

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa



Public University of Navarra



Technical High School of Industrial, Computer and
Telecommunications engineers

Contribution to the development of sensors based on lossy mode resonances in planar waveguide configuration.

Author: Dina Luz Bohórquez Navarro

Advisors: Dr. Ignacio R. Matías Maestro
Dr. Ignacio del Villar Fernández

Pamplona, March 2022

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa



Universidad Pública de Navarra



Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial, Informática
y de Telecomunicación

Contribución al desarrollo de sensores basados en resonancias de modos con pérdidas en configuración de guía de onda plana

Autor: Dina Luz Bohórquez Navarro

Directores: Dr. Ignacio R. Matías Maestro
Dr. Ignacio del Villar Fernández

Pamplona, Marzo 2022

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA

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

Tesis doctoral: Contribución al desarrollo de sensores basados en resonancias de modos con pérdidas en configuración de guía de onda plana.

Autor: Dina Luz Bohórquez Navarro

Directores: Dr. Ignacio R. Matías Maestro
Dr. Ignacio del Villar Fernández

Tribunal nombrado para juzgar la Tesis Doctoral citada:

Presidente: _____

Secretario: _____

Vocal: _____

Revisores externos: _____

Acuerda otorgar la calificación de _____

Pamplona, a los _____ días del mes _____ de _____

ACKNOWLEDGEMENTS

Several institutions have made possible the realization of this PhD thesis. I would like to thank the Spanish Agencia Estatal de Investigación (AEI) PID2019-106231RB-I00 research fund and the pre-doctoral research grant of the Public University of Navarra.

RECONOCIMIENTOS

Varias instituciones han hecho posible la realización de esta tesis doctoral. Quiero agradecer al fondo de investigación PID2019-106231RB-I00 de la Agencia Estatal de Investigación española (AEI) y la beca de investigación predoctoral de la Universidad Pública de Navarra.

*A Dios
A mis padres, hermanos, sobrinos
y amigos*

“Tuyos son, señor, la grandeza y el poder, la gloria, la victoria y la majestad. Tuyo es todo cuanto hay en el cielo y en la tierra. Tuyo también es el reino, y tú estás por encima de todo”.1 Crónicas 29:11

AGRADECIMIENTOS

En este espacio quiero agradecer a todas las personas que han contribuido y me han acompañado para que este sueño se hiciera posible.

Especialmente a mis padres José y Olga por estar presente en cada etapa de mi vida ofreciéndome su esfuerzo, amor y fortaleza; a mis hermanos por su amor y apoyo incondicional, a mi abuela Ernedo por sus oraciones y demás familiares por su respaldo en todo tiempo.

A mis directores de tesis, Ignacio Matías e Ignacio del Villar por sus enseñanzas, acompañamiento y por abrirme las puertas y darme la oportunidad de conocer el maravilloso mundo de los sensores. Así mismo, agradezco a los profesores Jesús, Abián, Javier, Aitor, Patxi y Carlos por sus aportes y ayuda cuando la necesite. De igual manera, a los técnicos de laboratorio Santi, David y Miguel por su disposición y colaboración.

A mis compañeros del grupo "UPNA Sensors", mi familia de acogida en Pamplona: María E, Desii, Omar, Kontxi, Joaquín, Nerea, Ignacio V, Aritz, Ismel, Diego, Pablo, Melanys, Carlos, J.J, Asier, Xabi, Frank y Lorena; gracias por su cariño, amistad y ayuda idónea. Y compañeros de despacho: Osme, Alexia, David y Dayan por hacer un buen ambiente de trabajo.

También quiero agradecer al Institute of Applied Physics "Nello Carrara" (IFAC), por su acogida. Gracias a Francesco Chiavaioli, Ambra Giannetti y demás integrantes del mismo por su hospitalidad y por el conocimiento transmitido.

Finalmente agradezco al profesor Jairo Salcedo por ser mi ejemplo de constancia y perseverancia; y a mis amigos por su hermandad, palabras de ánimo, mensajes, llamadas y apoyo en los momentos buenos y no tan buenos.

ABSTRACT

This thesis work shows the study and design of sensors based on the phenomenon of lossy mode resonance in a planar waveguide configuration, which is a complement to the usual platform, optical fiber. Its advantages are the simplicity of use and the robustness of the devices developed. In this sense, it has been designed, based on the deposition of copper oxide (CuO) as a resonance generating material, humidity and respiration sensors, and based on the deposition of tungsten oxide (WO₃), sensors for refractive index and organic compounds such as ethanol, methanol and acetone.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se muestra el estudio y diseño de sensores basados en el fenómeno de la resonancia de modos con pérdidas en configuración de guía de onda plana, lo que supone un complemento para la plataforma habitual, la fibra óptica. Sus ventajas son la simplicidad de manejo y la robustez de los dispositivos desarrollados. En este sentido, se ha diseñado, sobre la base de la deposición de óxido de cobre (CuO) como material generador de la resonancia, sensores de humedad y de respiración, y sobre la base de la deposición de óxido de tungsteno (WO₃), sensores de índice de refracción y de compuestos orgánicos como el etanol, el metanol y la acetona.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos.....	3
1.3 Organización.....	4
1.4 Bibliografía.....	4
Capítulo 2. Fundamentos básicos de las resonancias de modos con pérdidas (LMRs)	7
2.1 Introducción	7
2.2 Base teórica de los LMRs	8
2.3 Métodos de deposición de películas delgadas para generar resonancias	12
2.3.1 Sputtering.....	12
2.3.2 Spin coating	15
2.3.3 Atomic Layer Deposition (ALD).....	16
2.3.4 Electrom Beam Evaporation.....	17
2.4 Aplicaciones de sensores con estructura de fibra óptica (FO) basados en resonancia de modos con pérdida (LMR)	20
2.4.1 Detección de parámetros físicos	20
2.4.2 Detección de parámetros químicos	23
2.4.3 Detección de parámetros biológicos o biosensores.....	25
2.5 Sensores basados en la generación de resonancias en modo con pérdida (LMR) por incidencia lateral de la luz sobre guías de ondas planas	34
2.6 Bibliografía.....	36
Capítulo 3. Sensores ópticos para la medición de humedad y respiración	48
3.1 Introducción	48
3.2 Montaje experimental.....	50
3.3 Sensor de humedad.....	51
3.3.1 Fabricación	51
3.3.2 Resultados Experimentales	54
3.3.2.1. Caracterización de la resonancia.....	54
3.3.2.2. Caracterización del sensor de humedad	56
3.4 Sensor de respiración	61
3.4.1 Fabricación	61
3.4.2 Resultados experimentales	63
3.4.2.1 Caracterización del sensor	63
3.4.2.2 Evaluación de la respuesta del sensor a la respiración mediante longitud de onda. 64	
3.4.2.3 Evaluación de la respuesta del sensor a la respiración medida en intensidad	65

3.5 Conclusiones.....	74
3.6 Bibliografía.....	72
Capítulo 4. Sensores basados en películas delgadas de óxido de tungsteno	75
4.1 Introducción	75
4.2 Procedimiento experimental.....	77
4.2.1 Fabricación y caracterización de recubrimientos.....	77
4.2.2 Generación y caracterización de los LMRs	79
4.3 Resultados	80
4.3.1 Generación de LMRs	80
4.3.2 Refractometría	83
4.3.3 Pruebas de sensibilidad a compuestos orgánicos volátiles (VOCs).....	85
4.4 Conclusiones.....	86
4.5 Bibliografía.....	87
Chapter 5. Conclusions and future research lines.....	90
Capítulo 5. Conclusiones y líneas futuras	92
Anexo 1. Publicaciones	94
An1.1. Publicaciones en revistas científicas	94
An1.2. Publicaciones en conferencias internacionales y nacionales	94

Capítulo 1.

Introducción

1.1 Antecedentes

Los avances tecnológicos de las últimas décadas han tenido una gran repercusión en el ámbito de los sensores, especialmente en el desarrollo de plataformas que se puedan utilizar en una amplia variedad de aplicaciones del ámbito de la ingeniería, química, biomedicina y medio ambiente; todas ellas enfocadas hacia la mejora de la calidad de vida, conservación del ambiente, detección y cuantificación de analitos, y monitorización y control de variables tanto físicas como químicas, entre otras.

Dentro de estas tecnologías se destacan, por un lado, los sensores electrónicos, que siguen teniendo dominio en el mercado, y por otro los sensores ópticos, donde la utilización de la fibra óptica juega un papel muy importante. Desde los años de 1970, los sensores con estructura en fibra óptica se han investigado en profundidad en vista de una serie de propiedades como son la inmunidad a interferencias electromagnéticas (EMI) y a interferencias de radiofrecuencia (RFI), la detección remota a largas distancias, el amplio ancho de bandas para multiplexar varios sensores, resistencia a los campos magnéticos, a las radiaciones, temperatura y a la presión [1]–[10].

Estas características han hecho posible que la tecnología de sensores de fibra óptica se haya aplicado en sectores tan diversos como la industria de petróleo (detección en fugas de tuberías de gas o petróleo), ingeniería civil (monitorización de grietas en puentes y estructura del concreto), biomédicas (desarrollo de sondas, catéteres e inmunosensores) y aeroespacial (monitorización de la temperatura, presión y nivel de combustible de una aeronave); siendo útiles y adecuados para la medición precisa de variables remotas (sensores distribuidos que miden ciertos parámetros a lo largo de kilómetros) y para ambientes donde hay condiciones extremas (lugares donde la temperatura es muy alta y también lugares inflamables o explosivos) [1],[2],[5],[11]– [18].

Con todo, la penetración de los sensores de fibra óptica en el mercado es pequeña. Tan solo el giroscopio y los sensores distribuidos han constituido un éxito comercial. Esto se debe a que la fibra óptica requiere de empalmes y es frágil, lo que provoca que, por ejemplo, en el campo de los inmunosensores se prefieran otro tipo de plataformas ópticas.

Precisamente el campo de los sensores de fibra óptica basados en resonancias

es el que se va a abordar en esta tesis. Existen sensores de fibra óptica basados en deposición películas delgadas, las cuales, al fijarse sobre una guía de onda, dan lugar a la generación de varios fenómenos o resonancias electromagnéticas tales como la resonancia de plasmon superficial o Surface plasmon resonance (SPR), fenómeno que ocurre en superficies metálicas (típicamente oro y plata) y cuyo primer sensor en fibra óptica se obtuvo en 1993 [19]. Sin embargo, la configuración de Kretschmann–Raether [20], basada en un prisma, es mucho más popular y se ha convertido en una importante tecnología para el desarrollo de sensores químicos y de biosensores ópticos (Fig. 1); permitiendo la detección rápida y ultrasensible de analitos biológicos, con aplicaciones en diagnóstico médico, monitoreo ambiental, farmacéutica, agricultura, entre otras [21-23].

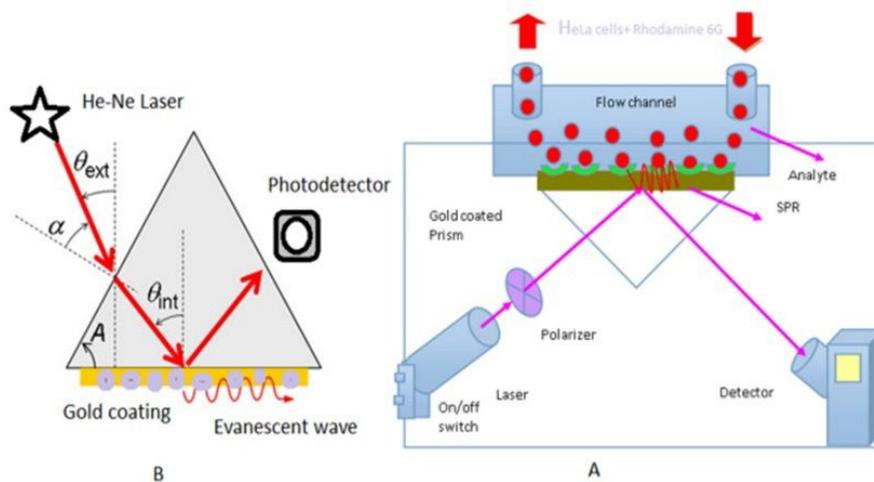


Fig 1. A. Montaje experimental de un biosensor basado en *surface plasmon resonance* (SPR). B. Configuración de *Kretschmann*. Reimpreso con permiso de [40].

También existe otro tipo de resonancia conocida como la resonancia de modo con pérdida (Lossy Mode Resonance, o LMR por sus siglas en inglés), empleada para el desarrollo de sensores en fibra óptica. Se genera por un acoplamiento entre los modos de guía de onda dieléctrica y un modo con pérdidas guiado sobre la película depositada sobre la guía de onda [24],[25]. Esta resonancia presenta ciertas ventajas comparada con la resonancia SPR, como la facilidad de sintonización de la resonancia en el espectro en función del espesor de la película depositada, la obtención de dos resonancias tanto con luz polarizada en modo TE como con luz polarizada en modo TM, o la generación de múltiples resonancias en el mismo espectro óptico [26],[27]. Por tanto, la continuación de investigaciones enmarcadas en el estudio de fenómenos de resonancia como las LMR, son de gran aporte e interés para la tecnología en la fabricación de sensores y sus posibles aplicaciones como alternativas de solución a problemas del entorno. Concretamente, en esta tesis se va a seguir con los LMR la

misma línea mostrada con los SPR, la de la obtención de una plataforma alternativa que complemente a la fibra en aplicaciones donde el uso de la fibra no sea ventajoso debido a su fragilidad, mayor complejidad en cuanto a la necesidad de empalmes y coste.

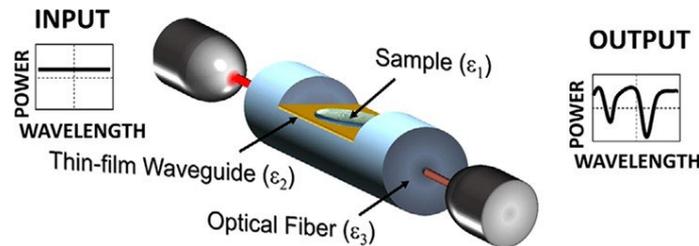


Fig 2. Generación de *Lossy Mode Resonance* (LMR) (fibra óptica en forma D depositada con una película delgada). Reimpreso con permiso de [28].

1.2 Objetivos

En esta introducción se ha mencionado las propiedades que posee la fibra óptica, las ventajas que le atribuye a la tecnología de sensores en fibra óptica y cómo ha favorecido a estos dispositivos en la amplia gama de aplicaciones en los diferentes campos de investigación. Sin embargo, el trabajar con estas estructuras también tiene sus desventajas, ya que, tienden a romperse fácilmente, su configuración requiere de empalmes, y ciertas fibras como las fibras en forma D necesitan de un sistema de polarización. Por lo tanto, para contribuir en la solución de esta serie de inconvenientes y mejora de estos sistemas, tanto en costo como en funcionamiento. Esta tesis reemplaza la estructura de fibra óptica por estructuras planas en consideración a que son más fáciles de manipular y son más económicas. Por lo tanto, esta tesis tiene como objetivo principal el desarrollo de sensores con estructuras planas para la generación de resonancias LMR a partir de películas delgadas o *thin films*. Como objetivos secundarios, propone la selección de diferentes materiales como óxidos metálicos y polímeros, y la aplicación de diferentes métodos de deposición para la obtención de nanorecubrimientos y fijarlos sobre guías de ondas planas como cubreobjetos y portaobjetos para la obtención de LMR con polarización tanto TE como TM y, así mismo, mejorar la sensibilidad de los LMR, con miras a su uso en la medición de parámetros como: humedad, respiración y como refractómetros para la detección de diferentes índices de refracción.

1.3 Organización

La estructura de esta tesis se describe en 4 capítulos:

Capítulo 2 presenta los fundamentos básicos de las resonancias de modos con pérdidas (LMR), las bases teóricas de los LMR, los métodos de deposición de películas delgadas para generar resonancias y las aplicaciones de sensores con estructura de fibra óptica y estructuras planas basados en resonancias de modos con pérdidas (LMR).

Capítulo 3 muestra la fabricación de un sensor óptico basado en LMR para la medición de la humedad y respiración, la generación y caracterización de las resonancias ópticas; la caracterización de los espesores de los nanorecubrimientos y su aplicación en la medición de parámetros como la humedad y monitorización de la respiración.

Capítulo 4 presenta la fabricación de un sensor basado en resonancia de modo con pérdidas (LMR) para la generación de películas delgadas de óxido de tungsteno, generación y caracterización de las resonancias ópticas, caracterización de los espesores de los nanorecubrimientos y su aplicación como refractómetro para la detección de diferentes índices de refracción.

1.4 Bibliografía

- [1] I. Del Villar and I. R. Matías, "Optical Fibre Sensors: Fundamentals for Development of Optimized Devices," Wiley-IEEE Press, 2020.
- [2] B. Culshaw, "Optical Fiber Sensor Technologies: Opportunities and - Perhaps - Pitfalls,"
- [3] *J. Light. Technol.*, vol. 22, no. 1, pp. 39–50, 2004, doi: 10.1109/JLT.2003.822139.
- [4] N. Ramírez, "Biosensores: Un Acercamiento a La Resonancia del Plasmon Superficial," *Rev. CENIC. Ciencias Biológicas*, vol. 36, 2005.
- [5] C. Elosua *et al.*, "Micro and nanostructured materials for the development of optical fibre sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 10, 2017, doi: 10.3390/s17102312.
- [6] H. D. Liess and K. N. Hoekstein, "In vivo blood parameter measurements Fibre optic sensors in biomedical sciences," *Anal. Chem.*, p. 8014, 1988.
- [7] B. Lee, "Review of the present status of optical fiber sensors," *Opt. Fiber Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 57–79, 2003, doi: 10.1016/S1068-5200(02)00527-8.
- [8] R. Willsch, W. Ecke, and H. Bartelt, "Optical fiber sensor research and industry in Germany: review and outlook," *21st Int. Conf. Opt. Fiber Sensors*, vol. 7753, p. 775302, 2011, doi: 10.1117/12.895226.
- [9] L. Mescia and F. Prudeniano, "Advances on optical fiber sensors," *Fibers*, vol. 2, no. 1, pp. 1–23, 2014, doi: 10.3390/fib2010001.
- [10] T. G. Giallorenzi, "Optical Fiber Sensor Technology.," *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.*, p. 116, 1985, doi: 10.1109/iedm.1985.190906.
- [11] M. Wang, M. Yang, J. Cheng, J. Dai, M. Yang, and D. N. Wang, "Femtosecond laser fabricated micro Mach-Zehnder interferometer with Pd film as sensing materials for hydrogen sensing," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 11, p. 1940, 2012, doi: 10.1364/ol.37.001940.
- [12] A. Gusarov, A. Fernandez Fernandez, S. Vasiliev, O. Medvedkov, M. Blondel, and F. Berghmans, "Effect of gamma-neutron nuclear reactor radiation on the properties of Bragg gratings written in photosensitive Ge-doped optical fiber," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 187, no. 1, pp. 79–86, 2002, doi: 10.1016/S0168-583X(01)00829-1.
- [13] T. H. T. Chan *et al.*, "Fiber Bragg grating sensors for structural health monitoring of Tsing Ma bridge: Background and experimental observation," *Eng. Struct.*, vol. 28, no. 5, pp. 648–659, 2006, doi: 10.1016/j.engstruct.2005.09.018.
- [14] A. Barrias, J. R. Casas, and S. Villalba, "A review of distributed optical fiber sensors for civil engineering applications," *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 5, 2016, doi: 10.3390/s16050748.
- [15] X. W. Ye, Y. H. Su, and J. P. Han, "Structural health monitoring of civil infrastructure using optical fiber sensing technology: A comprehensive review," *Sci. World J.*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/652329.
- [16] H. N. Li, D. S. Li, and G. B. Song, "Recent applications of fiber optic sensors to health monitoring in civil engineering," *Eng. Struct.*, vol. 26, no. 11, pp. 1647–1657, 2004, doi: 10.1016/j.engstruct.2004.05.018.

- [17] M. Pospíšilová, G. Kuncová, and J. Trögl, "Fiber-optic chemical sensors and fiber-optic bio-sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 15, no. 10, pp. 25208–25259, 2015, doi: 10.3390/s151025208.
- [18] X. Bao and L. Chen, "Recent Progress in Distributed Fiber Optic Sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 12, no. 7, pp. 8601–8639, 2012, doi: 10.3390/s120708601.
- [19] N. Sabri, S. A. Aljunid, M. S. Salim, R. B. Ahmad, and R. Kamaruddin, "Toward optical sensors: Review and applications," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 423, no. 1, 2013, doi: 10.1088/1742-6596/423/1/012064.
- [20] R. C. Jorgenson and S. S. Yee, "A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 12, no. 3, pp. 213–220, 1993, doi: 10.1016/0925-4005(93)80021-3.
- [21] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non-radiative surface plasmons by light," *Z. Naturforsch*, vol. 23, no. a, pp. 2135–2136, 1968.
- [22] C. M. Miyazaki, F. M. Shimizu, and M. Ferreira, *Surface Plasmon Resonance (SPR) for Sensors and Biosensors*. Elsevier Inc., 2017.
- [23] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lunström, "Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing," *Sensors and Actuators*, vol. 4, no. C, pp. 299–304, 1983, doi: 10.1016/0250-6874(83)85036-7.
- [24] S. Firdous, S. Anwar, and R. Rafya, "Development of surface plasmon resonance (SPR) biosensors for use in the diagnostics of malignant and infectious diseases," *Laser Phys. Lett.*, vol. 15, no. 6, 2018, doi: 10.1088/1612-202X/aab43f.
- [25] D. Razansky, P. D. Einziger, and D. R. Adam, "Broadband absorption spectroscopy via excitation of lossy resonance modes in thin films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 1, pp. 1–4, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.018101.
- [26] I. Del Villar *et al.*, "Design rules for lossy mode resonance based sensors," *Appl. Opt.*, vol. 51, no. 19, pp. 4298–4307, 2012, doi: 10.1364/AO.51.004298.
- [27] F. Yang and J. R. Sambles, "Determination of the optical permittivity and thickness of absorbing films using long range modes," *J. Mod. Opt.*, vol. 44, no. 6, pp. 1155–1163, 1997, doi: 10.1080/09500349708230726.
- [28] Q. Wang and W. M. Zhao, "A comprehensive review of lossy mode resonance-based fiber optic sensors," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 100, no. July 2017, pp. 47–60, 2018, doi: 10.1016/j.optlaseng.2017.07.009.
- [29] I. Del Villar *et al.*, "Optical sensors based on lossy-mode resonances," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 240. Elsevier B.V., pp. 174–185, Mar. 01, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.126.

Capítulo 2.

Fundamentos básicos de la resonancia de modos con pérdidas (LMR).

En este capítulo se muestran los fundamentos básicos de la resonancia de modos con pérdidas (LMR), un fenómeno que se encuentra estrechamente relacionado con la deposición de nanorecubrimientos, también llamados películas delgadas o *thin films*, de ahí que una parte importante del capítulo se dedique a las técnicas de deposición. Además, se mostrarán las investigaciones existentes en lo referente a aplicaciones de los sensores de fibra óptica basados en LMR en diversos campos de investigación, así como los trabajos que se han realizado hasta el momento en el terreno de los sensores basados en LMR sobre guía de onda plana, que han sido el punto de partida para los trabajos que se mostrarán en los capítulos 3 y 4.

2.1. Introducción

La deposición de nanorecubrimientos sobre guía de ondas ópticas permite obtener fenómenos de acoplamiento de parte de la luz que se propaga por la guía de onda al nanorecubrimiento [1]. Dependiendo de las propiedades que presente el material utilizado para el nanorecubrimiento se pueden presentar varios fenómenos [2]. Uno de ellos es la resonancia por plasmon de superficie o *surface plasmon resonance* (SPR), para la que es necesario que la parte real de la permitividad del material del nanorecubrimiento sea negativa y superior a su parte imaginaria y a la permitividad del material que lo rodea (guía de onda y medio externo). Para obtener un SPR es necesario que se dé un acoplamiento entre la luz que se propaga en el interior de la guía de onda y un plasmon superficial [3]–[5]. De entre los esquemas que existen para lograr este objetivo, el más conocido es la configuración de *Kretschmann*, inventada en el año 1968 [6], que consiste en hacer incidir luz en un prisma óptico sobre el que se deposita una película delgada metálica (ver parte superior de la Fig. 1a) [6]. Esta configuración tiene su equivalente en fibra óptica, mostrado en la parte inferior de la Fig. 1a. El segundo fenómeno, menos estudiado, es el *Long Range Surface Exciton Polariton* (LRSEP). Este 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 alto [3]. El otro fenómeno que se presenta son los modos con pérdidas o *lossy modes*, que permiten generar la resonancia con modo de pérdida o *lossy mode resonance* (LMR) [2] (Ver Tabla 1). Las

resonancias LMR son el área de interés de esta investigación. Por lo tanto, se detallarán a continuación los fundamentos básicos de este fenómeno.

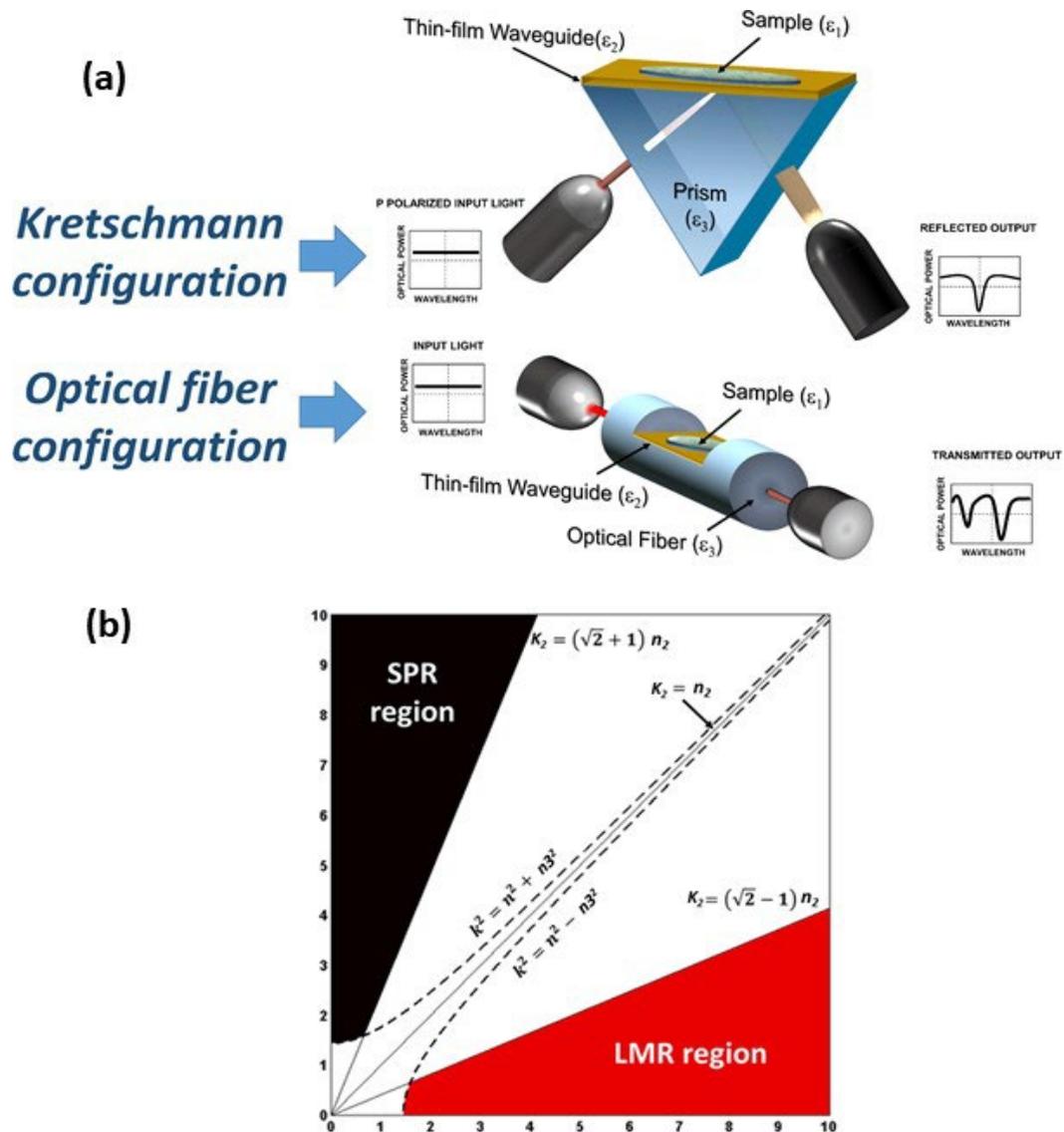


Fig. 1. (a) Generación de SPR y LMR (configuración de *Kretschmann* y una fibra óptica en forma de D depositada con una película delgada) (b) Condiciones para la generación de LMR y SPR en ambas configuraciones.

2.2. Base teórica de las LMRs

Las LMR son una clase de resonancia electromagnética conocida a partir de los años ochenta y generadas mediante el acoplamiento de luz a un modo con pérdidas guiado en el nanorecubrimiento [1], [2]. Estas resonancias también se pueden observar con la configuración de *Kretschmann* [6] y también se producen en guías de ondas depositadas con nanorecubrimientos, pudiendo ser de muy diversos materiales, especialmente polímeros y óxidos metálicos, ya que ambos presentan una parte imaginaria del índice

de refracción relativamente bajo [2], [7], [8]. Esto encaja con la condición para que ocurra este tipo de resonancias; es decir, la parte real de la permitividad del material debe ser positiva y superior a su parte imaginaria y a la permitividad del material que rodea al recubrimiento (guía de onda) [1], [2], [9], [10]. Por otro lado, también es necesario que los recubrimientos presenten espesores específicos para los que se obtengan máximos de atenuación de la luz guiada a través de la guía de onda [11], aunque típicamente se trabaja con espesores muy finos, típicamente no mayores que 100 nm, que son los espesores típicos donde se excitan las ondas de superficie electromagnéticas (ESW), siendo los polaritones de plasmón de superficie (SPP) y las ondas de superficie de Bloch (BSW) los casos más emblemáticos de estas ondas, por su idoneidad para el desarrollo de plataformas de sensado. La relación entre los BSW y los LMR ha sido poco estudiada en la literatura, aunque existe un caso en configuración de fibra D, donde una sola película delgada da origen a LMRs y un stack de películas delgadas a resonancias basadas en BSW. Por otra parte, los SPP son los causantes de las resonancias SPR, y de hecho conviene remarcar la diferencia entre los SPR y LMR difieren en cuanto a la permitividad ($\epsilon\epsilon\epsilon\hat{\epsilon}$) necesaria para su obtención [11]. La permitividad se describe en la Ec (1.1):

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' + \epsilon'' \quad (1.1)$$

donde ϵ' y ϵ'' son la parte real y la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica del medio $\hat{\epsilon}$, respectivamente. La ϵ' está relacionada con la energía almacenada, mientras que ϵ'' hace referencia a las pérdidas de energía dentro del medio.

La relación entre la permitividad dieléctrica del material con su índice de refracción depende de la estructura interna del material y está expresada en la Ec (1.2).

$$\hat{\epsilon} = N^2 = (n + ki)^2 = n^2 - k^2 + 2nki \quad (1.2)$$

Donde $N = n + ki$ se conoce como el índice de refracción complejo del medio/material. N es el índice de refracción, donde n (parte real de N) está relacionada con la estructura molecular interna del material, y k (parte imaginaria de N) es el coeficiente de extinción que representa la absorción de la luz dentro del material. A partir de las ecuaciones (1.1) y (1.2) es posible obtener los valores de ϵ' y ϵ'' , de donde se deduce que [11]:

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (1.3)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (1.4)$$

En la Tabla 1 se muestra las condiciones correspondientes a la generación de los tres tipos de resonancias electromagnéticas aquí mencionadas. Una vez definidas estas condiciones, se puede entender que los SPR se generen con materiales como oro o plata, de baja parte real y alta parte imaginaria de índice de refracción, mientras que los LMR con típicamente generados con óxidos metálicos, donde la parte real de índice es alta y la parte imaginaria es baja.

Sin embargo, a pesar de las condiciones mencionadas anteriormente con respecto a las propiedades que deben presentar los materiales para la generación tanto de SPR como LMR, existen estudios donde se demuestra la posibilidad de utilizar materiales híbridos. El ejemplo más claro es el óxido de indio y estaño (ITO). En la Fig. Fig. 2, donde se puede apreciar que este material presenta propiedades que le permiten comportarse como un no metal a longitudes de ondas más cortas y como un metal a longitudes de ondas largas, permitiendo, así, respectivamente, la obtención de los fenómenos de SPR y LMR con la configuración de *Kretschmann* [12] [13].

Tabla 1. Características del material para la generación de resonancias electromagnéticas en guía de onda recubierta con una película delgada ($\epsilon_3, \epsilon_2, n_3, n_2, k_3$ y k_2 representan la permitividad, el índice de refracción y el coeficiente del sustrato (3) y de la película delgada (2), respectivamente). El medio (1) es el medio externo y se asume inferior en índice a los otros dos. Estos número corresponden con la Figura 1.

Tipo de Resonancia	Permitividad (ϵ)	índice de refracción $\forall n, k > 0$
LRSEP	$\epsilon'_2 \approx 0$ $\epsilon''_2 \gg 0$	$n_2 \approx k_2$ $n_2, k_2 \gg 0$
SPR	$\epsilon'_2 < 0$ $ \epsilon'_2 > \epsilon''_2 $ $ \epsilon'_2 > \epsilon'_3 $	$k_2 > (\sqrt{2}+1) n_2$ $k_2^2 - n_2^2 > n_3^2$
LMR	$\epsilon'_2 > 0$ $ \epsilon'_2 > \epsilon''_2 $ $ \epsilon'_2 > \epsilon'_3 $	$k_2 < (\sqrt{2}-1) n_2$ $n_2^2 - k_2^2 > n_3^2$

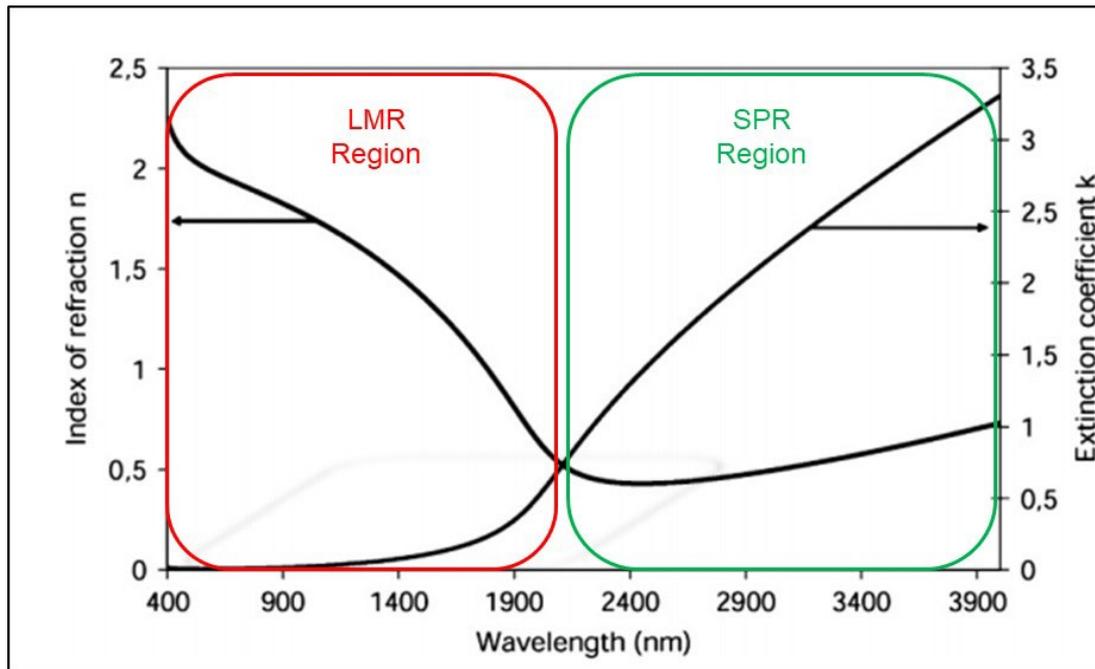


Fig. 2. Curva de dispersión del ITO. Condiciones para la generación de SPR y LMR en configuración *Kretschmann–Raether* [12].

Otra importante diferencia entre los SPR y los LMR es el ángulo óptimo de excitación del fenómeno. Las resonancias SPR se generan a partir de ángulos entre 40 y 70° [2][14][15], mientras que las LMR se generan con un ángulo de incidencia cercano a 90°. Esto explica el por qué las LMR se han estudiado en la literatura más frecuentemente en fibra óptica en vez de en configuración de *Kretschmann* [16] [17] [18].

Otros de los aspectos en que difieren las resonancias electromagnéticas SPR y LMR es que el fenómeno SPR es generado sólo por luz polarizada en modo transversal magnético (TM) [3], mientras que las LMR generan dos resonancias diferentes tanto con luz polarizada en modo TE como con luz polarizada en modo TM [2][13].

2.3. Métodos de deposición de películas delgadas para generar resonancias

Una película delgada consiste en una capa de un material de espesor que puede rondar entre los nanómetros y algunas o varias micras, dependiendo de la aplicación para la que están diseñados [19] [20]. Estas películas, por su fragilidad, se soportan sobre sólidos de mayor espesor y de diferentes propiedades físicas y químicas (sustrato). Las películas delgadas, además, presentan potencial en la producción de recubrimientos nanoestructurados y nanocompuestos para mejorar la funcionalidad de productos

existentes y la creación de productos nuevos e innovadores en áreas como la ingeniería [21] [22]. Para conseguir estas nanoestructuras y la fabricación, se hace necesario el uso de diversas técnicas de deposición, las cuales presentan ventajas y desventajas, definen la estructura, tamaño, propiedades mecánicas y la aplicación específica de dichas nanoestructuras [19] [23]. Dentro de estas técnicas se encuentran: *sputtering*, *spin coating*, *atomic layer deposition (ALD)*, *electrom beam evaporation*, entre otras. A continuación, se pasa a estudiar algunas de las que se han utilizado en este trabajo.

2.3.1 Sputtering

La pulverización catódica, o por su designación en inglés: *sputtering*, es un método de deposición por pulverización física (*physical vapour deposition* o PVD) que se caracteriza por ser una de las técnicas más versátiles y eficientes empleadas para la deposición de materiales como: óxidos metálicos transparentes, aleaciones y cerámicos [24]–[26]. También, permite la posibilidad de sintetizar materiales en el equilibrio termodinámico y, por tanto, el depósito de fases metaestables [27], [28]. El campo de las aplicaciones de estos recubrimientos incluye el sector industrial metalúrgico, biomédico, óptico y electrónico, entre otros [28], [29].

Esta técnica ocurre cuando la superficie de un material sólido (conocido como *target* o blanco) es bombardeada con partículas atómicas altamente energéticas. Por lo general, esas partículas son iones gaseosos acelerados desde un plasma que permiten arrancar mecánica y directamente los átomos de la superficie del material. Luego, los átomos del blanco se trasladan y depositan en un sustrato para formar la película delgada, como se muestra en la Fig.3. El blanco puede ser un elemento, un material compuesto o una mezcla de varios elementos [21] [30]–[32]. Por otro lado, el plasma está formado por los gases de proceso como argón, oxígeno o nitrógeno, ionizados por un campo eléctrico [28].

Existen ciertos parámetros que influyen en el rendimiento o velocidad de este proceso. Uno de esos parámetros es el cociente entre el número de átomos o moléculas expulsados de la superficie del cátodo por el número de iones incidentes, el cual depende de la energía de iones incidentes y la masa relativa de los átomos y iones, ángulo de incidencia de los iones, temperatura del blanco y tipo de blanco [33]. Otros de los parámetros de deposición más importantes son la presión del gas, flujo de gas entre el ánodo y cátodo para la formación del plasma, tipo de gas, potencia, densidad de corriente y la distancia entre el blanco y el sustrato, los cuales deben estar bien definidas y controladas, con el fin de obtener películas delgadas con las propiedades requeridas [33]–[35]

Este proceso es la base de muchas técnicas de deposición. Entre las versiones que existen, las dos más conocidas son direct current (DC) sputtering y radio frequency (RF) sputtering [34]. La primera, DC sputtering, es más económica que la segunda, pero está limitada a materiales que presenten algo de conductividad, por lo que no se puede trabajar con materiales dieléctricos. En cambio, el RF sputtering puede trabajar tanto con óxidos metálicos como con conductores. Esto es posible gracias a que, al contrario que con DC sputtering, se usa corriente alterna, lo que permite evitar que se acumule carga en el blanco y cese el proceso de deposición.

Este proceso, además de ser la base de muchas técnicas de deposición, presenta una serie de buenas propiedades como la generación de recubrimientos con alta pureza y composición, la uniformidad de las películas depositadas sobre grandes superficies, el control del espesor de la película, la deposición a baja temperatura, la variedad de evaporar distintos materiales, la buena adherencia de la película depositada, el control de la velocidad de pulverización del blanco y, además, las especies pulverizadas por lo general son neutras [34] [36].

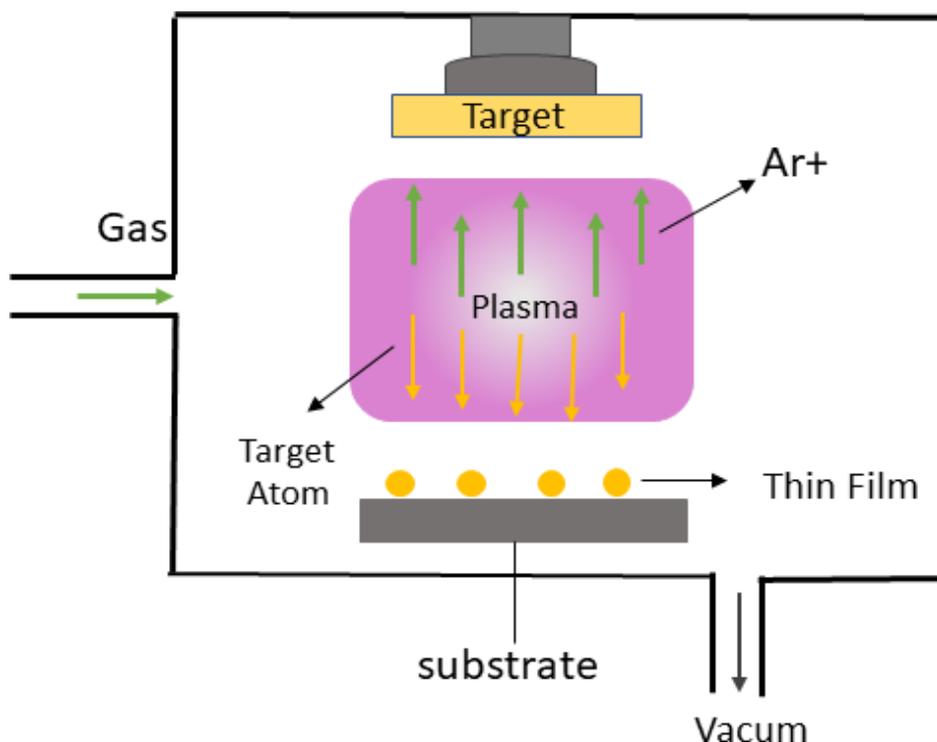


Fig. 3. Representación esquemática de la técnica de deposición *sputtering*.

2.3.1.1 Pasos para el desarrollo de la técnica de sputtering.

El desarrollo de esta técnica se lleva a cabo a través de varias etapas:

Previamente, antes de realizar el proceso de deposición del material, es de vital importancia hacer la limpieza del sustrato con la finalidad de obtener una mejor adhesión de la película entre el recubrimiento y el sustrato. La limpieza del sustrato puede llevarse a cabo mediante un baño de ultrasonido fuera de la cámara de vacío, o también a través de la cámara de sputtering al vacío, la cual se emplea para esta etapa y, posteriormente, para la deposición del recubrimiento.

Por otro lado, para evitar la contaminación de las películas debe hacerse una buena manipulación del sustrato y un mantenimiento eficiente de todo el sistema de vacío (las fuentes de contaminación provienen de malas condiciones de la superficie o de fuentes relacionadas con el sistema) [34]. Además, luego de colocar los sustratos en los soportes de la cámara de vacío, se da inicio al proceso de deposición del material a partir de las siguientes etapas:

La primera etapa consiste en la preparación de la cámara de vacío (consta de dos electrodos: el ánodo y el cátodo) y al mismo tiempo en la activación de las bombas de vacío para disminuir la presión dentro del cámara [35]. En la pulverización catódica se emplean dos bombas: la primera (vacío primario) produce una presión de hasta 10^{-5} bar, mientras que con la segunda (alto vacío) se alcanza una presión de aproximadamente 10^{-7} bar [32] [37], [38].

En la segunda etapa se lleva a cabo la limpieza catódica. Aquí el sustrato es bombardeado por iones de grabado con plasma para limpiar las contaminaciones localizadas en la superficie del sustrato. Esto es un paso de preparación de suma importancia para la deposición porque ayuda a incrementar la adherencia. Además, las propiedades del sustrato influyen directamente en la adherencia, así como también el material del sustrato, la dureza y calidad de la superficie [34] [38].

La tercera etapa implica el recubrimiento. El material para depositar se proyecta a la superficie del sustrato. En la deposición se pueden utilizar materiales tanto de tipo metálico (plata, oro) como dieléctrico (óxidos metálicos) como: dióxido de titanio, óxido de indio y estaño (ITO), óxido de cobre, óxido de estaño, entre otros.

La última etapa corresponde al retorno de la cámara de vacío a temperatura y presión ambiente. Para lograrlo, se requiere un sistema de enfriamiento específico [34] [37].

2.3.2. Spin Coating

Es una técnica de recubrimiento por centrifugación que se utiliza para la fabricación de películas delgadas uniformes sobre un sustrato plano del orden de micrómetros y nanómetros [39] [40]–[42]. Los materiales empleados para el recubrimiento pueden ser materiales orgánicos o polímeros en solución y el sustrato puede ser de vidrio, sílice o metal [41] [43], [44].

Esta técnica se emplea en la fabricación de películas delgadas semiconductoras para el estudio de propiedades estructurales, ópticas y eléctricas y en la fabricación de circuitos integrados, espejos ópticos y en la aplicación de dispositivos como transistores y sensores de gas [39][42] [45]. Se desarrolla en cuatro pasos: deposición, spin up, spin off y evaporación, como se indica en la Fig. 4.

En el primer paso, una solución se deposita (gota a gota) en el centro de un sustrato que está sobre un disco giratorio. A continuación, se procede con el *spin up*, consistente en un centrifugado y evaporación. Aquí la solución depositada en el sustrato se dispersa uniformemente a toda la superficie del sustrato mediante una fuerza centrífuga [43]. La alta velocidad de centrifugación permite un adelgazamiento de la película y, con ayuda de la rotación rápida, se produce la evaporación uniforme del disolvente [43] [45]. Los componentes más volátiles de la solución se evaporan y los compuestos pocos volátiles de la solución se quedan en la superficie del sustrato hasta que se alcance el espesor deseado de la película [39][43]. En el tercer paso, *spin off*, donde el espesor de la película se controla mediante la viscosidad y concentración de la solución y el sustrato se mantiene a una velocidad de rotación constante para evaporar el disolvente restante [45]. El último paso consiste en el secado de la película. En este paso la rotación se detiene, se completa la evaporización del disolvente y se ha generado la película delgada [43][45].

Por otro lado, para obtener películas delgadas con recubrimientos uniformes sobre un sustrato determinado, se requiere el control de parámetros importantes como: la velocidad angular (ω), la velocidad constante, la aceleración angular de la rotación, la viscosidad del fluido, el tiempo de rotación y la concentración de la solución [39]. También deben tenerse en cuenta estos otros aspectos: la inyección del material de recubrimiento sobre el sustrato debe mantenerse exactamente en el centro, la variación de la velocidad angular del disco de giro debe ser lo más alta posible, la velocidad y el tiempo de centrifugado deben ser altos y la velocidad de revolución del disco de giro debe aumentarse gradualmente para evitar la salpicadura del material [44].

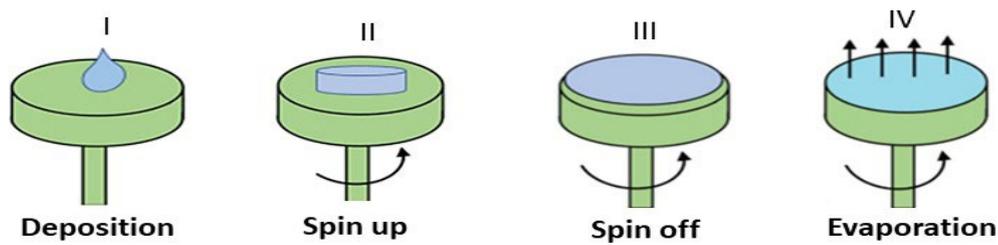


Fig. 4. Representación esquemática de la técnica de deposición “spin coating” Reimpreso con permiso de [43].

2.3.3. Atomic Layer Deposition (ALD)

La deposición por capas atómicas (*Atomic Layer Deposition*, ALD) es una técnica en fase de vapor de naturaleza principalmente atómica y permite la deposición precisa de películas delgadas de materiales de alta calidad sobre la superficie de un sustrato seleccionado a escala atómica con alta uniformidad y control del espesor a nivel de Angstrom [46]–[48].

Esta técnica de deposición ha despertado un gran interés para comprender cómo nuevos materiales funcionales pueden ser sintetizados por ALD; además ofrece la posibilidad de generar recubrimientos repetitivos de alta calidad en superficies tridimensionales complejas a diferencia de otras técnicas de capa fina, como es el caso de la deposición física de vapor y la deposición química de vapor [47]–[49]. Además, se ha empleado en numerosas aplicaciones en la industria de la microelectrónica, la energía fotovoltaica, catálisis y dispositivos semiconductores, entre otros [47] [49], [50]. Otras de las aplicaciones de ALD incluye la fabricación de nanoestructuras para aplicaciones de sensores [51].

La deposición por ALD se basa en secuencias de reacciones binarias superficiales en donde se utiliza dos precursores químicos gaseosos para reaccionar con el sustrato de forma alterna, como se observa en la Fig. 5 [51], [52]. Estas reacciones son autolimitantes porque se interrumpen una vez toda la superficie está cubierta, es decir, el precursor es pulsado en una cámara al vacío en un tiempo determinado, permitiendo que este reaccione completamente con la superficie del sustrato a través de un proceso autolimitante, dejando una monocapa en la superficie que típicamente es de espesor menor al nanómetro [49] [51] [53]. Después de cada paso de reacción superficial, se realiza una purga de gas inerte para eliminar cualquier

precursor sin reaccionar y productos de reacción volátiles [53]. Este proceso se repite hasta que se logre una película de composición binaria con el espesor preciso [49].

Por tanto, los pasos para un solo ciclo en un proceso de deposición por ALD son los siguientes: exposición del primer precursor en la cámara reactor para formar una capa sobre el sustrato; seguidamente, purgar el exceso del primer precursor y los subproductos; exposición del segundo precursor, purgar el segundo precursor y subproductos y, por último, el proceso se repite hasta que la película alcance el espesor requerido [50] [54] .

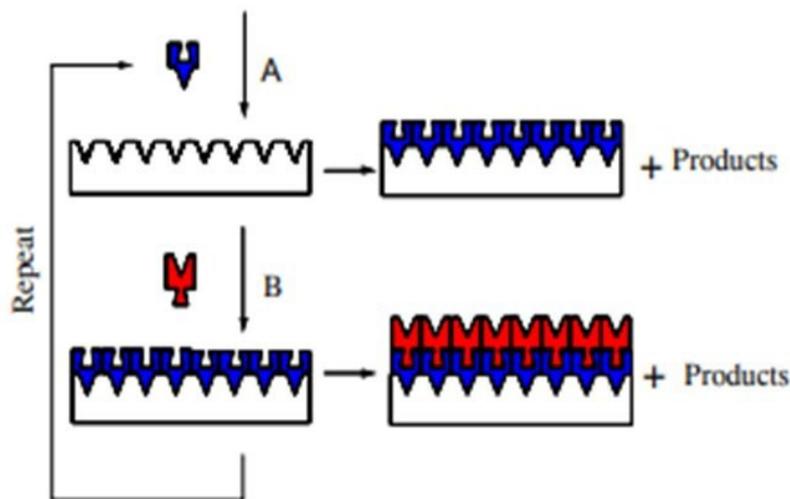


Fig. 5. Representación esquemática de la técnica ALD. Reimpreso con permiso de [52].

2.3.4. Electron Beam Evaporation

También conocida como *E-beam*, es una técnica de deposición física de vapor (PVD) en la que se genera un haz de electrones de alta energía producido por un filamento caliente y se dirige, a través de campos eléctricos y magnéticos, hacia un material (blanco) a depositar y vaporizarlo en un entorno de alto vacío [55]. Una vez el material se calienta a través de la transferencia de energía, sus átomos de superficie tendrán suficiente energía para salir de la superficie, atravesar la cámara de vacío y recubrir un sustrato colocado sobre el material evaporado; es decir, el material cambia su estado de líquido a vapor y se condensa en el sustrato, como se muestra en la Fig. 6 [56], [57].

Esta técnica puede calentar los materiales objetivos hasta una temperatura de 6000 °C, y la mayoría de los materiales (blanco) comunes pueden ser depositados sobre sustratos de metal, aleación, óxido, semiconductor y plástico. La tasa de deposición de un compuesto es de aproximadamente 100 nm / s, pero la tasa de deposición para

metales puede alcanzar $1 \mu\text{m/s}$, debido a que es de dos a tres órdenes de mayor magnitud que la tasa de deposición lograda con los métodos de pulverización catódica [58].

La técnica *E-beam evaporation* comparada con otras técnicas de deposición de películas delgadas como es el caso de la evaporación térmica, presenta ciertas ventajas como la posibilidad de utilizar energías más altas en el material a evaporar, lo que conlleva a la formación de películas delgadas con una densidad más alta, con una mayor adherencia al sustrato y que pueden mantener la pureza del material (blanco) [59]. Otra de las ventajas que presenta esta técnica es la capacidad de rotar varios materiales (blanco) en la trayectoria del electrón para que se puedan depositar múltiples películas delgadas secuencialmente sin romper el vacío [56] [60].

Esta técnica, al generar una alta tasa de deposición y una alta eficiencia en el uso del material fuente, puede ser empleada en una amplia variedad de aplicaciones que van desde la industria aeroespacial y automotriz hasta revestimientos duros y perdurables para herramientas de corte y para barreras químicas o para recubrimientos que protegen superficies en ambientes corrosivos como accesorios marinos [57].

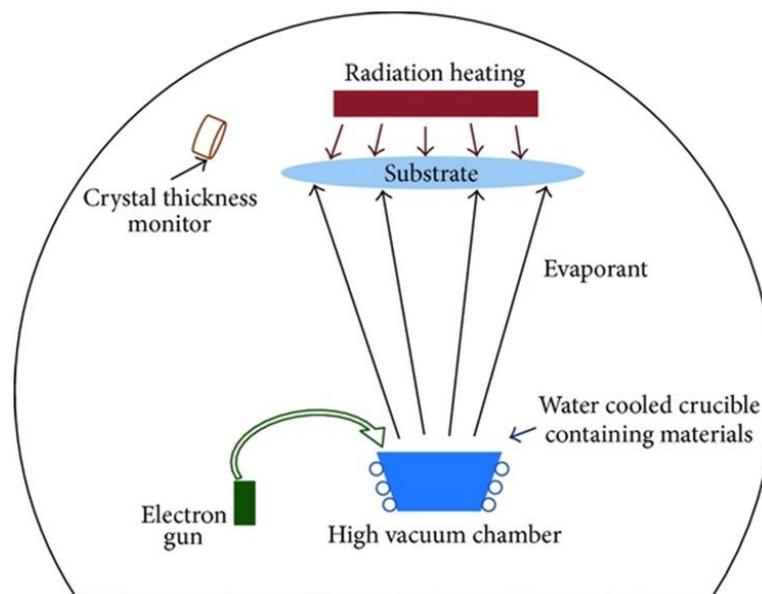


Fig. 6. Representación esquemática de la técnica de deposición *E-Beam Evaporation*. Reimpreso con permiso de [56].

2.3.4.1. Pasos para el desarrollo de la técnica E-Beam Evaporation

La técnica *E-Beam* se desarrolla en tres etapas.

La primera etapa es un proceso que consiste en el calentamiento del filamento. El filamento caliente genera un haz de electrones que es excitado por acción de la calefacción. Este proceso se lleva a cabo aplicando emisión termoiónica. La emisión termoiónica es un procedimiento de descarga de electrones de un material, en este caso, el filamento caliente. Para hacer que los electrones puedan excitarse, el filamento caliente necesita suministrar suficiente energía para que los electrones superen la fuerza de atracción que los mantiene unidos. Una vez que los electrones se excitan y liberan, los electrones pueden moverse aleatoriamente [60]–[62]

La segunda etapa consiste en el calentamiento del material que se va a depositar. Aquí, la fuente del proceso de calentamiento es el haz de electrones que se produce en la primera etapa. Para esto, se requiere que los electrones generados en la primera etapa se use como la fuente de ebullición del material de la segunda etapa; el haz de electrones debe tener una cierta ruta para que se pueda utilizar con total eficacia. Los electrones excitados pueden moverse aleatoriamente en el área de alto vacío sin ninguna fuerza de atracción hacia ella. Por lo tanto, para hacer que se mueva sólo hacia el material que se va a evaporar, es necesario utilizar imanes [57]. En este caso, se requieren dos imanes. El primer imán, imán de enfoque, se utiliza para atraer los electrones hacia él, justo después de que los electrones se exciten. Entonces, para desviar la ruta del haz de electrones hacia el material a evaporar, se utiliza el imán deflector. Después de todo el proceso de atraer y desviar imanes, se debe establecer el camino hacia el material y el material se pueda calentar. El material se calienta hasta un punto de ebullición, el cual se rige por el principio de evaporación. Una vez que se alcanza el punto de ebullición, las moléculas en el líquido (material evaporado) chocarán y se transferirán energía entre sí hasta que el líquido se convierta en vapor. De igual manera, el material evaporado puede moverse libremente en el área de alto vacío [60] [61].

Una vez que el material evaporado pueda moverse, entonces podrá dirigirse hacia el sustrato, llegando a la etapa tres, o última etapa, con lo que el vapor es capaz de moverse hacia el sustrato y, por lo tanto, el material evaporado que se encuentra en forma de vapor se pueda condensar en toda la superficie del sustrato [59], [61], [62].

2.4. Aplicaciones de sensores con estructura de fibra óptica (FO) basados en resonancia de modos con pérdida (LMR).

En la actualidad, se encuentran reportados varios estudios relacionados con el diseño y fabricación de sensores con estructura de fibra óptica basados en LMR, los cuales se emplean en una amplia variedad de aplicaciones como es el caso de la medición de parámetros físicos, químicos y biológicos [10]. Aquí merece especial mención el campo de los biosensores, fundamentales en el diagnóstico médico y, por tanto, con gran impacto en la sociedad [63].

2.4.1 Detección de parámetros físicos

Los parámetros físicos pueden medirse mediante un cambio en la longitud de onda de la resonancia LMR. A su vez, un cambio en longitud de onda de la resonancia permiten controlar y evaluar variables como la sensibilidad, la precisión de detección, la repetibilidad y el rango de operación del sensor, y hacer comparaciones con otros sensores [64]. Dentro de los parámetros físicos medidos a través de resonancias LMRs se encuentra la detección de la temperatura. En un estudio reportado en [65], en el que se utiliza un modelo teórico de un sensor de fibra óptica fabricado con una sola capa delgada de TiO_2 , se obtiene como resultado un cambio en la longitud de onda de la resonancia. Este cambio se produce debido al efecto combinado de la temperatura con los índices de refracción (RI) del núcleo de la fibra y el RI del material de la capa sensora; es decir, el RI del núcleo de la fibra aumentaba a medida que aumentaba la temperatura del medio circundante debido al coeficiente termoóptico positivo de sílice, mientras que el RI de la capa sensora disminuía al aumentar la temperatura debido al coeficiente termoóptico negativo del TiO_2 [65].

Por otro lado, existen varios estudios referentes a la detección del parámetro físico de la humedad relativa (HR) a través de plataformas sensoras con estructura en fibra óptica basados en LMR. Entre estos cabe citar el estudio reportado en [66], donde la estructura sensora consiste en una fibra óptica monomodo a la que se le ha reducido el diámetro de la cubierta mediante un proceso de *etching*. Esta estructura se recubre utilizando la técnica de sputtering con una capa delgada de un material semiconductor como el óxido de indio, con el que se genera una resonancia LMR. Así, cuando se aumenta la humedad relativa de un 30% a 80% de HR, la longitud de onda de la resonancia se desplaza presentando un cambio de 12nm.

Otros estudios reportan sensores basados en LMR para la detección de HR, en los que emplean más de un recubrimiento, no sólo para generar las LMRs, sino también para determinar la sensibilidad a la HR. Entre estas investigaciones se encuentran las publicadas en [67] y [68], en las que se emplean recubrimientos de ITO y In_2O_3 para generar las resonancias LMR y una capa recubierta de PAA/PAH sensible a la HR. En [69] fabrican mediante la técnica *layer-by-layer* (LbL) recubrimientos de dióxido de titanio (TiO_2) y poli (4-estirenosulfonato de sodio) (PSS) sobre fibras ópticas para la detección de la HR; utilizan el núcleo de las fibras ópticas como sustrato, generando, así, diversas resonancias tanto en la región del espectro visible como infrarrojo. En el trabajo publicado en [70] se fabrica una multicapa de recubrimientos a partir de los óxidos metálicos: óxido de cobre (CuO) y dióxido de estaño (SnO_2) para la generación de LMR, y con el uso de polímeros de agarosa, evalúan la sensibilidad que presentaba el dispositivo en la detección a la HR.

Otros de los parámetros físicos medidos por medio de plataformas sensoras basadas en LMR es el índice de refracción. Para la medición de este parámetro y su aplicación como refractómetro, se han desarrollado una variedad de trabajos de investigación, los cuales se han empleado para la fabricación de estos dispositivos, diferentes estructuras entre las que se destacan: diferentes tipos de fibra óptica y guía de ondas planas como cubreobjetos (*coverslip*) y portaobjetos (*glass slides*). Sobre estas plataformas se ha trabajado con la deposición de una variedad de materiales para la generación de películas delgadas y, por tanto, la generación de las resonancias LMR. Estas investigaciones se detallan en la Tabla 2, donde se indica para cada casola sensibilidad obtenida, la longitud de onda de trabajo y el rango de índices de refracción para el que se ha hecho la detección.

Tabla 2. Fabricación de sensores basados en LMR empleando diferentes estructuras y diversos materiales para su aplicación como refractómetro (SMF significa fibra monomodo y MMF multimodo)

Ref.	Año	Estructura	Material	Índice de refracción (Rango)	Longitud de onda	Sensibilidad
[71]	2019	SMS	AZO	1.365–1.405	1530	1214.7 nm/RIU
[72]	2018	MMF- 200 μm	AZO	1.3334–1.4471	1200	1153.6 nm/RIU

[73]	2010	MMF- 200 µm	ITO	1.321 – 1.436	Near infrared (NIR)	3125 nm/RIU
[74]	2010	MMF - 200 µm	TiO2/PSS	1.32–1.43	1100	2872.73 nm/RIU
[75]	2012	MMF- 200 µm	In ₂ O ₃	1.32–1.37	1400	4926 nm/RIU
[76]	2012	MMF- 200 µm	SnO ₂	1.333–1.420	800-1600	7198 nm/ RIU
[77]	2015	MMF - 200 µm	In ₂ O ₃	1.332–1.407	999–1425	5680 nm/RIU
[78]	2018	MMF- 200 µm	CuO	1.320 – 1.410	NIR	7234 nm/RIU
[79]	2019	MMF - 200 µm	GO	1.39–1.42	550	12.460 nm/RIU
[80]	2016	MMF- 400 µm, U- shaped	ZnO	1.33–1.42	400	220 nm/RIU
[81]	2017	MMF- 400 µm	ZnO + ZnO NRs	1.33–1.44	390	1160 nm/RIU
[82]	2018	MMF - 400 µm	ZrO ₂	1.41–1.43	700	880 nm/RIU
[83]	2019	MMF- 600 µm	SnO ₂ /PSS + SnO ₂ NPs	1.33–1.38	840	4704 nm/RIU
[84]	2015	D-shaped	ITO	1.365 –1.380	1250	8742 nm/RIU
[7]	2016	D-shaped	ITO	1.447–1.449	1280	304.361 nm/RIU
[7]	2016	D-shaped	SnO ₂	1.321–1.326	1380	14.501 nm/RIU
[18]	2017	D-shaped	SnO ₂	1.448–1.449	1200	1087.889 nm/RIU
[85]	2018	D-shaped	TiO ₂	1.333–1.398	1300	4122 nm/RIU
[86]	2019	D-shaped	IGZO	1.39–1.42	1150	12.929 nm/RIU
[87]	2019	Coverslip	In ₂ O ₃	1.333–1.357	730	929 nm/RIU
[88]	2020	Coverslip	ITO	1.33–1.37	800	1405 nm/RIU
[88]	2020	Coverslip	CuO	1.33–1.37	750	1537 nm/RIU
[88]	2020	Coverslip	SnO ₂	1.33–1.37	900	1800 nm/RIU
[89]	2020	Glass slides	WO ₃	1.30-1.35	500 -900	1600 nm/RIU

2.4.2. Detección de parámetros químicos

La fabricación de sensores con estructura de fibra óptica basados en LMR también se emplea para la medición de parámetros químicos como el pH. Para la fabricación de estos dispositivos es de suma importancia elegir un material de recubrimiento que sea sensible y adecuado para el uso de esta aplicación; es decir, la selección de un buen material evita que el sensor sufra una rápida degradación, alargando su vida útil [64].

En el estudio realizado por Zubiate et al. [90] se fabrica y caracteriza un sensor de pH de fibra óptica tipo D basado en resonancias LMR. En este caso se utilizan capas delgadas de polímeros de PAH / PAA para sensar el pH con base en el incremento o disminución del espesor de las capas en función del pH. Este efecto provoca un desplazamiento espectral de la LMR. El dispositivo midió pH entre el rango de 4.0 a 5.0 presentando una sensibilidad de 101.3 nm por unidad de pH. Este rango, extendido hasta 7, es donde el PAH/PAA cambia su espesor de una forma más notable.

Asimismo, en el trabajo publicado en [91] se fabricó un sensor de pH de fibra óptica que consiste de una capa de polímeros (PAH/PAA) sensible al pH, depositada sobre refractómetros de fibra óptica recubiertos con ITO. Aquí, se observa que el pH del medio exterior genera un cambio (aumento) en el espesor del polímero (PAH/PAA) y también por efecto del índice de refracción del polímero, ya que al cambiar su espesor se vuelve más o menos poroso. El sensor presenta una sensibilidad de 17.5 nm / unidad de pH en el rango de pH de 5 a 7 con un desplazamiento máximo en longitud de onda de 35 nm.

En la literatura se encuentran varios estudios relacionados con sensores de fibra óptica basados en LMR para la detección de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Dentro de estos, cabe mencionar los basados en configuración en transmisión de fibra óptica con cubierta de plástico (PCS) [92], en donde se elimina 1,5 cm de la cubierta para depositar un compuesto organometálico con la estructura química: $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2]_n$. Este compuesto reacciona a la presencia de vapores orgánicos como alcoholes con cambios reversibles en sus propiedades ópticas como el índice de refracción y absorción óptica. Por este motivo se utiliza como material sensor. Además, para la construcción del sensor emplea el polímero PAH con una suspensión acuosa de SDS 10 mM, es decir, una secuencia basada en una bicapa [PAH / Suspensión], y para la deposición de las nanocapas, la generación y desplazamiento de las LMRs se utiliza la técnica de *layer by layer* (LBL). Una vez se finaliza el proceso de construcción, se obtienen como resultado dos LMR, y se elige el segundo LMR localizado a 663.57 nm para estudiar el comportamiento del sensor. El

dispositivo se expone a diferentes concentraciones de vapores de etanol, metanol e isopropanol, mostrando sensibilidades de 0.417, 0.520 y 263 nm ppm⁻¹, respectivamente.

Otros de los estudios desarrollados consiste en la fabricación de un sensor de fibra óptica recubierto con un material organometálico $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(NH_3)_2]_n$ [93]. Las propiedades ópticas de este material muestran cambios reversibles en presencia de vapores orgánicos. Por este motivo, emplean las características de detección de este material para la fabricación del sensor basado en la modulación de longitud de onda; es decir, el material posee las condiciones necesarias para generar las LMR. El sensor presenta una configuración en transmisión. Para ello, la película delgada se deposita a lo largo de un segmento de una fibra de sílice con cubierta de plástico (PCS) (la cubierta se quita previamente). Los polímeros que se utilizan para fabricar la matriz donde se incluye el material organometálico son el poli (clorhidrato dealilamina) (PAH) y el poli (ácido acrílico) (PAA). Para la deposición de estos polímeros emplean la técnica *layer by layer* (LBL), la cual permite ajustar la ubicación espectral de la LMR mediante el control del espesor del recubrimiento sensor. En esta técnica, un ciclo de construcción del sensor consta de una secuencia denominada tetracapa en la que primeramente, se realiza una inmersión en la solución de PAH durante 2 minutos, luego se emplea el polímero PAA por el mismo tiempo, seguido de la inmersión de la fibra en el coloide organometálico durante 4 minutos. Finalmente, el ciclo termina con otra inmersión en la solución de PAA durante 2 minutos, lo que da lugar a la estructura final de PAH / PAA / material organometálico / PAA. Como resultado se observó un cambio espectral cuando el dispositivo estaba en presencia de diferentes disolventes orgánicos. La sensibilidad obtenida fue de 0.131 nm ppm⁻¹ en el rango de 0 a 250 ppm (v / v) de metanol. En este rango, el desplazamiento espectral total estaba alrededor de 30 nm.

Por otro lado, en el estudio reportado por Mishra et al. [94] se fabricaron y caracterizaron tres tipos de sensores para la detección de hidrógeno (H₂) basados en LMR. El primer sensor presenta una estructura con un recubrimiento de una película de ITO de 20 nm de espesor, sobre el núcleo sin revestimiento de la fibra, mediante la técnica de evaporación térmica, seguido de una capa superior de nanopartículas de ITO por medio del método de *dip coating*. En el segundo sensor se deposita mediante la técnica de *dip coating* una capa de nanopartículas de ITO sobre la parte no revestida de la fibra y en el tercer sensor se recubre una película delgada de ITO de 20 nm, sobre el núcleo sin revestimiento, mediante la técnica de evaporación térmica. Se observa que al ir incrementando las concentraciones de gas de H₂ se genera un desplazamiento en la longitud de onda (resonancia). Los tres sensores se analizaron en cuanto a

características como la sensibilidad, la selectividad y la repetibilidad en la detección de H_2 , y se concluyó que la mejor sensibilidad y selectividad corresponde al sensor que presenta en su estructura una película fina de ITO sobre la que se depositan nanopartículas de ITO, comparado con el sensor depositado solo con nanopartículas ITO y el depositado solo con película fina de ITO.

En otro estudio publicado se fabricaron y caracterizan sensores de fibra óptica basados en resonancias SPR y LMR para la detección de sulfuro de hidrógeno (H_2S) [95]. El sensor 1 estaba recubierto de una película delgada de ZnO y una capa superior de nanopartículas de ZnO, mientras que el sensor 2 presentaba una capa de nanopartículas de ZnO sobre el núcleo desnudo de la fibra. El tercer sensor (SPR), estaba recubierto con una película de plata y una capa fina superior de ZnO sobre el núcleo desnudo de la fibra. Se variaron las concentraciones del gas H_2S y se obtuvo como resultado que el sensor 1 presentó la máxima sensibilidad al gas H_2S , mientras que el sensor SPR presentó la mínima sensibilidad al gas H_2S . Además, el sensor 1 era más selectivo para el H_2S en comparación con los otros dos sensores.

2.4.3. Detección de parámetros biológicos o biosensores.

En la última década, el desarrollo de tecnologías como el diseño de biosensores ha tenido un auge en el mercado debido a que, estos dispositivos presentan ciertas propiedades como: alto rendimiento, sensibilidad, estabilidad y selectividad para la detección de analitos o cuantificación de biomarcadores en tiempo real de manera rápida y precisa. Los biosensores utilizan elementos de reconocimiento, bioreceptores o receptores biológicos que pueden ser células, enzimas, anticuerpos o ácidos nucleicos (ADN y ARN), para detectar una sustancia química, interactuando específicamente con la molécula diana o analito en presencia de un transductor, el cual convierte la reacción de reconocimiento biológico en una señal cuantificable eléctrica u óptica fundamentalmente [96], [97].

Estos dispositivos han sido usados en diferentes áreas de investigación, en muchas aplicaciones de gran impacto para la comunidad médica y en la mejora de la calidad de vida de las personas. Dentro de esas aplicaciones están el diagnóstico biomédico, el seguimiento en el punto de atención del tratamiento y la progresión de una enfermedad (control de enfermedades), la investigación forense y biomédica, el descubrimiento de fármacos y la detección de contaminantes peligrosos como los pesticidas, microorganismos causantes de enfermedades y biomarcadores que son

indicadores de una enfermedad en los fluidos corporales como la sangre, orina, saliva y sudor [97] .

Los biosensores se pueden clasificar teniendo en cuenta varios criterios. Según el tipo de transductor los biosensores puede ser de varios tipos: eléctricos, ópticos, térmicos, electroquímicos (amperométrico y potenciométrico) o mecánicos. Por otro lado, de acuerdo con el bioreceptor o elementos de bioreconocimiento utilizado pueden ser: enzimáticos (ADN o ARN), proteícos, inmunosensores, sensores basados en aptámeros, etc. Con respecto al mecanismo de incorporación del bioreceptor en el sensor o métodos de inmovilización se encuentran los de: adsorción física, unión covalente y entrecruzamiento intermolecular [63][98]. También, con el progreso de la nanotecnología se han desarrollados biosensores basados en nanomateriales, los cuales han aportado grandes ventajas en los campo de los nanobiosensores si se compara con otros métodos analíticos para la detección de un analito, además de que han tenido grandes impactos en una amplia gama de aplicaciones en el área de la salud, medio ambiente, energía y seguridad alimentaria [99], [100].

Hoy día se han reportado estudios relacionados con la aplicación de biosensores de fibra óptica basados en LMR, donde se puede encontrar un biosensor de inmunoglobulina G (IgG) en fibra óptica [101]. La estructura depositada sobre la fibra óptica, mediante *layer by layer* (LbL), es PAH / PSS. Para esto, mediante una configuración en reflexión, se monitorizó la generación y respuesta de la resonancia electromagnética en las diferentes fases del proceso. De acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio, se visualizaron desplazamientos de longitud de onda de 10 nm al detectar IgGs con un tiempo de respuesta de 12 min para una concentración de 50 µg / ml.

Por otro lado, en otro trabajo de investigación se presenta el desarrollo de un biosensor y ensayo de anticuerpos anti-gliadina basado en LMR para detectar la enfermedad celíaca [102]. En este estudio se utilizaron varios polielectrolitos por la deposición LbL, con el fin de generar la LMR y fabricar una película delgada embebida con gliadina. Como resultado se obtuvo un cambio en la LMR de 20 nm cuando es sumergido en una solución de PBS - anticuerpos anti-gliadinaa 5 ppm, lo que les permite emplear este dispositivo para detectar la enfermedad celíaca.

En otro estudio se desarrollaron aptasensores de la proteína C reactiva (CRP) [103]. En esta ocasión se generaron LMRs mediante deposición de películas delgadasde óxido de indio y estaño (ITO) sobre fibras ópticas tipo D. Aquí, la selectividad a la

CRP se obtiene mediante la adhesión de una cadena de aptámeros específicos de CRP a la película de ITO mediante la técnica de deposición *layer by layer* (LbL). El mecanismo de detección estaba basado en cambios de longitud de onda de la resonancia originados por las variaciones en el índice de refracción de la cadena del aptámero en presencia de la molécula diana. Este dispositivo mostró una alta selectividad a la CRP en comparación con otras moléculas diana como la urea o la creatinina, con un límite de detección bajo (0.0625 mg / L) y un tiempo de respuesta rápido (61 s). Además, estos sensores mostraron una respuesta repetitiva durante varios días; es decir, fueron reutilizables después de un proceso de limpieza en agua ultrapura.

Otro biosensor basado en LMR es el fabricado por Usha et al. [104] en un sustrato de fibra óptica, para la prueba urinaria de p-cresol. Para la fabricación de este biosensor se utiliza un recubrimiento por *dip coating* del nanocompuesto de óxido de zinc y sulfuro de molibdeno (ZnO / MoS_2) sobre el núcleo de una fibra óptica sin cladding, seguida de la capa de polímero molecular impresa (MIP) como medio de reconocimiento. La adición de MoS_2 en la capa del transductor aumenta la absorción de luz en el medio, lo que le permite la mejora de las propiedades de la LMR del óxido de zinc, aumentando así la conductividad y, por lo tanto, la sensibilidad del biosensor. La sonda del sensor está por el rango de detección de p-cresol va de 0 μM (muestra de referencia) a 1000 μM en orina preparada artificialmente. Luego, se realizaron optimizaciones de varios parámetros para la fabricación de la sonda y obtener el rendimiento óptimo del biosensor con una sensibilidad de 11.86 nm / μM y 28 nM como límite de detección (LOD). Este dispositivo presenta un tiempo de respuesta de 15 segundos, 8 veces mejor que el reportado en la literatura utilizando el método electroquímico. Además, este dispositivo presenta mejor tiempo de respuesta con respecto al biosensor de p-cresol disponible en el mercado para el campo médico.

Asimismo, existe un estudio de un biosensor de fibra óptica basado en LMR, muy específico y sensible para la detección del dímero D realizado en [105]. Este compuesto es un biomarcador de diagnóstico útil para la trombosis venosa profunda o la embolia pulmonar, denominado colectivamente como tromboembolismo venoso (TEV). Se consiguió detectar el dímero D en suero humano con un límite de detección de 100 ng / mL, con un valor 5 veces menor que el valor de corte clínico. Las Figs 7 y 8 muestran resultados en PBS y en suero, diluido a 1:10 y sin diluir.

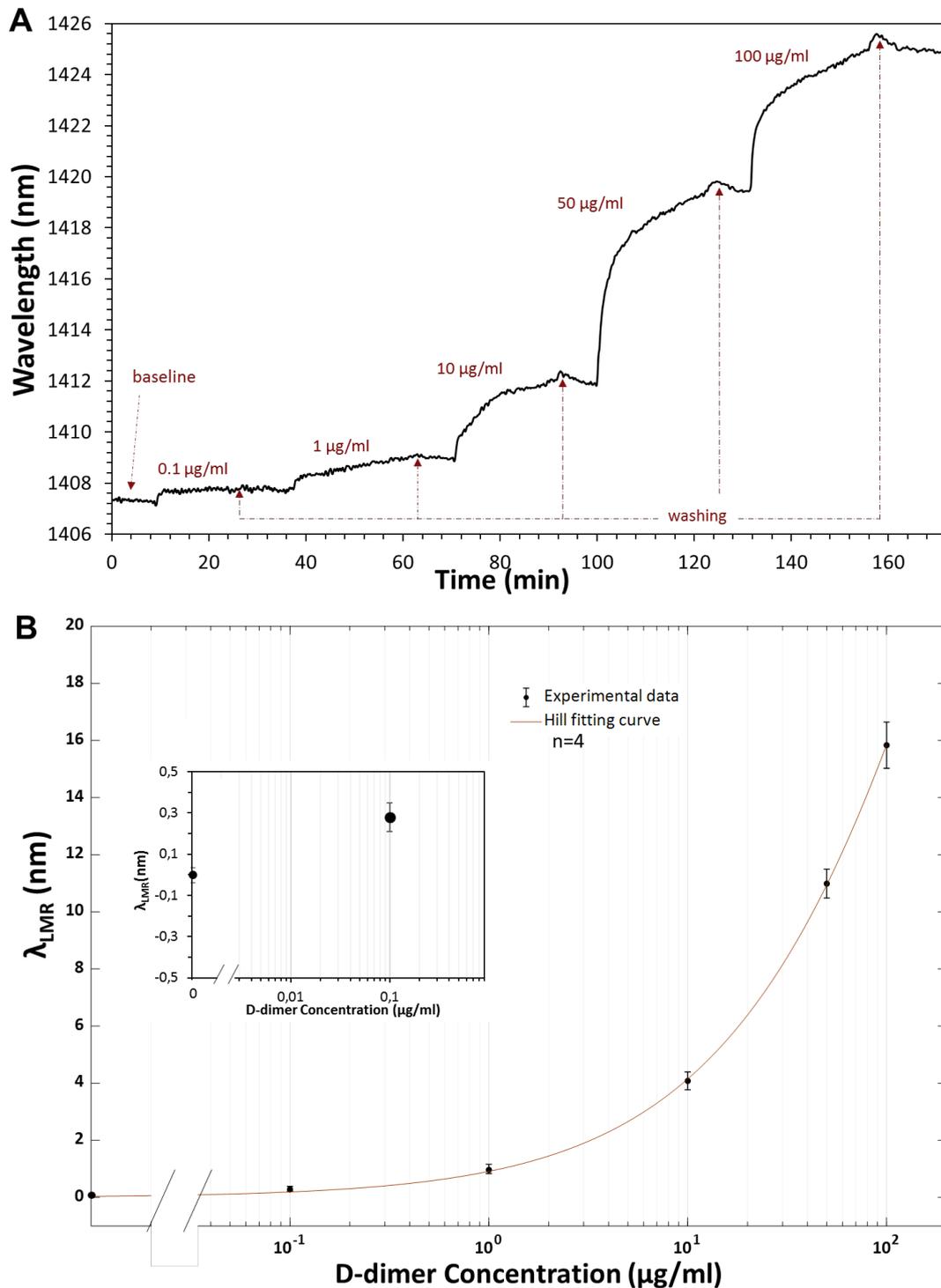


Fig 7. Detección de dímero D humano en PBS. (A) Sensorgrama de biosensor de fibra D durante la inyección de concentraciones crecientes de dímero D. Se muestran todas las concentraciones de analito desde la línea base hasta 100 $\mu\text{g/ml}$, con un desplazamiento total de la LMR de 16,78 nm. (B) Curva de calibración de cuatro biosensores idénticos e independientes ($n = 4$) que detectan el dímero D en PBS con la curva de ajuste de Hill de los puntos experimentales. El recuadro pequeño detalla el desplazamiento de la longitud de onda y la barra de error de primera de las concentraciones de dímero D y el blanco. Reimpreso con permiso de [105]

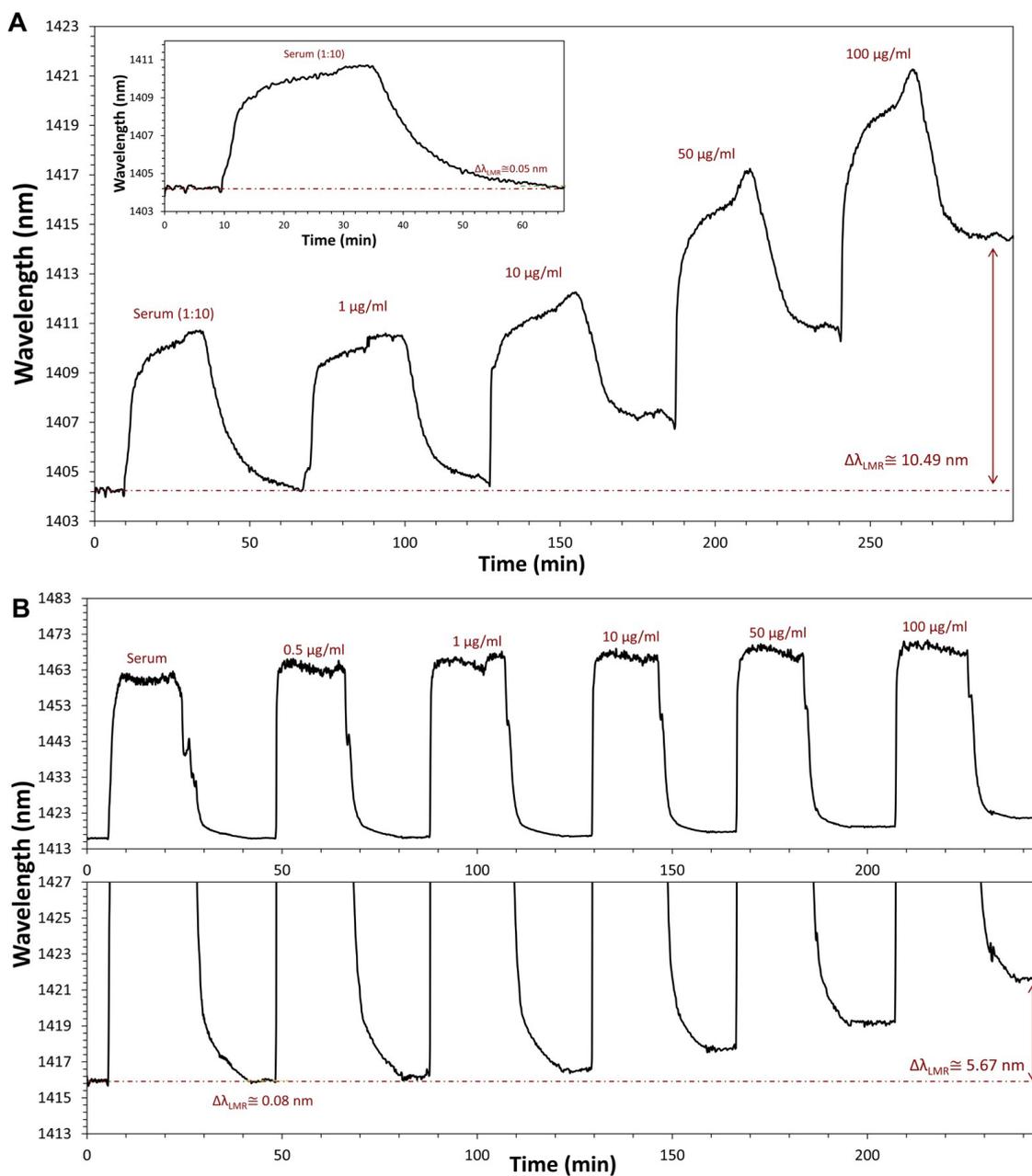


Fig 8. Detección de dímero D humano en suero humano. (A) Sensograma de biosensor basado en fibra D durante la inyección de concentraciones crecientes de dímero D (rango 1-100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) en suero diluido en PBS (1:10). Recuadro pequeño: prueba de especificidad que representa el cambio de señal, es decir, el cambio de longitud de onda de la LMR en PBS después de la inyección de suero sin el analito específico bajo investigación (dímero D). (B) Sensograma de biosensor de fibra D durante la inyección de concentraciones crecientes de dímero D (rango 0.5-100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) en suero sin diluir (gráfico superior). Gráfico inferior: zoom del sensograma anterior que muestra el cambio de la señal de interés tomada en PBS al detener el flujo. Reimpreso con permiso de [105].

Por otra parte, se realizó un análisis con proteómica basada en espectrometría de masas (Figs 9 – 11), lo que permitió identificar las cadenas beta y gamma del fibrinógeno. Esto demuestra la capacidad de esta plataforma sensora para reconocer específicamente (> 90%) el dímero D. Por lo tanto, esta tecnología permite el desarrollo de una plataforma de biosensores de una manera sencilla, de alta especificidad y sin etiquetas, que se puede aplicar para acelerar los procesos de diagnóstico de salud de la tromboembolia venosa hacia un sistema de diagnóstico precoz y de tratamiento personalizado.

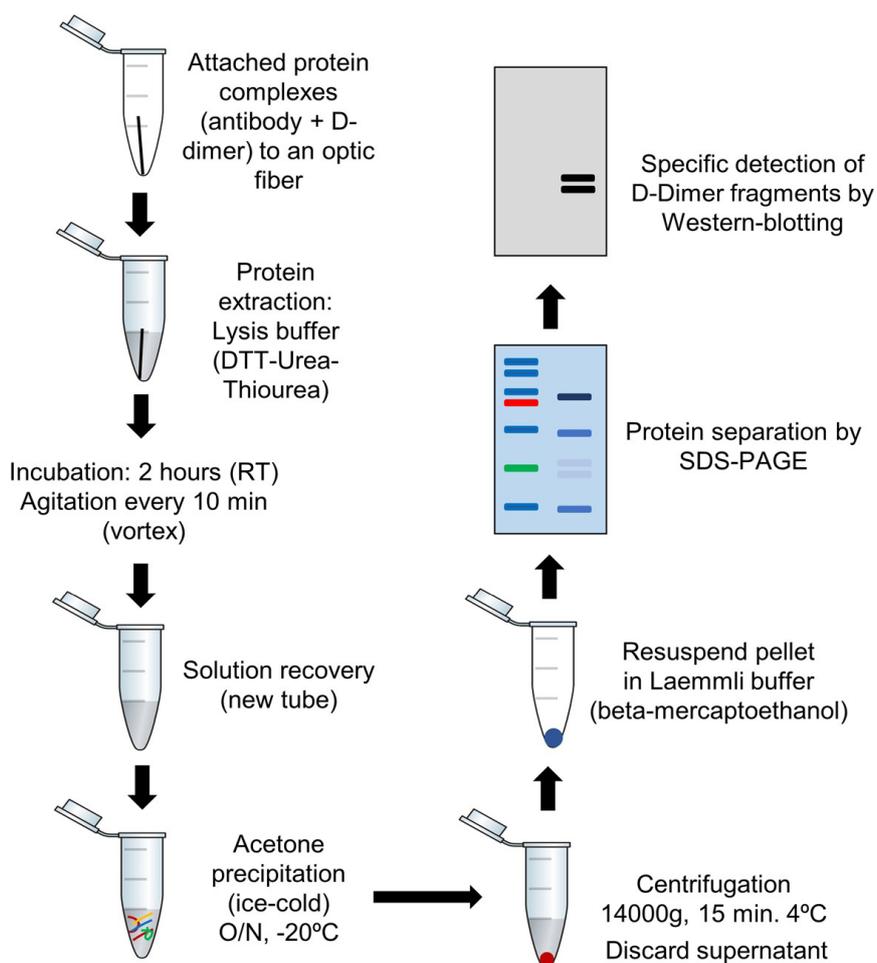


Fig 9. Flujo de trabajo técnico utilizado para verificar la unión del dímero D sobre la superficie del biosensor funcionalizado. Desprendimiento de la proteína dímero D de la superficie de la fibra funcionalizada, su separación mediante Electroforesis en Gel de Dodecil Sulfato de Sodio-Poliacrilamida (SDS-PAGE) y, finalmente, su detección por Western-blotting (W-b). Reimpreso con permiso de [105]

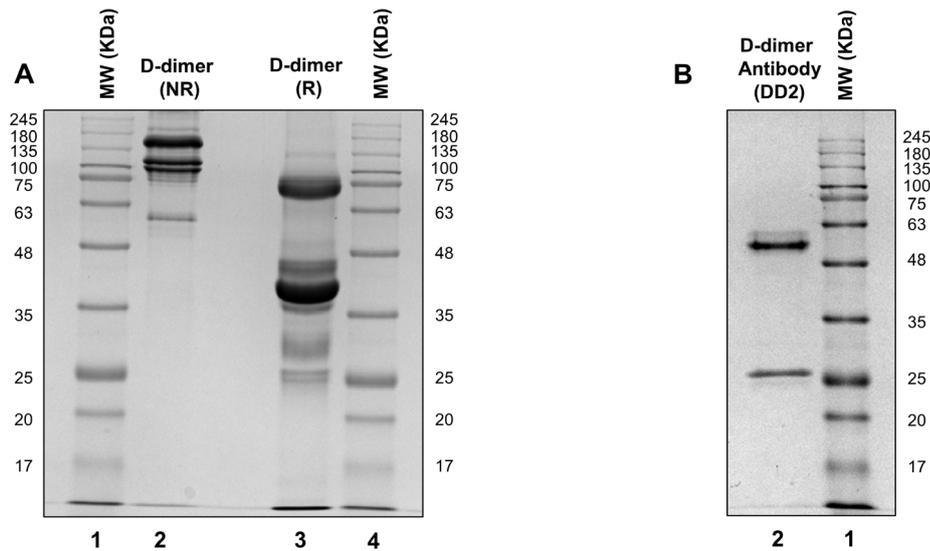


Fig 10. SDS-PAGE en condiciones reductoras y no reductoras para espectrometría de masas. Perfiles de peso molecular de (A) dímero D purificado en condiciones no reductoras (NR) y reductoras (R) y de (B) anticuerpo de dímero D DD2. Las líneas 1 y 4 corresponden al estándar de peso molecular (MW). Reimpreso con permiso de [105]

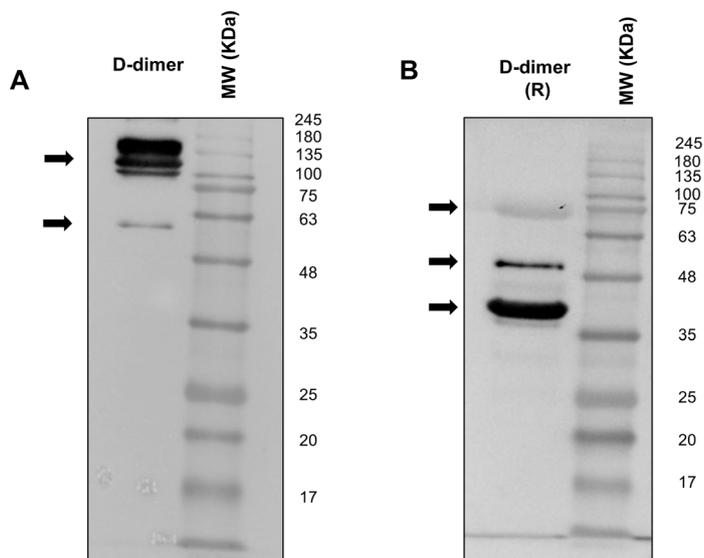


Fig 11. Detección de dímero D purificado mediante Western-Blott. Los resultados de la inmunotransferencia se realizaron en condiciones (A) no reductoras (NR) y (B) reductoras (R), respectivamente, usando el anticuerpo D-Dimer DD2 como evidencia de afinidad. Reimpreso con permiso de [105]

Otro de los estudios publicados con respecto al desarrollo de biosensores basados en LMRs consistió en el desarrollo de un método de detección rápido y fácil para la monitorización de la concentración de creatinina (CR) en una solución acuosa, así como también en la muestra de orina artificial [106]. El biosensor se fabricó sobre una fibra óptica sobre la que se depositó $\text{MoS}_2/\text{SnO}_2$ junto con la película de polímero de creatinina (CR) impresa como capa de anticuerpos artificiales. El rendimiento del biosensor de CR se evaluará en el rango de las concentraciones de 0 a 2000 $\mu\text{g} / \text{mL}$, que estaban dentro el rango fisiológico de la sangre y la orina humana; presentando el biosensor una sensibilidad máxima y un límite de detección de 0.41 nm / ($\mu\text{g} / \text{mL}$) y 1.86 $\mu\text{g} / \text{mL}$, respectivamente.

Por último, en un interesante y novedoso estudio realizado por Chaivaioli et al. [107] se logró registrar el cambio de LMR de manera confiable en respuesta a concentraciones muy bajas de anti-mouse-IgG. En la Fig 12a se muestra la curva de calibración del biosensor, con el desplazamiento de la LMR en longitud de onda (λ_{LMR}) en función de la concentración de analito. Las mediciones se realizaron a partir de dos sensores diferentes: el sensor 1 centrado en el rango de concentración más alto (0.1 $\mu\text{g} \text{L}^{-1}$ - 10mg L^{-1}) y el sensor 2 centrado en el rango de concentración más bajo (0,001 - 1 $\mu\text{g} \text{L}^{-1}$) (símbolos grises para el sensor 1 y símbolos negros para el sensor 2). Por otro lado, la Fig. 12b se muestra una comparación de las curvas de calibración obtenidas con los tres tipos de sensores LMR: biosensor basado en fibra multimodo depositada con ITO (triángulos verdes), biosensores basados en fibra multimodo recubierto con SnO_2 (círculos rojos) y biosensor basado en fibra D recubiertos de SnO_2 (rombos azul cielo). Al comparar los cambios de λ_{LMR} obtenidos con la concentración de antígeno de 10 mgL^{-1} , el biosensor SMF en forma D recubierto de SnO_2 exhibió cambios de 6.4 y 3.6 veces más que los obtenidos con ITO y los biosensores MMF sin revestimiento recubiertos de SnO_2 , respectivamente, lo que permitió alcanzar un límite de detección femtomolar al que se ha aludido más arriba, que equivale a ngr/L de anti-mouse-IgG.

Por último, se demuestra la posibilidad de regenerar el sensor mediante la inyección de una solución de SDS (Fig 13).

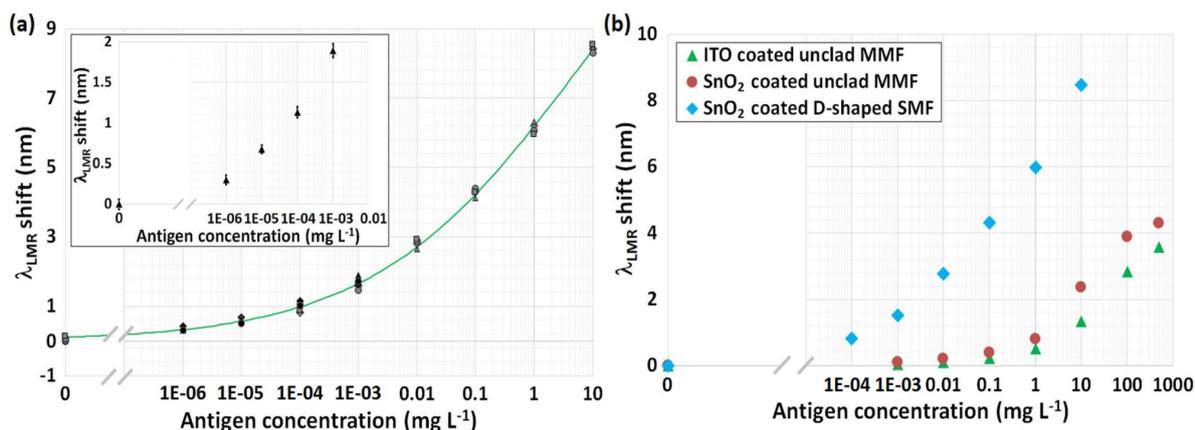


Fig. 12. (a) curva de calibración del biosensor SMF en forma de D recubierto de SnO₂ con varias repeticiones junto con el ajuste sigmoideal de los puntos experimentales (sensor 1: símbolos grises; sensor 2: símbolos oscuros). Cada ciclo de medición corresponde a un símbolo diferente. La concentración de antígeno está reportada en escala logarítmica. El recuadro muestra la ampliación de la curva de calibración para el rango de concentración más baja investigada con el sensor 2 (segundo ciclo), junto con la desviación estándar respectiva para cada punto experimental (barras de error negras). (b) Comparación de las curvas de calibración obtenidas con los tres tipos de sensores LMR: los biosensores MMF sin revestimiento ITO (triángulos verdes) y recubiertos de SnO₂ (círculos rojos), y el biosensor SMF en forma de D recubierto de SnO₂ (rombos azul cielo). Reimpreso con permiso de [107].

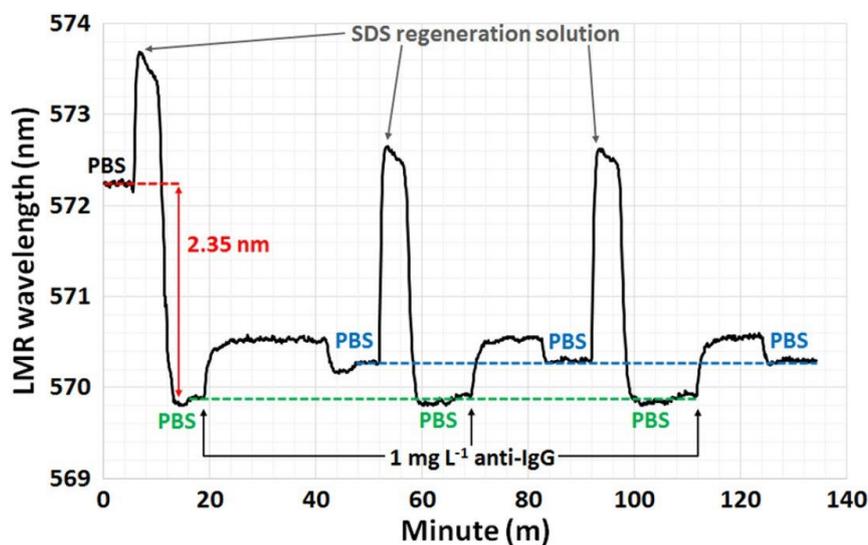


Fig. 13. Prueba de regeneración con solución SDS repetida tres veces utilizando los biosensores MMF depositados con ITO (concentración de analito 1 mg/L). El cambio de señal resaltado en rojo muestra la primera regeneración de la capa biosensora después del procedimiento de calibración. Las mesetas resaltadas en verde representan el valor de la señal en blanco, mientras que los resaltados en azul representan el valor de la señal después de la inyección del analito. Reimpreso con permiso de [107].

2.5. Sensores basados en la generación de resonancias LMR por incidencia lateral de la luz sobre guías de ondas planas.

Estudios recientes han demostrado que a partir de una plataforma sensora con estructuras de guía de ondas planas con luz de incidencia lateral, también es posible generar resonancias LMR [88]. Esta estructura, comparada con la fibra óptica, presenta ciertas ventajas en la generación de las LMR. Dentro las ventajas que posee esta estructura se puede destacar que es una plataforma fácil de manejar y más robusta, ya que no requiere de empalmes. En la figura 14 se muestra el montaje experimental basado en una fuente de luz que inyecta luz a una fibra óptica por un extremo, y cuyo extremo opuesto está enfrenteado al borde de la guía de onda plana, de tal manera que la luz interactúa con la película depositada sobre la guía de onda mientras la luz se propaga por ella [87]. Al otro lado de la guía onda se recoge la luz, previo paso por un polarizador con el que se extrae la componente TE o la TM, a otra fibra óptica cuyo extremo opuesto va conectado a un espectrómetro que captura los espectros ópticos donde se pueden visualizar los LMR.

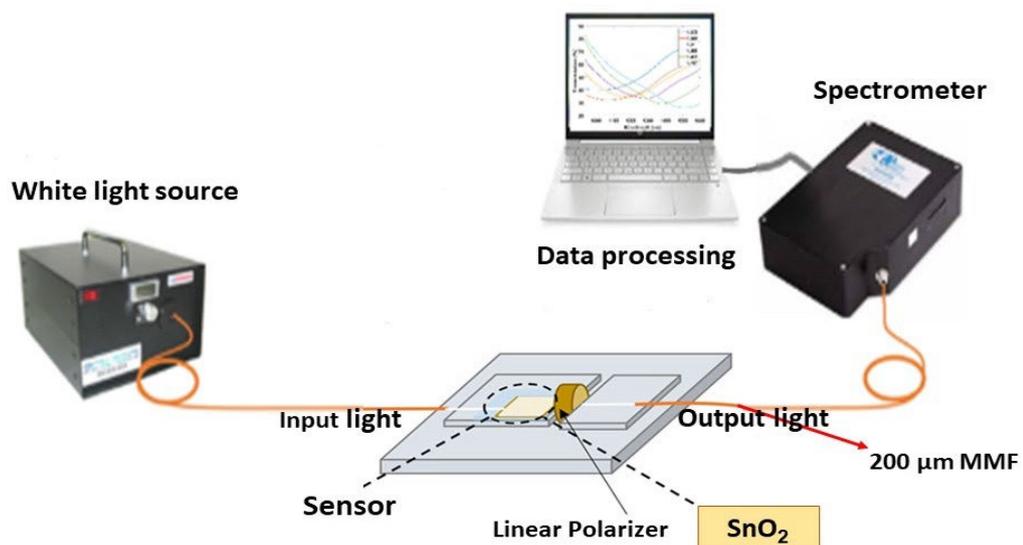


Fig. 14. Montaje experimental de un sensor basado en LMR en configuración de guía de ondas plana.

Asimismo, la geometría simétrica que presenta la guía de onda plana hace que sea menos compleja comparada con la fibra en forma de D para el control de la polarización de cada ensayo, debido a que, la orientación al polarizador, vertical u

horizontal, permite obtener de forma sencilla la componente TE o TM de la LMR [87]. Además, la guía de onda plana permite trabajar en un amplio rango del espectro óptico que viene determinado por el material de la guía onda, vidrio. Es más, con otros sustratos y la utilización de fuentes y detectores adecuados aún se podría ampliar el rango del espectro óptico.

En cuanto a aplicaciones sensoras concretas, hasta la fecha se han desarrollado refractómetros basados en película delgada de óxido de indio (In_2O_3), de óxido de cobre CuO, de ITO y de óxido de estaño SnO_2 [87] [88], y también se ha desarrollado un sensor para medir en humedad [108]. Sin embargo, al trabajar a longitudes de onda cortas su sensibilidad no es muy elevada: de 0.212 nm /% de humedad relativa (RH) en el rango de 65% a 90% de RH. De modo que en el capítulo 3 se mostrarán las mejoras realizadas de cara a trabajar en longitudes de onda más largas, donde la sensibilidad es más alta, y también con materiales que potencien la respuesta del sensor a la RH. En cuanto a refractómetros, como se ha comentado en la introducción, se propone trabajar con un material nuevo, el óxido de tungsteno (WO_3), y los resultados se mostrarán en el capítulo 4.

Otro aspecto a destacar en estas estructuras es su versatilidad, pues permiten depositar dos estructuras en la misma cara y así obtener un sensor dual para temperatura e índice de refracción, por ejemplo, como en [109], o la posibilidad de depositar en ambas caras (la superior y la inferior), permitiendo obtener fácilmente un sensor dual para detectar dos parámetros simultánea e independientemente, o un sistema de microfluídica de dos canales, fácil de operar, que permita hacer varias medidas al mismo tiempo. Por tanto, con esta plataforma se puede diseñar fácilmente un sensor multiparamétrico, lo cual tiene gran interés para el desarrollo de sensores o biosensores con una amplia gama de aplicaciones en áreas como la químicas, biológicas y biomédicas.

2.6 Bibliografía.

- [1] D. Razansky, P. D. Einziger, and D. R. Adam, "Broadband absorption spectroscopy via excitation of lossy resonance modes in thin films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 1, pp. 1–4, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.018101.
- [2] F. Yang and J. R. Sambles, "Determination of the optical permittivity and thickness of absorbing films using long range modes," *J. Mod. Opt.*, vol. 44, no. 6, pp. 1155–1163, 1997, doi: 10.1080/09500349708230726.
- [3] J. Homola and M. Piliarik, "Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors," Springer Ser Chem Sens Biosens, no. vol. 4, pp. 45–67, 2006.
- [4] B. Lee, S. Roh, and J. Park, "Current status of micro- and nano-structured optical fiber sensors," *Opt. Fiber Technol.*, vol. 15, no. 3, pp. 209–221, 2009, doi: 10.1016/j.yofte.2009.02.006.
- [5] M. Hernáez, C. R. Zamarreño, I. R. Matías, and F. J. Arregui, "Optical fiber humidity sensor based on surface plasmon resonance in the infra-red region," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 178, 2009, doi: 10.1088/1742-6596/178/1/012019.
- [6] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light," *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 23, no. 12, pp. 2135–2136, 1968, doi: 10.1515/zna-1968-1247.
- [7] F. J. Arregui, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Zubiate, and I. R. Matias, "Giant sensitivity of optical fiber sensors by means of lossy mode resonance," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 232, pp. 660–665, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.04.015.
- [8] C. R. Zamarreño, M. Hernáez, I. Del Villar, I. R. Matías, and F. J. Arregui, "Optical fiber pH sensor based on lossy-mode resonances by means of thin polymeric coatings," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 155, no. 1, pp. 290–297, 2011, doi: 10.1016/j.snb.2010.12.037.
- [9] M. Marciniak, J. Grzegorzewski, and M. Szustakowski, "Analysis of lossy mode cut-off conditions in planar waveguides with semiconductor guiding layer," *IEE proceedings. Part J, Optoelectron.*, vol. 140, no. 4, pp. 247–252, 1993, doi: 10.1049/ip-j.1993.0040.
- [10] I. Del Villar et al., "Optical sensors based on lossy-mode resonances," *Sensors*

- and Actuators, B: Chemical, vol. 240. Elsevier B.V., pp. 174–185, Mar. 01, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.126.
- [11] E. Gonzalez-Valencia, I. Del Villar, I., and P. Torres, “Bloch waves at the surface of a single-layer coating D-shaped photonic crystal fiber,” *Opt. Lett.*, vol. 45, no. 9, pp. 2547-2550, 2020.
- [12] I. Del Villar, V. Torres, and M. Beruete, “Experimental demonstration of lossy mode and surface plasmon resonance generation with Kretschmann configuration,” *Opt. Lett.*, vol. 40, no. 20, p. 4739, 2015, doi: 10.1364/ol.40.004739.
- [13] Q. Wang and W. M. Zhao, “A comprehensive review of lossy mode resonance-based fiber optic sensors,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 100, no. February 2017, pp. 47–60, 2018, doi: 10.1016/j.optlaseng.2017.07.009.
- [14] C. Rhodes *et al.*, “Surface plasmon resonance in conducting metal oxides,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, 054905, 2006, doi: 10.1063/1.2222070.
- [15] I. Del Villar, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, F. J. Arregui, and I. R. Matias, “Lossy mode resonance generation with indium-tin-oxide-coated optical fibers for sensing applications,” *J. Light. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 111–117, 2010, doi: 10.1109/JLT.2009.2036580.
- [16] V. Torres, M. Beruete, P. Sánchez, and I. Del Villar, “Indium tin oxide refractometer in the visible and near infrared via lossy mode and surface plasmon resonances with Kretschmann configuration,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, 043507, 2016, doi: 10.1063/1.4941077.
- [17] M. Śmietana *et al.*, “Optical Monitoring of Electrochemical Processes with ITO-Based Lossy-Mode Resonance Optical Fiber Sensor Applied as an Electrode,” *J. Light. Technol.*, vol. 36, no. 4, pp. 954–960, 2018, doi: 10.1109/JLT.2018.2797083.
- [18] A. Ozcariz, C. R. Zamarreño, P. Zubiate, and F. J. Arregui, “Is there a frontier in sensitivity with Lossy mode resonance (LMR) based refractometers?,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11145-9.
- [19] T. Market and M. Electronics, *Deposition Technologies: An Overview*, Third Edit. Elsevier Ltd., 2010.
- [20] K. Seshan, “Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview,” *Handb. Thin Film Depos. Tech. Princ. Methods, Equip. Appl. Second*

Ed., vol. i, pp. 39–72, 2020, doi: 10.1201/9781482269680-11.

- [21] L. Angarita, “Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro,” *Tesis*, vol. 1, no. 1, pp. 11–92, 2017.
- [22] O. O. Abegunde, E. T. Akinlabi, O. P. Oladijo, S. Akinlabi, and A. U. Ude, “Overview of thin film deposition techniques,” *AIMS Mater. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 174–199, 2019, doi: 10.3934/MATERSCI.2019.2.174.
- [23] A. Baptista, F. J. G. Silva, J. Porteiro, J. L. Míguez, G. Pinto, and L. Fernandes, “On the Physical Vapour Deposition (PVD): Evolution of Magnetron Sputtering Processes for Industrial Applications,” *Procedia Manuf.*, vol. 17, pp. 746–757, 2018, doi: 10.1016/j.promfg.2018.10.125.
- [24] D. Jaramillo-Raquejo, C. C. Palacio-Espinosa, and H. Ageorges, “Estudio de los parámetros de proyección térmica por plasma de blancos de TiO₂ usados en magnetron sputtering,” *TecnoLógicas*, vol. 23, no. 47, pp. 137–157, 2020, doi: 10.22430/22565337.1320.
- [25] M. M. Hassan, *Antimicrobial coatings for textiles*. Elsevier Inc., 2017.
- [26] A. H. Simon, *Sputter Processing*. Elsevier Inc., 2018.
- [27] V. A. Pardo, “Formación de nanoestructuras de silicio por evaporación térmica y pulverización catódica,” pp. 1–93, 2012.
- [28] D. G. Constantin, M. Apreutesei, R. Arvinte, A. Marin, O. C. Andrei, and D. Munteanu, “Magnetron Sputtering Technique Used for Coatings Deposition; Technologies and Applications,” *7th Int. Conf. Mater. Sci. Eng.*, vol. 12, no. January, pp. 24–26, 2011, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267686049>.
- [29] I. Fernández Martínez and A Wennberg, “Aplicaciones Industriales de Magnetron Sputtering,” Fourth International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (4th IMRMPT), 2017.
- [30] “PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS EN MULTICAPAS DE TiN/DLC EN PELICULAS DELGADAS” Ing. BELARMINO SEGURA GIRALDO,” 2003.
- [31] D. M. Mattox, *Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering)*. William Andrew Publishing Boston, 2010.

- [32] A. Y. C. Nee, "Handbook of manufacturing engineering and technology," *Handb. Manuf. Eng. Technol.*, pp. 1–3487, 2015, doi: 10.1007/978-1-4471-4670-4.
- [33] E. Nieto, P. Durán, C. Moure, and J. Fernández, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones.," *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.
- [34] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, and G. Pinto, "Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands," *Coatings*, vol. 8, no. 11, 402, 2018, doi: 10.3390/COATINGS8110402.
- [35] M. A. Llorente Ramírez, "Procesamiento y caracterización de películas delgadas de ZnO para su aplicación como capa buffer en el desarrollo de celdas solares. Capítulo 2: Técnicas de depósito y caracterización de películas delgadas," Tesis Instituto Politécnico Nacional del México, 2009.
- [36] "ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR de INGENIEROS de MINAS y ENERGÍA Titulación: GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA PROYECTO DE FIN DE GRADO DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA NUCLEAR ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR de INGENIEROS INDUSTRIALES GABRIEL PEDROCHE SÁNCHEZ SEPTIEMBRE DE," 2014.
- [37] H. Angus Macleod, *Recent developments in deposition techniques for optical thin films and coatings*. Elsevier LTD., 2018.
- [38] A. Jilani, M. S. Abdel-wahab, and A. H. Hammad, "Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating," *Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings*, 2017, doi: 10.5772/65702.
- [39] E. S. Teixeira *et al.*, "Building and testing a spin coater for the deposition of thin films on DSSCS," *Mater. Res.*, vol. 23, no. 6, 2020, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0214.
- [40] F. Mammeri, *Nanostructured flexible PVDF and fluoropolymer-based hybrid films*, *Frontiers of Nanoscience*, vol. 14, pp. 67-101, 2019.
- [41] N. Castro, N. Pereira, V. F. Cardoso, C. Ribeiro, and S. Lanceros-Mendez, *Micro- and nanostructured piezoelectric polymers: Fundamentals and application*, *Frontiers of Nanoscience*, vol. 14, 35-65, 2019.
- [42] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review," *Indian J. Phys.*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502,

2009, doi: 10.1007/s12648-009-0009-z.

- [43] B. S. Yilbas, A. Al-Sharafi, and H. Ali, *Surfaces for Self-Cleaning*. 2019.
- [44] C. Thirunavukkarasu, K. K. Saranya, B. Janarthanan, and J. Chandrasekaran, "Design , Fabrication and Working of In-House Spin Coating Unit for Thin Film Deposition," *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, vol. 5, no. 6, pp. 10017–10023, 2016, doi: 10.15680/IJIRSET.2015.0506068.
- [45] S. Rojas-Flores, L. Pajares-Huallan, M. Rodriguez-Yupanqui, L. Angelats-Silva, H. Leon-Leon, and M. Gallozzo-Cardenas, "Construction equipment spin coating cost low for thin film deposition of TiO₂ on different substrates | Construcción de equipo de recubrimiento por centrifugación de bajo costo para deposición de películas delgadas de TiO₂ sobre diferentes sust," *Proc. LACCEI Int. Multi-conference Eng. Educ. Technol.*, no. July 2020, pp. 27–31, 2020.
- [46] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications," *Mater. Today*, vol. 17, no. 5, pp. 236–246, 2014, doi: 10.1016/j.mattod.2014.04.026.
- [47] M. Weber, A. Julbe, A. Ayril, P. Miele, and M. Bechelany, "Atomic Layer Deposition for Membranes: Basics, Challenges, and Opportunities," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 21, pp. 7368–7390, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02687.
- [48] T. Hatanpää, M. Ritala, and M. Leskelä, "Precursors as enablers of ALD technology: Contributions from university of helsinki," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 23–24, pp. 3297–3322, 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.07.002.
- [49] J. Lu, J. W. Elam, and P. C. Stair, "Atomic layer deposition - Sequential self-limiting surface reactions for advanced catalyst 'bottom-up' synthesis," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 71, no. 2, pp. 410–472, 2016, doi: 10.1016/j.surfrep.2016.03.003.
- [50] B. V. M. Rodrigues *et al.*, "Atomic layer deposition of TiO₂ thin films on electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers: Freestanding TiO₂ nanostructures via polymer carbonization," *Mater. Today Proc.*, vol. 14, pp. 656–662, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.02.003.
- [51] T. Muneshwar, M. Miao, E. R. Borujeny, and K. Cadien, *Atomic Layer Deposition: Fundamentals, Practice, and Challenges*. Elsevier Inc., 2018.
- [52] S. M. George, "Atomic layer deposition: An overview," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, Jan. 2010, doi: 10.1021/cr900056b.

- [53] J. Dendooven and C. Detavernier, "Basics of Atomic Layer Deposition: Growth Characteristics and Conformality," *At. Layer Depos. Energy Convers. Appl.*, pp. 1–40, 2017, doi: 10.1002/9783527694822.ch1.
- [54] P. O. Oviroh, R. Akbarzadeh, D. Pan, R. A. M. Coetzee, and T. C. Jen, "New development of atomic layer deposition: processes, methods and applications," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 465–496, 2019, doi: 10.1080/14686996.2019.1599694.
- [55] T. Sontheimer, "Design of electron beam evaporated Si thin films for solid phase crystallized solar cells on glass," Dissertaation, Institut für Silizium-Photovoltaik E-11 Oktober 2011, HZB–B 23, 2011.
- [56] S. S. Cells, "The Role of Physical Techniques on the Preparation of Photoanodes for Dye The Role of Physical Techniques on the Preparation of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells," no. February, 198734, 2014, doi: 10.1155/2014/198734.
- [57] M. Hughes, "What is E-Beam Evaporation?," 2016. <http://www.semicore.com/news/89-what-is-e-beam-evaporation>.
- [58] Y. Lin, "Advanced Nano Deposition Methods," pp. 33–58, Wiley, 2016.
- [59] R. Pérez, "E-Beam Evaporation." <https://icn2.cat/en/research-support-division/research-support-facilities/3890-e-beam-evaporation>.
- [60] A. Bashir, T. I. Awan, A. Tehseen, and M. B. Tahir, *Chemistry of Nanomaterials: Fundamentals and Applications. Chapter 3. Interfaces and surfaces*. Elsevier Inc., 2020.
- [61] A. Dolimont et al. "Influence on surface characteristics of electron beam melting process (EBM) by varying the process parameters," AIP Conference Proceedings 1896, 040010 (2017); <https://doi.org/10.1063/1.5008036>.
- [62] P. Huo, "Application of advanced thin film technologies to the manufacture of multijunction solar cells," Universidad Politécnica de Madrid, 2016.
- [63] J. Ali, J. Najeeb, M. Asim Ali, M. Farhan Aslam, and A. Raza, "Biosensors: Their Fundamentals, Designs, Types and Most Recent Impactful Applications: A Review," *J. Biosens. Bioelectron.*, vol. 08, no. 01, pp. 1–9, 2017, doi: 10.4172/2155-6210.1000235.
- [64] Q. Wang and W. M. Zhao, "A comprehensive review of lossy mode resonance-

- based fiber optic sensors,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 100, no. February 2017, pp. 47–60, 2018, doi: 10.1016/j.optlaseng.2017.07.009.
- [65] N. Paliwal and J. John, “temperature sensor utilizing TiO₂ sensing layer Theoretical modelling of lossy mode resonance (LMR) based fiber optic temperature sensor utilizing TiO₂ sensing layer,” no. August, pp. 10–13, 2015, doi: 10.1364/PHOTONICS.2014.M4A.22.
- [66] J. Ascorbe, J. M. Corres, and F. J. Arregui, “Humidity sensor based on Lossy Mode Resonances on an etched single mode fiber,” 2015 9th International Conference on Sensing Technology (ICST), 2015, pp. 365-368, doi: 10.1109/ICSensT.2015.7438424.
- [67] P. Sanchez et al., “Lossy mode resonances toward the fabrication of optical fiber humidity,” *Meas. Sci. Technol.* vol. 23, 014002, 2011, doi: 10.1088/0957-0233/23/1/014002.
- [68] M. Hernaez, I. Del Villar, F. J. Arregui, and I. R. Matias, “Optical fiber humidity sensor based on lossy mode resonances,” *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*, vol. 2, no. 4, pp. 653–660, 2009.
- [69] C. R. Zamarreño, M. Hernaez, P. Sanchez, I. Del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “Optical fiber humidity sensor based on lossy mode resonances supported by TiO₂/PSS coatings,” *Procedia Eng.*, vol. 25, no. 4, pp. 1385–1388, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.12.342.
- [70] D. L. Bohorquez, I. Del, J. M. Corres, and I. R. Matias, “Sensors and Actuators: B . Chemical Generation of lossy mode resonances in a broadband range with multilayer coated coverslips optimized for humidity sensing,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 325, no. April, p. 128795, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128795.
- [71] P. Prieto-Cortés, R. I. Álvarez-Tamayo, M. García-Méndez, and M. Durán-Sánchez, “Lossy mode resonance generation on sputtered aluminum-doped zinc oxide thin films deposited on multimode optical fiber structures for sensing applications in the 1.55 μm wavelength range,” *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 19, 4189, 2019, doi: 10.3390/s19194189.
- [72] F. J. Ozcariz, Aritz; Piña-Azamar, Dafne A; Zamarreño, Carlos R.; Dominguez, René; Arregui, “Aluminum doped zinc oxide (AZO) coated optical fiber LMR refractometers – an experimental demonstration,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 281, pp. 698-704, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.10.158.

- [73] C. R. Zamarreño, M. Hernáez, I. Del Villar, I. R. Matías, S. Member, and F. J. Arregui, "ITO Coated Optical Fiber Refractometers Based on Resonances in the Infrared Region," vol. 10, no. 2, pp. 2009–2010, 2010.
- [74] I. R. Hernaez, Miguel; del Villar, Ignacio; Zamarreño, Carlos R; Arregui, Francisco J and Matias, "Optical fiber refractometers based on lossy mode resonances supported by TiO₂ coatings," *Appl. Opt.*, vol. 49, no. 20, pp. 3980–3985, 2010, doi: <https://doi.org/10.1364/AO.49.003980>.
- [75] C. R. Zamarreño *et al.*, "Sensing properties of indium oxide coated optical fiber devices based on lossy mode resonances," *IEEE Sens. J.*, vol. 12, no. 1, pp. 151–155, 2012, doi: 10.1109/JSEN.2011.2142181.
- [76] P. Sánchez, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. Del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "SnO₂ Based Optical Fiber Refractometers," vol. 8421, pp. 2–5, 2012, doi: 10.1117/12.975021.
- [77] P. S. D. Mendizabal and K. G. C. R. Zamarreño, "Wind turbines lubricant gearbox degradation detection by means of a lossy mode resonance based optical fiber refractometer," *Microsyst. Technol.*, 2015, doi: 10.1007/s00542-015-2791-1.
- [78] A. Ozcariz, I. Martinez, C. R. Zamarreño, and F. J. Arregui, "Development of Copper Oxide Thin Film for Lossy Mode Resonance-Based Optical Fiber Sensor," pp. 2–5, 2018, doi: 10.3390/proceedings2130893.
- [79] M. Hernaez, A. G. Mayes, and S. Melendi-Espina, "Lossy Mode Resonance Generation by Graphene Oxide Coatings Onto Cladding-Removed Multimode Optical Fiber," *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 15, pp. 6187–6192, 2019, doi: 10.1109/JSEN.2019.2906010.
- [80] B. U. Fiber and O. Refractometer, "Design and Fabrication of Lossy Mode Resonance," *J. Lightwave Technol.*, vol. 34, no. 17, pp. 4186–4193, 2016.
- [81] S. P. Usha and B. D. Gupta, "Performance analysis of zinc oxide-implemented lossy mode resonance-based optical fiber refractive index sensor utilizing thin film/nanostructure," *Appl. Opt.*, vol. 56, no. 20, p. 5716, 2017, doi: 10.1364/ao.56.005716.
- [82] K. Kosiel, M. Koba, M. Masiewicz, and M. Śmietana, "Tailoring properties of lossy-mode resonance optical fiber sensors with atomic layer deposition technique," *Opt. Laser Technol.*, vol. 102, pp. 213–221, 2018, doi:

10.1016/j.optlastec.2018.01.002.

- [83] Q. Wang, X. Li, W. M. Zhao, and S. Jin, "Lossy mode resonance-based fiber optic sensor using layer-by-layer SnO₂ thin film and SnO₂ nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 492, pp. 374–381, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.06.168.
- [84] P. Zubiarte, C. R. Zamarreño, I. Del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "High sensitive refractometers based on lossy mode resonances (LMRs) supported by ITO coated D-shaped optical fibers," *Opt. Express*, vol. 23, no. 6, p. 8045, Mar. 2015, doi: 10.1364/oe.23.008045.
- [85] C. L. Tien, H. Y. Lin, and S. H. Su, "High Sensitivity Refractive Index Sensor by D-Shaped Fibers and Titanium Dioxide Nanofilm," *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2018, 303740, 2018, doi: 10.1155/2018/2303740.
- [86] A. Ozcariz, M. Dominik, M. Smietana, C. R. Zamarreño, I. Del Villar, and F. J. Arregui, "Lossy mode resonance optical sensors based on indium-gallium-zinc oxide thin film," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 290, pp. 20–27, 2019, doi: 10.1016/j.sna.2019.03.010.
- [87] O. Fuentes, I. Del Villar, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Lossy mode resonance sensors based on lateral light incidence in nanocoated planar waveguides," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-45285-x.
- [88] O. Fuentes, J. Goicoechea, J. M. Corres, I. Del Villar, A. Ozcariz, and I. R. Matias, "Generation of lossy mode resonances with different nanocoatings deposited on coverslips," *Opt. Express*, vol. 28, no. 1, p. 288, 2020, doi: 10.1364/oe.28.000288.
- [89] I. Del Villar *et al.*, "Lossy Mode Resonance Sensors based on Tungsten Oxide Thin Films," *Proc. IEEE Sensors*, vol. 2020-Octob, pp. 20–23, 2020, doi: 10.1109/SENSOR47125.2020.9278899.
- [90] P. Zubiarte, C. R. Zamarreño, I. Del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "D-shape optical fiber pH sensor based on Lossy Mode Resonances (LMRs)," 2015 IEEE SENSORS, 2015, pp. 1-4, doi: 10.1109/ICSENS.2015.7370421.
- [91] C. R. Zamarreño *et al.*, "Optical fiber pH sensor fabrication by means of indium tin oxide coated optical fiber refractometers," vol. 7, no. 11-12, pp. 2705–2707, 2010, doi: 10.1002/pssc.200983800.
- [92] C. Elosúa *et al.*, "Sensors and Actuators B: Chemical Lossy mode resonance optical fiber sensor to detect organic vapors," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol.

187, pp. 65–71, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.09.046.

- [93] C. Barriain, A. Luquin, M. Laguna, and I. R. Matias, "Sensors and Actuators B: Chemical Volatile organic compounds optical fiber sensor based on lossy mode resonances," vol. 173, pp. 523–529, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2012.07.048.
- [94] S. K. Mishra, S. P. Usha, and B. D. Gupta, "A lossy mode resonance-based fiber optic hydrogen gas sensor for room temperature using coatings of ITO thin film and nanoparticles," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 27, 045103, 2016, doi: 10.1088/0957-0233/27/4/045103.
- [95] S. P. Usha, S. K. Mishra, and B. D. Gupta, "Fiber optic hydrogen sulfide gas sensors utilizing ZnO thin film/ZnO nanoparticles: A comparison of surface plasmon resonance and lossy mode resonance," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 218, pp. 196–204, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.04.108.
- [96] P. Kumar, K. H. Kim, and A. Deep, "Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 70, pp. 469–481, 2015, doi: 10.1016/j.bios.2015.03.066.
- [97] N. Bhalla, P. Jolly, N. Formisano, and P. Estrela, "Introduction to biosensors," *Essays Biochem.*, vol. 60, no. 1, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1042/EBC20150001.
- [98] B. D. AzaharAli, "Nanomaterials in Biosensors: Fundamentals and Applications," *Nanomaterials for biosensors*, 1-74, 2018.
- [99] W. J. Parak, A. E. Nel, and P. S. Weiss, "Grand Challenges for Nanoscience and Nanotechnology," *ACS Nano*, vol. 9, no. 7, pp. 6637–6640, 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b04386.
- [100] C. R. Kagan, "At the Nexus of Food Security and Safety: Opportunities for Nanoscience and Nanotechnology," *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 2985–2986, 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b01483.
- [101] A. B. Socorro, J. M. Corres, I. Del Villar, F. J. Arregui, and I. R. Matias, "Sensors and Actuators B: Chemical Fiber-optic biosensor based on lossy mode resonances," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 174, pp. 263–269, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2012.07.039.
- [102] A. B. Socorro, J. M. Corres, I. Del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "Celiac disease biodetection using lossy mode resonances generated in tapered single-mode optical fibers," *Optical Fiber Sensors Conference 2014*, vol. 9157, pp. 1–4,

2014, doi: 10.1117/12.2059254.

- [103] P. Zubiate, C. R. Zamarreño, P. Sánchez, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "Biosensors and Bioelectronics High sensitive and selective C-reactive protein detection by means of lossy mode resonance based optical fiber devices," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 93, pp. 176–181, 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.09.020.
- [104] S. P. Usha and B. D. Gupta, "Biosensors and Bioelectronics Urinary p-cresol diagnosis using nanocomposite of ZnO / MoS₂ and molecular imprinted polymer on optical fiber based lossy mode resonance sensor," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 101, no. October 2017, pp. 135–145, 2018, doi: 10.1016/j.bios.2017.10.029.
- [105] P. Zubiate *et al.*, "Fiber-based early diagnosis of venous thromboembolic disease by label-free D-dimer detection," *Biosens. Bioelectron. X*, vol. 2, p. 100026, 2019, doi: 10.1016/j.biosx.2019.100026.
- [106] M. Sno, S. Sharma, A. M. Shrivastav, and B. D. Gupta, "Lossy Mode Resonance Based Fiber Optic Creatinine Sensor Fabricated Using Molecular Imprinting Over Nanocomposite of MoS₂/SnO₂," *IEEE Sensors J.* vol. 20, no. 8, pp. 4251–4259, 2020.
- [107] F. Chiavaioli *et al.*, "Femtomolar Detection by Nanocoated Fiber Label-Free Biosensors," *ACS Sensors*, vol. 3, no. 5, pp. 936–943, May 2018, doi: 10.1021/acssensors.7b00918.
- [108] O. Fuentes, J. M. Corres, I. R. Matias, and I. Del Villar, "Generation of Lossy Mode Resonances in Planar Waveguides Toward Development of Humidity Sensors," *J. Light. Technol.*, vol. 37, no. 10, pp. 2300–2306, 2019, doi: 10.1109/JLT.2019.2902045.
- [109] I. Dominguez, I. Del Villar, O. Fuentes, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Dually nanocoated planar waveguides towards multi-parameter sensing," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-83324-8.

Capítulo 3.

Sensores ópticos para la medición de humedad relativa y respiración.

El uso de materiales como el óxido de cobre (CuO) permite la generación de resonancias de modos con pérdidas (LMR) en un amplio rango del espectro óptico, tanto en el visible como en el infrarrojo cercano (NIR). Para esto, se puede utilizar una configuración basada en la incidencia de la luz lateral en el borde de una estructura de guía de onda plana (cubreportas). Por otra parte, el uso de recubrimientos adicionales como el óxido de estaño (SnO₂) y agarosa permite aumentar la sensibilidad del sensor, optimizando su respuesta a la detección de parámetros como la humedad relativa y la monitorización de la respiración. El comportamiento y respuesta de los sensores depende de la posición de la LMR en el espectro óptico, por lo que es conveniente determinar las reglas de diseño que permitan un comportamiento óptimo del sensor. Los sensores situados en el NIR presentaron un mejor comportamiento en términos de sensibilidad y calidad de la señal.

3.1. Introducción.

Hoy día, el desarrollo de sensores para la medición de parámetros como la humedad relativa (RH) despierta un gran interés debido a la amplia variedad de aplicaciones que tienen en diferentes áreas, tales como la industria medioambiental, farmacológica en la producción de medicamentos, industria alimentaria en procesos de deshidratación, refrigeración y conservación de alimentos, industria químico-biológica y en la medicina, en el mejoramiento de la calidad de vida de las personas a través del estudio, diagnóstico y monitoreo de variables fisiológicas como la respiración [1]–[3].

Además, con la medición de la respiración, es posible evaluar el estado fisiológico del cuerpo humano registrando algunos de sus parámetros característicos, como la frecuencia respiratoria [4]. La frecuencia respiratoria es el número de respiraciones realizadas en un periodo determinado. Este parámetro fisiológico, junto con la frecuencia cardíaca y la presión arterial, se utiliza para estimar el estado de salud básico de los pacientes [5]. Las anomalías en la frecuencia respiratoria y los patrones de respiración son predictores de trastornos como paro cardíaco, las enfermedades pulmonares (como la neumonía) y el síndrome de apnea del sueño (SAS), entre otros [6]–[8].

Para la medición de la RH existen varios tipos de sensores, los cuales se pueden clasificar de una manera sencilla en mecánicos, electrónicos y ópticos [9]. Vale señalar que, para la monitorización de la respiración humana se han implementado varios métodos, como el uso de instrumentos biomédicos de precisión basados en el sonido, flujo de aire, el uso de tecnologías de las comunicaciones inalámbricas y el análisis de datos y sensores [5], [10], entre otros. Dentro de las tecnológicas existentes para la monitorización de la respiración humana mediante sensores se encuentran los sensores de temperatura (detectan las variaciones de temperatura entre el flujo de aire inhalado y exhalado), los sensores de presión (detectan la expansión y constricción del pecho o el flujo de aire de la nariz), y los sensores acústicos (controlan la respiración basándose en el sonido) [5], [6]; también existen los sensores de respiración electrónicos basados en diferentes enfoques, como películas piezoeléctricas, electrodos textiles secos y electrodos capacitivos flexibles [10].

En los últimos años, se han publicado estudios relacionados con los sensores de RH basados en LMR, que se pueden fabricar sobre estructuras de fibra multimodo y monomodo, fibras ópticas estrechadas (*tapers*) y fibras de tipo D [11],[12]. De todas ellas, tal y como se comentó en el capítulo 2, las fibras en forma D presentan la mejor configuración para la fabricación de sensores basados en LMR y se caracterizan por la posibilidad de reducir el ancho espectral de la LMR al separar la componente TE de la componente TM [13],[14],[15]. Sin embargo, las fibras en forma de D son costosas, no son fáciles de obtener ni de manipular. Por esta razón, en este trabajo se han utilizado estructuras de guía de ondas planas (portaobjetos y cubreobjetos) con luz de incidencia lateral [16]. Estas estructuras, a diferencia de la fibra en forma de D, son más fáciles de usar y no limitan el rango de operación del espectro óptico, además de que permiten separar los componentes TM y TE [13].

También, se demostrará cómo, a partir de un material generador de LMR, se pueden depositar uno o varios materiales hacia la detección de un parámetro específico, en este caso la RH y monitorización de la respiración, pudiendo ampliar este concepto de combinar una capa de material que genera la LMR con otros materiales depositados en esta capa que permiten la utilización del dispositivo en una aplicación específica.

Además, teniendo en cuenta que, en la monitorización de la respiración se requiere un tiempo de respuesta más corto, se da un paso adelante al comparar el rendimiento del dispositivo en configuraciones basadas en longitud de onda e intensidad. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en ambas configuraciones, se

extraerán algunas conclusiones de cara a la optimización del rendimiento del dispositivo final, cuyo comportamiento también depende de la deposición, o no, de una capa final de agarosa.

3.2 Montaje Experimental

En esta sección se detallan las estructuras, procedimientos y consideraciones necesarias para la fabricación y caracterización de los sensores. La Fig. 1 muestra el montaje experimental desarrollado de la estructura del sensor para la medición de la RH y la respiración. Esta estructura consta de dos fibras ópticas multimodo de Ocean Optics (núcleo / revestimiento de 200/225 μm de diámetro). Un extremo de una de las fibras se conectó a una fuente de luz de banda ancha de tungsteno halógeno ASBN-W de Spectral Products Inc. y el otro extremo se colocó frente a una de las caras laterales del cubreportas que actúa como una guía de ondas plana. La luz saliente de la guía de ondas fue recibida por la otra fibra multimodo que estaba conectada a dos espectrómetros USB2000 FLG y NIRQUEST de Ocean Optics Inc., que operan en el rango de longitud de onda visible (400-1000 nm) y en el rango de longitud de onda NIR (900-1700 nm).

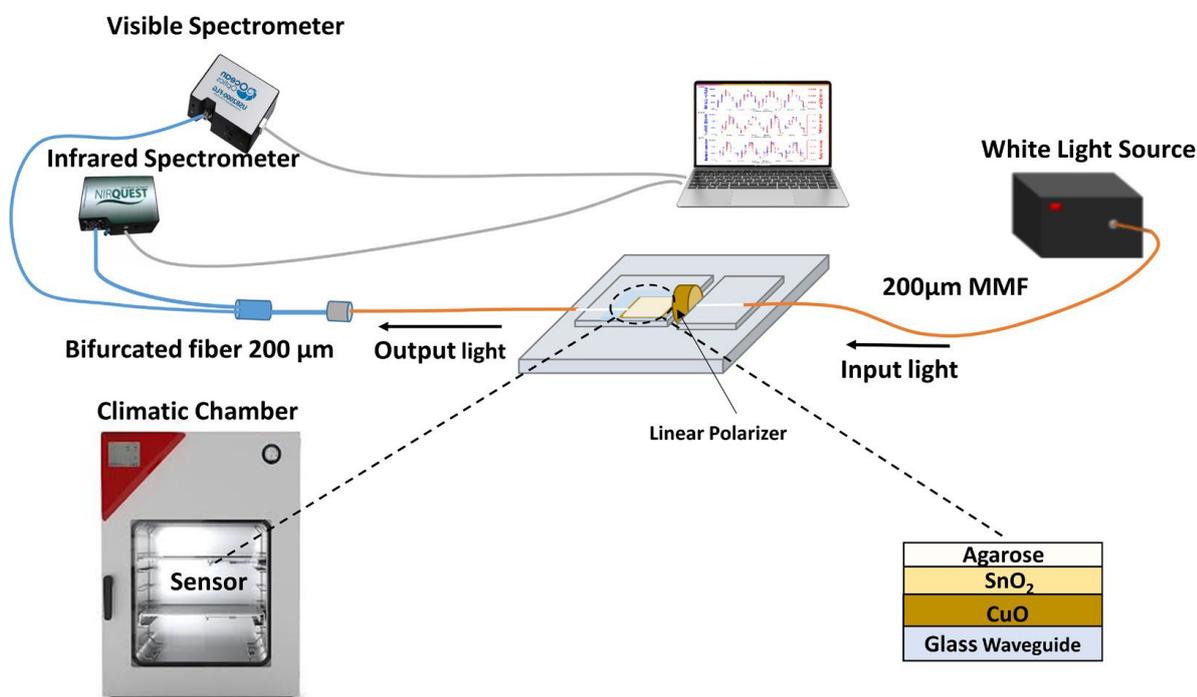


Fig. 1. Montaje experimental para la fabricación y caracterización del sensor de humedad relativa y respiración medida en longitud de onda.

Para la medición de la respiración se emplearon dos sistemas de medida, uno en longitud de onda tanto en visible como en el infrarrojo y otro en intensidad, sustituyendo los espectrómetros por un Fotodiodo Laser PD300-UV P/N7Z02413 de Ophir Photonic de amplio rango espectral (200 a 1100 nm). El objetivo fundamental de esta segunda medida en intensidad es obtener tiempos de respuestas más rápidos para la medición de la respiración, así como también el abaratamiento del coste del dispositivo final, acercándolo de esta manera a su aplicación industrial (Fig. 2).

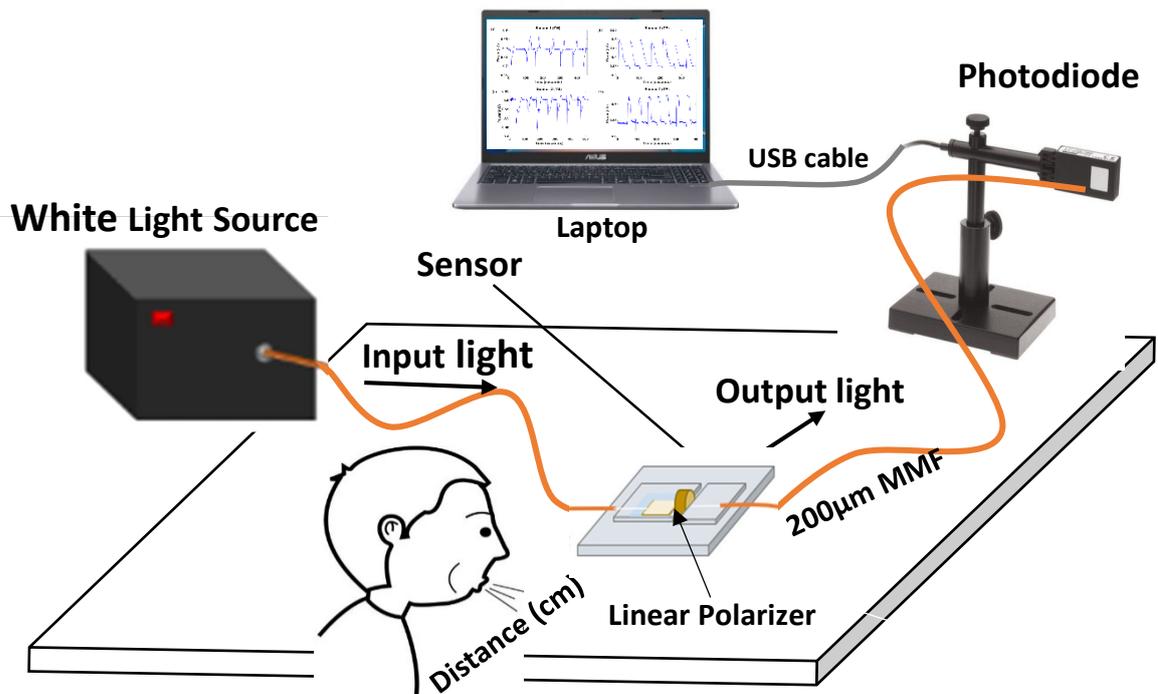


Fig. 2. Montaje experimental para la monitorización de la respiración en intensidad, mediante un Fotodiodo.

3.3. Sensor de humedad relativa.

3.3.1. Fabricación.

En esta etapa, el cubreportas se colocó sobre una base de polimetilmetacrilato (PMMA) y se recubrió con dos películas delgadas de dos óxidos metálicos: óxido de cobre (CuO) y óxido de estaño (SnO₂) (Fig.1). Para la deposición de ambos materiales se utilizó la máquina de pulverización catódica de corriente continua (K675XD de Quorum Technologies, Ltd.). Los parámetros utilizados para los recubrimientos de CuO fueron 6×10^{-2} mbar de presión parcial de argón y 75 mA de intensidad de corriente, mientras que para SnO₂ se utilizaron 7×10^{-2} de presión parcial de argón y 90 mA de intensidad de corriente. La evolución del espectro durante la deposición de las películas delgadas fue monitorizada con el software Spectra Suite, de Ocean Optics Inc.

El objetivo del recubrimiento con CuO es generar resonancias LMR tanto en la región visible como en el NIR y, por lo tanto, fue necesario depositar el CuO durante 6 minutos. En cuanto al SnO₂, este material se empleó en algunos de los sensores para protegerlos de la degradación y aumentar la sensibilidad a la humedad. En esos casos se aplicó una capa muy fina de SnO₂ durante un tiempo de deposición de 40 segundos.

El cubreportas recubierto con CuO se denominará sensor S1 y el cubreportas recubierto con CuO y la otra película delgada encima de SnO₂ se denominará S2.

Además, se fabricaron tres sensores más con la misma estructura del sensor S2, pero con una capa adicional de agarosa de Sigma (cod. 05065) para aumentar aún más la sensibilidad a la RH. Para mantener la máxima solubilidad de la agarosa en agua pura, se empleó el método descrito por Arregui et al. [17]. Para ello se utilizó una máquina modelo WS-650SZ-6NPP / LITE de Laurell. La deposición se realizó a una velocidad de rotación de 700 rpm durante 3 minutos. Estos tres sensores depositados con concentraciones de agarosa de 0.2, 0.5 y 1.0% p/v, denominados respectivamente sensor S3, sensor S4 y sensor S5. La selección de estas concentraciones se basó en la limitación del método del baño de agua hirviendo, donde es necesario mezclar en un vaso de precipitados menos del 1,5% de agarosa en polvo en agua pura (esta es la máxima solubilidad de este tipo de agarosa en agua) [17].

Luego, el espesor del recubrimiento multicapa depositado en los sensores S3, S4 y S5 se caracterizó mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (SEM) (modelo UltraPlus FESEM de Carl Zeiss Inc.) con un detector en la lente a 3 kV y un diámetro de apertura de 30 μm.

En la Fig. 3 es posible observar el aumento de espesor del recubrimiento multicapa como una función de la concentración de agarosa: 86 nm para el 0,2%, 89 nm para el 0,5% y 104 nm para el 1%. Esto es debido al mayor espesor de la capa de agarosa. De hecho, en la Fig.3 se puede distinguir el recubrimiento superior de agarosa y el recubrimiento inferior de CuO, lo que permite calcular el espesor de la capa de agarosa: 29, 33 y 41 nm para las diferentes concentraciones de agarosa 0,2, 0,5 y 1% p/v, respectivamente. Sin embargo, no es posible distinguir la capa de SnO₂, la cual, de acuerdo con el tiempo de deposición de 40 segundos, debería presentar un espesor de alrededor de 5-10 nm [16].

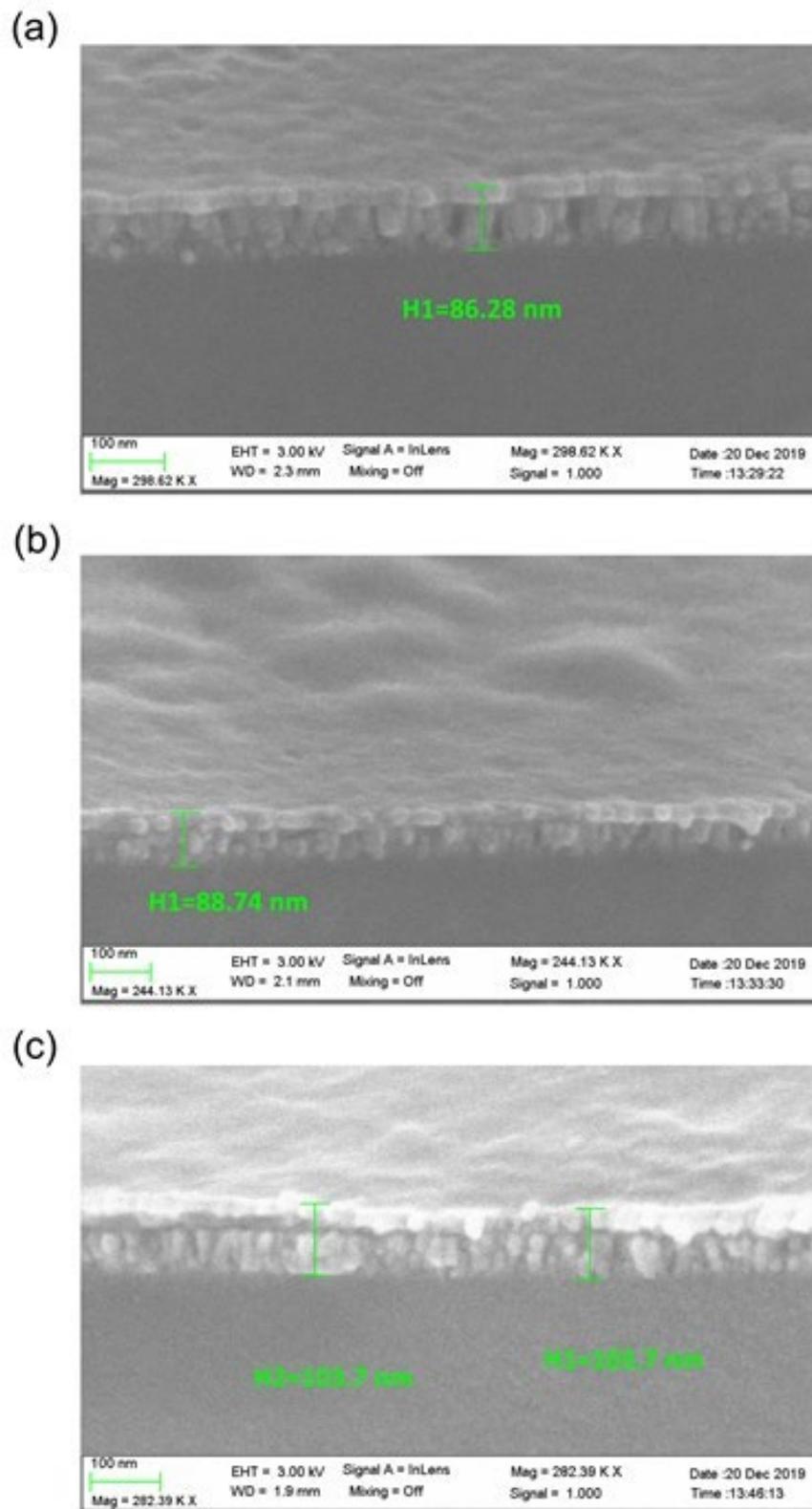


Fig. 3. Imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM). Caracterización de los recubrimientos multicapa de $\text{CuO} + \text{SnO}_2 + \text{agarosa}$ depositados en sensores: (a) S3 - concentración de agarosa 0.2% p/v; (b) S4 - concentración de agarosa 0.5% p/v; (c) S5 - concentración de agarosa 1% p/v. El recubrimiento de SnO_2 era demasiado delgado para distinguirse en la imagen SEM.

Además, tanto el SnO₂ como el CuO cumplen con las condiciones de generación de LMR en todo el espectro analizado de acuerdo con lo demostrado en [16]. En la misma referencia hay también un estudio con microscopio AFM del valor medio del espesor de la película y su desviación estándar. la aspereza de las superficies se estimó utilizando la raíz cuadrada media (root mean square - rms) de la rugosidad en un área homogénea. En el caso de SnO₂ la rms fue de ± 4.7 nm y en el del CuO ± 2.0 nm. Finalmente, se usó la cámara climática serie KMF-115 de Binder para realizar las pruebas de respuesta a la humedad relativa. Los sensores se probaron en escalones crecientes y decrecientes de RH: 30, 50, 70 y 90%. La RH se mantuvo estable durante 30 minutos en los diferentes ciclos, a temperatura de 25° C en todos los experimentos.

3.3.2. Resultados Experimentales.

3.3.2.1. Caracterización de la resonancia.

La Fig. 4 muestra los resultados de la evolución del espectro obtenido durante la progresiva deposición de CuO sobre una de las caras de un cubreporta (face 1) [18]. La deposición se para cuando la LMR es ya visible en el espectro con el que se está trabajando. En la aplicación desarrollada en [18] se deseaba trabajar a longitudes de onda entre 400 y 1000 nm, así que se paró la deposición cuando la LMR era visible a 650 nm. Siguiendo esta misma estrategia, se aplicó una capa un poco más gruesa de CuO al sensor S3 hasta que se visualizó en el espectro infrarrojo. Luego se depositó SnO₂ y agarosa. Se observa que tras la deposición de CuO se obtiene una LMR a 1106 nm. Después de esto, la deposición de una capa de SnO₂, genera un cambio en longitud de onda de 94 nm en el espectro óptico, es decir, la longitud de onda de la LMR se desplaza a 1200 nm. Finalmente, tras la deposición de una capa adicional de agarosa con una concentración de 0.2% p/v, la LMR desplazó 195 nm y se localizó a 1395 nm.

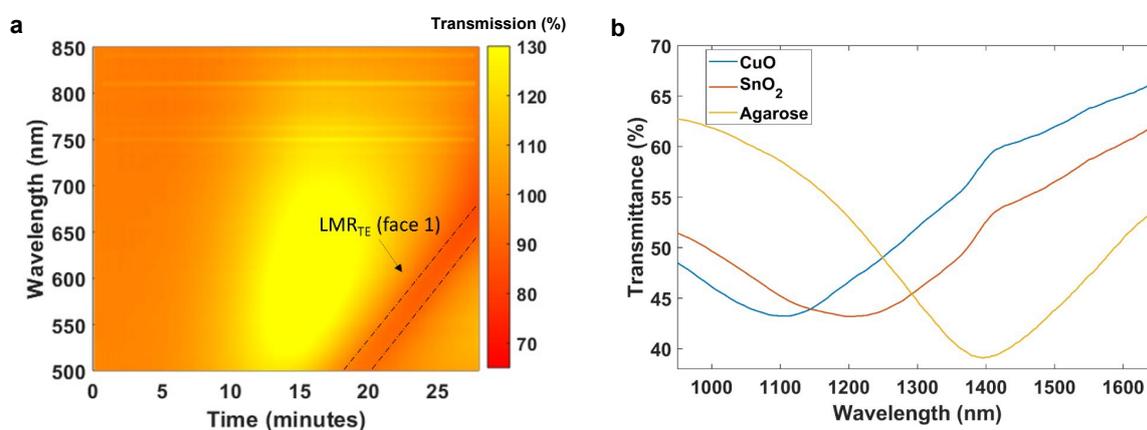


Fig. 4. a) Monitorización del espectro en transmisión conforme se deposita CuO en cubreporta. Reimpreso con permiso de [18]. b) Espectro después de cada fase de construcción de sensor S3: deposición de CuO, deposición de SnO₂ y una capa adicional de agarosa con una concentración de 0.2% p/v.

También se evidencia que el desplazamiento en longitud de onda tras la deposición de agarosa es 2 veces mayor que el desplazamiento en longitud de onda observado después de la deposición con SnO₂. Sin embargo, según lo descrito en la sección 3.3.1., la capa de agarosa es mucho más gruesa con un espesor de 29 nm que la capa de SnO₂ que presenta un espesor de 5nm. En este sentido, es importante destacar que el SnO₂ presenta un alto índice de refracción de alrededor de 1.8-1.9 [16], el cual, según la teoría de la LMR, induce a un mayor desplazamiento de la longitud de onda que un recubrimiento con un índice de refracción más bajo [20], como es el caso de la capa porosa o agarosa [19].

La Tabla 1 muestra las longitudes de ondas de las resonancias después de cada fase de construcción de los sensores S3, S4 y S5, es decir, después de la deposición de CuO, SnO₂ y la capa final adicional de agarosa. A pesar de la discrepancia en la posición de la LMR tras la deposición de CuO, debido a la limitación en términos de reproducibilidad del sistema de sputtering DC utilizado en los experimentos, se pueden extraer dos conclusiones principales de los resultados.

La primera conclusión es que en los sensores S3, S4 y S5 hay un desplazamiento similar en la longitud de onda tras la deposición de SnO₂. Esto ocurre porque el SnO₂ se depositó durante muy poco tiempo (40 segundos) y el desplazamiento de la longitud de onda inducido fue mucho más corto que con el CuO, el cual se depositó durante un tiempo de 6 minutos, lo que permitió desplazar la resonancia desde longitudes de onda inferiores entre 400 nm hasta 800-1000 nm. La segunda conclusión es que la concentración de agarosa en agua desempeña un papel importante en el desplazamiento de la longitud de onda de la LMR. Para la concentración de agarosa del 0.2% p/v el desplazamiento de la longitud de onda fue de 195 nm, para el 0.5% de 226 nm, mientras que para el 1% fue de 350 nm.

Table 1. Longitudes de ondas de los LMRs centrado después de cada fase de construcción de los sensores 3, 4 y 5.

Sensor	LMR deposición CuO (nm)	LMR deposición SnO ₂ (nm)	LMR deposición agarosa (nm)
3	1106	1200	1395
4	865	924	1150
5	928	1005	1355

3.3.2.2. Caracterización del sensor de humedad relativa.

Para caracterizar la respuesta del dispositivo como un sensor de RH, se llevaron a cabo varios experimentos en los que se comparó la señal del sensorelectrónico de la cámara climática con los sensores ópticos explicados en la sección 3.3.1.

En lo sucesivo, las curvas rojas corresponderán a las variaciones en la longitud de onda LMR del sensor óptico mientras que las curvas azules se referirán a la respuesta a las variaciones de RH experimentadas por el sensor electrónico de la cámara climática.

El primer sensor analizado fue el S1, donde se depositó sólo una capa de CuO. La Fig. 5 muestra que este sensor tiene poca sensibilidad a los cambios de humedad relativa y también se observa una deriva e inestabilidades de la señal.

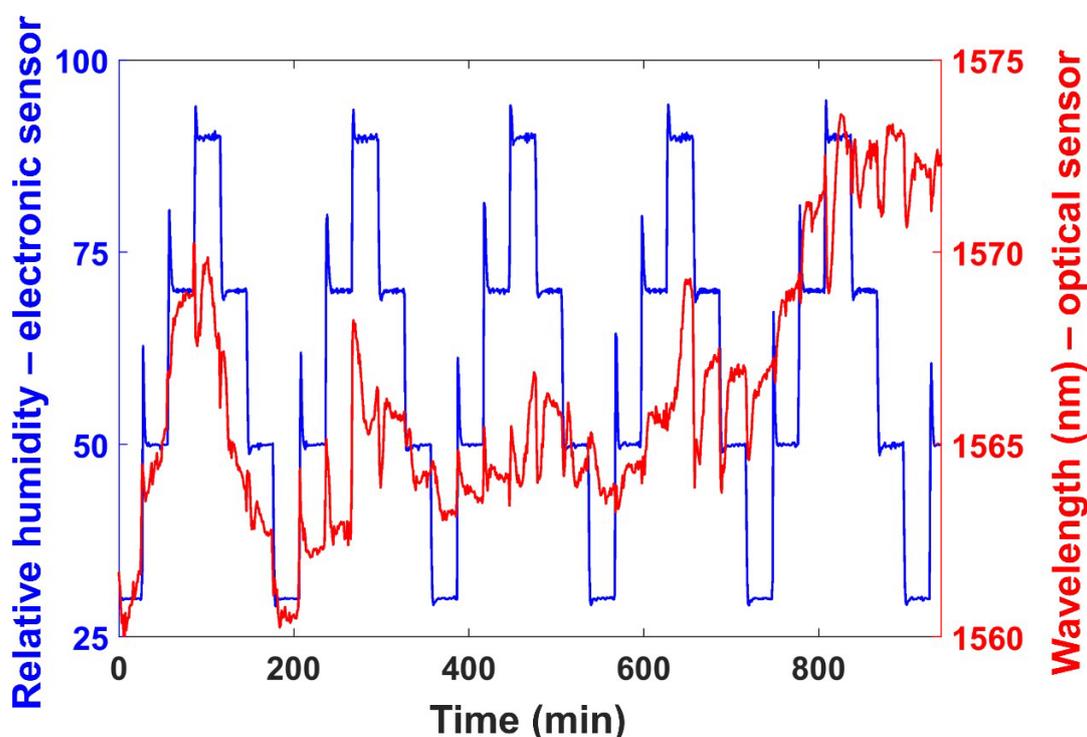


Fig. 5. Respuesta a la RH del sensor 1, depositado con CuO, comparado con el sensorelectrónico de la cámara climática.

Para solucionar el problema de la mala sensibilidad a la humedad relativa del sensor S1, se depositó una capa adicional de SnO₂. Este sensor S2 fue descrito en la sección 3.3.1, el cual está compuesto por dos capas: una capa de CuO y otra de SnO₂. La selección del óxido de estaño se basó en su buena sensibilidad a la humedad relativa

[21], [22], además de que es más estable que otros materiales como el óxido de indio (ITO) [23], [24].

Lo anterior se confirma en la Fig.6, donde se muestra la respuesta a la humedad relativa del sensor S2 tanto en la región visible (Fig.6a) como en la región NIR (Fig.6b), mediante la monitorización de las LMR polarizada TM y TE. La presencia de la LMR polarizada TE a longitudes de onda más largas y la LMR polarizada TM a longitudes de onda más cortas es un concepto bien conocido que se ha observado con otros materiales con un índice de refracción alto como el óxido de indio [20]. En vista del alto índice de refracción del CuO,este material fue utilizado aquí y así se pudo generar la LMR.

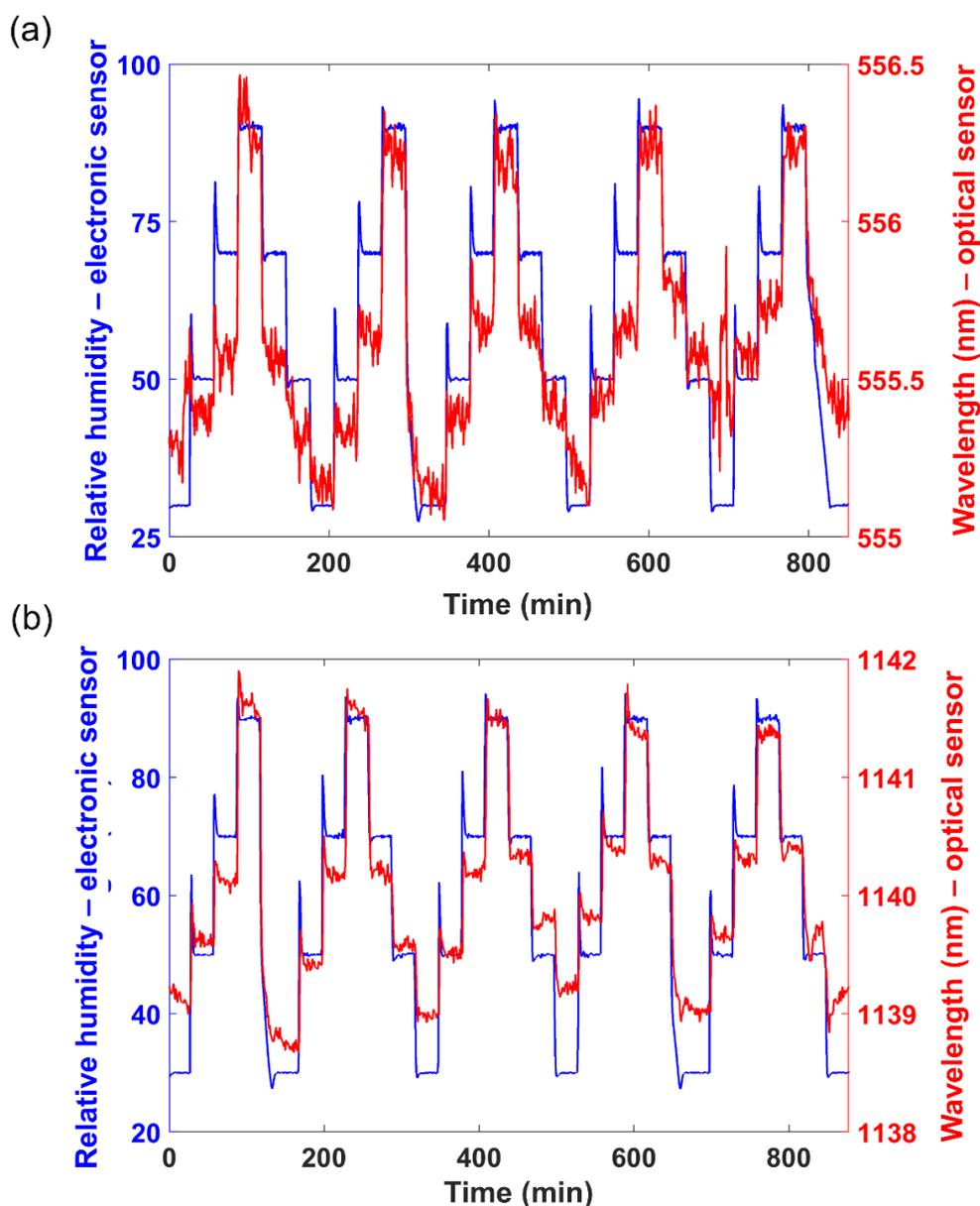


Fig. 6. Respuesta a la humedad del sensor S2, depositado con CuO y SnO₂, comparado con el sensor electrónico de la cámara climática: (a) Región Visible (b) Región NIR.

En la Fig. 6 se evidencia que la evolución de las longitudes de onda de la resonancia en la región visible y en la región NIR coinciden con la señal del sensor electrónico de la cámara climática. Sin embargo, existe un comportamiento diferente en ambos rangos de longitud de onda. Los desplazamientos máximos de la longitud de onda al variar la humedad relativa entre el 30% y el 90% para la región visible y la región NIR fueron de 1.3 y 2.85 nm respectivamente, que corresponden a sensibilidades de 0.021 y 0.047 nm/% de humedad relativa, respectivamente. En otras palabras, la capacidad para rastrear una LMR a longitudes de ondas largas permite obtener una sensibilidad dos veces mayor.

Atendiendo que se observa un mejor comportamiento a longitudes de ondas más largas, los sensores S3, S4 y S5, a los que se les depositó una capa adicional de agarosa, se fabricaron de tal manera que la LMR se situara en la región NIR tras la deposición de la estructura multicapa de $\text{CuO} + \text{SnO}_2 + \text{agarosa}$. La figura 7 muestra los resultados obtenidos con los tres sensores.

Al igual que para el sensor S2, existe una correspondencia entre el desplazamiento de la longitud de onda de la LMR observado con los sensores ópticos y la evolución de la señal observada con el sensor electrónico de la cámara climática, mostrando una respuesta rápida a las variaciones de la humedad relativa en cada uno de los ciclos evaluados. Sin embargo, la particularidad principal de este comportamiento es que la sensibilidad se incrementa en un factor de 5 a 10, demostrando las propiedades que posee la agarosa en términos de mejora de la sensibilidad del dispositivo.

Además, analizando con más detalles los resultados obtenidos con los tres sensores depositados con agarosa, es posible observar que con el sensor S3, el depositado a una concentración de agarosa del 0.2% p/v, la respuesta a la humedad relativa en el rango del 30 al 90% presenta un desplazamiento máximo de la longitud de onda de 18.25 nm. Con respecto al sensor S4, depositado con una concentración de agarosa del 0.5% p/v, el desplazamiento global de la longitud de onda es de 27 nm, mientras que para el sensor S5, depositado con una concentración de agarosa del 1% p/v, el desplazamiento de la longitud de onda es de 38.2 nm. Estos valores pueden ser expresados en términos de sensibilidad como 0.304 nm/%, 0.45 nm/% y 0.636 nm/% de humedad relativa, respectivamente, para los sensores S3, S4 y S5, indicando que la sensibilidad a la humedad relativa muestra una relación con la concentración de agarosa.

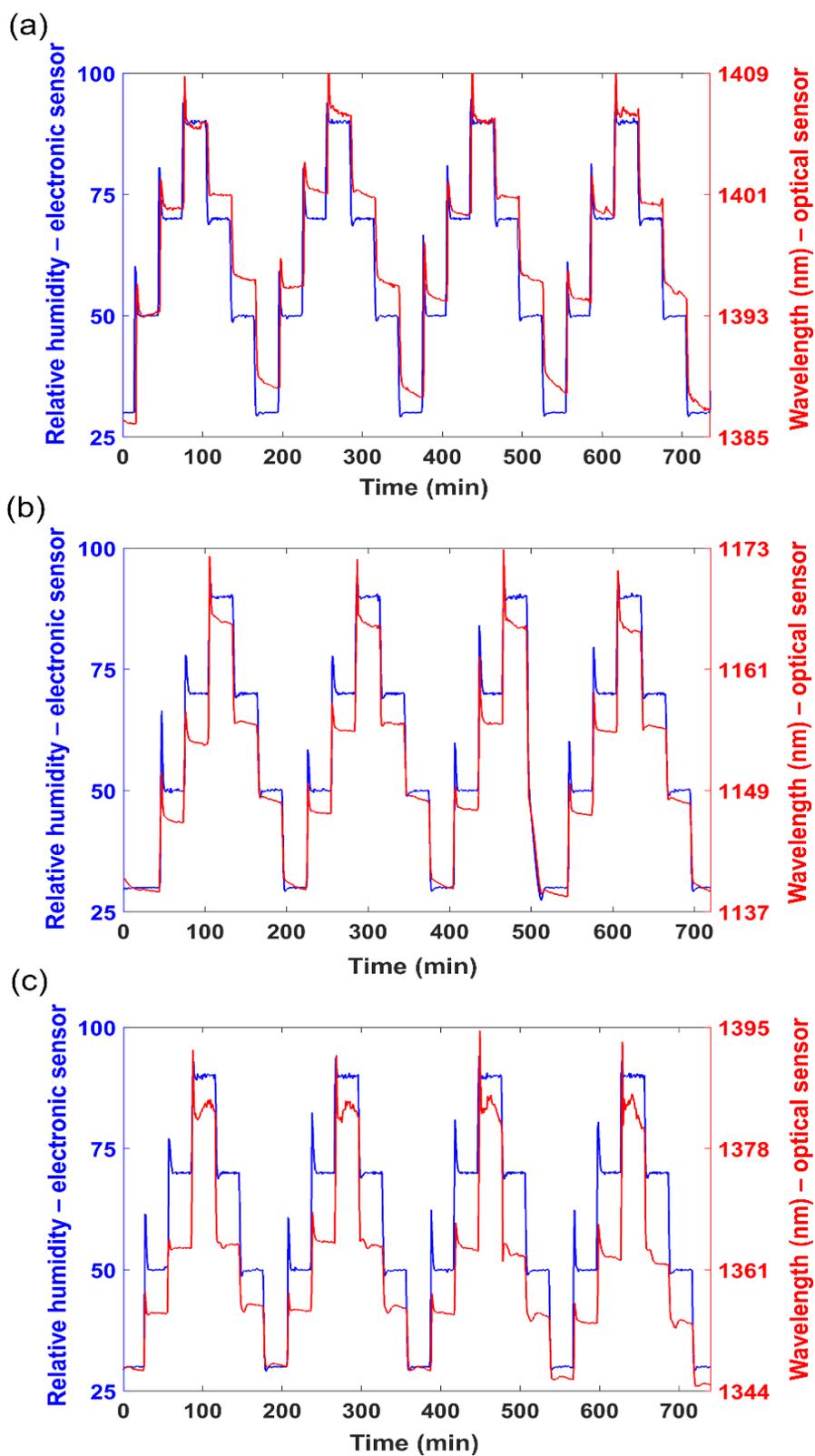


Fig. 7. Respuesta a la humedad, comparada con el sensor electrónico de la cámara climática, de los sensores (a) S3 (CuO+SnO₂+agarosa 0,2% p/v); (b) S4 (CuO+SnO₂+agarosa 0,5% p/v) y (c) S5 (CuO+SnO₂+agarosa 1% p/v).

Finalmente, la Fig. 8 muestra la relación entre la concentración de agarosa, el espesor de la capa de agarosa, el desplazamiento global de la longitud de onda de la LMR y la sensibilidad del sensor a la humedad. De ahí se puede deducir que al aumentar la concentración de agarosa se obtiene un recubrimiento más grueso, lo que conlleva a un mayor desplazamiento de la longitud de onda de resonancia y un aumento de la sensibilidad. Estos resultados coinciden con los resultados obtenidos en sensores de RH de fibra óptica recubiertos con agarosa en [19], y la razón para una mayor sensibilidad estriba en que el mayor espesor de la película permite que se atrape una mayor cantidad de agua y así se genere un mayor desplazamiento de la LMR.

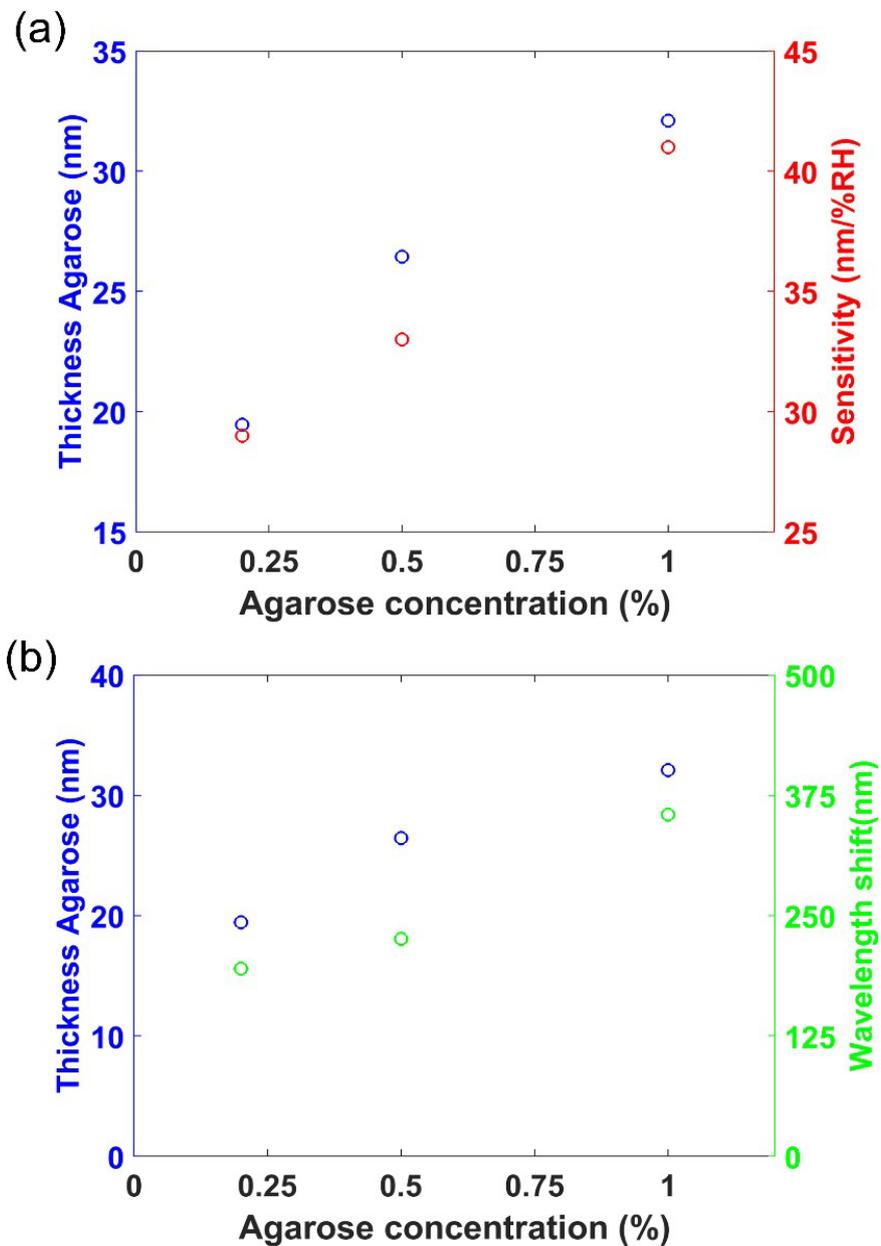


Fig. 8. (a) Espesor de la agarosa y sensibilidad en función de la concentración de agarosa; (b) Espesor de la agarosa y longitud de onda en función de la concentración de agarosa.

3.4. Sensor de respiración.

3.4.1. Fabricación.

Para la monitorización de la respiración, se diseñaron dos sensores: sensor (S1) y sensor (S2). En la fabricación del sensor S1, el cubreortas se recubrió con dos películas delgadas de dos óxidos metálicos. El primero fue óxido de cobre (CuO), para generar las resonancias, y el segundo óxido de estaño (SnO₂), para evitar la degradación de la primera película. La deposición se realizó de forma que, al final de la misma, el modo TM se sitúe en el rango visible y el modo TE en el infrarrojo, para poder posteriormente comparar el comportamiento de los sensores en ambos rangos espectrales.

El sensor S2 consta de la misma estructura que el sensor S1, pero presenta un recubrimiento adicional de una capa agarosa al 0.5% p/v. Para la deposición de los materiales empleados (óxidos metálicos y polímeros) como recubrimientos en los sensores S1 y S2, se utilizaron los mismos métodos y parámetros de deposición detallados en la sección 3.3.1.

Los espesores de los recubrimientos depositados en los sensores S1 y S2 se caracterizaron con un microscopio electrónico de barrido (SEM). La Fig. 9 muestra la imagen microscópica de estos recubrimientos. En el sensor S1 se evidencia un recubrimiento con un espesor total de 44 nm (Fig. 9a), donde el recubrimiento de SnO₂ (5 -10 nm) no se distingue debido a que esta última capa es muy fina y también porque el CuO y el SnO₂ son dos óxidos metálicos. En el sensor S2 tampoco se distingue la capa de SnO₂; sin embargo, se pueden apreciar dos regiones con un espesor total de 89 nm: la región superior correspondiente a la agarosa y otra inferior correspondiente al conjunto de espesores entre el SnO₂ y CuO (Fig. 9b).

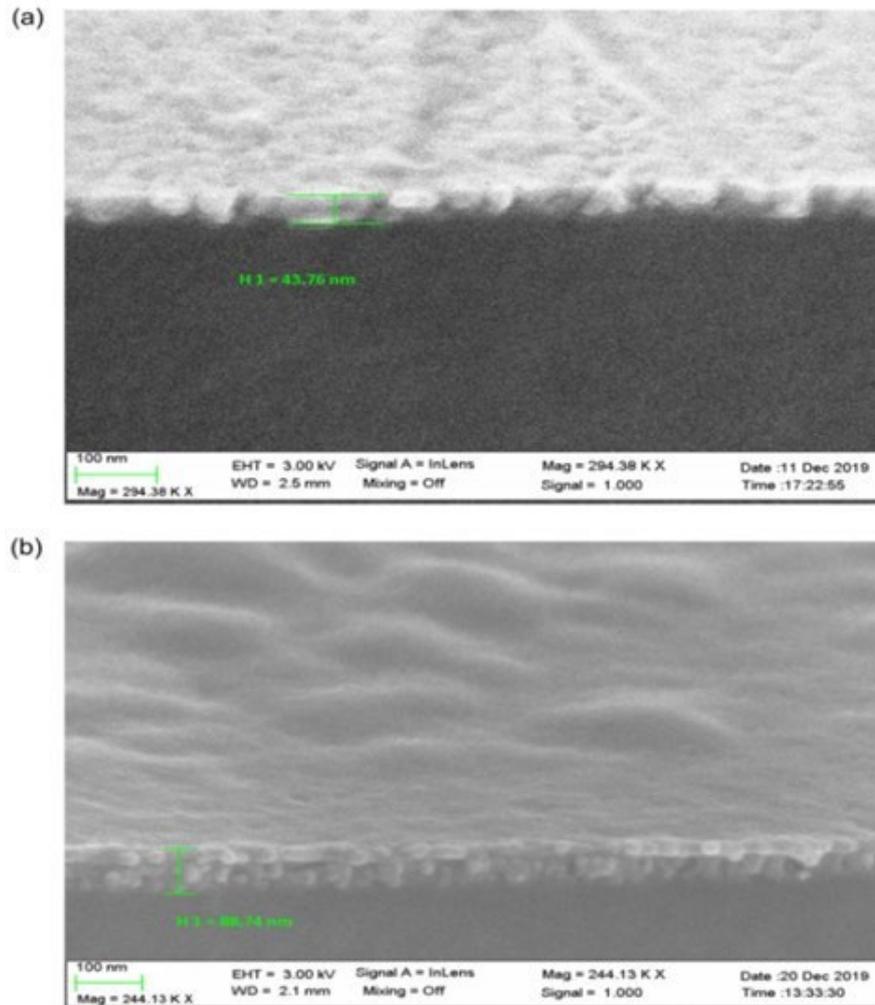


Fig. 9. Imagen de microscópico electrónico de barrido (SEM), caracterización del espesor de cada recubrimiento depositado en los sensores: (a) S1 ($\text{CuO} + \text{SnO}_2$); (b) S2 ($\text{CuO} + \text{SnO}_2 + \text{Agarosa } 0.5\% \text{ p/v}$).

Para evaluar la respuesta de los sensores S1 y S2 a la respiración, se realizaron dos tipos de ensayos. El primer ensayo consistió en monitorizar la respiración mediante el desplazamiento de la longitud de onda LMR, empleando el USB2000 FLG para la región visible y el NIRQUEST para la región infrarroja, mientras que en el segundo ensayo la monitorización de la respiración fue en intensidad en función de la respuesta de la potencia óptica de salida de un fotodiodo PD300-UV P/N7Z02413 (OphirPhotonic). En vista del tiempo de respuesta más rápido de la segunda configuración, los sensores S1 y S2 se situaron a diferentes distancias de la boca de un individuo y se sometieron a pruebas de respiración oral a diferentes distancias, mientras que con el mejor sensor se realizaron pruebas después de hacer ejercicio físico y para la respiración nasal. También se analizó detalladamente el tiempo de respuesta de los sensores.

3.4.2 Resultados experimentales.

3.4.2.1 Caracterización del sensor.

En las Figs. 10a y 10b se pueden observar las bandas espectrales (polarización TM y TE) correspondientes a los picos LMR obtenidos después de la fabricación de S1. Asimismo, en las Figs. 10c y 10d es posible observar las bandas espectrales correspondientes a los picos LMR obtenidos tras la construcción de S2, donde se depositó una capa adicional de agarosa. Es importante indicar que la componente TE de la resonancia LMR se encuentra localizada en ambos sensores en el infrarrojo, mientras la componente TM de la LMR se encuentra localizada en la región espectral visible. Este es el comportamiento típico en los sensores basados en este tipo de resonancias: la resonancia correspondiente a la componente TE se localiza a longitudes de onda más largas porque la longitud de onda de corte para estos modos TE se localiza a una longitud de onda más larga que para los modos TM, como se ha comentado anteriormente [20].

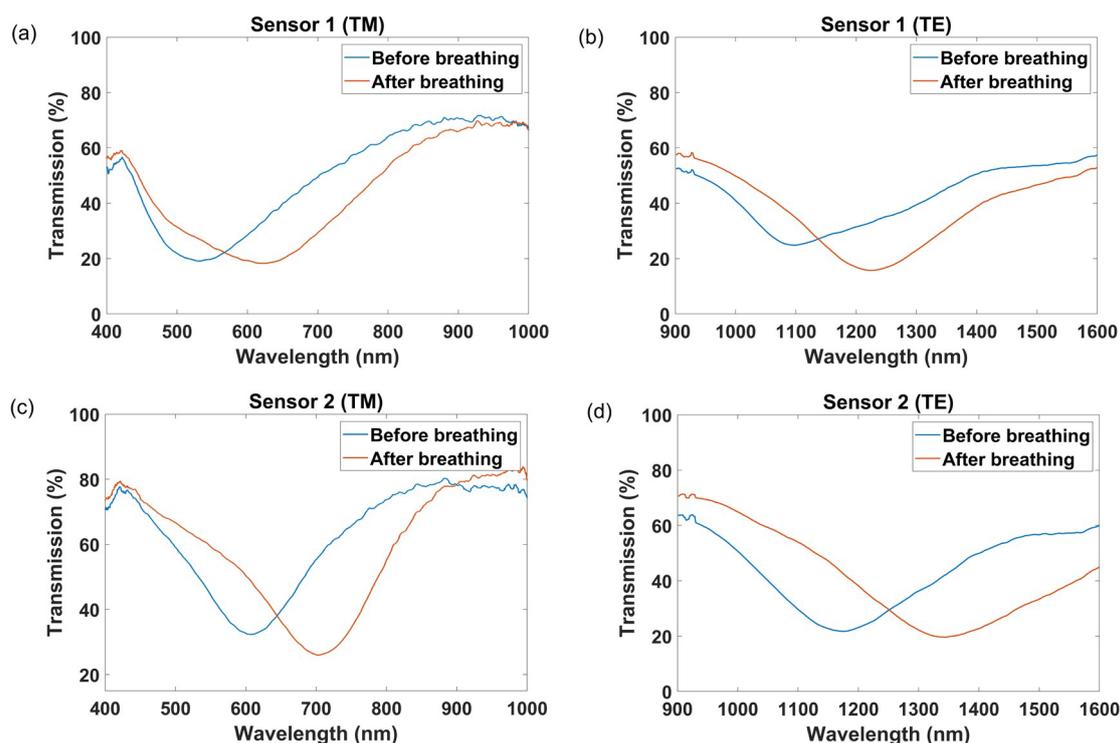


Fig. 10. Caracterización de las resonancias y respuestas de S1 y S2 a la monitorización de la respiración normal a una distancia de 2cm: (a) espectro óptico de S1, región visible, TM; (b) espectro óptico de S1, región NIR, TE; (c) espectro óptico de S2, región visible, TM; (d) espectro óptico de S2, región NIR región, TE.

3.4.2.2 Evaluación de la respuesta del sensor a la respiración mediante longitud de onda.

En la Fig. 10 también es posible observar, para todos los casos analizados, el desplazamiento de la longitud de onda LMR generado durante el ciclo de respiración (inhalación y exhalación), cuando los sensores S1 y S2 fueron situados a una distancia de 2 cm de la boca de un sujeto. Se observó un cambio de longitud de onda en los picos LMR en ambos sensores cuando el sujeto exhala aire. El S1 mostró un cambio de longitud de onda de 94 y 133 nm en la región visible y NIR respectivamente, lo que demuestra que el cambio de longitud de onda es mayor en la región NIR de acuerdo con lo reportado en la literatura [2]. Este comportamiento también se observó en S2, el cual presentó un desplazamiento de la longitud de onda de 95 y 167 nm en las polarizaciones TM y TE, respectivamente.

La Fig. 11 muestra la respuesta en longitud de onda de los sensores S1 y S2 para 6 ciclos consecutivos de inhalación/exhalación. Como se muestra en la Fig. 10, después de cada ciclo de respiración, la LMR se desplaza hacia longitudes de onda más largas. La parte inferior de la respuesta de la longitud de onda a la respiración, correspondientes a las longitudes de onda más cortas, corresponde al estado de inhalación, mientras que la parte superior indica la exhalación.

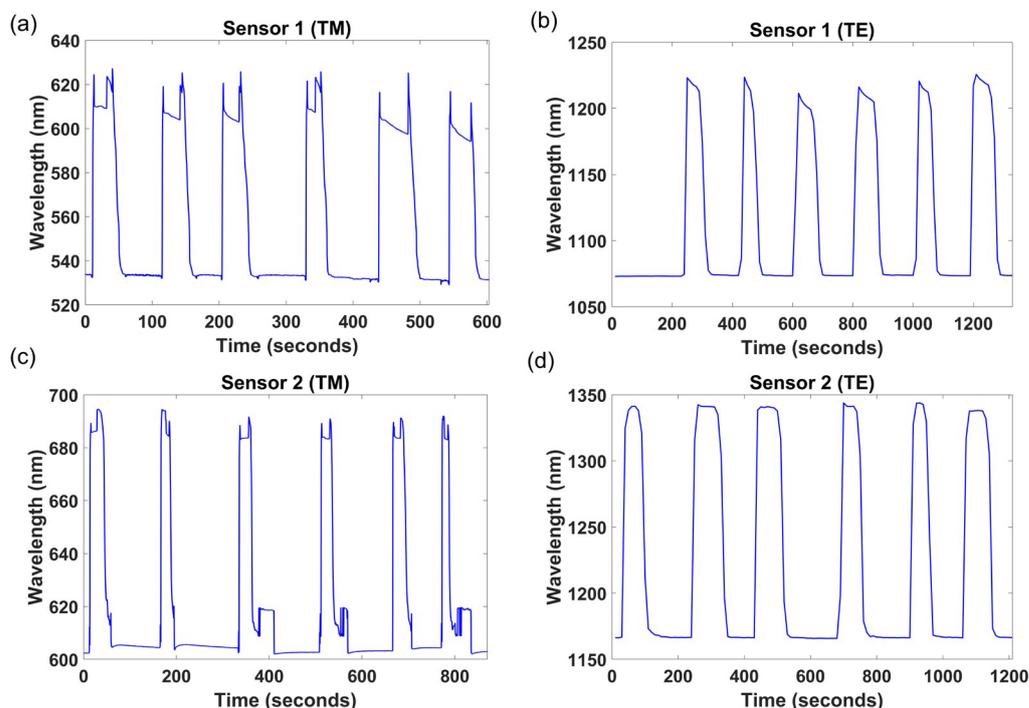


Fig. 11. Respuestas a la respiración en longitudes de onda de S1 y S2: (a) S1, región visible, TM; (b) S1, región NIR, TE; (c) S2, región visible, TM; (d) S2, región NIR, TE.

Es importante mencionar que las medidas se realizaron con un tiempo de muestreo elevado porque el espectrómetro utilizado necesitaba incrementar este parámetro para conseguir una intensidad óptica suficiente en el rango de longitudes de onda analizado. Esto implica que es conveniente usar una configuración en intensidad en el que el tiempo de muestreo sea mucho más corto y la respuesta del sensor pueda ser mejor caracterizada, en términos de tiempos de subida y bajada.

3.4.2.3 Evaluación de la respuesta del sensor a la respiración medida en intensidad.

La Fig. 12 muestra las señales correspondientes a 7 ciclos consecutivos de inhalación/exhalación aplicados a S1 y S2 cuando fueron situados a una distancia de 2 cm de la boca del sujeto (medición en intensidad). Es posible observar que, durante el proceso de exhalación, tanto en S1 como en S2, la potencia recibida por el detector disminuye en la región visible considerando la polarización TM (Fig.12a y 12c) y presenta una evolución irregular de la señal (en algunos casos la señal sobrepasa la línea base antes de recuperar el estado inicial). Por lo tanto, el enfoque se centrará en la polarización TE (Fig. 12b y 12d), donde el cambio de la señal es mayor y el comportamiento es menos irregular.

Las Figs. 12b y 12d muestran el cambio de la potencia generado en S1 y S2 en la región NIR con polarización TE (la línea base representa la inhalación y los picos superiores la exhalación para cada ciclo de respiración). En S1, la potencia óptica transmitida aumenta de 0.353 a 0.491 nW con un tiempo de subida promedio de 2.14 segundos y un tiempo de bajada promedio de 21.4 segundos con una desviación estándar (DE) de 0.23 y 5.03 segundos, respectivamente. En el caso de S2, la potencia óptica transmitida aumenta de 0.644 a 0.726 nW con un tiempo de subida promedio de 1.63 segundos y un tiempo de bajada promedio de 7.55 segundos con una DE de 0.16 y 2.42, respectivamente. Cabe señalar que el sensor S2 se recupera más rápido que el S1.

En la parte inferior de la Fig. 13, en color azul, se explica el diferente comportamiento de la intensidad para los sensores con modos propagantes TM y TE. La respuesta espectral del fotodiodo utilizado en los experimentos tiene una curva ascendente por debajo de 1000 nm y una curva descendente por encima de 1000 nm. Esta es la razón por la que cuando la LMR situada en la región visible (polarización TM) la intensidad de la señal óptica disminuye cuando el aire es exhalado; la LMR absorbe potencia en la región donde el fotodiodo capta más energía, por lo que, la potencia óptica disminuye. Por otro lado, para la LMR obtenida en la polarización TE (aproximadamente

1100 nm), la exhalación del aire hace que la LMR se desplace a una región donde el fotodiodo captamos energía y, por tanto, la potencia óptica aumenta.

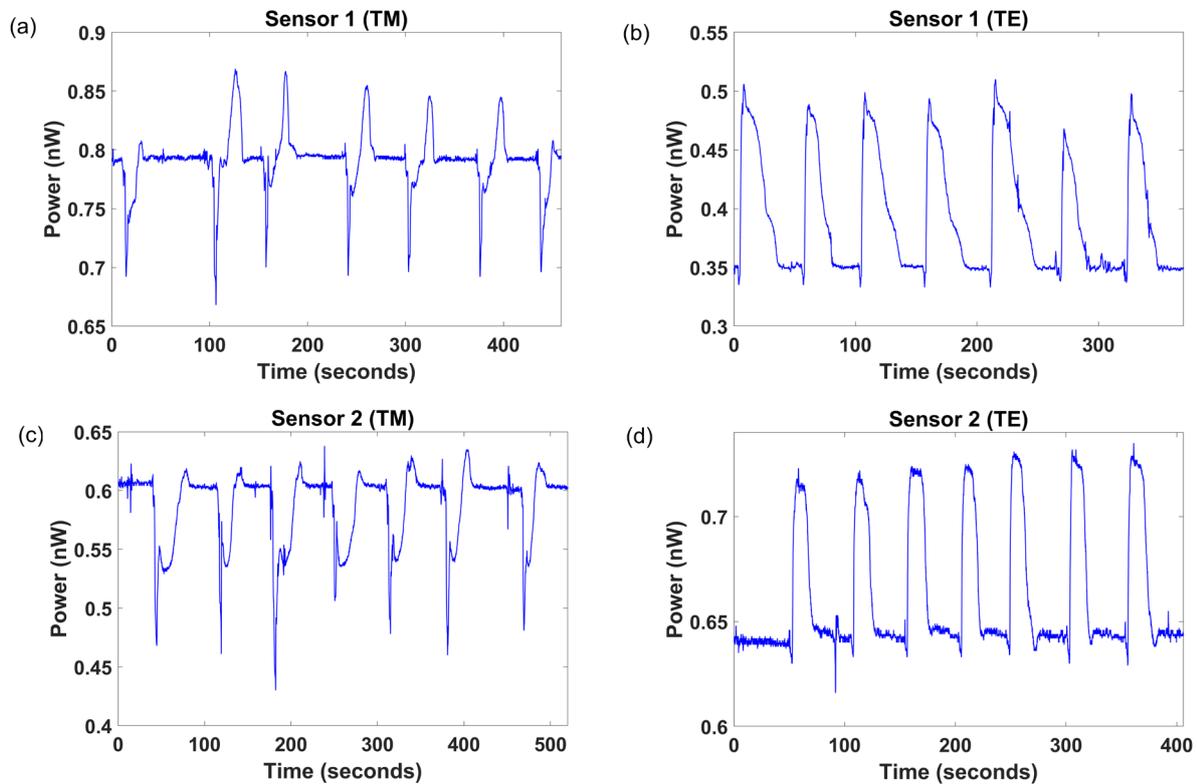


Fig. 12. Respuesta a la respiración en intensidad de S1 y S2: (a) S1, región visible, TM; (b) S1, región NIR, TE; (c) S2, región visible, TM; (d) S2, región NIR, TE.

La Fig. 13 también muestra las curvas de dos fotodiodos, con y sin filtro. En los experimentos se usó el fotodiodo sin filtro, donde la caída de la señal es más brusca a longitudes de onda más largas que a longitudes de onda más cortas. Esto explica por qué la LMR obtenida con polarización TE presenta una mejor respuesta. De acuerdo con los resultados, el mejor diseño consiste en posicionar la LMR en una región donde la señal de respuesta de la sensibilidad relativa del fotodiodo en función de la longitud de onda tenga una pendiente más pronunciada, para obtener un mayor rango dinámico.

De acuerdo con la anterior explicación, la mejor opción es monitorizar la LMR de la región del infrarrojo con la polarización TE. Por lo tanto, a partir de este momento se mostrarán los resultados en este sentido.

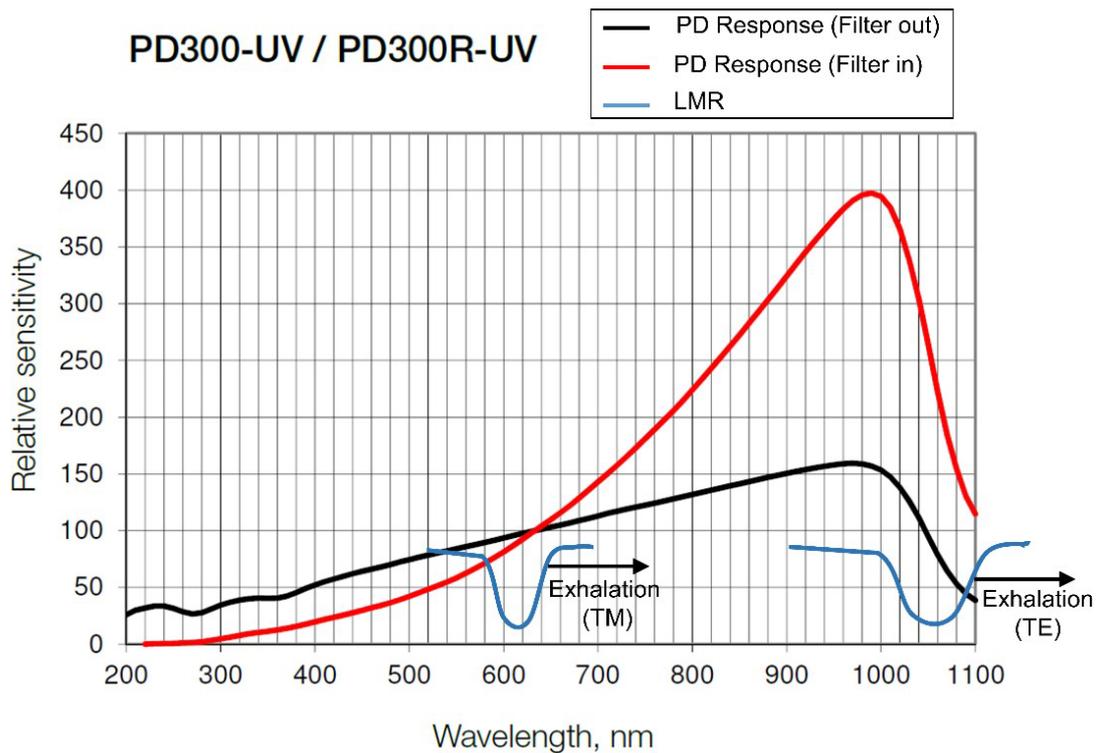


Fig. 13. Respuesta espectral del fotodiodo PD300-UV P/N7Z02413 (Ophir Photonics) con y sin filtro. El posicionamiento de la LMR en la longitud de onda determina si la potencia detectada por el fotodetector cambia en una u otra dirección y también la intensidad de este cambio.

La Fig. 14 muestra los resultados obtenidos en la monitorización de la respiración de un sujeto en estado de reposo en tiempo real para los sensores S1 y S2 en polarización TE. El sensor se coloca a diferentes distancias 2, 4, 6, 8, 10 y 12 cm de la boca del sujeto. Se observa que tanto S1 como S2 son capaces de monitorizar la respiración a diferentes distancias (Fig. 14a y 14c), respondiendo adecuadamente a cada proceso de inhalación (línea base) y exhalación (pico) de cada ciclo de respiración. En las Fig. 14b y 14d se muestra la relación que existe entre las distancias a las que los sensores se situaron y la potencia óptica obtenida por el detector. Se puede concluir que la señal disminuye a medida que aumenta la distancia de exposición del sensor a la boca del sujeto. Esto se debe a que la LMR experimenta un menor desplazamiento de la longitud de onda por que la película fina de agarosa u óxido de estaño capta menos moléculas de agua. En consecuencia, el índice de refracción efectivo se modifica en menor medida.

En La Fig. 15 se muestra los valores correspondientes a los tiempos de respuesta de subida y bajada de los sensores S1 y S2 en la monitorización de la respiración cuando se colocan a diferentes distancias. Es evidente que, en ambos sensores, tanto el tiempo de subida como el de bajada disminuyen a medida que aumenta la distancia de exposición del sensor a la boca del sujeto. S1 tiene un tiempo de respuesta de subida entre 1.67 y 0.65 segundos y un tiempo de bajada entre 17.4 y 3.44 segundos. S2 tiene un tiempo de subida de 1.71 a 0.7 segundos y un tiempo de bajada de 6.4 a 1.2 segundos, respectivamente, para distancias entre 2 y 12 cm. Por lo tanto, se puede concluir que ambos sensores tienen un tiempo de subida similar, pero, en el caso del tiempo de bajada, S2 responde en menor tiempo que S1, es decir, se recupera más rápido. De hecho, según la frecuencia respiratoria humana normal, de entre 6 y 30 respiraciones por minuto, presenta tiempos de respuesta adecuados para la respiración humana a distancias de 10 y 12 cm del sensor [23].

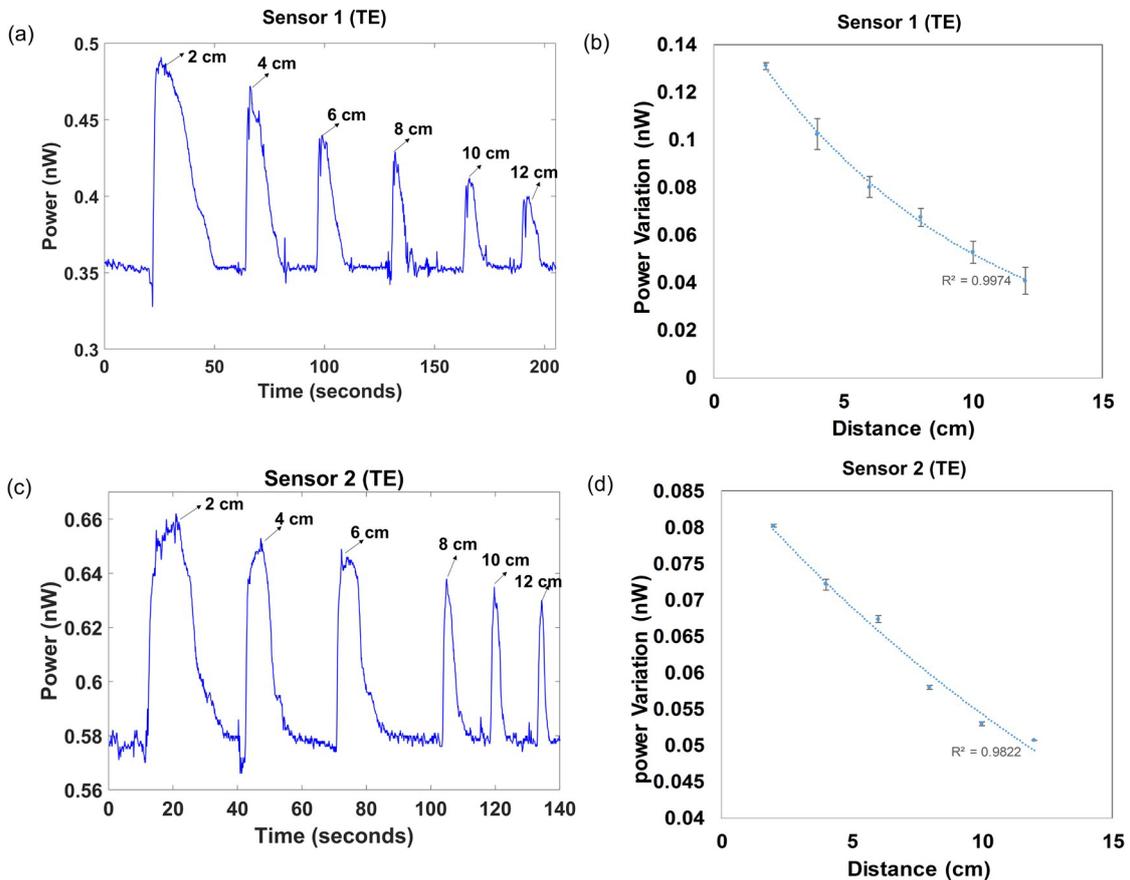


Fig. 14. Respuesta en intensidad de los sensores S1 y S2: (a) y (b) monitorización de la respiración cuando los sensores se sitúan a diferentes distancias; (c) y (d) relación entre las diferentes distancias a las que se sitúan los sensores S1 y S2 y la potencia óptica obtenida.

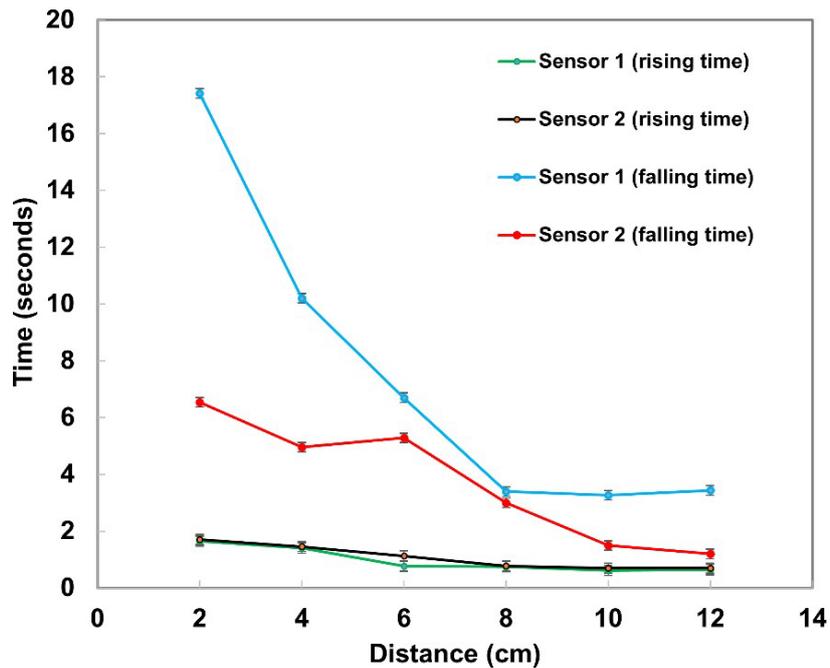


Fig. 15. Tiempos de respuesta de subida y bajada de los sensores S1 y S2 para la monitorización de la respiración cuando se sitúan a diferentes distancias.

La Fig. 16 muestra un ciclo de exhalación/inhalación para los sensores S1 y S2 a la distancia de 2 y 12 cm de la boca del sujeto en las fases de exhalación (subida) e inhalación (bajada) para cada ciclo de respiración. En la Fig. 16a se observa que el sensor S1, a una distancia de 2 cm, presenta un tiempo de subida de 1.65 segundos y un tiempo de bajada de 17.41 segundos, mientras que cuando está situado a 12 cm presenta un tiempo de subida de 0.65 segundos y un tiempo de bajada de 3.44 segundos (Fig. 16b). Con respecto al sensor S2, cuando se encuentra ubicado a una distancia de 2 cm presenta un tiempo de subida de 1.71 segundos y un tiempo de bajada de 6.54 segundos (Fig. 16c), mientras que para la distancia de 12 cm muestra un tiempo de subida de 0.7 segundos y un tiempo de bajada de 1.2 segundos (Fig. 16d). Estos resultados confirman que el sensor S2 tiene un mejor tiempo de recuperación que el sensor S1. Una posible explicación a este comportamiento es que la agarosa, presente en S2, es un material poroso, por lo que, así como es capaz de captar más agua que el SnO₂, recupera más rápido porque los agujeros permiten que el agua se libere más rápido que en el caso del SnO₂, donde el agua se deposita solo en la superficie.

Para finalizar, en la figura 17 muestra la respuesta experimental en tiempo real de S2 a la respiración, tanto al respirar por la nariz (respiración nasal) y después de una actividad física, cuando el sensor estaba situado a una distancia de 2cm del sujeto. Se evidencia que la respiración nasal es constante y la potencia alcanzada por el detector experimenta un cambio de potencia óptica de salida de 0.613a 0.685 nW (Fig. 16a).

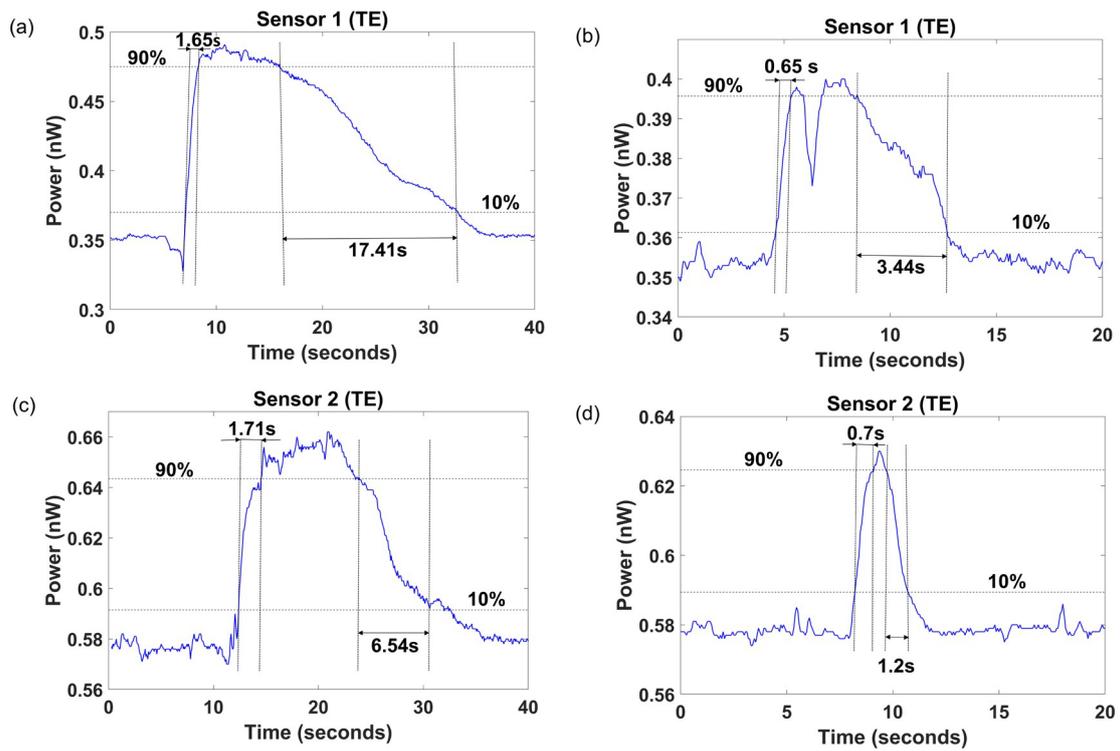


Fig. 9. Tiempo de subida y de bajada para: (a) S1 a distancia 2 cm; (b) S1 a distancia 12 cm; (c) S2 a distancia 2 cm; (d) S2 a distancia 12 cm.

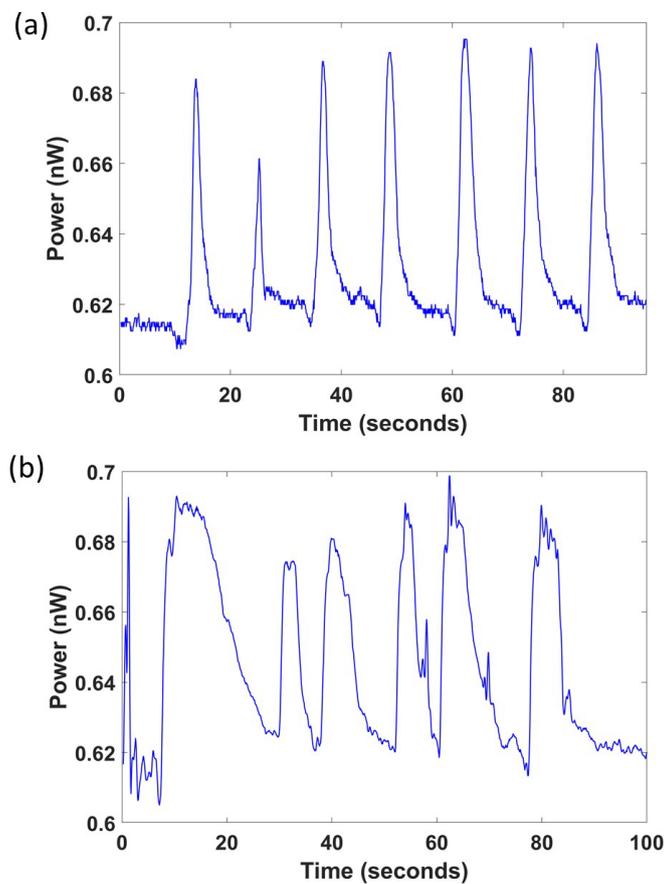


Fig. 17. Respuesta del S2 a la monitorización de la respiración (a) nasal; (b) después del ejercicio.

Sin embargo, la respuesta del sensor después del ejercicio, aunque con variaciones de potencia similares, de 0.619 a 0.696 nW, presenta una evolución de la señal más irregular (Fig. 16b).

3.5. Conclusiones.

En este capítulo se ha demostrado que emplear una configuración basada en la incidencia lateral de la luz sobre el borde de una guía de onda plana junto a la deposición de recubrimientos utilizando diferentes materiales, como óxidos semiconductores y polímeros, se pueden combinar para el desarrollo y optimización de sensores basados en LMR. En el caso específico presentado en este trabajo, el óxido de cobre (CuO) se ha utilizado para generar los LMR en un amplio espectro, desde el visible hasta el infrarrojo cercano (NIR).

También, con el uso de la configuración de incidencia lateral de luz sobre el borde de un cubreobjetos y de un portaobjetos de vidrio, se ha logrado estudiar la LMR con polarización TE y TM en un mismo sensor y a longitudes de ondas muy distintas. Esto es algo que no es posible ni siquiera con fibra en forma de D, debido a que trabaja en un estrecho rango de longitud de onda, ni con fibras multimodo, donde las LMR polarizadas TE y TM no se pueden separar. Aunque también conviene indicar la desventaja en cuanto que las LMRs que se muestran son bastante anchos (de hecho, en bastantes casos no se puede calcular su FWHM), comparativamente respecto a las LMRs obtenidas con fibra D. Es un tema en el que hay que trabajar de cara a mejorar los dispositivos. Reducir el ancho de la guía onda es una posible ruta para conseguir alcanzar un menor ancho de resonancia y así poder competir con las LMR en fibra D y con los SPR, por ejemplo, en cuanto al FWHM.

En cuanto a los materiales depositados, se ha observado que el CuO no es adecuado para la detección de RH. Por lo tanto, se le depositó una capa adicional de SnO₂ sobre la capa de CuO. Esto permitió observar que el sensor sigue los cambios de humedad relativa del 30 al 90% con una mejor sensibilidad en la región infrarroja: 0,021 nm /% de humedad relativa en la región visible y 0,047 nm /% de humedad relativa en el infrarrojo.

La plataforma basada en CuO + SnO₂ en el infrarrojo fue seleccionada y se le depositó una capa adicional de agarosa, lo que permitió aumentar más la sensibilidad en función a la concentración de agarosa: para concentraciones de agarosa del 0.2, 0.5 y 1% la sensibilidad a la humedad relativa fue de 0,304, 0,45 y 0,636 nm /% RH, es

decir, aumento más de diez veces en comparación con el dispositivo sin la capa de agarosa. Esto demuestra que el CuO es un buen material para la generación de LMR; mientras que la deposición de una o dos capas de otros materiales permite que el dispositivo sea sensible a un parámetro específico, en este caso la humedad. Esto abre el camino para el desarrollo de otros dispositivos sensibles a gases, especies químicas o biológicas, con la ventaja de una plataforma sencilla, que consta de una fuente de luz, un polarizador, un espectrómetro y un cubreobjetos reemplazable depositado con una sola película delgada o con una película delgada multicapa más compleja.

En cuanto a la respiración humana se desarrollaron sensores donde se ha depositó óxido de estaño sobre una capa de CuO y sensores con una capa adicional de agarosa. Se observó que el tiempo de recuperación del sensor con agarosa es más rápido que el del sensor sin agarosa, lo que indica que este sensor es más apropiado para la monitorización de la respiración.

Además, los sensores se caracterizaron tanto en longitud de onda como en intensidad, siendo este último caso una mejor opción ya que el tiempo de respuesta del fotodetector es más rápido que el del espectrómetro, lo que permite seguir la señal de la respiración con mayor precisión. Al mismo tiempo, ha quedado claro en este trabajo que la respuesta del sensor depende de la longitud de onda de excitación de la LMR con la respuesta espectral del fotodetector utilizado.

Como prueba del desempeño de los sensores en la región infrarroja, que muestran mejor sensibilidad que los de la región visible, se estudió su respuesta a diferentes distancias. En este sentido, la potencia recibida por el detector disminuía a medida que aumentaba la distancia de exposición desde el sensor a la boca del sujeto. Además, teniendo en cuenta que el mejor tiempo de respuesta se obtuvo utilizando el sensor con agarosa, este sensor se analizó para diferentes estados de respiración: respiración oral, respiración nasal y post-ejercicio.

Como observación final, se ha demostrado que la respuesta en intensidad es similar a la de longitud de onda de los sensores basados en LMR, con la ventaja de que su tiempo de respuesta es mucho más rápido. Esta es una opción más para el uso de esta tecnología en aplicaciones industriales. De hecho, la detección de intensidad es mucho más económica ya que permite el uso de una fuente LED y un fotodetector en lugar de una fuente de luz de amplio espectro y un espectrómetro.

3.6 Bibliografía.

- [1] H. Farahani, R. Wagiran, and M. N. Hamidon, *Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: A comprehensive review*, vol. 14, no. 5, 7881-7939, 2014.
- [2] T. L. Yeo, T. Sun, and K. T. V. Grattan, "Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement," *Sensors and Actuators, A: Physical*, vol. 144, no. 2. pp. 280–295, Jun. 15, 2008, doi: 10.1016/j.sna.2008.01.017.
- [3] H. feng Hu, S. jia Sun, R. qing Lv, and Y. Zhao, "Design and experiment of an optical fiber micro bend sensor for respiration monitoring," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 251, pp. 126–133, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.sna.2016.10.013.
- [4] B. Du *et al.*, "MoS₂-based all-fiber humidity sensor for monitoring human breath with fast response and recovery," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 251, pp. 180–184, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.04.193.
- [5] F. Güder *et al.*, "Paper-Based Electrical Respiration Sensor," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 19, pp. 5727–5732, May 2016, doi: 10.1002/anie.201511805.
- [6] J. Dai *et al.*, "Ultrafast Response Polyelectrolyte Humidity Sensor for Respiration Monitoring," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 6, pp. 6483–6490, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b18904.
- [7] F. Yasuma and J. I. Hayano, "Respiratory Sinus Arrhythmia: Why Does the Heartbeat Synchronize with Respiratory Rhythm?," *Chest*, vol. 125, no. 2, pp. 683–690, 2004, doi: 10.1378/chest.125.2.683.
- [8] P. Várady, T. Micsik, S. Benedek, and Z. Benyó, "A novel method for the detection of apnea and hypopnea events in respiration signals," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 49, no. 9, pp. 936–942, Sep. 2002, doi: 10.1109/TBME.2002.802009.
- [9] T. A. Blank, L. P. Eksperiandova, and K. N. Belikov, "Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 228, pp. 416–442, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.01.015.
- [10] A. G. Leal-Junior, C. R. Díaz, C. Leitão, M. J. Pontes, C. Marques, and A. Frizzera, "Polymer optical fiber-based sensor for simultaneous measurement of breath and heart rate under dynamic movements," *Opt. Laser Technol.*, vol. 109, no. August 2018, pp. 429–436, 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.08.036.
- [11] I. Del Villar *et al.*, "Optical sensors based on lossy-mode resonances," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 240, pp. 174–185, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.126.
- [12] P. Zubiate, C. R. Zamarreño, I. Del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "High sensitive refractometers based on lossy mode resonances (LMRs) supported by ITO coated D-shaped optical fibers," *Opt. Express*, vol. 23, no. 6, p. 8045, Mar. 2015, doi: 10.1364/oe.23.008045.
- [13] O. Fuentes, J. M. Corres, I. R. Matias, and I. Del Villar, "Generation of Lossy Mode Resonances in Planar Waveguides Toward Development of Humidity Sensors," *J. Light. Technol.*, vol. 37, no. 10, pp. 2300–2306, 2019, doi: 10.1109/JLT.2019.2902045.
- [14] A. Andreev *et al.*, "A refractometric sensor using index-sensitive mode resonance between single-mode fiber and thin film amorphous silicon waveguide," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 106, no. 1 SPEC. ISS., pp. 484–

- 488, 2005, doi: 10.1016/j.snb.2004.09.002.
- [15] F. J. Arregui, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Zubiarte, and I. R. Matias, "Giant sensitivity of optical fiber sensors by means of lossy mode resonance," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 232, pp. 660–665, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.04.015.
- [16] O. Fuentes, J. Goicoechea, J. M. Corres, I. Del Villar, A. Ozcariz, and I. R. Matias, "Generation of lossy mode resonances with different nanocoatings deposited on coverslips," *Opt. Express*, vol. 28, no. 1, p. 288, 2020, doi: 10.1364/oe.28.000288.
- [17] F. J. Arregui, Z. Ciaurriz, M. Oneca, and I. R. Matias, "An experimental study about hydrogels for the fabrication of optical fiber humidity sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 96, no. 1–2, pp. 165–172, 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00520-3.
- [18] I. Dominguez, I. Del Villar, O. Fuentes, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Dually nanocoated planar waveguides towards multi-parameter sensing," *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-83324-8.
- [19] M. Batumalay, S. W. Harun, F. Ahmad, R. M. Nor, N. R. Zulkepely, and H. Ahmad, "Study of a fiber optic humidity sensor based on agarose gel," *Journal of Modern Optics*, vol. 61, no. 3, pp. 244–248, 2014, doi: 10.1080/09500340.2013.879937.
- [20] I. Del Villar *et al.*, "Optical sensors based on lossy-mode resonances," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 240, pp. 174–185, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.126.
- [21] Q. Kuang, C. Lao, L. W. Zhong, Z. Xie, and L. Zheng, "High-sensitivity humidity sensor based on a single SnO₂ nanowire," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 19, pp. 6070–6071, 2007, doi: 10.1021/ja070788m.
- [22] D. Lopez-Torres *et al.*, "Enhancing sensitivity of photonic crystal fiber interferometric humidity sensor by the thickness of SnO₂ thin films," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 251, pp. 1059–1067, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.05.125.
- [23] G. Benchetrit, "Breathing pattern in humans: Diversity and individuality," *Respir. Physiol.*, vol. 122, no. 2–3, pp. 123–129, 2000, doi: 10.1016/S0034-5687(00)00154-7.
- [24] I. Del Villar, P. Zubiarte, F. Chiavaioli, A. Urrutia, D. Santano, A. Vicente, A. Giannetti, S. Tombelli, C. Trono, F. Baldini, C. R. Zamarreño, F. J. Arregui, "The nanocoating material: a key element for development of D-shaped fiber-based label-free biosensors," in 2nd European Biosensor Symposium (2019), p. 144.

Capítulo 4.

Sensores basados en películas delgadas de óxido de tungsteno.

En este capítulo se demuestra que el óxido de tungsteno (WO_3) es un material que posee propiedades adecuadas para la generación de resonancias de modos con pérdidas (LMR) y que estas resonancias presentan una alta sensibilidad a los índices de refracción, lo que abre el camino a la aplicación de esta estructura en el dominio de los sensores ópticos.

4.1. Introducción.

El óxido de tungsteno (WO_3) es un óxido metálico (MO) semiconductor y con múltiples fases cristalinas que en los últimos años ha despertado un gran interés y ha generado un gran impacto en el campo de la investigación y la tecnología en el desarrollo de varias aplicaciones relacionadas con las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas, electrocrómicas, capacidad de fotocatalisis, gasocrómicas, cambio de absorción de los índices de refracción y transmitancia espectral [1]–[3]. Estas propiedades permiten que el WO_3 pueda ser un material seleccionado para la fabricación de dispositivos fotónicos, electrocrómicos y dispositivos químicos y biológicos basados en plataformas gasocrómicas [4], [5].

El auge y las mejoras de la nanotecnología y de los equipos de deposición de alta precisión ha impulsado el uso de MO como películas delgadas, nanopartículas o recubrimientos nanoestructurados en aplicaciones de detección [6]. Para la fabricación de nanoestructuras o películas delgadas de WO_3 existen varias metodologías, entre las que destacan la evaporación térmica, sol-gel, los métodos de síntesis química y la pulverización por radiofrecuencia (RF sputtering). Según el método que se utilice, se pueden obtener películas de WO_3 con propiedades estructurales, ópticas y eléctricas diferentes para una amplia variedad de aplicaciones. En el caso del RF sputtering, este genera películas delgadas compactas con una estequiometría equivalente a la estructura a granel, las cuales pueden presentar diferente estructura cristalina, morfología y superficie. [5], [7]–[9].

La nanoestructuración del WO_3 puede mejorar su eficiencia y le confiere cualidades que no presenta en su forma masiva, como el incrementar la relación superficie - volumen, suministrándole más área para las interacciones químicas y físicas, alteración de la energía de superficie del material para el ajuste de sus propiedades y

los efectos de configuración cuántica, ya que el pequeño tamaño de los materiales nanoestructurados influyen en el transporte de carga, la estructura de banda electrónica y las propiedades ópticas [3].

Por otro lado, el crecimiento o la deposición directa de nanoestructuras sobre superficies o sustratos fotónicos puede dar lugar a una gran mejora de la interacción de campo a escala molecular entre el dispositivo y el entorno circundante [6][10], también puede sustentar la excitación de diferentes fenómenos físicos, como SPR, SPR localizado (LSPR) [11], la interferometría y la resonancia de modo con pérdidas (LMR) [12]. De hecho, los recubrimientos o patrones nanoestructurados pueden inducir fuertes cambios en las propiedades ópticas de la luz que viaja a través de un sustrato y, por tanto, pueden representar una opción rentable, innovadora y atractiva capaz de desarrollar plataformas tecnológicas ópticas de alto rendimiento. Dentro de los enfoques mencionados anteriormente, el principio de detección pertenece a la cuantificación y seguimiento de los cambios de índice de refracción (IR) que se producen en el entorno circundante. Dichos cambios pueden estar relacionados con variaciones de IR en volumen (dependiendo del IR de la solución circundante) o variaciones de IR en superficie (dependiendo de la cantidad de compuestos químicos o biomoléculas que interactúan con la capa de detección) [13]. Entre los sensores fotónicos, los basados en fibra óptica o implementados en portaobjetos o cubreobjetos de vidrio se están proponiendo cada vez más como plataformas tecnológicas de alto rendimiento [14]–[16].

La tecnología basada en LMR ha sido ampliamente explorada durante los últimos años para desarrollar sensores de fibra óptica con un notable desempeño [17], [18]. Normalmente se generan con polímeros y MO [19], y estos últimos atraen más interés debido a su mayor IR, que permite aumentar la sensibilidad a valores alrededor de 5000-10000 nm en la región infrarroja [20]. Esta es la razón principal por la que se están explorando nuevos MO para conseguir una mayor sensibilidad y, al mismo tiempo, para detectar tipos específicos de analitos. De acuerdo con la literatura se conoce que el WO_3 es un material que se ha utilizado particularmente para la detección de gases como hidrógeno, óxido nítrico y de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) como la acetona, etanol, metanol, entre otros [6][12][21]–[26]. Por lo tanto, es interesante explorar la posibilidad de utilizar el WO_3 como material generador de LMR. Para ello, se recubren diferentes portaobjetos con WO_3 bajo diferentes condiciones de deposición, mostrando la posibilidad de obtener tanto el primer como el segundo LMR en los estados de polarización de la luz tanto en la componente TE como TM. Todas estas características son particulares de la LMR y no pueden alcanzarse con otro mecanismo físico de dirección de la luz. Esto es posible gracias a la nueva configuración

explorada en esta tesis, consistente en utilizar portaobjetos de vidrio como guía de ondas donde la luz es emitida por el borde del portaobjetos [13].

4.2. Procedimiento experimental.

4.2.1. Fabricación y caracterización de recubrimientos.

Para la fabricación y caracterización de las películas delgadas de WO_3 se llevaron a cabo varios pasos: primeramente, se depositaron 6 portaobjetos con una máquina de RF sputtering (IONVAC Process S.r.l., Roma, Italia) a $0,55 \text{ W/cm}^2$ y 150 sccm de flujo de argón. Dos muestras se depositaron a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), dos a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y dos a $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Cada conjunto de tres muestras se sometió a dos tiempos de deposición diferentes: 15, 30 y 60 minutos. Luego, las muestras se caracterizaron con un elipsómetro (UVISEL 2, Horiba), con ángulo de incidencia de 70° , tamaño de punto de 1 mm y el software dedicado DeltaPsi2TM (de Horiba Scientific Thin Film Division); con el objetivo de obtener las curvas de dispersión, es decir, n y k como una función de la longitud de onda, y el espesor de los recubrimientos de WO_3 depositados en los portaobjetos. Se obtuvo un buen ajuste con las muestras depositadas a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (ver los resultados en la Fig. 1), mientras que, cuando el WO_3 fue depositado a temperatura ambiente, no fue posible obtener una curva de dispersión coherente. Por otro lado, las muestras de 15 minutos se descartaron debido a que las películas depositadas eran demasiado finas para generar las LMR en el rango de longitudes de onda del espectrómetro.

Los resultados de elipsometría obtenidos muestran un IR superior a 2 y un coeficiente de extinción bajo (Fig. 1). Estos valores son adecuados para la generación de LMR (la parte real permitividad de la película delgada es positiva y de mayor magnitud con respecto a su propia parte imaginaria y el IR del material que rodea la película delgada). Para confirmar los valores de los espesores obtenidos con el elipsómetro, las muestras se cortaron y se analizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (modelo UltraPlus FESEM de Carl Zeiss Inc.) con un detector en la lente a 3 kV y un diámetro de apertura de $30 \text{ }\mu\text{m}$. Este análisis se realizó después de utilizar algunas de las muestras como sensores. El resto de las muestras fueron analizadas exitosamente y el espesor de los recubrimientos fue evaluado a partir de las imágenes de la Fig. 2. Se puede observar que a medida que se aumenta la temperatura, la textura del recubrimiento parece más compacta, lo que explica por qué fue más fácil obtener un buen ajuste con el elipsómetro para esas muestras cuando se depositaron a

100 °C y 180 °C. En la Fig. 2c, se observa que la muestra a 25 °C presenta claramente un bajo grado de compactibilidad y homogeneidad, impidiendo así una buena caracterización con la herramienta FESEM. La Tabla 1 muestra los valores medios de los espesores de WO₃ obtenidos con ambos tiempos de deposición de 30 y 60 minutos.

Tabla 1. Espesor medido con el elipsómetro.

Deposición tiempo (min)	Espesores(nm) 25°	Espesores (nm) 100°C	Espesores (nm) 180°C
30	-(-)	38,6 (33,5)	61,2 (68)
60	-(202,8)	161,6(181,6)	145,9(141,2)

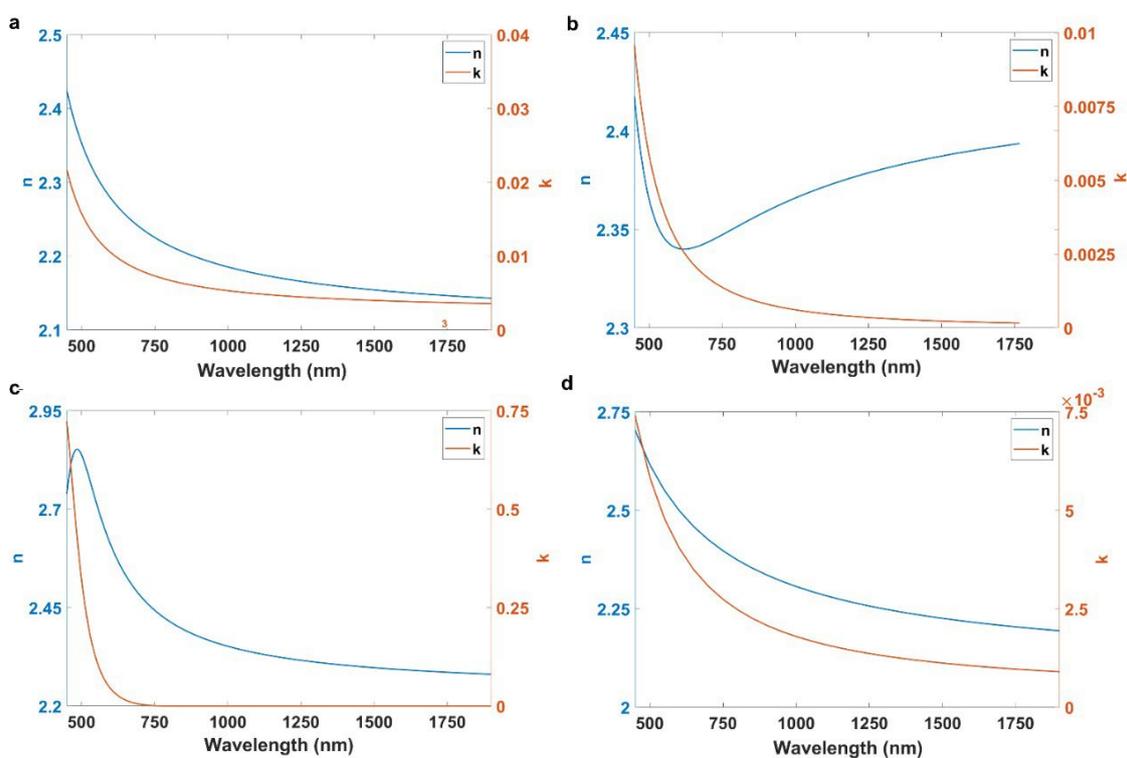


Fig. 1. Resultados elipsométricos en términos de índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) de las películas delgadas de WO₃ depositadas (a) a 100 °C durante 30 minutos; (b) a 100 °C durante 60 minutos; (c) a 180 °C durante 30 minutos; y (d) a 180 °C durante 60 minutos.

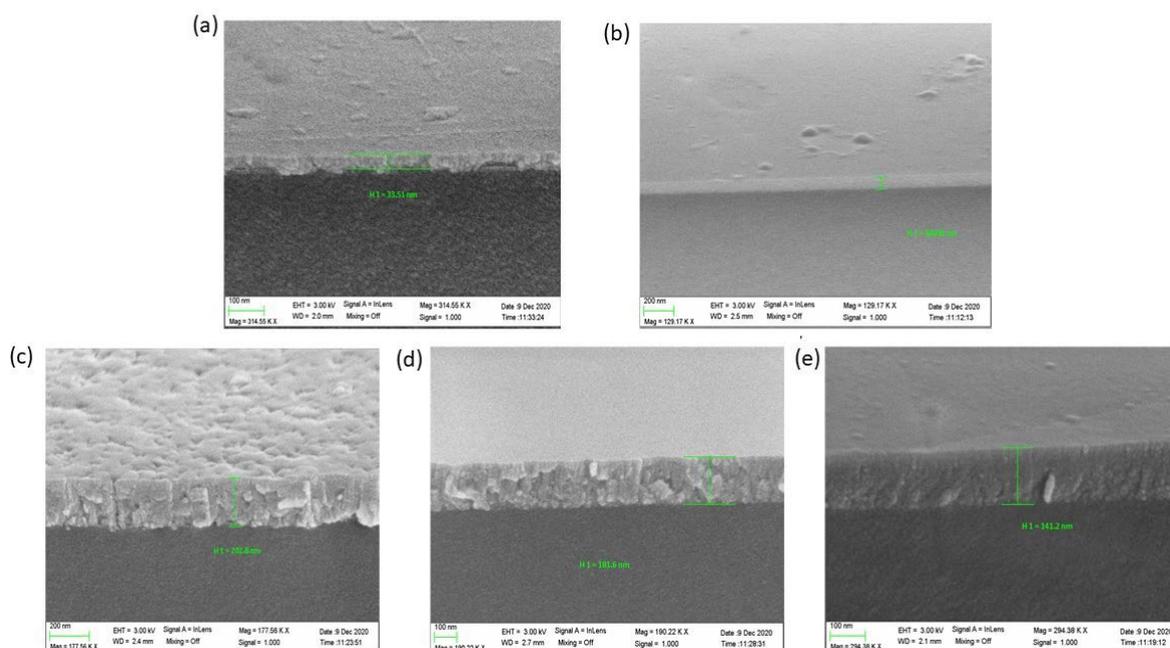


Fig. 2. Imágenes del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) de las muestras recubiertas de WO₃: (a) a 100 °C durante 30 minutos; (b) a 180 °C durante 30 minutos; (c) a 25 °C durante 60 minutos; (d) a 100 °C durante 60 minutos; (e) a 180 °C durante 60 minutos.

4.2.2 Generación y caracterización de los LMRs.

Tras la fabricación de las películas delgadas de WO₃, se realizó un montaje óptico en transmisión para caracterizar las muestras (Fig.3). El montaje consta de dos fibras ópticas multimodo de Ocean Optics (200/225 μm de diámetro de núcleo/revestimiento). Un extremo de la primera fibra se conectó a una fuente de banda ancha de tungsteno-halógeno (TAKHI-HP, Pyroistech S.L.), mientras que el otro extremo se colocó frente al borde de un portaobjetos de vidrio que actúa como guía de ondas planas. La luz saliente de la guía de onda fue recibida por la segunda fibra multimodo, donde el otro extremo de la fibra se conectó a un espectrómetro (USB2000 FLG, Ocean Optics Inc.), que opera en el rango de longitudes de onda visible-NIR (400-1000 nm).

En cuanto al análisis posterior de la sensibilidad de la IR, las muestras se cubrieron con líquidos de diferentes IR Cargille de la serie AAA nD 1,300-1,395 ± 0,0002 (589,3 nm, 25,0 °C) y también con disoluciones de glicerina en agua.

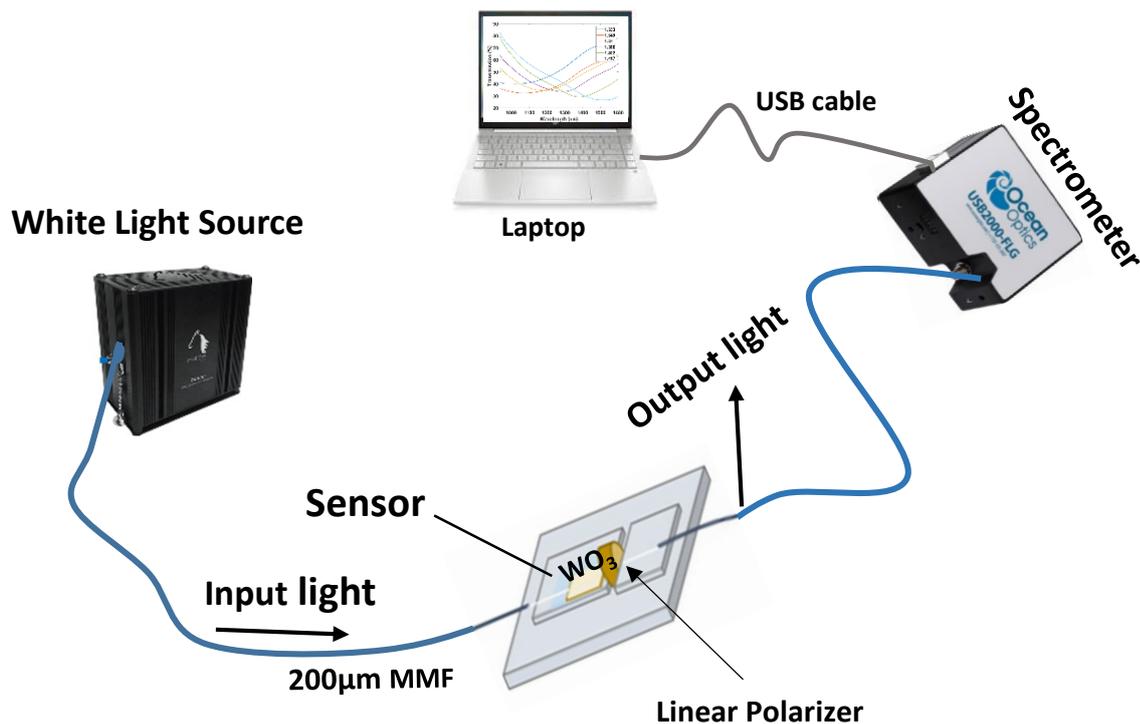


Fig. 3. Montaje óptico para la generación y caracterización de los LMRs.

4.3. Resultados.

4.3.1 Generación de las LMR.

La Fig. 4 muestra el espectro de transmisión obtenido en aire y en agua de las tres muestras depositadas a un tiempo de 30 minutos (polarización TM), observándose en todos los casos, a temperatura ambiente, a 100 °C y 180 °C, la generación de la primera LMR en aire en la región visible. Para las muestras depositadas a 100 °C y 180 °C fue posible observar un desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia de 300 nm y 200 nm, respectivamente, después de cubrir la superficie del sensor con agua. En cambio, en la muestra depositada a temperatura ambiente, no fue posible observar la LMR en el rango de longitud de onda analizado. Este comportamiento puede deberse a la posición original de la resonancia. En el caso de la muestra depositada a temperatura ambiente, la LMR en aire estaba centrado a una longitud de onda más larga con respecto a las LMR generadas con las muestras depositadas a 100 °C y 180 °C. De ahí que, tras cubrir la muestra con agua, se produzca un desplazamiento en el espectro hacia longitudes de ondas más largas que los otros casos. En cuanto a las muestras de 100 y 180°C, la posición de la LMR se relaciona bien con la Figura 1, donde la parte real del índice de refracción de la película de WO_3 es menor en el caso del 100°C y esto explica que se posicione a una longitud de onda más corta que la LMR generada por la muestra depositada a 180°C [26].

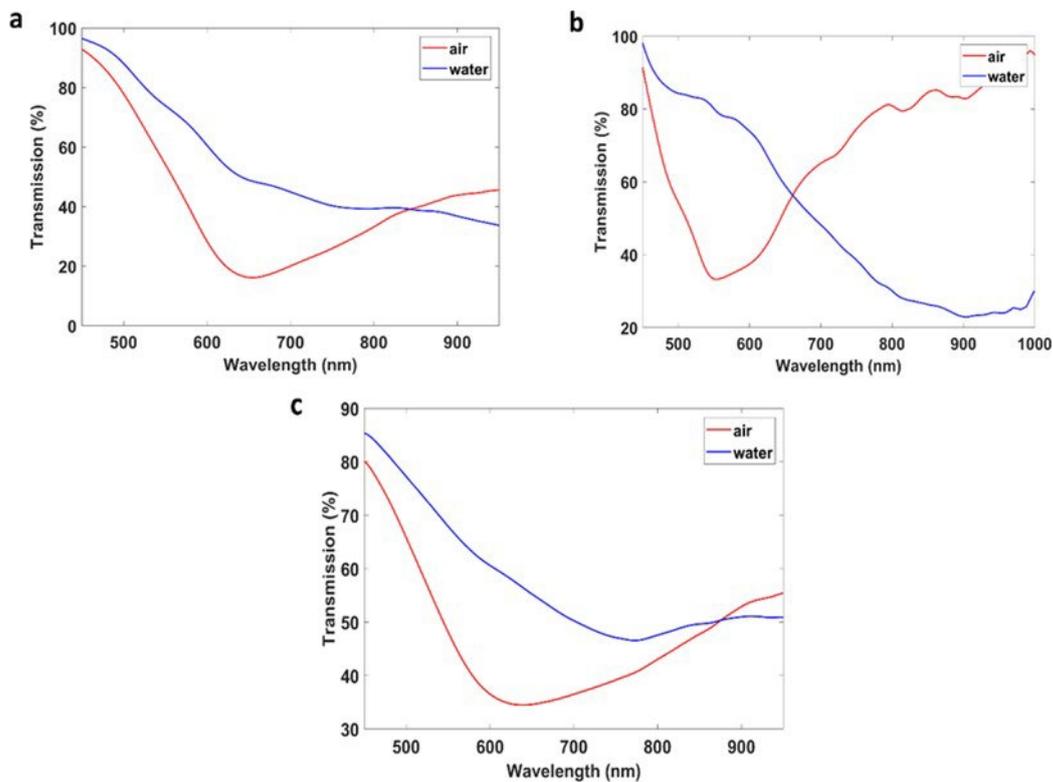


Fig. 4. Espectro en transmisión en aire y en agua (polarización TM) de las tres muestras depositadas con WO₃ a un tiempo de 30 minutos y a tres temperaturas diferentes: (a) temperatura ambiente; (b) a 100 °C; (c) a 180 °C.

Además, es importante destacar el gran desplazamiento de la longitud de onda observado para la primera LMR cuando la muestra estaba en aire o agua. Esto es una indicación de la alta sensibilidad del dispositivo. Sin embargo, las resonancias son muy anchas, lo que determina un menor valor del factor Q y por tanto una menor resolución ya que aumenta el error en la estimación del mínimo de la LMR, especialmente en aplicaciones donde esos parámetros son críticos, como es el caso de sensores químicos o los biosensores [15]. Por lo tanto, se propuso explorar el comportamiento de la segunda LMR, que normalmente se genera con un recubrimiento más grueso y se espera que tenga un mayor valor de Q aunque sea menos sensible en comparación con la primera LMR (para más detalles, ver, por ejemplo, [20]). Las muestras depositadas durante 60 minutos fueron seleccionadas para monitorizar la segunda LMR.

En las figuras 5 y 6 se aprecia el espectro en transmisión obtenido en aire y en agua de las tres muestras depositadas durante un tiempo de 60 minutos para las polarizaciones TM y TE, respectivamente, para demostrar la capacidad de monitorización de las LMR en ambos estados de polarización de la luz. En este caso,

las películas de WO_3 son más gruesas y, por tanto, la segunda LMR se visualiza en la misma región espectral considerada. Otro aspecto importante para resaltar es la disminución de la potencia óptica y de la visibilidad de la resonancia [15], lo que indica que la absorbancia del material es alta. Como ya se había mencionado, el desplazamiento de la longitud de onda es mucho menor, alrededor de 50 nm en todos los casos, como era de esperarse cuando se compara el segundo LMR con el primer LMR [20], [13]. Las LMR generadas con muestras depositadas a las temperaturas de 100° y 180° durante 60 minutos son más estrechas en comparación con las observadas en la Fig. 4. En cambio, este comportamiento no se observa en la muestra depositada a temperatura ambiente, ya que es poca profunda y difícil de controlar. Esto confirma, una vez más, que el tratamiento térmico influye en la calidad de la película delgada y, por ende, de las LMR.

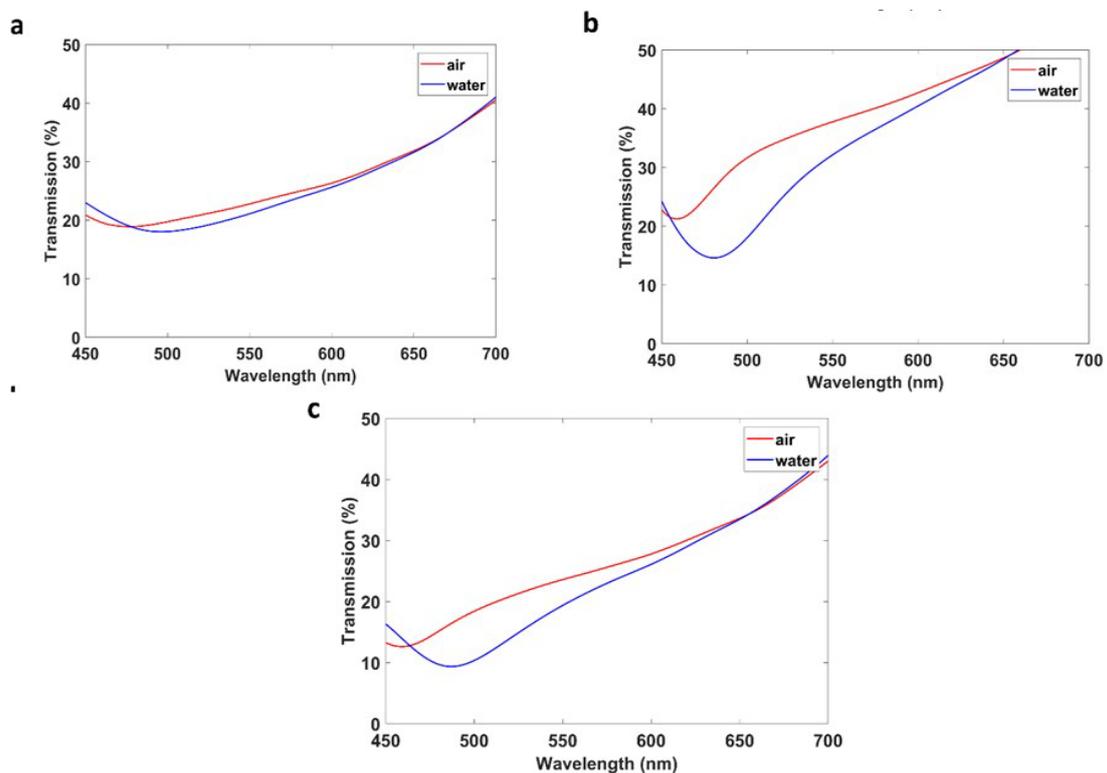


Fig 5. Espectro en transmisión en aire y en agua (polarización TM) de las tres muestras depositadas con WO_3 a un tiempo de 60 minutos y a tres temperaturas diferentes: (a) temperatura ambiente; (b) a $100^\circ C$; (c) a $180^\circ C$.

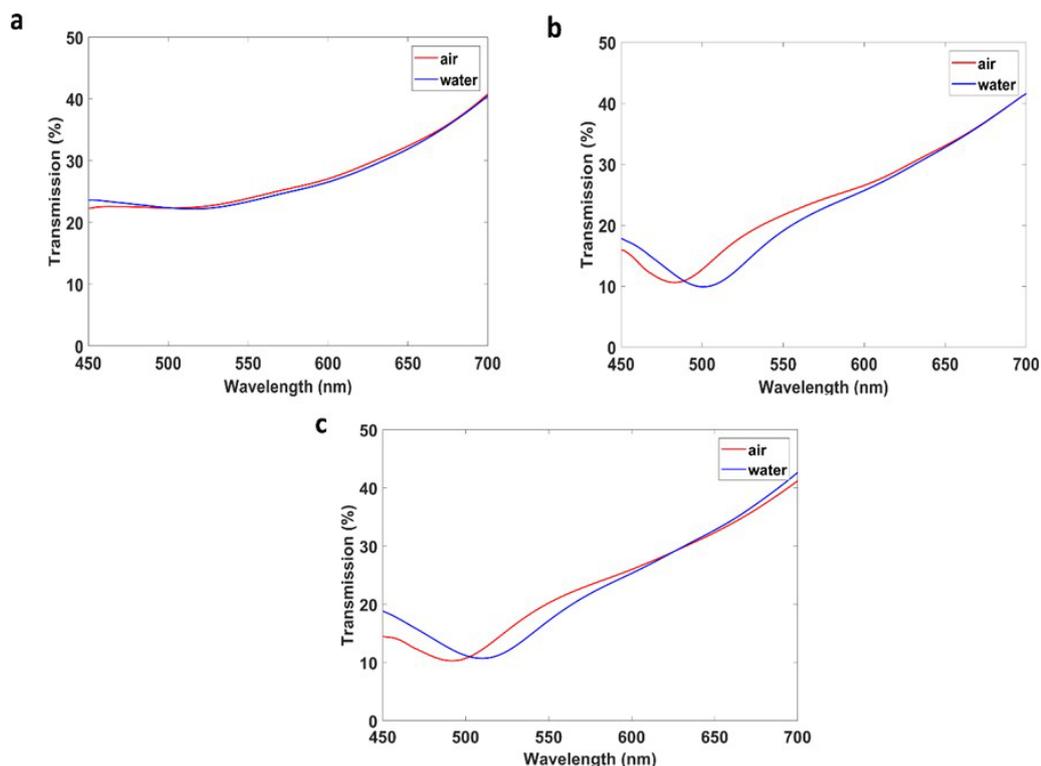


Fig 6. Espectro en transmisión en aire y en agua (polarización TE) de las tres muestras depositadas con WO_3 a un tiempo de 60 minutos y a tres temperaturas diferentes: (a) temperatura ambiente; (b) a 100 °C; (c) a 180 °C.

4.3.2 Refractometría.

Para evaluar la sensibilidad al IR de los portaobjetos recubiertos con WO_3 , se realizó una prueba con una de las muestras sometiéndola a soluciones con diferentes índices de refracción. La muestra seleccionada fue el portaobjetos depositado durante 30 minutos a 100° C, considerando que para este dispositivo se pudo observar en agua la primera LMR en el rango de longitudes de onda del espectrómetro descrito en la sección 4.2.2, tanto en el NIR como en el visible para polarización TE y TM, respectivamente (Fig. 7 y 8). Se evidencia un desplazamiento global de la longitud de onda de 80 nm para IR que están entre 1.3 a 1.35 (sensibilidad de 1600 nm/RIU), el rango de interés en aplicaciones químicas y bioquímicas. El resultado de sensibilidad alcanzado en la región visible es comparable con los valores de sensibilidad alcanzados previamente con materiales como el SnO_2 y CuO : 1800 nm/RIU y 1537 nm/RIU, respectivamente [27]. En cuanto al NIR, la sensibilidad es 5722 nm/RIU en el rango entre 1.333 y 1.417

Sin embargo, la forma de las LMRs es más ancha, recordando el comportamiento y características de estas resonancias mencionadas anteriormente. Asimismo, se realizó un ajuste parabólico por mínimos de cuadrados mediante un algoritmo de MATLAB para calcular la longitud de onda de la resonancia, debido a

que la monitorización del mínimo espectral de la LMR fue bastante imprecisa. Esto podría estar relacionado con la uniformidad y homogeneidad de la película delgada de WO_3 y con los parámetros de deposición empleados, lo que indica que con un estudio más profundo se podría optimizar el rendimiento del dispositivo y alcanzar una mayor sensibilidad de IR.

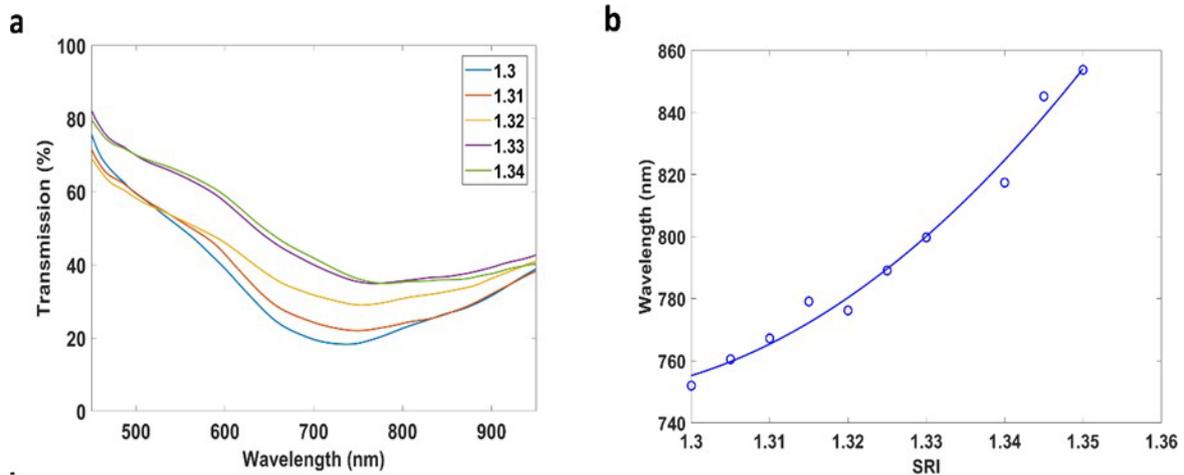


Fig. 7. Espectros en transmisión (a) y curva de calibración (b) para diferentes índices de refracción del primer LMR en TM obtenido con WO_3 depositado durante 30 minutos a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

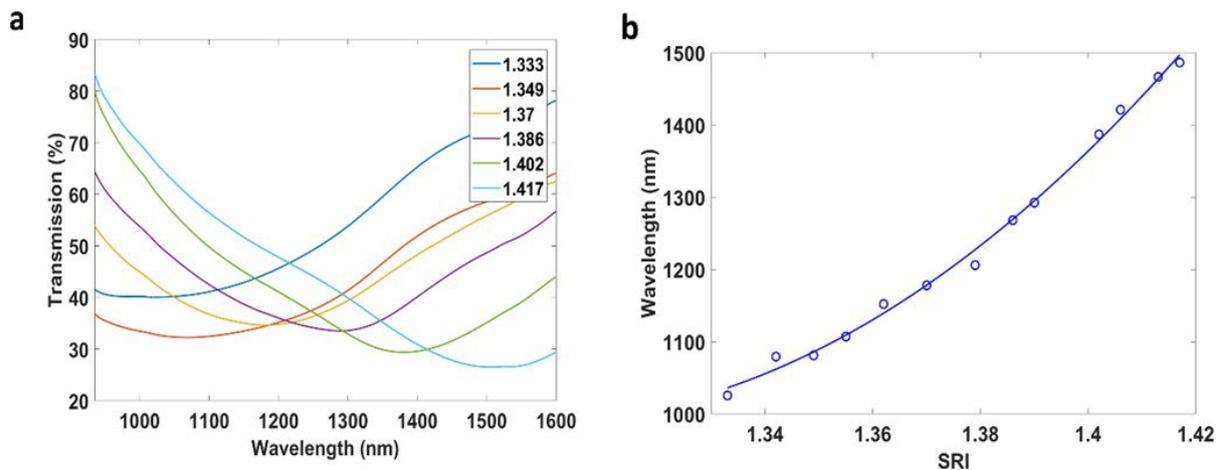


Fig. 8. Espectros en transmisión (a) y curva de calibración (b) para diferentes índices de refracción del primer LMR en TE obtenido con WO_3 depositado durante 30 minutos a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Por otro lado, se consideró el sensor de $100\text{ }^\circ\text{C}$ de 60 minutos y se obtuvieron las curvas de calibración para TE y TM que se muestran en la Figura 9. Allí se puede apreciar que el posicionamiento de la resonancia en ambas polarizaciones es similar, de acuerdo con lo visto en otras publicaciones sobre la segunda resonancia LMR, y también que la sensibilidad es mucho más baja, de 643.75 nm/RIU y 481.25 nm/RIU en TE y TM, respectivamente.

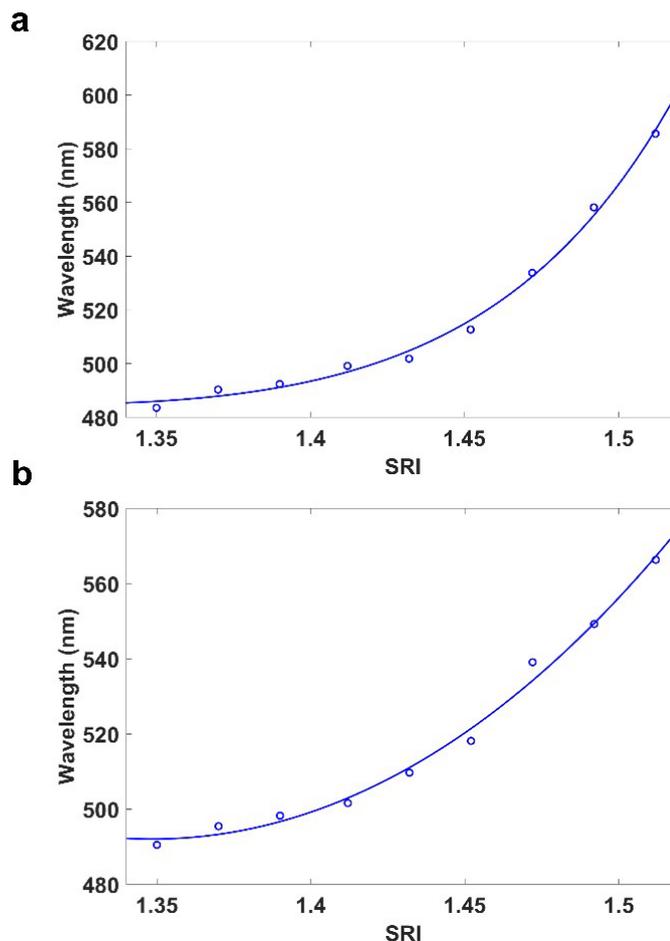


Fig. 9. Curva de calibración para diferentes índices de refracción (a) segundo LMR_{TM} y (b) segundo LMR_{TE} logrado con WO₃ depositado durante 60 minutos a 100 °C.

4.3.3. Pruebas de sensibilidad a compuestos orgánicos volátiles (VOCs)

Finalmente, en vista de que en los resultados de medidas de índice de refracción se obtenía una mayor sensibilidad con las muestras depositadas durante 30 minutos, en las que se generaba la primera LMR, se trabajará en esta sección con muestras de este tiempo de deposición. Se realizaron diversas pruebas y se comprobó que la que presentaba una mayor robustez frente a la degradación era la de 180°C. Se analizó la respuesta al etanol, metanol y acetona, en todos los casos pasando de no presencia del gas a atmósfera saturada. Además, se optó por caracterizar la señal en el visible porque, aunque la sensibilidad es inferior que en el NIR, la resonancia es más estrecha y, por tanto, hay una menor presencia de ruido en la señal. La Fig. 10 muestra los resultados de tres ciclos consecutivos del sensado de los tres gases analizados, donde se evidencia que el tiempo de respuesta para la acetona es más corto con respecto al tiempo de respuesta del etanol y metanol.

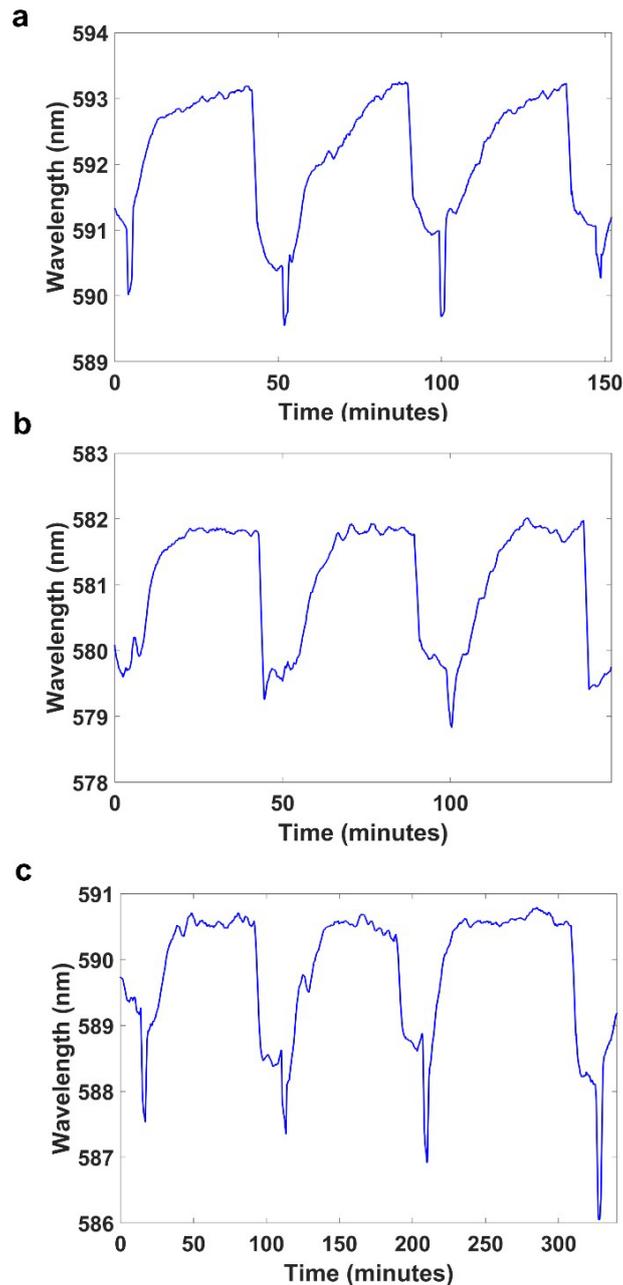


Fig 10. Pruebas de sensibilidad a VOCs a partir de portaobjetos recubiertos con WO_3 depositado durante 30 minutos a 180°C : (a) etanol; (b) metanol; (c) acetona.

4.4 Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado que el óxido de tungsteno (WO_3) es un material que permite la generación de LMRs en portaobjetos revestido por una película delgada a la que se introduce luz de forma lateral por el borde del porta. Además, con este material se alcanzó una sensibilidad que supera los $1500 \text{ nm} / \text{RIU}$ en la región del visible, un valor que es comparable con los SnO_2 y CuO , materiales que presentan una mejor sensibilidad para la detección de índices de refracción en una configuración igual a la utilizada en este estudio. Al mismo tiempo, en el NIR se obtuvo una sensibilidad de $5700 \text{ nm}/\text{RIU}$. Los sensores también se caracterizaron frente a varios compuestos

orgánicos volátiles como la acetona, el etanol y el metanol. El sensor respondió en todos los casos, demostrándose, también, que los sensores de temperatura ambiente y 100 °C se degradan, lo que indica que el tratamiento térmico es importante de cara a la durabilidad de los sensores. Todos estos resultados sugieren la posibilidad de utilizar el WO₃ en el dominio de la detección de gases, aunque existen estudios donde ha sido usado para la detección de gases como el óxido nítrico e hidrógeno, entre otros.

Además, de acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, es importante optimizar la forma de la resonancia para obtener una mejor resolución de la misma, ya que se observó que las primeras LMR eran bastantes anchas, mientras que las segundas LMR eran más estrechas. Por último, se evidencia que existen diferencias en la respuesta espectral de los dispositivos de acuerdo a la temperatura empleada para la deposición de las películas delgadas de óxido de tungsteno (WO₃); las muestras depositadas a 100°C y 180°C presentan banda de resonancia más estrechas y, por tanto, permiten visualizar mejor las LMR que las muestras depositadas a temperatura ambiente. No obstante, resulta difícil obtener el FWHM en bastantes casos, por lo que, al igual que en el capítulo anterior, queda el reto de reducir aún más el ancho de la LMR de cara a obtener una figura de mérito que compita con otros sensores ópticos.

4.5 Bibliografía

- [1] S. K. Deb, "Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 2, pp. 245–258, 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2007.01.026.
- [2] A. Subrahmanyam and A. Karuppasamy, "Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO₃) thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 4, pp. 266–274, 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2006.09.005.
- [3] H. Zheng, J. Z. Ou, M. S. Strano, R. B. Kaner, A. Mitchell, and K. Kalantar-Zadeh, "Nanostructured tungsten oxide - Properties, synthesis, and applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 2175–2196, 2011, doi: 10.1002/adfm.201002477.
- [4] X. Zhong, M. Yang, C. Huang, G. Wang, J. Dai, and W. Bai, "Water photolysis effect on the long-term stability of a fiber optic hydrogen sensor with Pt/WO₃," *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1038/srep39160.
- [5] M. U. Qadri *et al.*, "Effect of Pt nanoparticles on the optical gas sensing properties of WO₃ thin films," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 7, pp. 11427–11443, 2014, doi: 10.3390/s140711427.
- [6] F. Chiavaioli, F. Baldini, S. Tombelli, C. Trono, and A. Giannetti, "Biosensing with optical fiber gratings," *Nanophotonics*, vol. 6, no. 4, pp. 663–679, 2017, doi: 10.1515/nanoph-2016-0178.
- [7] A. H. Jayatissa, A. Dadi, and T. Aoki, "Nanocrystalline WO₃ films prepared by two-step annealing," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 244, no. 1–4, pp. 453–457, 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.10.101.
- [8] Y. Yamaguchi, S. Imamura, S. Ito, K. Nishio, and K. Fujimoto, "Influence of oxygen gas

- concentration on hydrogen sensing of Pt/WO₃ thin film prepared by sol-gel process,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 216, pp. 394–401, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.04.020.
- [9] Y. Sen Lin, Y. L. Chiang, and J. Y. Lai, “Effects of oxygen addition to the electrochromic properties of WO₃ - z thin films sputtered on flexible PET/ITO substrates,” *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 1, pp. 99–105, 2009, doi: 10.1016/j.ssi.2008.10.009.
- [10] S. Checcucci *et al.*, “Beaming light from a quantum emitter with a planar optical antenna,” *Light Sci. Appl.*, vol. 6, no. 4, 6, e16245 2017, doi: 10.1038/lsa.2016.245.
- [11] B. Špačková, N. S. Lynn, J. Slabý, H. Šípová, and J. Homola, “A Route to Superior Performance of a Nanoplasmonic Biosensor: Consideration of Both Photonic and Mass Transport Aspects,” *ACS Photonics*, vol. 5, no. 3, pp. 1019–1025, 2018, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b01319.
- [12] F. J. Arregui, I. Del Villar, C. R. Zamarreño, P. Zubiate, and I. R. Matias, “Giant sensitivity of optical fiber sensors by means of lossy mode resonance,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 232, pp. 660–665, 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.04.015.
- [13] F. Chiavaioli, C. A. J. Gouveia, P. A. S. Jorge, and F. Baldini, “Towards a uniform metrological assessment of grating-based optical fiber sensors: From refractometers to biosensors,” *Biosensors*, vol. 7, no. 2, 2017, doi: 10.3390/bios7020023.
- [14] C. Caucheteur, T. Guo, F. Liu, B. O. Guan, and J. Albert, “Ultrasensitive plasmonic sensing in air using optical fibre spectral combs,” *Nat. Commun.*, vol. 7, no. May, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1038/ncomms13371.
- [15] J. Lao *et al.*, “In situ plasmonic optical fiber detection of the state of charge of supercapacitors for renewable energy storage,” *Light Sci. Appl.*, vol. 7, no. 1, pp. 34, 2018, doi: 10.1038/s41377-018-0040-y.
- [16] A. Urrutia, I. Del Villar, P. Zubiate, and C. R. Zamarreño, “A Comprehensive Review of Optical Fiber Refractometers: Toward a Standard Comparative Criterion,” *Laser Photonics Rev.*, vol. 13, no. 11, pp. 1–32, 2019, doi: 10.1002/lpor.201900094.
- [17] X. Yu, T. J. Marks, and A. Facchetti, “Metal oxides for optoelectronic applications,” *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 4, pp. 383–396, 2016, doi: 10.1038/nmat4599.
- [18] S. Amrehn, X. Wu, and T. Wagner, “Tungsten Oxide Photonic Crystals as Optical Transducer for Gas Sensing,” *ACS Sensors*, vol. 3, no. 1, pp. 191–199, 2018, doi: 10.1021/acssensors.7b00845.
- [19] L. G. Teoh, Y. M. Hon, J. Shieh, W. H. Lai, and M. H. Hon, “Sensitivity properties of a novel NO₂ gas sensor based on mesoporous WO₃ thin film,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 96, no. 1–2, pp. 219–225, 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(03)00528-8.
- [20] P. Zubiate *et al.*, “Fiber-based early diagnosis of venous thromboembolic disease by label-free D-dimer detection,” *Biosens. Bioelectron. X*, vol. 2, p. 100026, 2019, doi: 10.1016/j.biosx.2019.100026.
- [21] R. S. Khadayate, J. V. Sali, and P. P. Patil, “Acetone vapor sensing properties of screen printed WO₃ thick films,” *Talanta*, vol. 72, no. 3, pp. 1077–1081, 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2006.12.043.
- [22] S. Vallejos, I. Gràcia, J. Bravo, E. Figueras, J. Hubálek, and C. Cané, “Detection of volatile organic compounds using flexible gas sensing devices based on tungsten oxide nanostructures functionalized with Au and Pt nanoparticles,” *Talanta*, vol. 139, pp. 27–34, 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2015.02.034.
- [23] A. Maity and S. B. Majumder, “NO₂ sensing and selectivity characteristics of tungsten oxide thin films,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 206, no. 2, pp. 423–429, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.09.082.
- [24] A. Labidi, C. Lambert-Mauriat, C. Jacolin, M. Bendahan, M. Maaref, and K. Aguir, “dc

- and ac characterizations of WO₃ sensors under ethanol vapors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 119, no. 2, pp. 374–379, 2006, doi: 10.1016/j.snb.2005.12.036.
- [25] C. Dong, R. Zhao, L. Yao, Y. Ran, X. Zhang, and Y. Wang, “A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 820, p. 153194, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153194.
- [26] S. Sachdeva, R. Agarwal, and A. Agarwal, “Effect of annealing on tungsten oxide thin films for acetone gas detection,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 4, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1007/s12034-018-1617-z.
- [26] I. Del Villar et al., “Optical sensors based on lossy-mode resonances,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 240, pp. 174–185, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.126
- [27] O. Fuentes, J. Goicoechea, J. M. Corres, I. Del Villar, A. Ozcariz, and I. R. Matias, “Generation of lossy mode resonances with different nanocoatings deposited on coverslips,” *Opt. Express*, vol. 28, no. 1, p. 288, 2020, doi: 10.1364/oe.28.000288.

Chapter 5.

Conclusions and future research lines

This thesis has demonstrated the potential of the planar waveguide configuration for lossy mode resonance (LMR) sensors. These sensors have a number of advantages over traditional fiber optic sensors. First of all, they offer a greater simplicity of handling since it is enough to change the flat substrate with which it works, a microscope slide or a microscope slide cover, to have a new sensor. In contrast, fiber optic sensors require splices and their structures are typically more expensive than a microscope glass slide or a coverslip for a microscope glass slide. In addition, the flat substrate is less fragile than the fiber. On the other hand, in LMR sensors it is interesting to polarize the light, either with electrical transverse polarization (TE), or magnetic transverse polarization (TM), in order to achieve a clearer and narrower resonance. This is possible and easy to achieve with planar waveguide configuration, since the use of a polarizer that is oriented vertically or horizontally is enough, while in fiber this can only be achieved to date with D-shaped fibers, for which an in-line polarizer and polarization controller or a polarization maintainer fiber are required. At the same time, the planar waveguide configuration has the advantage that, being multimode, unlike D-shaped fiber, the spectral width that can be monitored depends on the flat waveguide itself. Consequently, with conventional glass, a broad spectrum of between 400 and 1700 nm can be achieved, such as the one that has been monitored in chapters 3 and 4 of the thesis. Finally, the planar waveguide configuration allows both sides of the substrate to be deposited, something that has not been explored in this thesis and that is left as a future line. It is also left as a future line to have more one nanostructure on one single face of the planar waveguide. With this, multiple LMRs can be generated in the same spectrum and thus convert the device into a multiparameter sensor.

Regarding the two sensors developed, the first of them is a multilayer sensor, where copper oxide (CuO) can be deposited as a generating layer of the LMR and tin oxide (SnO₂) and/or agarose to make the sensors of chapter 3 sensitive to moisture. The best results obtained corresponded to a sensitivity of 0.636 nm /% relative humidity. On the other hand, the tungsten oxide sensor (WO₃) of chapter 4 is a case in which the LMR generating layer itself is sensitive to the refractive index, with a maximum sensitivity of 5700 nm / RIU in the infrared and 1600 nm / RIU in the visible for the first LMR. The devices are also sensitive to the volatile organic compounds of ethanol, methanol and acetone.

Finally, it should also be noted that, in the case of the sensor in Chapter 3, this was also used as a breath sensor. In addition, a configuration not previously studied in the field of LMRs was explored: the detection in intensity. This allows the response times of the sensor to be much faster than when monitoring the spectra, which for the case of a variable such as respiration is of great interest. In fact, it was achieved that for distances greater than 10 cm, the response times were adequate to monitor normal human respiration, which is between 6 and 30 breaths per minute. In addition, the costs of this intensity-based configuration are cheaper since it is enough to use a photodetector instead of a spectrometer, and an LED source instead of a broad spectrum source. At the same time, work was also done on optimizing the operation of the device by placing the LMR in the area of greatest response of the photodetector. In conclusion, this contribution is perhaps the most interesting for the manufacture of a commercial device that can compete in the demanding sensor market.

Capítulo 5.

Conclusiones y líneas futuras

En esta tesis se ha demostrado el potencial que tiene la configuración basada en guía de onda plana para los sensores de resonancia de modos con pérdidas (LMR). Estos sensores presentan una serie de ventajas frente los tradicionales de fibra óptica. En primer lugar, ofrecen una mayor simplicidad de manejo ya que basta con cambiar el sustrato plano con el que se trabaja, ya sea un portaobjetos de microscopio o un cubreobjetos de portaobjeto de microscopio, para disponer de un nuevo sensor. En cambio, los sensores de fibra óptica requieren de empalmes y sus estructuras son típicamente más costosas que un porta o un cubreobjeto. Además, el sustrato plano es menos frágil que la fibra. Por otro lado, en los sensores LMR interesa polarizar la luz, bien con polarización transversal eléctrica (TE), bien transversal magnética (TM), de cara a conseguir una resonancia más clara y estrecha, y esto en la configuración de guía onda plana es muy fácil de lograr, ya que basta la utilización de un polarizador que se orienta de forma vertical u horizontal, mientras que en fibra estándar, esto sólo se puede lograr, a la fecha, con fibras con forma D, para las que hace falta un polarizador en línea y un controlador de polarización, o bien una fibra mantenedora de la polarización. Al mismo tiempo, la configuración en guía de onda plana tiene la ventaja de que, al ser multimodo, al contrario que la fibra con forma D, el ancho espectral que se puede monitorizar depende de la propia guía onda plana, por lo que con vidrio convencional se puede lograr un amplio espectro de entre 400 y 1700 nm, como el que se ha logrado monitorizar en los capítulos 3 y 4 de la tesis. Por último, la configuración en guía de onda plana permite depositar ambos lados del sustrato, algo que no se ha explorado en esta tesis y que se deja como una línea futura. También se deja como línea futura tener más de una estructura una sola cara de la guía onda. Con esto, se puede generar múltiples LMRs en un mismo espectro y así convertir el dispositivo en un sensor multiparámetro.

En cuanto a los sensores desarrollados, el primero de ellos es un sensor multicapa, donde se puede depositar óxido de cobre (CuO) como capa generadora de LMR y óxido de estaño (SnO₂) y/o agarosa para hacer que los sensores del capítulo 3 sean sensibles a la humedad. Los mejores resultados que se obtuvieron correspondieron a una sensibilidad de 0.636 nm/% humedad relativa. Por otra parte, el sensor de óxido de tungsteno (WO₃) del capítulo 4 es un caso en el que la propia capa generadora de LMR es sensible al índice de refracción, con una máxima sensibilidad de 5700 nm/RIU

en el infrarrojo y 1600 nm/RIU en el visible para la primera LMR, además de también sensible a los compuestos orgánicos volátiles de etanol, metanol y acetona.

Por último, cabe destacar también que, para el caso del sensor del capítulo 3, este también se aprovechó para sensar la respiración, explorando a la vez una configuración no estudiada antes en el campo del sensado basado en LMR. Aquí, con la detección en intensidad, los tiempos de respuesta del sensor son mucho menores que cuando se monitorizan los espectros, lo que resulta de gran interés para el caso de una variable como la respiración. De hecho, se consiguió que para distancias superiores a 10 cm los tiempos de respuesta fueran adecuados para monitorizar la respiración humana normal, que se encuentra entre 6 y 30 respiraciones por minuto. Además, los costes de esta configuración basada en intensidad se abaratan pues basta emplear un fotodetector en vez de un espectrómetro y una fuente LED en vez de una fuente de amplio espectro. Al mismo tiempo, también se trabajó en optimizar el funcionamiento del dispositivo mediante la ubicación de la LMR en la zona de mayor respuesta del fotodetector. En conclusión, esta aportación es quizá la más interesante de cara a la fabricación de un dispositivo comercial que pueda competir en el exigente mercado de los sensores.

Anexo 1.

Publicaciones

An1.1 Publicaciones en revistas científicas

- [1] D. L. Bohorquez, I. Del, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Sensors and Actuators : B . Chemical Generation of lossy mode resonances in a broadband range with multilayer coated coverslips optimized for humidity sensing," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 325, no. April, p. 128795, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128795.
- [2] D. Bohorquez, I. Del Villar, J. M. Corres, and I. R. Matias, "Wavelength and intensity based lossy mode resonance breathing sensor," *Opt. Laser Technol.*, vol. 140, no. November 2020, p. 107063, 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2021.107063.

An1.2 Publicaciones en conferencias internacionales y nacionales

- [1] I. Del Villar, D. Bohorquez, Dina L. Bohorquez; Domenico Caputo; Alessio Buzzin; Francesco Chiavaioli; Francesco Baldini; Carlos R. Zamarreño; Ignacio R. Matias, "Lossy Mode Resonance Sensors based on Tungsten Oxide Thin Films," *Proc. IEEE Sensors*, vol. 2020-Octob, pp. 20–23, 2020, doi: 10.1109/SENSORS47125.2020.9278899.
- [2] D. Santano, A. Vicente, P. Zubiate, A. Urrutia, C. Ruiz, S. Diaz, J. Goicoechea, A. Ozcariz, D.L. Bohorquez, A. B. Socorro Leranoz, I. Del Villar, I. R. Matias, F. J. Arregui, "Immunosensor based on lossy mode resonances generated on multimode coreless multimode fiber optic structure. Poster (recibió el premio al mejor poster). 10th Franco-Spanish Workshop IBERNAM-CMC2. Libro de abstracts del 10th Franco-Spanish Workshop IBERNAM-CMC2. San Sebastián - Donostia, España. 7-8 de noviembre de 2019