF	1	32.25	32.25
Cable de conexión	2	3.94	7.88
Conector FC/FC hembra-hembra	4	7.21	28.84
Conector SMA hembra-hembra	6	14.00	84.00
Varios	1	100.00	100.00
TOTAL			1138.62

9.2.3. INSTRUMENTACIÓN

En este apartado se ha considerado que el precio total de cada aparato se amortiza en 24 meses. Por lo tanto se ha estimado el precio del alquiler mensual como el precio total del dispositivo dividido por 24. De esta forma se ha calculado el precio que costaría el alquiler del mismo durante un tiempo determinado.

	Cantidad	Precio unitario (€)	Alquiler mensual (unidad)	Meses de alquiler	Importe (€)
Horno de mufla	1	950.00	39.58	10	395.80
Horno de vacío	1	1568.00	65.33	10	653.30
Robot + Controladora	1	5950.00	247.92	6	1487.52
Máquina de plasma	1	3000.00	125.00	6	750.00
Máquina de agua ultrapura	1	6000.00	250.00	10	2500.00
Empalmadora de fibra óptica Ericsson	1	3171.50	132.14	10	1321.40
Cortadora de fibra óptica	1	2500.00	104.16	10	1041.60
Medidores de pH	2	200.00	8.33	10	83.30
Ultrasonidos	1	4200.00	175.00	6	1050.00
Fuentes de luz	3	2800.00	116.66	10	1166.60
Fuente de I-V	1	4760.00	198.33	6	1189.98
PC	1	1300.00	54.17	10	541.70
Sputter	1	17628.30	734.51	4	2938.04
SEM (alquiler 20 horas)	1	300.00	-	-	6000.00
AFM (alquiler 2 horas)	1	200.00	-	-	200.00
Varios	1	200.00	-	-	200.00
TOTAL					21519.24

9.2.4. MATERIAL DE OFICINA

Durante el desarrollo del proyecto ha sido necesario cierto material de oficina constituido básicamente por discos magnéticos y ópticos, bibliografía, fotocopias, diverso material de oficina y edición de la memoria. El coste de todo ello se estima en 120 euros.

9.2.5. RESUMEN

Sustancias químicas	4553.97 €
Material de laboratorio	1138.62 €
Instrumentación	21519.24 €
Material de oficina	120.00 €
TOTAL MATERIALES	27331.83 €

9.3. RESUMEN

Los costes calculados en los apartados anteriores forman parte del Presupuesto de Ejecución Material, sobre el que se calculan gastos generales y beneficio industrial, y al cual se le aplica el I.V.A.

Coste de personal	31290.00 €
Coste de material	27331.83 €
PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL (PEM)	58621.83 €
Gastos generales (16% del PEM)	9379.49 €
Beneficio industrial (10% del PEM)	5862.18 €
PRESUPUESTO SIN I.V.A.	13295.43 €
I.V.A. (18%)	87158.93 €
COSTE TOTAL	87158.93 €

El coste total del proyecto asciende a la cantidad de **OCHENTA Y SIETE MIL CIENTO CINCUENTA Y OCHO (87158) EUROS Y NOVENTA Y TRES CÉNTIMOS.**

CAPÍTULO 10.

CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

10.1. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- S. López, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. Del Villar, I. R. Matias, F. J. Arregui, “Optical Fiber Refractometers with Response in the Visible Spectral Region by means of ITO Coatings” 7ª Reunión de Optoelectrónica Española 29 Junio – 1 Julio Santander (España).
- C. R. Zamarreño, S. Lopez, M. Hernaez, I. Del Villar, I. R. Matias, F. J. Arregui, “Optical Fiber Refractometers based on Indium Tin Oxide Coatings with Response in the Visible Spectral Region”, Proc. Eurosensors XXV, September 4-7, 2011, Athens (Greece).
- C. R. Zamarreño, S. Lopez, M. Hernaez, I. Del Villar, I. R. Matias, IEEE Senior Member, F. J. Arregui, Member IEEE, “Resonance-based Optical Fiber Refractometers” IEEE SENSORS 2011, Limerick (Ireland), 28-31 October 2011.
- S. López, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. Del Villar, I. R. Matias, F. J. Arregui, “Optical Fiber Refractometers based on Indium Tin Oxide Coatings” 5th International Conference on Sensing Technology Nov. 28th - Dec. 1st, 2011, Palmerston North (New Zealand).

10.2. PUBLICACIÓN EN REVISTAS

- S. López, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. Del Villar, I. R. Matias, F. J. Arregui, “Optical Fiber Refractometers with Response in the Visible Spectral Region by means of ITO Coatings” Revista de la sociedad Española de Óptica, N° especial de OPA (enviado).

ANEXO I.

FABRICACIÓN DEL DIPOSITIVO DE ROTACIÓN DE LA FIBRA

La fabricación de recubrimientos sobre fibra óptica es compleja, ya que no se trata de un sustrato plano y obtener deposiciones uniformes alrededor de ella es complicado. En trabajos previos estos problemas se solucionan puliendo la fibra creando un sustrato plano [89], o haciendo la deposición en tres pasos con giros de 120° [90]. En este trabajo se opta por fabricar un dispositivo de rotación de la fibra con el cual se consiguen deposiciones uniformes en un solo paso para la fabricación de nuevos refractómetros de fibra óptica basados en recubrimientos metálicos mediante la aplicación de la técnica de Sputtering.

Debido a que esta técnica de fabricación está diseñada para utilizarse sobre sustratos planos fue necesaria la fabricación de un mecanismo de rotación de pequeño tamaño que pudiese ser introducido en la campana de vacío del Sputter y permitiese girar la fibra durante todo el proceso de deposición (ver Figura AI.2). El dispositivo de rotación se basó en un motor DC alimentado por una pila de botón de 3 V y un interruptor. Para controlar la velocidad de rotación se conectó en serie entre el interruptor y el motor un potenciómetro que se utilizó como control de la velocidad de rotación.

Para impedir que depositara sobre el mecanismo un recubrimiento metálico que afectase a su funcionamiento se diseñó una caja de chapa de circuito impreso a la que se fijó el dispositivo. Además con el fin de que el giro de la fibra fuera lo más uniforme posible se adaptó al rotor del motor un sistema para la sujeción de la fibra consistente en una pinza que sujetara un extremo de la fibra y una varilla con un agujero situado a la altura de la pinza que sirviera como soporte para el otro extremo. El esquema utilizado

para fabricar la caja y el soporte de sujeción de la fibra se muestra en el esquema de la Figura AI.1

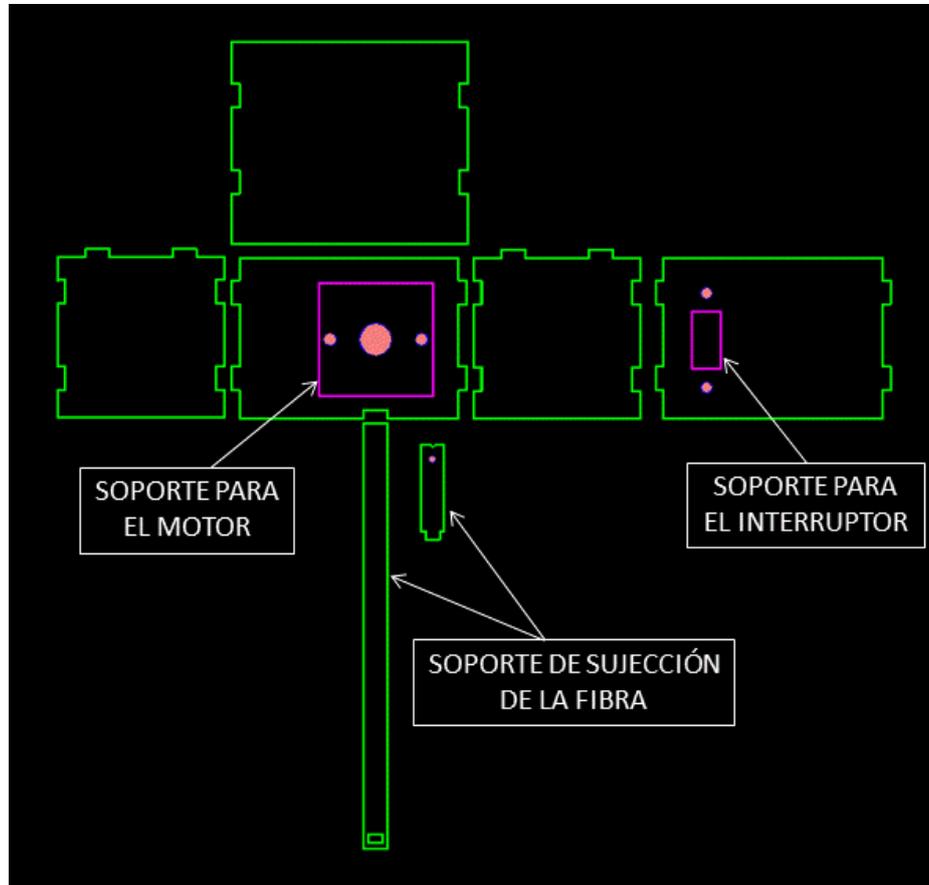


Figura AI.1. Esquema de la caja y del soporte de la fibra del dispositivo de rotación de la fibra.

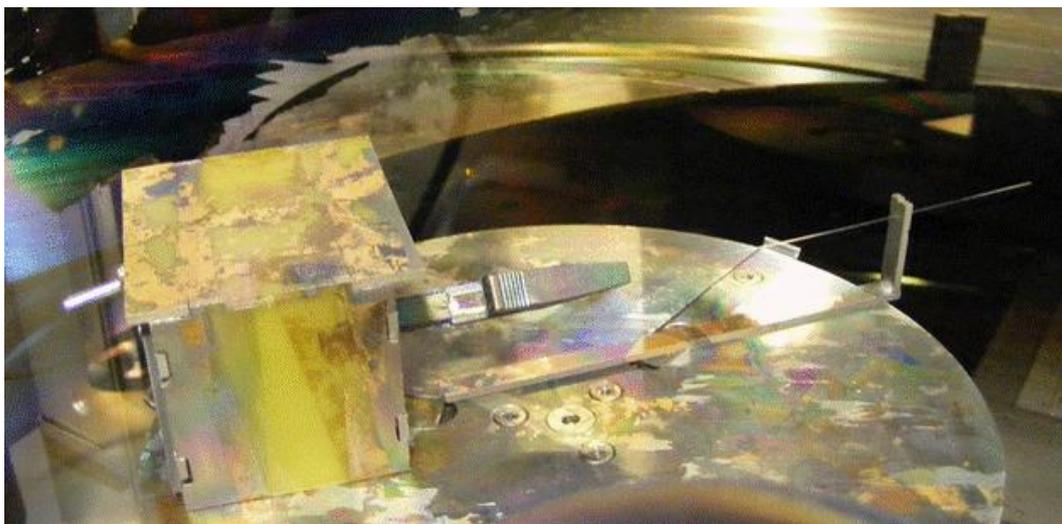


Figura AI.2. Dispositivo de rotación de la fibra

El esquema eléctrico del dispositivo se puede observar en la figura AI.3

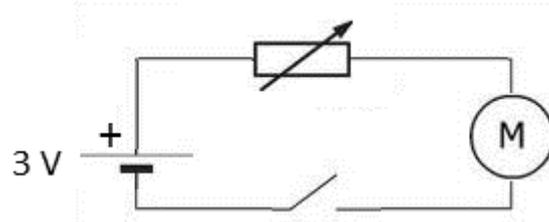


Figura AI.3. Esquema eléctrico del dispositivo de rotación de la fibra

ANEXO II.

ELECCIÓN, FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA PARA GENERAR CAMPO MAGNÉTICO

II.1. ELECCIÓN DEL DISPOSITIVO

Una configuración utilizada habitualmente para producir campos magnéticos intensos es una bobina helicoidal llamada solenoide. Para hallar el campo magnético a lo largo del eje del solenoide previamente hay que calcular el campo magnético en un hilo conductor y en una espira.

II.1.1. CAMPO MAGNÉTICO EN UN SOLENOIDE

Para calcular el campo producido por el solenoide en un punto P situado en el eje del solenoide se calcula sumando el campo producido por las N espiras del solenoide. Para ello se analiza el esquema de la Figura AII.1 donde se muestra un corte longitudinal de un solenoide de longitud L formado por N espiras iguales de radio a .

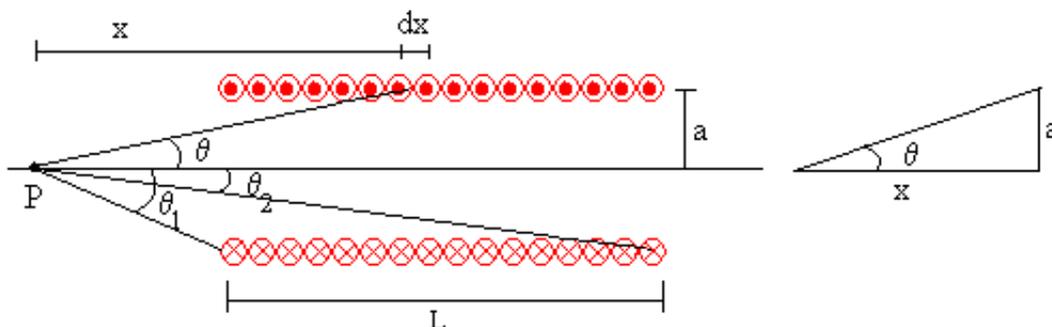


Figura AII.1. Geometría para el cálculo del campo magnético en un solenoide [115]

El campo magnético producido por una espira de radio a en un punto P de su eje a una distancia se puede expresar como [115]:

$$B = \frac{\mu_0 I a^2}{2(\sqrt{a^2 + x^2})^3} \quad (\text{II.1})$$

Todas las espiras del solenoide producen en P un campo que tiene la misma dirección y sentido, pero distinto módulo, dependiendo de su distancia x al punto P.

El número de espiras que hay en el intervalo comprendido entre x y $x+dx$ es $dn=N \cdot dx/L$.

Estas espiras producen en P un campo que es el producto del campo producido por una espira por el número dn de espiras:

$$dB = \frac{\mu_0 I a^2}{2(\sqrt{a^2 + x^2})^3} \frac{N}{L} dx \quad (\text{II.2})$$

Para integrar, se hace el cambio de variable $a=x \cdot \text{tg}\theta$, y teniendo en cuenta que $1+\text{tg}^2\theta=1/\cos^2\theta$, se tiene que:

$$B = \frac{\mu_0 IN}{2L} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \text{sen}\theta d\theta = \frac{\mu_0 IN}{2L} (\cos\theta_2 - \cos\theta_1) \quad (\text{II.3})$$

Si el solenoide es muy largo comparado con su radio a y si el punto P está situado en el centro (ver Figura AII.2), tendremos que $\theta_1 \rightarrow \pi$, y $\theta_2 \rightarrow 0$. El campo magnético en el centro del solenoide valdrá:

$$B = \frac{\mu_0 IN}{L} \quad (\text{II.4})$$

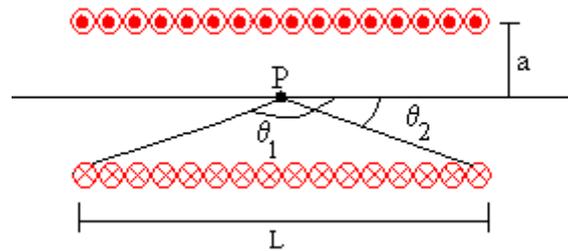


Figura AII.2. Geometría para el cálculo del campo magnético en el centro de un solenoide [115]

Si se calcula el campo magnético en función de la posición x del punto P, se demuestra que es prácticamente uniforme en el interior del solenoide reduciéndose a la mitad del campo magnético en el centro en los extremos.

La distribución de las líneas de campo magnético en función del sentido en el que se aplique la corriente se pueden observar en AII.3

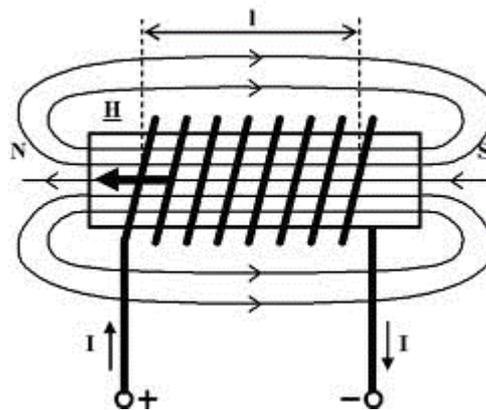


Figura AII.3. Distribución de las líneas de campo magnético

II.2. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DISPOSITIVO

Con el fin de crear un campo magnético lo más uniforme posible a lo largo de la fibra óptica de tal forma que al hacer variaciones de este campo se produzca un cambio en la estructura cristalina de la zona sensible de la fibra, y conseguir que se produzcan variaciones en longitud de onda de las resonancias generadas de sus espectros en transmisión al hacer pasar luz a través de la fibra óptica se fabricaron 2 solenoides (ver

Figura AII.4), uno de forma manual y otro con la ayuda de un dispositivo que permitía mantener la misma separación entre espiras.

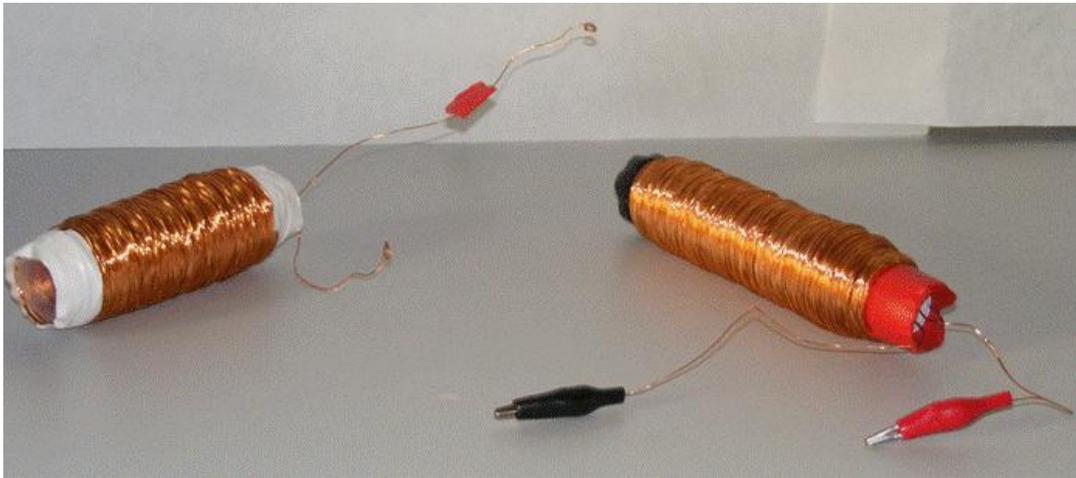


Figura AII.4. Solenoides fabricados manualmente (izda.) y con dispositivo (dcha.)

La fabricación de los dispositivos se basó en [116]. Como la máxima corriente que se podía producir por la fuente de corriente era de 2 Amperios, se tomó un hilo de cobre lo suficientemente grueso para que aguantara el calentamiento que se produce al hacer pasar el máximo de corriente (2 A) por el solenoide, eligiendo un hilo de cobre de 0,7 mm de diámetro.

Las dimensiones del solenoide fueron elegidas de tal forma que se cumpliera la relación mínima necesaria para que el campo magnético en el interior fuera uniforme, es decir, la longitud del solenoide por lo menos 8 veces su radio, por lo que se tomó una longitud del solenoide de 10 cm y un radio de 10 mm. El material elegido como base donde arrollar las espiras fue tubo de PVC.

Si estos datos son sustituidos en la expresión II.4 y se divide entre μ_0 se tiene que para generar una intensidad de campo magnético en el interior del solenoide de 500 Oersted se necesitan 2000 espiras. De los dos solenoides fabricados el que se hizo el arrollamiento de espiras de forma manual se fabricó con 2000 espiras y el que se hizo con la ayuda de un máquina con 2300 espiras.

La caracterización de los solenoides se hizo mediante un Gaussímetro realizando variaciones de intensidad entre 0 y 1 A obteniendo los siguientes resultados:

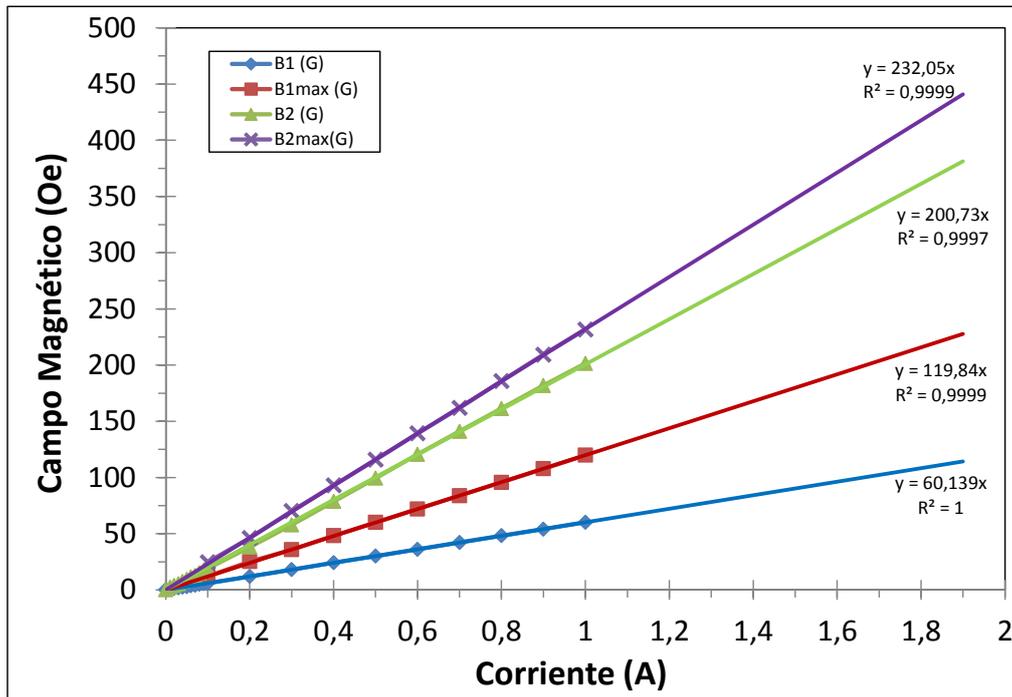


Figura AII.5. Caracterización de los solenoides

En la Figura AII.5 se muestra la caracterización de los solenoides donde B1 es el campo magnético en un punto próximo al máximo y B1máx. es el campo magnético en el centro del solenoide para la bobina de 2000 vueltas y B2 y B2 máx. son el campo magnético en un punto próximo al máximo y en el centro, respectivamente para la bobina de 2300 vueltas.

A la vista de los resultados obtenidos se puede observar como para el solenoide de 2300 vueltas se obtiene mayor intensidad de campo que para el de 2000 vueltas debido principalmente a que este último se fabricó de forma manual y las espiras no estaban separadas uniformemente.