

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 363 285**

21 Número de solicitud: 200930656

51 Int. Cl.:

G01N 21/41 (2006.01)

G01D 5/353 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **07.09.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2011**

Fecha de la concesión: **19.04.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **03.05.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
03.05.2012

73 Titular/es:
**UNIVERSIDAD PUBLICA DE NAVARRA
CAMPUS DE ARROSADIA
31006 PAMPLONA, Navarra, ES**

72 Inventor/es:
**DEL VILLAR FERNANDEZ, IGNACIO;
RUIZ ZAMARREÑO, CARLOS;
HERNÁEZ SÁENZ DE ZÁITIGUI, MIGUEL;
ARREGUI SAN MARTÍN, FRANCISCO JAVIER y
MATÍAS MAESTRO, IGNACIO RAUL**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

54 Título: **SENSORES DE FIBRA OPTICA RECUBIERTA BASADOS EN RESONANCIA ORIGINADA POR MODOS CON PERDIDAS CERCANOS A LA CONDICION DE CORTE**

57 Resumen:

La invención se refiere a un dispositivo sensor de fibra óptica recubierta basado en resonancia originada por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte (en inglés lossy mode resonance - LMR) gracias a la utilización de una película delgada de material absorbente colocada sobre el núcleo de la fibra óptica. Este dispositivo aúna las ventajas de la eliminación del prisma óptico de la configuración de Kretschmann en favor de un diseño en fibra óptica, portátil, de pequeño tamaño y con posibilidad de realizar medidas remotas y multiplexación. También presenta como ventaja el evitar la necesidad de usar luz polarizada en modo TM, que se requiere con sensores basados en resonancia de plasmones superficiales. En función de la anchura de la película delgada se puede ajustar la sensibilidad del dispositivo y generar múltiples resonancias en el espectro electromagnético, permitiendo además su utilización como filtro óptico.

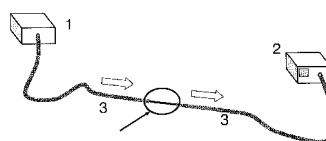


Fig. 1a

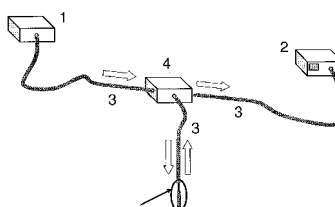


Fig. 1b

ES 2 363 285 B2

DESCRIPCIÓN

Sensores de fibra óptica recubierta basados en resonancia originada por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte.

Campo de la invención

La siguiente invención se refiere a sensores de fibra óptica recubiertos con una película delgada de material absorbente. La técnica de detección está basada en la generación de una o varias resonancias originadas por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte (del inglés lossy mode resonance - LMR).

Antecedentes de la invención

Durante las últimas décadas se ha trabajado en el estudio de guías-onda recubiertas con películas delgadas de material absorbente de anchura inferior a la longitud de onda de la luz; es decir, con parte imaginaria no nula de su permitividad óptica (Batchman y Me Wright, *IEEE J. Quantum Electron.*, 18:782-788, 1982; Yang y Sambles, *J. Mod. Opt.*, 44:1155-1163, 1997; R. C. Jorgenson y S. S. Yee, *Sens. & Actuators. B* 12:213, 1993). Dependiendo de las propiedades de los recubrimientos que forman las películas delgadas se distinguen tres casos diferentes. El primer caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material absorbente es negativa y su valor absoluto es mayor que el valor absoluto de su parte imaginaria y mayor que la parte real de la permitividad del dieléctrico que rodea a la película delgada. En este caso, se produce un acoplamiento entre la luz que se propaga por la guía onda y un plasmón superficial denominado resonancia de plasmón superficial (SPR). El segundo caso ocurre cuando la parte real de la permitividad del material es positiva y su valor absoluto mayor que el de su parte imaginaria y también mayor que la parte real de la permitividad del dieléctrico que rodea a la película delgada. En este caso se produce un acoplamiento entre la luz que se propaga por la guía onda y lo que algunos autores consideran como modos guiados de largo alcance mientras que otros los denominan como modos con pérdidas. Dichos modos originan una resonancia que consiste en una banda de atenuación que se origina en el espectro en transmisión por acoplo de luz a un modo con la componente eléctrica perpendicular a la dirección de propagación de la luz (modo transversal eléctrico o TE), a un modo con la componente magnética perpendicular a la dirección de propagación de la luz (modo transversal magnético o TM) o a la combinación entre ellos, ambos con pérdidas y cercanos a la condición de corte. Por ello a la resonancia se le denomina resonancia originada por modos con pérdidas (en inglés lossy mode resonance - LMR) cercanos a la condición de corte. La condición de corte marca el punto a partir del que un modo pasa a ser guiado en el recubrimiento y se controla fundamentalmente a través de dos variables: la longitud de onda de la luz que se propaga por la guía onda y la anchura del recubrimiento. Si por ejemplo la longitud de onda se mantiene fija hay una anchura a partir de la cual se guía un modo en el recubrimiento. Por tanto para anchuras cercanas a este valor se puede decir que los modos se encuentran cercanos a la condición de corte y se produce un transvase de energía entre la guía onda y el recubrimiento que provoca la aparición de la resonancia.

El tercer caso ocurre cuando la parte real del material que forma el recubrimiento delgado se aproxima

a cero mientras que su parte imaginaria es elevada. Este caso se conoce como polaritón excitón de largo alcance.

Hasta la fecha el fenómeno que ha dado lugar a mayor número de aplicaciones y que ha centrado el interés de la comunidad científica son los dispositivos basados en SPR (J. Homola, SS. Yee, G. Gauglitz, *Sens. Actuators B*, 54, 3-15, 1999). Tradicionalmente, se ha utilizado la configuración de Kretschmann (Kretschmann y Raether, *Z. Naturforsch. Teil A* 23:2315-2136, 1968) para la medida de SPR. En esta configuración, se deposita una capa fina de un metal altamente reflexivo (por ejemplo, oro o plata) sobre la base de un prisma (U.S. Pat. No. 7015471; U.S. Pat. No. 6738141). La superficie del metal entra en contacto con la muestra y, mediante la utilización de una luz monocromática polarizada en modo TM que atraviesa el prisma y la medición de la intensidad de luz reflejada en función del ángulo de incidencia, se calcula el espectro de reflexión SPR de la muestra. El ángulo con intensidad de reflexión mínima es el ángulo de resonancia en el cual se origina el acoplamiento máximo entre la luz incidente y las ondas de plasmones superficiales. Este ángulo, junto con el espectro de resonancia y la intensidad en el ángulo en el cual se obtiene la intensidad de reflexión mínima, puede ser utilizado para caracterizar o determinar la muestra en contacto con la superficie metálica.

Diversos tipos de sensores basados en SPR han sido descritos en la literatura, sensibles a cambios tanto del índice de refracción como del espesor de las muestras. Estos sistemas, junto con los recubrimientos químicos sensibles adecuados han originado el desarrollo de una gran variedad de sensores químicos basados en SPR (así por ejemplo C. Nylander, B. Liedberg y T. Lindt, *Sens. & Actuators*, 4:299, 1983 utilizan el barrido angular; K. Matsubara, S. Kawata y S., Minami, *Appl. Opt.*, 27:1160, 1988 utilizan un detector lineal múltiple; L. M. Zhang y D. Uttamchandani, *Electron. Lett.*, 24:1469, 1988 hacen un barrido en longitud de onda; Liedberg *et al.*, *Sens. & Actuators*, 4:299, 1983; Daniels *et al.*, *Sens. & Actuators*, 15:11, 1988; Jorgenson *et al.*, *IEEE/Engineering Medicine and Biology Society Proceedings*, 12:440, 1990 fabrican sensores para ensayos inmunológicos).

A pesar de que la configuración de Kretschmann para sensores químicos basados en SPR ofrece una sensibilidad considerable, presenta inconvenientes derivados de su configuración geométrica que han restringido enormemente su aplicación. Como un claro ejemplo de limitación, cabe citar la necesidad de incluir un prisma relativamente grande, caro e inapropiado para aplicaciones remotas. Además, tales dispositivos requieren un instrumental preciso o bien una elaboración complicada de los datos obtenidos; esto hace que sean dispositivos no portátiles y de difícil implantación en ambientes industriales. Asimismo, emplean en su mayoría una fuente de luz monocromática debido a las limitaciones de la configuración (como la presencia del prisma), y necesitan que la luz incidente realice un barrido en un rango amplio de ángulos incidentes debido a que utilizan, en su mayoría, como parámetro de medida el ángulo al cual se produce la máxima atenuación de la intensidad de reflexión.

A partir de las necesidades expuestas anteriormente se han desarrollado nuevos tipos de sensores basados en SPR sobre fibra óptica que proporcionan una

sensibilidad razonable mejorando las limitaciones de los sistemas con la configuración de Kretschmann expuestas anteriormente, como la necesidad de utilización de un prisma o la utilización de una fuente de luz monocromática y posibilitando las aplicaciones de detección remota. Estos nuevos dispositivos utilizan una luz incidente de amplio espectro como fuente de excitación del dispositivo sensor, el cual está compuesto por una fibra óptica con una parte del núcleo expuesta y una fina capa de un metal altamente reflexivo (comúnmente oro o plata) depositado sobre el núcleo, que propicia el efecto de plasmones superficiales. De esta manera, midiendo la intensidad de la luz para cada longitud de onda a la salida de la fibra después de haber atravesado la zona sensible podemos determinar o caracterizar la muestra en contacto (U.S. Pat. No. 5327225; Esp. Pat. No. 2114175). Al igual que anteriormente en la configuración de Kretschmann, este sistema también permite la utilización de capas o recubrimientos de partículas adheridos a la capa metálica y sensibles a diferentes sustancias o compuestos químicos en función de la aplicación tanto en la configuración en transmisión (A. Diez, M. V. Andrés y J. L. Cruz, *Sens. & Actuators B*, 73:95, 2001) como en reflexión (R. Slavik, J. Homola, Z. Manikova & J. Ctyroky, *Sens. & Actuators B*, 51:311, 1998). Por otro lado, son interesantes las aplicaciones que se derivan de la aparición de varias resonancias originadas por plasmones superficiales, lo que posibilita la generación de filtros en múltiples longitudes de onda adecuados para comunicaciones ópticas además de que permite disponer de varios puntos de referencia para su utilización en aplicaciones con sensores. (Monzón-Hernández *et al. App Opt.*, 43:1216-1220, 2004). No obstante cabe destacar la problemática que supone la fabricación de un dispositivo basado en la generación de múltiples SPR adecuado para que ocurra este fenómeno debido a la dificultad de diseño del sustrato. En otras palabras, el fenómeno de múltiple resonancia se debe a la modificación de la geometría del dispositivo de fibra óptica. Además, los sensores SPR requieren luz polarizada para que se produzca la resonancia, lo que complica enormemente los dispositivos de medida.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es presentar un nuevo tipo de dispositivos de fibra óptica que supere las limitaciones de los sensores SPR basados en fibra óptica, donde solo se produce la resonancia para el caso de que la polarización de la luz incidente sea TM y donde solo se pueden conseguir múltiples resonancias modificando la geometría del sustrato sobre el que se deposita el recubrimiento. Para ello la invención propone un sensor de fibra óptica basado en el fenómeno de resonancia por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte, que comprende:

- una fibra óptica con un núcleo guía-onda y al menos una película de material absorbente situada en una zona sensible en contacto directo con al menos una parte del núcleo guía-onda de la fibra
- una fuente de radiación electromagnética de amplio espectro cuya salida es aplicable a uno de los extremos del núcleo guía-onda de la fibra óptica de manera que la radiación se propague a través de la fibra y salga de la fibra óptica; y

- un dispositivo detector para la medida de la radiación que sale a través de la fibra.

La película está formada por un material absorbente en el que la parte real de su permitividad es positiva y su valor absoluto es mayor que el valor absoluto de su parte imaginaria y mayor que la parte real de la permitividad del dieléctrico que rodea a la película delgada y capaz de producir al menos un modo cercano a la condición de corte.

La elección de una película delgada con una absorción adecuada en el rango del espectro electromagnético en que se va a trabajar es fundamental. Una ventaja adicional del dispositivo de la invención es que el rango de materiales depositados susceptibles de producir resonancia pasa de estar limitado prácticamente a la utilización de los metales (sobre todo oro y plata) en el caso de SPR, a la utilización de los metales, semiconductores y cualquier otro material con propiedades absorbentes como los polímeros.

Algunos materiales adecuados son los polímeros depositados con la técnica de autoensamblado electrostático monocapa o con la técnica Langmuir Blodgett que, por el hecho de estar constituidos por múltiples capas de tamaño molecular enlazadas entre sí, adquieren una rugosidad que se traduce en un valor de la parte imaginaria de la permitividad no nulo en el rango óptico citado. Otro grupo de materiales son los óxidos metálicos conductores transparentes, los cuales tras una adecuada parametrización (espesor, templado, dopado, etc.), también cumplen las condiciones antes citadas para los polímeros en el ultravioleta, visible y, dependiendo de la parametrización, en el infrarrojo. El proceso de deposición de la película delgada debe tener en cuenta que la deposición se realiza sobre un sustrato que es la propia fibra, siendo necesaria la adaptación adecuada del proceso de deposición utilizado a dicho sustrato.

El sensor puede estar basado en transmisión directa, donde la fuente de radiación es aplicable al extremo de entrada del núcleo de la fibra óptica de manera que la radiación se propague a través de la fibra por reflexión total interna desde el extremo de entrada hasta el extremo de salida, o basado en reflexión, donde el mecanismo de propagación también es por reflexión total interna, pero cuando la luz llega hasta el otro extremo, una capa especular en contacto con el extremo del núcleo guía onda, provoca la reflexión de la luz hasta el extremo original. En ambas configuraciones (transmisión y reflexión) se puede incorporar sobre la película de material absorbente al menos una capa adicional de partículas sensibles específicamente a la especie a detectar. La zona sensible puede estar en el centro de la guía o en el extremo en reflexión.

El compuesto preferido para la película delgada es (sin que la invención se limite esto) un óxido metálico conductor transparente de un elemento escogido entre los elementos zinc, indio, estaño, iridio, cadmio, itrio, escandio y níquel, o aleaciones, dopados o combinaciones binarias, ternarias o cuaternarias de los óxidos de los elementos anteriores entre ellos mismos, con otros elementos como flúor, cobre, galio, magnesio, calcio, estroncio o aluminio o combinaciones de estos últimos entre ellos. También son adecuados los polímeros obtenidos entre los elementos poli(vinilpirrolidona), poli(vinilalcohol), poliacrilamida, ácido poliacrílico, poliestireno sulfato, polianilina sulfato, poli

(tiofeno-3-acético ácido), polianilina, polipirrol, poli(3-hexil tiofeno), poli(3,4-etilendioxitiofeno) y poli(dimetil amonio dicloruro). La película puede ser de un espesor adaptado para generar múltiples resonancias.

Además, puede ser ventajoso que el sensor incorpore otra fibra óptica capaz de generar una señal de referencia de salida. La fuente de radiación electromagnética puede consistir en un LED, un array de LEDs, un láser de semiconductor o una lámpara halógena. El sistema de detección de luz estará adaptado para detectar las longitudes de onda producidas por la fuente escogida.

El dispositivo detector comprende preferentemente un espectrómetro. En el modo de reflexión además la capa especular comprende un material de alta reflectividad, de preferencia, oro, plata, cromo, aluminio o platino.

Descripción de los dibujos

Para la mejor comprensión de cuanto queda descrito en la presente memoria se acompañan unos dibujos en los que, tan sólo a título de ejemplo, se presenta una realización preferida de la invención.

Figura 1a - Representación esquemática del funcionamiento de la configuración en transmisión cuando se utiliza como dispositivo emisor una fuente de luz blanca de amplio espectro.

Figura 1b - Representación esquemática del funcionamiento de la configuración en reflexión cuando se utiliza como dispositivo emisor una fuente de luz blanca de amplio espectro.

Figura 2 - Representación detallada de la parte sensible del dispositivo de fibra óptica basado en resonancia originada por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte en la configuración basada en transmisión en línea mostrada en la figura 1a.

Figura 3a - Representación detallada de la parte sensible del dispositivo de fibra óptica basado en resonancia originada por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte en la configuración basada en reflexión mostrada en la figura 1b.

Figura 3b - Representación detallada de una segunda realización de la configuración basada en reflexión, donde la parte sensible del dispositivo de fibra óptica basado resonancia originada por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte está en el extremo de la fibra.

Figura 4a - Representación de la sección transversal y longitudinal a la dirección de propagación de la luz por el sensor.

Figura 4b - Representación de la sección transversal y longitudinal a la dirección de propagación de la luz por el sensor, en la que se incluye una capa sensible adicional.

Figura 5 - Respuestas espectrales en absorción del sensor para diferentes Índices de refracción sobre la película delgada y para una anchura pequeña de la misma.

Figura 6 - Variación en longitud de onda del pico de resonancia para diferentes índices de refracción sobre la película delgada y para una anchura pequeña de la misma.

Figura 7 - Respuestas espectrales en transmisión del sensor para dos índices de refracción diferentes sobre la película delgada y para una anchura grande de la misma.

Figura 8 - Simulación de las respuestas espectrales en transmisión del sensor para dos índices de refrac-

ción diferentes sobre la película delgada y para una anchura grande de la misma.

Descripción detallada de la invención

El dispositivo sensor de fibra óptica recubierto con material absorbente (la parte real de su permitividad es positiva y con valor absoluto mayor que el de su parte imaginaria y también mayor que la parte real de la permitividad del dieléctrico que rodea la película delgada) es adecuado para la generación de una o varias LMR originadas por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte. Dicho dispositivo aúna las ventajas de la eliminación del prisma óptico de la configuración de Kretschmann mencionadas anteriormente en favor de un diseño en fibra óptica, portátil, de pequeño tamaño y con posibilidad de realizar medidas remotas y multiplexación, junto con la ventaja de emplear un material absorbente que, en condiciones donde la anchura de la película delgada de material absorbente permita que haya un modo TE con pérdidas cercano a la condición de corte, un modo TM con pérdidas cercano a la condición de corte, o la combinación de ambos, se generará una LMR en el espectro en transmisión o en reflexión cuyo desplazamiento en el rango del ultravioleta, del visible o del infrarrojo permitirá realizar medidas de parámetros químicos, biomédicos o ambientales. Por otro lado, el sensor de la invención se puede usar en las mismas aplicaciones que los sensores SPR. El dispositivo es altamente sensible a los cambios en el medio que lo rodea, por lo que simplemente con añadir, sobre el material absorbente, una capa sensible al parámetro que se desea detectar se pueden desarrollar sensores químicos, ambientales, bioquímicos, etc. Sin dicha capa sensible se pueden también desarrollar dispositivos sensores basados en la variación del Índice del medio externo (refractómetros), basados en la variación de las propiedades de la película, o incluso filtros ópticos. Además, el hecho de que la LMR se produzca para ángulos que se aproximan al de propagación de la luz por la fibra es muy adecuado, pues después de recorrer una distancia con respecto al extremo de la fibra por el que se introduce la luz, esta tiende a adoptar en su mayor parte estos ángulos.

Para la fabricación de estos dispositivos se deposita una película delgada de material absorbente, lo que hace posible poder ajustar sus parámetros de fabricación de cara a que la LMR se sitúe en el rango adecuado de longitudes de onda del espectro electromagnético. Las combinaciones son muy variadas. Si se genera una sola LMR, ésta se puede situar en alguna de las ventanas del infrarrojo, dejando libres otras longitudes de onda del visible por ejemplo para la realización de medidas complementarias como absorción o fluorescencia. La anchura de la película determinará la sensibilidad de esta única LMR. Hay que apuntar que al ir aumentando el espesor también se ve modificada la sensibilidad de la resonancia, la cual disminuye al aumentar el espesor. En otras palabras, el beneficio de la generación de múltiples resonancias al aumentar el espesor se produce en detrimento de una disminución de la sensibilidad. Otra posibilidad es aumentar el espesor de la película delgada de material absorbente para generar varias LMR distribuidas por el rango ultravioleta, visible e infrarrojo. Cada una de ellas tendrá una sensibilidad diferente, lo que permitirá tener múltiples medidas que mejorarán los errores producidos por interferencias y ruido.

La fabricación de estos dispositivos así como su funcionamiento no es tampoco algo obvio ya que para ello será necesaria la adaptación de las diferentes técnicas de deposición existentes de manera que sean apropiadas para la deposición adecuada de los recubrimientos independientemente de la forma del sustrato utilizado, fibra óptica en lugar del prisma de vidrio, en sus diferentes superficies y dependiendo de la configuración del dispositivo.

En lo que respecta a la LMR en sí, ésta genera una banda de atenuación en el espectro electromagnético. La longitud de onda central de la LMR experimentará variaciones en función de los parámetros que se detectan, llegándose a alcanzar variaciones muy grandes de hasta 470 nm, como se observa en la Fig. 6.

En resumen, se consigue mejorar la sensibilidad de los sensores, se permite la sintonización de la LMR en el ultravioleta, el visible o el infrarrojo mediante los parámetros de fabricación del recubrimiento de material absorbente, se elimina la necesidad de introducir luz polarizada, se potencia el efecto de la LMR gracias al confinamiento que la fibra óptica ejerce sobre el haz de luz, y lo que todavía resulta más novedoso y ventajoso, se pueden controlar con la anchura de la película delgada la sensibilidad de la LMR y la aparición de varias LMR en el espectro electromagnético, tal y como se ve en la Fig. 7. Conforme aumenta la anchura se guían más modos en el material absorbente. Por lo tanto, en cada longitud de onda donde se cumpla que el modo está situado cerca de la condición de corte, ocurrirá la LMR. En el caso de la Fig. 7 se dispone de una anchura de unos 440 nm, lo que provoca la aparición de 4 LMR en el espectro. Cada una de ellas tendrá un comportamiento diferente, lo que implica diferentes datos de cara a la monitorización de parámetros.

Este dispositivo utiliza, para acoplar luz a la fibra óptica (3), una fuente de luz (1) de "amplio espectro" con múltiples longitudes de onda, donde "amplio espectro" significa un mínimo de dos longitudes de onda aunque es deseable un rango lo suficientemente amplio para abarcar el espectro de resonancia de la muestra, como por ejemplo una fuente de luz blanca o la radiación de un cuerpo negro. El rango de ángulos vendrá delimitado por la apertura numérica de la fibra óptica.

Las fibras ópticas que se pueden usar para la presente invención incluyen todas las comerciales que permitan la transmisión de luz mediante reflexión total interna. Tales fibras, vendrán generalmente caracterizadas mediante tres parámetros: material del núcleo de la fibra, apertura numérica de la fibra y diámetro del núcleo de la fibra óptica. La elección de un tipo u otro de fibra óptica variará la posición del pico de resonancia (la longitud de onda a la que tiene lugar la LMR).

La realización de este dispositivo se presenta en dos configuraciones preferidas según aparece en las Fig. 1a y 1b. Estas configuraciones están basadas en sistemas de detección óptica basados en reflexión y en transmisión respectivamente. En el sistema basado en reflexión (Figs. 3a y 3b) es necesario un elemento adicional (12) situado en uno de los extremos de la fibra óptica (11), de manera que refleje en sentido inverso la luz que se propaga a través de la fibra, el cual puede consistir en una capa de un metal altamente reflexivo, como oro, plata o cromo, adherida al extremo de la fibra y lo suficientemente gruesa para proporcionar una

reflexión adecuada. También requiere de un acoplador (Fig. 1b, ref. 4).

La utilización de la presente invención para la detección de la muestra se lleva a cabo, mediante la colocación de la muestra (13) sobre la película delgada de material absorbente (9) depositada sobre la fibra óptica. Esta película se deposita en distinto lugar dependiendo de las configuraciones utilizadas (5) en las Figs 2, 3a y 3b. El proceso de deposición de la película delgada (9) se realiza mediante la retirada de la cubierta (8) adherida al núcleo de la fibra óptica (6) y la posterior deposición del propio material en la zona expuesta del núcleo (7). Entonces, la película delgada (9) es expuesta a la muestra (13) tal y como aparece representado en la Fig. 4a permitiendo así determinar el Índice de refracción de la muestra a través de la o las LMR generadas por combinación del acoplo de potencia a los modos TE y TM cercanos al corte en la película delgada. Una variante de ésta consiste en la deposición de una capa sensible adicional (14) que hará las veces de mediador entre la muestra (13) y la película delgada (9) como aparece representado en la Fig. 4b.

La retirada de la cubierta de la fibra se realiza mediante la utilización de técnicas conocidas, como por ejemplo la utilización de agentes químicos o herramientas apropiadas. Una vez expuesto el núcleo de la fibra óptica, se adhiere la película delgada mediante la utilización de técnicas conocidas. Las características del material absorbente son que la parte imaginaria de su permitividad sea no nula. Además, su parte real será positiva y mayor en valor absoluto que la permitividad del dieléctrico que lo rodea (fibra y medio externo) y que su parte imaginaria. El óxido de indio dopado con estaño (ITO) cumple esta condición en el ultravioleta, el visible y el infrarrojo (200-1500 nm). Además, podemos utilizar otros óxidos metálicos conductores transparentes que nos permitan situarnos en otras zonas del espectro. Dependiendo del espesor de la película aparecerán una (Fig. 5) o varias LMR (Fig. 7).

A su vez, una única fibra óptica puede contener una o más películas delgadas del mismo o de diferentes tipos, con la misma o con diferentes geometrías y situadas a lo largo o al final de ella. Además, cualquier porción de núcleo expuesto en la fibra óptica puede utilizarse para situar sobre ella la película delgada, aunque una de las realizaciones preferidas consiste en la retirada de la circunferencia completa de la cubierta que rodea al núcleo y depositar la película delgada de manera simétrica y con espesor uniforme sobre la zona expuesta del núcleo.

Un sistema de detección (2) apropiado para la presente invención consistirá en cualquier dispositivo capaz de detectar la intensidad de todas o una parte de las longitudes de onda que salgan a través de la fibra óptica. Como ejemplo de dispositivo detector puede emplearse un espectrómetro capaz de medir la intensidad de la luz en función de la longitud de onda.

En las configuraciones de la presente invención descritas, la potencia óptica inyectada por el dispositivo emisor (1) en un extremo de la fibra óptica (3) viaja a través de ésta atravesando la zona sensible y llegando al dispositivo detector (2) directamente en el caso de la configuración en transmisión, Fig. 1a, o una vez reflejada por la capa especular (12) en el caso de la configuración en reflexión, Fig. 1b. Esta potencia óptica que llega al dispositivo detector es función

del índice de refracción del medio externo en contacto con la película delgada (9), por la que se guía el modo cercano a la condición de corte que pasa de ser guiado en la fibra (6) a ser guiado en la película delgada (9).

De esta manera, midiendo el espectro a la salida de la fibra podemos determinar el índice de refracción de la muestra en contacto con la zona sensible del sensor de fibra óptica.

El dispositivo sensor puede incorporar también una señal de auto-calibración dinámica mediante la bifurcación de la fibra óptica que procede de la fuente de luz de manera que tengamos una señal de referencia de la luz que atraviesa la fibra óptica sin ser afectada por la zona sensible.

En general, el dispositivo sensor puede utilizarse en aplicaciones múltiples: refractómetros, filtros ópticos, y en el campo químico o bioquímico, para detección de especies que están presentes en disoluciones en estado líquido o gas. Para aplicaciones en biosensores o en detección selectiva se puede recubrir la película delgada de material absorbente con una o más capas adicionales que incluyen compuestos inmovilizados, sensibles específicamente a la especie a detectar (por ejemplo enzimas y coenzimas, antígenos y anticuerpos, etc.). Es más, la mayoría de reacciones biológicas ocurren en el rango del ultravioleta, por lo que la posibilidad de obtener resonancias en este rango permitirá adecuar los sensores a dichas aplicaciones. El Índice de refracción y el espesor de la capa adicional deben ser también adecuados para la aplicación. Esta capa, además, supone una protección frente a los agentes físicos y químicos externos que pueden dañar o afectar al comportamiento del sensor.

Descripción de una realización preferida

Esta realización está basada en un sistema de fibra óptica en transmisión en línea como el que aparece representado en la Fig. 1a.

La fuente de luz utilizada (1) corresponde a una lámpara de luz halógena DH-2000-H (Avantes Inc.), la fibra óptica utilizada corresponde a una fibra óptica de sílice con cubierta y buffer poliméricos de diámetros 200/225/500 μm para el núcleo, cubierta y buffer respectivamente, y apertura numérica 0.39 (Thorlabs Inc.). El buffer fue retirado mediante la utilización de las herramientas apropiadas mientras que la cubierta se eliminó mediante procedimientos químicos para varias fibras con longitudes de 1 cm, 2 cm, 4 cm y 7 cm. Una vez expuesto el núcleo de la fibra se utilizó la técnica dip-coating, que nos permitirá una deposición homogénea de una película de 85 nm de óxido metálico conductor transparente (ITO sobre la fibra óptica), dando como resultado la zona sensible que aparece representada en la Fig. 2. Este proceso se realizó utilizando una disolución de iones de indio (In) y estaño (Sn) en relación 90:10 a la que se le añadió un elemento surfactante para mejorar la adhesión y sometiendo el sensor finalmente a un proceso de curado o recocido a 500°C para mejorar las características y homogeneidad de la película conductora transparente. Finalmente, se unen los extremos del sensor a sendos latiguillos de fibra óptica.

La salida de la fibra óptica fue conectada a un espectrómetro NIR-512 (Oceanoptics Inc.) con un rango de detección entre 850 nm - 1700 nm y resolución espectral menor de 5 nm utilizando una conexión SMA y conectado a su vez a una computadora para la adquisición de los espectros.

Se utilizaron cinco disoluciones diferentes de glicerina diluida en agua desionizada en diferentes con-

centraciones con índices de refracción 1.378, 1.400, 1.422, 1.436 y 1.46 respectivamente, que se corresponden con concentraciones de glicerina en agua del 45%, 60%, 75%, 85% y 100%. Se observa un aumento de la longitud de onda de resonancia con el índice de refracción tal y como aparece en la Fig. 5 y dicha resonancia se sitúa en el rango de mínima atenuación de la fibra óptica en torno a las ventanas de comunicaciones primera (850 nm), segunda (1310 nm) y tercera (1550 nm). En la Fig. 6, se presenta la correspondencia entre la longitud de onda del pico de resonancia y el Índice de refracción para cada una de las disoluciones, donde se observa una variación espectral de 470 nm para el rango de índices analizado. Dicha variación supone una sensibilidad de 1.74×10^{-4} unidades de índice de refracción por nanómetro. Si se desea cubrir un rango de índices de refracción superior, la opción es utilizar una anchura mayor de ITO. Para el caso de 115 nm, se pueden monitorizar índices entre 1.321 (el del agua) hasta 1.46 (el de la glicerina). Con esto se tiene un rango dinámico de 0.14 unidades de índice de refracción, que podría aumentarse en caso de medir disoluciones de otra sustancia.

Además, en la Fig. 7 se muestra el efecto de depositar una película de material absorbente de anchura 440 nm. El incremento en anchura provoca que se guíen un mayor número de modos en la película, lo que redonda en un número mayor de longitudes de onda a las cuales se cumple la condición de proximidad al corte de un modo guiado por la película. En cada una de estas longitudes de onda se genera una LMR. En el caso mostrado en la Fig. 7 se muestran hasta 4 LMR que para un medio externo de agua tienen su longitud de onda central a longitudes de onda 310 nm, 471 nm, 726 nm y 1257 nm. Para obtener estos resultados, además del espectrómetro NIR-512 (Oceanoptics Inc.), se utiliza otro espectrómetro HR4000 (Oceanoptics Inc.), que mide entre 200 y 1200 nm. Como se observa por los datos obtenidos con agua y con disolución de glicerina en agua al 75%, queda claro que cada uno de los picos es sensible al medio externo y con una sensibilidad diferente. Otra aplicación es el desarrollo de filtros ópticos a diferentes longitudes de onda. Los datos anteriores quedan contrastados con los resultados de un análisis teórico basado en teoría de ondas electromagnéticas que se presenta en la Fig. 8.

En definitiva, con estos nuevos dispositivos basados en LMR sobre fibra óptica se consigue un salto cualitativo con respecto a los basados en SPR. Se ha visto la posibilidad de conseguir trabajar en un espectro de longitudes de onda tan amplio como el que acabamos de ver (ultravioleta, visible e infrarrojo), pudiéndose llegar a obtener múltiples LMR independientemente del sustrato, con las implicaciones para la detección de múltiples parámetros que ello supone. Esto está relacionado con la anchura de la película delgada depositada sobre la fibra, de tal forma que el número de LMR aumenta con el espesor. Por otro lado la anchura también permite controlar la sensibilidad de los dispositivos. Además, el rango de materiales con los que se pueden desarrollar este tipo de sensores es muy amplio. Aquí se ha mostrado la aplicación de utilización de óxidos metálicos conductores transparentes, concretamente el ITO, aunque existen un gran número de materiales susceptibles de ser utilizados, como por ejemplo un material polimérico

rugoso depositado con la técnica de autoensamblado electrostático monocapa o la Langmuir Blodgett.

Aunque el dispositivo se ha orientado al campo de los sensores, y más concretamente a aplicaciones químicas o bioquímicas, también se puede utilizar como sensor óptico para detectar la variación de cualquier

parámetro físico o químico que afecte a las propiedades ópticas del medio externo sometido a control e incluso se puede salir del campo de los sensores para ser utilizado como filtro óptico de varias longitudes de onda en comunicaciones ópticas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Sensor de fibra óptica recubierta basado en el fenómeno de resonancia por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte, que comprende:

- una fibra óptica (3) con un núcleo guía-onda (6) y al menos una película de material absorbente (9) situada en una zona sensible en contacto directo con al menos una parte del núcleo guía-onda de la fibra,
- una fuente de radiación electromagnética (1) de amplio espectro cuya salida es aplicable a uno de los extremos del núcleo guía-onda de la fibra óptica de manera que la radiación se propague a través de la fibra y salga de la fibra óptica y
- un dispositivo detector (2) para la medida de la radiación que sale a través de la fibra,

caracterizado porque la película (9) en contacto directo con al menos una parte del núcleo guía-onda de la fibra está formada por un material absorbente en el que la parte real de su permitividad es positiva y su valor absoluto es mayor que el valor absoluto de su parte imaginaria y mayor que la parte real de la permitividad de la fibra (3) y capaz de producir al menos un modo cercano a la condición de corte.

2. Sensor según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la fuente de radiación es aplicable al extremo de entrada del núcleo de la fibra óptica de manera que la radiación se propague a través de la fibra por reflexión total interna desde el extremo de entrada hasta el extremo de salida.

3. Sensor según la reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende un extremo en reflexión (11) definido por una capa especular (12) en contacto con el extremo del núcleo guía onda.

4. Sensor según la reivindicación 3 **caracterizado** porque la película delgada de material absorbente está situada en el extremo en reflexión de la fibra óptica.

5. Sensor según las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado** porque la capa especular comprende un material con alta reflectividad.

6. Sensor según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la capa especular comprende oro, plata, cromo, aluminio o platino.

7. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones

anteriores **caracterizado** porque sobre la película delgada de material absorbente se deposita al menos una capa adicional (14) de partículas sensibles específicamente a la especie a detectar.

8. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la película delgada comprende un óxido metálico conductor transparente de un elemento escogido entre los elementos zinc, indio, estaño, iridio, cadmio, itrio, escandio y níquel, o aleaciones, dopados o combinaciones binarias, ternarias o cuaternarias de los óxidos de los elementos anteriores entre ellos mismos, con otros elementos como flúor, cobre, galio, magnesio, calcio, estroncio o aluminio o combinaciones de estos últimos entre ellos.

9. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 **caracterizado** porque la película delgada comprende un material polimérico depositado mediante las técnicas de autoensamblado electrostático monocapa o la Langmuir Blodgett.

10. Sensor según la reivindicación 9 **caracterizado** porque la película delgada comprende uno de los compuestos poli(vinilpirrolidona), poli(vinilalcohol), poliacrilamida, ácido poliacrílico, poliestireno sulfato, polianilina sulfato, poli(tiofeno-3-acético ácido), polianilina, polipirrol, poli(3-hexil tiofeno), poli(3,4-etilendioxitiofeno) y poli(dimetil amonio dicloruro) o combinaciones de los mismos.

11. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque incorpora otra fibra óptica capaz de generar una señal de referencia de salida.

12. Sensor de fibra óptica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la fuente de radiación electromagnética es una del grupo consistente en uno o varios LED, un láser de semiconductor o una lámpara halógena y donde el sistema de detección de luz está adaptado para detectar las longitudes de onda producidas por la fuente escogida.

13. Sensor de fibra óptica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el dispositivo detector (2) comprende un espectrómetro.

14. Sensor de fibra óptica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la película es de un espesor adaptado para generar múltiples resonancias.

15. Uso de un sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-14 como filtro en comunicaciones ópticas.

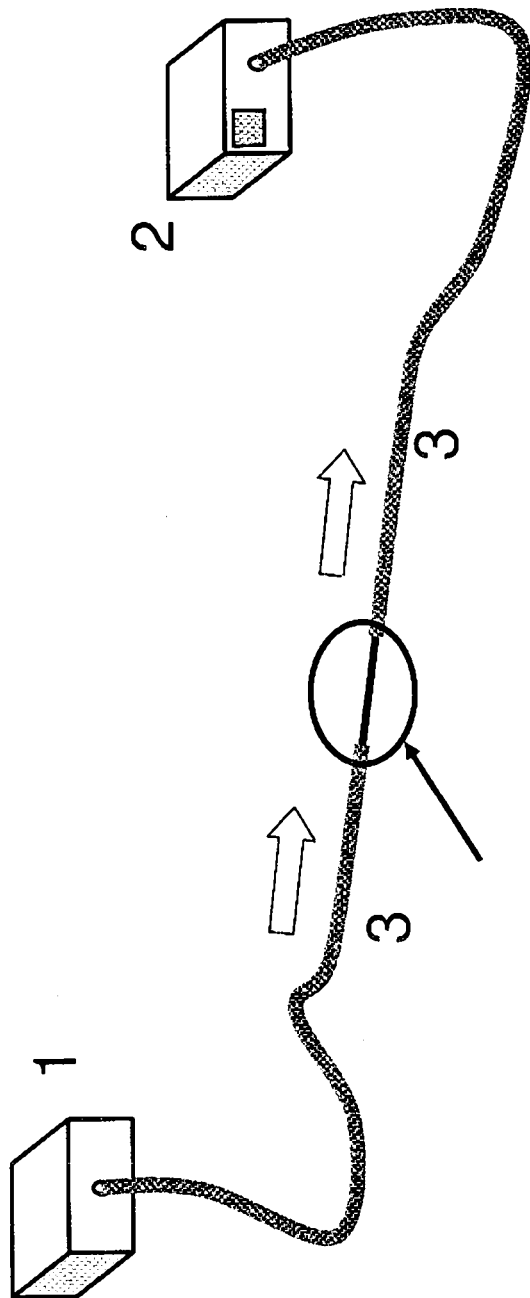


Fig. 1a

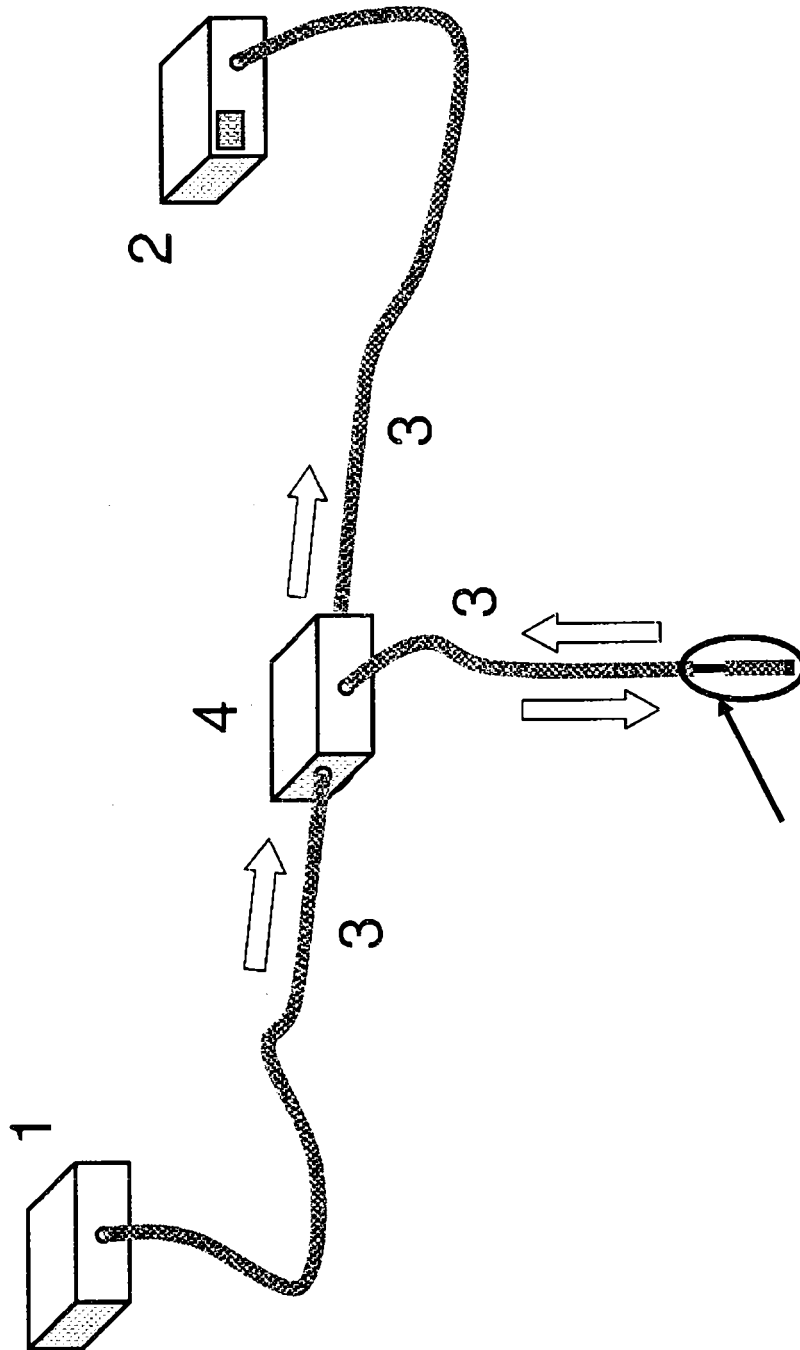


Fig. 1b

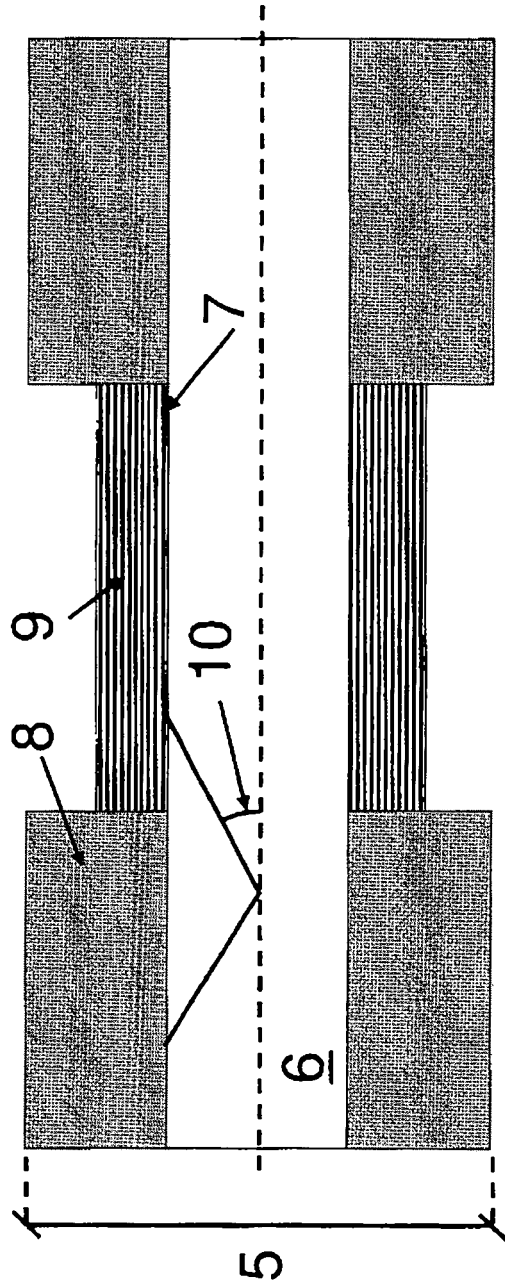


Fig. 2

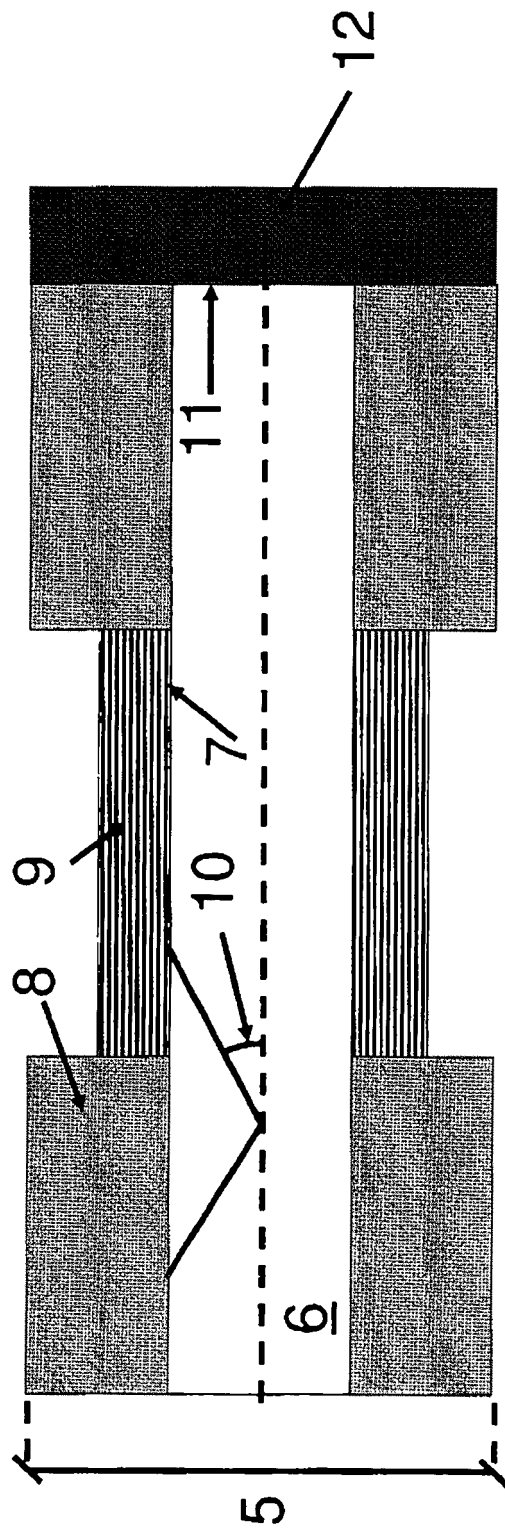


Fig. 3a

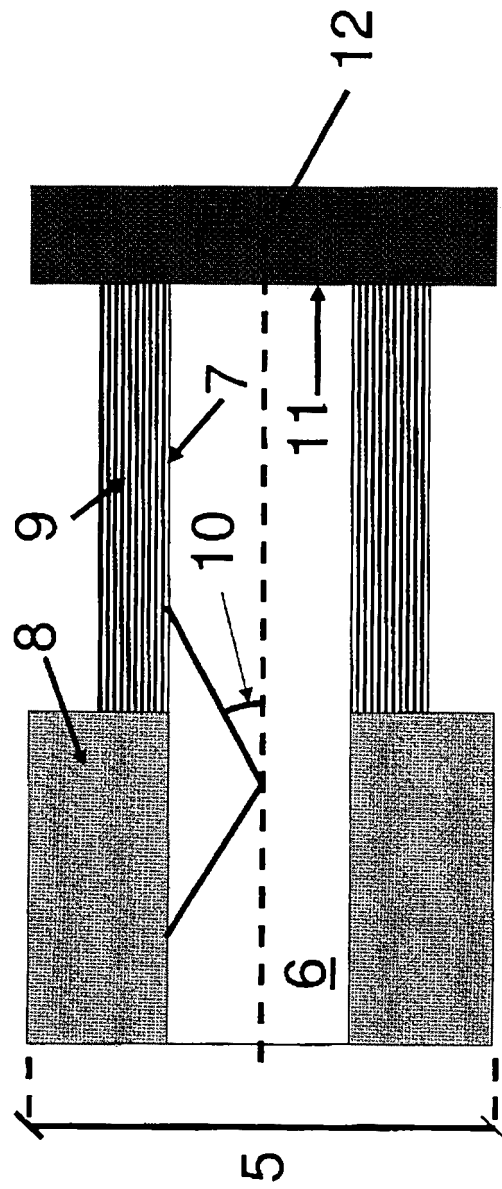


Fig. 3b

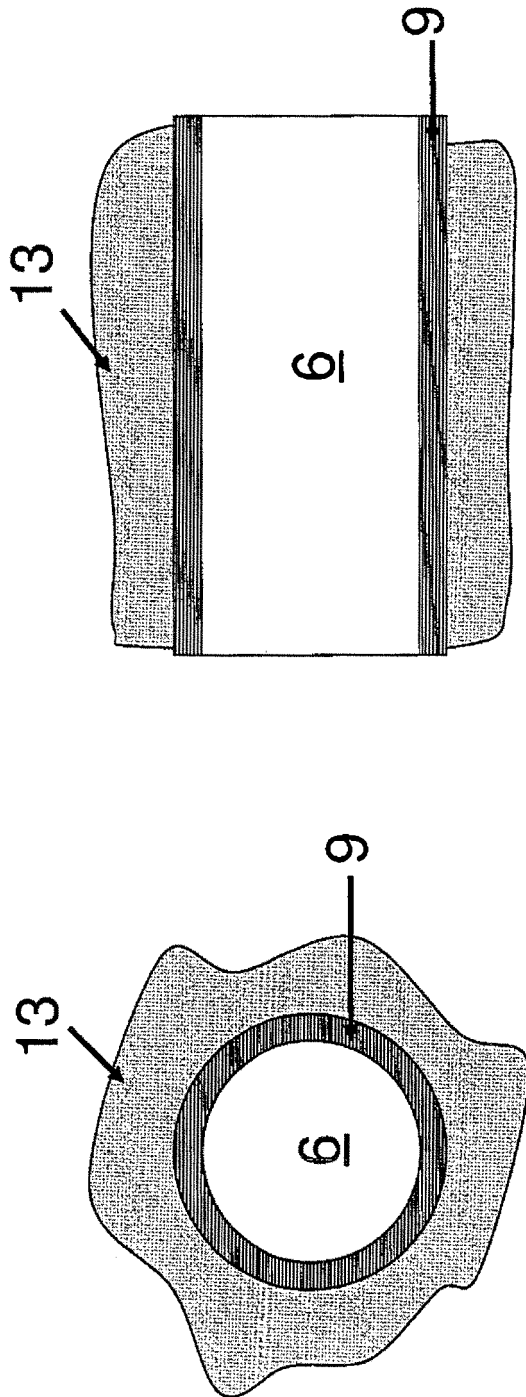


Fig. 4a

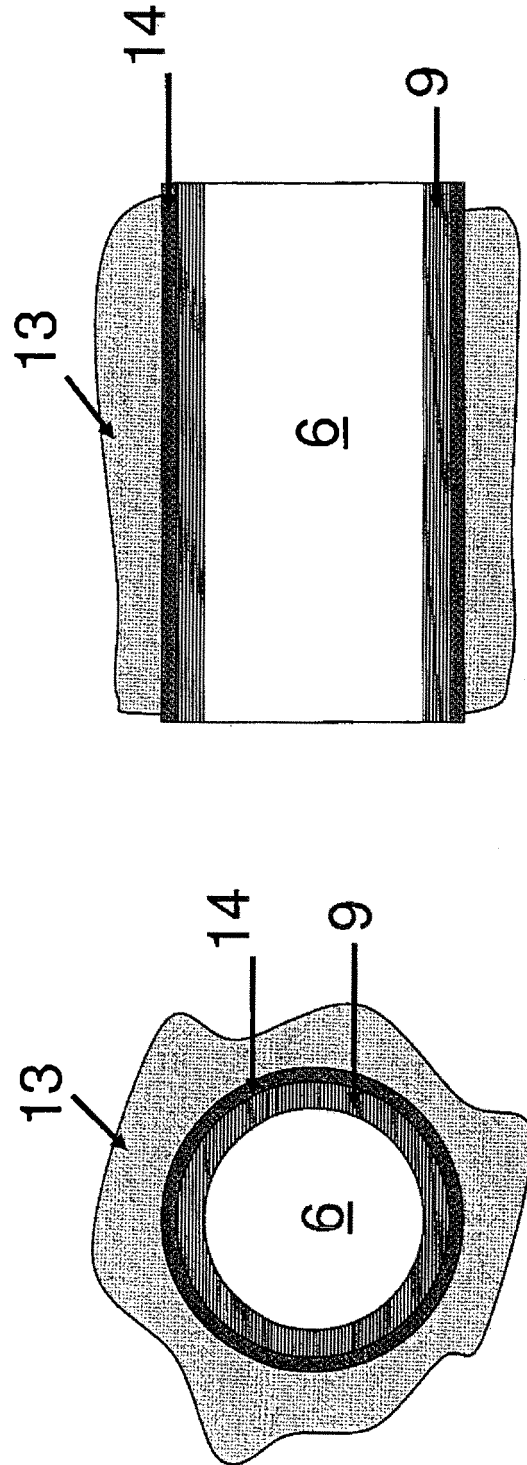
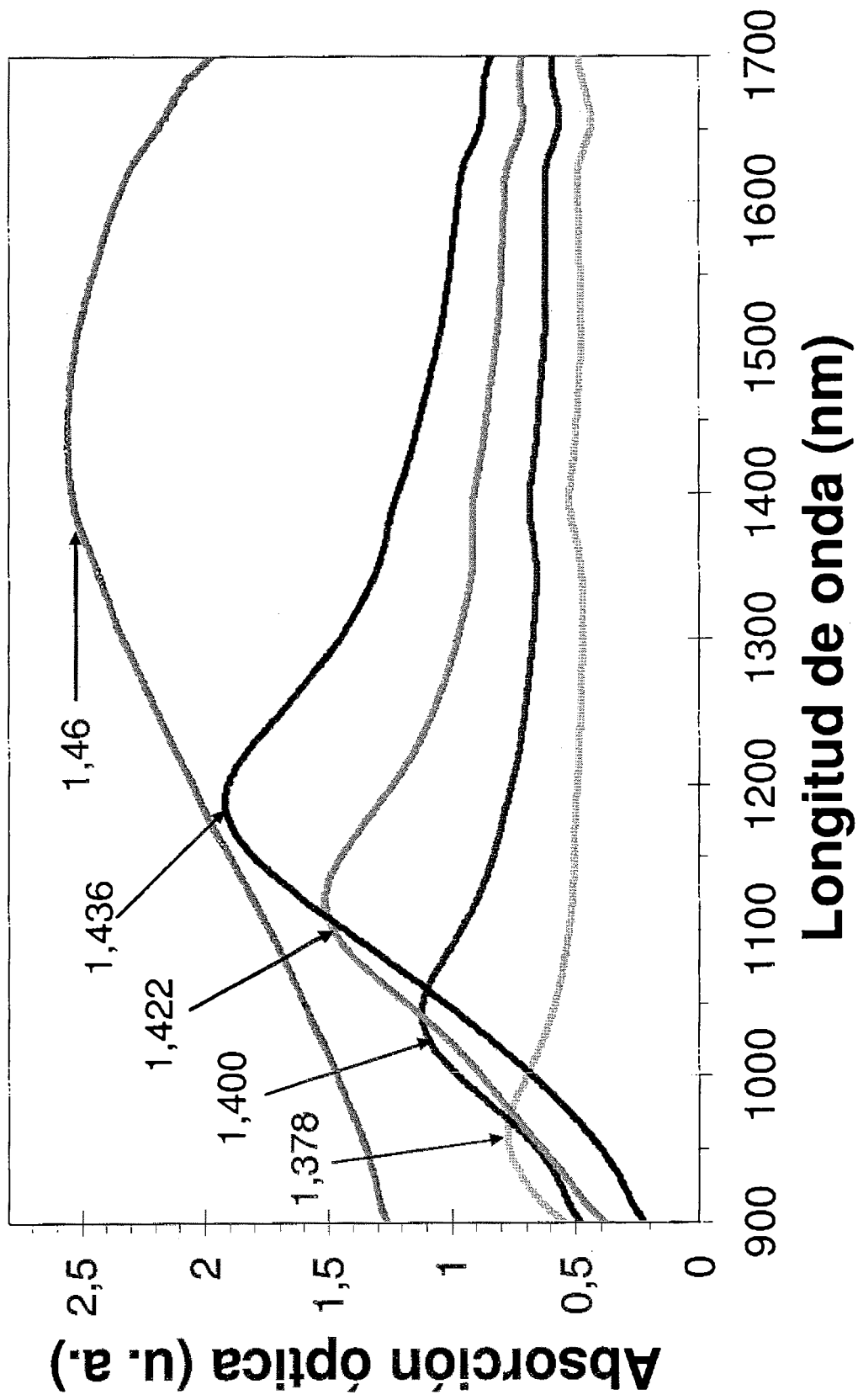


Fig. 4b



Longitud de onda (nm)
Fig. 5

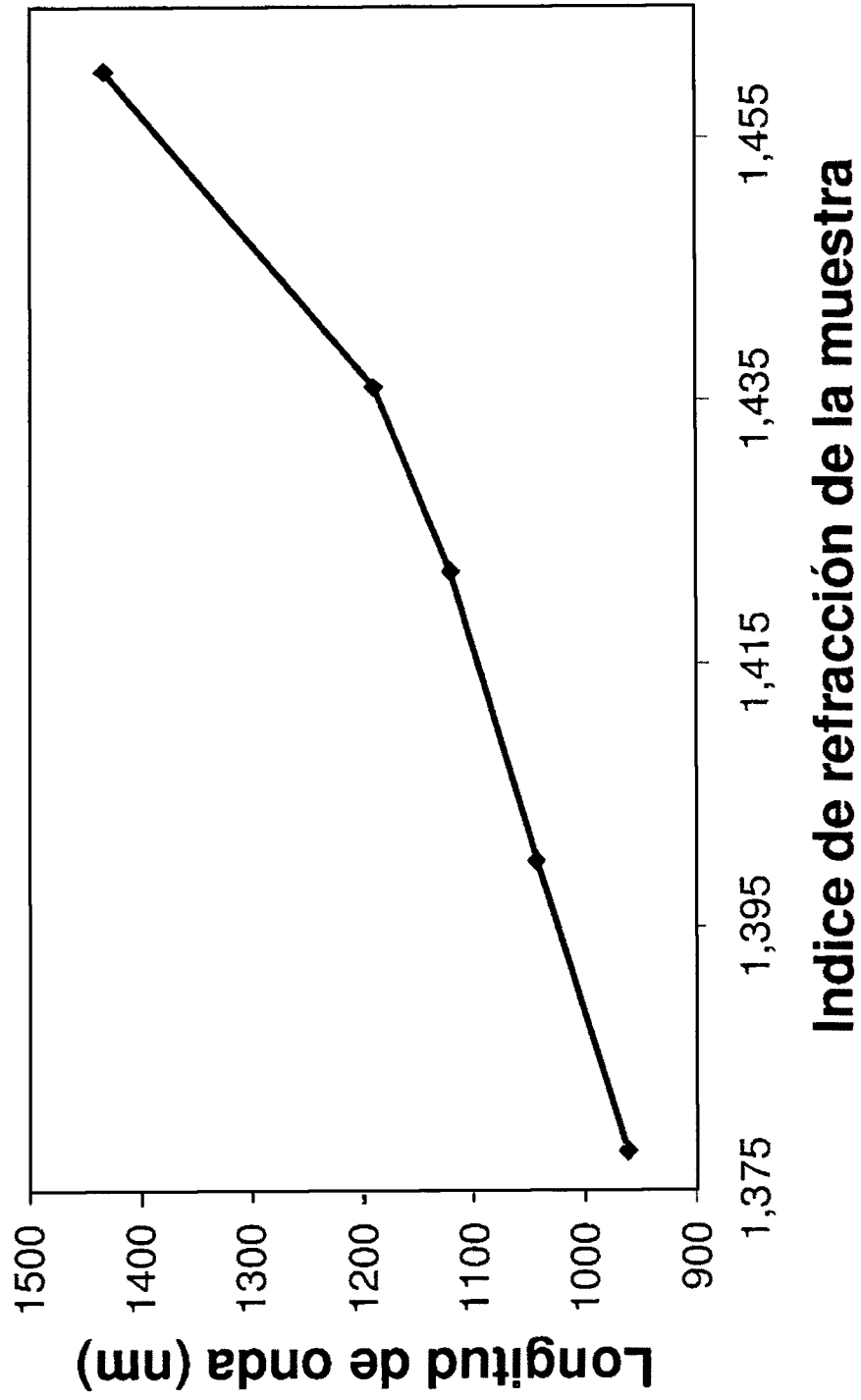


Fig. 6

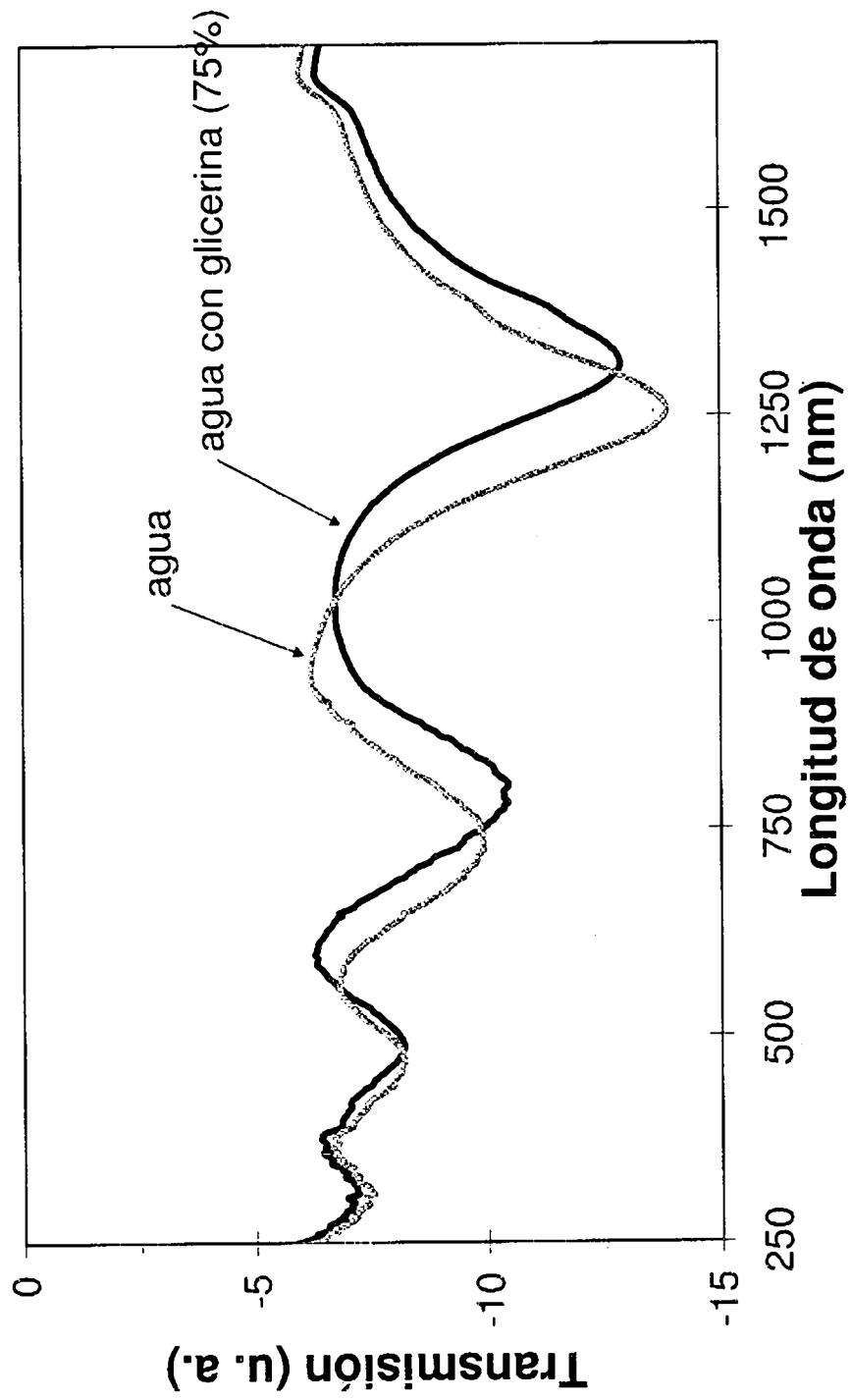


Fig. 7

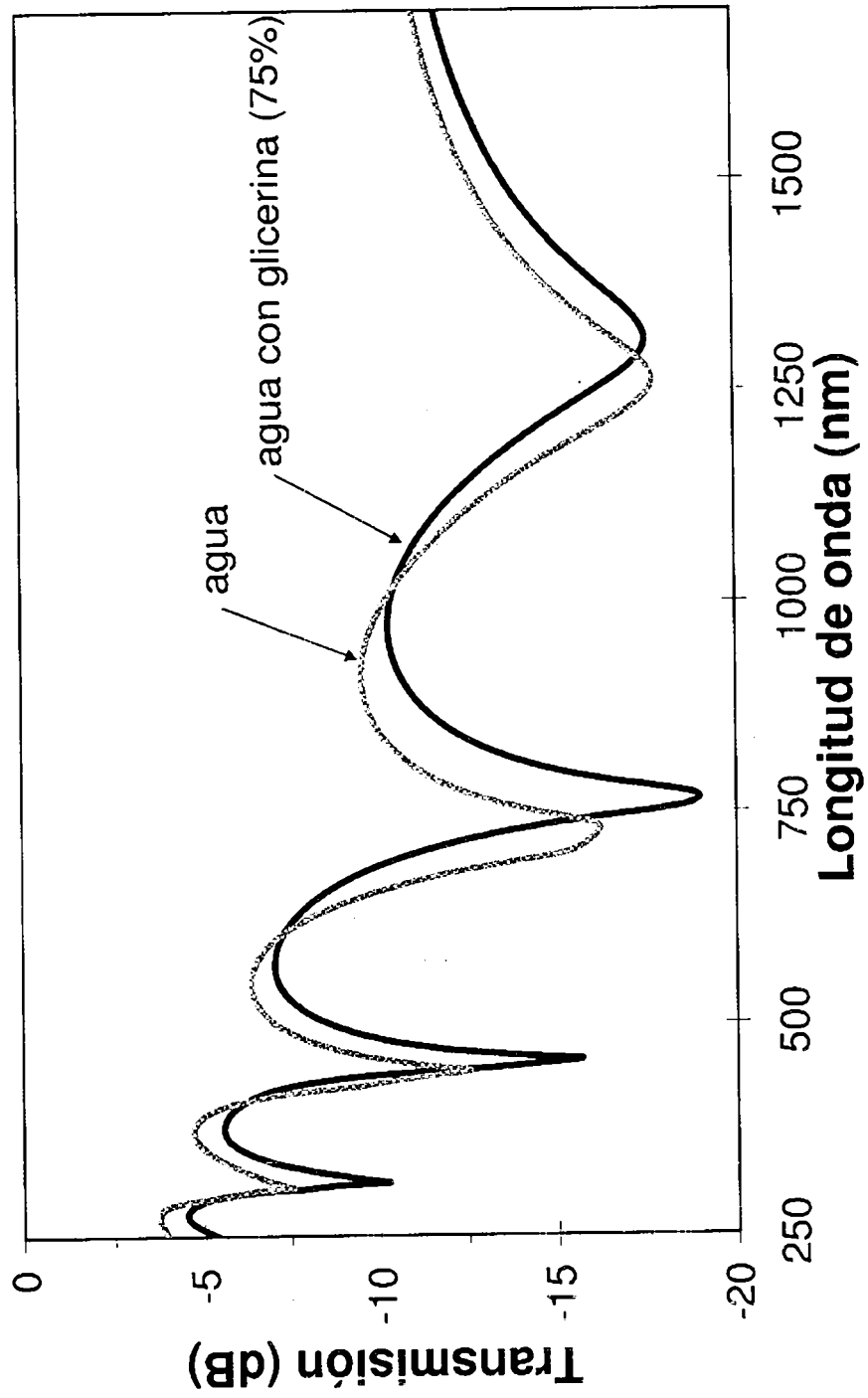


Fig. 8



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930656

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.09.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N21/41** (2006.01)
G01D5/353 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GB 2198844 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 22.06.1988, todo el documento.	1-6, 8, 10, 12, 13
A	GB 2210685 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 14.06.1989, resumen; página 1, líneas 5-12; página 1, línea 27 - página 3, línea 13; página 3, línea 30 - página 4, línea 10.	1, 7, 12, 13
A	EP 0489274 A1 (CORNING INCORPORATED) 10.06.1992, todo el documento.	1-15
A	EP 0359705 A2 (CENTRE SUISSE D'ELECTRONIQUE ET DE MICROTECHNIQUE S.A.) 21.03.1990, todo el documento.	1-15
A	US 7167615 B1 (WAWRO, D. ET AL.) 23.01.2007,	-

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
13.07.2011

Examinador
Ó. González Peñalba

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N, G01D, G02B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.07.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)

Reivindicaciones 1-15
Reivindicaciones

SI
NO

Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)

Reivindicaciones 1-15
Reivindicaciones

SI
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

Consideraciones:

La presente Solicitud se refiere, en su primera reivindicación, a un sensor de fibra óptica recubierta basado en el fenómeno de resonancia por modos con pérdidas cercanos a la condición de corte, que comprende una fibra óptica con un núcleo de guía-onda y al menos una película de material absorbente que la reviste en una zona sensible, destinada a ser influida por el fenómeno a medir, y que funciona midiendo en un detector la radiación propagada a través de la fibra óptica desde una fuente de radiación de amplio espectro aplicada a uno de los extremos del núcleo de guía-onda, en el cual el material absorbente de la película situada en la zona sensible tiene una permitividad cuya parte real es positiva y de valor absoluto mayor que el valor absoluto de la parte imaginaria y mayor que la parte real de la permitividad de la fibra, y que es capaz de producir al menos un modo cercano a la condición de corte.

Las restantes reivindicaciones 2-15, todas ellas dependientes directa o indirectamente de esta primera, detallan elementos o características constructivas y de materiales adecuados para un funcionamiento óptimo del sensor, así como una aplicación particular de éste como filtro en comunicaciones ópticas (reivindicación 15).

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GB 2198844 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY)	22.06.1988
D02	GB 2210685 A (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY)	14.06.1989

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Se considera que la presente invención definida en las reivindicaciones 1-15 de esta Solicitud tiene novedad y actividad inventiva por no estar comprendida en el estado de la técnica ni poder ser deducida de este de un modo evidente por un experto en la materia.

Se han encontrado en el estado de la técnica diversos documentos que describen sensores constituidos por una fibra óptica recubierta, en una zona de medida, de un material de propiedades ópticas susceptibles de verse afectadas por la presencia de la sustancia que se pretende medir. Así, por ejemplo, el documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con la categoría A para las reivindicaciones 1-6, 8, 10, 12 y 13, describe un sensor de gas que incluye un dispositivo óptico, materializable, en una realización, como una fibra óptica, que tiene un revestimiento de un material cuya permitividad (en este caso, eléctrica) y, por tanto, su índice de refracción, son susceptibles de experimentar un cambio cuando el material está en presencia del gas que se desea detectar. Este documento recoge también la alternativa de funcionamiento en modo de reflexión en un extremo de la fibra, así como compuestos químicos análogos para la fabricación del material de revestimiento, pero no especifica las mismas condiciones matemáticas para la permitividad de dicho material que las del objeto de la presente invención.

Por su parte, el documento D02, también citado en el IET con la categoría A para ciertas reivindicaciones, divulga un sensor que comprende una fibra óptica que tiene un núcleo y un revestimiento, de tal manera que dicha fibra óptica tiene una porción conformada con una forma tal, que la luz puede fugarse en un campo evanescente en las inmediaciones de esa porción e interactuar con un entorno en comunicación con la fibra. La medición se efectúa detectando, por medios adecuados, la variación en la intensidad de la luz transmitida por la fibra. Tampoco en este documento se detallan condiciones de permitividad para el material del revestimiento coincidentes con las del sensor de la presente invención.

Puede concluirse, en consecuencia, que el objeto definido en todas las reivindicaciones de la presente invención tiene novedad y actividad inventiva de acuerdo con los Artículos 6 y 8 de la LP.