



# ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

Titulación:

Master Universitario en Ingeniería Biomédica

Título del proyecto:

ESTUDIO DE MATERIALES PARA LA FABRICACION DE  
SENSORES DE FIBRA OPTICA BASADOS EN LMRs

Tutores: Pedro Sánchez Zabal  
Carlos Ruiz Zamarreño  
Javier Rodríguez Falces  
Pamplona, Junio 2013

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| <b>1) RESUMEN</b> .....  | 3  |
| <b>2) CONTEXTUALIZACIÓN DEL PROYECTO</b> .....                           | 5  |
| <b>3) OBJETIVOS</b> .....  | 7  |
| <b>4) ANTECEDENTES</b> .....   | 9  |
| 4.1) SENSORES DE FIBRA ÓPTICA .....                                      | 10 |
| 4.1.1) Sensores.....   | 10 |
| 4.1.2) Sensores basados en fibra óptica .....                            | 11 |
| 4.2) RESONANCIAS ELECTROMAGNÉTICAS.....                                  | 12 |
| 4.2.1) Resonancias generadas en fibras ópticas recubiertas. ....         | 12 |
| <b>5) MATERIALES UTILIZADOS Y METODO EXPERIMENTAL</b> .....              | 17 |
| 5.1) MODELOS TEORICOS UTILIZADOS.....                                    | 18 |
| 5.1.6) Modelo de propagación de la luz a través de la fibra optica ..... | 24 |
| 5.2) MONTAJES EXPERIMENTALES .....                                       | 27 |
| 5.2.1) Montaje en transmisión .....                                      | 27 |
| 5.2.2) Montaje en transmisión con cámara climática .....                 | 28 |
| 5.3) EQUIPOS UTILIZADOS.....   | 28 |
| 5.4) TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN.....   | 36 |
| 5.4.1) Layer by Layer .....  | 37 |
| 5.4.2) Dip-Coating .....   | 41 |
| <b>6) RESULTADOS Y DISCUSION</b> .....                                   | 44 |
| 6.1) MATERIALES GENERADORES DE LMRs .....                                | 45 |
| 6.1.1) ITO .....   | 45 |
| 6.1.2) Oxido de Indio.....   | 48 |
| 6.1.3) Oxido de Estaño .....   | 54 |
| 6.1.5) TiO <sub>2</sub> / PSS y PAH / PAA .....                          | 57 |
| 6.2) SENSORES DE HUMEDAD BASADOS EN LMRs .....                           | 62 |
| <b>7) CONCLUSIONES FINALES</b> .....                                     | 71 |
| <b>8) LINEAS FUTURAS</b> .....   | 74 |
| <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....  | 76 |
| <b>ANEXO 1</b> .....   | 81 |
| <b>ANEXO 2</b> .....   | 86 |
| A.2.1) Publicaciones en Revistas Internacionales .....                   | 87 |
| A.2.2) Contribuciones en Congresos Internacionales.....                  | 88 |

# 1) RESUMEN

La aparición de los óxidos conductores transparentes con propiedades de conductividad y transparencias características han originado el desarrollo de múltiples aplicaciones, como la fabricación de lunetas térmicas, pantallas de cristal líquido, pantallas planas, paneles táctiles, LEDs orgánicos, células solares, recubrimientos antiestáticos o pantallas contra interferencias electromagnéticas. Además, la estabilidad electroquímica de los óxidos metálicos conductores comparada con otros metales ofrece múltiples ventajas adicionales. Estos óxidos se han utilizado además en diferentes aplicaciones para la fabricación de sensores basados en sus propiedades de conductividad y transparencia sobre diferentes sustratos, incluida la fibra óptica.

Sin embargo, a pesar de la existencia de trabajos previos que describen el fenómeno de resonancias electromagnéticas producidas sobre los óxidos conductores utilizando la configuración de Kretschmann se ha pasado por alto su utilización para la fabricación de sensores de fibra óptica, salvo algún estudio teórico. La utilización de la configuración en fibra óptica para la fabricación de sensores basados en resonancias electromagnéticas es ya conocida por sus ventajas frente a la configuración de Kretschmann como la eliminación del prisma óptico, que reduce la complejidad de los dispositivos además de aumentar la portabilidad o la posibilidad de realización de medidas remotas. A las anteriormente citadas, se añaden otras ventajas típicas asociadas a los sensores de fibra óptica en general como la inmunidad a interferencias electromagnéticas, poco peso, pequeño tamaño, alta sensibilidad y gran ancho de banda.

Así pues, en este trabajo fin de master se estudiará el efecto de las resonancias electromagnéticas producidas en la fibra óptica recubierta. Una vez descrito el fenómeno se caracterizará su funcionamiento y la sensibilidad de los dispositivos en longitud de onda ante variaciones del índice de refracción externo. Finalmente, se mostrará su aplicabilidad para la fabricación de sensores de fibra óptica sin más que depositar una o varias capas adicionales sobre el recubrimiento inicial, las cuales modificarán su índice de refracción al entrar en contacto con el analito.

La obtención de unos buenos valores de sensibilidad con los materiales a estudio, marcará el límite superior de los resultados de los sensores posteriores a desarrollar.

## **2) CONTEXTUALIZACIÓN DEL PROYECTO**

El presente trabajo final de máster se enmarca como inicio de la actividad investigadora relacionada a una tesis doctoral. Esta tesis doctoral con título “DISEÑO DE SENSORES BASADOS EN MATERIALES NANOESTRUCTURADOS PARA APLICACIONES BIOMEDICAS” persigue la elaboración de sensores de fibra óptica para la detección de parámetros que ayuden al diagnóstico clínico.

La realización del trabajo fin de master aborda el estudio y la implementación de los distintos materiales, así como la optimización de las respuestas de los distintos dispositivos que servirán de base para la elaboración final de los sensores específicos a cada parámetro biomédico deseado.

Todo el trabajo se ha realizado íntegramente en el laboratorio de sensores de la Universidad Pública de Navarra adscrito al grupo de Sensores del departamento de Ingeniería Eléctrica y Electrónica dirigido por los doctores Ignacio Raúl Matías y Francisco Javier Arregui.

## **3) OBJETIVOS**

Como ya se ha hablado en la contextualización de este proyecto, el objetivo principal que persigue todo este trabajo es el de estudiar distintos materiales generadores de resonancias en fibra óptica y el análisis de sus características. En especial se busca la deposición sobre fibra óptica mediante técnicas sencillas y asequibles de materiales candidatos a la generación de LMRs.

Los materiales a estudio elegidos se dividen en dos categorías:

- Óxidos Metálicos: Dentro de los Óxidos Metálicos nos vamos a centrar en el óxido de indio dopado con estaño (ITO), en el que estudios previos confirman la generación de este tipo de resonancias [1], y los materiales que conjuntamente componen el ITO, que son el óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y el ( $\text{SnO}_2$ ). Este tipo de materiales se depositaran mediante la técnica dip-coating
- Polímeros: Los polímeros por su parte se depositaran mediante la técnica LbL.

Los materiales elegidos son dos:

- El conjunto que forman el anión *dióxido de titanio* ( $\text{TiO}_2$ ) y al catión *poly sodium styrenesulfonate* (PSS).
- El conjunto que forman la pareja de polímeros *poly allylamine hydrochloride* (PAH) y *poly acrylic acid* (PAA). Esta estructura (PAH/PAA) es bastante conocida por sus propiedades hidrofílicas y su sensibilidad a los cambios de humedad relativa.



## **4) ANTECEDENTES**

En este apartado se comentarán los antecedentes teóricos de la investigación divididos en tres apartados. Primero se realizará un repaso sobre el elemento que servirá de base para todo el proyecto, la fibra óptica. La segunda parte explicará el fenómeno de las resonancias que se producen en la fibra y su fundamento teórico utilizado. A continuación se expondrán distintos métodos de deposición para acabar explicando los que se utilizaran a lo largo del proyecto.

## **4.1) SENSORES DE FIBRA ÓPTICA**

En primer lugar se va a realizar una introducción general a los sensores, para más tarde centrarse en los sensores basados en fibra óptica de manera particular. Se tratará solo de mostrar unas pequeñas nociones para comprender lo que se verá más adelante.

### **4.1.1) Sensores**

Un sensor es un dispositivo capaz de medir magnitudes físicas o químicas, y transformarlas en otras variables que se puedan medir o manipular. Las variables que generalmente se suelen medir pueden ser por ejemplo: temperatura, intensidad lumínica, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, pH, etc.

En otras palabras el objetivo de un sensor es aprovechar una de sus propiedades con el fin caracterizar la magnitud que se mide y transformarla en otra magnitud, normalmente eléctrica.

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

#### 4.1.2) Sensores basados en fibra óptica

La fibra óptica es un medio de transmisión empleado habitualmente en redes de datos. Se trata de un hilo muy fino de material transparente, vidrio o materiales plásticos, por el que se envían pulsos de luz que representan los datos a transmitir. El haz de luz queda completamente confinado y se propaga por el núcleo de la fibra óptica con un ángulo de reflexión por encima del ángulo límite de reflexión total, siguiendo de la ley de Snell [2]. La fuente de luz puede ser láser o LED (Figura 4.1).

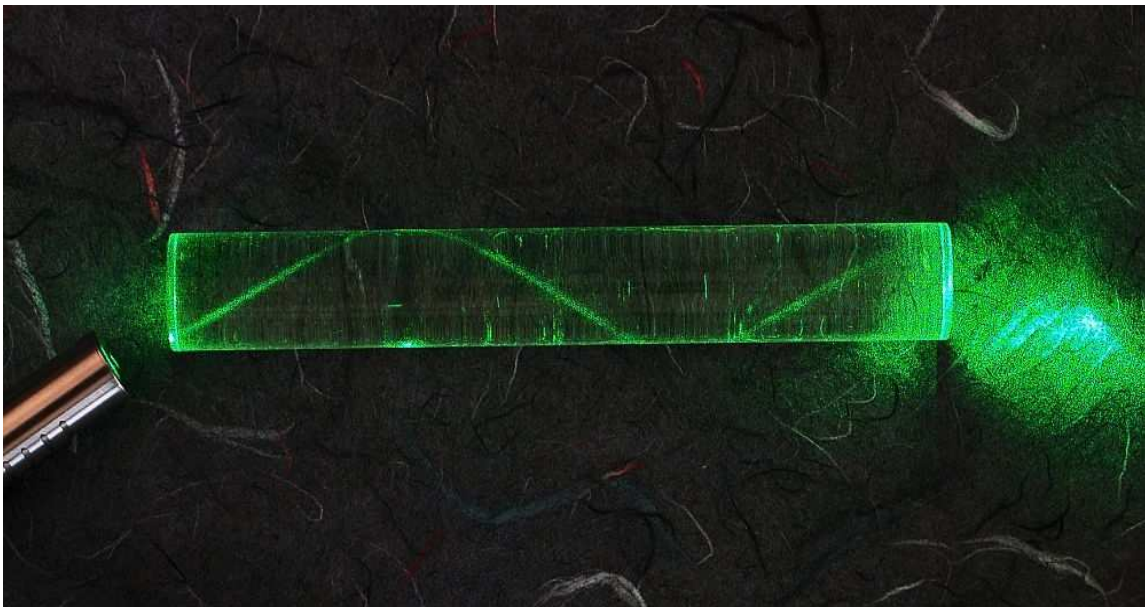


Figura 4.1 Fenómeno de transmisión de la luz por un núcleo de sílice.

Las fibras ópticas también se pueden utilizar como sensores para medir la tensión, la temperatura, la presión y otros parámetros. Como consecuencia se han desarrollado sensores basados en fibra óptica para la detección de gases, penicilina, disolventes orgánicos, temperatura, presión, medidores de pH, etc.

Los sensores ópticos, presentan importantes ventajas con respecto a los sensores tradicionales en varios aspectos:

- No sufre interferencias electromagnéticas.
- Permite monitorización remota en lugares poco accesibles físicamente.

- Se utiliza para conformar redes espaciales de sensores para el control de parámetros en grandes superficies.
- Resiste altas temperaturas (debido al elevado punto de fusión de la fibra).
- Se puede multiplexar (varios sensores basados en fibra óptica pueden compartir la misma fuente y detector, disminuyendo el coste)
- Su pequeño tamaño permite su utilización en aplicaciones biomédicas.
- No transporta señales eléctricas, por lo que es adecuado para ambientes peligrosos

Los sensores de fibra óptica se basan generalmente en un esquema formado por una fuente de luz conectada a la fibra óptica, a través de la cual se propaga la energía hasta a otro punto en el que se mide la potencia óptica recibida. En algún punto de la transmisión, el parámetro a medir interactúa con el elemento sensor, produciéndose una modulación o cambio de algún parámetro de la luz, lo que da lugar a un cambio en la señal óptica recibida. A continuación, analizando la señal recibida se puede determinar el parámetro concreto que ha interactuado con el sensor.

## **4.2) RESONANCIAS ELECTROMAGNÉTICAS**

En este apartado se va a explicar de forma teórica la formación de resonancias producidas en la transmisión de luz a través de fibra óptica, las condiciones para la aparición de estas y sus propiedades.

### **4.2.1) Resonancias generadas en fibras ópticas recubiertas.**

La utilización de recubrimientos ultrafinos con parte imaginaria del índice de refracción no nula sobre guías ópticas introduce pérdidas en la propagación de la

luz en determinados rangos de longitud de onda [3]. Dependiendo de las propiedades dieléctricas del material que forma el recubrimiento se pueden distinguir tres casos diferenciados [4]. El primer caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material es negativa y superior en valor absoluto a su parte imaginaria y a la permitividad del material que rodea al recubrimiento (la guíaonda óptica y el medio externo en contacto con el recubrimiento). En este caso, se produce el acoplamiento entre la luz que se propaga por el interior de la guíaonda y un plasmón superficial o *surface plasmon* (SP), también denominado *surface plasmon polariton* (SPP) [5-6]. Este fenómeno dará lugar a la resonancia originada por plasmones superficiales o *Surface Plasmon Resonance* (SPR). El segundo caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material que forma el recubrimiento es positiva y superior en valor absoluto a su parte imaginaria y a la permitividad del material que rodea al recubrimiento. Algunos autores consideran estos modos como modos guiados de largo alcance (*long-range guided modes*) [4], mientras que otros los denominan como modos con pérdidas [3,7]. En este trabajo se denominarán “modos con pérdidas” o *lossy modes* (LM) para diferenciarlos del resto de modos guiados y serán los que den lugar al segundo tipo de resonancia (*Lossy Mode Resonance* o LMR). El tercer caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material que forma el recubrimiento está cerca de cero y el valor absoluto de su parte imaginaria es elevado [4]. Este último caso es conocido como *long-range surface exciton polariton* (LRSEP).

Así, si se relaciona la permitividad de un material ( $\epsilon$ ) con su índice de refracción complejo ( $N=n+jk$ ) según la expresión 4.1 se pueden establecer las condiciones en cuanto al índice de refracción del recubrimiento para que ocurran cada uno de los fenómenos de resonancia descritos anteriormente.

$$\epsilon = \epsilon' + j\epsilon'' = N^2 = (n + jk)^2 = n^2 - k^2 + j2nk \quad (4.1)$$

De donde se extrae que:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= n^2 - k^2 \\ \epsilon'' &= 2nk \end{aligned} \quad (4.2)$$

Partiendo de un dispositivo como el que se representa en la Figura 4.2 y atendiendo a las condiciones que se deben cumplir para cada uno de los casos de resonancia (SPR y LMR) se obtienen las relaciones correspondientes entre  $n$  y  $k$ .

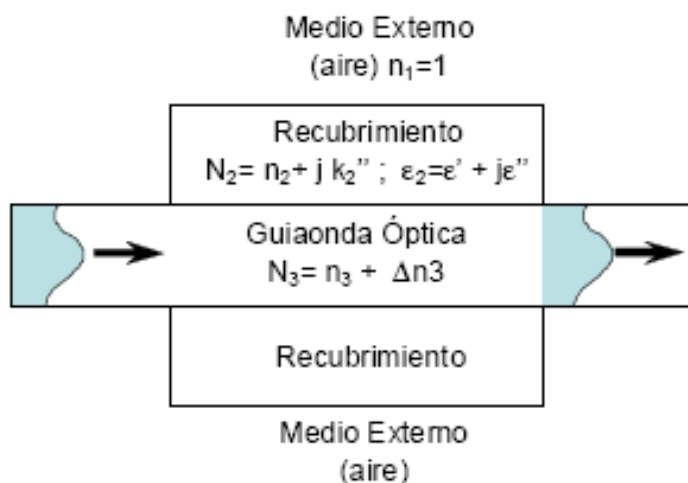


Figura 4.2 Representación esquemática de una guiaonda óptica recubierta por un material.[7]

Así, considerando el caso particular en el que  $E_2' > 0$ ,  $E_2' > E_2''$  y  $E_2' > E_3'$  que corresponde al caso con el que se trabajará en este capítulo y desarrollando la expresión 4.2 se deberán cumplir las condiciones que se enumeran en la Tabla 4.1 para cada uno de los casos.

Tabla 4.1 Fenómenos de resonancia originados en guiaondas recubiertas por materiales de espesor fino con  $n_2 > 0$  y  $k_2 < 0$ . [8]

| <i>Resonancia</i>                                       | <i>Permitividad</i>                             | <i>Índice de Refracción</i>                               |
|---|---|---|
| Surface Plasmon Resonance<br><b>SPR</b>                 | $E_2' < 0,$<br>$E_2' > E_2'' \quad E_2' > E_3'$ | $ n_2  <  k_2 $<br>$n_2(1-\sqrt{2})k_2$                   |
| Lossy Mode Resonance<br><b>LMR</b>                      | $E_2' > 0,$<br>$E_2' > E_2'' \quad E_2' > E_3'$ | $ n_2  >  k_2 $   |
| Long-Range Surface Excitation Polariton<br><b>LRSEP</b> | $E_2' \approx 0,$<br>$E_2'' \uparrow \uparrow$  | $ n_2  \approx  k_2 $<br>$2n \bullet k \uparrow \uparrow$ |

Si se representa la parte real del índice de refracción del recubrimiento ( $n_2$ ) a lo largo de una recta, se pueden obtener los valores para los que se producirá cada uno de los fenómenos en función del valor de su parte imaginaria  $k_2$  según se muestra en la figura 4.3.

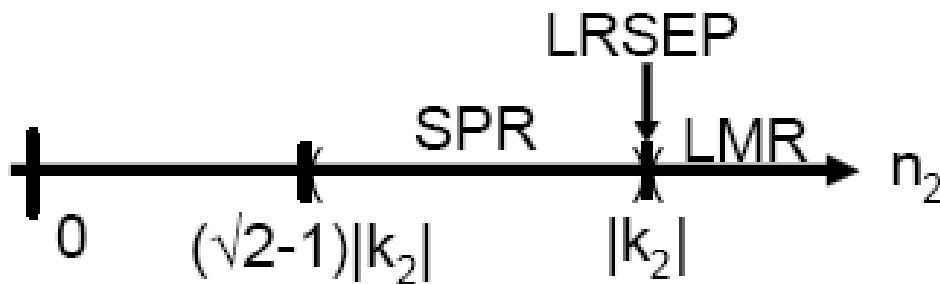


Figura 4.3 Fenómenos de resonancia en función de las partes real e imaginaria del índice de refracción del recubrimiento. [8]

Durante los últimos años, se han originado cientos de publicaciones en torno al fenómeno SPR, mientras que el número de publicaciones dedicadas a LMR ha sido muy bajo. De hecho, la mayoría de las publicaciones sobre LMR corresponden a estudios teóricos sin llegar a ocuparse de la utilidad práctica de este fenómeno para el desarrollo de aplicaciones [3, 4, 7, 9]. Una posible razón de ello sería que la selección del material adecuado para el recubrimiento es un tanto crítica. Algunos estudios teóricos se han ocupado de la propagación de la luz a través de guíaondas recubiertas de material semiconductor [9-10] cuyas propiedades son adecuadas para la generación de LMR. Además, se ha comprobado que para espesores específicos de los recubrimientos se producen máximos de atenuación en la propagación de la luz a través de la guíaonda [9]. Este comportamiento se atribuye al acoplamiento producido entre un modo que se guía por la guíaonda y un modo con pérdidas (LM) en el recubrimiento.

Para que se produzca este acoplamiento de forma eficiente deben de ocurrir dos condiciones: la existencia de un solapamiento considerable entre ambos modos de propagación y que se satisfaga de manera suficiente la condición de coincidencia de fase (es decir, que las partes reales del vector de propagación de ambos modos coincidan)

[7]. Ambas condiciones ocurren cuando los modos que se propagan por la guía onda se encuentran cercanos a la condición de corte. La condición de corte marca el punto a partir del que un modo pasa a ser guiado en el recubrimiento y se controla fundamentalmente a través de dos variables: la longitud de onda de la luz que se propaga por la guía onda y la anchura del recubrimiento. Dado que este fenómeno ocurre cuando los modos con pérdidas se hallan cerca de la condición de corte, se establece que existe un valor de espesor que origina máximos de atenuación [9].

Si, por ejemplo, la longitud de onda se mantiene fija hay una anchura a partir de la cual se guía un modo en el recubrimiento. Por tanto para anchuras cercanas a este valor se puede decir que los modos se encuentran cercanos a la condición de corte y se produce un transvase de energía entre la guía onda y el recubrimiento que provoca la aparición de la resonancia. De esta manera, cuando se incrementa el espesor del recubrimiento, algunos modos guiados a través de la guíaonda óptica pasan a ser guiados a través del recubrimiento originando una redistribución o reconversión modal.

Estudios previos se han centrado en la variación de espesor [11]. Sin embargo, para un espesor de recubrimiento fijo se observará resonancia electromagnética en aquellas longitudes de onda donde exista un modo cercano a la zona de corte en la cubierta. Es por ello que el término correcto para designar este fenómeno sería resonancias cercanas a la zona de corte originadas en los modos con pérdidas pero por simplicidad se denominarán como resonancias asociadas a los modos con pérdidas o Lossy Mode Resonance (LMR), similar al término usado en [3].



**5) MATERIALES  
UTILIZADOS Y  
METODO  
EXPERIMENTAL**

En este capítulo se va a describir el procedimiento utilizado para conseguir la deposición de óxido de indio en la fibra óptica. Para ello se va a utilizar el método descrito en [12] para la deposición de ITO, pero con la introducción de algunas modificaciones para adaptarlo a la deposición sobre fibra óptica.

## 5.1) MODELOS TEORICOS UTILIZADOS

Las propiedades del material a depositar pueden variar enormemente dependiendo de la técnica utilizada para la deposición, ya sea sobre fibra óptica o sobre cualquier otro sustrato [13].

### 5.1.1) Modelo teórico del ITO

El modelo con mayor aceptación para la modelización del ITO es el modelo de Drude presentado en la expresión 5.1 [14-16].

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \quad (5.1)$$

donde  $\varepsilon_{\infty}$  es la constante dieléctrica de alta frecuencia,  $\tau$  es el tiempo de scattering electrónico y  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma.

De esta manera se han estimado los siguientes parámetros para el modelo de ITO utilizado:  $\varepsilon_{\infty} = 3,5$ ,  $\tau = 6,58 \times 10^{-15}$  s/rad y  $\omega_p = 1.533 \times 10^{15}$  rad/s.

De acuerdo con los parámetros anteriores, se obtienen en la figura 5.1 las curvas con valores de índice de refracción y coeficiente de extinción similares a los obtenidos en [15].

En la figura 5.1 se observan el modelo teórico que representan las propiedades ópticas del ITO.

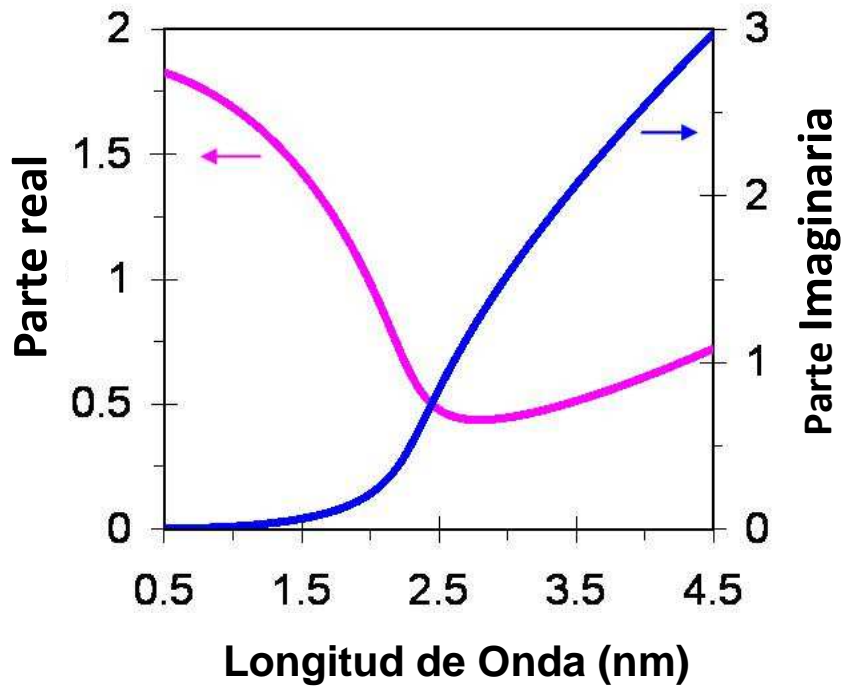


Figura 5.1 Índice de refracción complejo del modelo utilizado del ITO. [16]

### 5.1.2) Modelo teórico del In2O3

Sin embargo la modelización del Oxido de Indio posee una expresión más compleja en la que se necesita un oscilador adicional presentado en la expresión 5.2.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} + \frac{s_0 \omega_0^2}{\omega_0^2 + \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (5.2)$$

donde  $S_0$  es la amplitud del oscilador,  $\omega_0$  es la frecuencia del oscilador y  $\gamma$  es la constante de amortiguamiento.

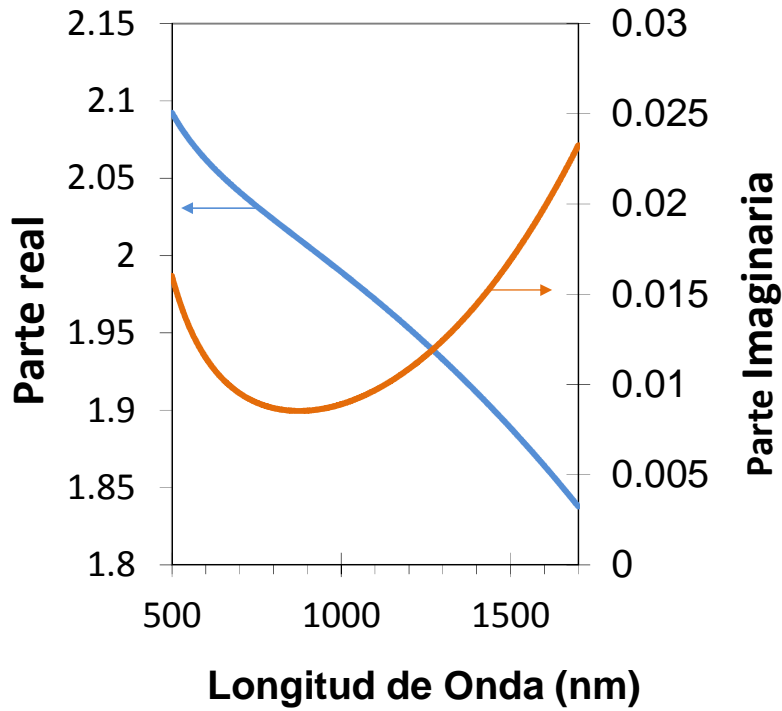


Figura 5.2 Índice de refracción complejo del modelo utilizado del In2O3. [16]

Los parámetros usados para realizar el modelos son:  $\epsilon_{\infty} = 3.5$ ,  $\tau = 1.014 \times 10^{-14}$  s/rad,  $\omega_p = 1.02 \times 10^{15}$  rad/s,  $s_0 = 0.7$ ,  $\omega_0 = 7.29 \times 10^{15}$  rad/s y  $\gamma = 7.08 \times 10^{14}$  rad/s

De acuerdo con los parámetros anteriores, se obtienen en la figura 5.2 las curvas con valores de índice de refracción y coeficiente de extinción similares a los obtenidos en [15]. En la figura se observan el modelos teórico que representan las propiedades ópticas del Oxido de Indio utilizado en este trabajo.

### 5.1.3) Modelo teórico del SnO2

Para realizar el cálculo del Modelo teórico del SnO<sub>2</sub> se ha utilizado el modelo propuesto por Lorentz [17]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iB_k E} \tag{5.3}$$

donde  $A_k$ ,  $B_k$  y  $E_k$  son respectivamente la amplitud, el centro de energía y amplitud del oscilador,  $E$  es la energía del fotón y  $\epsilon_\infty$  es un offset que indica la permitividad a alta frecuencia. Se ha utilizado un oscilador simple en la ecuación (5.4) por mayor simplicidad.

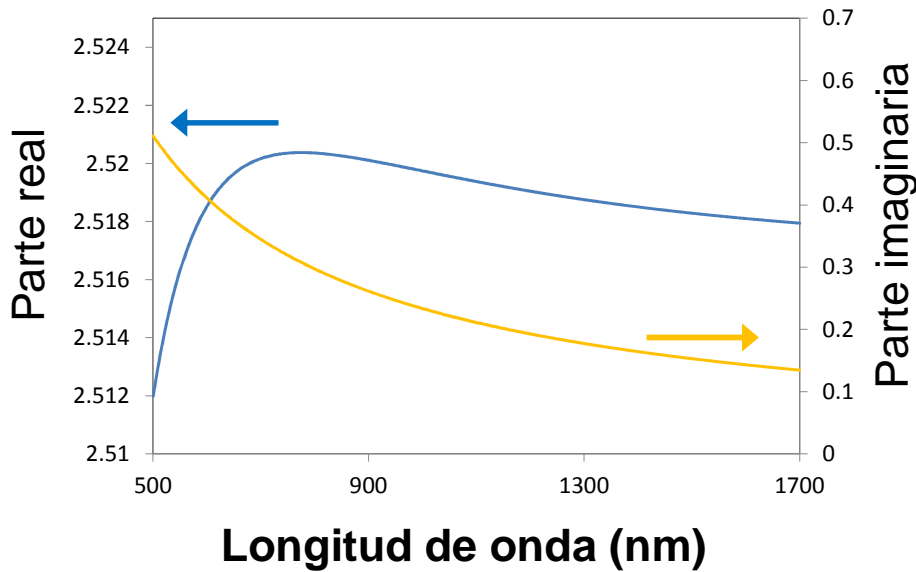


Figura 5.3 Índice de refracción complejo del modelo utilizado del SnO<sub>2</sub>.

Los parámetros usados para realizar el modelos son:  $\epsilon_\infty=1$ ,  $B_k=6.2$  eV,  $A_k=6.6$  eV<sup>2</sup> y  $E_k=205$  eV. De acuerdo con los parámetros anteriores, se obtienen en la figura 5.3 las curvas con valores de índice de refracción y coeficiente de extinción.

#### 5.1.4) Modelo teórico del TiO<sub>2</sub>/PSS

Para realizar la modelización de la capa generada por el complejo dieléctrico TiO<sub>2</sub>/PSS se ha utilizado en esta ocasión el modelo de Lorentz [17]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iB_k E} \tag{5.4}$$

donde  $A_k$ ,  $B_k$  y  $E_k$  son respectivamente la amplitud, el centro de energía y amplitud del oscilador,  $E$  es la energía del fotón y  $\epsilon_\infty$  es un offset que indica la permitividad a alta frecuencia. Se ha utilizado un oscilador simple en la ecuación (5.4) por mayor simplicidad. Los parámetros usados para realizar el modelos son:  $\epsilon_\infty=1$ ,  $B_k=5.5$  eV,  $A_k=61$  eV<sup>2</sup> y  $E_k=0.5$  eV.

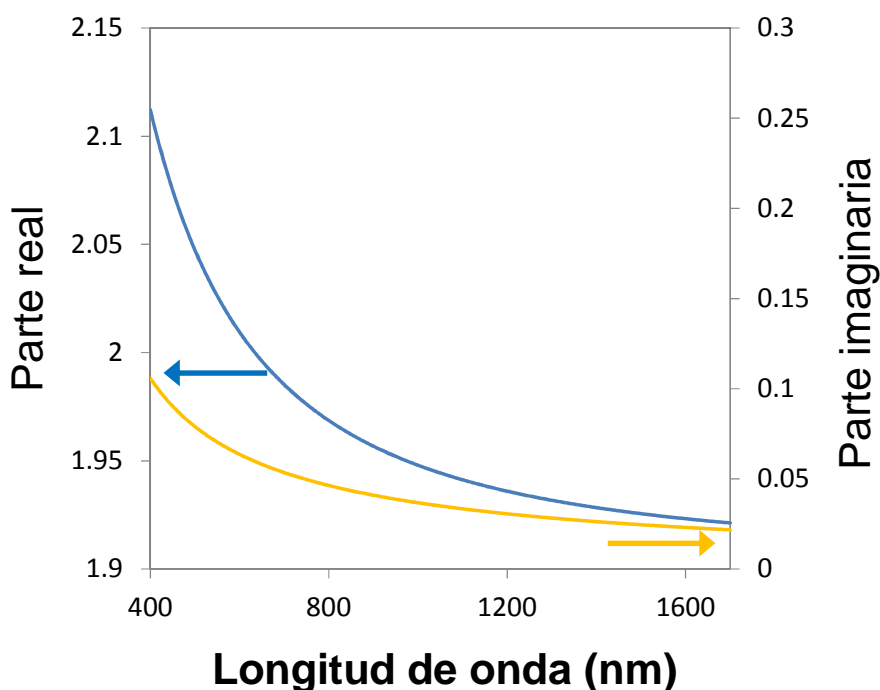


Figura 5.4 Índice de refracción complejo del modelo utilizado del TiO<sub>2</sub>/PSS.

Los coeficientes real e imaginario de las curvas de dispersión están representados en la Figura 5.4. La representación gráfica de las curvas es muy similar a los modelos de TiO<sub>2</sub> [18, 19], con la particularidad de que la parte real de la permitividad es más baja, probablemente debido a la presencia del PSS y a los huecos generados por las nanoesferas de TiO<sub>2</sub>.

Los valores del índice de refracción complejo satisfacen las condiciones para la generación de los LMRs que aparecían en la tabla 4.1. Por otra parte el rango espectral en el que poder observar la aparición de LMRs podría ampliarse dado que las curvas de dispersión observadas en [18] también satisfacen la condición de generación de los

LMR a longitudes de onda superiores. Es importante remarcar que no se observa ninguna región del espectro en el que se cumplan las condiciones para obtener la aparición de SPRs.

### 5.1.5) Modelo teórico del PAH/PAA

La modelización de la capa generada por el complejo dieléctrico PAH/PAA se ha utilizado el mismo modelo que para la modelización de la capa TiO<sub>2</sub>/PSS, el modelo de Lorentz:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - E^2 - iB_k E} \quad (5.5)$$

Los parámetros usados para realizar el modelos son:  $\varepsilon_{\infty}=1$ ,  $B_k=0.31$  eV,  $A_k=154.5$  eV<sup>2</sup> y  $E_k=11.5$  eV. y los coeficientes real e imaginario de las curvas de dispersión están representados en la figura 5.5.

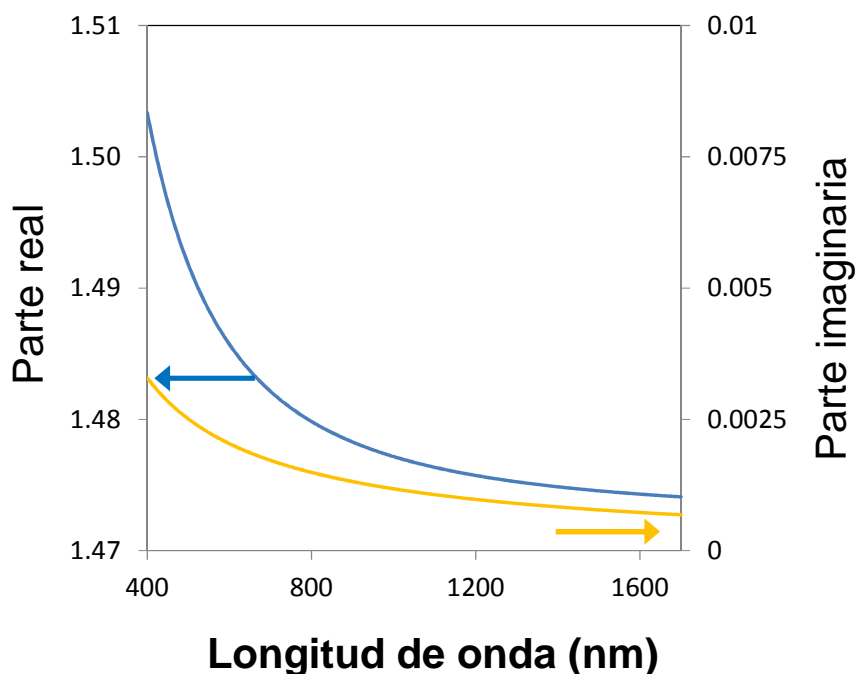


Figura 5.5 Índice de refracción complejo del modelo utilizado del PAH/PAA.

### 5.1.6) Modelo de propagación de la luz a través de la fibra óptica

La propagación de la luz a través de una fibra óptica recubierta por una capa metálica ha sido estudiada en varios trabajos previos [5, 6, 20-24]. El esquema óptico utilizado consiste en un esquema típico en transmisión, el cual aparece representado esquemáticamente en la figura 5.6.a.

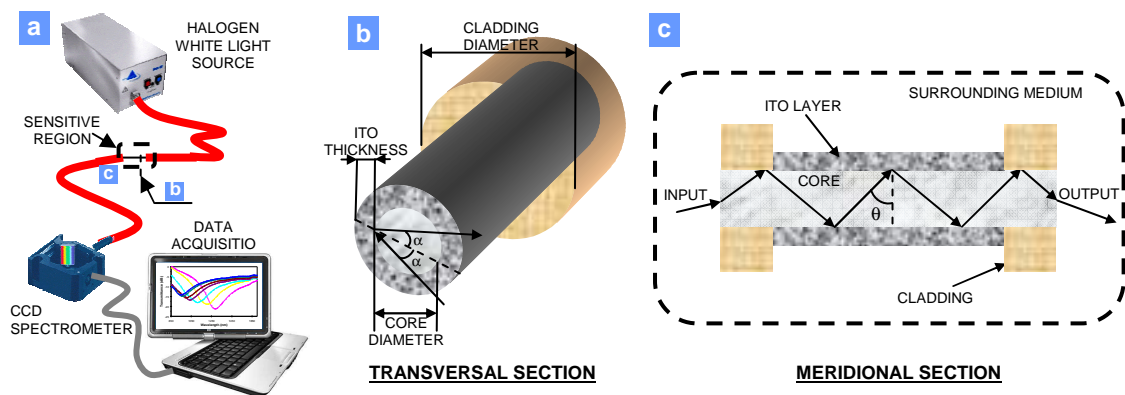


Figura 5.6 a) Montaje experimental en transmisión utilizado para la caracterización de los dispositivos. b) Sección transversal de la parte sensible. c) Sección longitudinal de la parte sensible.[27]

Este esquema consta de una fuente de luz blanca que inyecta la luz en un extremo de la fibra óptica de diámetro 200/225  $\mu\text{m}$  para el núcleo y la cubierta respectivamente. La luz es recogida por un espectrómetro en el otro extremo de la fibra óptica, después de haber atravesado la región sensible. La región sensible aparece representada en la figura 5.6b-c en sus secciones transversal y longitudinal respectivamente.

Con objeto de calcular la potencia óptica transmitida a la salida de la fibra óptica en el esquema de la Figura 5.6a se aplicó el método de reflexión total atenuada (ATR) basado en la configuración de Kretschmann [25]. De esta manera, se obtiene el valor de la reflectividad,  $R(\theta, \lambda)$ , en función de la longitud de onda y el ángulo de incidencia en la interfaz recubrimiento/núcleo (ver figura 5.6c) [20-27].



Destacar, que la luz introducida en el interior de la fibra es luz no polarizada por lo que  $R(\theta, \lambda)$  será combinación de la potencia reflejada por ambos modos de polarización (TE y TM) según la expresión 5.6.

$$R(\theta, \lambda) = \frac{R_{TM}(\theta, \lambda) + R_{TE}(\theta, \lambda)}{2} \quad (5.6)$$

Dependiendo de la longitud de la fibra que esté recubierta por el material absorbente y el ángulo de incidencia, el número de reflexiones  $N$  en la interfaz film/núcleo vendrá dado por [24]:

$$N = \frac{L}{d \cdot \tan \theta \cdot \cos \alpha} \quad (5.7)$$

donde  $L$  es la longitud del núcleo recubierto por el material absorbente,  $d$  es el diámetro del núcleo de la fibra óptica,  $\theta$  es el ángulo de incidencia (ver figura 5.6.c) y  $\alpha$  el ángulo de desviación del haz de luz con respecto al eje meridional (ver figura 5.6b).

Por lo tanto, considerando que se trabaja en modo no remoto (las dimensiones de la fibra utilizada son cortas [21]) la potencia total transmitida se calculará utilizando la expresión que aparece en la expresión 5.8.

$$T(\lambda) = \frac{\int_{\theta_c}^{90^\circ} p(\theta) R^{N(\theta)}(\theta, \lambda) d(\theta)}{\int_{\theta_c}^{90^\circ} p(\theta)} \quad (5.8)$$

donde  $p(\theta)$  representa la fuente de luz utilizada [24] y  $\theta_c$  representa el ángulo crítico para el cual se produce transmisión mediante reflexión total interna según la expresión 5.9.

$$\theta_c = \arcsin \left( \frac{n_{cubierta}}{n_{nucleo}} \right) \quad (5.9)$$

donde  $n_{\text{cubierta}}$  y  $n_{\text{núcleo}}$  representan al índice de refracción de la cubierta y el núcleo respectivamente.

En cuanto a la fuente de luz, vendrá expresada en función de la densidad de propagación modal como [5]:

$$p(\theta) \propto \exp \left[ - \frac{(\theta - \pi/2)^2}{2W^2} \right] \quad (5.10)$$

donde  $\theta$  es el ángulo representado en la figura 1 y  $W$  indica el ancho de la función de Gauss. En las simulaciones,  $W^2$  será  $0,075 \text{ rad}^2$ .

Es importante remarcar que la expresión 5.1 coincide con la expresión de una fuente Gaussiana que representa típica el perfil de propagación de modos por el núcleo de una fibra.

Así pues, el último paso consistirá en sustituir la expresión de  $p(\theta)$  de la expresión 5.10 en la expresión 5.8 para calcular la potencia total transmitida para cada longitud de onda.

### Modelo teórico para el núcleo de sílice

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

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^m \frac{B_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (5.11)$$

con los parámetros  $B_1=0,691663$ ,  $B_2=0,4079426$ ,  $B_3=0,8974794$ ,  $\lambda_1=0,0684043$ ,  $\lambda_2=0,1162414$  y  $\lambda_3=9,896161$ , donde  $\lambda_j=2\pi c/\omega_j$  y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío [28].

## 5.2) MONTAJES EXPERIMENTALES

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

### 5.2.1) Montaje en transmisión

El principio de este sistema consiste en medir la diferencia que se observa en el espectro electromagnético producido por las modificaciones que introduce el fragmento depositado respecto al espectro de la luz atravesando una fibra sin modificar.

El montaje en transmisión está compuesto por una fuente de luz blanca unida con la fibra óptica recubierta con óxido de indio, y esta su vez a los espectrómetros NIR512 y HR4000 de “Ocean Optict”, mediante una fibra bifurcada. La obtención de los datos se realiza mediante un PC que está conectado a ambos espectrómetros. (Figura 5.7).

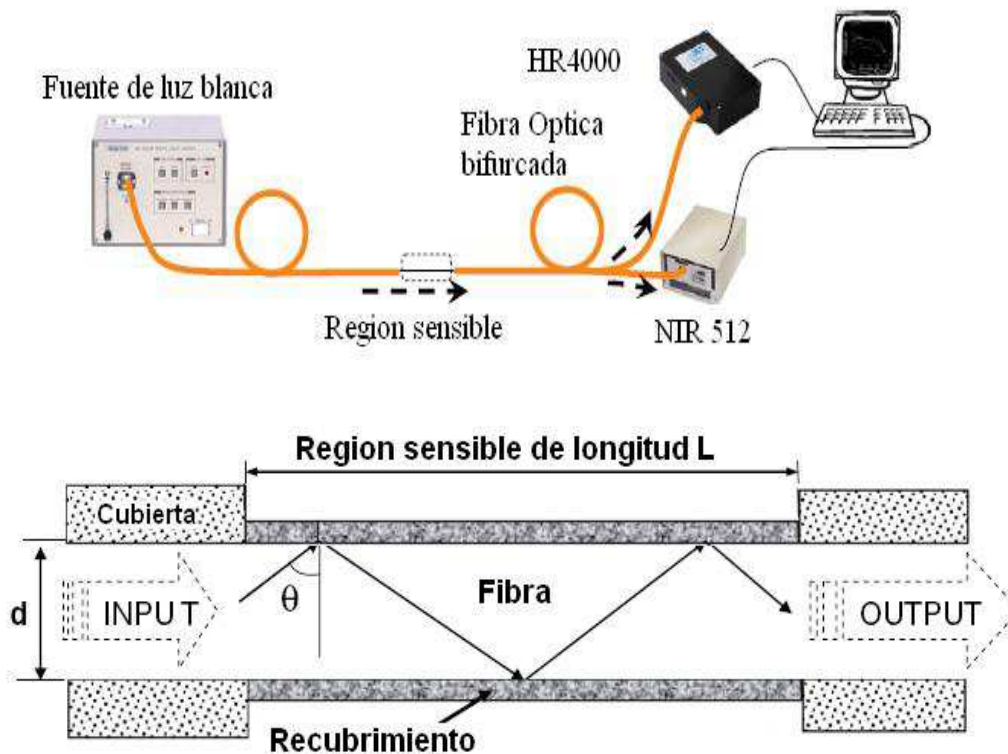


Figura 5.7: Montaje experimental [29]

## 5.2.2) Montaje en transmisión con cámara climática

El sistema utilizado es el descrito anteriormente con la única salvedad de que la zona de la región sensible se halla dentro de una cámara climática, en la cual se programan unos ciclos en los que se varían tanto la humedad presente en la cámara como la temperatura con el objetivo de ver la influencia de estos parámetros en el dispositivo.

## 5.3) EQUIPOS UTILIZADOS

Se va a realizar una breve descripción de los instrumentos y los materiales más utilizados durante el desarrollo del proyecto, así como unas pautas básicas de su funcionamiento.

### Fuente de luz blanca



Figura 5.8: Fuente de luz blanca

La fuente de luz utilizada en el proyecto es una fuente de luz blanca de la marca “Spectral Products”. Esta fuente monta una lámpara modelo “ASBN-W-150-H” que nos proporciona 6000 lúmenes de potencia con una temperatura de color de 3400 °K. ver figura 5.8

Se ha elegido una fuente de luz blanca porque se necesitaba transmitir señal a lo largo de todo el espectro visible y no solo una única longitud de onda como nos habría proporcionado una fuente Led.

## Espectrómetros



Figura 5.9: Espectrómetros HR4000 y NIR 512 respectivamente

Se han utilizado dos espectrómetros a lo largo de todo el proyecto para realizar todas las medidas requeridas, uno es el “NIR512” y el otro el “HR4000”. Ambos son de la marca “Ocean Optics”, ver figura 5.9

El “NIR512” tiene un rango de medida de longitudes de onda entre los 900nm y los 1700nm con una resolución de 3,1nm. El “HR4000” en cambio mide entre 450nm y 1000nm con una resolución de 0,02nm. Juntando ambos espectrómetros conseguimos unos rangos de medida de unos 450nm a 1700nm.

### Cortadora automática de fibra



Figura 5.10: Cortadora de fibra

La cortadora de fibra automática funciona sujetando la fibra mediante vacío, posteriormente aplica una tensión entre ambos extremos de la fibra y finalmente secciona la fibra con unos golpes de una hoja de diamante para dejar un corte perpendicular.

Es esencial que el corte sea perfectamente perpendicular pues de lo contrario sería sumamente difícil fusionar con otra fibra.

Esta cortadora se ha utilizado para cortar las fibras ya depositadas, pues la fragilidad de estas no permitían córtalas con otro aparato (Figura 5.10).

### Empalmadora automática de fibra



Figura 5.11: Empalmadora de fibra

La empalmadora de fibra automática como se ha dicho antes necesita que las terminaciones de las fibras tengan un corte totalmente perpendicular para su correcto empalme. Una vez que están colocadas las fibras en su sitio la empalmadora alinea las dos fibras perfectamente para generar un arco eléctrico que hará que las fibras se fusionen entre sí.

La empalmadora de la figura 5.11 se ha utilizado para fusionar a unos latiguillos de fibra las porciones de fibra con recubrimiento.

### **Máquina de agua ultrapura**



Figura 5.12: Máquina de agua ultrapura

Esta máquina (Figura 5.12) realiza un tratamiento al agua a través de varios filtros de diversos tipos con el fin de eliminar del agua que llega al laboratorio sustancias o partículas no deseadas que puedan interferir en los experimentos. Es importante un correcto mantenimiento de la máquina así como el reemplazo de los filtros a su debido tiempo.

## Máquina de plasma



Figura 5.13: Máquina de plasma

La máquina de plasma (Figura 5.13) se utiliza para eliminar del material de laboratorio las sustancias orgánicas que pudieran quedar después del lavado y también para cargar el substrato en el método LbL. En este proyecto se ha utilizado con imanes y vasos que han estado en contacto con nuestras disoluciones.

## Agitadores



Figura 5.14: Agitador

Los agitadores como su nombre indica, se utilizan para agitar disoluciones, fundamentalmente en su preparación. Este aparato requiere de la presencia de un imán dentro de la disolución, pues es este el que finalmente girando, agitará el líquido, ver figura 5.14.



## Horno de mufla

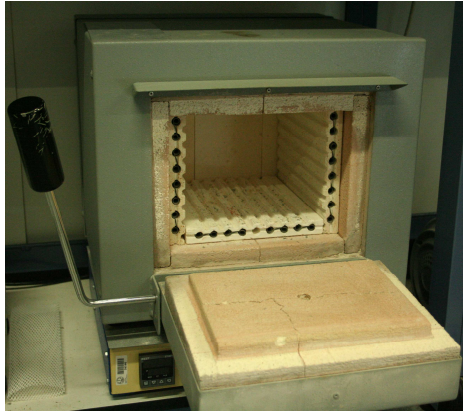


Figura 5.15 Horno de mufla

Un elemento indispensable en todas las deposiciones ha sido el horno, pues sin él no se produciría la oxidación de los iones de indio y no se realizaría el crecimiento de la capa en torno a la fibra. Además el horno produce una fusión entre el sustrato y la capa depositada que hace que esta capa se suelde al sustrato.

El horno pertenece a la marca “Hobersal” modelo HD-320 que posee una temperatura máxima de 1200° C (Figura 5.15).

## Robot

El robot en este proyecto se ha usado exclusivamente en modo manual y con el único objetivo de mantener controlados los parámetros de las velocidades de subida y bajada en el proceso de las deposiciones.

Este Robot también tiene la posibilidad de ser programado para realizar diversos movimientos utilizados en otras técnicas de deposición como en LbL.

## Conectores

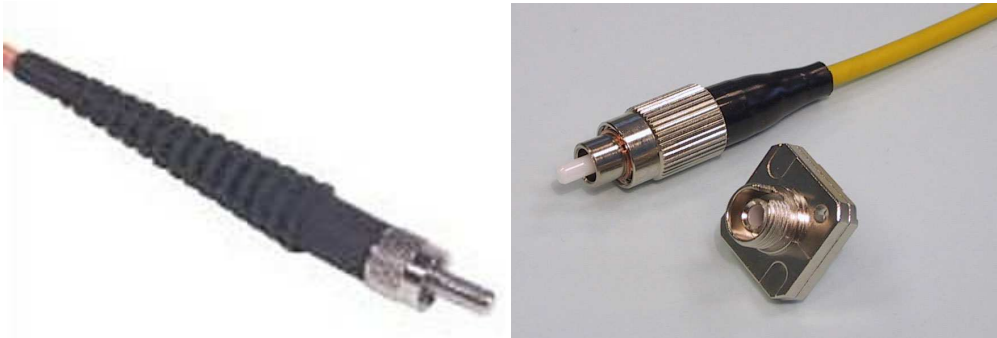


Figura 5.16: Conectores SMA y FC respectivamente

Los conectores forman una pieza esencial en el montaje experimental, pues sin ellos no sería posible la conexión de la fibra con los demás aparatos necesarios en el proyecto. Aunque parecen una pieza bastante sencilla, es necesario un proceso de montaje que, aunque es sencillo, es crítico a la hora de obtener buenas señales sin pérdida de potencia (Figura 5.16)

A lo largo del proyecto también se comenzaron a utilizar otro tipo de conectores, llamados “temporales”, porque requerían un menor tiempo de montaje reduciendo errores en la conectorización y pudiendo establecer conexiones con menos pérdidas.

## Cámara climática

La cámara climática disponible en el laboratorio es de la marca “Angelantoni”, y en este proyecto se ha utilizado para someter a los dispositivos fabricados a varios ciclos de cambios de humedad y de temperatura con el objetivo de monitorizar su respuesta.

Esta cámara se controla mediante un software llamado “winkratos” que permite realizar la programación de los ciclos de temperatura y humedad.

## Sistemas de protección pasivos

En el laboratorio en el que se realizó el proyecto existen unas pautas mínimas relacionadas con el manejo de equipos y el uso de equipos de seguridad para que en el caso de accidente los daños, sobre todo personales, sean mínimos.

Estas normas incluyen el uso de guantes y bata en todo experimento del laboratorio, así como el uso de gafas, máscaras de gases y de cara o el uso de la campana extractora en el caso de que se manipulen sustancias tóxicas o peligrosas.

### **Microscopio de fuerza atómica (Veeco Innova)**

Este tipo de microscopio se fundamenta en el barrido de un micro-palpador a distancias atómicas sobre la superficie de la muestra. Las deflexiones de esta punta que resultan de este contacto cercano se emplean para obtener información de la morfología del recubrimiento. El instrumento es capaz de realizar barridos de pocas micras cuadradas, con una sensibilidad vertical de décimas de nanómetro.

Este tipo de microscopio se basa en la detección de las fuerzas atómicas, del orden de los nanonewton. Mediante el barrido tridimensional de la muestra es capaz de registrar la altura de una sonda cristalina, obteniendo imágenes en tres dimensiones.

En este trabajo se utiliza un AFM para comprobar si los procesos de fabricación de los recubrimientos se han desarrollado de forma satisfactoria, o para ver la estructura que forman las partículas o cadenas poliméricas sobre el sustrato de vidrio.

Con este equipo se puede medir la rugosidad y el espesor del film depositado sobre el sustrato, como muestran las siguientes imágenes.

### **Microscopio electrónico de barrido**

Este tipo de microscopio es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las

muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios.

Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

#### **5.4) TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN**

Hay un gran número de técnicas de deposición. Según el método utilizado las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de la película depositada variarán. Se hará un breve recorrido por los diferentes métodos existentes, acabando con en el método Layer by Layer y el método Dip-coating, que serán los utilizados en este proyecto.

### 5.4.1) Layer by Layer

El método Layer by Layer (LbL) es una técnica utilizada para la deposición de capas ultrafinas que ha sido probada con éxito sobre diferentes materiales, tales como vidrio, sustratos de silicio, polímeros, metales y fibra óptica con diferentes tamaños y formas [34].

El método de ensamblado es un proceso simple que permite una formación precisa de las capas, formadas por moléculas cargadas que son depositadas sobre cualquier sustrato.

La principal ventaja de esta técnica es que resulta posible controlar con enorme precisión el tamaño de las capas depositadas. Además, los posibles defectos que pudieran ir apareciendo en la estructura se corrigen al añadir más capas durante la construcción.

El LbL se basa en la atracción electrostática que se genera entre las cargas eléctricas de las moléculas que forman cada monocapa. Los materiales empleados para formar las capas son soluciones coloidales acuosas que contienen cadenas ionizadas de diferentes polímeros o partículas. Estas cadenas se depositan sobre el sustrato por simple inmersión, en un proceso repetitivo. La formación de cada monocapa se produce por la adsorción de las moléculas aniónicas o catiónicas presentes en la disolución correspondiente.

El proceso para la formación del film comienza con el ataque químico al sustrato donde se realizará la deposición. Este paso se da con el fin de que adquiera carga eléctrica (bien sea positiva o negativa). Una vez que el sustrato está cargado se procede a sumergirlo en la disolución aniónica (si se había cargado el sustrato positivamente) o catiónica (si se había cargado el sustrato negativamente) de manera que las partículas se depositen sobre la superficie debido a la atracción producida por la diferencia de cargas. Una vez que se ha formado la primera capa se lava el sustrato con agua ultrapura (agua desionizada con un gran grado de pureza) para eliminar así las moléculas que no han quedado adheridas con fuerza a la superficie. A continuación se sumerge el sustrato en

la otra disolución y, una vez depositada la capa se vuelve a lavar en agua ultrapura. Mediante la repetición de este proceso se forma una estructura multicapa, cuya unidad básica de construcción es la combinación de una monocapa aniónica y otra catiónica (o viceversa). A esta unidad se le denomina bicapa, y sus propiedades dependerán de las partículas utilizadas en cada monocapa. En la figura 5.17 se puede ver un esquema del proceso.

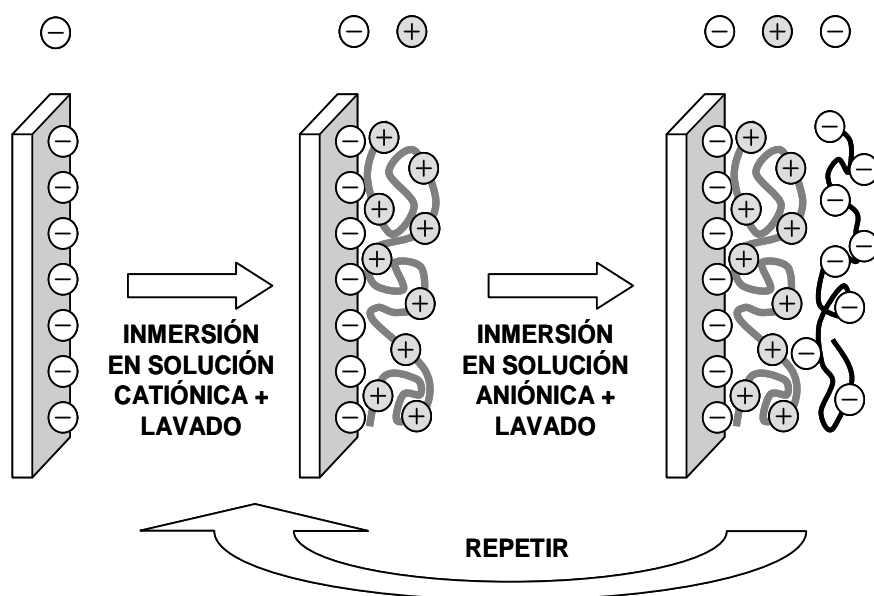


Figura 5.17: Esquema del método Layer by Layer (LbL).

### Parámetros utilizados

- Preparación de los sustratos.

La preparación de los sustratos a depositar se realiza de manera análoga al método dip-coating.

- Se prepara las disoluciones

#### **-TiO<sub>2</sub>/PSS**

a) Se añaden 200 mg de TiO<sub>2</sub> en 200 ml de agua y se deja agitando (0,033 % w)

b) Se añaden 413 mg de PSS en 200 ml de agua y se deja agitando (10mM)

- c) Justo antes de realizar la deposición, se filtra la disolución de  $\text{TiO}_2$  con el filtro de e  $50\mu$ . Para evitar agregados.
- d) Se ajustan ambas disoluciones a pH 2

#### ***-PAH/PAA disoluciones 10nM***

- a) Se añaden 185 mg de PAH en 200 ml de agua y se deja agitando.
- b) Se añaden 0.429 ml de PAA en 200 ml de agua y se deja agitando.
- d) Se ajustan ambas disoluciones justo antes de depositar a pH 4.4

En la preparación de las disoluciones a utilizar con este método de deposición es fundamental el ajuste del pH de cada disolución, pudiéndose producir efectos no deseados si este paso no se realiza correctamente.

### **Construcción**

Antes de empezar propiamente la construcción del film polimérico es necesario dotar a nuestro sustrato de carga electrostática, de manera que al introducirlo en la primera disolución, esta se nos fije de inicio sobre el sustrato. Para ello se realiza una inmersión de nuestro sustrato en una disolución de KOH 0.1M durante 5 minutos.

Una vez tenemos el sustrato cargado se procede a realizar la fijación del film sobre él. Para ello se realiza un proceso iterativo en el que el sustrato se sumerge en diferentes disoluciones.

El proceso de una iteración quedaría de la siguiente manera (figura 5.18):

- 1° Se sumerge el sustrato en una disolución catiónica ( $\text{TiO}_2$  o PAH) durante 2 minutos.
- 2° Se realiza un segmento de lavado de 1 minuto en una disolución de agua ultrapura. Esta disolución debe estar ajustada al pH de las disoluciones que se están utilizando para realizar el proceso.

3° Se sumerge el sustrato en una disolución aniónica (PSS o PAA) durante 2 minutos.

4° Se realiza un segundo segmento de lavado de 1 minuto en una disolución diferente a la anterior de agua ultrapura.

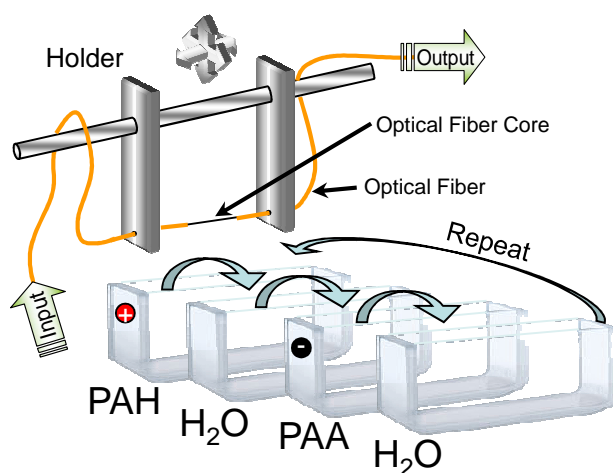


Figura 5.18: Proceso de deposición mediante LbL para la deposición de PAH/PAA.

## Comprobación

Una de las ventajas que posee este método es que se puede monitorizar el proceso entero, de manera que se puede llevar un seguimiento en tiempo real de lo que está sucediendo en la construcción del film.

Para ello es necesario realizar el montaje en transmisión y programar el ordenador para adquirir espectros periódicamente y procesarlos una vez que haya terminado el proceso de fabricación.

Esta monitorización también nos permite extraer la información espectral de las resonancias generadas y de cómo estas se desplazan en longitud de onda.



### 5.4.2) Dip-Coating

El método del dip-coating está basado en el secado del sustrato cada vez que es sumergido dentro de una disolución con un surfactante (figura 5.19). De esta manera, se va depositando una película delgada, en este caso mediante capas, en el sustrato correspondiente.

Una gran ventaja es que se puede realizar la deposición a temperatura ambiente. El dip-coating llega a ser realmente efectivo cuando se prepara una gran cantidad de material, debido a su coste de estos, aunque las películas presentan una conductividad ligeramente inferior a las fabricadas por métodos de deposición física por vapor como el Sputtering [32].

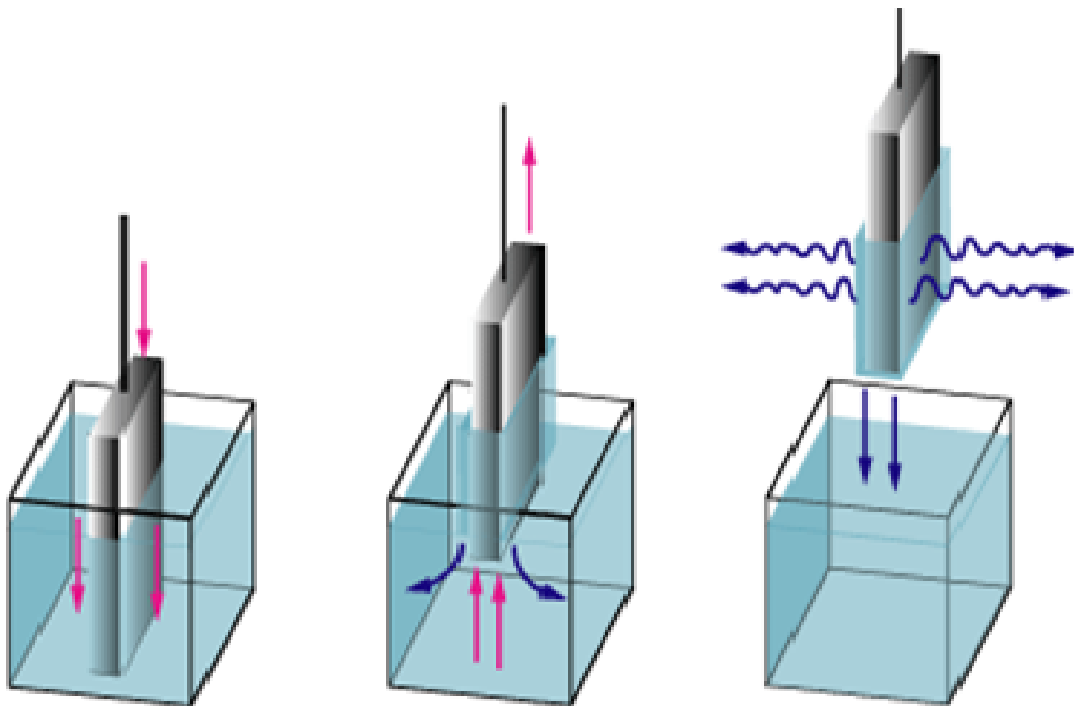


Figura 5.19: Esquema del método Dipp-coating.

Al igual que con el método Spin-Coating, la variación de los distintos parámetros de las inmersiones como son la velocidad de extracción del sustrato, los tiempo de inmersión y calcinado o la composición de la disolución, darán lugar a variaciones importantes en la capa depositada en el sustrato.

## Parámetros utilizados durante el proyecto

- Preparación de los sustratos.

- a) Se introducen los sustratos en ultrasonidos con detergente durante 10 minutos.
- b) Lavar varias veces con agua ultrapura.
- c) Hervir durante 10 minutos en acetona y retirar rápidamente

- Se prepara las disoluciones

Como norma general, se va a seguir el procedimiento descrito en [28] utilizándose disoluciones 0.1 molar en etanol de los distintos materiales, tanto para el ITO, el  $\text{In}_2\text{O}_3$  o el  $\text{SnO}_2$

- a) -Para depositar  $\text{In}_2\text{O}_3$  -> Se disuelven 1104 mg de  $\text{In}_2\text{Cl}_3$  en 50 ml de Etanol.  
-Para depositar  $\text{SnO}_2$  -> Se disuelven 1750 mg de  $\text{SnCl}_4$  en 50 ml de Etanol.  
-Para depositar ITO -> Se disuelven 998mg de  $\text{InCl}_3$  y 175 mg de  $\text{SnCl}_4$  en 50 ml de Etanol.
- b) Se deja agitando la disolución por lo menos 5 horas.
- c) Se añade 1ml de surfactante Tween 80 a la mezcla anterior.
- d) Se deja agitando hasta el día siguiente.

## Construcción

El resumen de todos los parámetros utilizados en la deposición sería el siguiente:

|                       |   |           |
|-----------------------|---|-----------|
| - Molaridad           | → | 0,1 M     |
| - Numero de Capas     | → | 10        |
| - Velocidad de bajada | → | 1,28 cm/s |
| - Tiempo de remojo    | → | 1 min     |
| - Velocidad de subida | → | 4 cm/s    |
| - Tiempo de calcinado | → | 20 min    |

- Temperatura de calcinado → 500° C
- Tiempo de Curado final en N<sub>2</sub> → 3h

- Se introducen los sustratos en las disoluciones y se dejan durante 1 minuto sumergidos. Posteriormente son retirados a una velocidad de 0.4 cm/seg.
- Una vez realizado el proceso anterior se introduce el sustrato en el horno a 500°C durante 30 minutos al aire.
- Repetir el proceso hasta que se hayan construido 10 capas.
- Curado: Una vez construidas las capas se introduce el sustrato en un horno a 500 grados en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) durante 3 horas.

### **Comprobación**

Una vez que se tienen las fibras con el óxido metálico depositado sobre ellas hay que empalmar una porción de la fibra depositada de unos 4 cm. de longitud a los extremos de los cables de fibra que están conectorizados para empalmar en los diferentes equipos.

Cuando ya tenemos la porción de fibra depositada acoplada a un cable de fibra óptica, se realiza el montaje requerido por las pruebas, con el objetivo de observar el espectro electromagnético de la luz que atraviesa la fibra, que es modificada por el recubrimiento que se ha depositado sobre la fibra.

## **6) RESULTADOS Y DISCUSION**

## 6.1) MATERIALES GENERADORES DE LMRs

### 6.1.1) ITO

Inicialmente se comenzó con el estudio de los recubrimientos de ITO. Para ello se fabricó un dispositivo con este material mediante la técnica dip-coating. En la figura 6.1 se observan la fotografía SEM de este recubrimiento, y con las que pudimos observar que el film poseía un espesor de 116nm. Por su parte Los datos del AFM arrojaban unos valores de rugosidad RMS de 0.6903 nm.

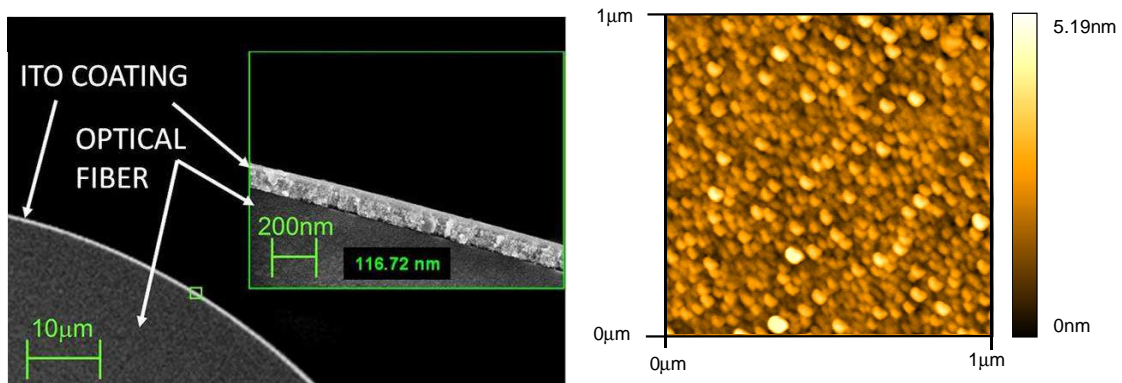


Figura. 6.1: Imágenes SEM y AFM de los dispositivos fabricados.

En la figura 6.2 (a) se muestran la simulación del espectro de transmisión obtenido para el dispositivos comentados anteriormente. Estos resultados se pueden comparar con la figura 6.2 (b) que muestra los resultados experimentales obtenidos para el mismo dispositivo.

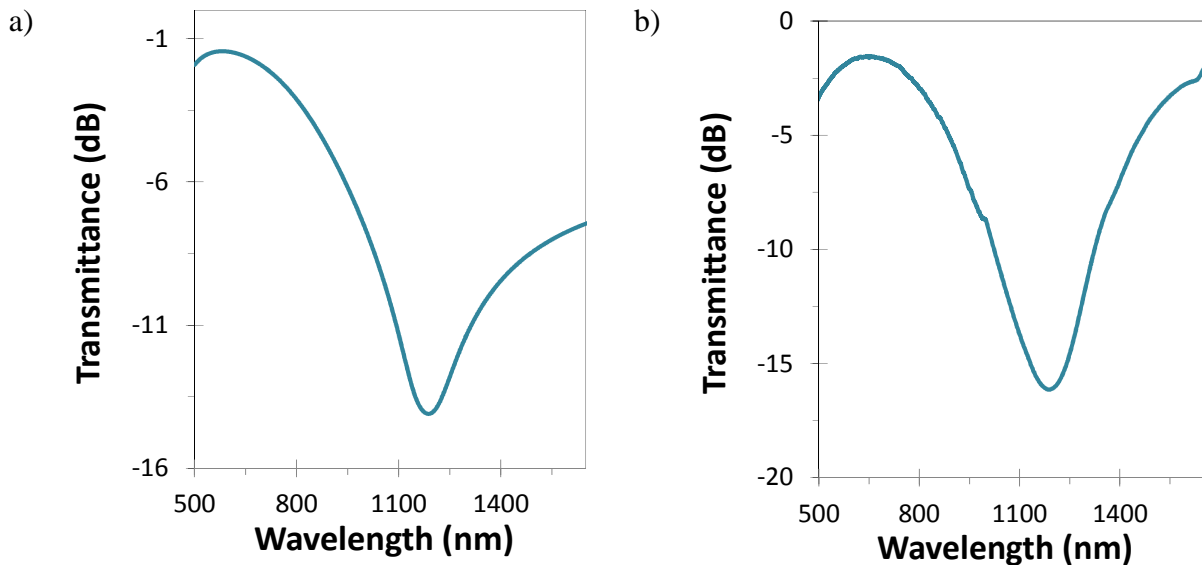


Figura. 6.2: Espectros de transmisión para recubrimientos con ITO de 116 nm. (a)Teórico y (b).Experimental

Se puede apreciar en la comparación de ambas figuras, la similitud entre los datos obtenidos mediante la simulación y los obtenidos experimentalmente.

### Caracterización del refractómetro.

Una vez comprobado que el recubrimiento generaba las resonancias en los dispositivos, se procedió a la caracterización de la respuesta del dispositivo fabricado frente a variaciones en el índice de refracción externo. Para ello se procedió a sumergir el dispositivo en diferentes disoluciones con diferentes concentraciones de glicerina con agua, variando su índice de refracción desde 1.321 (100% agua) hasta 1.461 (100% de glicerina).

Las respuestas de estos dispositivos están reflejadas en la figura 6.3.

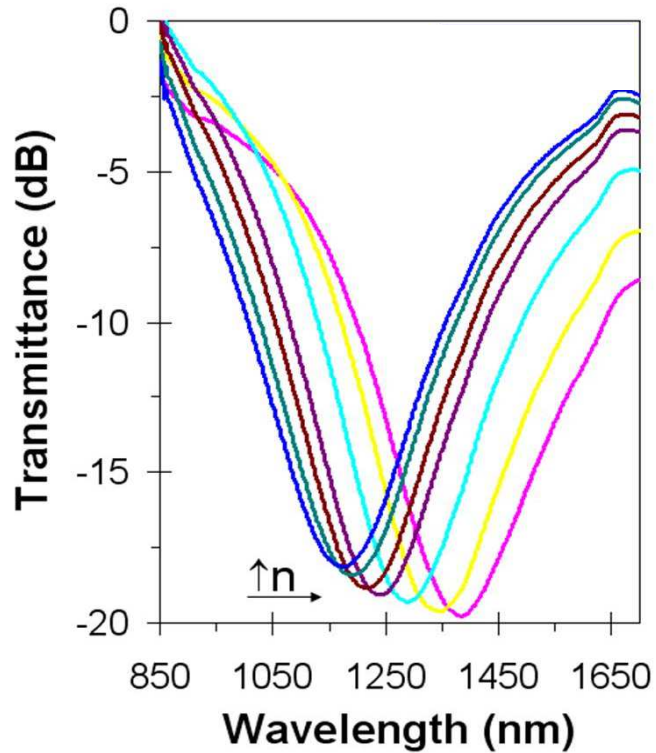


Figura. 6.3: Variación del espectro en transmisión experimental obtenido al sumergir la parte sensible en disoluciones a diferente índice de refracción (1.321, 1.339, 1.358, 1.378, 1.400 y 1.422)

Para poder determinar los valores de sensibilidad de cada dispositivo se necesita poder calcular el máximo del pico que indica el valor máximo de pérdida de esa resonancia en esa longitud de onda. Para que este cálculo se realizase de forma automática, se diseñó una serie de algoritmos en Matlab® que nos ayudasen a realizar estos cálculos y el tratamiento de los datos de forma más rápida. Estos algoritmos se presentan en el Anexo 1.

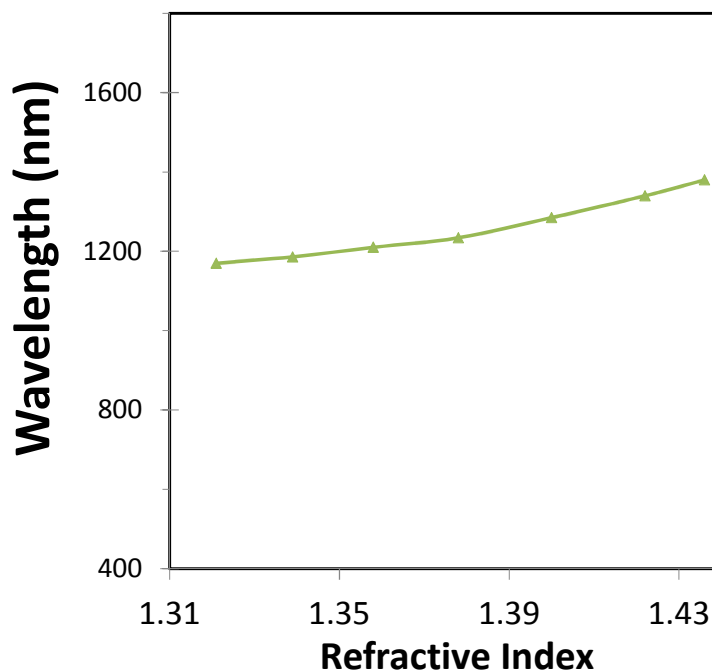


Figura. 6.4: Longitud de onda de la resonancia en función del índice de refracción.

Una vez determinado el máximo de los diferentes picos, se puede calcular el valor de sensibilidad del refractómetro, que coincide con la pendiente de la recta que une los máximos calculados anteriormente. En la figura 6.4 se muestran las curvas de sensibilidad de cada uno de los refractómetros. La sensibilidad que posee este refractómetro es de 1520 nm/ RIU.

### 6.1.2) Óxido de Indio

Como se había comprobado y caracterizado el comportamiento de los refractómetros basados en LMR utilizando ITO, se consideró la opción de que los materiales que componen el ITO pudiesen generar LMRs por si solos. El elegido fue el Óxido de Indio, y tras comprobar que en el modelo teórico del material se cumplían con las propiedades de generación de este tipo de resonancias, se procedió a la fabricación con este material.



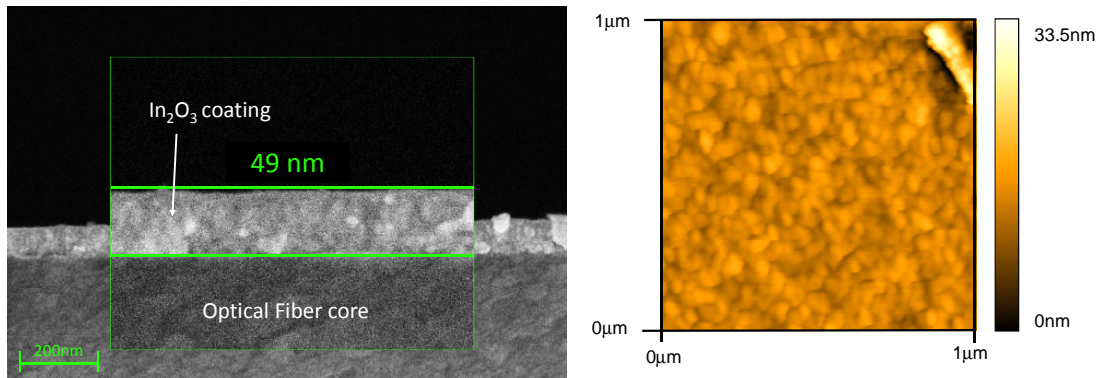


Figura. 6.5: Imágenes SEM y AFM de los dispositivos fabricados

Como podemos observar en las fotos SEM que aparecen en la figura 6.5, la capa depositada sobre la fibra óptica muestra bastante homogeneidad y un espesor de 49 nm. Por otro lado, la imagen AFM de este recubrimiento nos permite extraer unos valores de rugosidad de 1.589 nm para el recubrimiento.

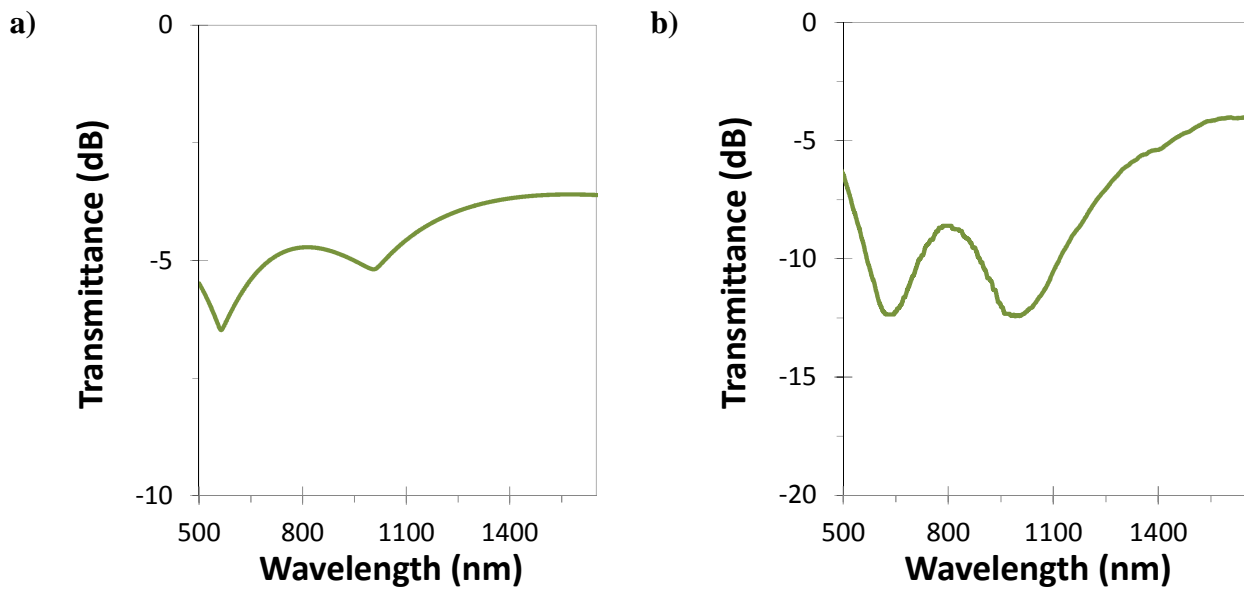


Figura. 6.6: Espectros de transmisión para recubrimientos con  $IN_2O_3$  de 49 nm. (a)Teórico y (b).Experimental

Como para el caso anterior, también se calcula el espectro de transmisión para este material y se muestra en la figura 6.6. En este caso se observa la aparición de dos picos de resonancia, al contrario que en el ITO que solo se observa uno.

Ante la sospecha de que este fenómeno sea causado por los modos de transmisión se realizó un estudio del fenómeno.

### **Descripción del fenómeno de resonancia en función de modos de propagación.**

Utilizando el modelo teórico descrito anteriormente y desarrollado en [13] se llevó a cabo un estudio con el objetivo de observar en las diferentes resonancias producidas sobre la fibra óptica recubierta de ITO y Óxido de Indio. Con los modelos de ITO y Óxido de Indio presentados anteriormente se realizará una primera simulación. El resultado se muestra en la Figura 6.4 donde se analiza por separado la contribución de cada uno de los modos de polarización.

En vista de los resultados obtenidos en la figura 6.7 se puede concluir que la cercanía de ambos modos de polarización (TE y TM) en el caso del ITO producen un solapamiento de las resonancias creadas por ellos, lo que origina un solo pico de resonancia, mientras que en el Óxido de Indio las dos polarizaciones de la luz se pueden observar en un doble pico (un pico para cada polarización) en lugar de un solo pico (las dos polarizaciones se superponen). Esta es una diferencia importante entre los dos materiales ya que la aparición del doble pico nos proporciona la ventaja de poder realizar mediciones con 2 referencias aumentando así la precisión de las medidas.

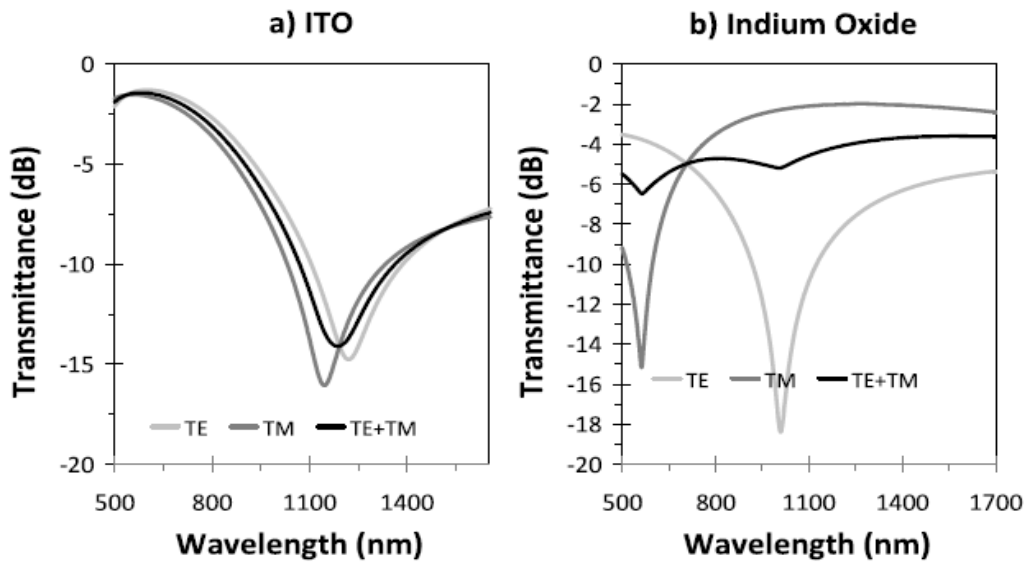


Figura 6.7 Simulaciones de los espectros de transmisión obtenidos con un índice de refracción externo de 1.339 RIU para (a) 220 nm ITO, (b) 49 nm In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [13]

Como ya se ha explicado anteriormente, en el que se detallaban los modelos teóricos del ITO y del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en los espectros obtenidos de los dispositivos fabricados con In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan los dos modos TE y TM de polarización mientras que en el ITO se observa un solo pico debido a la contribución de ambos modos.

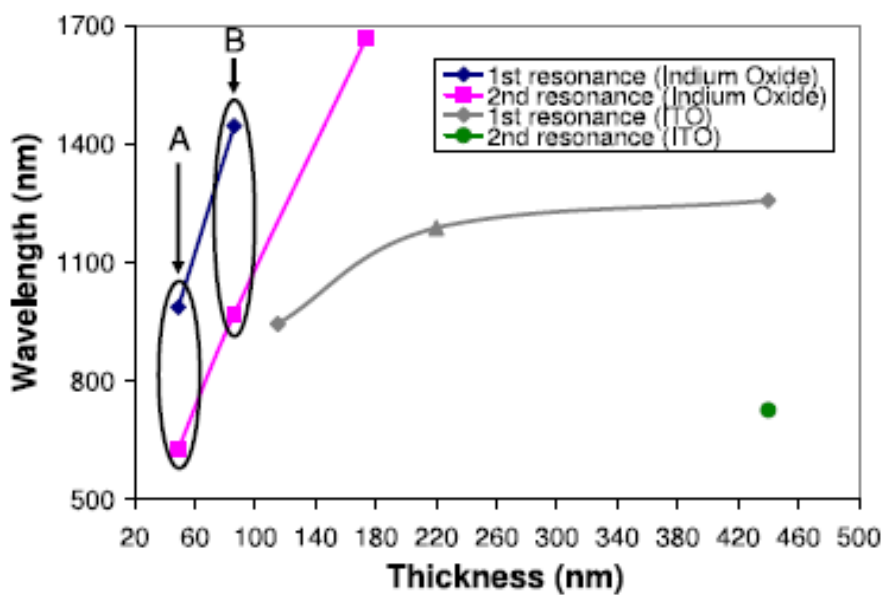


Figura. 6.8: Resonancias del ITO y In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del espesor de capa depositada. [13]

Otra diferencia que se puede observar entre el ITO y el óxido de indio se aprecia en la figura 6.8. Aquí se ve como el óxido de indio mantiene la relación lineal entre el grosor de capa y la longitud de onda de las resonancias, mientras que el ITO no conserva esta linealidad. Este fenómeno ocurre porque en el caso del óxido de indio se satisfacen las condiciones para los modos con pérdida en el rango 500 nm-1700 nm.

Una conclusión que se puede extraer de la figura 6.8 es que en el ITO las resonancias LMR están mucho más distanciadas entre sí que en el óxido de, y solo cuando se aumenta mucho el espesor de la capa de ITO (440 nm) se puede llegar a observar el segunda LMR. Por el contrario en el óxido de indio con tan solo 49 nm ya se observan las dos LMR en el rango de 500 nm – 1700 nm.

### **Caracterización de los refractómetros.**

Para ello se procedió análogamente al caso del ITO, a sumergir el dispositivo en diferentes disoluciones con diferentes concentraciones de glicerina con agua, variando su índice de refracción desde 1.321 (100% agua) hasta 1.461 (100% de glicerina). La figura 6.9 se observa la variación del espectro en función del índice de refracción externo.

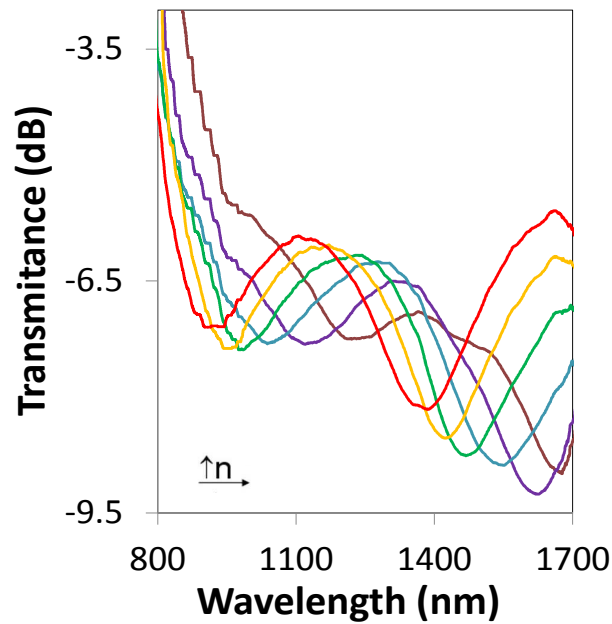


Figura. 6.9: Variación del espectro en transmisión experimental obtenido al sumergir la parte sensible en disoluciones a diferente índice de refracción (1.321, 1.339, 1.358, 1.378, 1.400 y 1.422)

Los valores de sensibilidad obtenidos para este refractómetro son de 4.067 nm / RIU para el modo TE, mientras que se obtienen 4.000 nm / RIU para TM como se observa en la figura 6.10.

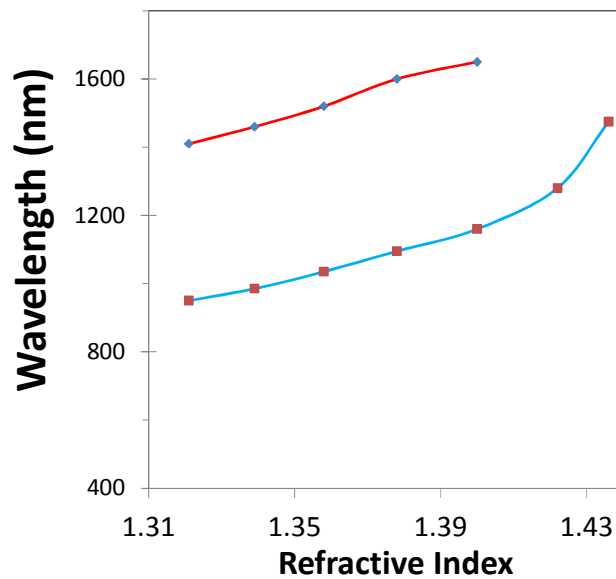


Figura. 6.10: Longitud de onda de la resonancia en función del índice de refracción. (Rojo) Modo TE y (Azul) Modo TM.

### 6.1.3) Oxido de Estaño

Una vez caracterizado la respuesta del  $\text{In}_2\text{O}_3$  como refractómetro, se continuó con el otro material que compone el ITO. Se fabricó un dispositivo de  $\text{SnO}_2$  mediante dip-coating. La fotografía SEM que aparece en la figura 6.11 nos revela que el espesor de este recubrimiento es de 65 nm. A su vez la Imagen AFM nos proporciona el dato de la rugosidad RMS igual a 3.77 nm.

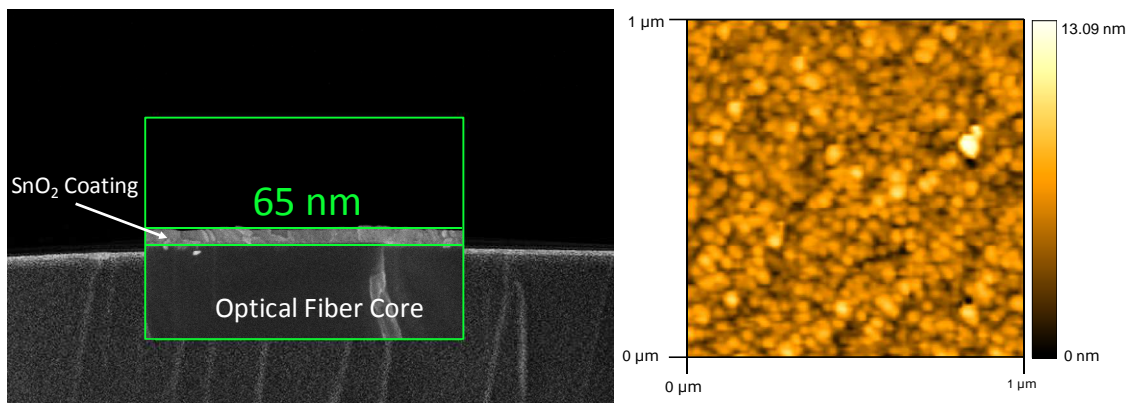


Figura. 6.11: Imágenes SEM y AFM de los dispositivos fabricados

La simulación del espectro de transmisión de este material y la hallada experimentalmente se muestra en la figura 6.12. Podemos observar la similitud entre ambas y como en esta ocasión aparece un LMR.

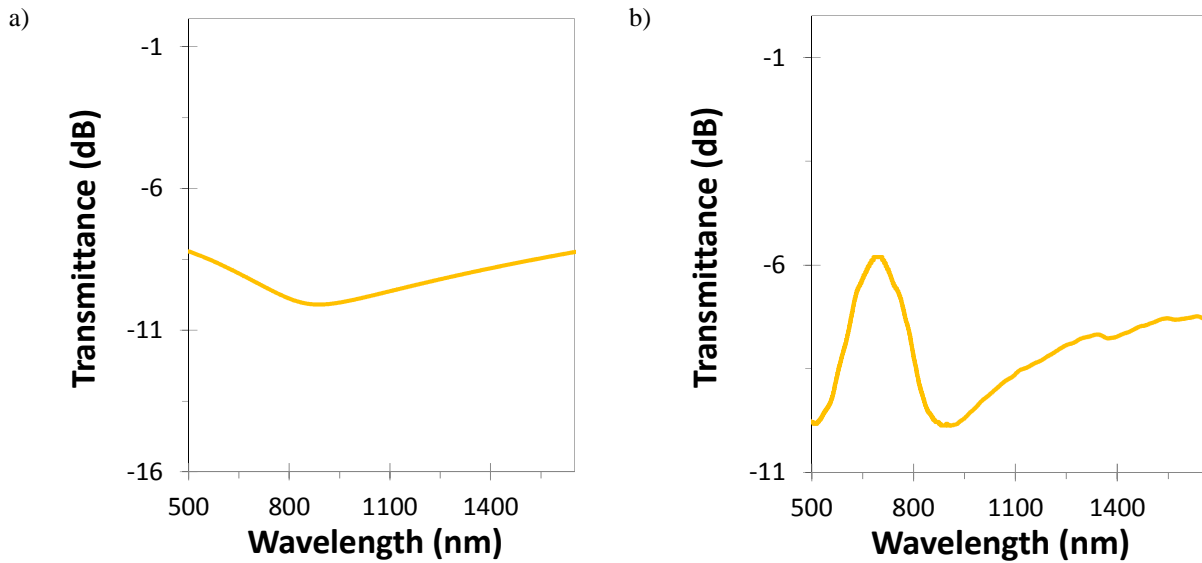


Figura. 6.12: Espectros de transmisión para recubrimientos con SnO<sub>2</sub> de 65 nm. (a)Teórico y (b).Experimental

### Caracterización de los refractómetros.

Una vez obtenidas las resonancias en el dispositivo se procedió a la caracterización de la respuesta frente a variaciones en el índice de refracción externo. La respuesta de este dispositivo está reflejada en la figura 6.13.

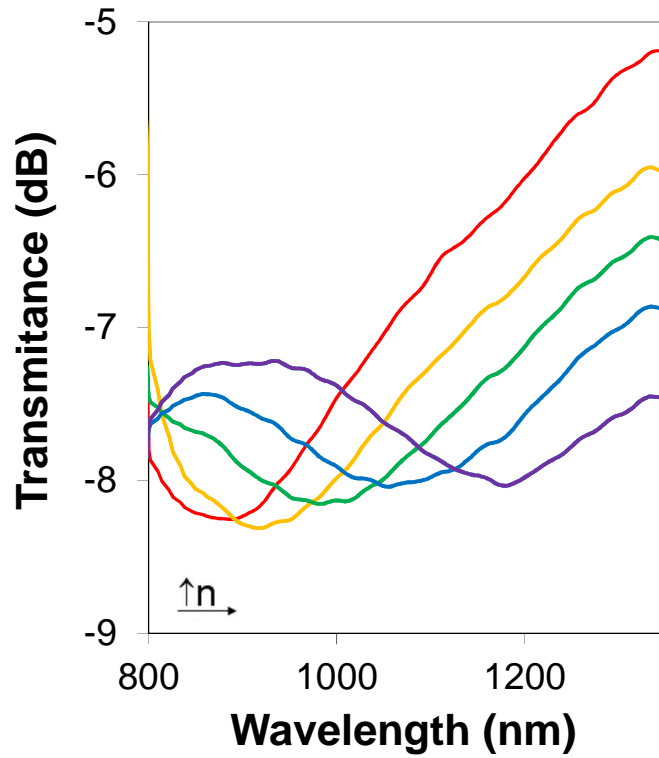


Figura. 6.13: Variación del espectro en transmisión experimental obtenido al sumergir la parte sensible en disoluciones a diferente índice de refracción (1.321, 1.339, 1.358, 1.378, 1.400 y 1.422)

Una vez determinado el máximo de los diferentes picos, se calcula el valor de sensibilidad del refractómetro, que coincide con la pendiente de la recta que une los máximos calculados anteriormente. En la figura 6.14 se muestran las curvas de sensibilidad de cada uno de los refractómetros.



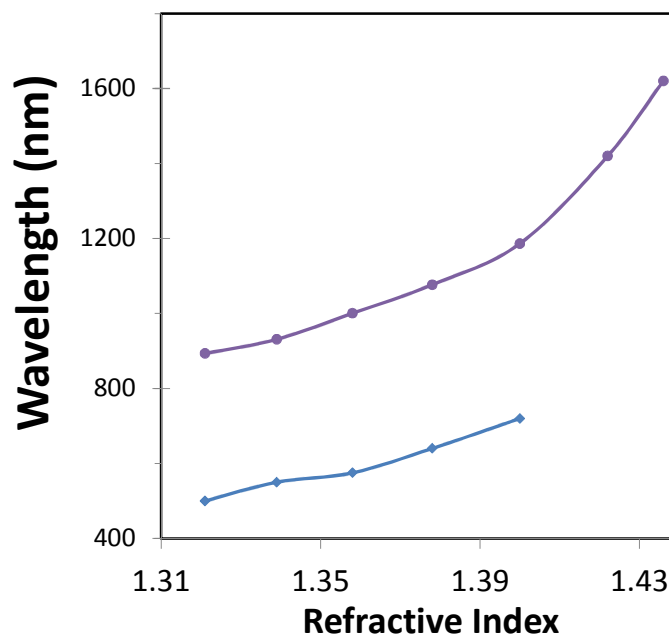


Figura. 6.14: Longitud de onda de la resonancia en función del índice de refracción

Los valores de sensibilidad obtenidos son de 8355 nm/RIU y 3559 nm/RIU para el primer y segundo LMR de SnO<sub>2</sub>.

### 6.1.5) TiO<sub>2</sub> / PSS y PAH / PAA

Otro tipo de materiales candidatos a poder generar LMR en fibra óptica son los dispositivos conformados por los materiales TiO<sub>2</sub>/PSS o los fabricados con PAH/PAA. Según los modelos teóricos calculados anteriormente, estos materiales cumplen las condiciones para la generación de las resonancias. En este apartado tratare sobre la fabricación de estos dispositivos y su caracterización.

Para poder fijar estos materiales sobre la fibra óptica se ha utilizado el método LbL explicado anteriormente en el apartado 5 utilizando el montaje en transmisión. Al finalizar la deposición, el film resultante se observa menos compacto que los obtenidos con los óxidos metálicos, como se observa en la figura 6.15. Esto es debido a que la estructura formada por las cadenas de polímeros hacen que los pliegues de dichas cadenas poliméricas creen un film poroso.

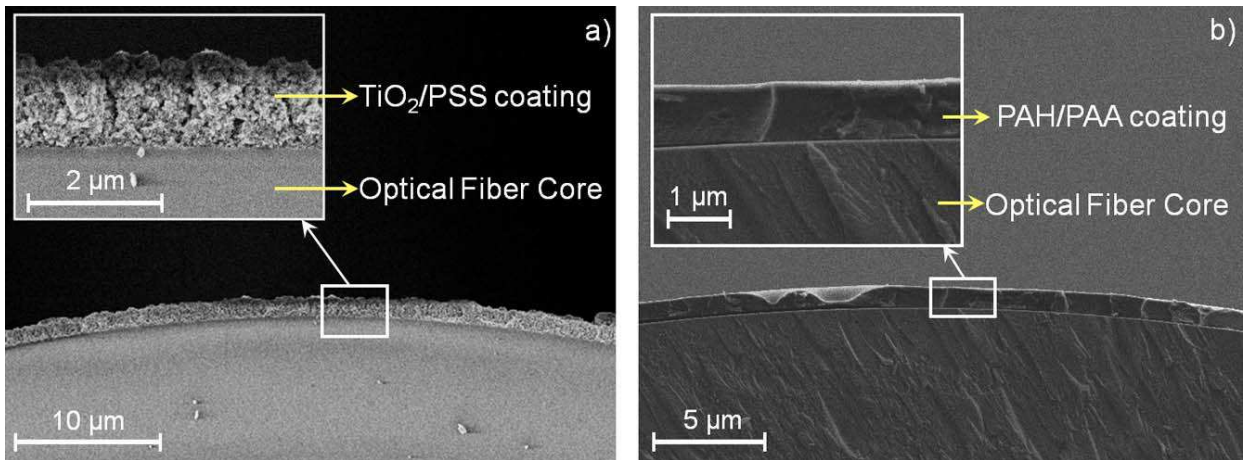


Figura 6.15. Imágenes SEM de los recubrimientos de (a)  $\text{TiO}_2/\text{PSS}$  sobre fibra óptica con un espesor de 1200nm y (b) PAH/PAA sobre fibra óptica con un espesor de 1000nm.[33]

La simulación de los espectros de propagación de estos materiales a diferentes espesores de film depositado mostró la generación de múltiples resonancias como se puede apreciar en la figura 6.16 y 6.17

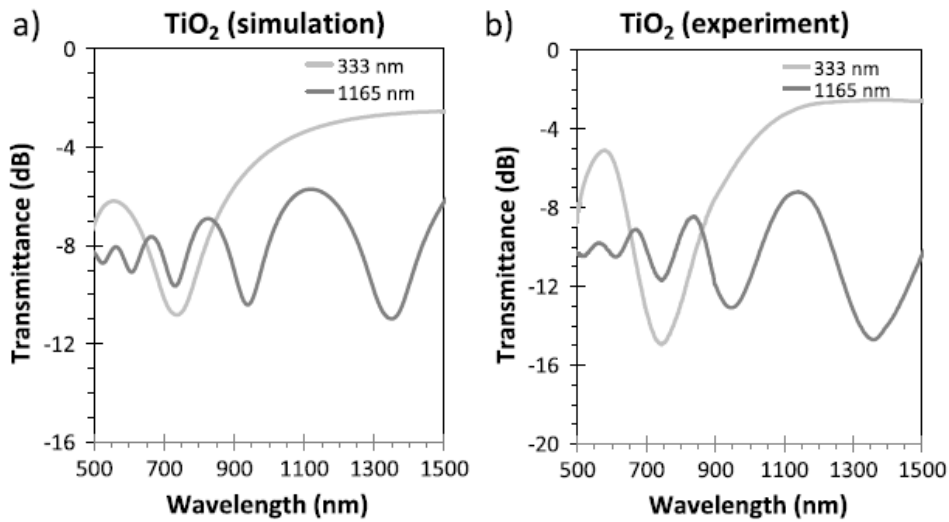


Figura 6.16 Espectro de transmisión para dos valores diferentes (333 y 1165 nm) de  $\text{TiO}_2/\text{PSS}$  (con el índice de refracción externo a 1.321): (a) teórico, (b) experimental. [33]

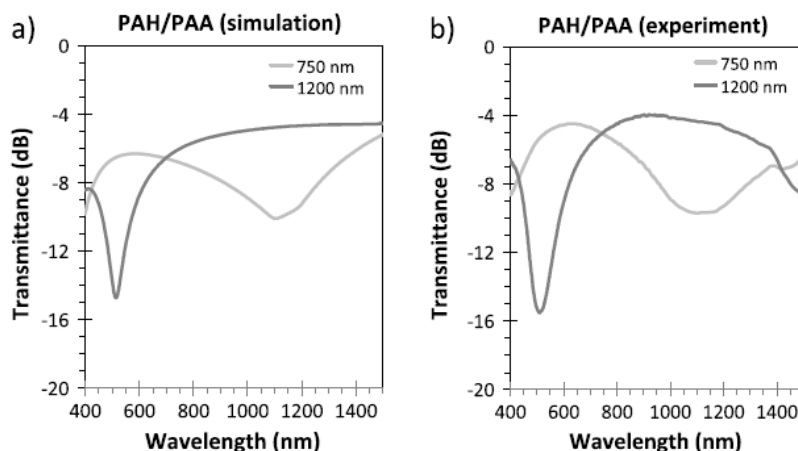


Figura 6.17 Espectro de transmisión para dos valores diferentes (750 y 1200 nm) de PAH/PAA (con el índice de refracción externo a 1.321): (a) teórico, (b) experimental. [33]

Como se explicó en el apartado 5, una de las ventajas que posee este método de deposición es la posibilidad de monitorizar el proceso y poder observar el crecimiento del film y la aparición de las resonancias en tiempo real. La figura 6.18 y 6.19 muestran la simulación de la construcción y su monitorización del proceso de construcción obtenido para cada uno de los materiales.

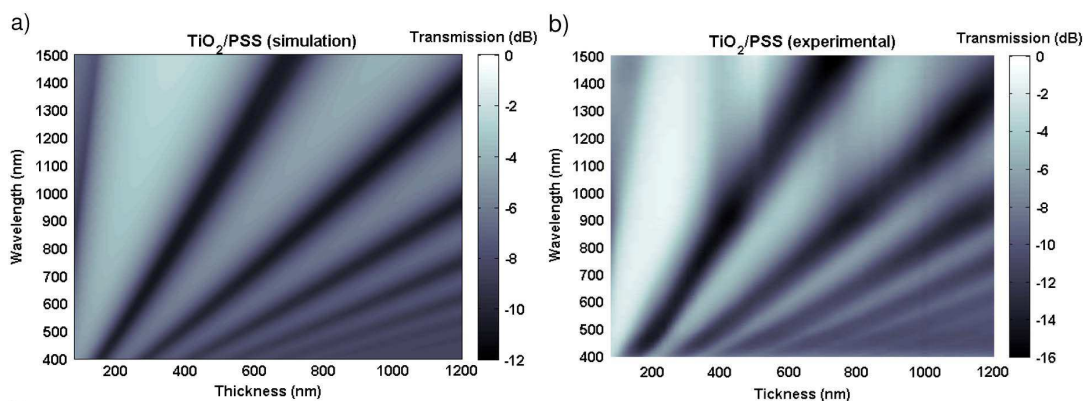


Figura 6.18 Respuesta espectral obtenida en función del espesor del film depositado para recubrimientos de  $TiO_2/PSS$  (con el índice de refracción externo a 1.321): (a) teórico, (b) experimental. [33]

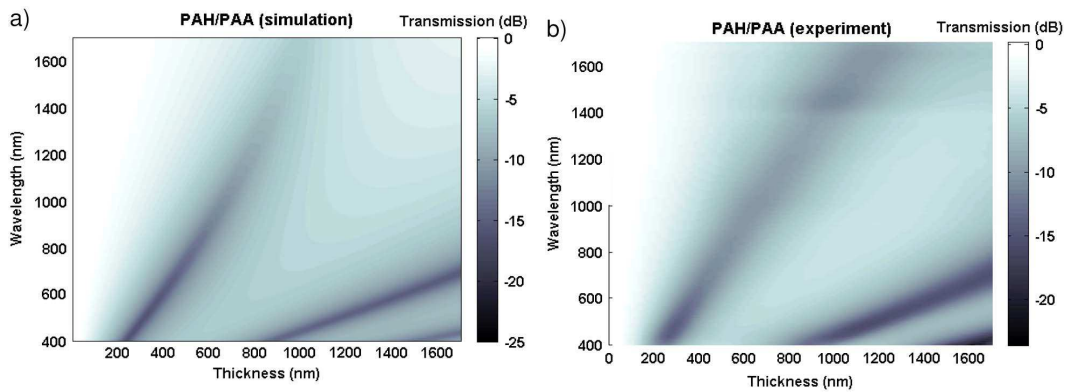


Figura 6.19 Respuesta espectral obtenida en función del espesor del film depositado para recubrimientos de PAH/PAA (con el índice de refracción externo a 1.321): (a) teórico, (b) experimental. [33]

### Caracterización de los refractómetros.

En este tipo de materiales también es posible realizar una caracterización de la respuesta de la resonancia a los cambios en índices de refracción. La figura 6.20 muestra el espectro de transmisión de un dispositivo fabricado con  $\text{TiO}_2/\text{PSS}$  frente a variaciones del índice de refracción externo utilizando disoluciones de distintas concentraciones de glicerina. Para el caso de los recubrimientos de PAH/PAA no se ha podido realizar dicha caracterización debido a que el dispositivo se deteriora y no recupera su estado inicial si es sumergido en este tipo de disoluciones.

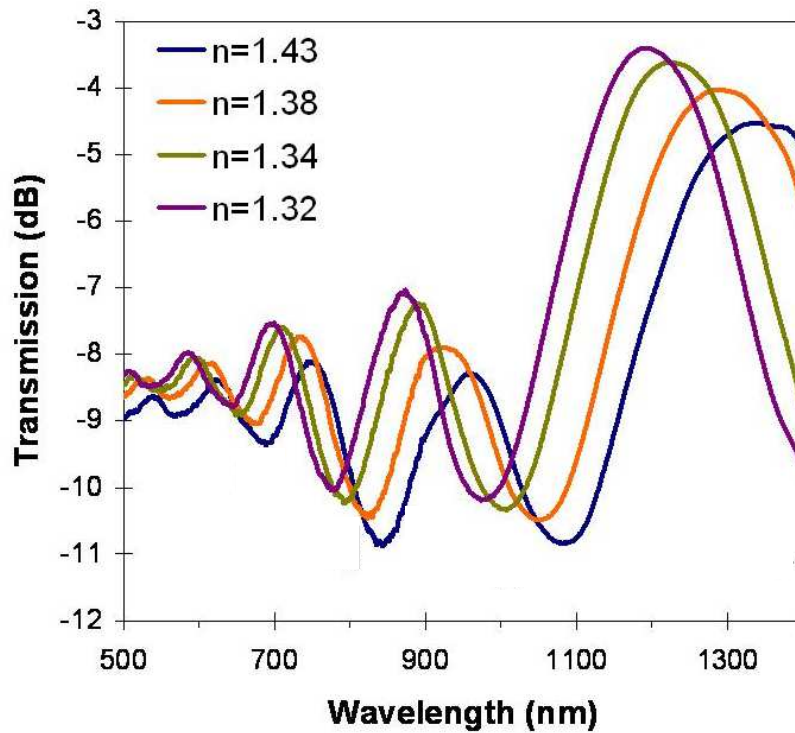


Figura. 6.20: Variación del espectro en transmisión obtenida al sumergir la parte sensible en disoluciones a diferente índice de refracción (1.32, 1.34, 1.38 y 1.43) para recubrimientos con TiO<sub>2</sub>/PSS

De las múltiples resonancias obtenidas con este material, cabe destacar que la obtenida con un recubrimiento de 500 nm de TiO<sub>2</sub>/PSS, que corresponde con la primera resonancia cuando esta se sitúa en torno a los 1100 nm, es la que mayor desplazamiento en longitud de onda obtiene. Este desplazamiento de 316 nm como se observa en la figura 6.21, corresponde a una sensibilidad total de 2872 nm/RIU.

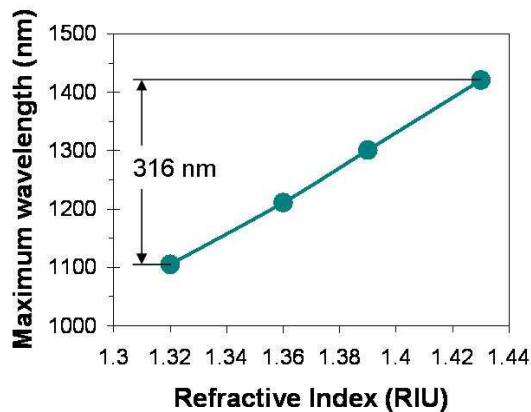


Figura. 6.21: Longitud de onda de la resonancia en función del índice de refracción obtenida con un recubrimiento de 500 nm de TiO<sub>2</sub>/PSS

## Tabla resumen

Tabla 6.1 .Resumen de los parámetros para los dispositivos fabricados con ITO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/PSS y PAH/PAA.

| Material                       | Espesor  | Índice de Refracción | Rango de detección         | Longitud de onda (nm) | Sensibilidad (nm/RIU)        | Ref         |
|--------------------------------|----------|----------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------------|-------------|
| ITO                            | 116 nm   | ~ 1.5                | 1.321/1.422                | 1150/1400             | 1.520                        | [30]        |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 86 nm    | ~ 2                  | 1.321/1.422                | 1400/1650<br>950/1450 | 4.067 TE<br>4.000 TM         | [30,<br>31] |
| SnO <sub>2</sub>               | 65 nm    | ~ 2.5                | 1.321/1.422<br>1.321/1.422 | 850/1600<br>450/750   | 8.355 1° LMR<br>3.554 2° LMR | [32]        |
| TiO <sub>2</sub> /PSS          | 500 nm   | ~ 1.9                | 1.32/1.43                  |                       | 2872                         | [33]        |
| PAH/PAA                        | 1.000 nm | ~ 1.48               | -----                      | ----                  | ----                         | ---         |

La tabla 6.1 recoge un resumen de todos los datos obtenidos para los dispositivos fabricados y caracterizados anteriormente. Se puede destacar la relación que existe entre el índice de refracción y la sensibilidad del refractómetro.

La mayor sensibilidad se ha obtenido con el refractómetro fabricado con SnO<sub>2</sub>, con un valor de 8355 nm/RIU. Este material también coincide con el material de mayor índice de refracción.

## 6.2) SENSORES DE HUMEDAD BASADOS EN LMRs

El objetivo de este apartado es comprobar la respuesta que presentan los dispositivos fabricados con los materiales estudiados frente a variaciones de la humedad relativa (RH) externa. Para ello se ha utilizado una cámara climática para generar dichas variaciones de RH.

La cámara climática permite el control de los parámetros de temperatura y humedad mediante el programa informático “Winkratos”. Con este software se programaron dos pruebas consistentes en variaciones de un parámetro manteniendo el otro constante.

### Dispositivos fabricados con ITO.

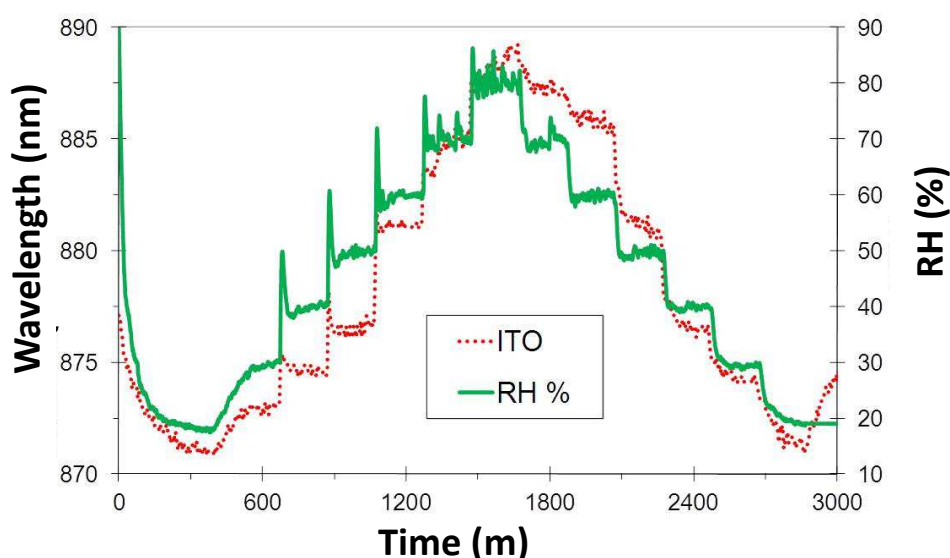


Figura. 6.22: Respuesta de la resonancia en función de la humedad relativa presente [34]

Como se observa en la figura 6.22, se han realizado ciclos de variaciones de humedad relativa a dispositivos fabricados con ITO con variaciones entre el 20% y el 80% de humedad en variaciones del 10%. Los espesores de material utilizado para los dispositivos de estas pruebas fueron de 116 nm de ITO. Las variaciones producidas por la variación de humedad fueron de 17 nm. Las sensibilidades que arroja es de 0.283 nm/%RH

### Dispositivos fabricados con $\text{In}_2\text{O}_3$ .

En la figura 6.23 se observa la respuesta de dispositivos fabricados con  $\text{In}_2\text{O}_3$  a ciclos de variaciones de humedad relativa con variaciones entre el 20% y el 80% de



humedad en variaciones del 10%. Los espesores de material utilizado para los dispositivos de estas pruebas fueron de, 86 nm de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Las variaciones producidas por la variación de humedad fueron de 8 nm y 2.5 nm para el modo TE y el modo TM de  $\text{In}_2\text{O}_3$  respectivamente. Las sensibilidades son de 0.133 nm/%RH y 0.042 nm/%RH para el modo TE y el modo TM del  $\text{In}_2\text{O}_3$  respectivamente.

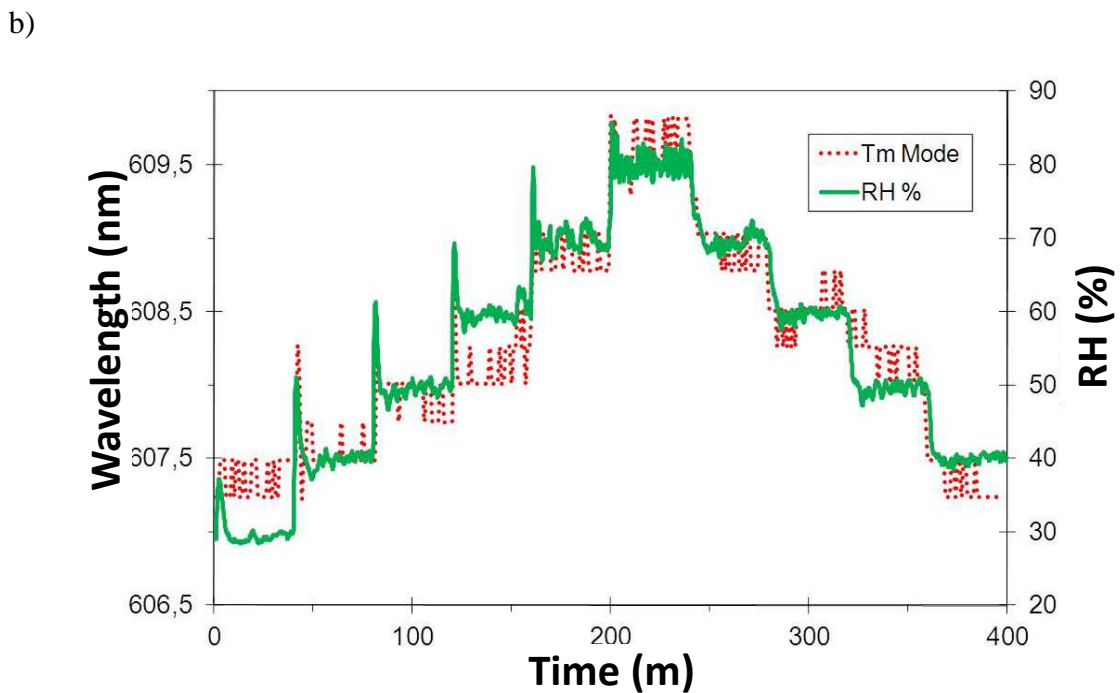
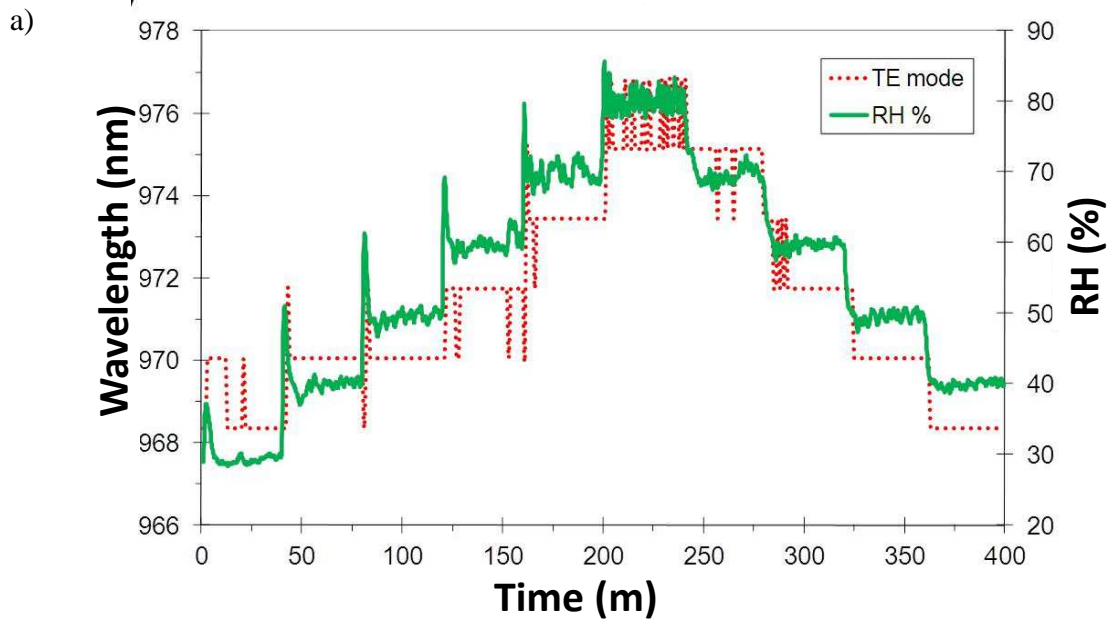




Figura. 6.23: Respuesta de las resonancia en función de la humedad relativa presente para los recubrimientos. (a) modo TE de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , (b) modo TM de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . [34]

### Dispositivos fabricados con $\text{SnO}_2$ .

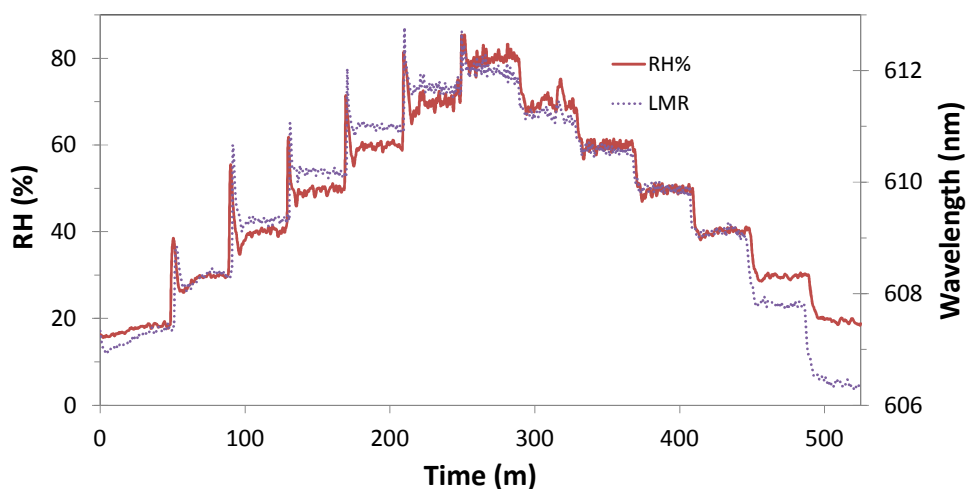


Figura. 6.24: Respuesta de las resonancia en función de la humedad relativa presente para los recubrimientos de  $\text{SnO}_2$ .

Como se observa en la figura 6.24, se han realizado ciclos de variaciones de humedad relativa a dispositivos fabricados  $\text{SnO}_2$  con variaciones entre el 20% y el 80% de humedad en variaciones del 10%. Los espesores de material utilizado para los dispositivos de estas pruebas fueron de 65 nm de  $\text{SnO}_2$ . Las variaciones producidas por la variación de humedad fueron de 6 nm. La sensibilidad que arrojan es de 0.107 nm/%RH.

### Dispositivos fabricados con TiO<sub>2</sub>/PSS y PAH/PAA

El mismo proceso se realizó para los recubrimientos realizados con TiO<sub>2</sub>/PSS y PAH/PAA. En este caso las variaciones se realizaron del 20% al 90% para el TiO<sub>2</sub>/PSS y del 20% al 80% para el PAH/PAA. En ambos casos la variación se realizó mediante rampas.

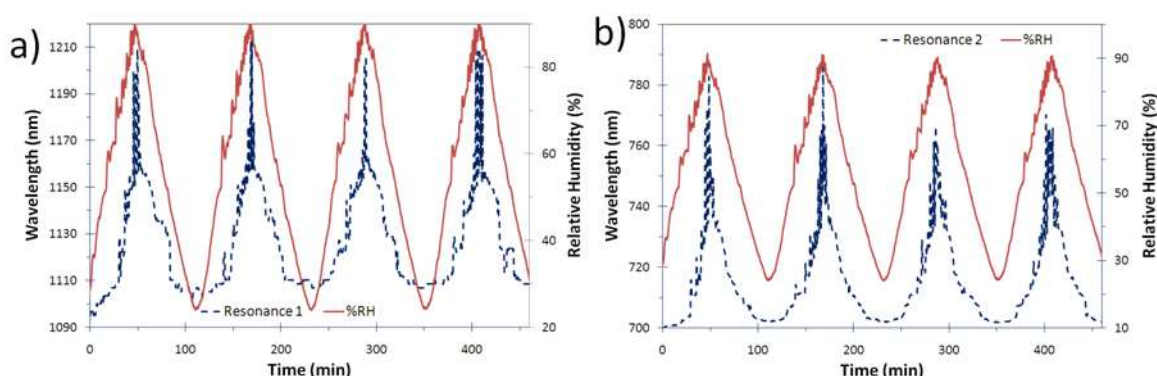


Figura. 6.25: Respuesta de las resonancia en función de la humedad relativa presente para el recubrimiento de 1.300nm de TiO<sub>2</sub>/PSS. (a) 1° LMR y (b) 2° LMR [36]

En la figura 6.25 se muestra la respuesta dinámica de los dos primeros LMRs de un recubrimiento de 1.300 nm de TiO<sub>2</sub>/PSS frente a la variación de RH%. Se ha obtenido un desplazamiento en longitud de onda de 100 nm para el primer LMR y 68 nm para el segundo LMR. La sensibilidad de estas resonancias es de 1.43 nm/RIU y 0.97 nm/RIU para cada una de los LMR respectivamente.

Para el caso del material PAH/PAA se ha expuesto un dispositivo fabricado con un recubrimiento de aproximadamente 140 nm a las variaciones de RH%. La respuesta dinámica de los dos primeros LMR se muestra en la figura 6.26.

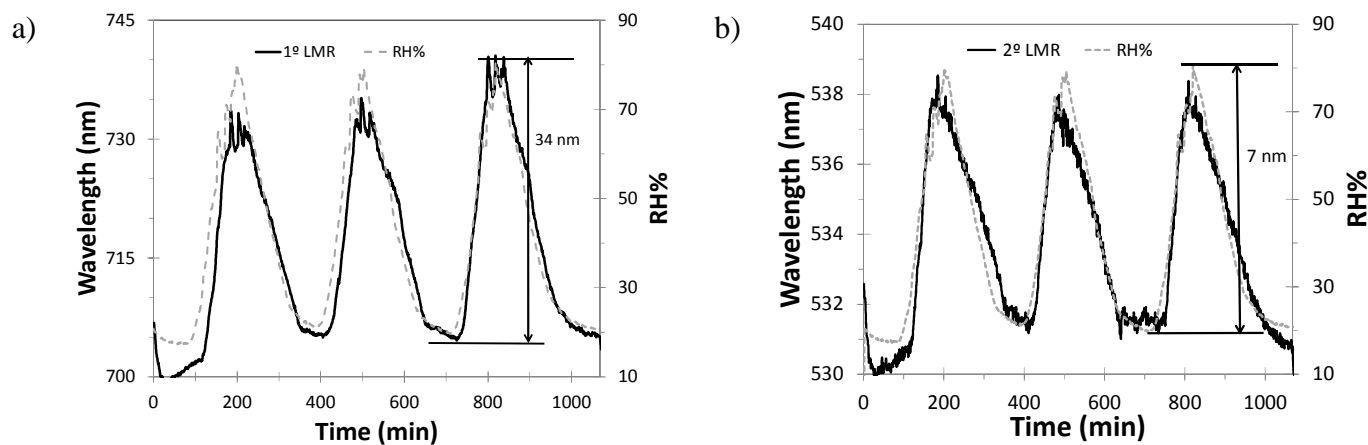


Figura. 6.26: Respuesta de las resonancia en función de la humedad relativa presente para el recubrimiento de 140nm de PAH/PAA. (a) 1° LMR y (b) 2° LMR [37]

Este material ha mostrado buena repetitividad en las variaciones de RH%, pero muestra no linealidades en el rango cercano al 80% de RH. Esto se debe a que esta matriz polimérica no es adecuada para trabajar en altos rangos de RH. Sin embargo se ha obtenido una respuesta lineal en el rango de variación entre el 20% y el 60%. Se ha obtenido un desplazamiento en longitud de onda de 21 nm para el primer LMR en ese rango y 4 nm para el segundo LMR. La sensibilidad de estas resonancias es de 0.51 nm/RIU y 0.1 nm/RIU para cada una de los LMR respectivamente.

### Dispositivos fabricados con ITO + PAH/PAA y $\text{In}_2\text{O}_3$ + PAH/PAA.

Como conclusión de este apartado, se ha realizado una fabricación de dos dispositivos diferentes aunando las dos técnicas de fabricación y dos materiales diferentes de los analizados anteriormente para comprobar si se mejoran las propiedades de estos materiales por separado.

Los dispositivos que se han fabricado tienen la estructura siguiente: Una primera capa generadora de LMR de ITO para un caso y de  $\text{In}_2\text{O}_3$  para el otro caso. La segunda capa es un film de PAH/PAA. El primer dispositivo fue fabricado con una capa de ITO de 116nm mediante dip-coating y sobre este recubrimiento se fijó un film de PAH/PAA

consistente en 100 bicapas de este compuesto. El espesor estimado de este segundo film es de 700 nm.

En la figura 6.27 se muestra la respuesta dinámica del dispositivo frente a variaciones de RH% entre el 20% y en 90%. El desplazamiento máximo obtenido fue de 54 nm, obteniendo una sensibilidad de 0.833 nm /%RH.

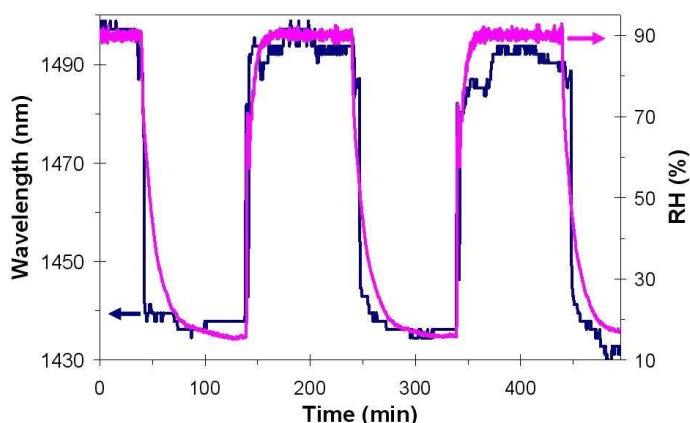


Figura. 6.27: Respuesta de las resonancia en función de la humedad relativa presente para el recubrimiento de 116 nm de ITO + 700 nm de PAH/PAA. [34]

El segundo dispositivo fue fabricado con una capa de  $\text{In}_2\text{O}_3$  de 86nm mediante dip-coating y sobre este recubrimiento se fijó un film de PAH/PAA consistente en tan solo 13 bicapas de este compuesto. El espesor estimado de este segundo film es de 90 nm.

La figura 6.28 muestra la respuesta dinámica del dispositivo frente a variaciones de RH% entre el 20% y en 80%. En este caso se estudió la respuesta dinámica tanto del modo TE como del modo TM por separado, ya que este material lo permitía.

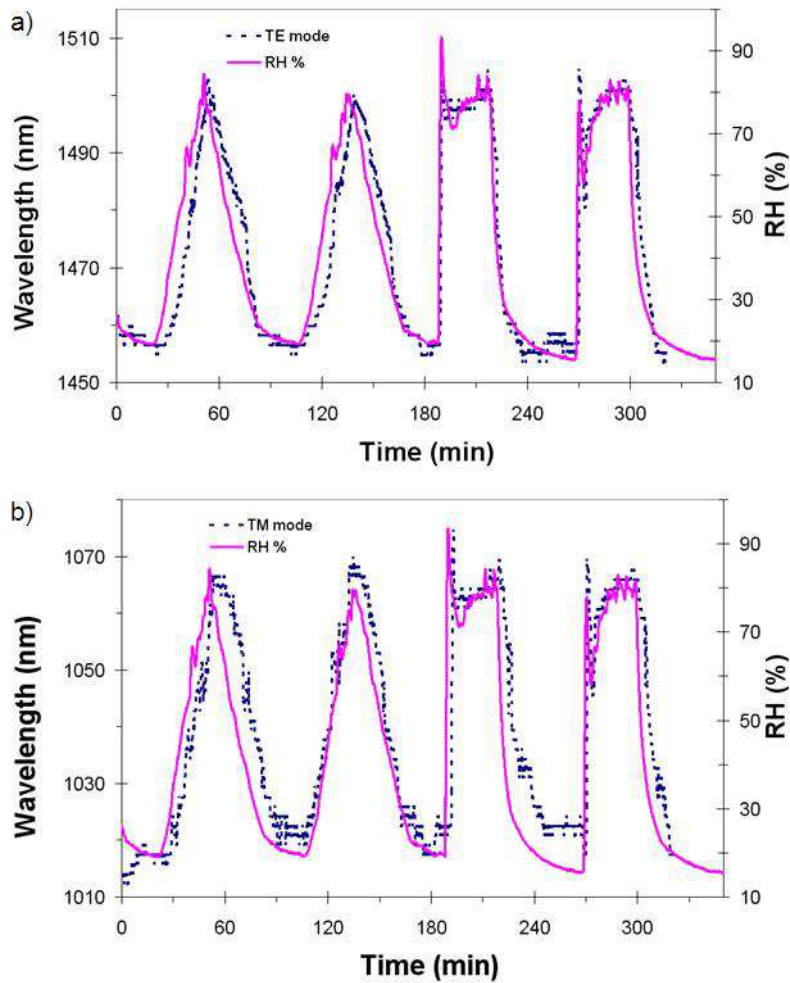


Figura. 6.28: Respuesta de las resonancia en función de la humedad relativa presente para el recubrimiento de 86 nm de  $\text{In}_2\text{O}_3$  + 700 nm de PAH/PAA. (a) Modo TE y (b) Modo TM. [34]

El desplazamiento obtenido fue de 56 nm para el modo TE y 46 nm para el TM, obteniendo una sensibilidad de 0.935 nm/%RH y 0.769 nm/%RH para estos modos respectivamente.

Este último dispositivo ha alcanzado rangos de sensibilidad similares a los obtenidos con el dispositivo de ITO con 100 bicapas de PAH/PAA, reduciendo palpablemente el tiempo de fabricación del sensor.

### Tabla resumen

Tabla 6.2 .Resumen para los dispositivos fabricados con ITO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/PSS, PAH/PAA, ITO+ PAH/PAA y In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+PAH/PAA.

| Material                                 | Longitud de onda (nm) | Rango de detección %RH | Sensibilidad (nm/%RH) | Ref  |
|--|-----------------------|------------------------|-----------------------|------|
| ITO                                      | 870/890               | 20 - 80                | 0.283                 | [34] |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>           | 965/980               | 20 - 80                | 0.133                 | [34] |
|  | 605/610               |                        | 0.042                 |      |
| SnO <sub>2</sub>                         | 605/615               | 20 - 80                | 0.107                 | [35] |
| TiO <sub>2</sub> /PSS                    | 1000/1230             | 20 - 90                | 1.43 1° LMR           | [36] |
|  | 700/780               |                        | 0.97 2° LMR           |      |
| PAH/PAA                                  | 700/745               | 20 - 80                | 0.51 1° LMR           | [37] |
|  | 530/540               |                        | 0.1 2° LMR            |      |
| ITO + PAH/PAA                            | 1430/1500             | 20 - 90                | 0.833                 | [34] |
| In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PAH/PAA | 1450/1500             | 20 - 80                | 0.935 TE              | [34] |
|  | 1000/1070             |                        | 0.769 TM              |      |

La tabla 6.2 recoge un resumen de todos los datos obtenidos para los dispositivos fabricados y sus respuestas a las variaciones de RH% a las que han sido sometidos. Se puede destacar que aunando dos tipos de materiales como son el ITO + PAH/PAA o el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + PAH/PAA se ha mejorado la sensibilidad a la humedad frente a la respuesta de estos materiales por separado.

La mayor sensibilidad se ha obtenido con el recubrimiento de TiO<sub>2</sub>/PSS, con un valor de 1.43 nm/%RH.

# **7) CONCLUSIONES FINALES**

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

El proyecto se ha centrado en conseguir depositar ITO, óxido de indio y óxido de estaño en la fibra óptica, a la vez que se adquiriría una metodología de trabajo correcta en la utilización de equipos y sustancias del laboratorio.

Una vez conseguido el objetivo de depositar satisfactoriamente los materiales en la fibra se han realizado diversos estudios sobre ésta, de los que se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha observado la aparición de LMRs en los espectros de las fibras depositadas con los materiales estudiados. Este fenómeno permite al dispositivo ser capaz de medir cambios en el índice de refracción externo.
- Se ha comprobado como variando el espesor del film depositado se puede modificar la localización de las resonancias.
- Se ha comprobado como aumentando el índice de refracción del material que genera los LMRs se consigue un aumento en la sensibilidad del dispositivo, llegando a obtener sensibilidades de 8355 nm/RIU.
- Se ha mostrado que el óxido de indio, permite observar los dos modos de polarización de los LMR por separado y realizar así medidas con dos referencias.



- Se ha conseguido visualizar más de un LMR y constatar como la sensibilidad decrece conforme aumenta el orden del LMR, siendo siempre el primer LMR el de más sensibilidad.
- Los dispositivos fabricados han sido expuestos a variaciones de humedad relativa, comparándose entre sí.
- Se han fabricado sensores utilizando una mezcla de los materiales anteriores, comprobando que estos mejoran la respuesta de los materiales por separado.

Se puede concluir diciendo que se ha realizado una caracterización de varios materiales generadores de LMRs que por sus cualidades los convierten en unos buenos candidatos para servir de base en la fabricación de futuros sensores.

## **8) LINEAS FUTURAS**

A continuación se intentará exponer las posibles líneas futuras y aspectos a desarrollar a la conclusión de este proyecto.

- Fabricar sensores para la medición de parámetros biomédicos utilizando aptámeros.
- Buscar materiales nuevos que cumplan las propiedades de generación de LMRs con índice de refracción alto para desarrollar nuevos refractómetros ya que un índice de refracción alto tiene relación con tener una buena sensibilidad.
- Caracterizar la respuesta de los dispositivos fabricados con índices de refracción extremos superiores al índice de refracción de la fibra óptica.
- Depositar sobre diferentes tipos de fibras como HCF, PCF, LPGs., etc.
- Fabricar un dispositivo portátil interrogador óptico que integre este tipo de sensores basados en LMR.

# **BIBLIOGRAFIA**

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Del Villar, I., Zamarreño, C.R., Hernaez, M., Arregui, F.J., Matias, I.R, “Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications”, *Journal of Lightwave Technology*, vol 28, Issue 1, pp 111-117, 2010
- [2] Houck, A.A., Brock, J.B., Chuang, I.L, “Experimental observations of a left-handed material that obeys Snell's law”, *Physical Review Letters*, Vol 90, Issue 13, 4 April 2003, Pages 137401/1-137401/4
- [3] D. Razansky, P. D. Einziger, D. R. Adam, “Broadband absorption spectroscopy via excitation of lossy resonance modes in thin films,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, pp. 018101, 2005.
- [4] F. Yang, J. R. Sambles, “Determination of the optical permittivity and thickness of absorbing films using long range modes,” *J. Mod. Opt.* vol. 44, pp. 1155-1163, 1997.
- [5] R. C. Jorgenson, S. S. Yee, “A fiber-optic chemical sensor based on surface Plasmon resonance,” *Sensors and Actuators B*, vol. 12, pp. 213-220, 1993.
- [6] R. Slavik, J. Homola, R. Brynda, “A miniature fiber optic surface plasmon resonance sensor for fast detection of staphylococcal enterotoxin B”, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 17, pp. 591-595, 2002.
- [7] M. Marciniak, J. Grzegorzewski, M. Szustakowski, “Analysis of lossy mode cut-off conditions in planar waveguides with semiconductor guiding layer,” *IEEE Proceedings J.*, vol. 140, pp. 247-251, 1993.
- [8] Tesis Doctoral: "Contribución al desarrollo de sensores de fibra óptica basados n recubrimientos micro y nanoestructurados". Carlos Ruiz Zamarreño. (2009).
- [9] T. E. Batchman, G. M. McWright, “Mode coupling between dielectric and semiconductor planar waveguides,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 18, pp. 782-788, 1982.
- [10] R. F. Carson, T. E. Batchman, “Multimode phenomena in semiconductor-clad dielectric optical waveguide structures,” *Applied Optics*, vol. 29, pp. 2769-2780, 1990.

- [11] Del Villar I, Matias I R, Arregui F J and Lalanne P, "Optimization of sensitivity in Long Period Fiber Gratings with overlay deposition", *Opt. Express*, vol. 13, pp 56–69, 2005
- [12] R. Ota et al., "Indium-tin-oxide films prepared by dip coating using an ethanol solution of indium chloride and tin chloride," *Surf. Coat. Tech.* 169, (2003) 521-524.
- [13] Y. Yang, et al. "Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 510, pp. 95-101, 2006.
- [14] I. Hamberg, A. Hjortsberg, C. G. Granqvist, "High quality transparent heat reflectors of reactively evaporated indium tin oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 40, pp. 362-364, 1982.
- [15] S. Laux, et al., "Room-temperature deposition of indium tin oxide thin films with plasma ion assisted evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 335, pp. 1-5, 1998.
- [16] I Del Villar<sup>1</sup>, C R Zamarreño, P Sanchez, M Hernaez, C F Valdivielso, F J Arregui and I R Matias "Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers" *J. Opt.* 12 (2010) 095503 (7pp).
- [17] R. A. Synowicki, "Spectroscopic ellipsometry characterization of indium tin oxide film microstructure and optical constants," *Thin Solid Films*, vol. 313-314, pp. 394-397, 1998.
- [18] M. Hemissi, H. Amardjia-Adnani and J. C. Plenet, "Titanium oxide thin layers deposited by dip-coating method: Their optical and structural properties," *Current Applied Physics*, vol. 9, pp. 717-721, 2009.
- [19] D. Mardare and P. Hones, "Optical dispersion analysis of TiO<sub>2</sub> thin films based on variable-angle spectroscopic ellipsometry measurements," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 68, pp. 42-47, 1999.
- [20] Y. Xu, N. B. Jones, J. C. Fothergill, C. D. Hanning, "Analytical estimates of the characteristics of surface Plasmon resonance fibre-optic sensors," *J. Mod. Opt.*, vol. 47, pp. 1099-1110, 2000.
- [21] A. K. Sharma, B. D. Gupta, "On the sensitivity and signal to noise ratio of a step-index fiber optic surface plasmon resonance sensor with bimetallic layers," *Opt. Comm.*, vol. 245, pp. 159-169, 2005.

- [22] Y. Xu, A. Cottenden, N. B. Jones, “An approximate theoretical model of surface plasmon resonance optical waveguide and fibre-optic sensors,” *Opt. Quantum Elec.*, vol. 37, pp. 1129-1140, 2005.
- [23] H. Suzuki, M. Sugimoto, Y. Matsui, J. Kondoh, “Effects of gold film thickness on spectrum profile and sensitivity of a multimode-optical-fiber SPR sensor,” *Sensors and Actuators B*, vol. 132, pp. 26-33, 2008.
- [24] B. D. Gupta, C. D. Singh, “Influence of skew rays on the sensitivity of signal-to-noise ratio of a fiberoptic surface-plasmon-resonance sensor,” *Applied Optics*, vol. 46, pp. 4563-4569, 2007.
- [25] J. Homola, *Surface Plasmon Resonance Based Sensors* (Springer, Berlin), 2006.
- [26] B. Culshaw, A. Kersey, “Fiber-optic sensing: A historical perspective,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 26, pp. 1064-1078, 2008.
- [27] O. S. Wolfbeis, “Fiber-optic chemical sensors and biosensors,” *Anal. Chem.* vol. 76, pp. 3269-3284, 2004.
- [28] Agrawal G P 2001 *Nonlinear Fiber Optics* 3rd edn (New York:Academic) p 8
- [29] C. Cantalini, W. Wlodarski, H.T. Sun, M.Z. Atashbar, M. Passacantando, A.R. Phanic, S. Santucci, “Investigation on the cross sensitivity of NO<sub>2</sub> sensors based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel and vacuum thermal evaporation”, *Thin Solid Films* 350 (1999) 276-282
- [30] I Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, C. F. Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matias “Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers” *Journal of Optics*, 12 (2010) 095503 (7pp)
- [31] Zamarreno, C.; Sánchez, P.; Hernaez, M.; Del Villar, I.; Fernandez-Valdivielso, C.; Matias, I.; Arregui, F., “Dual-Peak Resonance-Based Optical Fiber Refractometers”, *Photonics Technology Letters, IEEE*, 2010, LPT.2010.2082517
- [32] P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, , I. Del Villar, I. R. Matias, F.J. Arregui, “SnO<sub>2</sub> Based Optical Fiber Refractometers” OFS-22, Beijing, China October 15-19, 2012
- [33] Del Villar, Ignacio; Hernaez, Miguel; Zamarreño, Carlos R; Sánchez, Pedro; Fernández-Valdivielso, Carlos; Arregui, Francisco J; Matias, Ignacio R, “Design rules for lossy mode resonance based sensors” *Applied Optics*, 51 Issue 19, pp.4298-4307 (2012)

- [34] Sanchez, P., C. R. Zamarreño, Miguel Hernaez, Ignacio Del Villar, Fernandez-Valdivielso, Ignacio R. Matías, Arregui, F.J “Lossy mode resonances toward the fabrication of optical fiber humidity sensors” Measurement Science and Technology, 23 (1) , art. no. 014002
  
- [35] P. Sanchez, C.R. Zamarreño, M. Hernaez, I. del Villar, I.R. Matias and F.J. Arregui, “Humidity sensor fabricated by deposition of SnO2 layers onto optical fibers”, EWOFs Cracovia 20 - 22 Mayo 2013
  
- [36] C. R. Zamarreño, M. Hernaez, , P. Sánchez, I. Del Villar, I. R. Matias, F.J. Arregui, “Optical Fiber Humidity Sensor Based on Lossy Mode Resonances Supported by TiO2/PSS Coatings” Eurosensors XXV, Athens, Greece September 4-7, 2011
  
- [37] P. Sanchez, C.R. Zamarreño, M. Hernaez, I. del Villar, I.R. Matias, F.J.Arregui, “Considerations For Lossy Mode Resonance-Based Optical Fiber Sensor” Sensors Journal, IEEE, 2012, Issue: 99, 10.1109/JSEN.2012.2227717



# ANEXO 1

## Anexo1: Funciones en Matlab

En este apartado se va a comentar las funciones diseñadas para el tratamiento de los datos obtenidos. Las funciones creadas tratan en un primer término de agrupar los datos obtenidos de varias fuentes para poder operar con ellos de forma conjunta.

### Función: Juntar txt.m

```
[A] = textread('HR4000-12capas.txt');
[C] = textread('NIR-12capas.txt');

[M N]=size(A);
[M1 N1]=size(C);
B=[];
matriz_final=[];
I=zeros(3,N);
B(1:3034,1)=A(1:3034,1);
C1(1:430,1)=C(71:500,1);
D(:,1)=[B(:,1);C1(:,1)];
matriz_final(:,1)=D(:,1);

for i=1:N/2
    u=2*i;
    B(1:3034,i+1)=A(1:3034,u);
    C1(1:430,i+1)=C(71:500,u);
end

for k=3:N/2+1
    for j=1:2
        suavizar(:,j)=B(:,k);
    end

    se = strel('line', 90, 90);
    closeBW = imclose(suavizar,se);
    suavizar1 =imopen(closeBW,se);

    dif=suavizar1(3034,1)-C1(1,k);
    C1=C1+dif;
    D(:,k)=[suavizar1(:,1);C1(:,k)];

    for h=1:2
        juntos(:,h)=D(:,k);
    end

    sel = strel('line', 40, 90);
    closeBW = imclose(juntos,sel);
    suavizar2 = imopen(closeBW,sel);

    L = watershed(suavizar2);
    rgb = label2rgb(L,'jet',[.5 .5 .5]);
    P=rgb(:,1);
    indices= find(P==128);

    l=length(indices);

    if l>0
        for z=1:l
            if D(indices(z),1)>400
                picos(z,k-1)=D(indices(z),1);
            end
        end
    end

    matriz_final(:,k-1)=juntos(:,1);

end
```

Esta función se ha utilizado para agrupar los datos obtenidos de los espectrómetros Hr4000 y NIR512, para así obtener un rango continuo de datos en el espectro electromagnético que va desde los 450 nm a 1700 nm.

Para aplicar la función basta con sustituir el nombre de los archivos que queremos enlazar y en la variable “matriz\_final” obtenemos una matriz compuesta por los datos de los dos espectrómetros ya preparada para su manipulación.

Además de la matriz resultante, también se realiza una búsqueda de los picos que presentan las señales recogidas por los espectrómetros, y que son producidos por las resonancias LMR. Esta función tiene la ventaja de que puede encontrar más de un pico

de resonancia, necesario por la aparición del fenómeno de doble resonancia con el  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

La primera parte de la función consta de las iniciaciones de las variables que se van a utilizar a lo largo del programa, posteriormente se realiza una selección de los datos que se va a utilizar, puesto que longitudes de onda por debajo de los 400 nm y superiores a los 1700 nm no interesan.

El cuerpo fundamental del programa lo conforma el bucle “for k=3:N/2+1” que calcula la diferencia entre los datos tomados de los dos archivos para luego juntarlos en la variable “D”.

Para la detección de los picos se utiliza una función llamada “watershed” que es la que marca los picos. Para validar los picos obtenidos y verificar que estos son los que realmente se querían se realiza un suavizado a la función y se introducen las condiciones que queremos que cumplan nuestros picos. De esta forma podemos realizar una búsqueda localizada en una región concreta del espectro electromagnético.

### **Función: Espectromod.m**

```

N=35 ;
for n=1:N+1
    filename=strcat('NIR_',num2str(n-
1,'%05.0f'),' .txt');
    h=fopen(filename);
    x=textscan(h,'%s
%s','Headerlines',17);
    fclose(h);
    EjeY=x{1};
    EjeZ=x{2};
    C(n,:)=EjeZ;
end
D=str2double(C);
X=str2double(EjeY);
D=(D/1000)';
[M N]=size(D);
D=D(1:M-5,:);
X=X(1:M-5)/100;

```

Esta función se utilizó para agrupar los archivos generados por el software “Spectra Suite” en la realización de las pruebas en la cámara climática. Durante la realización de estas pruebas se generaba un fichero de datos cada intervalo de tiempo programado, con lo que el número de archivos resultaba elevado para su tratamiento individual.

La finalidad de este programa es la de recoger los datos de los ficheros “txt” para poder convertirlos a un formato con el que poder manipularlos y agruparlos todos juntos.

En la variable N hay que introducir el número de archivos que se poseen, esto indicara el número de iteraciones que tiene que realizar el programa. El tratamiento de los archivos se realiza de forma individual, de manera que la lectura y conversión de los datos de un archivo se realiza de forma íntegra antes de comenzar con el siguiente archivo.

Como variables finales obtenemos en “D” la matriz que contiene los datos de todos los archivos, y “x” es la variable que se utiliza para albergar los datos de las longitudes de onda. Estas variables se han guardado a lo largo del proyecto como “Matrizjunta” y “eje” para luego poder utilizar estos datos con otras funciones.

### **Función: Picos.m**

```

load('eje.mat');
load('Matrizjunta.mat');

[M N]=size(D);

for i=1:N
for j=1:2
    suavizar(:,j)=D(:,i);
end

    se = strel('line', 90, 90);
    closeBW = imclose(suavizar,se);
    suavizar1 = imopen(closeBW,se);

for h=1:2
    juntos(:,h)=D(:,i);
end

    sel = strel('line', 40, 90);
    closeBW = imclose(juntos,sel);

    suavizar2 = imopen(closeBW,sel);

    L = watershed(suavizar2);
    rgb = label2rgb(L,'jet',[.5 .5
.5]);
    P=rgb(:,1);
    indices= find(P==128);

    l=length(indices);

    if l>0
        for z=1:l
            if X(indices(z),1)>400
&& X(indices(z),1)<700
                pic(i)=X(indices(z));
            end
        end
    end
end
end

```

La función “Picos.m” se ha utilizado siempre después de utilizar la función “Espectromod.m” ya que necesita de los datos generados por esta para su funcionamiento.

Esta función es realmente una modificación de la función “Juntar\_txt.m” que solo utiliza el módulo de búsqueda de picos, pues realmente los datos ya están todos agrupados al haber sido tratados con anterioridad en la función “Espectromod.m”.

Con este programa lo que pretende obtener datos sobre los desplazamientos de los picos en función del tiempo guardados en la variable “pic”. Para la posterior visualización de los datos se pueden utilizar funciones como “plot” o “stem” o realizar su representación en otros programas como puede ser el Excel.

# ANEXO 2

## Anexo2: Lista de publicaciones

En este apartado se muestran las contribuciones científicas tanto en revistas como en congresos internacionales derivadas de las investigaciones realizadas a lo largo de la realización del proyecto.

### A.2.1) Publicaciones en Revistas Internacionales

- I Del Villar, C. R. Zamarreño, **P. Sánchez**, M. Hernaez, C. F. Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matias “Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers” *Journal of Optics*, **12** (2010) 095503 (7pp)
- Zamarreno, C.; **Sánchez, P.**; Hernaez, M.; Del Villar, I.; Fernandez-Valdivielso, C.; Matias, I.; Arregui, F., “Dual-Peak Resonance-Based Optical Fiber Refractometers”, *Photonics Technology Letters, IEEE*, 2010, LPT.2010.2082517
- I Del Villar, C. R. Zamarreño, **P. Sánchez**, M. Hernaez, C. F. Valdivielso, F. J. Arregui and I. R. Matias “Generation of lossy mode resonances by deposition of high-refractive-index coatings on uncladded multimode optical fibers” *Journal of Instrumentation*, **12** (2010) 095503 (7pp)
- Carlos R. Zamarreño, **Pedro Sánchez**, Miguel Hernaez, Ignacio Del Villar, Carlos Fernandez-Valdivielso, Ignacio R. Matías and Francisco J. Arregui, “Sensing Properties of Indium Oxide Coated Optical Fiber Devices based on Lossy Mode Resonances” *Sensors Journal, IEEE* , vol. 12 (1), pp. 151-155
- **Sanchez, P.**, C. R. Zamarreño, Miguel Hernaez, Ignacio Del Villar, Fernandez-Valdivielso, Ignacio R. Matías, Arregui, F.J “Lossy mode resonances toward the fabrication of optical fiber humidity sensors” *Measurement Science and Technology*, **23** (1) , art. no. 014002
- Del Villar, Ignacio; Hernaez, Miguel; Zamarreño, Carlos R; **Sánchez, Pedro**; Fernández-Valdivielso, Carlos; Arregui, Francisco J; Matías, Ignacio R, “Design rules for lossy mode resonance based sensors” *Applied Optics*, **51** Issue 19, pp.4298-4307 (2012)
- **P. Sanchez**, C.R. Zamarreño, M. Hernaez, I. del Villar, I.R. Matias, F.J.Arregui, “Considerations For Lossy Mode Resonance-Based Optical Fiber Sensor” *Sensors Journal, IEEE*, 2012, Issue: 99, 10.1109/JSEN.2012.2227717

## **A.2.2) Contribuciones en Congresos Internacionales**

- C. R. Zamarreño, I. Del Villar, P. Sánchez, M. Hernaez, C. Fernandez, I. R. Matias, F. J. Arregui, “Lossy-mode resonance based refractometers by means of indium oxide coatings fabricated onto optical fibers” EWOFS Oporto 8 - 10 Octubre 2010
- C. R. Zamarreño, P. Sánchez, M. Hernaez, I. Del Villar, C. Fernandez-Valdivielso, I. R. Matias, F.J. Arregui, “LMR-based optical fiber refractometers based on transparent conducting and semiconducting oxide coatings: a comparative study” WSOF Oaxaca City, México October 13 - 15, 2010
- C. R. Zamarreño, M. Hernaez, , P. Sánchez, I. Del Villar, I. R. Matias, F.J. Arregui, “Optical Fiber Humidity Sensor Based on Lossy Mode Resonances Supported by TiO<sub>2</sub>/PSS Coatings” Eurosensors XXV, Athens, Greece September 4-7, 2011
- P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, , I. Del Villar, I. R. Matias, F.J. Arregui, “SnO<sub>2</sub> Based Optical Fiber Refractometers” OFS-22, Beijing, China October 15-19, 2012
- Francisco J. Arregui, Ignacio R. Matías, Jesús M. Corres, Ignacio Del Villar, Javier Goicoechea, Carlos Ruiz-Zamarreño, César Elosúa, Miguel Hernández, Pedro J. Rivero, Aitor Urrutia, Abián B. Socorro, Pedro Sánchez-Zabal, Ion Vidondo, Luis Razquin, Joaquín Ascorbe, “Optical fiber sensors based on Lossy Mode Resonance”, CMC2-IBERNAM, Marseille (France), 2012.
- P. Sanchez, C.R. Zamarreño, M. Hernaez, I. del Villar, I.R. Matias and F.J. Arregui, “Humidity sensor fabricated by deposition of SnO<sub>2</sub> layers onto optical fibers”, EWOFS Cracovia 20 - 22 Mayo 2013