



Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Universidad Pública de Navarra

Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Comunicación

Contribution to the development of gas sensors based on optical resonances

PhD dissertation by

Ignacio Vitoria Pascual

Advisors:

Dr. Carlos Ruiz Zamarreño

Prof. Ignacio Raúl Matías Maestro

Pamplona, November 2022



Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Universidad Pública de Navarra

Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Comunicación

Contribución al desarrollo de sensores de gases basados en resonancias ópticas

Memoria de tesis redactada por

Ignacio Vitoria Pascual

Directores de tesis:

Dr. Carlos Ruiz Zamarreño

Prof. Ignacio Raúl Matías Maestro

Pamplona, Noviembre 2022

“No puedes esperar a la inspiración, tienes que buscarla.”

Jack London

ACKNOWLEDGEMENTS

The development of this PhD thesis has been possible thanks to the financial support of the Smart Cities Institute from Public University of Navarra (PhD students grant), the Spanish Ministry of Science and Innovation (PID2019-106231RB-I00 TEC Research fund), the European Regional Development Fund (ERDF) (TEC2016-78047-R), the ATTRACT call financed by the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement No 777222), and the Public University of Navarra (PJUPNA26).

A special thanks to the Public University of Navarra (UPNA), where most of the work presented here was done, and the group of Professor Subhas Mukhopadhyay at Macquarie University in Sydney, Australia, where a research stay was made.

RECONOCIMIENTOS

El desarrollo de esta tesis ha sido posible gracias al apoyo financiero del Instituto de Smart Cities de la Universidad Pública de Navarra (Contratos Pre-doctorales adscritas a Grupos e Institutos de Investigación de la Universidad Pública de Navarra), el Ministerio de Ciencia e Innovación (PID2019-106231RB-I00 TEC), el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) (TEC2016-78047-R), la convocatoria ATTRACT financiada por el programa de investigación e innovación Horizon 2020 de la Unión Europea (subvención No 777222) y la Universidad Pública de Navarra (PJUPNA26).

Un agradecimiento especial a la Universidad Pública de Navarra (UPNA), donde se ha desarrollado la mayor parte del trabajo presentado en esta tesis, y al grupo de investigación de de profesor Subhas Mukhopadhyay en la Universidad de Macquarie en Sídney, Australia, donde se realizó una estancia de investigación.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todas aquellas personas que de una manera u otra han influido en este trabajo, sin ellos el resultado hubiese sido muy distinto. Gracias a mi familia, a mis padres Isabel y Gregorio y a mi hermano Alberto por estar siempre ahí. A Lucía, compañera de vida por su apoyo incondicional.

También gracias a mis directores de tesis, Carlos y Nacho, que con sus esfuerzos y enseñanzas se ha podido llevar a cabo esta tesis. Con ellos he crecido personal y profesionalmente.

Merecen también un agradecimiento todos mis compañeros del grupo de sensores, en especial a aquellos con los que más he trabajado; Aritz (por enseñarme desde el inicio), Carlos Coronel, Jessé, Gallego, Sonia, Miguel e Ignacio del Villar. A mis compañeros de despacho por estar siempre disponibles; a Diego (gracias por la ayuda en el panel de gases), a María Elena por su alegría contagiosa y a Jose Javier (compañero de batallas de doctorado y emprendimiento). Así como el resto con los que he pasado muy buenos ratos, tanto dentro como fuera del laboratorio: a Nerea, Melanys, Omar, Ismel, Aitor, Abián, Desiree, Dina, Dayron, Kontxi y Pablo. Además no me puedo olvidar de los fantásticos técnicos Santiago, David y Miguel.

Gracias a mis los compañeros de Pyroistech: Patxi, Ander, Iván, Leyla, Asier, Luar, Lorena, Amaia e Ibai. Es un placer trabajar con vosotros.

También guardo un especial cariño a las personas que he conocido en mi estancia en Australia y que me han recibido con los brazos abiertos. Gracias a Dr. Subhas Mukhopadhyay y Dra. Krishanthi Jayasundera por acogerme. *Thank you Sir and Ma'am!* Y a mis compañeros de laboratorio Waqas Afridi, Fowzia Akhter y a Anil Appukuttan Nair Syamala Amma. *We had a great time.*

No puedo olvidar hacer mención a Sathsara Radaliyagoda por sus correcciones en la redacción y a Maider Guerrero por su ayuda con la portada.

Y por último agradecer a mis amigos y a la cuadrilla del pueblo que me han ayudado a desconectar cuando más lo necesitaba.

ABSTRACT

Sensors based in optical resonances have increased their popularity in the last years. The ones used in gas measurement applications are especially relevant, due to their high sensitivity and robustness to harsh environments.

This thesis has contributed to the improvement of gas sensors based in optical resonances employing two approaches: the search for gas-sensitive materials and the development of new interrogation techniques. The researched materials are composed by a polymeric matrix and nanostructured materials: tungsten oxide nanoparticles, nanodiamonds and graphene oxide nanosheets. The properties of these materials are studied with different gas concentrations and surrounding refractive indexes (SRI).

Two research lines are developed to obtain ultrasensitive sensors to SRI. The first one studies the LMR effect and its sensitivity in the mid infrared (MIR) region, employing fluoride glass optical fibers and TiO_2 as material. The second one focuses on the resonances coined for the first time as surface exciton polariton resonances (SEPR) that are based on the long range surface exciton polariton (LRSEP) effect. A sensor in a Krestchmann-Raether configuration is developed with two films of Cr and MgF_2 . The roles of the different parameters of the sensor are studied theoretically as well as the experimental sensitivity to the incident angle and SRI.

RESUMEN

Los sensores basados en resonancias ópticas han incrementado su popularidad estos últimos años. Cobran especial relevancia en aplicaciones como la detección de gases gracias a su alta sensibilidad y robustez en ambientes agresivos.

Esta tesis ha contribuido a la mejora de sensores de gases basados en resonancias ópticas empleando dos enfoques; la búsqueda de materiales sensibles a gases y el desarrollo de nuevas técnicas de interrogación. Los materiales investigados están formados por una matriz polimérica con materiales nanoestructurados: nanopartículas de óxido tungsteno, nanodiamantes y nanosheets de óxido de grafeno. Las propiedades de estos materiales son testeadas ante diferentes gases e índices de refracción externo (surrounding refractive index SRI).

En la búsqueda de sensores ultrasensibles al SRI, se desarrollan dos líneas de investigación. Una estudia el efecto LMR y su sensibilidad en la región de infrarrojo medio (MIR) empleando fibras ópticas fluoradas y TiO_2 como material. La otra, se centra en resonancias acuñadas por primera como surface exciton polariton resonance (SEPR) basándose en el efecto long range surface exciton polariton (LRSEP). Para ello se desarrolla un sensor en configuración Kretschmann-Raether con dos películas de Cr y MgF_2 . También se estudia los papeles de los distintos parámetros del sensor, así como experimentalmente la sensibilidad al ángulo de incidencia y SRI.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1. Motivación y objetivos	1
1.2. Organización de la tesis.....	4
Bibliografía	6
Capítulo 2: Sensores de gas basados en LMR: Estado del arte.....	9
2.1. Introducción	10
2.2. Tipos de sensores de gases	10
2.3. Sensores ópticos.....	12
2.3.1 Plataformas de detección óptica	13
2.3.1.1 Fibra óptica	13
2.3.1.2 Guías onda planas.....	16
2.3.2 Sensores basados en espectroscopía óptica	18
2.3.3 Sensores basados en materiales transductores ópticos	20
2.3.3.1 Materiales.....	20
2.3.3.2 Técnicas de interrogación.....	22
2.3.3.2.1 Interferometría	22
2.3.3.2.2 Redes de difracción en fibra óptica	23
2.3.3.2.3 Surface Plasmon Resonance (SPR).....	25
2.4. Fundamentos y conceptos básicos sobre LMR	26
2.5 Sensores de gases basados en LMR	32
2.5.1 Sensores de amoníaco	32
2.5.2 Sensores de humedad	38
2.5.3 Sensores VOC.....	44
2.5.4 Sensores LMR para la detección de otros gases.....	53
2.5.4.1 Sensores de ácido sulfhídrico H ₂ S.....	53

2.5.4.2 Sensores hidrógeno H ₂	54
2.5.4.3 Sensores óxidos de nitrógeno NO _x	55
2.5.4.4 Comparativa y discusión.....	56
2.6 Conclusiones.....	59
Bibliografía	62
Capítulo 3: Estudio de nuevos materiales sensibles a gases	79
3.1. Introducción	80
3.2. Materiales y métodos.....	83
3.2.1. Fabricación de los sensores	83
3.2.1.1 Nanopartículas óxido de tungsteno y diamante.....	83
3.2.1.2 Óxido de grafeno	85
3.2.2. Montajes experimentales	86
3.2.1. Montajes empleados para los sensores basados en nanopartículas.....	86
3.2.2. Montaje experimental empleado para el sensor basado en óxido de grafeno	88
3.3. Resultados	89
3.3.1. Sensores basados en NPWO ₃	89
3.3.2. Sensores basados en NPD.....	95
3.3.3. Sensores basados en GO.....	100
3.4. Conclusiones.....	108
Bibliografía	110
Capítulo 4: Mejoras de sensibilidad con la exploración de los límites LMR y nuevas resonancias.....	117
4.1. LMR en infrarrojo medio	118
4.1.1 Introducción	118
4.1.2 Materiales y métodos	121

4.1.3 Resultados	125
4.1.4 Conclusiones LMR en MIR	132
4.2. Estudio del efecto Surface Exciton Polariton Resonance (SEPR)	133
4.2.1 Introducción	133
4.2.2 Métodos y materiales	143
4.2.3 Resultados	147
4.2.3.1 Simulaciones	147
4.2.3.2 Resultados experimentales	157
4.2.4 Conclusiones	161
Bibliografía	163
Capítulo 5: Conclusiones y líneas futuras.....	169
5.1. Conclusiones.....	171
5.2. Líneas futuras	173
Chapter 5: Conclusions and future research lines.....	173
5.1. Conclusions.....	175
5.2. Future research lines.....	177
Apéndice I: Contribuciones científicas.....	177
I.1. Publicaciones en revistas científicas relacionada con la tesis	179
I.2. Publicaciones en actas de conferencias relacionadas con la tesis.....	179
I.3. Otras publicaciones en actas de conferencias	180
I.4. Otras comunicaciones en conferencias.....	180

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y objetivos

Los sensores gases han evolucionado drásticamente en el último siglo. Uno de los primeros sensores de finales del siglo XIX fueron los canarios, que se utilizaron para la detección de gases nocivos en minas [1]. Desde entonces hasta la actualidad se ha conseguido desarrollar otro tipo de sensores no basados en animales capaces de detectar gases en concentraciones tan bajas como partes por cuatrillón [2] o analizar la composición de la atmósfera de exoplanetas a años luz de distancia [3]. Este tardío desarrollo de sensores respecto a otras magnitudes medibles se debe a que los gases son difíciles de detectar ya que son generalmente incoloros e inodoros, escapándose de la percepción humana. Por ello es necesario el uso de la tecnología para su medición.

El número de campos en donde es necesario el sentido de gases es amplio y heterogéneo. En la industria se requieren sensores para controlar los procesos productivos, detectar fugas en instalaciones o advertir de concentraciones tóxicas para los empleados [4,5]. En el medioambiente son empleados para la monitorización de la calidad de aire en las ciudades [6] o en interiores [7]. También se monitoriza el aire en ambientes confinados como desagües, fosas sépticas o en minas, donde las concentraciones de gases nocivos pueden ser letales [8]. Los sensores de gases también se emplean en aplicaciones médicas ya que la presencia de gases en el organismo son biomarcadores que pueden indicar diferentes

anomalías y enfermedades [9]. También se necesitan en procesos químicos o biología entre otros [10]. Estas aplicaciones son tan solo algunos ejemplos del empleo de los sensores, aun así, existe un mayor número de aplicaciones y sectores no mencionados anteriormente.

Debido a la importancia, cantidad y heterogeneidad de las aplicaciones, se ha dedicado un gran esfuerzo hasta la fecha en el desarrollo de distintas técnicas y tecnologías de medición (calorimetría, cromatografía, acústicos, basados en variaciones eléctricas y ópticos [11]). Cada tecnología tiene sus ventajas e inconvenientes, (coste, robustez, sensibilidad, selectividad entre otros) que permite adecuarse mejor a los diferentes tipos de aplicaciones [12,13]. En el caso de los sensores ópticos, sus ventajas son entre otras la inmunidad a las interferencias electromagnéticas, flexibilidad, robustez a altas temperaturas y humedad, resistencia química y posibilidad de estar en ambientes agresivos. Gracias a ello permite emplearse en ambientes con riesgo de explosión y en lugares de difícil acceso o confinados donde otras tecnologías no son capaces de funcionar.

Dentro de los sensores ópticos, uno de los tipos más populares son los basados en resonancias ópticas [14,15]. Estos sensores emplean diferentes fenómenos ópticos producidos en estructuras ópticas que generan picos de atenuación (resonancias) en el espectro. Si se producen cambios en la estructura óptica las resonancias se desplazarán en el espectro electromagnético hacia longitudes de onda más largas o cortas, es decir, hacia el rojo o el azul, respectivamente. Gracias a este comportamiento, se pueden obtener sensores robustos en los que la medida no se vea afectada ante cambios de potencia debido a movimientos inesperados del sensor. Los sensores basados en resonancias ópticas estudiados en esta tesis son los basados en efectos plasmónicos [14,16] y los basados en el efecto *lossy mode resonance* (LMR) [15,17]. Aunque se han conseguido sensores novedosos de gases basados en

resonancias ópticas en trabajos previos [18,19], su desarrollo todavía tiene un largo y prometedor camino por recorrer.

El desarrollo de los futuros sensores basados en resonancias ópticas aún necesita mejorar distintos aspectos. Por ejemplo, quedan por testear nuevos materiales cuyas propiedades ópticas cambien ante la presencia de gases. Previamente se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de diferentes variedades de materiales que cambian sus propiedades eléctricas para su empleo en otros tipos de sensores [20]. Este esfuerzo se debe repetir para los sensores ópticos, investigando los mismos o nuevos materiales sensibles a los gases. Otro aspecto en el que se pueden mejorar los sensores, es el estudio de nuevas estructuras ópticas y métodos de interrogación. Los sensores LMR son más sensibles ante cambios en el índice de refracción externo (*surrounding refractive index*, SRI) cuando el índice de refracción es alto [21]. Por lo tanto, se obtendrán mejores resultados en medios acuosos (1.33) que en el aire (1.00). Para el estudio de gases (normalmente medidos en aire) se debe contrarrestar este comportamiento obteniendo mayores sensibilidades del sensor. Respecto a los sensores de efecto plasmónico, se pueden estudiar estructuras más complejas que generen resonancias extremadamente sensibles al SRI [16,22].

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la tesis aportará mejoras a sensores de gases basados en resonancias ópticas tanto en materiales sensibles como en novedosas estructuras ópticas. Así, los objetivos de esta tesis serán los siguientes:

- Estudio y utilización de nuevos materiales nanoestructurados que permitan la obtención de dispositivos basados en LMR para la detección de gases.
 - Estructuras formadas por nanopartículas de óxido de tungsteno.
 - Estructuras formadas por nanopartículas de diamante.
 - Estructuras formadas por óxido de grafeno.

- Estudio y fabricación de nuevos dispositivos basados en LMR que operen en la región del infrarrojo medio.
- Estudio y fabricación de estructuras ópticas que permitan el empleo de dispositivos sensores novedosos basados en el efecto *long range surface exciton polariton* (LRSEP).

1.2. Organización de la tesis

La tesis ha sido estructurada en diferentes capítulos de acuerdo a la temática de su contenido. Primero, en el capítulo 2 se desarrollará el estado del arte de los sensores de gases basados en el fenómeno LMR. En él, se detallan los diferentes tipos de tecnologías empleadas para la detección de gases. Posteriormente se incidirá en mayor profundidad en los sensores ópticos, dividiéndolos en sensores de espectroscopía óptica y aquellos que usan materiales sensibles. En este último tipo, se describen los diferentes materiales que pueden ser utilizados para la detección de gases, así como las diferentes técnicas de interrogación que pueden emplearse para detectar los cambios de las propiedades ópticas. Más adelante, se describen los fundamentos y conceptos básicos del fenómeno LMR comparándolo con su análogo *surface plasmon resonance* (SPR). Finalmente se resumen los trabajos realizados con sensores basados en LMR aplicados a la medición de gases desarrollados hasta la fecha. En este resumen también se han añadido aquellos sensores ópticos cuyos materiales sensibles podrían ser empleados para la generación del fenómeno LMR. Además, los trabajos recopilados se han agrupado en función del gas objetivo para una mejor comparación, agrupándose en sensores basados en LMR para la detección de amoníaco, humedad, compuestos orgánicos volátiles y otros gases (ácido sulfhídrico, hidrógeno y óxidos de nitrógeno).

En el capítulo 3 se desarrollará el trabajo realizado en el estudio de nuevos materiales sensibles a gases. Concretamente, se estudiarán aquellos depositados con la técnica Layer-by-Layer [23], explorando la fabricación de nanoestructuras formadas por matrices

poliméricas y nanopartículas de óxido de tungsteno, nanopartículas de diamante o *nanosheets* de óxido de grafeno. Las nanopartículas de óxido de tungsteno y diamante se han estudiado de modo independientemente en una matriz polimérica de *poly(allylamine hydrochloride)* (PAH), que ha permitido comprobar su capacidad para la generación del fenómeno LMR así como medir su sensibilidad antes cambios del índice de refracción externo. El óxido de grafeno (GO) se combinó con el polímero *polyethylenimine* (PEI) para demostrar su capacidad de generar LMRs en guía ondas planas. Este dispositivo se probó ante etanol, agua y acetona para obtener su sensibilidad y repetitividad.

En el capítulo 4 se investigan diferentes mejoras en el método de interrogación de los sensores, desarrollándose dos propuestas que dividen el capítulo en dos partes diferenciadas. La primera consiste en la obtención de LMRs en la zona denominada infrarrojo medio, *mid infrared* (MIR), que permitan obtener sensibilidades altas al SRI, ya que las LMRs presentan mayores sensibilidades cuanto mayor sea su longitud de onda de resonancia. Para ello se llevaron a cabo diferentes estudios teóricos que permitieron predecir el comportamiento de los dispositivos en dicha región. La comprobación experimental, debido a que las fibras estándar no transmiten bien en esta región, hizo también necesaria la utilización de fibras ópticas fluoradas con las que se consiguió la LMR con mayor longitud de onda obtenida experimentalmente hasta la fecha.

La propuesta recogida en la segunda parte del capítulo 4 se basa en el estudio del fenómeno plasmónico *long range surface exciton* polaritón LRSEP, para la generación de las resonancias acuñadas por primera vez en este trabajo como *surface exciton polariton resonance* SEPR. Para una mejor comprensión del efecto que se pretende buscar, se comenzará explicando los diferentes fenómenos plasmónicos siguiendo un orden creciente de complejidad. La estructura que se estudia en el trabajo desarrollado está compuesta de un dieléctrico de fluoruro de magnesio (MgF_2) y

una fina película de cromo (Cr). El sistema de interrogación utilizado emplea una configuración Kretschmann-Raether con la ayuda de un elipsómetro (fuente de luz y detector). Así, se ha estudiado el papel que juega cada uno de los diferentes parámetros de configuración (ángulo de incidencia, SRI y grosor de las películas) en el desempeño del dispositivo con el objetivo de poder optimizarlo de acuerdo con la aplicación deseada. Resultados experimentales muestran la relación entre el ángulo de incidencia y longitud de onda de la resonancia, así como la sensibilidad al SRI obteniéndose una sensibilidad de 59,000 nanómetros por unidad de índice de refracción (nm/UIR), notablemente superior a las obtenidas con los sensores basados en LMR o SPR [15,19].

Finalmente se concluirá con el capítulo 5 donde se recogerán las conclusiones de cada apartado, así como líneas futuras que quedan abiertas tras los estudios llevados a cabo en esta tesis.

Bibliografía

1. Goodman, M. *Suffer and Survive: Gas Attacks, Miners' Canaries, Spacesuits, and the Bends : the Extreme Life of Dr. J.S. Haldane*; Simon & Schuster, 2007; ISBN 9780743285971.
2. Patimisco, P.; Scamarcio, G.; Tittel, F.K.; Spagnolo, V. Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy: A Review. *Sensors* 2014, *14*, 6165–6206.
3. Burrows, A.S. Highlights in the study of exoplanet atmospheres. *Nature* **2014**, *513*, 345–352, doi:10.1038/nature13782.
4. Akbar, S.; Dutta, P.; Lee, C. High-temperature ceramic gas sensors: A review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2006**, *3*, 302–311.
5. Wang, X.; Feng, H.; Chen, T.; Zhao, S.; Zhang, J.; Zhang, X. Gas sensor technologies and mathematical modelling for quality sensing in fruit and vegetable cold chains: A review. *Trends*

food Sci. Technol. **2021**, *110*, 483–492.

6. Marć, M.; Tobiszewski, M.; Zabiegała, B.; de la Guardia, M.; Namieśnik, J. Current air quality analytics and monitoring: A review. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *853*, 116–126.
7. Saini, J.; Dutta, M.; Marques, G. A comprehensive review on indoor air quality monitoring systems for enhanced public health. *Sustain. Environ. Res.* **2020**, *30*, 1–12.
8. Chaulya, S.; Prasad, G.M. Sensing and monitoring technologies for mines and hazardous areas: monitoring and prediction technologies; Elsevier, 2016; ISBN 0128031956.
9. Sim, D.; Brothers, M.C.; Slocik, J.M.; Islam, A.E.; Maruyama, B.; Grigsby, C.C.; Naik, R.R.; Kim, S.S. Biomarkers and detection Platforms for human health and performance monitoring: A Review. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2104426.
10. Kajimura, M.; Nakanishi, T.; Takenouchi, T.; Morikawa, T.; Hishiki, T.; Yukutake, Y.; Suematsu, M. Gas biology: tiny molecules controlling metabolic systems. *Respir. Physiol. Neurobiol.* **2012**, *184*, 139–148.
11. Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H. A survey on gas sensing technology. *Sensors* 2012, vol. 12, no 7, p. 9635-9665.
12. Hodgkinson, J.; Tatam, R.P. Optical gas sensing: A review. *Meas. Sci. Technol.* **2013**, *24*, 1, 012004 doi:10.1088/0957-0233/24/1/012004.
13. Pawar, D.; Kale, S.N. A review on nanomaterial-modified optical fiber sensors for gases, vapors and ions. *Microchim. Acta* **2019**, *186*, doi:10.1007/s00604-019-3351-7.
14. Stewart, M.E.; Anderton, C.R.; Thompson, L.B.; Maria, J.; Gray, S.K.; Rogers, J.A.; Nuzzo, R.G. Nanostructured plasmonic sensors. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 494–521.
15. Del Villar, I.; Arregui, F.J.; Zamarreño, C.R.; Corres, J.M.; Barriain, C.; Goicoechea, J.; Elosua, C.; Hernaez, M.; Rivero,

- P.J.; Socorro, A.B.; et al. Optical sensors based on lossy-mode resonances. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *240*, 174–185, doi:10.1016/j.snb.2016.08.126.
16. Berini, P. Long-range surface plasmon polaritons. *Adv. Opt. Photonics* **2009**, *1*, 484, doi:10.1364/aop.1.000484.
 17. Del Villar, I.; Hernaez, M.; Zamarreno, C.R.; Sánchez, P.; Fernández-Valdivielso, C.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Design rules for lossy mode resonance based sensors. *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 4298–4307, doi:10.1364/AO.51.004298.
 18. Vitoria, I.; Zamarreño, C.R.; Ozcariz, A.; Matias, I.R. Fiber optic gas sensors based on lossy mode resonances and sensing materials used therefor: A comprehensive review. *Sensors* **2021**, *21*, 1–26, doi:10.3390/s21030731.
 19. Tabassum, R.; Kant, R. Recent trends in surface plasmon resonance based fiber–optic gas sensors utilizing metal oxides and carbon nanomaterials as functional entities. *Sensors Actuators, B Chem.* **2020**, *310*, 127813, doi:10.1016/j.snb.2020.127813.
 20. Stamenkovic, Z. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application. *Sensors* **2020**, *20*, 22, 6694.
 21. Ozcariz, A.; Zamarreño, C.R.; Zubiate, P.; Arregui, F.J. Is there a frontier in sensitivity with Lossy mode resonance (LMR) based refractometers? *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–7, doi:10.1038/s41598-017-11145-9.
 22. Jing, J.Y.; Wang, Q.; Zhao, W.M.; Wang, B.T. Long-range surface plasmon resonance and its sensing applications: A review. *Opt. Lasers Eng.* **2019**, *112*, 103–118, doi:10.1016/j.optlaseng.2018.09.013.
 23. Richardson, J.J.; Cui, J.; Bjornmalm, M.; Braunger, J.A.; Ejima, H.; Caruso, F. Innovation in layer-by-layer assembly. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14828–14867.

Capítulo 2

Sensores de gas basados en LMR: Estado del arte

Los sensores de gases son un campo en constante crecimiento y cada vez más relevante. La variedad de técnicas, materiales sensibles y gases a detectar es extensa y heterogénea. A su vez, los sensores basados en el efecto Lossy Mode Resonance, LMR, han sido ampliamente estudiados durante los últimos años. Sus ventajas y versatilidad han hecho que sean muy adecuados para aplicaciones de detección de gases. En este capítulo, se proveerá del estado de arte en torno a los sensores de gases basados en LMR. Se intentará aportar una visión general de las distintas tipologías de sensores de gases y sus principios físicos, haciendo hincapié en los sensores ópticos. También, se explicarán los fundamentos y conceptos básicos del fenómeno LMR que servirán para resumir y comparar los sensores de gases basados en LMR desarrollados hasta la fecha.

Parte del contenido de este capítulo se ha publicado en el artículo "*Fiber optic gas sensors based on lossy mode resonances and sensing materials used therefor: A comprehensive review*" en Sensors vol. 21 (3), 731 (2021).

2.1. Introducción

La necesidad de detectar gases y sus concentraciones es un campo que cada vez tiene mayor relevancia. Se estima que el mercado global de sensores de gas en 2021 ha sido de 2,5 mil millones de dólares y que contará con un crecimiento anual del 8.9 % en el periodo de 2022-2030 [1]. Sus principales aplicaciones son muy variadas y están comprendidas en sectores tan heterogéneos como el de la industria (procesos productivos, sector automóvil y petroquímica), agricultura, medioambiente, control de calidad del aire y medicina entre otros [2]. La reciente preocupación por el cambio climático y la calidad del aire tanto en las ciudades como en espacios interiores ha demandado nuevos tipos de sensores para el control y monitorización de gases [3]. Además, con la aparición de nuevos conceptos como “Smart Cities”, donde se requiere gran cantidad de sensores interconectados y de bajo consumo o “Industria 4.0” que demandan grandes cantidades de sensores en ambientes agresivos de los procesos productivos, se genera un nuevo espacio para el desarrollo de sensores novedosos y avanzados, que den respuesta a las necesidades anteriores.

2.2. Tipos de sensores de gases

La gran variedad de aplicaciones y la importancia de estas ha permitido el desarrollo de multitud de tipos de sensores de gases. Estos están basados en diferentes fenómenos físicos cuyas ventajas y características se amoldan a las diferentes aplicaciones. A grandes rasgos se podrían clasificar según el método de detección siendo los más relevantes: calorimetría, cromatografía, acústicos, basados en variaciones eléctricas y ópticos [2].

Los **sensores calorimétricos** se basan en la detección del calor que se genera con la reacción química o fisisorción del gas que se produce en la superficie del sensor [4]. Los más comunes, conocidos como pellistores, se basan en un hilo de platino a alta temperatura que reacciona con el gas, produciendo su combustión. Son sensores de bajo coste, portables, soportan condiciones adversas y son

fáciles de calibrar. Por el contrario, su vida útil es corta, no tienen una gran sensibilidad y requiere de altas temperaturas (puede ser el detonante de una explosión y necesita grandes consumos para calentarse). Además, las altas concentraciones del gas y la presencia de diferentes compuestos, pueden contaminar el sensor, produciendo mediciones erróneas [5]. Estos dispositivos se utilizan principalmente para la monitorización de gases combustibles en la industria, plantas petroquímicas y minería.

La **cromatografía** es un método físico para la caracterización de mezclas de fluidos, en las que se separan los distintos componentes. Se basa en la disolución de la muestra en un fluido disolvente que pasa a través de un material estacionario. Las diferentes afinidades que tienen los componentes a estudiar frente al material estacionario o al disolvente, hacen que se desplacen diferentes distancias en el medio y por tanto queden separados [6]. Los cromatógrafos son equipos de análisis de alto coste y voluminosos. Las últimas investigaciones se han centrado en miniaturizar los equipos (lab-on-chip), lo que permitirá obtener equipos portables y reducir el tiempo de análisis y coste [7]. La cromatografía permite obtener con gran precisión la detección y concentración de gases, sin embargo, se requiere de un tiempo de análisis y el coste es alto. Por ello, es utilizado principalmente en laboratorios. También este método es combinado con la técnica de análisis de espectrometría de masas en la que se obtiene la ratio masa/carga de los iones a identificar. La combinación de ambas técnicas, conocida como *gas chromatography-mass spectrometry* (CG-MS) permite detectar compuestos con mayor precisión [8].

Otro tipo de sensores son los **acústicos**. Estos sensores se basan en la influencia que tienen los gases en las ondas acústicas al pasar por estos. Los parámetros más utilizados son la velocidad del sonido, la atenuación y la impedancia acústica [2,9]. Aunque este método tiene una gran precisión y vida útil, los cambios en el medio influyen en la medición, lo que hace que aún no se hayan implantado comercialmente.

Los sensores basados en **variaciones eléctricas** miden las propiedades eléctricas de un material sensible que cambian ante la presencia del gas. Sus características como sensores dependen principalmente del tipo de material sensible, que pueden clasificarse en óxidos metálicos, polímeros, nanotubos de carbono, o materiales absorbentes de la humedad [2]. Los más utilizados son los sensores basados en semiconductores con óxidos metálicos ya que son de bajo coste, tienen un tiempo de respuesta corto, alta sensibilidad, larga vida útil y son capaces de detectar gran variedad de gases. Sus desventajas son la baja selectividad y sensibilidad a cambios en el medio. Este tipo de sensores son los más comunes de todos los anteriormente mencionados y son utilizados principalmente en aplicaciones de monitorización de aire en interiores y en la industria.

2.3. Sensores ópticos

Existen gran variedad de tipos de sensores que utilizan la luz para la detección de gases. Estos se basan en diferentes principios físicos y se pueden dividir en dos categorías principales [10]. Por un lado, están los sensores en los que la luz interactúa con el propio gas, cambiando las propiedades de esta ante la presencia de los gases y por el otro lado, están los sensores que se basan en la interacción de la luz con un material transductor que cambia sus propiedades ópticas ante presencia de diferentes gases.

Estos dispositivos también se pueden clasificar atendiendo a otros puntos de vista [11]. Por ejemplo, teniendo en cuenta la naturaleza de transducción pueden ser intrínsecos o extrínsecos. Desde el punto de vista de la distribución espacial se pueden clasificar en puntuales, distribuidos y quasi-distribuidos. Atendiendo al tipo de modulación se pueden dividir los sensores en intensidad, interferométricos, polarimétricos y los basados en longitud de onda o espectrométricos. Dentro de los basados en longitud de onda se encuentran los basados en redes de difracción y los basados en

resonancias ópticas (siendo estos últimos los empleados en este trabajo).

Además, los sensores ópticos pueden clasificarse también según la plataforma de detección en la que se basan, que pueden ser por ejemplo guía ondas planas y fibra óptica. A continuación, se describirán en mayor profundidad las dos plataformas mencionadas anteriormente y sus ventajas particulares, pasando posteriormente a detallar las dos categorías de sensores ópticos.

2.3.1 Plataformas de detección óptica

La selección de la plataforma de detección es un factor clave en el diseño de los sensores. La luz debe ser transmitida eficientemente a través del sensor pasando del emisor de luz por el transductor y finalmente llegar al detector. Una de las plataformas de detección más utilizadas en sensores ópticos es la fibra óptica.

2.3.1.1 Fibra óptica

La fibra óptica está formada por un núcleo principalmente de sílice o plástico y rodeada por un recubrimiento (*cladding*) de otro material con un índice de refracción más bajo. La luz es transmitida por la fibra con apenas pérdidas, gracias al fenómeno de reflexión total interna (la luz es totalmente reflejada entre la interfaz del núcleo y *cladding*), permitiendo ser transmitida a distancias kilométricas. Esta propiedad es utilizada para la transmisión de datos a largas distancias, la cual es la principal aplicación de la fibra óptica. En el caso de los sensores, esta permite que el transductor esté separado a larga distancia del resto del sensor (fuente de luz y emisor).

El empleo de fibra óptica en sensores aporta características ventajosas para ciertas aplicaciones donde otras tecnologías no son capaces de implementarse. A continuación, se exponen las principales ventajas particularizando para sensores de gases:

-Flexibles y de pequeño tamaño: La fibra tiene un diámetro pequeño del orden de unas pocas decenas de micrómetros y su

flexibilidad para diámetros reducidos le permite curvarse. Estas dos propiedades permiten llegar a espacios con orificios pequeños difíciles de acceder como por ejemplo puede ser el cuerpo humano o maquinaria compleja y compacta.

-Inmune a interferencias electromagnéticas: la luz no se ve influida por campos electromagnéticos como ocurre con sensores electrónicos estándar. Permitiendo medir en ambientes industriales.

-Resistente a condiciones adversas: La gran mayoría de fibras ópticas están compuesta de vidrio. Este material es muy resistente a altas temperaturas y concentraciones de humedad. Además, ofrece una gran resistencia química, lo que permite estar en atmosferas con presencia de gases corrosivos. Los sensores de fibra óptica se pueden emplear en aplicaciones donde los electrónicos no son capaces de resistir.

-Apropiado para atmósferas potencialmente explosivas: Otros sensores que requieren de electricidad pueden producir chispas, lo que es inadmisibles en ambientes con gases explosivos. La luz no produce ningún tipo de arco eléctrico lo que permite medir gases explosivos o inflamables.

-Multiplexación: Dependiendo de la técnica utilizada se pueden implementar varios sensores en la misma fibra lo que permite tener en una única fibra varios sensores sensibles a diferentes parámetros o al mismo parámetro en distintos puntos de la fibra. Esto permite que con único equipamiento se puedan monitorizar varios sensores.

Los sensores de fibra óptica pueden tener múltiples configuraciones dependiendo de la aplicación. Las más populares están recogidas en la Figura 2. 1:

- **Fibra estándar** (Figura 2. 1 a): utilizadas para la transmisión de la luz. Las fibras tienen un papel pasivo en el sensor.

- **Núcleo expuesto** (Figura 2. 1 b): parte de la fibra no cuenta con el *cladding* y la luz puede interactuar con el exterior ya que se genera

un campo evanescente en el interfaz entre el núcleo de la fibra y el exterior.

- **Cladding activo** (Figura 2. 1 c): son fibras en las cuales se ha sustituido el *cladding* estándar por un nano recubrimiento sensible. La luz interactúa con el material y el exterior, cambiando en función de las propiedades del recubrimiento y el exterior [10].

- **Fibras curvadas en U** (Figura 2. 1 d): fibras sin *cladding* curvadas donde la luz interactúa en mayor medida con el exterior debido a que la geometría de la curva facilita el acceso a la luz que viaja por el núcleo [12].

- **Fibras bifurcadas** (Figura 2. 1 e): para aplicaciones de reflexión donde una de las fibras transmite la luz que incide en el objeto de estudio y la otra fibra recoge la luz que es reflejada.

- **Haz de fibras** (Figura 2. 1 f): conjunto de fibras en una única sonda. Normalmente utilizadas para aplicaciones de reflexión como las fibras bifurcadas, aunque contando con un mayor número de fibras, que pueden ser de diferentes diámetros. Por ejemplo, varias fibras pueden ser utilizadas para transmitir o recibir luz en lugar de una única sola.

- **Fibras modificadas en punta** (Figura 2. 1 g): la fibra es modificada con materiales sensibles en la punta de ésta [13]. De esta forma se crea una nanocavidad de tipo Fabry-Perot o Fizeau [14]. Dependiendo de las propiedades ópticas del material, parte de la luz será reflejada. Esta configuración permite utilizar una única fibra como transmisora y receptora de la luz.

- **Tapers** (Figura 2. 1 h): Similares a las fibras con núcleo expuesto con la diferencia de que el diámetro se reduce en un tramo de la fibra. Esta modificación hace que los modos se propaguen con mayor facilidad fuera del núcleo [15].

- **Fibras cristal fotónico** (Figura 2. 1 i): pertenecientes al grupo de fibras ópticas microestructuradas. Son fibras con agujeros microscópicos que siguen un patrón a lo largo de la fibra. Gracias a

ellos se evita o se promueve que la luz se propague en ciertas direcciones o ciertas longitudes de onda [16].

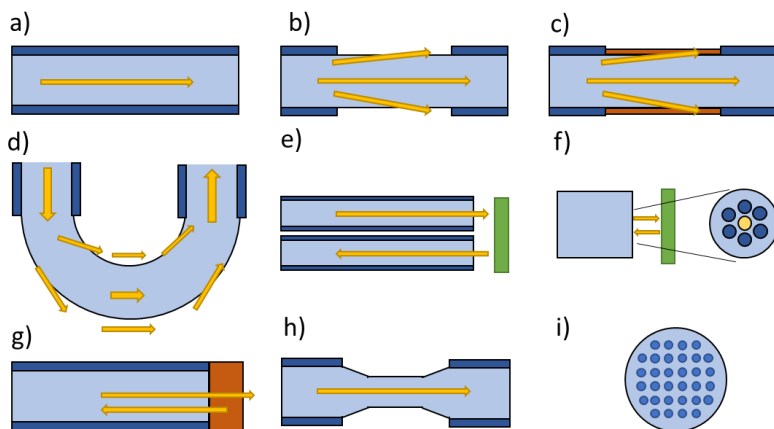


Figura 2. 1 Configuración de fibras. a) fibra estándar, b) núcleo expuesto, c) cladding activo d) fibras curvadas en U e) fibras bifurcadas f) haz de fibras g) fibras basadas en punta h) tapers i) fibras de cristal fotónico [10]

La gran variedad de configuraciones que la fibra óptica puede aportar, además de las ventajas presentadas hace que el número de sensores de fibra óptica sea muy elevado y heterogéneo en sus aplicaciones. Aunque la fibra óptica es la plataforma mayormente utilizada hasta la fecha para este tipo de aplicación, las guías de onda planas (descritas en el siguiente apartado) están adquiriendo cada vez más relevancia y aumentando su número de aplicaciones.

2.3.1.2 Guías onda planas

Los sensores de guía onda plana han aumentado su popularidad en los últimos años y tienen un gran recorrido aun por explorar. La gran flexibilidad que presenta este tipo de plataformas hace que existan numerosas configuraciones, como puede ser interferómetros Mach-Zehnder, rejillas resonantes o sensores basados en *surface plasmon resonance* (SPR) [17–19]. También hay que contar con la facilidad de utilización de estas plataformas para aplicar técnicas de micro y nano fabricación en sustratos planos (las geometrías curvas de las fibras ópticas hacen más compleja la implementación de estas

técnicas). Gracias a esta característica, la complejidad de las estructuras que se pueden implementar sobre las guías de onda planas puede ser mayor que en el caso de las fibras ópticas, permitiendo implementar varios sensores y funcionalidades en una única guía onda plana. A esto hay que añadir que también se pueden integrar en estos sensores de forma sencilla sistemas de microfluídica o *lab-on-a chip*. Otra ventaja frente a los sensores de fibra óptica es la robustez que presentan a costa de generalmente un mayor tamaño.

Los principales materiales que se utilizan para este tipo de plataformas son: vidrio, polímeros o silicio. En la mayoría de los casos la luz se transmite por estos, pero también puede servir como base para la deposición de una capa adicional donde la luz es transmitida. La luz puede ser introducida a la plataforma a través de sus caras laterales, por medio de fibras ópticas (ver Figura 2.2 a). [20]. Algunas de las configuraciones más utilizadas emplean un prisma de un alto índice de refracción para acoplar la luz. Por una de sus caras incide la luz proveniente de la fuente, esta es reflejada en la superficie y se transmite por la otra hacia el detector [21]. La configuración más empleada es conocida como configuración Kretschmann–Raether, mostrada en la Figura 2.2 b. Este tipo de configuración es utilizada principalmente en sensores basados en el fenómeno SPR, que posteriormente se explicará en mayor profundidad en el apartado 2.3.3.2.3 *Surface Plasmon Resonance (SPR)*.

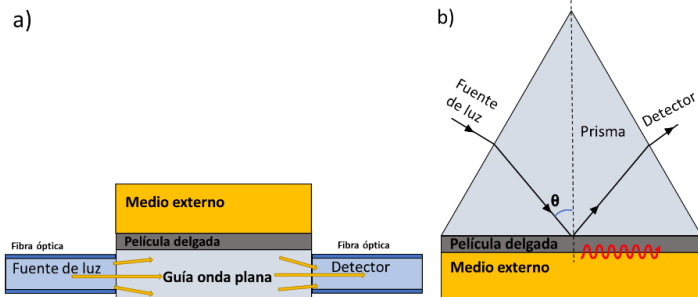


Figura 2.2 a) Guía onda plana incidiendo la luz en las caras laterales b) Configuración Kretschmann–Raether

2.3.2 Sensores basados en espectroscopía óptica

En este apartado se describirá una de las categorías principales de los sensores de gases ópticos. Los gases pueden llegar a interactuar con la luz y cambiar las propiedades de esta, lo que puede ser aprovechado para el desarrollo de sensores de gases. A continuación, se describirán las principales técnicas empleadas actualmente y las diferencias entre ellas. Pero antes de ello, se explicará en qué consisten estas interacciones entre la luz y los gases.

Los átomos que pertenecen a una misma molécula vibran y oscilan entre si ya que forman enlaces entre ellos. Estas vibraciones se producen a frecuencias específicas que dependen de los átomos y sus enlaces. Por lo tanto, para cada molécula existen frecuencias características únicas que pueden servir para su identificación. El rango de estas frecuencias coincide con las frecuencias del espectro electromagnético de la región del infrarrojo [22]. Concretamente, las longitudes de onda de esta zona están comprendidas principalmente en las pocas unidades de micras dentro de la zona del espectro denominada infrarrojo medio o en inglés *Medium Infrared Region (MIR)*. Además de esta propiedad, la región MIR ha sido poco explorada y tiene un gran potencial para el desarrollo de nuevos sensores y aplicaciones. Es por ello que se le ha dedicado una sección por separado (4.1. *LMR en infrarrojo medio*) donde se ha llevado a cabo un sensor LMR por primera vez en esta región.

Continuando con la aplicación de sensores basados en espectroscopía óptica, si a los átomos de una molécula se incide una luz cuya frecuencia coincide con una de las frecuencias características de la molécula, estos átomos vibrarán con mayor fuerza y captarán los fotones. Por ello, la luz que pasa a través de los gases es absorbida por las moléculas a ciertas longitudes de onda, produciendo picos distintivos de absorción en el espectro electromagnético. En la Figura 2.3 se pueden observar las diferentes bandas de absorción que presentan diferentes gases. Este

fenómeno físico es ampliamente empleado para la detección de gases. Analizando los picos de absorción se pueden identificar diferentes compuestos gaseosos, así como su concentración en función de la amplitud de estos [23].

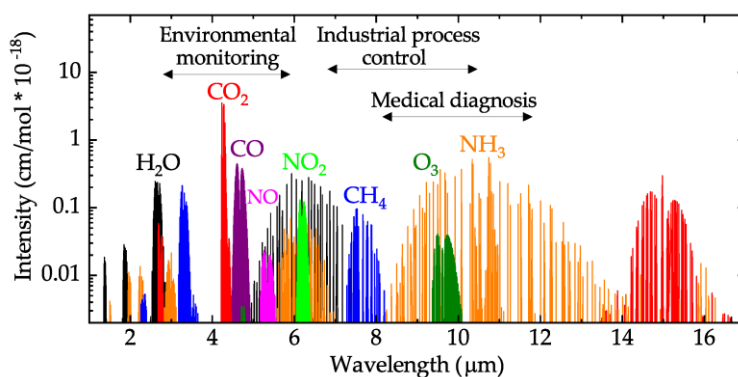


Figura 2.3 Bandas de absorción de diferentes gases en la región MIR. Publicado en *Sensors*, D.Popa et al., *Towards integrated mid-infrared gas sensors* [144]

Las técnicas fundamentadas en este principio físico estudian la luz que se ha transmitido a través de una celda en cuyo interior está la muestra de gas a estudiar. Los sistemas están compuestos principalmente por una fuente que genera luz en el rango del infrarrojo, filtros ópticos para seleccionar las diferentes longitudes de onda de estudio y un detector sensible a esas longitudes para detectar los cambios de absorción. Dependiendo de qué tipo de equipamiento se utilice se puede dividir en varios tipos:

-NDIR: Sensor de infrarrojo no dispersivo, conocido por sus siglas en inglés *Non Dispersive Infrared Detector*, utiliza filtros paso banda para seleccionar las longitudes de onda y una fuente de amplio espectro [24]. El equipamiento es sencillo y económico y normalmente es utilizado para medir un único gas.

-Analizador basado FTIR: (espectrometría de transformada de Fourier en el infrarrojo o en inglés *Fourier-Transform Infrared*): En esta configuración se utiliza un espectrómetro FTIR que es capaz de detectar la absorción en un rango del espectro y no únicamente en

diferentes bandas de longitud de onda como ocurre con los filtros [25]. Este tipo de espectrómetro consiste en un interferómetro, normalmente de tipo Michelson que genera un interferograma. Posteriormente, a través de la transformada de Fourier se obtiene el espectro. Gracias a este tipo de equipamiento se pueden medir concentraciones bajas de gases (en el orden de ppb), además de ser capaz de hacerlo con varios gases al mismo tiempo ya que analiza diferentes picos de absorción simultáneamente.

-Sistema de detección láser: En este caso, la fuente de luz no es de amplio espectro, sino que es un láser [26]. Por tanto, el gas es iluminado a una única longitud de onda y su respuesta es estudiada con un detector de amplio espectro. Una variante de esta configuración es la utilización de láseres sintonizables de los cuales se puede cambiar la longitud de onda a la que emiten y estudiar diferentes longitudes de interés [27].

2.3.3 Sensores basados en materiales transductores ópticos

Otro tipo de sensores ópticos son aquellos que utilizan un material sensible como transductor óptico entre el gas y la luz. El material reacciona con el gas cambiando sus propiedades ópticas. Al mismo tiempo, el sensor es capaz de medir estas propiedades y por ende detectar cambios en las concentraciones del gas. La variedad de estos materiales es heterogénea y se detallarán en el apartado 2.3.3.1 Materiales. Posteriormente se describirán las técnicas de interrogación más significativas utilizadas hasta la fecha.

2.3.3.1 Materiales

Los materiales utilizados son variados y de diferente naturaleza. Aquellos que son empleados para sensores ópticos coinciden en gran medida con los de otras tecnologías, principalmente los sensores de variaciones eléctricas [28] (descritos al comienzo del apartado 2.2. *Tipos de sensores de gases*). Esta relación se corroborará posteriormente en este capítulo en el apartado 2.5 Sensores de gases basados en LMR al mencionar los materiales que

se han empleado en los sensores LMR desarrollados hasta la fecha. Esta similitud puede asociarse a que la interacción entre las moléculas del gas y las del material produce un cambio tanto en las propiedades eléctricas como en las ópticas del material. Por ello, si los materiales que se usan en sensores de variación eléctrica son sensibles a gases, muy probablemente podrán ser usados también para sensores ópticos.

A continuación, se resumen las diferentes familias de materiales con la misma clasificación que se hace para sensores basados en variación eléctrica explicando brevemente sus ventajas y desventajas [28]:

-Óxidos metálicos: Principalmente óxido de estaño SnO_2 [29], óxido de titanio TiO_2 [30], óxido de tungsteno WO_3 [31], óxido de zinc ZnO [32] u óxido de cobre CuO [33] entre otros. También se pueden combinar entre ellos, formar mezclas complejas como perovskitas [34] o dopar los óxidos con otros materiales [35]. Son fáciles de depositar, detectan gran variedad de gases, pero tienen poca selectividad y bajo límite de detección.

-Polímeros: Como por ejemplo *polyaniline* (PANI) [36], *poly(allylamine hydrochloride)* PAH, *poly(acrylic acid)* PAA [37], *polyethylenimine* (PEI) [38], *polypyrrole* (PPy) [39] o la familia *metal organic framework* [40]. Son fáciles de depositar, tienen buenas propiedades mecánicas y funcionan a temperatura ambiente. Por el contrario, su respuesta se ve reducida con el tiempo y su vida útil es corta.

-Materiales 2D: Principalmente grafeno u óxido de grafeno [41], aunque también otros materiales en menor medida como MoS_2 [42] o la familia de polímeros *MXene-polymer* [43]. Presentan alta área superficial, su reciente descubrimiento hace que no estén tan estudiados como otros materiales.

-Derivados de carbono: Existen múltiples estructuras de carbono con características muy diferentes entre sí [44]. El grafeno y óxido de grafeno ya han sido explicados anteriormente en materiales 2D.

Los nanotubos de carbono son estructuras de grafeno enrolladas en forma de tubo. Pueden ser una única pared o con múltiples paredes [45]. Son estables química y mecánicamente con alta área superficial. Como desventaja son caros y los tiempos de respuesta y recuperación son largos. Normalmente se combinan con otros materiales como óxidos metálicos o polímeros [46]. Otro tipo de estructura son los nanodiamantes (nanopartículas de carbono) que han demostrado tener buenas propiedades mecánicas y ser sensibles a gases [47]. Gracias a estas propiedades serán empleados en el capítulo 3 donde se explicarán en mayor profundidad.

-Tintas: Son materiales químicamente complejos que cambian el color o su espectro de absorción ante diferentes parámetros, como cambios del pH, humedad o ante la presencia de gases [48]. Existen multitud de ellos, algunos ejemplos pueden ser, *prussian blue* [39], *Nile red* [49] o *thymol blue* [50] entre otros.

2.3.3.2 Técnicas de interrogación

En este caso el sensor debe ser capaz de detectar los cambios que se producen en las propiedades ópticas del material sensible. Para ello existen diferentes técnicas de interrogación basadas en diferentes fenómenos físicos que se producen mediante la interacción de la luz con los materiales. A continuación, se detallan las más relevantes: interferometría, redes de difracción y *surface plasmon resonance* SPR.

2.3.3.2.1 Interferometría

La interferometría es un conjunto de técnicas que extraen información usando las interferencias que se producen al superponer dos ondas. Existen diferentes configuraciones y multitud de aplicaciones más allá de sensores ópticos (astronomía, oceanografía o sismología entre otros), ya que no está limitado únicamente a la luz ni a las ondas electromagnéticas [51]. En el caso de este estudio, la interferometría óptica ocurre cuando varias ondas electromagnéticas coinciden con la misma frecuencia, misma dirección y una diferencia de fase fija. Esta diferencia en la fase se

debe a que las ondas se guían por diferentes caminos ópticos (normalmente un camino de referencia y otro el de medida). Los interferómetros más utilizados son Fabry-Perot, Sagnac, Mach-Zehnder y Pohl que son recogidos en la Figura 2.4 [14].

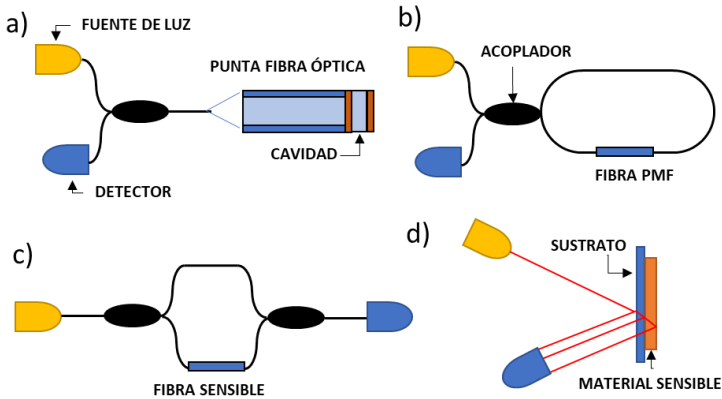


Figura 2.4 Esquema distintos tipos de interferómetros: a) Fabry-Perot b) Sagnac c) Mach-Zehnder d) Pohl

Diferentes sensores interferométricos se han desarrollado para la detección de gases [14,52]. Además, se han empleado cristales fotónicos en técnicas de interferometría [16,53]

Las principales ventajas de este tipo de sensores es su sencillez de construcción, especialmente el interferómetro Fabry-Perot. La gran mayoría de estos interferómetros emplean fuentes de luz coherentes y fibras monomodo para obtener patrones más definidos, que los obtenidos con fibras multimodo y luz no coherente.

2.3.3.2 Redes de difracción en fibra óptica

Conocidas en inglés como *optical fiber gratings*, son una familia de técnicas que consisten en la modulación periódica del índice de refracción a lo largo del núcleo de la fibra. Se pueden dividir en dos subgrupos, redes con un periodo corto (500 nm aprox.) llamadas *fiber Bragg grating* (FBG) y de periodo largo (centenas de μm) denominadas *long period fiber grating* (LPGF o LPG). Dentro de las

de periodo corto, existen una subcategoría llamada *tilted fiber Bragg grating* (TFBG).

Las FBG son las más comunes y populares [54]. Gran parte de la luz se transmite sin cambios por la fibra, salvo aquella longitud de onda que coincide con el periodo de la red. En este caso, se refleja en dirección contraria. Aunque no es común su uso en la detección de gases, se han desarrollado anteriormente varios sensores de gases basados en FBG [55–57].

Las TFBG son una variación de las FBG. Esta técnica es más reciente y actualmente se está realizando un gran esfuerzo para el desarrollo de nuevos sensores [58]. La principal diferencia respecto las FBG es la construcción del patrón, siendo este no ortogonal al núcleo sino con un pequeño ángulo. Esto hace que la luz se vea reflejada hacia el *cladding* permitiendo la aparición de numerosos modos en éste.

En LPFG existe un acoplamiento de los modos del núcleo por el *cladding*. Debido a la alta atenuación del *cladding* se producen bandas de atenuación en el espectro transmitido correspondiendo cada banda a un modo transmitido. Se pueden emplear en aplicaciones de gases [59,60].

Los sensores de redes de difracción se utilizan principalmente para la medición de parámetros físicos como temperatura, tensión mecánica o vibraciones con gran precisión. Además, la posibilidad de multiplexación incorporando varios sensores de distinto periodo en una misma fibra permite obtener diferentes puntos de medidas a lo largo de la fibra (sensor quasidistribuido), lo que hace popular su uso en monitorización de estructuras mecánicas. Por el contrario, la construcción de las redes de difracción requiere de técnicas complejas de fabricación [61] y el uso de fibra óptica monomodo encarece el equipamiento necesario para la interrogación de esta.

2.3.3.2.3 Surface Plasmon Resonance (SPR)

SPR es una de las técnicas más utilizadas en sensores ópticos [2]. Los plasmones superficiales son oscilaciones de los electrones que se encuentran en la interfaz entre dos materiales (normalmente metal-dieléctrico). También se puede entender como ondas electromagnéticas que se propagan por el interfaz de estos materiales y que son sensibles a cambios ópticos de estos y a la longitud de onda. Por ello, se produce una resonancia a una longitud de onda, que se desplaza en el espectro ante cambios en la estructura óptica. Para poder excitar este efecto se emplea un rayo incidente (solo podrá generar el efecto la parte transversal magnético TM) a un ángulo específico empleando las configuraciones Kretschmann-Raether y Otto (ver apartado 2.3.1.2 *Guías onda plana*). También existen, aunque en menor medida, sensores SPR en fibra óptica [62]. Las aplicaciones más utilizadas para este efecto son las de sensores biológicos y químicos [63,64], aunque también se han empleado para gases [65].

Este tipo de sensores presenta una alta sensibilidad al espesor e índice de refracción respecto a otras tecnologías. Además, la posibilidad de funcionalización de la superficie permite implementar sensores selectivos. Estas características han permitido el desarrollo de instrumentos empleados en estudios biológicos, ciencias de la salud, descubrimiento de nuevos medicamentos o diagnósticos clínicos [66]. La configuración más común es la de Kretschmann-Raether lo que lo hace más voluminoso respecto a otras tecnologías que utilizan fibras ópticas y complica la multiplexación de sensores.

Como se mostrará en profundidad en el apartado 2.4. *Fundamentos y conceptos básicos sobre LMR*, las similitudes de los SPR con los LMR son variadas. Aun así, hay que tener en cuenta que los orígenes físicos de las resonancias son muy diferentes. Para el caso del SPR se basan en efectos plasmónicos, en cambio el efecto LMR está fundamentado en cambios en los modos transmitidos por una guía onda. También se desarrollarán en más detalle los efectos

plasmónicos y concretamente el efecto SPR en el apartado 4.2. *Estudio del efecto Surface Exciton Polariton Resonance (SEPR)*.

2.4. Fundamentos y conceptos básicos sobre LMR

Antes de hablar de los sensores de gases basados en el efecto LMR conviene mencionar los conceptos básicos de este fenómeno para entender mejor su funcionamiento. Por ello, en este apartado se explicarán sus principales características y diferencias respecto al fenómeno análogo a éste, conocido como SPR.

El primer trabajo experimental que describió la utilización del fenómeno LMR para la fabricación de sensores de fibra óptica fue publicado hace una década por I. Villar *et al* [67]. Desde entonces multitud de artículos han demostrado el potencial de este fenómeno [68], empleándolo en sensores para distintas medidas como índice de refracción [69], humedad [70], pH [71], compuestos químicos [72], voltaje [73] o detección de material biológico como cadenas de ADN, proteínas o biomarcadores [74] entre otros. El efecto LMR se genera en nano-películas o nano estructuras. La gran mayoría de trabajos han empleado la fibra óptica como plataforma, aunque cada vez son más los trabajos generados en guía onda plana [20]. Aunque el fenómeno LMR no está en una etapa tan madura como el SPR, la atención que ha generado durante los últimos años ha creado un nuevo campo de estudio. Un claro indicativo de su potencial son las más de 600 entradas en la base de datos de Scopus (en la fecha de la publicación de este documento) que tiene el término LMR.

El fenómeno LMR se genera cuando un modo guiado por la guía onda experimenta una transición y pasa a guiarse en una nanopelícula. El modo será absorbido por el material desapareciendo y perdiéndose (de ahí su nombre en inglés "*Lossy Mode*"). Esta atenuación se manifiesta formando un máximo de atenuación en el espectro a una longitud de onda concreta que se

denominará resonancia. En el caso de que otro modo pase a ser guiado en la película se generará otra resonancia, conocida como resonancia de segundo orden. Este proceso puede continuar mediante el guiado de nuevos modos a través de la película generando más resonancias a distintas longitudes de onda, denominadas resonancias de tercer, cuarto o mayor orden. Las transiciones en el guiado de la película son menos abruptas con ordenes mayores, lo que hace que sean menos sensibles que los de menor orden a cambios en la película o al medio que la rodea. También cabe destacar que cada resonancia está formada por dos contribuciones asociadas a los modos de polarización transversal eléctrico (TE) y transversal magnético (TM). Dependiendo de diferentes factores como el orden o la anchura (amplitud 3dB por encima de la longitud de onda de máxima atenuación) se pueden diferenciar las resonancias asociadas a los modos de polarización TE y TM, siendo la resonancia asociada al modo TE la que se encuentra a longitudes de onda mayores (o lo que es lo mismo, la que aparece en primer lugar por delante de la resonancia TM del mismo orden). Aun así, mediante la utilización de luz polarizada se pueden obtener por separado ambas resonancias, consiguiendo su total diferenciación.

La resonancia es muy sensible ante cambios en la película, lo que hace que se desplace en longitud de onda. Estos cambios son principalmente el grosor de la película, las propiedades ópticas de esta película, el índice de refracción del medio externo y el de la guía onda. Cambios físicos en uno de estos tres parámetros inducen un desplazamiento en longitud de onda de la resonancia. Esta condición permite que el fenómeno LMR pueda ser utilizado en sensores siempre y cuando el fenómeno físico a medir modifique alguna de las propiedades anteriormente mencionadas. Dichas propiedades también pueden ser modificadas para sintonizar y optimizar el funcionamiento del sensor. Por ejemplo, se puede controlar el grosor de la película en el proceso de fabricación sintonizando el LMR en la zona del espectro que se desee, visible o infrarrojo.

Como se ha mencionado anteriormente el efecto LMR y SPR, (explicado en el apartado 2.3.3.2.3 *Surface Plasmon Resonance (SPR)*) comparten varias similitudes. Ambos permiten la utilización de plataformas de interrogación similares como las fibras ópticas o la configuración Kretschman-Raether, ya explicadas en el apartado 2.3.1 *Plataformas de detección óptica*. Además, las resonancias son muy parecidas en el espectro y son sensibles al índice de refracción del medio externo. Sus características son tan similares que se pueden confundir si no se presta especial cuidado a sus diferencias, como se detalla a continuación.

La principal diferencia entre SPR y LMR son las propiedades necesarias del material de la película que permite su generación. En concreto la permitividad dieléctrica, que se describe en la siguiente ecuación

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_r + \epsilon_i i \quad (2.1)$$

donde ϵ_r y ϵ_i son la parte real y la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica del material $\hat{\epsilon}$, respectivamente. La ϵ_r está relacionada con la energía almacenada en el material, mientras que ϵ_i hace referencia a las pérdidas de energía dentro del él.

La relación entre la permitividad dieléctrica con el índice de refracción depende de la estructura interna del material y está expresada en la Ec (2.2).

$$\hat{\epsilon} = N^2 = (n + ki)^2 = n^2 - k^2 + 2nki \quad (2.2)$$

Donde $N = n + ki$ se conoce como el índice de refracción complejo del material. N es el índice de refracción, donde n (parte real de N) está relacionada con la estructura molecular interna del material, y k (parte imaginaria de N) es el coeficiente de extinción que representa la absorción de la luz dentro de este. A partir de las ecuaciones (4.1) y (4.2) es posible obtener los valores de ϵ_r y ϵ_i , de donde se deduce que:

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (2.4)$$

Para la generación de SPR, ε_r debe ser negativa y de mayor magnitud que ε_i y la parte real del medio que la rodea (ε_d). En cambio, las resonancias LMR se generan cuando la parte real de la permitividad del material que genera el LMR es positiva y de mayor magnitud que su parte imaginaria y la parte real del material que la rodea. En otras palabras, ambas comparten que la parte real de la permitividad del material que las genera debe ser mayor en magnitud que su parte imaginaria y la parte real del medio que las rodea y difieren en que la parte real de la permitividad del material que las genera debe ser negativa para SPR y positiva para el LMR. Las condiciones para la generación de ambos efectos, así como su representación gráfica ha sido recogida en la Figura 2.5.

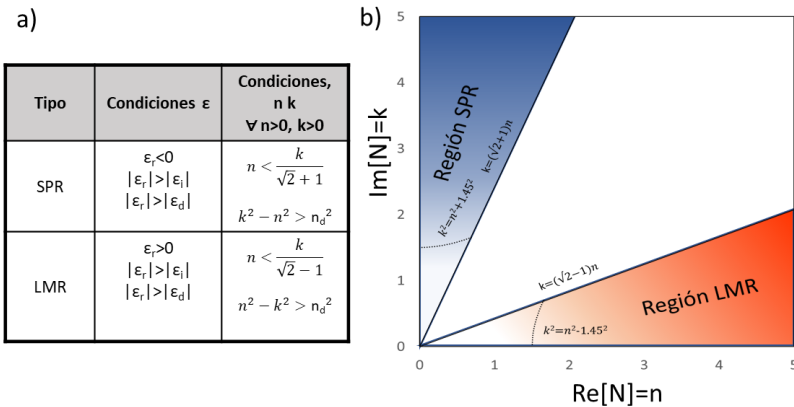


Figura 2.5 a) Condiciones de materiales para la generación del efecto LMR y SPR b) representación gráfica de las regiones n y k para $n_d=1.45$

En esta figura se observa una región entre los dos efectos de color blanco. En ella se genera el fenómeno conocido como *surface exciton polariton*. Este es difícil de obtener y requiere de condiciones muy particulares, como temperaturas criogénicas [75], o materiales específicos [76] que hace que sea un fenómeno poco explorado y el número de trabajos sea reducido. En el apartado 4.2. *Estudio del efecto Surface Exciton Polariton Resonance (SEPR)* se explorará en mayor profundidad esta región y sus fenómenos, desarrollando por primera vez un sensor basado en SEPR.

Los materiales que cumplen las condiciones del LMR suelen ser generalmente óxidos metálicos, polímeros o una combinación de ambos como se verá en el apartado 2.5 *Sensores de gases basados en LMR*. En cambio, la generación de SPR está limitada a la utilización de materiales muy buenos conductores, generalmente oro o plata. Cabe mencionar que las propiedades del material no son iguales en todas las longitudes de onda. Por ejemplo el óxido de indio dopado con estaño (ITO) cumple ambas condiciones simultáneamente en diferentes zonas del espectro permitiendo generar tanto SPR como LMR [67,77,78].

La gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados en la generación del LMR respecto a los necesarios para SPR hacen que las posibilidades de aplicación de los primeros sea mucho mayor a la hora de obtener materiales sensibles a los diferentes parámetros que se desean medir. Particularizando el caso de sensores de gases, los óxidos metálicos son utilizados en otras tecnologías debido a su sensibilidad con los gases. La coincidencia de que son materiales sensibles y generadores de LMR hace que se presente una gran ventaja frente a los sensores SPR, ya que no es necesario depositar otro material sensible encima como ocurre con los sensores SPR.

Otra diferencia entre los LMR y los SPR es el ángulo óptimo de incidencia de la luz. Para este documento será definido como el ángulo entre la luz incidente y un plano ortogonal a la superficie (ver Figura 2.6). Es decir, con un ángulo de 90° grados la luz viaja paralelamente a la superficie, mientras que con 0° incide perpendicularmente hacia esta. Para la generación de SPR el rango de ángulo óptimo es de $40-75^\circ$ [79]. En cambio, para la generación de LMR el ángulo óptimo está cercano a los 90° [80]. El fenómeno SPR puede ser generado en fibra óptica, pero se obtienen mejores resultados en la configuración Kretschmann–Raether donde se puede controlar el ángulo para que sea el óptimo. Sin embargo, el ángulo óptimo asociado a la generación de LMR hace que sean más apropiadas para su combinación con la fibra óptica, ya que en esta se transmite la luz a ángulos cercanos a 90° . Los sensores de fibra

óptica, como se indicó anteriormente en el apartado 2.3.1.1 *Fibra óptica*, son menos costosos y de menor tamaño lo que hace que sea más favorable su utilización en aplicaciones reales.

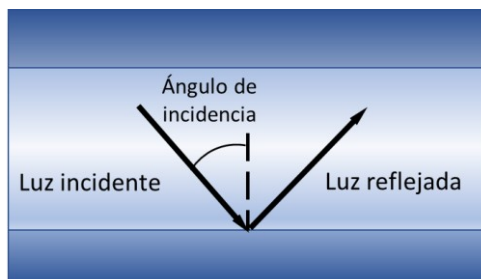


Figura 2.6 Esquema del ángulo de incidencia en fibra óptica

Otro aspecto diferencial entre SPR y LMR está asociada a la polarización de la luz que los genera. La generación SPR se produce únicamente mediante luz polarizada en modo TM, requiriendo generalmente de controladores de polarización o luz polarizada en dicho modo lo que aumenta el coste y la complejidad del sensor. En cambio, para la generación de LMR no es estrictamente necesaria la utilización del equipamiento mencionado anteriormente ya que el efecto se genera utilizando luz polarizada tanto en modo TE como en modo TM. La utilización de luz polarizada para la generación de LMR permite obtener resonancias más estrechas al separar los dos modos [81]. Sin embargo, diferentes trabajos han demostrado un buen desempeño de dispositivos sensores basados en LMR sin recurrir a controladores de polarización [82,83].

Todas las ventajas de los LMR respecto a los SPR, sumándose a las que presentan los sensores ópticos descritas en el apartado 2.3.1 *Plataformas de detección óptica*, hacen que los sensores ópticos basados en LMR se presenten como una alternativa prometedora para el desarrollo de sensores de gases. A continuación, se hará una revisión en la que se presentará el estado actual de los sensores de gases que se basan o pueden basarse en LMR.

2.5 Sensores de gases basados en LMR

Los sensores de gases basados en el efecto LMR están en una etapa inicial de desarrollo debido a la reciente novedad del efecto. Aun así, los resultados de estos primeros sensores demuestran un gran potencial para su uso en aplicaciones reales. Cabe destacar que, dada la novedad del fenómeno LMR, varios de los trabajos expuestos a continuación no han sido identificados directamente por los autores como sensores basados en el efecto LMR o se han utilizado combinados con otro tipo de fenómenos. Aun así, se incorporan en esta revisión ya que las propiedades ópticas de los materiales sensibles que se utilizan cumplen las condiciones para la generación de LMR. Por lo tanto, los materiales utilizados en dichos trabajos podrían ser empleados en el desarrollo de futuros sensores basados en LMR.

Este apartado presentará los diferentes dispositivos clasificándolos en función de los diferentes gases o agrupaciones de estos, algo que permitirá comparar los diferentes trabajos entre sí. Así, se presentarán sensores basados en LMR para la detección de amoníaco NH_3 , humedad H_2O (vapor de agua), compuestos orgánicos volátiles COV y otros gases (ácido sulfhídrico H_2S , hidrógeno H y óxidos de nitrógeno NO_x) comparándolos entre ellos y enumerando sus cualidades más importantes mediante tablas resúmenes para cada uno de ellos.

2.5.1 Sensores de amoníaco

El amoníaco, NH_3 es un gas tóxico con un olor característico punzante usado para la producción de explosivos, fertilizantes y refrigerantes industriales [84]. Su presencia contribuye a la acidificación y la eutrofización del medio ambiente. También puede ser perjudicial para el ser humano en concentraciones mayores de 25 ppm [85]. A su vez, es un buen indicador para la detección de enfermedades relacionadas con el estómago y riñones ya que aumenta la presencia de este gas en la orina y en el aliento del enfermo [86]. Por todas estas razones, la detección de este gas es

de gran importancia y se han desarrollado multitud de trabajos con esa finalidad. A continuación, se muestran de manera resumida sensores de amoníaco basados en LMR, o aunque sin serlo, tienen potencial para desarrollarse como futuro sensor basado en LMR.

Divya Tiwari *et al.* demostraron satisfactoriamente la detección de amoníaco disuelto en agua usando un sensor basado en LMR [87]. Para ello se empleó un *taper* (véase Figura 2. 1 h) recubierto de TiO_2 (a través del método *liquid phase deposition LPD*) y porfirina como material de funcionalización. Se expuso al sensor a concentraciones entre 0,1 y 10.000 ppm de amoníaco. El material sensible interactuaba con el gas cambiando el índice de refracción y desplazando la longitud del LMR en aprox. 90 nm (zona VIS-NIR). Se estudiaron diferentes configuraciones del *taper* con una fibra (SM750) dopada con boro-germanio, obteniendo el mejor resultado con un diámetro de 17 μm .

También se ha detectado amoníaco con un sensor en configuración de transmisión utilizando una fibra con parte del núcleo expuesto tal y como se muestra en la Figura 2. 1 c [46]. El material sensible empleado en este caso es un nano compuesto formado por nanopartículas de CeO_2 y nanotubos de carbono con paredes múltiples. Se halló una relación entre el espectro y la concentración de gases en potencia consiguiendo una sensibilidad de 48 cuentas/ppm. El tiempo de respuesta y recuperación es corto, 28 y 19 s respectivamente. La selectividad del sensor es baja con una respuesta similar frente a otros gases como etanol y acetona.

En otro trabajo realizado por A.OG. Dikovska *et al.* se emplea óxido de Zinc (ZnO), como material sensible [88]. En este caso, se estudian tres tipos de ZnO ; liso, poroso y nanoestructurado. El sensor está compuesto por una fibra tipo D (fibra monomodo la cual se ha eliminado un lado del *cladding* hasta casi exponer el núcleo). Por ella se transmite luz polarizada proveniente de un diodo superluminiscente *SLD*. Para la detección de la luz, se combina un monocromador y un fotodiodo. El mejor resultado se obtiene en este caso con el ZnO nanoestructurado seguido del poroso y el liso

con desplazamientos respectivos de 6,35, 2,14 y 0,81 nm para concentraciones de amoniaco entre 0 y 5.000 ppm.

R. Mohandoss *et al.* detectaron amoniaco utilizando magnesium tetraborate (MTB) como material sensible [85]. El sistema de interrogación se compone en este caso de una fibra plástica PMMA de diámetro 750 μm a la que se ha expuesto parte del núcleo. El material sensible se ha depositado a través del método *slurry deposition*, en el cual se mezcla el material con alcohol isopropílico y se espera a que este se evapore para fijarlo a la zona deseada. La configuración en transmisión del sensor se muestra en la Figura 2.7 con una fuente halógena como emisora y un espectrómetro en el rango visible. La respuesta espectral se ve modificada por la concentración de amoniaco (0-500 ppm) especialmente en longitudes de onda en torno a 685 nm. Se han estudiado diferentes modificaciones del MTB; dopado con cerio, empleando la forma cristalina o radiándolo con rayos gamma. Se ha obtenido el mejor resultado con la combinación de todas las modificaciones, logrando una sensibilidad de 74 cuentas/50 ppm. Este material y su estructura tienen un gran potencial para ser utilizados en un sensor basado en LMR.

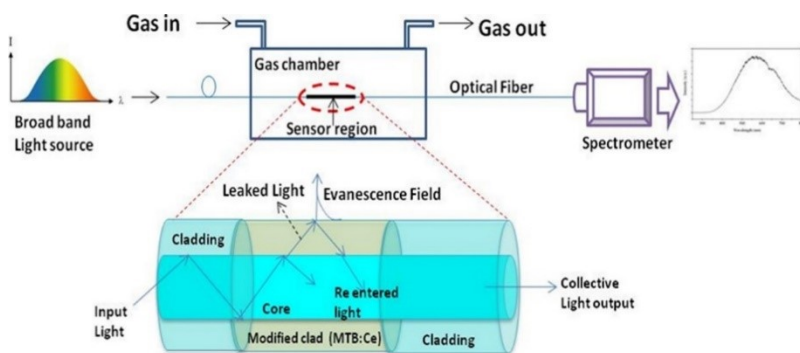


Figura 2.7 Diagrama del sensor y esquema de la cámara de gas. Publicado en *Sensors and Actuators A Phys.* 285, Mohandoss, R. et al., *Fiber optics assisted ammonia gas detection property of gamma irradiated magnesium tetraborate* 158-164, Copyright 2018 con permiso de Elsevier [85].

A continuación, en la Tabla 2.1 se enumeran los trabajos desarrollados en torno a sensores ópticos para la detección de amoníaco, así como un resumen de sus características principales para su comparación. Como se puede observar, los materiales son variados y suelen recurrir a nanoestructuras complejas que permiten obtener altas áreas superficiales. El rango de concentraciones de gases en el que se han testado los sensores es diferente entre los distintos trabajos. También lo son sus sensibilidades que se dan en distintas unidades dependiendo del método usado para obtener las concentraciones del gas, así como el método de interrogación óptico empleado, algo que dificulta su comparación. Aun así, resalta entre ellos el trabajo [87] por su bajo límite de detección (0,16 ppm) y alta sensibilidad (1,2 nm/ppm).

Varios estudios expuestos en la Tabla 2.1 también se recogen en la sección 2.5.3 *Sensores VOC*. Las respuestas similares del amoníaco y *volatile organic compounds* (VOCs) hace probable que materiales sensibles a VOCs también lo sean al amoníaco. Por ello, se podría estudiar la respuesta ante el amoníaco de los materiales recogidos en el apartado 2.5.3 *Sensores VOC*, como por ejemplo *magnesium tetraborate* (MTB), *Polypyrrole/Prussian blue*/ TiO₂ o borato de litio Li₂B₄O₇ entre otros.

Película sensible	Técnica de deposición	Guía onda	[gas] _{ppm}	Sensibilidad	LOD [ppm]	T↑ [s]	T↓ [s]	Referencia
TMPyP/TiO ₂	Método LPD	taper dopado (SM750)	0,1 a 10.000	No lineal ~ 1.2 nm ppm ⁻¹ en el rango 0,1-10 ppm.	0,16	30	N/A	[87]
<i>Magnesium tetraborate</i> , MgB ₄ O ₇ (MTB) CeO ₂ /	Deposición <i>Slurry</i>	PMMA 750 μm	0 a 500	1,48 cuentas ppm ⁻¹	50 *	N/A	N/A	[85]
Nanotubos de carbono con paredes múltiples	Técnica hidrotérmica	PMMA 550 μm	0 a 500	0.096 cuentas ppm ⁻¹	50 *	28	19	[46]
Nanoflores de ZnO tridimensionales	<i>Drop coating</i>	SM-MM-SM	0 a 7.281	4,32 pm ppm ⁻¹	1.210 *	~26	~39	[89]
Nanoestructuras de ZnO	Método <i>PLD</i>	Fibra tipo-D	0 a 5.000	~0,66 pm ppm ⁻¹	~50	N/A	N/A	[88]
Óxido grafeno	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	0 a 500	-0.32 cuentas ppm ⁻¹	100 *	N/A	N/A	[41]
Nanocristales ZnO	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	0 a 138.203	-0,017 kPa ⁻¹	1.974 *	6.000	4.800	[90]

Nanocristales CeO ₂	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	0 a 138.203	12 10 ⁻³ kPa ⁻¹	1.974*	3.840	3.060	[91]
Nanopartículas de V ₂ O ₅ y WO ₃	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	0 a 138.203	4 10 ⁻³ kPa ⁻¹	1.974*	2.400	2.340	[92]
Nanocristales de SnO ₂ y película de SnO ₂	Evaporación térmica	PMMA 700 μm	100 a 1.000	0,09 cuentas ppm ⁻¹	100 *	1.200	7.200	[93]
Nanocristales TiO ₂	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	50 a 500	0,6 cuentas ppm ⁻¹	50 *	4.980	4.620	[30]
Nanopolvo Zn ₃ (VO ₄) ₂	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	20 a 500	0,019 μV ppm ⁻¹	50 *	2.808	3.540	[94]
Sm ₂ O ₃	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	0 a 500	14 10 ⁻³ kPa ⁻¹	9.871 *	4.020	3.420	[95]
Nanotubos de carbono con una sola pared y múltiples paredes	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	0 a 500	0,31 cuentas ppm ⁻¹	50 *	N/A	N/A	[45]
Nanotubos de carbono de una sola pared	<i>Dip coating</i>	PMMA 750 μm	0 a 500	1,3 cuentas ppm ⁻¹	12,5 *	3.600	3.000	[96]
Película SnO ₂	<i>RF sputtering</i>	PCS	0 a 300	13,5 %	10 *	N/A	N/A	[97]

(*) Datos no especificados. Los valores son las concentraciones mínimas encontradas en los artículos.

Tabla 2.1 Resumen de desempeño y parámetros de configuración para sensores de amoníaco basados en LMR

2.5.2 Sensores de humedad

La determinación de la concentración de vapor de agua en aire, comúnmente conocida como humedad, es esencial en campos como la industria, procesos en la agricultura, monitorización de la calidad del aire, procesos de fabricación, almacenamiento y control entre otros [98]. La medición más utilizada para la concentración de vapor de agua es la humedad relativa (%HR), que es un porcentaje dependiente de la temperatura. Concretamente, es la ratio de la presión parcial del vapor de agua en una mezcla de gases respecto a la presión de saturación del agua a esa temperatura. En otras palabras, es el porcentaje de vapor de agua respecto al total que puede sostener la mezcla sin que se condense ésta. Al igual que el amoníaco, existen numerosos trabajos y desarrollos para sensores de humedad basados en LMR, algunos de los cuales se detallarán a continuación.

El primer sensor de humedad basado en LMR fue implementado por C. R. Zamarreño *et al.* en 2010 [37]. La fibra empleada en este caso fue una fibra multimodo con núcleo expuesto. El material sensible utilizado es una composición de una película ITO a la que se le añade una nanoestructura multicapa de películas poliméricas. El ITO se ha depositado a través de la técnica *dip coating* y tiene el papel de generar el LMR. La estructura polimérica está compuesta por *poly/allylamine hydrochloride (PAH)*, y *poly(acrylic acid) (PAA)* depositados a través de la técnica Layer by Layer (LbL). Esta estructura de bicapas modifica el espesor de la película y por ende el índice de refracción externo en función de la humedad, produciéndose así un desplazamiento en la resonancia generada. La configuración del sensor es en transmisión con una fuente halógena (DH-2000-H) y un espectrómetro en el infrarrojo cercano (NIR 512). Con un sensor de 100 bicapas el LMR se encuentra en la zona NIR (1400-1500 nm) y se desplaza 58 nm con un cambio de humedad en el rango 20-90 %HR, obteniendo una sensibilidad de 0,83 nm/%HR.

Un material descubierto recientemente, cuya popularidad está creciendo es el óxido de grafeno, conocido en inglés como *graphene*

oxide (GO). En este documento será de gran importancia ya que es utilizado como material sensible en el capítulo 3. Además de ello, una de sus aplicaciones más relevantes es la detección de humedad. Miguel Hernaez *et al.* [38] han desarrollado un sensor utilizando una fibra multimodo (FT200EMT) cuya parte del núcleo está expuesta. Para ello se ha depositado una película de óxido de estaño SnO₂ a través de la técnica *sputtering* a la que posteriormente se han añadido bicapas de PEI y GO a través de la técnica LbL. Se han obtenido dos sensibilidades distintas, una en el rango 20-70 %HR con 0,317 nm/%HR y otra entre 70-90 %HR con 1,352 nm/%HR. Este comportamiento también se ha observado en otros trabajos con otros materiales como se observa en la Tabla 2.2. La dinámica del sensor es rápida con tiempos de respuesta y recuperación de 160 ms y 262 ms respectivamente. Hay que añadir que los mismos autores en un artículo más reciente, implementaron un sensor utilizando el GO como generador de LMR sin la necesidad del SnO₂ [99], facilitando su fabricación.

El GO depositado a través de la técnica de evaporación espontánea se utiliza como material sensible a la humedad en otro trabajo [100]. La guía onda utilizada en este caso es una fibra tipo D. La configuración del sensor consiste en un láser sintonizable (1520-1620 nm) como fuente de luz, un controlador de polarización y el analizador de espectros ópticos (OSA por sus siglas en inglés: *optical spectrum analyzer*) junto con un medidor de potencia como detectores. Mientras que el OSA permite medir el desplazamiento de la resonancia en el espectro el medidor de potencia permite monitorizar cambios de intensidad reduciendo el coste de implementación de un posible sistema de detección. Las sensibilidades obtenidas estudiando el desplazamiento con el OSA son de 0,138 y 0,145 nm/%HR para la primera y segunda resonancias respectivamente en el rango de 32,04-85,00 %HR. Para el rango entre 85-97 %HR la sensibilidad es de 0,897 y 0,915 nm/%HR para el primer y segundo LMR. Utilizando el láser a 1.585 nm y el medidor de potencia se consigue una sensibilidad de 0,427 dB/%HR.

En este mismo trabajo además se describe el principio físico que facilita detección de humedad por parte del GO; cuando la humedad aumenta, los nanoporos de la película de GO se abren, pudiendo introducirse las moléculas de agua entre las capas de la estructura. En esta situación, los enlaces de hidrógeno de los grupos funcionales y las moléculas de agua que interconectan las capas de GO son sustituidos por enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua. Este cambio produce una separación mayor entre las capas aumentando el grosor de la película. Este comportamiento está representado en la Figura 2.8.

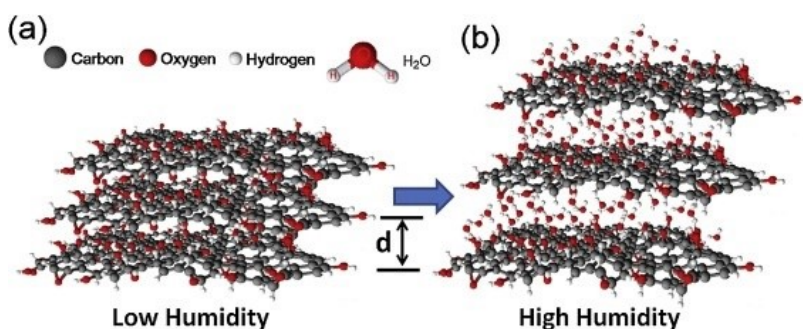


Figura 2.8 a) Recubrimiento GO a bajas humedades, b) Recubrimiento GO con moléculas de agua a altas humedades. Publicado en *Sensors and Actuators, B Chem.* 255, Huang, Y. et al., *High-performance fibre-optic humidity sensor based on a side-polished fibre wavelength selectively coupled with graphene oxide film*, 57-69, Copyright 2017, con permiso de Elsevier. [100]

En la Tabla 2.2 se resumen los diferentes trabajos en los que se desarrollan sensores de humedad basados en LMR, así como los parámetros obtenidos. De estos trabajos se pueden extraer diferentes conclusiones. Por un lado, la gran mayoría de los materiales utilizados están compuestos por polímeros y óxidos metálicos, algo habitual en este tipo de sensores. Se ha encontrado que las nanoestructuras de sensores de humedad son más simples que para el resto de gases estudiados, siendo la mayoría películas simples sin el empleo de nanopartículas o combinación de distintos materiales. Un aumento de la complejidad en la estructura

permitiría una mayor área de contacto con el gas y posiblemente mejores resultados.

Las sensibilidades están en el mismo rango (entre las décimas a unas pocas unidades de nm/%HR). Como excepción cabe destacar el trabajo [101] al que se puede atribuir la diferencia al empleo del efecto *localized surface plasmon resonance* (LSPR) en vez de LMR. Las similares sensibilidades indican que hasta la fecha no se ha encontrado un material que resalte por encima del resto.

Respecto a los tiempos de respuesta y recuperación no todos los trabajos han mostrado estos parámetros, los que lo han hecho muestran un rango de centenas de segundos a pocos segundos (exceptuando los miles de segundos de [37], que se puede atribuir a la inercia que tiene la cámara climática en la que se ha testeado el sensor). Estos tiempos son inferiores al resto de gases, lo que implica que la detección del vapor de agua tiene una dinámica rápida comparando con otros gases y sensores. También cabe destacar que estos tiempos se encuentran en el límite para la detección de aliento humano. Una pequeña mejora en la dinámica de estos permitiría que algunos de los sensores mostrados en la Tabla 2.2 pudiesen ser utilizados en esta relevante aplicación.

Película sensible	Técnica de deposición	Guía onda	Sensibilidad [nm/%HR]	T↑ [s]	T↓[s]	Ref.
ITO, Polyallylamine hydrochloride (PAH) y polyacrylic acid (PAA)	Dip coating y Layer-by-Layer	Fibra óptica 225/200 μm FT200EMT	0,82	~1.870	~5.250	[37]
ITO y agarosa	Dip coating y método agua hirviendo	Fibra óptica 225/200 μm FT200EMT	0,75	N/A	N/A	[102]
SnO ₂	Dip coating	Fibra óptica 225/200 μm FT200EMT	0,107	N/A	N/A	[29]
PAH y PAA	Layer-by-Layer	Fibra óptica 225/200 μm FT200EMT	0,37	N/A	N/A	[103]
TiO ₂ y poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS)	Layer-by-Layer	Fibra óptica 225/200 μm FT200EMT	1,43 para 1 ^o resonancia 0,97 para 2 ^o	N/A	N/A	[104]
PAH y PAA	Layer-by-Layer	Fibra óptica 225/200 μm FT200EMT	0,51 1 ^o resonancia	N/A	N/A	[70]
Polímeros y partículas de plata	Layer-by-Layer	Fibra óptica 225/200 μm FT200EMT	0,93	0,476	0,447	[105]
ITO y In ₂ O ₃	Layer-by-Layer	Fibra óptica 225/200 μm FT200EMT	0,283, 0,133, 0,042 ITO, In ₂ O ₃ modo TE y TM	N/A	N/A	[106]

SnO ₂	<i>Sputtering</i>	<i>Taper</i> SMF 9/125 µm Telnet RI	1,9	1,52	~1,52	[107]
ITO	<i>Sputtering</i>	Guía plana cobre porta	0,0657 en 30-65 %HR 0,212 en 65-90 %HR	N/A	N/A	[108]
SnO ₂ <i>polyethylenimine (PEI)</i> y óxido de grafeno	<i>Layer-by-layer</i> y <i>sputtering</i>	Fibra óptica 225/200 µm FT200EMT	0,317 en 20-70 %HR 1,352 en 70-90 %HR	0,16	0,262	[38]
Películas poliméricas y <i>nanorods</i> de oro	<i>Layer-by-Layer</i>	Fibra óptica 225/200 µm FT200EMT	~3 en 20-45 %HR 11,2 de 45-90 %HR	N/A	N/A	[101]
Óxido de grafeno	Evaporación espontánea	Monomodo tipo D	0,145 de 32-85 %HR 0,915 de 85-97,6 %HR	2,73	7,27	[100]
CuO, SnO ₂ y agarosa	<i>DC sputtering</i> y método de agua hirviendo	Cubre porta	0,636 de 30-90 %HR	N/A	N/A	[33]

Tabla 2.2 Resumen de desempeño y parámetros de configuración para sensores LMR de humedad

2.5.3 Sensores VOC

Los compuestos orgánicos volátiles, conocidas por sus siglas en inglés *volatile organic compound* (VOC), son una familia de químicos cuya temperatura de evaporación es menor que la temperatura ambiente. Son mayoritariamente tóxicos para los humanos, pudiendo crear irritación en los ojos, nariz y vías respiratorias [109]. Además, son unos de los contaminantes más importantes en aire interior, pudiendo ser un riesgo para la salud a concentraciones tan bajas como $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [110]. También son perjudiciales para el medio ambiente ya que sus altas presiones de vapor producen contaminación industrial. A su vez, también pueden ser utilizados como biomarcadores. Por ejemplo, la presencia de acetona en el aliento humano por encima de los 0,8 ppm es un indicador de diabetes tipo I y II [35]. El amplio número de sustancias químicas que pertenecen a la familia VOC hace que sus campos sean numerosos y variados. Por ejemplo, el etanol tiene aplicaciones en áreas como la química, biomedicina, industria agro, *smart cities*, monitorización de la calidad del vino o análisis del aliento entre otras [111]. En los siguientes párrafos se describirán los trabajos más relevantes en la detección VOC basados en LMR.

R.N. Mariammal *et al.* presentaron en [111] un dispositivo para la detección de etanol utilizando SnO_2 y óxido de cobre CuO como materiales sensibles. Se prepararon dos sensores mediante el método de coprecipitación. El primero solo con SnO_2 y el segundo con SnO_2 y CuO . El material fue depositado en una fibra con parte del núcleo expuesto que posteriormente fue sometida a concentraciones de etanol entre 0 y 500 ppm. Se estudió la región VIS del espectro obteniendo sensibilidades de 13 y 41 cuentas/100 ppm para SnO_2 y $\text{SnO}_2:\text{CuO}$ respectivamente. A la vista de los resultados obtenidos con estos materiales para la generación de LMR en trabajos previos [112] es de esperar que este material pueda ser utilizado para el desarrollo de sensores basados en LMR.

Otros sensores de etanol has sido presentados por por S. Vijayakumar *et al.* en [113], empleando óxido de wolframio WO_3 y

nanocompuesto de WO_3 /graphitic carbon nitride gC_3N_4 como materiales sensibles. Al igual que en el caso anterior se utilizan fibras ópticas multimodo con parte del núcleo expuesto sobre las que se depositan los materiales y posteriormente se someten a concentraciones de etanol entre 0-500 ppm. La configuración óptica utilizada para la interrogación de los sensores es en transmisión estudiando el rango del espectro aproximadamente entre 100-1100 nm. Los resultados obtenidos muestran mejor sensibilidad y selectividad del nanocompuesto que solo WO_3 pudiendo explicarse por la mayor área superficial que presenta el compuesto. Los tiempos de respuesta y recuperación en este caso son de 30 y 25 s respectivamente.

En el trabajo de Cesar Elosua *et al.* [114] se detecta metanol, isopropanol y etanol con el material organometálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{NH}_3)_2]_n$. Este material es depositado con la técnica LbL en fibras plásticas. La luz se monitoriza (configuración en transmisión) durante la deposición para sintonizar las resonancias LMR en la región visible. Las sensibilidades obtenidas para el metanol, isopropanol y etanol fueron de 0,131, 0,074 y 0,067 nm/ppm respectivamente. La sensibilidad cruzada del sensor ante la temperatura es en este caso despreciable mientras que para la %HR produce un error del 3,4%.

Otro material orgánico-inorgánico es empleado para la detección de metanol en [115]. El material, depositado a través de la técnica LbL, está compuesto de PAH con nanopartículas de sílice y recubierto con una película de *tetrakis(4-sulfophenyl)porphine* (TPPS). La configuración utilizada consiste en una fibra curvada en forma de U de 200 μm que se interroga mediante un sistema en transmisión en la región visible del espectro. Los resultados obtenidos en este caso muestran un sensor reversible y repetitivo en su respuesta al etanol. La selectividad también se estudia obteniendo respuestas 4 y 16 veces menores para etanol y 1-octanol respectivamente.

En la Tabla 2.3 se recogen los diferentes trabajos en los que se estudian sensores de VOC. En la mayor parte de los trabajos se

analizan varios VOC para el mismo sensor por lo que sus resultados también se recogen. Además, es común analizar otros como el amoníaco, que aun estando recogidos en el apartado 2.5.1 *Sensores de amoníaco*, se repiten en esta tabla para comparar con el resto de los gases estudiados. Los gases se enumeran de la siguiente forma para facilitar su mención en el texto: (1) etanol, (2) amoníaco, (3) acetona, (4) metanol, (5) hexano, (6) alcohol isopropílico, (7) cloroformo, (8) benceno y (9) isopropanol.

La comparación entre los trabajos revela distintos patrones. Cada material presenta diferente respuesta a los gases. Es decir, no hay gases que produzcan una respuesta siempre mayor que otros independientemente del material. Esta cualidad es muy interesante, ya que puede ayudar a combatir uno de los principales inconvenientes de los sensores LMR, la selectividad. La gran mayoría de las respuestas a diferentes gases son muy parecidas entre sí, lo que hace imposible detectar correctamente las concentraciones si existen varios gases en la mezcla. Si se combinan varios materiales en un único sensor y se monitoriza cada uno de ellos, se podrá discernir los diferentes gases a través de algoritmos de reconocimiento de patrones. Este enfoque ya se ha utilizado anteriormente con éxito en otros tipos de sensores de gases [116,117]

En la mayoría de los trabajos expuestos en la Tabla 2.3 los sensores se han testeado con un número limitado de gases. Un estudio más profundo observando la respuesta ante VOCs estudiados en otros trabajos podría llevar al descubrimiento de mejores respuestas hacia estos nuevos gases.

Gas**	Película sensible	Técnica de deposición	[gas] _{ppm}	Sensibilidad	LOD	Guía onda	Ref.
(2), (4), (1)	Nanocristales TiO ₂	<i>Dip coating</i>	50 a 500	0,6 (2), 0,35 (4), 0,29 (1) cuentas ppm ⁻¹	50 *	PMMA 750 μm	[30]
(1), (2)	CeO ₂ / nanotubos de carbono multiparedes	Técnica hidrotérmica	0 a 500	0,158 (1), 0,096 (2) cuentas ppm ⁻¹	50 *	PMMA 550 μm	[46]
(2), (1), (4)	Óxido grafeno	<i>Dip coating</i>	0 a 500	-0,32 (2), -0,26 (1), -0,2 (4) cuentas ppm ⁻¹	100 *	PMMA 750 μm	[41]
(4), (1), (2)	Nanocristales ZnO	<i>Dip coating</i>	0 a 138.200 (2), 24.680 (1), 13.820 (4)	210 (4), 190 (1), -170 (2) 10 ⁻³ kPa ⁻¹	~ 1.970 *	PMMA 750 μm	[90]
(4), (1), (2)	Nanocristales CeO ₂	<i>Dip coating</i>	0 a 138.200 (2), 24.680 (1), 13.820 (4)	71 (4), 12 (2), 5 (1) 10 ⁻³ kPa ⁻¹	~ 1.970 *	PMMA 750 μm	[91]
(4), (1), (2)	Nanopartículas de V ₂ O ₅ (a) y WO ₃ (b)	<i>Dip coating</i>	0 a 138.200 (2), 24.680 (1), 13.820 (4)	(a): 56 (4), 4 (2) 10 ⁻³ kPa ⁻¹ (b): 59 (4), 5 (2), 4 (1) 10 ⁻³ kPa ⁻¹	~ 1.970 *	PMMA 750 μm	[92]

(2), (1), (4), (3)	Nanopolvo $Zn_3(VO_4)_2$	<i>Dip coating</i>	20 a 500	0,19 (2), 0,009 (1), 0,005 (4), 0,004 (3) $\mu V ppm^{-1}$	50 *	PMMA 750 μm	[94]
(2), (4), (1)	Sm_2O_3	<i>Dip coating</i>	0 a 138.200 (2), 24.680 (1), 13.820 (4)	14 (2), 8 (4), 76 (1) $10^{-3} kPa^{-1}$	$\sim 9.870^*$ (2) $\sim 7.400^*$ (1) $\sim 4.930^*$ (4)	PMMA 750 μm	[95]
(2), (1)	Nanotubos carbono de una sola pared	<i>Dip coating</i>	0 a 500	1,3 (2) 1,12 (1) cuentas ppm^{-1}	12,5 *	PMMA 750 μm	[96]
(1)	SnO_2 (a) y $SnO_2: CuO$ (b)	Coprecipitaci ^o n	0 a 500	-0,13 (a), -0,41 (b) cuentas ppm^{-1}	50 *	N/A	[111]
(3)	<i>Magnesium tetraborate</i> (MTB) (a), MTB dopado con cerio (b), MTB con cerium despu \acute{e} s de radiaci ^o n gamma (c)	Deposici ^o n <i>slurry</i>	50 a 500	0,04 (a), 0,54 (b), 0,7 (c) cuentas ppm^{-1}	50 *	PMMA 750 μm	[35]
(1)	WO_3/gC_3N_4 (a) y WO_3 (b) nanocompuestos	<i>Dip coating</i>	0 a 500	62,5 (a), 38,5 (b) % at 500 ppm	100 *	PMMA 550 μm	[113]
(4), (9), (1)	Compuesto organomet \acute{a} lico $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(NH_3)_2]$ n	<i>Layer-by-Layer</i>	0 a 250	0,131 (4), 0,074 (9), 0,067 (1) nm ppm^{-1}	25 *	PCS <i>plastic clad silica</i>	[114]

(4)	(PAH/SiO ₂) _n y (TPPS)	<i>Layer-by-Layer</i>	N/A	N/A	N/A	PCS curvada en U	[115]
(6)	<i>Polypyrrole/Prussian blue/ TiO₂</i> (PPy/PB/TiO ₂) (a) y TiO ₂ (b)	<i>Dip coating</i>	0 a 500	1,51 (a), 0,78 (b) cuentas ppm ⁻¹	50 *	PMMA 750 μm	[39]
(1), (4), (5)	ZnO <i>Nanorods</i>	<i>Dip coating</i>	0 a 250	~6,5% (1), ~3% (4), ~1,2% (5) a 300 ppm	50 *	PMMA 1.000 μm	[118]
(1), (3)	Nanocristales MnCo ₂ O ₄	<i>Dip coating</i>	0 a 500	0,11 (1), 0,068 (3) cuentas ppm ⁻¹	50 *	PMMA 550 μm	[119]
(3), (2), (1), (4), (5), (7)	Sin modificar (a) y funcionalizado con amina b) nanocopos de ZnO	<i>Dip coating</i>	0 a 300	(a): 13 (3), 7 (2), 7 (5), 4 (1), 1,8 (7), 1,8 (4) % (b): 45 (2), 18 (7), 18 (5), 15 (3), 8 (1), 8 (4) %	30 (3), 20 (2), 10 (1), 10 (4), 10 (10), 10 (7)	PMMA 1mm	[120]
(3), (2), (1)	Nanocristales (γ-CuBr)	<i>Deposición Slurry</i>	0 a 750	5% (3), 0,75% (1), 0,42% (2) con 750 ppm	~50*	PMMA 750 μm	[121]
(3), (2), (1)	Nanorombos de ZnO	<i>Dip coating</i>	0 a 400	~ 24% (3), ~12% (2), ~4% (1) funcionalizado con tiourea a 772 nm y 400 ppm	10*	PMMA 1,000 μm	[122]
(3), (2), (1)	Nanoparticulas ZnO	Sin datos	0 a 250	14% (3), 9% (2), 5% (1) con 250 ppm	50*	Sin datos	[123]

(3), (6), (8)	TiO ₂	<i>Dip coating</i>	0 a 500	-0,31 (3), -0,15 (6), -0,12 (8) cuentas ppm ⁻¹	50*	PMMA 750 μm	[124]
(1)	SnO ₂ nano partículas amorfás	Evaporación por haz de electrones	1.000 a 20.000	14 % a 1,0000 ppm	1.000 *	SMF	[125]
(1)	Sin dopar (a), Mn- dopado (b) nanopartículas CoFe ₂ O ₄	Método químico	0 a 500	0,07 (a), 0,12 (b) cuentas ppm ⁻¹	100 *	PMMA 750 μm	[126]
(4), (1), (2)	ZnO (a), ZnO dopado Ce (b), Al ₂ O ₃ (c), CeO ₂ (d), Sm ₂ O ₃ (e), WO ₃ (f), V ₂ O ₅ (g)	Método químico	0 a 500	(2): -17 (a), 7 (b), 9 (c), 12 (d), 14 (e), -5 (f), 4 (g) 10 ⁻³ kPa ⁻¹ (4): 21 (a), -96 (b), 29 (c), 71 (d), 8 (e), 59 (f), 56 (g) 10 ⁻³ kPa ⁻¹ (1): -21 (a), -131 (b), 55 (c), -5 (d), 76 (e), -4 (f), 1 (g) 10 ⁻³ kPa ⁻¹	N/A	PMMA	[127]
(1)	ZnO dopado con nanopartículas de oro	<i>Dip coating</i>	0 a 1.000	0,0552 cuentas ppm ⁻¹	100 *	PMMA 750 μm	[128]
(1), (4), (9)	Compuesto organometálico [Au ₂ Ag ₂ (C ₆ F ₅) ₄ (NH ₃) ₂] n	<i>Layer-by- Layer</i>	0 a 140 (1), 150 (4), 200 (9)	0,41 (1), 0,52 (4), 0,263(9) nm ppm ⁻¹	4 (1), 16 (4), 10 (9)	PCS 200/22 0 μm	[129]
(1), (4), (9)	Borato de litio Li ₂ B ₄ O ₇	Método gel	50 a 500	-10 (1), -4 (4), 3 (2) cuentas ppm ⁻¹	50	PMMA 750 μm	[130]
(1)	Nanopartículas ZnO	Evaporación térmica	0 a 500	3,5% para 500 ppm	100 *	PMMA 700 μm	[131]
(3), (6), (8)	Nanocristales ZnO	<i>Dip coating</i>	0 a 500	0,009 (3), -0,001 (6), -0,0017 (8) cuentas ppm ⁻¹	50 *	PMMA 750 μm	[132]

(1),(4),(9), (3)	CdS nanoflower	<i>Dip coating</i>	0 a 300	~4,6(1), 1,7 (4), 1,7 (9), 1,5 (3) % at 300 ppm	10 *	Taper PCS 1 mm	[133]
(2), (1),(3)	Película SnO ₂	<i>RF sputtering</i>	0 a 300	13,5 (2), 8(1), 4,5(3) % (a) 46 (1) 34 (2) 36 (3) 70 (4)	10 *	PCS	[97]
(3), acetophe none, (1), (9)	Película SnO ₂ (a) AZO (b) ZnO (c)	<i>RF sputtering</i>	0 a 250	(b) 8 (1) 8.4 (2) 12.4 (3) 6 (4) (c) 1.6 (1) 8 (2) 0.8 (3) 8.4 (4) 10 ⁻³ nm/ppm	0,3	Taper PCS 600 μm	[134]

* *Dato sin especificar, se ha indicado el mínimo encontrado en el trabajo*

** (1) Etanol, (2) amoniaco, (3) acetona, (4) metanol, (5) hexano, (6) alcohol isopropílico, (7) cloroformo, (8) benceno, (9) isopropanol

Tabla 2.3 Resumen de desempeño y parámetros de configuración para sensores de COV basados en LMR

2.5.4 Sensores LMR para la detección de otros gases

A continuación, se presentan algunos trabajos asociados a la detección de H_2S , H_2 y NO_x , que debido al escaso número de trabajos no se considera relevante exponerlos de forma separada en un apartado único. En este apartado se explicará la importancia asociada a la detección de estos gases, se detallará alguno de los trabajos más relevantes y su comparación, para finalmente recogerse todos ellos en la Tabla 2.4.

2.5.4.1 Sensores de ácido sulfhídrico H_2S

Ácido sulfhídrico H_2S , es un gas inflamable y tóxico con un característico olor a huevos podridos. Se produce en la materia en estado de descomposición y como subproducto en las refinerías, plantas de tratamientos de agua y papeleras. Puede llegar a ser tóxico para los humanos en concentraciones superiores a 20 ppm. Produce irritación en los ojos, pulmones, fatiga olfativa y dificultades respiratorias [72]. Se ha descubierto que es un transmisor de varias señales dentro del cuerpo como en el sistema cardiovascular y nervioso [135].

Sruthi P Usha *et al.* han desarrollado varios sensores basados en LMR para la detección de H_2S empleando diferentes nanoestructuras de ZnO [32,72]. En dicho trabajo se utiliza una fibra plástica multimodo en una configuración en transmisión, una fuente de luz halógena y un espectrómetro en el visible. Los sensores desarrollados se expusieron a concentraciones entre 10 y 100 ppm del gas al mismo tiempo que se medía el desplazamiento en longitud de onda del LMR. En [72] se observa una sensibilidad de 1,49 nm/ppm para un sensor de una película de nanopartículas de ZnO (ver Figura 2.8), 0,24 nm/ppm para el sensor con una película de plata recubierta de una película de ZnO (en este caso el fenómeno utilizado es SPR y no LMR). Para los casos del trabajo presentado en [32], se han obtenido 4,14 nm/ppm para el sensor de

nanorods de ZnO y 2,35 nm/ppm para el sensor con una película de ZnO combinado con nanorods.

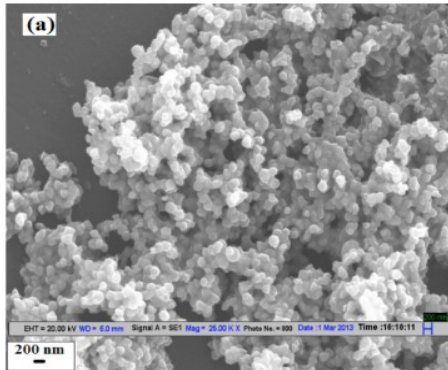


Figura 2.8 Nanopartículas de ZnO. Publicado en *Sensors and Actuators, B Chem.* 255, Usha, S.P. et al., *Fiber optic hydrogen sulfide gas sensors utilizing ZnO thin-film/ZnO con permiso de Elsevier* [72]

2.5.4.2 Sensores hidrógeno H₂

El hidrógeno H₂, es un gas incoloro e inodoro. El pequeño tamaño de su molécula hace que sea muy propenso a su filtración y escape, a ello hay que añadir que es inflamable. La combinación de ambas propiedades hace que sea importante su detección para evitar posibles explosiones. El hidrógeno está presente en procesos como el de hidrogenación, refinado de petróleo, soldadura o en enfriamiento criogénico entre otras. También está adquiriendo popularidad como energía limpia [136].

Se han desarrollado varios sensores basados en LMR usando ITO como material sensible [137]. Para ello se ha recurrido a la utilización de una fibra multimodo de 600 μm incorporada en una configuración en transmisión. Sensores con diferentes recubrimientos fueron expuestos a concentraciones de H₂ entre 0 y 100 ppm. La sensibilidad más alta obtenida en este caso fue 0,71 nm/ppm para la combinación de una nanopelícula de ITO (20 nm de grosor) y nanopartículas esféricas del mismo material (entre 60-80

nm de diámetro). Para el sensor con solo nanopartículas se obtuvo 0,58 nm/ppm y para el de solo nanopelícula 0,2 nm/ppm.

Otro sensor de H₂ se implementó en [138] utilizando nanorods de ZnO. En este caso se empleó una fibra mono-modo cuyo *cladding* se redujo de 125 μm a 11 μm con ácido fluorhídrico. La configuración del sensor es en transmisión utilizando una fuente de luz ASE (*Amplified Spontaneous Emission*) y un OSA como equipamiento. El dispositivo desarrollado permitió detectar el gas en concentraciones de 0,25% a temperaturas de 150 °C, con tiempos de respuesta y recuperación de 7 y 3 min respectivamente.

2.5.4.3 Sensores óxidos de nitrógeno NO_x

Los óxidos de nitrógeno NO_x, son una familia de gases obtenidos normalmente en procesos de combustión (es un subproducto de la combustión de vehículos o en plantas térmicas de carbón). Este tipo de gases produce daños ambientales como lluvia ácida, destrucción de la capa de ozono o contaminación. Concentraciones más altas de 100 ppm producen problemas respiratorios y trastornos neurológicos [139]. Los mamíferos producen el gas y está implicado en diversos procesos fisiológicos y patológicos. Defectos en estos procesos son un biomarcador de hipertensión, fallo cardíaco o ictus entre otros [140].

Un sensor de NO₂ se estudia empleando un nanorecubrimiento de sulfuro de cadmio (CdS) en una fibra plástica de 750 μm [139]. El recubrimiento fue depositado utilizando la técnica *chemical bath deposition* en los que se comparó diferentes tiempos de exposición. Se estudió la amplitud del espectro ante concentraciones del gas entre 0 y 700 ppm, obteniendo una buena selectividad al gas NO₂ (sensibilidad de 63,4% frente al CO₂ con 16,22 % o SO₂ con 4,2 %). La sensibilidad en este caso se calcula como la reducción de la intensidad del sensor ante la presencia del gas en porcentaje comparado al valor de intensidad del sensor sin la presencia del gas. Los tiempos de respuesta del sensor fueron de 10 min aproximadamente.

Otro sensor de NO_2 fue desarrollado utilizando esferas de disulfuro de molibdeno MOS_2 con grafeno en una fibra óptica de plástico de $650 \mu\text{m}$ con parte del núcleo expuesto [42]. El sensor se sometió a concentraciones del gas entre 0 y 500 ppm monitorizando su respuesta con un espectrómetro (100-1100 nm) mediante una configuración de transmisión. La mayor sensibilidad, 61%, se obtuvo el rango de los 500 ppm. También se observó que el sensor era sensible a la acetona, etanol, metanol, monóxido de carbono y formaldehído.

2.5.4.4 Comparativa y discusión

Aunque en este apartado se hable de tres gases diferentes y el número de estudios presentado no sea muy elevado se pueden extraer distintas conclusiones. Para el H_2 y H_2S se emplean como materiales sensibles únicamente óxidos metálicos, algo común en sensores de gases. Aun así, se podrían testear otros materiales como polímeros o derivados de carbono con el fin de comprobar la respuesta ante estos dos gases. Para los NO_x , los materiales empleados son más específicos y no se han empleado en otros gases. Un estudio de la utilización de estos materiales con otros gases podría descubrir nuevas aplicaciones además de altas sensibilidades.

Otro aspecto a destacar es el uso mayoritario de fibras multimodo en los sistemas de interrogación. Este tipo de guía onda es popular por su sencillez y bajo coste de equipamiento. Aun así, fibras tipo D o el uso de polarizadores permitiría obtener resonancias más estrechas que facilitarían la monitorización de pequeños desplazamientos, incrementando el límite de detección del sensor.

Gas	Material	Técnica deposición	[gas] _{ppm}	Sensibilidad	Guía óptica	LOD [ppm]	Ref
H ₂ S	(a) película y nanopartículas de ZnO, (b) nanopartículas de ZnO (c) SPR (plata +ZnO)	Evaporación térmica e inmersión de nanopartículas	10 a 100	(a) 1,49, (b) 1,06 and (c) 0,24 nm ppm ⁻¹	PCS 600 μm	10 *	[72]
H ₂ S	(a) Nanorods ZnO (b) Película y nanorods ZnO	Método hidrotérmico y evaporación térmica	10 a 100	(a) 4,14 nm ppm ⁻¹ a 10ppm (b) 2,35 nm ppm ⁻¹ a 10ppm	PCS 600 μm	10 *	[32]
H ₂ S	(a) Nanopartículas CuO (b) Nanopartículas FeO	<i>Dip coating</i>	200	N/A	Plastic optical fiber 1 mm 200 μm	200 *	[141]
H ₂	WO ₃ y Pt	<i>Dip coating</i>	10.000	N/A	núcleo cuarzo /cubierta plástico	10.000 *	[31]
H ₂	nanocristales SnO ₂	<i>Dip coating</i>	1.000 a 100.000	N/A	Fibra óptica cubierta camisa oro	1.000 *	[142]
H ₂	(a) película y nanopartículas (b) nanopartículas (c) película de ITO	Evaporación térmica y <i>dip coating</i>	0 a 100	(a) 0,71 (b) 0,58 (c) 0,2 nm ppm ⁻¹	AN 0,37 600 μm	10 *	[137]
H ₂	ZnO nanorods	<i>Growth solution</i>	2.500	N/A	Fibra SMF	2.500 *	[138]

NO	CdTe/CdS <i>quantum dots</i>	Sinalización	$3 \cdot 10^{-7}$ a $3 \cdot 10^0$	$0,3412 \text{ I} / \log[(\text{NO})]$	Núcleo expuesto	$3 \cdot 10^{-7}$	[140]
NO ₂	<i>Metallophthalocyanine</i> (MPc)	Deposición térmica	N/A	N/A	Multimodo 200 μm	N/A	[143]
NO ₂	CdS	<i>Chemical Bath Deposition</i> (CBD)	0 a 700	63,4% a 600ppm	PMMA 750 μm	100 *	[139]
NO ₂	Molybdenum disulfide (MoS ₂)/grafeno	Método químico	0 a 500	61 %	PMMA 650 μm	100 *	[42]

* Dato no especificado. Se ha incorporado el mínimo encontrado en el trabajo

Tabla 2.4 Resumen de desempeño y parámetros de configuración para sensores LMR de H₂S, H₂ and NO_x

.6 Conclusiones

En este capítulo se ha ofrecido una visión general de los sensores de gases poniendo énfasis en los sensores de gases ópticos y en particular en los sensores de gases de fibra óptica basados en LMR. Para ello, se han mencionado las tecnologías más relevantes que se emplean para el desarrollo de sensores de gases (calorimetría, cromatografía, acústicos, variaciones eléctricas y ópticos). Los sensores ópticos se han detallado en mayor profundidad, diferenciando entre los basados en las diferentes configuraciones de guías onda y los mecanismos de interrogación más habitualmente empleados (como es a través de la espectroscopía óptica o mediante el empleo de materiales transductores ópticos sensibles a los gases). En particular, se ha remarcado la utilización de materiales transductores ópticos sensibles a gases como alternativa para el desarrollo de dispositivos detallando tanto el tipo de materiales como las técnicas de interrogación.

Una vez puesto en contexto los sensores basados en LMR, se han descrito los fundamentos y conceptos básicos de éste, haciendo hincapié en las diferencias con su análogo SPR. Posteriormente, se han resumido los trabajos realizados hasta la fecha clasificándolos en función de los diferentes gases detectados. En cada una de estas divisiones se han resumido los trabajos más importantes, enumerado los parámetros y configuraciones clave de cada sensor en tablas para facilitar su comparación y discutido las ventajas y desventajas que presentan cada uno de ellos y posibles mejoras que se podrían implementar.

Contando con la información aportada en el capítulo se puede extraer como conclusión, que los sensores LMR son relevantes en el campo de la detección de gases. Los sensores ópticos pueden ser empleados en aplicaciones donde el resto de las tecnologías son incapaces, gracias al uso de la luz y guías onda generalmente fabricadas en vidrio. Estas características permiten realizar las mediciones en zonas confinadas, a altas temperaturas y altas

humedades o en atmósferas corrosivas y explosivas, como por ejemplo dentro del cuerpo humano o en procesos industriales. Además, los sensores basados en LMR cuentan con una ventaja añadida y es que la mayoría de los materiales sensibles a gases, cuentan con las propiedades ópticas necesarias para la generación del efecto.

Como se puede observar en las tablas del apartado 2.5 *Sensores de gases basados en LMR*, la variedad de materiales es amplia, principalmente compuesta por óxidos metálicos, polímeros o nanoestructuras de carbono. Aun siendo un número alto, queda un largo camino por recorrer para descubrir nuevos materiales. Novedosos estudios se deben realizar empleando más materiales o descubriendo nuevas sensibilidades a otros gases. Por ejemplo, estructuras 2D como el óxido de grafeno, han demostrado en recientes trabajos un gran potencial en su uso de sensores de gases LMR. En el capítulo 3 se estudiará y desarrollará un sensor con este novedoso material.

Otro aspecto que se puede extraer de las tablas es el aumento de la sensibilidad ante el incremento de la complejidad de las estructuras nanométricas. El uso de nanopartículas, combinaciones de materiales o construcción de complejas estructuras, permite que el área superficial sea mayor y las moléculas de gas puedan interactuar en un mayor número con el material. Nuevos trabajos que estudien diferentes estructuras del material sensible permitirán mejorar las propiedades del sensor. En el capítulo 3, se describirá el trabajo realizado para construir estructuras complejas de matrices poliméricas con nanopartículas que son capaces de generar el efecto LMR.

Como se ha mencionado a lo largo del apartado 2.5 *Sensores de gases basados en LMR*, los gases pueden tener diferentes aplicaciones y las concentraciones que se desean detectar para cada una de ellas pueden variar significativamente. Generalmente, no se requiere detectar las mismas concentraciones para una aplicación de monitorización del gas en un proceso industrial, que para la

detección de éste como biomarcador. Cuanto mayor sea la sensibilidad obtenida del sensor, mayor será el número de aplicaciones que podrá ser utilizado. Por ello, es de gran importancia estudiar materiales sensibles a los gases, pero también se puede dedicar el esfuerzo en desarrollar técnicas de interrogación que sean más sensibles ante los cambios de las propiedades ópticas. Los sensores LMR tienen sensibilidades altas comparados con otras técnicas, aun así, las mayores sensibilidades se encuentran con medios de índices de refracción altos (similares a los de la guía onda) [81]. Este comportamiento puede ser un inconveniente para la mayoría de las aplicaciones de gases, ya que el medio a utilizar suele ser el aire con un índice de refracción más bajo que el de la guía onda. Así, aunque a índices de refracción bajos se han conseguido buenas sensibilidades, aún hay cabida para mejoras. En este trabajo se han seguido dos enfoques complementarios. En primer lugar se desarrolla por primera vez un sensor basado en LMR en el infrarrojo medio (cuanto mayor es la longitud de onda del LMR mayor es su sensibilidad). En segundo lugar se explora un nuevo efecto al que se ha acuñado con el nombre Surface Exciton Polariton Resonance (SEPR) del que se ha obtenido unas sensibilidades superiores a las del efecto LMR. Ambas aproximaciones se recogen en el capítulo 4.

Bibliografía

1. Research, G.V. *Gas Sensor Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By Type, By Technology, By End Use, By Region, And Segment Forecasts, 2022 - 2030*; 2022;
2. Liu, X.; Cheng, S.; Liu, H.; Hu, S.; Zhang, D.; Ning, H. A survey on gas sensing technology. *Sensors* 2012 vol. 12, no 7, p. 9635-9665.
3. Ahmed Abdul-Wahab, S.A.; En, S.C.F.; Elkamel, A.; Ahmadi, L.; Yetilmezsoy, K. A review of standards and guidelines set by international bodies for the parameters of indoor air quality. *Atmos. Pollut. Res.* **2015**, *6*, 751–767, doi:10.5094/APR.2015.084.
4. Cavicchi, R.E. Calorimetric Sensors. In *Chemical sensors*; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, 2011; pp. 287–320 ISBN 978-1-60650-233-4.
5. Aldhafeeri, T.; Tran, M.; Vrolyk, R.; Pope, M.; Fowler, M. A Review of Methane Gas Detection Sensors: Recent Developments and Future Perspectives. *Inventions* **2020**, *5*, 3, 28.
6. Guiochon, G.; Guillemin, C.L. Gas chromatography. *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 3317–3339, doi:10.1063/1.1141631.
7. Haghghi, F.; Talebpour, Z.; Sanati-Nezhad, A. Through the years with on-a-chip gas chromatography: A review. *Lab Chip* **2015**, *15*, 2559–2575, doi:10.1039/c5lc00283d.
8. Mondello, L.; Tranchida, P.Q.; Dugo, P.; Dugo, G. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review. *Mass Spectrom. Rev.* **2008**, *27*, 101–124.
9. Hu, Y.; Wang, S.; Zhu, M.; Zhang, K.; Liu, T.; Xu, D. Acoustic absorption spectral peak location for gas detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *203*, 1–8,

doi:10.1016/j.snb.2014.05.091.

10. Mcdonagh, C.; Burke, C.S.; Macraith, B.D. Optical Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 400–422.
11. Gholamzadeh, B.; Nabovati, H. Fiber optic sensors. *Int. J. Electron. Commun. Eng.* **2008**, *2*, 1107–1117.
12. Tan, A.J.Y.; Ng, S.M.; Stoddart, P.R.; Chua, H.S. Theoretical model and design considerations of U-shaped fiber optic sensors: A review. *IEEE Sens. J.* **2020**, *20*, 14578–14589.
13. Xiong, Y.; Xu, F. Multifunctional integration on optical fiber tips: challenges and opportunities. *Adv. Photonics* **2020**, *2*, 64001.
14. Khan, S.; Le Calvé, S.; Newport, D. A review of optical interferometry techniques for VOC detection. *Sensors Actuators, A Phys.* **2020**, *302*, doi:10.1016/j.sna.2019.111782.
15. Taha, B.A.; Ali, N.; Sapiee, N.M.; Fadhel, M.M.; Maria, R.; Yeh, M.; Bachok, N.N.; Mashhadany, Y. Al; Arsad, N. Comprehensive Review Tapered Optical Fiber Configurations for Sensing Application : Trend and Challenges. *Biosensors* **2021**, *11*, 253.
16. Li, J.; Yan, H.; Dang, H.; Meng, F. Structure design and application of hollow core microstructured optical fiber gas sensor : A review. *Opt. Laser Technol.* **2021**, *135*, 106658, doi:10.1016/j.optlastec.2020.106658.
17. Kozma, P.; Kehl, F.; Ehrentreich-förster, E.; Stamm, C.; Bier, F.F. Biosensors and Bioelectronics Integrated planar optical waveguide interferometer biosensors : A comparative review. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *58*, 287–307, doi:10.1016/j.bios.2014.02.049.
18. Selvaraja, S.K.; Sethi, P. Review on optical waveguides. *Emerg. Waveguide Technol.* **2018**, *95*.
19. Isaacs, S.; Hajoj, A.; Abutoama, M.; Kozlovsky, A.; Golan, E.; Abdulhalim, I. Resonant grating without a planar waveguide layer as a refractive index sensor. *Sensors* **2019**, *19*, 3003.
20. Fuentes, O.; Del Villar, I.; Corres, J.M.; Matias, I.R. Lossy mode

resonance sensors based on lateral light incidence in nanocoated planar waveguides. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–10, doi:10.1038/s41598-019-45285-x.

21. Pandey, P.S.; Raghuwanshi, S.K.; Kumar, S. Recent advances in two-dimensional materials-based Kretschmann configuration for SPR sensors: A review. *IEEE Sens. J.* **2021**.
22. Stuart, B.H. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*; John Wiley & Sons, 2004; ISBN 0470011130.
23. Bogue, R. Detecting gases with light : a review of optical gas sensor technologies. **2015**, *2*, 133–140, doi:10.1108/SR-09-2014-696.
24. Dinh, T.V.; Choi, I.Y.; Son, Y.S.; Kim, J.C. A review on non-dispersive infrared gas sensors: Improvement of sensor detection limit and interference correction. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *231*, 529–538, doi:10.1016/j.snb.2016.03.040.
25. Bacsik, Z.; Mink, J.; Keresztury, G. FTIR Spectroscopy of the Atmosphere . I . Principles and Methods. **2007**, *4928*, doi:10.1081/ASR-200030192.
26. Allen, M.G. Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows. *Measurement Science and technology* **1998**, *9*, 4, 545.
27. Bolshov, M.A.; Kuritsyn, Y.A.; Romanovskii, Y. V Spectrochimica Acta Part B Tunable diode laser spectroscopy as a technique for combustion diagnostics. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2015**, *106*, 45–66, doi:10.1016/j.sab.2015.01.010.
28. Stamenkovic, Z. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application. **2020**, 1990–2018.
29. Sanchez, P.; Zamarreño, C.R.; Hernaez, M.; del Villar, I.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Humidity sensor fabricated by deposition of SnO₂ layers onto optical fibers . *Fifth Eur. Work. Opt. Fibre Sensors* **2013**, *8794*, 87940C, doi:10.1117/12.2026091.
30. Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Gobi, G.; Srinivasan, R.;

- Rajeshwari Yogamalar, N.; Chandra Bose, A. Nanocrystalline Titanium dioxide coated optical fiber sensor for ammonia vapour detection. *Nanoeng. Fabr. Prop. Opt. Devices VII* **2010**, 7764, 77640U, doi:10.1117/12.860712.
31. Okazaki, S.; Nakagawa, H.; Asakura, S.; Tomiuchi, Y.; Tsuji, N.; Murayama, H.; Washiya, M. Sensing characteristics of an optical fiber sensor for hydrogen leak. *Sensors Actuators, B Chem.* **2003**, 93, 142–147, doi:10.1016/S0925-4005(03)00211-9.
 32. Usha, S.P.; Mishra, S.K.; Gupta, B.D. Zinc oxide thin film/nanorods based lossy mode resonance hydrogen sulphide gas sensor. *Mater. Res. Express* **2015**, 2, 95003, doi:10.1088/2053-1591/2/9/095003.
 33. Bohorquez, D.L.; Del Villar, I.; Corres, J.M.; Matias, I.R. Generation of lossy mode resonances in a broadband range with multilayer coated coverslips optimized for humidity sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **2020**, 325, 128795, doi:10.1016/j.snb.2020.128795.
 34. Halali, V. V; Sanjayan, C.G.; Suvina, V.; Sakar, M.; Balakrishna, R.G. Perovskite nanomaterials as optical and electrochemical sensors. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2702–2725.
 35. Mohandoss, R.; Renganathan, B.; Annalakshmi, O.; Ganesan, A.R. Gamma radiation impact on the fiber optic acetone gas sensing behaviour of magnesium tetraborate. *Opt. Fiber Technol.* **2019**, 52, 101935, doi:10.1016/j.yofte.2019.101935.
 36. Ahad, I.Z.M.; Harun, S.W.; Gan, S.N.; Phang, S.W. Polyaniline (PAni) optical sensor in chloroform detection. *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, 261, 97–105.
 37. Zamarreño, C.R.; Hernaez, M.; Del Villar, I.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Tunable humidity sensor based on ITO-coated optical fiber. *Sensors Actuators, B Chem.* **2010**, 146, 414–417, doi:10.1016/j.snb.2010.02.029.
 38. Hernaez, M.; Acevedo, B.; Mayes, A.G.; Melendi-Espina, S.

- High-performance optical fiber humidity sensor based on lossy mode resonance using a nanostructured polyethylenimine and graphene oxide coating. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *286*, 408–414, doi:10.1016/j.snb.2019.01.145.
39. Charles, J.; Muthusamy, S. Facile synthesis of ternary polypyrrole/Prussian blue/Titanium dioxide composite and their performance for isopropyl alcohol sensing at room temperature. *AIP Conf. Proc.* **2019**, *2166*, doi:10.1063/1.5131591.
 40. Zhu, C.; Gerald, R.E.; Huang, J. Metal-Organic Framework Materials Coupled to Optical Fibers for Chemical Sensing: A Review. *IEEE Sens. J.* **2021**, *21*, 19647–19661, doi:10.1109/JSEN.2021.3094092.
 41. Kavinkumar, T.; Sastikumar, D.; Manivannan, S. Effect of functional groups on dielectric, optical gas sensing properties of graphene oxide and reduced graphene oxide at room temperature. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 10816–10825, doi:10.1039/c4ra12766h.
 42. Sangeetha, M.; Madhan, D. Ultra sensitive molybdenum disulfide (MoS₂)/graphene based hybrid sensor for the detection of NO₂ and formaldehyde gases by fiber optic clad modified method. *Opt. Laser Technol.* **2020**, *127*, 106193, doi:10.1016/j.optlastec.2020.106193.
 43. Chaudhary, V.; Gautam, A.; Mishra Y.K.; Kaushik A. Emerging MXene-Polymer Hybrid Nanocomposites for High-Performance Ammonia Sensing and Monitoring. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2496, doi: 10.3390/nano11102496 .
 44. Xiao, Z.; Kong, L.B.; Ruan, S.; Li, X.; Yu, S.; Li, X.; Jiang, Y.; Yao, Z.; Ye, S.; Wang, C.; et al. Recent development in nanocarbon materials for gas sensor applications. *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *274*, 235–267, doi:https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.07.040.
 45. Manivannan, S.; Shobin, L.R.; Saranya, A.M.; Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Park, K.C. Carbon nanotubes coated fiber optic

- ammonia gas sensor. *Integr. Opt. Devices, Mater. Technol.* **XV** **2011**, 7941, 79410M, doi:10.1117/12.874375.
46. Shanavas, S.; Ahamad, T.; Alshehri, S.M.; Sultan, A.; Acevedo, R.; Anbarasan, P.M. Development of high-performance fiber optic gas sensor based rice-like CeO₂/MWCNT nanocomposite synthesized by facile hydrothermal route. *Opt. Laser Technol.* **2020**, *123*, 105902, doi:10.1016/j.optlastec.2019.105902.
 47. Bae, H.; Giri, A.; Kolawole, O.; Azimi, A.; Jackson, A.; Harris, G. Miniature diamond-based fiber optic pressure sensor with dual polymer-ceramic adhesives. *Sensors* **2019**, *19*, 17–20, doi:10.3390/s19092202.
 48. Hwan, S.; Jun, C.; Suh, M.; Hoon, T.; Taehoon, E.; Ho, K.; Jang, W. Colorimetric Sensors for Toxic and Hazardous Gas Detection : A Review. *Electron. Mater. Lett.* **2021**, *17*, 1–17, doi:10.1007/s13391-020-00254-9.
 49. Khan, M.R.R.; Kang, B.H.; Yeom, S.H.; Kwon, D.H.; Kang, S.W. Fiber-optic pulse width modulation sensor for low concentration VOC gas. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *188*, 689–696, doi:10.1016/j.snb.2013.07.036.
 50. Nakamura, N.; Amao, Y. An optical sensor for CO₂ using thymol blue and europium (III) complex composite film. *Sensors Actuators B Chem.* **2003**, *92*, 98–101.
 51. Hariharan, P. *Basics of interferometry*; Elsevier, 2010; ISBN 0080465455.
 52. Shamy, R.S. El; Khalil, D.; Swillam, M.A. Mid Infrared Optical Gas Sensor Using Plasmonic Mach-Zehnder Interferometer. *Sci. Rep.* **2020**, 1–9, doi:10.1038/s41598-020-57538-1.
 53. Nazeri, K.; Ahmed, F.; Ahsani, V.; Joe, H.-E.; Bradley, C.; Toyserkani, E.; Jun, M.B.G. Hollow-core Photonic crystal fiber mach-zehnder interferometer for gas sensing. *Sensors* **2020**, *20*, 2807.
 54. Othonos, A. Fiber bragg gratings. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 4309–4341.

55. Park, C.; Han, Y.; Joo, K.; Lee, Y.W.; Kang, S.; Kim, H. Optical detection of volatile organic compounds using selective tensile effects of a polymer-coated fiber Bragg grating. *Opt. Express* **2010**, *18*, 24753-24761.
56. Zhou, Z.; Xu, Y.; Qiao, C.; Liu, L.; Jia, Y. A novel low-cost gas sensor for CO₂ detection using polymer-coated fiber Bragg grating. *Sensors Actuators B. Chem.* **2021**, *332*, 129482, doi:10.1016/j.snb.2021.129482.
57. Snelders, D.J.M.; Valega, F.O.; Boersma, A.; Peeters, R.H.M. Chemical Zeolites as coating materials for Fiber Bragg Grating chemical sensors for extreme conditions. *Sensors Actuators B. Chem.* **2016**, *235*, 698–706, doi:10.1016/j.snb.2016.05.133.
58. Dong, X.; Zhang, H.; Liu, B.; Miao, Y. Photonic Sensors Tilted Fiber Bragg Gratings : Principle and Sensing Applications. **2011**, *1*, 6–30, doi:10.1007/s13320-010-0016-x.
59. Xu, B.; Huang, J.; Xu, X.; Zhou, A.; Ding, L. Ultrasensitive NO Gas Sensor Based on the Graphene Oxide-Coated Long-Period Fiber Grating. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 40868–40874, doi:10.1021/acsami.9b14212.
60. Gu, Z.; Xu, Y. Design optimization of a long-period fiber grating with sol – gel coating for a gas. *Meas. Sci. Technol.* **2007**, *18*, 3530, doi:10.1088/0957-0233/18/11/037.
61. Li, C.; Tang, J.; Cheng, C.; Cai, L.; Yang, M. FBG arrays for quasi-distributed sensing: A review. *Photonic Sensors* **2021**, *11*, 91–108.
62. Sharma, A.K.; Jha, R.; Gupta, B.D. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review. *IEEE Sens. J.* **2007**, *7*, 1118–1129.
63. Homola, J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 462–493, doi:10.1021/cr068107d.
64. Abdulhalim, I.; Zourob, M.; Lakhtakia, A. Surface plasmon resonance for biosensing: A mini-review. *Electromagnetics*

2008, 28, 214–242, doi:10.1080/02726340801921650.

65. Tabassum, R.; Kant, R. Recent trends in surface plasmon resonance based fiber–optic gas sensors utilizing metal oxides and carbon nanomaterials as functional entities. *Sensors Actuators, B Chem.* **2020**, 310, 127813, doi:10.1016/j.snb.2020.127813.
66. Singh, P. SPR biosensors: historical perspectives and current challenges. *Sensors actuators B Chem.* **2016**, 229, 110–130.
67. Del Villar, I.; Zamarreño, C.R.; Hernaez, M.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications. *J. Light. Technol.* **2010**, 28, 111–117, doi:10.1109/JLT.2009.2036580.
68. Del Villar, I.; Arregui, F.J.; Zamarreño, C.R.; Corres, J.M.; Barriain, C.; Goicoechea, J.; Elosua, C.; Hernaez, M.; Rivero, P.J.; Socorro, A.B.; et al. Optical sensors based on lossy-mode resonances. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, 240, 174–185, doi:10.1016/j.snb.2016.08.126.
69. Ozcariz, A.; Dominik, M.; Smietana, M.; Zamarreño, C.R.; Del Villar, I.; Arregui, F.J. Lossy mode resonance optical sensors based on indium-gallium-zinc oxide thin film. *Sensors Actuators, A Phys.* **2019**, 290, 20–27, doi:10.1016/j.sna.2019.03.010.
70. Sanchez, P.; Zamarreno, C.R.; Hernaez, M.; Del Villar, I.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Considerations for lossy-mode resonance-based optical fiber sensor. *IEEE Sens. J.* **2013**, 13, 1167–1171, doi:10.1109/JSEN.2012.2227717.
71. Zubiate, P.; Zamarreño, C.R.; Del Villar, I.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Tunable optical fiber pH sensors based on TE and TM Lossy Mode Resonances (LMRs). *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, 231, 484–490, doi:10.1016/j.snb.2016.03.024.
72. Usha, S.P.; Mishra, S.K.; Gupta, B.D. Fiber optic hydrogen sulfide gas sensors utilizing ZnO thin film/ZnO nanoparticles: A comparison of surface plasmon resonance and lossy mode

- resonance. *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *218*, 196–204, doi:10.1016/j.snb.2015.04.108.
73. Corres, J.M.; Ascorbe, J.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Tunable electro-optic wavelength filter based on lossy-guided mode resonances. *Opt. Express* **2013**, *21*, 31668, doi:10.1364/oe.21.031668.
74. Chiavaioli, F.; Zubiato, P.; del Villar, I.; Zamarreño, C.R.; Giannetti, A.; Tombelli, S.; Trono, C.; Matias, I.R.; Arregui, F.J.; Baldini, F. Lossy mode resonance fiber-optic biosensing allowing ultra-low detection limit. *Opt. InfoBase Conf. Pap.* **2019**, Part F140-, 50019.
75. Lagois, J.; Fischer, B. Experimental observation of surface exciton polaritons. *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *36*, 680–683, doi:10.1103/PhysRevLett.36.680.
76. Xu, Y.; Wu, L.; Ang, L.K. Surface exciton polaritons: A promising mechanism for refractive-index sensing. *Phys. Rev. Appl.* **2019**, *12*, doi:10.1103/PhysRevApplied.12.024029.
77. Villar, I. Del; Torres, V.; Beruete, M. Experimental demonstration of lossy mode and surface plasmon resonance generation with Kretschmann configuration. *Opt. Lett.* **2015**, *40*, 4739, doi:10.1364/ol.40.004739.
78. Del Villar, I.; Zamarreño, C.R.; Sanchez, P.; Hernaez, M.; Valdivielso, C.F.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers. *J. Instrum.* **2010**, *5*, doi:10.1088/2040-8978/12/9/095503.
79. Rhodes, C.; Franzen, S.; Maria, J.P.; Losego, M.; Leonard, D.N.; Laughlin, B.; Duscher, G.; Weibel, S. Surface plasmon resonance in conducting metal oxides. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, doi:10.1063/1.2222070.
80. Del Villar, I.; Zamarreño, C.R.; Hernaez, M.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Generation of lossy mode resonances with absorbing thin-films. *J. Light. Technol.* **2010**, *28*, 3351–3357, doi:10.1109/JLT.2010.2082492.

81. Ozcariz, A.; Zamarreño, C.R.; Zubiate, P.; Arregui, F.J. Is there a frontier in sensitivity with Lossy mode resonance (LMR) based refractometers? *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–7, doi:10.1038/s41598-017-11145-9.
82. Sanchez, P.; Zamarreño, C.R.; Hernaez, M.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Optical fiber refractometers based on Lossy Mode Resonances by means of SnO₂ sputtered coatings. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, doi:10.1016/j.snb.2014.05.065.
83. Ozcariz, A.; Piña-Azamar, D.A.; Zamarreño, C.R.; Dominguez, R.; Arregui, F.J. Aluminum doped zinc oxide (AZO) coated optical fiber LMR refractometers—An experimental demonstration. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *281*, 698–704, doi:10.1016/j.snb.2018.10.158.
84. Airoudj, A.; Debarnot, D.; Bêche, B.; Poncin-Epaillard, F. A new evanescent wave ammonia sensor based on polyaniline composite. *Talanta* **2008**, *76*, 314–319, doi:10.1016/j.talanta.2008.02.045.
85. Mohandoss, R.; Renganathan, B.; Annalakshmi, O.; Ganesan, A.R. Fiber optics assisted ammonia gas detection property of gamma irradiated magnesium tetraborate. *Sensors Actuators, A Phys.* **2019**, *285*, 158–164, doi:10.1016/j.sna.2018.11.012.
86. Korposh, S.; Kodaira, S.; Selyanchyn, R.; Ledezma, F.H.; James, S.W.; Lee, S.W. Porphyrin-nanoassembled fiber-optic gas sensor fabrication: Optimization of parameters for sensitive ammonia gas detection. *Opt. Laser Technol.* **2018**, *101*, 1–10, doi:10.1016/j.optlastec.2017.10.027.
87. Tiwari, D.; Mullaney, K.; Korposh, S.; James, S.W.; Lee, S.W.; Tatam, R.P. An ammonia sensor based on Lossy Mode Resonances on a tapered optical fibre coated with porphyrin-incorporated titanium dioxide. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *242*, 645–652, doi:10.1016/j.snb.2016.11.092.
88. Dikovska, A.O.; Atanasova, G.B.; Nedyalkov, N.N.; Stefanov, P.K.; Atanasov, P.A.; Karakoleva, E.I.; Andreev, A.T. Optical sensing of ammonia using ZnO nanostructure grown on a side-

- polished optical-fiber. *Sensors Actuators, B Chem.* **2010**, *146*, 331–336, doi:10.1016/j.snb.2010.02.018.
89. Zhu, Y.; Fu, H.; Ding, J.; Li, H.; Zhang, M.; Zhang, J.; Liu, Y. Fabrication of three-dimensional zinc oxide nanoflowers for high-sensitivity fiber-optic ammonia gas sensors. *Appl. Opt.* **2018**, *57*, 7924, doi:10.1364/ao.57.007924.
90. Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Gobi, G.; Rajeswari Yogamalar, N.; Chandra Bose, A. Nanocrystalline ZnO coated fiber optic sensor for ammonia gas detection. *Opt. Laser Technol.* **2011**, *43*, 1398–1404, doi:10.1016/j.optlastec.2011.04.008.
91. Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Bose, A.C.; Srinivasan, R.; Ganesan, A.R. Nanocrystalline cerium oxide coated fiber optic gas sensor. *Curr. Appl. Phys.* **2014**, *14*, 467–471, doi:10.1016/j.cap.2013.12.022.
92. Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Raj, S.G.; Ganesan, A.R. Fiber optic gas sensors with vanadium oxide and tungsten oxide nanoparticle coated claddings. *Opt. Commun.* **2014**, *315*, 74–78, doi:10.1016/j.optcom.2013.10.072.
93. Renganathan, B.; Gobi, G.; Sastikumar, D.; Srinivasan, R.; Bose, A.C. Optical fiber coated with nanocrystalline tin oxide for ammonia vapour sensing. *Sens. Lett.* **2010**, *8*, 292–296, doi:10.1166/sl.2010.1266.
94. Subramanian, M.; Dhayabaran, V.V.; Sastikumar, D.; Shanmugavadeivel, M. Development of room temperature fiber optic gas sensor using clad modified Zn₃(VO₄)₂. *J. Alloys Compd.* **2018**, *750*, 153–163, doi:10.1016/j.jallcom.2018.02.186.
95. Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Srinivasan, R.; Ganesan, A.R. Nanocrystalline samarium oxide coated fiber optic gas sensor. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2014**, *186*, 122–127, doi:10.1016/j.mseb.2014.03.018.
96. Manivannan, S.; Saranya, A.M.; Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Gobi, G.; Park, K.C. Single-walled carbon nanotubes

wrapped poly-methyl methacrylate fiber optic sensor for ammonia, ethanol and methanol vapors at room temperature. *Sensors Actuators, B Chem.* **2012**, 171–172, 634–638, doi:10.1016/j.snb.2012.05.045.

97. Prasanth, A.; Athira, C.; Kanzul, T.A.; Velumani, M.; Narasimman, S.; Alex, Z.C. SnO₂ Thin Film Coated Fiber Optic VC Sensor based on Intensity Modulation Technique. In Proceedings of the 2022 IEEE International Conference on Signal Processing, Informatics, Communication and Energy Systems (SPICES); IEEE, 2022; Vol. 1, pp. 192–194.
98. Chen, Z.; Lu, C. Humidity sensors: A review of materials and mechanisms. *Sens. Lett.* **2005**, 3, 274–295, doi:10.1166/sl.2005.045.
99. Hernaez, M.; Mayes, A.G.; Melendi-Espina, S. Lossy Mode Resonance Generation by Graphene Oxide Coatings Onto Cladding-Removed Multimode Optical Fiber. *IEEE Sens. J.* **2019**, 19, 6187–6192, doi:10.1109/JSEN.2019.2906010.
100. Huang, Y.; Zhu, W.; Li, Z.; Chen, G.; Chen, L.; Zhou, J.; Lin, H.; Guan, J.; Fang, W.; Liu, X.; et al. High-performance fibre-optic humidity sensor based on a side-polished fibre wavelength selectively coupled with graphene oxide film. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, 255, 57–69, doi:10.1016/j.snb.2017.08.042.
101. Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Rivero, P.J.; Pildain, A.; Arregui, F.J. Optical fiber sensors based on gold nanorods embedded in polymeric thin films. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, 255, 2105–2112, doi:10.1016/j.snb.2017.09.006.
102. Hernaez, M.; Zamarreño, C.R.; Fernandez-Valdivielso, C.; Del Villar, I.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Agarose optical fibre humidity sensor based on electromagnetic resonance in the infra-red region. *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **2010**, 7, 2767–2769, doi:10.1002/pssc.200983815.
103. Zamarreño, C.R.; Hernaez, M.; Del Villar, I.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Lossy mode resonance-based optical fiber humidity sensor.

Proc. IEEE Sensors **2011**, 234–237, doi:10.1109/ICSENS.2011.6127124.

104. Zamarreño, C.R.; Hernaez, M.; Sanchez, P.; Del Villar, I.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Optical fiber humidity sensor based on lossy mode resonances supported by TiO₂/PSS coatings. *Procedia Eng.* **2011**, *25*, 1385–1388, doi:10.1016/j.proeng.2011.12.342.
105. Rivero, P.J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Arregui, F.J. Optical fiber humidity sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Lossy-mode resonance (LMR) in overlays loaded with silver nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem.* **2012**, *173*, 244–249, doi:10.1016/j.snb.2012.07.010.
106. Sanchez, P.; Zamarrão, C.R.; Hernaez, M.; Del Villar, I.; Fernandez-Valdivielso, C.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Lossy mode resonances toward the fabrication of optical fiber humidity sensors. *Meas. Sci. Technol.* **2012**, *23*, doi:10.1088/0957-0233/23/1/014002.
107. Ascorbe, J.; Corres, J.M.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. High sensitivity humidity sensor based on cladding-etched optical fiber and lossy mode resonances. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *233*, 7–16, doi:10.1016/j.snb.2016.04.045.
108. Fuentes, O.; Corres, J.M.; Matias, I.R.; Villar, I. Del Generation of Lossy Mode Resonances in Planar Waveguides Toward Development of Humidity Sensors. *J. Light. Technol.* **2019**, *37*, 2300–2306, doi:10.1109/JLT.2019.2902045.
109. Pawar, D.; Kale, S.N. A review on nanomaterial-modified optical fiber sensors for gases, vapors and ions. *Microchim. Acta* **2019**, *186*, doi:10.1007/s00604-019-3351-7.
110. Szulczyński, B.; Gębicki, J. Currently Commercially Available Chemical Sensors Employed for Detection of Volatile Organic Compounds in Outdoor and Indoor Air. *Environments* **2017**, *4*, 21, doi:10.3390/environments4010021.
111. Mariammal, R.N.; Ramachandran, K.; Renganathan, B.; Sastikumar, D. On the enhancement of ethanol sensing by CuO modified SnO₂ nanoparticles using fiber-optic sensor. *Sensors*

- Actuators, B Chem.* **2012**, *169*, 199–207, doi:10.1016/j.snb.2012.04.067.
112. Fuentes, O.; Goicoechea, J.; Corres, J.M.; Villar, I. Del; Ozcariz, A.; Matias, I.R. Generation of lossy mode resonances with different nanocoatings deposited on coverslips. *Opt. Express* **2020**, *28*, 288, doi:10.1364/oe.28.000288.
113. Vijayakumar, S.; Vadivel, S. Fiber optic ethanol gas sensor based WO₃ and WO₃/gC₃N₄ nanocomposites by a novel microwave technique. *Opt. Laser Technol.* **2019**, *118*, 44–51, doi:10.1016/j.optlastec.2019.04.040.
114. Elosua, C.; Arregui, F.J.; Zamarreño, C.R.; Barriain, C.; Luquin, A.; Laguna, M.; Matias, I.R. Volatile organic compounds optical fiber sensor based on lossy mode resonances. *Sensors Actuators, B Chem.* **2012**, *173*, 523–529, doi:10.1016/j.snb.2012.07.048.
115. Wang, T.; Okuda, H.; Lee, S.-W. Methanol selective fibre-optic gas sensor with a nanoporous thin film of organic-inorganic hybrid multilayers. *Fifth Asia-Pacific Opt. Sensors Conf.* **2015**, 9655, 96550Z, doi:10.1117/12.2183999.
116. Sundgren, H.; Lundström, I.; Winqvist, F.; Lukkari, I.; Carlsson, R.; Wold, S. Evaluation of a multiple gas mixture with a simple MOSFET gas sensor array and pattern recognition. *Sensors Actuators B Chem.* **1990**, *2*, 115–123.
117. Kang, M.; Cho, I.; Park, J.; Jeong, J.; Lee, K.; Lee, B.; Del Orbe Henriquez, D.; Yoon, K.; Park, I. High Accuracy Real-Time Multi-Gas Identification by a Batch-Uniform Gas Sensor Array and Deep Learning Algorithm. *ACS sensors* **2022**, *7*, 430–440.
118. Narasimman, S.; Balakrishnan, L.; Alex, Z.C. ZnO nanorods based fiber optic hexane sensor. *AIP Conf. Proc.* **2019**, *2162*, doi:10.1063/1.5130315.
119. Vadivel, S.; Balaji, G.; Rathinavel, S. High performance ethanol and acetone gas sensor based nanocrystalline MnCo₂O₄ using clad-modified fiber optic gas sensor. *Opt. Mater. (Amst).* **2018**,

85, 267–274, doi:10.1016/j.optmat.2018.08.067.

120. Narasimman, S.; Balakrishnan, L.; Alex, Z.C. Fiber-optic ammonia sensor based on amine functionalized ZnO nanoflakes. *IEEE Sens. J.* **2018**, *18*, 201–208, doi:10.1109/JSEN.2017.2769718.
121. Subashini, T.; Renganathan, B.; Stephen, A.; Prakash, T. Acetone sensing behaviour of optical fiber clad-modified with γ -CuBr nanocrystals. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, *88*, 181–185, doi:10.1016/j.mssp.2018.08.015.
122. Narasimman, S.; Balakrishnan, L.; Meher, S.R.; Sivacoumar, R.; Alex, Z.C. Influence of surface functionalization on the gas sensing characteristics of ZnO nanorhombuses. *J. Alloys Compd.* **2017**, *706*, 186–197, doi:10.1016/j.jallcom.2017.02.160.
123. Narasimman, S.; Balakrishnan, L.; Meher, S.R.; Sivacoumar, R.; Alex, Z.C. ZnO nanoparticles based fiber optic gas sensor. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1731*, 10–13, doi:10.1063/1.4947706.
124. Renganathan, B.; Ganesan, A.R. Influence of annealing on optical fiber gas sensing properties of TiO₂ nanomaterial. *Int. J. ChemTech Res.* **2015**, *7*, 878–883.
125. Sharifpour-Boushehri, S.; Hosseini-Golgoos, S.M.; Sheikhi, M.H. A low cost and reliable fiber optic ethanol sensor based on nano-sized SnO₂. *Opt. Fiber Technol.* **2015**, *24*, 93–99, doi:10.1016/j.yofte.2015.05.002.
126. Devi, P.I.; Is, N.R.; Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Ramachandran, K. Ethanol Gas Sensing of Mn-Doped CoFe₂O₄ Nanoparticles. **2014**, *50*, 3–4, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.07.034.
127. Sastikumar, D.; Renganathan, B. Sensing characteristics of clad-modified with nanocrystalline metal oxide fiber optic gas sensor. *Adv. Sens. Syst. Appl. VI* **2014**, *9274*, 92740S, doi:10.1117/12.2071440.
128. Noel, J.L.; Udayabhaskar, R.; Renganathan, B.; Muthu

- Mariappan, S.; Sastikumar, D.; Karthikeyan, B. Spectroscopic and fiber optic ethanol sensing properties Gd doped ZnO nanoparticles. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *132*, 634–638, doi:10.1016/j.saa.2014.04.012.
129. Elosúa, C.; Vidondo, I.; Arregui, F.J.; Barriain, C.; Luquin, A.; Laguna, M.; Matías, I.R. Lossy mode resonance optical fiber sensor to detect organic vapors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *187*, 65–71, doi:10.1016/j.snb.2012.09.046.
130. Mohandoss, R.; Dhanuskodi, S.; Renganathan, B.; Sastikumar, D. Gas sensing property of lithium tetraborate clad modified fiber optic sensor. *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13*, 957–963, doi:10.1016/j.cap.2013.01.038.
131. Mariammal, R.N.; Stella, C.; Ramachandran, K. Chunk-shaped ZnO nanoparticles for ethanol sensing. *AIP Conf. Proc.* **2013**, *1512*, 368–369, doi:10.1063/1.4791064.
132. Renganathan, B.; Ganesan, A.R. Fiber optic gas sensor with nanocrystalline ZnO. *Opt. Fiber Technol.* **2014**, *20*, 48–52, doi:10.1016/j.yofte.2013.11.007.
133. Narasimman, S.; Balakrishnan, L.; Alex, Z.C. Clad-modified fiber optic sensor utilizing CdS nanoflower as cladding for the detection of ethanol. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32*, 23900–23910, doi:10.1007/s10854-021-06843-0.
134. Prasanth, A.; Meher, S.R.; Alex, Z.C. Sensors and Actuators : A . Physical Metal oxide thin films coated evanescent wave based fiber optic VOC sensor. *Sensors Actuators A. Phys.* **2022**, *338*, 113459, doi:10.1016/j.sna.2022.113459.
135. Ibrahim, H.; Serag, A.; Farag, M.A. Emerging analytical tools for the detection of the third gasotransmitter H₂S, a comprehensive review. *J. Adv. Res.* **2020**, doi:10.1016/j.jare.2020.05.018.
136. Hübert, T.; Boon-Brett, L.; Black, G.; Banach, U. Hydrogen sensors - A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, *157*, 329–352, doi:10.1016/j.snb.2011.04.070.

137. Mishra, S.K.; Usha, S.P.; Gupta, B.D. A lossy mode resonance-based fiber optic hydrogen gas sensor for room temperature using coatings of ITO thin film and nanoparticles. *Meas. Sci. Technol.* **2016**, *27*, doi:10.1088/0957-0233/27/4/045103.
138. Saidin, N.; Idris, N.F.; Yaacob, M.H.; Harun, S.W.; Md Ralib, A.A.; Hasbullah, N.F. Single-mode fiber coated with zinc oxide (ZnO) nanorods for H₂ gas sensor applications. *2019 IEEE Int. Conf. Sensors Nanotechnology, SENSORS NANO 2019* **2019**, 1–4, doi:10.1109/SENSORSNANO44414.2019.8940085.
139. Theoderaj, A.K.C.; Inbaraj, D.J.; Mangalaraj, C. CdS coated clad-modified fiber optic sensor for detection of NO₂ gas. *Mater. Res. Express* **2019**, *6*, doi:10.1088/2053-1591/ab4236.
140. Ding, L.; Ruan, Y.; Li, T.; Huang, J.; Warren-Smith, S.C.; Ebendorff-Heidepriem, H.; Monro, T.M. Nitric oxide optical fiber sensor based on exposed core fibers and CdTe/CdS quantum dots. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, *273*, 9–17, doi:10.1016/j.snb.2018.06.012.
141. Lopez, J.D.; Keley, M.; Dante, A.; Werneck, M.M. Optical Fiber Technology Optical fiber sensor coated with copper and iron oxide nanoparticles for hydrogen sulfide sensing. *Opt. Fiber Technol.* **2021**, *67*, 102731, doi:10.1016/j.yofte.2021.102731.
142. Yan, Q.; Tao, S.; Toghiani, H. Optical fiber evanescent wave absorption spectrometry of nanocrystalline tin oxide thin films for selective hydrogen sensing in high temperature gas samples. *Talanta* **2009**, *77*, 953–961, doi:10.1016/j.talanta.2008.07.066.
143. John, M.S.; Thomas, J.; Unnikrishnan, K.P.; Radhakrishnan, P. NO₂ detection with a fibre optic evanescent wave sensor. *SPIE Conf. Adv. Photonic Sensors Appl.* **1999**, *3897*, 173–178.
144. Popa, D.; Udrea, F. Towards integrated mid-infrared gas sensors. *Sensors* **2019**, *19*, 1–15, doi:10.3390/s19092076.

Capítulo 3

Estudio de nuevos materiales sensibles a gases

El material sensible empleado en un sensor es una de las características más importantes que lo definen ya que de él dependerán en gran medida la sensibilidad y selectividad del sensor. En este capítulo se recogerán los estudios realizados con materiales sensibles a gases embebidos en matrices poliméricas para la generación de LMRs y fabricación de nuevos dispositivos sensores. Este tipo de materiales sensibles tienen generalmente un área superficial alta, lo que permite una mejor interacción con las moléculas de gas. Concretamente en este estudio se testearán los materiales formados por nanopartículas de óxido de tungsteno y diamantes con PAH y nanosheets de óxido de grafeno con PEI, los cuales son conocidos por su sensibilidad a gases.

Parte del contenido de este capítulo en el trabajo “Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films” en Sensing Technology 135-147 (2022) y en el artículo “Gas Sensor Based On Lossy Mode Resonances by means of thin Graphene oxide films fabricated onto planar coverslips” en proceso de publicación, enviado a la revista *Sensors and Actuators B: Chemical*.

3.1. Introducción

La búsqueda y utilización de nuevos materiales sensibles a gases es un área en continua investigación en múltiples campos de la ciencia. Algunos de los diferentes materiales que se han empleado en el desarrollo sensores ópticos y más concretamente en sensores basados en LMR han sido mencionados ya anteriormente en el capítulo 2. De entre ellos, cabe destacar el uso de estructuras complejas formadas por la combinación de materiales, las cuales permiten aumentar el área superficial y en consecuencia aumentar también la interacción con el gas. También se han mostrado diferentes tipos de técnicas de deposición, como *sputtering*, *dip coating* u otros métodos químicos en el apartado 2.5 *Sensores de gases basados* en LMR. Este capítulo se centrará por tanto en el estudio de estructuras complejas formadas por materiales sensibles a gases (materiales nanoestructurados) y polímeros depositados a través del método de autoensamblaje electrostático capa por capa, conocido por sus siglas en inglés LbL (*Layer-by-Layer*).

El método LbL es simple y no requiere de equipos especiales, lo que ha permitido que sea uno de los métodos de deposición más populares para la fabricación de recubrimientos poliméricos con un espesor controlado [1]. En este método, el sustrato se sumerge repetidamente en dos soluciones con partículas en suspensión de diferentes cargas (catiónica o positiva y aniónica o negativa), seguido de una etapa de lavado. Durante el proceso de inmersión en una de las soluciones, las partículas de la solución son atraídas a la superficie del material, ya que está cargada en sentido opuesto a la solución anterior. La repetición del proceso entre las dos soluciones aniónica y catiónica forma bicapas que se apilan, creando una estructura de películas delgadas alternas compuestas de nanopartículas (NP) positivas y negativas.

La mayoría de las técnicas de fabricación de películas delgadas no se pueden interrumpir durante el proceso de fabricación, por lo que solo es posible la decoración con nanopartículas en la superficie de la película, en un tratamiento posterior. Por el contrario, LbL

permite la posibilidad de incluir NP dentro de la estructura de película delgada. Este enfoque se ha presentado en diferentes trabajos como un método valioso para mejorar las propiedades de detección de la estructura final [2–5]. Alternativamente, la técnica LbL no solo permite incorporar NP en las intercapas durante la construcción, sino que incluso, permite la fabricación de estructuras de película delgada formada únicamente por NP catiónicas y aniónicas. Estas ventajas de la técnica LbL hace que sea un método muy atractivo para el empleo de nuevos materiales sensibles a gases. Por otro lado, el uso de NP en combinación con polímeros para la formación de películas delgadas, permite obtener superficies más rugosas y porosas, algo deseado en un sensor de gas, como se ha mencionado anteriormente. Además, el uso de un polímero en combinación con NP también permite la generación de LMRs, como se demostró por primera vez en 2010 utilizando NPs de TiO_2 y el polímero poli(4-estirenosulfonato de sodio) (PSS) [6].

El objetivo de este trabajo es estudiar la utilización de nuevos materiales nanoestructurados generadores de LMR, donde se combinen materiales sensibles a gases con polímeros. Se han escogido para su estudio materiales nanoestructurados formados por NP de óxido de tungsteno (WO_3), NP de diamante (NPD) y óxido de grafeno (GO), cuyas características se mencionarán en los párrafos siguientes.

El óxido de tungsteno III (WO_3) es un material que ya ha sido aplicado anteriormente en sensores de gases empleando diferentes tipologías [7]. Más concretamente, trabajos previos han reportado sensores de fibra óptica sensibles a gases que utilizan WO_3 como material sensible para la detección de diferentes compuestos gaseosos, como etanol [8], hidrógeno [9], dióxido de nitrógeno [10], y metanol [11] entre otros, que abren la puerta a una multitud de aplicaciones. También se ha demostrado que la generación de LMRs con WO_3 es factible empleando cubreobjetos como guía de ondas [12], aunque, hasta la fecha, nunca se había realizado un dispositivo basado en LMR que utilizase NP de WO_3 (NPWO_3).

Otro de los materiales estudiados han sido las NP de diamante (NPD). La permitividad de este material está dentro de los márgenes de generación del efecto LMR, lo que permite su uso en sensores basados en LMR. Además, tiene buenas cualidades térmicas, mecánicas, eléctricas y químicas, lo que lo convierte en un material muy versátil y resistente para aplicaciones en entornos hostiles. Entre sus muchas aplicaciones, las NPD permiten su uso para la fabricación de diferentes tipos de sensores como: electroquímicos [13,14], de ondas acústicas de superficie (conocidas por sus siglas en inglés como SAW) [15] u ópticos [16]. Recientemente se han desarrollado diferentes tipos de sensores basados en NPD para la detección de gases tóxicos, como el NO_2 [17] y el NH_3 [18]. Además, existen numerosas técnicas que permiten la deposición de NPD, como el recubrimiento por inmersión, el autoensamblaje electrostático LbL, la deposición de vapor y *drop casting* [19].

Además de estudiar las nanopartículas de diamante también se estudiará otro tipo de estructura de carbono, el óxido de grafeno. El óxido de grafeno (conocido en inglés como *graphene oxide*, GO) es sin duda es uno de los materiales más prometedores para aplicaciones de sensado de gases [20–22]. El GO comparte propiedades interesantes con el grafeno (alta área superficial, alta movilidad de electrones y bajo ruido eléctrico) con la ventaja de que su producción es más sencilla [23]. En particular, los dispositivos basados en GO ya se han utilizado con éxito como sensores electrónicos de temperatura y humedad [24], como sensores basados en GO-ADN capaces de detectar ADN, proteínas u otras moléculas [25] o como sensores basados en LMR de fibra óptica para la detección de etanol en agua [26], entre otros.

Debido a las similitudes entre los tres materiales descritos anteriormente, se ha decidido combinarlos en un único capítulo. Aun así, los materiales estudiados también difieren en ciertos aspectos, lo que ha hecho que se dividan en subapartados diferentes. A continuación, se describirá el método de deposición empleado para cada uno de ellos, así como los montajes empleados

en los experimentos. Posteriormente se expondrán por separado los resultados que se han obtenido en los estudios de estos tres materiales novedosos.

3.2. Materiales y métodos

Los materiales empleados en este estudio no emplean los mismos procesos para su fabricación, ni los mismos montajes ópticos. Por ello, se han separado en distintos apartados las descripciones de los procesos de fabricación y montajes; por un lado, se describirán los procesos empleados con las dos nanopartículas NPWO₃ y NPD mientras que por otro se mostrarán los utilizados para el estudio del óxido de grafeno.

3.2.1. Fabricación de los sensores

3.2.1.1 Nanopartículas óxido de tungsteno y diamante

La guía onda elegida como sustrato para el estudio de las nanopartículas es la fibra óptica PCS FT200EMT de Thorlabs Inc., de diámetros 200 y 220 μm respectivamente. El polímero utilizado para el material sensible es *poly(allylamine hydrochloride)* (PAH) con un peso molecular de ~ 7500 , adquirido en Sigma-Aldrich. Las NPWO₃ se obtuvieron a partir de nanopulvos con un tamaño de partícula < 100 nm. Las NPD se adquirieron con un tamaño de la partícula < 10 nm, medida por el fabricante con un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Ambas NP se compraron en Sigma-Aldrich. También se empleó hidróxido de potasio (KOH) en escamas al 85% de pureza obtenido de Alfa Aesar, que se mezcló con agua ultrapura desionizada (18,2 M Ω) para obtener una solución de KOH 1 M. Todos los químicos fueron utilizados sin ninguna purificación adicional.

Para fabricar el sensor, primero se expone el núcleo de la fibra. El *cladding* de plástico se vaporiza con un arco eléctrico usando la empalmadora de fibras S178A de Furukawa, que expuso aproximadamente 3 milímetros del núcleo de la fibra. Posteriormente, la fibra óptica se limpia en un baño ultrasónico con

agua y jabón durante 10 minutos para eliminar las partes calcinadas. A continuación, y antes de la construcción de la película sensible, la fibra se sumerge en una solución de KOH durante 20 minutos, para limpiarla y activar la superficie con carga negativa. Finalmente, se sumerge en agua desionizada durante 1 minuto, para eliminar el KOH.

Una vez preparada la guía onda se empieza el proceso de fabricación del material con el método LbL. La solución positiva se obtiene al agregar 100 ml de agua ultrapura con 92,5 mg de PAH. La mezcla se agita vigorosamente durante 2 horas. El espesor de PAH depende en gran medida del pH de la solución [27]. Así, cambiando el pH de la solución de PAH se puede cambiar el espesor de la película. El objetivo en el caso de las NPWO₃ es la obtención de capas gruesas, para reducir el número de capas y por tanto el tiempo de fabricación. Sin embargo, las capas gruesas producen la agregación de NPD y resonancias de mala calidad. Por lo tanto, para las NPD se optó por la utilización de capas de PAH más delgadas que permitiesen conseguir superficies más homogéneas. Para ello, las soluciones de PAH se ajustaron (añadiendo unas gotas de NaOH 0,1 M) a pH 5,0 y pH 7,0 para NPWO₃ y NPD, respectivamente. Estos pH suponen un espesor de la capa de 8 nm y 0,3 nm para pH 5,0 y pH 7,0 respectivamente, calculado a partir de trabajos anteriores [27].

Las soluciones negativas se obtienen añadiendo a 100 ml de agua ultrapura, 10 mg de NPWO₃ y 4 mg de NPD, respectivamente. Para evitar la agregación de las NPs, las soluciones se introducen en el equipo ultrasónico vibra-cell VC750 CV33 durante 1 hora previamente al comienzo de la deposición. El pH de la solución con NPWO₃ es de 3,8, lo que proporciona a las NPWO₃ una carga negativa sin ningún otro ajuste de pH [28]. El pH de la solución de NPD se ajusta a 7,0 [29].

Tras el paso anterior se sumerge la fibra en las soluciones iónicas positivas y negativas alternamente, con etapas de lavado entre ellas (ver Figura 3.1 a). En primer lugar, la fibra se sumerge durante 2 minutos en la solución del polímero, donde éste es atraído por la

superficie de la fibra que previamente se había cargado negativamente. Seguidamente se realiza el proceso de limpieza sumergiendo la fibra en agua ultrapura 10 veces para eliminar el polímero que no se ha adherido correctamente y que no contribuye al proceso de deposición. Luego se seca durante 2 minutos en aire. A continuación, la fibra se sumerge durante 2 minutos en la solución cargada negativamente, donde las nanopartículas se unen a la superficie positiva. Por último, se vuelve a realizar el proceso de limpieza y secado con 10 inmersiones en agua ultrapura y 2 minutos de secado. Estos pasos se repiten para incrementar el espesor y número de bicapas, formando una estructura como la que se puede observar en la Figura 3.1 b. Debido al elevado número de bicapas, se ha utilizado el robot ND-SP de Nadetech S.L. para automatizar el proceso de fabricación.

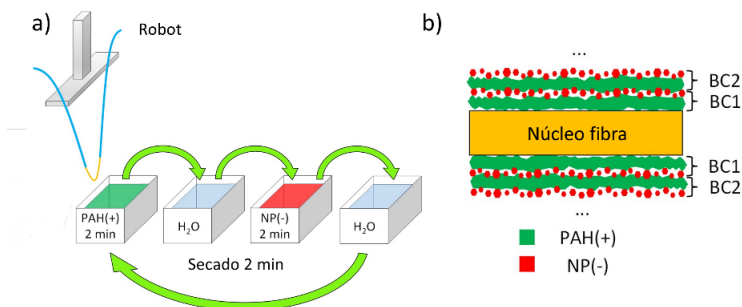


Figura 3.1 a) Representación esquemática del método de fabricación LbL b) Esquema de la estructura del material sensible. Publicado en "Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films" en *Sensing Technology* 135-147 (2022) con permiso de Springer Nature [31].

3.2.1.2 Óxido de grafeno

GO se adquirió de Graphenea, S.A., San Sebastián, España y el polímero *polyethylenimine* (PEI) se obtuvo de Sigma-Aldrich. Las guías onda planas empleadas son los cubrereportas de cristal *soda lime* de dimensiones 18 x 18 x 0,15 mm, obtenidos de la compañía RS France. La fabricación mediante la técnica LbL de películas delgadas GO/PEI se ha realizado anteriormente en [26]. Las disoluciones se prepararon con agua desionizada a una

concentración de 0,5 mg/mL para el GO y 2 mg/mL para el PEI. Ambas se dejaron en agitación durante la noche. La solución de GO se introduce en el equipo de ultrasonidos durante 2 horas antes del proceso de deposición para evitar la agregación de GO. También antes de la deposición, el sustrato se limpió con agua y jabón y se sopló con aire comprimido. Posteriormente, las superficies de los sustratos se activaron con una inmersión en una solución de KOH (1M) durante 30 min. La deposición de LbL comenzó con la inmersión del sustrato en la solución de PEI durante 5 min. Luego, el sustrato se enjuagó con agua desionizada para eliminar el exceso de material y se secó en aire durante 1 min. Posteriormente, el sustrato se sumergió en la solución de GO durante 5 min. Finalmente se vuelve a repetir la inmersión en agua y secado, para eliminar el exceso de material. La rutina descrita forma la primera bicapa de PEI/GO. El ciclo se repite varias veces para la deposición de más bicapas, aumentando el espesor de la película.

3.2.2. Montajes experimentales

Las guías ondas empleadas para el estudio de los materiales sensibles son diferentes entre sí. Para el caso de las nanopartículas, se utilizan fibras ópticas y en cambio para el GO se recurre a guía ondas planas (cubreobjetos). También se han llevado a cabo diferentes experimentos para cada material, como estudios ante gases o la respuesta al SRI. Estas diferencias hacen que las configuraciones ópticas de los sensores difieran entre sí y por ello se separen en apartados individuales.

3.2.1. Montajes empleados para los sensores basados en nanopartículas

Para los sensores NPWO₃ y NPD se emplea un montaje experimental en transmisión, como se puede observar en la Figura 3.2 a. La fuente de excitación utilizada es una fuente de luz halógena (TAKHI-HP), adquirida a Pyroistech S.L. En la parte de detección se utilizan dos espectrómetros diferentes, el espectrómetro HR4000, que cubre el rango visible (200-1100 nm con una resolución de 0,23 nm), y el

NirQuest, que cubre el infrarrojo cercano (900-1700 nm con una resolución de 1,58 nm), ambos proporcionados por Ocean Insight. Para poder monitorizar ambos espectrómetros a la vez se emplea una fibra óptica bifurcada VIS-NIR de núcleo 200 μm de Ocean Insight. En el caso de las NPD, solo se usa el HR4000 para monitorizar el rango visible, y en lugar de la fibra bifurcada, se usa una fibra óptica VIS-NIR de 200 μm de Ocean Insight .

Otra configuración que se empleó para la comprobación de la adhesión de las NPWO_3 en la fibra, fue el interferómetro Fabry-Perot (descrito anteriormente en capítulo 2 y mostrado en la Figura 3.2 b). En esta configuración, el patrón del interferómetro cambia cuando el material se deposita en la punta de la fibra, corroborando una correcta construcción de este. En este nuevo montaje se utilizan la misma fuente de luz y espectrómetro VIS que en el montaje anterior, sustituyendo la fibra bifurcada por un acoplador 2x2 de núcleo 125 μm (Telnet). Para mantener el mismo diámetro del núcleo en todo el montaje se emplea una fibra multimodo estándar de 125 μm (modelo OM1 3mm LSZH de la marca Telnet). A la salida del acoplador que queda sin conectar, se le incorpora gel de adaptador de índice para evitar reflexiones que interfiriesen en la medida. También se tapa para evitar la transmisión de luz del exterior.

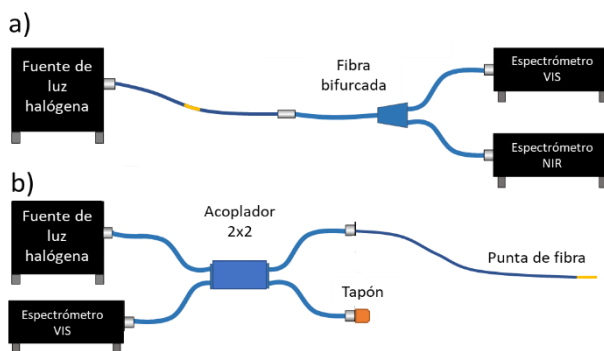


Figura 3.2 a) Configuración en transmisión del sensor empleando una fibra multimodo, fuente halógena, fibra bifurcada y dos espectrómetros que estudian las regiones VIS y NIR b) Configuración de interferómetro Fabry-Perot empleando una fibra multimodo con acoplador 2x2, fuente de luz halógena y un espectrómetro VIS.

3.2.2. Montaje experimental empleado para el sensor basado en óxido de grafeno

La Figura 3.3 muestra la configuración en transmisión óptica para la medición de gas usada con el sensor de GO. La configuración consiste en una fuente de luz halógena, TAKHI-MP de Pyroistech, y un espectrómetro HR4000 VIS de Ocean Insight, para monitorizar el desplazamiento en longitud de onda de la resonancia LMR. Se colocaron dos fibras ópticas en contacto con los laterales del cubreobjetos para acoplar la luz a la guía onda.

El sensor se somete a diferentes concentraciones de gases con un caudal constante durante la medición de 0,2 litros por minuto (L/min). La cámara de gas está formada por una cavidad cilíndrica sellada de acero inoxidable con un diámetro interior de 8,4 cm y una altura de 1,5 cm. Un controlador de flujo de gas (EL-Mass flow Meters de Bronkhost®) permite el paso de un flujo constante del gas portador (nitrógeno N_2). Dicho gas se mezcla con los gases en estudio (etanol, agua y acetona), que se evaporan empleando el equipo conocido por sus siglas en inglés CEM (*controlled evaporator mixer*) de Bronkhost®. El conducto entre la cámara y el panel tiene una longitud total de 55 cm con un diámetro interior de 5 mm. Las dimensiones de la cámara implican que la relación entre el volumen total del sistema (94 cm³ incluyendo el volumen del conducto) y el caudal, genera una inercia considerable. De hecho, se requieren aproximadamente 28 segundos para reemplazar completamente el gas del interior de la cámara.

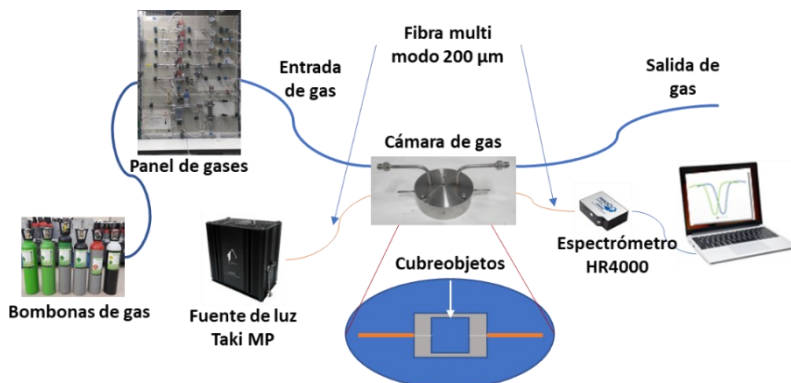


Figura 3.3 Configuración experimental utilizada para la medición de la sensibilidad de los sensores basados en GO a diferentes gases, empleando un panel y una cámara de gas con un flujo constante. La configuración óptica es de transmisión utilizando dos fibras multimodo para transmitir y recoger la luz del cubreobjetos

3.3. Resultados

3.3.1. Sensores basados en NPWO_3

A continuación, se expondrán los resultados obtenidos para el caso particular del empleo de NPWO_3 . Previamente al estudio de la generación del LMR en la fibra, se realizó otro tipo de experimento con la finalidad de comprobar la correcta construcción del material sensible. Gracias a ello, se pudieron ajustar los diferentes parámetros de la deposición LbL (por ejemplo, concentraciones y pH de las disoluciones), hasta que se aseguró una correcta fabricación del nuevo material. Para ello, se recurrió a una configuración óptica de interferometría Fabry Perot, explicada en el apartado 3.2.1. *Montajes empleados para los sensores basados en nanopartículas.* Como se muestra en la Figura 3.4 a, parte de la luz es reflejada al formarse una película del material en la punta de la fibra. Las ondas electromagnéticas interferirán entre sí de forma constructiva o destructiva, haciendo que para diferentes longitudes de onda la potencia reflejada sea diferente. Si el interferómetro se monitoriza durante la construcción del material sensible, se observará como se van obteniendo diferentes potencias en función del espesor de la

capa para una misma longitud de onda. En la Figura 3.4 c se puede observar la potencia reflejada a la longitud de onda de 600 nm durante la deposición obtenida con el espectrómetro VIS. Se ha escogido esta longitud de onda por estar en la zona de más potencia del espectro, aunque otra podría haberse escogido con un resultado similar. Se pueden diferenciar los diferentes pasos del proceso (especialmente en el detalle de la Figura 3.4 c), produciéndose una mayor potencia reflejada cuando la fibra está secándose en el aire y menor durante la inmersión de esta en las disoluciones. También se puede observar en la parte ruidosa de la señal la etapa intermedia donde se limpia la fibra introduciéndola en agua 10 veces. Se concluye que el material se está depositando, ya que la potencia reflejada cambia a lo largo de las distintas bicapas en las mismas etapas del proceso. En la etapa de secado se observa claramente una evolución, siendo una combinación del efecto de interferometría (respuesta senoidal), con la absorción del material que decrementa la potencia (respuesta decreciente). También se puede intuir el mismo comportamiento en las etapas de inmersión, con la particularidad de que la senoidal está desfasada respecto a la anterior, obteniéndose el mínimo en aprox. 50 min, mientras que en la etapa de secado el mínimo es en 80 min. Esta diferencia se debe a una modificación de la cavidad, ya que el índice externo es diferente en ambos casos y el material no mantiene las mismas propiedades ópticas sumergido en agua que secado en aire. Posteriormente a la deposición, el material sensible es observado en la punta de la fibra a través del microscopio Leica DM 2500 M

ver Figura 3.4 b), pudiéndose apreciar una capa depositada a lo largo de toda la superficie de la punta de la fibra.

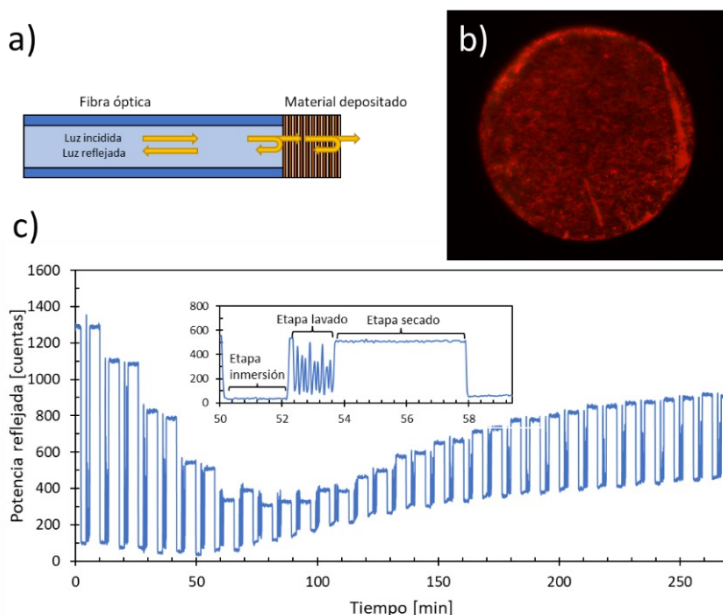


Figura 3.4 a) Esquema de la luz reflejada por la fibra con material depositado en su punta. b) Imagen de la punta depositada tomada con microscopio óptico. c) Potencia reflejada durante la deposición de PAH-NPWO₃ con la técnica LbL a 600 nm. Detalle de la potencia reflejada indicando las distintas partes del método LbL.

Para realizar un estudio mas exhaustivo de la fabricación del material se incorporaron portaobjetos durante la deposición, que se recubrieron al mismo tiempo que las fibras. Estos fueron analizados con el microscopio *atomic force microscope* AFM, con muestras de un area de 2x2 μm . Los resultados pueden observarse en la Figura 3.5, donde se distinguen las nanopartículas. Se observa como a medida que se incrementa el número de bicapas, la superficie se va suavizando debido a la presencia del polímero que recubre NPWO₃ (la media aritmética de la rugosidad de la superficie calculada para cada portaobjetos en el AFM es de 0,027, 0,037 y 0,0431 μm para 5, 10 y 20 bicapas respectivamente medidas en superficies de 2x2 μm). Aun así, no se pueden distinguir con nitidez las NPs del polímero haciendo necesario recurrir a un estudio del material mediante un

microscopio electrónico de barrido, *scanning electron microscope* SEM.

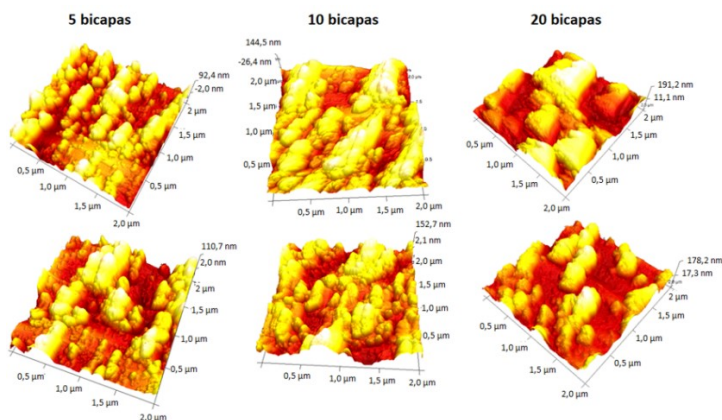


Figura 3.5 Superficie del material sensible con 5, 10 y 15 bicapas obtenido a través del equipo AFM.

Para ello se recubrieron pequeños trozos de una oblea de silicio al mismo tiempo que las fibras, que posteriormente se analizaron. Se fabricaron muestras con distinto número de bicapas depositadas, que corroboran que el revestimiento sensible estaba formado por una composición de NPWO_3 rodeada por el polímero PAH junto con el aumento del espesor a medida que se incrementa el número de bicapas.

Una vez comprobada que la técnica de construcción es la adecuada y optimizado los parámetros de deposición (disoluciones de 100 ml con 10 mg de NPWO_3 y 92.5 mg de PAH a pH 5) se estudiará la capacidad del material para generar LMRs. Para ello se monitorizará la evolución del LMR durante la construcción del material en una fibra en transmisión. Hay que tener en cuenta, que al sumergirse la fibra en diferentes disoluciones el IR cambiará, produciendo desplazamientos del LMR en el espectro. Por ello, se deberá estudiar la evolución del LMR separando la representación continua del espectro en dos partes (cuando la fibra está en aire y cuando está sumergida). En la Figura 3.6 se muestra el desplazamiento del LMR en función del número de bicapas (las rectas discontinuas

representan a grosso modo el centro de las resonancias a lo largo de las distintas bicapas). Se han combinado los espectros de cada bicapa, obtenidos en la segunda inmersión del agua. Los espectros de absorción de la figura son la unión de los espectrómetros NIR y VIS. La absorbancia se calcula a través de la siguiente ecuación:

$$A = -10 \log \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

Siendo A la absorbancia en decibelios, I_0 el espectro de la intensidad lumínica de referencia e I el espectro de la intensidad actual. Para este caso se tiene en cuenta como referencia (I_0) el espectro obtenido con la fibra óptica antes de la deposición del recubrimiento.

En la Figura 3.6 se contempla el comienzo del primer pico LMR en la bicapa 22 y un desplazamiento a longitudes de onda mayores con una evolución constante y lineal de aprox. 26 nm/bicapa (siendo estos nanómetros los que se desplaza la resonancia en el espectro). El segundo LMR también se puede apreciar en la parte final del proceso de construcción (entre las bicapas 60 y 80). Aquí, también se puede observar un desplazamiento lineal y constante con una pendiente menor que la del 1º LMR, comportamiento característico del efecto LMR donde se observa que las resonancias de mayor orden tienen una pendiente menor [30].

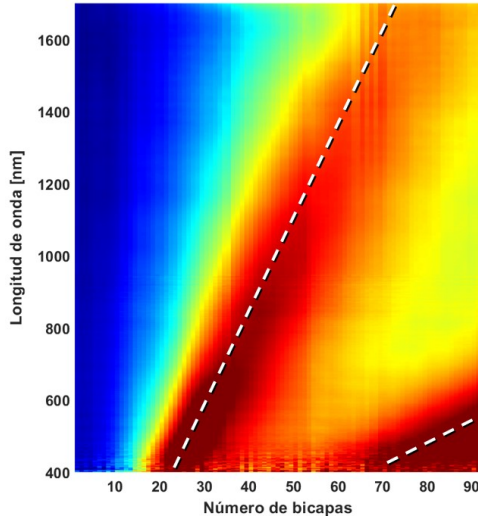


Figura 3.6 Espectro de absorción del sensor de fibra óptica durante la fabricación del recubrimiento NPWO₃/PAH, sumergida la fibra en agua. Los espectros son una combinación de los obtenidos con los espectrómetros VIS y NIR. Publicado en *Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films* en *Sensing Technology* 135-147 (2022) con permiso de Springer Nature [31].

Una vez demostrada la generación del LMR con este material, se requiere un estudio de la sensibilidad a los cambios del SRI. Para ello se fabricó un sensor con la longitud de onda LMR ubicada en el NIR. Se midió en la configuración descrita anteriormente en la Figura 3.2 a, y se sumergió en soluciones de agua y glicerina con diferentes IR. El IR de las soluciones se midió con el refractómetro Refracto 30GS de Mettler Toledo, con un error de medición de $1 \cdot 10^{-4}$ unidades RI. El desplazamiento del LMR en función del SRI se representa en la Figura 3.7.

La longitud de onda central del LMR se calcula con una aproximación del pico a una curva parabólica, eliminando el ruido y produciendo datos más precisos. En la Figura 3.7 b, la longitud de onda central se muestra en función de la SRI, mostrando una buena linealidad ($R^2=0,9945$) y una alta sensibilidad de 5.940 nanómetros por unidad de índice de refracción (nm/UIR) en comparación con otros sensores basados LMR [2].

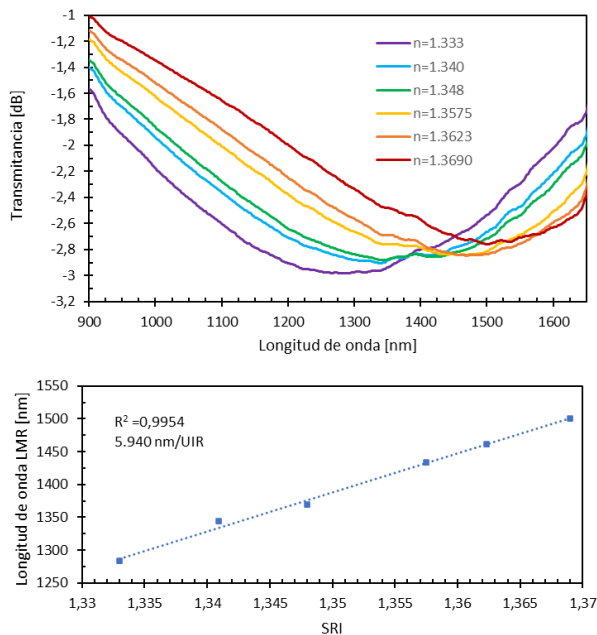


Figura 3.7 a) Espectros en transmisión obtenidos cuando el sensor $[NPWO_3/PAH]_{17}$ se sumerge en soluciones a diferentes IR. b) Longitud de onda central del LMR en función del SRI. Publicado en *Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films* en *Sensing Technology* 135-147 (2022) con permiso de Springer Nature [31].

Esta alta sensibilidad hace susceptible el empleo del material en sensores de múltiples aplicaciones, principalmente para gases ya que el WO_3 ha mostrado anteriormente una alta respuesta a varios de estos (descritos en el apartado de 3.1. *Introducción*). Además, el uso de nanopartículas aumenta el área superficial pudiendo mejorar los resultados obtenidos previamente mediante la utilización de estructuras más simples [9,32].

3.3.2. Sensores basados en NPD

A continuación, se expondrán los resultados obtenidos con el material sensible compuesto por NPD y PAH. El estudio es similar al realizado en el apartado anterior 3.3.1. *Sensores basados en NPWO3* salvo que en este caso no se presentarán resultados

mediante la técnica de interferometría, ya que la alta absorbancia de las NPD hace que la luz reflejada decaiga rápidamente en las primeras bicapas imposibilitando la utilización de esta técnica para la validación de la fabricación. Aun así, como se mostrará a continuación, se ha comprobado experimentalmente una correcta deposición del material sobre el sustrato, así como la generación de LMRs.

Para verificar la deposición del material se observaron las fibras depositadas utilizando un microscopio óptico Leica DM 2500 M. La Figura 3.8 a muestra la fibra óptica cubierta con el recubrimiento NPD-PAH, mientras que la Figura 3.8 b muestra un detalle del recubrimiento a mayor aumento. En ambas imágenes se puede observar una cobertura homogénea de la fibra. Aquí hay que destacar la dificultad que implica la obtención de una capa homogénea. Esto se debe a que las NPD tienden a agregarse entre sí, formando cristales y creando una película irregular. Este comportamiento de las nanopartículas se evitó empleando bajas concentraciones de NPD y ajustando el pH de la solución a 7. Ello permitió que la carga de las partículas fuese suficiente para ser atraídas a la capa de polímero, y al mismo tiempo, que la interacción entre ellas fuese mínima evitando agregaciones.

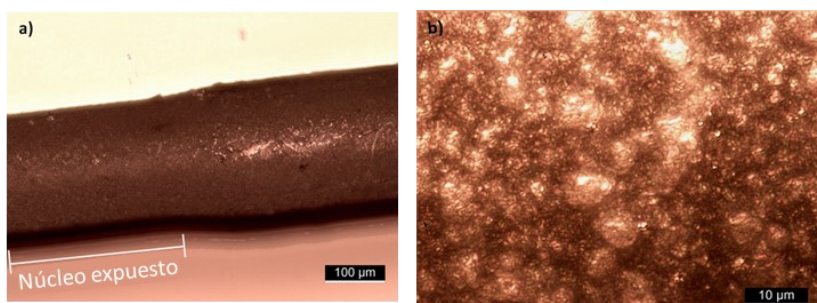


Figura 3.8 a) Imágenes de las NPD depositados sobre la fibra y b) vista detallada de la película delgada de NPD-PAH (ambas imágenes corresponden a un recubrimiento de 100 bicapas). Publicado en Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films” en Sensing Technology 135-147 (2022) con permiso de Springer Nature [31].

El espectro de absorbanza también se monitorizó durante la deposición del material sensible. Los espectros obtenidos cuando la fibra está sumergida en agua se han representado en la Figura 3.9. En ella, se muestra el desplazamiento del LMR en función del número de bicapas del recubrimiento (líneas discontinuas). El primer LMR comienza en la bicapa 7 y cambia linealmente con una pendiente de 117 nm/bicapa (entendiéndose como los nanómetros que se desplaza la resonancia en el espectro por bicapa). El comienzo del segundo LMR se observa en la bicapa 17 y tiene una pendiente de 19 nm/bicapa. El tercer LMR también se puede apreciar en la bicapa 33 con una pendiente aproximada de 5 nm/bicapa. Estos resultados, además de corroborar una adecuada deposición del material, también muestran el comportamiento característico del LMR donde la pendiente de la primera resonancia es mayor que la segunda y esta a su vez es mayor que la tercera [33].

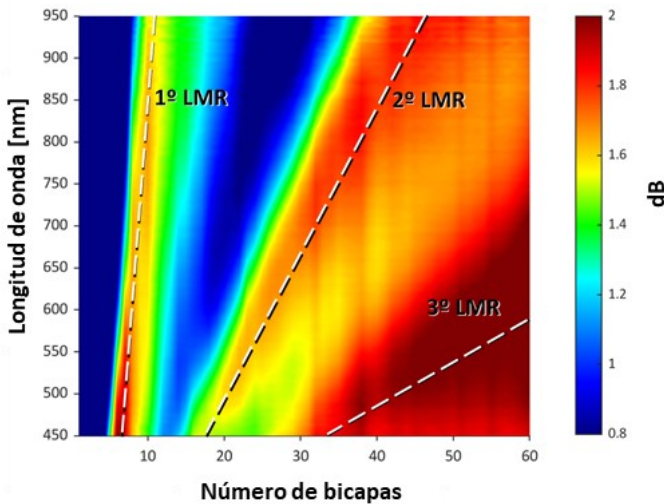


Figura 3.9 Espectros de absorbanza durante la fabricación del recubrimiento PAH/NPD en la etapa de inmersión en agua. Publicado en *Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films* en *Sensing Technology* 135-147 (2022) con permiso de Springer Nature [31].

Una vez comprobada la correcta generación del LMR, se estudió la sensibilidad del dispositivo en función de la variación del SRI. Para ello, la fibra se sumergió en soluciones de agua y glicerina de

diferentes concentraciones. El índice de refracción de las soluciones se ajustó utilizando el refractómetro portátil Refracto 30GS de Mettler Toledo. La configuración óptica empleada para realizar las mediciones fue en transmisión, como la que se utilizó durante la fabricación de la película delgada. La Figura 3.10 a muestra los espectros de absorbanza obtenidos. Los picos de LMR se calcularon aproximando cada resonancia a una curva parabólica. El LMR se encuentra a 590 nm para un SRI de 1,3363 y se desplaza a una longitud de onda de 685 nm para un SRI de 1,4069 (ver Figura 3.10 b). La respuesta del dispositivo muestra una buena linealidad ($R^2=0,9890$) y sensibilidad (1.321 nm/UIR) en comparación con otros dispositivos presentados en la literatura [2].

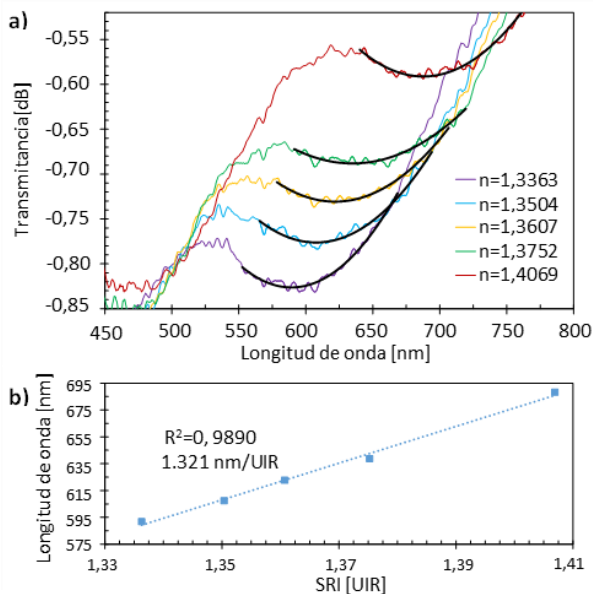


Figura 3.10 a) Espectros de transmisión obtenidos cuando sensor NPD de 90 bicapas es sumergido en soluciones a diferentes índices de refracción. b) Longitud de onda central del LMR en función del SRI. Publicado en *Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films* en *Sensing Technology* 135-147 (2022) con permiso de Springer Nature [31].

Los resultados obtenidos muestran por primera vez el empleo de NPD en sensores basados en LMR. Su uso en aplicaciones de medición de gases podría mejorar los actuales sensores, que se

basan en otras tipologías como sensores resistivos [17] o acústicos [18]. Aunque la sensibilidad al SRI es menor que para las NPWO₃, hay que destacar que la región de estudio ha sido distinta, pudiendo obtenerse sensibilidades más altas en la región NIR (donde se estudia la sensibilidad de las NPWO₃) en vez de la región actual estudiada (VIS).

3.3.3. Sensores basados en GO

El primer paso para el estudio del material sensible formado por GO fue la generación de un LMR en una guía de onda plana, siendo en este caso un cubreobjetos. Trabajos previos habían demostrado la posibilidad de generar LMRs en fibras ópticas mediante la utilización de GO [26]. Sin embargo, las diferencias en IR y la geometría entre los cubreobjetos y las fibras ópticas, hacen que el número de bicapas (espesor) necesarias para la generación del efecto LMR no sea el mismo. Por ello, se fabricaron varios sensores con diferente número de bicapas, obteniendo los mejores resultados con 35 bicapas de GO/PEI ($[\text{GO/PEI}]_{35}$). El pico de resonancia generado por la estructura GO/PEI es poco profundo y amplio en comparación con otros materiales (véase Figura 3.11 a) [34]. En particular, el ancho de la resonancia entre dos puntos que están 0,1 dB por encima del centro de la resonancia es de 501 nm. Esta característica se puede atribuir a la estructura de la película sensora GO/PEI. La presencia de una matriz polimérica con nanoestructuras de GO de diferentes tamaños da como resultado un material no homogéneo. Esta es una propiedad esperada, ya que se han observado resultados similares en las estructuras de NPWO_3 y NPD estudiadas con anterioridad [31], así como con otras matrices poliméricas [35].

Debido a la anchura de estas resonancias, se buscó otro enfoque diferente con la finalidad de obtener resonancias más nítidas. En este caso, se depositaron dos películas en el sensor. Primero se depositó una película de óxido de estaño SnO_2 con la técnica de *sputtering*. Esta capa es homogénea y produce LMRs estrechos y profundos como se puede observar en la Figura 3.11 b (línea azul). Posteriormente se depositaron a través de la técnica LbL 5 bicapas de GO/PEI con el fin obtener un dispositivo sensible a gases. La combinación de ambas películas permite obtener resonancias más estrechas que únicamente GO/PEI (véase Figura 3.11 b línea naranja).

En la Figura 3.11 b se puede observar que el sensor de solo SnO_2 tiene resonancias bien definidas, estando el pico TE a 897 nm y el

pico TM a 802 nm. Aproximadamente a 504 nm se encuentra otra resonancia de orden superior, donde se distinguen entre sí el TE y el TM. La adición de la estructura $[GO/PEI]_5$ desplaza el LMR a longitudes de onda más largas, ya que el grosor total de las capas es mayor. El desplazamiento del LMR es de 56 nm para la LMR_{TE} , 44 nm para la LMR_{TM} y aproximadamente 20 nm para la resonancia de orden superior. Esta es una característica bien documentada del fenómeno LMR, ya que el desplazamiento de la longitud de onda por el aumento del espesor es mayor con las resonancias de órdenes inferiores [30]. Otro aspecto a comentar es que debido a la naturaleza heterogénea de la estructura GO-PEI, las resonancias son más amplias después de la deposición y en el caso de la resonancia de orden superior, los picos TE y el TM ya no son distinguibles. Con la incorporación de la película de SnO_2 , no solo las resonancias son más estrechas, además se reduce el número de bicapas GO-PEI, acortando el tiempo de deposición de la técnica LbL.

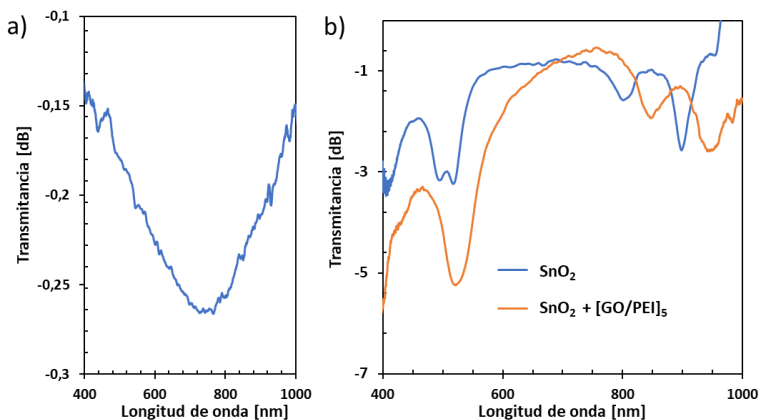


Figura 3.11 a) Resonancia de LMR con $[GO-PEI]_{35}$ (b) Resonancia de LMR con $SnO_2 + [GO-PEI]_5$.

Una vez comprobada la correcta generación del LMR, se deben estudiar las distintas sensibilidades que tienen ambos sensores, con el fin de observar sus diferencias. Para ello, ambos sensores se probaron en la cámara de gas con una mezcla de gases de nitrógeno N_2 y etanol a un flujo constante de 0,2 L/min. Las diferentes

concentraciones del gas se obtienen modificando los miligramos por hora (mg/h) del gas que evapora el CEM. Aunque se ha trabajado con las unidades de concentración indicadas anteriormente, se transformarán a partes por millón en volumen (ppm), ya que es una unidad más común y estándar que permite la comparación con los resultados de otros estudios. La posición de la longitud de onda de resonancia del LMR se ha obtenido calculando el mínimo de la aproximación a la curva en torno al pico de resonancia. Además, se empleó un filtro de media móvil para reducir el ruido y aumentar la precisión. El tiempo de respuesta se ha calculado como el tiempo necesario para la transición entre 10-90 % desde que el LMR está en la línea base (con 0 ppm), hasta que se estabiliza en longitud de onda para una nueva concentración de gas (viceversa para el tiempo de recuperación).

Para la comparación de ambos sensores, primero se estudió el sensor de SnO₂ con [GO/PEI]₅. En este caso se monitoriza la resonancia correspondiente al modo TM, ya que tiene mayor sensibilidad que la del modo TE [36]. Los resultados se resumen en la Figura 3.12. En primer lugar, se ejecutaron tres ciclos alternando una concentración de 0 y 50 mg/h (19.850 ppm) de etanol para comprobar la repetibilidad de las medidas. A continuación, se ejecutaron algunos ciclos más con diferentes concentraciones para obtener la sensibilidad del dispositivo bajo prueba. Las variaciones y ruidos en longitud de onda que aparecen en los puntos de estabilización del gas a las diferentes concentraciones (ver Figura 3.12 a) están asociados a ligeras imprecisiones del CEM al fijar las concentraciones del gas. En la Figura 3.12 b se muestra la variación de longitud de onda de la resonancia en función de la concentración de etanol. Se observa una respuesta del sensor lineal ($R^2=0,981$), con una sensibilidad de $7,06 \cdot 10^{-2}$ picómetros por partes por millón (pm/ppm) en concentraciones entre 2.020 ppm y 19.850 ppm. El tiempo de respuesta fue de 88 s y de recuperación de 210 s. Para estos parámetros hay que tener en cuenta que la inercia en los cambios de concentraciones del sistema hace que los tiempos sean

mayores (ver 3.2.2. Montaje experimental empleado para el sensor basado en óxido de grafeno),

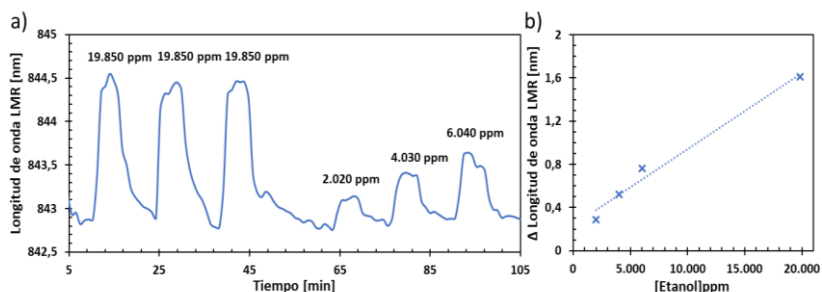


Figura 3.12 a) Respuesta dinámica del sensor $\text{SnO}_2 + [\text{GO-PEI}]_{35}$ con diferentes concentraciones de etanol. b) Desplazamiento de la resonancia en función de la concentración de etanol

Antes de medir el sensor de 35 bicapas de GO-PEI, se replicaron las mismas condiciones de concentración de la Figura 3.12 con un sensor compuesto de únicamente SnO_2 . Gracias a ello se estudia la mejora en sensibilidad por la adición de la película sensible GO-PEI. En este caso, el desplazamiento de la resonancia a la misma concentración de etanol (19.850 ppm) fue de 0,6 nm (equivalente a una sensibilidad de $2,64 \cdot 10^{-2}$ pm/ppm). El tiempo de respuesta y recuperación fue de aprox. 4.200s y 9.600s respectivamente. La utilización por tanto en este caso de la estructura $[\text{GO/PEI}]_5$ ha producido un aumento de la sensibilidad del dispositivo de partida en un factor de 2,6 mientras que el factor de mejora para los tiempos de respuesta y de recuperación ha sido de 47,7 y 45,7 respectivamente. Estos resultados demuestran que, aunque el SnO_2 ya de por sí presenta cierta sensibilidad al etanol, la adición de la estructura $[\text{GO/PEI}]_5$ permite mejorar dicha sensibilidad además de mejorar notablemente su respuesta dinámica.

Una vez estudiado el sensor de SnO_2 con la estructura $[\text{GO/PEI}]_5$, se pasó a medir el sensor formado únicamente por la estructura $[\text{GO/PEI}]_{35}$. Se emplea 35 bicapas ya que son las necesarias para obtener la resonancia en la misma región del espectro que el sensor $[\text{GO/PEI}]_5$, esto facilita la comparación de los resultados entre los

dos sensores (como se ha mencionado anteriormente, a mayor longitud de onda las sensibilidades son mayores). Los desplazamientos de la resonancia en longitud de onda ante diferentes concentraciones de etanol se muestran en la Figura 3.13 a. En este caso el desplazamiento de la LMR para el etanol se midió con diferentes concentraciones entre 600 y 1.820 ppm. No se pudieron alcanzar concentraciones más bajas de etanol debido a limitaciones en los controladores de flujo de gas. El CEM permite generar un mínimo de 15 mg/h de etanol, que con un flujo de 0,2 L/min produce una concentración mínima es de 600 ppm. Como se puede observar, este dispositivo muestra un gran aumento en la sensibilidad en comparación con el sensor de $\text{SnO}_2 + [\text{GO-PEI}]_5$ con un factor de 68,35 (la sensibilidad de $[\text{GO-PEI}]_{35}$ se describirá en detalle más adelante). Esta razón puede deberse a las diferencias en la cantidad de material sensible que tiene el film generador de LMR en cada sensor. En el sensor $[\text{GO-PEI}]_5$ solo un pequeño porcentaje de la película generadora del LMR es altamente sensible a concentraciones de gas, mientras que en el caso de $[\text{GO-PEI}]_{35}$ todo el material de la película es sensible a gases. Los tiempos de respuesta y recuperación promedios para el etanol fueron de 123 s y 263 s respectivamente. Estos tiempos son algo peores que en el sensor $\text{SnO}_2 + [\text{GO-PEI}]_5$, obteniéndose un factor de aumento de 1,4 y 1,25 para el tiempo de respuesta y recuperación respectivamente. Esta diferencia se puede atribuir al mayor espesor de la película sensible, que hace que la dinámica sea más lenta.

Dada la elevada sensibilidad obtenida con este nuevo dispositivo se decidió someterlo a pruebas adicionales con otros gases como acetona (Figura 3.13 b) y vapor de agua (Figura 3.13 c). En la Figura 3.13 se puede ver como el LMR se desplaza a longitudes de onda más altas en todos los casos (etanol, acetona y vapor de agua) cuando aumenta la concentración de gas.

En el caso de la acetona se estudió la sensibilidad para concentraciones dentro del rango entre 3.200 y 6.390 ppm (ver Figura 3.13 b), obteniendo un tiempo de respuesta y recuperación promedio de 187 s y 469 s respectivamente. La sensibilidad es menor que la del etanol y será descrita en mayor profundidad más adelante. La respuesta al vapor de agua se muestra en la Figura 3.13 c. En este caso se ha testeado con concentraciones entre 2.070-6.180 ppm. La sensibilidad es menor que la acetona y etanol, como se describirá posteriormente. Los tiempos de respuesta y recuperación medidos fueron de 49 s y 696 s respectivamente. Se puede apreciar una gran diferencia entre los tiempos de respuesta y recuperación entre sí (un factor de 14,2) y de estos en comparación con el etanol y la acetona estudiados anteriormente (factores 2,1 y 2,5 respectivamente). Este comportamiento puede atribuirse a la alta presión de capilaridad en las láminas de GO [37].

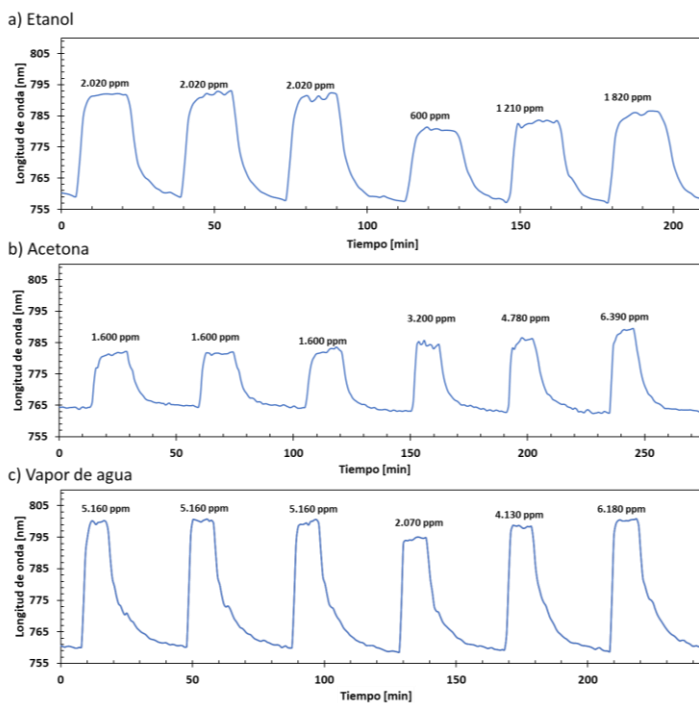


Figura 3.13 Respuesta dinámica del dispositivo GO-PEI a diferentes concentraciones de a) etanol, b) acetona y c) vapor de agua.

El sensor formado por la estructura [GO-PEI]₃₅ mostró una buena repetibilidad en la respuesta al etanol, acetona y vapor de agua durante varios ciclos. Para una mejor comparación de la sensibilidad del dispositivo se han representado en la Figura 3.14 los desplazamientos en longitud de onda de la resonancia frente a la concentración de gas. Para el caso del etanol, el incremento de la longitud de onda es lineal ($R^2=0,989$) en el rango de concentración medido con una sensibilidad de 4,826 pm/ppm. Las barras de error representan la desviación estándar de las medidas asociadas a las imprecisiones del CEM. La sensibilidad del dispositivo a la acetona fue notablemente inferior a la del etanol (26,2%), con una sensibilidad de 1,266 pm/ppm y un valor R^2 de 0,951. La sensibilidad del sensor al vapor de agua es de 1,367 pm/ppm con un factor de linealidad de $R^2=0,989$ en el rango estudiado. En este caso, el CEM evaporó el agua de manera constante, por lo que la desviación estándar es menor que la obtenida con etanol o acetona.

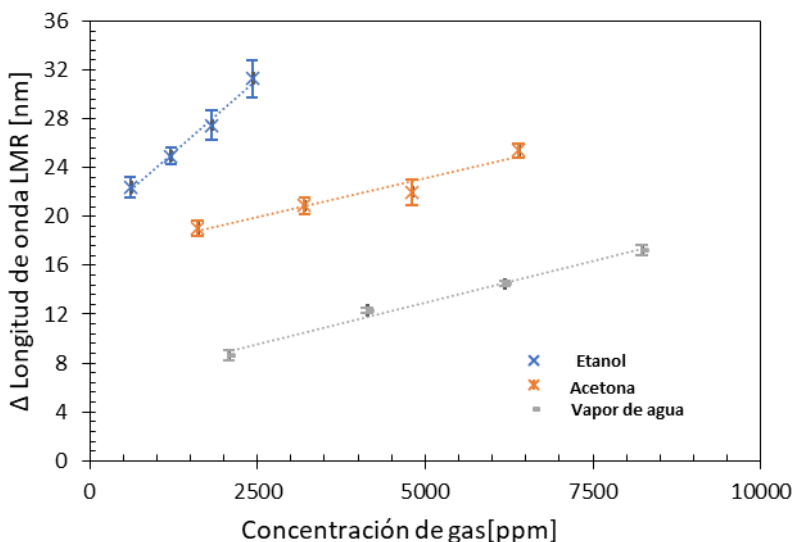


Figura 3.14 Desplazamiento de la resonancia en función de la concentración de gas para etanol, acetona y vapor de agua.

La combinación de la respuesta lineal del sensor y la alta resolución del espectrómetro (0,25 nm) permiten la detección de pequeñas concentraciones de los gases en estudio. Concretamente en este trabajo, las variaciones más pequeñas que se pueden observar para el etanol, la acetona y el vapor de agua son de 52, 197 y 183 ppm respectivamente. La Figura 3.14 revela una respuesta no lineal del dispositivo para concentraciones de gas cercanas a 0 ppm, lo que podría llevar a la detección de concentraciones más bajas utilizando un equipo más sofisticado y controladores de gas más precisos. En particular, la detección de etanol muestra resultados prometedores con el desplazamiento de resonancia mayor de todos los estudiados (23 nm) a 600 ppm.

Para una mejor comparación del desempeño del dispositivo con cada uno de los gases se han resumido los parámetros obtenidos con cada uno de ellos en la Tabla 3.1. Hay que tener en cuenta que los tres sensores (SnO_2 , $\text{SnO}_2 + [\text{GO}/\text{PEI}]_5$ y $[\text{GO}/\text{PEI}]_{35}$) tienen diferentes estructuras y las resonancias no se encuentran en la misma longitud de onda, lo que afectará a sus sensibilidades ante el etanol. La sensibilidad del dispositivo $[\text{GO}/\text{PEI}]_{35}$ al etanol es $\sim 3,5$ veces mayor que la sensibilidad a la acetona y al vapor de agua. Además, con el etanol se obtiene el tiempo de recuperación más corto. Sin embargo, el mejor tiempo de respuesta se obtuvo en presencia del vapor de agua, siendo 2 veces más corto que el tiempo de respuesta frente al etanol y la acetona, lo que podría atribuirse a la polaridad de las moléculas del gas. En particular, la polaridad relativa de los gases es 0,654 para el etanol, 0,355 para la acetona y 0,998 para el agua (normalizada a partir de las mediciones de los desplazamientos de los espectros de absorción de los disolventes [38]). Una alta polaridad facilita la reacción con los numerosos grupos funcionales que se encuentran en la superficie del GO.

Sensor y gas	[GAS] _{ppm}	Sensibilidad [pm/ppm]	$\tau\uparrow$ [s]	$\tau\downarrow$ [s]
SnO ₂ Etanol	19.850	$2,64 \cdot 10^{-2}$	4.200	9.600
SnO ₂ + [GO/PEI] ₅ Etanol	2020-19.850	$7,06 \cdot 10^{-2}$	88	210
[GO/PEI] ₃₅ Etanol	600-2.020	4,826	123	263
[GO/PEI] ₃₅ Acetona	1.600-6.390	1,266	187	469
[GO/PEI] ₃₅ Agua	2.070-6.180	1,367	49	696

Tabla 3. 1 Resumen de parámetros de respuesta del sensor a diferentes gases

3.4. Conclusiones

Se han desarrollado varios sensores basados en LMR empleando la técnica LbL y una combinación de polímeros con NPWO₃, NPD y GO. La utilización de estos materiales nanoestructurados presenta una alta rugosidad, lo que a su vez permite aumentar el área superficial. Además, como se ha demostrado en este estudio y ya se había visto en anteriores trabajos, estos materiales son sensibles a gases, lo que presenta múltiples oportunidades para la fabricación de nuevos y prometedores sensores de gases basados en LMR.

Para el caso de NPWO₃ y NPD, se empleó la fibra óptica en una configuración de transmisión. El sensor se monitorizó durante la deposición permitiendo controlar con precisión los espesores de las películas delgadas, así como la obtención de sensores con el LMR en la región deseada del espectro (algo que no fue posible en el estudio del GO al trabajar con la configuración en guía onda plana). La evolución del LMR fue más rápida con las NPD, el primer LMR comenzó en la 8ª bicapa, mientras que para las NPWO₃ fue en la 20ª. Además, el LMR con NPD se desplaza con una mayor tasa de nm/bicapa, siendo 117 y 19 nm/bicapa para el 1° y 2°, en contraste con los 26 y 4 nm/bicapa del LMR de NPWO₃. Este comportamiento podría explicarse debido a la diferencia del índice de refracción entre las dos nanopartículas, (2,4 para el WO₃ y 1,9 para el

diamante). Trabajos previos muestran que cuanto mayor es el IR, más rápida es la evolución del LMR [39]. Los dispositivos basados en NPWO₃ revelan una sensibilidad de 5.940 nm/UIR en la región NIR entre IR 1,333 y 1,369. En el caso de las NPD la sensibilidad obtenida fue de 1.368 nm/UIR en la región VIS para valores de IR entre 1,336 y 1,406. Ambas sensibilidades son altas comparado con otros sensores basados en LMR [2,33]. Estas características junto con las propiedades de detección de ambos materiales abren la puerta al desarrollo de nuevos sensores para la detección de especies gaseosas, como dióxido de nitrógeno, etanol y amoníaco, entre otros.

Para el desarrollo de sensores de gases basados en NPWO₃ y NPD sería necesario primeramente estudiar la sensibilidad de los dispositivos a las especies gaseosas de interés y obtener su selectividad. Además, también se podrían mejorar los picos de las resonancias empleando otras fibras ópticas como las de tipo D, que permiten obtener resonancias más agudas, así como optimizar los parámetros de fabricación de las estructuras sensibles, buscando bicapas más gruesas para reducir el tiempo de fabricación y mejorar la repetibilidad (la monitorización de las fibras durante la fabricación permite solucionar los problemas de repetibilidad del método de construcción asociados a la agregación de las nanopartículas).

Para el caso particular de GO, se desarrolló un sensor de gas basado en LMR utilizando un cubreobjetos como guía de onda. El dispositivo se probó en una cámara de gas con flujo constante, usando una configuración de transmisión óptica que mostró buena repetibilidad y alta sensibilidad al etanol (4,826 pm/ppm) a temperatura ambiente. Este dispositivo también se probó con vapor de agua y acetona, mostrando una buena repetibilidad y sensibilidades de 1,266 y 1,367 pm/ppm respectivamente. El dispositivo obtenido reveló una alta linealidad en el rango estudiado. La selectividad del sensor podría mejorarse aún más con la reducción química de la película delgada GO, la activación de la

superficie con cambios en la temperatura de funcionamiento, o iluminando el sensor con luz ultravioleta. Además, podría conseguirse una resonancia más estrecha mediante el empleo de luz polarizada [40]. Las limitaciones de la configuración experimental no permitieron utilizar concentraciones más bajas de los gases estudiados para obtener así los límites de detección y la respuesta del sensor a un rango de concentraciones bajas pero la tendencia que se observa en el rango estudiado hace prever que, sobre todo en el caso del etanol, el dispositivo no ha llegado a su límite de detección.

La combinación de NPWO₃, NPD y GO con polímeros abre la puerta para la generación del efecto LMR con otros materiales y su posterior utilización como sensores de gases basados en LMRs mediante la utilización de materiales nanoestructurados.

Bibliografía

1. Richardson, J.J.; Cui, J.; Bjornmalm, M.; Braunger, J.A.; Ejima, H.; Caruso, F. Innovation in layer-by-layer assembly. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 14828–14867.
2. Vitoria, I.; Zamarreño, C.R.; Ozcariz, A.; Matias, I.R. Fiber optic gas sensors based on lossy mode resonances and sensing materials used therefor: A comprehensive review. *Sensors* **2021**, *21*, 1–26, doi:10.3390/s21030731.
3. Martínez-Hernández, M.E.; Goicoechea, J.; Arregui, F.J. Hg²⁺ optical fiber sensor based on LSPR generated by gold nanoparticles embedded in LBL nano-assembled coatings. *Sensors* **2019**, *19*, doi:10.3390/s19224906.
4. Wang, Q.; Li, X.; Zhao, W.M.; Jin, S. Lossy mode resonance-based fiber optic sensor using layer-by-layer SnO₂ thin film and SnO₂ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *492*, 374–381, doi:10.1016/j.apsusc.2019.06.168.
5. Ozcariz, A.; Dominik, M.; Smietana, M.; Zamarreño, C.R.; Del Villar, I.; Arregui, F.J. Lossy mode resonance optical sensors

based on indium-gallium-zinc oxide thin film. *Sensors Actuators, A Phys.* **2019**, *290*, 20–27, doi:10.1016/j.sna.2019.03.010.

6. Hernáez, M.; Villar, I. Del; Zamarreño, C.R.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Optical fiber refractometers based on lossy mode resonances supported by TiO₂ coatings. *Appl. Opt.* **2010**, doi:10.1364/AO.49.003980.
7. Dong, C.; Zhao, R.; Yao, L.; Ran, Y.; Zhang, X.; Wang, Y. A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties. *J. Alloys Compd.* **2020**, *820*, 153194.
8. Vijayakumar, S.; Vadivel, S. Fiber optic ethanol gas sensor based WO₃ and WO₃/gC₃N₄ nanocomposites by a novel microwave technique. *Opt. Laser Technol.* **2019**, *118*, 44–51, doi:10.1016/j.optlastec.2019.04.040.
9. Okazaki, S.; Nakagawa, H.; Asakura, S.; Tomiuchi, Y.; Tsuji, N.; Murayama, H.; Washiya, M. Sensing characteristics of an optical fiber sensor for hydrogen leak. *Sensors Actuators, B Chem.* **2003**, *93*, 142–147, doi:10.1016/S0925-4005(03)00211-9.
10. Yao, Q.; Ren, G.; Xu, K.; Zhu, L.; Khan, H.; Mohiuddin, M.; Khan, M.W.; Zhang, B.Y.; Jannat, A.; Haque, F.; et al. 2D Plasmonic Tungsten Oxide Enabled Ultrasensitive Fiber Optics Gas Sensor Supporting information. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 24 doi:10.1002/adom.201901383.
11. Renganathan, B.; Sastikumar, D.; Raj, S.G.; Ganesan, A.R. Fiber optic gas sensors with vanadium oxide and tungsten oxide nanoparticle coated claddings. *Opt. Commun.* **2014**, *315*, 74–78, doi:10.1016/j.optcom.2013.10.072.
12. Villar, I.; Bohorquez, D.L.; Caputo, D.; Buzzin, A.; Baldini, F.; Zamarreño, C.R.; Member, S.; Ignacio, R.; Member, S. Lossy Mode Resonance Sensors based on Tungsten Oxide Thin Films. *2020 IEEE SENSORS* **2020** 1-4.
13. Fernandes-Junior, W.S.; Zaccarin, L.F.; Oliveira, G.G.; De

- Oliveira, P.R.; Kalinke, C.; Bonacin, J.A.; Prakash, J.; Janegitz, B.C. Electrochemical Sensor Based on Nanodiamonds and Manioc Starch for Detection of Tetracycline. *J. Sensors* **2021**, *2021*, doi:10.1155/2021/6622612.
14. Davydova, M.; Laposa, A.; Smarhak, J.; Kromka, A.; Neykova, N.; Nahlik, J.; Kroutil, J.; Drahokoupil, J.; Voves, J. Gas-sensing behaviour of ZnO/diamond nanostructures. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 22–29, doi:10.3762/bjnano.9.4.
 15. Chevallier, E.; Scorsone, E.; Bergonzo, P. New sensitive coating based on modified diamond nanoparticles for chemical SAW sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2011**, *154*, 238–244, doi:10.1016/j.snb.2010.01.042.
 16. Bae, H.; Giri, A.; Kolawole, O.; Azimi, A.; Jackson, A.; Harris, G. Miniature diamond-based fiber optic pressure sensor with dual polymer-ceramic adhesives. *Sensors* **2019**, *19*, 17–20, doi:10.3390/s19092202.
 17. Moncea, O.; Casanova-Chafer, J.; Poinot, D.; Ochmann, L.; Mboyi, C.D.; Nasrallah, H.O.; Llobet, E.; Makni, I.; El Atrous, M.; Brandès, S.; et al. Diamondoid Nanostructures as sp³-Carbon-Based Gas Sensors. *Angew. Chemie* **2019**, *131*, 10038–10043, doi:10.1002/ange.201903089.
 18. Zhu, H.; Xie, D.; Lin, S.; Zhang, W.; Yang, Y.; Zhang, R.; Shi, X.; Wang, H.; Zhang, Z.; Zu, X.; et al. Elastic loading enhanced NH₃ sensing for surface acoustic wave sensor with highly porous nitrogen doped diamond like carbon film. *Sensors Actuators, B Chem.* **2021**, *344*, 130175, doi:10.1016/j.snb.2021.130175.
 19. Couty, M.; Girard, H.A.; Saada, S. Nanoparticle Adhesion and Mobility in Thin Layers: Nanodiamonds As a Model. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 15752–15764, doi:10.1021/acsami.5b02364.
 20. Schöche, S.; Hong, N.; Khorasaninejad, M.; Ambrosio, A.; Orabona, E.; Maddalena, P.; Capasso, F. Applied Surface Science Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry.

Appl. Surf. Sci. **2017**, *421*, 778–782,
doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.035.

21. Tarcan, R.; Todor-Boer, O.; Petrovai, I.; Leordean, C.; Astilean, S.; Botiz, I. Reduced graphene oxide today. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 1198–1224.
22. Toda, K.; Furue, R.; Hayami, S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *878*, 43–53, doi:10.1016/j.aca.2015.02.002.
23. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.W.; Potts, J.R.; Ruoff, R.S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924.
24. Borini, S.; White, R.; Wei, D.; Astley, M.; Haque, S.; Spigone, E.; Harris, N. Ultrafast graphene oxide humidity sensors. *ACS Nano* **2013**, 11166–11173.
25. Gao, L.; Lian, C.; Zhou, Y.; Yan, L.; Li, Q.; Zhang, C.; Chen, L.; Chen, K. Graphene oxide – DNA based sensors. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *60*, 22–29, doi:10.1016/j.bios.2014.03.039.
26. Hernaez, M.; Mayes, A.G.; Melendi-Espina, S. Graphene oxide in lossy mode resonance-based optical fiber sensors for ethanol detection. *Sensors* **2018**, *18*, 1–10, doi:10.3390/s18010058.
27. Shiratori, S.S.; Rubner, M.F. pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4213–4219, doi:10.1021/ma991645q.
28. Praus, P.; Svoboda, L.; Dvorský, R.; Reli, M.; Kormunda, M.; Mančík, P. Synthesis and properties of nanocomposites of WO₃ and exfoliated g-C₃N₄. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 13581–13591, doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.067.
29. Hongthani, W.; Fermín, D.J. Layer-by-Layer assembly and redox properties of undoped HPHT diamond particles. *Diam. Relat. Mater.* **2010**, *19*, 680–684, doi:10.1016/j.diamond.2010.01.039.

30. Vitoria, I.; Zamarreño, C.R.; Ozcariz, A.; Imas, J.J.; Matias, I.R. Beyond near-infrared lossy mode resonances with fluoride glass optical fiber. *Opt. Lett.* **2021**, *46*, 2892, doi:10.1364/ol.428533.
31. Vitoria, I.; Coronel, C.; Ozcariz, A.; Zamarreño, C.R.; Matias, I.R. Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films. In *Sensing Technology*, Lecture Notes in Electrical Engineering, Springer, **2022**, 886, 135–147, doi.org/10.1007/978-3-030-98886-9_11
32. Del Villar, I.; Bohorquez, D.L.; Caputo, D.; Buzzin, A.; Chiavaioli, F.; Baldini, F.; Zamarreno, C.R.; Matias, I.R. Lossy Mode Resonance Sensors based on Tungsten Oxide Thin Films. *Proc. IEEE Sensors* **2020**, *2020-October*, 7–10, doi:10.1109/SENSORS47125.2020.9278899.
33. Del Villar, I.; Arregui, F.J.; Zamarreño, C.R.; Corres, J.M.; Barriain, C.; Goicoechea, J.; Elosua, C.; Hernaez, M.; Rivero, P.J.; Socorro, A.B.; et al. Optical sensors based on lossy-mode resonances. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *240*, 174–185, doi:10.1016/j.snb.2016.08.126.
34. Fuentes, O.; Del Villar, I.; Corres, J.M.; Matias, I.R. Lossy mode resonance sensors based on lateral light incidence in nanocoated planar waveguides. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–10, doi:10.1038/s41598-019-45285-x.
35. Hernaez, M.; Zamarreño, C.R.; Del Villar, I.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Lossy mode resonances supported by TiO₂-coated optical fibers. *Procedia Eng.* **2010**, *5*, 1099–1102, doi:10.1016/j.proeng.2010.09.302.
36. Ozcariz, A.; Zamarreño, C.R.; Zubiate, P.; Arregui, F.J. Is there a frontier in sensitivity with Lossy mode resonance (LMR) based refractometers? *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–7, doi:10.1038/s41598-017-11145-9.
37. Lian, B.; De Luca, S.; You, Y.; Alwarappan, S.; Yoshimura, M.; Sahajwalla, V.; Smith, S.C.; Leslie, G.; Joshi, R.K. Extraordinary water adsorption characteristics of graphene oxide. *Chem. Sci.*

2018, 9, 5106–5111.

38. Christian, R.; Thomas, W. Solvents and solvent effects in organic chemistry. *John Wiley & Sons* **2011**.
39. Del Villar, I.; Zamarreño, C.R.; Sanchez, P.; Hernaez, M.; Valdivielso, C.F.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers. *J. Instrum.* **2010**, 5, doi:10.1088/2040-8978/12/9/095503.
40. Ruiz Zamarreño, C.; Zubiate, P.; Sagües, M.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Experimental demonstration of lossy mode resonance generation for transverse-magnetic and transverse-electric polarizations. *Opt. Lett.* **2013**, 38, 2481, doi:10.1364/ol.38.002481.

Capítulo 4

Mejoras de sensibilidad con la exploración de los límites LMR y nuevas resonancias

En este capítulo se describirán dos estudios para incrementar la sensibilidad al SRI por parte de los sensores. Primero se explorará el efecto LMR en la región MIR empleado fibras ópticas fluoradas. Para ello se recurrió a una película delgada de óxido de titanio con la que se obtuvieron altas sensibilidades, demostrando el gran potencial que tienen este tipo de sensores para la detección de concentraciones bajas de gases. En segundo lugar, se describirá el estudio de las resonancias surface exciton polariton resonances SEPR, que se basan en el efecto long-range surface exciton polariton (LRSEP). Para ello se empleó una configuración Kretschmann-Raether empleando un elipsómetro con dos películas de fluoruro de magnesio y cromo. Un estudio teórico y experimental muestra los diferentes papeles que tienen los parámetros como los espesores de las capas, el ángulo de incidencia o el SRI en la generación de las SEPR. Los resultados obtenidos muestran un alto potencial consiguiendo una sensibilidad experimental de 23.221 nm/UIR.

*Parte del contenido de este capítulo se ha publicado en los artículos "Beyond near-infrared lossy mode resonances with fluoride glass optical fiber " en *Optic Letters* vol. 46 (12), 2892 (2021) y "Surface exciton polariton resonances (SEPR)-based sensors" en *Optics and Lasers in Engineering* vol. 160, 107273 (2023).*

La búsqueda de dispositivos con mayores y mejores prestaciones es uno de los objetivos principales en cualquier campo, como por ejemplo los sensores. Un incremento en la sensibilidad conlleva mayor precisión en la medida e incluso la oportunidad de emplearse en otras aplicaciones más exigentes.

En el caso de los sensores de gas basados en LMR la sensibilidad se puede mejorar empleando dos enfoques. Por un lado, se pueden buscar nuevos materiales y estructuras de la película sensible para que las propiedades ópticas de esta varíen con mayor intensidad ante concentraciones de un gas (tema ya desarrollado en el capítulo 3). Por otro lado, se puede mejorar el método de interrogación para la detección de las propiedades ópticas, haciendo que sea posible medir pequeños cambios de estas.

En el caso de los sensores LMR generalmente, se busca mayor sensibilidad ante el índice de refracción. En este capítulo se detallarán dos alternativas para la mejora de la sensibilidad del sensor ante cambios en el índice de refracción. Se estudiará por primera vez el efecto LMR en infrarrojo medio y posteriormente se estudiará una resonancia óptica acuñada en este trabajo como *surface exciton polariton resonance*, SEPR.

4.1. LMR en infrarrojo medio

4.1.1 Introducción

El efecto LMR es un fenómeno del espectro electromagnético que hasta la fecha se ha estudiado en la región visible y en el infrarrojo cercano (en inglés *near infrared*, NIR). Las fronteras de las diferentes regiones del espectro electromagnético no están ampliamente consensuadas por la comunidad científica, por lo que en la literatura se pueden encontrar diferentes límites. Para este trabajo se considerará que la región visible está comprendida entre las longitudes de onda 400-900 nm, rango en que la mayoría del equipamiento de la región visible puede cubrir (ya que éstos emplean detectores de silicio). En el caso del NIR, se puede

considerar entre 900-1700 nm, región en la que se emplean los sensores InGaAs. Otra región del espectro que se encuentra a continuación de la región NIR, es el infrarrojo medio o en inglés *mid infrared (MIR)*. Se puede considerar que cubre las longitudes de onda entre 2-20 μm . Otras fuentes dividen esta región aún más: infrarrojo de onda corta, *short wave infrared SWIR* (1-2,5 μm); infrarrojo de onda media, *medium wave infrared MWIR* (2,5-8 μm) e infrarrojo de onda larga, *long wave infrared LWIR* (8-12 μm). Los resultados obtenidos durante el estudio que se presenta en este capítulo han cubierto principalmente la región SWIR y teóricamente la MWIR.

Es importante destacar que el equipamiento y tipos de fibra óptica a emplear no suelen coincidir entre las diferentes regiones. En el caso del visible, las fibras ópticas más empleadas son generalmente multimodo empleando para la detección espectrómetros con sensores de silicio [1]. En cambio, en la región NIR gran parte de los sensores utilizan fibras monomodo, con equipamiento como fuentes de luz "*superluminescent light emission diode*" (SLED) combinados con analizadores de espectros ópticos (*optical Spectrum Analyzer, OSA*) [2]. Esta diferencia se debe a que la aplicación más común de las fibras ópticas en el NIR ha sido desarrollada para su utilización en comunicaciones, con la segunda y tercera ventana de transmisión situadas en torno a 1.310 y 1.550 nm. Aun así también existen en menor medida, fibras multimodo y espectrómetros usados en la región NIR [3].

Para el caso de la región MIR el número de equipamientos es aún más reducido y costoso [4]. Las fuentes de luz halógenas pueden ser empleadas por su emisión de luz en el infrarrojo, pero su baja potencia hace que pueda ser necesario otro tipo de tecnologías como *quantum cascade lasers* [5]. El FTIR es el equipo de detección más común, ya explicado anteriormente junto con otros equipos y configuraciones en el apartado 2.3.2 *Sensores basados en espectroscopía óptica*.

El mayor inconveniente para el aprovechamiento del desarrollo de sensores de fibra óptica y por ende el estudio del efecto LMR en el MIR es la selección de la guía onda adecuada. Las fibras estándar no son capaces de transmitir la luz a esas longitudes de onda. En la Figura 4.1 a, se muestra la atenuación de una de ellas (núcleo de sílice). Como se puede observar, a partir de 1.600 nm la atenuación se incrementa considerablemente llegando al punto que a partir de 1.700 nm no es viable el uso práctico de esta fibra. Por ello, si se desea observar el efecto LMR en el MIR se debe buscar materiales capaces de transmitir la luz en la región. Como se puede observar en la Figura 4.1 b, los cristales fluorados pueden ser buenos candidatos para esta aplicación. El resto de cristales (*sulfides*, *selenides* y *tellurides*), aunque presentan una ventana de transmisión más amplia en el espectro, no serían tan adecuados para este estudio ya que presentan también mayores pérdidas [6].

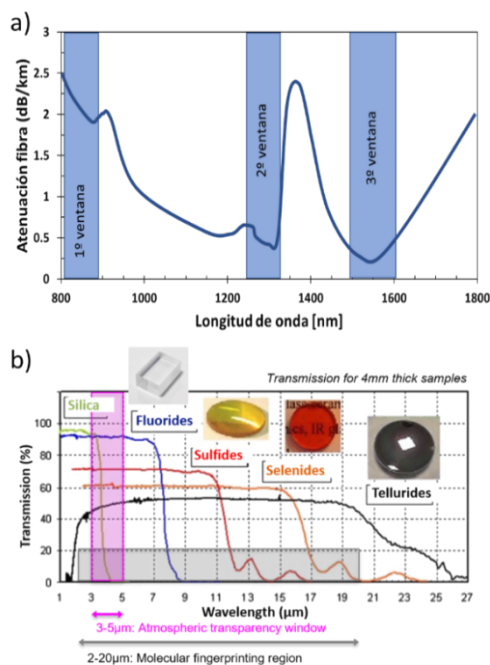


Figura 4.1 a) Atenuación de fibra óptica de sílice estándar y las ventanas de comunicación [56], b) transmisión de la luz en diferentes tipos de materiales en función de la longitud de onda. Obtenido de leverrefluore.com.

Las fibras fluoradas [7,8] permiten la transmisión de la luz entre las longitudes de onda 300 y 4.500 nm. Han sido ampliamente estudiadas debido a su baja atenuación teórica de 0,01 dB/Km [8], que permitiría reducir el número de repetidores en el campo de las comunicaciones. Además de su utilización en comunicaciones también cuentan con aplicaciones nicho en el campo de los sensores gracias a la posibilidad de transmitir luz en el infrarrojo como puede ser su empleo en espectroscopía infrarroja remota [9] o en láseres de alta potencia [10].

Una de las características que hace más relevante la región MIR es la coincidencia de las frecuencias vibracionales de las moléculas con las longitudes de onda de esta región. Esto hace que en esta región aparezcan bandas de absorción características asociadas a diferentes compuestos que sirvan para su detección, véase 2.3.2 *Sensores basados en espectroscopía óptica*. El estudio de esta región constituye uno de los temas más prometedores en el campo de la óptica y se espera un gran crecimiento de mercado en este sector en los próximos años [11]. Aun así, el equipamiento de esta región es escaso y costoso, lo que dificulta su estudio e investigación.

El objetivo de este trabajo consiste en el estudio del efecto LMR mediante la utilización de fibras fluoradas y la obtención de resonancias en longitudes de onda superiores a los 2.000 nm, nunca visto anteriormente hasta la fecha. Para ello, se investigó teóricamente el efecto, permitiendo extraer diferentes conclusiones que luego fueron corroboradas experimentalmente.

4.1.2 Materiales y métodos

Las fibras fluoradas empleadas en este trabajo están constituidas por un núcleo compuesto del material ZrF_4 *fluoride glass ZFG*, de 250 μm y un *cladding* de resina de diámetro 290 μm comercializada por la compañía francesa Le Verre Fluoré. Se escogieron estas fibras por la facilidad de extracción de su *cladding*, ya que éste se desintegra al ponerse en contacto con un compuesto químico aportado por la misma compañía. Gracias a ello, se puede exponer

el núcleo de la fibra para luego depositar encima el recubrimiento que permita la generación del LMR. La elección de una fibra multimodo de gran diámetro (250 μm) permitió un acople de la luz más sencillo y así obtener mayores potencias de la luz transmitida por ésta.

Aunque esta fibra óptica fluorada permite transmitir luz en el infrarrojo medio y su *cladding* se puede eliminar cómodamente también conlleva ciertas desventajas respecto a las fibras ópticas estándares. Por ejemplo, son más frágiles y se rompen con facilidad, por lo que no se pueden cortar ni fundir utilizando las técnicas habituales. Además, el coste es más alto por su fabricación compleja y por el bajo volumen de producción. También hay que tener en cuenta que el *cladding* de resina no soporta altas temperaturas ni ataques químicos, y el núcleo de la fibra es sensible al agua, especialmente si es ácida, algo que limita su aplicación en entornos agresivos [8]. Asimismo, tiene un índice de refracción superior al de las fibras convencionales lo que limita en parte los materiales susceptibles de ser utilizados para la generación de LMRs, como se explica más adelante.

La elección del material para el recubrimiento no fue sencilla al presentar dos factores limitantes clave. El primero de ellos asociado a que las propiedades de la fibra limitaban la técnica de deposición a emplear (la resina del *cladding* no soporta altas temperaturas ni ataques químicos). El segundo relacionado con el índice de refracción más elevado del núcleo que reducía el número de materiales sensibles a emplear. Para generar el fenómeno LMR, el material depositado debe tener un IR mayor que el del núcleo (véase 2.4. *Fundamentos y conceptos básicos sobre LMR*). El IR elevado del núcleo (Figura 4.2) impide en este caso utilizar los materiales más convencionales empleados hasta la fecha, como por ejemplo SnO_2 o ITO.

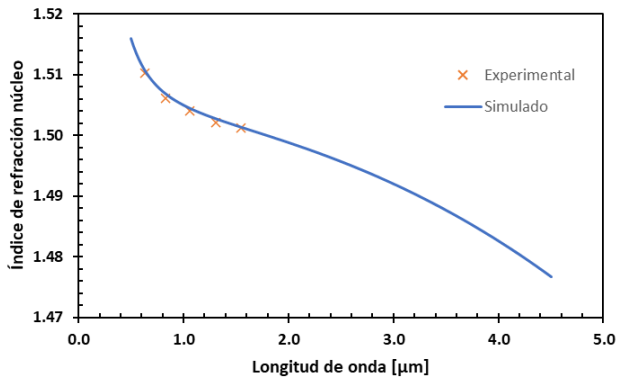


Figura 4.2 Índice de refracción del núcleo de la fibra óptica fluorada descrito por el fabricante

Teniendo en cuenta todos estos factores, se optó por escoger como material el TiO_2 , ya que cuenta con un IR relativamente alto [12]. La técnica para su deposición fue *atomic layer deposition (ALD)* empleando el equipo Savannah G2 ALD System (Veeco). Esta técnica permite obtener películas homogéneas, repetitivas y con un control preciso del grosor ya que como su nombre indica, deposita capas con un átomo de espesor. Por el contrario, los tiempos de deposición son largos y los químicos utilizados son costosos. La deposición se llevó a cabo a una temperatura de 100° en el vacío con un flujo constante de N_2 de 90 sccm. Los precursores utilizados en el proceso de fabricación fueron agua desionizada y *tetrakis (dimethylamido) titanium (IV) TDMAT*.

La configuración óptica empleada en este estudio fue en transmisión, utilizando una fuente de luz halógena Takhi MP de Pyroistech S.L. y diferentes espectrómetros dependiendo de la región utilizada. Para el rango visible (200-1.100 nm) y NIR (900-1.700) se utilizaron los espectrómetros HR4000 y NirQuest de OceanInsight. En cambio, para el estudio de la región SWIR, se utilizó el espectrómetro ANIR FT-NIR (900-2.600 nm) de Arcoptix. Este último espectrómetro utiliza un interferómetro, concretamente de tipo *lamellar grating interference LGI*, para obtener el espectro a través de la transformada de Fourier. La

fragilidad de la fibra y la imposibilidad de fusionarla, obligó a utilizar entre los diferentes elementos del montaje óptico conectores SMA temporales. También se requirió de utillajes adicionales para evitar que la fibra se curvase y quebrase. En la Figura 4.3 se muestra un esquema de configuración del sensor, así como un detalle de la fibra en la región dónde se ha eliminado el *cladding*.

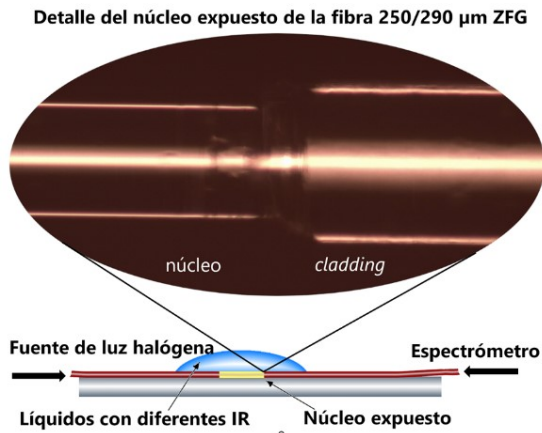


Figura 4.3. Configuración del sensor en transmisión para la medida de índice de refracción y Detalle de la transición entre el cladding y el núcleo expuesto. Adaptado con permisos de [13] © The Optical Society.

Se utilizaron líquidos para comprobar la respuesta del sensor ante cambios en el IR. Para ello, se mezclaron diferentes concentraciones de agua y glicerina midiendo sus IR con el refractómetro Refracto 30GS de METTLER TOLEDO. Hay que tener en cuenta que los valores de IR proporcionados por el refractómetro corresponden al obtenido a 590 nm y que éstos varían en función de la longitud de onda. Debido a que la región del MIR está muy alejada de los 590 nm se debe hacer una corrección del IR para asemejarse a los valores reales en esta zona del espectro.

El IR del agua se obtuvo de trabajos previos [14], el cual está tabulado en función de la longitud de onda. Para la glicerina, se ha

utilizado la fórmula de Cauchy [15] para estimar su IR en las longitudes de la región de estudio. Finalmente, ambos IR se han combinado proporcionalmente a las concentraciones de agua-glicerina de la disolución (las concentraciones fueron obtenidas con el IR resultante de las medidas del refractómetro en el VIS).

A lo largo del estudio, se han realizado simulaciones que han servido para fundamentar los ensayos experimentales. Por ejemplo, los resultados teóricos permitían extraer parámetros de fabricación para la posterior construcción de los sensores, como puede ser el espesor de la película necesaria para obtener la resonancia en el rango SWIR. Las simulaciones se han basado en el conocido análisis numérico “método de onda plana”. Se ha empleado una guía onda multicapa de una única dimensión [16], ya validado anteriormente con éxito para la simulación del efecto LMR [17]. Los datos con los que se han alimentado las simulaciones han sido el IR del núcleo de la fibra y del TiO_2 . El IR del núcleo se ha obtenido a través del fabricante en el rango 0,5-4,5 μm (Figura 4.2). Para el TiO_2 se ha conseguido experimentalmente a través de medidas elipsométricas usando el elipsómetro UVISEL 2 de la compañía Horiba Ltd.

4.1.3 Resultados

El primer paso en este estudio consistió en hallar la correlación entre el grosor de la película de TiO_2 con respecto a la longitud de onda de la resonancia LMR. Obteniendo esta correlación, se puede sintonizar la resonancia en la longitud de onda deseada con precisión. Para ello se simuló la estructura y se depositaron varias fibras con diferentes grosores que permitieron corroborar los resultados de la simulación con los experimentales. Las fibras fueron estudiadas en la configuración mostrada en la Figura 4.3 pudiendo obtenerse el espectro de transmisión. Para definir la longitud de onda del LMR se desarrolló un algoritmo en MATLAB™ que aproxima las curvas de la resonancia en curvas parabólicas. La longitud de onda de la resonancia se calcula como el mínimo de las curvas parabólicas obtenidas mediante la aproximación. De esta forma se reduce el ruido y aumenta la precisión de la medida,

permitiendo la determinación del LMR de una manera sistemática y automatizada.

Los resultados obtenidos en este primer paso vienen reflejados en la Figura 4.4, donde se muestra la posición de las resonancias en función del grosor de la película. El índice de refracción del medio conocido en inglés como *surrounding refractive index (SRI)* utilizado para esta figura ha sido el aire ($n=1$). Los resultados teóricos han sido representados con líneas y los experimentales por puntos. Se ha simplificado la gráfica mostrando únicamente los modos de polarización TE y TM de las dos primeras resonancias, aunque en los sensores estudiados se podían observar aquellas de órdenes superiores. Como ya se comentó anteriormente en el capítulo 2, estas resonancias de mayor orden son menos relevantes para su uso en sensores debido a su baja sensibilidad comparada con las de órdenes menores.

De la Figura 4.4 se puede deducir que a mayor espesor de la película mayor es la longitud de onda. Se observa también que las pendientes de las rectas son diferentes, siendo mayores las resonancias que primero aparecen en el espectro (TE respecto TM y ordenes más bajos respecto los altos). Estas pendientes se pueden asimilar a la velocidad de desplazamiento de la resonancia en longitud de onda según el espesor.

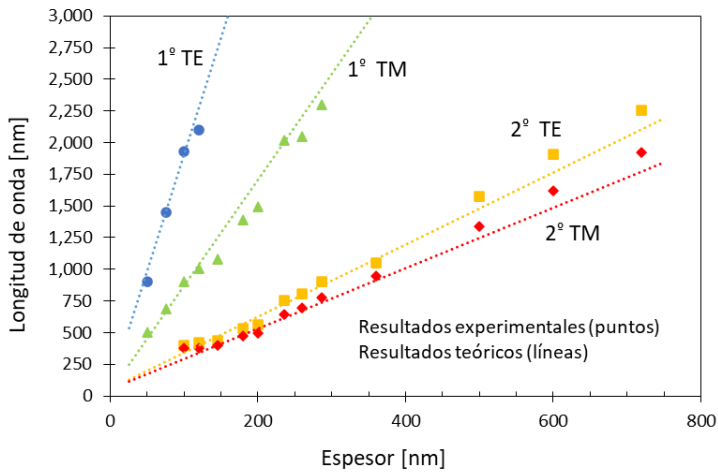


Figura 4.4 Correlación entre el espesor de la película sensible y la longitud de onda de la resonancia con datos experimentales (puntos) y simulados (líneas). Adaptado con permisos de [13] © The Optical Society.

Debido a que las resonancias se desplazan más rápido cuánto antes aparecen en el espectro, éstas se van separando entre sí a medida que aumenta el espesor. Visto desde otro punto de vista, a medida que las resonancias se van desplazando hacia longitudes de onda mayores, las distancias entre ellas se incrementan. Esto provoca que las distancias en el MIR sean mayores que en el VIS o el NIR y el riesgo de que las colas de las resonancias se solapen es menor, sobre todo aquellas que son anchas. Aun así, también hay que tener en cuenta que, a mayor longitud de onda, la anchura de las resonancias aumenta. Esta característica contrarresta la anterior, aunque no lo suficiente como para anularse, por lo que el solapamiento de las colas es menor en el MIR. La no superposición de las colas permite la monitorización de múltiples resonancias en un dispositivo al mismo tiempo.

Otro aspecto a tener en cuenta que se puede deducir de las simulaciones y resultados experimentales es la diferencia de anchura entre el primer orden de resonancia respecto a los siguientes. Debido a que la profundidad de la primera resonancia es menor de 3 dB, no se ha podido recurrir a la medida estándar de la

anchura: “anchura a la mitad de la potencia” (*full width at half maximum* FWHM). Por ello, en este trabajo se modificará este parámetro utilizando el umbral de 1 dB en vez de 3 dB. Es decir, se establecerá la anchura como la distancia en longitud de onda entre dos puntos que se encuentra a 1 dB por encima del mínimo de la resonancia. Particularmente la resonancia TM de primer orden tiene una anchura de 113 nm (a 689 nm en aire con un espesor de 75 nm) mientras que la resonancia TM de segundo orden tiene una anchura de 36 nm (a 695 nm en aire con un espesor de 260 nm). Este comportamiento ya era anteriormente conocido en sensores basados LMR. Por lo anterior, gran parte de los dispositivos basados en LMR recurren a estudiar la segunda resonancia, ya que la primera es ancha y poco profunda (o incluso imperceptible en algunos casos) [3,18].

Otro parámetro importante asociado a los sensores LMR es la sensibilidad al SRI. Para su estudio, la parte sensible de la fibra se sumergió en líquidos con diferentes IR (descritas en *4.1.2 Materiales y métodos*). Aunque la primera resonancia muestra siempre mayores sensibilidades, como se ha descrito anteriormente, su anchura y baja profundidad, hace generalmente difícil la determinación de la longitud de onda de la resonancia con precisión. Por esta razón, se analizará únicamente la resonancia de segundo orden.

Para estudiar los desplazamientos de las resonancias en longitud de onda ante variaciones del SRI se obtuvo en primer lugar el espectro en transmitancia de un sensor con un espesor de TiO₂ de 720 nm, tanto en VIS, NIR como en SWIR. En la Figura 4.5 se observan los cambios producidos cuando el sensor está en aire o sumergido en agua. En ella se pueden distinguir las resonancias desde el 2º hasta el 8º orden. Cabe destacar que las distancias entre ellas se reducen a medida que aumenta el orden, comportamiento ya visto también anteriormente en la Figura 4.4.

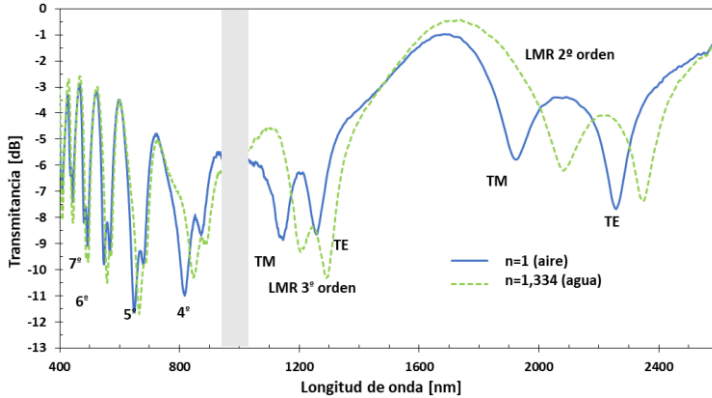


Figura 4.5 Espectro en transmitancia del sensor con una película de TiO_2 de espesor 720 nm en aire y agua. Adaptado con permisos de [13] © The Optical Society.

También se puede observar en la Figura 4.5 que las resonancias se desplazan hacia longitudes de onda mayores al aumentar el SRI. En concreto, las resonancias de menor orden presentan mayores desplazamientos. Este comportamiento es la combinación de dos características. Por un lado, la sensibilidad de las resonancias al aumento del espesor es superior en las resonancias de menor orden y por otro, la misma resonancia presenta mayores sensibilidades a dicho cambio de espesor a longitudes de ondas más altas.

Como ya se ha adelantado anteriormente, las características de la primera resonancia hacen inviable el estudio experimental de su sensibilidad frente al SRI. Por ello se ha realizado el estudio de la sensibilidad al SRI de la segunda resonancia en el SWIR (viéndose por primera vez una resonancia LMR en esta zona). Para ello, la fibra se sumerge en diferentes disoluciones de agua y glicerina. Los resultados están recogidos en la Figura 4.6 en los que se pueden ver los desplazamientos de la 2ª resonancia ante diferentes SRI. Un incremento del SRI produce un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores. La sensibilidad del TM es mayor que la de TE, aun estando a longitudes menores. Este comportamiento se debe a que el componente TM es más sensible al SRI que el TE, característica ya conocida anteriormente del efecto LMR [19]. Las curvas de sensibilidad de ambas resonancias se pueden observar en la gráfica

interior de la Figura 4.6. En esta gráfica, las sensibilidades están representadas como el desplazamiento en nanómetros dividido por la variación del IR. En este caso, las componentes TM y TE tienen respectivamente unas sensibilidades de 1.797,2 nm y 836,8 nm por unidad de índice de refracción (UIR) con cambios en el índice de refracción para ambas entre 1,4001 y 1,4325. La diferencia en sensibilidad hace que, al aumentar el IR, la distancia espectral entre los dos picos se reduzca, pudiendo llegar incluso a solaparse con IR altos. Otro resultado a tener en cuenta, es la similitud de los datos experimentales con los teóricos, corroborando aún más la correlación entre ambos.

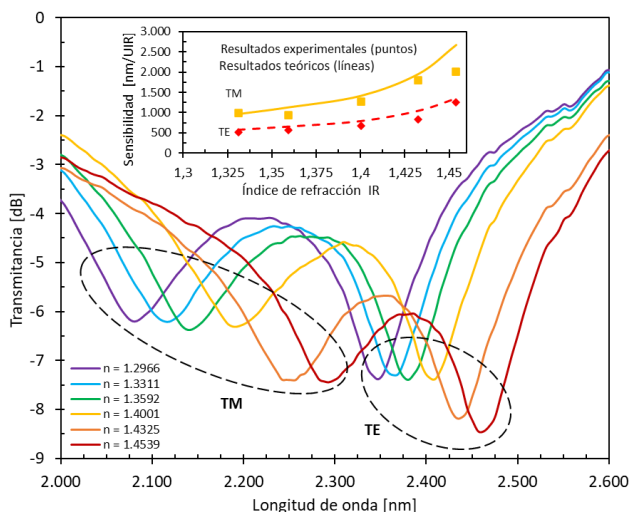


Figura 4.6 Espectro de transmittancia de la resonancia del segundo LMR en el SWIR cuando la región sensible está sumergida en disoluciones de diferentes IR. Gráfica interior: Sensibilidad (experimental y teórica) de los componentes TE y TM de la 2ª LMR. Adaptado con permisos de [13] © The Optical Society.

Aunque no se ha podido observar de forma experimental la primera resonancia LMR, los resultados teóricos muestran una sensibilidad de 12.083 nm/UIR para el rango 1,4001 y 1,4325 a la longitud de onda de 2.250 nm. El dato anterior de sensibilidad implica un factor de mejora de 6,725 comparando con el TM de la segunda resonancia. Por ello, aunque el primer LMR es ancho y poco

profundo, se podría emplear otro tipo de guía onda o incluso el uso de luz polarizada con el objetivo de mejorar la forma del pico de resonancia y explotar los beneficios de esta alta sensibilidad en aplicaciones reales.

Otra posibilidad para aumentar aún más la sensibilidad es incrementar la longitud de onda de la resonancia. Se ha llegado experimentalmente hasta una longitud de onda de 2.600nm, no pudiendo ir más allá debido a la limitación del espectrómetro utilizado en el SWIR. Dado que las simulaciones se han asemejado con anterioridad a los resultados experimentales, se realizaron simulaciones más allá de 2.600 nm para obtener las sensibilidades de la segunda resonancia con el modo TE y TM. En este caso, se ha obtenido una sensibilidad lineal respecto a la longitud de onda que viene recogida en la Figura 4.7. La sensibilidad ha sido calculada con variaciones del IR cercanas al agua, entre 1,33-1,34. La 2ª resonancia TM sintonizada en 5.000 nm tiene 9,89 veces más sensibilidad que a 1.000 nm. Esta es otra de las características que sustentan la utilización de los LMR en el MIR. Aumentando 5 veces la longitud de onda de la resonancia se ha conseguido una sensibilidad 10 veces mayor. Por ello, LMRs con películas de gran espesor que se encuentran en la región del MIR tienen sensibilidades del SRI muy superiores a sus análogos en el VIS.

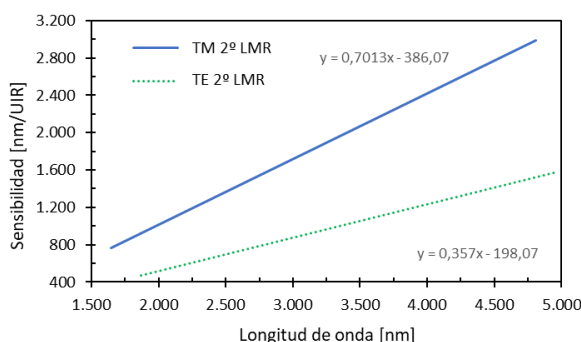


Figura 4.7 Sensibilidad teórica del 2º LMR en la región SWIR-MWIR. Adaptado con permisos de [13] © The Optical Society.

4.1.4 Conclusiones LMR en MIR

En este trabajo se ha probado por primera vez la posibilidad de generar el efecto LMR en la región del espectro SWIR, estableciendo el récord de la resonancia LMR con la mayor longitud de onda observada experimentalmente (2.500 nm) hasta la fecha.

Se estudia tanto experimental como teóricamente el efecto de la generación de LMRs en la región SWIR (1,7-2,5 μm). La coincidencia entre los resultados experimentales y teóricos fundamenta el continuo incremento de la sensibilidad al SRI con longitudes de onda mayores. Este estudio se completa teóricamente en la región MWIR (3-5 μm). También se emplea por primera vez para la generación de LMRs en el SWIR fibras ópticas compuestas por cristal fluorado. Este trabajo abre la posibilidad de fabricación a nuevos sensores LMR con altas sensibilidades en el MIR.

Finalmente, es importante remarcar que este trabajo ha consistido en un primer contacto para establecer los sensores LMR como una técnica versátil para el sensado en la región MIR. El mecanismo utilizado en esta investigación podría ser desarrollado en mayor profundidad empleando por ejemplo guías ondas más sofisticadas (cubre portas o fibra monomodo entre otras), que permitan obtener resonancias más definidas, u otros materiales o combinaciones de ellos específicos a un analito que permitan mejorar el funcionamiento de estos para aplicaciones de sensado, como en el caso de los sensores de gases.

4.2. Estudio del efecto Surface Exciton Polariton Resonance (SEPR)

En este apartado se describirá otra estructura óptica novedosa con sensibilidades extremas ante cambios del SRI. Para ello, se dejará de lado de momento el fenómeno LMR empleado hasta ahora, pasando a centrarse en otro tipo de fenómeno físico, relacionado con la familia de los plasmones. Concretamente, son estudiadas las resonancias producidas por el efecto *long range surface exciton polariton* LRSEP, que se acuñan en este trabajo por primera vez como *surface exciton polariton resonances* (SEPR).

Para una mejor comprensión de las resonancias SEPR por parte del lector, se explicará de manera descriptiva los diferentes fenómenos plasmónicos en el apartado 4.2.1 *Introducción*. Empezando con la descripción de aquellos más intuitivos y avanzando con explicaciones de los efectos más complejos hasta llegar al LRSEP, protagonista de este capítulo.

4.2.1 Introducción

Como su propio nombre indica, los efectos plasmónicos están basados en plasmones. Estos son cuasipartículas que representan las oscilaciones del plasma, o visto desde otra perspectiva, las oscilaciones en la densidad de los electrones [20]. Se entiende como cuasipartícula aquella entidad que es tratada como una partícula y que se mueve como una partícula libre en una nube de otras partículas. En este caso, el plasmón, que es una oscilación de la densidad de electrones, se transmite por una nube de estos. Si el plasmón es producido por el acople de radiación electromagnética (luz) se define esta cuasipartícula como plasmón polaritón [21].

El efecto *localized surface plasmon polariton* LSP es un efecto plasmónico que se produce en nanopartículas metálicas. Estas nanopartículas están formadas por un conjunto de átomos que, debido a su carácter metálico, contienen una nube de electrones a lo largo de la superficie de la nanopartícula. Si a esta se le aplica un

campo eléctrico constante, los electrones que tienen libertad de movimiento serán repelidos por el campo y se situarán en el extremo de la partícula. A su vez, en el otro extremo habrá una ausencia de ellos, pudiendo modelarse como la aparición de “huecos” (electrones que tienen carga positiva). En definitiva, ante la aparición de un campo, los electrones se desplazarán formando dos regiones, una con alta densidad de ellos (carga negativa) y otra de baja densidad (carga positiva).

Si el campo eléctrico en vez de ser constante es oscilante, estos electrones y huecos se desplazarán de una región a la otra en función de la oscilación. Una onda electromagnética está compuesta por un campo oscilante, por ello, si la nanopartícula se excita con una onda electromagnética, se formará un LSPP. Cabe recalcar aquí la importancia del tamaño de las partículas, nanopartículas en este caso. Si estas son mayores que la longitud de onda habrá zonas de la partícula con una dirección de campo y otras con la contraria, impidiendo en este caso la generación de los plasmones.

Una propiedad importante del LSPP es conocida como *field enhancement*, que se denomina al incremento de la intensidad de campo eléctrico en los extremos de la nanopartícula. Las aplicaciones de esta propiedad son variadas, desde el tratamiento de cáncer, desarrollo de dispositivos optoelectrónicos u óptica molecular entre otras [22]. Un ejemplo de esta propiedad se puede observar en la Figura 4.8, donde se muestra una nanopartícula de Si-SiO₂ [23]. En los extremos de la nanopartícula se obtiene una concentración del campo 15 veces mayor que el usado para su excitación.

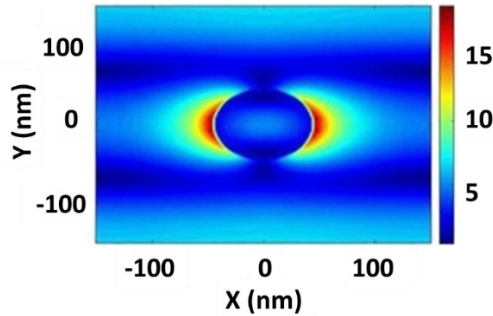


Figura 4.8 Perfil del campo eléctrico de una nanopartícula de Si-SiO₂ de 45 nm de radio. Publicado en *Scientific Reports*, 9 por M. Dolatyare et al., *Transparent display using a quasi-array of Si-SiO₂ core-shell nanoparticles* 1-12 2019 [23], licencia Creative Commons CC BY, creativecommons.org/licenses/by/4.0/

Otra característica atribuida a este efecto es la aparición de resonancias en función de la longitud de onda de la luz con la que es excitada la nanopartícula. El desplazamiento de los electrones no es instantáneo y existe una inercia en la respuesta que depende del tamaño y metal de la nanopartícula. Además, se puede recubrir la nanopartícula con otro material, haciendo que también las propiedades del nuevo material influyan en la respuesta de desplazamiento de electrones. Por ello, si se excita a una longitud de onda concreta, los electrones resonarán con el campo eléctrico, interactuando con mayor fuerza y absorbiendo la luz. Si se emplea una luz de amplio espectro, se formará un pico de absorción en la longitud de onda de resonancia. En el caso de que las propiedades del material que rodea o el tamaño de la nanopartícula cambie, también lo hará la resonancia óptica, desplazándose a lo largo del espectro. Gracias a este comportamiento, el efecto puede ser utilizado en aplicaciones de sensado [24].

A modo de recapitulación, LSP (*localized surface plasmon polariton*) es denominado de esta forma ya que: se encuentra localizado en la superficie de una nanopartícula (*localized surface*); se produce un cambio en la densidad de los electrones (*plasmon*) y los electrones son excitados a través de una onda electromagnética (*polariton*). Además, gracias a este fenómeno se generan

resonancias en el espectro electromagnético conocidas como *localized surface plasmon resonance* LSPR (el término *polariton* se omite por simplificación del término).

Otro tipo de efecto plasmónico es el conocido como *surface plasmon polariton* SPP. La diferencia principal respecto el LSPR es que, en vez de estar localizado en la nanopartícula, el efecto es transmitido en la superficie entre dos interfaces. Este fenómeno se ha descrito con anterioridad en profundidad en los apartados 2.3.3.2.3 *Surface Plasmon Resonance (SPR)* y 2.4. *Fundamentos y conceptos básicos sobre LMR*.

Mientras que SPP se obtiene a través de una configuración de una única interfaz, otros efectos conocidos como *long-range surface plasmon polariton* (LRSP) y *short-range surface plasmon polariton* (SRSP) se pueden generar en una configuración de doble interfaz acoplada. Este tipo de estructura se obtiene con una película delgada metálica cuyos dos lados están rodeados por un dieléctrico. En la Figura 4.9a, b, y c se representa la sección transversal de las estructuras asociadas a la generación de SPP, LRSP y SRSP respectivamente [25,26]. La luz en la Figura 4.9 viaja en un plano conocido como plano de incidencia, que en el sistema de referencia utilizado para este trabajo es paralelo al plano YZ. Para generar los fenómenos a estudiar, el haz luz debe estar polarizado en modo p (*p-polarized*). A este estado de polarización también se denomina comúnmente como *transverse magnetic* TM, donde el componente del campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia. En el caso de SPP (Figura 4.9 a), es necesaria una única interfaz. En ella, la distribución óptica de la intensidad del campo del SPP presenta su máximo en la interfaz y decae exponencialmente a lo largo de los materiales, metal y dieléctrico. Este comportamiento se puede observar en la distribución de la curva del componente magnético a lo largo de la dirección X (H_x), representado en líneas azules.

En el caso de LRSP y SRSP (Figura 4.9 b y Figura 4.9 c), la película metálica delgada se encuentra rodeada por dos dieléctricos semi-infinitos. En ella, se generan dos SPPs, uno en cada lado de la

película, formando los denominados supermodos o modos acoplados (no confundirlos con el término supermodo usado también en los modos propagados en guías onda planas multicapa [27]). Gracias al bajo espesor de la película, las oscilaciones de densidad de carga de ambos SPPs se superponen entre sí pudiendo hacerlo de dos maneras diferentes conocidas como distribución simétrica y asimétrica [28]. La simetría esta determinada por la distribución del campo H_x respecto al plano medio de la película. Por ello, la Figura 4.9 b presenta un distribución simétrica y la Figura 4.9 c una asimétrica. Aunque no está representado en la figura, E_y comparte en ambos casos la misma simetría que H_x , mientras que el componente eléctrico a lo largo del eje Z (E_z) tiene la simetría opuesta [25]. La simetría y asimetría de los modos acoplados produce los efectos LRSPP y SRSPP respectivamente. En el supermodo simétrico, los SPPs se contrarrestan dentro de la película delgada, excluyendo el campo dentro de ella y ganando presencia en los dieléctricos circundantes. Las bajas perdidas de los dieléctricos permiten la propagación del campo a lo largo del eje Z durante largas distancias (se ha demostrado experimentalmente un incremento de la distancia de propagación con un factor 2 a 100 veces más, comparado con un simple SPP [26]). Por ello, el supermodo simétrico es el responsable del LRSPP. Las ventajas del LRSPP son una resonancia más estrecha y un incremento del campo comparado con un SPP. Aun así, el confinamiento es menor en la película metálica delgada. Por el contrario, un supermodo asimétrico combina ambos modos y tiene más presencia en la película metálica delgada. En este caso, la propagación del campo a lo largo de la película metálica delgada es altamente atenuado, reduciendo la propagación a lo largo del eje Z e incrementando el confinamiento en la película metálica delgada. Este supermodo es el responsable del efecto SRSPP.

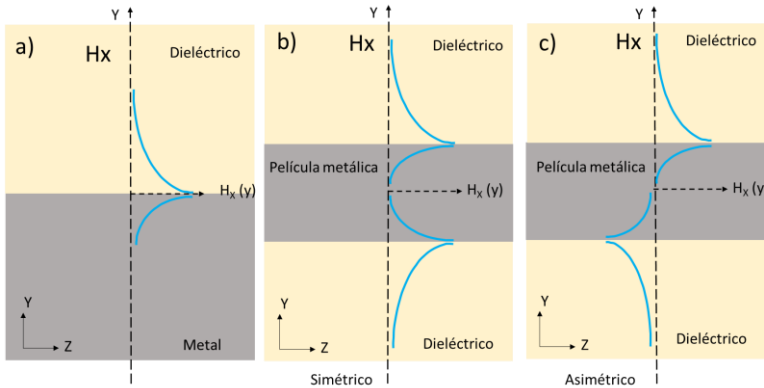


Figura 4.9 a) Esquema de la estructura para la generación SPP con una única interfaz; b) esquema para la generación de LRSP con una película metálica delgada rodeada de un dieléctrico (simétrico); c) esquema para la generación de SRSP con una película metálica delgada rodeada de un dieléctrico (asimétrico). La distribución del campo H_x es representado con las curvas azules

El espesor de la película delgada juega un papel muy importante en la generación del LRSP y SRSP. Cuando la película es lo suficientemente fina, ambos SPPs generados en cada interfaz interactúan intensamente entre sí, pudiendo diferenciarse los efectos LRSP y SRSP. Si el grosor de la película aumenta la interacción entre los SPPs se verá reducida, así como la distinción entre ambos efectos. Si el espesor se incrementa aún más, se llegará un momento en donde ya no existirá interacción entre los campos, haciendo que el LRSP y SRSP pasen a ser dos SPP uno a cada lado de la película delgada [29,30]. Este espesor dependerá de la penetración del campo en el material de la película en cada longitud de onda. En la Figura 4.10 se puede observar un ejemplo de los efectos SRSP y LRSP en función del grosor de la película. La atenuación del LRSP es baja y aumenta convergiendo con el SRSP a medida que el espesor de la película aumenta.

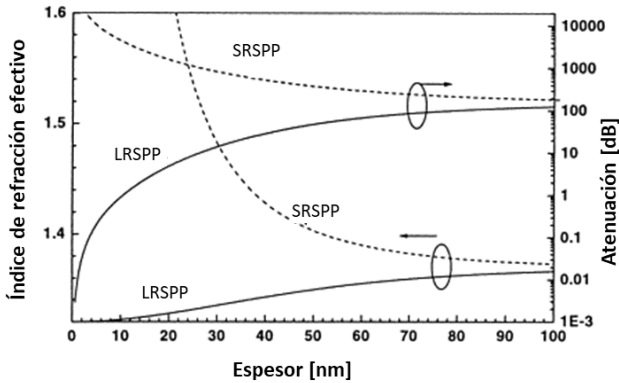


Figura 4.10 Atenuación e índice de refracción efectivo para los modos LRSP (líneas continuas) y SRSP (líneas discontinuas) en función del espesor a la longitud de onda de 800 nm. La estructura está compuesta de una película de oro rodeada de dieléctricos de $n=1,32$. Publicado en *Sensors Actuators, B Chem* Nenninger, G.G. et al., *Long-range surface plasmons for high-resolution surface plasmon resonance sensors*, 74, 145–151, Copyright 2001, con permiso de Elsevier [31].

LRSP no es el único efecto *long range* que se puede observar en la interfaz doble acoplada. Aunque comúnmente se emplee una película metálica, se pueden encontrar otros efectos utilizando diferentes tipos de materiales para la película delgada. Gianni *et al.* [32] clasifica estos fenómenos en función de la permitividad del material que conforma la película delgada. Los criterios son similares a los mencionados en la Figura 2.5 (apartado 2.4. *Fundamentos y conceptos básicos sobre LMR*) para configuraciones de una única interfaz.

En la Tabla 4.1 se muestran las condiciones de la permitividad real e imaginaria, y sus correspondientes parámetros n y k para la generación de los diferentes fenómenos en estructuras de doble interfaz acoplada. En particular, LRSP se genera en películas metálicas cuya permitividad real es negativa y mayor en magnitud que su propia parte imaginaria y la parte real de la permitividad del dieléctrico (análogo a las condiciones para la generación del SPP en una configuración de una única interfaz). Las condiciones descritas se cumplen en la región azul de la Figura 4.11. Este fenómeno conlleva la generación de resonancias cuando se utiliza la

polarización transversal magnética (TM) conocidas como *long-range surface plasmon resonance* (LRSPR) [33]. A su vez, se generan los SRSP que, debido a su alto confinamiento en la película y corta propagación, no los hacen interesantes para su uso en sensores.

Por otro lado, un modo puede ser guiado en una película delgada cuya parte real de la permitividad es positiva y mayor en magnitud que su propia parte imaginaria y la permitividad real del dieléctrico que lo rodea [34]. En este caso, tanto el modo de polarización TE como TM pueden ser empleados para la generación de resonancias [30]. El efecto descrito es análogo al LMR con una única interfaz y será denominado de esta forma, aunque otros autores le han llamado TM_0 [30,32]. Este fenómeno se genera en la región representada en color rojo en la Figura 4.11.

Finalmente, una región con un bajo número de trabajos en la configuración de interfaz única, adquiere gran relevancia en la configuración de interfaz doble acoplada, ya que se ha comprobado en este trabajo doctoral que se origina un nuevo fenómeno. Este nuevo fenómeno está asociado a materiales cuya permitividad tiene una parte real cercana a cero ($n \approx k$) y una parte imaginaria mayor que 1 (n y k altas). El efecto en una interfaz única se conoce como *surface exciton polariton* SEP [35], mientras que el objeto de estudio de este trabajo (generado en doble interfaz), se conoce como *long-range surface exciton-polariton* LRSEP (acuñado por Yang *et al.* [36]).

Los excitones se forman cuando los semiconductores absorben fotones de luz, lo que hace que los electrones cargados negativamente salten de un nivel de energía inferior a otro superior [37]. Esto deja espacios vacíos cargados positivamente, llamados huecos, en el nivel de energía inferior. Los electrones y huecos con carga opuesta se atraen y comienzan a orbitar entre sí, lo que crea los excitones. Por tanto, el efecto final puede considerarse similar al de los polaritones comentado anteriormente. En ambos casos son cuasipartículas generadas por luz, pero los excitones son cuasipartículas transitorias con una energía de enlace mucho menor

y una vida útil extremadamente corta y además pueden disociarse en un plasma de huecos-electrones y no en un plasma de electrones, como es el caso de los plasmones. Los excitones son tan fugaces que en algunos materiales se extinguen en unas milésimas de milmillonésima de segundo después de formarse, cuando los electrones excitados "caen" de nuevo en los huecos [38].

Existen dos tipos de excitones con diferente energía de unión, denominados Wannier-Mottt ($\sim 0,01$ eV) y Frenkel (0,1-1 eV). Los primeros se generan en cristales inorgánicos y debido a su baja energía de unión (menor que la energía térmica a temperatura ambiente) debe ser estudiados a temperaturas criogénicas [35,39], por lo que su aplicación en sensores es muy complejo. En cambio, los excitones Frenkel se generan en cristales orgánicos y gracias a su alta energía de unión pueden observarse a temperatura ambiente [40,41]. El número de materiales que se han encontrado capaces de general excitones Frenkel es muy reducido [35], por lo que hasta la fecha el efecto SEP tampoco se ha utilizado en sensores, a diferencia de los plasmones.

En cambio, la generación del efecto LRSEP es más sencilla que el SEP. Una posible explicación es que la baja presencia del campo eléctrico dentro de la película hace que las condiciones del material no sean tan críticas como en SEP [36]. Por ello, la generación de LRSEP permite la utilización de diferentes materiales inorgánicos (cromo, hierro y vanadio entre otros [26]) en una configuración de doble interfaz acoplada, cuyo uso no sería posible para la generación de los fenómenos descritos en una configuración de interfaz única. Algunos autores sostienen que para que ocurra el efecto LRSEP, las resonancias de excitones no tienen por qué estar involucradas [30], compartiendo únicamente del término *exciton* la alta permitividad imaginaria necesaria para generar este efecto (como se requiere para la frecuencia de resonancia del excitón transversal en la mayoría de los materiales [28]).

Se ha acuñado por primera vez en este trabajo doctoral el término "*surface exciton polariton resonance*" (SEPR) como la resonancia

basada en el fenómeno LRSEP de manera análoga a la relación entre SPP y SPR o LRSP y LRSPR. El término excitón se mantiene como vínculo al fenómeno LRSEP. Las palabras “long-range” no son consideradas en el nuevo término en aras de la simplicidad. Si en un futuro surgiera algún dispositivo basado en este fenómeno, pero utilizando una interfaz única también se debería denominar del mismo modo. Esto mismo sucede con los SPR que en la literatura engloban con el mismo término tanto los de configuración simple como los de doble interfaz [42]. El fenómeno SEPR se corresponde en este caso con la zona verde de la Figura 4.11.

Tipo	Condiciones ϵ	Condiciones $n, k \forall n > 0, k > 0$
LRSP- SRSP/ LRSP- SRSP	$\epsilon_r < 0; \epsilon_r \gg \epsilon_i \approx 0; \epsilon_r > \epsilon_d$	$n < \frac{k}{\sqrt{2} + 1}; k^2 - n^2 > n_d^2$
LRSEP/ SEPR	$ \epsilon_r \lesssim \epsilon_i; \epsilon_i \gg 1$	$n \approx k; \frac{k}{\sqrt{2} + 1} < n < \frac{k}{\sqrt{2} - 1}$
LMR	$\epsilon_r > 0; \epsilon_r \gg \epsilon_i \approx 0; \epsilon_r > \epsilon_d $	$n > \frac{k}{\sqrt{2} - 1}; n^2 - k^2 > n_d^2$

Tabla 4.1 Condiciones para la formación de los efectos en estructuras de doble interfaz acoplada

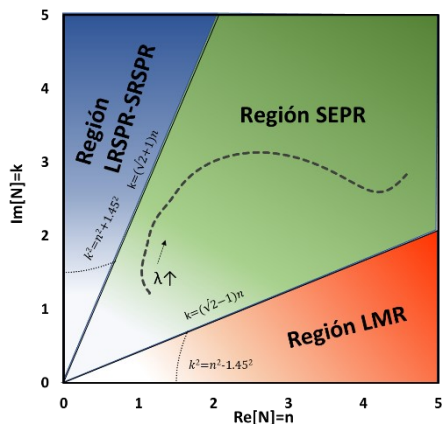


Figura 4.11 Representación gráfica de las condiciones n y k para la generación de LRSPR, SEPR y LMR con $n_d = 1.45$ en estructuras de doble interfaz acoplada. La curva discontinua representa los valores n y k para la película de cromo empleada en este trabajo a diferentes longitudes de onda (a mayores longitudes también lo son n y k

Desde el descubrimiento del fenómeno LRSEP por Kovacs [43], se han publicado otros estudios relacionados con este efecto [30,44]. Cabe destacar el trabajo de Bryan-Brown *et al.* [45], que demuestra experimentalmente la generación del LRSEP usando una película de cromo (material usado en este estudio) de 11,2 nm y un láser con una longitud de onda de 1,52 μm . Otro estudio relevante investiga la respuesta del LRSEP en función del ángulo de incidencia en el rango visible del espectro [32]. En este caso, se empleó una fuente de luz de amplio espectro y un espectrómetro. Algo novedoso, ya que lo más habitual para analizar el fenómeno LRSEP es la utilización de láseres monocromáticos y un medidor de potencia.

Como se ha descrito anteriormente se han realizado diferentes estudios sobre el fenómeno LRSEP. No obstante, ninguno de ellos se ha focalizado en el estudio detallado o la demostración práctica de la capacidad del LRSEP para generar SEPR en aplicaciones de sensado. Así pues, el objetivo de este trabajo será el estudio y análisis experimental del empleo del LRSEP para generar *surface exciton polariton resonances* (SEPR), con el propósito de ser empleado en sensores, por primera vez. En particular, se estudiarán teóricamente la influencia de los diferentes parámetros de la configuración implicados en la generación del fenómeno, tales como el espesor de la película, el grosor del dieléctrico o el ángulo de incidencia. Gracias a este estudio se optimizará la estructura del dispositivo para obtener la mejor configuración para cada tipo aplicación. Asimismo, se realizarán medidas experimentales complementarias usando una configuración de doble interfaz acoplada con el uso de un elipsómetro, que permitirán corroborar las simulaciones teóricas.

4.2.2 Métodos y materiales

El fenómeno LRSEP es generalmente generado en una configuración óptica Kretschmann-Raether como la representada en la Figura 4.12 [46]. En este trabajo, se utilizó un prisma de ángulo recto, PS911 de la compañía Thorlabs, que fue ubicado encima de un portaobjetos

de microscopio (BPB017 de RS France) de cristal *soda lime*. Se empleó un gel adaptador de índice de refracción (Cargille, Inc.) con $IR=1,516$, que fue aplicado entre el prisma y un portaobjetos para unir ópticamente ambos elementos. Los portaobjetos fueron usados en este caso como sustrato para la deposición de las capas delgadas en lugar de hacerlo directamente sobre el prisma. Esto permitió reducir el coste del dispositivo, ya que un prisma puede ser empleado para varios portaobjetos, al mismo tiempo que se facilita el remplazo del dispositivo para el testeado de diferentes estructuras en sus respectivas aplicaciones.

Se depositaron dos capas, una encima de la otra en el portaobjetos, primero la capa dieléctrica y luego la película delgada. Como se ha mencionado en la introducción, las propiedades dieléctricas del material circundante (en este caso la capa dieléctrica y el medio circundante) tienen que ser iguales o similares para que se puedan generar modos *long-range*. En la mayoría de las aplicaciones, especialmente en el campo de los biosensores, el agua (o un líquido con un alto contenido en agua como sangre, orina o suero) será el medio circundante de estudio. Por ello se decide emplear una capa dieléctrica con un IR similar al agua. De esta forma, se puede abrir la puerta a la utilización de este tipo de sensores basados en SEPR en aplicaciones bioquímicas.

El fluoruro de magnesio (MgF_2) con $IR= 1,3777$ a 589 nm [47] es el material escogido como dieléctrico (se deberá elegir otro material, si el objetivo es medir en otro tipo de medio). Posteriormente se deposita una película delgada de cromo (Cr) encima de la capa dieléctrica; las propiedades ópticas (n y k) del cromo satisfacen las condiciones para la generación de SEPR (véase Figura 4.11 y Tabla 4.1). Ambas capas, MgF_2 y Cr se obtuvieron empleando el método de fabricación *e-beam* (Nexdep *physical vapor deposition* de Angstrom Engineering, Inc.) a 190°C . Previamente a la deposición de las capas, los sustratos (portaobjetos de cristal) fueron sometidos a un proceso de limpieza con plasma de O_2 también en el equipo *e-beam*, con la finalidad de mejorar la adhesión del MgF_2 .

Posteriormente las películas depositadas fueron recocidas en un horno (HD-230 de Obersal) a 300 °C durante dos horas para mejorar su fijación al sustrato [48]. El grosor de las capas fue corroborado a través de técnicas elipsométricas (Uvisel2 de Horiba). Las muestras fueron caracterizadas en el rango espectral de 0.6-6.5 eV, con un ángulo de 70° y un *spot* de 2030x705 μm. Los cálculos fueron realizados con el software DeltaPsi2TM de la división de Horiba Scientific Thin Film.

Para realizar las medidas experimentales de reflexión se empleó también el elipsómetro Uvisel2 de Horiba. El equipamiento integrado en el elipsómetro incluye: una lámpara de arco de xenón de 150 W con un polarizador como fuente de luz y un detector compuesto por un monocromador, fotomultiplicadores para el rango UV-VIS y un detector InGaAs para IR. El elipsómetro no está diseñado expresamente para la caracterización del SEPR, pero sus características—control preciso del ángulo de incidencia, ajuste de polarización, tamaño reducido del *spot* de luz incidente y su disponibilidad en el laboratorio— hacen que sea un candidato óptimo para este fin. Las reflexiones fueron medidas en polarización TE y TM, con un tamaño de *spot* de 2.030x705 μm, cubriendo el rango espectral de 500–2.000 nm. También se podrían haber empleado otras configuraciones de menor coste para medir LRSEP utilizando un haz colimado con una fuente halógena y un espectrómetro acoplado a fibra óptica, como ya se ha demostrado en otros trabajos [32].

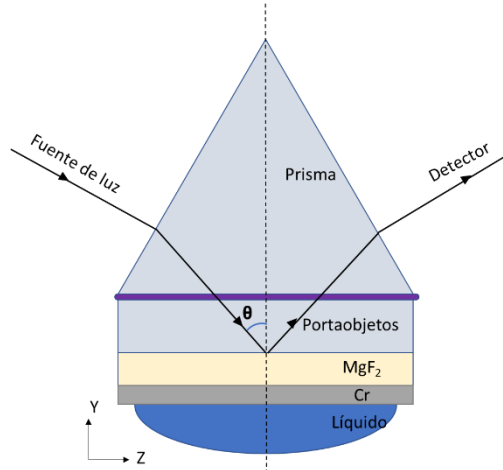


Figura 4.12 Esquema de la configuración experimental Kretschmann-Raether empleada para la medición del fenómeno SEPR

Para estudiar la respuesta ante cambios del SRI, se prepararon disoluciones con diferentes IR. Se emplearon disoluciones de la serie AAA nd (559,3 nm, 25,0 °C) de Cargille Inc. para SRI menores al agua (IR<1,333) mientras que los IR mayores de 1,333 se consiguieron mediante disoluciones con diferentes concentraciones de agua y glicerina. Las medidas del IR de los líquidos fueron realizadas usando el refractómetro Refractro 30GS de Mettler Toledo que es capaz de obtener el IR a la longitud de onda 589,3 nm. Las curvas de dispersión de los fluidos necesarias para las simulaciones fueron calculadas empleando diferentes aproximaciones. En el rango IR 1.300-1.333, las curvas fueron determinadas interpolando las curvas facilitadas por el fabricante Cargille Inc.. Sin embargo, para el rango IR 1,333-1,4, las curvas de dispersión de las disoluciones agua-glicerina se obtuvieron ponderando proporcionalmente el IR de acuerdo a las concentraciones de ambos líquidos en volumen (método Arago-Biot) para que el IR calculado a 589,3 nm coincida con el IR medido con el refractómetro. Las curvas de dispersión de n y k para el caso del prisma y de los líquidos IR fueron extraídas de la documentación de los fabricantes.

4.2.3 Resultados

Antes de implementar el montaje experimental, fue necesario realizar simulaciones para obtener los valores óptimos de los parámetros como el espesor de las películas o el rango de los ángulos de incidencia. Esta información facilitará la correcta generación del SEPR, así como la mejor comprensión del comportamiento de la resonancia cuando se modifiquen diferentes parámetros de la configuración del sensor. Posteriormente, se describirán los resultados experimentales y se compararán con las simulaciones, evaluando la resonancia en diferentes ángulos de incidencia y su sensibilidad al SRI.

4.2.3.1 Simulaciones

El método utilizado para la simulación de la configuración Kretschmann-Raether se basó en la propagación de una onda plana a través de un conjunto de capas homogéneas, es decir, una estructura cuyo índice solo cambia en un eje [49]. Este método se utilizó anteriormente para la simulación de SPR y LMR en fibras multimodo con parte del núcleo expuesto [50]. Las curvas de dispersión se calcularon como se describió anteriormente en la sección de métodos y materiales. Las mediciones elipsométricas permitieron determinar las curvas de dispersión para las capas de Cr (que se muestra en la Figura 4.11) y MgF_2 y su espesor, 50 nm y 412 nm, respectivamente.

4.2.3.1 Generación SEPR

Antes de realizar las principales simulaciones, se calcularon los modos y campos ópticos en la sección transversal de la doble interfaz acoplada. Se utilizó el software Fimmwave con el método de diferencias finitas (*finite difference method* FDM) y la versión Quasi 2D para un total de 20 modos.

Los resultados muestran dos modos que se propagan en la película delgada del Cr. En la Figura 4.13, se puede observar la intensidad de campo del componente H_x de ambos modos en la sección transversal de la estructura para diferentes longitudes de onda que

van desde 600 nm hasta 900 nm. Las líneas negras delimitan las interfaces entre las diferentes capas: la parte superior del gráfico corresponde a la película de MgF_2 (región naranja), la película de Cr se ubica en el centro entre las líneas (región gris), y la parte inferior representa el líquido medido, en este caso agua (región azul). Se puede observar en la Figura 4.13 que el modo azul es simétrico y el violeta es antisimétrico, un comportamiento que se ha mostrado previamente en la Figura 4.9 con los efectos LRSPP y SRSPP, y que también se puede aplicar al efecto LRSEP [51]. También cabe destacar que la intensidad de campo disminuye con longitudes de onda más altas y casi desaparece en la región donde se encuentran las resonancias de SEPR, tal como se puede ver en las simulaciones mostradas en las siguientes secciones.

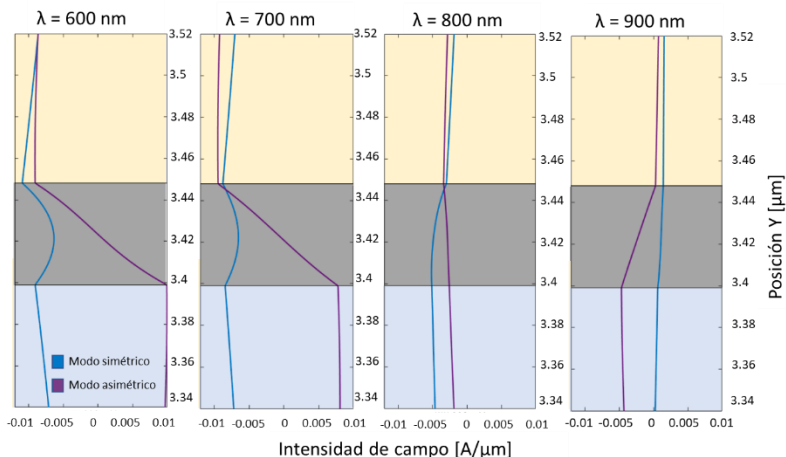


Figura 4.13 Intensidad del campo H_x de los modos en la película de Cr para diferentes longitudes de onda.

La Figura 4.14 a muestra la respuesta espectral para una estructura de 50 nm de Cr y 412 nm de MgF_2 con SRI 1,333 en función del ángulo de incidencia. Las Figura 4.14 b, c y d muestran la variación inducida al cambiar un parámetro a la vez (SRI, espesor de Cr y espesor de MgF_2 en las Figura 4.14 b, c y d, respectivamente). En la Figura 4.14 a se puede observar que los valores de ángulo inferiores al ángulo crítico no permiten la generación del SEPR. Además, como se muestra en la Figura 4.14 b, el SEPR se obtiene en ángulos más

altos cuando se aumenta el SRI. El efecto del espesor de Cr y MgF_2 que se muestra en las Figuras 4.14 c y d se comentará con más profundidad más adelante en los apartados correspondientes de este capítulo.

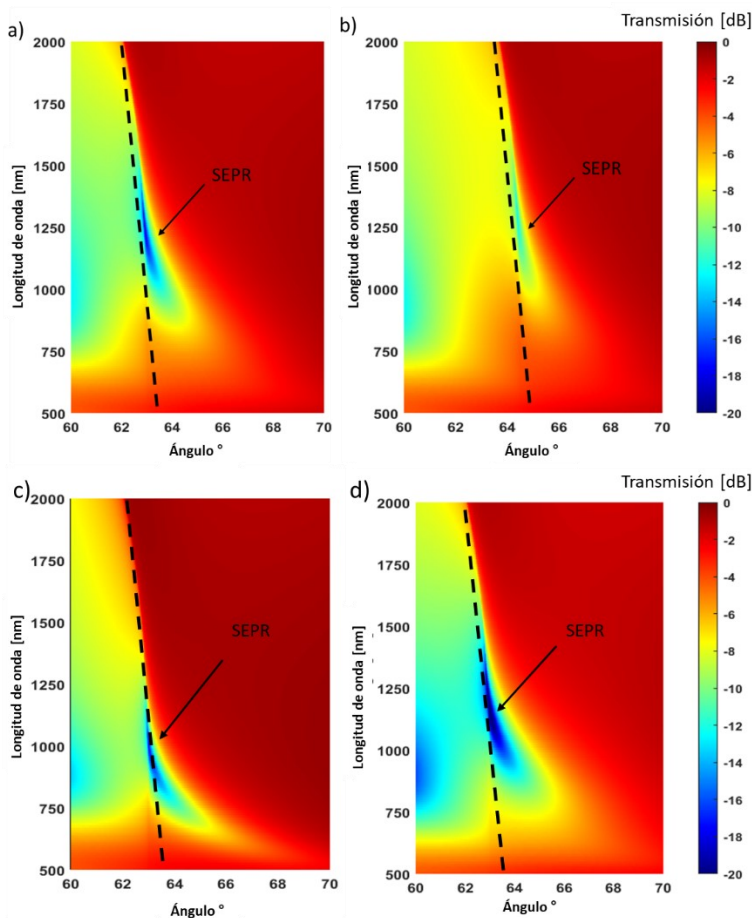


Figura 4.14 Relación entre el ángulo de incidencia y el espectro reflejado (dB) en función de varios parámetros. a) Estructura de 50 nm de Cr y 412 nm de MgF_2 y SRI 1,33; b) igual que en a, cambiando el SRI a 1,35; c) igual que en a, cambiando la capa de Cr a 37 nm; d) igual que en a, cambiando la capa de MgF_2 a 350 nm.

En las próximas secciones, se estudiará el comportamiento de la SEPR en función de dos parámetros principales: el espesor de la capa de Cr y el espesor de las capas de MgF_2 . Así, se mostrará la

sensibilidad (cambio de resonancia en función del SRI) y el ancho de resonancia a 0,5 dB ($\text{FWHM}_{0,5}$) del SEPR para cada uno de los parámetros mencionados anteriormente y a diferentes ángulos de incidencia. Se buscará como objetivo de este estudio un equilibrio entre resonancias estrechas y profundas con baja sensibilidad al SRI, que son resonancias fácilmente detectables, y resonancias con más alta sensibilidad, algo deseable en la mayoría de los sensores, que son más anchos y menos profundos. La figura de mérito (FOM), definida como el ratio entre la sensibilidad y el FWHM de la resonancia es un parámetro importante usado para la caracterización de los sensores [52]. Sin embargo, no se ha utilizado en este trabajo debido a que las resonancias obtenidas son poco profundas (menos de 3dB), haciendo imposible obtener el FWHM estándar y por tanto la FOM.

Para facilitar la comprensión, los datos se han representado utilizando dos ejes verticales para la longitud de onda central de resonancia (izquierda, curvas azules) y $\text{FWHM}_{0,5}$ (derecha, curvas naranjas) y un eje horizontal que representa el SRI. Para cada figura, el rango de longitud de onda se limita al intervalo en el que podría generarse el SEPR.

4.2.3.1 Estudio de la influencia del grosor de la película delgada de Cr

Como se mencionó anteriormente, el papel del espesor de película delgada es de gran importancia para promover y diferenciar los modos *long-range* y *short-range*. En esta sección se estudiará el efecto de la variación del grosor de la película de Cr en la longitud de onda y el ancho de resonancia central SEPR para diferentes ángulos de incidencia y SRI. Los resultados se representan en las Figura 4.15 a, b y c para espesores de Cr de 25, 50 y 100 nm, respectivamente, que cubren los espesores óptimos para la generación de SEPR (se debe tener en cuenta que los ejes verticales se han adaptado al contenido de los gráficos por lo que no son los mismos en a, b, y c). Uno de los primeros aspectos que se pueden mencionar es el desplazamiento de la resonancia hacia longitudes de onda más altas con el aumento del espesor de la película

delgada. Para una interpretación adecuada de los gráficos se debe considerar que las líneas azules muestran la longitud de onda central de resonancia SEPR para un SRI dado en cada ángulo de incidencia específico. El ancho de estas resonancias se puede obtener a partir de la curva naranja correspondiente en el punto de intersección con la línea vertical que parte de la curva azul.

Debido a la complejidad de los gráficos, se mostrarán algunos ejemplos para explicar las diferentes interpretaciones que se pueden aplicar en los gráficos (se han añadido varias líneas amarillas en las Figura 4.15 a, b y c para una interpretación adecuada de los gráficos en diferentes puntos arbitrarios). En el ejemplo I de la Figura 4.15 a, la resonancia correspondiente a un ángulo de 63° y SRI de 1,31, tiene su longitud de onda central en 634,8 nm. La línea vertical desde ese punto cruza la línea naranja asociada a 63° a 8,83 nm, proporcionando el $\text{FWHM}_{0.5}$. En otras palabras, para un SRI dado, la longitud de onda central de resonancia correspondiente y $\text{FWHM}_{0.5}$ en un cierto ángulo de incidencia se obtienen dibujando una línea vertical y encontrando los puntos de intersección con las curvas correspondientes. En el ejemplo anterior, los parámetros conocidos eran el SRI y el ángulo, pero los gráficos también se pueden interpretar de otras formas. En el ejemplo II de la Figura 4.15 b, los parámetros conocidos son el $\text{FWHM}_{0.5}$ y el ángulo de incidencia. Para estos casos, la búsqueda debe partir del eje derecho. Con un ángulo de incidencia de 63° y un $\text{FWHM}_{0.5}$ de 60 nm, el SRI es de 1,315. Para el mismo SRI, la línea azul indica que la longitud de onda central debe ser de 941,8 nm. Finalmente, la Figura 4.15 c incluye el ejemplo III, donde los parámetros de entrada son la longitud de onda central (1.560 nm) y el ángulo, $64,6^\circ$. Los valores obtenidos son un SRI de 1,35 y un $\text{FWHM}_{0.5}$ de 84,5 nm.

La sensibilidad al SRI se puede obtener a partir de las líneas de color azul. Se calcula como el desplazamiento de la resonancia en nanómetros por unidad de índice de refracción (UIR). Así, las pendientes de las líneas azules representan la sensibilidad. Una pendiente más vertical indicará sensibilidades altas, mientras que

una pendiente más plana mostrará sensibilidades más bajas. En la Figura 4.15 se puede observar que la sensibilidad es diferente para cada punto y no es lineal. Por ejemplo, en la Figura 4.15 a, a 63° la longitud de onda central de resonancia del SEPR es de 690,4 nm en $SRI = 1,325$ y 729,4 nm en $SRI = 1,330$, lo que conlleva a una sensibilidad de 7.800 nm/UIR. Este valor de sensibilidad está en el mismo rango que los obtenidos para LRSPR (10^3 a 10^4 nm/UIR [33]), aunque se pueden encontrar valores de sensibilidad superiores para SRI mayores.

En la Figura 4.15, la longitud de onda de resonancia central del SEPR se desplaza lentamente a valores bajos de SRI, lo que implica una sensibilidad baja (por ejemplo, 1.980 nm/UIR a 63° y SRI 1,305 en la Figura 4.15 a), mientras que a un SRI más alto las sensibilidades son mayores. Una explicación para esta respuesta puede ser la aproximación del valor del IR del líquido al del MgF_2 , produciendo una estructura más simétrica. También se puede observar que, para un espesor dado, las curvas azules se vuelven más verticales con valores decrecientes del ángulo de incidencia, lo que significa que la sensibilidad al SRI en un mismo rango de IR aumenta cuando el ángulo de incidencia es más bajo.

En cuanto al $FWHM_{0,5}$ de las resonancias, en la Figura 4.15 se puede observar que este parámetro generalmente aumenta con el espesor de la película delgada y con mayores ángulos de incidencia. La excepción es el ángulo de incidencia de 63° en la Figura 4.15 a, el resto concuerda con el comportamiento observado en la Figura 4.14, donde para los diferentes casos que se estudian, las curvas son más anchas a mayores ángulos de incidencia. Para un espesor fijo de película delgada de Cr, en el caso de la Figura 4.15 b (50 nm) y la Figura 4.15 c (100 nm), el $FWHM_{0,5}$ disminuye con la longitud de onda para un ángulo dado, mientras que para la Figura 4.15 a (10 nm), la tendencia no es tan clara, consiguiendo para todos los ángulos un mínimo entre 550 y 650 nm. Este comportamiento podría atribuirse al desplazamiento del pico de resonancia (color azul en la Figura 4.14) debido a cambios en el espesor del Cr y de

SRI. La combinación de ambos efectos acerca o aleja el pico de resonancia del ángulo de incidencia estudiado, cambiando el $FWHM_{0,5}$.

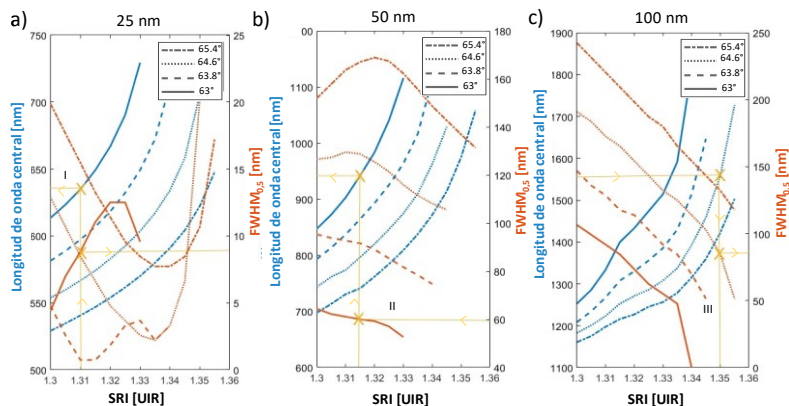


Figura 4.15 $FWHM_{0,5}$ (ejes derechos, líneas naranjas) y longitud de onda central de la resonancia SEPR (ejes izquierdos, líneas azules) en función del SRI para diferentes ángulos con espesores de Cr de a) 25 nm, b) 50 nm y c) 100 nm.

En la Figura 4.16, se muestran diferentes espesores de la película delgada de Cr que van desde 25 a 100 nm para un ángulo fijo de $64,6^\circ$, previamente estudiados en la Figura 4.15. Como se muestra en la Figura 4.16, a mayor grosor de la película, las resonancias están en longitudes de onda mayores. Este comportamiento se debe a que los campos en longitudes de onda más largas pueden penetrar más profundamente en la película, permitiendo que los supermodos puedan generarse. Se puede observar que, para espesores mayores a 50 nm, el comportamiento de la longitud de onda de la resonancia SEPR es muy similar en todos los casos, desplazándose aproximadamente 300 nm en el rango de IR de 1,30 a 1,35, mientras que el $FWHM_{0,5}$ se reduce de 200 a 100 nm.

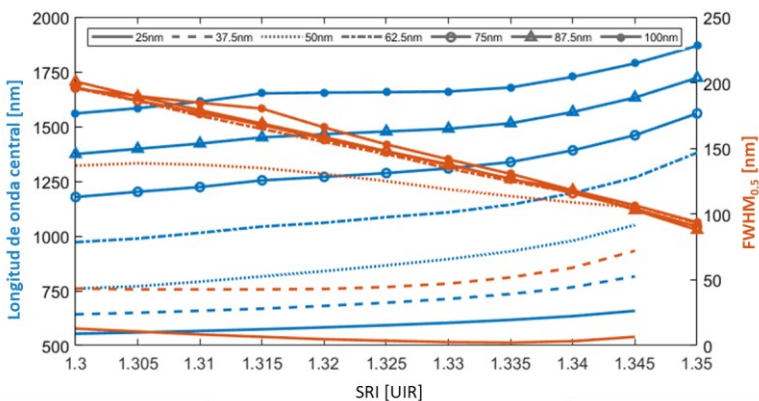


Figura 4.16 FWHM_{0,5} (eje derecho, líneas naranjas) y longitud de onda central de la resonancia SEPR (eje izquierdo, líneas azules) en función del SRI para diferentes espesores de Cr con un ángulo de incidencia de 64,6°.

Espesores mayores a los representados en las figuras anteriores han sido simulados sin llegar a encontrar un límite claro en la generación de SEPR. Un aumento del grosor desplaza la resonancia a longitudes de onda más largas. Sin embargo, para el caso de espesores de unos pocos nanómetros, se ha encontrado un límite donde espesores menores a estos no generan SEPRs. Las resonancias encuentran una asíntota en el rango de 400 nm (no se encuentra SEPR en longitudes de onda más cortas) donde la reacción al SRI es baja. Con películas de Cr más delgadas, los SEPR se desvanecen y ya no son visibles.

4.2.3.2 Estudio de la influencia del grosor de la capa de MgF₂

A continuación, se estudiará el papel del espesor de película delgada de MgF₂, con un espesor de Cr de 50 nm. Los resultados de la simulación obtenidos para espesores de MgF₂ de 200, 412 y 550 nm se representan en las Figura 4.17 a, b y c respectivamente. Se debe tener en cuenta que los ejes no son los mismos en a, b y c. En estas gráficas, el aspecto más relevante es la creciente separación entre las curvas azules a medida que aumenta el espesor. Lo que conlleva que para un SRI dado, el aumento del espesor de la película delgada provoca un cambio de longitud de onda mayor para un ángulo de incidencia más bajo (la sensibilidad al espesor es mayor). Este efecto se puede ver claramente en la evolución de dos puntos con en el

mismo SRI a diferentes ángulos. En la Figura 4.17 a con SRI 1,30 y ángulo $65,4^\circ$ la resonancia se ubica en $649,6 \text{ nm}$, mientras que para un ángulo de 63° la longitud de onda central para el mismo SRI es de $705,5 \text{ nm}$. Los mismos puntos en la Figura 4.17 c tienen longitudes de onda centrales a $717,3 \text{ nm}$ y 902 nm . Esto hace que se produzca un desplazamiento al aumentar de grosor de $67,7 \text{ nm}$ para el ángulo alto ($65,4^\circ$) y un mayor incremento para el ángulo bajo (63°) de $196,5 \text{ nm}$.

Respecto al SRI, la pendiente de las curvas aumenta para ángulos menores y espesores mayores, lo que implica mayores sensibilidades. En cambio, con respecto al $\text{FWHM}_{0,5}$, el ancho de las resonancias aumenta con capas de MgF_2 más gruesas, dificultando la medición de las posiciones del pico con precisión. También hay que mencionar que para los casos b (412 nm) y c (550 nm), el $\text{FWHM}_{0,5}$ aumenta con el ángulo de incidencia y se reduce con el SRI mientras que estas tendencias no se observan para el caso a 200 nm . La razón es similar a la diferencia de la Figura 4.15 a con las Figura 4.15 b y c. La combinación del cambio del espesor de MgF_2 y la variación del SRI acerca o aleja el pico de resonancia del ángulo de incidencia estudiado, cambiando el $\text{FWHM}_{0,5}$.

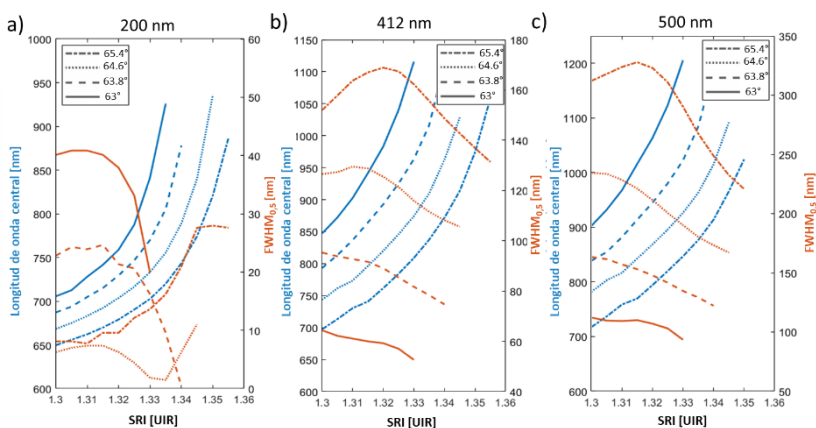


Figura 4.17 $\text{FWHM}_{0,5}$ (eje derecho, líneas naranjas) y longitud de onda central de la resonancia SEPR (eje izquierdo, líneas azules) en función del SRI para diferentes ángulos con espesores de MgF_2 de a) 200 nm , b) 412 nm y c) 550 nm .

La Figura 4.18 muestra las simulaciones de diferentes espesores de MgF_2 con un ángulo fijo de $64,6^\circ$. Se puede observar que la resonancia cambia a longitudes de onda más largas con capas más gruesas y que las resonancias son más amplias cuando aumenta el espesor. Este comportamiento concuerda con los resultados que se muestran en la Figura 4.14 a (espesor de película delgada de 412 nm) y 4.6 d (350 nm). Con películas de MgF_2 más delgadas, la resonancia es más estrecha ($\text{FWHM}_{0,5}$ menor) y se desplaza a longitudes de onda más cortas.

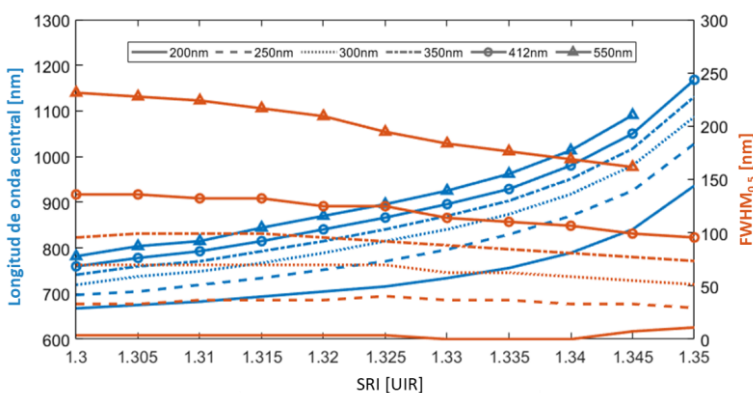


Figura 4.18 $\text{FWHM}_{0,5}$ (eje derecho, líneas naranjas) y longitud de onda central de la resonancia SEPR (eje izquierdo, líneas azules) en función del SRI para diferentes espesores de MgF_2 con un ángulo de incidencia de $64,6^\circ$.

Simulaciones adicionales no cubiertas en la Figura 4.17 y Figura 4.18 fueron realizadas con el fin de obtener los límites del espesor máximo y mínimo de las películas de MgF_2 . Con espesores grandes (unas pocas micras), el $\text{FWHM}_{0,5}$ aumenta, y aunque no se ha encontrado un límite superior para el espesor de MgF_2 , hay un punto donde el ancho es tan alto que la resonancia sería imposible de detectar experimentalmente. Por el contrario, los valores de espesor de MgF_2 del orden de unas pocas decenas de nanómetros (películas muy delgadas), muestran resonancias estrechas que tienen variaciones insignificantes ante cambios en el ángulo de incidencia y SRI. Si el grosor disminuye aún más, la resonancia desaparece ya que la estructura se transforma de una configuración de dos interfaces a una de una sola interfaz. Las propiedades de los

sensores con bajos espesores de MgF_2 pueden aprovecharse en configuraciones de Kretschmann-Raether donde el ángulo no puede controlarse con precisión (pequeñas variaciones del ángulo no influirán en la resonancia del sensor), a expensas de trabajar con una sensibilidad reducida. Además, las configuraciones sin control del ángulo de incidencia, como las fibras ópticas [53] o las guías de ondas planas [54], también podrían beneficiarse de esta característica permitiendo la posibilidad de utilizar estas configuraciones más simples. Este cambio de configuración, que permite la utilización de la fibra óptica, se ha realizado previamente con la técnica SPR [55] y podría replicarse en el futuro con sensores SEPR.

Para concluir este apartado, es importante remarcar que con un espesor dado de Cr y MgF_2 , el cambio de sensibilidad dependerá principalmente del ángulo de incidencia. Esta es una ventaja importante para el diseño de sensores en aplicaciones reales, ya que la sensibilidad se puede modificar fácilmente variando el ángulo de incidencia. Por lo general, se desean dispositivos de alta sensibilidad que miden con mayor precisión y detecten variaciones más pequeñas. Sin embargo, grandes cambios en el SRI desplazan la resonancia fuera del alcance del equipo de medición. Aquí, un aumento del ángulo de incidencia podría ayudar a ajustar el rango de trabajo a expensas de reducir la sensibilidad (como se muestra en la Figura 4.15 y la Figura 4.17, al aumentar el ángulo de incidencia se reduce la sensibilidad); en otras palabras, un ajuste adecuado del ángulo de incidencia permite la conversión de sensores de alta sensibilidad con un rango de trabajo reducido a sensores con sensibilidades más bajas, pero con un rango de trabajo amplio. Ambos parámetros son opuestos en este caso.

4.2.3.2 Resultados experimentales

Las mediciones experimentales se realizaron utilizando el elipsómetro con la configuración del dispositivo que se muestra en la Figura 4.19 a y empleando una película delgada de Cr de 50 nm y MgF_2 como material dieléctrico con un espesor de 412 nm. Estos

valores se han elegido como compromiso entre la sensibilidad y el $\text{FWHM}_{0.5}$, como se observa previamente en los resultados simulados (ver nuevamente la Figura 4.15 y la Figura 4.17).

Para este trabajo el ángulo de incidencia estará siempre referido a la superficie de la película delgada, que no es el mismo que el ángulo de incidencia utilizado por el elipsómetro. Ello se debe a que la dirección del haz de luz cambia con la refracción que experimenta al entrar en el prisma. Por ello el ángulo de incidencia se calculará a partir del ángulo del elipsómetro con fórmulas ópticas de geometría simple aplicando la ley de Snell.

El elipsómetro permite mediciones de los modos de polarización TE y TM de la luz reflejada. Sin embargo, como se mencionó en el apartado 4.2.1 *Introducción*, solo la luz polarizada TM genera este fenómeno. Así, la resonancia en el modo TM y no en el modo TE, ayudará a diferenciar el SEPR de otros fenómenos, como podrían ser interferencias que están presentes en ángulos menores (en este último caso, se generarían los picos tanto en modo TE como en modo TM).

Los espectros reflejados en modo TE y modo TM obtenidos con un ángulo de incidencia de $64,1^\circ$ y utilizando agua como fluido externo se muestran en la Figura 4.19 b. En el espectro obtenido en modo TM se pueden encontrar dos picos a 405 y 965 nm, atribuyéndose el primero a un fenómeno de interferencia y el segundo al SEPR. La longitud de onda central de resonancia se ha calculado obteniendo el mínimo del espectro, suavizado con un algoritmo de promediado móvil. La técnica de suavizado reduce el ruido y por lo tanto aumenta la precisión en la obtención de la longitud de onda de la resonancia. El espectro obtenido en modo TE muestra un pico más débil en la misma región que podría explicarse por imperfecciones en la alineación de la polarización y asociado con una pequeña

porción de la luz polarizada en modo TM que se cuela en el modo TE.

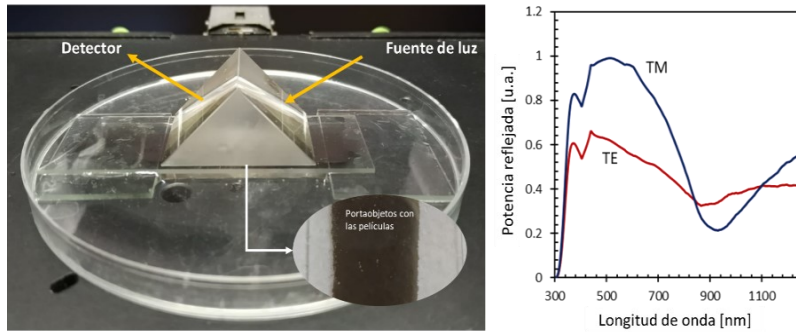


Figura 4.19 a) Montaje experimental en el elipsómetro con detalle del portaobjetos depositado (vista frontal); b) Luz reflejada en modo TE y modo TM medida con el elipsómetro para un ángulo de incidencia de $64,1^\circ$ y SRI 1,333.

Los resultados de la simulación han sido corroborados con datos experimentales para diferentes ángulos de incidencia (de $63,2^\circ$ a $65,2^\circ$) y SRI = 1,333 (ver Figura 4.20). Aquí, la longitud de onda central de resonancia se representa frente al ángulo de incidencia. Tanto los resultados experimentales como los simulados están en concordancia, mostrando una respuesta lineal con una pendiente de $-136,52 \text{ nm}/^\circ$ y $-126,81 \text{ nm}/^\circ$ (8% de diferencia aproximadamente), para los datos experimentales y simulados, respectivamente. La respuesta obtenida es lineal con un R^2 de 0,9908 y 0,9793 para los resultados experimentales y simulados respectivamente.

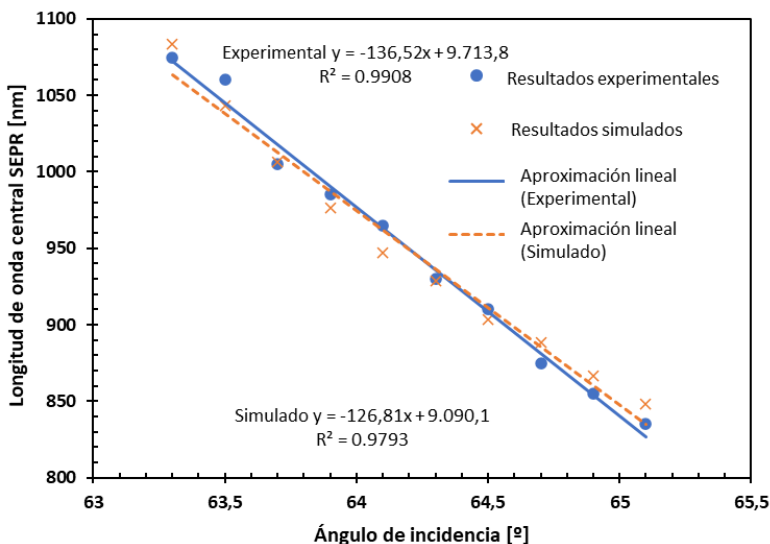


Figura 4.20 Longitud de onda central experimental y simulada en diferentes ángulos de incidencia.

El efecto SEPR también se ha medido con un ángulo fijo de $63,5^\circ$ y diferentes valores de SRI. Los resultados se muestran en la Figura 4.21. Los líquidos empleados tienen valores de IR de 1,315, 1,320, 1,325, 1,333, 1,335 y 1,337 (medidos con el refractómetro a 589,3 nm). El IR de los líquidos varía ligeramente a diferentes longitudes de onda. La alta sensibilidad del sensor hace que estas variaciones sean significativas, por lo que se han modificado los IR de acuerdo a la longitud de onda donde se encuentra la resonancia y considerando las curvas de dispersión de los líquidos. Gracias a ello se han graficado los puntos con el IR real de las disoluciones. Se puede observar que los datos experimentales y simulados son similares y se ajustan a una curva polinomial parabólica. Las sensibilidades en el SRI más bajo (líquido con un valor de IR de 1,315 a 589,3 nm corregido a un IR de 1,311) son de 2.001 y 808 nm/UIR para los resultados simulados y experimentales, respectivamente. En el SRI más alto (líquido con un valor de IR de 1,337 a 589,3 nm corregido a un RI de 1,327), las sensibilidades alcanzadas son 22.520 nm/RIU (simulado) y 23.221 nm/RIU (experimental). La baja

sensibilidad a SRI bajos puede ser atribuida a la asimetría de los dieléctricos, ya que la diferencia entre el SRI bajo y el IR de la película de MgF_2 es mayor que a SRI altos.

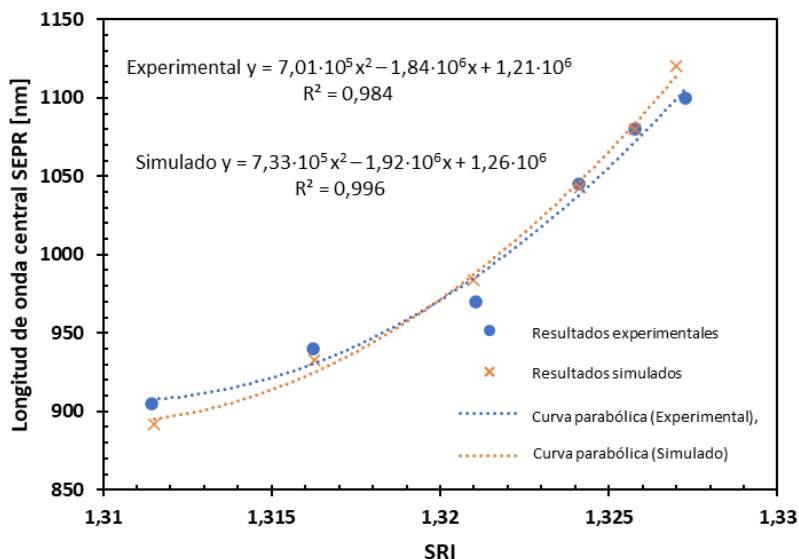


Figura 4.21 Longitud de onda central del SEPR experimental y simulado a diferentes SRI con un ángulo de incidencia de $63,5^\circ$.

4.2.4 Conclusiones

El trabajo presentado en este apartado revela el potencial de un nuevo tipo de resonancia: *surface exciton polariton resonance* (SEPR) para aplicaciones de sensado. SEPR permite la utilización de una variedad de materiales que previamente no eran adecuados para la generación de SPR, lo que abre las puertas a nuevas aplicaciones. Otras ventajas del SEPR comparado con el SPR es la sensibilidad superior al SRI y la mejor adaptación del efecto a la aplicación deseada gracias al múltiple número de parámetros que pueden ser configurados, como ángulo de incidencia y espesores del Cr y MgF_2 .

Un estudio de los modos y los campos en la estructura de interfaz de doble acoplamiento formada por Cr y MgF_2 , ha corroborado la

presencia de dos modos, simétrico y antisimétrico. Además, la configuración de doble interfaz acoplada del fenómeno LRSEP permite el ajuste de un elevado número de parámetros para una perfecta adecuación de la respuesta del dispositivo con la aplicación deseada, algo que no es posible con estructuras más simples, como por ejemplo SPR. En términos generales, el aumento de la película de Cr, desplaza la resonancia a longitudes de onda más largas en todos los ángulos de incidencia, mientras que el desplazamiento de la resonancia en función del grosor de la película de MgF_2 depende del ángulo (ángulos más bajos producen mayores desplazamientos). El papel del ángulo de incidencia también es muy importante para una interrogación adecuada del dispositivo. Los ángulos de incidencia más bajos desplazan la resonancia a longitudes de onda más largas, lo que conduce a sensibilidades altas y valores FWHM bajos, con el riesgo de estar cerca del ángulo de incidencia crítico, donde se desvanece el SEPR.

El fenómeno SEPR permite variar y adaptar las distintas características de las resonancias (longitud de onda, sensibilidad y FWHM) gracias a su estructura compleja y número de parámetros de configuración. A modo de resumen y recapitulación se expone un ejemplo y sus posibles variaciones. Si se parte de la situación expuesta en la Figura 4.14 a, interesa medir con un ángulo alrededor de los 63° para situar la resonancia en la zona azul oscuro de la gráfica permitiendo que sea más profunda y estrecha. Ángulos bajos obtendrán sensibilidades mayores con el riesgo de que si aumenta el SRI, como ocurre en Figura 4.14 b, la resonancia desaparece en el ángulo de incidencia especificado (ángulos bajos reducirán el rango SRI que puede ser medido). Si se desea sintonizar la resonancia a una longitud de onda concreta se puede variar el grosor del Cr como se observa en la Figura 4.16. Al mismo tiempo se puede reducir el grosor del MgF_2 para obtener resonancias más estrechas, aunque la sensibilidad se verá reducida como se observa en la Figura 4.18 y el cambio del ángulo de incidencia producirá un menor efecto que ante espesores altos. Estas indicaciones son aproximaciones ya que las variaciones de cada parámetro influyen en mayor o menor

medida en todas las características del sensor (longitud de onda, sensibilidad y FWHM). Por ello, se deben tener en cuenta todos los parámetros de configuración al mismo tiempo para optimizar el sensor al resultado deseado.

Los resultados simulados se corroboraron con datos experimentales usando un elipsómetro como parte del equipamiento de medición. Se observó una relación lineal entre el ángulo y la longitud de onda de resonancia de $-136,52 \text{ nm}/^\circ$. Además, se obtuvo una alta sensibilidad experimental de $23.221 \text{ nm}/\text{UIR}$, aun teniendo en cuenta que no se realizó una optimización para una alta sensibilidad. Una vez optimizado, este valor podría estar en el rango de LRSPR, siendo $59,000 \text{ nm}/\text{UIR}$ la sensibilidad más alta encontrada en la literatura para este tipo de dispositivos [33].

Bibliografía

1. Del Villar, I.; Zamarreño, C.R.; Sanchez, P.; Hernaez, M.; Valdivielso, C.F.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers. *J. Opt.* **2010**, *12*, 95503.
2. Zubiate, P.; Zamarreño, C.R.; Sánchez, P.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. High sensitive and selective C-reactive protein detection by means of lossy mode resonance based optical fiber devices. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *93*, 176–181.
3. Ozcariz, A.; Piña-Azamar, D.A.; Zamarreño, C.R.; Dominguez, R.; Arregui, F.J. Aluminum doped zinc oxide (AZO) coated optical fiber LMR refractometers—An experimental demonstration. *Sensors Actuators, B Chem.* **2019**, *281*, 698–704, doi:10.1016/j.snb.2018.10.158.
4. Mizaikoff, B. Waveguide-enhanced mid-infrared chem/bio sensors. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8683–8699, doi:10.1039/c3cs60173k.
5. Li, J.S.; Chen, W.; Fischer, H. Quantum cascade laser

spectrometry techniques: a new trend in atmospheric chemistry. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2013**, *48*, 523–559.

6. Pandey, P.S.; Raghuwanshi, S.K.; Kumar, S. Recent advances in two-dimensional materials-based Kretschmann configuration for SPR sensors: A review. *IEEE Sens. J.* **2021**, *22*, 1069-1080. doi: 10.1109/JSEN.2021.3133007.
7. Aggarwal, I.D.; Lu, G. *Fluoride Glass Fiber Optics*; Elsevier Science, **2013**; ISBN 9781483259307.
8. Saad, M. Fluoride glass fiber: state of the art. *Fiber Opt. Sensors Appl. VI* **2009**, *7316*, 73160N, doi:10.1117/12.824112.
9. Saggese, S.J.; Shahriari, M.R.; Sigel Jr, G.H. Fluoride fibers for remote chemical sensing. In Proceedings of the Infrared Optical Materials IV; International Society for Optics and Photonics, **1988**, *929*, 106–114.
10. Zhu, X.; Peyghambarian, N. High-power ZBLAN glass fiber lasers: Review and prospect. *Adv. Optoelectron.* **2010**, *2010*, doi:10.1155/2010/501956.
11. Insights, coherent market *Mid Ir Sensors Market Analysis*; 2020;
12. Kischkat, J.; Peters, S.; Gruska, B.; Semtsiv, M.; Chashnikova, M.; Klinkmüller, M.; Fedosenko, O.; Machulik, S.; Aleksandrova, A.; Monastyrskiy, G.; et al. Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride. *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 6789–6798, doi:10.1364/AO.51.006789.
13. Vitoria, I.; Zamarreño, C.R.; Ozcariz, A.; Imas, J.J.; Matias, I.R. Beyond near-infrared lossy mode resonances with fluoride glass optical fiber. *Opt. Lett.* **2021**, *46*, 2892, doi:10.1364/ol.428533.
14. Hale, G.M.; Querry, M.R. Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μ m Wavelength Region. *Appl. Opt.* **1973**, *12*, 555, doi:10.1364/ao.12.000555.

15. Cooper, P.R. Refractive-Index measurements of liquids used in conjunction with optical fibers. *Appl. Opt.* **1983**, *22*, 3070, doi:10.1364/ao.22.003070.
16. Ota, R.; Seki, S.; Ogawa, M.; Nishide, T.; Shida, A.; Ide, M.; Sawada, Y. Fabrication of indium-tin-oxide films by dip coating process using ethanol solution of chlorides and surfactants. *Thin Solid Films*, **2002**, *411*, 42–45.
17. Del Villar, I.; Hernaez, M.; Zamarreno, C.R.; Sánchez, P.; Fernández-Valdivielso, C.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Design rules for lossy mode resonance based sensors. *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 4298–4307, doi:10.1364/AO.51.004298.
18. Del Villar, I.; Arregui, F.J.; Zamarreño, C.R.; Corres, J.M.; Barriain, C.; Goicoechea, J.; Elosua, C.; Hernaez, M.; Rivero, P.J.; Socorro, A.B.; et al. Optical sensors based on lossy-mode resonances. *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *240*, 174–185, doi:10.1016/j.snb.2016.08.126.
19. Ozcariz, A.; Zamarreño, C.R.; Zubiate, P.; Arregui, F.J. Is there a frontier in sensitivity with Lossy mode resonance (LMR) based refractometers? *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–7, doi:10.1038/s41598-017-11145-9.
20. Stockman, M.I. Nanoplasmonics: The physics behind the applications. *Phys. Today* **2011**, *64*, 39–44.
21. Maier, S.A. *Plasmonics: fundamentals and applications*; Springer, 2007; Vol. 1;.
22. Abdulhalim, I. Coupling configurations between extended surface electromagnetic waves and localized surface plasmons for ultrahigh field enhancement. *Nanophotonics* **2018**, *7*, 1891–1916.
23. Dolatyari, M.; Jafari, A.; Rostami, A.; Klein, A. Transparent display using a quasi-array of Si-SiO₂ core-shell nanoparticles. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–12.
24. Rivero, P.J.; Goicoechea, J.; Arregui, F.J. *Localized surface plasmon resonance for optical fiber-sensing applications*;

InTech Rijeka, 2017;

25. Lee, W.-J.; Kim, J.-E.; Park, H.Y.; Lee, M.-H. Silver superlens using antisymmetric surface plasmon modes Wook-Jae. *Opt. Express* **2010**, *18*, 5459, doi:10.1364/OE.18.005459.
26. Berini, P. Long-range surface plasmon polaritons. *Adv. Opt. Photonics* **2009**, *1*, 484, doi:10.1364/aop.1.000484.
27. Yeh, P. *Optical Waves in Layered Media*; Wiley, 2005; ISBN 978-0-471-73192-4.
28. Yang, F.; Bradberry, G.W.; Sambles, J.R. Long range surface exciton polaritons: new long range surface modes. *Mod. Phys. Lett. B* **1990**, *04*, 1119–1132, doi:10.1142/S0217984990001410.
29. Sarid, D. Long-Range Surface-Plasma Waves on Very Thin Metal Films. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1927–1930, doi:10.1103/PhysRevLett.47.1927.
30. Zhang, Y. Long-range surface polaritons in thin layers of absorbing materials, Technische Universiteit Eindhoven: Eindhoven, 2011.
31. Nenninger, G.G.; Tobiška, P.; Homola, J.; Yee, S.S. Long-range surface plasmons for high-resolution surface plasmon resonance sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* **2001**, *74*, 145–151, doi:10.1016/S0925-4005(00)00724-3.
32. Giannini, V.; Zhang, Y.; Forcales, M.; Gómez Rivas, J. Long-range surface polaritons in ultra-thin films of silicon. *Opt. Express* **2008**, *16*, 19674, doi:10.1364/oe.16.019674.
33. Jing, J.Y.; Wang, Q.; Zhao, W.M.; Wang, B.T. Long-range surface plasmon resonance and its sensing applications: A review. *Opt. Lasers Eng.* **2019**, *112*, 103–118, doi:10.1016/j.optlaseng.2018.09.013.
34. Wu, L.; Xiang, Y.; Qin, Y. Lossy-mode-resonance sensor based on perovskite nanomaterial with high sensitivity. *Opt. Express* **2021**, *29*, 17602, doi:10.1364/oe.426409.

35. Xu, Y.; Wu, L.; Ang, L.K. Surface exciton polaritons: A promising mechanism for refractive-index sensing. *Phys. Rev. Appl.* **2019**, *12*, doi:10.1103/PhysRevApplied.12.024029.
36. Yang, F.; Sambles, J.R.; Bradberry, G.W. Long-range coupled surface exciton polaritons. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 559–562, doi:10.1103/PhysRevLett.64.559.
37. Sie, E.J.; Steinhoff, A.; Gies, C.; Lui, C.H.; Ma, Q.; Rösner, M.; Schönhoff, G.; Jahnke, F.; Wehling, T.O.; Lee, Y.H.; et al. Observation of Exciton Redshift-Blueshift Crossover in Monolayer WS₂. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4210–4216, doi:10.1021/acs.nanolett.7b01034.
38. Man, M.K.L.; Madéo, J.; Sahoo, C.; Xie, K.; Campbell, M.; Pareek, V.; Karmakar, A.; Wong, E.L.; Al-Mahboob, A.; Chan, N.S.; et al. Experimental measurement of the intrinsic excitonic wave function. *Sci. Adv.* **2021**, *7*, 1–7, doi:10.1126/sciadv.abg0192.
39. DeMartini, F.; Colocci, M.; Kohn, S.E.; Shen, Y.R. Nonlinear optical excitation of surface exciton polaritons in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *38*, 1223–1226, doi:10.1103/PhysRevLett.38.1223.
40. Takatori, K.; Okamoto, T.; Ishibashi, K.; Micheletto, R. Surface exciton polaritons supported by a J-aggregate-dye/air interface at room temperature. *Opt. Lett.* **2017**, *42*, 3876, doi:10.1364/ol.42.003876.
41. Brillante, A.; Pockrand, I.; Philpott, M.R.; Swalen, J.D. Experimental observation of exciton surface polaritons on a polymerized diacetylene crystal. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 395–399, doi:10.1016/0009-2614(78)85533-X.
42. Homola, J.; Piliarik, M. *Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors*; Springer, 2006; ISBN 9783540339182.
43. Kovacs, G.J. Surface Polariton in the Atr Angular Spectra of a Thin Iron Film Bounded By Dielectric Layers. *J Opt Soc Am* **1978**, *68*, 1325–1332, doi:10.1364/JOSA.68.001325.

44. Liu, N.; Wang, S.; Cheng, Q.; Pang, B.; Lv, J. Characteristics of Refractive-Index Sensor in Graphene-Modified Long-Range Surface Exciton-Polaritons. *Plasmonics* **2021**, doi:10.1007/s11468-020-01366-6.
45. Bryan-Brown, G.P.; Yang, F.; Bradberry, G.W.; Sambles, J.R. Prism and grating coupling to long-range coupled-surface exciton-polaritons. *J. Opt. Soc. Am. B* **1991**, *8*, 765, doi:10.1364/josab.8.000765.
46. Kretschmann, E.; Raether, H. Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. *Zeitschrift fur Naturforsch A* **1968**, *23*, 2135–2136, doi:10.1515/zna-1968-1247.
47. Dodge, M.J. Refractive properties of magnesium fluoride. *Appl. Opt.* **1984**, *23*, 1980–1985, doi:10.1364/AO.23.001980.
48. Sun, X.; Xu, X.; Song, G.; Tu, J.; Li, L.; Yan, P.; Zhang, W.; Hu, K. Preparation of MgF₂/SiO₂ coating with broadband antireflective coating by using sol-gel combined with electron beam evaporation. *Opt. Mater. (Amst)*. **2020**, *101*, 109739, doi:10.1016/j.optmat.2020.109739.
49. Yeh, P.; Yariv, A.; Hong, C.; Introduction, I. Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory. **1977**, *91125*, 423–438, doi:10.1364/JOSA.67.000423.
50. Del Villar, I.; Zamarreño, C.R.; Hernaez, M.; Sanchez, P.; Arregui, F.J.; Matias, I.R. Generation of Surface Plasmon Resonance and Lossy Mode Resonance by thermal treatment of ITO thin-films. *Opt. Laser Technol.* **2015**, *69*, 1–7, doi:10.1016/j.optlastec.2014.12.012.
51. Yang, F.; Sambles, J.R.; Bradberry, G.W. Long-range surface modes supported by thin films. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 5855–5872, doi:10.1103/PhysRevB.44.5855.
52. Urrutia, A.; Del Villar, I.; Zubiate, P.; Zamarreño, C.R. A comprehensive review of optical fiber refractometers: Toward a standard comparative criterion. *Laser Photon. Rev.* **2019**, *13*, 1900094, doi:10.1002/lpor.201900094.

53. Zakaria, R.; Zainuddin, N.A. a. M.; Ahmad Fahri, M.A.S.; Thirunavakkarasu, P.M.; Patel, S.K.; Harun, S.W. High sensitivity refractive index sensor in long-range surface plasmon resonance based on side polished optical fiber. *Opt. Fiber Technol.* **2021**, *61*, 102449, doi:10.1016/j.yofte.2020.102449.
54. Fuentes, O.; Del Villar, I.; Corres, J.M.; Matias, I.R. Lossy mode resonance sensors based on lateral light incidence in nanocoated planar waveguides. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–10, doi:10.1038/s41598-019-45285-x.
55. Klantsataya, E.; Jia, P.; Ebandorff-Heidepriem, H.; Monro, T.M.; François, A. Plasmonic fiber optic refractometric sensors: From conventional architectures to recent design trends. *Sensors (Switzerland)* **2017**, *17*, doi:10.3390/s17010012.
56. Harrison, M.T.; Kershaw, S. V; Burt, M.G.; Rogach, A.L.; Kornowski, A.; Eychmüller, A.; Weller, H. Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dot. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 295–307.

Capítulo 5

Conclusiones y líneas futuras

5.1. Conclusiones

Esta tesis ha contribuido en el avance de nuevos sensores de gases basados en resonancias ópticas. Se han estudiado diferentes materiales sensibles para la generación de LMR. Así como la búsqueda de sensores de resonancias ópticas más sensibles al SRI, generando por primera vez el efecto LMR en la región del infrarrojo medio y aplicando una nueva técnica de interrogación con las resonancias *surface exciton polariton resonances* (SEPR).

En el **capítulo 2** se introducen los diferentes conceptos tratados en la tesis. Para ello se describe la importancia de los sensores de gases enumerando los diferentes tipos de sensores y profundizando más en los ópticos, especialmente en los basados en resonancias ópticas. Posteriormente, tras explicar los fundamentos del efecto LMR (efecto principal de estudio de la tesis), se enumeran los diferentes sensores de gases basados en este efecto implementados hasta la fecha. Gran parte de lo descrito en el capítulo ha sido publicado en el artículo "*Fiber optic gas sensors based on lossy mode resonances and sensing materials used therefor: A comprehensive review*" en *Sensors* vol. 21 (3), 731 (2021).

El **capítulo 3** trata los diferentes estudios de nuevos materiales sensibles a gases que pueden ser empleados en sensores basados en LMR. Se consideran tres materiales compuestos de polímeros combinados con materiales nanoestructurados: nanopartículas de óxido de tungsteno, nanopartículas de diamante y *nanosheets* de óxido de grafeno. Para el caso de las nanopartículas de óxido de tungsteno y diamante, los materiales se depositaron en fibras ópticas en transmisión. Los LMR generados mostraron unas sensibilidades al índice de refracción externo de 5.940 nm/UIR para el tungsteno y 1.368 nm/UIR para los nanodiamantes. Para el óxido de grafeno se consigue generar el efecto LMR en una guía onda plana (cubreobjetos). Este nuevo sensor obtuvo sensibilidades al etanol, acetona y vapor de agua de 4,826, 1,266, 1,367 pm/ppm respectivamente. Estos resultados se han publicado en los trabajos "*Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films*" en *Sensing Technology* 135-147 (2022) y en el artículo "*Gas Sensor Based On Lossy Mode Resonances by means of thin Graphene oxide films fabricated onto planar coverslips*" en proceso de publicación enviado a la revista *Sensors and Actuators B: Chemical*.

El **capítulo 4** se centra en la mejora de la sensibilidad al SRI. Se han seguido dos enfoques detallados cada uno en su correspondiente apartado. El primero se basa en el aumento de la sensibilidad de una resonancia LMR cuando esta se encuentra en longitudes de onda largas. Para ello se genera el efecto LMR en la región del espectro SWIR, obteniendo el récord de la resonancia experimental situada a mayor longitud de onda (2.500 nm). Además, se emplean por primera vez fibras ópticas fluoradas para la generación de LMR ya que permiten la transmisión de luz infrarroja. El material sensible empleado es TiO_2 , depositado con la técnica ALD. La sensibilidad experimental obtenida es de 1.797 nm/UIR para el 2º LMR_{TM}, situado aproximadamente a 2.250 nm. Teóricamente se observa un factor de mejora de la sensibilidad de 9,89 cuando la resonancia pasa de estar en la longitud de onda de 1.000 a 5.000 nm, confirmando el potencial de esta región del espectro para ser usada en sensores ultrasensibles. Los resultados de este apartado se

recogen en el artículo "*Beyond near-infrared lossy mode resonances with fluoride glass optical fiber*" en *Optic Letters* vol. 46 (12), 2892 (2021).

El segundo apartado del capítulo 4 se centra en las resonancias acuñadas por primera vez como SEPR, las cuales se basan en el efecto LRSEP. Se utiliza un sensor con la configuración *Kretschmann-Raether*, empleando una película de MgF_2 y Cr y un elipsómetro como equipamiento. Un profundo estudio de los diferentes parámetros de configuración como espesores, ángulos y SRI se llevan a cabo para obtener el papel de estos en la generación de las resonancias. La cantidad de parámetros configurables permite adaptar el sensor a la aplicación deseada. Experimentalmente se obtiene una relación lineal entre el ángulo de incidencia y longitud de onda de la resonancia de $-136,2 \text{ nm}/^\circ$ y una sensibilidad del SRI de $23.221 \text{ nm}/\text{UIR}$. Los resultados obtenidos mejoran la sensibilidad un orden de magnitud comparando con el efecto LMR en el rango del IR del agua y habilitando la implementación de sensores ultrasensibles. Este estudio ha permitido la publicación del artículo "*Surface exciton polariton resonances (SEPR)-based sensors*" en *Optics and Lasers in Engineering* vol. 160, 107273 (2023)

5.2. Líneas futuras

El trabajo presentado en esta tesis abre múltiples líneas de investigación. Aunque ya se han descrito anteriormente en cada capítulo diferentes acciones que pueden continuarse, otras líneas de estudio también pueden seguirse para obtener nuevos sensores de gases con mejores prestaciones.

Los resultados del capítulo 3 pueden ser combinados con los del capítulo 4. Empleando materiales sensibles a gases con los métodos de interrogación ultrasensibles al SRI como LMR en el MIR o SEPR. De esta forma, sensores nanoestructurados ya anteriormente sensibles a gases pueden aumentar su capacidad de detección

drásticamente en el MIR o explorando el fenómeno SEPR. En este caso se debe estudiar el índice de refracción complejo de los materiales para comprobar su capacidad de generar las nuevas resonancias. Posteriormente se deben testear los sensores a diferentes gases con el fin de conocer la sensibilidad final y selectividad de estos.

Uno de los mayores problemas de los sensores estudiados es la selectividad. La respuesta ante diferentes gases es muy parecida. Aunque pueden ser utilizados en atmosferas controladas como puede ser en la industria donde están presentes pocos gases, en la gran mayoría de las aplicaciones este número es mayor. Comúnmente el aire presenta una gran cantidad de gases con concentraciones desconocidas que dificultan el funcionamiento de los sensores de gas incorporando problemas de selectividad. En el capítulo 2 se describen diferentes materiales nanoestructurados que tienen respuestas variadas ante diferentes gases. Estas propiedades pueden ser empleadas para desarrollar sensores con múltiples materiales. Gracias a ello y empleando técnicas estadísticas e inteligencia artificial, se pueden combinar las respuestas de cada material para obtener un multisensor que sea capaz de identificar diferentes gases y sus concentraciones simultáneamente. Este enfoque ha sido empleado anteriormente en otras tecnologías de sensores con buenos resultados.

Los sensores expuestos en este trabajo han sido testeados en condiciones de laboratorio. Si se desea emplearlos en aplicaciones reales requieren de un esfuerzo extra. Se debe estudiar la estabilidad y durabilidad del sensor, así como un profundo estudio de selectividad. También se tiene que comprobar la repetitividad de los sensores especialmente si son producidos en masa. El equipamiento empleado en los estudios es costoso y su utilización es viable económicamente en pocas aplicaciones. Fuentes de luz y detectores más simples como láseres, LEDs y fotodiodos pueden incorporarse para reducir el coste del sistema de interrogación a expensas de reducir su desempeño.

Chapter 5

Conclusions and future research lines

5.1. Conclusions

This doctoral thesis has contributed to the development of novel gas sensors based on optical resonances. Different sensitive materials have been studied for the generation of the LMR effect. Furthermore, new sensors based on optical resonances have been explored to obtain high sensitivities to the surrounding refractive index SRI, generating the first LMR in the mid infrared region as well as exploring the utilization of a new sensing technology coined as surface exciton polariton resonance (SEPR).

In **chapter 2**, different concepts related to this thesis have been introduced. The relevance of gas sensors has been remarked by enumerating their different typologies with the focus on optical gas sensors and more specifically sensors based on optical resonances. Later, the fundamentals of the LMR phenomenon (key point of this thesis) and LMR-based gas sensors implemented to date are reviewed. Part of this chapter has been published in the review paper "*Fiber optic gas sensors based on lossy mode resonances and sensing materials used therefor: A comprehensive review*" in *Sensors* vol. 21 (3), 731 (2021).

Chapter 3 discusses the utilization of nanostructured materials sensitive to gases that can generate the LMR effect. Three

composite materials formed by polymers combined with nanostructured materials are considered: tungsten oxide nanoparticles, diamond nanoparticles and graphene oxide (GO) nanosheets. In the case of tungsten oxide and diamond nanoparticles, the materials are deposited on the optical fibers, which are employed in a transmission setup. Obtained LMRs show sensitivities to the SRI of 5,940 nm/RIU and 1,368 nm/RIU for the tungsten oxide and diamond nanoparticles respectively. The generation of LMRs was proven with GO using planar waveguides (coverslip) as substrates. Sensitivities obtained with this novel GO-based device to ethanol, acetone and water vapour were 4.826, 1.266, 1.367 pm/ppm respectively. These results have been published in the papers *“Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films”* in Sensing Technology 135-147 (2022) and *“Gas Sensor Based On Lossy Mode Resonances by means of thin Graphene oxide films fabricated onto planar coverslips”* which is in publication process sent to the journal *Sensors and Actuators B: Chemical*.

SRI sensitivity improvements are described in **chapter 4**. Two different approaches have been detailed here. The first one is based on the fact that the sensitivity of the LMR increases when the resonance is tuned to longer wavelengths. Hence, the LMR phenomenon is generated in the SWIR spectral region, obtaining the longest experimental LMR central wavelength (2,500 nm) to date. Furthermore, fluoride glass optical fibers, that allow the transmission of infrared light, have been employed here for the first time in the generation of a LMR-based sensor. TiO₂ is the sensitive material that has been deposited with the ALD technique, resulting in an experimental sensitivity of 1,797 nm/RIU for the 2nd LMR_{TM} resonance, which is situated at ~2,250 nm. A sensitivity improvement factor of 9.89 is theoretically calculated when the resonance shifts from 1,000 to 5,000 nm, which confirms the potential of the utilization of SWIR spectral region to obtain ultrasensitive devices. The results of this section are also published

in the paper "*Beyond near-infrared lossy mode resonances with fluoride glass optical fiber*" in *Optic Letters* vol. 46 (12), 2892 (2021).

The second section of **chapter 4** is focused on a different type of resonances based on the LRSEP phenomenon and coined here for the first time as SPER. The configuration used to study this phenomenon consisted of MgF₂ and Cr thin-films in a Kretschmann-Raether setup, employing for the first time an ellipsometer. A thorough study revealed the role of the different parameters in the sensing configuration, such as thin-film thicknesses, interrogation angles and SRI, to achieve an improved performance. The large number of configurable parameters of this approach, compared to the traditional LMR and SPR, enables a better adaptation to the desired application. The experiments shown a linear response between the incidence angle and the resonance wavelength of -136.2 nm/° and a sensitivity to the SRI of 23,221 nm/RIU. Improving the sensitivity an order of magnitude comparing with the LMR effect in the RI range of water and enabling the implementation of ultrasensitive sensors. This study has been published in the paper "*Surface exciton polariton resonances (SEPR)-based sensors*" in *Optics and Lasers in Engineering* vol. 160, 107273 (2023)

5.2. Future research lines

The study presented in this thesis opens the door to a multiplicity of new research lines. Although different approaches have been described in previous chapters, some others could be followed to obtain new gas sensors with better performances.

In particular, the results of chapter 3 could be combined with that of chapter 4 in order to combine gas sensitive nanostructured materials and ultrasensitive technologies, such as LMRs in the MIR or SEPR. In this sense, previously studied gas sensitive nanostructured materials can drastically increase their ability to detect gaseous species in the MIR or exploring the SEPR phenomenon. In this case, a profound study of the complex RI of the

materials should be addressed in order to corroborate the accomplishment of the conditions for resonance generation. Later, the sensors could be tested with different gases in order to obtain the final sensitivity and selectivity.

One of the main challenges of the described devices is selectivity. The response of these sensors to different gases is similar between them. Although they can still be used in controlled atmospheres, such as industries where the number gaseous species is low, the vast majority of applications present an atmosphere with high number of gases. The air commonly presents a large number of gases at unknown concentrations, which hinders the operation of gas sensors with selectivity issues. Chapter 2 reviews the utilization of different nanostructures materials for the fabrication of LMR-based gas sensors. This knowledge could be leveraged to develop sensors employing multiple materials. Statistical and artificial intelligence techniques could be incorporated to combine the responses for each material, obtaining a multi-sensor able to simultaneously identify different gases and their concentrations. This approach has been previously employed for different technologies with positive results.

The sensors described in this study have been tested under laboratory conditions. Further developments must be achieved for the utilization of these devices in real applications. Here, the stability and durability of the sensors as well as the selectivity to gases should be studied. Furthermore, the repeatability must be ensured, particularly if the sensors are mass produced. The equipment employed in the experiments performed in this thesis is expensive and its utilization is only economically viable for a few applications. Simpler light sources and detectors, such as lasers, LEDs or photodiodes could help to decrease the cost of a final interrogation system at the expense of a reduced performance.

Apéndice I

Contribuciones científicas

I.1. Publicaciones en revistas científicas relacionada con la tesis

Fiber optic gas sensors based on lossy mode resonances and sensing materials used therefor: A comprehensive review. Vitoria, I.; Zamarreño, C.R.; Ozcariz, A.; Matías, I.R. *Sensors* 2021, 21, 1–26, doi:10.3390/s21030731.

Gas Sensor Based On Lossy Mode Resonances by means of thin Graphene oxide films fabricated onto planar coverslips. Vitoria, I.; Gallego, E.E.; Melendi-Espina S.; Hernaez, M.; Zamarreño, C. R.; Matías, I.R. En proceso de publicación, enviado a la revista *Sensors and Actuators B: Chemical*.

Beyond near-infrared lossy mode resonances with fluoride glass optical fiber. Vitoria, I.; Zamarreño, C.R.; Ozcariz, A.; Imas, J.J.; Matias, I.R.. *Opt. Lett.* 2021, 46, 2892, doi:10.1364/ol.428533.

Surface exciton polariton resonances (SEPR)–based sensors. Vitoria, I.; Zamarreño, C. R.; Ozcariz, A.; Imas, J.J.; del Villar, I.; Matías, I.R.. *Optics and Lasers in Engineering*, 160 (2023) 107273, doi:10.1016/j.optlaseng.2022.107273

I.2. Publicaciones en actas de conferencias relacionadas con la tesis

Lossy Mode Resonances Supported by Nanoparticle-Based Thin-Films. Vitoria, I.; Coronel, C.; Ozcariz, A.; Zamarreño, C.R.; Matias,

I.R. 14th International Conference On Sensing Technology, 17-19 de enero 2022, Chennai, India. doi: 10.1007/978-3-030-98886-9_11
Primer premio a la mejor presentación (Research Scholar).

I.3. Otras publicaciones en actas de conferencias

Gas Detection Using LMR-Based Optical Fiber Sensors. Dreyer, U.J.; Ozcariz, A.; Ascorbe, J.; Zubiarte, P.; Vitoria, I.; Martelli, C.; da Silva, J.C.C.; Zamarreño, C.R. *Proceedings* 2018, 2, 890, doi:10.3390/proceedings2130890.

Copper oxide coated D-shaped optical fibers for the development of LMR refractometers. Ozcariz, A.; Vitoria, I.; Arregui, F.J.; Zamarreño, C.R. *Proceedings of the 2020 IEEE SENSORS*; 2020; pp. 1–4. doi: 10.1109/SENSORS47125.2020.9278867

I.4. Otras comunicaciones en conferencias

Espectrómetro de fibra óptica de bajo coste basado en procesamiento de imagen mediante raspberry pi. Vitoria, I.; Chocarro J.; Rubio Sandoval, J; Saldivar Polina, E.A; Rodriguez, W.;Rodriguez A.J.; Zamarreño, C.R. 11ª Reunión Española de Optoelectrónica, OPTOEL'19, 3-5 de Julio 2019, Zaragoza, España.

Low-cost multispectral imaging system based on multi-led light source. Vitoria, I.; Gracia, A.; Garnica, I.; Imas, J.J.; Zamarreño, C.R. XIII Reunión Nacional de Óptica. 22-24 Noviembre 2021, España.

Low cost mid-infrared detection system. Imas, J.J.; Gracia, A.; Vitoria, I.; Zamarreño, C.R. XIII Reunión Nacional de Óptica. 22-24 Noviembre 2021, España.

Micro sized interdigital capacitor for humidity detection based on agarose coating. Vitoria, I.; Armas, D.; Coronel, C.M.; Ozcariz, A.; Zamarreño, C.R. Future trends and challenges, Instituto de Smart Cities Pamplona, España.

Branch detection in green and romano beans using reflection spectroscopy. Gracia A.; Vitoria, I.; Castaño, L.; Avedillo A.; Zamarreño, C.R. XXVII RNE - XI CIE SPECTROSCOPY 2022, 5 y 8 julio 2022, Málaga, España.

Acetylene Detection Using Lossy Mode Resonance Optic Fiber Sensor. Pelegrin, J.; Vitoria, I.; Zamarreño, C.R; Dreyer, U.J.; Cardozo, J.C. 20º Simpósio Brasileiro De Micro-Ondas E Optoeletrônica. 13 a 16 noviembre 2022 Rio Grande do Norte Brazil.

Alfalfa quality detection by means of VIS-NIR optical fiber reflection spectroscopy. Zamarreño C.R; Gracia A.; Vitoria, I; Imas, J.J, Castaño L.; Avedillo, A.; Matías, I.R. IEEE Sensors 2022. 30 de octubre a 2 de noviembre 2022 Dallas E.E.U.U.

Micro Sized Interdigital Capacitor For Gases Detection Based On Graphene Oxide Coating. Vitoria, I; Armas, D.; Coronel, C.; Algarra, M.; Zamarreño C.R.; Matias, I.R.; Mukhopadhyay, S.C. 15th International Conference On Sensing Technology, 5-7 diciembre 2022, Sydney, Australia.