



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ELÉCTRICA- INSTRUMENTACIÓN

SENSORES DE FIBRA ÓPTICA DE DOBLE REVESTIMIENTO Y COMPUESTOS POLIMÉRICOS
FLUORESCENTES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALFONSO DARÍO LÓPEZ CAMERO

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN ARNALDO HERNÁNDEZ CORDERO, IIM-UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Sandoval Romero Gabriel Eduardo

Secretario: Dr. Qureshi Naser

1er. Vocal: Dr. Hernández Cordero Juan A.

2do. Vocal: Dr. Montiel Sánchez María Herlinda

3er. Vocal: Dr. Ramírez Chavarría Roberto G.

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM (UNAM).

TUTOR DE TESIS:

Dr. Hernández Cordero Juan Arnaldo

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

- Al Posgrado en Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas y haberme aceptado, así como darme la oportunidad de cursar mis estudios de maestría para mi superación profesional.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo económico a través de la beca otorgada durante mis estudios, constituyendo un aspecto clave para lograr mi superación.
- Al CONACyT por el financiamiento del proyecto número 246648 a través del Fondo de Cooperación Internacional en Ciencia y Tecnología (FONCICyT).
- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-UNAM) por el financiamiento al proyecto PAPIIT con número IG100519.
- A mi tutor el doctor Juan Arnaldo Hernández Cordero por su apoyo incondicional, su ayuda invaluable y su disposición en todo momento, lo cual permitió que fuera posible la realización de este proyecto. Su experiencia y sus consejos constituyeron una gran experiencia profesional, que me será de gran ayuda en mi futuro.
- A mis padres Alfonso López y Odette Camero por su apoyo y motivación constantemente a mi vida profesional. A mi hermana Gretel López por ser esa persona de referencia para continuar con mis estudios y ser cada día alguien mejor.
- A mi esposa Elianny Treto y a mi hijo Emmanuel Darío López por siempre estar a mi lado en los momentos alegres y difíciles dándome su apoyo, y compartiendo cada momento de felicidad. Por soportar todas mis malcriadeces y momentos de estrés.
- A los compañeros de generación, docentes e investigadores que contribuyeron de una manera u otra de forma significativa a elevar mis conocimientos con sus ideas y enseñanzas.
- A mis amigos Raidel, Ricardo, Joselyn, Laritza y Alexa por compartir aquellos momentos felices y también estresantes durante todo el transcurso del posgrado.
- A mis compañeros de laboratorio Reiner Pimentel, Sandra Sánchez y Mildred Cano que siempre mostraron su apoyo y disposición en la realización de este trabajo.
- A los sinodales Dr. Naser Qureshi, Dr. Eduardo Sandoval, Dr. Roberto Giovanni y Dra. María Herlinda por sus valiosos comentarios y observaciones encaminados a mejorar esta tesis.

RESUMEN

La medición y el control de la temperatura como parámetro físico es fundamental en muchos procesos físicos-químicos y biológicos. En este trabajo se presenta la construcción de un sensor de temperatura en fibra óptica, utilizando la fluorescencia producida por elementos de tierras raras (en particular Erblio e Iterbio) incorporados en un material polimérico. En la primera sección del trabajo se presenta la caracterización del compuesto fluorescente basado en la mezcla de PDMS y las tierras raras. Posteriormente, se describe el proceso de fabricación del dispositivo de sensado, que consiste en una fibra óptica de doble revestimiento, a la cual se le coloca una pequeña cantidad del compuesto polimérico fluorescente en la punta. Empleando un acoplador de fibra óptica se excita la muestra fluorescente y a la vez se recolecta el espectro de fluorescencia que se produce, el cual presenta variaciones de intensidad cuando se producen cambios de temperaturas alrededor de la zona de sensado (punta de la fibra recubierta con el compuesto fluorescente). Para realizar la caracterización del sensor se emplea un sistema de control de temperatura que utiliza resistencias cerámicas como actuadores y un termistor como sensor. Las lecturas de fluorescencia se realizan con un espectrómetro de estado sólido controlado a través de un instrumento virtual desarrollado en LabVIEW. El sensor de temperatura en fibra óptica que se obtiene, posee dimensiones físicas considerablemente pequeñas, con una buena resolución, que permite medir cambios de temperatura en tiempo real con exactitud. Finalmente, se presenta una evaluación del desempeño del sensor utilizándolo en aplicaciones con distintos rangos de temperatura.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	i
RESUMEN.....	ii
ÍNDICE	iii
Lista de Acrónimos	v
1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Motivación.....	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Antecedentes	2
1.3.1 Métodos generales de termometría	2
1.3.1.1 Sensores Electromecánicos	4
1.3.1.2 Sensores Electrónicos o de Semiconductor	5
1.3.1.3 Sensores Resistivos.....	5
1.3.1.4 Sensores Ópticos.....	7
1.3.2 Termometría en la micro y nano escala	9
1.3.3 Sensores de temperatura luminiscentes.....	10
1.3.4 Materiales luminiscentes: Grupo Lantánidos	12
1.3.5 Medición de la temperatura mediante la Razón de Intensidad de Fluorescencia (<i>FIR</i>)	16
1.3.6 Sensores de temperatura luminiscentes con fibras ópticas	18
2 MATERIALES Y MÉTODOS: COMPUESTO POLIMÉRICO FLUORESCENTE.....	21
2.1 Compuesto fluorescente $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	21
2.2 Compuesto fluorescente $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ con PDMS	23
2.3 Caracterización del compuesto polimérico	26
2.3.1 Membranas luminiscentes para la medición de temperatura	26
2.3.1.1 Sensibilidad de las membranas.....	29
2.3.1.2 Tiempo de respuesta.....	32
2.3.1.3 Estabilidad Térmica.....	34
3 DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL SENSOR DE TEMPERATURA	36
3.1 Fabricación de las puntas sensoras.....	36
3.1.1 Incorporación del material luminiscente a la fibra óptica	36
3.1.2 Dispositivos fotónicos empleados en el sistema de medición de temperatura	39
3.1.2.1 Fibra de doble revestimiento: características y funcionamiento	39
3.1.2.2 Acoplador (WDM): características y funcionamiento	40
3.2 Caracterización de los dispositivos.....	41
3.2.1 Interfaz gráfica en LabVIEW	43
3.2.2 Sensibilidad	45
3.2.3 Tiempo de respuesta.....	48
3.2.4 Estabilidad térmica	49

3.3	Resultados y discusión.....	51
4	DESEMPEÑO DEL SENSOR DE TEMPERATURA Y APLICACIONES.....	54
4.1	Medición de temperatura corporal.....	54
4.2	Medición de temperatura en H ₂ O.....	56
4.3	Medición de temperatura en <i>phantoms</i> que simulan tejidos orgánicos.....	59
	CONCLUSIONES.....	63
	ANEXO	66
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68

Lista de Acrónimos

<i>FIR</i>	Razón de Intensidad de Fluorescencia (siglas en inglés)
<i>LIFT</i>	Termometría de Fluorescencia Inducida por Láser (siglas en inglés)
<i>Ln³⁺</i>	Referente al grupo de elementos químicos denominados Lantánidos Trivalentes
<i>RE³⁺</i>	Referente al grupo de elementos químicos conocidos como Tierras Raras
<i>NIR</i>	Referente a la región espectral del Infrarrojo Cercano (siglas en inglés)
<i>UCNPs</i>	Nanopartículas de Conversión Ascendente (siglas en inglés)

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación

La temperatura constituye uno de los parámetros físicos más importantes que afecta a un sinnúmero de elementos en nuestra vida cotidiana. Alrededor de un 45 % de todas las mediciones requeridas en diferentes aplicaciones están relacionadas con la temperatura. Estas aplicaciones incluyen las fundiciones, reacciones químicas, procesamiento de alimentos y medición de energía en sus diferentes formas [1]. En la rama de la medicina y la biotecnología, la medición de la temperatura de forma exacta es de mucho interés. Por mencionar algunas aplicaciones químicas y biológicas se pueden situar la síntesis de proteínas, el funcionamiento térmico de los genes, los enfoques isoeléctricos con gradientes de pH generados térmicamente, así como reacciones exotérmicas como la neutralización, disolución y reacción enzimática [2].

Teniendo en cuenta lo anterior, la motivación de este trabajo se basa en desarrollar un sensor de temperatura en fibra óptica, basado en materiales biocompatibles que pueda ser empleado principalmente en aplicaciones biomédicas. El dispositivo, al estar fabricado en una fibra óptica cumplirá con las exigencias actuales relacionadas con las dimensiones físicas de los sensores, el cual permitirá realizar mediciones puntuales y de manera segura. El funcionamiento del sensor estará basado en las propiedades fluorescentes de materiales dopados con tierras raras, en este caso Erblio e Iterbio mezclado con polidimetilsiloxano (PDMS), compuesto que absorbe la luz a una longitud de onda de 975nm (infrarrojo cercano) y emite en el visible con un pico de emisión en 540 nm (verde). La intensidad del espectro de fluorescencia del material es afectada por la temperatura y a través de una técnica de análisis espectral sencilla, es posible relacionar los cambios de temperatura con los cambios en el espectro de fluorescencia. El compuesto polimérico fluorescente que se utiliza se obtiene de manera simple a partir de la mezcla de un polímero transparente (PDMS) y los compuestos de tierras raras. Para simplificar el diseño del sensor, se utiliza una fibra óptica de doble revestimiento con el fin de mejorar la captura de la señal de fluorescencia y reducir el tamaño del sensor.

1.2 Objetivos

Objetivo general:

Construir un sensor de temperatura en fibra óptica con base en la fluorescencia de materiales luminiscentes que tenga una resolución espacial y temporal aceptable para aplicaciones biomédicas.

Objetivos específicos:

- Realizar la caracterización del compuesto polimérico fluorescente.
- Fabricar las puntas sensoras en fibras ópticas mediante el depósito del material luminiscente.
- Implementar una configuración experimental y una interfaz gráfica que permita caracterizar las puntas sensoras.
- Aplicar la técnica de Razón de Intensidad de Fluorescencia para obtener la caracterización de los sensores.
- Realizar pruebas de desempeño a los sensores para determinar rangos de operación aceptables.

1.3 Antecedentes

En las siguientes secciones se presentan los conceptos y antecedentes básicos necesarios para comprender el funcionamiento de los sensores desarrollados en este trabajo. Se presentan también los fundamentos físicos necesarios para comprender la técnica de Razón de Intensidad de Fluorescencia (FIR) empleada para la medición de la temperatura.

1.3.1 Métodos generales de termometría

La temperatura influye en todos los fenómenos físicos naturales, así como en los procesos fisiológicos, tecnológicos y térmicos. Es uno de los parámetros más importantes en cualquier tipo de investigación [3]. Debido a que presenta efectos significativos sobre los materiales y procesos a nivel molecular, se considera como la variable más ampliamente sensada. En la actualidad, los sensores de temperatura representan aproximadamente el 80% del mercado mundial de sensores, que se espera que alcance los 6.86 mil millones de dólares para 2023 (Fig.1) [4].

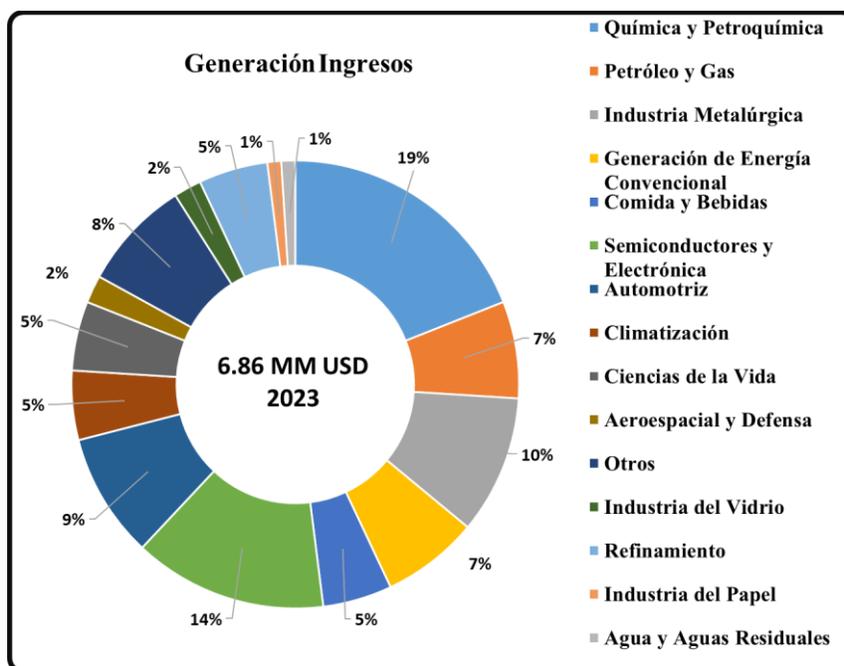


Fig.1 Generación de ingresos para el mercado mundial de sensores de temperatura (Grand View Research Inc.). (Imagen adaptada de [4])

La temperatura se define como un grado específico de calor o frío, haciendo referencia a una escala determinada. También es definida como la cantidad de energía térmica en un objeto o sistema. La energía térmica está directamente relacionada a la energía molecular (vibración, fricción y oscilación de las moléculas), mientras mayor sea la energía térmica, mayor será la energía molecular [5]. Desde el punto de vista termodinámico, la temperatura es una variable de estado que, junto con otras variables como la masa y calor específico, describe el contenido de energía de un cuerpo. El estándar primario de temperatura es el kelvin, a la temperatura de 0 K (kelvin), las moléculas de todos los cuerpos están en reposo y ya no poseen energía térmica, lo cual significa que no puede haber temperatura negativa en Kelvin (K), ya que no puede existir un estado de energía inferior [1].

Existe un creciente número de métodos de termometría, dentro de los cuales se debe elegir el que mejor se adapte a cada aplicación para lograr una lectura lo más precisa posible, teniendo en cuenta factores como la sensibilidad, vida útil, tamaño, costo, restricciones de fabricación, respuesta dinámica, rango de operación y robustez [3],[6]. Los métodos utilizados para termometría pueden basarse en fenómenos tan diversos como la termoelectricidad, la variación dependiente de la temperatura de la resistencia de los conductores eléctricos, así como en las características (como la intensidad y espectro) de la emisión fluorescente de materiales. Existen dos tipos básicos de sensado de temperatura, por contacto y sin contacto. En el primero de éstos el sensado de la temperatura

requiere que el sensor esté directamente en contacto físico con el medio u objeto que se está evaluando. El sensado por contacto puede ser usado en el monitoreo de la temperatura en sólidos, líquidos y gases en un rango extremadamente amplio. Por otro lado, en la medición sin contacto, se interpreta la energía radiante de una fuente de calor en forma de energía emitida en la parte infrarroja del espectro electromagnético. Este tipo de método puede usarse para monitorear sólidos, líquidos no reflejantes y diferentes gases, o mezclas de estos [5].

Teniendo en cuenta los conceptos anteriores los métodos de termometría se pueden agrupar en cuatro grandes familias según el tipo de sensor implicado: termometría basada en sensores electromecánicos, electrónicos, resistivos y ópticos.

1.3.1.1 Sensores Electromecánicos

Dentro de estos se encuentran los termostatos bimetalicos, los cuales están basados en la unión de dos metales diferentes por medio de calor y presión con el fin de formar una sola tira de material. Utilizando las distintas tasas de expansión térmica de los dos materiales, la energía térmica se puede convertir en movimientos electromecánicos. Este tipo de sensor presenta dos configuraciones diferentes: las de acción rápida y la de enredadera, aunque también se encuentran en versiones ajustables, mediante la rotación de un tornillo se logra cambiar la geometría interna. La velocidad de conmutación de estos sensores está dada por el bimetálico seleccionado y la tasa de cambio de la temperatura de la aplicación [5].

Otro tipo de sensor electromecánico son los termostatos de bulbo y capilares, los cuales se basan en la expansión o contracción de fluidos para accionar un conjunto de contactos eléctricos [7]. El fluido se encapsula en un tubo de depósito que puede ubicarse entre 150 mm y 2000 mm de distancia del conmutador, esto permite temperaturas de funcionamiento ligeramente superiores a la mayoría de los dispositivos electromecánicos, debido a la tecnología involucrada, aunque la acción de conmutación de estos es lenta en comparación con los dispositivos de acción rápida. Como un ejemplo podemos citar el termómetro de mercurio, el cual presenta una resolución aceptable (aproximadamente 0.5 °C), aunque este presenta un rango de medición algo limitado (-10 °C a 150 °C). Los termómetros de gas tienen mayor rango de medición y son muy exactos, pero tiene como inconveniente que son grandes y voluminosos, lo cual hace que sea difícil medir temperaturas en regiones pequeñas [3],[5],[8].

1.3.1.2 Sensores Electrónicos o de Semiconductor

En este grupo están los sensores de silicio, los cuales hacen uso de las propiedades eléctricas de los materiales semiconductores. Los dispositivos semiconductores presentan gran dependencia de la temperatura. El voltaje directo de la unión PN, el voltaje umbral, la corriente de fuga y la ganancia, siendo esta última variable en el caso de un transistor o amplificador, son ejemplos de parámetros sensibles a la temperatura [9]. Los sensores de silicio a bajas temperaturas proporcionan un aumento casi lineal en la resistencia en relación con la temperatura, o equivalentemente, presentan un coeficiente de temperatura positivo (PTC). Los dispositivos de tipo circuito integrado (IC) pueden proporcionar una lectura de temperatura digital directa, sin tener que emplear un convertidor análogo-digital (A/D) [5].

Los termopares son otro tipo de sensor electrónico, estos se forman cuando dos conductores eléctricos de materiales distintos, que pueden ser metales, aleaciones o no metales, se unen en un extremo de un circuito eléctrico [3]. Estos están menos limitados que los dispositivos de temperatura resistiva (RTD) en términos de materiales utilizados, y pueden manejar temperaturas mucho más altas, ampliando su rango de operación desde los $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta los $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5],[6]. Los termopares son usados comúnmente debido a su bajo costo, simplicidad, robustez, tamaño y amplio rango de medición [10]. Su sensibilidad es adecuada para muchas aplicaciones, al igual que su velocidad de respuesta y son más precisos que los dispositivos resistivos. Los termopares se basan en el efecto Seebeck, que no es más que la producción de una fuerza electromotriz (FEM) en un circuito de dos conductores diferentes que experimentan un gradiente térmico. El voltaje producido por un termopar metálico no es elevado, generalmente se encuentra en el orden de los $10 - 80\text{ }\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$. Este potencial es una función de la composición del material y la estructura metalúrgica del conductor. Teniendo en cuenta los materiales que conforman el termopar estos se han separado en distintos grupos, entre los cuales podemos mencionar el tipo T (Cobre-Constantán), J (Hierro-Constantán), K (Cromo-Aluminio), S (Platino-Platino/Rodio), R (Platino/Rodio-Platino), entre otros.

1.3.1.3 Sensores Resistivos

Existe una gran variedad de dispositivos disponibles y todos basan su funcionamiento en la variación de la resistencia de los conductores de metal en función de la temperatura. Al incrementar la temperatura en un metal, las vibraciones termodinámicas en sus núcleos atómicos aumentan, por tanto, las colisiones entre los electrones libres y sus iones tienden a incrementar, lo cual genera interrupciones en el movimiento de los electrones libres, causando un incremento de la resistencia

del metal. Estos requieren de un suministro de energía externo para poder interpretar la información de la temperatura dependiente de la variación de resistencia [3]. Este tipo de dispositivos son denominados RTDs (*Resistance Temperature Detectors*) [10].

Teniendo en cuenta que la resistencia de un metal varía en función de la temperatura a la cual está sometido, cualquier conductor metálico podría ser utilizado para la fabricación de estos dispositivos. Pero consideraciones prácticas como el costo, coeficiente de resistividad eléctrica (valores grandes conducen a un aumento de la sensibilidad del dispositivo fabricado), resistencia a la oxidación y limitaciones de fabricación, condicionan la elección. El cobre, el oro, el níquel, el platino y la plata son los materiales más ampliamente usados en la fabricación de este tipo de sensores [6]. El cobre es relativamente barato y se usa en el rango de -100 °C a 100 °C. En cuanto al níquel y sus aleaciones también tienen un costo relativamente bajo, tienen alta resistividad al clima, así como altos coeficientes de resistividad eléctrica, pero su variación de la resistencia eléctrica con la temperatura no es lineal y es sensible a las deformaciones. Sin embargo, el platino presenta una resistividad eléctrica seis veces mayor que el cobre (aproximadamente 11 Ω/cm), y tiene alta resistencia a la corrosión, presenta un alto punto de fusión (1769 °C), y tiene un coeficiente de resistencia eléctrica bien establecido, lo cual lo hace como la mejor elección para la medición precisa de temperaturas entre los -260 °C y 1000 °C [6],[7],[10].

Los termistores son otro tipo de RTDs, que cuando la incertidumbre no es tan crítica, pueden ser empleados debido a su bajo costo. Consisten en la mezcla de varios óxidos metálicos (níquel, manganeso, hierro, cobalto, magnesio, titanio, entre otros) que se sinterizan en un material base de cerámica y tienen cables conductores soldados a una oblea o chip de semiconductores, que están cubiertos con resina epóxica, vidrio o pintura [5]. Los termistores existen en dos tipos diferentes: los de coeficiente de temperatura positivo (PTC) y los de coeficiente de temperatura negativo (NTC). Los PTC exhiben un aumento de la resistencia a medida que aumenta la temperatura, y los NTC presentan lo contrario. En los de coeficiente de temperatura negativo el cambio de resistencia que se produce es bastante grande, proporcionando un alto grado de sensibilidad. Además, estos tienen la ventaja de estar disponibles en el mercado en configuraciones extremadamente pequeñas, lo cual posibilita tener una respuesta térmica extremadamente rápida. Además de la tecnología de óxido de metal, los dispositivos PTC también se pueden fabricar utilizando polímeros conductores. Estos dispositivos hacen uso de un cambio de fase en el material para proporcionar un aumento rápido de la resistencia

eléctrica, lo cual permite el uso de estos en la protección de circuitos de una corriente eléctrica excesiva o temperatura.

1.3.1.4 Sensores Ópticos

Dentro de los sensores ópticos se encuentran los pirométricos, basados en la propiedad de que todos los objetos emiten energía infrarroja siempre que su temperatura esté por encima del cero absoluto (0 Kelvin). Existe una correlación directa entre la energía infrarroja que emite un objeto y su temperatura [5]. La energía infrarroja que miden este tipo de sensores se encuentra desde los 4 μm hasta las 20 μm , la cual es típicamente convertida a voltaje. La tecnología IR (infrarroja) típica emplea una lente para concentrar la energía radiada en un detector que la convierte en una señal eléctrica (corriente y/o voltaje), y a través de un algoritmo interno del instrumento, teniendo en cuenta la emisividad del cuerpo enfocado bajo la medición, es convertida en un valor de temperatura. Debido a que la pirometría detecta la radiación que emite el objeto, pero también aquella que se encuentra alrededor del mismo, se pueden presentar imprecisiones en las mediciones. Los factores que influyen en la precisión de la detección de IR son la reflectividad (la medida de la capacidad de un material para reflejar la energía infrarroja), la transmisividad (la medida de la capacidad de un material para transmitir o transferir energía infrarroja) y la emisividad (la relación de la energía radiada por un objeto y la energía irradiada por un radiador perfecto de la superficie que se mide). Un cuerpo que presenta una emisividad de 0.0 es un reflector perfecto, mientras que un cuerpo con emisividad de 1.0 absorbe el 100 % de la energía que se le aplica [7].

Otras técnicas ópticas empleadas para la medición de la temperatura son aquellas utilizadas en escenarios que permiten recubrir con un material o componente sensible a los cambios térmicos. Estos métodos de recubrimiento de superficies se clasifican como semi-invasivos, ya que la técnica implica la modificación del componente de interés y, por tanto, cierta alteración del campo de temperatura [10]. Estas técnicas están presentando un aumento de popularidad en su utilización tanto en aplicaciones industriales como científicas. Las mismas incluyen cristales líquidos termocrómicos, los cuales proporcionan una indicación visual de la temperatura al cambiar el color a través del espectro visual, lo cual trae consigo que tengan un rango estrecho de medición. Estos han encontrado aplicaciones comerciales en forma de tiras adhesivas indicadoras y termómetros de frente. Los sólidos cristalinos y pinturas sensibles al calor son empleados también en forma de etiquetas o gránulos para indicar si se ha alcanzado una temperatura de un proceso particular. Los fósforos termográficos (orgánicos e inorgánicos) son otros materiales utilizados para estos propósitos.

Pueden ser excitados por una energía que sean capaces de absorber y posteriormente emiten luz (generalmente rango visible) de manera inversamente dependiente de la temperatura. Por ejemplo, una superficie de interés puede recubrirse con un fósforo termográfico y energizarse usando un láser y observar su emisión mediante un sistema óptico [10],[11], [12],[13]. La técnica que tiene como base lo anteriormente explicado es denominada Termometría de Fluorescencia Inducida por Láser (*LIFT*, siglas en inglés).

La termometría Raman también constituye una técnica para la medición de manera óptica de la temperatura. Esta se basa en la dispersión Raman, la cual ocurre cuando un fotón se dispersa inelásticamente de un material, con la creación o aniquilación de uno o más fonones. La energía del fotón esparcido (mayor cuando es dispersión Raman Anti-Stokes y menor cuando es dispersión Raman Stokes), será diferente a la del fotón incidente, lo cual dependerá de la temperatura del material [9]. Esta técnica ha sido utilizada en la medición de temperaturas de los MOSFETS de Silicio (Si), Arseniuro de Galio (GaAs) y otros compuestos utilizados en la fabricación de dispositivos semiconductores [14]. Se afirma que esta técnica tiene una resolución espacial de 1 μm y la resolución de la medición es de 1-2 $^{\circ}\text{C}$ [9].

La reflectancia de la luz desde una superficie determinada también es una técnica empleada en la termometría. A diferencia de la dispersión Raman, en la reflectancia óptica los fotones incidentes y reflejados tienen la misma longitud de onda, pero la intensidad de los fotones reflejados dependerá de la temperatura de la superficie. La termorreflectancia ha sido establecida como una herramienta poderosa y flexible en el estudio de propiedades térmicas de los materiales, como la conductividad térmica, la capacidad calorífica de sólidos, líquidos y películas delgadas, así como la conductancia térmica en interfaces [15]. Esta técnica presenta una alta resolución espacial, llegando a niveles bajos de los micrómetros (1 μm), así como una resolución temporal de 10ns [16], permitiendo medir transitorios térmicos muy cortos.

Los efectos termo-ópticos también son empleados en la medición de la temperatura. Estos efectos consisten en el cambio del índice de refracción de un material debido a las variaciones de la temperatura, los cuales son muy pequeños, en el orden de 10^{-5} [17]. Este método se ha utilizado para encontrar el perfil de temperatura a través de un tiristor basándose en la medición del gradiente del índice óptico, así como para medir la temperatura en los moduladores de guía de onda [18].

1.3.2 Termometría en la micro y nano escala

Teniendo en cuenta las técnicas generales antes descritas, se puede apreciar que es evidente la amplia variedad de sensores de temperatura que pueden ser desarrollados para distintas aplicaciones, ya sea desde niveles industriales hasta en las diferentes ramas de la ciencia. Para realizar la selección del dispositivo a utilizar según la aplicación, se deben tener en cuenta una serie de parámetros, tales como: dimensiones físicas, rango de temperatura, tiempo de respuesta, tipo de salida, resolución, sensibilidad, robustez, costo y disponibilidad en el mercado [10]. Debido al alto crecimiento que ha tenido la micro y la nano tecnología enfocada en el campo de la investigación científica, principalmente en la biotecnología y la ingeniería moderna en cuestiones de microfabricación, las escalas se han convertido en un aspecto principal para tener en cuenta en el desarrollo de nuevos dispositivos para termometría [19].

El desarrollo de nuevas plataformas de microanálisis, como los laboratorios en un *chip* y los sistemas de microfluídos, han desencadenado una amplia investigación dirigida a estudiar fenómenos térmicos a escalas de micras (μm). Teniendo en cuenta el tamaño de estos sistemas, los fenómenos como la transferencia y la pérdida de calor a los medios circundantes ocupan un lugar importante para la mayoría de las aplicaciones prácticas, para cuestiones de caracterización y fines de optimización, permitiendo reducir la cantidad de muestra y el consumo para su análisis, los tiempos de separación y ensayo, así como los costos de equipamiento y personal calificado [20]. La termometría de alta resolución también ha presentado una amplia aplicación a nivel celular, en la medición de la temperatura en el interior de una célula. Conocer la temperatura a distintas escalas en las células es de suma importancia para comprender mejor las ciencias de la vida. Mientras que los métodos convencionales son incompetentes, se han desarrollado termómetros ingeniosos con la ayuda de la nanotecnología, que ha permitido medir en tiempo real a micro y nanoescala la temperatura intracelular con una alta resolución espacial y temporal. Esto ha permitido investigar varios mecanismos de termogénesis dentro de las células, incluso en orgánulos subcelulares [21].

En el mundo de la industria de los semiconductores y almacenamiento de datos, las fallas inducidas térmicamente y los problemas de confiabilidad a nanoescala, son cada vez más importantes debido a la rápida miniaturización de los dispositivos. Las mejoras adicionales en el rendimiento, el diseño y la confiabilidad de estos dispositivos semiconductores de alta tecnología, serían imposibles sin una caracterización térmica de sus componentes y materiales [19].

En los últimos años varios métodos de termometría de contacto han demostrado que son capaces de proporcionar mediciones de temperatura con alta resolución espacial ($< 1\mu\text{m}$) con altas resoluciones térmicas ($< 0.1^\circ\text{C}$) [13]. Aunque el desarrollo de las técnicas de MEMS (Sistemas Microelectromecánicos) han ayudado a desarrollar sondas térmicas de escaneo y micro o nanotermopares, es bastante costosa su fabricación. En cuanto a las técnicas no invasivas (sin contacto), tales como la termometría óptica, la termometría de cristal líquido, la termometría infrarroja y la termometría Raman, a pesar de ser más elaboradas y costosas, permiten generar mapas de temperaturas bidimensionales con una alta resolución espacial ($0.1\mu\text{m}$ con termometría infrarroja) y precisión ($1\mu\text{K}$ con interferometría láser) [20].

1.3.3 Sensores de temperatura luminiscentes

Como se abordó anteriormente existen una gran variedad de métodos tradicionales de termometría, que pueden ser divididos en termometría de contacto y no contacto, los cuales involucran los distintos tipos de sensores. De manera general la termometría de contacto presenta limitaciones respecto a la de no contacto (no invasiva), ya que la primera requiere del cableado, lo cual no es adecuado para aplicaciones en el que el ruido electromagnético es fuerte, así como en aplicaciones donde exista peligro debido a la posible producción de chispas y que se encuentren situadas en ambientes corrosivos. Además, las mediciones por contacto en general requieren transferencia de calor por conducción y, por tanto, deben alcanzar el equilibrio entre el sensor y el objeto de interés, lo cual puede alterar la temperatura actual de la muestra durante la medición, principalmente si el tamaño de la muestra es menor a la punta del sensor [8],[22],[23].

En cuanto a la termometría óptica (no contacto), esta ha presentado un acelerado aumento en distintas aplicaciones en las últimas décadas, debido a sus ventajas, tales como la respuesta rápida que ofrece, así como la pasividad electromagnética y la alta sensibilidad [24]. La termometría de luminiscencia ha generado gran interés desde el año 2010, particularmente debido a su enorme potencial en la micro y nanofluídica, micro y nanoelectrónica, en la fotónica y en la nanomedicina [25]. La luminiscencia es causada por las transiciones de los electrones entre los diferentes niveles energéticos que están acompañados por cambios en la energía. Este fenómeno ocurre cuando el exceso de energía se realiza a través de transiciones radiativas de electrones, es decir, por emisiones de fotones en el ultravioleta (UV), en el visible (VIS) o en el infrarrojo cercano (NIR). Dependiendo del tipo de energía usada para excitar las transiciones electrónicas, la luminiscencia se clasifica en

varias formas: foto-, quimio-, bio-, lyo-, termo-, electro-, cátodo-, iono-, cristal-, mecano-, tribo-, piezo-, sono- y fracto- [26].

La fotoluminiscencia es el tipo de luminiscencia que es iniciada por la fotoexcitación, es decir, por la absorción de fotones (radiación electromagnética). En esta se producen diferentes procesos físicos, los cuales pueden ser radiativos (involucran fotones) y no radiativos (no involucran fotones) [27]. La fluorescencia y la fosforescencia son dos de los procesos que se producen durante la fotoluminiscencia. La fluorescencia presenta tiempos de vida entre los 10^{-9} – 10^{-7} s, mientras que en la fosforescencia estos van desde 10^{-8} – 10^{-3} s [26].

La medición de temperatura a través de la luminiscencia se basa casi exclusivamente en el uso de sondas moleculares luminiscentes, nanopartículas o nanoagregados. Los elementos fluorescentes que han sido utilizados incluyen colorantes orgánicos, puntos cuánticos, nanopartículas de conversión ascendente basadas en iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}) y complejos de β -dicetonato, polímeros termosensibles, nanopartículas de sílice mesoporosa, así como sistemas termométricos más complejos formados por polímeros y matrices híbridas orgánicas-inorgánicas que encapsulan los centros emisores [28]. Las sondas y nanosensores pueden ser incorporados en la muestra a estudiar (incluso las células), o depositarse en su superficie, en forma de película delgada, como matrices poliméricas que contienen las partículas. Basándose en la luminiscencia se han reportado mediciones de temperatura que van desde un punto específico hasta la formación de imágenes térmicas. Las sondas, las nanopartículas y las películas delgadas empleadas son iluminadas para lograr su excitación con pulsos cortos, y la luminiscencia puede ser detectada como intensidad (simple transición o doble transición), desplazamiento del pico de emisión o como tiempo de vida de emisión (decaimiento)[23],[28]. En la Figura 2, se puede observar de manera más ilustrativa la clasificación de los termómetros luminiscentes según la característica de la señal emitida que se utiliza para medir la temperatura.

La termometría basada en la luminiscencia puede ser utilizada para la medición en tiempo real, así como para el mapeo bidimensional de temperatura de distintos objetos [25]. Los datos de distribución de temperatura son muy útiles para los ingenieros mecánicos en termodinámica y mecánica de fluidos [29], mientras que los ingenieros civiles pueden emplear dicha información a los elementos de construcción y la combustión de materiales [26],[30]. En la ingeniería electrónica la detección de puntos calientes en dispositivos eléctricos es cada vez más importante, debido a que el

tamaño de los dispositivos ha disminuido rápidamente, haciéndolos más sensibles a la sobrecarga térmica [31].

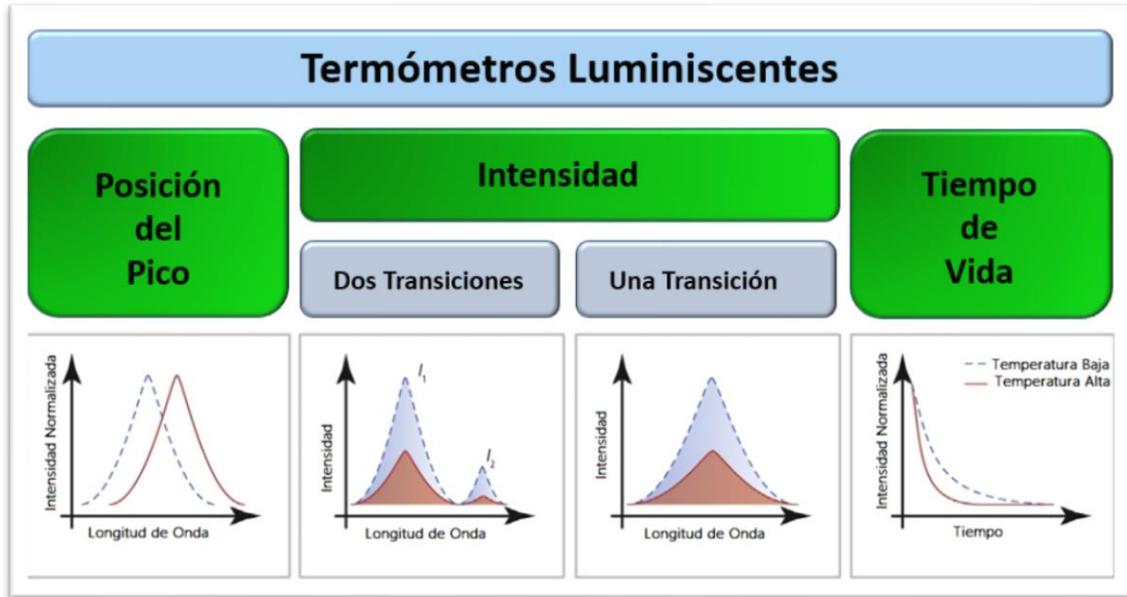


Fig.2. Clasificación de termómetros luminiscentes. (Imagen adaptada de [28]).

El uso de nanotermómetros luminiscentes también ha sido reportado en aplicaciones biomédicas por varios grupos de investigadores. Aunque para elegir una sonda térmica para este tipo de aplicación en particular existe un mayor número de consideraciones que deben tomarse en cuenta a diferencia de otros campos. Los materiales deben ser biocompatibles, fotoestables y químicamente estables [26]. Además, las sondas deben ser dispersables dentro de los medios biológicos. Entre las aplicaciones reportadas se encuentran las mediciones de temperatura intracelular e intercelular [32], el monitoreo de temperatura en el tumor durante terapia térmica [33], y en el diagnóstico de isquemia por imagen térmica [34],[35].

1.3.4 Materiales luminiscentes: Grupo Lantánidos

Entre los materiales luminiscentes más empleados para termometría se encuentran los puntos cuánticos semiconductores (QDs), compuestos orgánicos, y los materiales dopados con iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}). Debido al compuesto que se utiliza en nuestro proyecto, los puntos cuánticos y los compuestos orgánicos sólo se abordarán de manera breve, prestando un mayor interés en los iones Ln^{3+} .

Los QDs son cristales semiconductores en escalas nanométricas (1-30nm) que exhiben propiedades ópticas únicas, ofreciendo ventajas sobre los fluoróforos de uso común. Se caracterizan por espectros de excitación amplios, espectros de emisión estrechos, alto rendimiento cuántico de fluorescencia, gran fotoestabilidad y propiedades de luminiscencia controladas por el tamaño, cuya característica hace posible ajustar las propiedades ópticas de los nanocristales semiconductores simplemente variando su tamaño, debido al efecto de confinamiento cuántico [36],[37],[38]. Hoy en día las principales aplicaciones de los QDs se encuentran en el campo de los dispositivos optoelectrónicos [39], catalíticos, celdas solares, materiales termoeléctricos y biológicas [40],[41].

Los compuestos fluorescentes orgánicos como materiales luminiscentes fueron descubiertos a finales del siglo XIX, desde entonces se ha trabajado para adaptarlos a diversas aplicaciones, como en la bioimagen y biodetección [42], detección química y física, iluminación, rastreo de fluidos y dispositivos láser [43],[44]. Existen una gran variedad de compuestos orgánicos fluorescentes que van desde los naturales hasta los sintéticos (híbridos orgánicos-inorgánicos). Éstos incluyen los tintes y pigmentos orgánicos, tintes incorporados en polímeros funcionales (incluidos los polímeros semiconductores), complejos metálicos y orgánicos discretos, y estructuras de metal-orgánico (MOFs) [45]. Los materiales orgánicos pueden ser excitados eficientemente, ya que los mismos tienen bandas de absorción anchas y fuertes, que aparecen en muchos casos en el rango espectral visible. Dependiendo de su estructura, pueden proporcionar intensas emisiones con altos rendimientos cuánticos. Los estados electrónicos excitados de las moléculas orgánicas son muy dependientes de su entorno, por lo que sus características de fluorescencia (posiciones y formas de las bandas, tiempos de vida y polarización) se afectan fuertemente [26]. Sin embargo, aunque existe una gran variedad de compuestos orgánicos fluorescentes, la utilización de estos en cuestiones de termometría se ve limitada a unos pocos. Teniendo en cuenta que sus espectros de luminiscencia deben sufrir grandes cambios para proporcionar una buena sensibilidad, la fotoestabilidad de los tintes orgánicos debe ser lo suficientemente buena para garantizar una precisión adecuada (fotoblanqueo es la principal limitación de los tintes cuando son expuestos a largos ciclos de medición), estos no deben ser tóxicos si se trata de aplicaciones *in vivo*, y deben presentar altos rendimientos cuánticos de luminiscencia a diferentes temperaturas [41]. Entre los compuestos orgánicos comúnmente usados se encuentran la familia de la Rhodamina (6G, B, 101,110), la Fluoresceína, el Pireno, el Perileno, la Cumarina 2, la familia de la Cianina (Cy3, Cy5 y Cy7) y la Pirazolina, entre otros [23],[26],[42].

En cuanto a la termometría de luminiscencia basada en iones lantánidos trivalentes (Ln^{3+}), desde aproximadamente el año 2010 esta se ha hecho muy popular, debido a que ofrece varias ventajas para la detección de la temperatura en contraste con los puntos cuánticos semiconductores y los compuestos orgánicos (Ver Tabla.1). Estos elementos trivalentes cuentan con una muy buena estabilidad de la señal, ya que no sufren de fotoblanqueamiento ni fotoenlace, como suele ocurrir en los tintes o los QDs. Además, tienen bandas espectralmente estrechas con un gran cambio de Stokes entre las longitudes de onda de excitación y emisión. También cuando son incorporadas en una matriz huésped correcta, las nanopartículas inorgánicas que contienen los lantánidos se consideran básicamente, no tóxicas [23],[41]. Estos elementos químicos de la tabla periódica cuyos números atómicos van desde el 57 hasta el 71, juntos con el Escandio y el Itrio, forman el grupo tradicionalmente conocido como Tierras Raras (RE^{3+}) [26],[41].

Tabla. 1 Parámetros fotoquímicos y fotofísicos de las nanopartículas *up-conversion* (UCNPs) en comparación con los compuestos orgánicos y los puntos cuánticos (Tabla adaptada de [46]).

Parámetros	Compuestos Orgánicos	Puntos Cuánticos (QDs)	Nanopartículas (UCNPs)
Emisión FWHM	50 nm	20 – 50 nm	< 20 nm
Magnitud de Decaimiento Fluorescencia	1 ns	10 ns	100 μs
Foto-Blanqueado	Rápido	Más Lento	Nunca
Foto-Enlace	Si	Si	No
Potencia Excitación Multi-Fotón (W/cm^2)	$10^6 - 10^9$	$10^4 - 10^6$	$1 - 10^3$

Algunas nanopartículas formadas por iones lantánidos son capaces de convertir la luz de excitación del infrarrojo cercano (NIR) en longitudes de ondas de mayor energía (ultravioleta UV, visible e incluso NIR), lo cual es posible a través de un proceso de excitación de múltiples fotones conocido como conversión ascendente (*upconversion*). En este fenómeno de conversión ascendente se presentan tres principales procesos ópticos, la absorción en estado excitado (*ESA*), la transferencia de energía UC (*ETU*), y procesos de conversión ascendente ET sensibilizados (*PA*) (avalancha de fotón) [47],[48]. El mecanismo de excitación de este proceso se basa en la absorción de la radiación de excitación (típicamente 850 nm a 980 nm) por un ion sensibilizador (donador), el cual tiene una

gran sección transversal de absorción en este rango de longitud de onda. Este ion transfiere la energía a otro ion denominado activador (aceptador) que se encuentra en una matriz huésped, mediante un proceso de fotones dobles y triples. El activador libera la energía mediante múltiples bandas agudas de emisión (dependientes de los dopantes lantánidos) a longitudes de onda más cortas, por lo que la autofluorescencia no interfiere con la excitación [28]. La Figura 3 muestra un esquema general del mecanismo de conversión ascendente de energía. Estas bandas de emisión presentan una respuesta diferente a las variaciones de temperatura [49],[50],[51],[52].

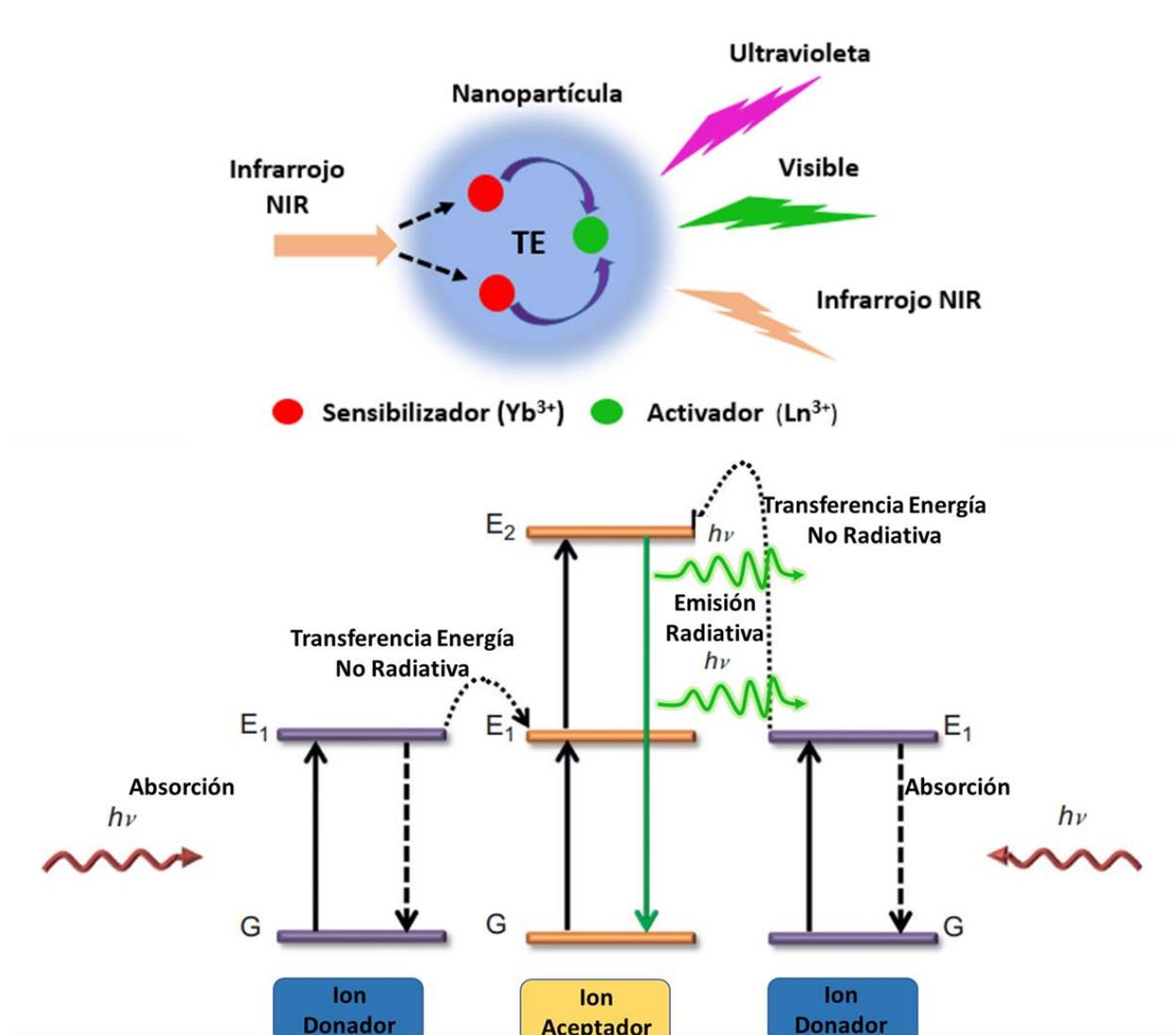


Fig.3 Esquema general del mecanismo de conversión ascendente (*upconversion*). (Imagen modificada de [53])

Las características de absorción y emisión de las nanopartículas con iones lantánidos las hacen interesantes para aplicaciones biológicas donde la excitación por NIR ofrece ventajas, en relación con los fluoróforos orgánicos convencionales o los QDs semiconductores, típicamente excitados con alta energía (UV o azul). Por ejemplo, la radiación NIR ofrece mayores profundidades de penetración en tejidos (hasta varios centímetros), en comparación con las profundidades de penetración con excitación UV (rango de micrómetros) [42]. Otras aplicaciones en las que los iones lantánidos trivalentes están presentes son la iluminación, los láseres [54], las telecomunicaciones ópticas [55], el diagnóstico médico [56], la biodetección [57] y la bioimagen [58],[59].

1.3.5 Medición de la temperatura mediante la Razón de Intensidad de Fluorescencia (FIR)

Una de las técnicas más comunes utilizada para la lectura de temperatura en la práctica actual de termometría de luminiscencia, se basa en la determinación de la relación de intensidades de diferentes bandas de emisión de un material luminiscente (iones lantánidos) [24],[60]. Este método alivia los problemas causados por los cambios en las condiciones de medición, al confiar en las mediciones de la relación de intensidades absolutas. Se puede realizar utilizando una variedad de sondas de diferentes tipos de materiales, por lo que ofrece una gran versatilidad. Esta técnica basada en la relación de intensidades, conocida también como Relación de Intensidades de Fluorescencia (FIR, siglas en inglés) es muy robusta, teniendo en cuenta los aspectos mencionados anteriormente, y que además, la misma no se ve afectada por las fluctuaciones en la concentración de las nanopartículas (UCNPs) o la densidad de potencia de excitación que llegue a la muestra [41].

El principio físico de esta técnica tiene su base en la relación de intensidades de las bandas de emisiones que generan estas nanopartículas, las cuales son dependientes de la temperatura, debido a la presencia de niveles térmicamente acoplados. Esto significa que los niveles energéticos están separados por una estrecha brecha (diferencia de energía entre ambos), la cual debe ser mayor que 200 cm^{-1} para evitar una fuerte superposición de las dos longitudes de ondas emitidas, y menor a 2000 cm^{-1} para permitir que el nivel superior tenga una población mínima de iones de tierras raras (RE^{3+}) en el rango de temperatura de interés [61],[62]. Esta diferencia de energía permite la promoción de electrones a un estado de energía superior desde uno inferior usando energía térmica. En este caso, ambos estados comparten la población electrónica de acuerdo con la distribución de Boltzmann, por tanto, la FIR puede quedar relacionada con esta distribución por medio de la expresión:

$$FIR = \frac{I_2}{I_1} = \frac{N_2}{N_1} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

- $I_2, I_1 \rightarrow$ Intensidad de las emisiones de fluorescencia de los estados excitados
- $N_2, N_1 \rightarrow$ Número de electrones en los estados excitados
- $\Delta E \rightarrow$ Diferencia de energía entre niveles
- $k_B \rightarrow$ Constante de Boltzmann
- $T \rightarrow$ Temperatura Absoluta
- $B \rightarrow$ Constante dependiente del sistema experimental y de los parámetros espectroscópicos de la materia

Teniendo en cuenta que, a bajas temperaturas, el estado de mayor energía no se completará porque los electrones no contarán con la suficiente energía para cerrar la brecha entre los niveles, y porque la tasa de relajación no radiativa del estado de mayor energía al de menor energía es muy grande. La lectura de *FIR* tendrá un límite inferior de temperatura que es proporcional a ΔE , de modo que cuanto menor sea ΔE , menor será la temperatura a partir de la cual se podrá usar la técnica *FIR*. A medida que aumenta la temperatura, se llena el estado de mayor nivel de energía, aumentando la intensidad de emisión correspondiente a este estado a expensas de la población del estado inferior. En cuanto al límite superior de temperatura de aplicabilidad de la técnica, está determinado principalmente por el espectro de los fonones del material huésped y el tipo de ion lantánido involucrado. Se debe tener en cuenta que las incertidumbres de medición aumentan cerca de estos límites [26].

Teniendo en cuenta que las bandas de emisión y excitación en un espectro de luminiscencia están definidas por la posición de la banda (una longitud de onda para la cual la intensidad de emisión es máxima) y el ancho de banda (una diferencia de energía o longitud de onda para la cual la intensidad de emisión tiene la mitad de su valor máximo). Se puede definir otra manera de calcular la *FIR*, a parte de la ya analizada anteriormente basada en la razón de intensidad máxima (pico) dentro de dos bandas de emisión acopladas térmicamente. Consiste en definir dos intervalos de longitud de onda correspondientes a cada una de las bandas de emisión, y realizar la integración del espectro entre estos límites. Entonces la expresión anterior queda relacionada:

$$FIR = \frac{I_2}{I_1} = \frac{N_2}{N_1} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \frac{A_2}{A_1} \quad (2)$$

Donde los parámetros A_2, A_1 son las áreas debajo del espectro correspondiente a cada una de las bandas. Esta técnica para calcular la *FIR* ha sido reportada en trabajos anteriores [63],[64],[65], aunque en algunos casos realizan sus mediciones basadas en la relación de las potencias integradas

sobre las bandas espectrales. De esta manera los intervalos definidos para cada banda, no necesariamente están centrados en la longitud de onda correspondiente al pico de emisión máxima (donde realmente se observa cómo cambia su amplitud y no su posición en dependencia de la temperatura), si no que cada banda está centrada de tal manera que se obtenga la señal máxima [66]. La Figura 4 muestra un ejemplo de dos espectros de fluorescencia de un material dopado con nanopartículas de Erblio e Iterbio para diferentes temperaturas. Donde se puede observar las dos áreas correspondientes a las bandas de color azul y rosa respectivamente que son utilizadas para obtener el valor de la FIR, observándose la variación del espectro.

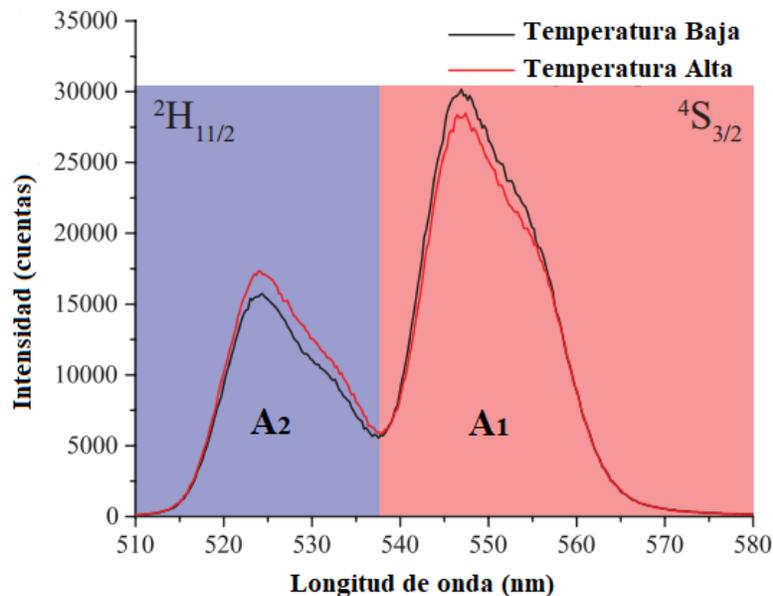


Fig.4 Ejemplo de dos espectros de fluorescencia correspondientes a diferentes valores de temperatura con las bandas utilizadas en la técnica FIR. (Imagen modificada de [67])

1.3.6 Sensores de temperatura luminiscentes con fibras ópticas

Los sensores de fibras ópticas han sido desarrollados para medir una amplia gama de parámetros, entre ellos se encuentra la temperatura [68],[69]. Para esto se aprovechan las ventajas presentadas por las fibras ópticas, como es el enlace eficiente debido a su pequeña masa térmica, la flexibilidad mecánica necesaria para acceder a pequeños volúmenes remotos, y la capacidad de transmitir luz con la eficiencia adecuada. La variedad de métodos termométricos desarrollados con fibras ópticas ha presentado un incremento acelerado, como lo son la pirometría [70],[71]; la absorción [72],[73]; la dispersión intrínseca [74],[75]; las diferentes interferometrías [76],[77]; las rejillas de Bragg

[78],[79] y las técnicas basadas en la fluorescencia [80]. La continua actividad en la detección de temperatura por medio de sensores en fibras ópticas se ha centrado en mejorar la precisión, el rango de medición, así como la reducción del costo. El tiempo de vida de la fluorescencia (*lifetime*), la emisión espontánea amplificada y la razón de intensidad de fluorescencia (*FIR*), son empleadas también por los sensores de fibras ópticas basados en técnicas luminiscentes. Estas técnicas comúnmente usan fibras ópticas dopadas con RE³⁺ (sensor se forma a partir de la propia fibra, por tanto, funcionamiento intrínseco) como medio de detección, la señal de fluorescencia es inducida por un rango de fuentes de excitación ampliamente disponibles y es detectada por medio de un sistema de adquisición, para su procesamiento. Estos sensores han demostrado la capacidad de cubrir rangos de medición relativamente amplios, desde bajas temperaturas (criogénicas) hasta altas temperaturas, con resoluciones razonables [81],[82],[83].

Sensores en fibras ópticas también han sido reportados para la detección de temperatura localizada, basados en recubrimientos de una de las puntas con materiales o estructuras dopadas con RE³⁺ (funcionamiento extrínseco). Estos han sido fabricados mediante la técnica de recubrimiento por inmersión, permitiendo la construcción simultánea de múltiples sensores, y limitando la región sensible a la temperatura a una zona localizada en una de las caras finales de la fibra (alta resolución espacial). Debido a la respuesta de los iones de tierras raras, estos sensores han permitido obtener mediciones de temperatura con resoluciones de 0.1 – 0.3 °C en el rango biológico de 23 – 39 °C [67],[84].

También han sido desarrollados sensores en fibras ópticas para el monitoreo de dos parámetros simultáneamente, como lo son la temperatura y el oxígeno. La punta de esta fibra óptica es cubierta con composiciones sensoras basadas en microperlas luminiscentes que responden a los parámetros respectivos por un cambio en el tiempo de decaimiento de la fluorescencia, la intensidad, o ambas [85]. El uso de sensores de fibras ópticas basados en la fluorescencia de múltiples materiales también ha sido reportado. En este caso cada uno de los materiales está optimizado para un rango de temperatura particular, pero es bombardeado por la misma fuente de excitación, que emite sobre la misma región espectral. Estos proporcionan una disposición óptica muy simple, conveniente y prometedora que se puede aplicar en sistemas de sensores de temperatura cuasidistribuidos en tiempo real [86].

Como se ha podido observar existe una amplia variedad de métodos que han sido presentados en la literatura y en el mercado actual, basados en fluorescencia para el monitoreo de la temperatura

utilizando sistemas de fibras ópticas. Estos incorporan una amplia gama de técnicas de análisis y materiales que pueden ser adecuados para el uso tanto en ambientes industriales como científicos [87],[88],[89].

En el siguiente capítulo se presentan las características del compuesto fluorescente que se utiliza en este trabajo para fabricar un sensor de temperatura de fibra óptica. Además de describir el método de preparación para obtenerlo, se presenta su caracterización experimental para evaluar su desempeño como material sensible a la temperatura.

2 MATERIALES Y MÉTODOS: COMPUESTO POLIMÉRICO FLUORESCENTE

2.1 Compuesto fluorescente $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Las nanopartículas de conversión ascendente (UCNPs, siglas en inglés de *Upconverting Nanoparticles*) por lo general consisten en iones lantánidos Ln^{3+} embebidos en matrices cristalinas como huésped. Entre estas matrices tenemos los fluoruros, óxidos, fosfatos y sulfatos. La red huésped juega un papel fundamental, ya que determina la distribución espacial, el número de coordinación, así como el tipo de aniones circundantes de dopantes. Un material ideal para ser empleado como matriz huésped, debe tener bajas energías de corte de fonón en red, para minimizar las pérdidas de energía no radiativa en estados intermedios, maximizando así la emisión de radiación [46]. Materiales como NaYF_4 , NaYbF_4 , NaGdF_4 , NaLaF_4 , NaLuF_4 , LiLuF_4 , LaF_3 , YF_3 , GdOF , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, entre otros, han sido identificados como anfitriones para la síntesis de UCNPs. Los óxidos exhiben una alta estabilidad química, pero sus energías fonónicas son relativamente altas (generalmente mayores a 500 cm^{-1}) debido a la vibración de estiramiento. En comparación, los fluoruros (típicamente NaYF_4) presentan generalmente bajas energías de fonones (350 cm^{-1}), una alta estabilidad química, mecánica y térmica, alta transparencia óptica, alto punto de fusión y alto índice de refracción, por tanto, son los más usados como materiales huéspedes para la síntesis de nanofósforos dopados con tierras raras [23], [46], [47].

Los iones Ln^{3+} con niveles de energía en forma de escalera (la diferencia de energía entre cada nivel excitado y su nivel intermedio inferior es muy similar), como lo son el Er^{3+} (Erbio), Tm^{3+} (Tulio) y Ho^{3+} (Holmio), son usados como iones dopantes activadores [47]. En cuanto al Yb^{3+} (Iterbio), este se combina para lograr una mayor eficiencia en el proceso de conversión ascendente, ya que el mismo tiene sólo dos niveles de energía distintos. Esto permite una fuerte absorción exclusiva a 980 nm, la cual coincide con la salida de los diodos láser NIR (región espectral del infrarrojo cercano) comerciales, lo cual constituye una ventaja fundamental.

Para el sensor desarrollado en este proyecto se utiliza el compuesto en polvo (partículas con tamaño entre 1 – $5 \mu\text{m}$) Fluoruro de Itrio y Sodio dopado con Erbio e Iterbio ($\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.003}\text{F}_4$), el cual es comercializado por la compañía Sigma-Aldrich (776555-25G). Este fósforo está optimizado para presentar una fuerte absorción en un rango de longitud de onda entre 940 – 980 nm (fuente de

excitación). Ha sido demostrado que este compuesto presenta una alta eficiencia de luminiscencia una vez que es bombeado, típicamente con una fuerte emisión en el rango de longitud de onda del verde [90].

El funcionamiento del proceso de conversión ascendente (UC) de este compuesto ha sido ya reportado por varios estudios anteriormente [41], [91], [53]. Debido a que este compuesto tiene al elemento químico del Er^{3+} como ion activador, estas partículas presentan tres bandas principales de mayor intensidad de emisión. Estas son en el espectro del verde entre el rango de 515 - 525 nm (producto de las transiciones entre los niveles energéticos $H_{11/2} \rightarrow I_{15/2}$) y los 535 - 545 nm (debido a las transiciones entre $S_{3/2} \rightarrow I_{15/2}$) [4], así como la emisión en el espectro del rojo, centrada alrededor de los 650 nm (transiciones de $F_{9/2} \rightarrow I_{15/2}$) [41]. Presenta también emisiones débiles en el púrpura (transiciones entre $G_{11/2} \rightarrow I_{15/2}$) y azul (transiciones entre $H_{9/2} \rightarrow I_{15/2}$), las cuales pueden estar presentes principalmente, cuando el bombeo se produce a mayores potencias [91].

En la combinación de iones lantánidos Yb^{3+} y Er^{3+} , el único estado excitado del Yb^{3+} ($F_{5/2}$) está en resonancia con el estado excitado ($I_{11/2}$) del Er^{3+} , por lo que se produce la transferencia de energía entre estos estados. Sin embargo, también es posible encontrar transferencias entre estados excitados con la misma brecha de energía. En este sistema de $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, aparte de la posibilidad ya mencionada de transferencia de energía, así como sus estados fundamentales $F_{7/2}$ (Yb^{3+}) y $I_{15/2}$ (Er^{3+}) respectivamente, son posibles otros dos procesos de transferencia de energía. Los mismos involucran las correspondientes transferencias entre los niveles $F_{5/2} \rightarrow F_{7/2}$ (Yb^{3+}): $I_{13/2} \rightarrow F_{9/2}$ (Er^{3+}) y $F_{5/2} \rightarrow F_{7/2}$ (Yb^{3+}): $I_{11/2} \rightarrow F_{7/2}$ (Er^{3+}). Estas transiciones ocurren siempre y cuando el ion de Er^{3+} involucrado, haya sido excitado previamente al estado excitado inicial en cada caso ($I_{13/2}$ o $I_{11/2}$), lo cual hace que la vida útil del estado inicial sea muy relevante, ya que cuanto más tiempo permanezca poblado este nivel energético, mayor será la probabilidad de promover un electrón a partir de este [41].

De manera resumida, el compuesto formado por la unión de iones de Er^{3+} y Yb^{3+} , una vez que es bombeado con NIR, típicamente alrededor de los 980 nm, los iones sensibilizadores (Yb^{3+}) absorben la energía a esta longitud de onda, y se produce una primera transferencia de energía, llenándose de manera directa los primeros estados excitados del Er^{3+} ($I_{11/2}$) o después de una relajación no radiativa ($I_{13/2}$). Seguidamente, son posibles otros dos procesos de transferencia de energía, que llenaran los estados superiores $F_{9/2}$, que se pueden relajar al estado fundamental emitiendo un fotón rojo, y el nivel $F_{7/2}$ que se despuebla de forma no radiativa a los estados $H_{11/2}$ y $S_{3/2}$, los cuales representan las

emisiones verdes cuando se relajan al estado fundamental. En la Figura 5 se muestra un diagrama resumido, donde se puede observar de manera gráfica el proceso de conversión ascendente que se produce en este compuesto fosfórico.

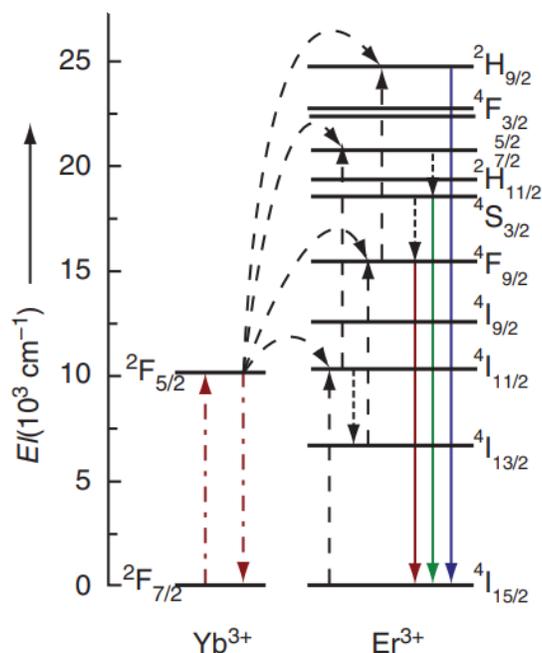


Fig.5 Mecanismos de transferencia de energía que muestran el proceso de conversión ascendente (UC) en cristales co-dopados Yb³⁺/Er³⁺ bajo excitación de 980 nm. Las flechas rayadas-punteadas, las rayadas, las punteadas y las completas, representan los procesos de excitación de fotones, transferencia de energía, relajación de multifotones y las emisiones respectivamente. (Imagen modificada de [92]).

Finalmente, es importante también mencionar las características de los niveles energéticos acoplados térmicamente pertenecientes a los iones de Er³⁺. Estos niveles energéticos (S_{3/2} y H_{11/2}), los cuales están separados por una pequeña diferencia de energía (ΔE), cuya inversión de población es dependiente de la temperatura, son la base del principio de termometría de nuestro dispositivo, utilizando la relación de intensidad de las emisiones correspondientes a estos estados excitados. Este tema será abordado de una manera más detallada en el Capítulo 3.

2.2 Compuesto fluorescente NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ con PDMS

Como se ha abordado anteriormente, se conoce que los materiales luminiscentes son muy utilizados para la medición de temperatura en una gran variedad de aplicaciones. Métodos para la medición de la distribución local de temperatura en microfluidos han sido desarrollados, basados en la incorporación de materiales termosensibles fluorescentes como los tintes orgánicos (Rodamina B) y

los puntos cuánticos semiconductores (QDs) al propio fluido de trabajo [44]. Estos métodos presentan desventajas, ya que la fluorescencia de los compuestos está influenciada por las soluciones, y pueden afectar directamente la operación propia de la microfluídica. Para evadir estos problemas los materiales fluorescentes han sido incorporados directamente a una matriz de PDMS (polidimetilsiloxano) [93]. Aunque trae consigo que las moléculas de tinte tiendan a filtrarse en el fluido, debido a la descomposición química o la infiltración física. Respecto a los QDs en PDMS causarán la separación de fases y aumentarán la opacidad del PDMS [94], lo cual puede ser solucionado mediante una unión covalente entre estos y las cadenas del polímero [95]. Sin embargo, son bien conocidas las propiedades adversas intrínsecas respecto a los colorantes orgánicos, como lo son el fácil fotoblanqueado y la inestabilidad a la variación de la temperatura, así como en el caso de los QDs, los cuales sufren daños permanentes cuando se exponen a largos ciclos térmicos.

Las grandes ventajas que ofrecen las nanopartículas de conversión ascendente (UCNPs) dopadas con tierras raras, respecto a los compuestos orgánicos y a los QDs, hacen que éstas estén presentes en diferentes aplicaciones de termometría. También se ha reportado en varios trabajos la incorporación de las nanopartículas en diversas matrices. Entre éstas se encuentran además del PDMS [2], el vidrio de telurito de zinc y sodio (ZNT) [67], el tereftalato de polietileno (PET) [96], el polimetilmetacrilato (PMMA) [97], el polifenileno-vinilideno (PPV) [97], entre otros, como matrices para inmovilizar dichas partículas.

Para el desarrollo de los sensores se utilizó el PDMS como material anfitrión para lograr inmovilizar las partículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. El PDMS básico es elástico, transparente, biocompatible, permeable a los gases, forma un contacto conforme con las distintas superficies, resistente a altas temperaturas (degradación $> 400^\circ\text{C}$), ópticamente transparente en el rango de longitud de onda de 240 – 1100 nm y presenta poca expansión térmica. Además, entre sus principales ventajas se encuentran la producción a escala industrial y su bajo costo en el mercado [98]. En el proyecto utilizamos el polímero *SYLGARD™ 184 Silicone Elastomer*, comercializado por la compañía *Dow Corning*. Este componente es suministrado en un *kit* que consta de dos partes líquidas (aceite de silicona y el agente curante). Cuando estos componentes líquidos son mezclados, la mezcla se cura a un elastómero flexible. Estos elastómeros no requieren de un curado posterior, y pueden ser utilizados inmediatamente una vez terminado el proceso de curado. Este material según datos técnicos del fabricante, presenta excelentes propiedades dieléctricas, es altamente transparente (lo cual permite una fácil inspección de los componentes que queden recubiertos por el polímero), fluido

y puede ser curado a temperatura ambiente, o a temperatura controlada de una manera rápida y versátil [99].

El procedimiento para obtener el compuesto polimérico de PDMS con nanopartículas luminiscentes se basó en procedimientos reportados anteriormente en la fabricación de membranas fototérmicas [100] y de dispositivos similares [63]. Primeramente, se realizaron los cálculos de las proporciones del material base del PDMS y las partículas en polvo del fluoruro, teniendo en cuenta las concentraciones por peso (%P/P) que se quisiera obtener en el compuesto polimérico resultante. El proceso de preparación del compuesto es mostrado en la Figura 6 y los pasos involucrados en el mismo se refieren a continuación:

- a) Las partículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ son pesadas según los cálculos realizados dentro de un vaso de cristal.
- b) El material base del elastómero PDMS (aceite de silicona) correspondiente es agregado a la porción de partículas anteriormente pesada.
- c) Dentro del mismo vaso de cristal se vierte cloroformo (CHCl_3) en una proporción de 1mL/g de PDMS, produciendo una solución líquida, ya que el cloroformo actúa como disolvente del aceite de silicona.
- d) La mezcla de los ingredientes ($\text{PDMS} + \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} + \text{CHCl}_3$) se logra utilizando una barra magnética colocada dentro del recipiente con la solución, la cual es activada mediante un agitador magnético, que a su vez consta de una superficie térmica controlada. La temperatura se fija a 80 °C por un período de 4 horas, para garantizar la completa evaporación del cloroformo del compuesto polimérico.

La incorporación del cloroformo es un aspecto clave para el proceso de mezclado, ya que por medio de este se logra una solución más acuosa del aceite de silicona del PDMS disminuyendo su viscosidad. Esto favorece grandemente a que el material fosfórico logre una distribución homogénea en toda la matriz polimérica, evitando la formación de agregados dentro del compuesto. Esto a su vez minimiza la formación de zonas con mayor absorción y, por tanto, mayor emisión, lo cual pudiera afectar el desempeño de la membrana.

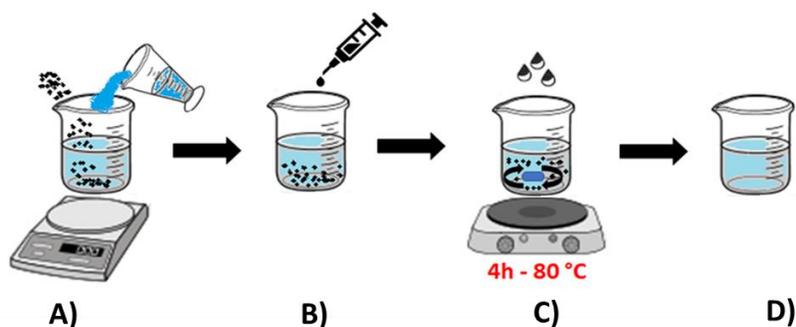


Fig.6 Método de preparación del compuesto polimérico fluorescente de PDMS + NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺. (A) Pesado del aceite de silicona y las partículas del material fosfórico en un vaso de cristal; (B) Adición de cloroformo a la disolución; (C) Mezclado por medio de agitación magnética y evaporación del cloroformo; (D) Compuesto polimérico fluorescente final de PDMS + NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺.

2.3 Caracterización del compuesto polimérico

La caracterización del compuesto polimérico fluorescente estuvo enfocada principalmente en el análisis relacionado con aspectos de funcionalidad (intensidad de luminiscencia vs temperatura, tiempo respuesta, estabilidad térmica), antes de que este fuese incorporado a la fibra óptica para la fabricación del sensor. Para llevar a cabo esta caracterización fueron fabricadas membranas poliméricas de diferentes espesores y distintas concentraciones de NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺.

2.3.1 Membranas luminiscentes para la medición de temperatura

Para la fabricación de las membranas poliméricas con distintas concentraciones de material luminiscente, fueron preparadas tres mezclas del compuesto fluorescente siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección anterior. En cada caso se hicieron los respectivos cálculos de las proporciones de PDMS y NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ necesarias. Las concentraciones preparadas fueron de 1.5%, 2.0% y 2.5% del fluoruro en el PDMS. Teniendo en cuenta las dimensiones deseadas del dispositivo en fibra óptica (resolución espacial micrométrica), así como sus futuras aplicaciones, se fabricaron membranas con espesores de 150μm y 300μm respectivamente.

Los moldes de cristal fueron fabricados utilizando portaobjetos de laboratorios y una hoja de mica con un grosor aproximadamente de 150μm. El tamaño de las membranas estuvo limitado por las dimensiones del molde, por lo que se obtuvieron membranas con un área de 20 mm de ancho y 70 mm de largo para cada uno de los distintos espesores. Este método permitió obtener membranas de tamaños y formas personalizadas, ya que posteriormente éstas pueden ser cortadas según las necesidades. En la Figura 7 se pueden observar las distintas etapas del proceso de fabricación de las membranas, las cuales comprenden lo siguiente:

- a) El agente de curado es adicionado en una relación de 1:8 en comparación con el compuesto polimérico, y ambas partes se mezclan manualmente durante un tiempo de 2 minutos.
- b) El aire capturado durante el procedimiento de mezclado, el cual favorece la formación de burbujas en las membranas, es eliminado mediante un proceso de desgasificación.
- c) La mezcla se vierte y es dispersada dentro de los moldes, el material sobrante es drenado por pequeñas aperturas realizadas para este propósito, al colocar un segundo portaobjetos en forma de sándwich.
- d) La solidificación del compuesto se logra mediante un proceso de curado controlado por temperatura dentro de un horno. Para esto se utiliza un controlador PID fijado a 90 °C por un tiempo de 4 horas.
- e) Después de enfriar a temperatura ambiente, el material curado es desmoldado obteniéndose como resultado la membrana polimérica.

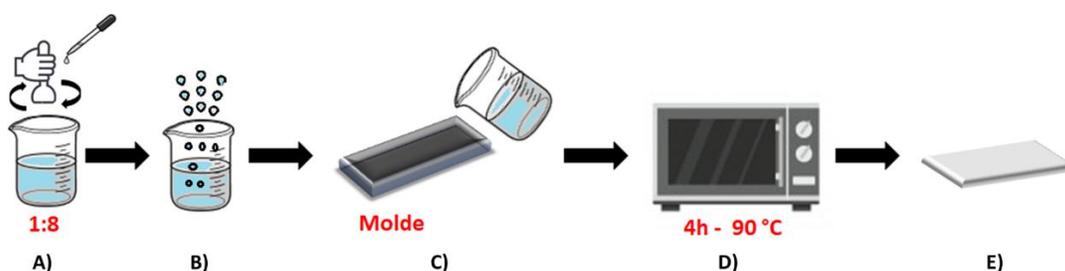


Fig.7 Fabricación de las membranas poliméricas fluorescentes. (A) Adición del agente curante al compuesto polimérico y mezclado manual; (B) Desgasificación de la mezcla; (C) Llenado de los moldes con el compuesto fluorescente; (D) Curado del compuesto mediante temperatura controlada; (E) Desmoldado del compuesto y obtención de las membranas luminiscentes.

Con el objetivo de conocer de manera más detallada el resultado obtenido del proceso de fabricación y poder realizar una evaluación de este, imágenes de las membranas fueron tomadas con la ayuda de un microscopio óptico, ejemplos de estas son mostradas en la Figura 8. En las imágenes se puede apreciar la distribución de las partículas lograda con el método de preparación. Como se verá más adelante, aunque es evidente que hay algunos agregados de partículas, la distribución de éstas en el PDMS resultó adecuada para los propósitos de este trabajo.

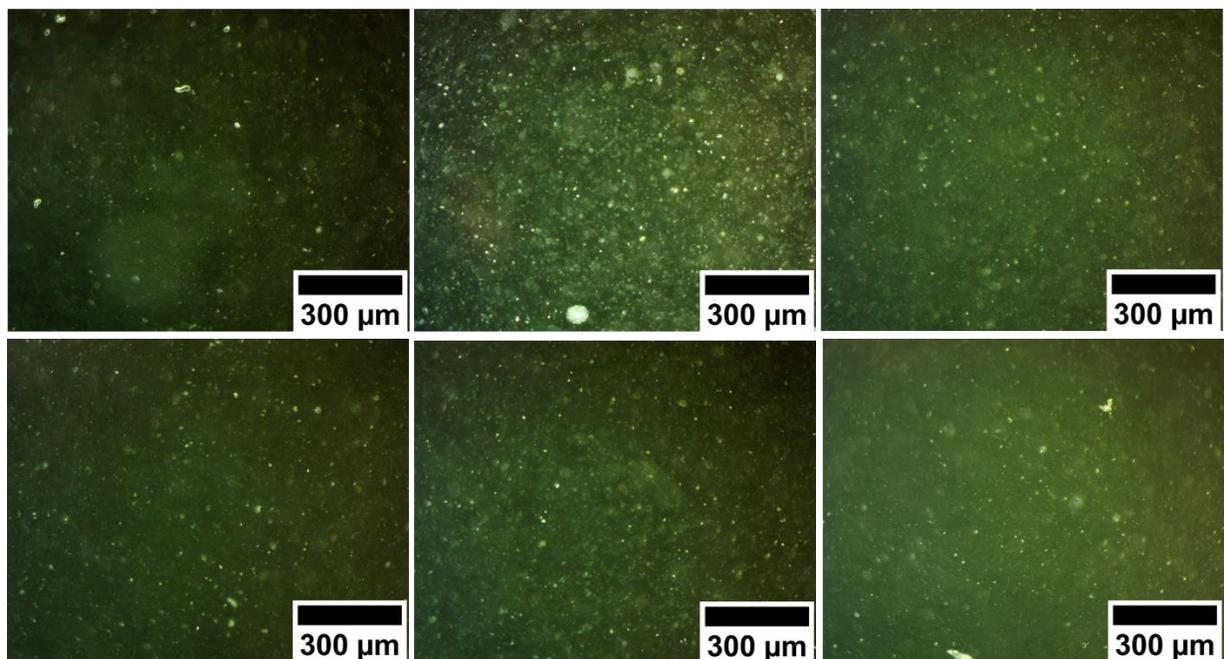


Fig.8 Imágenes microscópicas de las membranas luminiscentes fabricadas. La fila superior corresponde a las membranas de 150 μm de espesor y la inferior a las de 300 μm . De izquierda a derecha las imágenes corresponden a las concentraciones de 1.5%, 2.0% y 2.5% respectivamente.

Para llevar a cabo la caracterización de las membranas luminiscentes se utilizó la técnica de termometría de fluorescencia inducida por láser (*LIFT*). En ésta, la excitación del compuesto fluorescente se realiza habitualmente con luz láser. Como se había comentado anteriormente, la técnica misma es un tipo de termometría óptica (no invasiva) disponible. Esta técnica de termometría puede ser implementada a partir de cámaras (*CMOS-Complementary Metal Oxide Semiconductor* o *CDD-Charge Coupled Device*) comercialmente disponibles en el mercado, las cuales pueden ser adaptadas a un microscopio para obtener altas resoluciones espaciales. El principio de funcionamiento de la técnica se basa en bombear una muestra de material luminiscente ubicada en la zona de interés, con una longitud de onda específica, a la cual la absorción del material sea máxima. La fluorescencia de la muestra es captada por medio de una cámara comercial, y teniendo en cuenta que la intensidad de fluorescencia es afectada por las variaciones en la temperatura, se puede obtener una relación directa de intensidad vs temperatura, en donde la intensidad disminuye con el aumento de la temperatura. En esta técnica la resolución espacial está determinada por la óptica de las imágenes, mientras que la resolución temporal está limitada por la velocidad de encuadre de la cámara [13].

2.3.1.1 Sensibilidad de las membranas

La curva de calibración es aquella función de transferencia (función matemática) que relaciona la entrada con la salida. En otras palabras, es la función que relaciona la magnitud física que se está midiendo con la respuesta que produce el sensor, siendo en nuestro caso el cambio en la intensidad de luminiscencia con la temperatura. Para la obtención de cada una de estas curvas, fue utilizado un montaje experimental muy similar al empleado para la caracterización de las membranas de RhB y PDMS [13], al cual se le realizaron algunas modificaciones necesarias, principalmente en la parte correspondiente con la excitación de la muestra.

El montaje está compuesto por tres bloques principales: un control de temperatura, un sistema óptico de adquisición y un sistema de excitación. El primero de estos bloques comprende un enfriador termoeléctrico (Thorlabs, TEC3 - 6), un calentador basado en una resistencia cerámica (Thorlabs, HT24S) y un termistor (Thorlabs, TH10K). Estos tres elementos son montados sobre un disipador de calor y encerrados en un material aislante térmico. La temperatura es controlada utilizando un controlador PID (Thorlabs, TED200C) previamente calibrado, que permite un rango de operación de 15 a 120 °C, con una resolución de temperatura de 0.1 °C. Para realizar el bombeo de la muestra se utiliza un diodo láser de 975 nm tipo mariposa (Thorlabs, CLD1015), con una potencia máxima de salida de 330 mW. A la salida de este es conectado un cable de fibra óptica de conexión (*patch cord*) que permite el guiado de la señal óptica de bombeo, al cual a su vez es acoplado a una lente colimadora que permite incrementar el área de iluminación sobre la membrana de una manera uniforme.

En cuanto al sistema óptico, las imágenes de fluorescencia de la muestra bajo estudio son adquiridas por una cámara comercial CMOS (Thorlabs, DCC1645C) acoplada a un objetivo de microscopio de 10X, lo cual nos permite obtener una mayor resolución espacial. Para eliminar el bombeo residual de las imágenes adquiridas por la cámara, se utiliza un filtro NIR (Thorlabs, FM01). Los bloques correspondientes al control de temperatura y a la adquisición y procesamiento de datos, son enlazados (comunicados) mediante una interfaz desarrollada en LabVIEW previamente. Esto permite tener un control en tiempo real durante el desarrollo de los experimentos. En las Figura 9 se muestran de manera esquemática los distintos bloques utilizados en las mediciones de LIFT realizadas para caracterizar las membranas, así como una imagen del montaje experimental.

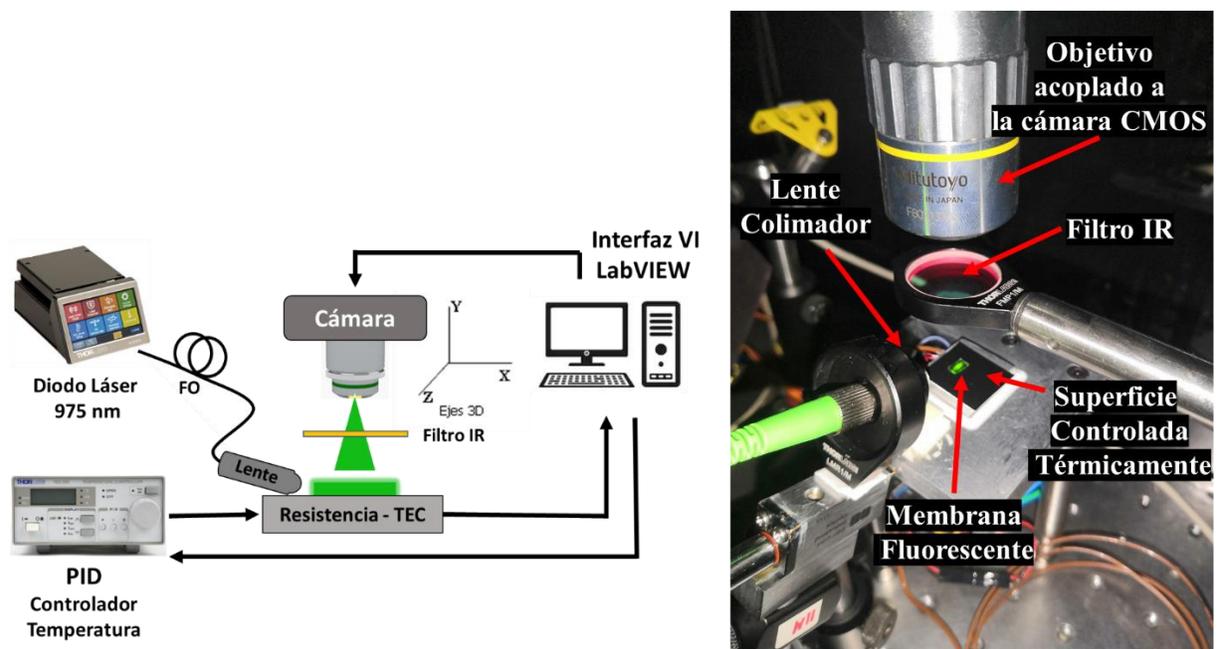


Fig. 9 Esquema general del montaje experimental desarrollado para aplicar la técnica LIFT (izquierda) y foto tomada al montaje experimental en funcionamiento (derecha).

Para la calibración de temperatura una muestra de la membrana fue situada sobre el calentador de cerámica, y mediante la interfaz fueron ajustados los valores de temperaturas deseados. Para evitar el autoenfoco de la cámara la ganancia de esta se ajustó manualmente y se mantuvo constante para todas las mediciones. Un total de 10 imágenes de la fluorescencia fueron adquiridas para cada uno de los valores de temperaturas prefijados. Mediante la interfaz gráfica cada una de las imágenes son procesadas en tiempo real, para obtener el valor promedio de intensidad entre todos los píxeles. Este valor de intensidad de fluorescencia es almacenado junto con el valor de temperatura correspondiente a cada imagen. Las imágenes tomadas tienen un tamaño de 512 x 512 píxeles, siendo la resolución espacial para la configuración implementada de 2.7 $\mu\text{m}/\text{píxel}$ [13]. Este procedimiento fue realizado para cada una de las distintas membranas que se fabricaron. Las curvas de calibración (Intensidad Normalizada vs Temperatura) para cada una de las membranas, fueron obtenidas a partir del postprocesamiento de los datos almacenados en un rango de temperatura de 20 a 100 °C. La Figura 10 muestra algunos ejemplos de imágenes de fluorescencia correspondientes a diferentes temperaturas, en la cual se puede observar claramente la relación inversa que existe entre estos dos parámetros.

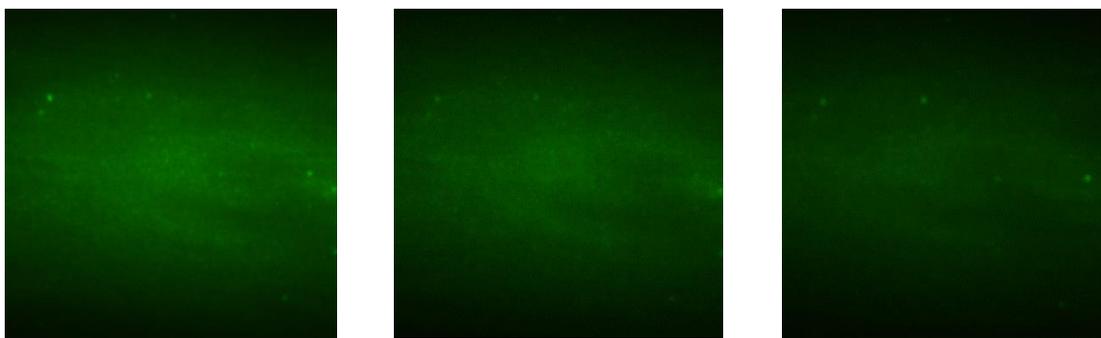


Fig. 10 Imágenes de fluorescencia adquiridas de una membrana de 300 μm de espesor y 2.5 % de concentración para diferentes valores de temperaturas. (De izquierda a derecha 25°C, 50°C y 100°C, respectivamente.)

En la Figura 11 se muestran algunas gráficas correspondientes a las curvas de calibración de las membranas fluorescentes. Las curvas exhiben de manera muy evidente la relación que presenta la intensidad de fluorescencia respecto a la temperatura, pudiéndose observar una disminución de esta a medida que la temperatura alcanza valores superiores. Curvas muy similares fueron obtenidas para el resto de las membranas.

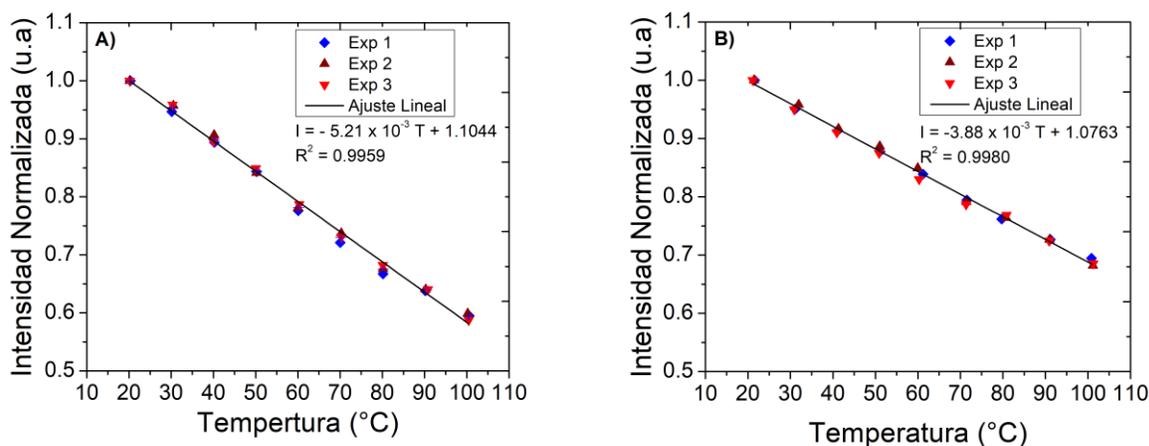


Fig. 11 Curvas características de calibración de las membranas luminiscentes. (A) Membranas de 150 μm - 1.5 %; (B) Membranas de 300 μm - 2.5 %.

Las curvas mostradas anteriormente adquiridas mediante el análisis de los cambios de la intensidad de fluorescencia en función de la temperatura presentan un comportamiento lineal. Cada muestra de las distintas membranas fue sometida a 3 experimentos bajo las mismas condiciones. A partir del promedio de las curvas respectivas a cada uno de estos experimentos se realizó un ajuste lineal, obteniéndose de esta manera la curva característica para cada membrana. Los modelos muestran una buena linealidad ($R^2 > 0.99$), respecto a la dependencia de la intensidad de fluorescencia de las

membranas con la temperatura. En la Tabla 2 se hace un resumen de los modelos obtenidos, teniendo en cuenta que fueron analizadas membranas con diferentes espesores y concentraciones de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺.

Tabla 2. Modelos característicos de Intensidad Normalizada vs Temperatura de las membranas luminiscentes.

	Espesor 150 μm	Espesor 300 μm
Concentración 1.5 %	$I = -5.21 \times 10^{-3} T + 1.1044$ $R^2 = 0.9959$	$I = -5.0 \times 10^{-3} T + 1.0891$ $R^2 = 0.9953$
Concentración 2.0 %	$I = -4.8 \times 10^{-3} T + 1.1177$ $R^2 = 0.9951$	$I = -4.4 \times 10^{-3} T + 1.0932$ $R^2 = 0.9910$
Concentración 2.5 %	$I = -4.8 \times 10^{-3} T + 1.0923$ $R^2 = 0.9915$	$I = -3.88 \times 10^{-3} T + 1.0763$ $R^2 = 0.9980$

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 2 se puede concluir que el compuesto polimérico fluorescente efectivamente funciona como material sensible a los cambios de temperatura. Para todos los experimentos se utilizó una misma potencia de bombeo (140mW); de manera general, la fluorescencia emitida por las membranas de menor concentración y espesor (150 μm– 1.5 %) presenta una mayor afectación con la temperatura, siendo lo contrario para las membranas de mayor espesor y concentración (300 μm– 2.5 %). Esta conclusión puede ser obtenida con un simple análisis de las ecuaciones características de cada una de las membranas.

2.3.1.2 Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta de un sensor es una característica de suma importancia. Este parámetro indica que tan rápido puede responder el dispositivo de sensado ante los cambios que pueda presentar la variable de interés. Por lo cual permite conocer el valor de la variable medida en tiempo real de una manera más precisa.

Para llevar a cabo esta prueba, la frecuencia de imagen (*Frame Rate*) fue fijada a 2 fps, y la ganancia fue ajustada manualmente y mantenida fija, mediante una interfaz virtual (VI) de LabVIEW propia del fabricante de la cámara que es utilizada en el arreglo experimental. Este VI fue modificado para

poder leer y registrar en tiempo real el valor de temperatura del termistor. Mediante el controlador PID fue posible realizar variaciones de la temperatura. Imágenes de la fluorescencia de la muestra fueron tomadas y almacenadas a la frecuencia ajustada, así como los valores de temperaturas correspondientes a cada una de ellas. Mediante un postprocesamiento de los datos (imágenes de fluorescencia) y utilizando las curvas de calibración de las membranas, se obtuvieron gráficas similares a la mostrada en la Figura 12, en donde se pueden observar las curvas correspondientes a la temperatura registrada por el termistor y a la temperatura proporcionada por la técnica *LIFT* respectivamente.

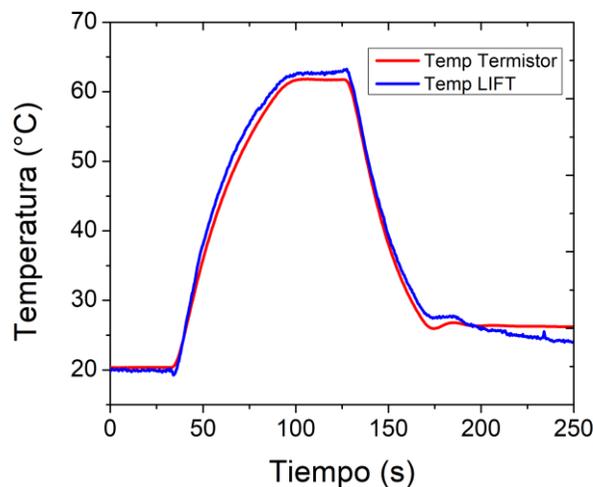


Fig. 12 Comparación de las temperaturas obtenidas mediante el análisis de la técnica LIFT y la registrada por el termistor. (Membrana de 150 μm - 2.5 %)

Como se puede observar en la Figura 12 la temperatura obtenida a partir del análisis de la fluorescencia de las membranas muestra una tendencia muy similar a la de los datos del termistor, ya que la curva correspondiente al LIFT presenta un buen seguimiento de los valores de referencia. Esto demuestra que la fluorescencia puede seguir fácilmente los cambios de temperatura. El pequeño desplazamiento existente entre las dos curvas puede ser atribuido al sistema de adquisición de las imágenes, ya que cualquier ruido que se presente durante el proceso, puede contribuir a una variación en los resultados de medición de la temperatura mediante la técnica LIFT. Conociendo que el tiempo de respuesta de un dispositivo de sensado está dado por el período de tiempo que tarda en alcanzar el 95% del valor final de medición, así como un 63.2% para el caso de la constante de tiempo (τ), éstos dos parámetros fueron estimados en 55 segundos y 26 segundos respectivamente. Hay que aclarar que los valores obtenidos, presentan una limitante debido a las condiciones experimentales en las que fueron realizados los experimentos, ya que los cambios de temperatura de la superficie

controlada están condicionados por la respuesta del controlador PID empleado. También se debe destacar que nuestro compuesto polimérico luminiscente de PDMS + NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺, tuvo un comportamiento superior en comparación al compuesto fluorescente de PDMS + RhB [13], a pesar de que ambos tienen al PDMS como matriz de inmovilización, y que este presenta un bajo coeficiente de conductividad térmica (0.27 Wm⁻¹K⁻¹) [99].

2.3.1.3 Estabilidad Térmica

La estabilidad térmica del compuesto polimérico es otra característica fundamental para evaluar durante esta etapa de caracterización. Debemos recordar que materiales luminiscentes como los tintes orgánicos y los puntos cuánticos presentan fotoblanqueado, degradación de sus propiedades químicas, y daños permanentes, como se ha comentado anteriormente. Para poder garantizar un óptimo funcionamiento del dispositivo que se desarrolla en este proyecto, fueron realizadas pruebas de estabilidad térmica a las membranas fabricadas, sometiéndolas a un período de prueba por un tiempo determinado a distintas temperaturas bajo una excitación constante. Las membranas fueron colocadas encima del calentador cerámico, la temperatura fue ajustada a un valor fijo por un tiempo de 1 hora. Cada 5 minutos fueron tomadas imágenes de fluorescencia y procesadas para obtener el valor promedio de la intensidad. El objetivo de esta prueba consistía en analizar posibles variaciones de la fluorescencia durante el tiempo que estuviera sometida la muestra a una temperatura específica. En la Figura 13 se muestran gráficas correspondientes a este tipo de pruebas.

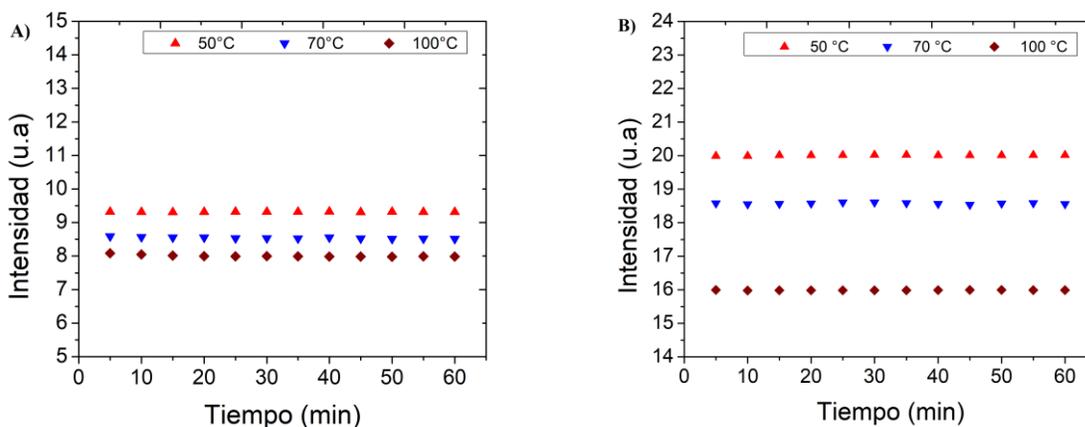


Fig.13 Estabilidad térmica para tres temperaturas diferentes a una potencia de excitación constante. (A) Membrana 150µm - 1.5 %; (B) Membrana 300µm - 2.5 %.

Según los resultados mostrados en la Figura 13 se puede observar cómo las intensidades de fluorescencia para temperaturas de 50°C, 70°C y 100°C se mantienen constantes, demostrando la

buena estabilidad térmica del compuesto, así como la no degradación de sus propiedades luminiscentes (fotoblanqueado). Las pequeñas variaciones presentes, principalmente a la mayor temperatura (100 °C) son atribuidas a fluctuaciones de la temperatura en el calentador cerámico.

A partir de todos los resultados obtenidos podemos concluir que el material sintetizado, a partir de la mezcla de PDMS + NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺, presenta propiedades satisfactorias suficientes para ser utilizado en la fabricación de sensores en fibra óptica. Para la construcción de estos sensores se decidió utilizar el compuesto polimérico con una concentración al 2.5 %, fundamentalmente porque se obtiene una mayor intensidad de emisión. Esto constituye una ventaja fundamental, ya que permite utilizar fuentes de bombeos que no tengan necesariamente altas potencias de salida, así como trabajar a bajas potencias de excitación, siendo esto un factor de gran importancia en cuestiones relacionadas con aplicaciones biomédicas. Además, este compuesto nos permite cubrir aplicaciones futuras en las que se requieran medir altos valores de temperaturas, sin olvidar que el principal objetivo de este proyecto es el desarrollo de un dispositivo de sensado para aplicaciones biomédicas.

En el siguiente capítulo abordaremos los detalles de la fabricación del dispositivo de sensado fabricado en fibra óptica. Además, se mostrarán los resultados obtenidos correspondientes a la etapa de caracterización del sensor, así como una descripción de la interfaz virtual desarrollada y de los dispositivos fotónicos involucrados en el sistema de medición.

3 DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL SENSOR DE TEMPERATURA

3.1 Fabricación de las puntas sensoras

Los dispositivos de sensado están formados por dos partes principales, la primera de ellas la constituye una fibra óptica de doble revestimiento, por medio de la cual se realiza el bombeo y la recolección de la fluorescencia del compuesto polimérico de PDMS + NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺. La otra parte la conforma una pequeña porción del compuesto fluorescente, que es incorporada a una de las puntas de la fibra óptica. La punta de la fibra recubierta por el material polimérico constituye el área sensible destinada a detectar los cambios de temperatura en el punto específico que se requiera hacer una medición. Todos los aspectos correspondientes al proceso de fabricación de las puntas sensoras son descritos a continuación de una manera más detallada.

3.1.1 Incorporación del material luminiscente a la fibra óptica

El proceso de fabricación de las puntas sensoras constituye una etapa fundamental en el desarrollo del proyecto. El proceso establecido para la fabricación de los sensores permitió obtener resultados reproducibles. Para llevar a cabo la incorporación del material sensible fluorescente a una de las puntas de la fibra óptica, se eliminó una sección del recubrimiento polimérico de la fibra en uno de sus extremos, al que seguidamente se le realizó un corte recto utilizando una cortadora de precisión para fibras ópticas. El uso de este tipo de cortadora permite obtener superficies planas en la región de corte, prácticamente perpendiculares al eje óptico de la fibra óptica.

En nuestro trabajo se fabricaron dos prototipos principales de puntas sensoras teniendo en cuenta el molde utilizado. Un primer prototipo fue construido utilizando como molde una pieza de latón con pequeñas ranuras, mientras que para el segundo este fue sustituido por un capilar de vidrio, el cual actuaría a su vez como empaquetado de la punta sensora. Al compuesto polimérico fluorescente le fue adicionado el agente curante en una proporción de 1:8 (igual que para la fabricación de las membranas) y mezclado manualmente por un tiempo de 2 minutos. Para eliminar las pequeñas burbujas formadas en el compuesto polimérico debido al propio proceso de agitación de la mezcla, esta fue sometida a una desgasificación por un período de 30 minutos. Seguidamente fueron rellenadas las ranuras del molde de latón, en las cuales se habían fijado pequeños tramos de fibra óptica, colocados de manera que la punta anteriormente recortada quedara embebida en la ranura.

En cuanto a los capilares estos fueron rellenos manualmente con el compuesto y fue colocada dentro de ellos la punta recortada de la fibra óptica.

En la Figura 14 se muestran esquemas de cada uno de los moldes utilizados para la fabricación de las puntas sensoras. Como se puede observar a partir del molde de latón fueron construidas puntas sensoras con dos dimensiones de longitud diferentes, aprovechando que estas podían obtenerse a partir de un mismo proceso de fabricación. Estas sondas fueron etiquetadas con los nombres de Punta A (mayor longitud) y Punta B (menor longitud) respectivamente, mientras que las puntas fabricadas empleando los capilares de vidrio fueron etiquetadas como Punta C.

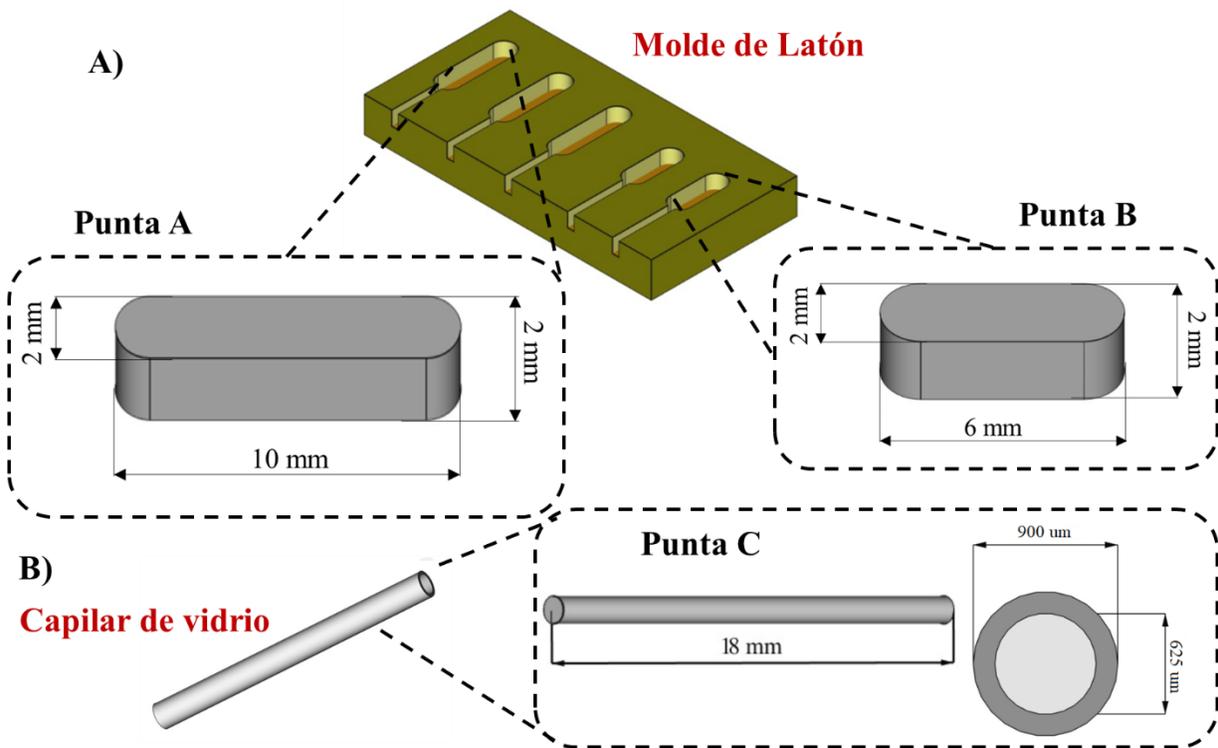


Fig. 14 Moldes utilizados en la fabricación. (A) Molde de latón; (B) Molde de vidrio (capilar).

Los moldes una vez llenados con el compuesto polimérico se introdujeron dentro de un horno a una temperatura controlada de 90 °C por un tiempo de 4 horas, para lograr la solidificación del compuesto fluorescente, así como su adherencia a la fibra óptica. Transcurrido el tiempo y enfriados a temperatura ambiente, fueron desmoldadas las puntas del molde de latón con mucho cuidado para evitar que se pudiera quebrar la fibra dentro del compuesto, quedando así concluida la fabricación de las diferentes sondas térmicas. Un esquema ilustrativo de este proceso de fabricación es mostrado

en la Figura 15. En la Figura 16 son mostradas imágenes tomadas con un microscopio óptico de una de las puntas sensoras fabricadas, así como algunas imágenes de la fluorescencia emitida por las sondas.

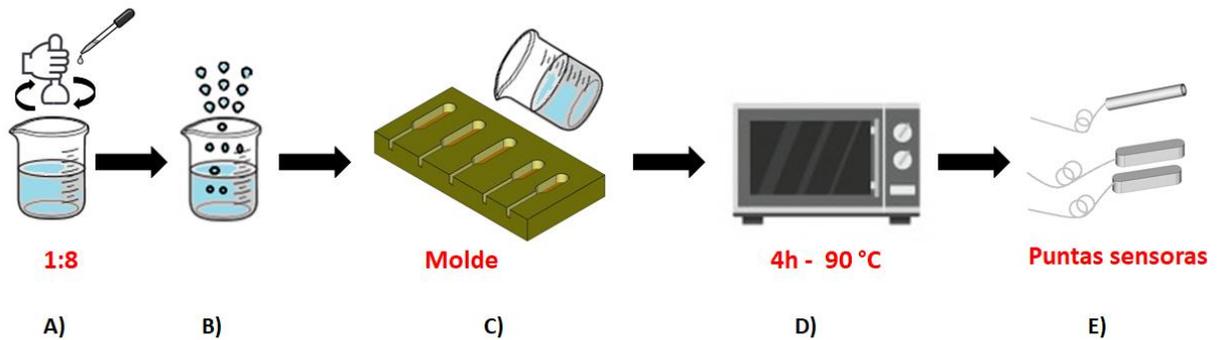


Fig. 15 Esquema general del proceso de fabricación de las puntas sensoras. (A) Mezclado manual del compuesto polimérico con el agente curante; (B) Proceso de degasificación; (C) Llenado de los moldes con el compuesto polimérico; (D) Proceso de curado del material fluorescente a temperatura controlada; (E) Desmoldado de las puntas sensoras.

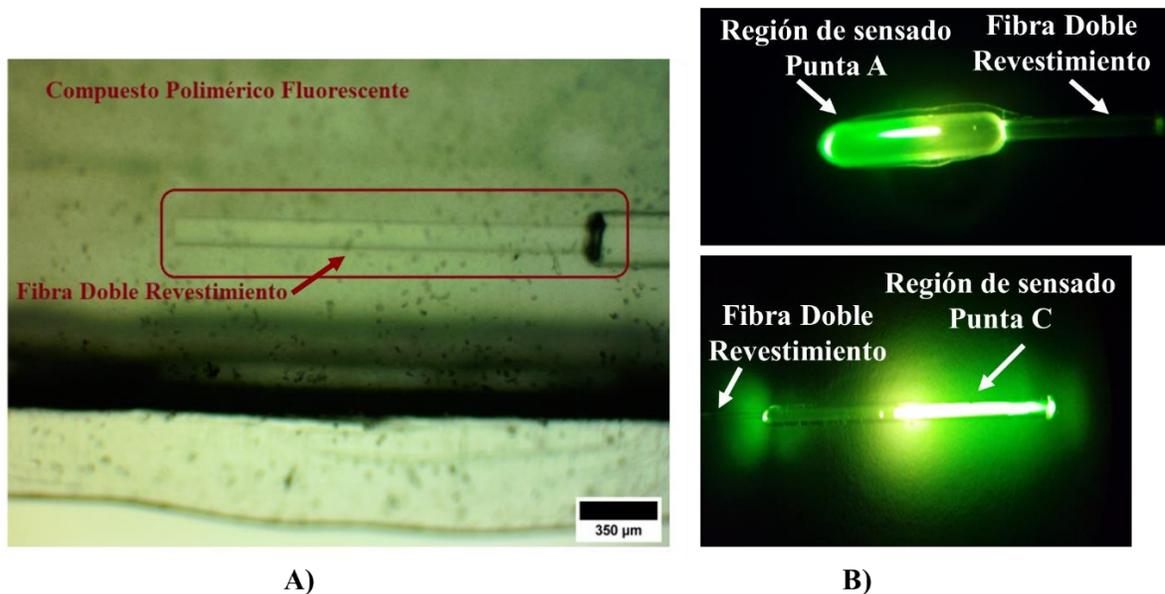


Fig. 16 Imágenes de las puntas sensoras fabricadas. (A) Imagen obtenida con microscopio óptico de una de las puntas fabricadas con el molde de latón; (B) Imágenes de la fluorescencia en distintas puntas sensoras al ser bombeadas.

3.1.2 Dispositivos fotónicos empleados en el sistema de medición de temperatura

El montaje experimental desarrollado en el proyecto, el cual permitió llevar a cabo la caracterización y evaluación mediante diferentes pruebas realizadas de cada una de las puntas sensoras fabricadas, está constituido por distintos dispositivos. En las siguientes secciones se describen los dispositivos fotónicos utilizados en el sistema de medición asociado a los sensores.

3.1.2.1 Fibra de doble revestimiento: características y funcionamiento

La fibra óptica utilizada para fabricar los sensores tiene una estructura de doble revestimiento (Thorlabs, DCF13). En una fibra óptica convencional existe una diferencia de índice de refracción entre el núcleo y el revestimiento, la cual permite la propagación de la luz a través de toda la fibra basándose en el principio de reflexión total interna. En el caso de la fibra óptica de doble revestimiento, como su nombre lo indica, la misma está formada por dos revestimientos concéntricos al núcleo, cuyos materiales presentan índices de refracción diferentes, permitiendo que se puedan formar dos interfaces en la misma fibra. Una interfaz queda formada por el núcleo y el primer revestimiento, y la otra es entre el primer revestimiento y el segundo. El núcleo de esta fibra está diseñado para coincidir con las fibras multimodales y monomodales FG105LCA y SMF-28e+ respectivamente, lo que permite obtener empalmes con bajas pérdidas (<0.1 dB). Entre las aplicaciones comunes de este tipo de fibra se pueden encontrar la fabricación de acopladores de doble revestimiento [101], así como en el suministro y recolección de la luz en imágenes de fluorescencia [102]. La Figura 17 ilustra de manera esquemática la estructura de la fibra de doble revestimiento, y la Tabla 3 muestra las especificaciones técnicas de la fibra utilizada en este trabajo.

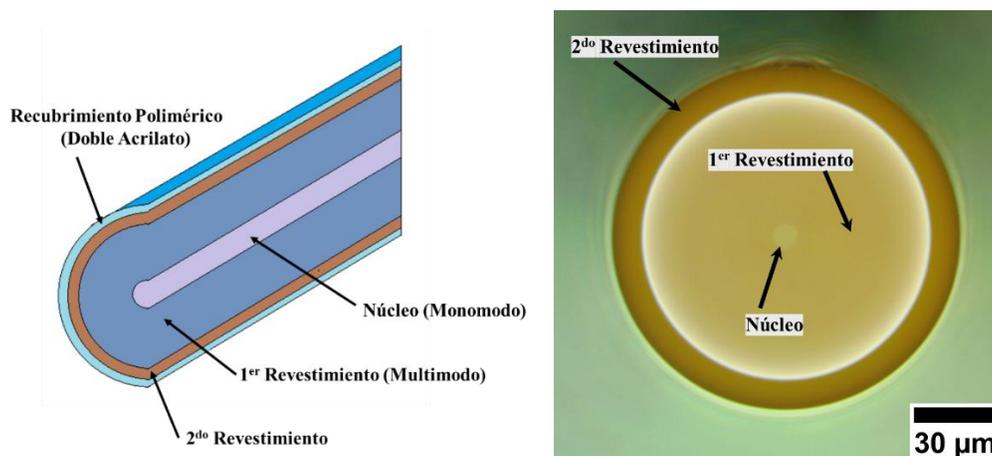


Fig. 17 Fibra con estructura de doble revestimiento DCF13, Thorlabs. De izquierda a derecha, esquema general de la fibra e imagen microscópica, respectivamente.

Tabla 3 Especificaciones técnicas de la fibra óptica DCF13 [103].

Ópticas		Geométricas	
Longitud de Onda Monomodo	1250 – 1600 nm	Diámetro del Núcleo	9.0 μm
Longitud de Onda Multimodo	400 – 2200 nm	Diámetro 1er Revestimiento	105.0 \pm 5.0 μm
Longitud de Onda de Corte	< 1250 nm	Diámetro 2do Revestimiento	125.0 \pm 1.0 μm
Apertura Numérica del Núcleo	0.12	Diámetro Recubrimiento	245.0 \pm 15.0 μm
Apertura Numérica 1er Revestimiento	0.2	Material del Recubrimiento	Acrilato Doble
Diámetro Campo Modal	9.8 – 11.2 μm @ 1550 nm	Material 1er Revestimiento	Vidrio

3.1.2.2 Acoplador (WDM): características y funcionamiento

El acoplador de fibra óptica de doble revestimiento 2x2 (Thorlabs, DC1300LEFA) combina una fibra óptica de doble revestimiento (núcleo monomodo rodeado por un revestimiento interno multimodo) con una fibra multimodo de índice escalonado estándar. El dispositivo permite el guiado de la luz por el núcleo monomodo de la fibra DCF13 con bajas pérdidas de inserción (≤ 0.5 dB). La luz guiada en el revestimiento interior multimodo de la fibra DCF13 es transferida (acoplada) al tramo de salida de la fibra multimodo estándar con una transmisión $\geq 60\%$, en un rango de longitudes de onda de 400 – 1750 nm, excluyendo la región de absorción del agua en 1383 nm aproximadamente.

En el esquema de la Figura 18 se muestra la estructura interna de un acoplador de fibra óptica de doble revestimiento, en donde la luz monomodal que entra por el Puerto A puede ser utilizada para iluminar una muestra situada en el Puerto S. La luz monomodal y multimodal proveniente de la muestra ingresa al núcleo monomodo (señalado en rojo) y al revestimiento interno multimodo (señalado en gris) de la fibra DCF13 respectivamente. La señal monomodo que viaja a través del núcleo se regresa al Puerto A, mientras que la señal multimodo es transferida del revestimiento interno de la DCF13 a la fibra multimodo estándar y sale por el Puerto B.



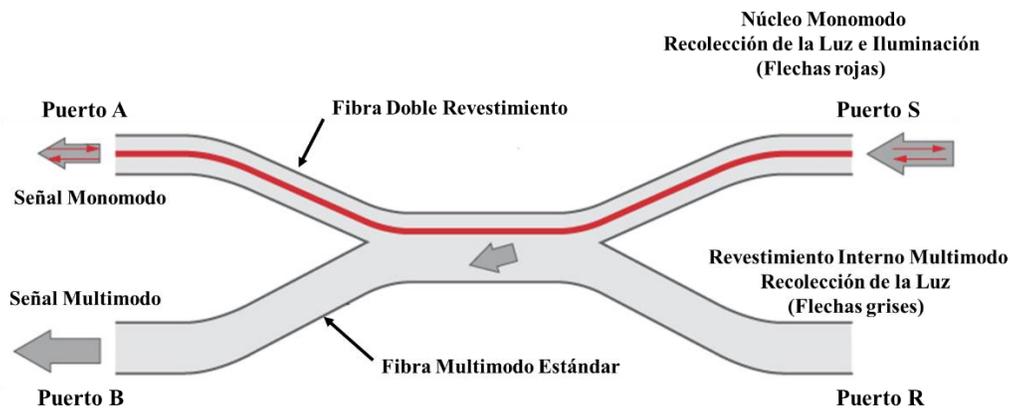


Fig. 18 Esquema general del acoplador de doble revestimiento DC1300LEFA.

3.2 Caracterización de los dispositivos

El proceso de caracterización de las distintas puntas sensoras fabricadas para la medición de temperatura tiene como base la relación entre los cambios de intensidad de fluorescencia que se producen a partir de las transiciones entre niveles energéticos (dos transiciones). La técnica que tiene como principio de funcionamiento dicha relación se conoce como Razón de Intensidad de Fluorescencia (*FIR*), la cual fue descrita y explicada de manera detallada en el Capítulo 1. Debemos recordar que esta técnica se basa en la razón entre dos valores de intensidad de fluorescencia, correspondientes a cada uno de los picos de emisión, y que también puede ser definida como la razón entre dos áreas integradas bajo el espectro correspondiente a las distintas bandas de emisión.

El material luminiscente $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ utilizado en los sensores tiene bandas de emisión en la región espectral correspondientes al verde (515 – 525 nm y 535 – 545 nm). Dado que los niveles energéticos asociados a estas bandas tienen acoplamiento térmico, es posible utilizar la técnica *FIR* para medir la temperatura.

Debido a que los valores de intensidad de fluorescencia de cada una de las bandas presentan una estrecha relación con los cambios de temperatura, es posible relacionar de manera directa el valor de la *FIR* con una temperatura determinada mediante una expresión matemática. En la Figura 19 se muestra un espectro característico de la emisión del compuesto polimérico, en donde las regiones coloreadas de diferentes tonalidades de verde representan las dos bandas que son utilizadas para aplicar la técnica *FIR*, así como una gráfica tridimensional que muestra varios espectros

correspondientes a distintas temperaturas donde se pueden apreciar los cambios de intensidades en cada banda.

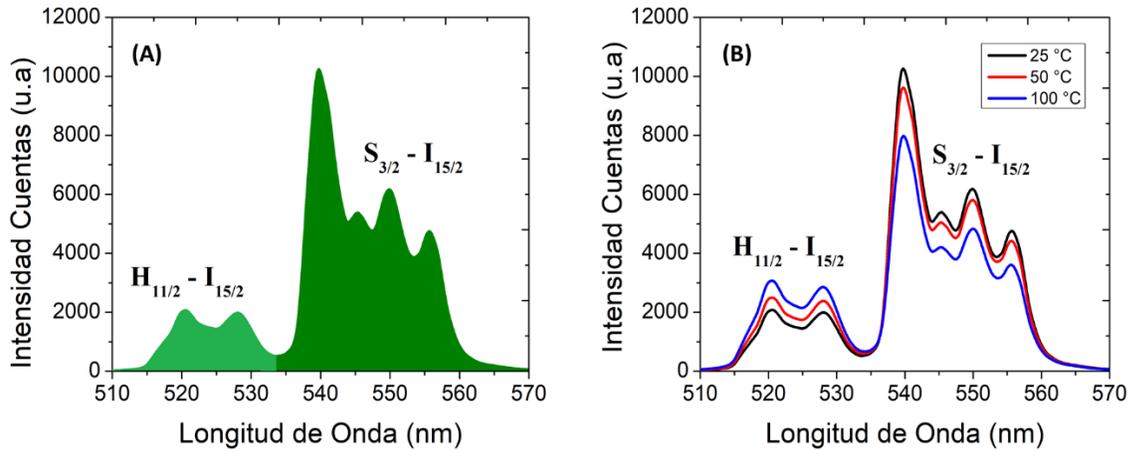


Fig. 19 Espectro de emisión obtenido con una punta sensora en fibra óptica fabricada. (A) Bandas emisión de los niveles acoplados térmicamente; (B) Espectros correspondientes a distintas temperaturas.

El montaje experimental utilizado para probar los sensores se muestra en la Figura 20. El arreglo está constituido por un diodo láser de 975 nm (Thorlabs, CLD1015) conectado al Puerto A del acoplador de doble revestimiento (Thorlabs, DC1300LEFA). Este último se encarga de guiar la radiación NIR a través de su núcleo monomodo hasta el Puerto S, donde es conectado uno de los dispositivos sensores fabricados en fibra óptica de doble revestimiento, por lo cual la luz es acoplada a la fibra de la punta sensora. El compuesto polimérico fluorescente incorporado en la punta de la fibra óptica absorbe la radiación infrarroja, la cual se convierte en emisión fluorescente mediante el proceso de conversión ascendente propio del compuesto luminiscente. Este espectro de fluorescencia es recolectado por el revestimiento interno de la fibra (Thorlabs, DCF13), el cual es acoplado a la fibra multimodo estándar que forma parte del acoplador y guiado a la salida del Puerto B. Este puerto es conectado directamente a un espectrómetro óptico (HR4000, Ocean Optic) para el análisis espectral. El espectrómetro es enlazado mediante una conexión USB a una computadora personal y se emplea una interfaz virtual desarrollada en el *software* de LabVIEW para adquirir y procesar la señal registrada por el espectrómetro.

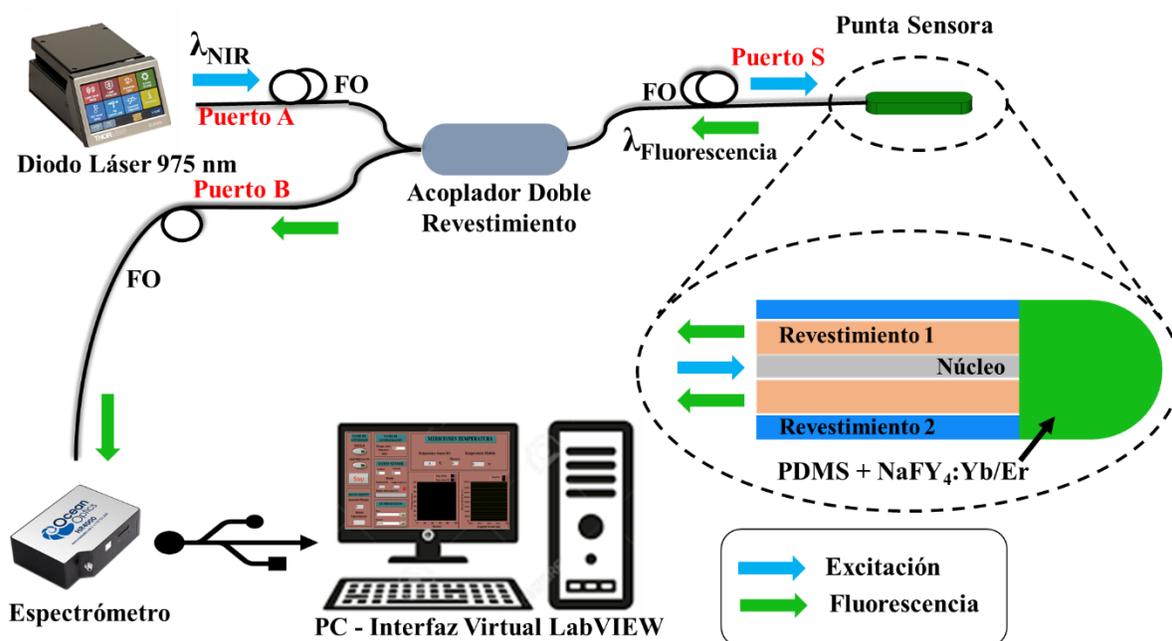


Fig. 20 Esquema general del montaje experimental desarrollado para la caracterización de las puntas sensoras.

3.2.1 Interfaz gráfica en LabVIEW

La interfaz gráfica fue desarrollada en la plataforma de LabVIEW aprovechando el entorno de trabajo que nos brinda este *software*, así como las facilidades para el diseño de sistemas y el control de estos mediante su lenguaje de programación visual gráfico. Fueron desarrolladas dos interfaces, la primera de éstas se utilizó en la etapa de caracterización de los sensores, mientras que la segunda interfaz fue implementada con el objetivo de que funcionara como el *software* de trabajo de los sensores para realizar las mediciones de temperatura. Para poder adquirir y procesar la señal del espectrómetro ambas interfaces utilizan internamente un *subVI* que brinda el propio fabricante del espectrómetro HR4000, y que permite configurar parámetros característicos relacionados con la captura del espectro (tiempo de integración, eliminación de ruido base, promedio de espectros y suavizado). Además, el espectro registrado puede ser observado en tiempo real mediante una gráfica. Empleando módulos propios de la plataforma de LabVIEW, los cuales involucran funciones matemáticas, el espectro registrado es integrado en los rangos correspondientes de longitudes de onda obteniéndose las áreas para cada una de las bandas. Dichas áreas son utilizadas para aplicar la técnica FIR. Mediante la primera interfaz implementada también es posible leer el dato de medición de temperatura de otros sensores como un termopar y un termistor, utilizados como temperatura de referencia para

obtener las curvas características de los diferentes dispositivos. Esta opción de registrar y almacenar datos de manera simultánea además permite realizar pruebas referentes al tiempo de respuesta de los sensores fabricados, así como hacer comparaciones entre los diferentes dispositivos, a partir del análisis de las curvas correspondientes. Lo anterior es posible debido a que la interfaz permite almacenar mediciones como el valor de la FIR, la temperatura de termistor, la temperatura de termopar y los espectros correspondientes. En la Figura 21 se muestra una captura de la pantalla principal de la interfaz.

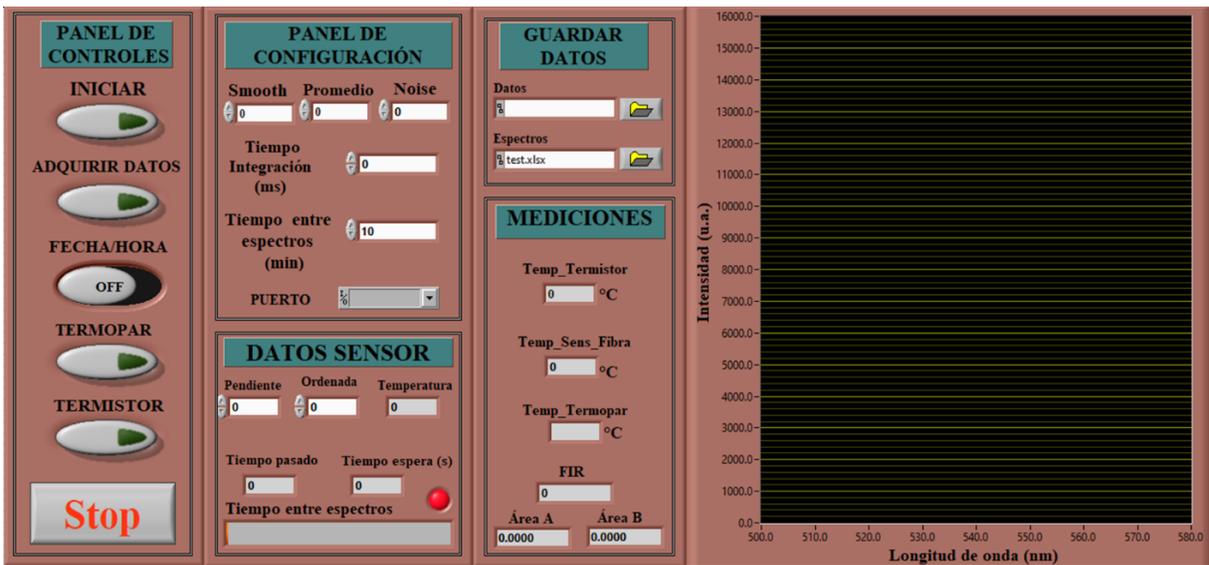


Fig. 21 Interfaz desarrollada para caracterizar los dispositivos sensores en fibra óptica fabricados.

La segunda interfaz desarrollada constituye el *software* para la medición de la temperatura utilizando las puntas sensoras fabricadas en fibra óptica. Este permite saber la temperatura en tiempo real con tan sólo introducirle los datos de la ecuación característica (curva de calibración) del dispositivo sensor a utilizar. El valor de temperatura que se mide también es mostrado mediante una curva de manera gráfica, y puede ser guardado para un posterior análisis en caso de ser necesario. Una captura de pantalla principal de esta interfaz puede ser observada en la Figura 22. Esta interfaz está destinada a un usuario final, por tanto, no permite configurar los parámetros relacionados con la adquisición (sólo el tiempo entre muestras). Esto es con el objetivo de permitir al usuario un rápido entendimiento y manejo del software mediante una manera amigable, logrando su aceptación y familiarización. Todo lo anterior teniendo en cuenta que esta interfaz proporciona la información requerida fundamental (la medición de temperatura de manera numérica y gráfica).

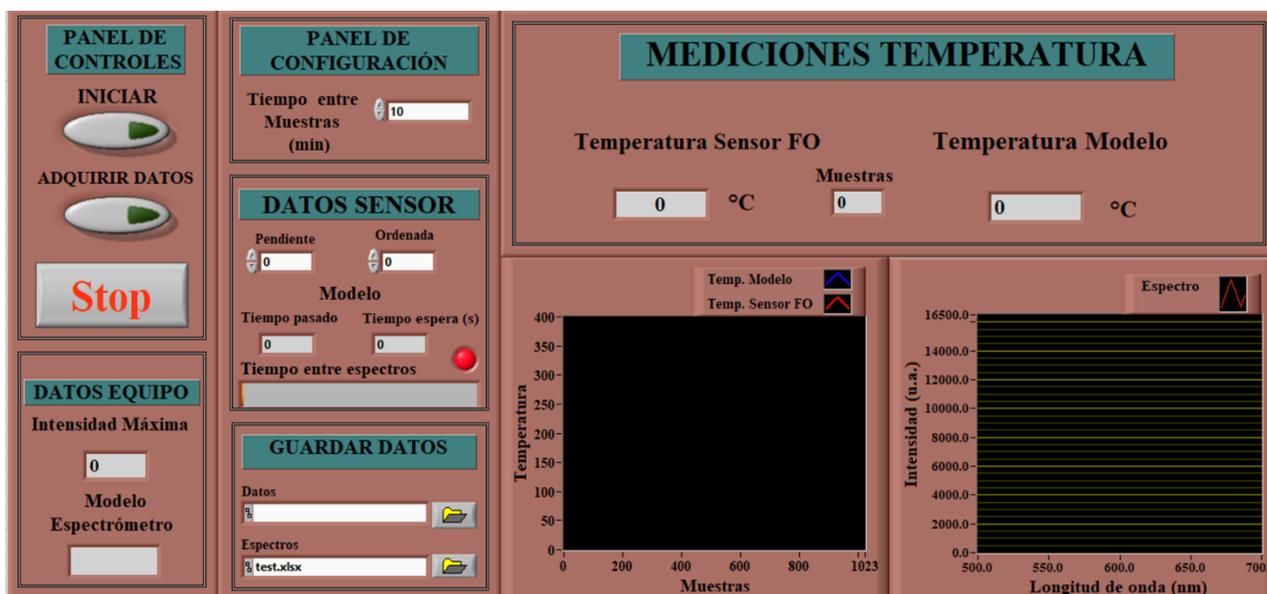


Fig. 22 Interfaz desarrollada para la medición de temperatura con los sensores de fibra óptica.

3.2.2 Sensibilidad

Las curvas de calibración para cada uno de los sensores se obtuvieron utilizando el mismo sistema de control de temperatura empleado en la calibración de las membranas poliméricas luminiscentes (Sección 2.3). El sistema está compuesto por un enfriador termoeléctrico, una resistencia cerámica, un sensor resistivo tipo termistor y un controlador PID de temperatura. Todo esto es conectado a una interfaz en LabVIEW mediante la cual se realiza la configuración y ajuste de los parámetros necesarios relacionados al sistema de control térmico.

Para obtener la calibración de temperatura de los sensores, cada una de las puntas fabricadas fue sometida al mismo procedimiento experimental. El sensor bajo prueba fue colocado sobre el calentador de cerámica, y a través de la interfaz de control fueron ajustados los valores de temperaturas deseados. Al mismo tiempo la punta sensora fue conectada al montaje experimental de medición implementado para la caracterización de estas (Figura 18), mediante el cual se fue registrando el valor de la FIR para cada una de las temperaturas fijadas, así como su espectro correspondiente, para un postprocesamiento de los datos y obtención de la ecuación de calibración para el sensor. La curva característica (FIR vs Temperatura) se obtuvo para un rango de temperatura de 25 °C a 100 °C. La adquisición de los espectros en tiempo real por medio del espectrómetro fue condicionada por un promedio de 10 espectros, un tiempo de integración de 100 ms y un suavizado del espectro de 10 para reducir la presencia de picos debido a la influencia del ruido. En la Figura 23

se muestra un diagrama general del montaje experimental utilizado para la obtención de las curvas de calibración.

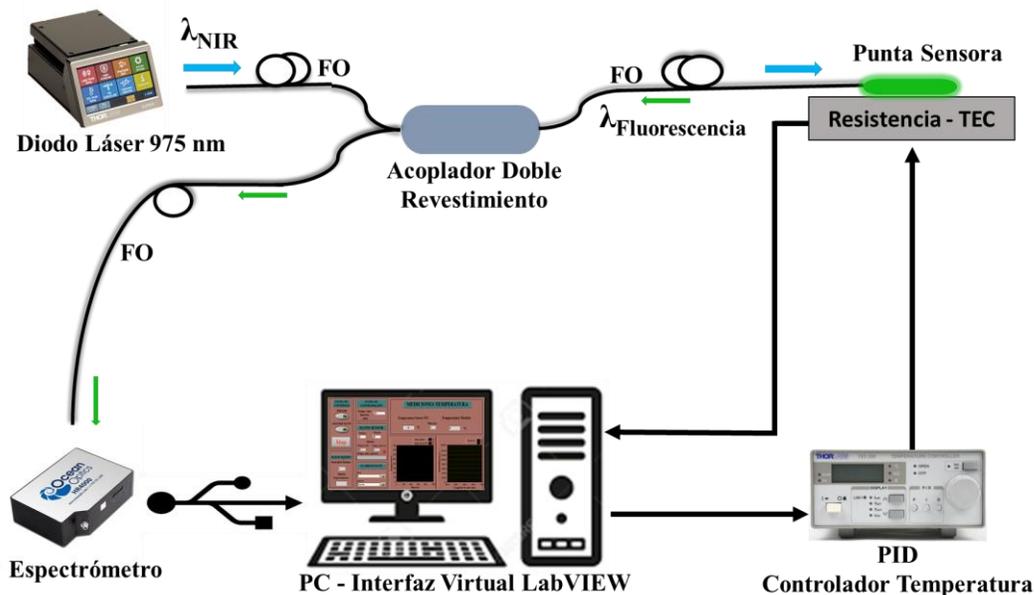
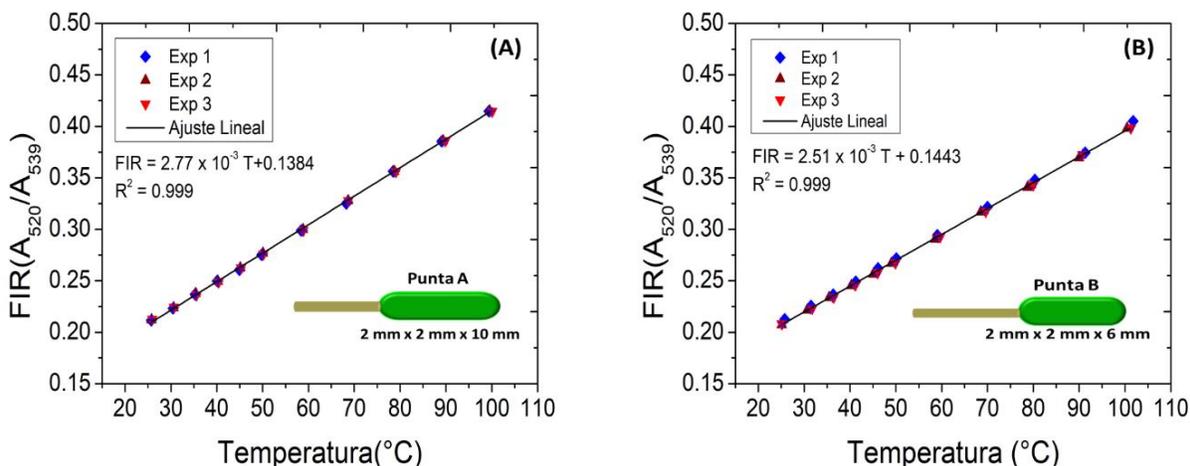


Fig. 23 Diagrama general del montaje utilizado para la obtención de las curvas de calibración.

Las curvas de calibración de las puntas sensoras se muestran en la Figura 24, estas exhiben una clara relación lineal entre la temperatura y el valor de la FIR. Las curvas mostradas corresponden a los diferentes prototipos de puntas sensoras fabricadas. Las curvas fueron obtenidas a partir del procesamiento de los datos almacenados de los valores de FIR y temperaturas. Se realizaron tres pruebas para cada una de las puntas sensoras, a partir de las cuales, se realizó un promedio y un ajuste lineal de este, para obtener las ecuaciones características para cada una.



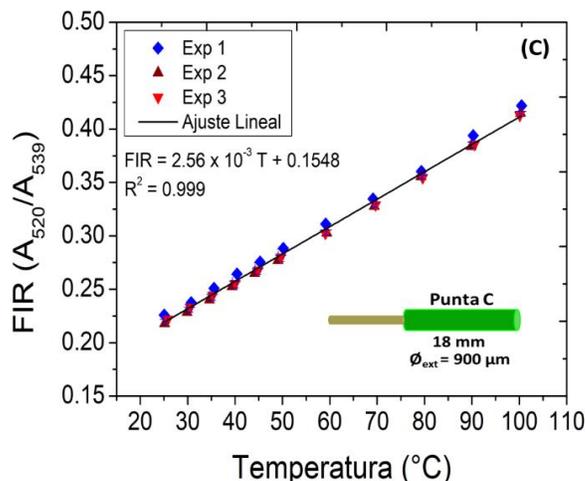


Fig. 24 Curvas de calibración de los distintos dispositivos sensores fabricados. (A) Curva calibración correspondiente a la Punta A; (B) Curva calibración correspondiente a la Punta B; (C) Curva calibración correspondiente a la Punta C.

Las curvas características de cada uno de los dispositivos sensores muestran una excelente linealidad, teniendo en cuenta que el polinomio que las describe presenta un coeficiente de determinación (R^2) de 0.999 en todos los casos. A partir de las pendientes de cada una de las curvas características se pueden obtener los valores de sensibilidad ($dFIR/dT$) para los dispositivos, los cuales se encuentran en el rango de $2.5 \times 10^{-3}/^{\circ}C$ a $2.7 \times 10^{-3}/^{\circ}C$. La sensibilidad de los sensores es comparable con dispositivos fabricados con el mismo compuesto fluorescente alojado en otros tipos de matrices. En la Tabla 4 se muestran los valores de sensibilidad para estos.

Tabla 4 Valores de sensibilidad de diferentes materiales de alojamiento dopados con el compuesto fluorescente basado en Yb^{3+}/Er^{3+} utilizando el método FIR.

Materiales Dopados	Sensibilidad	Referencia
Cristales Fluorofosfatados	$1.5 \times 10^{-3}/^{\circ}C$	[104]
Cristales compuestos por Óxidos de Tungsteno y Telurio ($TeO_2 - WO_3$)	$2.6 \times 10^{-3}/^{\circ}C$	[105]
Cristales de Silicato	$3.3 \times 10^{-3}/^{\circ}C$	[106]
Cristales de Telurio de Zinc y Sodio	$3.94 \times 10^{-3}/^{\circ}C$	[67]
Cristales de Telurio	$2.19 \times 10^{-3}/^{\circ}C$	[24]
PDMS	$2.56 \times 10^{-3}/^{\circ}C$	[63]

A partir de los experimentos realizados para obtener las curvas de calibración, también fue posible realizar un análisis para verificar la repetibilidad de los resultados. Teniendo en cuenta que los experimentos realizados para cada una de las puntas tuvieron un período de tiempo muy corto entre sí, con el fin de que las condiciones ambientales fueran lo más parecidas posible (mínimo de cambios entre cada uno de los experimentos). Además, permitió verificar que las puntas fueran capaces de replicar los resultados durante su uso de manera constante. En la Tabla 5 se muestran las ecuaciones obtenidas para cada uno de los experimentos, donde se puede observar que los valores de desviación estándar son muy cercanos a cero y mucho menores que el valor promedio correspondiente, quedando demostrada la repetibilidad de las mediciones, teniendo en cuenta la gran similitud entre los resultados para un mismo prototipo.

Tabla 5 Parámetros de las ecuaciones obtenidas para diferentes experimentos por prototipo de sensor para análisis de repetibilidad. (Ecuación general: $FIR = m \cdot Temp + b$)

Exp	Punta A			Punta B			Punta C		
	Pendiente (10^{-3})	b	R^2	Pendiente (10^{-3})	b	R^2	Pendiente (10^{-3})	b	R^2
1	2.77	0.1383	0.9995	2.52	0.1457	0.9995	2.59	0.1587	0.9994
2	2.76	0.1393	0.9997	2.52	0.1439	0.9998	2.61	0.1500	0.9992
3	2.74	0.1392	0.9996		0.1428	0.9997	2.55	0.1537	0.9995
Mean	2.75	0.1389	0.9996	2.52	0.1442	0.9997	2.58	0.1542	0.9994
Std	0.0153	0.5508×10^{-3}	--	0.0000	1.5001	--	0.0305	0.4409×10^{-2}	--

3.2.3 Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta de los sensores fabricados en el proyecto fue evaluado sometiendo los dispositivos a un cambio de temperatura de manera instantánea para lo cual fue utilizado un horno doméstico convencional. La temperatura del horno fue fijada a un valor constante mediante un control PID comercial (XMTG-808). Mediante la interfaz virtual desarrollada para la caracterización de los dispositivos se adquirieron los espectros en cada segundo, y simultáneamente fue calculado el valor de la temperatura a partir de la FIR. En una primera etapa las mediciones de temperatura coincidieron con la temperatura ambiente local del laboratorio. Transcurrido un tiempo determinado se procedió a una segunda etapa en la cual el dispositivo se introdujo dentro del horno por un período de tiempo definido y cuidando que la lectura del sensor alcanzara un valor estable.

Finalmente fue retirado el dispositivo al entorno de temperatura local nuevamente. La Figura 25 muestra las gráficas obtenidas a partir de las mediciones anteriores para un dispositivo fabricado en molde de latón (Punta B) y otro en un capilar (Punta C).

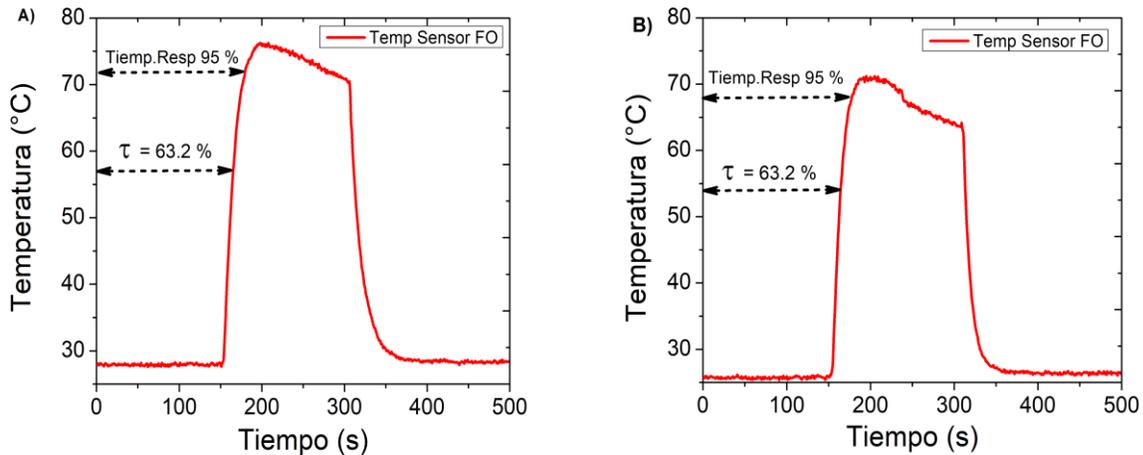


Fig. 25 Gráficas correspondientes a las mediciones de temperatura para evaluar el tiempo de respuesta de los dispositivos sensores fabricados. (A) Tiempo de respuesta Punta B; (B) Tiempo de respuesta Punta C.

A partir de los datos mostrados anteriormente, y teniendo en cuenta que el tiempo de respuesta de un sensor se define como el período de tiempo requerido para que la medición alcance el 95% del valor final, se pudo calcular un tiempo de respuesta de aproximadamente de 28 segundos para el dispositivo etiquetado como Punta B, y de 25 segundos para la Punta C. Similarmente, la constante de tiempo de un dispositivo de sensado se define como el tiempo requerido para alcanzar el 63.2% de la respuesta final, haciendo los cálculos necesarios se estimaron constantes de tiempo de aproximadamente 13 segundos y 11 segundos, para la Punta B y la Punta C respectivamente. Se puede concluir que la geometría de los dispositivos fabricados (cilíndrica y rectangular) no tiene un efecto considerable en la velocidad de respuesta de estos. Esto constituye una ventaja ya que pueden ser fabricados sensores con geometrías personalizadas para ser empleados en distintas aplicaciones.

3.2.4 Estabilidad térmica

Con el objetivo de comprobar la estabilidad térmica de los dispositivos, estos fueron sometidos a diferentes pruebas. Uno de estos experimentos consistió en someter a los sensores a ciclos térmicos predeterminados. Se realizaron dos ciclos térmicos con diferentes rangos de temperatura, uno de 25°C a 50°C y otro de 35°C a 65°C. Los valores extremos de temperatura (mínimo y máximo) correspondientes a cada uno de los ciclos térmicos fueron controlados mediante el controlador PID

(Thorlabs, TED200C). En la Figura 26 se muestran los resultados de estos experimentos, y puede observarse que los sensores proporcionan lecturas repetibles para los rangos y ciclos de temperatura utilizados.

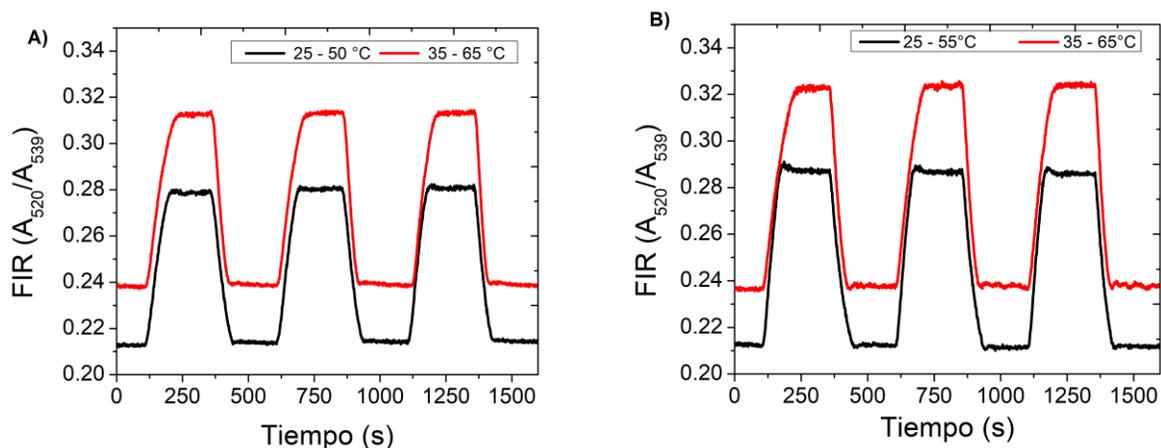


Fig. 26 Lecturas de FIR obtenidas para los ciclos térmicos. (A) Punta B; (B) Punta C.

Los sensores se sometieron también a pruebas de estabilidad manteniéndolos a temperatura constante durante distintos intervalos de tiempo. Usando el controlador PID (Thorlabs, TED200C) fueron fijados valores de temperatura de 35°C, 50°C y 80°C, manteniendo una potencia de excitación constante de 35.4mW. Los espectros fueron registrados con un intervalo de 5 minutos y los valores de FIR fueron calculados. Como se muestran en las gráficas de la Figura 27, las mediciones de FIR obtenidas con el sensor de fibra óptica, correspondientes para cada uno de los valores de temperatura permanecieron estables durante las 2 horas de experimento.

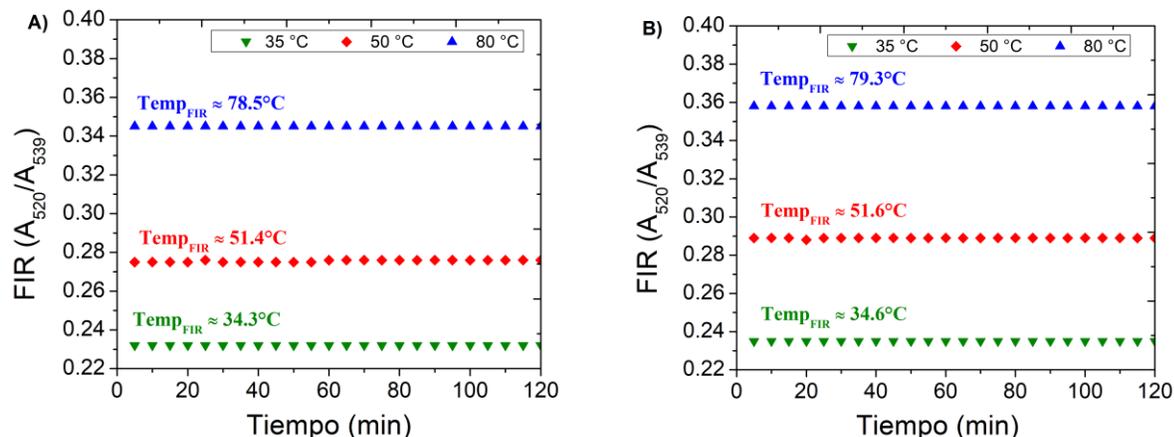


Fig. 27 Lecturas de FIR obtenidas para las diferentes temperaturas con una potencia de excitación constante. (A) Punta B; (B) Punta C.

En otro experimento muy similar, la temperatura fue fijada a 55°C y fueron obtenidas mediciones de FIR para valores de potencia de excitación de 35.4mW, 55mW y 70mW por un tiempo de 90 minutos con el mismo intervalo de tiempo que la prueba anterior (5 minutos entre muestras). En la Figura 28 se muestran las gráficas obtenidas para cada uno de los dispositivos evaluados. Se puede observar que para cada caso fue agregada una gráfica con el promedio de las tres mediciones de FIR correspondientes a cada potencia, con sus respectivas barras de error.

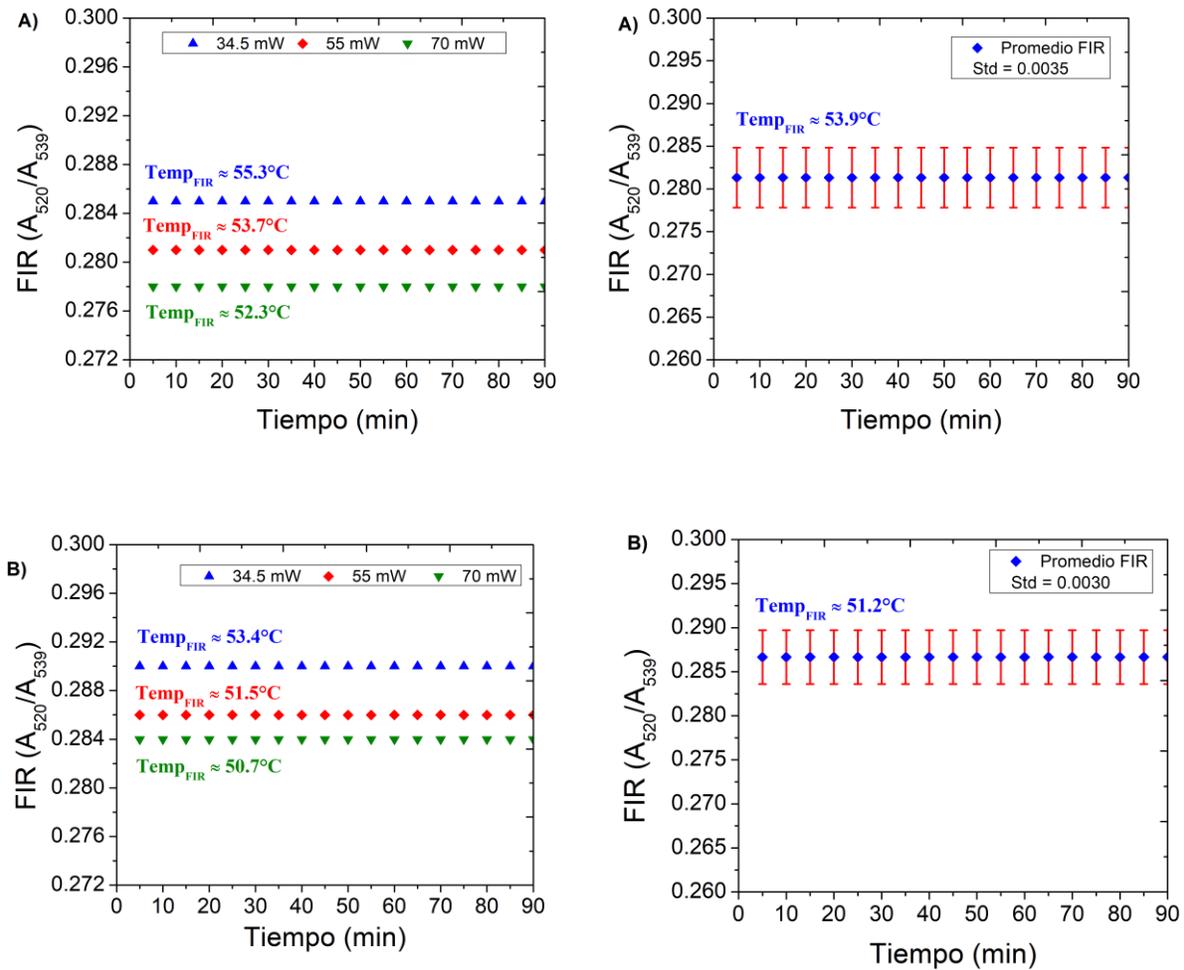


Fig. 28 Lecturas de FIR obtenidas para los diferentes valores de potencia de excitación a temperatura constante. (A) Punta B; (B) Punta C.

3.3 Resultados y discusión

Los sensores de temperatura en fibra óptica fabricados en el proyecto pueden ser confeccionados de una manera simple siguiendo los pasos del proceso descrito. Estos presentan una excelente

linealidad de respuesta ($R^2= 0.999$) ante los cambios de temperatura, en un rango de medición entre los 20°C y 100°C, inclusive mayor al necesario para las aplicaciones biomédicas. En cuanto a los valores de tiempo de respuesta en aire presentado por los dispositivos, estos son aceptables, aun teniendo en cuenta que el material que actúa como matriz para alojar el compuesto químico fluorescente (polidimetilsiloxano) presenta una baja conductividad térmica de aproximadamente $0.27 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [99]. Teniendo en cuenta los valores de tiempo de respuesta para los diferentes sensores (28 y 25 segundos para la Punta B y C, respectivamente) se puede observar como el tamaño del dispositivo (diferente masa térmica) tiene influencia, aun cuando la Punta C tiene un empaquetado de vidrio. Aunque cabe mencionar que, para monitorización de procesos con escalas de tiempos muy largas, esta diferencia (3 segundos) no sería muy relevante.

Respecto a los resultados obtenidos a partir de las pruebas realizadas para evaluar la estabilidad térmica de los sensores, se demuestra que estos presentan lecturas repetibles cuando son sometidos a cambios periódicos de temperaturas, así como la estabilidad de las mediciones cuando estos se encuentran en funcionamiento por largos períodos de tiempo de manera continua. Con lo anterior queda demostrado que el compuesto polimérico fluorescente utilizado, no presenta degradación alguna de sus propiedades, al menos para las condiciones experimentales en las que se realizaron las pruebas. En el caso de los experimentos de estabilidad para distintas potencias de excitación a una misma temperatura constante, sí se presentan pequeñas variaciones en los valores de FIR entre una potencia y otra, incluso se puede observar que para mayores potencias de excitación los valores de FIR son menores. Lo anterior se puede explicar teniendo en cuenta la transferencia de energía entre los niveles energéticos ya que, a una mayor potencia, existirá un mayor número de electrones excitados en el nivel $S_{3/2}$ que en nivel $H_{11/2}$ a una temperatura constante. Hay que mencionar que esto trae consigo un efecto negativo en la medición, ya que estas variaciones de FIR se verán reflejadas en variaciones en la medición de temperatura (hasta 3°C) como se puede observar en las gráficas A y B de la Figura 28, teniendo en cuenta que los sensores fueron caracterizados a una potencia de 34.5mW. A manera de resumen se puede afirmar que la técnica de Razón de Intensidad de Fluorescencia empleada para realizar la medición de la temperatura es una técnica muy robusta y eficiente, que a su vez permite minimizar el efecto de las fluctuaciones en las lecturas de los dispositivos que pueden estar condicionadas por las fuentes de excitación.

En el capítulo siguiente se mostrarán los resultados obtenidos a partir de distintas pruebas de desempeño realizadas con los dispositivos fabricados en el proyecto. Los sensores son utilizados para la medición de la temperatura inducida por un microcalentador de fibra óptica dentro de *phantoms*

preparados con agar que simulan tejidos orgánicos. También se presentan mediciones de temperatura corporal, así como mediciones dentro del agua simulando compuestos acuosos, estos muy comunes en aplicaciones biomédicas.

4 DESEMPEÑO DEL SENSOR DE TEMPERATURA Y APLICACIONES

4.1 Medición de temperatura corporal

La temperatura corporal es uno de los parámetros fisiológicos fundamentales del cuerpo humano. Este es un indicador importante de las condiciones de salud y enfermedad, ya que refleja estrechamente de cierta manera el funcionamiento metabólico del organismo [107]. Recordando que el objetivo principal del proyecto es desarrollar un sensor de temperatura para aplicaciones biomédicas, se tomó la decisión de realizar mediciones de temperatura corporal con los dispositivos fabricados para evaluar su desempeño en este tipo de aplicaciones.

Las pruebas se basaron en la medición de la temperatura corporal de un individuo de manera oral con las puntas sensoras fabricadas. El experimento constó de dos etapas, en la primera de ellas se registró la temperatura ambiente del laboratorio por un período de tiempo determinado. Seguidamente en una segunda etapa se introdujo el dispositivo de medición en la boca del individuo, ubicándolo exactamente encima de la lengua, y se registró la temperatura cada un segundo por un tiempo determinado hasta observar cierta estabilidad en la medición. Se realizaron tres mediciones por cada uno de los dispositivos fabricados. Las Figuras 29 y 30 muestran el esquema básico del experimento realizado y los resultados obtenidos de las mediciones para cada uno de los dispositivos, respectivamente.

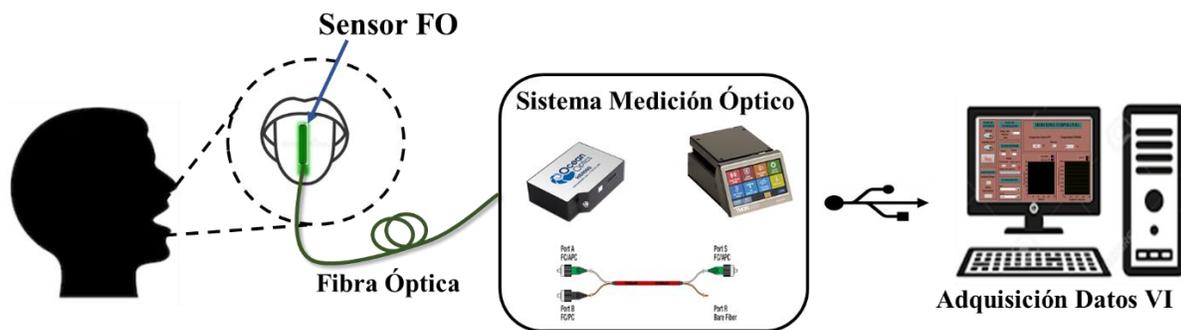


Fig. 29 Esquema del montaje experimental para las mediciones de temperatura corporal.

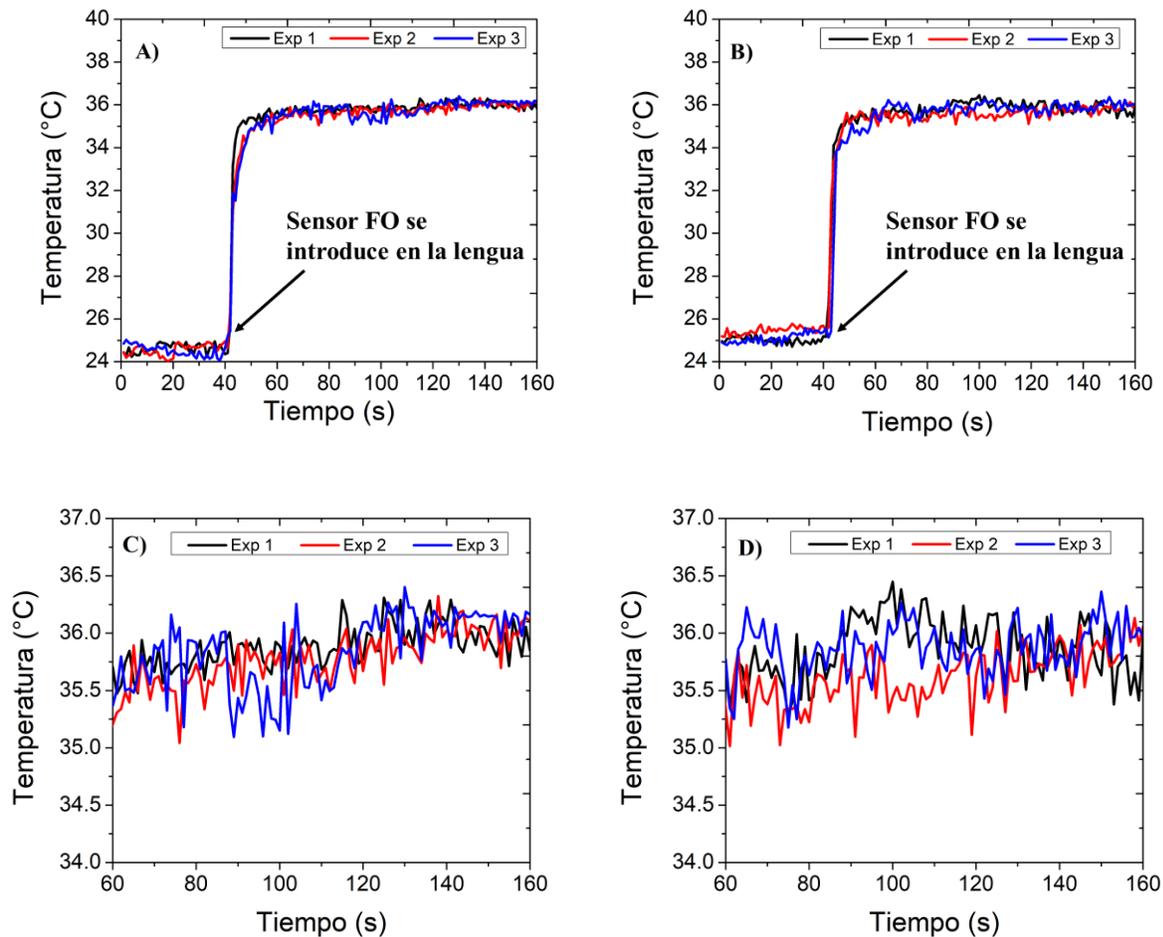


Fig. 30 Mediciones de temperatura corporal. (A) Temperatura registrada con la Punta B; (B) Temperatura registrada con la Punta C; (C) Temperatura registrada con la Punta B dentro de la cavidad bucal; (D) Temperatura registrada con la Punta C dentro de la cavidad bucal.

Los resultados obtenidos de las mediciones muestran la capacidad de los sensores de detectar los cambios de temperatura (Temp Ambiente-Temp Corporal) de una manera rápida, logrando una medición estable del valor de temperatura corporal final en un corto período de tiempo (apenas pocos segundos). Teniendo en cuenta que los termómetros clínicos corporales por contacto existentes en el mercado necesitan un tiempo de medición entre los 30 y 60 segundos para los termómetros electrónicos, y hasta de unos pocos minutos en caso de los termómetros de mercurio, el tiempo de medición requerido por los sensores de fibra óptica puede ser comparable con el de los dispositivos comerciales, presentando incluso cierta ventaja respecto a los termómetros de mercurio.

En cuanto a la resolución ofrecida por los dispositivos fabricados se puede mencionar que estos son altamente sensibles como se puede observar en las gráficas C y D. Las mediciones de temperatura

corporal presentaron variaciones de hasta 1°C como máximo aproximadamente. Esto puede ser atribuido a que las condiciones experimentales que estuvieron presentes durante las distintas pruebas no fueron las óptimas para el buen desempeño de los sensores, teniendo en cuenta su alta sensibilidad a los cambios de temperaturas. Las variaciones presentes en las lecturas pueden ser reducidas modificando el tiempo de integración del espectrómetro, así como el tiempo de adquisición del sistema de medición o realizar un promedio cada cierta cantidad de muestras considerando que el proceso térmico relacionado a la temperatura corporal es relativamente lento. Recordemos que el tiempo de muestreo fue de apenas 1 segundo para este experimento.

Se puede concluir que los dispositivos fabricados en fibra óptica pueden ser utilizados en aplicaciones relacionadas con el monitoreo de la temperatura corporal donde se requiera un continuo registro de este parámetro. Este tipo de mediciones son esenciales para la realización de dispositivos sanitarios de monitorización biomédica, así como en el desarrollo de interfaces hombre-máquina.

4.2 Medición de temperatura en H₂O

La medición de la temperatura en sistemas acuosos de manera general presenta un amplio rango de aplicaciones en la rama biomédica. En el proyecto se realizaron mediciones de temperatura en un medio líquido (agua corriente) para evaluar el desempeño de los dispositivos fabricados. El experimento consistió en medir la temperatura del agua dentro de un recipiente a temperatura ambiente (etiquetado como Medio 1), y dentro de otro recipiente con agua a una temperatura superior (etiquetado como Medio 2), de manera cíclica (intercambiando los medios de medición). La temperatura del Medio 2 se controló utilizando una parrilla térmica, la cual se ajustó a una temperatura de tal manera que el Medio 2 alcanzara un valor de temperatura estable, la cual fue monitoreada con un termómetro digital comercial. Se llevaron a cabo dos experimentos para cada prototipo de punta. En el primer experimento la temperatura prefijada del Medio 2 fue de 50°C, mientras que para el segundo experimento fue de aproximadamente 70°C. Un termopar fue colocado (unido) en la zona de sensado de la punta sensora fabricada. Esto se realizó con el objetivo de registrar las mediciones de temperaturas de ambos dispositivos para posteriormente comparar los resultados y evaluar el comportamiento de las puntas. La medición del termopar estuvo acondicionada por un integrado MAX31856 (alta resolución) conectado a un Arduino Leonardo, el cual a su vez se enlazó al VI desarrollado. Las mediciones de temperatura fueron registradas con

intervalos de un segundo. Un esquema del montaje experimental implementado para realizar las mediciones anteriores es ilustrado en la Figura 31.

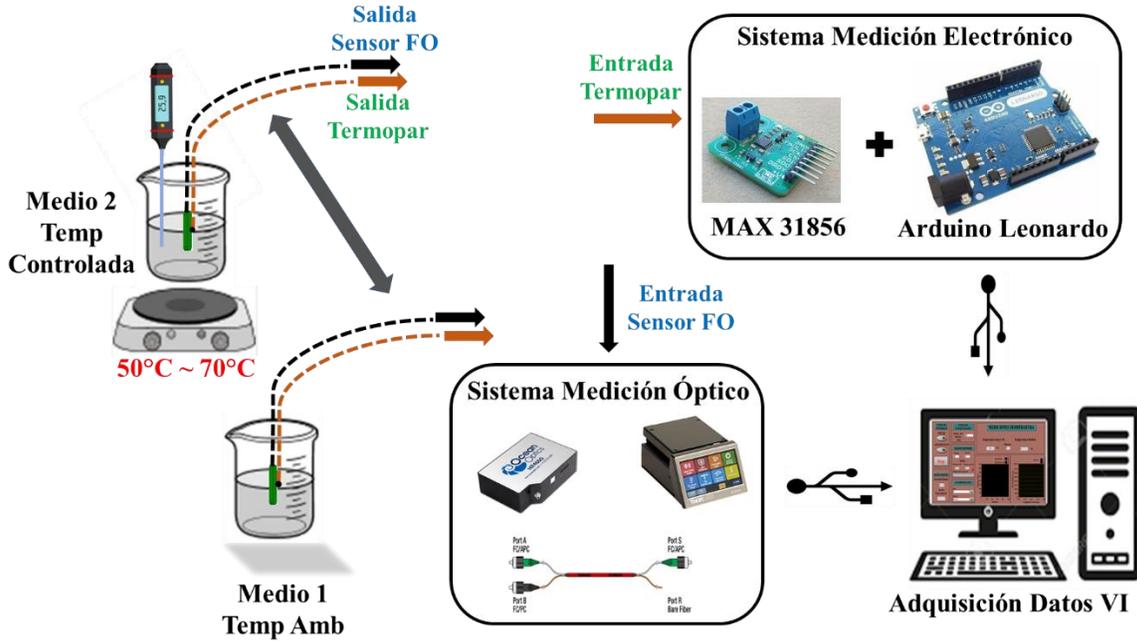
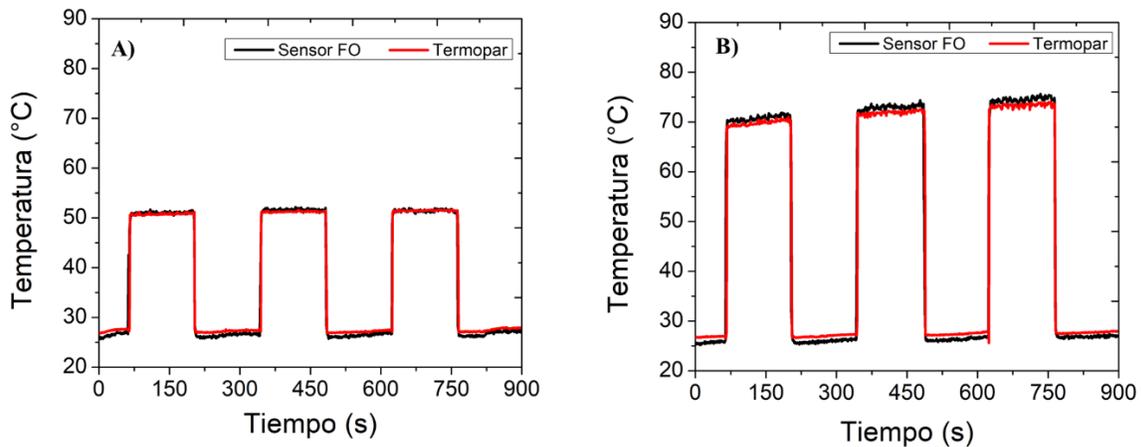


Fig. 31 Esquema del montaje experimental para las mediciones de temperatura en H₂O.

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos realizados son mostrados en las gráficas de la Figura 32, en donde se pueden observar las mediciones de temperatura correspondientes para los diferentes experimentos asociados para cada tipo de punta.



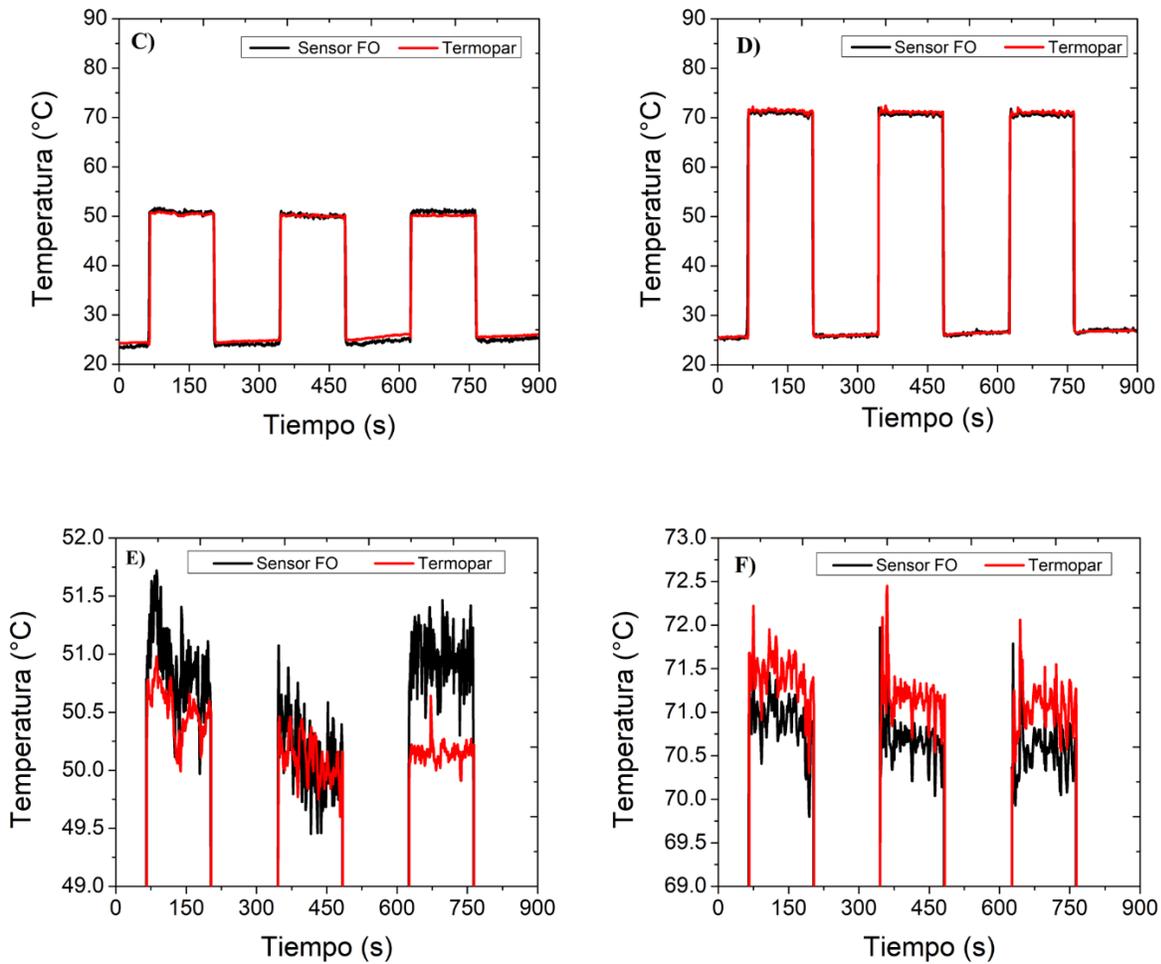


Fig. 32 Mediciones de temperatura en H_2O de los dispositivos y el termopar. (A) y (B) Mediciones correspondientes a la Punta B a 50°C y 70°C , respectivamente; (C) y (D) Mediciones correspondientes a la Punta C a 50°C y 70°C , respectivamente; (E) y (F) Regiones ampliadas de las mediciones de la Punta C en 50°C y 70°C , respectivamente.

Haciendo un análisis de los resultados anteriormente mostrados, se puede observar como las puntas sensoras responden a los cambios de temperatura prácticamente de forma inmediata, y mantienen una repetibilidad de las mediciones dentro del líquido durante todo el experimento. Otro aspecto importante por mencionar es como los dispositivos fabricados son capaces de rastrear las mediciones de temperatura registradas por el termopar, ya que los valores almacenados para ambos dispositivos fueron muy similares. Las pequeñas diferencias que se observan entre las mediciones de las puntas sensoras y las del termopar pueden estar atribuidas a la diferencia de tamaño entre ambos tipos de dispositivos, así como a movimientos indeseados producto de la manipulación durante el desarrollo del propio experimento. En las gráficas E y F se muestra una ampliación para las regiones

correspondientes a 50°C y 70°C en las mediciones de la Punta C. En estas se puede observar de una manera más detallada las diferencias entre las mediciones de temperatura registradas por ambos dispositivos, alcanzando hasta 1°C aproximadamente.

4.3 Medición de temperatura en *phantoms* que simulan tejidos orgánicos.

Existen aplicaciones biomédicas en las que la medición de la temperatura se ve limitada debido a las técnicas empleadas. Un ejemplo de esto lo constituye la termoterapia, en donde se requiere el monitoreo de la temperatura en una zona muy específica de manera precisa. Esta técnica tiene su base en la aplicación de calor, la cual encuentra numerosas aplicaciones en diferentes campos médicos, dependiendo de cómo se genere el calor. El empleo de radiación de radiofrecuencia y de microondas son algunas de las formas utilizadas para generar el calor en la zona de tratamiento [108]. Esto trae consigo que dispositivos convencionales de medición de temperatura basados en conductores metálicos (termopares miniaturizados) no puedan ser usados en este tipo de aplicaciones, ya que se verían afectados por las fuentes de excitación. Teniendo en cuenta que una de las principales ventajas que ofrecen los sensores de fibra óptica es la inmunidad a las interferencias electromagnéticas y la resistencia a medios corrosivos, estos presentan un excelente potencial para ser empleados en estas aplicaciones médicas.

Con el objetivo de evaluar el desempeño de los dispositivos fabricados en un ambiente de trabajo relacionado con este tipo de estudios, se realizaron mediciones de temperatura en *phantoms* de agar simulando tejidos orgánicos. Los cambios de temperatura en estos medios se hicieron empleando un microcalentador de fibra óptica, que es un dispositivo que puede generar calor en una región espacial muy pequeña [109]. El agar es una sustancia gelatinosa que se obtiene a partir de cierto tipo de algas, es comúnmente usada para imitar tejidos orgánicos (hígado), y evaluar el comportamiento con la temperatura debido a que su conductividad térmica es muy similar a la del tejido real [108]. Para la fabricación de los *phantoms* se utilizó agar orgánico en polvo de uso comestible, comercializado por la compañía *Baja Kelp*. Se realizaron los cálculos necesarios para preparar la disolución, y una vez gelificada, obtener un gel con una concentración de 5 %, la cual fue elegida teniendo en cuenta los resultados de estudios anteriores [110]. Fueron fabricados dos *phantoms* en forma de disco con un diámetro de 80 mm y un espesor de 4 mm, los cuales se colocaron en forma de sándwich, y dentro de estos fueron ubicados los distintos dispositivos involucrados en el experimento (microcalentador de fibra óptica, sensor de temperatura de fibra óptica fabricado y termopar). En la Figura 33 se muestra un esquema general del montaje experimental implementado, así como una imagen real del mismo.

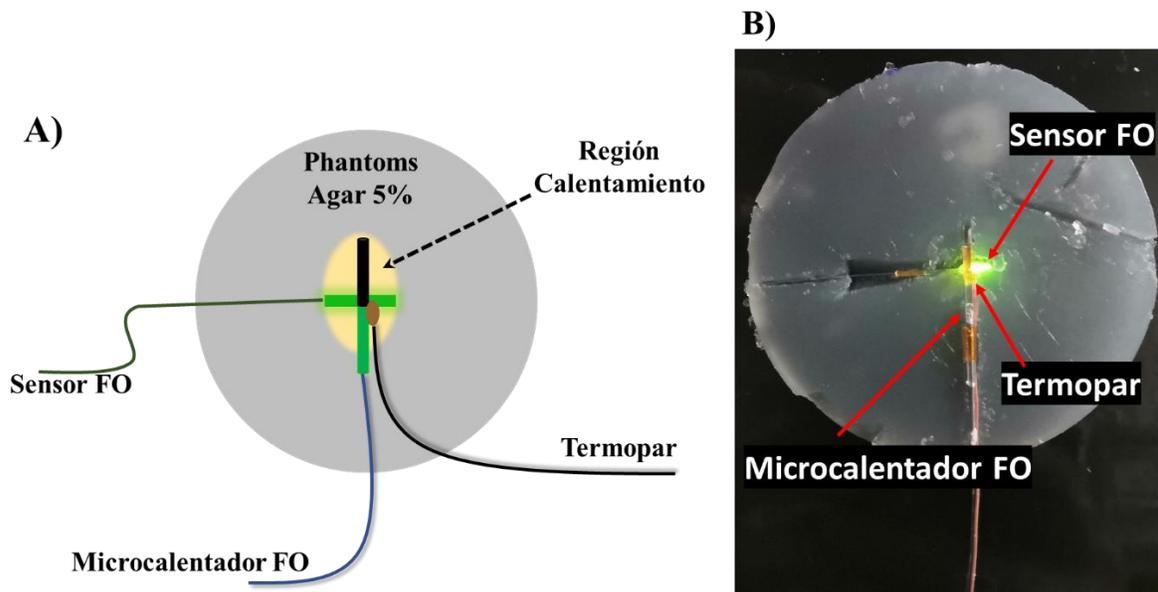


Fig. 33 Montaje experimental para las mediciones de temperatura en *phantoms* de agar. (A) Esquema general; (B) Imagen del montaje.

Las pruebas realizadas consistieron en tres experimentos en los que se llevó a cabo la medición de temperatura dentro del agar en la región de calentamiento del microcalentador de fibra óptica (μ CFO). Los experimentos se realizaron de manera continua, de forma tal que las condiciones ambientales fueran lo más parecidas posible, así como las propiedades del *phantom*, teniendo en cuenta que esta sustancia una vez preparada mantiene sus propiedades por un período de tiempo determinado. Las mediciones registradas corresponden a diferentes temperaturas de calentamiento inducidas por distintas potencias de excitación para el μ CFO (80mW, 142mW, 205mW y 264mW). Un termopar fue ubicado en la zona de calentamiento con el objetivo de realizar comparaciones posteriores entre los valores registrados para este y los dispositivos fabricados. Los datos fueron adquiridos con un intervalo de tiempo de 1 segundo. El acondicionamiento de la señal del termopar fue realizado con el mismo montaje utilizado en las mediciones de temperatura en agua. En la Figura 34 son mostrados los resultados correspondientes a cada uno de los experimentos realizados, para los cuales se utilizó el sensor fabricado en el proyecto etiquetado como Punta C.

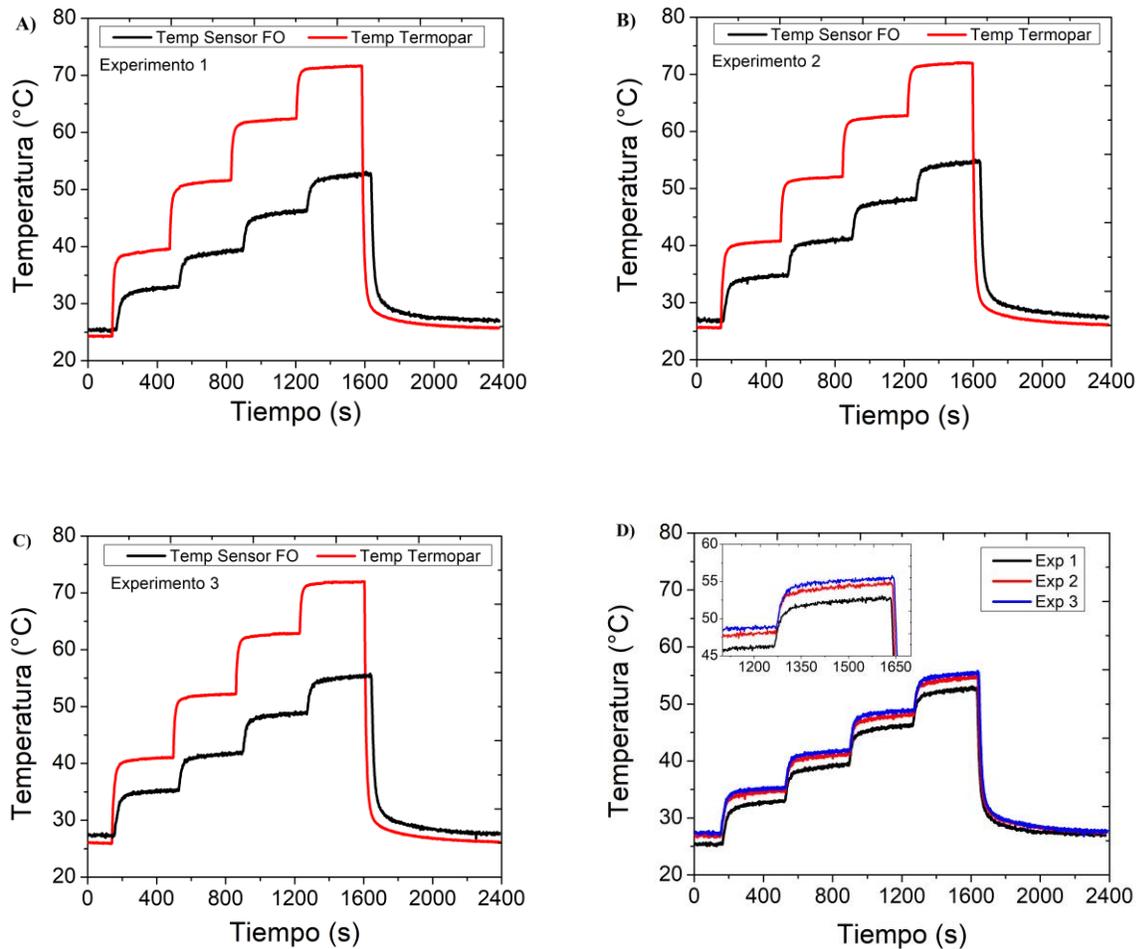


Fig. 34 Resultados de las mediciones de temperatura en los *phantoms* de agar. (A), (B) y (C) Mediciones del sensor FO y el termopar, correspondientes a experimentos 1, 2 y 3 respectivamente; (D) Mediciones del sensor FO de los tres experimentos.

Analizando los resultados mostrados en las gráficas anteriores se puede observar como el sensor de temperatura desarrollado en el proyecto es capaz de rastrear los cambios de temperaturas producidos en el agar debido al calentamiento del μCFO para las distintas potencias de excitación. La respuesta del dispositivo fabricado presenta una gran similitud con la respuesta presentada por el termopar, aunque estos registraron valores diferentes a los obtenidos con los sensores de fibra óptica. Esta diferencia de mediciones se debe al funcionamiento propio del μCFO , ya que este dispositivo tiene una región de calentamiento muy puntual, y los gradientes de temperatura que se generan son muy grandes (las variaciones de temperatura pueden ser del orden de decenas de grado centígrado por milímetro)[111]. Otros factores que también tienen influencia en las mediciones de

temperatura son la diferencia de tamaño entre los dispositivos, la posición de estos y su zona de contacto, alrededor del propio μCFO .

En la gráfica etiquetada como D se puede verificar que las mediciones de temperatura para cada uno de los experimentos presentaron variaciones para las mismas potencias de excitación. En particular, para los experimentos 2 y 3, las temperaturas registradas son ligeramente mayores a las que se obtuvieron en el experimento 1. Esto fue debido a la deshidratación del agar en la región de calentamiento entre una prueba y otra, a pesar de haber realizado los experimentos de manera continua con el objetivo de simplificar estos factores. Se puede concluir que los dispositivos fabricados presentaron un funcionamiento satisfactorio durante las mediciones de temperatura en los *phantoms* de agar, por lo cual se puede inferir que los sensores pueden ser utilizados en aplicaciones biomédicas en donde estén involucrados tejidos biológicos.

CONCLUSIONES

Los sensores de fibra óptica basados en las variaciones de la intensidad de fluorescencia de materiales luminiscentes presentan un gran potencial para la fabricación de dispositivos ópticos que pueden ser empleados en la medición de la temperatura. En este trabajo fueron desarrollados diferentes prototipos de sensores de temperatura empleando una fibra óptica de doble revestimiento, aprovechando las propiedades de elementos fluorescentes (Erbio e Iterbio) incorporados en una matriz polimérica. Como primera etapa del proyecto, se caracterizó el compuesto fluorescente basado en la mezcla de polidimetilsiloxano (PDMS) con nanopartículas de Erbio e Iterbio mediante la fabricación de membranas. Seguidamente se describió el proceso llevado a cabo para la fabricación de los dispositivos de sensado. Estos fueron diseñados para aprovechar las ventajas ofrecidas por este tipo de fibra óptica, a las cuales les fue depositado en uno de sus extremos una pequeña cantidad del compuesto polimérico fluorescente. Finalmente, se mostraron los resultados obtenidos a partir de diferentes experimentos realizados con el objetivo de evaluar el desempeño de los dispositivos construidos.

Los sensores de temperatura desarrollados en este trabajo, así como el sistema de medición implementado, en comparación con dispositivos muy similares reportados previamente en otros trabajos de investigación, presentaron ventajas que los pudieran convertir en un camino a seguir en futuras investigaciones en la rama de la termometría óptica de fluorescencia. Una de las ventajas principales ofrecida por este tipo de dispositivos fabricados en fibra óptica de doble revestimiento, es que no se necesitan altas potencias de bombeo, teniendo en cuenta la estructura de la fibra óptica utilizada (diámetro del revestimiento). Esto permite obtener una mayor eficiencia en la etapa de recolección de la fluorescencia, contribuyendo a la sensibilidad del dispositivo.

Otra de las ventajas que mostraron los dispositivos fue la reducción del tiempo en el proceso de fabricación, ya que la incorporación del material polimérico a la fibra óptica se realizó de manera directa utilizando distintos moldes, sin la necesidad de fabricar previamente una punta dual como en el caso de otros trabajos reportados. Este aspecto, a su vez trajo una nueva ventaja relacionada con las dimensiones de la sonda. En comparación con otros dispositivos que utilizan puntas duales (excitación y recolección), el tamaño se redujo a la mitad, teniendo en cuenta que la fibra de doble revestimiento presenta un diámetro externo de $250\mu\text{m}$, al igual que el de las fibras utilizadas en otros trabajos (puntas duales). Lo anterior permitió que la cantidad de material fluorescente necesario

para fabricar una punta sensora también se pudiera reducir, lográndose de manera general una miniaturización del sensor de temperatura (Punta C).

Una ventaja relacionada al sistema de medición implementado, específicamente en la etapa del acoplador de doble revestimiento, lo constituye la posibilidad que nos ofrece este dispositivo fotónico de poder acoplar directamente al terminal de salida (Puerto S) el material fluorescente sensible a la temperatura. Por ejemplo, se pueden fabricar de manera sencilla pequeñas piezas del material polimérico fluorescente en forma cilíndrica, los cuales estarían en contacto con el medio que se desea sensor, y a su vez pueden ser acoplados directamente al sistema de medición a través del terminal de salida como se muestra en la Figura 34, sin la necesidad de fabricar una sonda en fibra óptica.

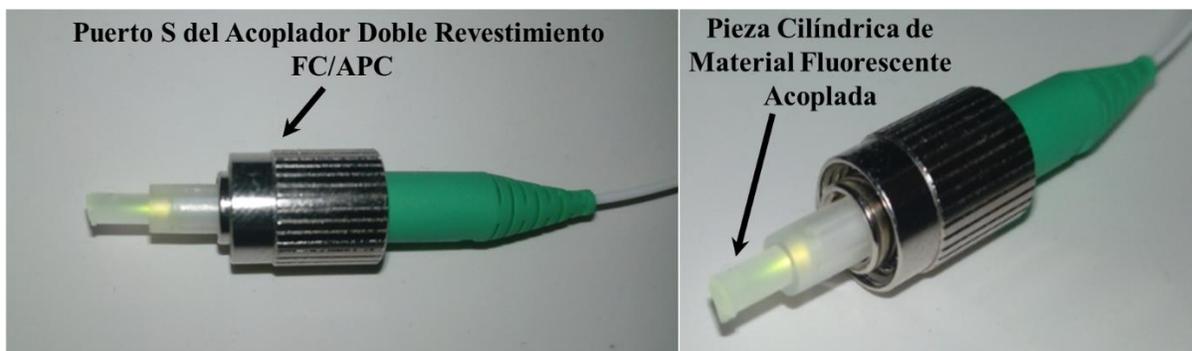


Fig. 34 Conector correspondiente al Puerto S del acoplador de doble revestimiento DC1300LEFA con pieza de material fluorescente acoplada.

En cuanto a las desventajas presentadas por los sensores construidos en este proyecto y de manera general por el sistema de medición, en comparación con otros dispositivos similares reportados, se encuentra la necesidad de tener que emplear un acoplador de fibra óptica de doble revestimiento, así como la propia fibra óptica con este tipo de estructura. Estos dispositivos actualmente en el mercado presentan costos superiores al de los convencionales debido a la poca aplicación (demanda en el mercado) que existe hoy en día de estos, lo cual implica que fabricar un sistema de medición de temperatura empleando el diseño implementado en este proyecto no resultaría económico en los momentos actuales.

Como conclusión general del presente trabajo se puede afirmar que, a pesar del sencillo procedimiento utilizado para mezclar y obtener el material fluorescente, el compuesto polimérico se comporta notablemente bien en aplicaciones relacionadas a la detección de temperatura. La gran mayoría de los sensores fabricados con fibras ópticas basados en la fluorescencia de materiales luminiscentes implican matrices de vidrio para alojar estos materiales, aunque estos tienen las

ventajas de que proporcionan mayores rangos de medición de temperatura, requieren de técnicas más complejas en comparación con el método desarrollado en este trabajo para la fabricación de sensores de temperatura en fibras ópticas. El material polimérico es capaz de conservar sus características de fluorescencia sin sufrir degradación alguna aun cuando es utilizado de manera continua en procesos de medición. Las sondas de temperaturas propuestas en el proyecto son fáciles de fabricar utilizando materiales disponibles comercialmente. Durante las pruebas realizadas en un rango de 25°C a 100°C, los dispositivos mostraron una excelente linealidad en su respuesta ($R^2=0.999$), así como una sensibilidad en un rango de $2.5 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ a $2.7 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$. El tiempo de respuesta ofrecido por los dispositivos fabricados fue estimado alrededor de los 25 segundos en aire, y las mediciones presentaron un alto grado de estabilidad. El desempeño de los sensores fue evaluado a través de distintas aplicaciones biomédicas, obteniéndose resultados satisfactorios a pesar de que las condiciones experimentales existentes no fueron las óptimas. En el anexo del trabajo se muestra un ejemplo de un proceso para el que los sensores pueden ser útiles, a pesar de que no han sido optimizados para este tipo de aplicación. Por tanto, se puede afirmar que el desarrollo de sondas térmicas a partir de la incorporación de materiales poliméricos fluorescentes en una fibra óptica constituye un camino a seguir en futuras investigaciones con el objetivo de ampliar el desarrollo de este tipo de dispositivos en el campo de la termometría óptica.

ANEXO

Medición de temperatura en una cámara de plasma utilizando sensores de FO de doble revestimiento.

Los depósitos de materiales asistidos por plasma son frecuentemente utilizados en la fabricación de películas delgadas, o para recubrir una superficie por otro determinado material. Utilizando este procedimiento se pueden obtener películas con espesores desde los nanómetros hasta los micrómetros. Conocer la temperatura local que se alcanza en la región del plasma constituye un aspecto importante para un mejor control en los tratamientos. Teniendo en cuentas las características de los sensores fabricados en este proyecto, se decidió realizar mediciones de temperatura dentro de una cámara de plasma. El experimento consistió en introducir el dispositivo fabricado en el interior de la cámara de depósito y ubicarlo muy cerca del material catódico (blanco), siendo en este caso de Titanio. El cátodo fue alimentado con una potencia de 40W, una vez generado el plasma dentro de la cámara, el sensor de temperatura se fue desplazando hacia la zona central del plasma con incrementos de 5 mm por paso dentro de un intervalo de tiempo determinado, con el objetivo de obtener una medición de temperatura estable para cada punto experimental. Las mediciones de temperaturas con los dispositivos fueron registradas utilizando el mismo sistema de medición empleado en los experimentos del Capítulo 4. En la Figura 35 se muestran imágenes reales del experimento y un diagrama básico del experimento.

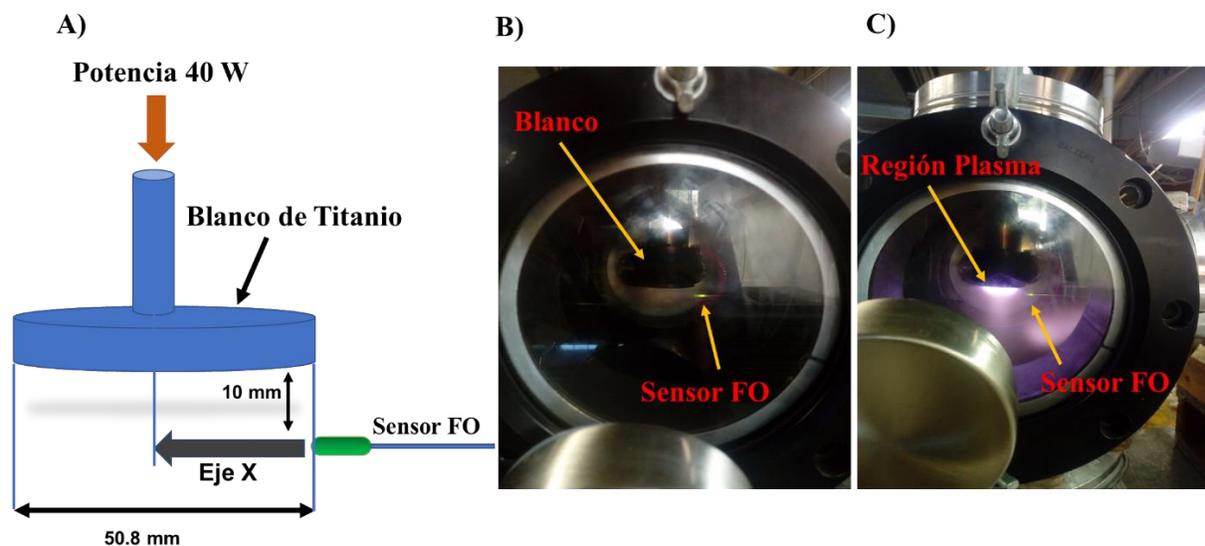


Fig. 35 Medición de temperatura dentro de la cámara. (A) Esquema general; (B) Plasma sin generar; (C) Plasma generado.

Los resultados obtenidos de las mediciones de temperatura para los diferentes puntos experimentales son mostrados en la gráfica de la Figura 36. La temperatura en el interior de la cámara (en vacío) sin la presencia de plasma fue de 33°C aproximadamente, mientras que la misma alcanzó los 167°C en la región más externa del material catódico (blanco) una vez encendido en generador de plasma.

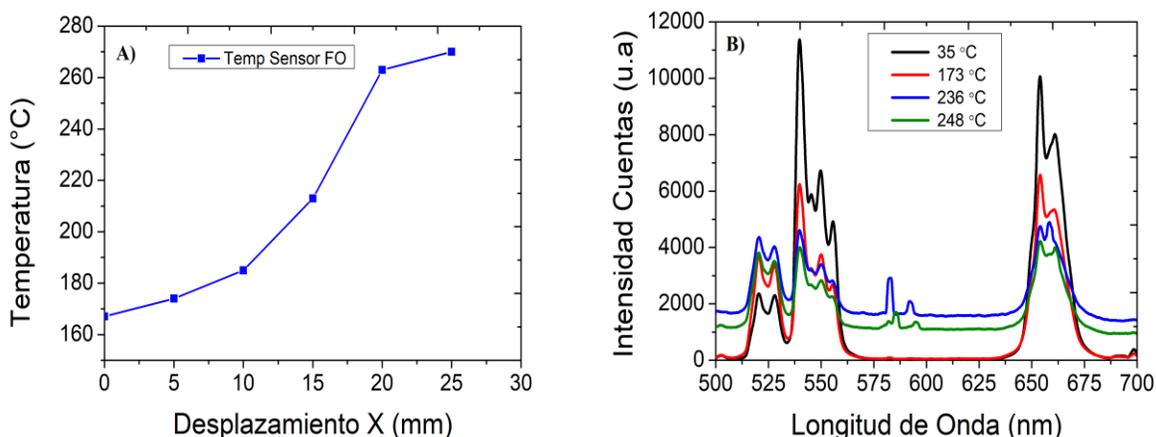


Fig. 36 Mediciones de temperatura. (A) Gráfica de Temperatura vs Desplazamiento; (B) Espectros para diferentes valores de temperatura.

En cuanto a los resultados obtenidos se puede verificar que el sensor fabricado en este proyecto fue capaz de registrar valores de temperaturas elevadas, superiores al rango de temperatura para el cual fue construido el dispositivo. Debido a que el sensor se encontró inmerso dentro de la región de plasma, este se fue recubriendo con parte del material pulverizado, formándose una película delgada alrededor del mismo. Lo anterior trajo como consecuencia que el material depositado en la punta sensora actuara como espejo y se reflejara parte de la radiación de excitación, provocando una saturación del espectro de fluorescencia (ver Figura 36 B). Además, se generó un calentamiento local debido a la absorción de una parte de la radiación de bombeo por el material depositado. Todo esto quedó reflejado en lecturas erróneas de temperaturas, correspondientes a los puntos finales del experimento. Aunque si era de esperarse que a medida que la sonda se acerca más al centro del blanco la temperatura sería mayor. Se debe aclarar que los sensores no fueron pensados para este tipo de aplicaciones, en las que se requiere que el dispositivo tenga un empaquetado que evite la adherencia del material a su superficie. Por tanto, se puede concluir que los dispositivos construidos cumplieron con su función principal durante este tipo de experimento, la medición de la temperatura, aunque se vieron afectados por factores ajenos a su funcionamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Nau, *Electrical Temperature Measurement: With Thermocouples and Resistance Thermometers*. Juchheim, 2002.
- [2] Y. Wang, W. Cao, S. Li, and W. J. A. P. L. Wen, "Facile and high spatial resolution ratio-metric luminescence thermal mapping in microfluidics by near infrared excited upconversion nanoparticles," vol. 108, no. 5, p. 051902, 2016.
- [3] L. Michalski, K. Eckersdorf, J. Kucharski, and J. McGhee, "Temperature Measurement," 2001.
- [4] C. D. Brites, S. Balabhadra, and L. D. Carlos, "Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry," *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 5, p. 1801239, 2019.
- [5] J. S. Wilson, *Sensor technology handbook*. Elsevier, 2004.
- [6] P. R. Childs, J. Greenwood, and C. Long, "Review of temperature measurement," *Review of scientific instruments*, vol. 71, no. 8, pp. 2959-2978, 2000.
- [7] J. V. Nicholas and D. R. White, "Traceable temperatures: an introduction to temperature measurement and calibration," ed: IOP Publishing, 2002.
- [8] H. Cerecedo-Núñez, L. Zenteno-Sánchez, and G. Torres-Cisneros, "Caracterización de rejillas de Bragg en fibra óptica," *Revista Mexicana de Física*, vol. 45, no. 4, pp. 364-369, 1999.
- [9] D. L. Blackburn, "Temperature measurements of semiconductor devices-a review," in *Twentieth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium (IEEE Cat. No. 04CH37545)*, 2004, pp. 70-80: IEEE.
- [10] P. R. Childs, *Practical temperature measurement*. Elsevier, 2001.
- [11] S. Ebert, K. Travis, B. Lincoln, and J. Guck, "Fluorescence ratio thermometry in a microfluidic dual-beam laser trap," *Optics express*, vol. 15, no. 23, pp. 15493-15499, 2007.
- [12] A. A. Dorrington, T. W. Jones, and P. M. Danehy, "Photophysics of laser dye-doped polymer membranes for laser-induced fluorescence photogrammetry," *Applied optics*, vol. 43, no. 36, pp. 6629-6638, 2004.
- [13] F. González-Martínez, O. González-Cortez, R. Pimentel-Domínguez, J. Hernández-Cordero, and G. Aguilar, "Composite polymer membranes for laser-induced fluorescence thermometry," *Optical Materials Express*, vol. 8, no. 10, pp. 3072-3081, 2018.
- [14] G. Abstreiter, "Micro-Raman spectroscopy for characterization," *Analytical Techniques for the Characterization of Compound Semiconductors*, vol. 50, pp. 73-78, 1991.
- [15] J. Yang, E. Ziade, and A. J. Schmidt, "Uncertainty analysis of thermorefectance measurements," *Review of Scientific Instruments*, vol. 87, no. 1, p. 014901, 2016.
- [16] P. E. Raad, P. L. Komarov, and M. A. Bettiati, "Thermorefectance temperature measurements for optically emitting devices," *Microelectronics Journal*, vol. 45, no. 5, pp. 515-520, 2014.
- [17] C. Lee, T. Su, and M. Chao, "Transient thermal measurements using thermooptic and thermoelectric effects," in *[1992 Proceedings] Eighth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium*, 1992, pp. 41-46: IEEE.
- [18] M. Allard, R. Masut, and M. Boudreau, "Temperature determination in optoelectronic waveguide modulators," *Journal of lightwave technology*, vol. 18, no. 6, p. 813, 2000.
- [19] K. S. Breuer, *Microscale diagnostic techniques*. Springer, 2005.
- [20] M. M. Kim, A. Giry, M. Mastiani, G. O. Rodrigues, A. Reis, and P. Mandin, "Microscale thermometry: A review," *Microelectronic Engineering*, vol. 148, pp. 129-142, 2015.
- [21] T. Bai and N. Gu, "Micro/nanoscale thermometry for cellular thermal sensing," *Small*, vol. 12, no. 34, pp. 4590-4610, 2016.

- [22] S. Wang, S. Westcott, and W. Chen, "Nanoparticle luminescence thermometry," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 43, pp. 11203-11209, 2002.
- [23] X.-d. Wang, O. S. Wolfbeis, and R. J. Meier, "Luminescent probes and sensors for temperature," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 19, pp. 7834-7869, 2013.
- [24] D. Manzani, J. F. da Silveira Petrucci, K. Nigoghossian, A. A. Cardoso, and S. J. Ribeiro, "A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass," *Scientific reports*, vol. 7, p. 41596, 2017.
- [25] J. F. Ramalho *et al.*, "Luminescence Thermometry on the Route of the Mobile-Based Internet of Things (IoT): How Smart QR Codes Make It Real," *Advanced Science*, vol. 6, no. 19, p. 1900950, 2019.
- [26] M. Dramićanin, *Luminescence thermometry: methods, materials, and applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [27] P. T. So and C. Y. Dong, "Fluorescence spectrophotometry," *e LS*, 2001.
- [28] C. Brites, A. Millán, and L. Carlos, "Lanthanides in luminescent thermometry," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 49: Elsevier, 2016, pp. 339-427.
- [29] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. J. S. Jordan, "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications," vol. 296, no. 5566, pp. 280-284, 2002.
- [30] M. Aldén, A. Omrane, M. Richter, and G. Särner, "Thermographic phosphors for thermometry: a survey of combustion applications," *Progress in energy and combustion science*, vol. 37, no. 4, pp. 422-461, 2011.
- [31] M. D. Chambers and D. R. Clarke, "Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry," *Annual Review of Materials Research*, vol. 39, no. 1, pp. 325-359, 2009.
- [32] R. P. Harrison and V. M. Chauhan, "Enhancing cell and gene therapy manufacture through the application of advanced fluorescent optical sensors," *Biointerphases*, vol. 13, no. 1, p. 01A301, 2018.
- [33] E. Carrasco *et al.*, "Intratatumoral thermal reading during photo-thermal therapy by multifunctional fluorescent nanoparticles," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 4, pp. 615-626, 2015.
- [34] D. Jaque, B. d. Rosal, E. M. Rodríguez, L. M. Maestro, P. Haro-González, and J. G. Solé, "Fluorescent nanothermometers for intracellular thermal sensing," *Nanomedicine*, vol. 9, no. 7, pp. 1047-1062, 2014.
- [35] E. C. Ximendes *et al.*, "In vivo ischemia detection by luminescent nanothermometers," *Advanced healthcare materials*, vol. 6, no. 4, p. 1601195, 2017.
- [36] C. Carrillo-Carrión, S. Cárdenas, B. M. Simonet, and M. Valcárcel, "Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light," *Chemical Communications*, no. 35, pp. 5214-5226, 2009.
- [37] L. Bergman and J. L. McHale, *Handbook of luminescent semiconductor materials*. CRC Press, 2016.
- [38] A. Kitai, *Luminescent materials and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [39] W. C. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie, "Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging," *Current opinion in biotechnology*, vol. 13, no. 1, pp. 40-46, 2002.
- [40] S. J. Rosenthal, J. C. Chang, O. Kovtun, J. R. McBride, and I. D. Tomlinson, "Biocompatible quantum dots for biological applications," *Chemistry & biology*, vol. 18, no. 1, pp. 10-24, 2011.
- [41] L. D. Carlos and F. P. Parada, *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications*. Royal Society of Chemistry, 2015.
- [42] C. D. Brites *et al.*, "Thermometry at the nanoscale," *Nanoscale*, vol. 4, no. 16, pp. 4799-4829, 2012.

- [43] S. Uchiyama, A. Prasanna de Silva, and K. Iwai, "Luminescent molecular thermometers," *Journal of chemical education*, vol. 83, no. 5, p. 720, 2006.
- [44] D. Ross, M. Gaitan, and L. E. J. A. c. Locascio, "Temperature measurement in microfluidic systems using a temperature-dependent fluorescent dye," vol. 73, no. 17, pp. 4117-4123, 2001.
- [45] Y. Cui, J. Zhang, B. Chen, and G. Qian, "Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent applications," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 50: Elsevier, 2016, pp. 243-268.
- [46] X. Wu, G. Chen, J. Shen, Z. Li, Y. Zhang, and G. Han, "Upconversion Nanoparticles: A Versatile Solution to Multiscale Biological Imaging," *Bioconjugate Chemistry*, vol. 26, no. 2, pp. 166-175, 2015/02/18 2015.
- [47] F. Wang and X. Liu, "1.18 Rare-Earth Doped Upconversion Nanophosphors," *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, p. 359, 2019.
- [48] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. Lüthi, H. Güdel, and M. P. Hehlen, "Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems," *Physical Review B*, vol. 61, no. 5, p. 3337, 2000.
- [49] C. D. Brites *et al.*, "Lanthanide-based luminescent molecular thermometers," *New Journal of Chemistry*, vol. 35, no. 6, pp. 1177-1183, 2011.
- [50] S. Shionoya, W. M. Yen, and H. Yamamoto, *Phosphor handbook*. CRC press, 2018.
- [51] L. H. Fischer, G. S. Harms, and O. S. Wolfbeis, "Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 20, pp. 4546-4551, 2011.
- [52] M. Bettinelli, L. Carlos, and X. Liu, "Lanthanide-doped," *Physics Today*, vol. 68, no. 9, p. 38, 2015.
- [53] D. C. R. Burbano, R. Naccache, and J. A. Capobianco, "Near-IR triggered photon upconversion: imaging, detection, and therapy," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 47: Elsevier, 2015, pp. 273-347.
- [54] J.-C. G. Bünzli, "Lanthanide luminescence: from a mystery to rationalization, understanding, and applications," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 50: Elsevier, 2016, pp. 141-176.
- [55] J.-C. G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin, and C. D. Vandevyver, "New opportunities for lanthanide luminescence," *Journal of rare earths*, vol. 25, no. 3, pp. 257-274, 2007.
- [56] J.-C. G. Bünzli, "Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 5, pp. 2729-2755, 2010.
- [57] D. Parker, "Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 205, no. 1, pp. 109-130, 2000.
- [58] M. H. Werts, "Making sense of lanthanide luminescence," *Science progress*, vol. 88, no. 2, pp. 101-131, 2005.
- [59] W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhu, and X. Chen, "Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection," *Chemical Society Reviews*, 10.1039/C4CS00178H vol. 44, no. 6, pp. 1379-1415, 2015.
- [60] M. D. Dramićanin, "Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review," *Methods and applications in fluorescence*, vol. 4, no. 4, p. 042001, 2016.
- [61] V. K. Rai, "Temperature sensors and optical sensors," *Applied Physics B*, vol. 88, no. 2, pp. 297-303, 2007.
- [62] S. A. Wade, S. F. Collins, and G. W. Baxter, "Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing," *Journal of Applied physics*, vol. 94, no. 8, pp. 4743-4756, 2003.

- [63] S. Sánchez-Escobar and J. J. O. I. Hernández-Cordero, "Fiber optic fluorescence temperature sensors using up-conversion from rare-earth polymer composites," vol. 44, no. 5, pp. 1194-1197, 2019.
- [64] E. Maurice, G. Monnom, D. B. Ostrowsky, and G. W. Baxter, "High dynamic range temperature point sensor using green fluorescence intensity ratio in erbium-doped silica fiber," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 13, no. 7, pp. 1349-1353, 1995.
- [65] S. Zhou, G. Jiang, X. Wei, C. Duan, Y. Chen, and M. Yin, "Pr³⁺-Doped β -NaYF₄ for temperature sensing with fluorescence intensity ratio technique," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 14, no. 5, pp. 3739-3742, 2014.
- [66] G. Paez and M. Strojnik, "Erbium-doped optical fiber fluorescence temperature sensor with enhanced sensitivity, a high signal-to-noise ratio, and a power ratio in the 520–530-and 550–560-nm bands," *Applied optics*, vol. 42, no. 16, pp. 3251-3258, 2003.
- [67] E. P. Schartner and T. M. J. S. Monroe, "Fibre tip sensors for localised temperature sensing based on rare earth-doped glass coatings," vol. 14, no. 11, pp. 21693-21701, 2014.
- [68] K. Grattan and T. Sun, "Fiber optic sensor technology: an overview," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 82, no. 1-3, pp. 40-61, 2000.
- [69] S. Yin and P. Ruffin, "Fiber optic sensors," *Wiley Encyclopedia of Biomedical Engineering*, 2006.
- [70] B. Müller and U. J. R. o. s. i. Renz, "Development of a fast fiber-optic two-color pyrometer for the temperature measurement of surfaces with varying emissivities," vol. 72, no. 8, pp. 3366-3374, 2001.
- [71] T. Fu, P. Tan, C. Pang, H. Zhao, and Y. J. R. o. S. I. Shen, "Fast fiber-optic multi-wavelength pyrometer," vol. 82, no. 6, p. 064902, 2011.
- [72] L. A. Kranendonk *et al.*, "High speed engine gas thermometry by Fourier-domain mode-locked laser absorption spectroscopy," vol. 15, no. 23, pp. 15115-15128, 2007.
- [73] A. Levick and G. Edwards, "A fibre-optic based laser absorption radiation thermometry (LART) instrument for surface temperature measurement," in *Analytical Sciences/Supplements Proceedings of 11th International Conference of Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, 2002, pp. s438-s441: The Japan Society for Analytical Chemistry.
- [74] A. M. R. Pinto, M. Lopez-Amo, J. Kobelke, and K. J. J. o. I. t. Schuster, "Temperature fiber laser sensor based on a hybrid cavity and a random mirror," vol. 30, no. 8, pp. 1168-1172, 2011.
- [75] W. Wang *et al.*, "Wavelength dispersion analysis on fiber-optic Raman distributed temperature sensor system," vol. 3, no. 3, pp. 256-261, 2013.
- [76] G. Liu, Q. Sheng, W. Hou, and M. J. O. I. Han, "High-resolution, large dynamic range fiber-optic thermometer with cascaded Fabry–Perot cavities," vol. 41, no. 21, pp. 5134-5137, 2016.
- [77] H. Y. Choi, K. S. Park, S. J. Park, U.-C. Paek, B. H. Lee, and E. S. J. O. I. Choi, "Miniature fiber-optic high temperature sensor based on a hybrid structured Fabry–Perot interferometer," vol. 33, no. 21, pp. 2455-2457, 2008.
- [78] J. Feng, M. Ding, J.-L. Kou, F. Xu, and Y.-Q. J. I. P. J. Lu, "An optical fiber tip micrograting thermometer," vol. 3, no. 5, pp. 810-814, 2011.
- [79] B. Zhang and M. J. I. s. j. Kahrizi, "High-temperature resistance fiber Bragg grating temperature sensor fabrication," vol. 7, no. 4, pp. 586-591, 2007.
- [80] K. Grattan, T. J. S. Sun, and A. A. Physical, "Fiber optic sensor technology: an overview," vol. 82, no. 1-3, pp. 40-61, 2000.
- [81] Z. Y. Zhang, T. Sun, K. T. V. Grattan, and A. W. Palmer, "Erbium-doped intrinsic fiber sensor for cryogenic temperature measurement," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 71, no. 3, pp. 183-186, 1998/12/01/ 1998.

- [82] S. Wade, J. Muscat, S. Collins, and G. Baxter, "Nd³⁺-doped optical fiber temperature sensor using the fluorescence intensity ratio technique," *Review of scientific instruments*, vol. 70, no. 11, pp. 4279-4282, 1999.
- [83] T. Sun, Z. Zhang, and K. Grattan, "Erbium/ytterbium fluorescence based fiber optic temperature sensor system," *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 11, pp. 4017-4022, 2000.
- [84] S. Musolino, E. P. Schartner, G. Tsiminis, A. Salem, T. M. Monro, and M. R. Hutchinson, "Portable optical fiber probe for in vivo brain temperature measurements," *Biomedical optics express*, vol. 7, no. 8, pp. 3069-3077, 2016.
- [85] A. S. Kocincova, S. M. Borisov, C. Krause, and O. S. Wolfbeis, "Fiber-optic microsensors for simultaneous sensing of oxygen and pH, and of oxygen and temperature," *Analytical chemistry*, vol. 79, no. 22, pp. 8486-8493, 2007.
- [86] T. Sun, Z. Zhang, K. Grattan, and A. Palmer, "Quasidistributed fluorescence-based optical fiber temperature sensor system," *Review of scientific instruments*, vol. 69, no. 1, pp. 146-151, 1998.
- [87] M. McSherry, C. Fitzpatrick, and E. Lewis, "Review of luminescent based fibre optic temperature sensors," *Sensor Review*, 2005.
- [88] I. Urriza-Arsuaga, G. Ielasi, M. Bedoya, and G. Orellana, "Luminescence-Based Sensors for Bioprocess Applications," in *Fluorescence in Industry*, B. Pedras, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2019, pp. 1-38.
- [89] A. S. W. J. S. L. Cates M R and D. L. Beshears, "YAG:Dy and YAG:Tm fluorescence to 1700 Å°C," *Proc. of the 49th Int. Instrumentation Symp. of the ISA*, vol. 443, 2003.
- [90] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, and C.-H. Yan, "Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse NaYF₄: Yb, Er core and core/shell-structured nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 37, pp. 13721-13729, 2007.
- [91] L. Tong *et al.*, "Anomalous Temperature-Dependent Upconversion Luminescence of α-NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ Nanocrystals Synthesized by a Microwave-Assisted Hydrothermal Method," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 16, no. 1, pp. 816-821, 2016.
- [92] F. Wang, X. J. C. N. Liu, and Nanotechnology, "1.18 Rare-Earth Doped Upconversion Nanophosphors," p. 359, 2019.
- [93] N. Kakuta, Y. Fukuhara, K. Kondo, H. Arimoto, and Y. Yamada, "Temperature imaging of water in a microchannel using thermal sensitivity of near-infrared absorption," *Lab on a Chip*, 10.1039/C1LC20261H vol. 11, no. 20, pp. 3479-3486, 2011.
- [94] R. Kanemoto *et al.*, "Relations between dewetting of polymer thin films and phase-separation of encompassed quantum dots," vol. 112, no. 22, pp. 8184-8191, 2008.
- [95] J. Wu *et al.*, "Mapping three-dimensional temperature in microfluidic chip," vol. 3, no. 1, pp. 1-7, 2013.
- [96] S. Carmona-Tellez, G. Alarcón-Flores, J. Hernández, E. Camarillo, and C. J. O. M. Falcony, "Luminescent properties of Al₂O₃: Tb³⁺ powders embedded in polyethylene terephthalate films," vol. 46, pp. 233-239, 2015.
- [97] M. Chahar, V. Ali, S. J. I. J. o. S. Kumar, and R. Publications, "Preparation and spectral investigations of neodymium oxide doped polymethylmethacrylate based laser material," vol. 2, pp. 2250-3153, 2012.
- [98] M. P. Wolf, G. B. Salieb-Beugelaar, and P. J. P. i. P. S. Hunziker, "PDMS with designer functionalities—Properties, modifications strategies, and applications," vol. 83, pp. 97-134, 2018.
- [99] D. J. T. D. S. Corning, "Sylgard 184 silicone elastomer," 2008.

- [100] R. Pimentel-Domínguez, A. M. Velázquez-Benítez, J. R. Vélez-Cordero, M. Hautefeuille, F. Sánchez-Arévalo, and J. J. P. Hernández-Cordero, "Photothermal effects and applications of polydimethylsiloxane membranes with carbon nanoparticles," vol. 8, no. 4, p. 84, 2016.
- [101] W.-J. Madore *et al.*, "Asymmetric double-clad fiber couplers for endoscopy," vol. 38, no. 21, pp. 4514-4517, 2013.
- [102] D. Yelin, B. Bouma, S. Yun, and G. J. O. I. Tearney, "Double-clad fiber for endoscopy," vol. 29, no. 20, pp. 2408-2410, 2004.
- [103] *Double-Clad Fiber DCF13*. Available: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=8950
- [104] B. Lai, L. Feng, J. Wang, and Q. J. O. M. Su, "Optical transition and upconversion luminescence in Er³⁺ doped and Er³⁺–Yb³⁺ co-doped fluorophosphate glasses," vol. 32, no. 9, pp. 1154-1160, 2010.
- [105] A. Pandey *et al.*, "Enhanced upconversion and temperature sensing study of Er³⁺–Yb³⁺ codoped tungsten–tellurite glass," vol. 202, pp. 1305-1312, 2014.
- [106] C. Li, B. Dong, S. Li, and C. J. C. P. L. Song, "Er³⁺–Yb³⁺ co-doped silicate glass for optical temperature sensor," vol. 443, no. 4-6, pp. 426-429, 2007.
- [107] J. Guo, B. Zhou, C. Yang, Q. Dai, and L. J. A. F. M. Kong, "Stretchable and Temperature-Sensitive Polymer Optical Fibers for Wearable Health Monitoring," vol. 29, no. 33, p. 1902898, 2019.
- [108] Y. Liu *et al.*, "All-fiber probe for laser-induced thermotherapy with integrated temperature measurement capabilities," in *Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications XV*, 2015, vol. 9317, p. 93170W: International Society for Optics and Photonics.
- [109] R. Pimentel-Domínguez, P. Moreno-Álvarez, M. Hautefeuille, A. Chavarría, and J. J. B. o. e. Hernández-Cordero, "Photothermal lesions in soft tissue induced by optical fiber microheaters," vol. 7, no. 4, pp. 1138-1148, 2016.
- [110] J. Cho, B. Prasad, and J. K. J. J. o. I. O. H. S. Kim, "Near-infrared laser irradiation of a multilayer agar-gel tissue phantom to induce thermal effect of traditional moxibustion," vol. 11, no. 06, p. 1850033, 2018.
- [111] H. A. Alexa, "Diseño, fabricación y caracterización de dispositivos fototérmicos de fibra óptica.," Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2020.