

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa



Universidad Pública de Navarra



Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial, Informática
y de Telecomunicación

Desarrollo de sensores multiparámetro basados en resonancias por modos con pérdidas usando guía de onda plana.

Memoria de tesis redactada por

Ismel Domínguez Rodríguez

Directores de tesis

Dr. Jesús María Corres Sanz

Dr. Ignacio del Villar Fernández

Pamplona, 2023

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA INDUSTRIAL,
INFORMÁTICA Y DE TELECOMUNICACIÓN**

Tesis doctoral: Desarrollo de sensores multiparámetro basados en resonancias por modos con pérdidas usando guía de onda plana.

Autor: Ismel Domínguez Rodríguez

Directores: Dr. Jesús María Corres Sanz
Dr. Ignacio del Villar Fernández

Tribunal nombrado para juzgar la Tesis Doctoral citada:

Presidente: _____

Secretario: _____

Vocal: _____

Revisores externos: _____

Acuerda otorgar la calificación de _____

Pamplona, a los ____ días del mes _____ de _____

En resumen, la luz es la forma más refinada de la materia.

Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie

Reconocimientos

La realización de este trabajo ha sido posible gracias a las aportaciones económicas recibidas por parte de la Universidad Pública de Navarra (UPNA), así como del patrocinio de la UPNA y del Ministerio de Ciencia e Innovación de España a través de los proyectos I+D+i «Retos Investigación» PID2019-106231RB-I00 y PID2019-106070RB-I00.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todas aquellas personas, que más o que menos, han aportado su granito de arena a la realización de mi sueño de ser doctor.

Comenzar agradeciendo a mis tutores Jesús Corres e Ignacio del Villar que han sido mis guías en este largo camino de cuatro años de ciencia. A ellos mi confianza y mi eterna gratitud por su paciencia y dedicación.

Agradecer también a Ignacio Matías y Patxi Arregui por crear y hacer crecer este templo que llamamos Sensores.

Imposible dejar de mencionar a otros invaluable compañeros que codo a codo estuvieron y apoyaron mis estudios, profesores, doctores, doctorandos y técnicos, entre ellos Omar Fuentes, Ignacio Vitoria, María Elena, Desirée Santano, Dina Bohorquez, Javier Goicoetxea, Abián Socorro, José Javier, Carlos Coronel, Jokin Ascorbe sin olvidarme de mi gente de confianza Santi, David y Miguel. A todos ellos muchas gracias por ayudar a crear ese ambiente de trabajo espléndido.

Mi gratitud va también con el grupo de Ondas/MDA del IMS de la Universidad de Burdeos por su acogida. Gracias a Corinne Dejous, a Hamida Halill y a Jean-Luc Lachaud, por acogerme como un amigo y por permitirme trabajar con ellos.

Agradecer también al profesor Dr. Daniel Mozo de la universidad de Huelva por todo su apoyo en la última etapa de este trabajo, así como al profesor Dr. Mateuz Smietana por su colaboración desinteresada.

Abstract

This thesis focuses on exploiting the lossy mode resonance phenomenon towards development of applications that go beyond the single parameter detection with an optical fiber. After an introduction to the field, in chapter two the planar waveguide structure is proposed as an alternative and advantageous configuration to support various types of sensors based on lossy mode resonances (LMR). After that, in chapter 3 the multiparametric concept and strategies to enhance the sensitivity of the optical phenomenon are explored in detail with many simulations and experimental results. The final chapters delve deeper into the combination of LMR with other classical detection techniques, such as surface acoustic sensors (SAW) and electrochemistry (EC), providing useful complementary information.

Resumen

Esta tesis se enfoca en explotar el fenómeno de resonancia por modos con pérdidas (LMR) hacia el desarrollo de aplicaciones que van más allá de la detección de un solo parámetro con una fibra óptica. Después de una introducción al campo, en el capítulo dos se propone la estructura de guía de onda plana como una configuración alternativa y ventajosa para soportar varios tipos de sensores basados en LMR. Después de eso, en el capítulo 3 se explora en detalle el concepto multiparamétrico y las estrategias para mejorar la sensibilidad del fenómeno óptico con muchas simulaciones y resultados experimentales. Los capítulos finales profundizan en la combinación de LMR con otras técnicas de detección clásicas, como sensores acústicos de superficie (SAW) y electroquímica (EC), proporcionando información complementaria útil.

Índice

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes y motivación del trabajo	1
1.2 Campo de estudio y objetivos del trabajo	2
1.3 Desarrollo y organización del trabajo	3
1.4 Bibliografía	3
Capítulo 2. Introducción a las resonancias por modos con pérdidas (LMR).....	6
2.1 Lossy Mode Resonances (LMRs)	7
2.2 Polarización vertical y horizontal: separación de los modos TE y TM.....	10
2.3 Reglas de diseño orientadas a la optimización de la sensibilidad del LMR.....	11
2.4 Múltiples resonancias basadas en LMRs.....	13
2.5 Configuración óptica para generar los LMR: Guías planas.....	14
2.6 Aplicaciones de los LMRs en fibra óptica	15
2.7 Aplicaciones de los LMRs en guía de onda plana.....	16
2.8 Conclusiones	16
2.9 Bibliografía	16
Capítulo 3. Sensores LMR multiparamétricos.....	22
3.1 Introducción	23
3.2 Sensores fotónicos interdigitados basados en resonancias por modos con pérdidas.....	24
3.2.1 Concepto y diseño de los sensores fotónicos interdigitados basados en LMR.....	24
3.2.2 Proceso de fabricación	25
3.2.3 Aplicación de ataque químico en la reducción de LMRs en gradiente	26
3.2.4 Métodos de generación de los sensores fotónicos interdigitados.....	28
3.2.5 Caracterización del dispositivo 1.....	30
3.2.6 Caracterización del dispositivo 2.....	30
3.2.7 Simulación numérica.....	37
3.2.7.1 Simulación 1	37
3.2.7.2 Simulación 2	38
3.2.8 Refractómetro multiparámetro basado en sensores fotónicos interdigitados.....	42
3.2.8.1 Comprobación del refractómetro dual	43
3.3. Sensores duales basados en LMRs.....	45
3.3.1 Sensor dual de temperatura y humedad	46
3.3.1.1 Proceso de fabricación y montaje experimental.....	46
3.3.1.2 Generación de espectros con resonancias duales	48

3.3.1.3 Caracterización del sensor de temperatura y humedad	52
3.3.2 Sensor dual de índice de refracción y temperatura	58
3.3.2.1 Fabricación del sensor.....	58
3.3.2.2 Resultados experimentales	60
3.3.2.3 Medición simultánea del índice de refracción y la temperatura	61
3.3.3 Sensor dual de índice de refracción LMR-SPR.....	63
3.3.3.1 Proceso de fabricación	63
3.3.3.2 Caracterización de las películas delgadas	64
3.3.3.3 Resultados experimentales	65
3.4 Mejora de la sensibilidad de sensores basados en LMRs	69
3.4.1 Proceso de fabricación	71
3.4.2 Simulación numérica.....	72
3.4.3 Resultados experimentales	74
3.5 Conclusiones	77
3.6 Bibliografía	78
Capítulo 4. Mediciones espectrales con plataforma híbrida LMR y SAW	84
4.1 Introducción	85
4.2 Sensores de ondas acústicas de superficie (SAW) y SAW de ondas de Love (LW-SAW)	86
4.2.1 Transductor SAW	86
4.2.2 Parámetros S en los sensores SAW	89
4.3 Sensor dual LMR-SAW	90
4.3.1 Diseño y construcción del sensor híbrido	90
4.3.2 Fabricación del sensor LW-SAW	91
4.3.3 Proceso de fabricación del LMR basado en SnO ₂	92
4.3.4 Configuración del microposicionador y la celda de prueba.....	92
4.3.5 Montaje experimental.....	93
4.4 Resultados experimentales	94
4.4.1 Resonancia por modos con pérdidas	94
4.4.2 Sensor LW-SAW	95
4.4.3 Calibración del sensor LMR-SAW	96
4.4.4 Calibración del LMR1	98
4.4.5 Calibración LW-SAW	99
4.5 Conclusiones	100
4.6 Bibliografía	101
Capítulo 5. Sensor espectroelectroquímico basado en LMR para la detección de iones de manganeso	104

5.1 Introducción	105
5.2 Proceso de fabricación	107
5.3 Resultados experimentales	109
5.3.1 Propiedades EC de la película delgada de ITO	109
5.3.2 Detección de Mn ²⁺ con el sensor eLMR	111
5.3.3 Visualización del fenómeno electroquímico en el LMR	113
5.3.4 Análisis del límite de detección.....	115
5.4 Conclusiones	120
5.5 Bibliografía	121
Capítulo 6. Conclusiones y líneas futuras	125
Chapter 6. Conclusions and future research lines	128
Apéndice I. Contribuciones científicas	131

Capítulo 1. Introducción

1.1 Antecedentes y motivación del trabajo

Los sensores de fibra óptica (OFS) han experimentado un desarrollo significativo en las últimas décadas gracias a los avances tecnológicos en cuanto a la capacidad de fabricar fibras ópticas con propiedades y características específicas [1], [2] y a la creciente demanda de soluciones de medición y control de alta precisión en ámbitos como la medicina, la seguridad y la investigación científica.

Las fibras ópticas tienen varias propiedades que las hacen especialmente adecuadas como estructura de soporte para fabricar sensores. Entre ellas se destaca su sensibilidad, ya que son capaces de detectar cambios muy pequeños en la intensidad de la luz que se transmite a través de ellas. Esto las hace ideales para detectar cambios en la temperatura, la presión, la humedad, la concentración de gases y otros parámetros. Además, presentan inmunidad al ruido electromagnético, pues no conducen la corriente eléctrica, lo que las hace seguras para su uso en entornos con riesgo de explosiones o descargas eléctricas, y presentan baja atenuación, lo que significa que pueden viajar largas distancias sin perder potencia, lo que posibilita la detección remota.

Otras propiedades no menos importantes son la rapidez de respuesta para detectar cambios en tiempo real, lo que las hace muy adecuadas para aplicaciones que requieren una respuesta rápida; la resistencia a la corrosión, lo que las hace ideales para su uso en entornos agresivos; su pequeño tamaño y flexibilidad, lo que les permite ser utilizadas en aplicaciones donde se requiere un sensor pequeño y fácil de instalar; la multiplexación, dado que varias señales pueden ser transmitidas a través de la misma fibra, lo que reduce la cantidad de fibras necesarias para la transmisión de información y aumenta la capacidad de detección; el relativo bajo costo en comparación con otros tipos de sensores, especialmente en aplicaciones que requieren mediciones a largas distancias; y el rango amplio de operación pues pueden ser utilizadas en una amplia gama de temperaturas, desde temperaturas extremadamente bajas hasta temperaturas muy altas, lo que las hace adecuadas para aplicaciones en ambientes hostiles.

Las propiedades antes mencionadas hacen posible el desarrollo de múltiples aplicaciones enfocadas en la monitorización estructural para medir deformaciones, esfuerzos y vibraciones en estructuras como puentes, edificios, turbinas y aviones [3]–[5], en la detección de temperatura y presión en entornos extremos como son los procesos industriales [6], [7] y las aplicaciones aeroespaciales y submarinas [8], [9], en la monitorización ambiental de la calidad del agua y del aire, la humedad del suelo y la presencia de sustancias tóxicas en el ambiente

[10]–[12], en la seguridad como sistemas de detección de intrusos [13] y en la detección de fugas de combustibles o gases [14], en la medicina para medir la presión sanguínea, la frecuencia cardíaca, la respiración, la temperatura corporal, así como para detectar la presencia de enfermedades [15], [16], [17], [18], [19], por solo mencionar algunas aplicaciones.

Los refractómetros basados en fibra óptica han sido ampliamente estudiados en la literatura y se pueden agrupar en cuatro categorías fundamentales. Se podrían citar los basados en interferómetros [20], en estructuras tipo rejilla (*grating*) [21], los resonadores en modo de galería susurrante (*whispering gallery*) [22] y los basados en resonancias generadas por películas delgadas (*thin films*) [23]. En este último grupo se pueden encontrar principalmente los sensores basados en resonancias de plasmón superficial (SPR) y las resonancias por modos con pérdidas (LMR). Estas últimas pueden ser generadas sobre fibra óptica y sobre sustratos planos como la conocida configuración de Kretschmann y los cubreobjetos de microscopio que ofrecen una serie de ventajas y características que se presentarán en el capítulo 2.

A pesar de que las fibras ópticas tienen numerosas ventajas para el desarrollo de sensores también es cierto que para algunas aplicaciones están más limitadas pues son más vulnerables mecánicamente a roturas, en caso de necesitar cambiarlas es más complicado por la complejidad de la instalación, en algunos casos pueden necesitar un sistema de polarización que aumenta el costo del montaje y la implementación de múltiples sensores, en una misma fibra, resulta complejo.

1.2 Campo de estudio y objetivos del trabajo

La investigación presentada en este manuscrito está enfocada en la utilización de las resonancias electromagnéticas basadas en *thin films*, en este caso las resonancias asociadas a modos con pérdidas (LMR), generadas sobre guías de ondas planas como una solución a los inconvenientes de utilizar una fibra óptica como sustrato. En este sentido el trabajo previo del grupo de Sensores de la UPNA con este tipo de estructura sirve como punto de partida para esta tesis. Las estructuras planas presentan una serie de ventajas en cuanto a la manipulación, intercambiabilidad, reproducción, costos, etc., lo que ha posibilitado el desarrollo de múltiples aplicaciones que serán detalladas en el capítulo 2.

Es por todo esto que el objetivo principal de esta tesis es el desarrollo de sensores con estructuras planas para la generación de resonancias LMRs a partir de películas delgadas.

Otros objetivos son utilizar las ventajas que ofrece el sustrato plano para generar múltiples resonancias, con varios materiales generadores de LMR y sustratos base, y de esa forma poder monitorizar múltiples parámetros de interés.

Adicionalmente, se trazó el objetivo de estudiar la combinación de estos sensores LMR como técnica complementaria a tecnologías conocidas de sensores acústicos y electroquímicos con resultados interesantes.

1.3 Desarrollo y organización del trabajo

Esta sección es el prelude de otros 4 capítulos que describen los puntos principales de esta tesis.

El **capítulo 2** presenta los fundamentos sobre resonancias electromagnéticas, resonancias ópticas y las propiedades sobre las películas delgadas que sirven de base teórica al desarrollo de este trabajo. Seguidamente se describen de forma específica las características de las resonancias de modos con pérdidas (LMRs) así como las aplicaciones de sensores con estructura de fibra óptica y estructuras planas basados en dicha resonancia.

El **capítulo 3** presenta una serie de aportes de cara a mejorar el potencial de los sensores basados en resonancias por modos con pérdidas (LMR) con su respectiva fabricación, caracterización y simulación. Estos van a ser tres: el concepto de sensor fotónico interdigitado como plataforma multiparamétrica, el desarrollo de sensores duales y también la utilización de sustratos de índice similar al del medio externo, como tecnología que permite aumentar la sensibilidad de estos dispositivos.

El **capítulo 4** muestra una configuración donde se utilizará los LMRs en combinación con la tecnología de sensores acústicos superficiales (SAW) para detectar tanto el índice de refracción como la viscosidad de forma simultánea.

El **capítulo 5** presenta, por primera vez, la adaptación de una configuración electroquímica (EC) clásica de tres electrodos que utiliza como electrodo de trabajo un sustrato plano depositado con ITO que a su vez genera un LMR. Utilizando el arreglo propuesto ha sido posible observar la reacción redox del ferricianuro de potasio (análisis del LMR y voltametría cíclica (CV)) y la detección de Mn (análisis del LMR y voltametría de redisolución catódica (CSV)).

El cuerpo principal de la tesis concluye con el **capítulo 6**, que muestra una serie de conclusiones y de líneas futuras de investigación a seguir a partir de esta tesis.

1.4 Bibliografía

- [1] K. Schuster, H. Lehmann, T. Elsmann, T. Habisreuther, and S. Dochow, "Specialty Fibers for Fiber-optic Sensors," in *Optical Fiber Communication Conference*, 2014. doi: 10.1364/OFC.2014.Tu3K.1.
- [2] H. Liu *et al.*, "Specialty optical fibers for advanced sensing applications," *Opto-Electronic Science*, vol. 2, no. 2, pp. 220025–220025, 2023, doi: 10.29026/oes.2023.220025.

- [3] T. Wu, G. Liu, S. Fu, and F. Xing, "Recent progress of fiber-optic sensors for the structural health monitoring of civil infrastructure," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 16. MDPI AG, pp. 1–25, Aug. 02, 2020. doi: 10.3390/s20164517.
- [4] A. Minardo *et al.*, "Innovative Photonic Sensors for Safety and Security, Part I: Fundamentals, Infrastructural and Ground Transportations," *Sensors*, vol. 23, no. 5, p. 2558, Feb. 2023, doi: 10.3390/s23052558.
- [5] R. Di Sante, "Fibre optic sensors for structural health monitoring of aircraft composite structures: Recent advances and applications," *Sensors (Switzerland)*, vol. 15, no. 8. MDPI AG, pp. 18666–18713, Jul. 30, 2015. doi: 10.3390/s150818666.
- [6] R. K. Gangwar, S. Kumari, A. K. Pathak, S. D. Gutlapalli, and M. C. Meena, "Optical Fiber Based Temperature Sensors: A Review," *Optics*, vol. 4, no. 1, pp. 171–197, Feb. 2023, doi: 10.3390/opt4010013.
- [7] E. Vorathin, Z. M. Hafizi, N. Ismail, and M. Loman, "Review of high sensitivity fibre-optic pressure sensors for low pressure sensing," *Optics and Laser Technology*, vol. 121. Elsevier Ltd, Jan. 01, 2020. doi: 10.1016/j.optlastec.2019.105841.
- [8] A. Rovera, A. Tancau, N. Boetti, M. D. L. Dalla Vedova, P. Maggiore, and D. Janner, "Fiber Optic Sensors for Harsh and High Radiation Environments in Aerospace Applications," *Sensors*, vol. 23, no. 5. MDPI, Mar. 01, 2023. doi: 10.3390/s23052512.
- [9] A. Cutolo *et al.*, "Innovative Photonic Sensors for Safety and Security, Part II: Aerospace and Submarine Applications," *Sensors*, vol. 23, no. 5, p. 2417, Feb. 2023, doi: 10.3390/s23052417.
- [10] L. Jiao, N. Zhong, X. Zhao, S. Ma, X. Fu, and D. Dong, "Recent advances in fiber-optic evanescent wave sensors for monitoring organic and inorganic pollutants in water," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 127. Elsevier B.V., Jun. 01, 2020. doi: 10.1016/j.trac.2020.115892.
- [11] H. E. Joe, H. Yun, S. H. Jo, M. B. G. Jun, and B. K. Min, "A review on optical fiber sensors for environmental monitoring," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, vol. 5, no. 1. Korean Society for Precision Engineering, pp. 173–191, Jan. 01, 2018. doi: 10.1007/s40684-018-0017-6.
- [12] M. Leone, "Advances in fiber optic sensors for soil moisture monitoring: A review," *Results in Optics*, vol. 7, May 2022, doi: 10.1016/j.rio.2022.100213.
- [13] X. Li, Q. Sun, J. Wo, M. Zhang, and D. Liu, "Hybrid TDM/WDM-based fiber-optic sensor network for perimeter intrusion detection," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 30, no. 8, pp. 1113–1120, 2012, doi: 10.1109/JLT.2011.2170401.
- [14] I. Ashry *et al.*, "A Review of Distributed Fiber-optic Sensing in the Oil and Gas Industry," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 40, no. 5, pp. 1407–1431, 2022, doi: 10.1109/JLT.2021.3135653.
- [15] D. Tosi, S. Poeggel, I. Iordachita, and E. Schena, "Fiber Optic Sensors for Biomedical Applications," in *Opto-Mechanical Fiber Optic Sensors: Research, Technology, and Applications in Mechanical Sensing*, Elsevier Inc., 2018, pp. 301–333. doi: 10.1016/B978-0-12-803131-5.00011-8.

- [16] R. Correia, S. James, S. W. Lee, S. P. Morgan, and S. Korposh, "Biomedical application of optical fibre sensors," *Journal of Optics (United Kingdom)*, vol. 20, no. 7. IOP Publishing Ltd, Jul. 01, 2018. doi: 10.1088/2040-8986/aac68d.
- [17] Y. E. Monfared, "Overview of recent advances in the design of plasmonic fiber-optic biosensors," *Biosensors*, vol. 10, no. 7. MDPI, Jul. 09, 2020. doi: 10.3390/BIOS10070077.
- [18] X. D. Wang and O. S. Wolfbeis, "Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2015-2019)," *Analytical Chemistry*, vol. 92, no. 1. American Chemical Society, pp. 397–430, Jan. 07, 2020. doi: 10.1021/acs.analchem.9b04708.
- [19] O. S. Wolfbeis, "Fiber-optic chemical sensors and biosensors," *Analytical Chemistry*, vol. 80, no. 12. pp. 4269–4283, Jun. 15, 2008. doi: 10.1021/ac800473b.
- [20] C. K. Kirkendall and A. Dandridge, "Overview of high performance fibre-optic sensing," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, no. 18. Sep. 21, 2004. doi: 10.1088/0022-3727/37/18/R01.
- [21] M. G. Shlyagin, R. Martínez Manuel, and O. Esteban, "Optical-fiber self-referred refractometer based on Fresnel reflection at the fiber tip," *Sens Actuators B Chem*, vol. 178, pp. 263–269, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.12.092.
- [22] Y. Xu *et al.*, "Optical Refractive Index Sensors with Plasmonic and Photonic Structures: Promising and Inconvenient Truth," *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 9. Wiley-VCH Verlag, May 03, 2019. doi: 10.1002/adom.201801433.
- [23] A. Urrutia, I. Del Villar, P. Zubiate, and C. R. Zamarreño, "A Comprehensive Review of Optical Fiber Refractometers: Toward a Standard Comparative Criterion," *Laser and Photonics Reviews*, vol. 13, no. 11. Wiley-VCH Verlag, Nov. 01, 2019. doi: 10.1002/lpor.201900094.

Capítulo 2. Introducción a las resonancias por modos con pérdidas (LMR)

En este capítulo se abordará el principio de funcionamiento de las resonancias por modos con pérdidas (LMR) y sus reglas para optimizar el diseño. Adicionalmente se hará especial énfasis en las estrategias que se pueden seguir para mejorar la sensibilidad de este fenómeno sin comprometer el resto de parámetros que lo definen. Por otro lado, se comparará las ventajas que presenta el LMR frente a su par, la resonancia por plasmones de superficie (SPR). También se comentarán una serie de trabajos que emplean los LMRs generados con películas delgadas (thin films) sobre estructuras de fibra óptica y más recientemente, sobre guías de onda planas, donde se han centrado los esfuerzos de esta tesis.

2.1 Lossy Mode Resonances (LMRs)

En los últimos 40 años se han hecho importantes descubrimientos en el campo de los sensores ópticos basados en películas delgadas, cuyo principio versa en la deposición de una capa de espesor nanométrico de material, fijado sobre un sustrato cuyo objetivo es modificar determinada propiedad del mismo [1], [2]. En el caso de los sensores ópticos este sustrato suele ser una fibra óptica u otra estructura que permite generar y caracterizar resonancias electromagnéticas. Dichas resonancias están agrupadas en tres familias: excitones-polaritones superficiales de rango largo o long-range surface exciton-polaritons (LRSEPs) [3], las resonancias de plasmones superficiales o surface plasmon resonance (SPR) [4] y las resonancias generadas por modos con pérdidas (LMRs) [5].

Ya en la década de 1980 fue posible utilizar una configuración de Kretschmann-Raether [6] (Fig. 1a) para depositar una película delgada de oro y excitar por primera vez los conocidos surface plasmon polariton que a su vez generan la resonancia electromagnética conocida como surface plasmon resonance (SPR) [7]. En este caso los polaritones son excitados por la incidencia angular de la luz en la interfaz metal-dieléctrico, siendo su respuesta una función de la longitud de onda (también se pueden analizar en función del ángulo). Además de la configuración de Kretschmann-Raether es posible utilizar otras estructuras de fibra óptica como las D-shaped para excitar dicho fenómeno [8], [9]. Igualmente se han realizado numerosas investigaciones teóricas [10], [11] y prácticas [12], [13] que han permitido realizar importantes mejoras que posicionan al SPR como el preferido en las aplicaciones de investigación en ciencias de la vida.

Un segundo fenómeno, es el long-range surface exciton-polaritons (LRSEP) que ocurre cuando la parte real de la permitividad del material que forma la película delgada está cerca de cero y el valor absoluto de su parte imaginaria es alto [4]. A pesar de que el LRSEP está menos estudiado hay trabajos recientes que han demostrado su excitación en diferentes estructuras de fibra óptica [14]–[16].

El tercer fenómeno óptico basado en películas delgadas, pero no menos importante, es la resonancia por modos con pérdidas (LMR) [17], [18], que también puede ser generada utilizando la configuración antes comentada [19].

Tanto el SPR como el LMR están estrechamente relacionados y tienen similitudes y diferencias importantes. Ambos necesitan una estructura o guía óptica donde se generan a partir de una película delgada cuyo espesor define la longitud de onda de la resonancia. También ambos dependen de la relación entre el espesor de la película delgada y su índice de refracción,

de su coeficiente de extinción, del índice de refracción de la guía de ondas y del medio circundante. La optimización de todos estos parámetros permite la utilización de estas resonancias electromagnéticas como sensores para detectar variables físicas, químicas o biológicas.

En cuanto a las diferencias, las más notables se encuentran en el tipo de luz polarizada que puede ser utilizada para excitar las resonancias, los ángulos de excitación, la longitud de onda a la que operan y en el tipo de materiales utilizados para generar las resonancias cuyas características deben satisfacer las condiciones mostradas en la Tabla 1, que también se pueden apreciar de forma gráfica en la Fig. 2.1b.

TIPO DE RESONANCIA	$\hat{\epsilon}$ CONDICIONES	n, k CONDICIONES $\forall n > 0, k > 0$
LRSEP Long Range Surface Exciton-Polariton	$\epsilon_2' \approx 0$ $\epsilon_2'' \gg 0$	$n_2 \approx k_2$ $n_2, k_2 \gg 0$
SPR Surface Plasmon Resonance	$\epsilon_2' < 0$ $ \epsilon_2' > \epsilon_2'' $ $ \epsilon_2' > \epsilon_3' $	$k_2 > (\sqrt{2} + 1)n_2$ $k_2^2 - n_2^2 > n_3^2$
LMR Lossy Mode Resonance	$\epsilon_2' > 0$ $ \epsilon_2' > \epsilon_2'' $ $ \epsilon_2' > \epsilon_3' $	$k_2 < (\sqrt{2} + 1)n_2$ $n_2^2 - k_2^2 > n_3^2$

Tabla 1. Condiciones que deben cumplir los materiales empleados para la generación de LRSEPs, SPRs y LMRs *. Reproducido de [17].

* Donde ϵ' y ϵ'' son la parte real y la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica del medio $\hat{\epsilon}$ y ambos son dependientes de la frecuencia, mientras $\mathbf{N} = \mathbf{n} + \mathbf{ki}$ se conoce como el índice de refracción complejo del medio/material, siendo \mathbf{n} el índice de refracción y \mathbf{k} el coeficiente de extinción. Téngase en cuenta que: medio 1 es el medio externo; 2 es la película delgada y 3 es el sustrato.

Los LMRs [20], [21], también conocidos como resonancias de modo guiado [22], se basan en la generación de bandas de atenuación en el espectro óptico cuando los modos guiados en un sustrato experimentan una transición a guiado en una película delgada depositada sobre el sustrato. Para que esto ocurra deben cumplirse las condiciones observadas en la tabla 1: la parte

real de la permitividad de la película delgada debe ser positiva y de mayor magnitud que su propia parte imaginaria, así como de la parte real de la permitividad de los materiales que rodean la película delgada [17], [22]. Por esta razón, típicamente los LMRs se generan con óxidos metálicos y polímeros [17], [18].

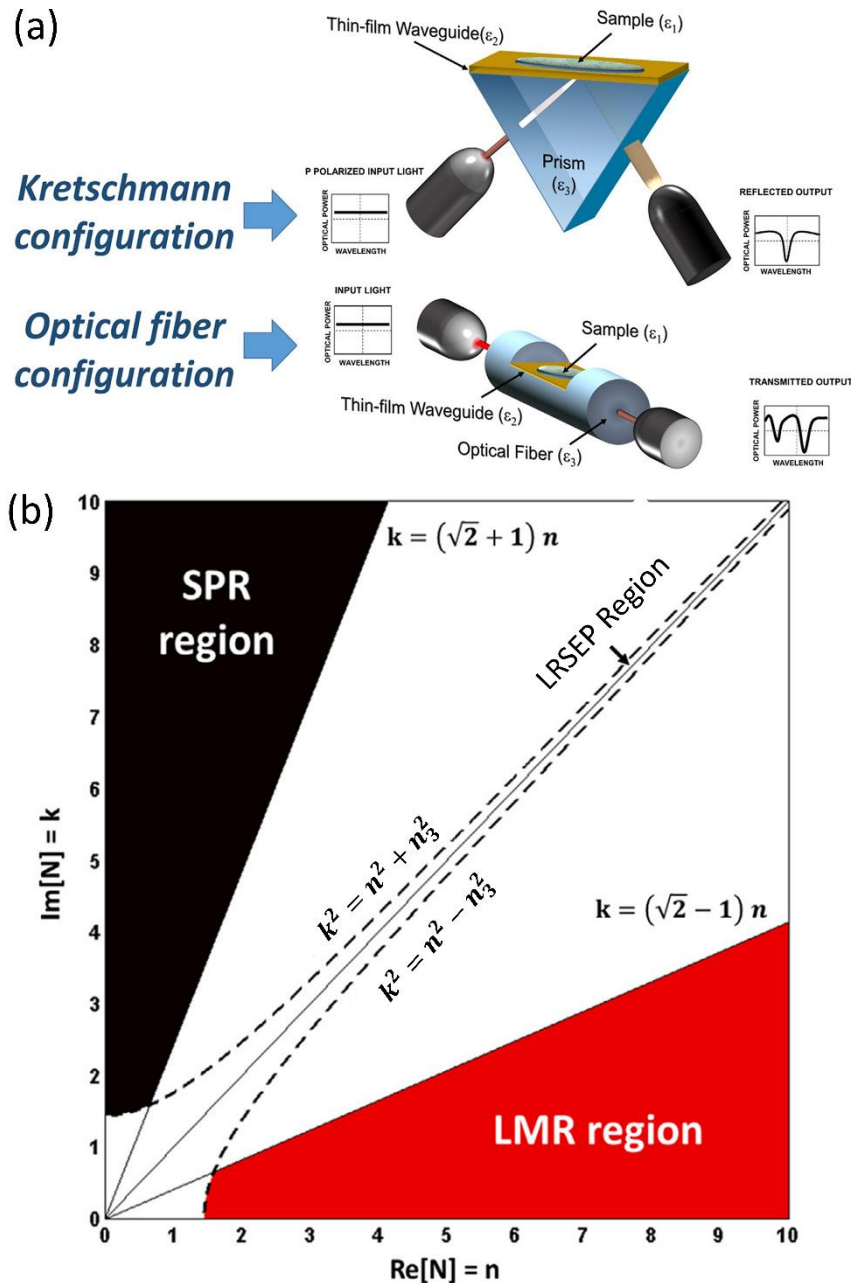


Fig. 2.1: a) Opciones estructurales de Kretschman y fibra D-shaped para generar un LMR y un SPR; b) Representación de los parámetros n, k para la generación de las resonancias electromagnéticas. El índice de refracción complejo está definido como $N=n+ki$. Reproducido de [17].

Los LMR presentan algunas propiedades interesantes. En primer lugar, como el ángulo óptimo de incidencia de este tipo de resonancias es cercano a 90° [19], las fibras ópticas recubiertas con películas delgadas son una plataforma adecuada para la generación de este fenómeno pues la propagación de la luz es paralela a la película delgada. Además, es posible

separar el componente transversal eléctrico (TE) y transversal magnético (TM) del LMR cuando se utilizan estructuras simétricas no cilíndricas como las fibras pulidas con sección en forma de D (D-shaped fiber) [23], [24], lo que permite determinar con más precisión la longitud de onda de la resonancia. En la Fig. 2.1a se pueden apreciar la configuración de Kretschmann y la de fibra D-shaped.

Existe una amplia variedad de técnicas de fabricación de recubrimientos de espesores nanométricos que permiten generar LMRs. Algunos de estos procesos son: el ensamblado electrostático capa por capa o layer-by-layer nano-assembly [25], [26], la pulverización catódica o sputtering [27], el recubrimiento por inmersión o dip-coating [28], la epitaxia de haces moleculares o molecular beam epitaxy (MBE) [29], la evaporización por haz de electrones o electron beam evaporation [30], el método de spin-coating [31] y la deposición física o química de vapor [32] y su variante especial la deposición de capas atómicas o atomic layer deposition (ALD) [33], entre otras. En este trabajo se ha empleado la técnica de sputtering porque con ella se pueden obtener los espesores necesarios para las aplicaciones desarrolladas con tiempos de deposición bastante eficientes y con suficiente precisión. En el caso de técnicas como el ALD es más preciso, pero más lento, mientras que dip-coating y layer-by-layer son más imprecisos pues el método requiere entre otros factores ser reproducido meticulosamente.

2.2 Polarización vertical y horizontal: separación de los modos TE y TM

Al asumir que por la guía de ondas se transmite una onda plana, al girar el polarizador es posible controlar la orientación del campo eléctrico. Si la polarización es horizontal (el campo eléctrico E está orientado horizontalmente y el campo magnético H verticalmente), el campo eléctrico es transversal al plano de incidencia (TE) y solo se excitan los modos TE, Fig. 2.2a y en consecuencia se obtiene el LMR TE. Contrariamente, si la polarización es vertical (el campo eléctrico E está orientado verticalmente y el campo magnético H horizontalmente), el campo magnético H es transversal al plano de incidencia (TM) y solo se excitan los modos TM. En consecuencia, se obtiene el LMR TM, Fig. 2.2b. En el resto del cuerpo de este manuscrito serán llamados modos LMR_{TE} y LMR_{TM} .

La diferente posición de ambas resonancias obedece a las diferentes condiciones de contorno en la interfaz entre la guía de ondas y del thin film y en la interfaz entre el thin film y el medio circundante, lo que conduce a los conocidos coeficientes de reflexión de Fresnell, que difieren entre sí dependiendo de si se está abordando el caso TE o TM lo que genera que la reflectividad global sea diferente en ambos casos [34].

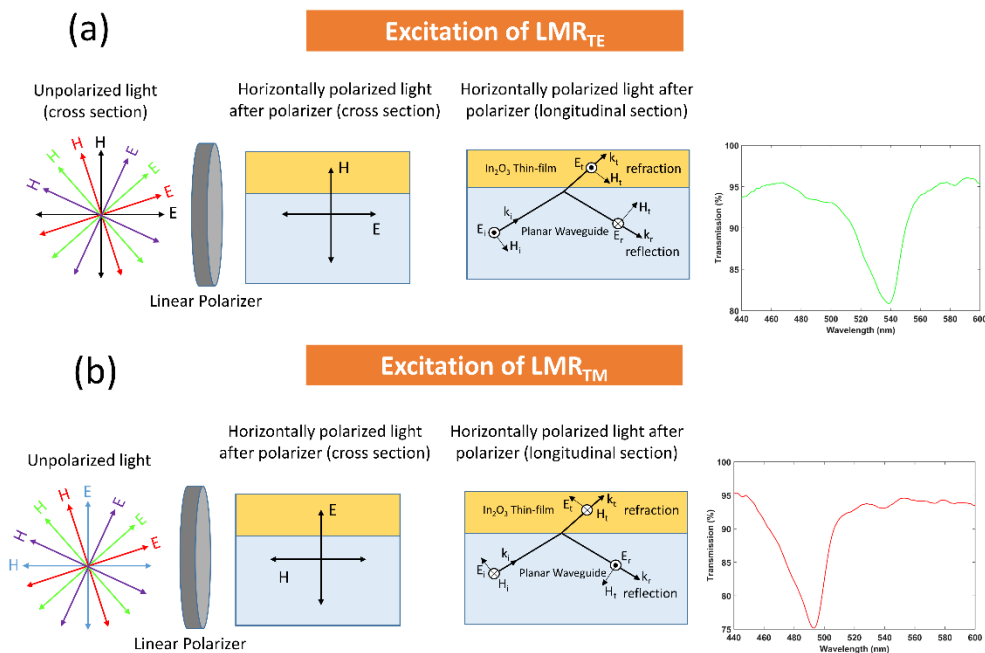


Fig. 2.2: Vista esquemática de la excitación LMR para: a) Luz polarizada horizontalmente (se excita LMR_{TE}); b) Luz polarizada verticalmente (LMR_{TM} está excitado).

2.3 Reglas de diseño orientadas a la optimización de la sensibilidad del LMR

Las reglas de diseño para optimizar la sensibilidad del LMR incluyen la optimización de:

- 1) el espesor de la película delgada,
- 2) el índice de refracción de la película delgada
- 3) el índice de refracción del medio circundante (SRI) [35].

Estos tres parámetros deben ser lo más altos posible para aumentar la sensibilidad. Sin embargo, al aumentar estos parámetros, el LMR se desplaza a longitudes de onda más largas, lo que en última instancia hace que sea imposible monitorizar el LMR en el rango de longitud de onda del espectrómetro. Entonces se hace necesario monitorizar un LMR de orden superior, lo que conduce a una disminución de la sensibilidad. Esta menor sensibilidad para los LMR de orden superior se debe al índice efectivo del modo guiado en la película delgada [21]. Para modos de orden superior, el índice efectivo del modo guiado en la película delgada es menos sensible a los parámetros como el espesor e índice de la película delgada y el SRI, lo que está relacionado con que se requiere una película delgada más gruesa para generar LMRs de orden superior. En la Fig. 2.3 se analiza el índice efectivo de los modos guiados en una película delgada de ITO de 1600nm en función de la longitud de onda, tanto para polarizaciones TE como TM, cuyo desplazamiento en longitud de onda disminuye con el espesor y por tanto la sensibilidad disminuye también [21].

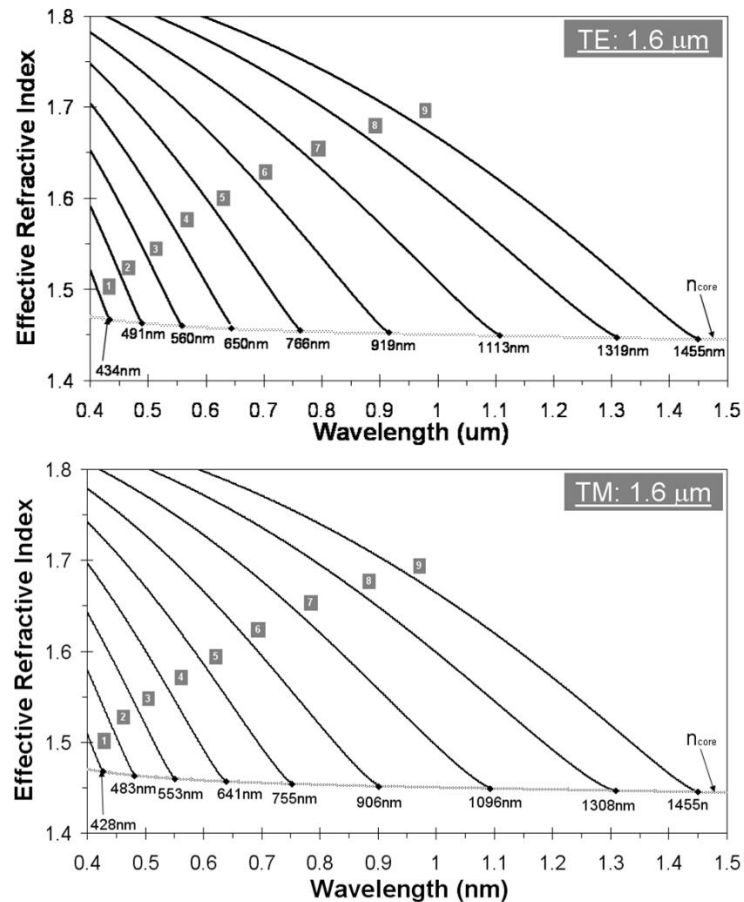


Fig. 2.3: Índices efectivos para el modo TE y TM de una película de ITO de 1600 nm de espesor. Reproducido de [21].

De igual manera se ha demostrado que el SRI es el más importante de estos tres parámetros. Este debe ser inferior y lo más próximo posible al índice de refracción del sustrato. En consecuencia, para optimizar la sensibilidad, la diferencia entre el índice de refracción del sustrato y el del medio externo (SRI) debe minimizarse mediante la elección del sustrato [17], el SRI [36], o ambos.

Múltiples han sido los enfoques adoptados para mejorar la sensibilidad de los LMRs. Se ha demostrado que el uso de guías de ondas con una geometría diferente que la de la fibra óptica multimodo convencional, por ejemplo, la fibra óptica en forma de D (D-shaped), puede mejorar en gran medida el full width at half maximum (FWHM) de las resonancias, lo que permite monitorizar el primer LMR en la región infrarroja, donde se alcanza la mayor sensibilidad [24]. En este sentido, la fibra D-shaped permite alcanzar altas sensibilidades tanto para los índices de refracción que se acercan al índice de refracción de la sílice fundida como para la región del índice de refracción del agua [36]. En este caso, se han obtenido sensibilidades de 304.360 nm por unidad de índice de refracción (nm/RIU) en un medio circundante con un índice de refracción de alrededor de 1,45 mientras que la sensibilidad obtenida para la región del agua es de 5.855

nm/RIU con una película delgada de óxido de indio y estaño (ITO) y de 14.510 nm/RIU con un revestimiento de SnO₂ [24]. Esto es posible porque la geometría de la fibra D-shaped permite el acoplamiento de la luz de un solo modo guiado en el núcleo de la fibra a la película delgada depositada, además de que entre la luz guiada por el núcleo y la película delgada se sitúa un cladding que tiene índice más bajo que ambos medios, lo que también mejora el acoplo de la luz del núcleo a la película delgada. Además, la geometría no cilíndrica de la estructura permite generar por separado las polarizaciones transversales eléctrica (TE) y transversal magnética (TM), lo que evita la superposición de las resonancias [36].

Hay algunos estudios numéricos sobre cómo mejorar la sensibilidad de los LMR generados con estructuras de fibra óptica con resultados interesantes. En fibra estrechada (tapered) con núcleo depositado uniformemente con ITO se alcanzó una sensibilidad máxima de 18.425 nm/RIU [37]. Otro modelo teórico propone como estructura una fibra de cristal fotónico con núcleo expuesto, sobre el cual se coloca una capa triple de polímero de caucho/TiO₂/HfO₂ y se obtiene una sensibilidad muy alta al índice de refracción de 67.000 nm/RIU en el rango de detección de 1,33 a 1,39 [38]. Más recientemente, se han obtenido ecuaciones analíticas, en consistencia con trabajos numéricos y experimentales previos, que respaldan la idea de que una alta sensibilidad puede lograrse modificando el índice de refracción del sustrato para que coincida con el índice de refracción del medio circundante [39]. Sin embargo, todos estos estudios teóricos deben ser implementados experimentalmente con el fin de confirmar el potencial de las estructuras que proponen.

2.4 Múltiples resonancias basadas en LMRs

Una propiedad interesante de los sensores basados en LMR, es su capacidad de generar múltiples resonancias en el espectro óptico [21] que podrían ser utilizadas para monitorizar diferentes parámetros, aunque para lograr esto es necesario depositar grosores cada vez mayores. Por otro lado, en función del aumento del grosor de la película delgada se generan LMRs de orden superior lo que produce que la sensibilidad de las resonancias disminuya drásticamente. Adicionalmente, la separación entre los LMR es difícil de controlar porque las longitudes de onda de los LMR dependen principalmente de los tres parámetros que controlan la sensibilidad, comentados anteriormente, los cuales son fijos en cada aplicación donde se utiliza la estructura generadora de LMR.

Sin embargo, las limitaciones antes mencionadas se pueden resolver explotando dos propiedades más de las estructuras generadoras de LMR: la simplicidad de localizar la posición de la resonancia, simplemente controlando el espesor del revestimiento [17], y la capacidad de

obtener el LMR en un amplio espectro si el material utilizado cumple las condiciones para generar el LMR en ese rango de longitud de onda [40]. Utilizando las dos premisas anteriores ha sido posible generar dos refractómetros basados en LMRs en una estructura D-shaped con muy buenos resultados [41], demostrando así que sobre una misma estructura óptica es posible que dos LMR coexistan. Aun así, esta estructura es difícil de manejar y está limitada en cuanto a la cantidad de resonancias que se pueden generar y utilizar sin solaparse entre ellas. Es por ello que resulta interesante y necesario utilizar otras estructuras y métodos para generar múltiples resonancias.

2.5 Configuración óptica para generar los LMR: Guías planas

Como se dijo en el capítulo 1, los LMR se pueden generar en fibra óptica y, como alternativa, en la configuración de Kretschmann-Raether [19]. Sin embargo, más recientemente, se ha visto la ventaja de utilizar la configuración planar utilizando como guías de ondas los portaobjetos o los cubreobjetos de vidrio [42] como se observa en la Fig. 2.4.

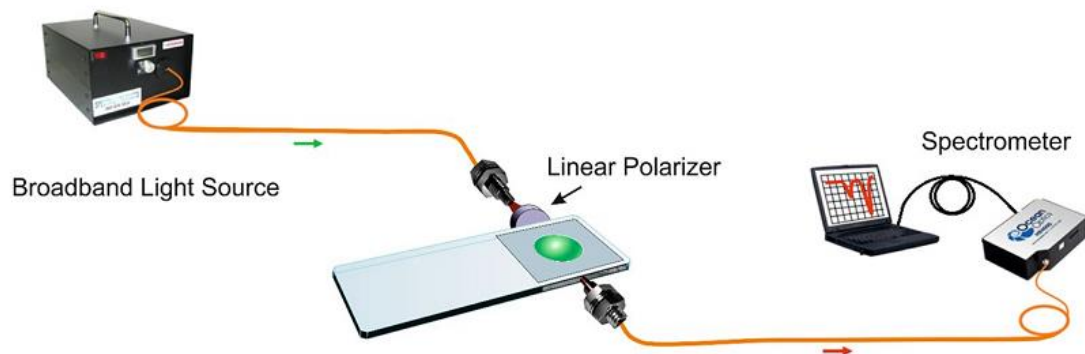


Fig. 2.4: Configuración utilizada para la deposición y caracterización de la utilización del sensor como refractómetro. Reproducido de [42].

Estas nuevas estructuras se han convertido en una alternativa a las fibras D-shaped debido a las ventajas que ofrece en cuanto a: la robustez (no requiere empalmes y es menos quebradizo que las fibras), la simplicidad (los LMRs TE y TM se generan mediante la rotación de 90° de un polarizador lineal), la reducción de costos (los cubreobjetos de vidrio y los portaobjetos son menos costosos que la fibra en forma de D) y la deposición de nanopatrones (más simple que en la superficie de una fibra óptica).

En este caso, a diferencia de las fibras ópticas, la sección de la guía de ondas es rectangular, pero el fenómeno se comporta de forma similar a lo que ocurre en una fibra multimodo. Uno de los modos guiados en el cubreobjetos es guiado hacia la película delgada y en consecuencia se genera una banda de absorción en el espectro de transmisión [20]. Además, al igual que para las fibras ópticas, el espectro de transmisión se genera dividiendo la señal actual con una señal de

referencia obtenida con un cubreobjetos sin película delgada en el mismo montaje experimental, que permite obtener una respuesta diferencial más fácil de monitorizar y analizar que cuando se toma sin referencia.

Adicionalmente, se ha demostrado que el cubreobjetos es una buena estructura en cuanto a precisión, debido a que la relación señal / ruido aumenta en comparación con un portaobjetos de microscopio, que es más grueso [43]. Este incremento se debe al hecho de que, en una guía de ondas más delgada, como el cubreobjetos, se obtiene un campo evanescente mayor. Esta idea es soportada por trabajos previos en fibra óptica donde el campo evanescente aumenta a medida que los diámetros de la fibra óptica se reducen, lo que conduce a un aumento en la profundidad del LMR [44], [45], aunque puede haber otros aspectos que influyen como el ancho del haz de luz que incide en la guía onda.

2.6 Aplicaciones de los LMRs en fibra óptica

El éxito de las estructuras basadas en LMR en el mundo de los sensores se debe en gran parte a su alta sensibilidad al índice de refracción [23], [35]. La estructura más estudiada son las fibras ópticas que ha permitido desarrollar una amplia gama de sensores y aplicaciones. Tal es el caso de los sensores para medir la temperatura [46], la humedad [47], la detección de gases inorgánicos como el ácido sulfhídrico [48] o el amoníaco [49], compuestos orgánicos volátiles (VOC) [50]–[52] o la respiración [53]. Adicionalmente ha sido posible monitorizar voltaje [54] o procesos electroquímicos inorgánicos u orgánicos [55]–[57].

Las resonancias LMR en fibra óptica también han sido utilizadas para el desarrollo de diferentes tipos de biosensores en un medio líquido [57]–[61]. La detección de dímero D en suero humano con un límite de detección de 100 ng/mL, valor este 5 veces por debajo del valor de corte clínico de enfermedad tromboembólica venosa [60], la detección de inmunoglobulina G en concentraciones del orden de 10^{-15} en suero humano [61] o la detección de la proteína Tau que es un biomarcador de la conocida enfermedad de Alzheimer [62] demuestra que las resonancias LMRs tienen un campo de aplicación potencial en el sector biomédico que aún no se explota, entre otras razones, porque su pariente cercano, el SPR, ya se ha aplicado anteriormente para algunos de estos fines. Sin embargo, para que el LMR sea competitivo frente al SPR en el campo del bioanálisis, es necesario ofrecer algunas ventajas [18], [63], entre las que se encuentran su alta sensibilidad comparativamente al SPR [48] y así poder posicionar al LMR en una posición ventajosa. Por todo lo expuesto, surge la necesidad de continuar mejorando las propiedades del LMR como sensor, a lo que la aplicación de guías de onda planas hace una importante contribución.

2.7 Aplicaciones de los LMRs en guía de onda plana

Aprovechando las ventajas que presenta el uso de guías de onda planas para generar LMRs y fabricar sensores, recientemente se han desarrollado algunas aplicaciones. Ha sido posible fabricar sensores para medir el índice de refracción y la temperatura [64], la humedad relativa [40], [43], la respiración [65] y VOCs [66]. El campo de los biosensores tampoco escapa al uso de esta estructura, especialmente por la facilidad de ser combinada con sistemas microfluídicos, posibilitando el desarrollo de un sensor para la detección de anti-inmunoglobulina G [67]. El desarrollo de esta tesis también ha contribuido con una serie de sensores y aplicaciones basados en guía de onda plana que serán detallados en los capítulos siguientes.

2.8 Conclusiones

En este capítulo se ha realizado un repaso breve de las propiedades de las películas delgadas y de cómo estas definen los diferentes tipos de resonancias electromagnéticas conocidas: LRSEPs, SPRs y LMRs. También se ha realizado una descripción de las propiedades de los LMRs y de cómo estas se pueden modificar para aumentar la sensibilidad de cara a poder competir con la tecnología actualmente más popular: los SPR.

En este sentido se han revisado las principales aplicaciones de los sensores LMR utilizando fibra óptica como soporte, indicando también desventajas que presenta dicha estructura y presentando trabajos donde se potencia la estructura de guía de ondas plana. También se ha comentado la posibilidad de desarrollar plataformas multiparamétricas, que será uno de los principales ejes del próximo capítulo.

2.9 Bibliografía

- [1] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, and G. M. Whitesides, "New approaches to nanofabrication: Molding, printing, and other techniques," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4. pp. 1171–1196, Apr. 2005. doi: 10.1021/cr030076o.
- [2] P. M. Martin, *Handbook of deposition Technologies for Films and Coatings*, Third edition. Elsevier, 2010.
- [3] P. Berini, "Long-range surface plasmon polaritons," *Adv Opt Photonics*, vol. 1, no. 3, p. 484, Nov. 2009, doi: 10.1364/aop.1.000484.
- [4] Homola J., *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, vol. 4. in Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, vol. 4. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. doi: 10.1007/b100321.

- [5] D. Razansky, P. D. Einziger, and D. R. Adam, "Broadband absorption spectroscopy via excitation of lossy resonance modes in thin films," *Phys Rev Lett*, vol. 95, no. 1, Jul. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.018101.
- [6] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 23, no. 12, pp. 2135–2136, 1968, doi: 10.1515/zna-1968-1247.
- [7] C. Nylander and T. Lind, "Gas detection by means of surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators*, vol. 3, pp. 79–88, 1982, doi: 10.1016/0250-6874(82)80008-5.
- [8] N. Luan, R. Wang, W. Lv, and J. Yao, "Surface plasmon resonance sensor based on D-shaped microstructured optical fiber with hollow core," *Opt Express*, vol. 23, no. 7, p. 8576, Apr. 2015, doi: 10.1364/oe.23.008576.
- [9] X. Chen, L. Xia, and C. Li, "Surface plasmon resonance sensor based on a novel D-shaped photonic crystal fiber for low refractive index detection," *IEEE Photonics J*, vol. 10, no. 1, Feb. 2018, doi: 10.1109/JPHOT.2018.2790424.
- [10] Z. Lin, S. Chen, and C. Lin, "Sensitivity improvement of a surface plasmon resonance sensor based on two-dimensional materials hybrid structure in visible region: A theoretical study," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 9, May 2020, doi: 10.3390/s20092445.
- [11] S. Singh, A. K. Sharma, P. Lohia, and D. K. Dwivedi, "Theoretical analysis of sensitivity enhancement of surface plasmon resonance biosensor with zinc oxide and blue phosphorus/MoS₂ heterostructure," *Optik (Stuttg)*, vol. 244, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2021.167618.
- [12] V. Yesudasu, H. S. Pradhan, and R. J. Pandya, "Recent progress in surface plasmon resonance based sensors: A comprehensive review," *Heliyon*, vol. 7, no. 3. Elsevier Ltd, Mar. 01, 2021. doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e06321.
- [13] J. Divya, S. Selvendran, A. S. Raja, and A. Sivasubramanian, "Surface plasmon based plasmonic sensors: A review on their past, present and future," *Biosensors and Bioelectronics: X*, vol. 11. Elsevier Ltd, Sep. 01, 2022. doi: 10.1016/j.biosx.2022.100175.
- [14] N. Gomez-Cardona, E. Reyes-Vera, and P. Torres, "High sensitivity refractive index sensor based on the excitation of long-range surface plasmon polaritons in H-shaped optical fiber," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 7, Apr. 2020, doi: 10.3390/s20072111.
- [15] R. Zakaria, N. A. a. M. Zainuddin, M. A. S. Ahmad Fahri, P. M. Thirunavakkarasu, S. K. Patel, and S. W. Harun, "High sensitivity refractive index sensor in long-range surface plasmon resonance based on side polished optical fiber," *Optical Fiber Technology*, vol. 61, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.yofte.2020.102449.
- [16] J. Y. Jing, Q. Wang, W. M. Zhao, and B. T. Wang, "Long-range surface plasmon resonance and its sensing applications: A review," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 112. Elsevier Ltd, pp. 103–118, Jan. 01, 2019. doi: 10.1016/j.optlaseng.2018.09.013.
- [17] I. Del Villar *et al.*, "Optical sensors based on lossy-mode resonances," *Sens Actuators B Chem*, vol. 240, pp. 174–185, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.126.

- [18] S. P. Usha, A. M. Shrivastav, and B. D. Gupta, "Semiconductor metal oxide/polymer based fiber optic lossy mode resonance sensors: A contemporary study," *Optical Fiber Technology*, vol. 45, pp. 146–166, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.yofte.2018.07.003.
- [19] I. Del Villar, V. Torres, and M. Beruete, "Experimental demonstration of lossy mode and surface plasmon resonance generation with Kretschmann configuration," *Opt Lett*, vol. 40, no. 20, p. 4739, Oct. 2015, doi: 10.1364/ol.40.004739.
- [20] M. Marciniak, J. Grzegorzewski, and M. Szustakowski, "Analysis of lossy mode cut-off conditions in planar waveguides with semiconductor guiding layer," *IEE proceedings. Part J, Optoelectronics*, vol. 140, no. 4, pp. 247–252, 1993, doi: 10.1049/ip-j.1993.0040.
- [21] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, F. J. Arregui, and I. R. Matias, "Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 28, no. 1, pp. 111–117, 2010, doi: 10.1109/JLT.2009.2036580.
- [22] F. Yang and J. R. Sambles, "Determination of the optical permittivity and thickness of absorbing films using long range modes," *J Mod Opt*, vol. 44, no. 6, pp. 1155–1163, 1997, doi: 10.1080/09500349708230726.
- [23] A. Andreev *et al.*, "A refractometric sensor using index-sensitive mode resonance between single-mode fiber and thin film amorphous silicon waveguide," in *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Elsevier, Apr. 2005, pp. 484–488. doi: 10.1016/j.snb.2004.09.002.
- [24] F. J. Arregui, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Zubiarte, and I. R. Matias, "Giant sensitivity of optical fiber sensors by means of lossy mode resonance," *Sens Actuators B Chem*, vol. 232, pp. 660–665, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.04.015.
- [25] G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites," *Science (1979)*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, Aug. 1997, doi: 10.1126/science.277.5330.1232.
- [26] R. M. Iost and F. N. Crespilho, "Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: Applications in biosensing and bioelectronics," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 31, no. 1, pp. 1–10, Jan. 15, 2012. doi: 10.1016/j.bios.2011.10.040.
- [27] R. Behrisch and W. Eckstein, *Sputtering by particle bombardment. Topics in applied Physics 110*. 2006.
- [28] C. J. Brinker, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation," *J Non Cryst Solids*, vol. 147–148, pp. 424–436, 1992, doi: 10.1016/S0022-3093(05)80653-2.
- [29] J. Faist, F. Capasso, and D. Sivco, "Quantum cascade laser," *Science (1979)*, vol. 264, no. 5158, pp. 553–556, 1994, doi: 10.1126/science.264.5158.553.
- [30] S. Acharya, J. P. Hill, and K. Ariga, "Soft langmuir-blodgett technique for hard nanomaterials," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 29, pp. 2959–2981, Aug. 07, 2009. doi: 10.1002/adma.200802648.
- [31] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films," *Polym Eng Sci*, vol. 38, no. 12, 1998, doi: 10.1002/PEN.10373.

- [32] A. Asatekin *et al.*, “Designing polymer surfaces via vapor deposition,” *Materials Today*, vol. 13, no. 5. pp. 26–33, May 2010. doi: 10.1016/S1369-7021(10)70081-X.
- [33] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, “A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications,” *Materials Today*, vol. 17, no. 5. Elsevier B.V., pp. 236–246, 2014. doi: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [34] J. Homola and M. Piliarik, “Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors,” in *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, 2006, pp. 45–67. doi: 10.1007/5346_014.
- [35] I. Del Villar *et al.*, “Design rules for lossy mode resonance based sensors,” *Appl Opt*, vol. 51, no. 19, pp. 4298–4307, 2012, doi: 10.1364/AO.51.004298.
- [36] A. Ozcariz, C. R. Zamarreño, P. Zubiate, and F. J. Arregui, “Is there a frontier in sensitivity with Lossy mode resonance (LMR) based refractometers?,” *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11145-9.
- [37] K. Walia and R. K. Verma, “Lossy mode resonance-based uniform core tapered fiber optic sensor for sensitivity enhancement,” *Commun Theor Phys*, vol. 72, no. 9, p. 95502, Aug. 2020, doi: 10.1088/1572-9494/aba240.
- [38] X. Wang, Q. Wang, Z. Song, and K. Qi, “Simulation of a microstructure fiber pressure sensor based on lossy mode resonance,” *AIP Adv*, vol. 9, no. 9, Sep. 2019, doi: 10.1063/1.5112090.
- [39] W.-M. Zhao and Q. Wang, “Analytical Solutions to Fundamental Questions for Lossy Mode Resonance,” *Laser Photon Rev*, vol. 17, no. 1, p. 2200554, 2023, doi: <https://doi.org/10.1002/lpor.202200554>.
- [40] D. L. Bohorquez, I. Del Villar, J. M. Corres, and I. R. Matias, “Generation of lossy mode resonances in a broadband range with multilayer coated coverslips optimized for humidity sensing,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 325, no. 128795, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128795.
- [41] J. J. Imas, C. R. Zamarreño, P. Zubiate, I. Del Villar, J. M. Pérez-Escudero, and I. R. Matías, “Twin Lossy Mode Resonance (LMR) on a single D-shaped optical fiber,” *Opt Lett*, vol. 46, no. 13, 2021, doi: 10.1364/OL.425928.
- [42] O. Fuentes, I. Del Villar, J. M. Corres, and I. R. Matias, “Lossy mode resonance sensors based on lateral light incidence in nanocoated planar waveguides,” *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-45285-x.
- [43] O. Fuentes, J. M. Corres, I. R. Matias, and I. Del Villar, “Generation of Lossy Mode Resonances in Planar Waveguides Toward Development of Humidity Sensors,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 37, no. 10, pp. 2300–2306, 2019, doi: 10.1109/JLT.2019.2902045.
- [44] A. B. Socorro, I. Del Villar, J. M. Corres, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “Lossy mode resonances dependence on the geometry of a tapered monomode optical fiber,” *Sens Actuators A Phys*, vol. 180, pp. 25–31, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.sna.2012.04.034.
- [45] P. Wang, G. Brambilla, and Y. Semenova, “High-sensitivity, evanescent field refractometric sensor based on a tapered, multimode fiber interference,” *Optics Letters*, vol. 36, no. 12, pp. 2233–2235, 2011, doi: 10.1364/OL.36.002233.

- [46] P. Sanchez, D. Mendizabal, C. R. Zamarreño, F. J. Arregui, and I. R. Matias, "Indium-Tin-Oxide coated optical fibers for temperature-viscosity sensing applications in synthetic lubricant oils," in *24th International Conference on Optical Fibre Sensors*, SPIE, Sep. 2015, p. 96347M. doi: 10.1117/12.2195177.
- [47] C. R. Zamarreño, M. Hernaez, P. Sanchez, I. Del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "Optical fiber humidity sensor based on lossy mode resonances supported by TiO₂/PSS coatings," in *Procedia Engineering*, 2011, pp. 1385–1388. doi: 10.1016/j.proeng.2011.12.342.
- [48] S. P. Usha, S. K. Mishra, and B. D. Gupta, "Fiber optic hydrogen sulfide gas sensors utilizing ZnO thin film/ZnO nanoparticles: A comparison of surface plasmon resonance and lossy mode resonance," *Sens Actuators B Chem*, vol. 218, pp. 196–204, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.04.108.
- [49] D. Tiwari, K. Mullaney, S. Korposh, S. W. James, S. W. Lee, and R. P. Tatam, "An ammonia sensor based on Lossy Mode Resonances on a tapered optical fibre coated with porphyrin-incorporated titanium dioxide," *Sens Actuators B Chem*, vol. 242, pp. 645–652, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.11.092.
- [50] C. Elosúa *et al.*, "Lossy mode resonance optical fiber sensor to detect organic vapors," *Sens Actuators B Chem*, vol. 187, pp. 65–71, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.09.046.
- [51] M. Hernaez, A. G. Mayes, and S. Melendi-Espina, "Graphene oxide in lossy mode resonance-based optical fiber sensors for ethanol detection," *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, no. 1, Jan. 2018, doi: 10.3390/s18010058.
- [52] Kavita, Jyoti, S. K. Mishra, A. K. Mishra, K. P. Misra, and R. K. Verma, "Detection of Alcohol Content in Food Products by Lossy Mode Resonance Technique," *J Electrochem Soc*, vol. 169, no. 7, p. 077504, Jul. 2022, doi: 10.1149/1945-7111/ac7d10.
- [53] P. Sanchez, M. Hernaez, C. R. Zamarreño, F. J. Arregui, A. G. Mayes, and S. Melendi-Espina, "Optical Fiber Exhaled Breath Sensor Based on Lossy Mode Resonance Using a Graphene Oxide Sensitive Coating," MDPI AG, Dec. 2017, p. 713. doi: 10.3390/proceedings1080713.
- [54] J. M. Corres, J. Ascorbe, F. J. Arregui, and I. R. Matias, "Tunable electro-optic wavelength filter based on lossy-guided mode resonances," *Opt Express*, vol. 21, no. 25, p. 31668, Dec. 2013, doi: 10.1364/oe.21.031668.
- [55] M. Smietana *et al.*, "Electro-optically modulated lossy-mode resonance," *Nanophotonics*, vol. 11, no. 3, pp. 593–602, Jan. 2022, doi: 10.1515/nanoph-2021-0687.
- [56] M. Śmietana *et al.*, "Optical Monitoring of Electrochemical Processes with ITO-Based Lossy-Mode Resonance Optical Fiber Sensor Applied as an Electrode," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 36, no. 4, pp. 954–960, 2018, doi: 10.1109/JLT.2018.2797083.
- [57] M. Janik *et al.*, "Electrochemically Directed Biofunctionalization of Lossy Mode Resonance Optical Fiber Sensor," *Opt Express*, vol. 28, Mar. 2020, doi: 10.1364/OE.390780.

- [58] S. P. Usha, A. M. Shrivastav, and B. D. Gupta, "A contemporary approach for design and characterization of fiber-optic-cortisol sensor tailoring LMR and ZnO/PPY molecularly imprinted film," *Biosens Bioelectron*, vol. 87, pp. 178–186, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.08.040.
- [59] P. Zubiate, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "High sensitive and selective C-reactive protein detection by means of lossy mode resonance based optical fiber devices," *Biosens Bioelectron*, vol. 93, pp. 176–181, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.09.020.
- [60] P. Zubiate *et al.*, "Fiber-based early diagnosis of venous thromboembolic disease by label-free D-dimer detection," *Biosens Bioelectron X*, vol. 2, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.biosx.2019.100026.
- [61] F. Chiavaioli *et al.*, "Femtomolar Detection by Nanocoated Fiber Label-Free Biosensors," *ACS Sens*, vol. 3, no. 5, pp. 936–943, May 2018, doi: 10.1021/acssensors.7b00918.
- [62] F. Chiavaioli *et al.*, "Ultrahigh Sensitive Detection of Tau Protein as Alzheimer's Biomarker via Microfluidics and Nanofunctionalized Optical Fiber Sensors," *Adv Photonics Res*, vol. 3, no. 11, p. 2200044, Nov. 2022, doi: 10.1002/adpr.202200044.
- [63] F. Chiavaioli and D. Janner, "Fiber Optic Sensing With Lossy Mode Resonances: Applications and Perspectives," *J. Lightwave Technol.*, vol. 39, no. 12, pp. 3855–3870, Jun. 2021, doi: 10.1364/JLT.39.003855.
- [64] O. Fuentes, J. M. Corres, I. Dominguez, I. Del Villar, and I. R. Matias, "Simultaneous Measurement of Refractive Index and Temperature using LMR on planar waveguide," in *Proceedings of IEEE Sensors*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Oct. 2020. doi: 10.1109/SENSOR47125.2020.9278727.
- [65] D. Bohorquez, I. Del Villar, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Wavelength and intensity based lossy mode resonance breathing sensor," *Opt Laser Technol*, vol. 140, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2021.107063.
- [66] I. Vitoria, E. E. Gallego, S. Melendi-Espina, M. Hernaez, C. Ruiz Zamarreño, and I. R. Matías, "Gas Sensor Based on Lossy Mode Resonances by Means of Thin Graphene Oxide Films Fabricated onto Planar Coverslips," *Sensors*, vol. 23, no. 3, Feb. 2023, doi: 10.3390/s23031459.
- [67] M. Benítez, P. Zubiate, I. Del Villar, A. B. Socorro-Ieránoz, and I. R. Matías, "Lossy Mode Resonance Based Microfluidic Platform Developed on Planar Waveguide for Biosensing Applications," *Biosensors (Basel)*, vol. 12, no. 6, Jun. 2022, doi: 10.3390/bios12060403.

Capítulo 3. Sensores LMR multiparamétricos

En este capítulo se van a representar una serie de aportes de cara a mejorar el potencial de los sensores basados en resonancias por modos con pérdidas (LMR). Estos van a ser tres: el concepto de sensor fotónico interdigitado como plataforma multiparamétrica y su aplicación, el desarrollo de sensores duales y también la utilización de sustratos de índice similar al del medio externo como tecnología que permite aumentar la sensibilidad de estos dispositivos. A continuación, se explicará cada uno de estos conceptos con sus aplicaciones.

3.1 Introducción

El desarrollo alcanzado en el desarrollo de sensores ópticos basados en películas delgadas (thin films), comentado en el capítulo anterior, ha sido la referencia a seguir en el desarrollo de este capítulo especialmente enfocado a posicionar los sensores LMR a un nivel comparable a los SPR, todo ello con el apoyo del desarrollo de sistemas multiparámetro y con sensibilidad alta gracias al empleo de sustratos especiales.

Los sistemas multiparamétricos basados en resonancias de plasmones de superficie han encontrado aplicación en los campos de las ciencias de la vida, las ciencias de los materiales y la biodetección, entre otras razones, porque estos sistemas son capaces de detectar en tiempo real múltiples parámetros en el mismo sustrato [1]–[4]. Poder contar con sistemas que permiten procesar numerosas muestras, de forma precisa y rápida, es un plus de importante valor. Es por ello que surge la necesidad de implementar este concepto con los LMRs y agregar una funcionalidad más. Gracias a todos los trabajos realizados sobre sustrato plano, anteriores a esta tesis, esta tarea se hace más fácil.

Aun así, ha sido necesario diseñar y comprobar algunas técnicas para generar múltiples resonancias simultáneamente sobre un mismo sustrato, así como demostrar que estos sensores son capaces de funcionar de manera independiente en la medición de los parámetros.

Luego de demostrar la autonomía de las resonancias lo siguiente ha sido intentar aplicar las propiedades de los LMRs para monitorizar variables físicas como el índice de refracción, la temperatura y la humedad, dado que se consideran parámetros básicos y no tan complejos de monitorizar.

No menos importante que la monitorización multiparamétrica, la sensibilidad de los SPR es también un aspecto muy competitivo a superar para colocar a los LMRs en un lugar ventajoso. Es por ello que otra línea que se plantea en este trabajo es conseguir sensibilidades competitivas, en especial para aplicaciones donde se monitorizan soluciones acuosas como es el caso de las aplicaciones biológicas. Una vez más aprovechando las ventajas de los sustratos planos y la gran diversidad de fabricantes de polímeros que existen, se demostró que el uso de un sustrato de polímero transparente y de bajo índice de refracción como guía de onda mejora con creces la sensibilidad de los LMRs.

3.2 Sensores fotónicos interdigitados basados en resonancias por modos con pérdidas

3.2.1 Concepto y diseño de los sensores fotónicos interdigitados basados en LMR

Los electrodos interdigitados son un tipo de estructura de electrodo periódico ampliamente utilizado en aplicaciones que incluyen las telecomunicaciones [5], [6], fotodetectores ópticos y sensores biomédicos, ambientales e industriales [7]–[9]. Los electrodos interdigitados son principalmente utilizados como sensores capacitivos [10], [11], aunque también se pueden usar como sensores inductivos, dieléctricos, piezoacústicos, químicos, así como transductores interdigitados microelectromecánicos (MEMS) [5], [6].

Los sensores interdigitados comunes se basan en la medición de la resistencia eléctrica entre los electrodos. Se utilizan para medir propiedades eléctricas como la conductividad, la capacitancia y la impedancia. Sin embargo, la medición de la resistencia eléctrica puede verse afectada por factores como la temperatura y la humedad, lo que puede limitar su precisión en algunas aplicaciones. Algunas variantes de las estructuras interdigitales más comunes se pueden apreciar en la Fig. 3.1.

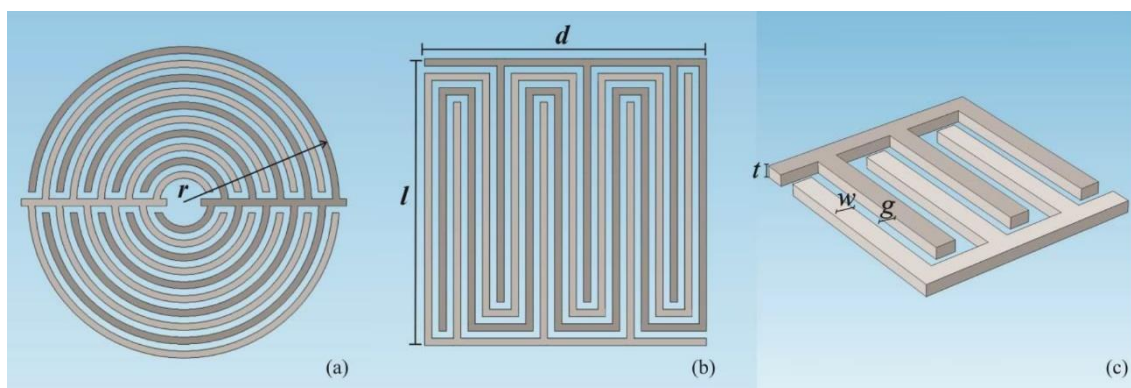


Fig. 3.1: Estructuras más comunes en los electrodos interdigitados: a) electrodos con forma de anillo; b) Electrodo con forma de serpiente; c) Electrodo interdigitado. Reproducido de [12].

Son conocidas las múltiples ventajas que aportan los sensores basados en LMRs y es por ello que se hace necesario introducir el concepto de sensores fotónicos interdigitados utilizando una nueva técnica: la generación de LMRs por deposición de películas delgadas con gradiente en el espesor sobre guías de ondas planas. Una ventaja que ofrece este método es que se obtienen múltiples resonancias en una única deposición, lo que trae consigo el ahorro de tiempo y recursos. Adicionalmente se ha demostrado la generación de una matriz de LMRs a diferentes longitudes de onda en el espectro óptico mediante electrodos de espesor diferencial y se ha

comprobado el funcionamiento independiente de las resonancias modificando el índice de refracción del medio circundante (SRI) de los sensores.

Se puede anticipar que este concepto podría ampliarse a la aplicación de voltaje a estos electrodos generadores de resonancia, ya sea en una configuración en paralelo o en serie, e interrogar a las unidades de sensores juntos o de forma independiente, aplicando por ejemplo técnicas electroquímicas con alta escala de integración [13].

3.2.2 Proceso de fabricación

Para generar las películas delgadas con gradiente en el espesor se utilizó una máquina de pulverización catódica de corriente continua, en inglés DC sputtering, modelo K675XD de la compañía Quorum Technologies, la misma que ha sido utilizada para el resto de deposiciones y experimentos del capítulo, salvo en el capítulo 5, donde se utilizó otra máquina y parámetros. El target utilizado para el proceso de deposición estaba compuesto por óxido de indio y estaño (ITO) de dimensiones 57 mm de diámetro, 3 mm de espesor y 99,99% de pureza. La deposición fue realizada bajo una presión parcial de argón de 8×10^{-2} mbar y una intensidad de corriente de 150 mA. Como sustrato plano para la deposición se utilizaron cubreobjetos de vidrio sodocálcico (soda lime glass), con dimensiones de $18 \times 18 \times 0,15$ mm y un índice de refracción de 1,53 en $\lambda=438$ nm, empleados en casi todos los experimentos de la tesis salvo excepción que se detalle. El diagrama de la configuración utilizada para las deposiciones se muestra en la Fig. 3.2. Diferente al procedimiento estándar, el sustrato se coloca con un ángulo en relación al plano de la superficie del target, lo que permite la deposición con un gradiente de espesor a lo largo de uno de los ejes del cubreobjetos. La máscara fue fabricada a partir de una lámina de cobre de 200 μm de espesor.

Para monitorizar el espectro óptico se utilizó un esquema similar al de la Fig. 3.2, con una fuente de banda ancha ASBN-W de luz halógena de la compañía Spectral Products, que se conectó a un extremo de una fibra óptica multimodo de la compañía Ocean Optics de relación de núcleo/revestimiento de 200/225 μm . El otro extremo se coloca frente a uno de los bordes del cubreobjetos que actúa como una guía de ondas plana. La luz de salida del cubreobjetos es recibida por otra fibra multimodo que está conectada a un espectrómetro USB2000 de Ocean Optics. Este montaje experimental permite monitorizar longitudes de onda en el rango de 400 a 1000 nm y ha sido utilizado en todos los experimentos de la tesis salvo que se haga mención de un montaje diferente.

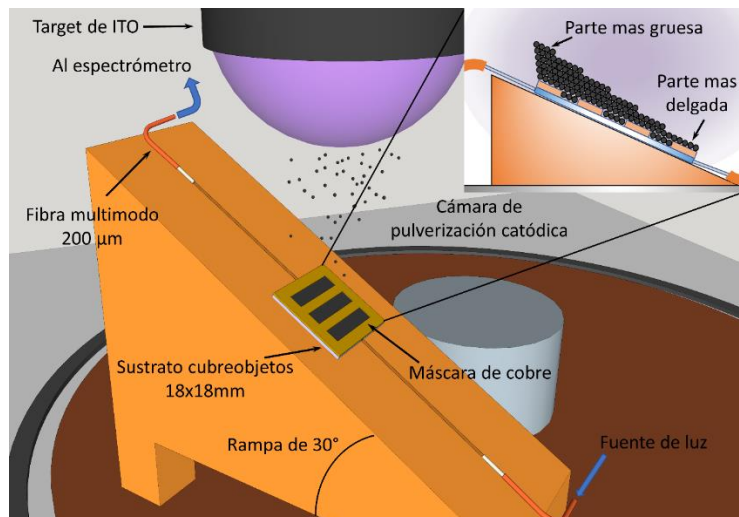


Fig. 3.2: Deposición de una película delgada con gradiente de espesor. La guía de ondas, un cubreobjetos de microscopio, se colocó en una plataforma con una pendiente, lo que permitió la creación de un patrón no uniforme en la superficie del cubreobjetos. Reproducido de [14].

3.2.3 Aplicación de ataque químico en la reducción de LMRs en gradiente

Primeramente, se va a demostrar que la película delgada depositada en gradiente es la contribución de muchos modos guiados LMR y que es posible retirarlos escalonadamente mediante el estrechamiento progresivo por ataque químico (etching). El espesor de la película delgada se caracterizó con un perfilómetro modelo DektakXT de Bruker en diferentes puntos del eje donde hay gradiente de espesor. Los resultados se muestran en la Fig. 3.3, donde se observa que la película delgada tiene un espesor variable en el rango de 288 y 378 nm.

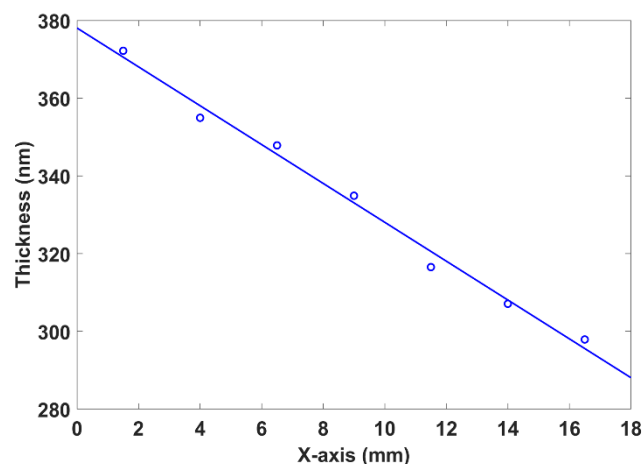


Fig. 3.3: Mediciones basadas en perfilómetro del espesor de la película delgada en diferentes puntos en el eje donde hay gradiente de espesor. Reproducido de [15].

Al depositar una película delgada con gradiente en el espesor que genera LMR, se obtiene la superposición sumada de múltiples resonancias. Esto produce una respuesta espectral como se muestra en la Fig. 3.4a (línea verde inicial del gráfico). En dicha figura se muestra el proceso de

etching con el que se elimina progresivamente la película delgada, en tramos de aproximadamente 2 mm en el sentido del eje del gradiente depositado. En la Fig. 3.4b se puede observar más detenidamente la evolución del etching número 5 en 5 pasos consecutivos.

El proceso constó de 10 pasos (etching 1, etching 2 hasta etching 10). En cada proceso fue retirada la décima parte de la superficie de la película delgada. Los resultados muestran que hay una reducción progresiva del ancho del LMR, porque cada vez que se eliminó una sección de la película delgada de espesor variable la resonancia se estrechó. En otras palabras, el LMR puede ser considerado la suma de todas las secciones eliminadas durante el proceso de etching.

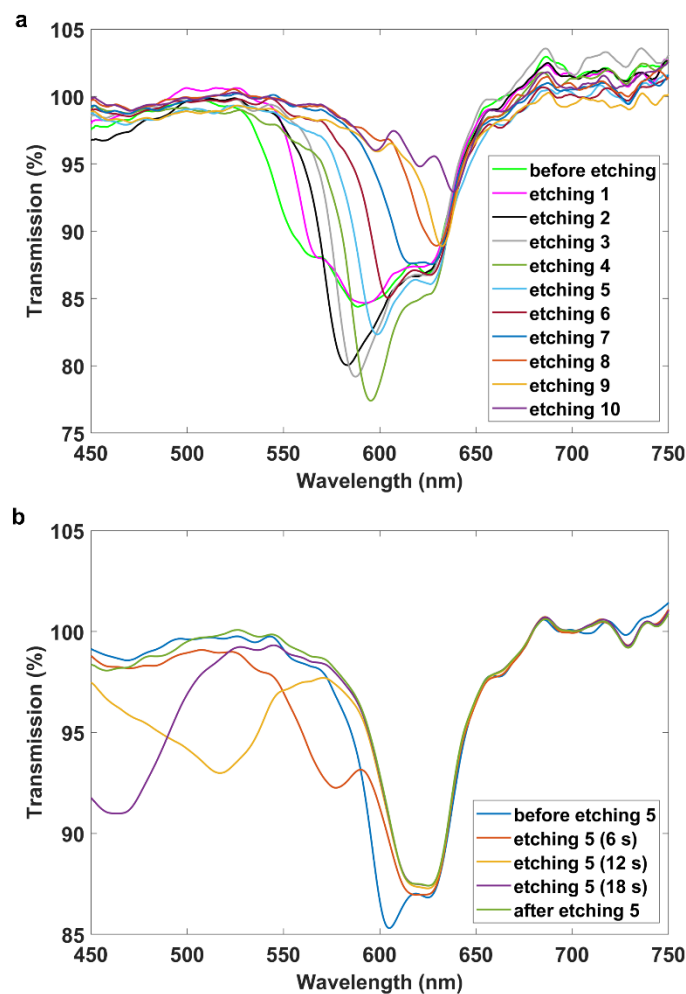


Fig. 3.4: (a) Espectros de transmisión después de cada paso de etching: se reduce la longitud del dispositivo en pasos de 1,8 mm desde 18 hasta 1,8 mm. (b) Registro de los espectros durante el paso del etching número 5 (el espectro fue monitoreado antes del etching, durante el etching 6, 12 y 18 segundos después de verter HCl) y después del etching. Reproducido de [15].

El proceso de etching en función del tiempo se puede observar en la Fig. 3.5a. El desplazamiento y la reducción progresiva del LMR ancho indica que cada una de estas resonancias contribuyen a la sumatoria inicial. El etching fue monitorizado con el mismo montaje experimental antes mencionado utilizando una micropipeta y HCl (ver Fig. 3.5b).

3.2.4 Métodos de generación de los sensores fotónicos interdigitados

Luego de demostrar que es posible tratar la película delgada con gradiente como la sumatoria de varios LMRs se procede a demostrar de forma práctica que es posible aislar las resonancias por separado.

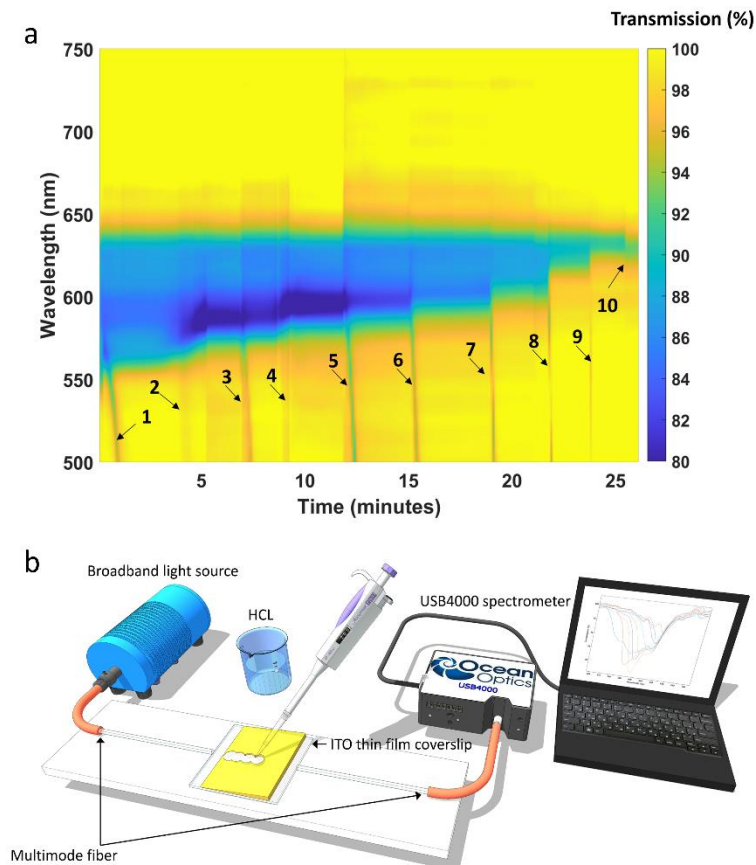


Fig. 3.5: (a) Evolución espectral del LMR en función del tiempo. Las regiones azules representan una menor transmisión de potencia debido al efecto LMR. Después de cada paso de etching (1 a 10), una parte del LMR se desplaza hacia el azul y desaparece al mismo tiempo que se reduce el ancho del LMR principal. (b) Configuración experimental para eliminar progresivamente la película delgada. Reproducido de [15].

Se emplearán dos métodos. En el primero, denominado dispositivo 1, la película delgada se deposita directamente sobre el cubreobjetos y se forman los patrones posteriormente haciendo etching a la película delgada usando una máscara y vertiendo gotas de ácido clorhídrico (HCl) en las zonas agujereadas de la máscara. Este método permite el aislamiento de diferentes secciones a lo largo de uno de los ejes del cubreobjetos para así generar múltiples LMRs en el espectro óptico. La Fig. 3.6a muestra el cubreobjetos recubierto con ITO, donde se aprecian tres regiones circulares a las que se ha realizado etching con HCl con la ayuda de la máscara cuyo diseño se muestra en la Fig. 3.6b. De modo que hay cuatro regiones depositadas con diferentes espesores que pueden ser apreciados por los diferentes colores de la película delgada a lo largo del eje horizontal en la Fig. 3.6a. Cada una de estas cuatro regiones induce un LMR diferente en el

espectro de transmisión que se desplazará si se coloca una gota de agua encima de cada región, cambiando el índice de refracción del medio circundante (SRI). Este método de comprobación se muestra en la Fig. 3.6c.

En el segundo método, nombrado dispositivo 2 y mostrado también en la Fig. 3.6, las regiones se generan directamente durante el proceso de deposición usando una máscara diferente que permite obtener las películas delgadas de LMR de forma independiente y así poder caracterizarlos mejor. Para este último proceso se utilizaron tres ángulos diferentes, 30°, 45° y 60°, explorados con el fin de verificar la influencia de este parámetro en la generación de los LMR. La Fig. 3.6d muestra el patrón creado con los tres ángulos diferentes, que nuevamente muestran los colores de interferencia en el eje horizontal, indicando el gradiente de espesor de la película delgada de ITO. En la Fig. 3.6e se puede observar el experimento que demuestra el cambio de longitud de onda de los LMR inducidos colocando gotas de agua encima de cada tira o electrodo (análogo a un sensor interdigital). Finalmente, las dimensiones de la máscara utilizada para la creación del patrón se muestran en la Fig. 3.6f.

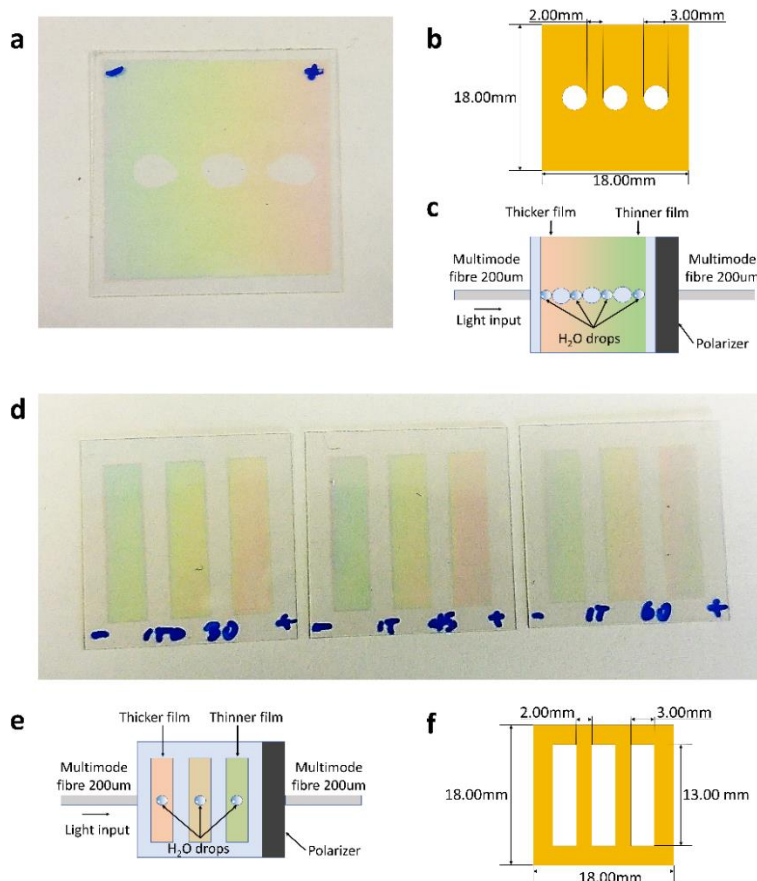


Fig. 3.6: Muestras depositadas con y sin mascara: (a) Dispositivo 1: muestra experimental depositada con un gradiente de espesor y segmentada en diferentes regiones con etching por HCl. (b) Esquema del experimento en el dispositivo 1: se colocaron gotas de agua encima de cada región depositada con diferente espesor. (c) Detalles y dimensiones de la máscara utilizada en el método descrito para el

dispositivo 1. (d) Dispositivos tipo 2: muestra experimental depositada con máscara con plataforma de pendiente 30°, 45° y 60°, respectivamente. (e) Esquema del experimento con gotas de agua colocadas encima de las tiras o electrodos en el dispositivo 2. (f) Dimensiones de la máscara utilizada para generar las tiras o electrodos en el dispositivo 2. Reproducido de [14].

3.2.5 Caracterización del dispositivo 1

En Fig. 3.7a se observa el espectro polarizado transversal eléctrico después de la deposición de la película delgada con un gradiente de espesor que se aprecia en la Fig. 3.6a cuando está rodeado de aire. Para el estudio se seleccionó el LMR de segundo orden porque es menos sensible que el LMR de primer orden. El LMR de primer orden tiene una sensibilidad de alrededor de 1000 nm/RIU [16], mientras que el LMR de segundo orden muestra una sensibilidad cinco veces menor de unos 200 nm/RIU, de acuerdo con lo que se ha visto también en otros sensores similares [17]. Esta menor sensibilidad permite un seguimiento más fácil de las diferentes resonancias generadas en el espectro óptico después del proceso de etching con ácido clorhídrico [18].

Por otro lado, para discriminar los diferentes LMRs la nomenclatura que se seguirá será $LMR_{2,x}$, que indica que se trata del segundo LMR correspondiente a la región X de la plataforma de detección. En la Fig. 3.7b se observan las cuatro resonancias en contacto con el aire quedando claramente definidos cuatro LMRs de segundo orden. Para comprobar que los LMRs son independientes entre sí se procede a colocar una gota de agua encima de una de las cuatro regiones de la película delgada (la región respectiva al $LMR_{2,2}$), lo que genera un desplazamiento a longitudes de onda más largas que lo hace coincidir con la posición del $LMR_{2,3}$ siendo este último solapado por el $LMR_{2,2}$. En la posición que antes ocupaba $LMR_{2,3}$ ahora hay una sumatoria de ambos modos, $LMR_{2,2}$ y $LMR_{2,3}$, lo que se evidencia en una profundización de la posición. Este proceso se muestra en la Fig. 3.7c.

3.2.6 Caracterización del dispositivo 2

La Fig. 3.8 muestra los tres LMRs generados en las tres regiones depositadas en el cubreobjetos utilizando una máscara para la separación de las regiones durante la deposición, mostrada anteriormente en la Fig. 3.6d. Se observa claramente que el ángulo de inclinación utilizado durante la deposición juega un papel en la separación de los LMRs. Un ángulo mayor conduce a un aumento en la separación de los LMR porque el gradiente de espesor es mayor. Este mayor gradiente de espesor implica que, si se comparan las tres regiones depositadas, existe un mayor contraste en el valor medio del espesor en cada región, y es bien sabido que la posición del LMR en el espectro óptico está relacionada con el espesor de la película delgada [18]. La

Tabla 2.1 muestra las longitudes de onda de los diferentes LMRs. El LMR_{2,1} y el LMR_{2,3}, LMRs posicionados a los extremos, están separados 93,2, 137,9 y 178,8 nm, respectivamente, para ángulos de 30°, 45° y 60°, lo que demuestra que la separación se puede aumentar en un factor de 2 duplicando el ángulo de deposición.

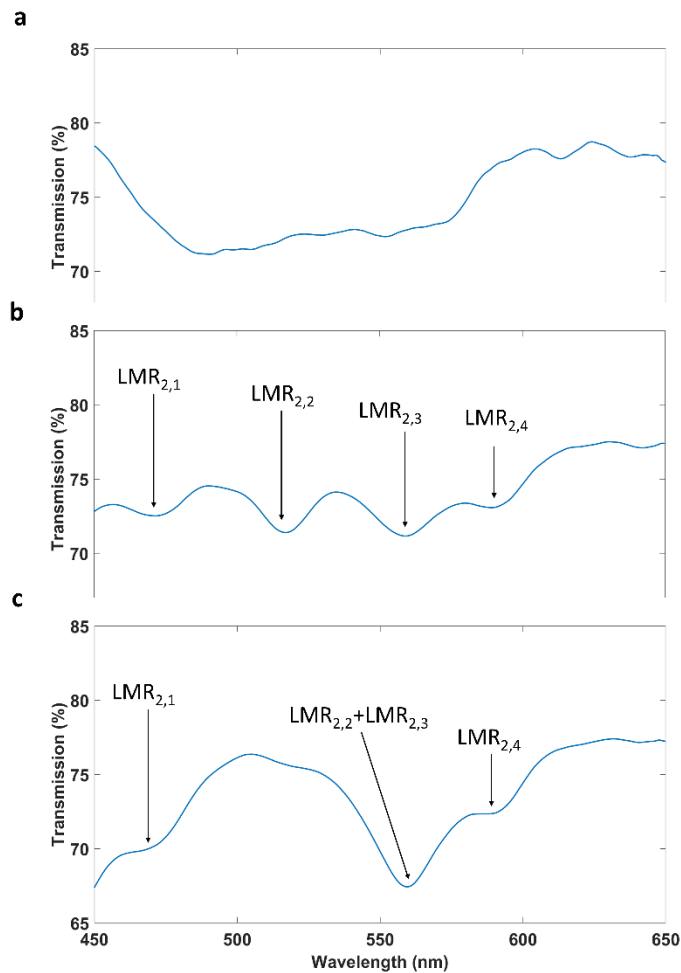


Fig. 3.7: LMR generados con el dispositivo 1. Para separar las cuatro regiones diferentes de la película delgada se utilizó HCl en un proceso de etching con máscara: (a) Espectro del LMR cuando no se ha realizado el proceso de etching y está rodeado de aire (SRI = 1). (b) Espectro de los LMRs cuando se ha realizado el proceso de etching. (c) Espectro de los LMRs cuando todas las regiones están rodeadas de aire excepto la región 2, que está rodeada de agua. Reproducido de [14].

Sin embargo, cuando el ángulo es mayor, los LMR son más anchos y es más difícil extraer la longitud de onda central. Por ejemplo, para el LMR_{2,3}, obtenido para el ángulo 60°, el pico muestra una oscilación, un efecto que también se debe a que este LMR, ubicado a una mayor longitud de onda, se genera con una película delgada más gruesa depositada en la región del sustrato más cercana al target. En los procesos de deposición por sputtering, cuando el target está más cerca del sustrato, la deposición es menos uniforme, y el efecto se ve exacerbado por el ángulo más alto utilizado en este caso, 60°. Esto se solucionaría girando el sustrato o aumentando la distancia al cátodo.

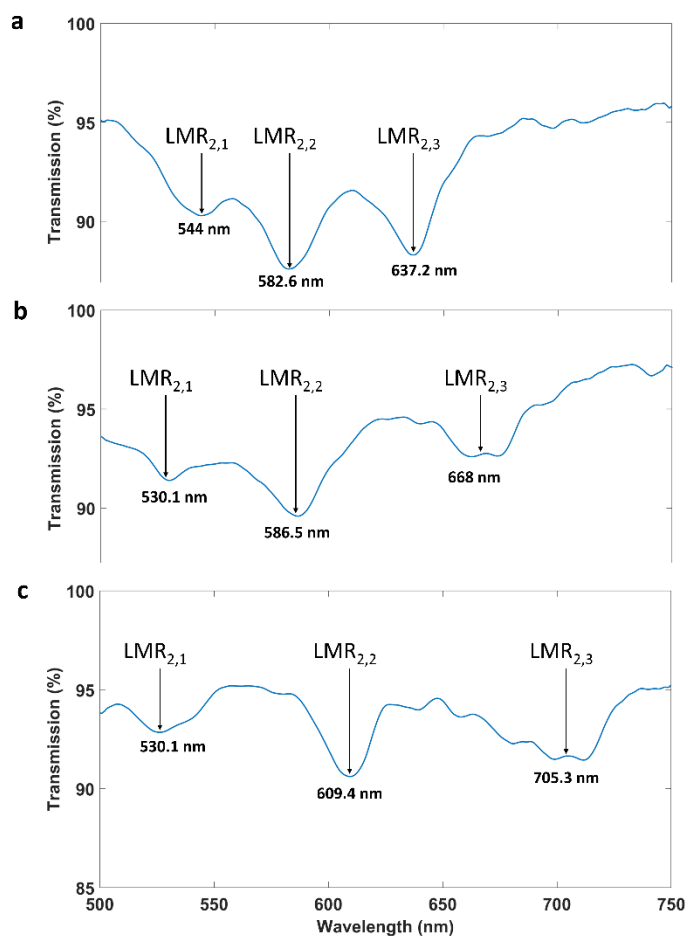


Fig. 3.8: LMR generados con el dispositivo 2 para diferentes ángulos de deposición de 30°, 45° y 60°. Se utilizó una máscara para separar tres regiones diferentes durante el proceso de deposición de la película delgada. Reproducido de [14].

Deposition angle (degrees)	LMR _{2,1} (nm)	LMR _{2,2} (nm)	LMR _{2,3} (nm)
30	544	582.6	637.2
45	530.1	586.5	668
60	526.5	609.4	705.3

Tabla 3.1. Longitudes de onda de los LMR generados por las películas delgadas con gradiente de espesor inducido por diferentes ángulos de deposición. Reproducido de [14].

Las muestras también fueron caracterizadas con un microscopio de barrido electrónico por emisión de campo (SEM) tipo UltraPlus FESEM de la compañía Carl Zeiss con un detector in-lens a 3 kV y un diámetro de apertura de 30 μm. Este equipo ha sido utilizado para todas las mediciones mostradas en esta tesis. La Fig. 3.9 muestra las imágenes SEM del espesor en cada uno de los tres electrodos de la muestra depositada con máscara durante el proceso de deposición en una plataforma de 30°. Se observa una diferencia de espesor de 61,9 nm al comparar la región más gruesa y la más delgada. Las muestras depositadas en plataformas de 45° y 60° también fueron analizadas y la diferencia de espesor fue de 77,2 y 91,2 nm, respectivamente. Las imágenes SEM se muestran en la Fig. 3.10 y Fig. 3.11.

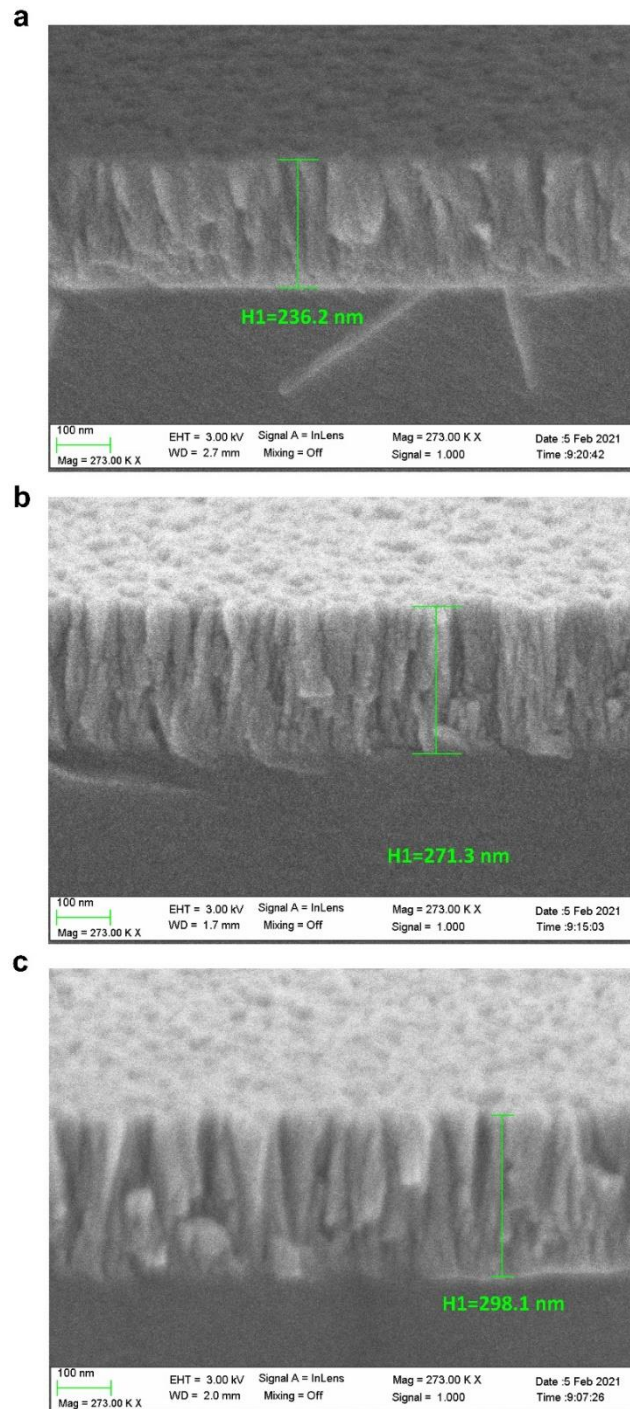


Fig. 3.9. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) para la muestra depositada usando una máscara durante el proceso de deposición y una plataforma de ángulo 30°: (a) Primer electrodo correspondiente a la región más delgada. (b) Espesor intermedio. (c) Región más gruesa. Reproducido de [14].

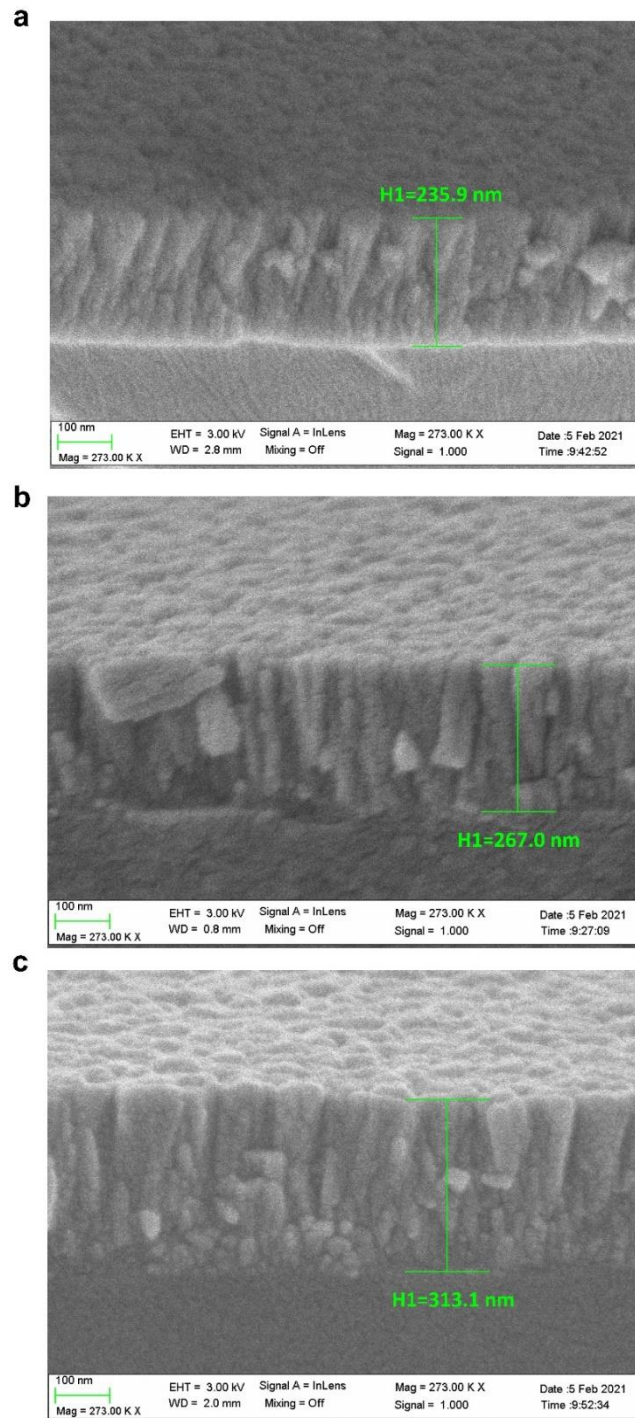


Fig. 3.10. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) para la muestra depositada usando una máscara durante el proceso de deposición y una plataforma de ángulo 45°: (a) primer electrodo correspondiente a la región más delgada. (b) espesor intermedio. (c) región más gruesa. Reproducido de [14].

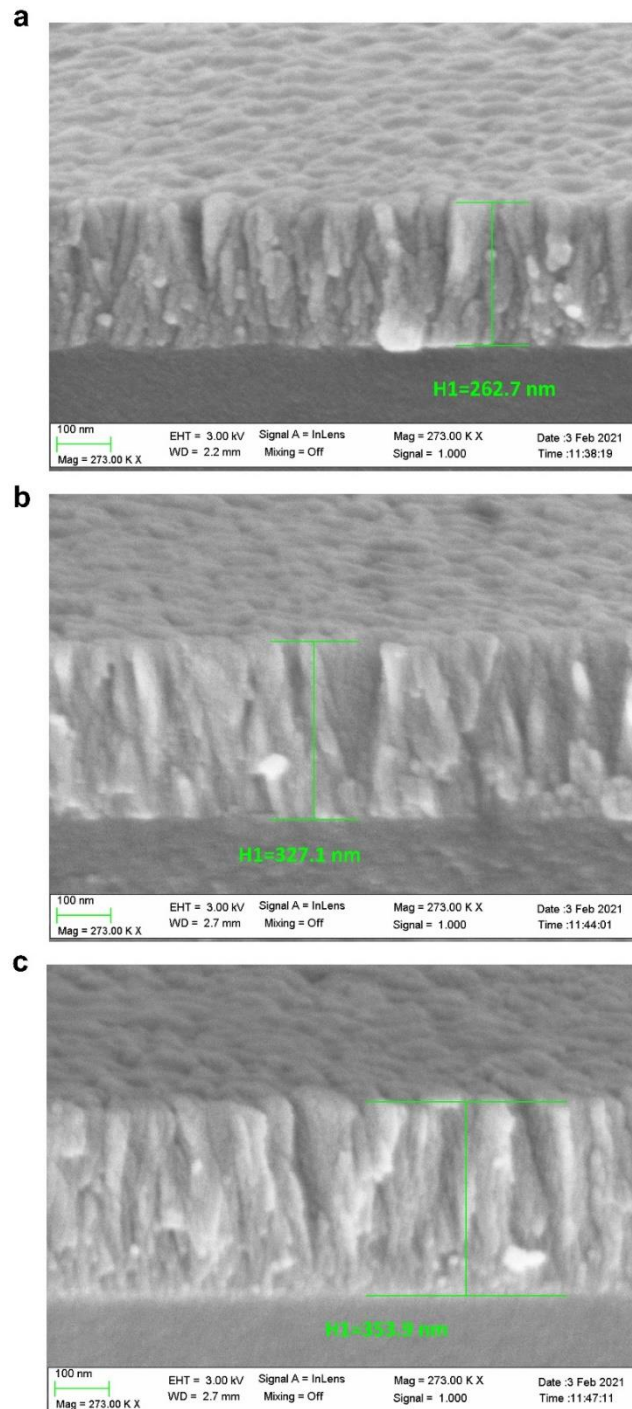


Fig. 3.11. Imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) para la muestra depositada usando una máscara durante el proceso de deposición y una plataforma de ángulo 60°: (a) primer electrodo correspondiente a la región más delgada. (b) espesor intermedio. (c) región más gruesa. Reproducido de [14].

En vista de que las mejores resonancias son las obtenidas con una plataforma de pendiente 30°, se seleccionó este caso para realizar un análisis de los desplazamientos por SRI. La Fig. 3.12a muestra los LMRs en el aire, la Fig. 3.12b cuando la región responsable de la generación de LMR_{2,3} es sumergida en agua y la Fig. 3.12c cuando todas las regiones están sumergidas en agua. Esto

demuestra que las resonancias son independientes unas de otras. De igual forma se muestra la tabla 3.2 con los mínimos de los LMRs para las situaciones evaluadas.

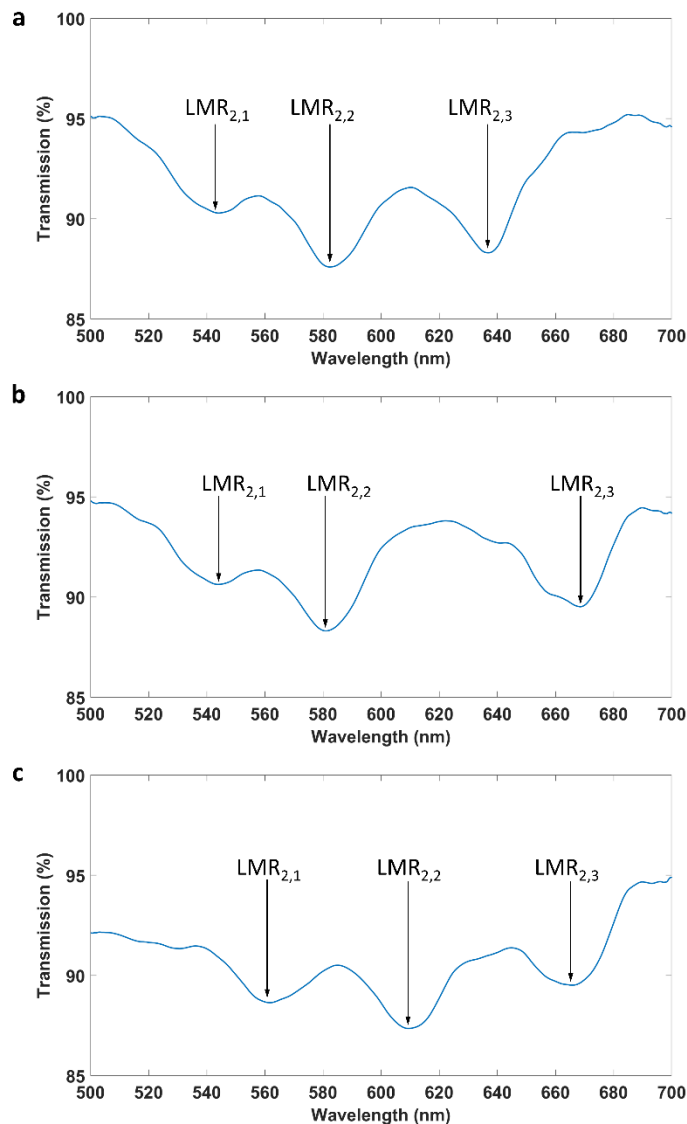


Fig. 3.12. Espectro de los LMRs generados con el dispositivo 2 (ángulo de deposición 30°) para diferentes SRI: (a) LMRs cuando las tres regiones están rodeadas de aire (SRI = 1). (b) LMRs cuando todas las regiones están rodeadas de aire excepto la región 3 del LMR_{2,3}, que está rodeada de agua. (c) LMRs cuando las tres regiones están rodeadas de agua (SRI = 1,33). Reproducido de [14].

Situaciones evaluadas	LMR _{2,1} (nm)	LMR _{2,2} (nm)	LMR _{2,3} (nm)
Todos los LMRs en aire	544	582.6	637.2
LMR _{2,3} en agua	544	581.5	664.6
Todos los LMRs en agua	561.3	610.3	665

Tabla 3.2. Longitudes de onda de los LMR generados por la película delgada con gradiente de espesor inducido por el dispositivo 2 (ángulo de deposición 30°). Reproducido de [14].

3.2.7 Simulación numérica

3.2.7.1 Simulación 1

Con el fin de obtener un conocimiento más profundo sobre el comportamiento de una película delgada depositada con gradiente se realizó una primera simulación del fenómeno. Esta simulación permite conocer qué grosores de película son necesario depositar y además pretende demostrar que la película en gradiente es la contribución de muchos LMRs que pueden ser reducidos progresivamente en el espectro.

La propagación de la luz a través de la guía de ondas plana se obtuvo con FIMMPROP, un módulo integrado de FIMMWAVE. Se utilizó el método de diferencias finitas (FDM) con la versión Quasi 2D para calcular los modos y los campos en la sección transversal de la guía de ondas para un número total de 30 modos. Además, para excitar la guía de onda plana se utilizó una fuente gaussiana de 100 μm de full width at half maximum (FWHM) de acuerdo con la fibra multimodo de 200 μm utilizada en los experimentos. En las simulaciones también fueron consideradas las curvas de dispersión del cubreobjetos, de vidrio sodocálcico, y del sustrato que da soporte al cubreobjetos, fabricado de metacrilato de metilo o PMMA [19], [20]. Es importante indicar que el vidrio sodocálcico presenta un mayor índice de refracción que el PMMA, lo que permite utilizarlo como guía de ondas para la transmisión de la luz. Además, las pérdidas por absorción del vidrio sodocálcico en la longitud de onda del rango analizado son insignificantes, con un coeficiente de extinción inferior al orden de 10^{-5} y 10^{-6} [19].

El índice de refracción y el coeficiente de extinción de la película delgada de ITO se caracterizaron con un elipsómetro tipo UVISEL 2 de la compañía Horiba, con rango espectral de 0.6–6.5 eV (190–2100 nm), un ángulo de incidencia de 70° , un spot size de 1 mm y utilizando el software DeltaPsi2TM de Horiba Scientific Thin Film Division. La gráfica obtenida en la Fig. 3.13 muestra la forma típica observada en otras publicaciones donde no se aplicó un curado adicional por horno a la película delgada de ITO [21], [22].

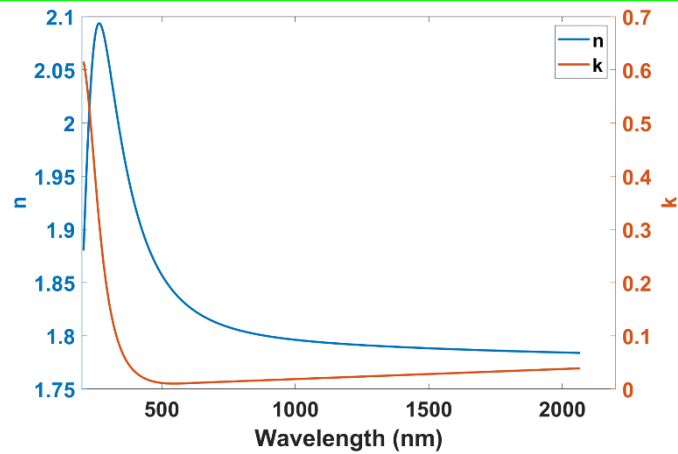


Fig. 3.13: Mediciones basadas en elipsómetro donde se muestra el índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de la película delgada de ITO. Reproducido de [15].

Los resultados de la simulación en la Fig. 3.14 confirman la misma tendencia observada anteriormente en el experimento mostrado en la Fig. 3.4a. A medida que la película delgada se elimina progresivamente, el ancho del LMR se reduce porque en cada paso pierde una parte de la resonancia global, que es la suma de las diferentes secciones.

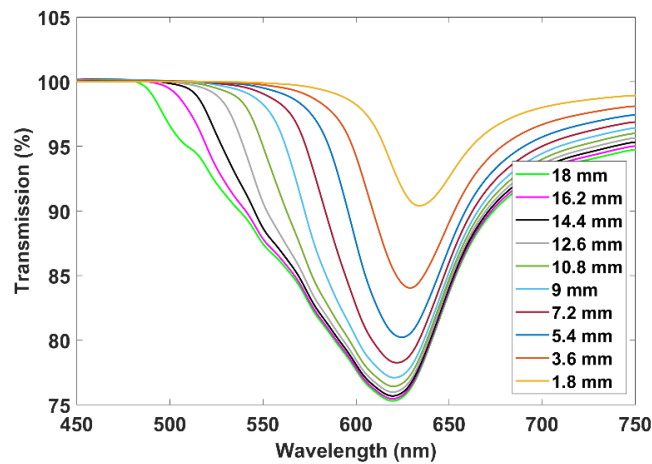


Fig. 3.14: Simulación con FIMMWAVE de la evolución espectral del LMR en gradiente en función del tiempo. Reproducido de [15].

3.2.7.2 Simulación 2

Esta simulación se ha utilizado con éxito para demostrar que un gradiente de espesor nanométrico en una fibra óptica puede inducir un ensanchamiento en el LMR [23] y que es posible obtener múltiples LMRs separando espacialmente partes de esta película de gradiente. Se calcularon los modos y campos en la sección transversal de la guía de ondas para un número total de 40 modos.

Los resultados de las mediciones realizadas con el elipsómetro se muestran en la Fig. 3.15, donde se puede observar que la película delgada de ITO cumple con las condiciones para la generación de LMR en el rango de longitud de onda analizado (400–700 nm), ya que para este rango de longitud de onda la permitividad de la parte real de la película delgada (ITO) es positiva y de mayor magnitud que su propia parte imaginaria y el material que rodea la película delgada [18], [24].

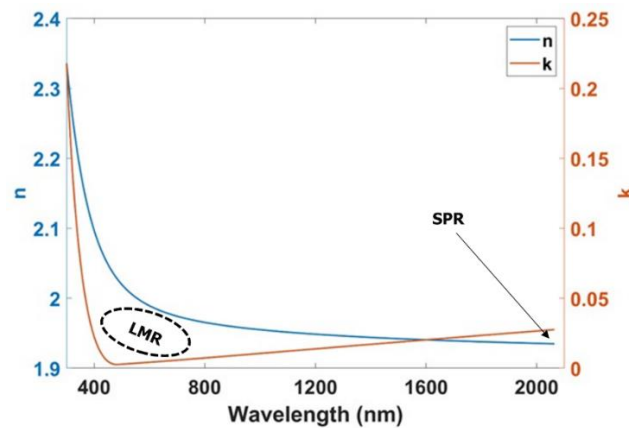


Fig. 3.15: Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de la película delgada de ITO. Los resultados indican que se cumplen las condiciones para la generación de LMR en el rango de longitud de onda analizado (400–700 nm). Reproducido de [14].

En la Fig. 3.16a se muestra la representación de la matriz de 9 sensores basados en LMR sobre un cubreobjetos recubierto con electrodos de ITO de 2 mm de diferente grosor, que van desde 210 hasta 330 nm en pasos de 15 nm. En la Fig. 3.16b se muestran los espectros en transmisión de los nueve sensores: el primero corresponde a una sección de 2 mm recubierta con 210 nm de ITO. El segundo corresponde a la misma sección de 2 mm recubierta con 210 nm más la sección de 2 mm recubierta con 225 nm de ITO, y así hasta generar un espectro de transmisión que corresponde a nueve secciones de 2 mm con espesores que van de 210 a 330 nm. La selección de secciones de 2 mm se basó en el hecho de que la longitud mínima requerida para generar un LMR en el espectro óptico es de 2 mm [23]. Ese es el sentido de proponer en la estructura de la Fig. 3.16 un diseño con secciones de longitud de 2 mm.

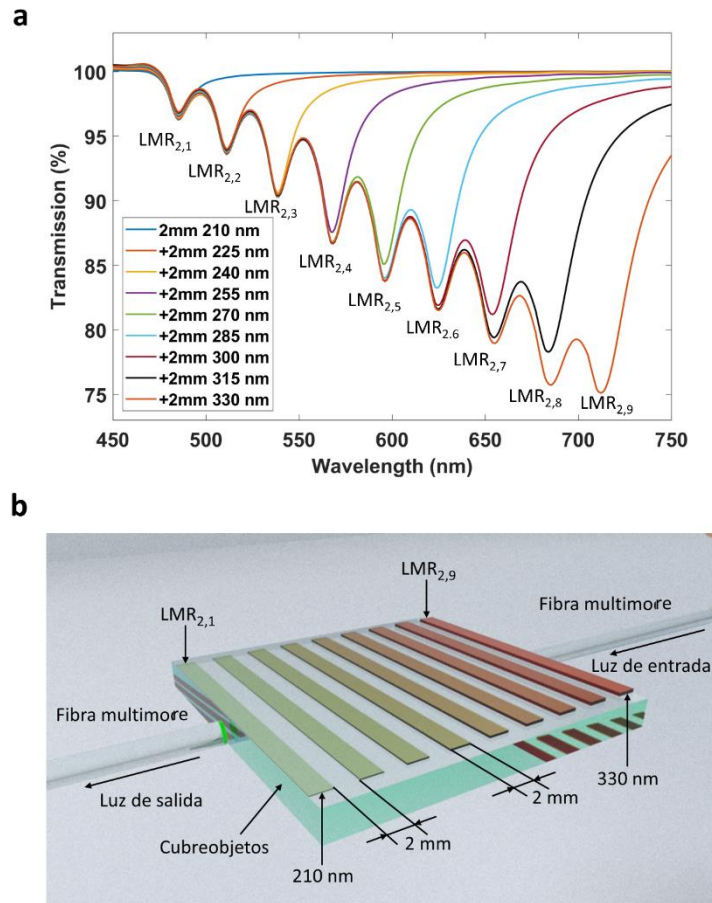


Fig. 3.16: Matriz de 9 LMRs: (a) Simulación de la adición progresiva de electrodos de 2 mm, cada uno con espesor diferente, lo que permite la generación de múltiples LMR en el espectro de transmisión. La estructura está rodeada de aire (SRI = 1). (b) Representación esquemática de la matriz de 9 electrodos que generan los correspondientes 9 sensores basados en LMR, donde cada uno se identifica con los picos de resonancia del gráfico de arriba. Reproducido de [14].

La parte real del índice efectivo y la intensidad del campo óptico de estos modos también ha sido simulada (ver Fig. 3.17a-b). Se simularon cuarenta modos, donde el modo fundamental experimenta una transición a guiado a múltiples longitudes de onda de la resonancia correspondientes a cada tira (ver Fig. 3.16). Se aprecian 9 líneas rojas correspondientes al índice efectivo de los modos guiados en cada uno de los 9 espesores diferentes analizados en las simulaciones. La transición de cada uno de estos 9 modos ocurre a una longitud de onda diferente dependiendo del espesor de la película delgada. Por otro lado, adicionalmente se calculó el campo modal de este modo fundamental guiado en el cubreobjetos para tres casos: 210, 270 y 330 nm (ver Fig. 3.17b). En todos los casos, se puede observar la transición a guiado en la película delgada de ITO a diferentes longitudes de onda. Para el caso de 210 nm de espesor, la transición se produce a una longitud de onda inferior que, para el caso de 270 nm de espesor, mientras que para el caso de 270 nm de espesor la transición se produce a una longitud de onda

inferior que, en el caso de 330 nm de espesor, como se esperaba en los sensores basados en resonancia por modos con pérdidas [18].

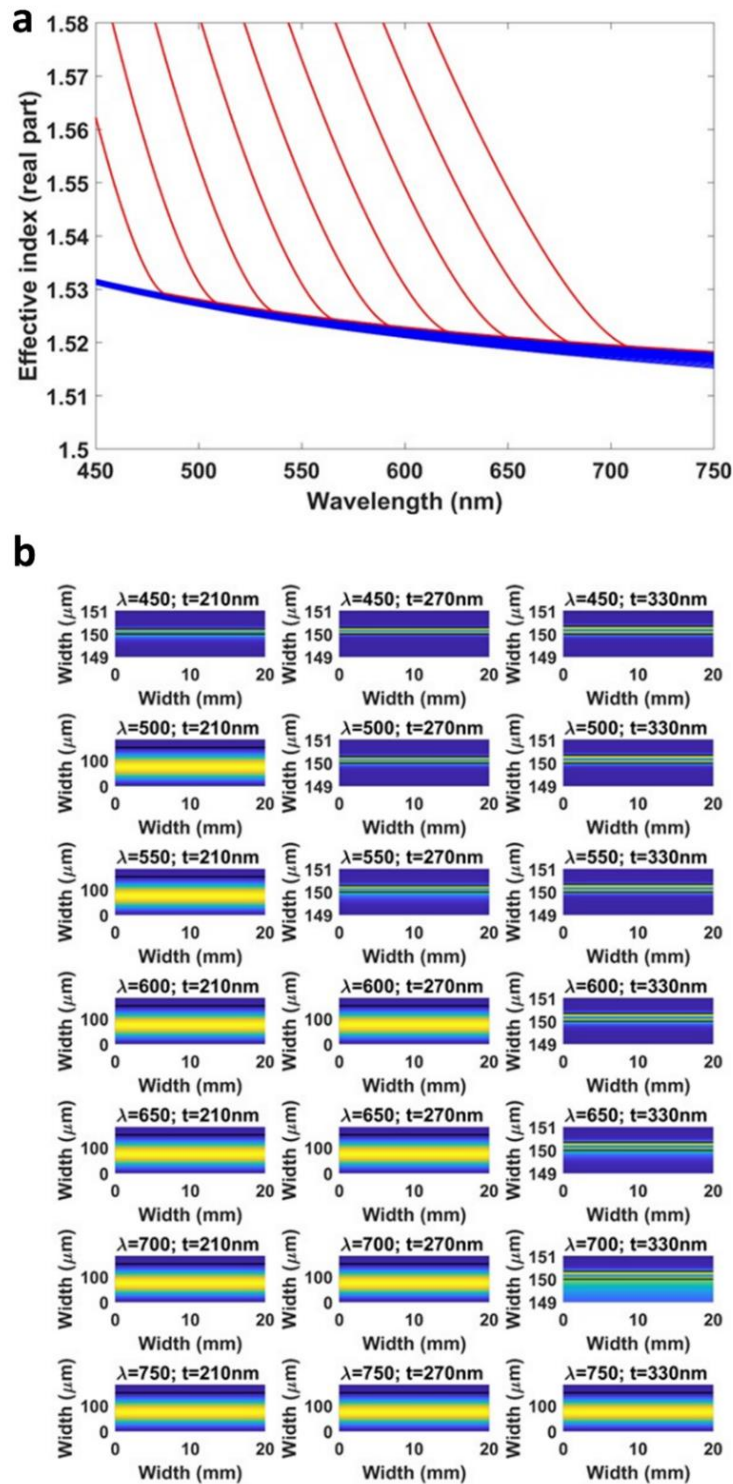


Fig. 3.17: (a) Parte real del índice efectivo de los 40 modos. Uno de los modos (de color rojo) experimenta una transición a guiado en la película delgada de ITO. Este análisis se realizó para espesores que van desde 210 hasta 330 nm en pasos de 15 nm y se ha encontrado concordancia entre la longitud de onda de transición y la posición de las resonancias en la Fig. 3.4. (b) Distribución de la intensidad del campo óptico del modo TE₁ en la sección transversal de una guía de ondas de cubreobjetos recubierta con 210 nm (columna izquierda), 270 nm (columna central) y 330 nm (columna derecha). Reproducido de [14].

3.2.8 Refractómetro multiparámetro basado en sensores fotónicos interdigitados

La aplicación del método de deposición basado en gradiente del espesor de la película delgada [14] permite generar una resonancia suficientemente amplia en el espectro óptico, en un proceso de una sola deposición, sobre una de guía de ondas plana. De los métodos demostrados se ha seleccionado el método 2 para demostrar de forma práctica el potencial de los sensores fotónicos interdigitados en la construcción y caracterización de un sensor refractómetro dual.

El rendimiento del sensor ha sido probado con líquidos de diferentes índices de refracción, que inducirán diferentes e independientes desplazamientos de longitud de onda en los LMR generados con la estructura óptica. Después de comprobar que es posible aislar diferentes LMRs en el espectro de transmisión, se crea un patrón con dos regiones, depositadas con la ayuda de una máscara de tereftalato de polietileno (PET) de dimensiones $32 \times 24 \times 0,15$ mm. Las regiones depositadas (8×10 mm), con diferente espesor, permitieron generar dos LMRs que están separados en el espectro de transmisión. Para obtener resonancias bien definidas, las regiones fueron separadas 8 mm.

En cada región de LMR se colocó un bloque de polidimetilsiloxano (PDMS) con tubos de entrada y salida de 1 mm de diámetro, con el objetivo de inyectar líquido por separado y caracterizar correctamente los refractómetros. La buena adherencia de los bloques de PDMS al sustrato de vidrio se logró por tratamiento de plasma con una máquina ACE1 de Gala Instrumenté Inc. Las superficies de contacto de ambos (bloque de PDMS y cubreportas) se expusieron durante 60 segundos, se adhirieron entre sí y fueron curadas en un plato caliente a 100 grados Celsius durante 30 minutos.

De esta forma, el LMR correspondiente a cada región se controla de forma independiente, aunque la parte óptica es común a ambos. En Fig. 3.18b se muestra un esquema de la configuración final, donde la luz se lanza por un extremo de la guía de ondas y pasa inicialmente a través de la región depositada con una capa más gruesa y luego a través de la región depositada con una capa más delgada. Finalmente, la luz pasa a través del polarizador lineal LPVIS050 de Thorlabs para obtener la componente transversal eléctrica (TE). El montaje experimental se describe en la Fig. 3.18c. El refractómetro dual ha sido conectado a la bomba peristáltica y esta a su vez al recipiente que contiene la solución acuosa que será inyectada al sensor.

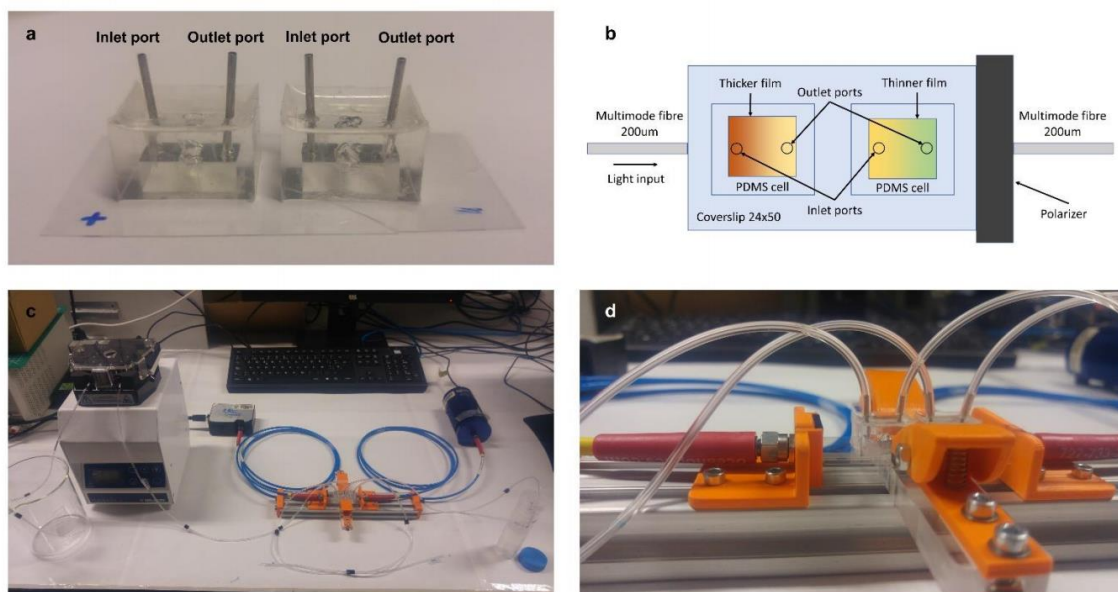


Fig. 3.18: (a) Cubreobjetos depositado con un gradiente de espesor y cubierto con dos bloques de PDMS con tubos de entrada y salida. (b) Esquema del cubreobjetos depositado con un gradiente de espesor y cubierto con dos bloques de PDMS en montaje experimental óptico para la generación de dos LMR en el mismo espectro. (c) Montaje experimental para la detección de dos parámetros. (d) Ampliación de la imagen de la celda con los canales de entrada y salida. Reproducido de [15].

3.2.8.1 Comprobación del refractómetro dual

Con el fin de comprobar el funcionamiento del refractómetro dual, se introdujeron diferentes líquidos a través de los canales A y B. Cada líquido es una solución de glucosa a diferentes concentraciones, preparadas y agitadas durante varios minutos. Sus índices de refracción se midieron con un refractómetro comercial tipo Mettler Toledo Refracto 30GS con una precisión de 0,0005 a una longitud de onda de 589 nm.

La capacidad de aislar LMRs en el espectro óptico abre el camino al desarrollo de plataformas con múltiples resonancias donde se pueden detectar múltiples parámetros. Para probar el rendimiento del dispositivo propuesto se introducen las soluciones de glucosa en ambos canales con un orden dispuesto. En un primer experimento, en la Fig. 3.19a, se muestra cómo las concentraciones con diferentes índices de refracción que van desde 1.3447 hasta 1.3947 son introducidas en el canal A, región ésta depositada con una capa más delgada; mientras que en el canal B, la región depositada con una capa más gruesa, se introduce la solución de glucosa con el índice más bajo (1.3447).

El LMR generado en el canal A, situado a longitudes de onda más cortas, se desplaza en función del índice de refracción mientras que el LMR correspondiente a la película delgada más gruesa permanece en la misma posición. En la Fig. 3.19b se analiza el caso contrario, es decir, diferentes índices de refracción que van desde 1.3447 a 1.3947 y que se introdujeron a través de canal B, mientras que el canal A estaba inmerso en la solución con índice de refracción más bajo

(1.3447). Esta vez el LMR ubicado a longitudes de onda más largas se desplazó en función del índice de refracción, mientras que el LMR situado a longitudes de onda más cortas permaneció en la misma posición.

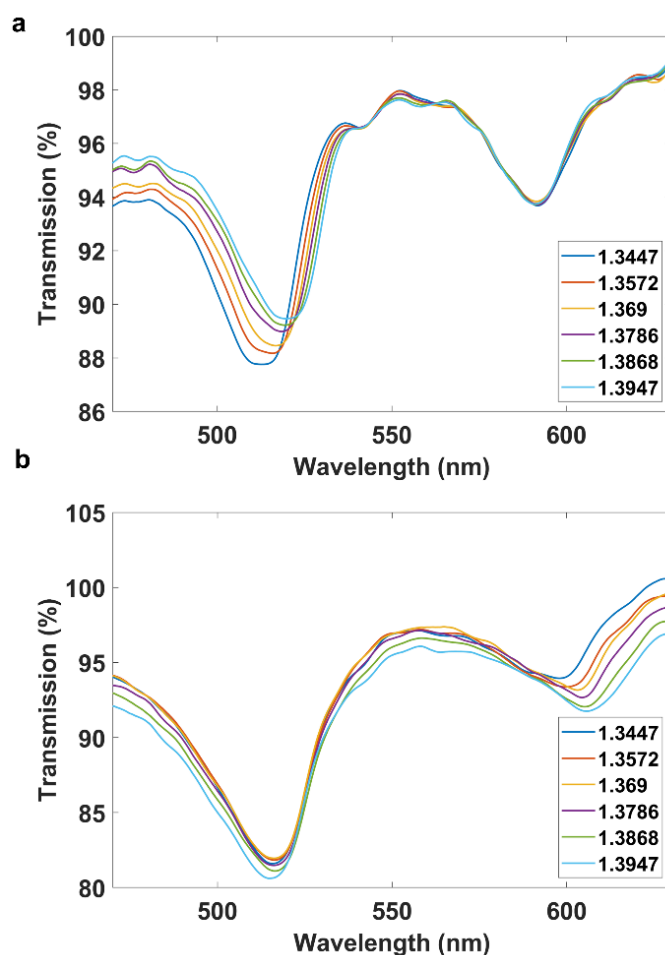


Fig. 3.19: (a) Espectros de transmisión cuando las concentraciones de glucosa de índices de refracción desde 1.3447 a 1.3947 pasan a través del canal A mientras que en el canal B hay una concentración de glucosa con índice de refracción 1.3447. (b) Espectros de transmisión cuando las concentraciones de glucosa de índices de refracción desde 1.3447 a 1.3947 pasan a través del canal B mientras que en el canal A hay una concentración de glucosa con índice de refracción 1.3447. Reproducido de [15].

Un ajuste parabólico por mínimos cuadrados muestra las longitudes de onda centrales (Fig. 3.20), donde se observa la misma tendencia que en la Fig. 3.19. La sensibilidad del dispositivo LMR situado a longitudes de onda más cortas fue de 143,5 nm/RIU mientras que para el LMR situado a longitudes de onda más largas es de 202,7 nm/RIU. Esta sensibilidad baja obtenida se debe a que los gradientes fueron depositados para LMRs de segundo orden pues los de primer orden no ofrecen un gradiente suficiente para segmentar las resonancias, y es sabido que existe un alto contraste al comparar los LMRs de primer y segundo orden, con una disminución en la sensibilidad por un factor de 5 o 7 en polarización TM o TE para el LMR de segundo orden

comparado con el de primer orden [17]. Una solución para incrementar la sensibilidad de estos gradientes de segundo orden podría ser ir a longitudes de onda más altas (NIR) [25].

En cuanto al efecto de la temperatura en el sensor, trabajos previos han demostrado que existe una baja sensibilidad cruzada de $0,02 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ en [26], aunque para aplicaciones de altas prestaciones, como por ejemplo los biosensores, se puede incluir un control de temperatura basado en celdas de Peltier para lograr la estabilidad requerida.

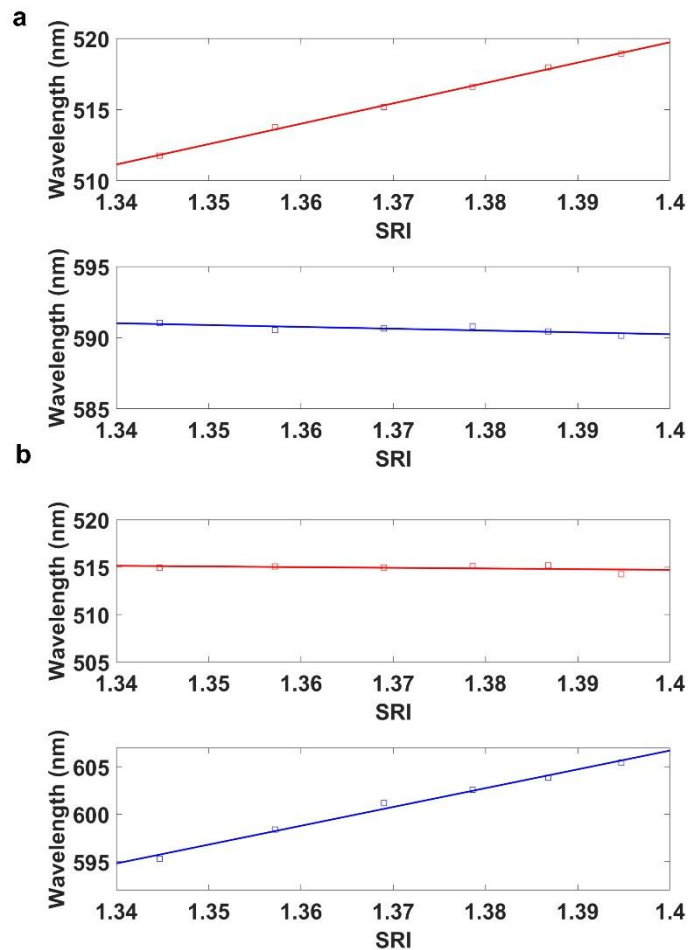


Fig. 3.20: (a) Longitudes de onda centrales cuando las concentraciones de glucosa de índices de refracción desde 1.3447 a 1.3947 pasan a través del canal A mientras que en el canal B hay una concentración de glucosa con índice de refracción 1.3447. (b) Longitudes de onda centrales cuando las concentraciones de glucosa de índices de refracción desde 1.3447 a 1.3947 pasan a través del canal B mientras que en el canal A hay una concentración de glucosa con índice de refracción 1.3447. Reproducido de [15].

3.3. Sensores duales basados en LMRs

La simplicidad para depositar materiales sobre guías de ondas planas permite generar varias resonancias a la vez, tal y como se ha demostrado en la anterior sección. En esta sección se mostrarán algunas aplicaciones basadas tanto en deposición de una cara como de las dos caras de la guía onda, pues el hecho de hacer incidir la luz por el borde de la guía onda permite que se

pueda depositar una película delgada por ambas caras a la vez. De este modo, combinando diferentes materiales adecuados ha sido posible fabricar sensores duales: para detectar temperatura y humedad (T vs H); para índice de refracción y temperatura o como refractómetros duales. En el primer caso, T vs H, ambas caras del cubreobjetos fueron depositadas, inicialmente, con un material que inducía adecuadamente las resonancias. Después de eso, una cara se depositó con una segunda capa específicamente sensible a la temperatura, mientras que la otra cara se recubrió con un material específicamente sensible a la humedad. En los demás casos se utilizó solo una de las caras combinando materiales y más de un tipo de resonancia óptica. Estas pruebas de concepto se podrían extender fácilmente a otras aplicaciones, como la detección dual de gases o incluso la detección química o biológica de dos parámetros en un sistema microfluídico.

3.3.1 Sensor dual de temperatura y humedad

3.3.1.1 Proceso de fabricación y montaje experimental

En la Fig. 3.21a se muestra el montaje experimental utilizado para la fabricación del sensor de doble parámetro. Para la caracterización se utilizó un montaje experimental similar al de la Fig. 2.1, con una fuente de banda ancha tipo HL-2000 y un espectrómetro HR4000 ambos de la compañía Ocean Optics.

La guía de onda plana se recubrió primeramente con CuO en la cara superior, nombrada cara 1. Los parámetros de la máquina de DC sputtering utilizados en el experimento incluyeron una intensidad de 75 mA y una presión parcial de argón de 7×10^{-2} mbar. El target utilizado fue de CuO, con 57 mm de diámetro y 3 mm de espesor, se adquirió a la compañía Loyal Target Technology. El cubreobjetos se colocó a una distancia de 7 cm del target. Una vez obtenida la primera resonancia, se giró el cubreobjetos y se depositó en la cara inferior, cara 2, con el mismo material y en las mismas condiciones, pero por un período diferente de tiempo, para posicionar de forma diferente en el espectro óptico las resonancias correspondientes a cada cara.

Después de las deposiciones, la cara 1 del dispositivo se recubrió con PDMS tipo Sylgard 184 de Dow Corporate para hacerlo sensible a la temperatura. El PDMS se preparó mezclando la base de elastómero con el agente de curado en proporción 10:1 y curado a 60 °C durante 1 h en un plato caliente. El dispositivo se hizo sensible a la humedad cubriendo la cara 2 con agarosa usando el método descrito en [27], empleando una concentración de agarosa del 1% en agua, aplicada mediante una máquina de spin-coating modelo WS-650SZ-6NPP / LITE de la compañía Laurell a 700 rpm y aceleración 2 rpm/seg durante 3 min. Ambos recubrimientos de PDMS y

agarosa se caracterizaron con un microscopio invertido Buehler Met 89 y con tecnología SEM respectivamente.

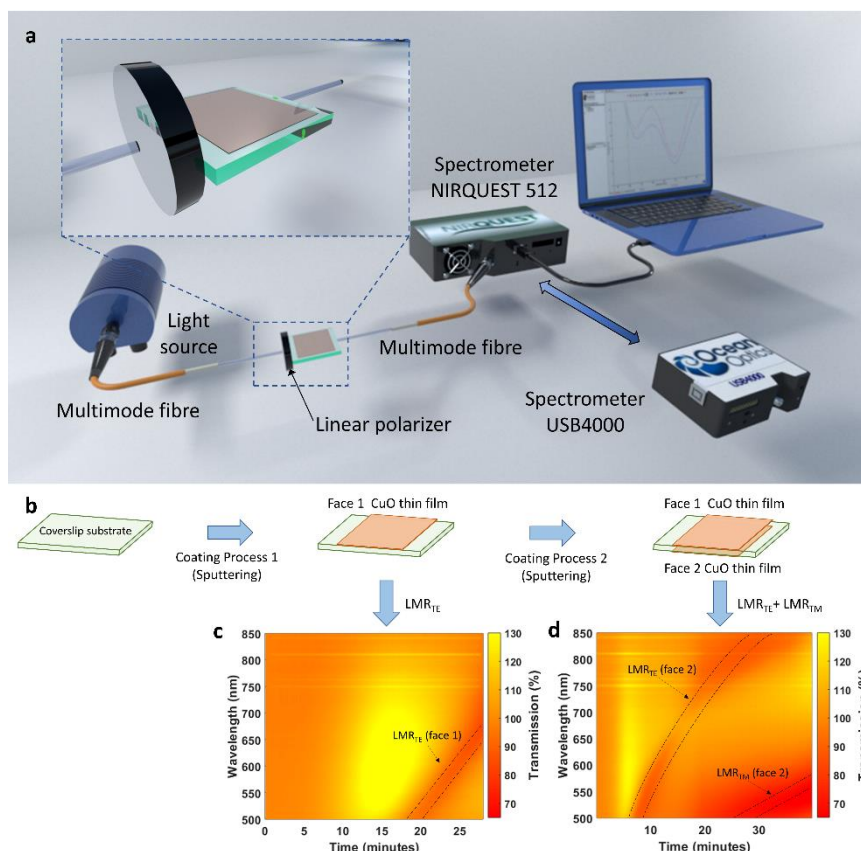


Fig. 3.21: Fabricación y caracterización del sensor: (a) Montaje experimental donde un cubreobjetos de microscopio es excitado con la luz de una fuente de banda ancha. (b) Tanto la cara superior (cara 1) como la cara inferior (cara 2) del cubreobjetos se depositan con una película delgada de CuO. (c) Mapa de colores que representa la transmisión de luz en función del tiempo durante la deposición de la película delgada de CuO en la cara 1 del cubreobjetos. (d) Mapa de colores que representa la luz transmitida en función del tiempo durante la deposición de la película delgada de CuO en la cara 2 del cubreobjetos. Reproducido de [28].

Este sensor dual se sostuvo de forma vertical, para que ambas caras estuvieran expuestas al aire, pero en los casos donde se utiliza una sola cara, el montaje se puede cambiar por uno en el que el cubre reposa horizontalmente sobre un sustrato de PMMA, por ejemplo.

En cuanto a la señal de referencia, para la deposición de la cara 1, fue la cantidad de luz transmitida en cada longitud de onda antes de comenzar la deposición. Sin embargo, para depositar la cara 2 había dos opciones: usar la misma señal de referencia utilizada para depositar la cara 1 o tomar una nueva referencia cuando comienza la deposición de esta cara (cara 2). Dependiendo de la selección, se visualizarán las resonancias de una de las caras o de ambas caras. En las Fig. 3.21d se ha utilizado la primera opción y por eso solo se ven las resonancias de la cara 2.

Para la caracterización del sensor dual se utilizó el mismo montaje experimental de la Fig. 3.21a, con la particularidad de que, además del USB4000 operando en el rango de 400 a 1000

nm, se utilizó el espectrómetro NIRQuest 512 para la región de 900 a 1700 nm. Al mismo tiempo, el montaje se instaló en una cámara climática tipo KMF-115 de Binder.

3.3.1.2 Generación de espectros con resonancias duales

Se ha simulado con FIMMWAVE la distribución de la intensidad del campo óptico en la sección transversal del cubreobjetos recubierto con CuO, tanto en la cara 1 como en la cara 2. La estructura analizada consistió en un guía de ondas con cinco capas apiladas verticalmente: el cubreobjetos, las dos películas delgadas de CuO y los medios externos. El espesor del cubreobjetos fue de 150 μm , mientras que el espesor de las películas delgadas de CuO depositadas en la cara 1 y la cara 2 del cubreobjetos fue de 40 nm y 60 nm respectivamente. Estos eran los valores que mejor se ajustaba a los resultados experimentales. Además, se utilizó el método de diferencias finitas (FDM) para obtener los índices efectivos y la intensidad de campo óptico de los modos.

En cuanto al índice de refracción de la guía de ondas, dado que los cubreobjetos están compuestos de vidrio sodocálcico, se utilizó el modelo de índice de refracción de [19]. Para el CuO se utilizó la parte real del índice de refracción del modelo de [16]. Esta decisión tuvo como objetivo simplificar el análisis de la transición a guiado de los modos del cubreobjetos en la película delgada. Es bien sabido que, con películas delgadas de índice de refracción complejos (parte real e imaginaria), no son los modos de orden superior los experimentan la transición en [29], lo que complica la explicación e interpretación de los resultados en una guía de ondas de 150 μm de espesor con cientos de modos. En cambio, con índice puramente real es el modo de orden superior el que se guía por la película delgada, lo que permite simular unos pocos modos.

En la Fig. 3.22 se analizó la evolución del índice efectivo de los modos en el rango de longitud de onda de 400 a 1000 nm, con transiciones a guiado de los modos TM_0 , TE_1 y TE_0 a las mismas longitudes de onda de las resonancias observadas en la Fig. 3.21c-d.

Uno de los principales problemas a controlar en una guía de onda plana recubierta dualmente es que las dos resonancias generadas se superpondrán entre sí en caso de que no estén adecuadamente posicionadas. Por lo tanto, se debe realizar un diseño cuidadoso, en el que las posiciones de las resonancias después de la primera deposición en ambas caras de la guía de onda plana no se solapen con el cambio inducido por la deposición de la segunda película delgada. En aras de la sencillez, en adelante las dos caras del cubreobjetos que se van a depositar se denominarán cara 1 y cara 2 (ver Fig. 3.21b).

En la Fig. 3.21c se muestra la evolución del espectro óptico en función del tiempo durante la deposición de la primera capa de CuO en la cara 1 del cubreobjetos. Después de 20 min de

deposición, hay una banda que se desplaza de 500 a 670 nm que, según la literatura, es el primer LMR, generado por el guiado de un modo TE en la película delgada que será llamado LMR_{TE} [18].

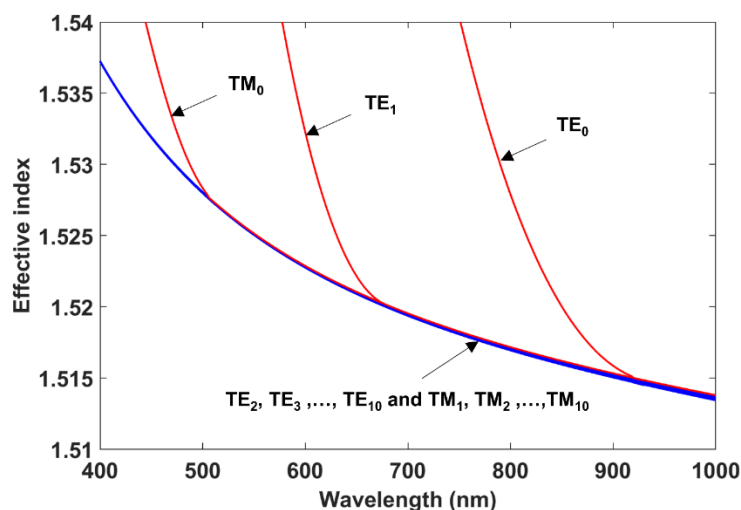


Fig. 3.22: Índices efectivos de los primeros 10 modos TE y 10 TM. Los modos TM_0 , TE_1 y TE_0 experimentan una transición guiada en las mismas longitudes de onda de las resonancias observadas en la Fig. 3.21. Reproducido de [28].

A continuación, fue depositada la cara 2 del cubreobjetos también con CuO, proceso que se observa en la Fig. 3.21d. En este punto se debe tener en cuenta que se tomó una nueva referencia para evitar la presencia de la resonancia TE de la primera película delgada en el espectro, lo que permite observar, sin interferencias, la generación de la resonancia TE obtenida con la película delgada de CuO depositada en la cara 2. El LMR_{TM} de la cara 2 es visible en longitudes de onda cortas en el espectro óptico de la Fig. 3.21d.

La Fig. 3.23a muestra el proceso completo de deposición de ambas caras del cubreobjetos, donde los primeros treinta minutos muestran la misma información presentada en la Fig. 3.21c, mientras que este no es el caso si comparamos los segundos treinta minutos de la Fig. 3.23a con la Fig. 3.21d, porque en la Fig. 3.23a se tomó la referencia antes de comenzar la deposición en la cara 1 del cubreobjetos. Como resultado, si comparamos la Fig. 3.21d con los segundos treinta minutos de la Fig. 3.23a, en este segundo caso hay una banda limpia y constante situada a 670 nm que es el LMR generado con la película delgada depositada en la cara 1 del cubreobjetos.

El espectro final después de la deposición en ambas caras del cubreobjetos se muestra en la Fig. 3.23b, donde los tres LMRs se observan en diferentes rangos de longitud de onda: de 450 a 500 y de 850 a 900 nm para los LMR_{TE} y LMR_{TM} , correspondientes a la cara 2, y de 650 a 700 nm para el LMR_{TE} correspondiente a la cara 1. Adicionalmente, se analizaron los campos de la estructura con FIMMWAVE, lo que permite observar en la Fig. 3.23c-e la transición a guiado de los modos TM_0 , TE_0 y TE_1 en los rangos de longitud de onda definidos anteriormente

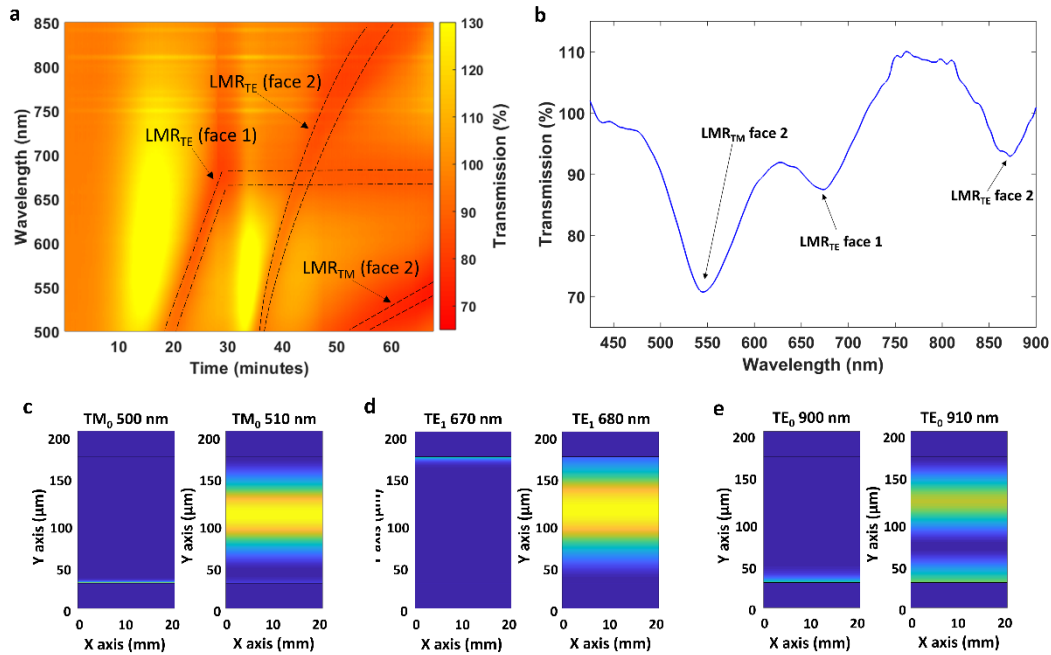


Fig. 3.23: (a) Mapa de colores que representa la luz transmitida en función del tiempo durante la deposición de CuO en ambas caras del cubreobjetos. (b) Espectro óptico final en el rango visible después de la deposición de CuO en ambas caras del cubreobjetos. (c–e) Distribución de intensidad de campo óptico de TM_0 , TE_1 y TE_0 en la sección transversal del cubreobjetos en los rangos de longitud de onda donde tiene lugar la transición guiada de estos modos. Reproducido de [28].

Para obtener el sensor final capaz de detectar dos parámetros, se seleccionaron dos materiales con alta sensibilidad a la temperatura y humedad para la cara 1 y 2 del sensor: PDMS y agarosa, respectivamente [30], [31]. El proceso de deposición se describe en la Fig. 3.24a y el espesor de los recubrimientos se observa en la Fig. 3.24b-c). El espesor del recubrimiento de PDMS fue de alrededor de 120 μm , varios órdenes de magnitud más grueso que la película delgada de CuO, cuyo espesor fue de 36 nm. En cuanto a la capa de agarosa, mucho más delgada que la capa de PDMS, se muestra en la Fig. 3.24c. Se puede distinguir tanto la película delgada de CuO como el recubrimiento de agarosa. El espesor total de ambas capas es de alrededor de 100 nm, lo que deja una capa de agarosa de 35 nm y de CuO de 66 nm.

Desafortunadamente, después de la deposición de PDMS en la cara 1 del cubreobjetos y agarosa en la cara 2, hubo una superposición de los LMR. Esto se debió al mayor cambio de longitud de onda inducido por el PDMS en comparación con la agarosa (400 nm frente a 300 nm). Por lo tanto, se fabricó un nuevo sensor en el que los LMR correspondientes a la cara 2 se ubicaron a longitudes de onda mayores. Con este nuevo diseño, monitorizando mientras se deposita el LMR, es posible conocer a que longitud de onda se encuentra independientemente del grosor de la película delgada. Considerando el cambio de longitud de onda inducido por la deposición de PDMS y agarosa, el nuevo proceso de deposición de CuO en cada cara del

cupreobjetos se detuvo cuando el correspondiente LMR se ubicó en una longitud de onda que permitió obtener dos LMR separados en la región infrarroja, uno para agarosa y otro para PDMS. Además, debido al alto índice de refracción del CuO, se obtiene una buena separación también en la región visible para los dos LMR en polarización TM, uno correspondiente a la cara depositada con agarosa y el otro a la cara depositada con PDMS.

Luego de depositar el PDMS y la agarosa se puede observar en la Fig. 3.24d las dos bandas LMR_{TE} correspondientes a cada cara del cupreobjetos en la región espectral NIR y las dos bandas LMR_{TM} correspondientes a cada cara del cupreobjetos en la región espectral visible.

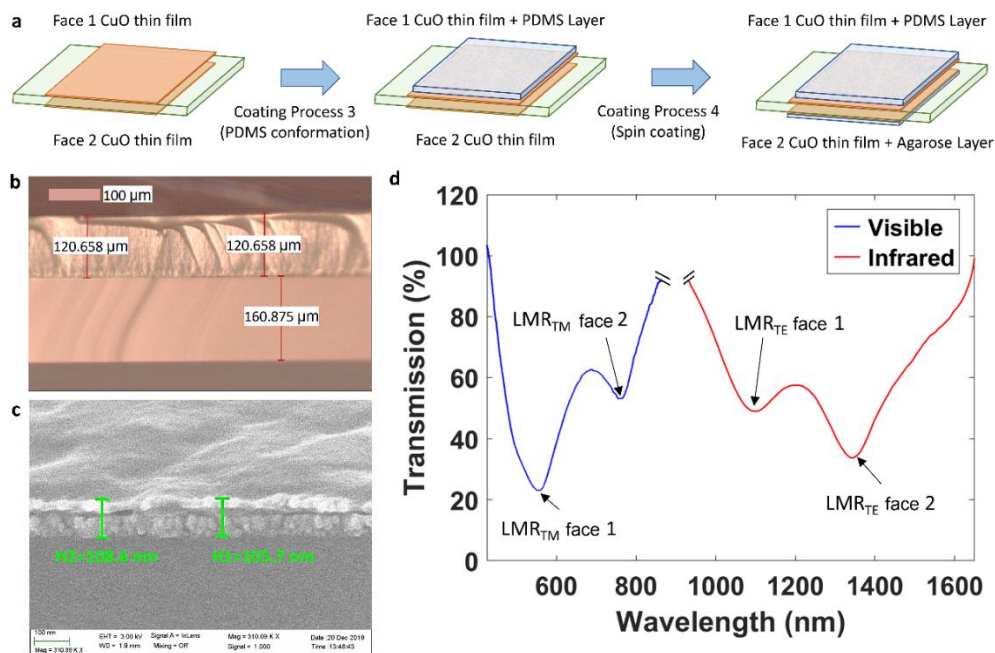


Fig. 3.24: Deposición y caracterización de los recubrimientos de agarosa y PDMS: (a) La cara superior (cara 1) y la cara inferior (cara 2) del cupreobjetos se depositan respectivamente con agarosa y PDMS. (b) Imagen de microscopio invertido que muestra el espesor del recubrimiento de PDMS, alrededor de 120 μm, depositado en un cupreobjetos de espesor 160 μm. (c) Imagen de microscopio SEM de la capa de agarosa depositada en la cara 2 del cupreobjetos. La capa de agarosa se puede distinguir encima de la capa de CuO. El espesor total de ambas capas es alrededor de 100 nm. (d) Espectros ópticos en los rangos visible y NIR después de la deposición de agarosa y PDMS. Se observan cuatro LMRs: dos en la región visible, ambos TM, y dos en la región NIR, ambos TE. Reproducido de [28].

Adicionalmente a la cuestión de optimizar el diseño para que los diferentes LMR estén separados entre sí después de la deposición de PDMS y agarosa, existe una razón importante para posicionar los LMR generados en la cara 1 en longitudes de onda más cortas que los LMR generados en la cara 2. La cara 1 se usa para detectar la temperatura a partir de un recubrimiento de PDMS, y es bien conocido por la literatura que el índice de refracción de PDMS disminuye en función de la temperatura [30], [32]. Por otro lado, la cara 2 se utiliza para detectar la humedad con un recubrimiento de agarosa y es bien sabido que esta aumenta su índice de refracción en función de la humedad, debido a la absorbancia del agua [31], [33]. Por lo tanto, el LMR

correspondiente a la cara depositada con PDMS se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a medida que aumenta la temperatura, mientras que el LMR correspondiente a la cara depositada con la agarosa se desplaza hacia longitudes de onda más largas. De esta forma, la superposición de ambas resonancias durante las pruebas a diferentes temperaturas y humedades queda descartada.

3.3.1.3 Caracterización del sensor de temperatura y humedad

A continuación, se realizó la caracterización del sensor dual utilizando una cámara climática. El sensor fue probado a diferentes temperaturas que van desde 30 a 70 °C con una humedad relativa constante del 30%. En la Fig. 3.25 se muestra la respuesta de temperatura del LMR mientras la humedad relativa se mantiene estable. De igual forma, en la Fig. 3.26 y en la Fig. 3.27 se muestra el mapa de colores de la potencia transmitida en función del tiempo y la longitud de onda en el rango visible y en el NIR, respectivamente. Las longitudes de onda centrales de los LMR se superponen y siguen las regiones de color azul que se corresponden con las bandas de atenuación de los LMR. Los resultados muestran que los LMRs generados por la película delgada depositada en la cara 1, tanto en el NIR como en la región visible, se desplazan a longitudes de onda más cortas a medida que aumenta la temperatura, mientras que ocurre lo contrario cuando la temperatura disminuye. Esto ocurre porque el PDMS se depositó en la cara 1. Por el contrario, los LMR generados por la película delgada depositada en la cara 2, sobre la que se depositó una capa adicional de agarosa, no muestran sensibilidad perceptible a la temperatura.

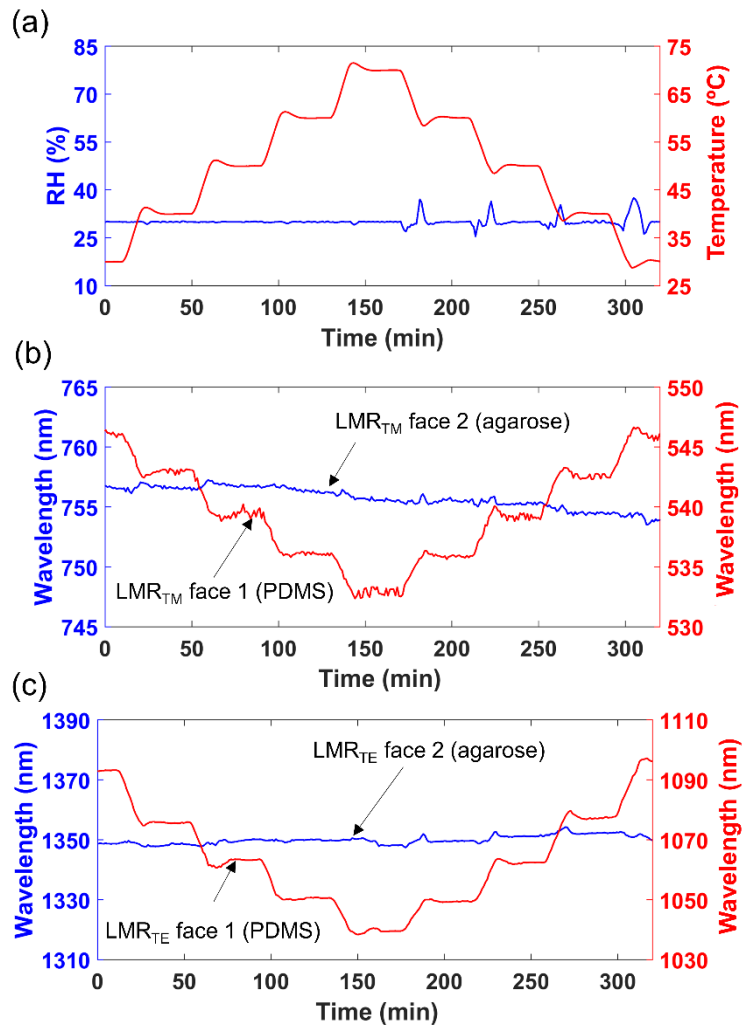


Fig. 3.25: Respuesta de temperatura del sensor electrónico en comparación con el sensor óptico: (a) Valores de temperatura registrados por el sensor electrónico. (b) Cambio de longitud de onda en el rango visible del LMR_{TM} generado por la cara 2, recubierta con agarose, y del LMR_{TM} generado por la cara 1, recubierta con PDMS. (c) Cambio de longitud de onda en el rango NIR del LMR_{TE} generado por la cara 2, recubierta con agarose, y del LMR_{TE} generado por la cara 1, recubierta con PDMS. Reproducido de [28].

Después del análisis de temperatura se realizó una prueba de humedad en el mismo experimento. La Fig. 3.28a compara los resultados de los sensores electrónicos de temperatura y humedad de la cámara climática con los resultados del sensor óptico en la región visible y en la región NIR. El tiempo de respuesta es similar al de los sensores de la cámara climática, lo que indica que el sensor óptico es igual o mejor que el sensor de la cámara en términos de tiempo de respuesta. En cuanto a la disminución de la línea azul de agarose después de 600 minutos, se debe a la pérdida de agua en la película delgada debido a los segmentos de tiempo anteriores a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

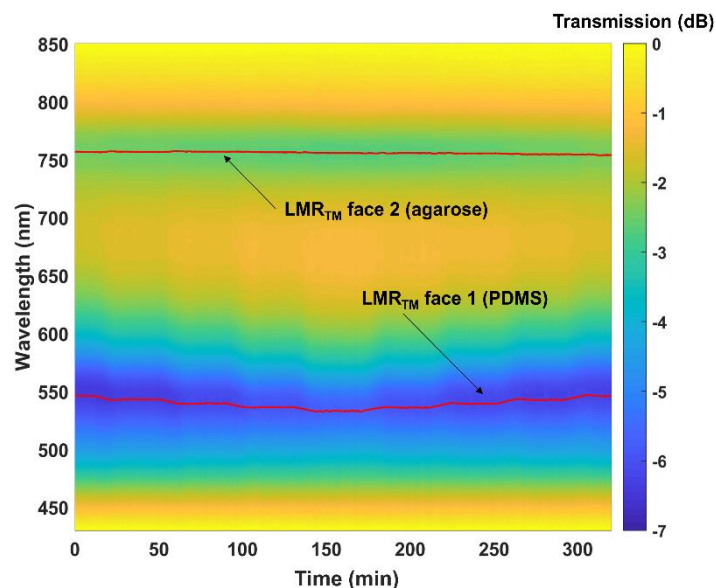


Fig. 3.26: Evolución espectral en el rango visible. Se muestran en color rojo las longitudes de onda centrales del LMR_{TM} inducido por la cara 1 (PDMS) junto las del LMR_{TM} inducido por la cara 2 (agarosa). Reproducido de [28].

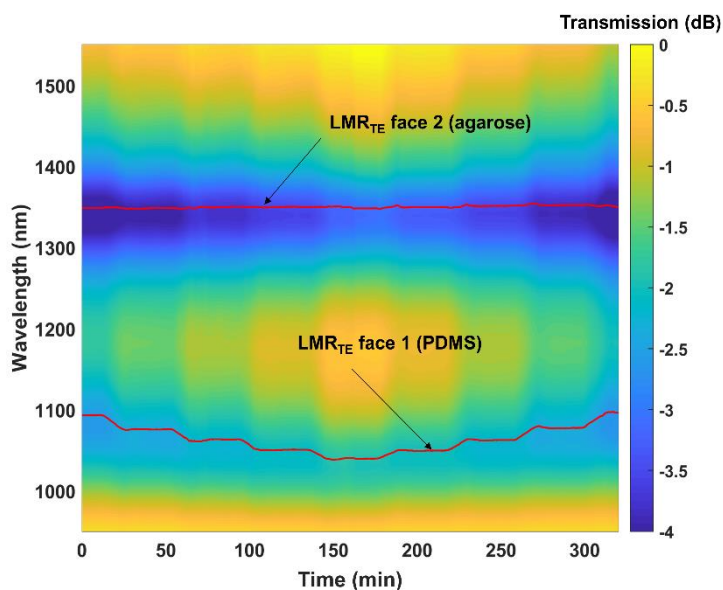


Fig. 3.27: Evolución espectral en el rango NIR. Se muestran en color las longitudes de onda centrales del LMR_{TE} inducido por la cara 1 (PDMS) junto con las del LMR_{TE} inducido por la cara 2 (agarosa). Reproducido de [28].

Además, en la Fig. 3.28b-c) se muestra la evolución del espectro óptico. Las líneas en rojo, que representan la longitud de onda central del LMR, son seguidas de las regiones azules correspondientes a las bandas de atenuación del LMR. Sin embargo, además del cambio de longitud de onda de las bandas también se observa que hay variación de la profundidad de la resonancia. Por ejemplo, cuando los LMR están más separados entre sí, por ejemplo, durante el intervalo de tiempo desde 700 a 800 min, la profundidad del LMR ubicado en 500-550 nm disminuye, probablemente porque el otro LMR influye en él. Sin embargo, en términos de la

longitud de onda central del LMR, este efecto no se observó en la Fig. 3.28a porque la longitud de onda central se rige por la condición de corte de cada LMR [18], que depende de la película delgada depositada en cada cara del cubreobjetos.

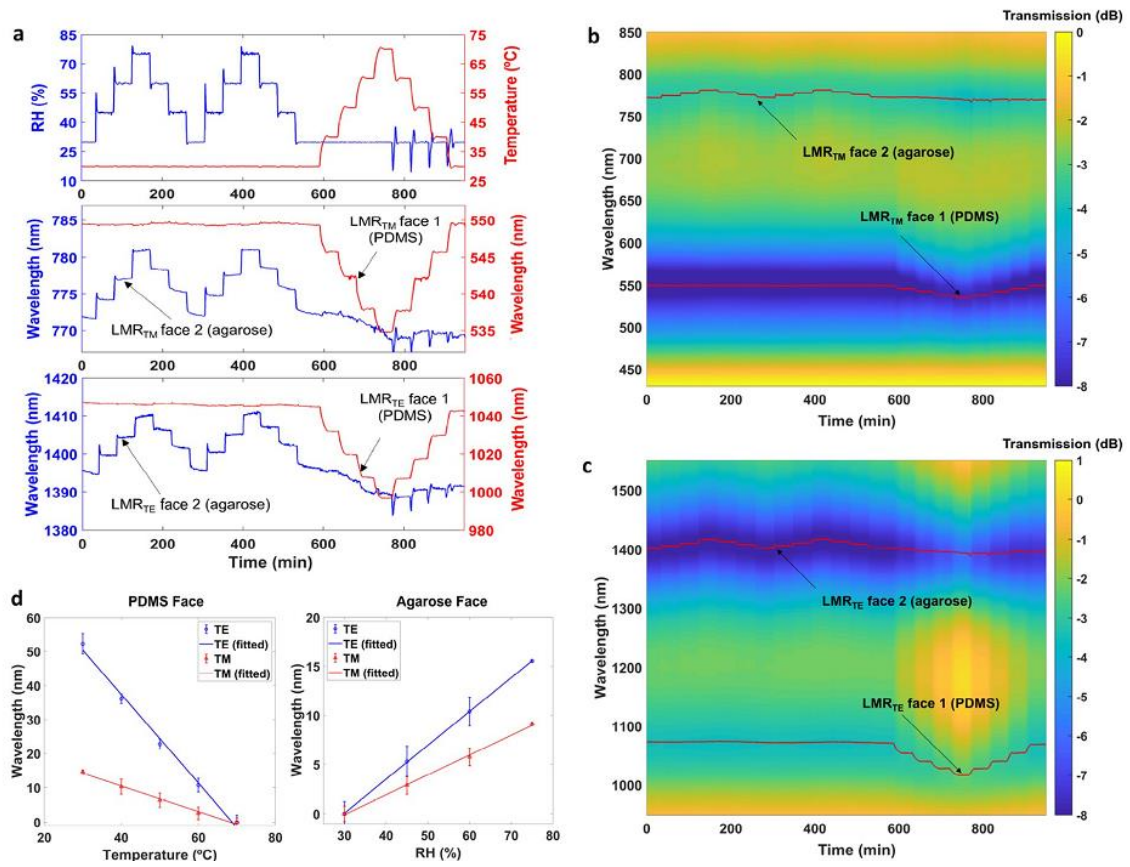


Fig. 3.28: Respuesta de humedad y temperatura del sensor: (a) Valores de humedad y temperatura registrados por el sensor electrónico comparado con el desplazamiento de longitud de onda en la región visible y en el rango NIR del LMR_{TM} y LMR_{TE} generado por la cara 2, recubierta con agarosa, y de los LMR_{TM} y LMR_{TE} generados por la cara 1, recubierta con PDMS. (b) Evolución espectral en el rango visible del sensor óptico. (c) Evolución espectral en el rango NIR del sensor óptico. (d) Desplazamiento de la longitud de onda relativo en función de la temperatura y la humedad tanto para el LMR_{TE} (NIR) como para el LMR_{TM} (visible), inducidos por la cara 1 (PDMS) y por la cara 2 (agarosa). Reproducido de [28].

Para analizar la sensibilidad, en la Fig. 3.28d se evalúan los LMRs sensibles a la temperatura y la humedad en función de los diferentes valores de temperatura y humedad estudiados en la Fig. 3.28a–c). Los resultados representan 4 ciclos de subida y de bajada de humedad y 4 ciclos de subida y bajada de temperatura. Por lo tanto, esto significa 5 y 4 veces de repetición para los puntos extremos del gráfico respectivamente, 30% y 75% de humedad relativa, y 8 puntos para 45 y 60% de humedad relativa. En cuanto a la temperatura, se realizaron 5 y 4 tiempos de repetición para los puntos extremos de 30 y 70 °C y 8 para 40, 50 y 60 °C. Es importante señalar que el sensor de humedad presenta histéresis, lo que explica la gran barra de error para 45 y 60% de humedad. Esto se debe a que cuando se inicia la prueba a una temperatura constante el sensor de humedad ya contiene una humedad por defecto, la del ambiente, que fija un nivel de

referencia en el sensor. Luego con los cambios de temperatura dicho nivel cambia para temperaturas cada vez más altas, pues la humedad que inicialmente contenía la capa de agarosa desaparece. Una solución para mejorar estas pruebas podría ser iniciar con una temperatura máxima que garantice que el sensor de humedad fije su referencia en el caso más crítico (máxima temperatura) y luego realizar las pruebas de humedad. Otra solución puede ser utilizar otros materiales que absorben la humedad y que no presentan problemas de histéresis con variaciones de la temperatura como es el caso del hidrogel [34].

Además, la sensibilidad promedio en la temperatura en el rango de 30 a 70 °C es de 0,34 nm/°C en la región visible y de 1,16 nm/°C en la región NIR, mientras que la sensibilidad a la humedad es de 0,23 nm/%HR en la región visible y de 0,34 nm/%HR en la región NIR. Estos resultados demuestran una vez más el concepto bien conocido de que la sensibilidad aumenta a longitudes de onda más largas [22].

La Fig. 3.29 muestra el mapa de colores del sensor en la región NIR para un análisis realizado una semana después del análisis de la Fig. 3.28c, con el fin de demostrar la repetibilidad del sensor. Hay un cambio en los valores de potencia, pero las longitudes de onda centrales de las resonancias son muy similares. De hecho, si se compara la Fig. 3.30 con la Fig. 3.28a, está claro que hay un cambio muy pequeño en los resultados obtenidos. Si se compara la sensibilidad, se observa que en la Fig. 3.30 la sensibilidad es de 1,19 nm/°C, mientras que en la Fig. 3.28a la sensibilidad a la temperatura es de 1,16 nm/°C. Respecto a la humedad, en la Fig. 3.30 se obtiene una sensibilidad de 0,35 nm/%HR mientras que en la Fig. 3.28a la sensibilidad es de 0,34 nm/%HR. Los resultados prueban que no hay cambios perceptibles en función de la longitud de onda.

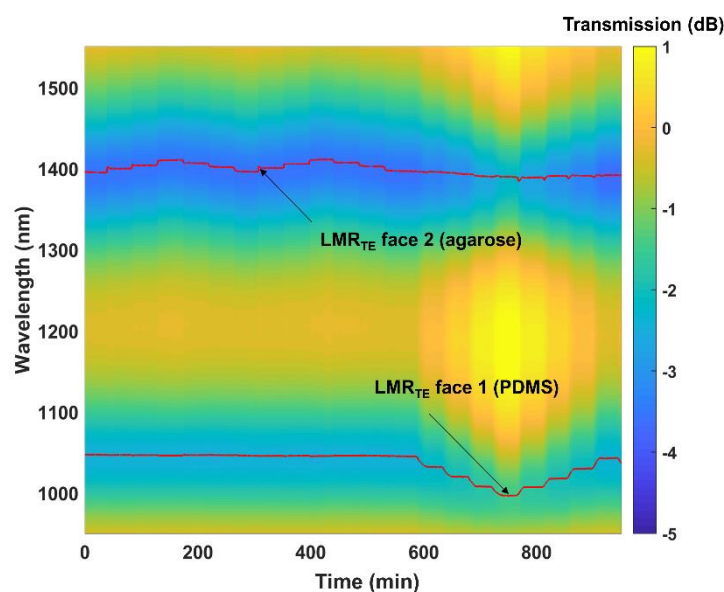


Fig. 3.29: Evolución espectral en el rango NIR. Repetición del experimento de la Fig. 3.28. Reproducido de [28].

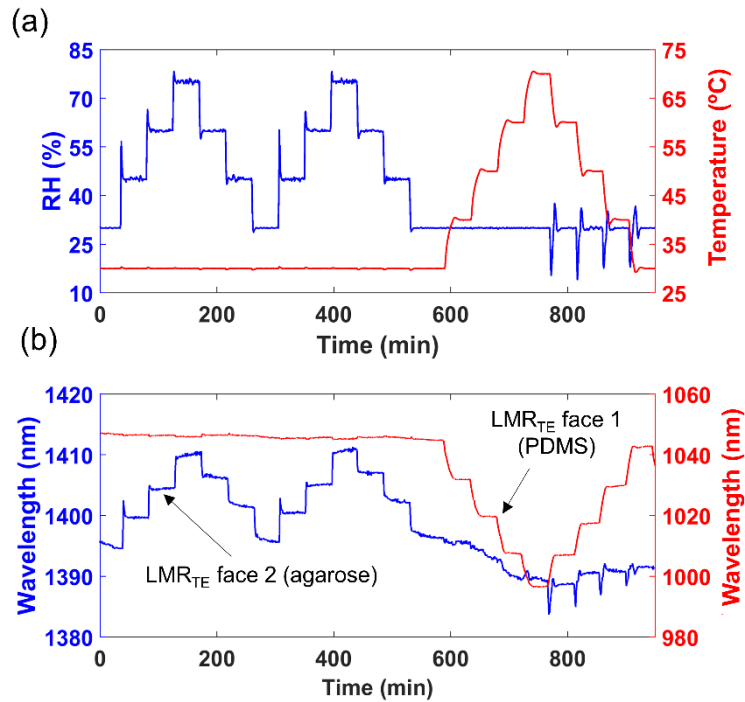


Fig. 3.30: Respuesta de humedad y temperatura del sensor electrónico en comparación con el sensor óptico en el rango NIR (repetición del experimento de la Fig. 3.28): (a) Valores de humedad y temperatura registrados por el sensor electrónico. (b) Desplazamiento de longitud de onda del LMR_{TE} generado por la cara 2, recubierta con agarosa, y del LMR_{TE} generado por la cara 1, recubierta con PDMS. Reproducido de [28].

Finalmente, en la Tabla 3.3 se comparan las sensibilidades obtenidas en las diferentes pruebas de temperatura y humedad realizadas que evidencia que el sensor alcanza una estabilización en función del progreso de las pruebas.

	Temperature Sensitivity		RH Sensitivity	
	Vis (nm/°C)	NIR (nm/%RH)	Vis (nm/°C)	NIR (nm/%RH)
Test 1	0.35	1.36		
Test 2	0.34	1.16	0.23	0.34
Test 3		1.19		0.35

Tabla 3.3. Sensibilidades de temperatura y humedad en el rango visible y NIR alcanzadas en los diferentes ensayos. Reproducido de [28].

Estableciendo una comparación con otros sensores ópticos de temperatura y humedad, la sensibilidad del dispositivo propuesto en este trabajo se sitúa en la quinta sensibilidad más alta de 35 sensores informados en [35]. En cuanto a sensores ópticos de humedad ocupa una posición media de la lista revisada en [36].

3.3.2 Sensor dual de índice de refracción y temperatura

3.3.2.1 Fabricación del sensor

Para la fabricación de este sensor se utilizó la misma clase de cubreobjetos que en el sensor dual anterior, pero esta vez utilizando una sola cara e iguales parámetros de deposición para la película delgada de CuO de 36 nm. Luego se llevó a cabo una segunda deposición de ITO durante 30 segundos sobre la película delgada de CuO para protegerla del proceso de oxidación que provocan las soluciones acuosas, dado que el ITO es más estable en este aspecto. Durante el proceso de deposición se utilizó el mismo montaje experimental. Para interrogar el sensor se utiliza como sustrato base una lámina de metacrilato de metilo (PMMA) donde se coloca el cubreobjetos y se alinea con las fibras, lo que se puede observar en la Fig. 3.31.

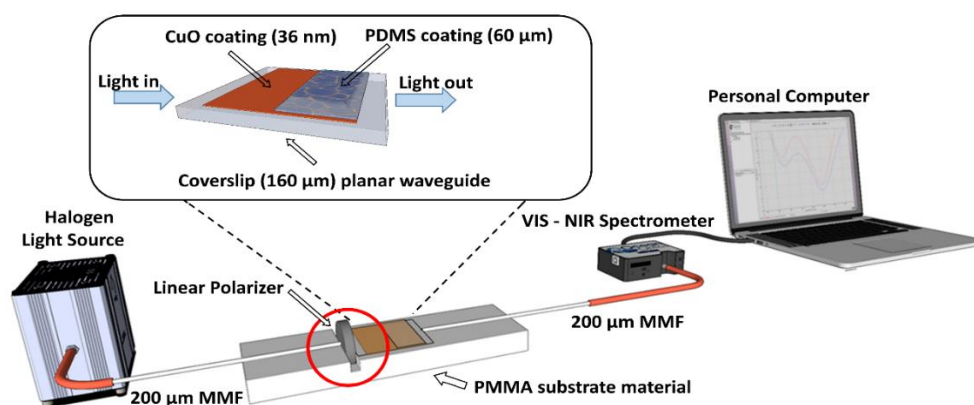


Fig. 3.31: Configuración experimental utilizada para la deposición de cubreobjetos con CuO y PDMS. Reproducido de [37].

La Fig. 3.32a muestra el espectro óptico al final del proceso de deposición, donde es posible observar un pico a 600 nm que debería corresponder con el primer LMR_{TE} [38]. Tras la deposición se insertó un polarizador lineal de Thorlabs (LPVIS050) entre la fibra MMF de 200 μm y el cubreobjetos que se orienta para excitar el cubreobjetos con luz polarizada TE [16], [17], permitiendo obtener el espectro óptico representado en rojo en la Fig. 3.32b. En este espectro, la resonancia es mucho más profunda que en la Fig. 3.32a, lo que confirma que se trata del LMR_{TE} [17]. Acerca de la selección del tipo de resonancia LMR, TE o TM, es importante indicar que no hay especial diferencia de rendimiento entre ambos LMRs. La ventaja principal del LMR_{TE} es que se obtiene con una película más delgada que el LMR_{TM} . Por lo tanto, el tiempo de deposición es menor.

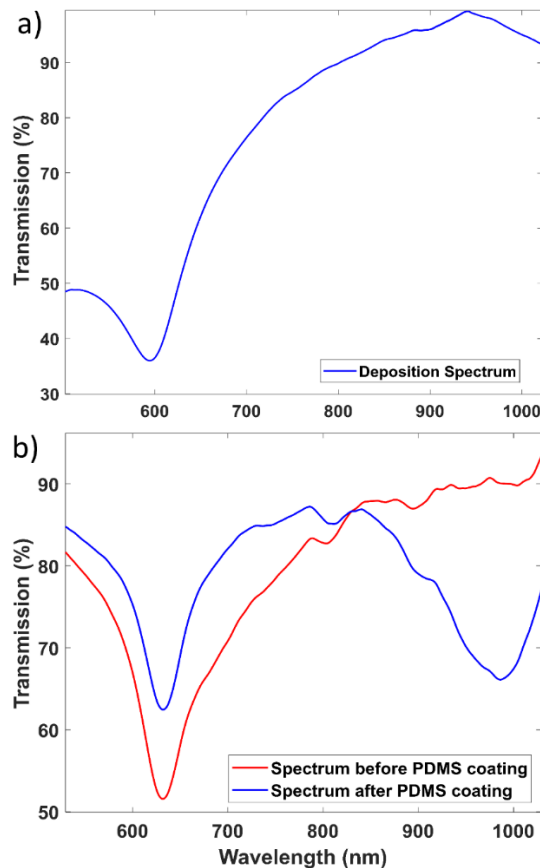


Fig. 3.32: Espectro de transmisión del cubreobjetos recubierto de CuO: (a) Espectro después de la deposición (sin polarizador). (b) Espectro antes y después del proceso de recubrimiento con PDMS (se utilizó luz polarizada TE). Reproducido de [37].

Posteriormente, se recubrió la mitad de la superficie con PDMS del tipo Sylgard 184 [39], preparado como en el apartado anterior. Esto permite desdoblar el LMR_{TE} y que así se genere un segundo LMR a una longitud de onda más larga, 1000 nm, debido al cambio del índice de refracción de aire ($n=1$) a PDMS (1.39) [40], que se observan en azul en la Fig. 3.32b. Este LMR solo es sensible a los cambios de temperatura, con un alto coeficiente termo-óptico, debido al PDMS, de $-2.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ a 25°C [30]. Los espesores de la película delgada de CuO y de PDMS fueron de 36 nm y 58 μm respectivamente, como se muestra en la Fig. 3.33. De modo que este LMR, debido al grosor de la capa de PDMS, no es sensible al medio externo ya que este se encuentra muy lejos de la capa de CuO generadora del LMR.

La relación entre el grosor de la capa de PDMS utilizada (58 μm) no es directamente proporcional a la nueva localización de la longitud de onda central del LMR pues a escala micrométrica el recubrimiento se comporta como un medio infinito que rodea la estructura óptica. Sin embargo, con respecto a los 36 nm de la película delgada de CuO este parámetro sí es crítico, pues la posición del LMR en el espectro óptico depende directamente del espesor de la película delgada [18].

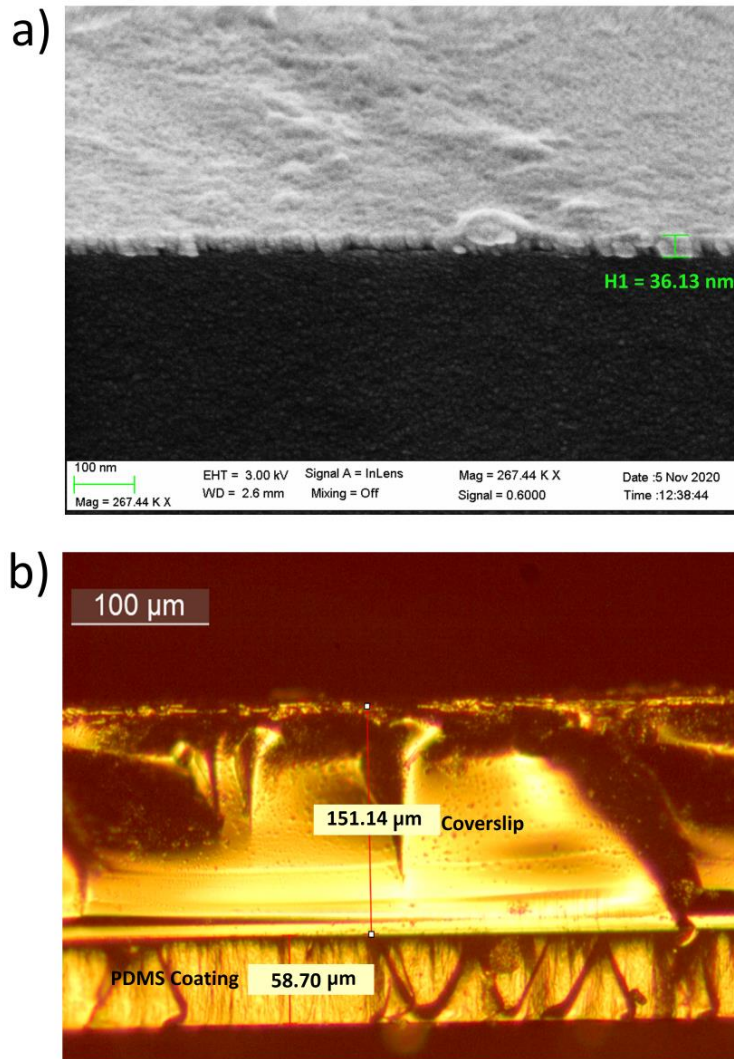


Fig. 3.33: Imágenes microscópicas del cubreobjetos recubierto con CuO y PDMS: a) microscopio SEM; b) microscopio Leica DMC2900. Reproducido de [37].

3.3.2.2 Resultados experimentales

Es bien sabido que la mayor sensibilidad se obtiene con el LMR de primer orden, es decir, el LMR obtenido con la película delgada más fina, algo que se logra con el CuO [16], [18]. Una razón importante para utilizar el CuO es que posee una parte imaginaria del índice de refracción mayor [16] que otros materiales como el SnO_2 o el ITO, por lo que sus resonancias son más anchas y a la vez visibles en una gama más amplia de longitudes de onda: desde el visible al infrarrojo. Esto facilita a la vez la presencia de las dos resonancias profundas después de la deposición de PDMS en la Fig. 3.32b.

Ambas resonancias se caracterizaron en función del índice de refracción y la temperatura. Para ello se realizaron dos pruebas utilizando la configuración que se muestra en la Fig. 3.34. El soporte de PMMA fue reemplazado por una celda Peltier y un termistor NTC NTCLE100E3 de VISHAY [41] para controlar la temperatura. A pesar de que las placas de cerámica de la Peltier se

fabrican de Al_2O_3 y dicho material tiene un índice de refracción de $n=1.77$ a 508nm , no hay pérdidas en el sustrato que impidan usarlo con la resonancia. En esto puede influir el que la longitud del dispositivo es unos pocos milímetros como para que las pérdidas por propagación sean altas.

La celda Peltier se controló con una fuente de alimentación de corriente continua programable tipo RSPD 3303C y se registró la temperatura continuamente con un registrador de datos 34970A de Agilent. Para caracterizar el sensor en función del SRI, este fue cubierto con gotas de varias soluciones de glicerol y agua a diferentes concentraciones, para un rango del índice de refracción de $1,3328$ a $1,37$, manteniendo la temperatura a 25°C . El índice de refracción de las soluciones se midió con el refractómetro comercial modelo Mettler Toledo 30GS. Para la segunda prueba, correspondiente a la caracterización de la temperatura, se incrementó la temperatura de 20°C a 40°C en pasos de 5°C , manteniendo el sensor en contacto con agua.

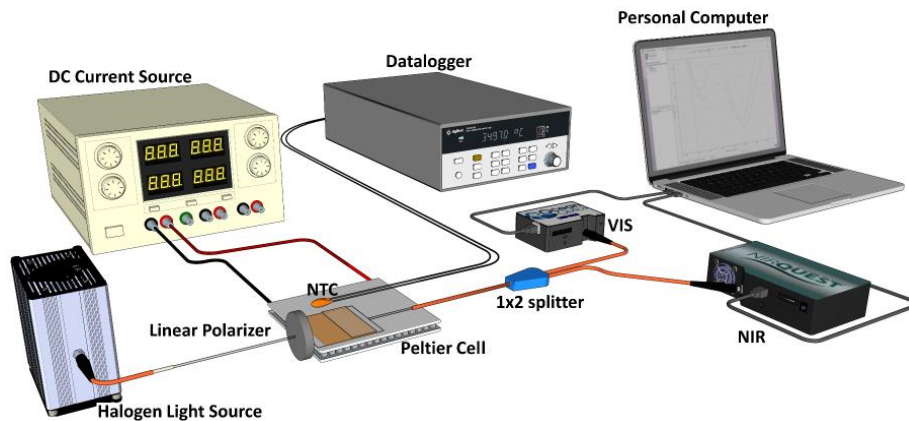


Fig. 3.34: Configuración para la medición simultánea de la temperatura y el índice de refracción mediante el uso de un cubreobjetos depositado con CuO y PDMS. Reproducido de [37].

3.3.2.3 Medición simultánea del índice de refracción y la temperatura

La Fig. 3.35 muestra la respuesta de ambas resonancias TE a los cambios de índice de refracción y temperatura. En cuanto al desplazamiento de la longitud de onda del LMR en función del índice de refracción, la Fig. 3.35a muestra que fue de 54 nm cuando el índice de refracción aumentó de $1,3328$ a $1,370$, para una sensibilidad de 1460 nm/RIU . Teniendo en cuenta que, dentro de los sensores ópticos, la sensibilidad típica varía de cientos a decenas de miles de nm/RIU [42], nuestro sensor se posiciona en el medio de la lista. En cuanto a la temperatura, la Fig. 3.35b muestra que el cambio de longitud de onda fue de -35 nm en el rango de temperatura de 20°C a 40°C , con una sensibilidad de $-1,75\text{ nm/}^\circ\text{C}$.

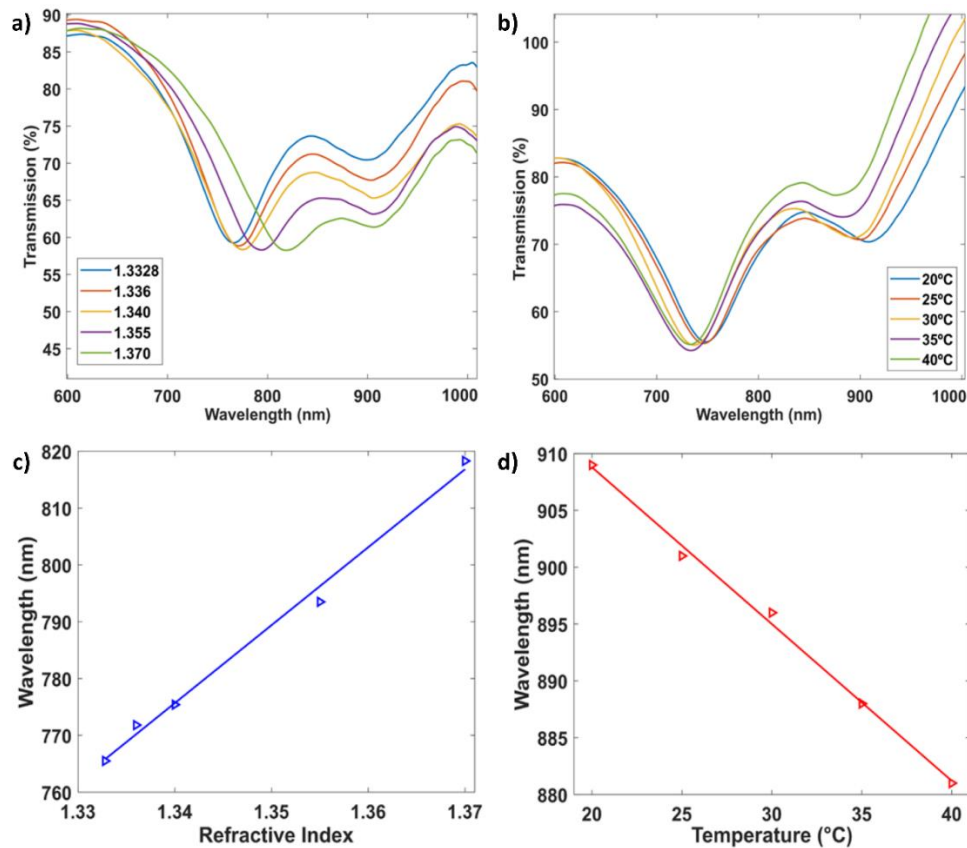


Fig. 3.35: Respuesta de los LMRs generados con el sensor recubierto de CuO y PDMS en función de: (a) índice de refracción de 1.332 a 1.370. (b) la temperatura de 20 °C a 40 °C. (c) Cambio de longitud de onda en función del índice de refracción; d) Cambio de longitud de onda en función de la temperatura. Reproducido de [37].

En cuanto a la comparación con sensores duales para índice de refracción y temperatura, si se compara con el caso más similar de los consultados, un sensor SPR en fibra óptica parcialmente cubierto con PDMS, las sensibilidades alcanzadas fueron de 2323 nm/RIU y $-2,85$ nm/°C [43]. Estos valores superan los alcanzados aquí, pero hay que señalar que la plataforma basada en LMRs muestra más potencial en términos de detección de múltiples parámetros, porque es más fácil depositar selectivamente la superficie de un cubreobjetos con materiales que son sensibles a diferentes parámetros. Además, se puede depositar en ambos lados del cubreobjetos, algo que no es posible con la estructura propuesta en [43].

En la Fig. 3.35 también es posible observar que, junto con el cambio de longitud de onda, hay una variación en la intensidad del LMR. Esto ocurre porque las resonancias son bastante amplias y se superponen entre sí, lo que hace que la intensidad cambie. Esta cuestión no es problemática siempre que sea posible obtener el mínimo de cada LMR, pero en general se debe evitar que se produzca un solapamiento completo, lo que impediría la detección simultánea de temperatura e índice de refracción. Por lo tanto, es importante un diseño adecuado que permita evitar la superposición cuando se opera con este tipo de sensores.

Además del análisis de sensibilidad, se realizó una prueba dinámica cambiando la temperatura del sensor con la celda Peltier en pasos de 21°C a 25°C mientras que ambos sensores se cubren con agua, tanto el de índice de refracción como el de temperatura. La respuesta obtenida se muestra en la Fig. 3.36. El LMR recubierto con PDMS mostró un cambio de longitud de onda de 5 nm mientras que el LMR recubierto solo con CuO mostró un cambio de longitud de onda de 1 nm. Esto se debió al hecho de que el índice de refracción del agua cambia con la temperatura [44].

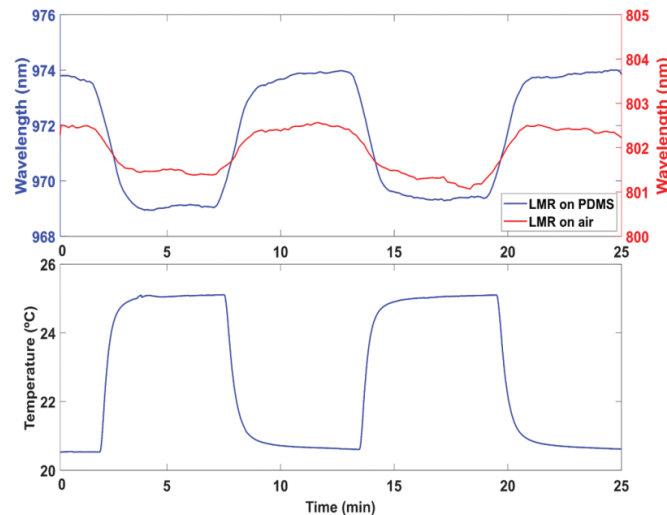


Fig. 3.36: Respuesta dinámica del sensor dual en función de la temperatura en el rango de 21°C a 25°C. Reproducido de [37].

También queda demostrado, a partir de lo anterior, que los cambios de temperatura afectan al índice de refracción de los líquidos, lo que explica la necesidad de un sensor de doble parámetro. Sin embargo, hay que señalar que la sección cubierta con PDMS es insensible al índice de refracción, por lo que se puede utilizar para detectar temperatura. Gracias a esto, en el otro LMR, que es a la vez sensible a la temperatura y al índice de refracción, la contribución de temperatura se puede restar del cambio de longitud de onda debido tanto a la temperatura como al índice de refracción para calcular el índice de refracción del líquido. Por otro lado, el tiempo de respuesta de la resonancia LMR con PDMS fue muy similar al sensor electrónico NTC utilizado como referencia: 1,2 segundos [41].

3.3.3 Sensor dual de índice de refracción LMR-SPR

3.3.3.1 Proceso de fabricación

La deposición se realizó por la técnica de sputtering utilizando una cara del cubreobjetos. Se depositó la mitad de la superficie con un target de plata de Plasmaterials Inc. con dimensiones de 57 mm de diámetro y 1 mm de espesor mientras la otra mitad se depositó con un target de

óxido de indio y estaño (ITO) de ZhongNuo Advanced Material Technology con diámetro de 57 mm y 3 mm de espeso.

El método utilizado para generar los patrones rectangulares fue un proceso de dos pasos basado en la utilización de una máscara con un agujero. Para depositar ambos materiales se utilizó una presión parcial de argón de 7×10^{-2} mbar, mientras que la intensidad fue de 140 mA para la película delgada de ITO y de 35 mA para la de plata. El montaje experimental utilizado es muy simple y se presenta en la Fig. 3.38a mientras la Fig. 3.38b muestra el esquema del cubreobjetos recubierto con plata e ITO.

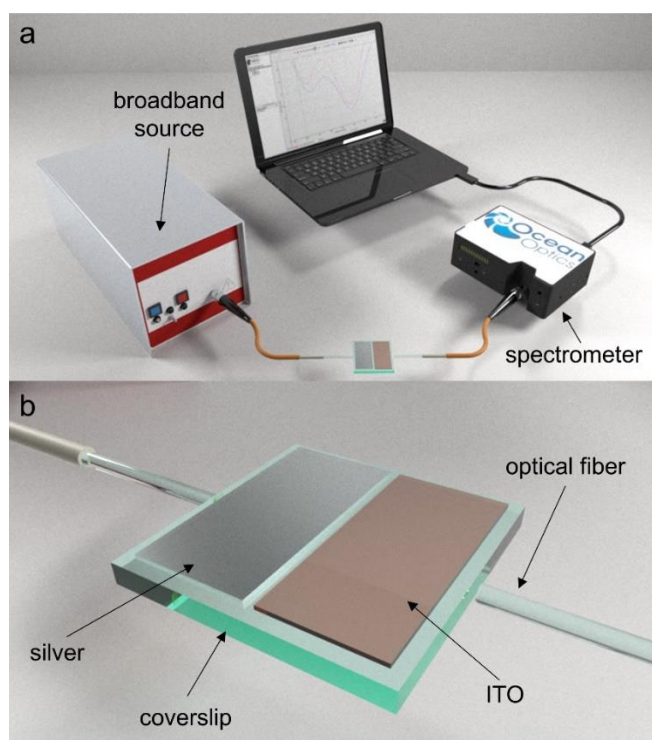


Fig. 3.38: (a) Configuración experimental. (b) Cubreobjetos recubierto con una película delgada de plata e ITO. Reproducido de [45].

3.3.3.2 Caracterización de las películas delgadas

La Fig. 3.39 muestra las películas delgadas de plata e ITO depositadas sobre un cubreobjetos y caracterizadas con tecnología SEM. El espesor de ambas películas delgadas se seleccionó de tal manera que ambos SPR y LMR se pudieran observar en el espectro óptico sin superponerse. El espesor de ITO es adecuado para ver el LMR_{TM} a longitudes de onda cortas y el LMR_{TE} en longitudes de onda largas en aire y en líquido. En cuanto a la película delgada de plata, para evitar superposiciones con el LMR, la película delgada depositada nos permitirá ver el SPR en líquido en longitudes de onda cortas, lejos de las otras dos resonancias en líquido ubicadas en longitudes de onda mayores. La distancia entre las películas de plata y de ITO es de 1 mm y su presencia permite una mejor caracterización de la sensibilidad del índice de refracción ya que

esta separación permite colocar líquido alternativamente en ambas regiones reduciendo el riesgo de invadir ambas regiones con el mismo líquido. Por otro lado, esta brecha no juega ningún papel en los resultados, algo que se ha comprobado tanto teórica como experimentalmente.

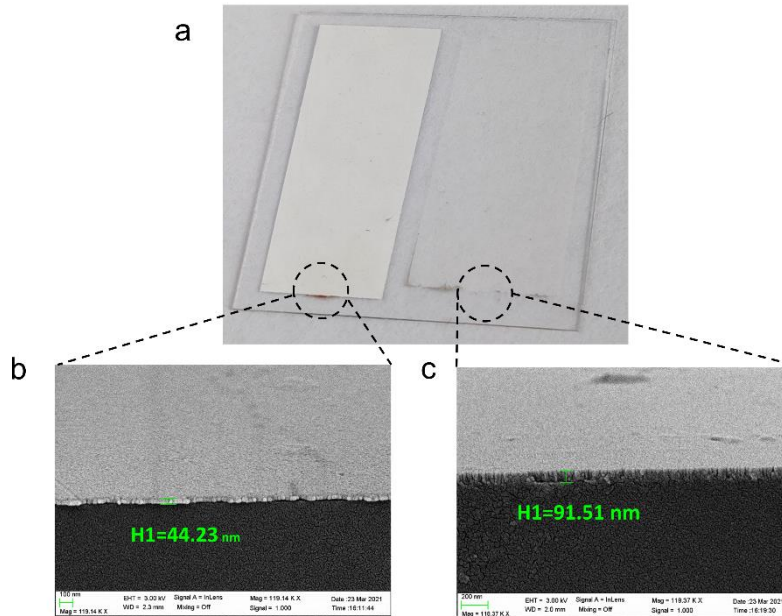


Fig. 3.39: (a) Cubreobjetos depositados con plata (parte izquierda) e ITO (parte derecha). La separación entre ambas películas delgadas es de 1 mm. (b) Imagen FESEM de la sección transversal de la parte del cubreobjetos depositada con plata. (c) Imagen FESEM de la sección transversal de la parte del cubreobjetos depositada con ITO. Reproducido de [45].

3.3.3.3 Resultados experimentales

Sobre la base del espesor de plata e ITO y de los modelos elipsométricos de la plata y el ITO [16], [46], se calculó el espectro de transmisión mediante un análisis numérico basado en el conocido método de ondas planas para una guía de ondas multicapa unidimensional [47], validado tanto para SPR [48] como para LMR [49]. Las Fig. 3.40a-b muestran los resultados numéricos en polarización TE y TM respectivamente para diferentes SRIs: aire, agua y etanol/agua (70:30, v/v), que fueron medidos con un refractómetro 30GS de Mettler Toledo Inc. Este dispositivo obtiene el índice de refracción para una longitud de onda de 589,3 nm y el índice de refracción calculado fue, respectivamente, 1, 1,3328 y 1,362.

Las Fig. 3.40 c-d muestran los datos experimentales correspondientes, que concuerdan con los datos de simulación, donde se consideraron las mismas condiciones del apartado 2.1.1.2. Esto certifica que la película delgada es homogénea, porque el espesor de la película delgada calculado por el microscopio e introducido en la herramienta de simulación, conduce a la misma posición de los SPR/LMR en la Fig. 3.40a-b.

Otra conclusión que se puede extraer de los resultados numéricos y experimentales es que se observa una resonancia SPR correspondiente a la película delgada de plata alrededor de los 500 nm solo para polarización TM, mientras que el LMR generado por la película delgada ITO puede ser visualizado en longitudes de onda más largas en polarización TE y TM. Esta es una de las principales diferencias entre SPR y LMR [18], [50].

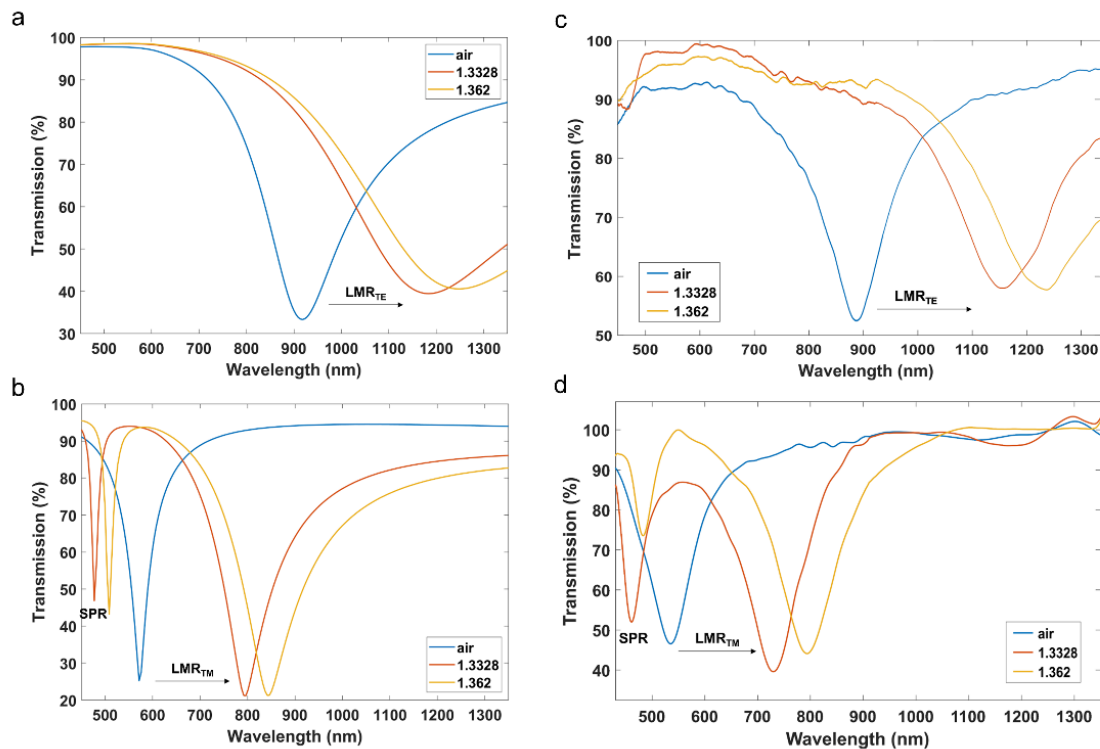


Fig. 3.40: Espectros de transmisión para tres SRIs diferentes (1, 1.3328 y 1.362). Resultados de la simulación en: (a) polarización TE. (b) polarización TM; experimental en: (c) polarización TE; (d) polarización TM. Reproducido de [45].

La simulación también nos permite analizar la intensidad del campo óptico de cara a confirmar que la resonancia en longitudes de onda más cortas es un SPR y la resonancia en longitudes de onda más largas es un LMR. Para ello se calcula la intensidad del campo óptico y el campo magnético transversal de los modos TM_1 para la región recubierta de plata, y TE_0 y TM_0 para la región recubierta de ITO, para una SRI 1.3328 (agua) a longitudes de onda de 450, 700 y 1050 nm, respectivamente. Dicha simulación puede ser observada en la Fig. 3.41. Estas longitudes de onda fueron seleccionadas porque se sitúan en torno a la longitud de onda central del SPR (480 nm en la Fig. 3.40b), el LMR_{TM} (795 nm en la Fig. 3.40b) y el LMR_{TE} (1185 nm en la Fig. 3.40a). El motivo de la selección de longitudes de onda desplazadas hacia el azul relacionadas con la longitud de onda de resonancia central fue que es más fácil visualizar el confinamiento del modo que es responsable de la generación de la resonancia.

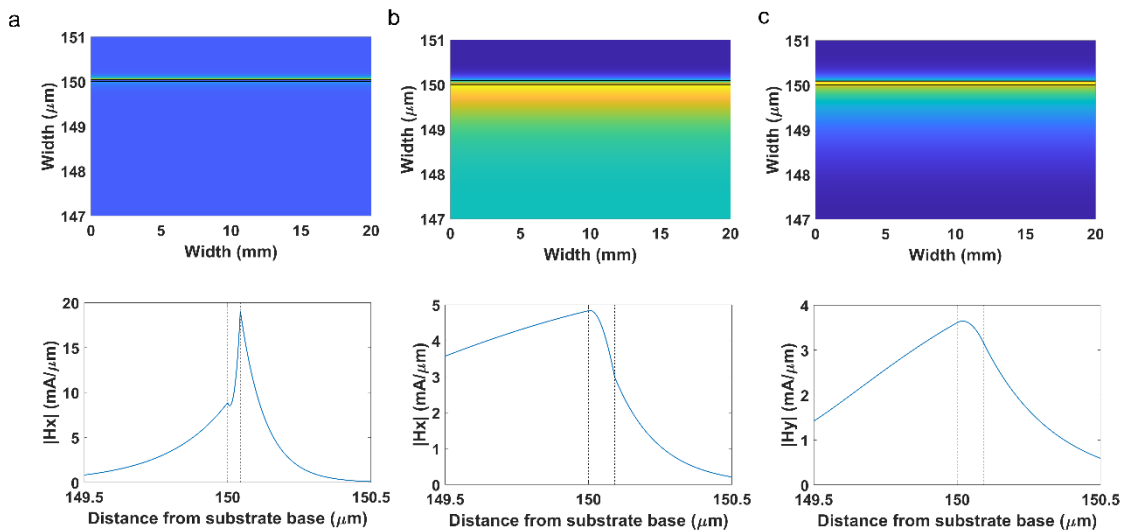


Fig. 3.41: Distribución de la intensidad del campo óptico y campo magnético transversal en la parte superior de la sección transversal del cubreobjetos de 150 μm recubierto con: (a) plata (modo TM_1 a una longitud de onda de 450 nm). (b) ITO modo TE_0 en longitudes de onda de 1050. (c) ITO modo TM_0 a 750 nm. Reproducido de [45].

La principal conclusión que se puede extraer de la Fig. 3.41 es que el SPR presenta un campo evanescente que decae más rápido que el LMR_{TE} y el LMR_{TM} . Esto tendrá implicaciones en términos de una mayor sensibilidad en las proximidades de la película delgada en el caso de la región recubierta de plata, mientras que la región recubierta de ITO será sensible en un rango mayor pero no tanto en las proximidades de la película delgada.

Para analizar el desempeño del dispositivo como sensor, las dos regiones del cubreobjetos fueron cubiertas con líquidos de diferentes índices de refracción (agua y etanol 70%) en el rango de 1.3328 a 1.3620. Para simplificar la caracterización solo se analizó el caso de la polarización TM pues permite visualizar en el mismo espectro el SPR y el LMR_{TM} (ver Fig. 3.42). Los resultados muestran que ambas resonancias experimentan un desplazamiento de longitud de onda al rojo en función del índice de refracción y que la sensibilidad para el LMR de 1720,6 nm/RIU es superior a la sensibilidad del SPR de 1029,4 nm/RIU. De todos modos, debe señalarse que la sensibilidad en los sensores ópticos generalmente aumenta a longitudes de onda más largas por lo que no se puede extraer una gran diferencia en términos de sensibilidad de estos resultados [16]. Además, estos valores de sensibilidad están en el rango típico de sensibilidad observado con otros materiales depositados en cubreobjetos y caracterizados con la misma configuración utilizada en [16], [17]. A modo de comparación con otros sensores ópticos, este dispositivo está en una buena posición en la escala global, aunque existen sensores con un orden de magnitud superior. Por otro lado, generar la resonancia en el infrarrojo cercano podría mejorar la sensibilidad [51].

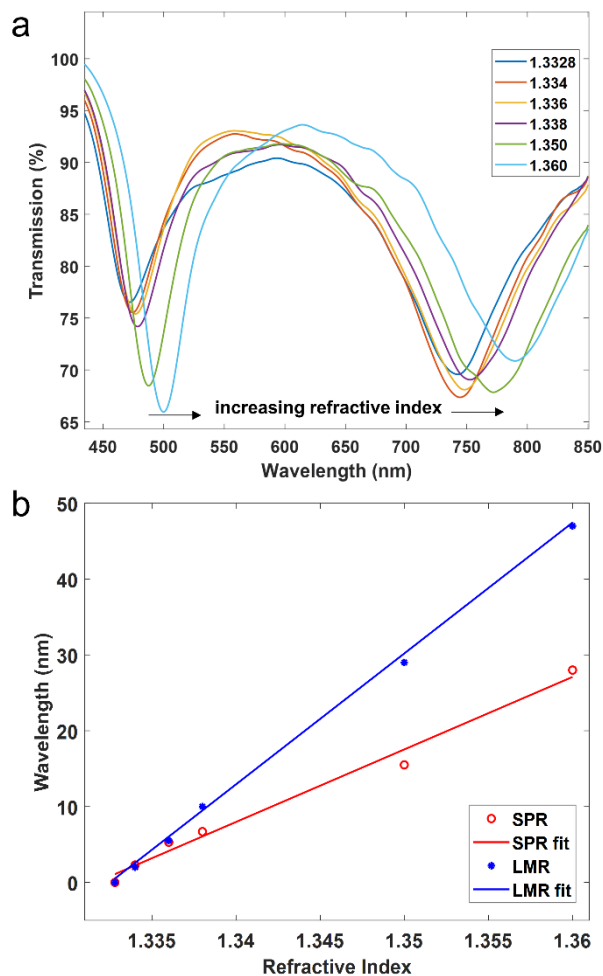


Fig. 3.42: (a) Espectros de transmisión (polarización TM) para diferentes SRIs. (b) Desplazamiento relativo de longitud de onda en función del índice de refracción tanto para LMR como para SPR. Reproducido de [45].

En cuanto a la figura de mérito (FoM), este parámetro se define como la sensibilidad dividida por el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM). En la Fig. 3.40b, la profundidad de la resonancia es alrededor del 50%. Por lo tanto, con el fin de resolver este problema y obtener una buena comparación, aquí se calculará este parámetro como el 75% del máximo. En ese caso, extrayendo el FWHM de la curva roja en la Fig. 3.40b, el FoM para el SPR es 20,59 y para el LMR es 10,52. El mejor rendimiento del SPR puede explicarse por el menor FWHM.

En la Fig. 3.43 se muestran algunos resultados sobre el efecto de cubrir las regiones de plata y de ITO con diferentes líquidos. Los resultados indican que ambas resonancias operan de forma independiente y, por lo tanto, la sensibilidad en cada pico es la misma que en una configuración donde cualquiera de las películas delgadas se deposita por separado.

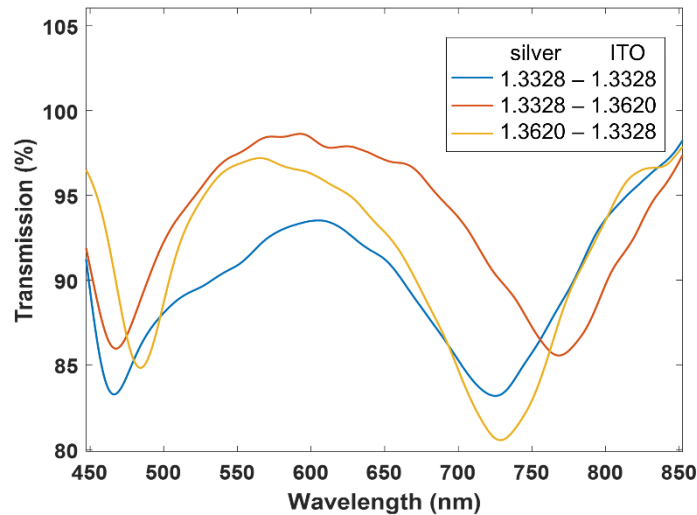


Fig. 3.43: Espectros de transmisión (polarización TM) cuando tanto la película delgada de plata como la de ITO están cubiertos por el mismo índice de refracción (1.3328-1.3328, línea azul), cuando la región recubierta de plata está inmersa en un índice de refracción de 1.3328 y la región recubierta de ITO en 1.362 (línea roja) y cuando la región recubierta de plata está inmersa en un índice de refracción de 1,362 y la región recubierta de ITO en 1,3328 (amarillo). Reproducido de [45].

Con respecto a la profundidad de los LMR, se pueden observar algunos cambios en la Fig. 3.43. Cabe señalar que los LMR con incidencia de luz por el borde del cubreobjetos son muy sensibles en términos de profundidad de la resonancia cuando se manipula el cubreobjetos. La puesta en marcha automatizada no está implementada y es necesario quitar el cubreobjetos de la configuración cada vez que se colocan líquidos nuevos encima del cubreobjetos. Esto explica las imprecisiones en términos de profundidad de la resonancia, que se ve afectada por cambios en el acoplamiento de la luz al cubreobjetos. Sin embargo, este no es el caso de la longitud de onda, que es una medida más fiable. Con todo, este problema de la profundidad podría resolverse con un sistema automatizado.

3.4 Mejora de la sensibilidad de sensores basados en LMRs

Ya se ha comentado anteriormente que la sensibilidad de los LMR se puede mejorar mediante una parametrización adecuada del índice de refracción de la película delgada, el espesor de la película delgada, el SRI y el índice de refracción del sustrato de la guía de onda [49]. Muchos estudios, prácticos y teóricos, combinan diversidad de materiales apilados en capas que generan LMRs, mejorando así su sensibilidad [52]–[57]. Otra estrategia es usar nuevos materiales como guía de ondas cuyo índice de refracción esté muy cerca del SRI. Por lo tanto, para alcanzar una gran sensibilidad en la región del agua, el único requisito es utilizar un sustrato con un índice de refracción similar al del agua [18].

Los polímeros fluorados constituyen una clase única de materiales que exhiben una combinación de propiedades adecuadas para una amplia gama de aplicaciones, que se derivan principalmente de su excelente resistencia química, estabilidad térmica, bajos coeficientes de fricción y propiedades eléctricas [58]. Específicamente, los polímeros perfluorados amorfos como el CYTOP, el Teflon AF y el Hyflon AD exhiben una transparencia óptica inigualable y un bajo índice de refracción entre todos los polímeros conocidos, lo que lleva a excelentes propiedades reflectantes. Uno de los polímeros perfluorados más utilizados en aplicaciones de detección óptica es el CYTOP, con un índice de refracción de 1.34, se convierte en un material ideal para el análisis fotónico de soluciones acuosas y biológicas porque su índice de refracción es muy cercano al índice de refracción del agua [59].

En este trabajo se propone utilizar el tetrafluoroetileno-perfluoro o alkoxy Vinyl Ether (PFA) porque como polímero perfluorado tiene un índice de refracción bajo cuyo valor es 1.350 [60], lo que permite monitorizar un rango más amplio, desde el índice de refracción del agua de 1.33 hasta el índice de refracción del mismo sustrato. Por otro lado, para los SRIs superiores al índice de refracción del sustrato PFA no hay cambio de longitud de onda de la resonancia LMR como se demostrará más adelante.

Existen además otras características que el sustrato debe cumplir para ser usado como guía de ondas. Una característica importante es la transparencia del material ya que el principio de funcionamiento del LMR requiere que la luz sea transmitida a través del sustrato depositado. El PFA tiene una transparencia del 96 % atravesando una distancia de 50 μm [60]. Aun así, se comprobó experimentalmente que en un sustrato de 18 mm de largo permite transmitir una señal luminosa con potencia suficiente para monitorizar la resonancia óptica. Otro aspecto importante es que el sustrato a utilizar es inerte a los procesos físicos y químicos durante los experimentos que se llevan a cabo. El PFA tiene excelentes propiedades de resistencia a ácidos concentrados y diluidos, alcoholes, sustancias alcalinas, hidrocarburos, grasas y aceites, y cetonas. Esto lo hace ideal para muchas aplicaciones en el dominio de los sensores ambientales, sensores químicos y biosensores [60].

Además, para la selección del material de la guía de ondas, otro parámetro clave es el índice de refracción de la película delgada. De acuerdo con la literatura, la sensibilidad se puede aumentar utilizando un material con una parte real del índice de refracción alta, aunque la relación de aumento de sensibilidad se reduce a medida que aumenta el índice de refracción del material [18]. Es por eso que en [16], la sensibilidad de los sensores LMR basados en diferentes materiales es bastante similar. En vista de esto se emplea el ITO, uno de los materiales utilizados en [16].

3.4.1 Proceso de fabricación

Para obtener el sustrato se utilizó una lámina de PFA de 500 μm de espesor adquirida con la compañía Dupont y fue cortada en piezas de 18x18 mm de área, con el fin de comparar los resultados con los cubreobjetos de microscopio de vidrio utilizados en otros trabajos [16], [17].

Para realizar las deposiciones de ITO (16x16 mm) los parámetros usados para depositar son: presión parcial de Ar de 8×10^{-2} mbar e intensidad de corriente de 150 mA con una tasa de deposición de 0.165 nm por segundo.

La estructura del montaje experimental se describe en la Fig. 3.44a. Una fuente de luz halógena TAKHI-HP de Pyroistech y dos espectrómetros, USB4000 y NIRQuest de Ocean Optics, fueron utilizados para lanzar luz a la guía de ondas y monitorizar el espectro de transmisión en la región visible e infrarrojo cercano respectivamente. En la Fig. 3.44b, se muestra una foto con la luz acoplada a través del polarizador al borde del cubreobjetos que ha sido depositado con una película delgada.

Para reducir la fuga de luz en la parte inferior del sustrato, por lo general se utiliza un segundo sustrato de índice de refracción más bajo. En este caso las guías de ondas de vidrio sodocálcico son soportadas por un sustrato de PMMA colocado debajo de la cara inferior de la guía de ondas [26]. Sin embargo, en el caso del sustrato de PFA, que tiene un índice de refracción de 1.35, es difícil encontrar un material con un índice de refracción más bajo. En cualquier caso, para futuros desarrollos, una propuesta interesante podría ser depositar materiales mesoporosos como es el caso de la sílice mesoporosa, con índice de refracción de $n = 1.07$ [61], en la cara inferior del sustrato de PFA. Esta estrategia ayudaría considerablemente a confinar la luz y mejorar el campo evanescente del sensor. En cualquier caso, el rendimiento del sensor fue bueno a pesar de no poder utilizar sustratos de bajo índice de refracción.

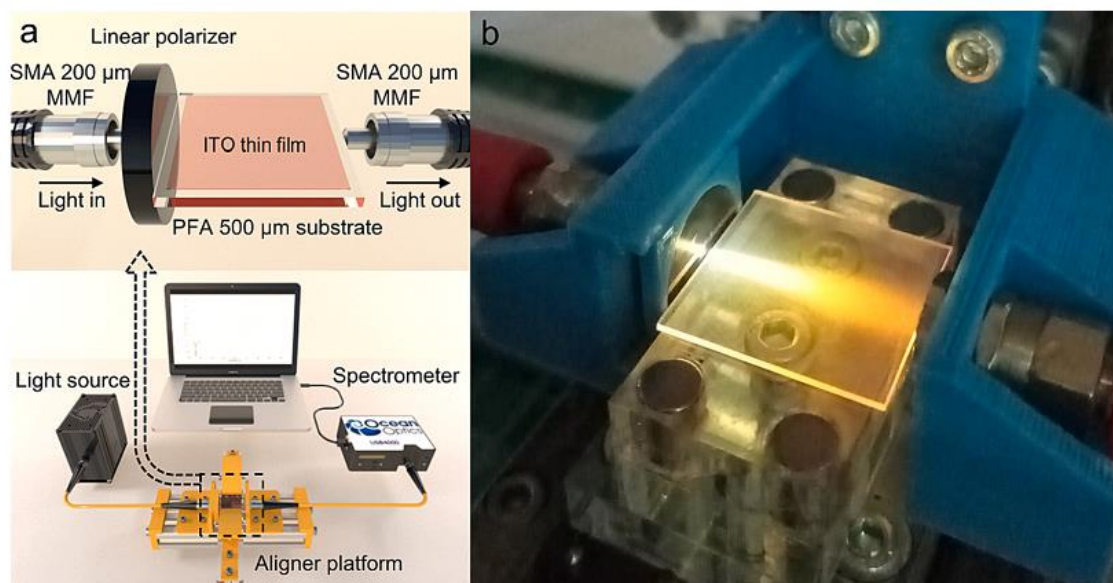


Fig. 3.44: Montaje experimental utilizado para la caracterización de los refractómetros: (a) El sistema permite controlar la polarización de la luz para visualizar el LMR TE o TM en el espectro óptico. (b) Foto de la configuración experimental con la fibra multimodo que lanza la luz en el borde del cubreobjetos depositado con la película delgada a través de un polarizador. Reproducido de [62].

Para probar la respuesta refractométrica del LMR de ITO en función del SRI, se prepararon diferentes soluciones de glucosa con índice de refracción diferentes, correspondientes al rango de 1.3332 a 1.3579. Las mediciones del índice de refracción se realizaron con un refractómetro Refracto 30GS de la compañía Mettler Toledo que opera a 589,3 nm.

3.4.2 Simulación numérica

Para las simulaciones con la guía de ondas plana de PFA recubierta con ITO [16] se utilizó el método de ondas planas para un modelo unidimensional de guía de ondas multicapa [47]. En la región visible explorada (600–750 nm) los valores de la parte real están en el rango de $n = 1.991$ – 1.961 mientras que los valores de la parte imaginaria son $k = 0.01287$ – 0.02206 . En la región NIR explorada (1550–1800 nm) los valores de la parte real están en el rango de $n = 1.871$ – 1.8575 mientras que los valores de la parte imaginaria son $k = 0,1037$ – $0,1312$.

En cuanto al PFA y al SRI, se utilizaron valores fijos en todo el rango de longitud de onda porque no hay modelos de dispersión en la literatura para el PFA y la dispersión de la parte real del índice de refracción de las soluciones de glucosa es máximo de 0,01 en el rango longitud de onda de 400 a 1800 nm [63], [64], 25 veces menor que la dispersión del ITO en el mismo rango de longitud de onda.

Para simular la sensibilidad del primer y segundo LMR, se analizaron numéricamente múltiples espectros y se observó que para un espesor de 30-35 nm es posible visualizar el primer LMR en polarización TE en la región infrarroja, donde se alcanza la mayor sensibilidad para SRI

en la región del agua, mientras que para la generación del segundo LMR en la región visible fue posible para una película delgada de 200 a 250 nm, también en polarización TE.

La Fig. 3.45 muestra los espectros numéricos de los índices de refracción utilizados en la parte experimental real para las dos muestras depositadas con diferentes espesores de ITO, uno para la generación del primer LMR y el otro para la generación del segundo LMR. Se obtuvieron sobre la base de que la deposición para la generación del primer LMR se detuvo después de 200 s, mientras que para la deposición del segundo LMR se detuvo después de 1440 s. De acuerdo con la tasa de deposición estimada de ITO en la máquina de sputtering de 0,165 nm por segundo, los espesores de ITO fueron de 33 y 237,6 nm para el LMR1 y LMR2 respectivamente.

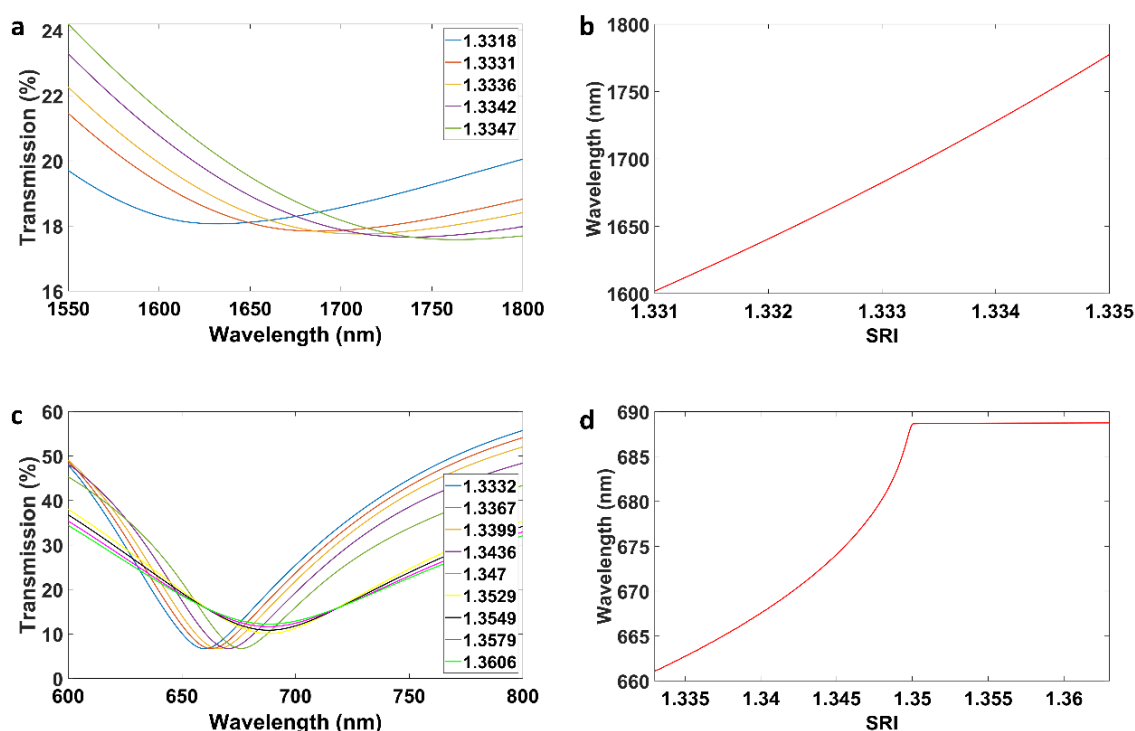


Fig. 3.45: Simulación en FIMMWAVE de los sensores LMR1 y LMR2: (a) desplazamiento del LMR1 a mayores longitudes de onda. (b) LMR1 en función del SRI. (c) desplazamiento del LMR2 a mayores longitudes de onda. (d) LMR2 en función del SRI. Reproducido de [62].

El desplazamiento en longitud de onda tanto del primer como del segundo LMR se muestran como una función del SRI. Se alcanza una sensibilidad de 43.917 nm/RIU para el primer LMR mientras que para el segundo LMR la sensibilidad disminuye considerablemente a 2.258 nm/RIU en la región hasta 1,35, que es el índice de refracción del sustrato. Para índices de refracción que exceden el índice de refracción del sustrato la resonancia se mantiene en la misma longitud de onda porque, en este caso, el modo se vuelve de tipo leaky, con fugas, concepto de la literatura inglesa que hace referencia a modos donde el campo no tiende a cero fuera de la zona guiada. En consecuencia, debido a que el modo es de tipo leaky, lo que está cambiando en función del SRI es la profundidad de la atenuación y no la longitud de onda, como es el caso de los SRI por

debajo del índice de refracción del sustrato. El mismo comportamiento debe ocurrir en el primer LMR cuando se supera el índice de refracción del sustrato. Sin embargo, debido a la alta sensibilidad de esta resonancia, esto ocurre mucho más allá del límite del espectro monitorizado.

Este fenómeno también se ha observado en las redes de Bragg de periodo largo (long period fiber gratings), donde también hay un cambio de longitud de onda de la resonancia para los SRI por debajo del sustrato y un cambio de la profundidad de la resonancia para los SRI por encima del sustrato [65], [66]. Esta variación en la profundidad de las resonancias es algo que también se ha observado en interferómetros de Mach-Zehnder [67], y la explicación es que cuando el medio externo supera el índice de refracción de la guía de ondas los modos son de tipo leaky y, a medida que aumenta el contraste entre ambos medios, los modos están más confinados a la guía de ondas y hay una menor interacción con el medio externo, algo que también se observa en la Fig. 3.46c como una reducción de la profundidad del LMR.

3.4.3 Resultados experimentales

Como se indicó en la sección anterior, se generaron dos resonancias por modos con pérdidas después de 200s y 1440s de deposición de ITO. Esas resonancias se han llamado LMR1 y LMR2 respectivamente.

El primer paso para caracterizar los refractómetros fue calcular el desplazamiento del LMR1 a longitudes de onda mayores cuando el SRI cambia de aire (1) a agua (1.33). El LMR1 en la Fig. 3.46a muestra un desplazamiento en longitud de onda de 916 nm, desde la región visible a la infrarroja cercana del espectro óptico. Este valor es 5,23 más alto que el cambio de longitud de onda de 175 nm experimentado con un LMR de ITO de primer orden sobre un cubreobjetos de vidrio sodocálcico [16].

Sin embargo, el resultado obtenido en la Fig. 3.46a no es el caso óptimo. El mejor rango de índice de refracción para el funcionamiento del sensor está en la proximidad a 1,35, el índice de refracción de PFA. Esta prueba se puede realizar utilizando soluciones con diferente concentración de glucosa. La Fig. 3.46b muestra la evolución de los espectros de transmisión en función de los diferentes índices de refracción que van desde 1.3318 a 1.3347, cubriendo un amplio rango del espectro. En la Fig. 3.46c se puede observar el cambio de longitud de onda en función del índice de refracción, pudiendo calcularse una sensibilidad de 41.034 nm/RIU, muy similar al obtenido con simulaciones. Además, este valor mejora por un factor de 29 los 1400 nm/RIU de sensibilidad alcanzada para índices de refracción que van desde 1.333 a 1.368 en [16]. En dicho caso el montaje utilizado fue similar pero la principal diferencia fue el material del sustrato de vidrio sodocálcico, con índice de refracción que oscila entre 1,51 y 1,54 en la región VIS/NIR [19]. Para el LMR1 es muy difícil calcular el FWHM porque es muy amplio y su extremo

derecho no es visible para establecer un nivel de referencia. Lo mismo ocurre con los parámetros FOM, LoD y Q-factor que no se pueden calcular correctamente. Pero, aun así, todavía es posible utilizar el dispositivo como refractómetro.

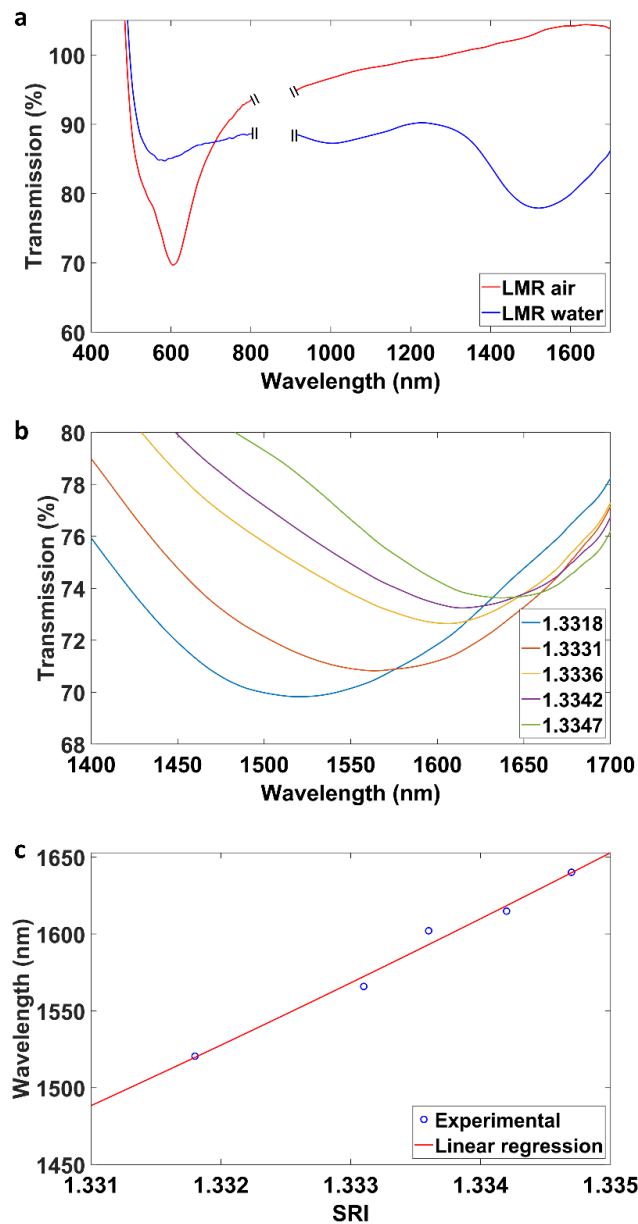


Fig. 3.46: Dispositivo LMR de ITO depositado durante 200 s (LMR1 en la región del infrarrojo cercano, polarización en modo transversal eléctrico, en el rango de longitud de onda de 1400 a 1700 nm: (a) transición del LMR1 aire-agua. (b) Espectros de transmisión para diferentes valores de SRI; c) Longitud de onda central de la resonancia como función del SRI. Reproducido de [62].

La Fig. 3.47a muestra los espectros de transmisión del LMR2 cuando el sensor depositado con 237 nm de ITO se cubre con índices de refracción que van desde 1.3332 a 1.3606. Además, la Fig. 3.47b muestra la calibración del sensor, donde se pueden apreciar dos regiones principales, una con alta sensibilidad para valores por debajo del índice de refracción del sustrato de 1.35, y otra región para valores por encima del índice de refracción del sustrato con mucha

menos sensibilidad (los valores de sensibilidad al índice de refracción se pueden consultar en la Tabla 3.4). Esto concuerda bien con el análisis numérico anterior, donde se indicó que por encima de 1.35 los modos son leaky y, por lo tanto, la resonancia solo cambia en profundidad.

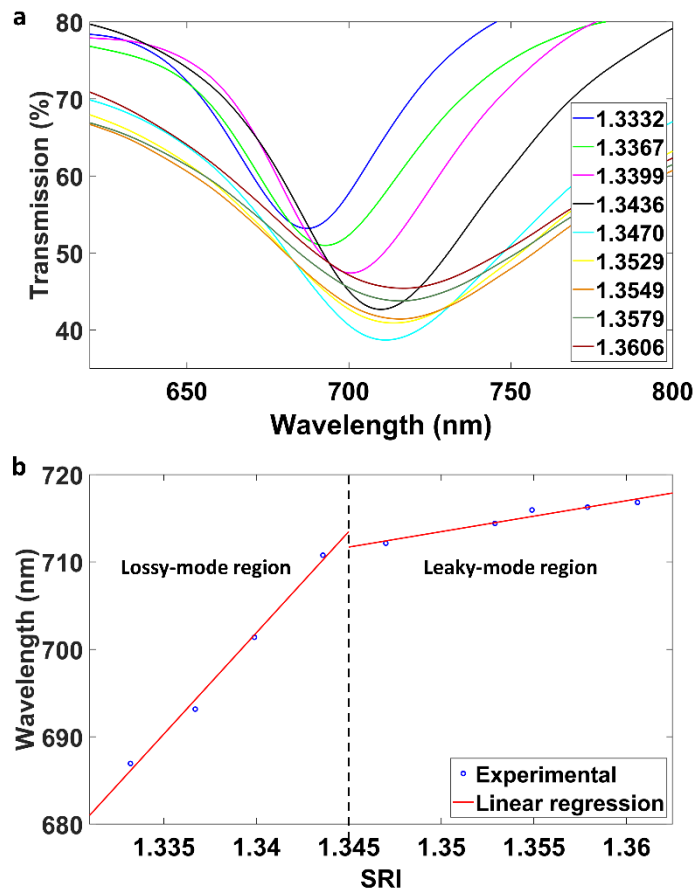


Fig. 3.47: PFA depositado con ITO durante 1400 s para la generación del segundo LMR en polarización TE: (a) Espectros de transmisión para diferentes valores SRI. (b) longitud de onda central de la resonancia en función del SRI. Se observan dos regiones diferentes de sensibilidad: una región de alta y una baja sensibilidad dependiendo de si el SRI supera o no el índice de refracción del sustrato. Reproducido de [62].

Sensibilidad

LMR1		LMR2	
Región SRI	Sensibilidad (nm/RIU)	Región SRI	Sensibilidad (nm/RIU)
1.3332-1.3370	41,034	Completa 1.3332-1.3606	1,091
		Crecimiento rápido (1.3332-1.3436)	2,298
		Región LMR1 (1.3332-1.3367)	1,800

Tabla. 3.4: Regiones de sensibilidad calculadas para el LMR1 y el LMR2.

No ha sido posible encontrar una referencia de un LMR2 hecho de ITO en un cubreobjetos de vidrio sodocálcico para comparar con el LMR2 generado con ITO depositado en PFA. Sin embargo, hay una publicación donde se deposita un material similar: In_2O_3 [17]. La sensibilidad del primer LMR es de alrededor de 1000 nm/RIU, similar a la sensibilidad del primer LMR generado con ITO en [16]. Por lo tanto, se sugiere utilizar el In_2O_3 como referencia para comparar

con PFA depositado con ITO. La sensibilidad del segundo LMR con In_2O_3 es de 125 nm/RIU en polarización TE en la región SRI de 1.333 a 1.372. Si comparamos este valor con el del ITO sobre PFA, este último tiene una sensibilidad de 2.298 nm/RIU, lo que lo hace 18 veces más sensible. Este es un resultado muy positivo porque aumenta la sensibilidad del LMR2, que, dependiendo de los materiales, se puede observar y monitorizar más fácilmente que el LMR1.

3.5 Conclusiones

En este capítulo ha sido posible demostrar que una película delgada depositada en gradiente contiene la superposición de múltiples LMRs y que estos pueden ser aislados o “sintonizados” en el espectro óptico para detectar múltiples parámetros. Un enfoque simple para lograr dicho objetivo está basado en el método de deposición con gradiente en el espesor sobre un sustrato plano, como es el caso de los cubreobjetos para microscopio. En esta línea, se han propuesto y comprobado dos métodos prácticos: realizar etching una vez depositado el gradiente o depositar el mismo con ayuda de máscaras. Este último permite generar nanopatrones previamente diseñados en forma de una estructura que se asemeja a los conocidos electrodos interdigitados definidos como sensores fotónicos interdigitados.

Se han demostrado las múltiples ventajas que ofrece la estructura plana pues, de una forma relativamente fácil, es posible depositar diferentes materiales, en una cara o en ambas de la guía de onda, detectando así múltiples parámetros, cuestión que no es posible de una forma sencilla en otras estructuras como la fibra óptica o la configuración de Kretschmann.

Con respecto a las películas delgadas, los materiales utilizados para generar los LMR pueden ser sensibles a un parámetro específico combinándolos con materiales particularmente sensibles a dicho parámetro. Así, ha sido posible combinar una película delgada de CuO con una capa adicional de PDMS para la detección de temperatura y una capa de agarosa para la detección de humedad, obteniendo así un sensor dual que opera en el espectro visible-NIR.

Una estrategia similar para detectar dos parámetros, índice de refracción y temperatura se implementó combinando CuO con PDMS, en una cara de la guía de onda.

De igual forma se logró generar sobre un mismo sustrato dos resonancias, una SPR y otra LMR. Este refractómetro dual permite la evaluación de ambos fenómenos al mismo tiempo en términos de índice de refracción y abre el campo a la exploración de la generación de espectros con múltiples resonancias de diferente tipo.

Finalmente, con el fin de mejorar la sensibilidad de los sensores LMR se obtuvieron dos sensores refractómetros basados en LMR con muy alta sensibilidad. El refractómetro LMR1 de primer orden se caracterizó en la región acuosa logrando una sensibilidad de **41,034** nm/RIU en

la región de 1.3318 a 1.3347 comparable a la mejor sensibilidad alcanzada con SPR [68]. Este valor de sensibilidad podría mejorarse si el rango del índice de refracción del sustrato se acercase más al rango SRI. Sin embargo, si el rango de SRI es amplio se corre el riesgo de llegar a la región del modo con fugas (leaky mode), donde el LMR se estabiliza en longitud de onda y ya no se desliza. Por otro lado, el segundo LMR también muestra una muy buena sensibilidad de más de 2000 nm/RIU. Esto es interesante porque este LMR de segundo orden es más fácil de controlar y se puede utilizar para aplicaciones no tan exigentes. En cualquier caso, la alta sensibilidad alcanzada con los LMRs en este trabajo sugiere que este fenómeno podría competir con los SPRs en aplicaciones que demandan bajo límite de detección en el dominio de los biosensores, sensores químicos y sensores ambientales, con una plataforma simple que definitivamente demuestra ser una buena alternativa comparativamente a los sensores de fibra D-shaped, la estructura más estudiada hasta ahora en el dominio de los sensores basados en LMR.

En cuanto a las posibles aplicaciones, todos los sensores presentados sirven de plataforma para el desarrollo de sensores ambientales, de gas, químicos y biosensores sin-marcaje (free-label) que requieren detección multiparamétrica. En otras palabras, las posibilidades de diseño con este concepto son muy numerosas.

3.6 Bibliografía

- [1] M. Puiu and C. Bala, "SPR and SPR imaging: Recent trends in developing nanodevices for detection and real-time monitoring of biomolecular events," *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 6. MDPI AG, Jun. 14, 2016. doi: 10.3390/s16060870.
- [2] Y. S. Kim *et al.*, "Novel application of surface plasmon resonance biosensor chips for measurement of advanced glycation end products in serum of Zucker diabetic fatty rats," *Biosens Bioelectron*, vol. 25, no. 1, pp. 248–252, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.bios.2009.06.024.
- [3] S. Kumar *et al.*, "MoS₂ Functionalized Multicore Fiber Probes for Selective Detection of Shigella Bacteria Based on Localized Plasmon," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 39, no. 12, pp. 4069–4081, Jun. 2021, doi: 10.1109/JLT.2020.3036610.
- [4] M. Lobry *et al.*, "HER2 biosensing through SPR-envelope tracking in plasmonic optical fiber gratings," *Biomed Opt Express*, vol. 11, no. 9, p. 4862, Sep. 2020, doi: 10.1364/boe.401200.
- [5] A. V. Mamishev, K. Sundara-Rajan, F. Yang, Y. Du, and M. Zahn, "Interdigital sensors and transducers," in *Proceedings of the IEEE*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2004, pp. 808–844. doi: 10.1109/JPROC.2004.826603.
- [6] C. Mukhopadhyay, B. George, J. Kumar, and T. Islam, *Interdigital Sensors Progress over the Last Two Decades*, vol. 36 Smart Sens. M & I. 2021. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/10617>

- [7] N. Afsarimanesh, A. Nag, M. E. E. Alahi, T. Han, and S. C. Mukhopadhyay, "Interdigital sensors: Biomedical, environmental and industrial applications," *Sens Actuators A Phys*, vol. 305, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.111923.
- [8] I. S. Dos Santos-Neto *et al.*, "Interdigitated electrode for electrical characterization of commercial pseudo-binary biodiesel–diesel blends," *Sensors*, vol. 21, no. 21, Nov. 2021, doi: 10.3390/s21217288.
- [9] W. Ziping, X. Xiqiang, Q. Lei, W. Jiatao, F. Yue, and T. Maoyuan, "Research on the progress of interdigital transducer (IDT) for structural damage monitoring," *Journal of Sensors*, vol. 2021. Hindawi Limited, 2021. doi: 10.1155/2021/6630658.
- [10] M. Beidaghi and C. Wang, "Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance," *Adv Funct Mater*, vol. 22, no. 21, pp. 4501–4510, Nov. 2012, doi: 10.1002/adfm.201201292.
- [11] N. Liu and Y. Gao, "Recent Progress in Micro-Supercapacitors with In-Plane Interdigital Electrode Architecture," *Small*, vol. 13, no. 45, Dec. 2017, doi: 10.1002/sml.201701989.
- [12] L. E. B. Ribeiro and F. Fruett, *Analysis of the Planar Electrode Morphology for Capacitive Chemical Sensors*.
- [13] E. Kosri, F. Ibrahim, A. Thiha, and M. Madou, "Micro and Nano Interdigitated Electrode Array (IDEA)-Based MEMS/NEMS as Electrochemical Transducers: A Review," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 23. MDPI, Dec. 01, 2022. doi: 10.3390/nano12234171.
- [14] I. Dominguez, I. Del Villar, O. Fuentes, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Interdigital concept in photonic sensors based on an array of lossy mode resonances," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-92765-0.
- [15] I. Dominguez, J. M. Corres, O. Fuentes, I. del Villar, and I. R. Matias, "Multichannel Refractometer Based on Lossy Mode Resonances," *IEEE Sens J*, vol. 22, no. 4, pp. 3181–3187, Feb. 2022, doi: 10.1109/JSEN.2022.3142050.
- [16] O. Fuentes, J. Goicoechea, J. M. Corres, I. Del Villar, A. Ozcariz, and I. R. Matias, "Generation of lossy mode resonances with different nanocoatings deposited on coverslips," *Opt Express*, vol. 28, no. 1, p. 288, Jan. 2020, doi: 10.1364/oe.28.000288.
- [17] O. Fuentes, I. Del Villar, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Lossy mode resonance sensors based on lateral light incidence in nanocoated planar waveguides," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-45285-x.
- [18] I. Del Villar *et al.*, "Optical sensors based on lossy-mode resonances," *Sens Actuators B Chem*, vol. 240, pp. 174–185, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.126.
- [19] M. Rubin, "Optical properties of soda lime silica glasses," *Solar Energy Materials*, vol. 12, pp. 275–288, 1985, doi: 10.1016/0165-1633(85)90052-8.
- [20] N. Sultanova, S. Kasarova, and I. Nikolov, "Dispersion properties of optical polymers," in *Acta Physica Polonica A*, Polish Academy of Sciences, 2009, pp. 585–587. doi: 10.12693/APhysPolA.116.585.

- [21] F. J. Arregui, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Zubiate, and I. R. Matias, "Giant sensitivity of optical fiber sensors by means of lossy mode resonance," *Sens Actuators B Chem*, vol. 232, pp. 660–665, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.04.015.
- [22] F. Chiavaioli *et al.*, "Femtomolar Detection by Nanocoated Fiber Label-Free Biosensors," *ACS Sens*, vol. 3, no. 5, pp. 936–943, May 2018, doi: 10.1021/acssensors.7b00918.
- [23] O. Fuentes *et al.*, "Improving the width of lossy mode resonances in a reflection configuration D-shaped fiber by nanocoating laser ablation," *Opt Lett*, vol. 45, no. 17, p. 4738, Sep. 2020, doi: 10.1364/ol.402177.
- [24] F. Yang and J. R. Sambles, "Determination of the optical permittivity and thickness of absorbing films using long range modes," *J Mod Opt*, vol. 44, no. 6, pp. 1155–1163, 1997, doi: 10.1080/09500349708230726.
- [25] J. M. Corres, J. Ascorbe, F. J. Arregui, and I. R. Matias, "Tunable electro-optic wavelength filter based on lossy-guided mode resonances," *Opt Express*, vol. 21, no. 25, p. 31668, Dec. 2013, doi: 10.1364/oe.21.031668.
- [26] O. Fuentes, J. M. Corres, I. R. Matias, and I. Del Villar, "Generation of Lossy Mode Resonances in Planar Waveguides Toward Development of Humidity Sensors," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 37, no. 10, pp. 2300–2306, 2019, doi: 10.1109/JLT.2019.2902045.
- [27] F. J. Arregui, Z. Ciaurriz, M. Oneca, and I. R. Matias, "An experimental study about hydrogels for the fabrication of optical fiber humidity sensors," *Sens Actuators B Chem*, vol. 96, no. 1–2, pp. 165–172, Nov. 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00520-3.
- [28] I. Dominguez, I. Del Villar, O. Fuentes, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Dually nanocoated planar waveguides towards multi-parameter sensing," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-83324-8.
- [29] I. Del Villar, I. R. Matias, F. J. Arregui, and M. Achaerandio, "Nanodeposition of materials with complex refractive index in long-period fiber gratings," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 23, no. 12, pp. 4192–4199, Dec. 2005, doi: 10.1109/JLT.2005.858246.
- [30] Y. Kaneko, H. Hayashi, Y. Ishii, W. Kada, and H. Nishikawa, "Refractive index change and thermo-optic effect in polydimethylsiloxane nanocomposites with oxide nanoparticles induced by proton beam writing," *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, vol. 459, pp. 94–97, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.nimb.2019.09.004.
- [31] P. S. Priambodo, P. S. Priambodo, and R. Magnusson, "Agarose-Gel Based Guided-Mode Resonance Humidity Sensor," *IEEE Sens J*, vol. 7, no. 3, pp. 409–414, Mar. 2007, doi: 10.1109/JSEN.2006.890129.
- [32] C. Markos, K. Vlachos, and G. Kakarantzas, "Bending loss and thermo-optic effect of a hybrid PDMS/silica photonic crystal fiber," *Opt Express*, vol. 18, no. 23, p. 24344, Nov. 2010, doi: 10.1364/oe.18.024344.
- [33] J. Mathew, Y. Semenova, and G. Farrell, "Relative humidity sensor based on an agarose-infiltrated photonic crystal fiber interferometer," *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 18, no. 5, pp. 1553–1559, 2012, doi: 10.1109/JSTQE.2011.2182337.

- [34] Y. Liang *et al.*, “Humidity Sensing of Stretchable and Transparent Hydrogel Films for Wireless Respiration Monitoring,” *Nanomicro Lett*, vol. 14, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1007/s40820-022-00934-1.
- [35] P. Roriz, S. Silva, O. Frazão, and S. Novais, “Optical fiber temperature sensors and their biomedical applications,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 7. MDPI AG, Apr. 01, 2020. doi: 10.3390/s20072113.
- [36] J. Ascorbe, J. M. Corres, F. J. Arregui, and I. R. Matias, “Recent developments in fiber optics humidity sensors,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 4. MDPI AG, Apr. 19, 2017. doi: 10.3390/s17040893.
- [37] O. Fuentes, J. M. Corres, I. Dominguez, I. Del Villar, and I. R. Matias, “Lossy Mode Resonances Generated in Planar Configuration for Two-Parameter Sensing,” *IEEE Sens J*, vol. 22, no. 12, pp. 11264–11270, Jun. 2022, doi: 10.1109/JSEN.2021.3076557.
- [38] S. P. Usha, A. M. Shrivastav, and B. D. Gupta, “Semiconductor metal oxide/polymer based fiber optic lossy mode resonance sensors: A contemporary study,” *Optical Fiber Technology*, vol. 45, pp. 146–166, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.yofte.2018.07.003.
- [39] T. Dow Chemical Company, “SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer FEATURES & BENEFITS,” 2017. [Online]. Available: www.consumer.dow.com
- [40] P. Zubiate, C. R. Zamarreño, I. del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “Experimental study and sensing applications of polarization-dependent lossy mode resonances generated by D-shape coated optical fibers,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 33, no. 12, pp. 2412–2418, Jun. 2015, doi: 10.1109/JLT.2015.2392791.
- [41] “Vishay BCcomponents.” [Online]. Available: www.vishay.com/doc?91000
- [42] Y. Xu *et al.*, “Optical Refractive Index Sensors with Plasmonic and Photonic Structures: Promising and Inconvenient Truth,” *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 9. Wiley-VCH Verlag, May 03, 2019. doi: 10.1002/adom.201801433.
- [43] J. S. Velázquez, D. Monzón, D. Moreno, F. Martínez, and I. Hernández, “Simultaneous measurement of refractive index and temperature using a SPR-based fiber optic sensor,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 242, pp. 912–920, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.09.164.
- [44] A. N. Bashkatov and E. A. Genina, “Water refractive index in dependence on temperature and wavelength: a simple approximation,” in *SPIE 5068, Saratov Fall Meeting 2002: Optical Technologies in Biophysics and Medicine IV*, SPIE, Oct. 2003, pp. 393–395. doi: 10.1117/12.518857.
- [45] O. Fuentes, I. Del Villar, I. Dominguez, J. M. Corres, and I. R. Matías, “Simultaneous Generation of Surface Plasmon and Lossy Mode Resonances in the Same Planar Platform,” *Sensors*, vol. 22, no. 4, Feb. 2022, doi: 10.3390/s22041505.
- [46] Y. Jiang, S. Pillai, and M. A. Green, “Realistic Silver Optical Constants for Plasmonics,” *Sci Rep*, vol. 6, Jul. 2016, doi: 10.1038/srep30605.
- [47] P. Yeh, A. Yariv, and C.-S. Hong, “Electromagnetic propagation in periodic stratified media. I. General theory*,” *J Opt Soc Am*, vol. 67, no. 4, pp. 423–438, 1977, doi: 10.1364/JOSA.67.000423.

- [48] A. K. Sharma and B. D. Gupta, "On the sensitivity and signal to noise ratio of a step-index fiber optic surface plasmon resonance sensor with bimetallic layers," *Opt Commun*, vol. 245, no. 1–6, pp. 159–169, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.optcom.2004.10.013.
- [49] I. Del Villar *et al.*, "Design rules for lossy mode resonance based sensors," *Appl Opt*, vol. 51, no. 19, pp. 4298–4307, 2012, doi: 10.1364/AO.51.004298.
- [50] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, F. J. Arregui, and I. R. Matias, "Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 28, no. 1, pp. 111–117, 2010, doi: 10.1109/JLT.2009.2036580.
- [51] A. Urrutia, I. Del Villar, P. Zubiarte, and C. R. Zamarreño, "A Comprehensive Review of Optical Fiber Refractometers: Toward a Standard Comparative Criterion," *Laser and Photonics Reviews*, vol. 13, no. 11. Wiley-VCH Verlag, Nov. 01, 2019. doi: 10.1002/lpor.201900094.
- [52] M. Hernaez, A. G. Mayes, and S. Melendi-Espina, "Sensitivity enhancement of lossy mode resonance-based ethanol sensors by graphene oxide coatings," in *IEEE SENSORS*, 2017. doi: 10.1109/ICSENS.2017.8234320.
- [53] L. Wu, Y. Xiang, and Y. Qin, "Lossy-mode-resonance sensor based on perovskite nanomaterial with high sensitivity," *Opt Express*, vol. 29, no. 11, p. 17602, May 2021, doi: 10.1364/oe.426409.
- [54] S. Yadollahzadeh, R. Aghbolaghi, and R. Parvizi, "Perovskite-based Lossy-mode resonance sensor in visible light spectrum: Comparison and optimization of optical enhancements," *Physica B Condens Matter*, vol. 640, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.physb.2022.414048.
- [55] J. Xiao, X. Li, W. M. Zhao, and Q. Wang, "Lossy mode resonance sensor modified with TiO₂/PSS&Au-nanoparticles bilayers for highly sensitive refractive index sensing," *Optical Fiber Technology*, vol. 68, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.yofte.2021.102735.
- [56] N. Paliwal and J. John, "Theoretical modeling and investigations of AZO coated LMR based fiber optic tapered tip sensor utilizing an additional TiO₂ layer for sensitivity enhancement," *Sens Actuators B Chem*, vol. 238, pp. 1–8, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.07.032.
- [57] L. Wu *et al.*, "High-Performance Lossy-Mode Resonance Sensor Based on Few-Layer Black Phosphorus," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 13, pp. 7368–7373, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b12549.
- [58] V. F. Cardoso, D. M. Correia, C. Ribeiro, M. M. Fernandes, and S. Lanceros-Méndez, "Fluorinated polymers as smart materials for advanced biomedical applications," *Polymers*, vol. 10, no. 2. MDPI AG, Feb. 08, 2018. doi: 10.3390/polym10020161.
- [59] K. Leosson and B. Agnarsson, "Integrated biophotonics with CYTOP," *Micromachines (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 114–125, 2012, doi: 10.3390/mi3010114.
- [60] DuPont PFA, "Specification Bulletin."

- [61] M. Yamaguchi, H. Nakayama, K. Yamada, and H. Imai, "Ultralow refractive index coatings consisting of mesoporous silica nanoparticles," *Opt Lett*, vol. 34, no. 13, pp. 2060–2062, 2009, doi: 10.1364/OL.34.002060.
- [62] Ismel Dominguez, Jesus Corres, Ignacio R. Matias, Joaquín Ascorbe, and Ignacio del Villar, "High sensitivity Lossy-Mode Resonance refractometer using low refractive index PFA planar waveguide," *Opt Laser Technol*, vol. 162, no. 109235, 2023, doi: 10.1016/j.optlastec.2023.109235.
- [63] H. Sobral and M. Peña-Gomar, "Determination of the refractive index of glucose-ethanol-water mixtures using spectroscopic refractometry near the critical angle," *Appl Opt*, vol. 54, no. 28, p. 8453, Oct. 2015, doi: 10.1364/ao.54.008453.
- [64] M. Daimon and A. Masumura, "Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region," *Appl Opt*, vol. 46, no. 18, pp. 3811–3820, 2007, doi: 10.1364/AO.46.003811.
- [65] D. B. Stegall and T. Erdogan, "Leaky Cladding Mode Propagation in Long-Period Fiber Grating Devices," *IEEE Photonics technology letters*, vol. 11, no. 3, p. 343, 1999, doi: 10.1109/68.748229.
- [66] H. J. Patrick, A. D. Kersey, and F. Bucholtz, "Analysis of the Response of Long Period Fiber Gratings to External Index of Refraction," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 16, no. 9, pp. 1606–1612, 1998, doi: 10.1109/50.712243.
- [67] J. Harris, P. Lu, H. Larocque, L. Chen, and X. Bao, "In-fiber Mach-Zehnder interferometric refractive index sensors with guided and leaky modes," *Sens Actuators B Chem*, vol. 206, pp. 246–251, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.09.062.
- [68] R. Slavík and J. Homola, "Ultrahigh resolution long range surface plasmon-based sensor," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 123, no. 1. pp. 10–12, Apr. 10, 2007. doi: 10.1016/j.snb.2006.08.020.

Capítulo 4. Mediciones espectrales con plataforma híbrida LMR y SAW

El trabajo desarrollado en este capítulo parte de los resultados previos en cuanto a la capacidad de utilizar el LMR para monitorizar múltiples variables, de su combinación con sistemas microfluídicos y del excelente soporte óptico como guía de onda plana que ofrecen los dispositivos sensores de ondas acústicas superficiales o surface acoustic wave (SAW) utilizados. Es por ello que se propone una configuración donde se utilizará los LMRs en combinación con la tecnología SAW para cuantificar dos parámetros, el índice de refracción y la viscosidad, de forma simultánea.

4.1 Introducción

En un mundo donde las nuevas tecnologías están en constante desarrollo y la cantidad de datos que recibimos diariamente va en aumento, es una tendencia creciente la unificación de las mismas en sistemas integrados que brindan análisis de múltiples parámetros. La adquisición multiparamétrica es una forma de enriquecer nuestro conocimiento de la situación bajo estudio, y hacerla más precisa y confiable, al combinar y comparar diferentes variables de la misma fuente, además de ahorrar mucho tiempo y recursos. Las aplicaciones para este tipo de sistemas son incontables: monitorizar la polución en las ciudades [1], en procesos de producción [2], en la salud [3], en el deporte [4], etc. Gracias a la adquisición y procesamiento simultáneo de varias variables se pueden establecer relaciones estadísticas y tomar decisiones que mejoren la calidad de vida del ser humano en todos los aspectos.

Hace más de dos décadas las diferentes técnicas de detección primarias, tales como la química, la acústica y la óptica, comenzaron a converger y avanzar hacia nuevas técnicas combinadas. Tal es el caso de la espectroelectroquímica, visible e infrarroja, que, como técnica analítica de respuesta múltiple, proporciona información única sobre la reacción en la interfase entre los electrodos y las sustancias y los procesos de reducción-oxidación (redox) [5]. Otro caso estudiado es la combinación de la resonancia de plasmones de superficie o surface plasmon resonance (SPR), y los sensores de ondas acústicas de superficie de ondas de Love, en inglés Love-wave surface acoustic waves (LW-SAW) que permite obtener información relacionada con parámetros tanto ópticos como mecánicos. Se conoce que utilizando esta configuración y confinando el área del sensor con una celda microfluídica hecha de PDMS es posible estudiar la adhesión de biomoléculas sobre superficies de oro monitorizando la absorción de albúmina de suero bovino o bobine serum albumin (BSA) [6]. De igual forma, con este tipo de dispositivos se puede identificar el contenido de agua en tiempo real en las capas proteicas de colágeno y fibrinógeno [7] o caracterizar biomoléculas como la neutravidina (NAV) o el ADN [8].

La aplicación de estas técnicas combinadas no solo se limita a la investigación de la vida. Otra posible aplicación es la necesidad de caracterizar simultáneamente los aceites lubricantes o de aislamiento y refrigeración de grandes transformadores [9] dado que está demostrado que con el paso del tiempo sufren desgaste y cambian sus propiedades ópticas y mecánicas. Todos estos trabajos demuestran tanto la necesidad como las ventajas de combinar dichas técnicas, de forma complementaria, para la detección simultánea de múltiples parámetros.

4.2 Sensores de ondas acústicas de superficie (SAW) y SAW de ondas de Love (LW-SAW)

4.2.1 Transductor SAW

Las ondas acústicas superficiales son ondas que se propagan a lo largo de la superficie de un material sólido, como una pieza de metal o vidrio. Estas ondas se crean cuando se aplica una fuente de energía, como una señal eléctrica variable, a un transductor o electrodo interdigitado que hace que la superficie del material vibre a una frecuencia específica [10]. A diferencia de las ondas de sonido regulares que viajan a través de un material, las ondas acústicas superficiales solo viajan a lo largo de la superficie del material. Esto se debe a que la energía de las ondas se limita a una capa muy delgada en la superficie, lo que las hace útiles en una variedad de aplicaciones, por ejemplo, los dispositivos electrónicos y los sensores.

Los sensores SAW son dispositivos que utilizan la propagación de las ondas acústicas superficiales para detectar cambios en las propiedades físicas o químicas de un material o entorno en contacto con dicha superficie, como su masa o elasticidad, que puede afectar a la frecuencia y a la amplitud de la onda. Los sensores SAW aprovechan esto al detectar los cambios en las propiedades de las ondas superficiales y convertirlos en una señal eléctrica que se puede analizar. Estos sensores se fabrican típicamente utilizando como sustrato base materiales como el cuarzo [11], el niobato de litio (LiNbO_3) [12] o el tantalato de litio (LiTaO_3) [13], y un transductor metálico que genera y detecta las ondas acústicas superficiales.

Los sensores SAW utilizan transductores interdigitados o interdigitated transducers (IDT) para generar y detectar las ondas acústicas superficiales. Los IDT se componen de dos conjuntos de dedos de metal, o electrodos, que se disponen en un patrón sobre la superficie del material del sustrato. Cuando se aplica una señal eléctrica a un conjunto de electrodos se crea una vibración mecánica en la superficie del sustrato que genera las ondas acústicas superficiales. Luego, las ondas se propagan a lo largo de la superficie o línea de retardo piezoeléctrico (delay line) y son detectadas por el otro conjunto de electrodos, que convierten las ondas mecánicas nuevamente en una señal eléctrica. El tamaño y la separación de los electrodos en el IDT determinan la frecuencia de las ondas acústicas superficiales que se generan y detectan. Al ajustar las dimensiones del IDT, los sensores SAW pueden diseñarse para detectar frecuencias específicas de ondas superficiales y, por lo tanto, pueden detectar propiedades o cambios específicos en el material que se está monitorizando. En la Fig. 4.1 se puede observar el diagrama de un transductor interdigitado para SAW.

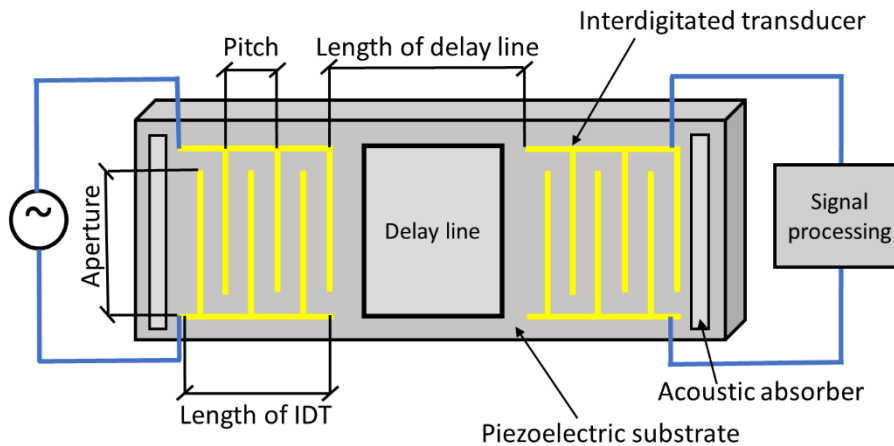


Fig. 4.1: Diagrama del transductor interdigitado del sensor de ondas acústicas de superficie.

Los sensores SAW son dispositivos diseñados para trabajar a frecuencias ultrasónicas y dependiendo de la aplicación a la que vaya a ser destinado su diseño va en función de los diferentes tipos de ondas que se pueden generar en el sustrato. Existen varios tipos de ondas entre las que se encuentran: las ondas de Rayleigh, las ondas de corte horizontales, del inglés shear horizontal (SH), las ondas de Lamb y las ondas de Love [14]. Las diferencias fundamentales entre las mismas radican los tipos de sustratos utilizados, en la dirección de propagación de la onda con respecto al sustrato, en la atenuación que presentan las partículas cuando penetran en el sustrato y en los sustratos adicionales que se pueden utilizar para confinar las ondas. En el caso de las ondas de Rayleigh su polarización está a lo largo del plano perpendicular a la superficie del sustrato y la amplitud del movimiento de las partículas disminuye exponencialmente con la profundidad del sustrato mientras que para las ondas de corte horizontal (SH), el movimiento de las partículas es perpendicular a la dirección de propagación de la onda favoreciendo que la amplitud del desplazamiento de las partículas decaiga solo ligeramente a lo largo de la profundidad del sustrato.

Aun así, esta atenuación de la onda se puede solucionar depositando una película delgada sobre superficie del SAW de materiales como el SiO_2 , el ZnO , el PMMA, el SU-8 o el TiO_2 y que funciona como una guía acústica que permite mejorar la sensibilidad. Esta onda que se genera entre los dos sustratos sólidos-elásticos con grandes diferencias de grosor, son las conocidas ondas de Love. Una vez generadas estas ondas confinan una gran cantidad de energía acústica en la película delgada que es altamente sensible a la carga de masa. Las bajas pérdidas de energía acústica por un medio líquido adyacente convierten al sensor LW-SAW en el sensor preferido para desarrollar aplicaciones como la caracterización reológica de fluidos o como biosensor [15]–

[18]. En la Fig. 4.2 se muestran los esquemas que indican el sentido de propagación a través del sustrato de las ondas comentadas.

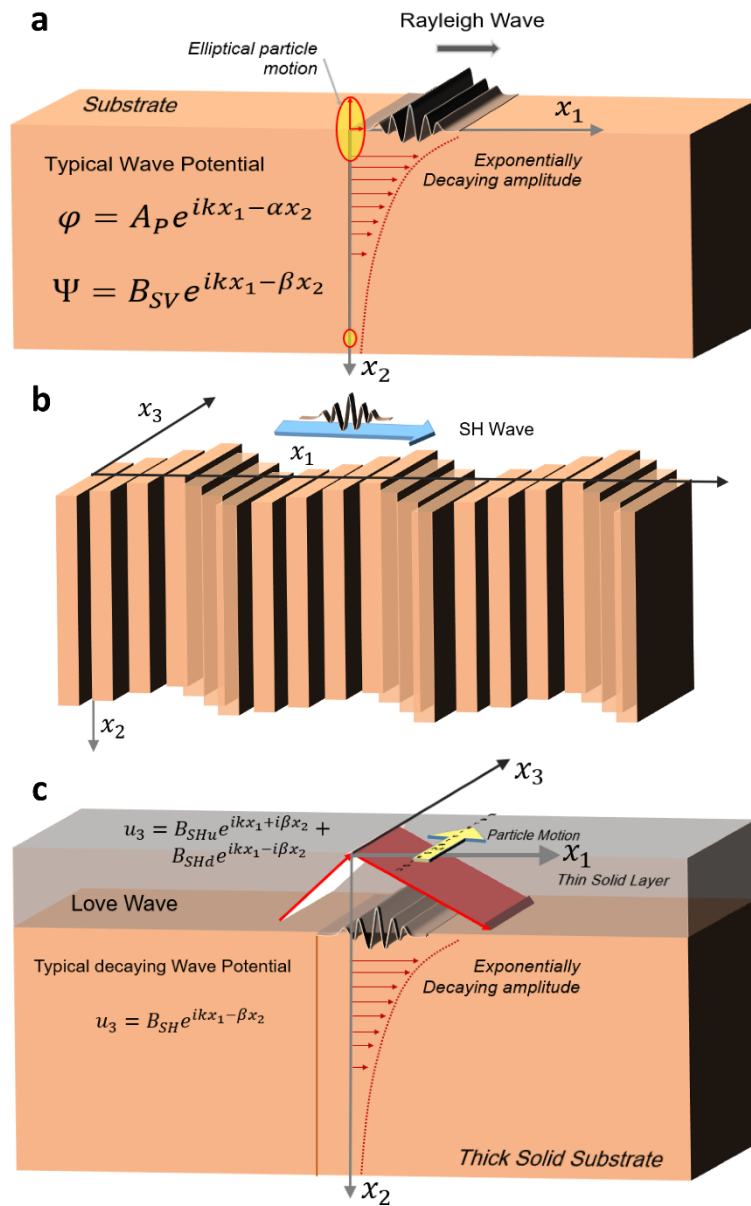


Fig. 4.2: Esquema de propagación de las ondas a través del sustrato: (a) Ondas Rayleigh. (b) Ondas de corte horizontal. (c) Ondas de Love. Reproducido de [14].

Los sensores SAW han sido utilizados ampliamente durante décadas como filtros mecánicos para relojes de precisión en las telecomunicaciones y en el campo de los sensores[10], [19]. Pueden ser diseñados para detectar una amplia gama de parámetros físicos y químicos, que incluyen temperatura [20], presión [21], humedad [22], concentración de gas [23] y compuestos volátiles orgánicos [24]. También se utilizan comúnmente en aplicaciones tales como monitorización ambiental [25], diagnóstico médico [26] y control de procesos industriales [27].

4.2.2 Parámetros S en los sensores SAW

Los parámetros S (los elementos de una matriz de dispersión o matriz S) describen el comportamiento eléctrico de las redes eléctricas lineales cuando se someten a varios estímulos de estado estable mediante señales eléctricas. A la vez, los parámetros S son uno de los principales parámetros de dispersión en un sensor SAW que a su vez se comporta como un dispositivo de radiofrecuencia de dos puertos. Los parámetros S describen la respuesta en frecuencia de la onda acústica de superficie medida en el sensor SAW y se dividen en dos tipos: parámetros S_{11} y S_{21} .

El parámetro S_{11} se refiere a la relación entre la amplitud de la onda acústica reflejada y la amplitud de la onda acústica incidente. Este parámetro describe cómo una onda acústica se refleja en una discontinuidad en el sustrato, como una grieta o la deposición de material en la superficie del sustrato y se conoce como parámetro de reflexión. Por otro lado, el parámetro S_{21} se refiere a la relación entre la amplitud de la onda acústica transmitida y la amplitud de la onda acústica incidente. Este parámetro describe cómo una onda acústica se transmite a través de un material o un objeto colocado en la superficie del sustrato y se conoce como parámetro de transmisión.

Al igual que sucede en los sensores basados en LMRs, los SAW también adquieren una señal de referencia inicial cuando el sensor está expuesto al aire. Luego, teniendo en cuenta un proceso posterior de sincronización temporal para centrarse en la señal acústica directa, se extrae la variación de S_{11} y S_{21} , ΔS_{11} y ΔS_{21} respectivamente. La sensibilidad del sensor SAW será tratada a través del comportamiento de estos últimos parámetros. En la Fig. 4.3 se puede apreciar la distribución de los parámetros S en un sensor SAW.

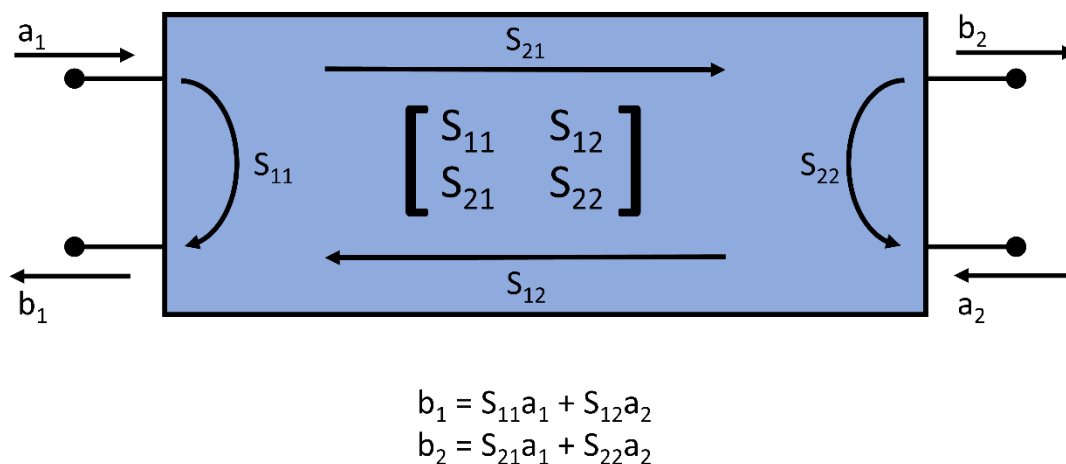


Fig. 4.3: Matriz de los Parámetros S en un sensor SAW que constituye un dispositivo de radiofrecuencia de dos puertos.

En general, los parámetros S son importantes porque proporcionan información sobre la capacidad del sensor para detectar cambios en la cantidad medida, la presencia de materiales o partículas en la superficie del sustrato, así como las características de la superficie del mismo.

4.3 Sensor dual LMR-SAW

4.3.1 Diseño y construcción del sensor híbrido

El sensor propuesto parte de un sensor LW-SAW previamente diseñado y testeado, compuesto por un sustrato de cristal de cuarzo con IDTs y una capa de guía de ondas acústicas de SiO_2 . Encima de la estructura y coincidente con el área de la línea de retardo, una fina capa de SnO_2 permite generar el LMR que es excitado por una fuente de luz halógena y monitorizado por fibras multimodo (MMF). Sobre la superficie del sensor dual se colocó una estructura microfluídica, en forma de soporte de los tubos, de metacrilato o polymethyl methacrylate (PMMA) para confinar las soluciones que se inyectan. En la Fig. 4.4a y Fig. 4.4b se muestra, respectivamente, una representación lateral y en vista de planta.

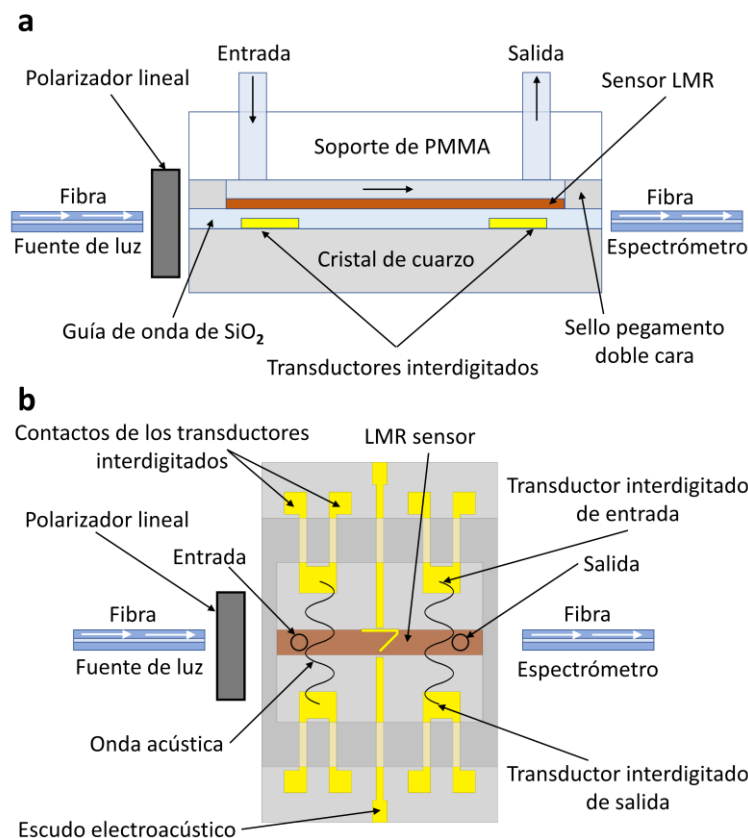


Fig. 4.4: La plataforma LMR-SAW propuesta: (a) Vista lateral con trayectoria de propagación óptica a lo largo del sensor LMR. (b) Vista superior que indica el sentido de propagación acústica dual. Reproducido de [28].

4.3.2 Fabricación del sensor LW-SAW

Este sensor fue diseñado con dos líneas de retardo que se propagan en un sustrato de cuarzo, con corte AT, con IDTs compuestos por 44 pares de dedos-divididos (split-finger) de titanio y oro, en configuración Ti-Au-Ti, de 150 nm de espesor, con una longitud de onda λ o periodicidad espacial de 40 μm . La apertura (W) y la ruta de propagación acústica (L_{cc} : distancia de centro a centro de los IDT) son 40λ y 210λ respectivamente. Los escudos electroacústicos entre los dos pares de IDTs están conectados a tierra eléctricamente y se utilizan como escudo para separar electroacústicamente ambas líneas de retardo del SAW. Estas características de diseño, así como las propiedades del material base y la geometría del dispositivo permiten que la frecuencia central o de resonancia esté situada a 118,5 MHz.

Encima de la estructura, se deposita una capa superior de SiO_2 de 3,6 μm mediante deposición de vapor químico mejorado con plasma o plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) para confinar la energía acústica SH. Se ofrecen más detalles sobre el proceso de fabricación de este sensor en un trabajo anterior donde se utilizó el mismo sensor para detección de humedad y VOCs basado en ondas de Love con óxido de grafeno [29].

La generación de LMRs en sustratos planares ha quedado demostrada en apartados anteriores de la tesis y también en algunas publicaciones previas [30], [31]. Algunas de las ventajas que ofrecen estos dispositivos incluyen la facilidad para ser manipulados, la robustez y la facilidad de encapsular la superficie con dispositivos microfluídicos. Además, un detalle técnico que presenta el sensor SAW para ser combinado con el sensor LMR es que tiene una capa guía de SiO_2 que se puede usar para la transmisión de luz. Así, mediante la deposición de una película delgada de SnO_2 de espesor controlado sobre la capa de SiO_2 , ha sido posible generar varios LMRs en el espectro óptico. De esta forma, tanto los sensores SAW como LMR se integran en la misma plataforma. En la Fig. 4.5a y Fig. 4.5b se muestra, respectivamente, una representación 3D del sensor híbrido y una fotografía luego de unir el sensor y el montaje microfluídico.

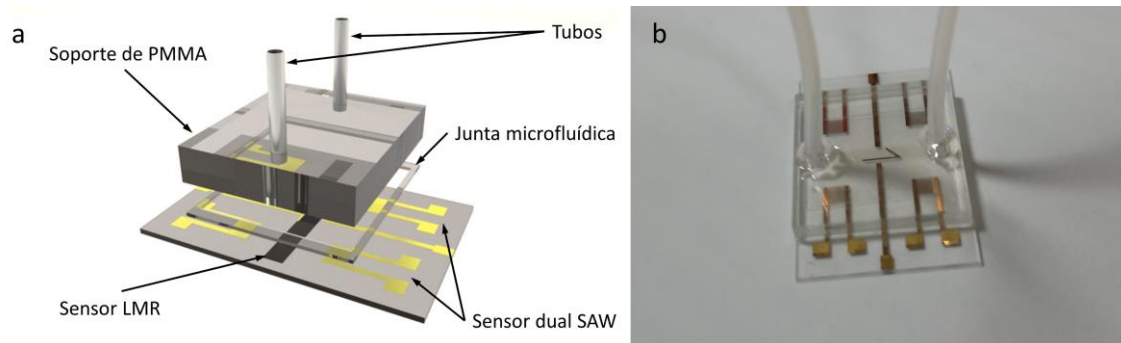


Fig. 4.5: Detalles del sensor: (a) representación 3D. (b) fotografía luego del ensamblaje de las partes. Reproducido de [28].

4.3.3 Proceso de fabricación del LMR basado en SnO₂

Para generar la resonancia óptica se depositó SnO₂ sobre una sección de la cara superior del sensor SAW utilizando una máquina de sputtering de corriente continua K675XD de la compañía Quorum Technologies. Para la deposición se utilizó una intensidad de 120 mA y una presión parcial de argón de $1,3 \times 10^{-2}$ mbar. El objetivo (target) de SnO₂ tenía 57 mm de diámetro y 3 mm de espesor, y era un producto de la compañía Loyal Target Technology. El sensor LW-SAW se colocó a una distancia de 10 cm del target. Por razones de diseño estratégico, se depositó una pequeña área con la ayuda de una máscara de cinta. Las dimensiones del LMR depositado son de 1,7 mm × 13,8 mm, para conseguir una película delgada como la de la Fig. 4.4, adecuada para el canal de luz entre la fibra óptica de entrada y la de salida. Esta película delgada depositada permite monitorizar ópticamente dos resonancias en modo transversal magnético, que se denominarán en lo sucesivo LMR1 y LMR2.

4.3.4 Configuración del microposicionador y la celda de prueba

Para guiar correctamente la luz a través del sustrato de SiO₂ del sensor SAW es necesaria la ayuda de un microposicionador. El diseño incluyó un control de motor paso a paso con tecnología microstepping, de manera que el alineamiento de las fibras ópticas con el sustrato es mucho más preciso. La celda de prueba del sensor SAW comúnmente utilizada se modificó para dar acceso a las fibras ópticas. Todas las piezas están hechas de PMMA y están unidas a la placa electrónica con la ayuda de tornillos. La configuración diseñada y construida y las partes modificadas de la celda de prueba se muestran en detalle en la Fig. 4.6a-b.

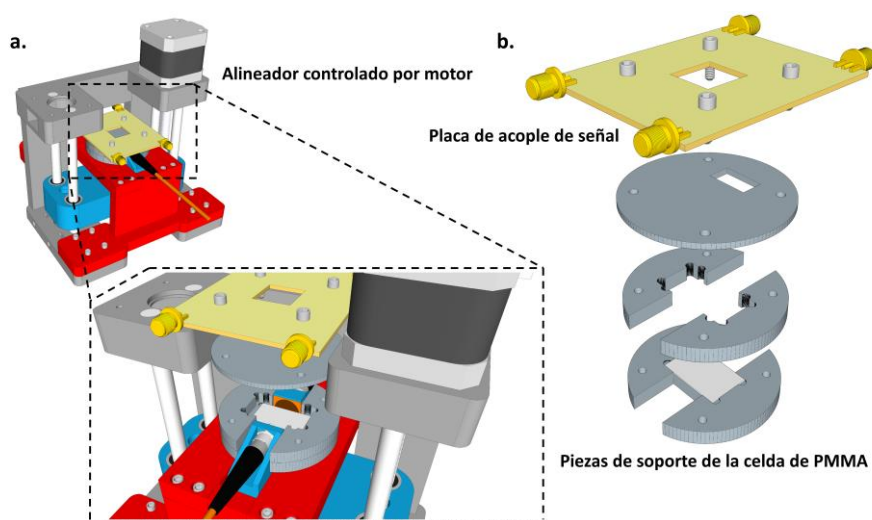


Fig. 4.6: (a) Detalle del microposicionador motorizado. (b) Partes de PMMA de la celda de prueba adaptada y placa electrónica de contacto. Reproducido de [28].

La celda de prueba LW-SAW se modificó a partir de un diseño anterior, lo que permitió la alineación de dos fibras MMF de 230 μm a la fina capa superficial de SiO_2 del transductor acústico de aproximadamente 3.6 μm . La adaptación consiste en retirar parte de la celda que sujeta el sensor LW-SAW para que el mecanismo que sujeta las fibras ópticas multimodo pueda acceder a la capa guiada de SiO_2 del sensor acústico. Teniendo en cuenta que el sensor LW-SAW tiene una capa de SiO_2 de 3.6 μm de espesor y que por simplicidad se eligió como fuente de luz la transmitida por fibras MMF de 230 μm (las utilizadas en experimentos anteriores), la ayuda de un microposicionador es fundamental para acoplar la mayor cantidad de luz posible a la zona de SiO_2 y tener una mejor visualización de la resonancia. Sin embargo, se podría mejorar el rendimiento con una fibra de un diámetro que se aproxime más al del espesor de la capa de SiO_2 . Además, el microposicionador ayuda en la fijación de la muestra mientras se introducen los diferentes líquidos.

Finalmente, para sellar el soporte de PMMA con el sensor SAW-LMR se fabricó una junta microfluídica rectangular a partir de una película de PVC transparente (ver Fig. 4.5a), recubierta con doble pegamento. El volumen de la cámara del sensor es de alrededor de 10 μL .

4.3.5 Montaje experimental

La plataforma experimental propuesta se diseñó y construyó teniendo en cuenta una gran cantidad de aspectos, buscando la mayor robustez, funcionalidad y facilidad de uso posibles en términos de transmisión de luz, buen contacto eléctrico y montaje de la parte microfluídica. En la Fig. 4.7, se muestra una configuración detallada. Se utilizó una fuente de luz TAKHI-HP de Pyroistech para excitar la resonancia LMR y un espectrómetro modelo USB4000 de Ocean Optics para monitorizar el espectro de transmisión. El resto de partes del montaje es similar a los experimentos de capítulos anteriores.

Para la generación y adquisición de la señal acústica del sensor SAW se utilizó un analizador vectorial de redes o vector network analyzer (VNA) modelo Planar 304/1 de Copper Mountain Technologies (modelo de dos puertos), y se realizaron todas las medidas a una velocidad de muestreo de 10 muestras/s y una resolución de 10000 puntos.

Un aspecto importante durante la realización del experimento es mantener una presión estable de los líquidos. Para ello, se utilizó el controlador de flujo de presión Elveflow OB1 a una presión constante de 60 mbar. Este valor de presión se obtuvo de manera práctica tras realizar algunas pruebas y comprobar que no se alteraba en gran medida la respuesta del sensor al mismo tiempo que el sello de la cámara microfluídica no se viese afectado.

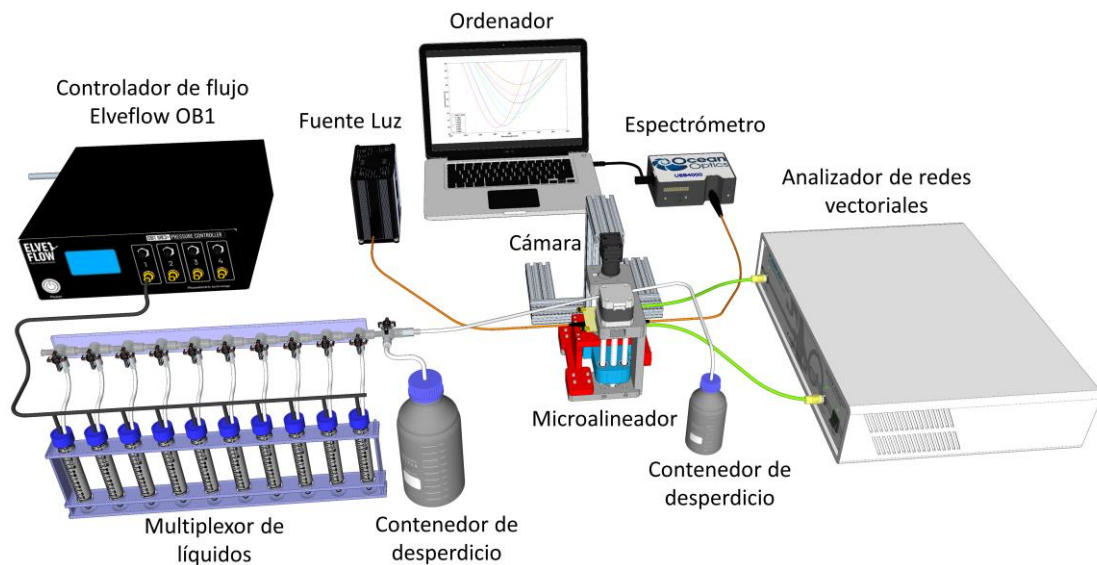


Fig. 4.7: Configuración experimental utilizada para las mediciones duales. Reproducido de [28].

El experimento se realizó con soluciones de glucosa en agua desionizada, previamente preparadas y medidas con un refractómetro 30GS de la compañía Mettler Toledo. El experimento se realizó a temperatura ambiente constante de 20 °C, lo que unido al hecho de que los experimentos se realizaron en un espacio de tiempo bastante reducido permitió evitar la aplicación de un control de temperatura adicional en la configuración.

El proceso experimental comienza purgando el aire de los tubos de cada concentración de glucosa. A continuación, la línea principal se limpia con 15 ml de agua para garantizar que no haya restos del proceso de purga. Luego se procede a inyectar en el sensor 5 ml de cada concentración, de forma secuencial, siendo el agua desionizada la primera y última sustancia introducida para fijar un nivel de referencia. Aunque la adquisición de los datos se realiza de manera continua, una vez que se inyecta cada líquido, se detiene el flujo y se mide del estado estable durante 5 minutos. Estos datos estables o sin flujo serán luego los que se utilicen en el procesamiento.

4.4 Resultados experimentales

4.4.1 Resonancia por modos con pérdidas

Como verificación del correcto funcionamiento del LMR1, se comprueba su desplazamiento en longitud de onda con agua desionizada. La Fig. 4.8a muestra la transición de la resonancia en modo transversal magnético aire-agua, primero en estado estacionario (sin flujo) de aire y luego

en contacto con agua. La sensibilidad registrada corresponde a un LMR de primer orden generado con una capa de SnO₂ de 60 nm analizada por perfilometría y que se muestra en la Fig. 4.8b (la región roja indica la parte no depositada y la región verde la parte superior de la película delgada depositada).

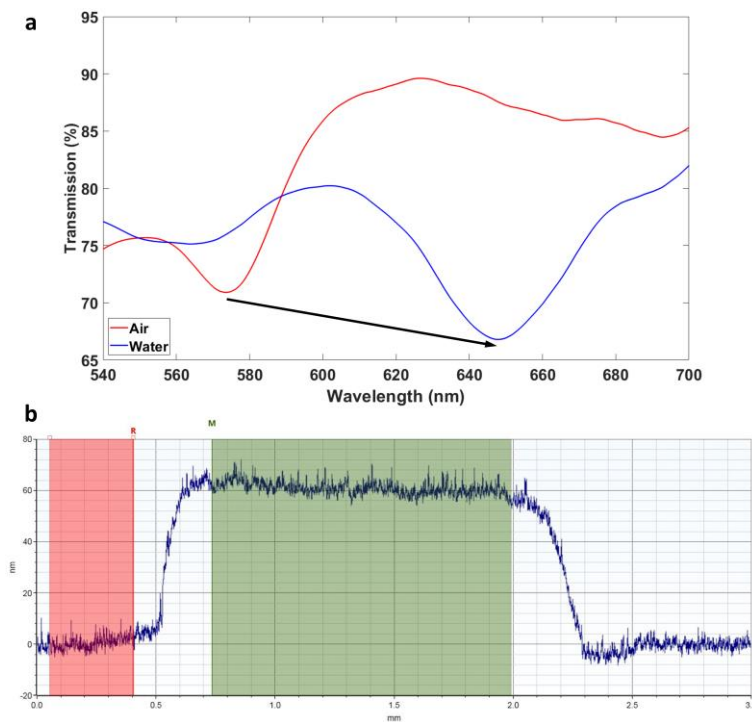


Fig. 4.8: (a) Espectro de transmisión en el aire y en el agua. El LMR1 experimenta un cambio de longitud de onda de 70 nm. (b) Análisis de perfilometría de la película delgada de SnO₂. Reproducido de [28].

4.4.2 Sensor LW-SAW

Primeramente, a modo de comparación, se analizan las pérdidas de inserción acústica debido a la incorporación del sistema microfluídico y al contacto con líquidos en la línea de retardo del sensor LW-SAW. Para ello, con ayuda del VNA, se analiza el comportamiento del parámetro de dispersión S_{21} relacionado a la parte de la señal que se transmite y que comparte la superficie en común con el LMR. La Fig. 4.9a muestra las pérdidas de inserción con y sin el sistema microfluídico adherido al sensor. Se comprueba que hay una reducción del ruido debido a la película de pegamento de doble cara, que se comporta como un absorbente acústico de las ondas transmitidas, cuestión ésta que beneficia en buena medida la respuesta del sistema. Así, se mide una pérdida de inserción mínima de $-30,77$ dB a la frecuencia central f_0 de 118,5 MHz.

Por otro lado, si se compara el parámetro de dispersión S_{21} en la línea de retardo expuesta al aire y luego expuesta al agua, este experimenta un cambio de amplitud de casi -10 dB en la frecuencia central que puede ser observado en la Fig. 4.9a. Estas se consideran bajas pérdidas y

se corresponden con lo antes comentado en la sección 4.2.1 sobre las ventajas de los LW-SAW para detección en líquidos.

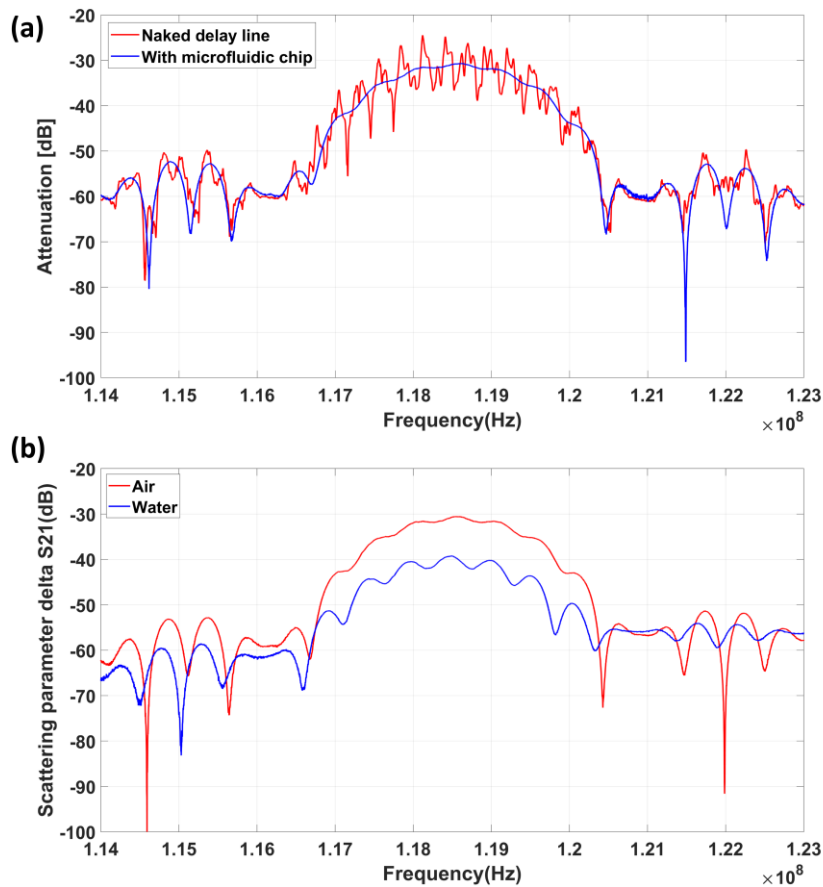


Fig. 4.9: (a) Señal de transmisión (parámetro S_{21}) de la línea de retardo sin y con el chip microfluídico sobre el sensor. (b) Atenuación de la señal de transmisión (parámetro S_{21}) de la línea de retardo expuesta al aire y expuesta al agua. Reproducido de [28].

4.4.3 Calibración del sensor LMR-SAW

Para evaluar el rendimiento del sensor, se inyectó una secuencia de 10 concentraciones de glucosa que oscilaban entre 0 (agua desionizada pura) y 4,99 mol/kg en incrementos de 0,555 mol/kg de forma que, con el aumento de la concentración de glucosa por volumen, hay un aumento en el índice de refracción y la viscosidad de las soluciones. Las mismas tienen un índice de refracción en el rango de 1,3318 hasta 1,4137 y una viscosidad de 1,005 mPa·s hasta 9,0592 mPa·s. Al final de esta secuencia se inyecta agua desionizada nuevamente.

La Fig. 4.10 muestra el sensograma del experimento donde se observa una buena correspondencia y sincronismo en la adquisición de las variables óptica (frecuencia central de la resonancia) y acústica (parámetro ΔS_{21}). De acuerdo al experimento hay un período en el que las sustancias circulan a través del sensor y la respuesta que ofrece el sensor está condicionada por el flujo. De ahí que se proceda a detener el sistema durante 5 minutos para tomar valores

estables con los que lograr obtener la curva de calibración del sensor, eliminando así cualquier perturbación provocada por el caudal. De media, el LMR tiene un tiempo de respuesta de 1 minuto mientras que en el caso del SAW tarda 2 minutos. Téngase en cuenta que la respuesta real de estos sensores es inmediata y que estos tiempos están condicionados por la velocidad del lenta del flujo que se ha adoptado y que toda la superficie del sensor dual debe entrar en contacto con la solución.

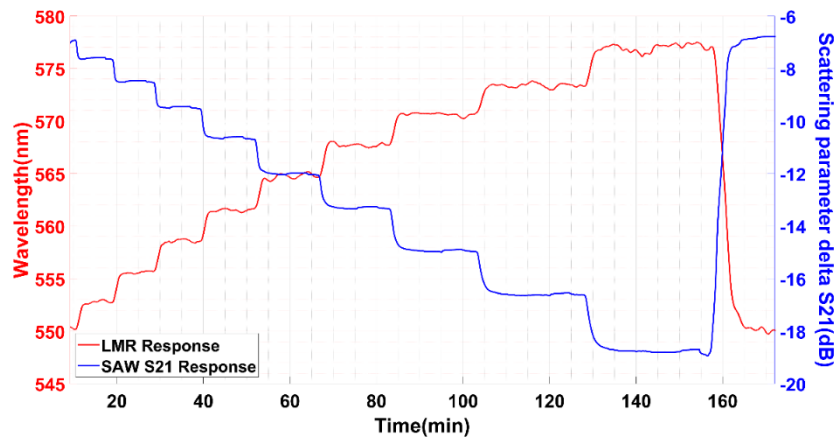


Fig. 4.10: Sensograma de cambio de longitud de onda del LMR1 y amplitud del parámetro S_{21} del SAW. Reproducido de [28].

De manera similar, la comparación del parámetro de dispersión ΔS_{11} y la resonancia óptica LMR1 ofrecen una respuesta síncrona que se aprecia en la Fig. 4.11. El parámetro ΔS_{11} presenta una respuesta discordante en las primeras concentraciones suministradas al sensor, aunque más adelante se muestra escalonadamente estable. Dicho parámetro está relacionado con la señal que se refleja y por lo tanto no es coincidente con el área donde se encuentra el LMR por lo que nos centraremos más en el parámetro ΔS_{21}

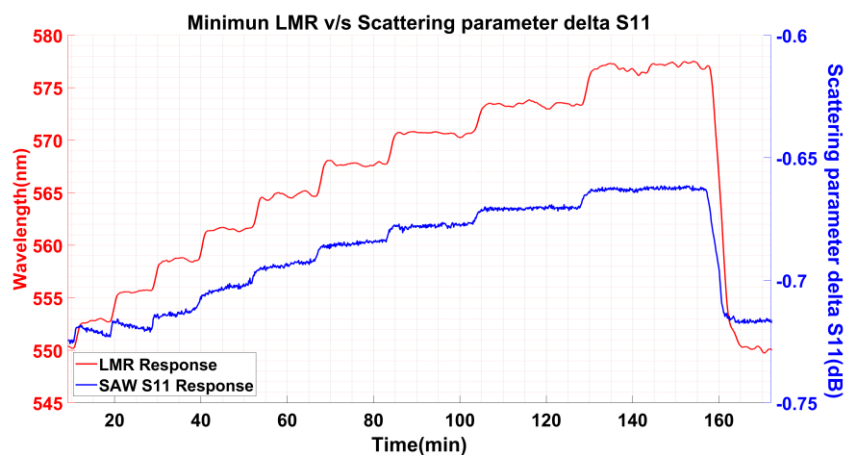


Fig. 4.11: Sensograma de cambio de longitud de onda del LMR1 y amplitud del parámetro S_{11} del SAW. Reproducido de [28].

Por otro lado, la Fig. 4.12a-b muestra el sensograma del LMR2 para los parámetros ΔS_{21} y ΔS_{11} en el mismo experimento. La respuesta óptica del LMR2 es escalonadamente estable a lo largo de la prueba, un tanto más sensible que el LMR1, pero no es uniformemente escalonada. Además, presenta perturbaciones que pueden dificultar la calibración del sensor. Al mismo tiempo, al acercarse al límite de lectura del espectrómetro también se dificulta un tanto su monitorización. Es por ello que el LMR2 queda descartado y se elige el LMR1 para la calibración.

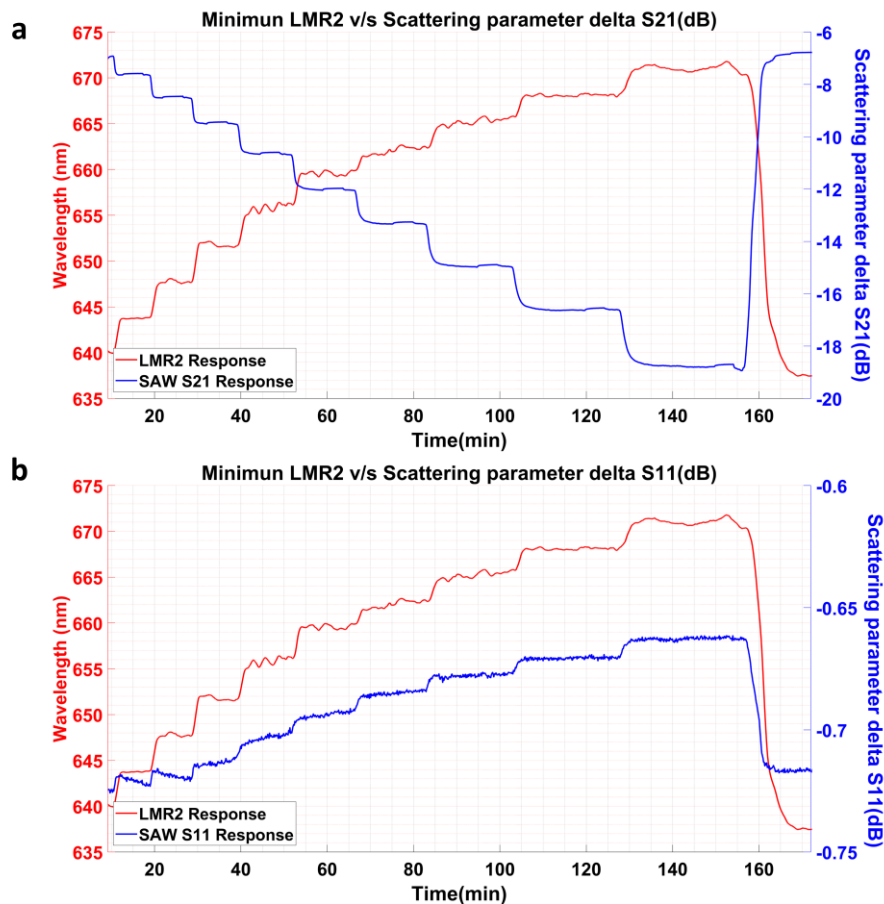


Fig. 4.12: Sensograma de cambio de longitud de onda del LMR2 versus: (a) Parámetro ΔS_{21} . (b) Parámetro ΔS_{11} . Reproducido de [28].

4.4.4 Calibración del LMR1

En la Fig. 4.13a se aprecia el desplazamiento del LMR1 a mayores longitudes de onda, correspondiente a las diferentes soluciones con índice de refracción del medio circundante (SRI) cada vez mayor. Se ha utilizado un ajuste polinomial de segundo orden para realizar la calibración, que arroja una sensibilidad aproximada de 332 nm/RIU y se muestra en la Fig. 4.13b.

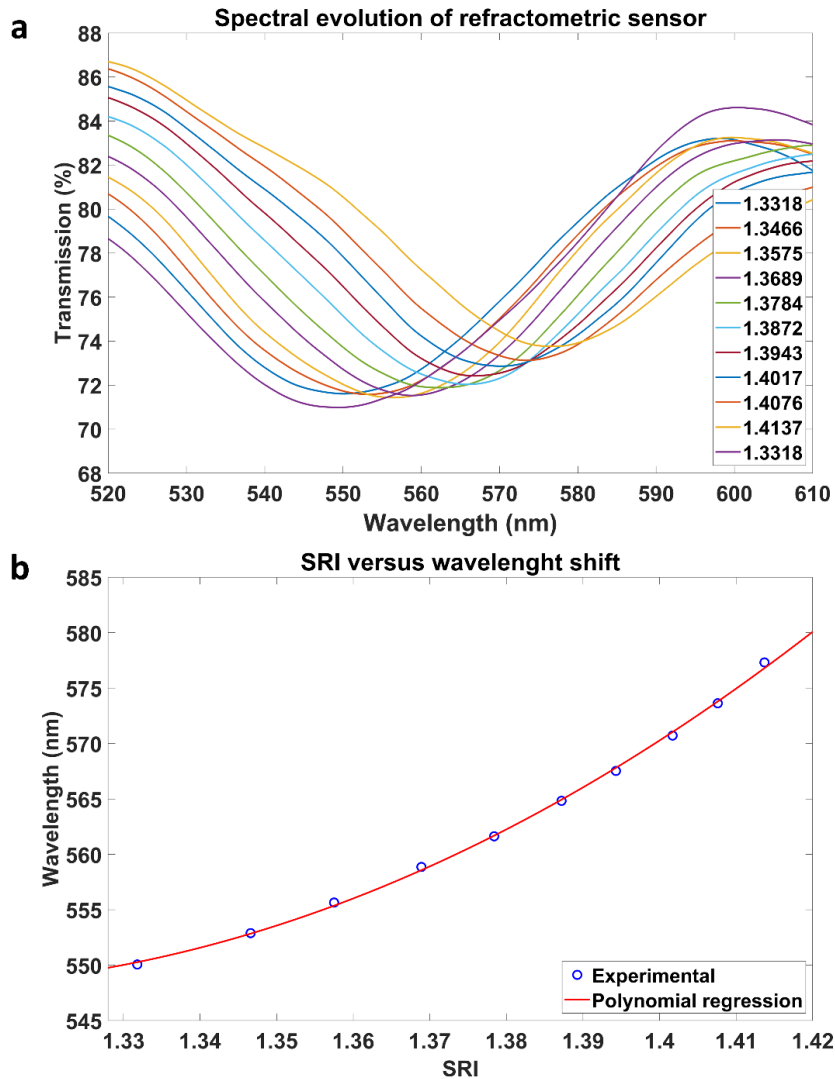


Fig. 4.13: (a) Desplazamiento espectral del LMR1 obtenido durante el experimento. (b) Calibración de la resonancia según diferentes SRIs. Reproducido de [28].

4.4.5 Calibración LW-SAW

De manera similar, cuando la superficie del sensor LW-SAW entra en contacto con líquidos que tienen diferente viscosidad experimenta un cambio en la amplitud y fase de la señal acústica transmitida. El efecto de aumentar la viscosidad y la densidad de dicho líquido está proporcionalmente relacionado con la atenuación que se produce en la señal transmitida. La Fig. 4.14a muestra la evolución de los parámetros ΔS_{21} y ΔS_{11} correspondientes al experimento.

Partiendo de las concentraciones de glucosa empleadas y utilizando un modelo de predicción de la viscosidad[32] fue posible calcular las viscosidades. Luego se ha asociado el comportamiento del parámetro ΔS_{21} con dichas viscosidades realizando un ajuste polinomial de segundo orden en el rango explorado, que da un valor de la sensibilidad de $-1.5 \text{ dB}/(\text{mPa}\cdot\text{s})$. El ajuste puede observarse en la Fig. 4.14b.

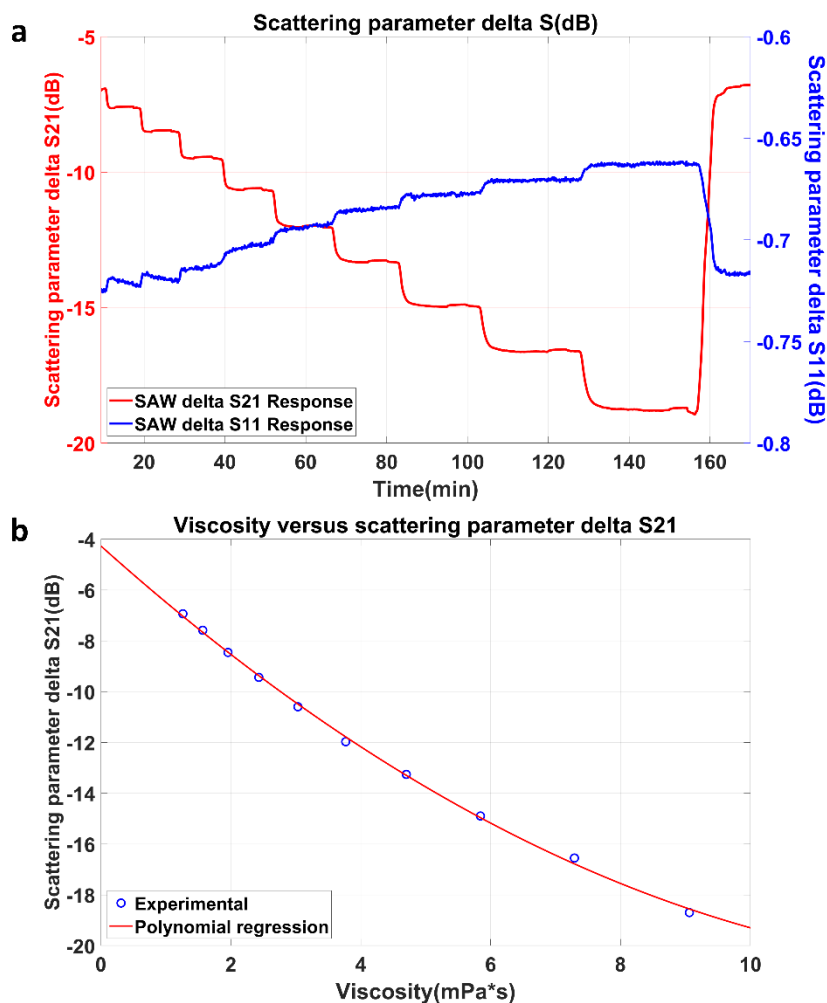


Fig. 4.14: (a) Evolución de los parámetros ΔS_{11} y ΔS_{21} del sensor LW-SAW. (b) Regresión polinómica de la viscosidad versus parámetro ΔS_{21} del dispositivo SAW. Reproducido de [28].

4.5 Conclusiones

Se ha logrado una nueva plataforma para análisis optoacústico. La combinación de dos técnicas de detección clásicas, la resonancia por modos con pérdidas (LMR) y los sensores de ondas acústicas de superficie de ondas de Love (LW-SAW) permite medir simultáneamente el índice de refracción y la viscosidad. Este análisis se realiza en un volumen muy pequeño de analito a la vez que permite ahorrar tiempo en lugar de aplicar las técnicas por separado. El sensor propuesto ha sido calibrado experimentalmente para un índice de refracción que oscila entre 1,33 y 1,41, alcanzando una sensibilidad de 332 nm/RIU correspondiente a un LMR de primer orden, que es la resonancia más sensible. La viscosidad se ha medido con éxito en rangos de 1,005 mPa·s a 9 mPa·s, con una sensibilidad de -1,5 dB/(mPa·s).

Como línea futura se pretende mejorar la sensibilidad del sensor confinando los IDT fuera del canal microfluídico para proporcionar una mejor respuesta del sensor SAW. Esto permitirá

mejorar la resolución de la medición de la viscosidad, dado que disminuyen las pérdidas por inserción. Esto guarda una relación directa con las pérdidas de inserción, que se reducen y se afecta menos el parámetro S_{21} . Por otro lado, mantener los IDT dentro del canal microfluídico podría proporcionar información adicional relacionada con el comportamiento dieléctrico de la solución adicionalmente a sus características mecánicas[33]. Del mismo modo, será interesante investigar otros materiales capaces de generar LMRs, o incluso probar materiales alternativos para la guía de ondas del sensor SAW como son los polímeros de bajo índice de refracción, para así mejorar la estabilidad y sensibilidad del sensor óptico propuesto.

Finalmente, esta plataforma de refractómetro-viscosímetro podría usarse para aplicaciones más exigentes de biodetección sin marcaje (label-free) y de uniones a escala molecular (molecular binding). Asimismo, en otros campos no ligados a la investigación de la vida, existe interés en la detección simultánea del índice de refracción y la viscosidad, como es el caso de una posible aplicación en la caracterización simultánea de aceites lubricantes, aceites refrigerantes y de aislamiento de transformadores dado que se ha comprobado que sus propiedades físicas cambian con el tiempo debido al desgaste.

4.6 Bibliografía

- [1] X. Li, X. Hao, L. Yin, Y. Ma, M. Sun, and R. Yang, "Development and application of an environment monitoring system based on IPv6," *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-19929-4.
- [2] Z. Xie, Y. Lu, and X. Chen, "A multi-sensor integrated smart tool holder for cutting process monitoring," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 110, no. 2, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05905-7.
- [3] C. Pintavirooj, T. Keatsamarn, and T. Treebupachatsakul, "Multi-parameter vital sign telemedicine system using web socket for covid-19 pandemics," *Healthcare (Switzerland)*, vol. 9, no. 3, Mar. 2021, doi: 10.3390/healthcare9030285.
- [4] H. Xie and J. Liu, "Design of multi-parameter real-time acquisition system of human movement based on nanosensor," *Measurement (Lond)*, vol. 194, May 2022, doi: 10.1016/j.measurement.2022.111056.
- [5] J. J. A. Lozeman, P. Führer, W. Olthuis, and M. Odijk, "Spectroelectrochemistry, the future of visualizing electrode processes by hyphenating electrochemistry with spectroscopic techniques," *Analyst*, vol. 145, no. 7. Royal Society of Chemistry, pp. 2482–2509, Apr. 07, 2020. doi: 10.1039/c9an02105a.
- [6] A. G. Samarentsis, A. K. Pantazis, A. Tsortos, J. M. Friedt, and E. Gizeli, "Hybrid sensor device for simultaneous surface plasmon resonance and surface acoustic wave measurements," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 21, pp. 1–22, Nov. 2020, doi: 10.3390/s20216177.

- [7] J. M. Friedt and L. A. Francis, "Combined surface acoustic wave and surface plasmon resonance measurement of collagen and fibrinogen layer physical properties," *Sens Biosensing Res*, vol. 11, pp. 60–70, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.sbsr.2016.05.007.
- [8] F. Bender *et al.*, "Development of a combined surface plasmon resonance/surface acoustic wave device for the characterization of biomolecules," *Meas Sci Technol*, vol. 20, no. 12, 2009, doi: 10.1088/0957-0233/20/12/124011.
- [9] P. Prasintha *et al.*, "Detection of lubricating oil viscosity based on displacement sensor using fiber coupler and concave mirror," in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., Dec. 2020. doi: 10.1063/5.0034554.
- [10] D. S. Ballantine, *Acoustic wave sensors: theory, design, and physico-chemical applications*. ACADEMIC PRESS, 1997.
- [11] S. Zhgoon *et al.*, "SAW temperature sensor on Quartz," *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 62, no. 6, pp. 1066–1075, Jun. 2015, doi: 10.1109/TUFFC.2014.006840.
- [12] J. Zhu, H. Wang, F. Zhang, and Q. Ding, "High-Performance SAW Low Temperature Sensors with Double Electrode Transducers Based on 128° YX LiNbO₃," *Micromachines (Basel)*, vol. 13, no. 11, p. 1912, Nov. 2022, doi: 10.3390/mi13111912.
- [13] A. Baracu *et al.*, "Selective chemical sensor for liquid specimens based on lithium tantalate surface acoustic wave devices," in *Proceedings of the International Semiconductor Conference, CAS*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Dec. 2015, pp. 271–274. doi: 10.1109/SMICND.2015.7355229.
- [14] D. Mandal and S. Banerjee, "Surface Acoustic Wave (SAW) Sensors: Physics, Materials, and Applications," *Sensors*, vol. 22, no. 3, Feb. 2022, doi: 10.3390/s22030820.
- [15] V. Raimbault, D. Rebière, C. Dejous, M. Guirardel, and V. Conedera, "Acoustic Love wave platform with PDMS microfluidic chip," *Sens Actuators A Phys*, vol. 142, no. 1, pp. 160–165, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.sna.2007.05.026.
- [16] C. Dejous *et al.*, "Love acousticwave-based devices and molecularly-imprinted polymers as versatile sensors for electronic nose or tongue for cancer monitoring," *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 6, Jun. 2016, doi: 10.3390/s16060915.
- [17] B. Jakoby and M. J. Vellekoop, "Properties of Love waves: applications in sensors," *Smart Mater Struct*, vol. 6, no. 6, pp. 668–679, Dec. 1997, doi: 10.1088/0964-1726/6/6/003.
- [18] O. Tamarin *et al.*, "Real time device for biosensing: Design of a bacteriophage model using love acoustic waves," in *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier Ltd, May 2003, pp. 755–763. doi: 10.1016/S0956-5663(03)00022-8.
- [19] C. Campbell, *Surface Acoustic Wave Devices for Mobil and Wireless Communications*, 1st ed. USA: Academic Press, Inc., 1998.
- [20] R. Fachberger and A. Erlacher, "Monitoring of the temperature inside a lining of a metallurgical vessel using a SAW temperature sensor," in *Procedia Chemistry*, Sep. 2009, pp. 1239–1242. doi: 10.1016/j.proche.2009.07.309.

- [21] J. G. Rodríguez-Madrid, G. F. Iriarte, O. A. Williams, and F. Calle, "High precision pressure sensors based on SAW devices in the GHz range," *Sens Actuators A Phys*, vol. 189, pp. 364–369, 2013, doi: 10.1016/j.sna.2012.09.012.
- [22] J. Liu and L. Wang, "Dynamics and response of a humidity sensor based on a Love wave device incorporating a polymeric layer," *Sens Actuators B Chem*, vol. 204, pp. 50–56, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.07.095.
- [23] C. Lim, W. Wang, S. Yang, and K. Lee, "Development of SAW-based multi-gas sensor for simultaneous detection of CO₂ and NO₂," in *Sensors and Actuators, B: Chemical*, May 2011, pp. 9–16. doi: 10.1016/j.snb.2010.02.057.
- [24] H. Hallil *et al.*, "Guided SH-SAW sensor based on DWNTs sensitive material for VOCs and humidity," *Journal of Integrated Circuits and Systems*, vol. 13, no. 3, pp. 1–4, 2018, doi: 10.29292/jics.v13i3.32.
- [25] O. Tamarin, M. Rube, J. L. Lachaud, V. Raimbault, D. Rebière, and C. Dejous, "Mobile acoustic wave platform deployment in the Amazon river: Impact of the water sample on the love wave sensor response," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 1, Jan. 2020, doi: 10.3390/s20010072.
- [26] Y. Huang, P. K. Das, and V. R. Bhethanabotla, "Surface acoustic waves in biosensing applications," *Sensors and Actuators Reports*, vol. 3, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.snr.2021.100041.
- [27] A. Benjeddou and A. Zoheir, "SAW RFID sensors and devices for industrial applications, a short review," in *7th International Symposium on Aircraft Materials At: Compiègne, France*, 2018. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/328743698>
- [28] I. Dominguez *et al.*, "Spectral measurements with hybrid LMR and SAW platform for dual parameter sensing," *Analyst*, vol. 147, no. 12, 2022, doi: 10.1039/D2AN01371A.
- [29] I. Nikolaou *et al.*, "Drop-casted graphene oxide love wave sensor for detection of humidity and VOCs," *Journal of Integrated Circuits and Systems*, vol. 11, no. 1, pp. 49–56, 2016, doi: 10.29292/jics.v11i1.429.
- [30] O. Fuentes, I. Del Villar, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Lossy mode resonance sensors based on lateral light incidence in nanocoated planar waveguides," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-45285-x.
- [31] I. Dominguez, J. M. Corres, O. Fuentes, I. del Villar, and I. R. Matias, "Multichannel Refractometer Based on Lossy Mode Resonances," *IEEE Sens J*, vol. 22, no. 4, pp. 3181–3187, Feb. 2022, doi: 10.1109/JSEN.2022.3142050.
- [32] A. Viet Bui and M. H. Nguyen, "Prediction of viscosity of glucose and calcium chloride solutions," *J Food Eng*, vol. 62, no. 4, pp. 345–349, May 2004, doi: 10.1016/S0260-8774(03)00249-8.
- [33] M. Rube, M. Sebeloue, I. Sadli, L. Linguet, D. Rebiere, and C. Dejous, "Unconventional protocol for SAW sensor: multi-physic response enrichment in liquid medium," *IEEE Sens J*, vol. PP, pp. 1–1, 2021, doi: 10.1109/JSEN.2021.3094299.

Capítulo 5. Sensor espectroelectroquímico basado en LMR para la detección de iones de manganeso

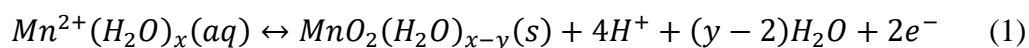
Este capítulo parte de la necesidad de poder monitorizar los procesos electroquímicos (EC) con un método adicional, suplementario e inherente al propio proceso, que permita apreciar cambios a nivel estructural y molecular en la superficie de los electrodos. Partiendo de las ventajas que ofrecen los sensores basados en LMRs, generados en guías de onda plana, se ha adaptado una configuración EC clásica para utilizar dichos sensores como electrodo de trabajo. Utilizando el arreglo propuesto ha sido posible observar ópticamente la reacción redox del ferricianuro de potasio, así como la detección y cuantificación del manganeso.

5.1 Introducción

Se sabe que el manganeso (Mn) juega un papel fundamental en múltiples reacciones bioquímicas como el metabolismo del hierro y el buen funcionamiento del cerebro. Al igual que otros metales presentes en el cuerpo humano, cuando su concentración aumenta por encima de cierto límite provoca diversas disfunciones como la neurotoxicidad, infertilidad masculina, dificultades de aprendizaje, pérdida de memoria y el desarrollo del trastorno neurológico psiquiátrico conocido como manganismo [1]. La Agencia Europea de Medio Ambiente ha establecido un límite de 50 µg/L (50 ppb) de Mn para el agua potable [2].

Para determinar la concentración de Mn en muestras biológicas y ambientales se utilizan una gran variedad de métodos de detección siendo los más comunes la espectroscopia de absorción atómica (AAS) y la espectroscopia de emisión atómica (AES) [3]. Otros métodos incluyen la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) [4], la espectrofotometría [5], el análisis por activación neutrónica [6] y la fluorescencia de rayos X [7]. Las técnicas electroquímicas también se utilizan ampliamente para dicho objetivo y ofrecen una serie de beneficios: son económicas, portátiles y de fácil miniaturización [8].

Entre las diferentes técnicas electroquímicas presentadas en [9], la voltamperometría de redisolución (stripping voltammetry) ha demostrado buena capacidad para analizar trazas de iones metálicos. Su bajo límite de detección se debe a la etapa de predeposición utilizada para acumular el analito en la superficie del electrodo. La voltamperometría de redisolución catódica (CSV) es la técnica electroquímica (EC) más utilizada para la determinación de Mn [9]. El Mn^{2+} se deposita en la superficie como MnO_2 mediante la siguiente reacción dada en (1). Primeramente, se aplica un potencial positivo adecuado durante un periodo de tiempo y luego se vuelve a disolver en la solución con un barrido hacia potenciales negativos.



Ha sido demostrado que una gran variedad de materiales puede ser utilizados como electrodos de trabajo para la detección de Mn: carbono vítreo, diamante dopado con boro, nanotubos de carbono, paladio y platino [10]–[14]. Algunos óxidos metálicos conocidos como electrodos ópticamente transparentes u optically transparent electrodes (OTE) pueden realizar esta función. Tal es el caso del óxido de indio y estaño (ITO), que ha sido aplicado ampliamente en sensores electroquímicos (SEC), de forma que las propiedades ópticas de los analitos se miden simultáneamente con la respuesta EC [15]–[20]. La amplia ventana de potencial

positivo del ITO, de -1 V a 1,75 V vs Ag/AgCl 0,1 M de KCl, lo convierte en un material muy útil en comparación con otros electrodos como, por ejemplo, el oro [21].

Recientemente, el ITO se ha utilizado como material de electrodo en la CSV para la detección de Mn^{2+} en muestras de agua [22] y sangre [23]. Además, debido a sus características ópticas, el ITO también se ha utilizado ampliamente para la fabricación de sensores de resonancia por modos con pérdidas (LMR), tanto en fibra óptica como en sustratos planos [24].

Los sensores LMR son capaces de monitorizar en tiempo real los cambios en el índice de refracción (IR) que resultan de las interacciones de afinidad entre la película delgada que genera el LMR y los iones o moléculas en la solución, aunque dicha detección puede ser bastante difícil con el enfoque LMR convencional donde se utiliza la película delgada sin modificar o funcionalizada para captar el analito. Este método implica la necesidad de una alta sensibilidad y estabilidad para poder notar las pequeñas diferencias en el índice de refracción cuando se adhieren las moléculas.

Por otro lado, si se combinan técnicas como la voltametría cíclica (CV) o la CSV con la respuesta óptica del LMR (eLMR) se puede superar fácilmente la limitación en cuanto a sensibilidad pues se puede forzar la deposición del analito en la superficie de la resonancia. Una forma particularmente fácil de demostrar esto es utilizar un analito capaz de comportarse como sustancia redox activa. En una configuración eLMR, la película delgada de LMR tiene dos funciones: generar la resonancia y ser el electrodo de trabajo de la celda estándar de tres electrodos. En este sentido, con un espesor más grande se consigue una menor resistividad y una mejor respuesta electroquímica, pero, por otro lado, la sensibilidad de las resonancias LMR de alto orden (producidas por capas más gruesas) es menor que la de las resonancias de bajo orden (producidas por capas más delgadas). Así que se debe establecer una relación de compromiso o balance a la hora de escoger el grosor teniendo en cuenta estos y otros factores.

El principio de funcionamiento del eLMR se basa en que la modulación del potencial del electrodo de trabajo produce una reacción redox. Esta reacción genera un cambio en la composición local de la superficie del electrodo, lo que provoca una variación en el índice de refracción y por tanto el desplazamiento del LMR [25]. Esta técnica dual proporciona suficiente información sobre el analito y su interacción con el electrodo como para identificar las especies que contribuyen a los productos intermedios o finales de las reacciones [26]. Anteriormente ha sido demostrada la aplicación de sensores de fibra óptica basados en LMR para la monitorización de procesos EC utilizando ITO como electrodo de trabajo en una configuración CV para analizar el rendimiento de las reacciones redox de los ferrocianuros [27], y de ferrocianuro y azul de metileno alcanzando límites de detección de 7.5 y 25.3 μM , respectivamente [28]. Además, se ha demostrado que en esta configuración dual es posible realizar biodetección sin marcaje (free-

label), la mejora del rendimiento mediante electrodeposición de PEDOT:PSS o la detección de ketoprofeno durante su electropolimerización [29]–[32].

5.2 Proceso de fabricación

El Mn^{2+} de grado estándar de absorción atómica (AAS) con concentración de 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ en 5% de HNO_3 se adquirió de Alfa Aesar y se diluyó para obtener las concentraciones deseadas. El agua ultrapura utilizada para preparar todas las soluciones estándar usadas tenía una resistividad de 18,1 $\text{M}\Omega/\text{cm}$. Se mezclaron ácido acético glacial al 99,7 % y acetato de sodio en diferentes proporciones para producir un tampón de acetato de pH 5 que se usó para los análisis. El nitrato de potasio utilizado tenía una pureza del 99,0%.

Las películas delgadas de ITO conductoras y ópticamente transparentes se depositaron en cubreobjetos de microscopio de vidrio sodocálcico de 160 μm de espesor. En la deposición realizada mediante sputtering se utilizó un target de ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ - 90/10% en peso y pureza del 99,99%). El magnetrón fue alimentado por una fuente RF COMET Cito1310 (13,56 MHz, 300 W) que, tal y como se comentó al inicio del capítulo 3, es un equipo diferente al utilizado en el resto de experimentos en virtud de una colaboración con el profesor Mateusz Smietana, de la Universidad Tecnológica de Varsovia.

Los experimentos se realizaron a presión 0,1 Pa en atmósfera de Ar. Los detalles del procedimiento de deposición se pueden encontrar en [33]. Para limitar la superficie de la deposición del cubreobjetos se cubrió parcialmente con cinta Kapton.

La resistencia de la película delgada que sirve como electrodo de trabajo se midió con un dispositivo tipo sonda de 4 puntas T2001A3 de Ossila. Para realizar las mediciones de CV y CSV se utilizó un sistema convencional de tres electrodos y una celda de PMMA de 10 mL. En dicha celda se introducen los electrodos: cubreobjetos recubiertos con una película delgada de ITO con resistividad superficial de 50 Ω/sq , grosor de 100 nm y área de 7 mm \times 18 mm como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl (solución de KCl 3,0 M) y un alambre bobinado de platino con un diámetro de 0,5 mm en forma de 10 espiras de 8 mm de diámetro como electrodo auxiliar. Además, se empleó una cinta de cobre para conectar la película delgada de ITO al potencióstato modelo Metrohm $\mu\text{STAT}200$. Al mismo tiempo, para monitorizar el LMR se utilizaron los mismos dispositivos y fibras de experimentos anteriores. También se incluyó una instalación de nitrógeno gaseoso para desoxigenar la solución y mezclarla cada vez que se añadía el analito. Por otro lado, se reguló la temperatura del electrodo de trabajo para dar más estabilidad térmica al montaje.

En la Fig. 5.1a-b se muestra un esquema detallado de la celda y una vista 3D, respectivamente. Previamente a los experimentos la celda de PMMA y el electrodo auxiliar fueron sonicados dos veces durante un período de 10 minutos en agua ultrapura. El electrodo de referencia también se lavó con agua ultrapura e isopropanol. Además, todo el material se secó con nitrógeno. También hay que señalar que se utilizaron varias muestras de ITO para las mediciones en ferricianuro de potasio y para la detección de manganeso.

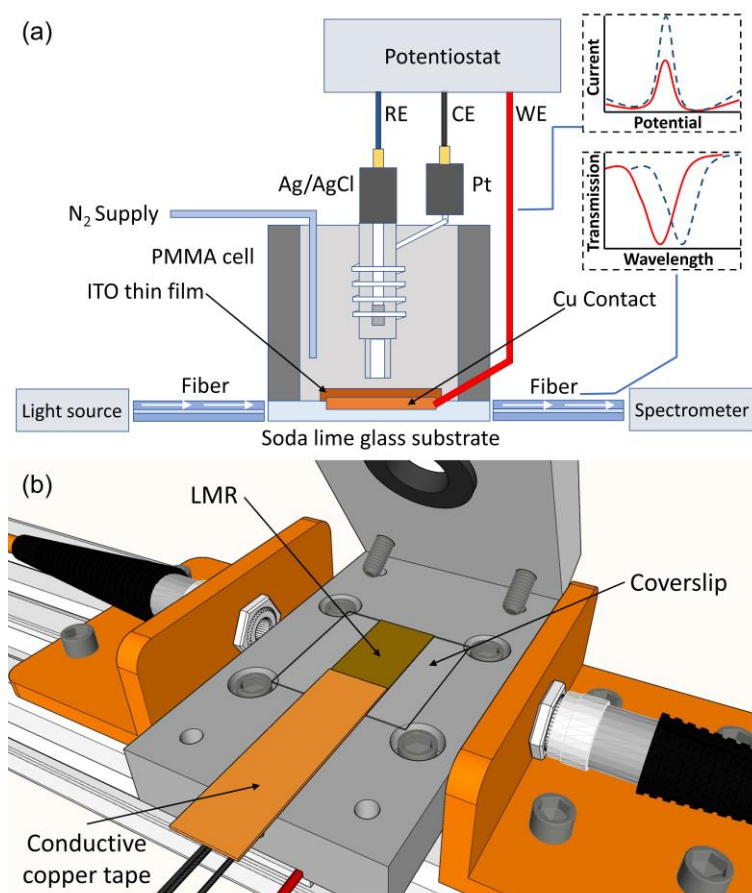


Fig. 5.1: Configuración experimental utilizada para la monitorización del sensor: (a) representación esquemática de la celda de montaje experimental, incluido el cubreobjetos recubierto con una película delgada de ITO como electrodo de trabajo (WE), electrodo de referencia (RE) y electrodo auxiliar (CE); (b) el cubreobjetos se excita con la luz de una fuente de luz de banda ancha y se interroga con un espectrómetro y un potenciostato.

El ITO cristalino se puede obtener a bajas presiones, por debajo de 0,2 Pa [25]. Esto reduce la resistividad del material y hace posible lograr picos de corrientes redox mayores. Sin embargo, y tal como se muestra en [25], a medida que baja la presión, se reduce la respuesta óptica (menor visibilidad y sensibilidad de los LMR). Por lo tanto, no es recomendable alcanzar presiones muy bajas y por eso se seleccionó un valor de compromiso de 0.1 Pa para los experimentos, logrando así un buen desempeño tanto en el dominio electroquímico como óptico.

5.3 Resultados experimentales

5.3.1 Propiedades EC de la película delgada de ITO

El rendimiento del electrodo de ITO se evaluó como electrodo de trabajo con las reacciones redox clásicas del ferricianuro de potasio $K_3[Fe(CN)_6]$ utilizando el método de CV [27]. Se preparó una solución redox que contenía 1 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ en KCl a 0,1 M. En este experimento, la CV se configuró para una velocidad de exploración (scan rate) de 100 mV/s en el rango de 600 mV a -200 mV. La Fig. 5.2a muestra la comparación entre las lecturas EC en una solución tampón KCl 0,1 M y la que contiene la solución redox. No se observó ningún pico adicional ni deterioro del electrodo de ITO.

A continuación, se realizaron diez ciclos de CV para comprobar la estabilidad del electrodo de ITO y la reversibilidad de la reacción EC redox. La separación entre los picos de corriente de reducción/oxidación alcanza una $\Delta E = 0.180$ V, valor similar al obtenido para el ITO depositado en fibras ópticas [27]. Adicionalmente se observa que las reacciones redox son altamente reversibles.

La Fig. 5.2b muestra el desplazamiento en longitud de onda del LMR durante los ciclos CV. El desplazamiento de la resonancia se debe principalmente a la modulación óptica del LMR inducida por el potencial aplicado y su efecto en la interfaz electrodo-solución [34]. Aquí cabe destacar que, en la región de interacción entre el electrodo y la capa de iones inmediata, se genera un campo eléctrico muy intenso que se extiende unos 0,5 nm en la solución. Esta pequeña distancia se encuentra dentro del espacio que ocupa el campo evanescente del sensor óptico, de unos 500 nm [35] y es esta coincidencia lo que propicia potenciar el sensor dual.

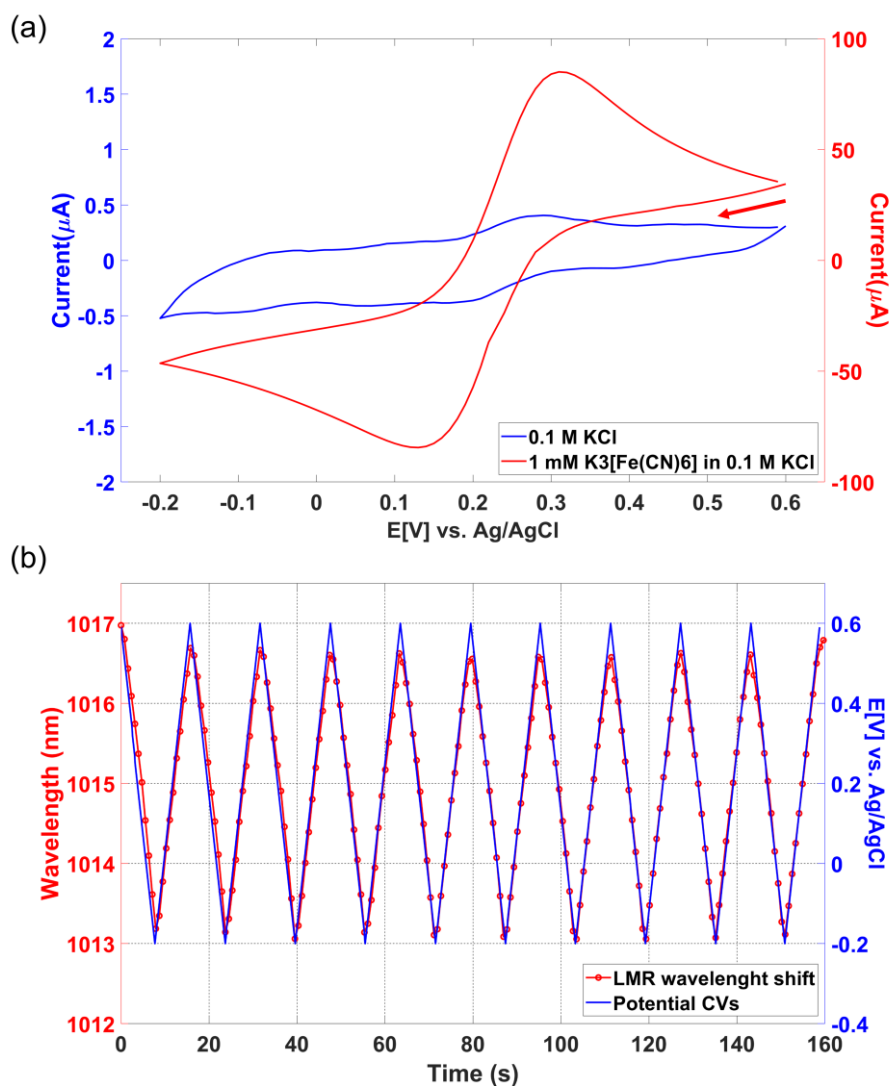


Fig. 5.2: (a) Respuesta de la corriente para la solución tampón de KCl 0,1 M y la solución redox $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mM en KCl 0,1 M. Se realizaron 10 ciclos a una velocidad de exploración de 100 mVs^{-1} . (b) Desplazamiento de longitud de onda del LMR en el espectro de transmisión durante los diez ciclos realizados versus al potencial aplicado.

Se pueden usar dos parámetros para analizar cuantitativamente la respuesta del LMR [27]: el cambio de longitud de onda de la frecuencia central del LMR y la potencia transmitida a una longitud de onda específica [30] (1060 nm en este trabajo). La Fig. 5.3a muestra la evolución de ambos parámetros a lo largo de los diez ciclos de CV y la Fig. 5.3b muestra la evolución espectral del LMR durante el último ciclo. Los dos parámetros analizados tienen una respuesta lineal directa con el barrido de potencial de la CV. De esta forma, la respuesta lineal que ofrece el electrodo de ITO para las reacciones redox del ferricianuro de potasio verifica que el electrodo de ITO es estable, lo cual es fundamental para su posterior rendimiento EC.

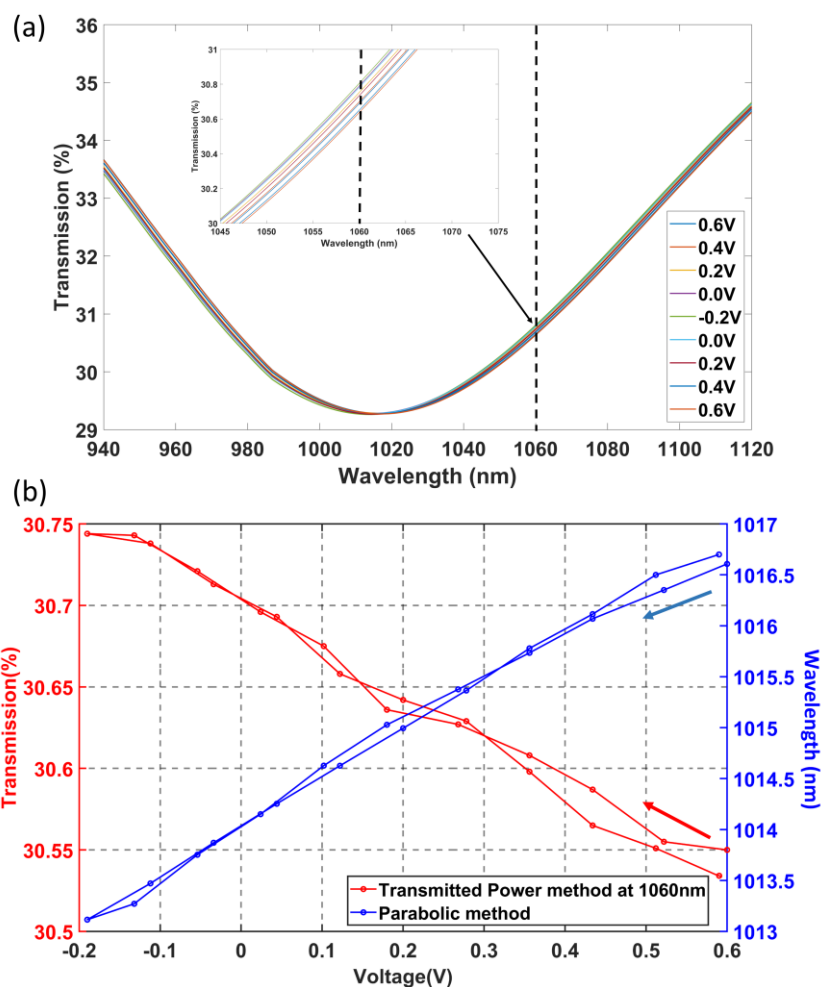


Fig. 5.3: Respuesta del sensor de ITO a CV entre 0,6 V y -0,2 V con una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ en una solución de KCl 0,1 M que contiene K₃[Fe(CN)₆] 1 mM: (a) Desplazamiento de la longitud de onda central del LMR y variación de la pendiente lateral del LMR a una longitud de onda específica de 1060 nm en el décimo ciclo CV. (b) Evolución espectral del LMR en el décimo ciclo CV.

5.3.2 Detección de Mn²⁺ con el sensor eLMR

Se aplicó la técnica CSV para detectar iones de Mn con el sistema eLMR. Se prepararon diferentes concentraciones de Mn²⁺ en tampón acetato 0,2 M (pH=5) en una solución de HNO₃ al 5%. La solución se agitó y se desoxigenó con N₂ burbujeante durante 1 min antes de cada serie de ciclos.

Según [21], para oxidar el Mn²⁺ y crear una capa de MnO₂ sobre la película delgada de ITO basta con utilizar un potencial E = +1200 mV y luego barrer en sentido negativo para poder medir la corriente producida por el desprendimiento del MnO₂. De modo que se fijó un tiempo de predeposición de 10 min a +1200 mV. En total, se ejecutaron tres ciclos CSV por concentración entre 1200 y 0 mV a una velocidad de exploración de 100 mV/s.

La Fig. 5.4a muestra el último voltagrama CSV de tres ciclos realizados para cada concentración. Se puede apreciar una respuesta bien definida para el Mn^{2+} a concentraciones tan bajas como 50 ppb. El pico de reducción del MnO_2 se puede observar a un potencial de 570 mV. La Fig. 5.4b muestra el sensograma para el desplazamiento en longitud de onda del LMR correspondiente. Además del desplazamiento del LMR debido a la predeposición, durante el transcurso del experimento no hay retorno del pico de LMR a su origen. Esto se debe al efecto acumulativo de la adsorción de MnO_2 en el área del electrodo de ITO, algo diferente al efecto observado con el análisis electroquímico, donde solo se detecta la transferencia de carga. Por el contrario, el desplazamiento en longitud de onda del LMR es proporcional al espesor de la capa adherida al electrodo ITO.

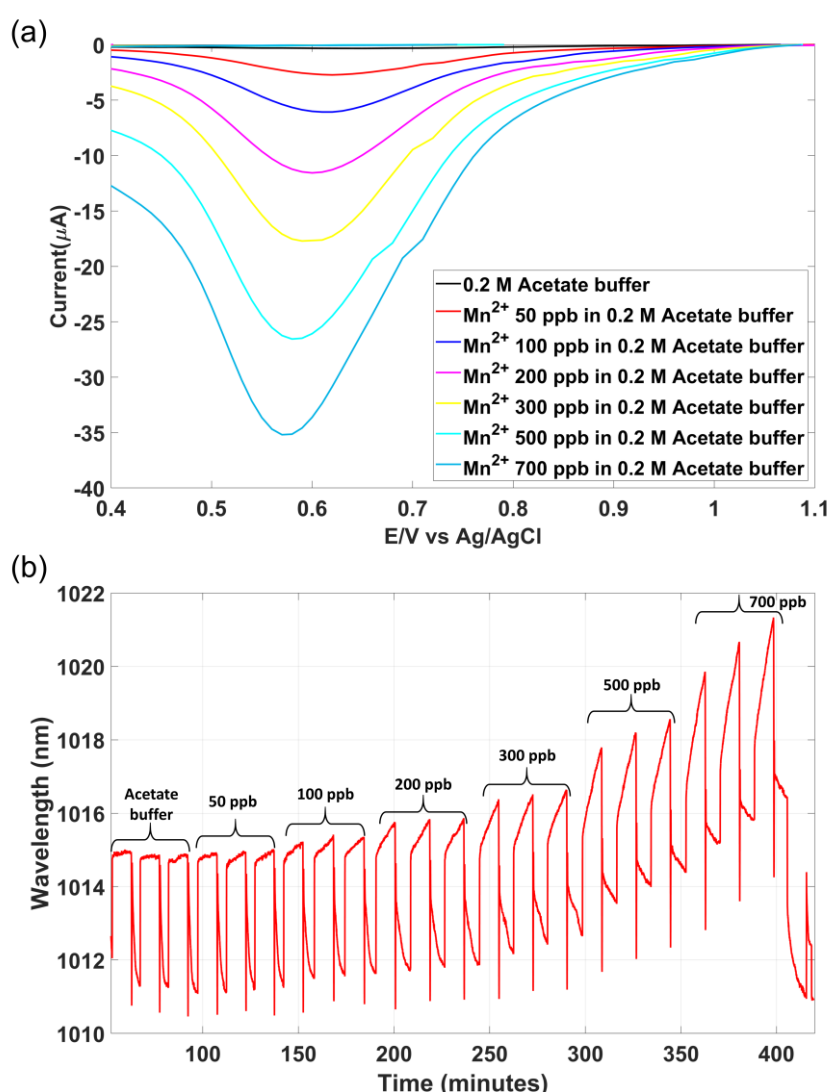


Fig. 5.4: Voltamogramas de redisolución catódica de acuerdo al crecimiento de las concentraciones de Mn^{2+} : (a) CSV en el electrodo de ITO en tampón acetato pH=5,0 (último ciclo de tres ciclos de cada concentración). (b) Sensograma de la respuesta del LMR (potencial de predeposición +1.200 mV y tiempo de predeposición 10 min).

Para comprender mejor el proceso, el primero de los tres ciclos de 300 ppb del experimento 1 se muestra en la Fig. 5.5. Después del punto de inicio de la predeposición, hay un desplazamiento progresivo de la longitud de onda del LMR, que obedece a la deposición de MnO₂ en la superficie del electrodo de ITO. A continuación, se realiza el paso de redisolución para completar el ciclo CSV. Esto se hace reduciendo progresivamente el voltaje a 0, lo que conduce a la recuperación de la longitud de onda inicial del LMR, y nuevamente aumentando el voltaje hasta 1200 mV con la misma velocidad de barrido y finalmente dejando el voltaje flotante (la longitud de onda del LMR se desliza despacio a longitudes de onda más cortas).

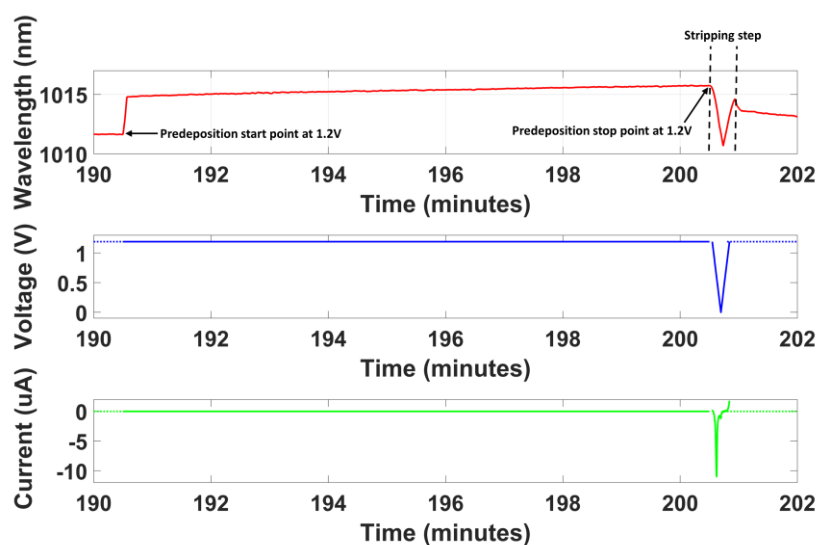


Fig. 5.5: Ampliación del ciclo 13 a 300ppb. El LMR se mueve desde una posición inicial de 1011.5nm a 1015nm cuando comienza el período de predeposición que consiste en 10 minutos a un voltaje de 1200mV.

5.3.3 Visualización del fenómeno electroquímico en el LMR

Dado que el proceso de redisolución presentado en la Fig. 5.5 no permite observar con gran detalle su influencia en la respuesta óptica, se adoptó una nueva estrategia. La Fig. 5.6 muestra la monitorización óptica del proceso de reducción del MnO₂ con un nuevo experimento realizado en iguales condiciones, cambiando solo la velocidad de barrido de la voltamperometría de cara a obtener un número mayor de muestras y así poder observar el fenómeno [25]. Esta gráfica se corresponde a la detección de 500 ppb. En la Fig. 5.6a se muestra la respuesta óptica del LMR comparada con una línea recta, de referencia, que permite apreciar el comportamiento del LMR por el efecto de modulación del electrodo, mientras que la Fig. 5.6b se muestran las respuestas de potencial y corriente.

La Fig. 5.6c presenta el resultado de restar la señal óptica con la línea de referencia. Esto permite aumentar la visibilidad de la desviación de la señal óptica debido a la etapa de reducción

del MnO_2 . Al reducirse el MnO_2 y regresar a la solución como Mn^{2+} , hay un cambio adicional en la carga acumulada en el electrodo (en la interfase), lo que produce el aumento de la corriente farádica, lo que supone un aporte extra en la variación del IR que se ve en la respuesta LMR.

El momento en que esto ocurre concuerda con la señal actual (pico de corriente) en la Fig. 5.6b, lo que sugiere que se podría relacionar esta desviación de la señal óptica con el potencial redox de la especie química detectada, aunque este tema necesita ser estudiado a profundidad para confirmar dicha hipótesis, algo que se hará en el futuro.

Como detalle señalar que a pesar de realizar un gran esfuerzo en sincronizar la adquisición óptica y electroquímica se aprecia una ligera desincronización. Este es un problema muy común en las técnicas experimentales mixtas que se hacen con dos aparatos independientes y bastante difícil de resolver [36]. Este asunto sugiere que en el futuro se debe mejorar la sincronización de las adquisiciones de ambos dispositivos.

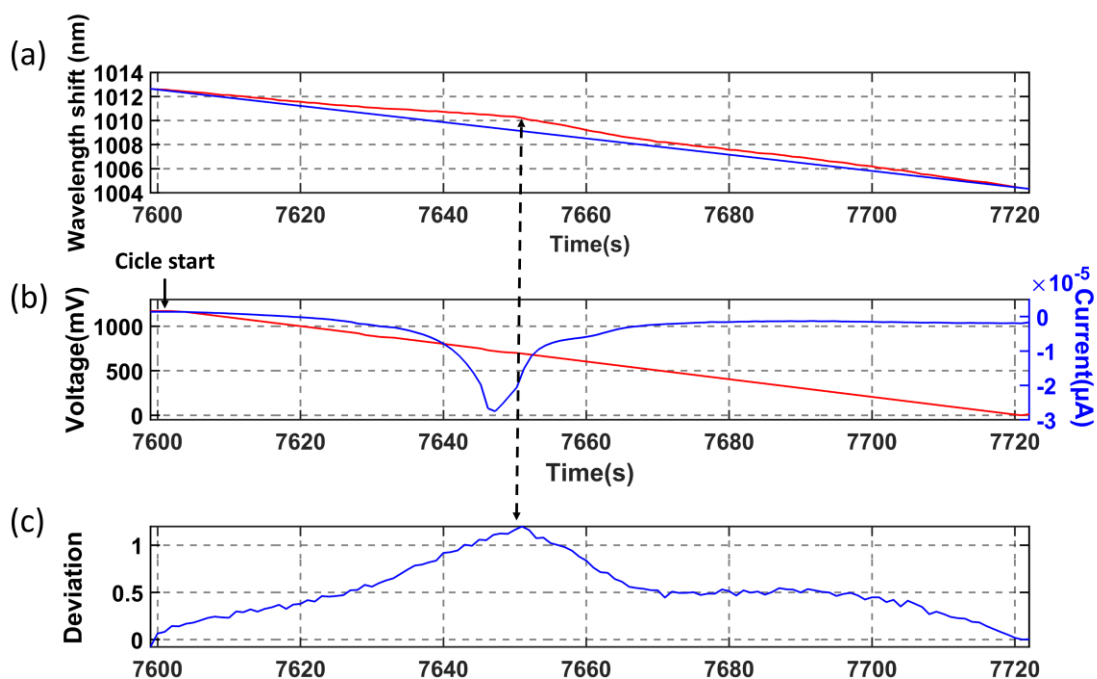


Fig. 5.6: Señales EC y ópticas después de la predeposición con una resolución aumentada: (a) Señal óptica y línea recta que representa la modulación. (b) Señal de potencial y respuesta de la corriente. (c) Resultado de restar la señal óptica y la recta que une el máximo con el mínimo.

La Fig. 5.7 muestra, además del análisis de 500 ppb, los de 200 y 300 a una velocidad de barrido de 10mV/s. Concretamente, en la Fig. 5.7c, se aprecia la desviación del LMR de forma coincidente y periódica con el pico de corriente correspondiente a la reducción del Mn^{2+} . Dicha desviación se va haciendo más pequeña hacia mayores concentraciones, lo que de nuevo sugiere que, de cara a nuevos experimentos futuros, el método puede ser utilizado, además de para

calcular de concentración por pendiente de predeposición, para indicar el tipo de compuesto que se está detectando, en este caso Mn^{2+} .

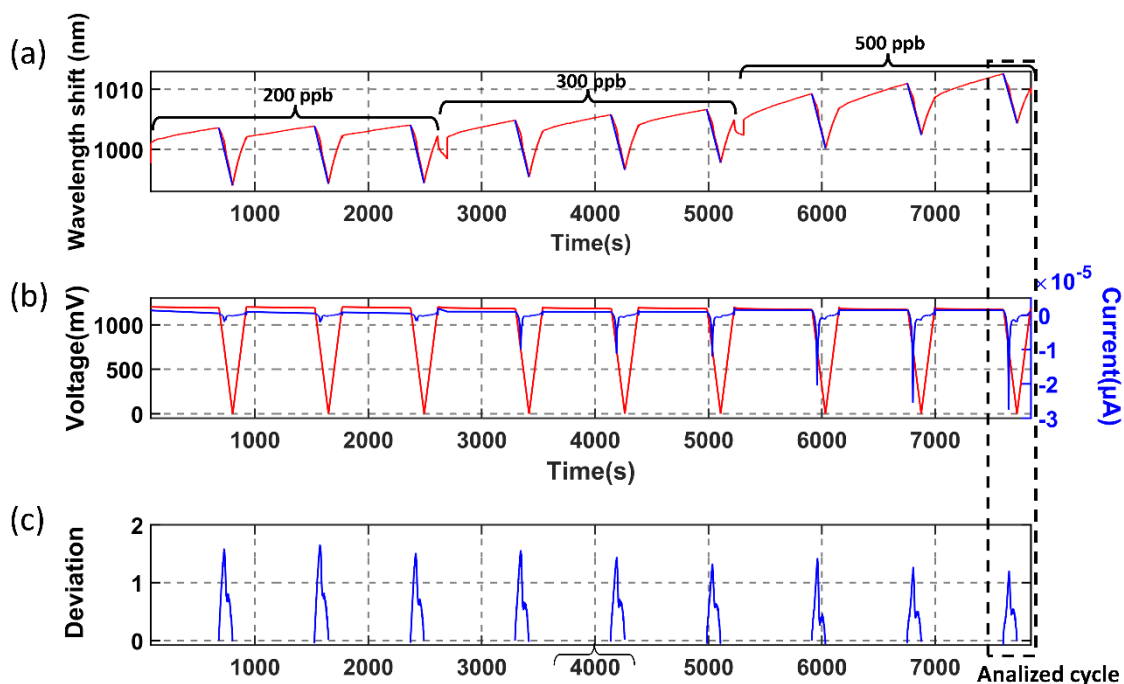


Fig. 5.7: Señales EC y ópticas después de la predeposición con una resolución aumentada: (a) Señal óptica y línea recta que representa la modulación. (b) Señal de potencial y respuesta de la corriente. (c) Resultado de restar la señal óptica y la recta que une el máximo con el mínimo.

5.3.4 Análisis del límite de detección

El límite de detección es un parámetro clave a la hora de determinar la calidad de un sensor. En este sentido, se usaron dos electrodos de trabajo para calcular el límite de detección de Mn^{2+} . La repetición de la respuesta electroquímica y óptica para el sensor 1, estudiado con anterioridad, se puede observar en la Fig. 5.8, mientras que se puede observar un tercer experimento para el sensor 2 en la Fig. 5.9. Dichas gráficas muestran un comportamiento muy similar al primer experimento realizado con el sensor 1. Los datos extraídos de todo el conjunto de graficas serán utilizados para realizar la calibración de los sensores y obtener conclusiones sobre el envejecimiento.

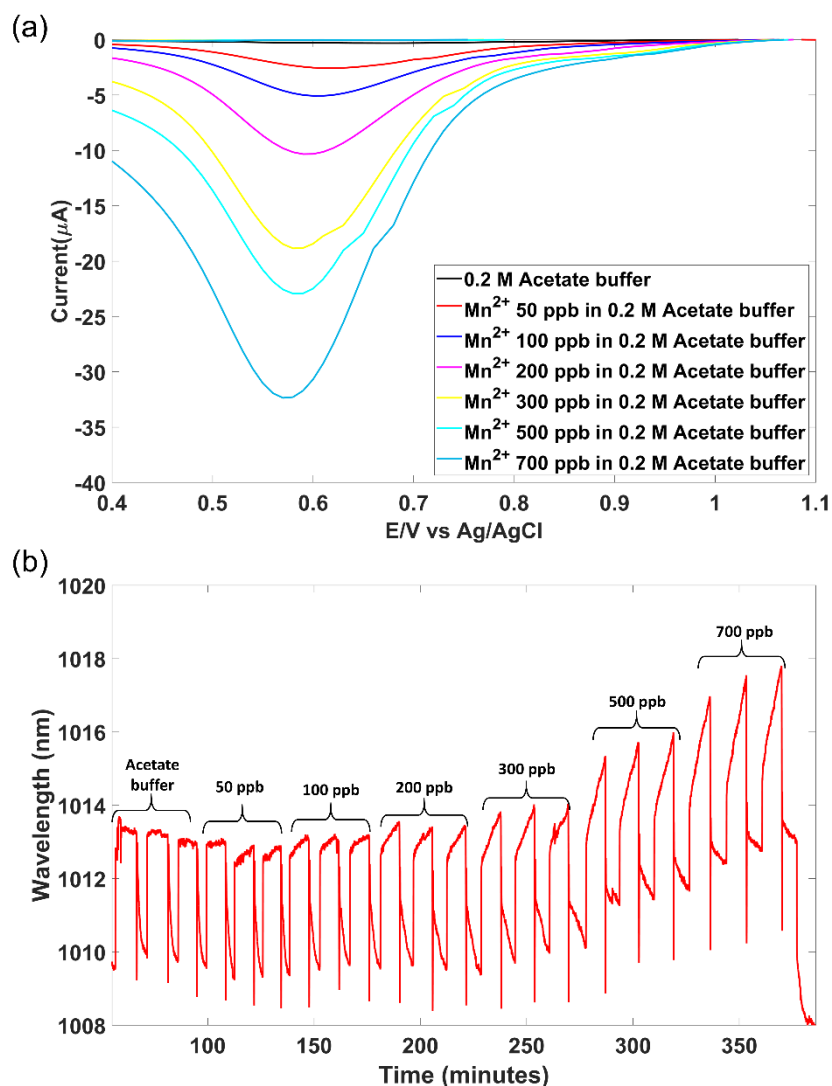


Fig. 5.8: Repetición del voltamograma de redisolución catódica del sensor 1 de acuerdo al crecimiento de las concentraciones de Mn^{2+} : (a) CSV en el electrodo de ITO en tampón acetato pH=5,0 (último de los tres ciclos de cada concentración). (b) Sensograma de la respuesta del LMR. Potencial de predeposición: +1.200 mV. Tiempo de predeposición: 10 min.

La Fig. 5.10 muestra las curvas de calibración óptica y EC de 3 experimentos, dos de ellos realizados con el mismo sensor. En los gráficos se observa la curva de ajuste lineal de los puntos experimentales. La curva de calibración óptica, en la Fig. 5.10a, se obtuvo con el valor promedio de las tres pendientes del desplazamiento de longitud de onda del LMR durante el ciclo de predeposición, para cada uno de los tres ciclos de CSV, mientras que la curva de calibración EC, en la Fig. 5.10b, se calculó con el valor promedio de los tres valores de corriente de pico obtenidos para cada uno de los tres ciclos de CSV.

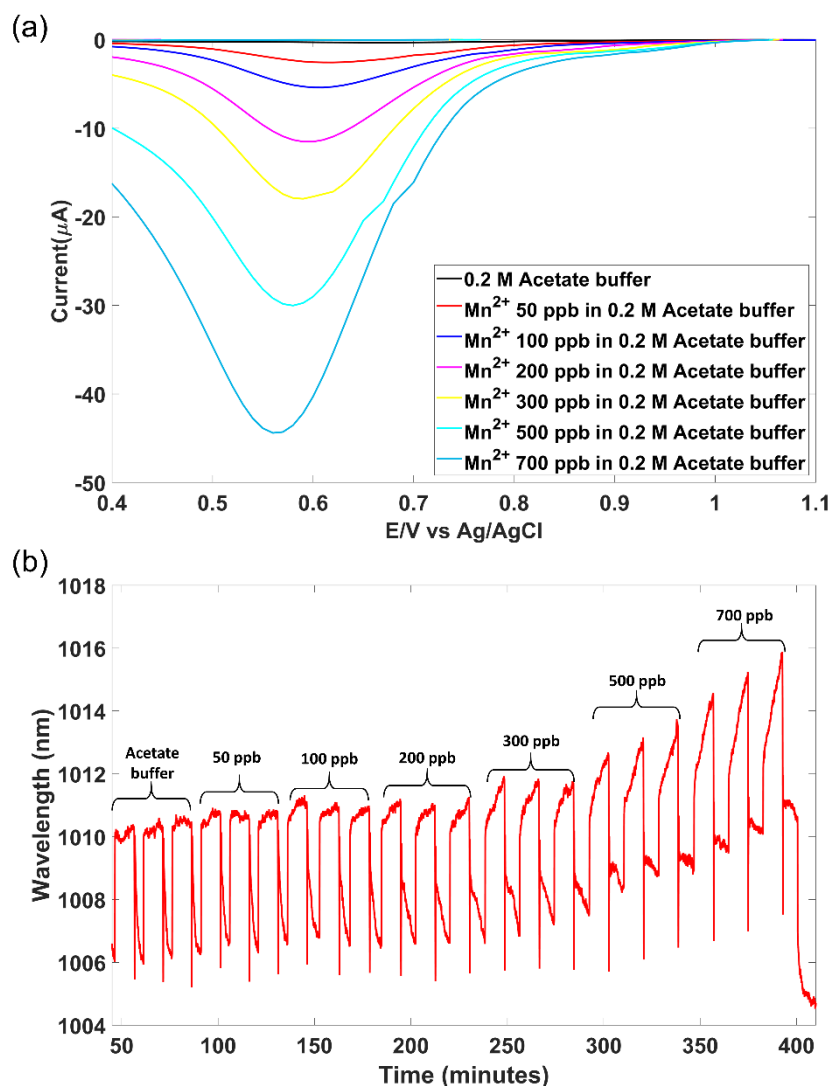


Fig. 5.9: Voltamograma de redisolución catódica del sensor 2 de acuerdo al crecimiento de las concentraciones de Mn^{2+} : (a) CSV en el electrodo de ITO en tampón acetato pH=5,0 (último de los tres ciclos de cada concentración). (b) Sensograma de la respuesta del LMR. Potencial de predeposición: +1.200 mV. Tiempo de predeposición: 10 min.

Aunque es posible observar una variación de la señal tras la inyección de 50 ppb de Mn^{2+} tanto con la técnica óptica como con la EC, el límite de detección en el dominio óptico y EC es de 67.76 ppb y 1.26 ppb, calculados respectivamente como 3 veces la desviación estándar en concentración baja dividida por la pendiente.

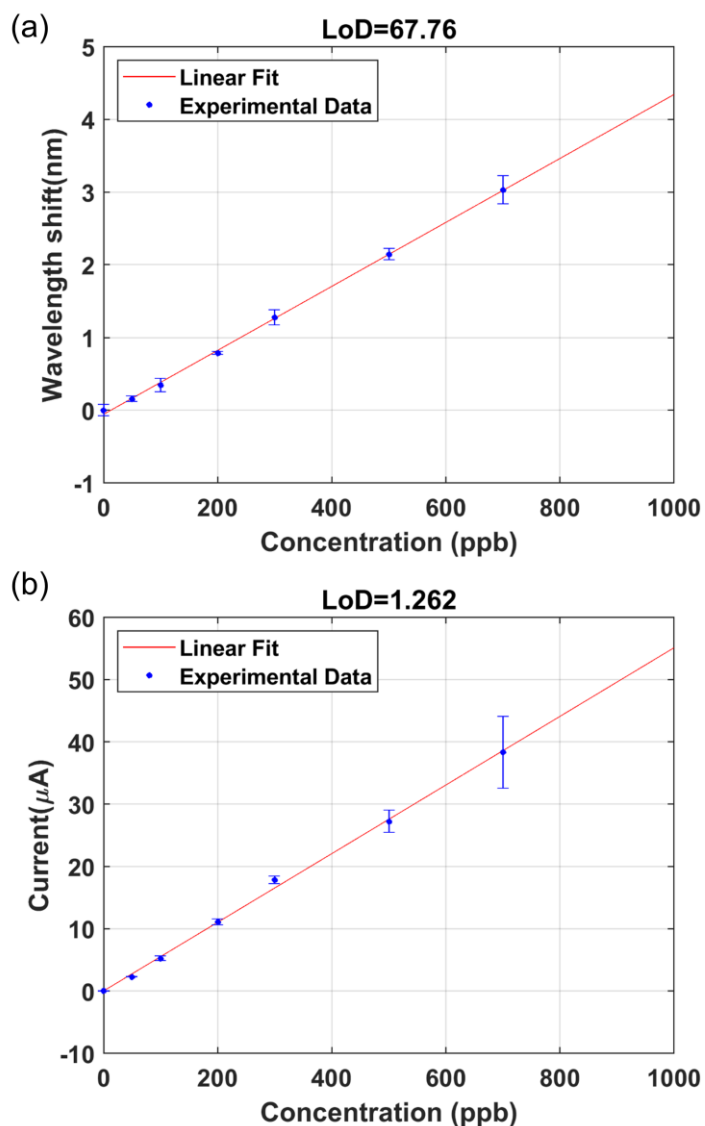


Fig. 5.10: Curva de calibración de 3 experimentos (n=3) para detección de manganeso en tampón obtenida con la curva de ajuste lineal de los puntos experimentales para el: (a) valor medio de las tres pendientes del desplazamiento de longitud de onda, durante la fase de predeposición, obtenido para cada uno de los tres ciclos de CSV. (b) valor promedio de los tres valores de corriente pico obtenidos para cada uno de los tres ciclos de CSV.

Sobre el envejecimiento de los sensores comentar que, entre las dos pruebas realizadas al sensor 1 (S1 y S1 repeat) hubo una diferencia de 4 días y no se apreciaron signos de deterioro a simple vista. (ver comparativa en la Fig. 5.11). En cuanto a la respuesta óptica y electroquímica tampoco se aprecia un envejecimiento significativo pues la respuesta es similar. Como medida del envejecimiento electroquímico se toman los picos de reducción a 50 ppb y a 700 ppb como referencia, datos que se muestran en la Tabla 5.1. Si se compara la variación de corriente del experimento con S1 y su repetición se aprecia que hay una disminución de 5,35 μA para la concentración de 700 ppb, lo que representa una disminución de casi el 15 %. Esto se podría

interpretar como un envejecimiento del sensor, aunque se necesitarían más experimentos repetitivos para comprobar en qué grado va decayendo la efectividad del sensor.

Desde el punto de vista óptico, para determinar si hay envejecimiento se comparan el máximo desplazamiento del LMR durante la etapa de predeposición de la CSV (tercer ciclo) de la concentración de 50 ppb y de la máxima concentración de 700 ppb. Si se compara el desplazamiento del LMR del experimento con S1 y su repetición, se aprecia que hay una disminución de 1.17 nm para la concentración de 700 ppb lo que representa una disminución del 19% en proporción con la disminución del 15% de la corriente pico a 700 ppb de la parte electroquímica.

	Corriente máxima (μA)			Desplazamiento óptico (nm)		
	50 ppb	700 ppb	Variación total	50 ppb	700 ppb	Variación total
Sensor 1	-2.81	-37.94	35.13	1015.23	1021.33	6.1
Sensor 1 repetido	-2.57	-32.35	29.78	1012.87	1017.8	4.93
Sensor 2	-2.566	-44.4	41.83	1010.85	1015.88	4.95

Tabla. 5.1: Comparación de los valores electroquímicos y ópticos a dos concentraciones durante los tres experimentos llevados a cabo.

Tanto para el sensor S1, como para el sensor 2 (S2), al que solo se le realizó una prueba, se detectan diferencias en cuanto a la corriente pico. En cuanto a la diferencia de S2 con respecto a S1, de 6.46 μA para 700 ppb, puede ser debida a imprecisiones en el ajuste de la distancia interelectrodos, que a pesar de ser ajustada cuidadosamente no es exacta. Con respecto a la respuesta óptica de S2 hay una diferencia de 1.15 nm con respecto al S1 lo que representa un 19 % de disminución.

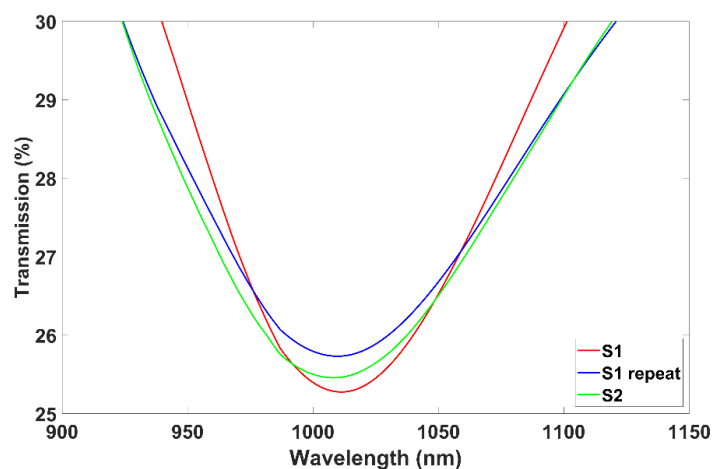


Fig. 5.11: Longitudes iniciales de los eLMR del sensor 1 y sensor 2 antes de comenzar las pruebas CSV, cuando ya está en contacto con el tampón acetato.

5.4 Conclusiones

En este capítulo ha sido posible verificar la capacidad de una nueva plataforma electroquímica basada en resonancia por modos con pérdida (eLMR) en configuración de sustrato plano para aplicaciones biológicas y ambientales. Para ello se ha evaluado la detección de Mn^{2+} en soluciones acuosas.

La plataforma eLMR combina dos dominios importantes, la detección electroquímica y óptica. Para demostrar su operatividad, primeramente, se realizó una reacción redox con ferricianuro de potasio utilizando el electrodo de ITO como electrodo de trabajo. Esta reacción ofreció una respuesta lineal que verifica su estabilidad en el tiempo.

En segundo lugar, se demostró experimentalmente que es posible detectar Mn^{2+} tanto con el análisis óptico como electroquímico, y la corriente del proceso electroquímico permite monitorizar la concentración de Mn con un límite de detección de 1.26 ppb. Al mismo tiempo, la monitorización óptica del LMR permite observar el efecto acumulativo del Mn adherido al electrodo de ITO. Esta información podría usarse para estrategias de diseño dirigidas a la regeneración y reutilización de sensores eLMR. El límite de detección alcanzado observando el desplazamiento de longitud de onda del LMR durante la etapa de predeposición fue de 67.76 ppb. Sin embargo, este límite se puede mejorar mediante el uso de guías de ondas de bajo índice de refracción que pueden aumentar sustancialmente la sensibilidad al RI de los sensores LMR. A través de esta estrategia, es posible obtener dispositivos extremadamente sensibles a los cambios de RI alrededor del índice de agua, como se demostró en [37]. Otras estrategias son el uso de procesamiento de señales, fuentes de luz, detectores y la utilización de películas delgadas que permitan generar LMRs con mayor sensibilidad y bajo ancho de banda, potenciando así la figura de mérito.

Los resultados obtenidos poseen una importancia potencial para la electroquímica molecular y los estudios sobre interfases electrificadas. El hecho de que puedan detectarse y diferenciarse las dos aportaciones (electroquímica y óptica) a la composición y estructura de la interfase es crucial para el estudio en detalle de dichas interfases. Anteriormente estos estudios se hacían a través de medidas de tensión superficial en electrodos de gota de mercurio. Pero a día de hoy ya no se pueden usar estos electrodos, por lo que este tipo de estudios han sido prácticamente abandonados por carecer de técnicas viables y suficientemente sensibles. El uso del LMR como técnica complementaria permite utilizar una propiedad sensible a los cambios a nivel molecular sobre superficies sólidas.

La plataforma eLMR también podría aplicarse a la identificación de otros materiales. Aquí se ha observado, durante la etapa de redisolución posterior a la etapa de predeposición, que existe

una desviación de la señal óptica con respecto a la modulación debida a la variación lineal del potencial. Esta desviación coincide con el momento en que la señal de corriente experimenta una variación máxima o pico, que electroquímicamente significa que el analito ha sido liberado de nuevo en la solución.

Relacionado con esto, se podrían desarrollar futuras investigaciones para mejorar la detección específica de analitos (discriminated detection) [38], especialmente metales pesados como plomo, cobre, cadmio. Por otro lado, el LMR es un método bastante versátil que permite la detección de múltiples parámetros [39], lo que sugiere que se podría lograr la detección de múltiples parámetros con una única plataforma electroquímica. Adicionalmente esta configuración planar podría emplearse en un futuro próximo para integrar todos los electrodos necesarios en un mismo dispositivo, alcanzando un nivel de integración y repetibilidad superior a la propuesta mostrada.

5.5 Bibliografía

- [1] K. M. Andruska and B. A. Racette, "Neuromyology of Manganism," *Curr Epidemiol Rep*, vol. 2, no. 2, pp. 143–148, 2015, doi: 10.1007/s40471-015-0040-x.
- [2] European Parliament and of the Council, "Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of December 16, 2020 on the quality of water intended for human consumption," *Official Journal of the European Union*, vol. 2019, pp. 1–62, 2020, [Online]. Available: <https://www.boe.es/doue/2020/435/L00001-00062.pdf>
- [3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), *Toxicological Profile for Manganese*, no. September. Atlanta: United States Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012. doi: 10.1201/9781420061888_ch4.
- [4] M. Golasik, M. Herman, W. Piekoszewski, E. Gomółka, G. Wodowski, and S. Walas, "Trace Determination of Manganese in Urine by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," *Anal Lett*, vol. 47, no. 11, pp. 1921–1930, 2014, doi: 10.1080/00032719.2014.888729.
- [5] C. S. Chin A, K. S. Johnson, and K. H. Coale, "Spectrophotometric determination of dissolved manganese in natural waters with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol: application to analysis in situ in hydrothermal plumes," *Mar Chem*, vol. 37, pp. 65–82, 1992, doi: 10.1016/0304-4203(92)90057-H.
- [6] C. Bhatia, S. H. Byun, D. R. Chettle, M. J. Inskip, and W. v. Prestwich, "A neutron activation technique for manganese measurements in humans," *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 31, pp. 204–208, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.jtemb.2014.07.018.

- [7] T. Dučić, E. Barski, M. Salome, J. C. Koch, M. Bähr, and P. Lingor, "X-ray fluorescence analysis of iron and manganese distribution in primary dopaminergic neurons," *J Neurochem*, vol. 124, no. 2, pp. 250–261, Jan. 2013, doi: 10.1111/jnc.12073.
- [8] X. Pei, W. Kang, W. Yue, A. Bange, W. R. Heineman, and I. Papautsky, "Disposable copper-based electrochemical sensor for anodic stripping voltammetry," *Anal Chem*, vol. 86, no. 10, pp. 4893–4900, 2014, doi: 10.1021/ac500277j.
- [9] R. D. Crapnell and C. E. Banks, "Electroanalytical overview: The determination of manganese," *Sensors and Actuators Reports*, vol. 4, no. February, p. 100110, 2022, doi: 10.1016/j.snr.2022.100110.
- [10] J. S. Roitz and K. W. Bruland, "Determination of dissolved manganese(II) in coastal and estuarine waters by differential pulse cathodic stripping voltammetry," *Anal Chim Acta*, vol. 344, no. 3, pp. 175–180, 1997, doi: 10.1016/S0003-2670(97)00041-X.
- [11] A. J. Saterlay, J. S. Foord, and R. G. Compton, "Sono-cathodic stripping voltammetry of manganese at a polished boron-doped diamond electrode: Application to the determination of manganese in instant tea," *Analyst*, vol. 124, no. 12, pp. 1791–1796, 1999, doi: 10.1039/a906851a.
- [12] W. Yue *et al.*, "Manganese Detection with a Metal Catalyst Free Carbon Nanotube Electrode: Anodic versus Cathodic Stripping Voltammetry," *Electroanalysis*, vol. 24, no. 10, pp. 1909–1914, 2012, doi: 10.1002/elan.201200302.
- [13] W. Kang, X. Pei, A. Bange, E. N. Haynes, W. R. Heineman, and I. Papautsky, "Copper-based electrochemical sensor with palladium electrode for cathodic stripping voltammetry of manganese," *Anal Chem*, vol. 86, no. 24, pp. 12070–12077, 2014, doi: 10.1021/ac502882s.
- [14] W. Kang, C. Rusinek, A. Bange, E. Haynes, W. R. Heineman, and I. Papautsky, "Determination of Manganese by Cathodic Stripping Voltammetry on a Microfabricated Platinum Thin-film Electrode," *Electroanalysis*, vol. 29, no. 3, pp. 686–695, 2017, doi: 10.1002/elan.201600679.
- [15] I. Zudans *et al.*, "Electrochemical and optical evaluation of noble metal- and carbon-ITO hybrid optically transparent electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 565, no. 2, pp. 311–320, 2004, doi: 10.1016/j.jelechem.2003.10.025.
- [16] J. N. Richardson, A. L. Dyer, M. L. Stegemiller, I. Zudans, C. J. Seliskar, and W. R. Heineman, "Spectroelectrochemical sensing based on multimode selectivity simultaneously achievable in a single device. 13. Detection of aqueous iron by in situ complexation with 2,2'-bipyridine," *Anal Chem*, vol. 74, no. 14, pp. 3330–3335, Jul. 2002, doi: 10.1021/ac0111715.
- [17] N. Kaval, C. J. Seliskar, and W. R. Heineman, "Spectroelectrochemical Sensing Based on Multimode Selectivity Simultaneously Achievable in a Single Device. 16. Sensing by Fluorescence," *Anal Chem*, vol. 75, no. 22, pp. 6334–6340, 2003, doi: 10.1021/ac0347664.
- [18] S. E. Andria, C. J. Sellskar, and W. R. Heineman, "Simultaneous detection of two analytes using a spectroelectrochemical sensor," *Anal Chem*, vol. 82, no. 5, pp. 1720–1726, 2010, doi: 10.1021/ac902243u.

- [19] Y. Shi, C. J. Seliskar, and W. R. Heineman, "Spectroelectrochemical Sensing Based on Multimode Selectivity Simultaneously Achievable in a Single Device. 2. Demonstration of Selectivity in the Presence of Direct Interferences," *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach*, vol. 66, no. 2, p. 2, 1994, [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [20] J. M. DiVirgilio-Thomas, W. R. Heineman, and C. J. Seliskar, "Spectroelectrochemical sensing based on multimode selectivity simultaneously achievable in a single device. 6. Sensing with a mediator," *Anal Chem*, vol. 72, no. 15, pp. 3461–3467, Aug. 2000, doi: 10.1021/ac991418m.
- [21] J. D. Benck, B. A. Pinaud, Y. Gorlin, and T. F. Jaramillo, "Substrate selection for fundamental studies of electrocatalysts and photoelectrodes: Inert potential windows in acidic, neutral, and basic electrolyte," *PLoS One*, vol. 9, no. 10, p. e107942, Oct. 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0107942.
- [22] C. A. Rusinek *et al.*, "Bare and Polymer-Coated Indium Tin Oxide as Working Electrodes for Manganese Cathodic Stripping Voltammetry," *Anal Chem*, vol. 88, no. 8, pp. 4221–4228, 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b03381.
- [23] C. A. Rusinek *et al.*, "Determination of Manganese in Whole Blood by Cathodic Stripping Voltammetry with Indium Tin Oxide," *Electroanalysis*, vol. 29, no. 8, pp. 1850–1853, 2017, doi: 10.1002/elan.201700137.
- [24] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, F. J. Arregui, and I. R. Matias, "Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 28, no. 1, pp. 111–117, 2010, doi: 10.1109/JLT.2009.2036580.
- [25] M. Smietana *et al.*, "Electro-optically modulated lossy-mode resonance," *Nanophotonics*, vol. 11, no. 3, pp. 593–602, Jan. 2022, doi: 10.1515/nanoph-2021-0687.
- [26] W. Kaim and J. Fiedler, "Spectroelectrochemistry: The best of two worlds," *Chem Soc Rev*, vol. 38, no. 12, pp. 3373–3382, Nov. 2009, doi: 10.1039/b504286k.
- [27] M. Śmietana *et al.*, "Optical Monitoring of Electrochemical Processes with ITO-Based Lossy-Mode Resonance Optical Fiber Sensor Applied as an Electrode," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 36, no. 4, pp. 954–960, 2018, doi: 10.1109/JLT.2018.2797083.
- [28] T. Okazaki, M. Yoshioka, T. Orii, A. Taguchi, H. Kuramitz, and T. Watanabe, "Electrochemical lossy mode resonance-based fiber optic sensing for electroactive species," *Electroanalysis*, vol. 34, pp. 1–9, Sep. 2022, doi: 10.1002/elan.202200089.
- [29] M. Koba *et al.*, "Combined optical and electrochemical analysis of protein binding with ITO-coated lossy-mode resonance sensor," in *Seventh European Workshop on Optical Fibre Sensors (EWOFs 2019)*, 2019, p. 96. doi: 10.1117/12.2540849.
- [30] M. Śmietana *et al.*, "Simultaneous optical and electrochemical label-free biosensing with ITO-coated lossy-mode resonance sensor," *Biosens Bioelectron*, vol. 154, no. January, p. 112050, 2020, doi: 10.1016/j.bios.2020.112050.

- [31] M. Sobaszek *et al.*, “Enhancing electrochemical properties of an ITO-coated lossy-mode resonance optical fiber sensor by electrodeposition of PEDOT:PSS,” *Opt Mater Express*, vol. 9, no. 7, p. 3069, 2019, doi: 10.1364/ome.9.003069.
- [32] R. Bogdanowicz *et al.*, “Optical detection of ketoprofen by its electropolymerization on an indium tin oxide-coated optical fiber probe,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, no. 5, pp. 1–15, 2018, doi: 10.3390/s18051361.
- [33] P. Niedziałkowski *et al.*, “Electrochemical performance of indium-tin-oxide-coated lossy-mode resonance optical fiber sensor,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 301, p. 127043, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.127043.
- [34] J. Bockris, A. K. Reddy, and M. Gamboa, *Modern Electrochemistry Fundamentals of Electrodeics*, vol. 2A. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [35] O. Fuentes, I. Del Villar, I. Dominguez, J. M. Corres, and I. R. Matías, “Simultaneous Generation of Surface Plasmon and Lossy Mode Resonances in the Same Planar Platform,” *Sensors*, vol. 22, no. 4, Feb. 2022, doi: 10.3390/s22041505.
- [36] León Gómez Lara, “Detectores espectroelectroquímicos en flujo : aplicaciones analíticas al estudio de medios contaminados,” 2015.
- [37] Ismel Dominguez, Jesus Corres, Ignacio R. Matias, Joaquín Ascorbe, and Ignacio del Villar, “High sensitivity Lossy-Mode Resonance refractometer using low refractive index PFA planar waveguide,” *Opt Laser Technol*, vol. 162, no. 109235, 2023, doi: 10.1016/j.optlastec.2023.109235.
- [38] M. H. Ihde, J. Tropp, M. Diaz, A. M. Shiller, J. D. Azoulay, and M. Bonizzoni, “A Sensor Array for the Ultrasensitive Discrimination of Heavy Metal Pollutants in Seawater,” *Adv Funct Mater*, vol. 32, no. 33, Aug. 2022, doi: 10.1002/adfm.202112634.
- [39] I. Dominguez, I. Del Villar, O. Fuentes, J. M. Corres, and I. R. Matias, “Dually nanocoated planar waveguides towards multi-parameter sensing,” *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, p. 3669, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-83324-8.

Capítulo 6. Conclusiones y líneas futuras

Tras el desarrollo de esta tesis, se pueden extraer algunas conclusiones interesantes y líneas futuras para cada uno de los capítulos abordados. Se revisan en las siguientes líneas.

En el **capítulo 3**, se demostró que es posible obtener múltiples LMRs en el espectro óptico, sobre un mismo sustrato plano, que funcionan de manera independiente. Este nuevo enfoque está basado en un método de deposición con gradiente en el espesor sobre un sustrato plano, como es el caso de los cubreobjetos para microscopio. Han sido demostrados dos métodos prácticos: realizar etching químico una vez depositada la película delgada con gradiente o depositar la película delgada con ayuda de máscaras que aíslan los LMRs. Estos métodos permiten generar estructuras que se asemejan a los conocidos electrodos interdigitados, pero interrogados como sensores fotónicos. Adicionalmente, utilizando el método de las máscaras se depositaron dos LMRs que se emplearon como refractómetros. Este trabajo facilita el camino para el desarrollo de plataformas con múltiples resonancias donde se pueden detectar múltiples parámetros y que marca una de las líneas futuras de investigación de esta tesis.

Partiendo de las ya mencionadas ventajas que ofrece la estructura plana, fue posible depositar diferentes materiales que generan resonancias y combinarlos con otros que los hacen particularmente sensibles a parámetros específicos, en una sola cara o en ambas de la guía de onda, detectando así múltiples parámetros, cuestión que no es posible implementar de una forma sencilla en configuraciones como la Kretschmann o la D-shaped.

Por otro lado, partiendo de las reglas de diseño de los LMRs fue posible mejorar su sensibilidad empleando un polímero de bajo índice de refracción cercano al índice de refracción del agua. Con esta estrategia se obtuvieron dos refractómetros, uno de primer orden, con una alta sensibilidad de 41,034 nm/RIU en la región de 1.3318 a 1.3347 comparable a la mejor sensibilidad alcanzada con SPR lo que sugiere que el LMR podría competir en aplicaciones que demandan bajo límite de detección en el dominio de los biosensores, sensores químicos y sensores ambientales. Esta nueva estructura plana polimérica ha demostrado ser una buena alternativa comparativamente a los sensores LMRs con estructura de fibra D-shaped.

En el **capítulo 4**, se obtuvo una nueva plataforma basada en la combinación de dos técnicas de detección clásicas, la resonancia por modos con pérdidas (LMR) y los sensores de ondas acústicas de superficie de ondas de Love (LW-SAW) que permite medir simultáneamente el índice de refracción y la viscosidad de los líquidos. Este análisis se realiza en un volumen muy

pequeño de analito a la vez que permite ahorrar tiempo en lugar de aplicar las técnicas por separado.

Como líneas futuras se ha propuesto mejorar la sensibilidad del sensor confinando los IDT fuera del canal microfluídico reduciendo así las pérdidas de inserción y mejorando el parámetro de transmisión S_{21} , lo que podría proporcionar una mejor respuesta en resolución del sensor LW-SAW. Del mismo modo, también se pretende investigar otros materiales capaces de generar LMRs, así como emplear otros materiales alternativos para la guía de ondas del sensor SAW como son los polímeros de bajo índice de refracción o los materiales mesoporosos, para así mejorar la estabilidad y sensibilidad del sensor propuesto.

Se concluye que esta plataforma de refractómetro-viscosímetro podría usarse para aplicaciones más exigentes de biodetección sin marcaje (label-free) y de uniones a escala molecular (molecular binding) así como en la caracterización simultánea de aceites lubricantes, aceites refrigerantes y de aislamiento de transformadores dado que se ha comprobado que sus propiedades físicas cambian con el tiempo debido al desgaste.

En el **capítulo 5**, ha sido posible verificar la capacidad de una nueva plataforma que combina dos dominios analíticos, la detección electroquímica y óptica basada en resonancia por modos con pérdida (eLMR) en configuración de sustrato plano. Para demostrar su operatividad, primeramente, se comprobó una reacción redox con ferricianuro de potasio utilizando un electrodo de ITO (LMR) como electrodo de trabajo. De esta forma se ha comprobado que existe un efecto de modulación electro-óptica del electrodo de ITO que es estable en el tiempo.

En segundo lugar, se demostró experimentalmente, mediante CSV, que tanto con el análisis óptico por LMR como electroquímico es posible detectar y cuantificar Mn^{2+} . La corriente farádica del proceso electroquímico, permite monitorizar la concentración de Mn con un límite de detección de 1.26 ppb. Al mismo tiempo, la monitorización óptica del LMR permite observar el efecto acumulativo del Mn adherido al electrodo de ITO. El límite de detección alcanzado observando el desplazamiento de longitud de onda del LMR durante la etapa de predeposición fue de 67.76 ppb.

Los resultados obtenidos poseen una importancia potencial para la electroquímica molecular y los estudios sobre interfases electrificadas. El hecho de que puedan detectarse y diferenciarse las dos aportaciones (electroquímica y óptica) a la composición y estructura de la interfase es crucial para el estudio en detalle de dichas interfases. Anteriormente estos estudios se hacían a través de medidas de tensión superficial en electrodos de gota de mercurio, pero a día de hoy ya no se pueden usar estos electrodos, por lo que este tipo de estudios han sido prácticamente abandonados por carecer de técnicas viables y suficientemente sensibles. El uso

del LMR como técnica complementaria permite utilizar una propiedad sensible a los cambios a nivel molecular sobre superficies sólidas.

A pesar de que el límite de detección con LMR es más bajo que el método electroquímico ya se ha planteado como línea futura trabajar para mejorarlo mediante el uso de guías de ondas de bajo índice de refracción, cercano al agua, que pueden aumentar sustancialmente la sensibilidad al RI de los sensores LMR.

Otra línea futura de investigación planteada es implementar la detección específica de analitos de forma simultánea o en un mismo análisis, de metales pesados como plomo, cobre, cadmio. En los experimentos realizados se ha observado, durante la etapa de redisolución posterior a la etapa de predeposición, que existe una desviación de la señal óptica con respecto a la modulación debida a la variación lineal del potencial. Esta desviación coincide con el momento en que la señal de corriente experimenta una variación máxima o pico, que electroquímicamente significa que el analito ha sido liberado de nuevo en la solución. Esto sugiere la hipótesis de que podría ser posible detectar el analito o varios de ellos simultáneamente en una misma solución, pero debe ser estudiado con más profundidad.

Adicionalmente esta configuración plana podría utilizarse en un futuro próximo para integrar todos los electrodos necesarios en un mismo dispositivo, alcanzando un nivel de integración y repetibilidad superior a la propuesta mostrada.

Todos los sensores obtenidos durante el desarrollo de este trabajo de tesis potencian y amplían el espectro de aplicaciones del LMR. Ha sido posible combinar las buenas propiedades de los sensores de fibra óptica basados en LMR con la simplicidad, robustez, intercambiabilidad y deposición de nanoestructuras de una configuración basada en estructuras planas como lo es el cubreobjetos de microscopio. Todas las nuevas y mejoradas capacidades tratadas en esta estructura trazan el camino a seguir: la integración de múltiples sensores capaces de detectar un sinnúmero de parámetros de forma simultánea en las diferentes esferas de la vida cotidiana y de la investigación.

Chapter 6. Conclusions and future research lines

After the development of this thesis, some interesting conclusions and future lines can be drawn for each of the chapters addressed. They are reviewed in the following lines.

In **chapter 3**, it was shown that it is possible to obtain multiple LMRs in the optical spectrum, on the same flat substrate, which work independently. This new approach is based on a thickness gradient deposition method on a flat substrate, such as microscope coverslips. Two practical methods have been demonstrated: chemical etching once the gradient thin film has been deposited or depositing the thin film with the help of masks that isolate the LMRs. These methods allow generating structures that resemble the well-known interdigitated electrodes, but interrogated as photonic sensors. Additionally, using the mask method, two LMRs were deposited and used as refractometers. This work paves the way for the development of platforms with multiple resonances where multiple parameters can be detected and which marks one of the future lines of research of this thesis.

Based on the already mentioned advantages offered by the flat structure, it was possible to deposit different resonance generate materials and combine them with others that make them particularly sensitive to specific parameters, on one or both sides of the waveguide, thus detecting multiple parameters, an issue that cannot be easily implemented in configurations such as the Kretschmann or the D-shaped.

On the other hand, based on the design rules of the LMRs, it was possible to improve their sensitivity by using a polymer with a low refractive index close to the refractive index of water. With this strategy, two refractometers were obtained, one of first order, with a high sensitivity of **41.034** nm/RIU in the region of 1.3318 to 1.3347 comparable to the best sensitivity achieved with SPR, which suggests that the LMR could compete in applications that demand low detection limit in the domain of biosensors, chemical sensors and environmental sensors. This new flat polymeric structure has proven to be a comparatively good alternative to LMR sensors with D-shaped fiber structure.

In **chapter 4**, a new platform was obtained based on the combination of two classical detection techniques, LMR and Love Wave Surface Acoustic Waves (LW-SAW) sensors that allow to measure simultaneously the refractive index and the viscosity of liquids. This analysis is performed on a very small volume of analyte while saving time rather than applying the techniques separately.

As future lines, it has been proposed to improve the sensitivity of the sensor by confining the IDTs outside the microfluidic channel, thus reducing the insertion losses and improving the transmission parameter S_{21} , which could provide a better response in resolution of the LW-SAW sensor. In the same way, it is also intended to investigate other materials capable of generating LMRs, as well as using other alternative materials for the waveguide of the SAW sensor, such as low refractive index polymers or mesoporous materials, in order to improve stability and sensitivity of the proposed sensor.

It is concluded that this refractometer-viscometer platform could be used for more demanding label-free biodetection and molecular binding applications, as well as for the simultaneous characterization of lubricating oils, refrigerant oils, and transformers insulation oil since it has been proven that their physical properties change over time due to wear.

In **chapter 5**, it has been possible to verify the capacity of a new platform that combines two analytical domains, electrochemical and optical detection based on lossy mode resonance (eLMR) in flat substrate configuration. To demonstrate its operability, firstly, a redox reaction with potassium ferricyanide was verified using an ITO electrode (LMR) as working electrode. In this way, it has been verified that there is an electro-optical modulation effect of the ITO electrode that is stable over time.

Secondly, it was demonstrated experimentally, by means of CSV, that both analyses, optical by LMR and electrochemical it is possible to detect and quantify Mn^{2+} . The faradic current of the electrochemical process allows monitoring the concentration of Mn with a detection limit of 1.26 ppb. At the same time, optical monitoring of the LMR allows to observe the cumulative effect of Mn adhered to the ITO electrode. The detection limit reached by observing the wavelength shift of the LMR during the predeposition stage was 67.76 ppb.

The results obtained have potential importance for molecular electrochemistry and studies on electrified interfaces. The fact that the two contributions (electrochemical and optical) to the composition and structure of the interface can be detected and differentiated is crucial for the detailed study of such interfaces. Previously, these studies were carried out through surface tension measurements on mercury drop electrodes, but today these electrodes can no longer be used, so this type of study has been practically abandoned due to the lack of viable and sufficiently adequate sensitive techniques. The use of the LMR as a complementary technique allows to use a sensitive property to changes at the molecular level on solid surfaces.

Despite the fact that the detection limit with LMR is lower than the electrochemical method, work has already been proposed as a future line to improve it through the use of waveguides

with a low refractive index, close to water, which can substantially increase sensitivity to the RI of the LMR sensors.

Another future line of research proposed is to implement the specific detection of analytes simultaneously or in the same analysis of heavy metals such as lead, copper, and cadmium. In the experiments carried out, it has been observed, during the redissolution stage after the predeposition stage, that there is a deviation of the optical signal with respect to the modulation due to the linear variation of the potential. This deviation coincides with the moment in which the current signal experiences a maximum variation or peak, which electrochemically means that the analyte has been released back into the solution. This suggests the hypothesis that it could be possible to detect the analyte or several of them simultaneously in the same solution, but it should be studied deeply.

Additionally, this flat configuration could be used in the near future to integrate all the necessary electrodes in the same device, reaching a higher level of integration and repeatability than the proposal shown.

All the sensors obtained during the development of this thesis work enhance and broaden the spectrum of applications of the LMR. It has been possible to combine the good properties of LMR-based fiber optic sensors with the simplicity, robustness, interchangeability, and nanostructure deposition of a setup based on planar structures such as microscope coverslips. All the new and improved capabilities discussed in this structure outline the way forward: the integration of multiple sensors capable of detecting a myriad of parameters simultaneously in different spheres of daily life and research.

Apéndice I. Contribuciones científicas

Publicaciones en revistas científicas relacionadas con esta tesis

- [1] I. Dominguez, I. Del Villar, O. Fuentes, J. M. Corres, and I. R. Matias, “Dually nanocoated planar waveguides towards multi-parameter sensing”, *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-83324-8.
- [2] I. Dominguez, I. Del Villar, O. Fuentes, J. M. Corres, and I. R. Matias, “Interdigital concept in photonic sensors based on an array of lossy mode resonances”, *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-92765-0.
- [3] I. Dominguez, I. Del Villar, O. Fuentes, J. M. Corres, and I. R. Matias, “Multichannel Refractometer Based on Lossy Mode Resonances”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 22, no. 4, pp. 3181–3187, 2022, doi: 10.1109/JSEN.2022.3142050.
- [4] I. Dominguez, I. Del Villar, J. M. Corres, Lachaud J, Yang Y, Hallil H, Dejous C and I. R. Matias, “Spectral measurements with hybrid LMR and SAW platform for dual parameter sensing”, *The Analyst*, vol. 147, no. 12, 2022, doi: 10.1039/D2AN01371A.
- [5] I. Dominguez, J. M. Corres, I. Del Villar, J. Ascorbe and I. R. Matias, “High sensitivity Lossy-Mode Resonance refractometer using low refractive index PFA planar”, *Optics & Laser Technology*, vol. 162, no. 10235, 2023, doi: 10.1016/j.optlastec.2023.109235.
- [6] O. Fuentes, J. M. Corres, I. Domínguez, I. Del Villar, and I. R. Matias, “Simultaneous Measurement of Refractive Index and Temperature using LMR on planar waveguide”, *Proceedings of IEEE Sensors*, 2020, doi: 10.1109/SENSORS47125.2020.9278727.
- [7] O. Fuentes, J. M. Corres, I. Domínguez, I. Del Villar, and I. R. Matias, “Lossy Mode Resonances Generated in Planar Configuration for Two-Parameter Sensing”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 22, no. 12, 2020, doi: 10.1109/JSEN.2021.3076557.
- [8] O. Fuentes, J. I. Del Villar, I. Domínguez, M. Corres and I. R. Matias, “Simultaneous Generation of Surface Plasmon and Lossy Mode Resonances in the Same Planar Platform”, *Sensors*, vol. 22, no. 4, 2022, doi: 10.3390/s22041505.

Otras publicaciones en revistas científicas

[1] I. Domínguez et al., "Intrusive passive optical tapping device," IEEE Access, vol. 9, pp. 31627–31637, 2021, doi: 10.1109/ACCESS.2021.3060588.

Publicaciones en congresos internacionales y nacionales

[1] O. Fuentes, J. M. Corres, I. Domínguez, I. del Villar, and I. R. Matias, "Multiparameter sensors based on lossy-mode resonances generated with nanocoated planar waveguides", 10th franco-spanish Workshop IBERNAM-CMC2, October 25-26, 2021, Arcachon, France.

[2] O. Fuentes, J. M. Corres, I. Domínguez, I. del Villar, and I. R. Matias, "Simultaneous Measurement of Refractive Index and Temperature using LMR on planar waveguide," IEEE Sensors 2020, October 25-28, 2020, Australia, ISBN: 978-1-7281-6801-2.

[3] E. Pitula, D. Kouao, K. Grochowska, P. Sezemsky, R. Simerova, I. Domínguez, K. Siuzdak, I. Del Villar, V. Stranak, M. Smietana, "Ordered Titanium Dioxide Nanotubes for Lossy-mode Resonance-based Humidity Sensing", 27th International Conference on Optical Fiber Sensors, doi: 10.1364/OFS.2022.W4.62.

Participación en congresos internacionales y nacionales

[1] I. Domínguez, J. M. Corres, I. del Villar, and I. R. Matias, "Multiparameter sensors based on lossy-mode resonances generated with nanocoated planar waveguides", 10th franco-spanish Workshop IBERNAM-CMC2, October 25-26, 2021, Arcachon, France.

Patentes

[1] Inventores (p.o. de firma): I. Del Villar, Ismel Domínguez, O. Fuentes, J. M. Corres, Ignacio R. Matias, Título: Distribuidor óptico modular reconfigurable y sistema y procedimiento para transmitir una señal óptica mediante el distribuidor óptico modular reconfigurable. Número de solicitud: P201931159, País: España, Fecha de solicitud: 27 de diciembre de 2019, Estado: Tramitándose, Entidad titular: Universidad Pública de Navarra.