

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 087**

21 Número de solicitud: 200930046

51 Int. Cl.:

G01N 21/27 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

07.04.2009

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.05.2012

Fecha de la concesión:

18.01.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

30.01.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD PUBLICA DE NAVARRA
CAMPUS DE ARROSADIA
31006 PAMPLONA (Navarra) ES**

72 Inventor/es:

**RUIZ ZAMARREÑO, Carlos;
ARREGUI SAN MARTIN, Fco. Javier;
ZABALZA EGUILAZ, Iñaki y
MATIAS MAESTRO, Ignacio R.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **SENSORES DE FIBRA OPTICA BASADOS EN EL EFECTO DE RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES UTILIZANDO OXIDOS METALICOS CONDUCTORES TRANSPARENTES**

57 Resumen:

La invención se refiere a un dispositivo sensor de fibra óptica basado en resonancia de plasmones superficiales (SPR) en óxidos metálicos conductores transparentes. Más en particular, se refiere a un sensor basado en SPR con una capa de óxidos metálicos conductores transparentes, que 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. La incorporación de óxidos metálicos conductores transparentes implica el traslado a la región infrarroja de la longitud de onda de plasmones superficiales.

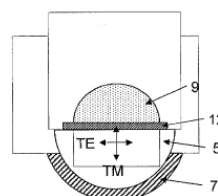


Fig. 4a

ES 2 381 087 B1

DESCRIPCIÓN

5 **SENSORES DE FIBRA ÓPTICA BASADOS EN EL EFECTO DE
RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES UTILIZANDO
OXIDOS METÁLICOS CONDUCTORES TRANSPARENTES**

CAMPO DE LA INVENCION

10

La siguiente invención se refiere a sensores de fibra óptica. Más específicamente, consiste en un sensor que utiliza una técnica de detección basada en la excitación de plasmones superficiales para detectar una muestra, el cual es de utilidad para su aplicación en detección química, análisis bioquímicos, etc.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

20

El desarrollo de sensores basados en la excitación de plasmones superficiales para la detección de muestras ha evolucionado enormemente en las últimas décadas. Los plasmones superficiales son ondas electromagnéticas confinadas que se propagan en la interfaz existente entre un medio conductor y otro dieléctrico (de aquí en adelante lo denominaremos muestra). Tales ondas pueden ser excitadas por luz, la cual tiene el campo eléctrico paralelo al plano incidente (por ejemplo, polarización transversal magnética (TM)). Cuando la componente paralela a la interfaz conductor/dieléctrico del vector de ondas del campo evanescente de la luz incidente se aproxima a la

25

30

parte real del vector de ondas del plasmón superficial, la luz incidente excita resonantemente las ondas de plasmones superficiales, y una fracción de la energía incidente se transfiere o dispersa para producir la resonancia de plasmones superficiales o SPR (Surface Plasmon Resonance). Esta dispersión de energía depende a la vez de la constante dieléctrica del material conductor y de la constante dieléctrica de la muestra en contacto con el material conductor.

5 Por lo tanto, mediante la medida del vector de ondas de resonancia en la interfaz conductor/dieléctrico podríamos determinar la constante dieléctrica de la muestra (líquida o gaseosa). De manera alternativa, si la muestra contiene sustancias químicas desconocidas,

10 las medidas de la constante dieléctrica nos podrían ayudar a determinar la concentración de sustancias presentes en la muestra.

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. La superficie del metal entra en contacto con la muestra y mediante la

15 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

20 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,

25

30

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 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 describe un nuevo tipo de sensores basados en SPR sobre fibra óptica (R. C. Jorgenson y S. S. Yee, *Sens. & Actuators. B* 12:213, 1993) 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, basado en SPR de fibra óptica, 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 y 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. 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 (A. K. Sharma y B. D. Gupta, *Phot. & Nanostructures*, 3:30, 2005).

Dos son las configuraciones principales preferidas para este tipo de sensores, basadas en sistemas de fibra óptica en transmisión en línea (A. Díez, M. V. Andrés y J. L. Cruz, *Sens. & Actuators B*, 73:95, 2001) o terminados en reflexión (R. Slavik, J. Homola, Z. Manikova & J. Ctyroky, *Sens. & Actuators B*, 51:311, 1998) sobre las que se han desarrollado gran cantidad de aplicaciones. A su vez, el rango de trabajo en este tipo de sensores o la posición y anchura del pico de resonancia vienen determinados por los parámetros de la fibra óptica (material o índice de refracción del núcleo, apertura numérica y diámetro del núcleo) así como por las características de la capa metálica depositada (longitud, espesor o constante dieléctrica) lo que permite ajustar el dispositivo dependiendo de la aplicación para la que lo vayamos a utilizar (por ejemplo, R. D. Harris, J. S. Wilkinson, *Sens. & Actuators B*, 29:261, 1995 que utiliza una fibra de vidrio de bajo índice de refracción).

No obstante, a pesar de las ventajas de la configuración en fibra óptica frente a la de Kretschmann la utilización de metales como el oro y la plata sigue siendo un obstáculo para el despegue y comercialización de estos dispositivos ya que encarecen su fabricación, no permiten el ajuste directo de la frecuencia a la que se producen los

plasmones, presentan interferencias debido a la absorción originada en las transiciones entre las bandas electrónicas *d* o *sp*, tienen una superficie en algunos casos no fácilmente procesable para las posibles aplicaciones, amortiguan la fluorescencia como en el caso del oro especialmente, sufren una alta atenuación al utilizar fibras no diseñadas específicamente para la transmisión a esas longitudes de onda, presentan una variación del pico de resonancia en longitud de onda a la salida muy limitada o no permiten la realización de medidas complementarias a otras longitudes de onda.

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es resolver los problemas técnicos descritos anteriormente. Para ello, la invención propone un sensor de fibra óptica basado en la excitación de plasmones superficiales, que comprende:

- una fibra óptica con un núcleo guíaondas y al menos una zona sensible situada entre los dos extremos o en uno de ellos y capaz de producir una excitación óptica de plasmones superficiales
- una fuente de radiación electromagnética de amplio espectro cuya salida es aplicable a uno de los extremos del núcleo guíaondas 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 zona sensible incorpora una película delgada formada por un óxido metálico conductor transparente en contacto directo con al menos una parte del núcleo guiaoondas de la fibra óptica.

5

Gracias al uso de óxidos metálicos conductores transparentes es posible realizar un ajuste directo de la longitud de onda de resonancia de los plasmones mediante la variación de los parámetros de fabricación tales como el espesor, templado, dopado, etc. y disminuir las interferencias originadas en las transiciones entre las bandas electrónicas. Además, gracias a las propiedades específicas de los óxidos metálicos conductores transparentes se consigue que la banda de detección se desplace al infrarrojo coincidiendo con las ventanas de transmisión en comunicaciones por fibra óptica y permitiendo utilizar las longitudes de onda en el visible por ejemplo para realizar otro tipo de medidas complementarias en absorción o fluorescencia. Este no es un procedimiento evidente que se pueda deducir a partir de los anteriores dispositivos ya que requiere un control preciso de los diferentes parámetros que gobiernan las técnicas de deposición existentes para lograr la creación de un recubrimiento adecuado además de un conocimiento de las propiedades del óxido metálico conductor transparente en este caso, el cual presenta propiedades peculiares de transmisión y reflexión en función de la longitud de onda muy diferentes a los metales utilizados anteriormente para los sensores basados en SPR sobre fibra óptica. Además, el óxido metálico conductor transparente se deposita sobre

10

15

20

25

30

fibra óptica en lugar de sobre un prisma, siendo necesaria la adaptación adecuada del proceso de deposición utilizado a la forma del sustrato.

El conductor transparente es, preferentemente, capaz
5 de reflejar las longitudes de onda en el infrarrojo.

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
10 reflexión total interna desde el extremo de entrada hasta el extremo de salida, o basado en reflexión, donde el sensor incluye un extremo de reflexión definido por una capa especular en contacto con el extremo del núcleo guíaondas. En este último caso, la
15 zona sensible del sensor está situada en el extremo en reflexión de la fibra óptica. También puede incorporar al menos una capa adicional (13) de partículas sensibles específicamente a la especie a detectar.

El compuesto preferido para la película capa delgada es(sin que la invención se limite ésto)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,
20 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.

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 ser una del grupo consistente en un LED, 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, 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 - Representa un detalle de la parte sensible del dispositivo de fibra óptica basado en SPR en la configuración basada en transmisión en línea.

Figura 3a - Representa un detalle de la parte sensible del dispositivo de fibra óptica basado en SPR en la configuración basada en reflexión.

5 Figura 3b - Representa el detalle de una segunda opción para la fabricación de la parte sensible del dispositivo de fibra óptica basado en SPR en la configuración basada en reflexión.

Figura 4a - Representación de la estructura del sensor.

10 Figura 4b - Representación de la estructura del sensor en la que se incluye una capa sensible adicional.

15 Figura 5 - Respuestas espectrales en absorción del sensor para diferentes índices de refracción sobre la zona sensible.

Figura 6 - Variación en longitud de onda del pico de resonancia para diferentes índices de refracción sobre la zona sensible.

20 Figura 7 - Respuestas espectrales en absorción para el mismo índice de refracción sobre la zona sensible pero diferentes longitudes de la zona sensible.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25

El dispositivo sensor de fibra óptica basado en SPR en óxidos metálicos conductores transparentes 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

30

utilizar un óxido metálico conductor transparente como capa donde se originará el efecto de resonancia de plasmones superficiales, lo que originará el desplazamiento de la longitud de onda a la que se produce la resonancia hacia el infrarrojo pudiendo en este caso utilizar otras longitudes de onda del visible por ejemplo para la realización de medidas complementarias como absorción o fluorescencia. La utilización de estos materiales permite además una sintonización de la longitud de onda de resonancia mediante el ajuste de los parámetros de fabricación. De manera adicional, se disminuyen los efectos de interferencias por absorción originadas por las transiciones entre bandas electrónicas *d* y *sp* y se abaratan los costes derivados del empleo de metales como oro y plata.

La fabricación de estos dispositivos no es obvia ya que para ello será necesaria la adaptación de las diferentes técnicas de deposición existentes de manera que sean apropiadas para la deposición de óxidos metálicos conductores transparentes en lugar de metales además de conseguir una deposición adecuada del material 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. Gracias a la fabricación de estos nuevos dispositivos basados en el efecto SPR en óxidos metálicos conductores transparentes sobre fibra óptica se obtienen varias ventajas adicionales no evidentes con la utilización de estos óxidos metálicos conductores transparentes en otro tipo de sustratos entre las que destaca la

5 posibilidad de realizar un ajuste de los parámetros de fabricación de forma que permitan sintonizar las longitudes de onda a las que se produce el efecto de resonancia de plasmones superficiales con las ventanas de mínima atenuación diseñadas para comunicaciones sobre fibra óptica en el infrarrojo además de conseguir un incremento considerable de la variación en longitud de onda del pico de resonancia a la salida del dispositivo.

10 En definitiva, gracias a esta invención, se consigue la fabricación de dispositivos basados en SPR en óxidos metálicos conductores transparentes sobre fibra óptica con la propiedad utilizar la mínima atenuación de la señal en las ventanas de comunicaciones en el infrarrojo para la detección maximizando así la relación señal ruido. Asimismo, se consigue aumentar la variación en longitud de onda del pico de resonancia a la salida del dispositivo, como se puede apreciar más adelante en la FIG. 6 con cambios de hasta 450 nm en la longitud de onda de resonancia. En otras palabras, se consigue mejorar la sensibilidad de los sensores, permitir la sintonización de la banda plasmónica mediante el ajuste de los parámetros de fabricación además de habilitar el rango de longitudes de onda en el visible para su utilización con otros sistemas de detección.

25 Este dispositivo, a diferencia de los sistemas anteriores basados en la configuración de Kretschmann utiliza un "rango limitado de ángulos incidentes" acoplados en la fibra óptica (3) mediante una fuente de luz (1) de "amplio espectro", con múltiples longitudes de onda, donde "amplio espectro" significa

30

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.

Las fibras ópticas utilizables para la presente invención incluyen todas las fibras ópticas comerciales que permitan la transmisión de luz mediante reflexión total interna (TIR). 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 (por ejemplo, a que longitud de onda tiene lugar la resonancia).

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 es necesario un elemento adicional (11) situado en uno de los extremos de la fibra óptica (10), 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.

La utilización de la presente invención para la detección de la muestra se lleva a cabo, en parte, mediante la colocación de la muestra (9) sobre la zona

sensible (8) de la fibra óptica. Esta zona sensible viene representada dependiendo de las configuraciones utilizadas (4) en las FIGS 2, 3a y 3b. La fabricación de esta zona sensible se realiza mediante la retirada
5 de la cubierta (7) adherida al núcleo de la fibra óptica (5) y la deposición de una capa o película de un óxido metálico conductor transparente (12) sobre la zona expuesta del núcleo (6). Entonces, la capa del óxido metálico conductor transparente (12) que soporta
10 SPR es expuesta a la muestra (9) tal y como aparece representado en la FIG. 4a permitiendo así determinar el índice de refracción de la muestra al interactuar con la componente transversal (TM) de la luz que viaja a través de la fibra. Una variante de esta consiste en
15 la deposición de una capa sensible adicional (13) que hará las veces de mediador entre la muestra (9) y el óxido metálico conductor transparente (12) como aparece representado en la FIG. 4b.

La retirada de la cubierta de la fibra se realiza
20 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 capa del "óxido metálico conductor transparente que soporta SPR en la interfaz
25 óxido metálico conductor transparente/muestra" mediante la utilización de técnicas conocidas. La expresión "óxido metálico conductor transparente que soporta SPR en la interfaz óxido metálico conductor transparente/muestra" se refiere a un óxido metálico
30 conductor transparente con una constante de permitividad donde la parte real es negativa y a su vez mayor en valor absoluto que la parte imaginaria.

Dentro del rango infrarrojo (1000 nm -1500 nm) el Óxido de indio dopado con estaño (ITO) satisface este criterio. Sin embargo, si variamos las condiciones de fabricación del mismo, como el dopado, podemos
5 sintonizar la longitud de onda de resonancia cerca de zonas del visible o adentrarnos más en el infrarrojo permitiendo optimizar las características finales del sensor. Además, podemos utilizar otros óxidos metálicos conductores transparentes que nos permitan
10 situarnos en otras zonas del espectro. El espesor de la capa de óxido metálico conductor transparente depositado sobre el núcleo es tal que maximiza la agudeza del pico de resonancia.

A su vez, una única fibra óptica puede contener una o
15 más zonas sensibles 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 como zona sensible, aunque una de las realizaciones
20 preferidas consiste en la retirada de la circunferencia completa de la cubierta que rodea al núcleo y depositar la capa de óxido metálico conductor transparente que soporta SPR de manera simétrica y espesor uniforme sobre la zona expuesta del núcleo.

25 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
30 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 esta atravesando la zona sensible (8) y llegando al dispositivo detector (3) directamente en el caso de la configuración en transmisión, FIG. 1a, o una vez reflejada por la capa especular (11) en el caso de la configuración en reflexión, FIG. 1b. Esta potencia óptica que llega al dispositivo detector después de haber atravesado la zona sensible (8) del dispositivo es función del índice de refracción del medio externo en contacto con la película del óxido metálico conductor transparente (12) que soporta SPR en la interfaz óxido metálico conductor transparente/muestra (8).

De esta manera, midiendo el espectro a la salida de la fibra podemos determinar el índice de refracción complejo de la muestra en contacto con la zona sensible del sensor de fibra óptica. El índice de refracción complejo incluye la parte real e imaginaria del índice de refracción. La componente real del índice de refracción complejo de la muestra es inversamente proporcional a la velocidad a la que se propaga la luz a través de la muestra y es considerado generalmente como el "verdadero" índice de refracción de la muestra. La componente imaginaria del índice de refracción complejo de la muestra hace relación a la atenuación de la luz o absorción de la muestra.

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
 5 utilizarse en aplicaciones múltiples, 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 zona sensible con una o
 10 más capas adicionales que incluyen compuestos inmovilizados, sensibles específicamente a la especie a detectar (por ejemplo enzimas y coenzimas, antígenos y anticuerpos, etc.). De manera adicional, el rango de detección del sensor puede optimizarse para la
 15 aplicación concreta a la que vaya a destinarse, recubriendo la película del óxido metálico conductor transparente que soporta SPR, con una o varias capas de material dieléctrico transparente de índice de refracción y espesor adecuados. Esta capa, además,
 20 supone una protección frente a los agentes físicos y químicos externos que pueden dañar o afectar el comportamiento del sensor.

DESCRIPCIÓN DE UNA REALIZACIÓN PREFERIDA

25 Esta realización está basada en un sistema de fibra óptica en transmisión en línea como el que aparece representado en la parte inferior de la FIG. 1a.
 La fuente de luz utilizada (1) corresponde a una
 30 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 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 2 cm y 4 cm. Una vez expuesto el núcleo de la fibra se utilizó la técnica dip-coating, que nos permitirá una deposición homogénea de una capa de 150nm 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, unimos 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 ocho disoluciones diferentes de glicerina diluida en agua desionizada en diferentes concentraciones con índices de refracción 1.33, 1.357, 1.378, 1.391, 1.407, 1.430, 1.444 y 1.47

respectivamente y previamente calibradas utilizando un refractómetro ABBE 325 (Zuzi Inc.)

La variación del pico de resonancia se midió para tres concentraciones diferentes (20%, 56% y 98%) de glicerina y agua observando un aumento de la longitud de onda de resonancia con el índice de refracción como aparece en la FIG. 5 y que está situado en el rango de mínima atenuación de la fibra óptica correspondiente a las ventanas de comunicaciones. En este caso, el pico de resonancia aparece más amplio de lo esperado, algo que se atribuye a la contribución de los diferentes ángulos de incidencia que se acoplan en la fibra óptica utilizada además de a los elementos de medida utilizados y a la baja resolución del espectrómetro utilizado en este caso. 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 400 nm frente a 0.25 unidades en el índice de refracción, lo que proporciona un rango dinámico considerablemente mayor que el proporcionado por otros metales como oro o plata.

Por último, en la FIG. 7 se representa la variación del pico de absorción para diferentes longitudes de ITO en fibra. Se observa como para una longitud de 2 cm. (14) el pico de absorción es menos pronunciado que para 4 cm. (15).

En definitiva, con estos nuevos dispositivos basados en SPR sobre fibra óptica conseguimos un salto cualitativo en la ya conocida técnica de detección basada en resonancia de plasmones superficiales en sus

diferentes aproximaciones gracias a la mejora de la relación señal ruido de los dispositivos basados en SPR sobre fibra óptica que utilizan la banda del infrarrojo (correspondiente con las bandas de mínima atenuación en comunicaciones en fibra óptica) para la detección y además como ventaja adicional vemos aumentado el rango dinámico de detección consiguiendo variaciones en longitud de onda mayores que para el caso de la utilización de metales. Estos nuevos sensores serán a la vez portátiles, de pequeño tamaño, más económicos, con la posibilidad de poder utilizar cientos de óxidos metálicos conductores transparentes o combinaciones de estos como sustratos, con la ventaja de permitir utilizar otras longitudes de onda para realizar otro tipo de mediciones en absorción o fluorescencia por ejemplo, disminuir las interferencias en absorción originadas por las transiciones inter banda electrónicas, ser electroquímicamente estables en un amplio rango y fácilmente procesables para adecuarse a las diferentes aplicaciones, algo de lo que carecen metales como por ejemplo el oro.

Aunque el sensor se ha orientado hacia aplicaciones químicas o bioquímicas, también se puede utilizar como un sensor óptico para detectar la variación de cualquier parámetro físico o químico que afecte a las propiedades ópticas del medio externo sometido a control.

REIVINDICACIONES

1. Sensor de fibra óptica basado en la excitación de plasmones superficiales, que comprende:

- 5 - una fibra óptica (3) con un núcleo guiaondas (5) y al menos una zona sensible (8) situada entre los dos extremos o en uno de ellos y capaz de producir una excitación óptica de plasmones superficiales
- 10 - una fuente de radiación electromagnética (1) de amplio espectro cuya salida es aplicable a uno de los extremos del núcleo guiaondas de la fibra óptica de manera que la radiación se propague a través de la fibra y salga de la fibra óptica; y
- 15 - un dispositivo detector (2) para la medida de la radiación que sale a través de la fibra
- caracterizado en que la zona sensible incorpora una película delgada formada por un óxido metálico conductor transparente en contacto directo con al menos una parte del núcleo guiaondas de la fibra
- 20 óptica.

2. Sensor según la reivindicación 1 en el que el conductor transparente es capaz de reflejar las longitudes de onda en el infrarrojo.

25

3. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 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.

30

4. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 basado en reflexión, que comprende un extremo de reflexión (10) definido por una capa especular (11) en contacto con el extremo del núcleo guíaondas.
- 5
5. Sensor según la reivindicación 4 donde la zona sensible del sensor está situada en el extremo en reflexión de la fibra óptica.
- 10
6. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que la zona sensible comprende al menos una capa adicional (13) de partículas sensibles específicamente a la especie a detectar.
- 15
7. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-6 donde la película delgada capaz de producir excitación de plasmones superficiales comprende un óxido metálico conductor transparente de un elemento escogido entre los elementos zinc, indio, estaño, iridio, cadmio,
- 20
- 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
- 25
- de estos últimos entre ellos.
8. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 que incorpora otra fibra óptica capaz de generar una señal de referencia de salida.
- 30
9. Sensor de fibra óptica según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 donde la fuente de radiación

electromagnética es una del grupo consistente en un 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.

5

10. Sensor de fibra óptica según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el dispositivo detector (2) comprende un espectrómetro.

10

11. Sensor según la reivindicación 5, en el que la capa especular comprende un material con alta reflexividad.

15

12. Sensor según la reivindicación 11, en el que la capa especular comprende oro, plata, cromo, aluminio o platino.

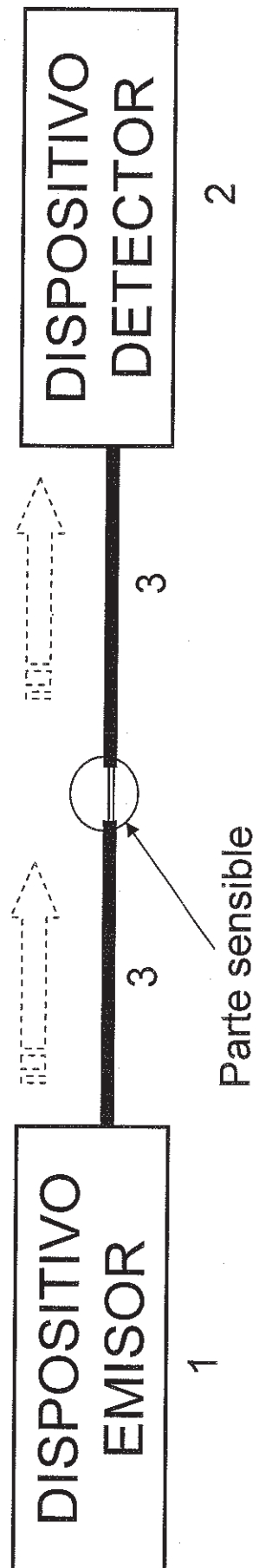


Fig. 1a

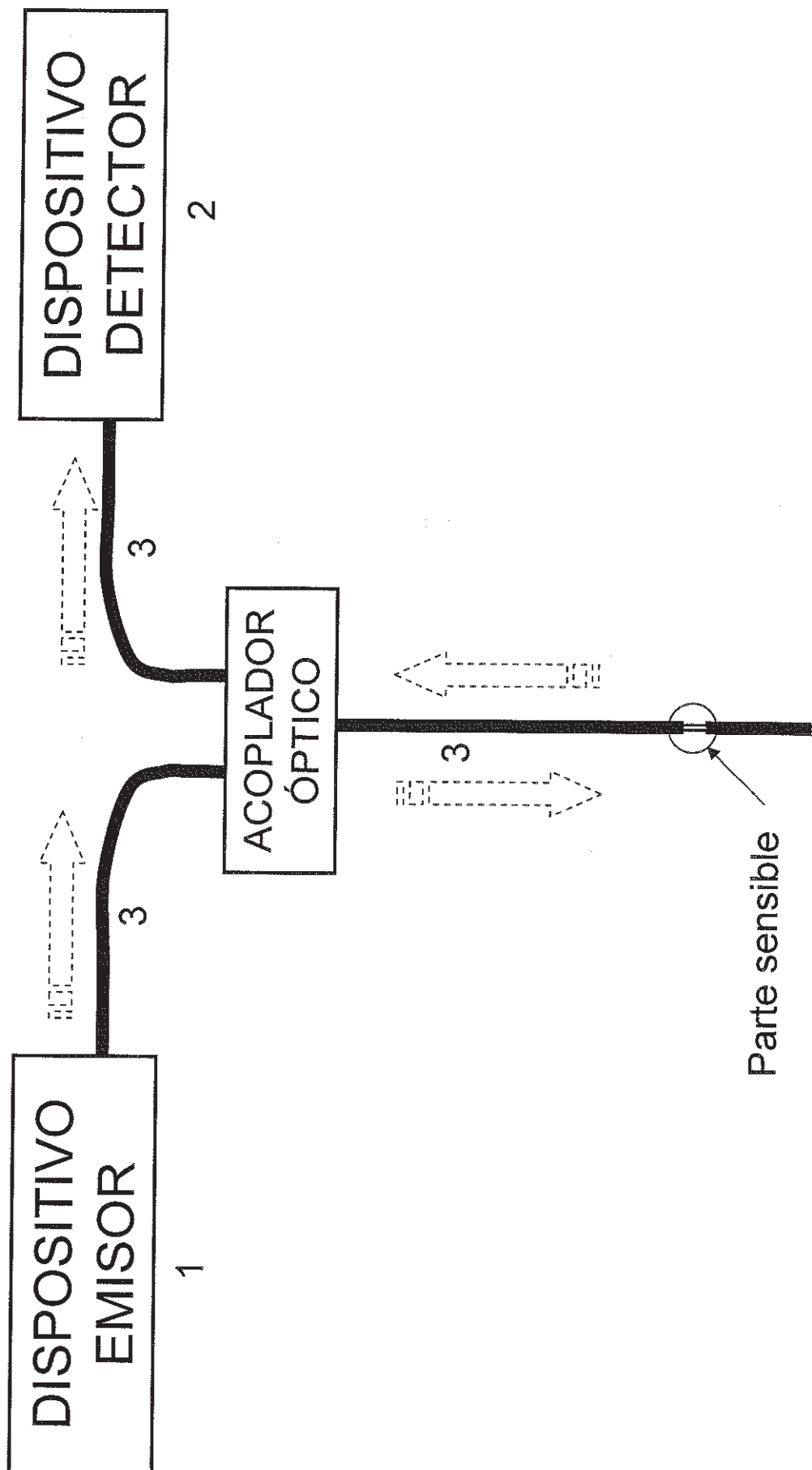


Fig. 1b

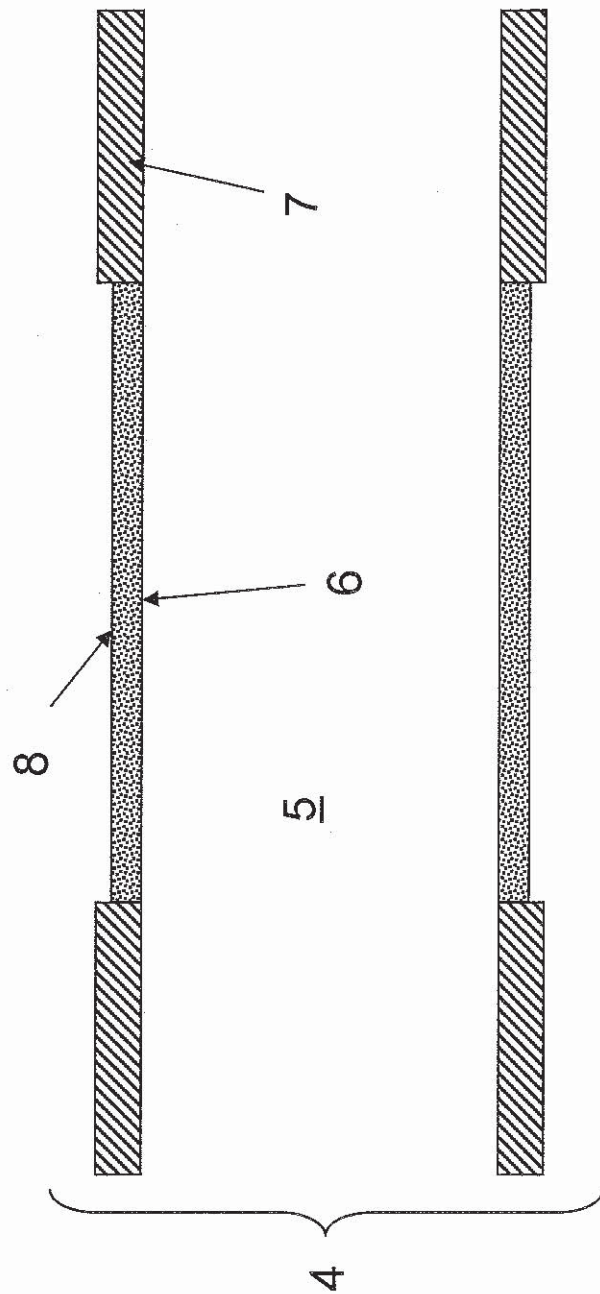


Fig. 2

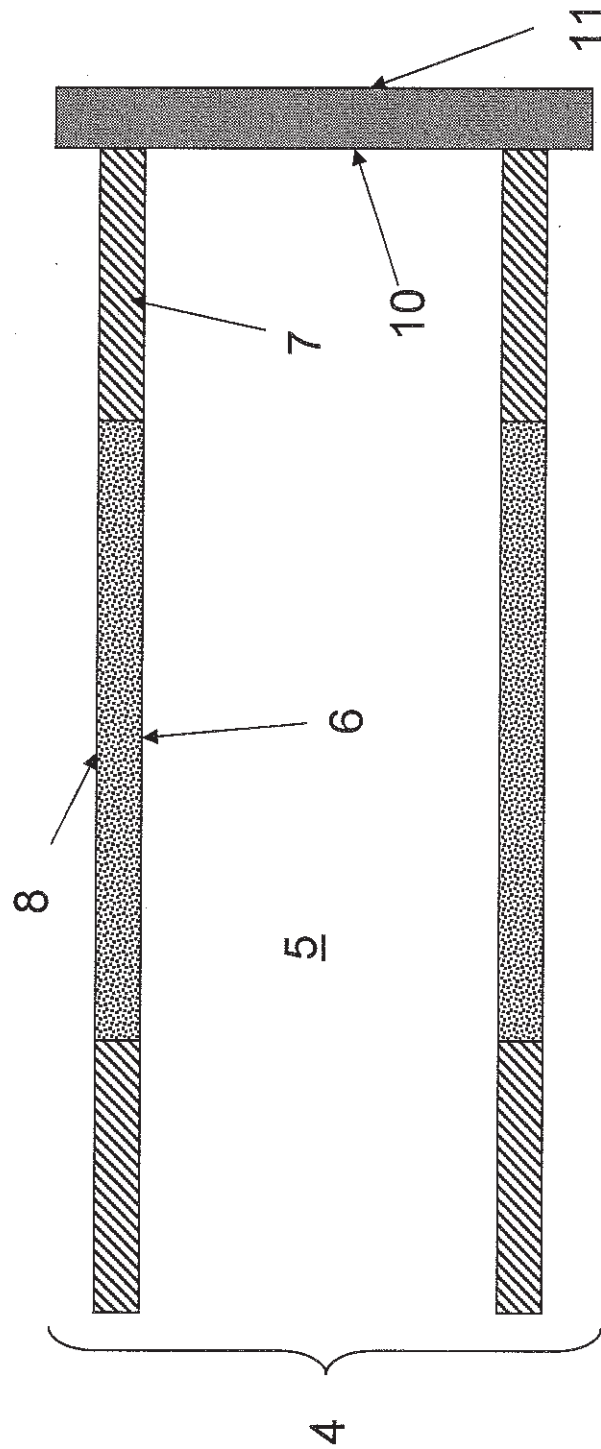


Fig. 3a

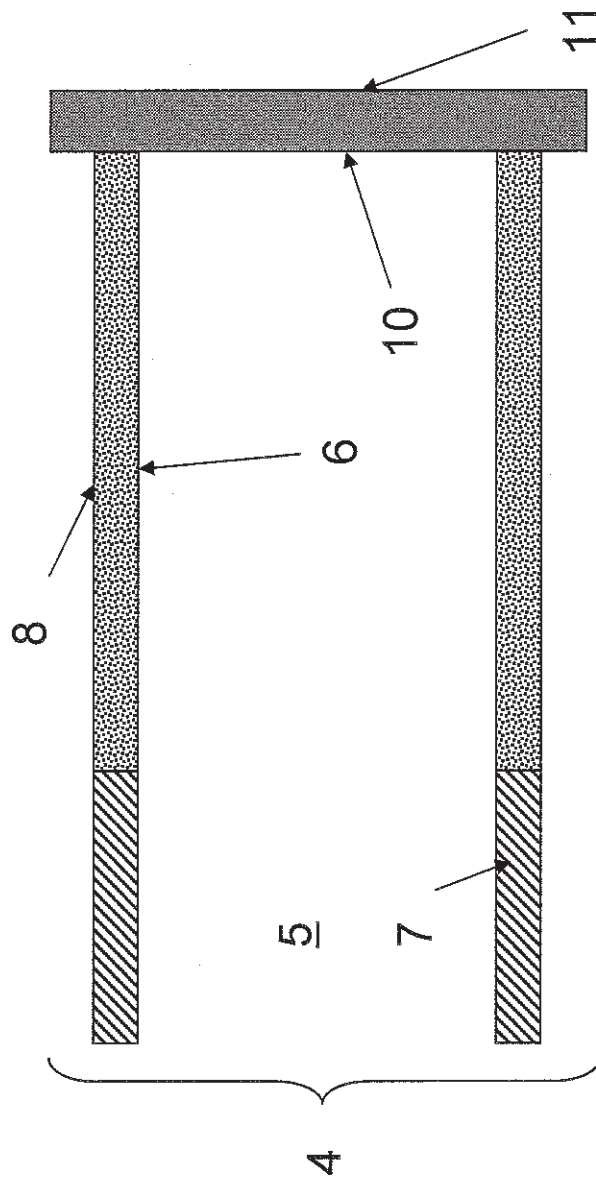


Fig. 3b

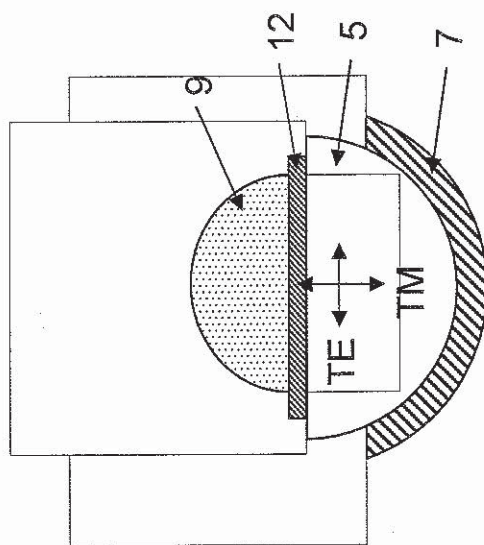


Fig. 4a

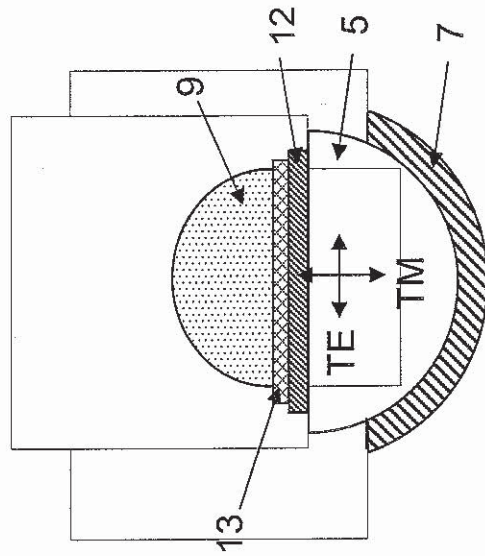


Fig. 4b

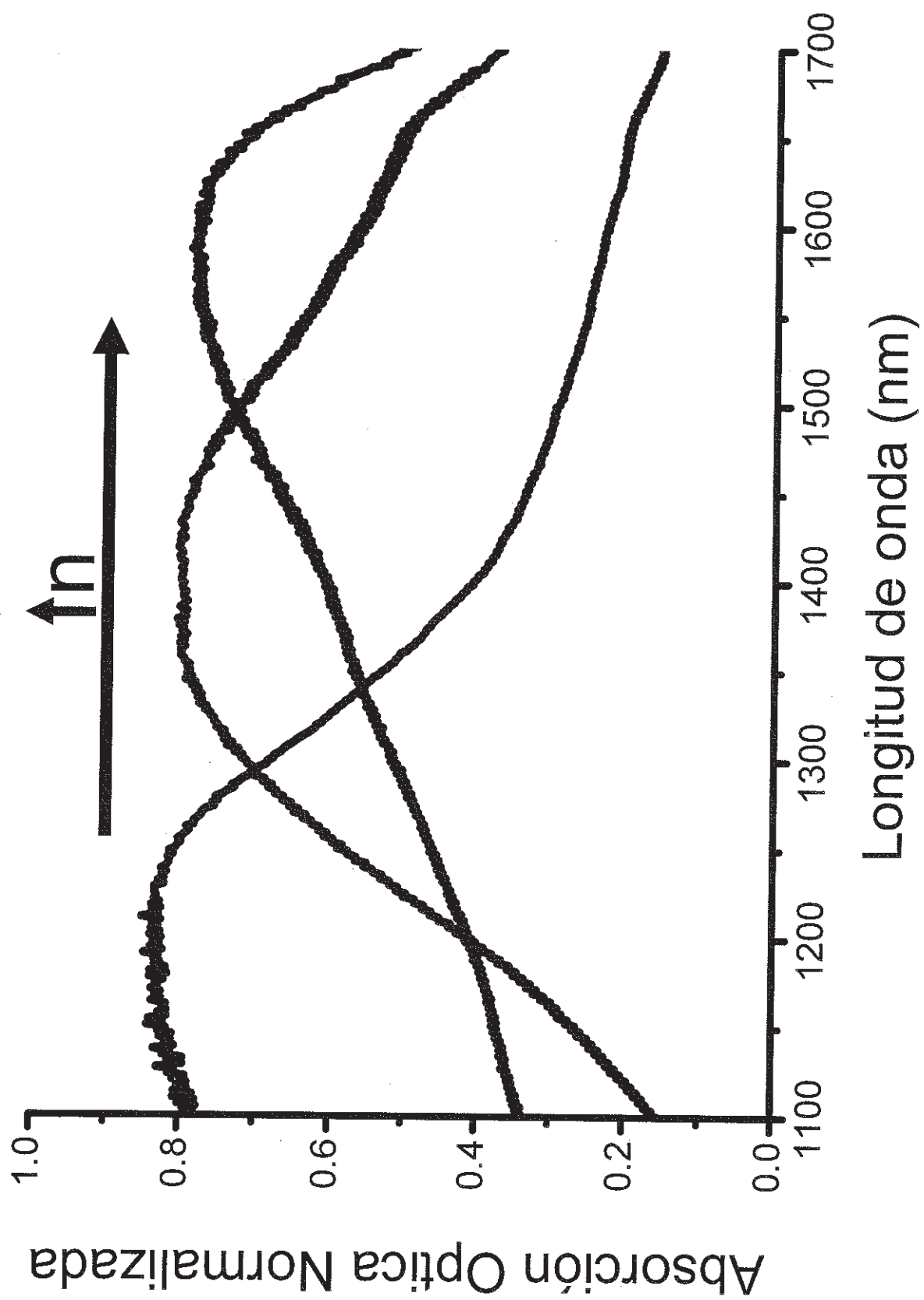


Fig. 5

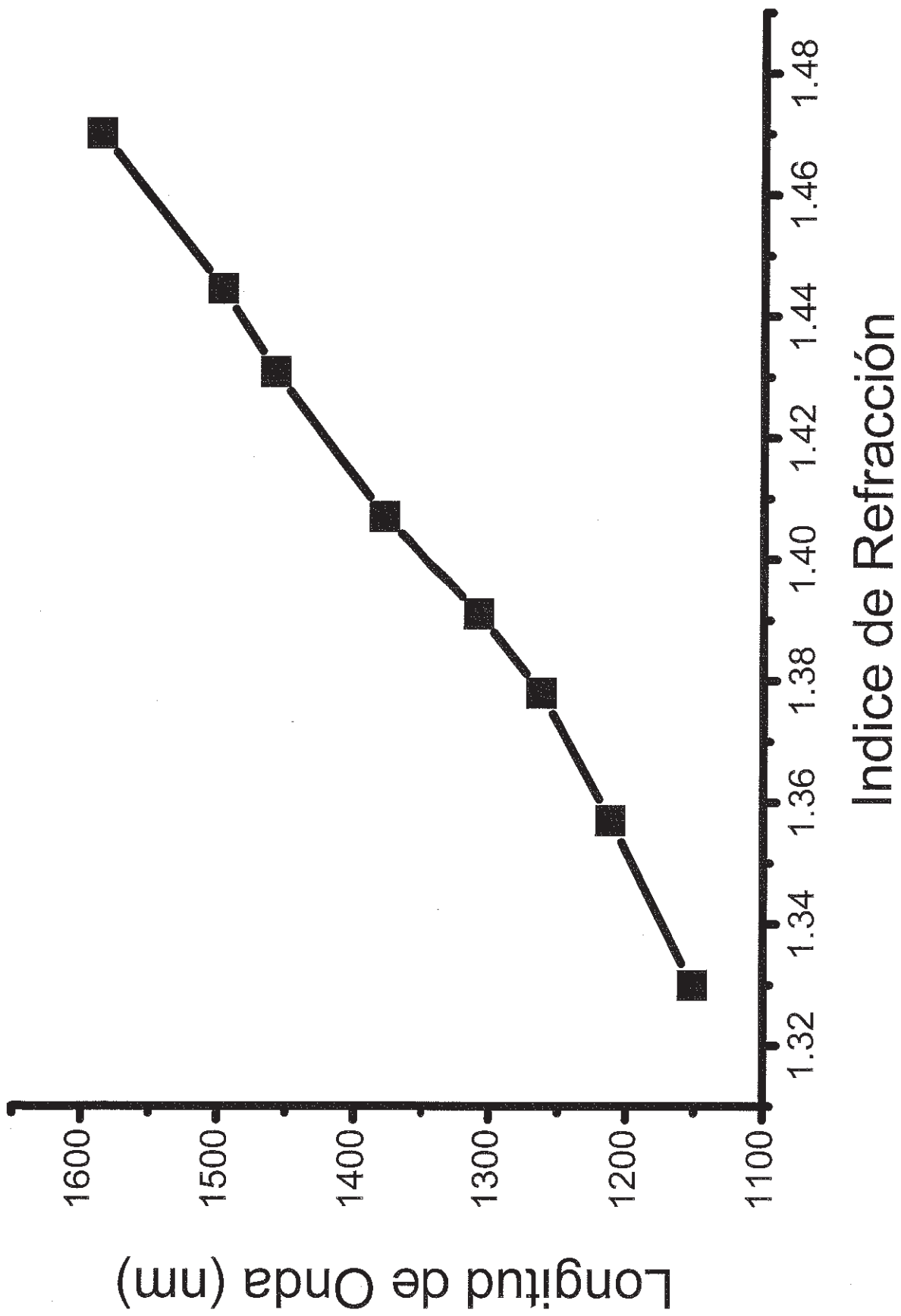
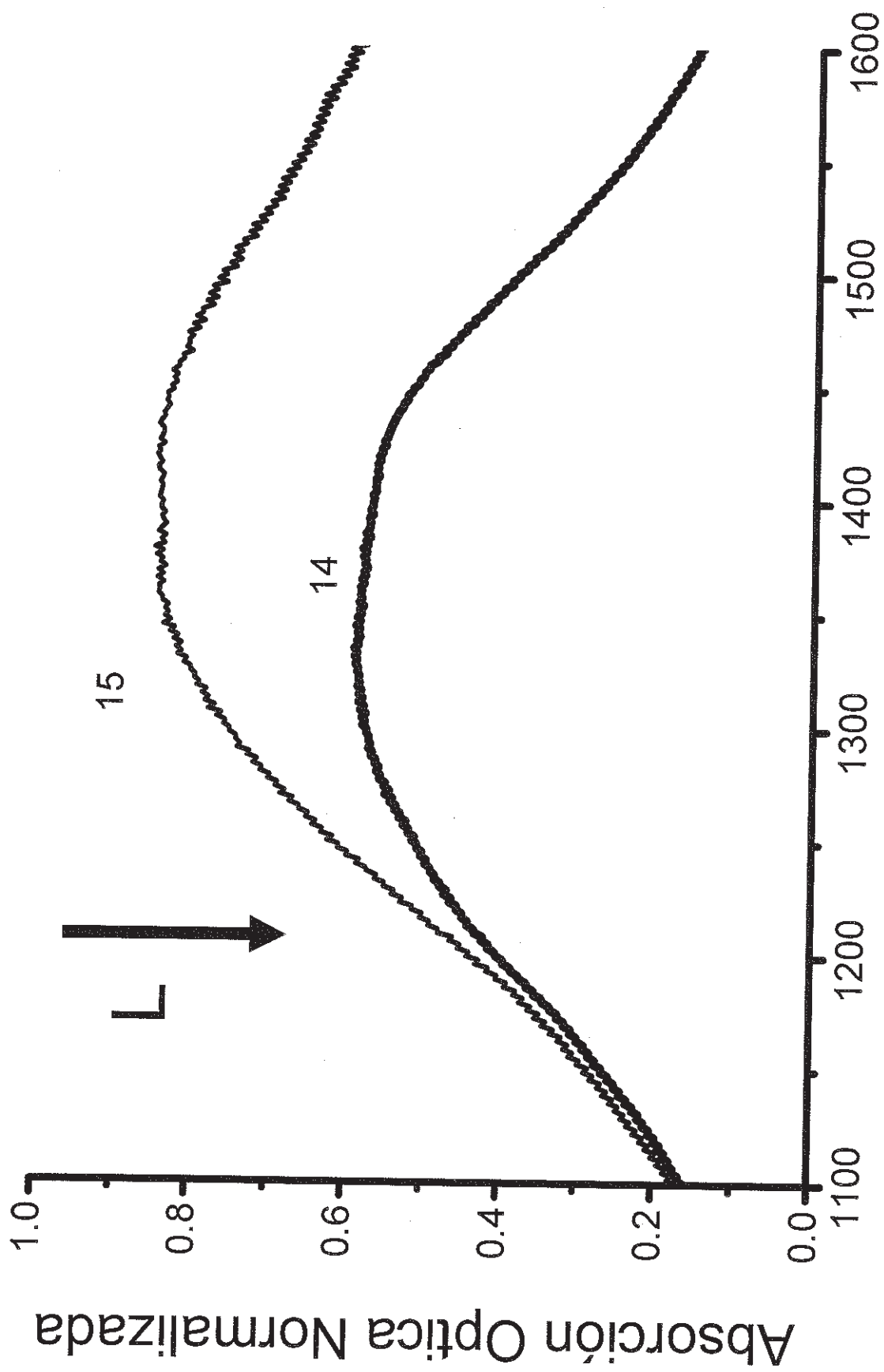


Fig. 6



Longitud de onda (nm)

Fig. 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930046

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.04.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N21/27** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DE 4305830 C1 (RENSCHEN, C.) 18.08.1994, todo el documento.	1, 2, 4-7, 9-12
A	US 5359681 A (JORGENSEN, R. ET AL.) 25.10.1994, todo el documento.	1-12
A	EP 1306662 A1 (KATAYANAGI INSTITUTE) 02.05.2003, resumen; párrafos [0008]-[0009], [0012]-[0014],[0016], [0018]-[0024]; figuras 1(a)-8.	1, 2, 4-12
A	WO 2009/041195 A1 (INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02.04.2009, todo el documento.	1, 6, 7, 9-12
A	WO 01/88509 A1 (THE ARIZONA BOARD OF REGENTS) 22.11.2001, resumen; página 8, línea 17 - página 10, línea 19;página 14, líneas 8-27; página 15, líneas 14-27;página 17, líneas 18-34; figuras 1, 2, 15 y 16.	1, 2, 6, 7, 9-12
A	WO 2004/031743 A1 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 15.04.2004.	-
A	US 2004/0186359 A1 (BEAUDOIN, S. ET AL.) 23.09.2004.	-

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
16.04.2012

Examinador
Ó. González Peñalba

Página
1/4

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

G01N, 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: 16.04.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	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 basado en la excitación de plasmones superficiales por reflexión interna de luz guiada dentro de una fibra óptica, que procede de una fuente de radiación electromagnética y se propaga dentro de la fibra produciendo un efecto de excitación óptica de plasmones superficiales en una zona sensible que incorpora una película delgada de un óxido metálico conductor transparente en contacto directo con al menos una parte del núcleo guiondas de la fibra, de manera que, midiendo la intensidad de la radiación en un detector situado a la salida de la fibra, puede determinarse una característica de resonancia en función de la sustancia que esté en contacto con la zona sensible.

Las restantes reivindicaciones 2-12, dependientes directa o indirectamente de esta primera, recogen detalles estructurales y características y especificaciones adicionales del sensor, como las alternativas de funcionamiento en transmisión y en reflexión, tipos concretos de fuentes de radiación y detectores específicos sensibles a la longitud de onda, y materiales específicos para la película delgada.

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	DE 4305830 C1 (RENSCHEN, C.)	18.08.1994

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 invención definida en las reivindicaciones 1-12 de la presente Solicitud tiene novedad y actividad inventiva por no estar comprendida en el estado de la técnica ni poder deducirse de este de un modo evidente por un experto en la materia.

Se han encontrado en el estado de la técnica documentos referentes a sensores de fibra óptica basados en la medición de la pérdida de intensidad en la salida de la fibra por efecto de la resonancia de plasmón superficial en función de la longitud de onda, como característica de la sustancia o analito en contacto con una zona de medida. Pero, como indica el propio Solicitante en la parte de Antecedentes de la memoria, ninguno de estos dispositivos utiliza una capa de óxido metálico conductor transparente en contacto directamente con el núcleo de la fibra para producir dicha resonancia en la zona sensible. La práctica habitual es utilizar, en vez de esta, un metal con alto poder de reflexión, tal como el oro o la plata, y tan solo el documento D01, citado en el Informe sobre el Estado de la Técnica (IET) con la categoría A y considerado el antecedente más próximo al objeto de la invención, utiliza una capa de óxido metálico conductor transparente (concretamente, dióxido de titanio -referencia 5 en la Figura 2) en una posición próxima a la zona de medida, si bien no constituye esta capa, al contrario que en la invención, la zona sensible propiamente dicha, sino una mera capa reflectante adyacente a ella.

Tal característica es, por tanto, esencial de la invención y distintiva con respecto al estado de la técnica, por lo que cabe concluir que le confiere novedad y actividad inventiva de acuerdo con los Artículos 6 y 8 de la vigente Ley de Patentes.