



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

”MATERIALES POLIMÉRICOS FOTOLUMINISCENTES Y FOTOTÉRMICOS EN  
DISPOSITIVOS DE FIBRA ÓPTICA”

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:  
SANDRA SÁNCHEZ ESCOBAR

TUTOR  
DR. JUAN A. HERNÁNDEZ CORDERO  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR  
DR. MATHIEU CHRISTIAN ANNE HAUTEFEUILLE  
FACULTAD DE CIENCIAS, UNAM

DRA. LAURA ADRIANA OROPEZA RAMOS  
FACULTAD DE INGENIERÍA, UNAM

MÉXICO, D.F.

JUNIO 2021



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.



*Porque el Señor da la sabiduría;  
conocimiento y ciencia brotan de sus labios.  
Proverbios 2:6*



*A mis padres Irene e Isaac*



# Agradecimientos

A mis padres Irene e Isaac a quienes les debo todo lo que soy y son mi mayor motivo para salir adelante.

A mis hermanos Humberto, Aurora, María, Gaby, Jesús, Lucia, Nancy, Delia e Isaac. Los quiero mucho.

A mi asesor la Dr. Juan Hernández Cordero por su ayuda y guía en este trabajo de tesis, por su apoyo, sus valiosas recomendaciones.

A los miembros de mi comité tutor: La Dra. Laura Adriana Oropeza y el Dr. Luis Mathieu Christian por sus observaciones y su ayuda. Muchas gracias.

A mis sinodales: Dr. Rubén Ramos, Dr. Diego Solís, Dr. Augusto Valenzuela y el Dr. Pedro Quinto gracias por la revisión de este trabajo, comentarios y correcciones acertadas.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por la formación recibida.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Agradezco al proyecto PAPIIT IG100519.

Agradezco al Fondo de Cooperación Internacional en Ciencia y Tecnología (FONCICYT) (246648).

Al M. en C. Carlos David Ramos por su ayuda en el manejo del equipo de Sputtering.

Al Dr. Enrique Geffroy Aguilar por su amistad y consejos. Muchas gracias.

A los chicos del laboratorio por su valiosa colaboración y ayuda



---

A mis amigos que conocí en el posgrado muchas gracias por su amistad.

# Resumen

En este trabajo se presenta la fabricación y caracterización de dispositivos de fibra óptica que utilizan un compuesto polimérico fluorescente. El compuesto se fabrica por un proceso de mezclado simple para ser incorporados posteriormente en las puntas de fibras ópticas convencionales. El primer dispositivo fabricado con un compuesto fluorescente es un sensor de temperatura; el polímero fluorescente se forma con polidimetilsiloxano (PDMS) como matriz para hospedar un compuesto en polvo de fluoruro de itrio y sodio dopado con erbio e iterbio ( $NaYF_4 : ErYb$ ). Para caracterizar el compuesto fluorescente se realizaron pruebas de efectos de concentración del polvo de  $NaYF_4 : ErYb$  en la matriz de PDMS, además de pruebas de fotoblanqueo y blanqueo térmico. Se encontró que la señal fluorescente obtenida con el compuesto PDMS- $NaYF_4 : ErYb$  tiene las mismas características espectrales que presenta el polvo fluorescente sólo, y son además muy similares a las que se obtienen cuando se incorpora en matrices de vidrio. Además, se observó que el compuesto polimérico obtenido presenta buena estabilidad térmica para temperaturas de hasta 120 °C, y no presenta fotoblanqueo, al menos durante lapsos de tres horas.

El compuesto polimérico fluorescente se incorporó en una punta dual de fibra óptica para obtener un sensor de temperatura por fluorescencia. Para lograr esto, se utilizaron moldes de teflón y PVC para alojar el compuesto y la punta dual y así conformar el sensor de temperatura. La punta dual de fibra óptica utiliza dos fibras ópticas multimodales convencionales, una para excitar el compuesto fluorescente, y la otra para capturar la fluorescencia generada. La medición de la temperatura se realizó con la técnica de relación de intensidad de fluorescencia (FIR), que consiste en relacionar dos bandas espectrales de la emisión fluorescente cuyos niveles energéticos asociados están térmicamente acoplados. Los sensores fabricados con el polímero fluorescente se sometieron a distintas pruebas y se observó que en general, presentan un buen desempeño en un rango de temperatura de operación de 20 a 120 °C, poseen una excelente linealidad ( $r^2 = 0.999$ ), y pueden realizarse mediciones con una resolución de 0.5 °C y una sensibilidad de  $2.5 \times 10^{-3} C^{-1}$ .

El segundo dispositivo fabricado permite obtener efectos térmicos altamente localizados mediante la absorción de luz láser. Este dispositivo fototérmico se basa también en el compuesto polimérico fluorescente, pero incorpora adicionalmente un recubrimiento de oro. Este se obtiene mediante la técnica de sputtering con la cual es posible depositar capas delgadas de oro sobre el sensor de temperatura antes descrito. El calentamiento de esta punta fototérmica se logra cuando la radiación láser que no se absorbe en el compuesto polimérico interactúa con la capa de oro. Mientras que el material polimérico se utiliza para medir la temperatura mediante la técnica FIR, el efecto fototérmico en la capa de oro permite generar calor de manera altamente localizada, obteniéndose de esta manera un calentador de fibra óptica de dimensiones milimétricas, cuya

---

temperatura puede monitorearse mediante la señal fluorescente. Se fabricaron dispositivos con tres espesores de oro 5,10 y 15 nm y dos concentraciones de polvo fluorescente (1 % y 2 %) en el compuesto polimérico. Los resultados muestran que para dispositivos con una concentración de 1 %, los incrementos de temperatura que se alcanzan son mayores comparados con los obtenidos para una concentración de 2 %. Otras características de los dispositivos son las áreas que pueden calentarse. Éstas son cercanas a 1  $mm^2$ , como se verificó adquiriendo mapas de temperatura mediante el análisis de imágenes obtenidas por fluorescencia inducida por láser (LIFT).

La parte final del trabajo muestra los resultados de pruebas cualitativas de la generación y transferencia de calor que pueden obtenerse con estos dispositivos. En particular se realizaron pruebas de calentamiento en líquidos con diferentes conductividades térmicas, y se observó que, en algunos casos, es posible alcanzar las temperaturas de ebullición y generar burbujas de escalas milimétricas. El interés de estas pruebas es entender los procesos de transferencia de calor de las puntas fototérmicas hacia su vecindad, ya que estos efectos pueden resultar útiles para tratamientos de hipertermia en tejidos cancerígenos. De esta manera, la optimización de este tipo de dispositivos podría ser útil para desarrollar sondas para hipertermia basadas en tecnología de fibras ópticas.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>VI</b>
<b>Resumen</b>	<b>VIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>7</b>
2.1. Dispositivos fotónicos para aplicaciones biomédicas . . . . .	7
2.1.1. La luz en diagnóstico, terapia y cirugía. . . . .	7
2.1.2. Dispositivos fototérmicos de fibra óptica. . . . .	10
2.2. Tratamientos de hipertermia. . . . .	14
2.2.1. ¿Qué es la terapia de hipertermia? . . . . .	15
2.2.2. Tratamientos de hipertermia . . . . .	17
2.3. Termometría en terapia de hipertermia . . . . .	19
2.3.1. Termometría con fibras ópticas . . . . .	20
2.3.2. Termometría de fluorescencia en fibras ópticas . . . . .	22
2.3.2.1. Fotoluminiscencia en termometría de fibra óptica . . . . .	22
2.3.2.2. Efectos causados por el aumento de la temperatura en los mate- riales fluorescentes . . . . .	22
2.3.2.3. Características de los iones $Ln^{3+}$ . . . . .	26
2.3.2.4. Teoría de la relación de intensidad de fluorescencia (FIR) para la medición de la temperatura . . . . .	28
2.3.2.5. Termómetros fluorescentes con fibras ópticas . . . . .	29
<b>3. Incorporación de tierras raras en una matriz polimérica para termometría óptica</b>	<b>33</b>
3.1. Material fluorescente $NaYF_4 : YbEr$ . . . . .	33
3.2. Mezcla del compuesto $NaYF_4 : YbEr$ con PDMS . . . . .	34
3.3. Características luminiscentes del polímero fluorescente y dependencia con la tem- peratura . . . . .	35
3.3.1. Arreglo de fibras ópticas para la caracterización espectral del compuesto fluorescente . . . . .	35
3.3.2. Efectos de la concentración de $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$ en el PDMS . . . . .	37
3.3.3. Estabilidad: fotoblanqueo y blanqueo térmico . . . . .	40

---

<b>4. Diseño y fabricación de un sensor de fibra óptica para la medición de temperatura</b>	<b>45</b>
4.1. Conformación del sensor de temperatura . . . . .	45
4.1.1. Punta dual de fibra óptica para el sensor . . . . .	45
4.1.2. Incorporación del compuesto polimérico en la punta dual de fibra óptica . . . . .	48
4.1.2.1. Capilar de vidrio . . . . .	48
4.1.2.2. Moldes de teflón . . . . .	49
4.1.2.3. Moldes de PVC . . . . .	51
4.2. Caracterización y desempeño del sensor. . . . .	52
4.2.1. Calibración . . . . .	52
4.2.2. Bombeo residual . . . . .	57
4.2.3. Reproducibilidad y repetibilidad . . . . .	58
4.2.4. Estabilidad . . . . .	59
4.2.5. Desempeño del sensor . . . . .	60
4.2.6. Comparación con otros sensores . . . . .	64
<b>5. Diseño y fabricación de un dispositivo fototérmico de fibra óptica</b>	<b>67</b>
5.1. Conformación del dispositivo fototérmico . . . . .	67
5.1.1. Depósito de películas de oro sobre los sensores de temperatura de fibra óptica. . . . .	68
5.1.2. Caracterización de las películas de oro en los sensores de temperatura. . . . .	69
5.1.2.1. Morfología de las películas de oro sobre el PDMS . . . . .	69
5.1.2.2. Prueba de adhesión . . . . .	70
5.2. Resultados y discusión . . . . .	71
5.2.1. Caracterización del sensor de temperatura . . . . .	71
5.2.2. Bombeo residual antes y después del depósito de la nano película de Au . . . . .	72
5.2.3. Medición del calor generado en el dispositivo fototérmico. . . . .	74
5.2.4. Estabilidad del dispositivo fototérmico en el rango hipertérmico. . . . .	79
5.2.5. Comparación de la temperatura registrada por el dispositivo fototérmico y un termopar . . . . .	81
5.2.6. Pruebas cualitativas de calor. . . . .	83
5.2.7. Medición del calor generado en el dispositivo fototérmico mediante la técnica LIFT. . . . .	89
5.2.8. Generación de burbujas en isopropanol y metanol . . . . .	90
<b>6. Conclusiones</b>	<b>93</b>

## Introducción

El cáncer es la tercera causa de muerte en México, representa el 12 % de todas las defunciones, y cada año se estiman 148 mil nuevos casos de cáncer (65.5 mil en hombres y 82.4 mil en mujeres) [1]. Este padecimiento es un proceso de crecimiento y diseminación incontrolado de las células y puede aparecer prácticamente en cualquier lugar del cuerpo formándose un tumor. Una de sus características es la multiplicación rápida de células anormales que se extienden más allá de sus límites habituales e invaden otras partes del cuerpo u órganos. A esto se le conoce como metástasis y representa la principal causa de muerte por cáncer.

El conocimiento sobre el inicio, la progresión, y el desarrollo de nuevos tratamientos contra el cáncer, ha aumentado significativamente, pero solo ha mejorado ligeramente la supervivencia del paciente. La cirugía, la quimioterapia y la radioterapia son los tipos más comunes de tratamientos contra el cáncer disponibles en la actualidad. Recientemente se han propuesto terapias alternativas que buscan ser más eficientes, locales (sólo afectan el tumor) y menos agresivas en cuanto a la generación de efectos secundarios en el paciente. Una de éstas es la denominada terapia de hipertermia [2]. La terapia de hipertermia consiste en el tratamiento de tumores malignos a través de un incremento de temperatura localizado, con el objetivo de producir un daño irreversible en las células cancerosas al tiempo que se minimiza el efecto sobre los tejidos sanos circundantes. La hipertermia ha demostrado ser una técnica prometedora para el tratamiento local de tumores, sin embargo, el principal desafío para esta técnica es la disponibilidad de fuentes de calor localizado y sensores para monitorear la temperatura, de tal manera que se pueda minimizar el daño térmico en el tejido sano.

Actualmente se emplean diferentes fuentes de energía para provocar un incremento de temperatura en el tumor, estas incluyen fuentes de microondas, radiofrecuencia, láser y ultrasonido [3, 4]. Cuando se utilizan estas fuentes se genera la hipertermia de afuera hacia adentro, es decir, se produce un gradiente de temperatura que tiene un máximo en la superficie del cuerpo y va disminuyendo rápidamente hacia las regiones más internas. En este tipo de hipertermia, la mayor parte de la energía se disipa en los tejidos sanos situados a lo largo del camino de la radiación externa (ver figura 1.1, a)). Como resultado, no se produce discriminación térmica entre el tejido objetivo y los tejidos normales, y esto puede provocar efectos secundarios. Por estas razones se busca desarrollar métodos de hipertermia más eficaces, y la solución podría estar en el uso de nanopartículas (Nps).

Para generar hipertermia utilizando Nps se han empleado principalmente nanopartículas magnéticas, nanoestructuras de carbono y nanopartículas metálicas que se inyectan directamente al tumor [5, 6]. Las Nps absorben la energía procedente de una fuente externa (radiofrecuencia, luz láser, microondas, campos magnéticos, etc.) para generar calor y así potenciar los efectos de la hipertermia (ver figura 1.1, b)). De esta manera el calor generado ahora fluye del tumor hacia afuera, con lo cual los efectos térmicos son más localizados y así se minimizan los efectos adversos en los tejidos sanos circundantes. Sin embargo, el uso de Nps es aún controvertido por su toxicidad, biodistribución y efectos a largo plazo en el organismo [7]. Una manera de aprovechar las ventajas de la conversión térmica de las Nps utilizando luz láser y sin introducirlas al organismo es utilizar las fibras ópticas. Esto permite obtener una fuente prácticamente puntual de calor que puede introducirse a lugares de difícil acceso.

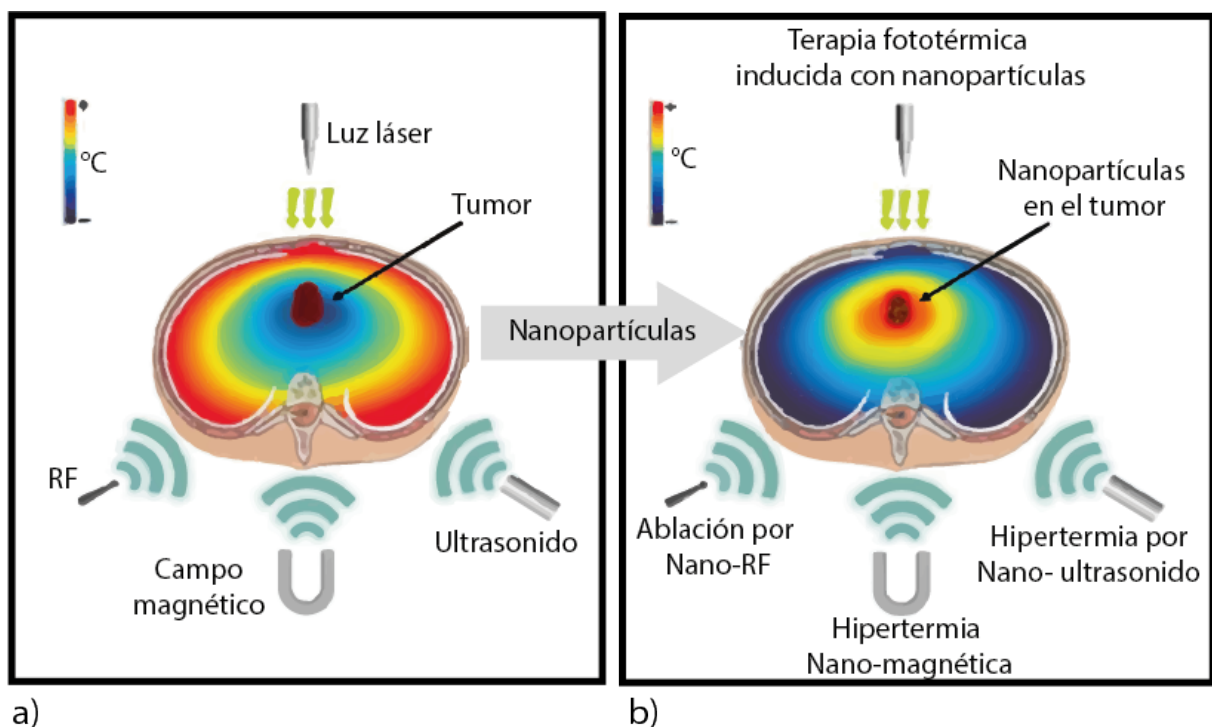


Figura 1.1: *Calentamiento por medio de Nps. Las nanopartículas se concentran en el interior del tumor y pueden absorber la energía procedente de diversas fuentes externas para potenciar los efectos de la hipertermia. a) Hipertermia de afuera hacia adentro y b) hipertermia de adentro hacia afuera. Reproducida de [4]*

En trabajos previos se ha demostrado la fabricación y el principio de operación de los denominados microcalentadores de fibra óptica [8]. Estos dispositivos se obtienen al depositar una película de oro (Au) de tamaño nanométrico en la punta de una fibra óptica (ver figura 1.2); la luz láser es guiada a través de la fibra óptica (diámetro de  $125 \mu m$ ) e interactúa con la película de Au provocando que esta se caliente, obteniéndose así una fuente de calor de tamaño micrométrico. La temperatura que alcanzan estos dispositivos va desde decenas de grados centígrados hasta temperaturas mayores a  $90^{\circ}C$  [9], y a pesar de que la generación de calor es muy eficiente, tienen como inconveniente que las lesiones que se generan con ellos es el orden de  $mm$  ( $< 1mm$ ) debido al tamaño de micras de la fibra óptica [10]. En aplicaciones de terapia de hipertermia, resulta más conveniente calentar zonas de mayores dimensiones, típicamente del orden de  $cm$ . De esta

---

forma, el desarrollo de dispositivos similares debe contemplar la capacidad de generar zonas de calentamiento mayores.

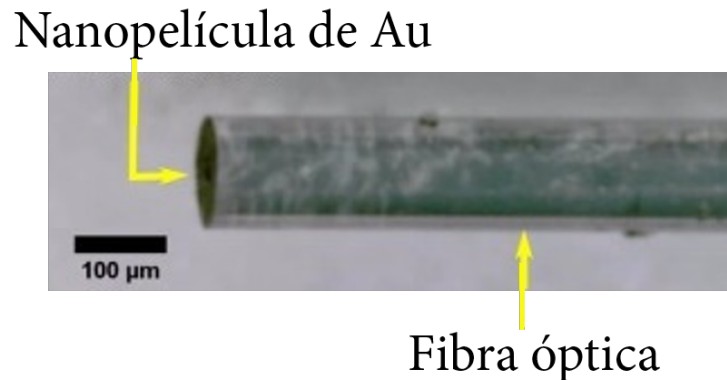


Figura 1.2: *Microcalentador de fibra óptica. El microcalentador consiste en un cable de fibra óptica con un recubrimiento de Au de tamaño nanométrico en un extremo. Tomada de [8]*

Otro asunto de suma importancia es el control de la temperatura en los tratamientos de hipertermia. Actualmente la tecnología de medición de temperatura en estos procedimientos utiliza mediciones no invasivas e invasivas. En el caso de la termometría no invasiva, las mediciones de temperatura se realizan sin contacto con el dispositivo de medición, los enfoques más conocidos se basan en la resonancia magnética (RM), tomografía computarizada (TC) y ultrasonido, la temperatura se infiere de las imágenes obtenidas por estas técnicas [11]. Aunque existen claras ventajas relacionadas con la ausencia de contacto y la posibilidad de obtener mapas de temperatura 3D, la termometría basada en imágenes no es lo suficientemente madura para ser utilizada como una herramienta clínica para el monitoreo de todos los procedimientos térmicos. De hecho, la termometría de resonancia magnética (TRM), que se considera el estándar de oro clínico actual entre la termometría no invasiva, necesita secuencias diseñadas especialmente y su sensibilidad térmica depende de los tipos de tejido a observar. Además, el escáner de RM solo puede utilizarse junto con dispositivos compatibles con la técnica; la termometría de tomografía computarizada (TTC) utiliza radiación ionizante (rayos X), por lo tanto, la primera preocupación está relacionada con la dosis de radiación al paciente. Además, su sensibilidad térmica nuevamente depende del tejido, y solo existen estudios preliminares con respecto a su evaluación de realizar pruebas in vivo. [12].

En el caso de los métodos invasivos requieren que el sensor esté en contacto con el tejido objetivo. Los dispositivos son mucho más rentables que los sistemas no invasivos de imágenes. Actualmente los sensores más utilizados son los termopares y los sensores basados en fibra óptica (FOS, por sus siglas en inglés) [13, 3, 14]. Los termopares son bastante precisos y tienen un tiempo de respuesta relativamente corto. A pesar de ello, errores en la medición pueden ocurrir por el empleo de cables metálicos ya que estos pueden interactuar con la fuente de radiación, además de que poseen una conductividad térmica alta, y esto puede causar errores de exactitud en la medición de la temperatura [13]. La tecnología de sensores de fibra óptica permite superar estos obstáculos: gracias a su constitución (vidrio o polímero), los FOS no son propensos a la sobreestimación causada por la absorción de luz, y tienen baja conductividad térmica (el vidrio de sílice es un excelente aislante térmico). Además, los FOS son compatibles con la RM y se pueden usar durante



---

los procedimientos térmicos guiados por TC y RM. Estas características hacen que la tecnología de FOS sea particularmente atractiva para el monitoreo de la temperatura durante los tratamientos térmicos.

Aunque se han demostrado varias técnicas para medir la temperatura con sensores de fibra óptica, las mediciones basadas en fluorescencia son una de las técnicas más utilizadas [15]. Las características de las señales fluorescentes que se pueden monitorear como función de la temperatura incluyen, corrimiento espectral [16], disminución de la intensidad [17] y la relación de intensidad de un par de bandas fluorescentes [18, 19]. La última técnica se conoce como la relación de intensidad fluorescencia (FIR, por sus siglas en inglés) y se ha utilizado ampliamente para termometría óptica debido a sus capacidades de cancelación de ruido [20]. La temperatura se obtiene a través de la relación de las bandas de emisión de dos niveles de energía acoplados térmicamente y las lecturas resultantes son independientes de la potencia de excitación [20, 19]. Por lo tanto, cualquier fluctuación en la señal de fluorescencia o en la fuente excitación se elimina, simplificando así el procedimiento de medición en comparación con otras técnicas.

Los materiales más utilizados en sensores de temperatura por fluorescencia con fibras ópticas son compuestos que utilizan lantánidos, también conocidos como tierras raras (RE, por sus siglas en inglés). Su estado de oxidación más importante es el 3+ (iones lantánidos  $Ln^{3+}$ ). Los ( $Ln^{3+}$ ) son particularmente interesantes, pues cuando se incorporan como dopantes en alguna matriz huésped presentan el fenómeno de conversión ascendente (*upconversion*, (UC)). Las mediciones de FIR generalmente dependen de la UC [21]. Especialmente los iones de erbio ( $Er^{3+}$ ) e iterbio ( $Yb^{3+}$ ), se ha demostrado que son una pareja eficiente para generar UC en el visible que es útil para detección de temperatura [18, 19]. Esta combinación de iones permite reducir la potencia de excitación requerido para generar la señal de fluorescencia [22]. Los sensores de temperatura de fibra óptica con  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  utilizando la técnica FIR, ya han sido demostrados incorporando el material sensible (típicamente vidrios dopados con RE) en la punta de una sonda de fibra [18, 20, 23]. Se prefiere este enfoque sobre el uso de una fibra óptica dopada con RE para evitar la señal de fondo generada a lo largo de la fibra misma, ya que se sabe que esto favorece la extinción de fluorescencia limitando la resolución espacial alcanzable [18, 14]. Mientras que las matrices de vidrio han sido la opción preferida para contener iones RE, otras matrices pueden proporcionar medios más simples para fabricar sensores basados en fluorescencia. Por ejemplo, los compuestos RE han sido incorporados en una matriz polimérica, lo que permite obtener mapas de temperatura en canales microfluídicos [24].

Combinando las ventajas que presentan las fibras ópticas, los materiales fluorescentes de tierras raras en matrices poliméricas y los efectos térmicos mediante la absorción de luz láser de nano películas de oro, se podrían fabricar sensores y calentadores para aplicaciones en terapia de hipertermia. En este trabajo se presenta una propuesta para desarrollar un sensor de temperatura con fibras ópticas y un compuesto polimérico fluorescente, además de un calentador de tamaño milimétrico que se basa también en el compuesto polimérico fluorescente, pero incorpora adicionalmente un recubrimiento nanométrico de oro. El calentador permite obtener efectos térmicos mediante la absorción de luz láser en la nano película de oro. Se espera comprobar la funcionalidad tanto del sensor de temperatura como del calentador, para que en un futuro puedan ser utilizados en el monitoreo de temperatura en tratamientos de hipertermia y el calentador como fuente puntual de calor para llevar a cabo la terapia de hipertermia con áreas de calentamiento mayores a las reportadas con los microcalentadores.

---

## Objetivo general

Fabricar y caracterizar dispositivos de fibra óptica que utilizan un compuesto polimérico fluorescente que permitan generar calor al interactuar con luz láser, y simultáneamente medir la temperatura que puede alcanzarse con ellos.

### Los objetivos particulares son:

- 1) Establecer un procedimiento que permita obtener de manera sistemática un compuesto polimérico fluorescente que incorpore RE ( $NaYF_4 : ErYb$  mezclado con PDMS) para aplicaciones de termometría por fluorescencia.
- 2) Caracterizar el compuesto polimérico y evaluar su desempeño como material sensible a la temperatura.
- 3) Incorporar el polímero fluorescente en una sonda de fibra óptica para conformar un sensor de temperatura.
- 4) Caracterizar el sensor de temperatura de fibra óptica.
- 5) Explorar la factibilidad de generar efectos fototérmicos con los compuestos poliméricos, al incorporar películas de oro en su superficie.
- 6) Evaluar el desempeño del dispositivo formado por el compuesto polimérico fluorescente con recubrimientos de oro para su aplicación potencial en tratamientos de hipertermia.

La estructura del trabajo es la siguiente:

- En el capítulo 1 se da una breve introducción al tema.
- En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos relacionados con dispositivos fotónicos para aplicaciones biomédicas, tratamientos de hipertermia y termometría con fibras ópticas.
- En el capítulo 3 se presenta la metodología que se siguió para la fabricación del compuesto polimérico fluorescente y su caracterización para ser utilizado en termometría.
- En el capítulo 4 se muestra el diseño y la fabricación del sensor de temperatura de fibra óptica y su caracterización.
- En el capítulo 5 se describe la fabricación del dispositivo fototérmico y su caracterización.
- Finalmente, en el capítulo 6 se exponen las conclusiones derivadas de los resultados.



## Antecedentes

### 2.1. Dispositivos fotónicos para aplicaciones biomédicas

El campo de la biofotónica a menudo no está bien definido, porque es un campo relativamente nuevo que surgió de la investigación realizada por las ciencias físicas, biológicas y la ingeniería. La fotónica incluye tecnologías ópticas y electrónicas útiles para generar, manipular y detectar la radiación electromagnética en el espectro óptico. La fotónica biomédica, por lo tanto, puede definirse como la ciencia y la tecnología que utiliza todo el rango de radiación electromagnética más allá de la luz visible para aplicaciones médicas. Este campo implica generar y aprovechar la luz y otras formas de energía radiante para realizar diagnóstico médico y terapia para la atención y prevención de enfermedades [25].

#### 2.1.1. La luz en diagnóstico, terapia y cirugía.

El uso moderno de la luz en la medicina comenzó en el siglo XIX, con mejoras rápidas en la comprensión tanto de la naturaleza física de la luz como de las interacciones fundamentales entre la luz y la materia. Un ejemplo notable es la fototerapia utilizada en el tratamiento inducido por luz ultravioleta (UV) del lupus vulgar inventado por el médico Niels Finsen, quien en 1903 recibió el Premio Nobel de Fisiología y Medicina por esta aplicación. Desde 1960 el desarrollo de los láseres ha abierto nuevas vías médicas. Hoy en día numerosos dispositivos terapéuticos y de diagnóstico basados en el láser se usan de manera rutinaria en la clínica.

Dentro del tejido los fotones interactúan con la materia biológica a través de diversos procesos, que pueden clasificarse en términos generales en esparcimiento y absorción (Fig. 2.1 y 2.2). El esparcimiento puede alterar la ruta de propagación, la polarización y el espectro de la luz incidente. Las características de la luz esparcida se pueden analizar y mapear para realizar tareas de diagnóstico y/o para adquirir imágenes. Por otro lado, la absorción de la luz provoca que la energía de los fotones altere la energía electrónica o vibracional en las moléculas del tejido; parte de esa energía puede re-emitirse a través de la fluorescencia, esparcimiento inelástico de los fotones, o bien en forma de ondas acústicas. Esta emisión del tejido da información sobre su microestructura y contenido molecular, y sirve como base para el diagnóstico óptico [26, 27]. Similarmente, la fotoexcitación de moléculas intrínsecas o agentes sensibles a la luz introducidos en el cuerpo pueden afectar los tejidos y las células de varias maneras: a través de la generación de

calor (efecto fototérmico), reacciones químicas (fotoquímicas) y procesos biológicos (fotobiológicos y optogenética) [28, 29]. La terapia óptica y la cirugía con láser utilizan estos efectos de manera controlada.

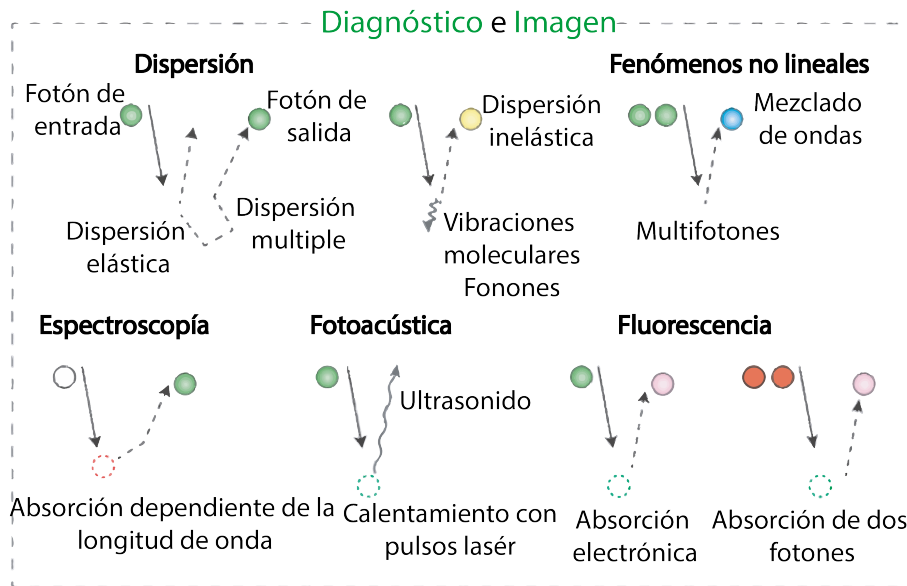


Figura 2.1: Mecanismos ópticos representativos utilizados en diagnóstico e imagen. Los objetos circulares denotan fotones entrantes y salientes, con sus trayectorias indicadas por flechas sólidas y punteadas. Los colores de los círculos representan el espectro de la luz; los círculos punteados indican la absorción de los fotones de entrada. Reproducida de [30].

Los rayos X y los rayos gamma han transformado la medicina moderna al permitir la tomografía computarizada (TC) y la tomografía por emisión de positrones (PET), así como la radioterapia. Las ondas de radio y los campos magnéticos han hecho posible las imágenes por resonancia magnética (IRM). Entre el amplio espectro de ondas electromagnéticas, la luz comprende una región del azul al infrarrojo cercano (NIR) y proporciona una clara ventaja debido a su rango de energía único de 0.5–3 eV. Estas energías caen en una ventana que permiten diversas interacciones con moléculas orgánicas. A energías más altas, puede ocurrir disociación de enlaces (<3.6 eV para enlaces C–C y C–H) e ionización (>7 eV); a energías más bajas, la absorción de agua domina, evitando cualquier objetivo específico de moléculas [31, 32]. Las tecnologías basadas en la luz en aplicaciones relacionadas con la medicina aprovechan la variedad de interacciones entre moléculas y la luz en esta ventana óptica (ver figura 2.2).

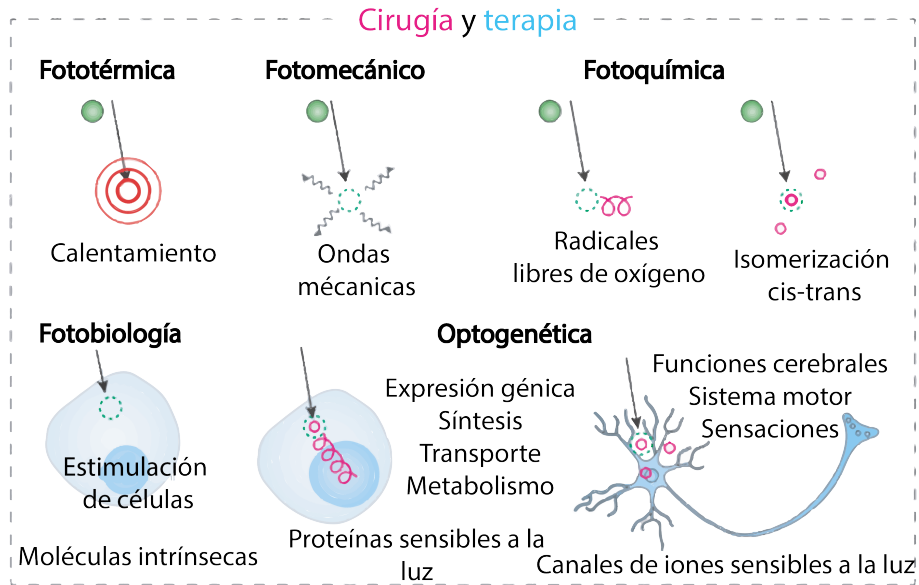


Figura 2.2: Mecanismos ópticos representativos utilizados en cirugía y terapia. Los objetos circulares representan fotones entrantes y salientes, con sus trayectorias indicadas por flechas sólidas y punteadas. Los colores de los círculos representan el espectro de la luz; los círculos punteados indican la absorción de los fotones de entrada. Para el caso de la terapia, están indicados los efectos específicos de la luz sobre los tejidos y las células. Reproducida de [30].

En la figura 2.3 se muestra la fluencia óptica versus el tiempo de exposición de algunas técnicas utilizadas en diagnóstico, terapia y cirugía.

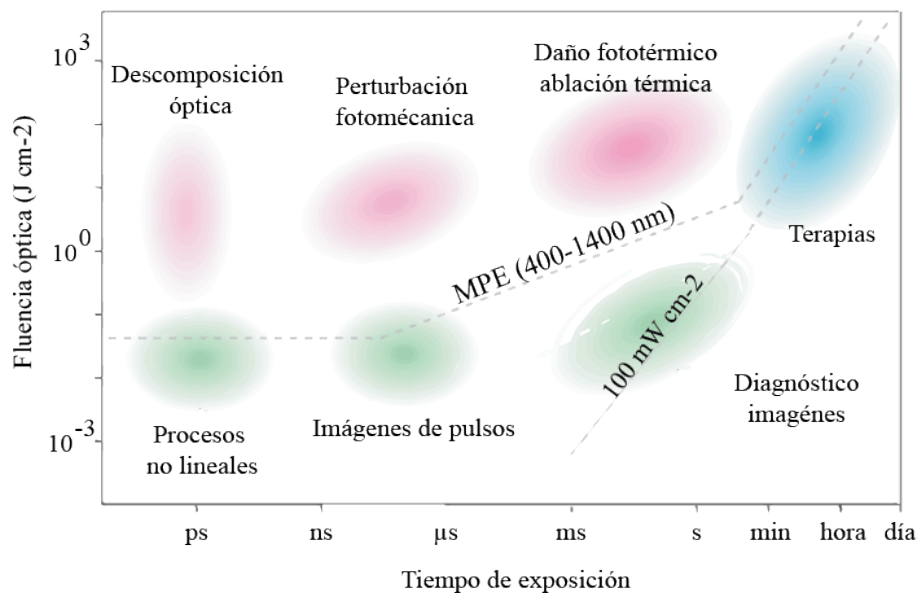


Figura 2.3: Técnicas ópticas mapeadas de acuerdo con su fluencia óptica y tiempo de exposición (ya sea tiempo de iluminación total para luz de onda continua o duración de pulso). Los colores representan áreas médicas: verde para diagnóstico, rosa para cirugía y azul para terapia. MPE, exposición máxima permitida. Reproducida de [30].

En el cuadro 2.4 se presentan algunas técnicas y dispositivos fotónicos utilizados en el área médica. Encontramos dispositivos muy conocidos como el otoscopio, oftalmoscopio, el oxímetro, etc. También se han desarrollado técnicas de imagen para el diagnóstico de enfermedades (endoscopia, tomografía de coherencia óptica, imágenes de fluorescencia, etc.) en cuanto al área de cirugía la utilización de diversos láseres ha hecho posibles avances en diferentes especialidades médicas [33, 34, 35]. Por último, hay un gran auge en cuanto al uso de dispositivos fotónicos en terapia, es importante mencionar que ya existen técnicas demostradas que son utilizadas para tratar ciertas enfermedades, pero en especial, en tratamientos contra el cáncer, los procedimientos térmicos mínimamente invasivos han obtenido un amplio reconocimiento en el campo de la extirpación de tumores [3]. Algunas de éstas técnicas se basan en inducir cambios en la temperatura de manera localizada para eliminar el tumor [36, 37].


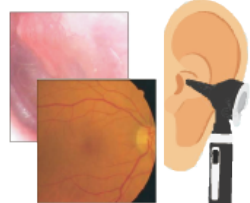
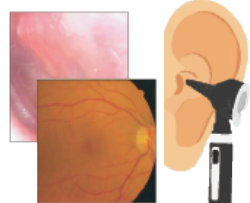
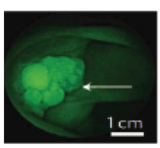
Diagnóstico óptico e imagen		Cirugía láser	Terapia	
<b>Pruebas de punto de atención</b>	<b>Diagnóstico con imágenes</b>	<b>Oftalmología</b> Córnea (láser de excímero ArF 193 nm) Queratoplastia (Holmio-YAG 2100 nm)	<b>Ultravioleta</b> 100 - 400 nm Lupus vulgar UV radiation, 95% UVA (320–400 nm) y 5% UVB (290–320 nm)	<b>Visible</b> 400-700 nm Ictericia neonatal 460–490 nm Terapia de luz para trastornos de estado de ánimo Tratamiento antimicrobiano 405–470 nm
Otoscopio	Endoscopia	<b>Tratamientos dermatológicos y estéticos</b> Remover marcas de la piel (Dye 585 nm 0.4–2 ms; 5–10 J cm <sup>-2</sup> ) Rejuvenecimiento (CO2 lasers (10.6 μm; 1–10 ns; 5 J cm <sup>-2</sup> ))	Psoriasis UVB Vitiligo UVA	<b>Infrarojo</b> 700 - 1800 nm Fotobiomodulación Neuromodulación térmica Terapia fotodinámica <b>Terapia fototérmica</b> (ablación láser)
Oftalmoscopio	Cápsula endoscópica	<b>Urología y gastroenterología</b> Hiperplasia de próstata (Nd:YAG 532 nm) Litotricia (Holmio-YAG)		<b>Tratamientos térmicos</b> Ablación por: Radiofrecuencia ultrasonido altamente enfocado Microondas Crioblación Microcalentadores
Oxímetro	Imágenes oftálmicas	<b>Cardiología</b> Extracción de electrodos de marcapasos XeCl pulsado (100–200 ns, 3–6 J cm <sup>-2</sup> )		
Detección colorimétrica	Tomografía de coherencia óptica			
	Tomografía óptica difusa			
	Imágenes de fluorescencia			
				

Figura 2.4: Técnicas y dispositivos fotónicos utilizados en diversas áreas médicas.

### 2.1.2. Dispositivos fototérmicos de fibra óptica.

La fibra óptica se ha utilizado en la industria médica incluso antes de su adopción y posterior explosión como la tecnología elegida para las telecomunicaciones [38, 39]. Las ventajas de las fibras ópticas han sido reconocidas por la comunidad médica desde hace mucho tiempo. Las fibras ópticas son delgadas, flexibles, están fabricadas con materiales dieléctricos, son inmunes a la interferencia electromagnética, son químicamente inertes, no tóxicas y además de tamaño pequeño (del orden de  $\mu m$ ). También se pueden esterilizar utilizando técnicas estándar de esterilización médica. Su principal ventaja radica en el hecho de que son delgadas y flexibles, por lo que pueden introducirse en el cuerpo para realizar funciones de sensado, adquisición de imágenes y tratamien-

tos quirúrgicos y terapéuticos de forma remota [40]. Su aplicación biomédica inicial y más exitosa ha sido en el campo de las imágenes endoscópicas. Antes del desarrollo de estos dispositivos, el único método para inspeccionar el interior del cuerpo era mediante cirugía invasiva. Las fibras ópticas generalmente se utilizan también para llevar luz a regiones de difícil acceso dentro del cuerpo, ya sea para iluminar el tejido e inspeccionarlo, o si se usa luz láser con características adecuadas, se pueden generar efectos térmicos para cortar, extirpar o calentar el tejido [41].

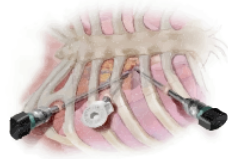


<p>* Cirugía mínimamente invasiva: <b>necesidad de sondas y catéteres desechables</b></p> <p>* Miniaturización, automatización y robóts quirúrgicos: <b>necesidad de catéteres instrumentados</b></p>	
<p>* Sensores compatibles con equipos de resonancia magnética, tomografía computarizada, PET así como tratamientos de ablación térmica con radiación de RF o microondas: <b>necesidad de sensores de fibra</b></p>	
<p>* Incremento del uso láser: <b>necesidad de dispositivos de guiado de fibra</b></p> <p>* Mayor uso de imágenes ópticas y técnicas de escaneo: <b>necesidad de sondas de fibra OCT</b></p>	

Figura 2.5: Tendencias en la industria médica que promueven el uso de fibras ópticas.

Las fibras ópticas han revolucionado la medicina de muchas maneras y continúan haciéndolo gracias al advenimiento de nuevas tendencias quirúrgicas, como se resume en la figura 2.5. Una de esas tendencias es la cirugía mínimamente invasiva (CMI) donde ahora la opción es evitar operar al paciente y en su lugar realizar pequeñas incisiones o cortes a través de los cuales se insertan una variedad de instrumentos quirúrgicos como catéteres y sondas, minimizando el dolor y las molestias postoperatorias [42]. Además, hoy en día se ha incrementado el uso de robots quirúrgicos, de esta manera se espera que en el futuro, un cirujano podrá operar de forma remota utilizando brazos de control para realizar un procedimiento quirúrgico desde la comodidad de su consultorio mientras el paciente se encuentra en una ubicación remota del hospital [43]. Sin embargo, uno de los problemas con este tipo de sistemas es el hecho de que el cirujano pierde la retroalimentación manual real y no tiene sensibilidad de la fuerza necesaria para aplicar a un bisturí u otras herramientas quirúrgicas. Esto se denomina retroalimentación háptica. Estos “cirujanos robóticos” operan utilizando herramientas y catéteres muy pequeños y para que los elementos sensores sean compatibles con instrumentos tan delgados, la fibra óptica representa una solución ideal para proporcionar forma, posición y detección de fuerza (desarrollo de sensores de fibra óptica). Debido a la versatilidad de las fibras ópticas y su uso en áreas médicas se ha buscado también la fabricación de dispositivos para realizar procedimientos terapéuticos. Por ejemplo, el uso de fibras ópticas para generar efectos térmicos para terapia ha mostrado un buen potencial. A la fecha, se ha reportado la utilización de fibras ópticas para guiar luz láser que interactúa con el tejido para incrementar su temperatura, y también el uso de microcalentadores de fibra óptica, que cumplen una función similar y se describen a continuación.



---

## Efectos térmicos inducidos con láser mediante fibras ópticas

En las últimas décadas, la técnica de ablación con láser (LA, por sus siglas en inglés) ha demostrado efectividad en el campo clínico. Ya se han demostrado resultados prometedores en LA paliativa mínimamente invasiva o LA potencialmente curativa de carcinoma hepatocelular, metástasis hepática y nódulos en la tiroides [14-19]. La LA puede permitir la destrucción de las células tumorales al dirigir la energía de la luz hacia el tejido a través de fibras ópticas [18,21]. La energía de la luz se absorbe y se convierte en calor, y el aumento posterior de la temperatura del tejido induce necrosis coagulativa (la muerte del tejido) en el objetivo [19, 22, 23]. Las dos ventajas principales de la luz láser guiada a través de fibra óptica son las siguientes: (i) su introducción en el cuerpo requiere típicamente requiere de agujas finas flexibles no traumáticas, permitiendo realizar procedimientos endoscópicos mínimamente invasivos; (ii) es posible adecuar el patrón de irradiación para modular la distribución de temperatura en relación con la forma del tejido a tratar mediante micro-patronos de la superficie de la fibra óptica de suministro [44]. A pesar de estas ventajas la conversión de luz en calor está limitada a la cantidad de luz que pueden absorber las moléculas que constituyen los tejidos; para producir el incremento de temperatura deseado generalmente se necesita utilizar láseres de alta potencia ( $\geq 2$  W) [45, 46, 47]. Los sistemas láser de alta potencia son costosos, en comparación con láseres de baja potencia y generalmente necesitan sistemas de enfriamiento para su correcto funcionamiento. En la figura 2.6 se muestra un ejemplo de la aplicación de luz láser para el tratamiento de cáncer en vías biliares. El tratamiento se realizó con una láser operando a una longitud de onda de 940 nm, guiado a través de una fibra óptica multimodo con un núcleo de 440  $\mu\text{m}$ . La fibra fue introducida en el conducto biliar y la potencia utilizada para llevar a cabo la prueba fue de 7 W con un tiempo de exposición de 7 minutos. La evaluación del daño térmico fue llevada a cabo mediante un análisis histológico y se mostró que el incremento de temperatura alcanzado con el tratamiento fue efectivo para producir daños en el tejido cancerígeno [48]. Nótese sin embargo que la potencia del láser es alta, y esto puede producir daños importantes en el tejido aledaño. Además, el tratamiento se basa en la absorción de la luz en el tejido, y esta característica puede variar en función del tejido a tratar.

### Microcalentadores de fibra óptica.

Con el desarrollo de la nanotecnología se ha hecho posible la fabricación de nanopartículas altamente eficientes para convertir la luz en calor. Esta característica atractiva ofrece nuevas posibilidades para desarrollar nanoacalentadores o cuando se usan fibras ópticas microcalentadores (diámetro de la fibra óptica 100-600 ( $\mu\text{m}$ )) capaces de calentar regiones espaciales pequeñas y delimitadas. Cuando una nanopartícula es iluminada por un haz de luz, algunos de los fotones incidentes serán esparcidos por la nanopartícula mientras que otros serán absorbidos. Los fotones absorbidos son responsables de la producción de calor y en algunos casos de luminiscencia (ver figura 2.7).

Los microcalentadores de fibra óptica se basan en el depósito de nanomateriales en la superficie de la fibra óptica. La luz láser que es guiada a través de la fibra óptica interactúa con los nanomateriales, produciendo fuentes de calor a través de la absorción. Se ha demostrado el uso de los microcalentadores con fibra ópticas utilizando nanotubos de carbono (NTC) (mediante el depósito ópticamente impulsado [49]) y microcalentadores con nano películas de oro depositadas mediante la técnica de sputtering. (Ver figura 2.8,A).

Otro de tipo de aplicación de los microcalentadores es la generación de microburbujas. Se ha reportado la generación de microburbujas para la detección de concentración de sacarosa y peróxido

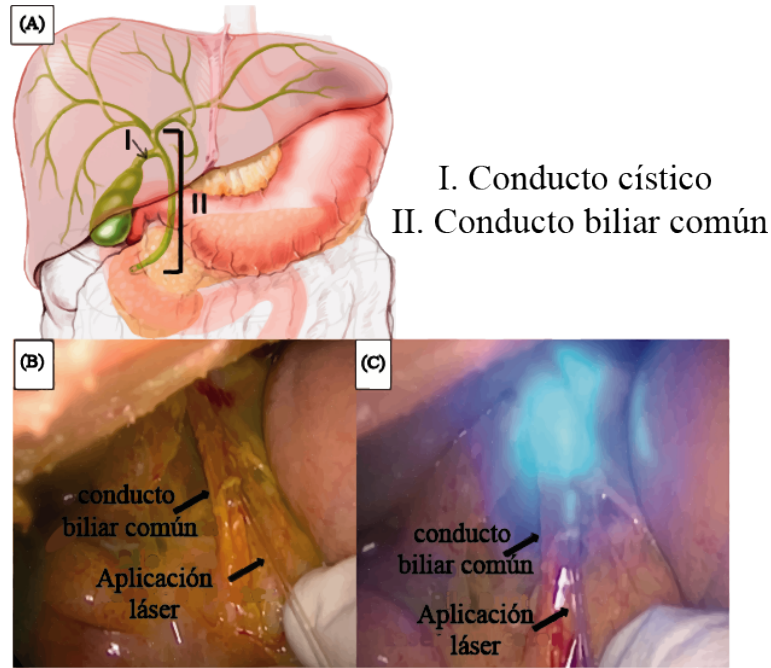


Figura 2.6: Esquema de la anatomía del árbol biliar (A). Fibra óptica que guía la luz láser en el conducto biliar común a través de una incisión longitudinal de 1 cm (B) y ablación laser (C). Se tomaron imágenes utilizando la cámara laparoscópica. Imagen tomada de [48]

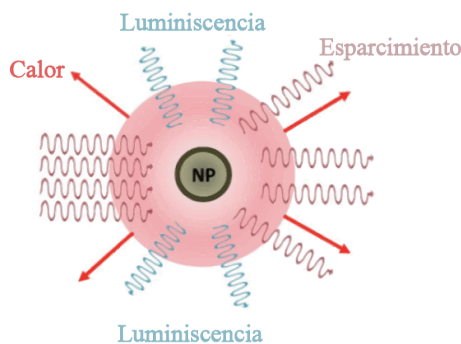


Figura 2.7: Representación esquemática de los diferentes procesos activados cuando un haz de luz láser interactúa con una nanopartícula. Se incluye la presencia de dispersión, luminiscencia y generación de calor. El calor y la luminiscencia se producen como resultado de la absorción de la luz. Imagen tomada de [6]

de hidrógeno[50]. En este caso se deposita una nano película de oro (mediante la técnica de sputtering) en la punta de una fibra óptica de  $125 \mu\text{m}$  de diámetro, para fabricar el microcalentador. El microcalentador es introducido en un capilar de sección transversal cuadrada, el capilar se llena con una disolución de sacarosa con agua desionizada. Un láser con una longitud de onda de  $1550 \text{ nm}$  se acopló a la fibra y la interacción de la luz láser con la nano película produce suficiente calor para generar una burbuja de  $58.8 \mu\text{m}$  de diámetro. Cuando aumenta la concentración, aumenta el punto de ebullición y la solución necesita más calor para evaporarse y generar microburbujas. El diámetro de la microburbuja que se genera puede asociarse con la concentración de la mezcla (ver figura 2.8,B)).

La generación de burbujas en fibras también se ha utilizado para sensores microfluídicos y controladores de flujo [51]. En la figura 2.8,C) se muestra un microcalentador dentro de un canal microfluídico hecho de polidimetilsiloxano (PDMS) y lleno de agua destilada. El micro calentador se fabrica depositando una película delgada de Au en la punta de una fibra monomodo convencional utilizando un evaporador térmico. Cuando la luz láser de 980 nm con una potencia de 20 mW es guiada a través de la fibra, la película absorbe la radiación y se calienta, el calor generado es suficiente para vaporizar el agua, de tal manera que se genera una burbuja en la superficie de la fibra. Por último, se ha reportado un micro-calentador de fibra óptica basado en un cristal de silicio empalmado en la punta de una fibra monomodo[52]. Con este dispositivo se alcanzan temperaturas mayores a 1000°C (ver figura 2.8,D)).

Como hemos visto los microcalentadores presentan grandes ventajas, por ejemplo, la conversión térmica que se lleva a cabo con el depósito de nano películas de Au, utilizando potencias de láser del orden de *mW* y la flexibilidad que representa el utilizar fibras ópticas . Estas características los hacen dispositivos prometedores para ser utilizados en terapia de hipertermia.

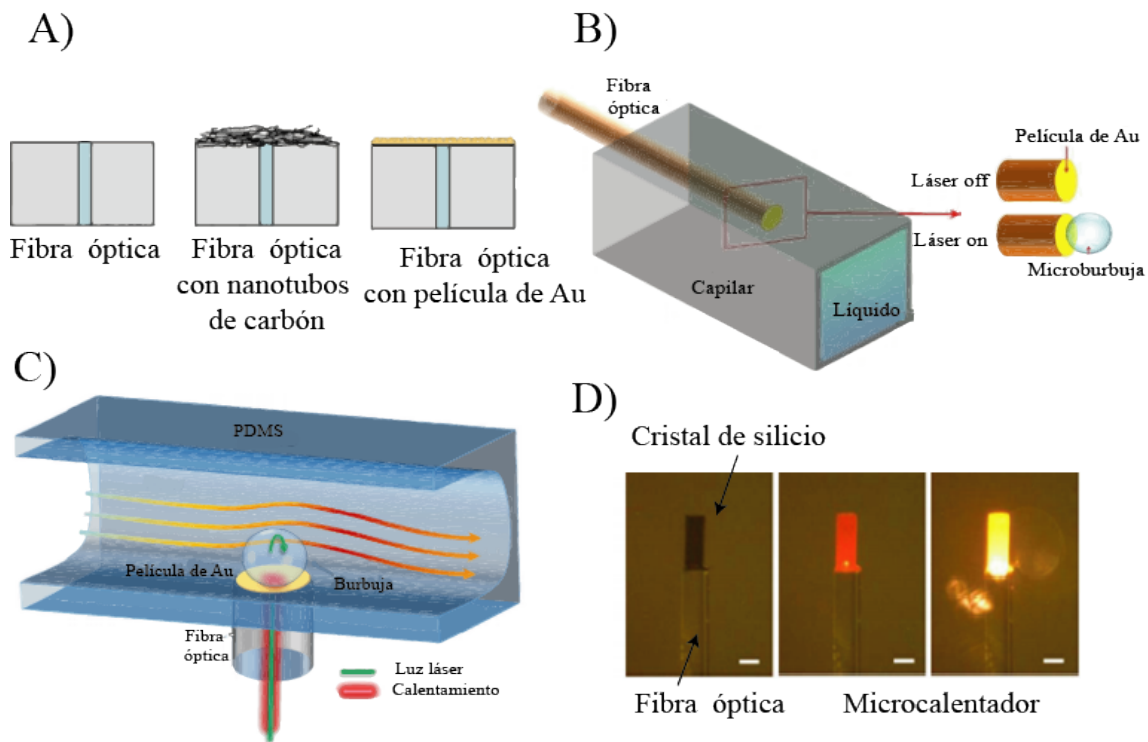


Figura 2.8: A) Esquema representativo de microcalentadores con nanotubos de carbono y nano películas de Au [53]. B) Generación de microburbujas para la detección de sacarosa [50]. D) Generación de microburbujas en un canal microfluídico [51] y C) micro-calentador fabricado con un cristal de silicio, el dispositivo alcanza temperatura de hasta 1000 °C [52].

## 2.2. Tratamientos de hipertermia.

El cáncer es una de las enfermedades más letales en el mundo, se calcula que tan solo en 2015, 8.8 millones de personas murieron de cáncer casi una de cada 6 muertes en el mundo [54]. Los métodos terapéuticos estándar para tratar el cáncer incluyen cirugía, quimioterapia y radioterapia, sin em-

bargo, en general estos tratamientos no son del todo efectivos y esto se debe a las dificultades para tratarlo. Algunas de las dificultades para tratar el cáncer se deben a sus capacidades distintivas para el escape inmune (las células cancerosas pueden ser invisibles para el sistema inmunológico y no pueden ser eliminadas por este), la metástasis y la resistencia a las terapias contra el cáncer. De esta forma, se han propuesto terapias alternas que buscan ser más eficientes, locales (sólo afectan el tumor) y menos agresivas. Dentro de estas se encuentran las terapias biológicas, el uso de medicina homeopática, terapia fotodinámica, inmunoterapia y terapia de hipertermia [55].

### 2.2.1. ¿Qué es la terapia de hipertermia?

El término hipertermia es una combinación de dos palabras griegas: hiper (aumento) y therme (calor), básicamente se refiere a un aumento de la temperatura. La hipertermia consiste en elevar la temperatura de todo el cuerpo o de una parte del cuerpo por encima de la temperatura normal durante un período de tiempo. El rango de la temperatura aplicada en esta terapia fluctúa de 41 °C a 45 °C. El aumento de la temperatura provoca cambios fisiológicos en las células cancerosas y como consecuencia su muerte. En la tabla 2.9 se muestra el efecto del calentamiento sobre los tejidos cuando la temperatura es superior a 43 °C.

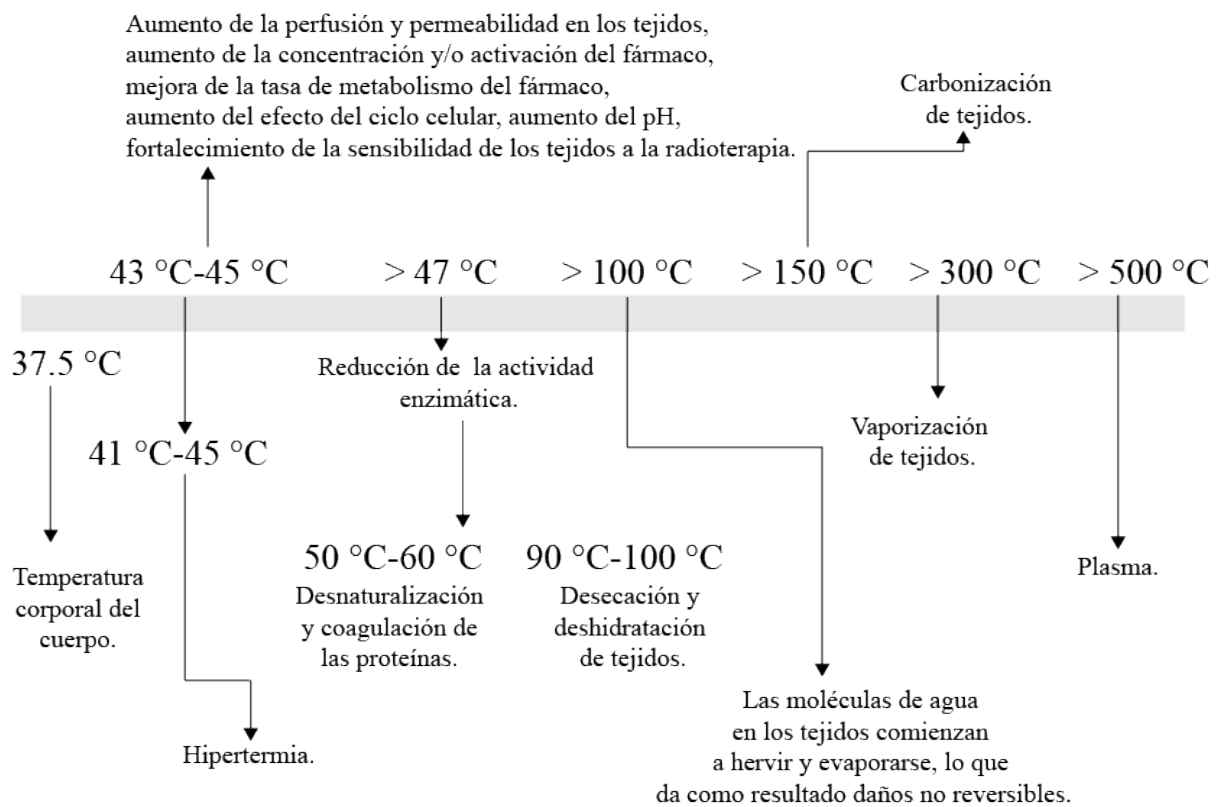


Figura 2.9: Efectos en los tejidos producidos por el aumento de la temperatura.

En la figura 2.10 se presenta un esquema de los procesos biológicos producidos por la hipertermia y que desencadenan en la muerte celular, ya sea por apoptosis o necrosis. En el caso de la apoptosis, también conocida como muerte celular programada, es un proceso fisiológico que se activa cuando las células que ya no son necesarias se eliminan del cuerpo; en este caso las células inducen su muerte a propósito. Por otro lado, la necrosis es un proceso de muerte celular producido, por lo

general, por la falta de riego sanguíneo como consecuencia de traumatismos (físicos, químicos, irradiación o agentes infecciosos, daño mecánico, en nuestro caso por temperaturas extremas, etc)

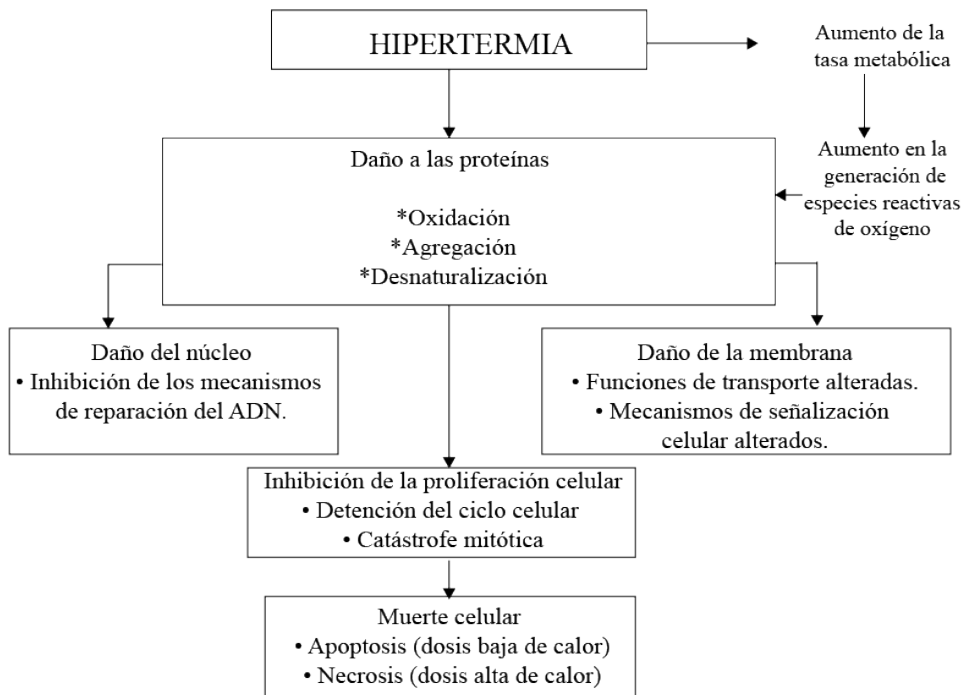


Figura 2.10: *Cambios celulares inducidos por hipertermia que podrían conducir a la muerte de células tumorales [56]*

El procedimiento para realizar el tratamiento de hipertermia depende de la naturaleza del tumor a tratar. De manera general, hay dos procesos que pueden seguirse para la hipertermia: el calentamiento local/regional (se calienta solo una parte del organismo) y el sistémico (consiste en calentar todo el cuerpo). Cuando se usa hipertermia local [57] el calor se aplica en un área pequeña, como un tumor. Para llevar a cabo los métodos de hipertermia se usan varias técnicas para suministrar energía a fin de aumentar la temperatura en el área a tratar. Se pueden usar diferentes fuentes de energía para generar calor, por ejemplo, microondas, radiofrecuencia, ultrasonido e inclusive aplicar temperaturas muy bajas.

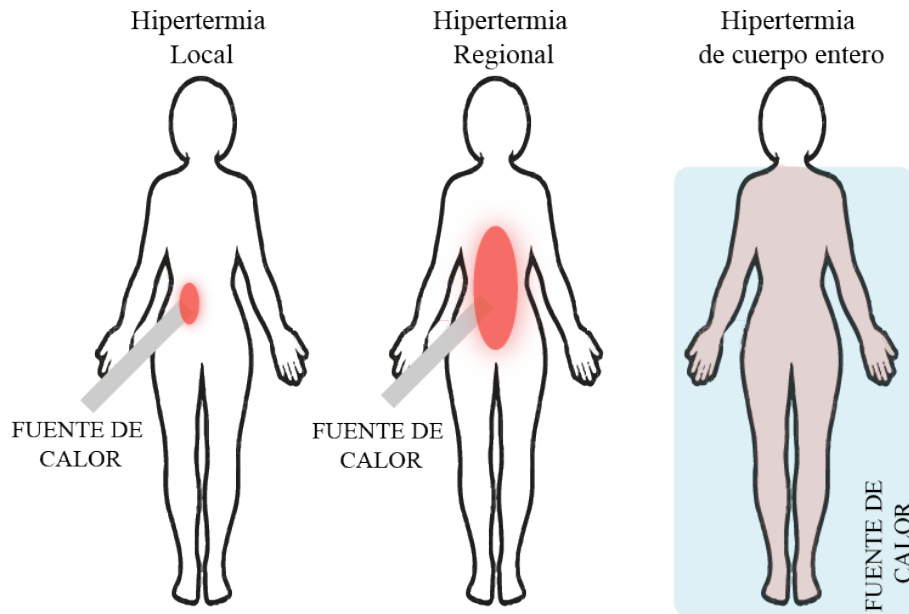


Figura 2.11: Representación de los métodos de hipertermia.

### 2.2.2. Tratamientos de hipertermia

Una familia particular de técnicas mínimamente invasivas está representada por el uso de fuentes de energía, que inducen un incremento de temperatura localizado (luz láser (LA), ablación por radiofrecuencia (RFA, por sus siglas en inglés), ultrasonido enfocado de alta intensidad (HIFU, por sus siglas en inglés) y microondas (MW, por sus siglas en inglés)) y el uso de campos magnéticos para destruir células cancerosas mientras se conserva el tejido sano circundante. A continuación, se muestran las técnicas mínimamente invasivas más utilizadas y algunas aplicaciones en el tratamiento de tumores (ver figura 2.12).

**Ablación láser (LA).** La luz láser es guiada por una fibra óptica (diámetro de 300–600  $\mu\text{m}$ ), en contacto con el tumor. La terapia se basa en los efectos fototérmicos relacionados con la absorción de luz láser por el tejido biológico, lo que resulta en hipertermia tisular alrededor de donde se aplica el calor. La extirpación del tumor puede atribuirse a varios mecanismos, incluida la formación de plasma, la vaporización de tejidos, la combustión y la fragmentación explosiva de tejidos. Las longitudes de onda de luz típicas utilizadas para la eliminación del cáncer son 980 nm (láser de diodo) y 1064 nm (láser Nd: YAG), que garantizan una profundidad óptima de penetración de la luz en el tejido. La eficacia de la terapia está relacionada con varios parámetros: ajustes del láser (potencia, energía, tiempo de exposición), longitud de onda del láser, modalidades de emisión del aplicador, así como las características de absorción del tejido objetivo. La LA se ha utilizado para tratar tumores hepáticos [58], riñón e hígado [59], nódulos en la tiroides benignos [60] y gliomas [61].

**Microondas (MW)** . Mediante técnicas de imágenes, el tumor se localiza y se coloca una antena de microondas delgada (calibre 14.5) directamente en el tumor. Un generador de microondas emite una onda electromagnética a través de la parte expuesta no aislada de la antena. Las microondas electromagnéticas agitan las moléculas de agua en el tejido circundante, produciendo fricción y calor, lo que induce la muerte celular. Las principales ventajas de la tecnología de microondas, incluyen temperaturas intratumorales más altas, mayores volúmenes de afectación y tiempos de

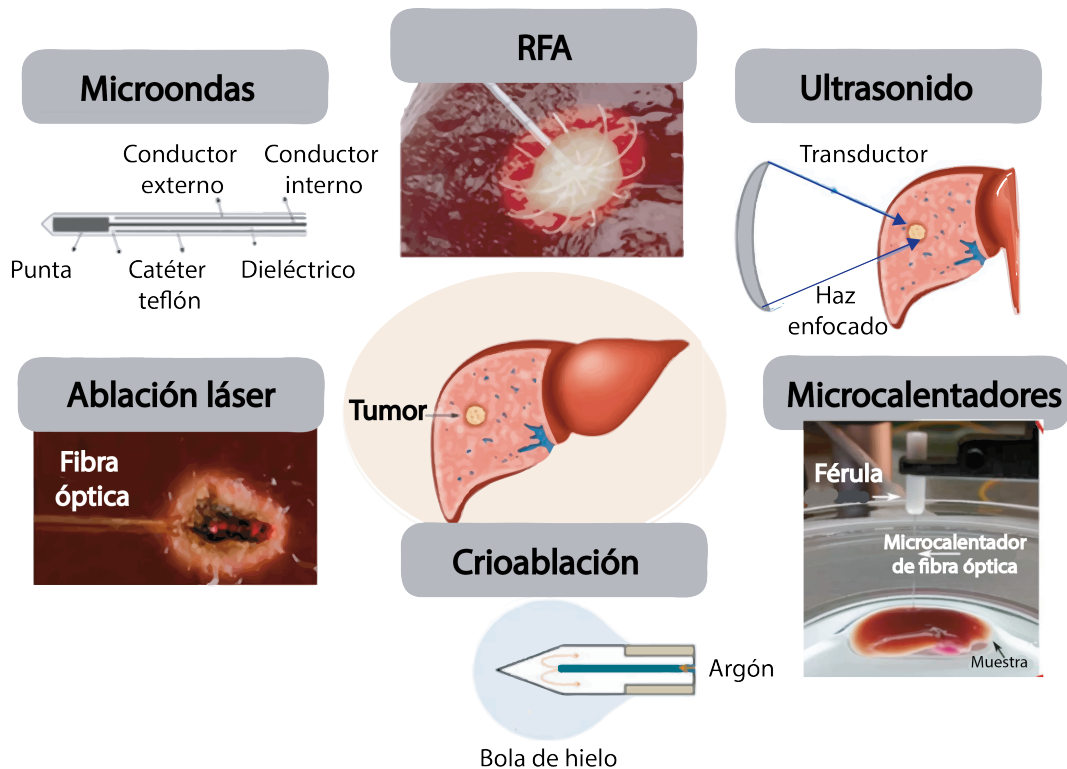


Figura 2.12: Técnicas mínimamente invasivas para el tratamiento de tumores. Imagen adaptada de [3]

terapia más cortos [62].

En las clínicas el **ultrasonido focalizado de alta intensidad (HIFU)** se ha aplicado para tratar una variedad de tumores malignos sólidos con un volumen bien definido que incluye páncreas, hígado, próstata, mama, fibromas uterinos y sarcomas de tejidos blandos. En comparación con las modalidades convencionales de tratamiento de tumores, como la cirugía abierta, la radioterapia y la quimioterapia, el HIFU tiene las ventajas de ser no invasivo, no ionizante y presenta menos complicaciones después del tratamiento. Hay dos mecanismos principales involucrados en la hipertermia por HIFU: un efecto térmico y un efecto mecánico, es el efecto térmico el que se utiliza para la hipertermia. El efecto térmico de HIFU es la generación de calor debido a la absorción de la energía acústica con una elevación rápida de la temperatura en el tejido local. La temperatura del tejido alcanza más de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  y generalmente conducirá a la muerte celular instantánea e irreversible a través de la necrosis, que es el mecanismo principal para la destrucción de las células tumorales en la terapia con HIFU. El enfoque del haz de ultrasonido produce altas intensidades ( $100\text{-}10\ 000\ \text{W}/\text{cm}^2$ , con presiones de compresión máximas de hasta  $70\ \text{MPa}$  y presiones de rarefacción de hasta  $20\ \text{MPa}$ ); en una ubicación específica dentro de un volumen pequeño (por ejemplo, aproximadamente  $1\ \text{mm}$  de diámetro y aproximadamente  $10\ \text{mm}$  de longitud), lo que minimiza el potencial de daño térmico al tejido fuera de la región focal [63].

La energía de **radiofrecuencia (RF)** se ha utilizado con éxito durante 40 años en el tratamiento neuroquirúrgico de tumores cerebrales pequeños, y ha demostrado ser una técnica segura y reproducible. La técnica se basa en suministrar energía de RF al tejido a través de una punta de electrodo expuesta. La ablación de tumores sólidos con RF resulta del calentamiento resistivo local, que se produce cuando los iones siguen las oscilaciones del campo eléctrico alterno de alta

frecuencia. El calentamiento comienza inmediatamente adyacente a la punta del electrodo activo y se extiende hacia el tejido circundante, lo que induce la muerte celular como resultado de la desnaturalización irreversible de las proteínas. En la actualidad existen diversos dispositivos generadores de RF para ablación, tal como se muestra en la figura 2.13. En el inciso a) el electrodo de perfusión HiTT 106 tiene microporos en la punta de la aguja para infusión salina. La bomba de jeringa controlada digitalmente se conectó al generador de RF de 60 W (frecuencia, 375 kHz) para proporcionar un flujo salino continuo a través de los microporos hacia el tejido circundante durante la ablación. (b) El electrodo de punta fría (grupo enfriado internamente) se conectó al generador de RF de 250 W (frecuencia, 480 kHz). Los ejes de las tres sondas enfriadoras están separados 5 mm y aisladas eléctricamente solo 2.5 cm de punta activa es expuesta. La guía acrílica mantiene la distancia correcta entre las sondas. (c) Electrodo RF 3000 (12 dientes expandibles) con dientes curvos completamente desplegados asemejándose a un paraguas. El generador de corriente eléctrica alterna funciona a 200 W (frecuencia, 480 kHz). Las ondas de RF emanan de cada diente. (d) Electrodo modelo 1500 (electrodo expandible de nueve dientes) con dientes curvos completamente desplegados en configuración de un árbol de navidad. El generador funcionaba a 150 W (frecuencia, 460 kHz) [64].

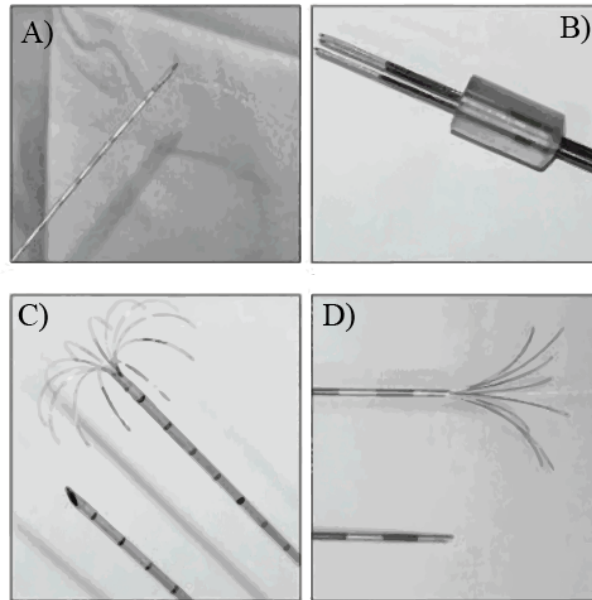


Figura 2.13: *Electrodos empleados en ablación por radiofrecuencia a) electrodo de perfusión HiTT 106, b) electrodo de punta fría (Cool Tip), c) electrodo RF 3000 y por último d) electrodo 1500. Imagen adaptada de [64]*

El control de la temperatura en los procedimientos de hipertermia es de suma importancia, pues como se ha visto la influencia del aumento de la temperatura tiene diversas afectaciones en los tejidos, de modo que la termometría para llevar a cabo las terapias es clave para el éxito de estas.

### 2.3. Termometría en terapia de hipertermia

Para llevar a cabo la terapia de hipertermia se necesitan tres elementos: una fuente de calentamiento, un sistema de control para ajustar la dosis aplicada y un sistema de termometría para monitorear la evolución de la temperatura. Este último elemento es de suma importancia, pues



como hemos visto el monitoreo de la temperatura se considera particularmente beneficioso para ajustar la energía suministrada durante el tratamiento. Actualmente, la tecnología de medición de temperatura incluye principalmente dos tipos: mediciones de temperatura no invasivas e invasivas. En el caso de la termometría no invasiva, una alternativa prometedora es la termometría por resonancia magnética (TRM), ofreciendo la capacidad de realizar un mapeo 3D de la temperatura del cuerpo en tiempo real [4], aunque tiene algunas limitaciones serias que incluyen:

- es una técnica costosa
- no es ampliamente disponible
- no es aplicable a todos los tipos de tejido
- no es lo suficientemente precisa y estable

En el caso de los métodos invasivos los dispositivos son mucho más rentables que la TRM. Dentro de los dispositivos más utilizados se encuentran los termopares y los sensores de fibra óptica (FOS). De hecho, en el mercado existen sondas de suministro de calor que ya integran los sensores de temperatura (por ejemplo, el dispositivo StarBurst® XL RFA [65]), minimizando así la invasividad del procedimiento (ver figura 2.14).

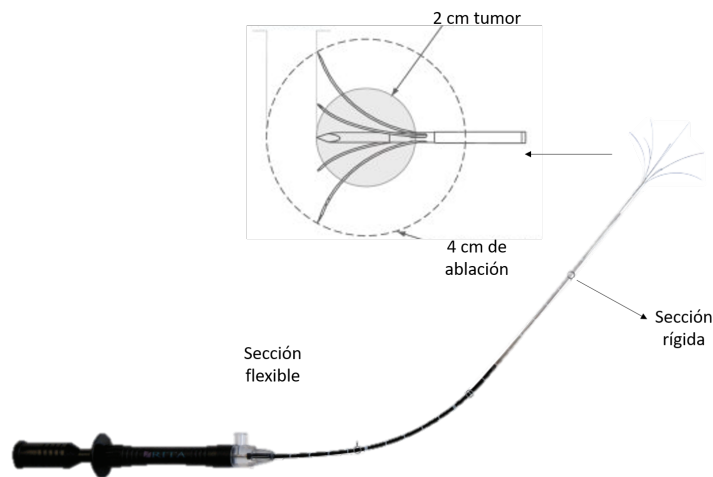


Figura 2.14: El electrodo de RFA StarBurst es un dispositivo versátil que cuenta con secciones rígidas de (metal) y flexibles (polímero). Su capacidad para doblarse hasta 90 grados en todas las direcciones permite una fácil incorporación en sistemas de resonancia magnética y tomografía computarizada. Su innovador diseño permite que se utilice en procedimientos percutáneos, laparoscópicos e intraoperatorios. Presenta múltiples capacidades de tamaño de ablación esférica de hasta 5 cm de diámetro en incrementos de 1 cm, y cuenta 5 termopares para la medición de temperatura en tiempo real. Reproducida de [65]

### 2.3.1. Termometría con fibras ópticas

La razón principal de interés en los sensores de fibra óptica, en la mayoría de los casos, se deriva de las diferencias fundamentales entre el uso de la fibra óptica y un cable de metal para la transmisión de señales. Estas diferencias otorgan a los sensores de fibra óptica las siguientes ventajas:

- 
1. **Inmunidad eléctrica, magnética y electromagnética.** Una de las características más importantes del sensor de temperatura de fibra óptica. Las fibras ópticas están hechas de vidrio o polímero, materiales aislantes, por lo tanto, no conducen electricidad, no pueden (en principio) introducir rutas de cortocircuito o problemas de seguridad eléctrica. Del mismo modo, no absorben cantidades significativas de campos de radiación electromagnética ni se calientan con dichos campos lo cual evita la introducción de errores térmicos en las lecturas.
  2. **Tamaño de sensor pequeño.** Dado que el sensor típico no tiene que tener un diámetro mayor que la fibra misma ( $125\mu m$ ), el sensor puede, en principio, ser extremadamente pequeño. Esto permite su uso en aplicaciones como la medicina o la microelectrónica donde el tamaño es crítico.
  3. **La seguridad.** El problema de seguridad puede ser la razón principal para el uso de sensores de fibra óptica en el área biomédica. La mayoría de los sensores de fibra óptica no requieren energía eléctrica en el extremo del sensor del sistema. Generan su propia señal óptica o son “alimentados” de forma remota por una fuente de luz acoplada a la fibra óptica. Por lo tanto, no presentan peligro de chispas eléctricas en entornos peligrosos.
  4. **Capacidad de mediciones remotas.** El pequeño tamaño de la fibra y su inercia eléctrica, química y térmica permiten la ubicación del sensor en el interior de equipos complejos y, por lo tanto, proporcionan acceso a lugares difíciles donde la temperatura puede ser de interés.

Existe una gran diversidad de técnicas que se utilizan para la medir la temperatura con tecnología de fibras ópticas. El sensor puede formarse a partir de la propia fibra (denominado sensor intrínseco) o de un material o estructura unida al extremo de la fibra (denominado sensor “extrínseco”). Los sistemas más sensibles utilizan a la fibra como sensor. Por ejemplo, la fibra puede estar recubierta con un material cuyo coeficiente de expansión térmica sea diferente al de la fibra. Cuando se calienta la fibra es estresada por este recubrimiento y la longitud del camino óptico dentro de la fibra se altera ligeramente. Este cambio puede detectarse interferométricamente detectando la diferencia de fase entre la luz que emerge de la fibra de detección y la de una segunda fibra de referencia sin tensión [66].

Se han desarrollado muchos sistemas de interferometría de fibra óptica para detectar una amplia variedad de parámetros, estos sensores de temperatura presentan sensibilidades altas [67]. Sin embargo, en el supuesto de que los sensores comerciales deben ser pequeños, fáciles de fabricar y de costo relativamente bajo, la mayor parte del trabajo de desarrollo en instrumentación de medición de temperatura de fibra óptica se ha centrado en varios tipos de sensores no interferométricos formados con materiales ópticos unidos al final de la fibra óptica. Cualquier material cuyas propiedades ópticas cambien con la temperatura puede, en principio, formar la base de un sensor óptico de temperatura. Los posibles parámetros que pueden cambiar con la temperatura incluyen: absorción o transmisión, reflexión, índice de refracción y fluorescencia. Se han demostrado varios esquemas de sensores de temperatura de fibra óptica la mayoría de estos centrados en rejillas de Bragg de período largo [68, 69], interferómetros de fibra [70], dispersión de Brillouin / Raman [71] y los sensores fluorescentes de fibra óptica [72]. De estos, la termometría de fluorescencia es una de las más versátiles y útiles.

---

## 2.3.2. Termometría de fluorescencia en fibras ópticas

### 2.3.2.1. Fotoluminiscencia en termometría de fibra óptica

La fotoluminiscencia es la emisión de luz de un material tras la absorción de luz. Cualquier luminiscencia inducida por la absorción de fotones se llama fotoluminiscencia. El espectro de excitación de un material fluorescente, es decir, la energía incidente requerida para producir la fluorescencia, está determinado por el espectro de absorción del material fluorescente. Normalmente, el espectro de excitación es de energía más alta (longitud de onda más corta) que el de la emisión de la fluorescencia correspondiente. En la mayoría de los casos la fluorescencia de los materiales se ve afectada por la temperatura, lo cual permite que los materiales sean utilizados como termómetros fluorescentes en fibras ópticas.

### 2.3.2.2. Efectos causados por el aumento de la temperatura en los materiales fluorescentes

La fluorescencia de algunos materiales se ve fuertemente afectada por la temperatura. La fluorescencia cambia con las variaciones en la temperatura y, en general, disminuye su intensidad con el aumento de la temperatura hasta que finalmente desaparece. Algunas sustancias las cuales no son luminiscentes a temperatura ambiente, pueden presentar una fuerte luminiscencia a temperaturas muy bajas; algunos otros, como el  $Dy^{3+}$  dopado  $Y_3Al_5O_{10}$ , es luminiscente incluso a temperaturas muy altas ( $> 1000K$ ) [73]. De esta forma los cambios en la temperatura pueden modificar una o varias características de la luminiscencia; como las intensidades de bandas de emisión, la forma del espectro de emisión o decaimientos en la emisión, etc. Las variaciones en la luminiscencia debidas a los cambios de temperatura, es precisamente lo que permite el uso de éstos materiales como “termómetros fluorescentes” [74]. De acuerdo con el fenómeno que se utiliza para determinar la temperatura, los termómetros fluorescentes se pueden clasificar en (a) termómetros de corrimiento espectral de una transición específica, (b) termómetros de cambio en intensidad, considerando una transición o un par de transiciones, (c) termómetros por medición tiempos de vida y (d) termómetros luminiscentes basados en el ancho de banda, (ver figura 2.15). Algunos detalles de estos tipos de termómetros se describen a continuación.

- *Termómetros luminiscentes basados en el corrimiento espectral.* Se analiza el cambio de posición de las líneas espectrales como resultado en el cambio en la temperatura. El pico de emisión luminiscente presenta un corrimiento en su longitud de onda en función de la temperatura.
- *Termómetros luminiscentes basados en tiempos de vida.* El tiempo de vida  $\tau$  se define como el tiempo en que la intensidad luminiscente emitida  $I_t$  disminuye hasta  $1/e$  de su valor inicial después de ser excitada por un pulso láser [76]. La intensidad luminiscente dependiente del tiempo se relaciona con el tiempo de vida  $\tau$  de acuerdo a: 2.1.

$$I_t = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.1)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad en el tiempo  $t = 0$ . Las probabilidades de decaimiento de los niveles electrónicos dependen de varios factores, incluyendo la temperatura.

- *Termómetros luminiscentes basados en la intensidad (una transición).* La medición de la

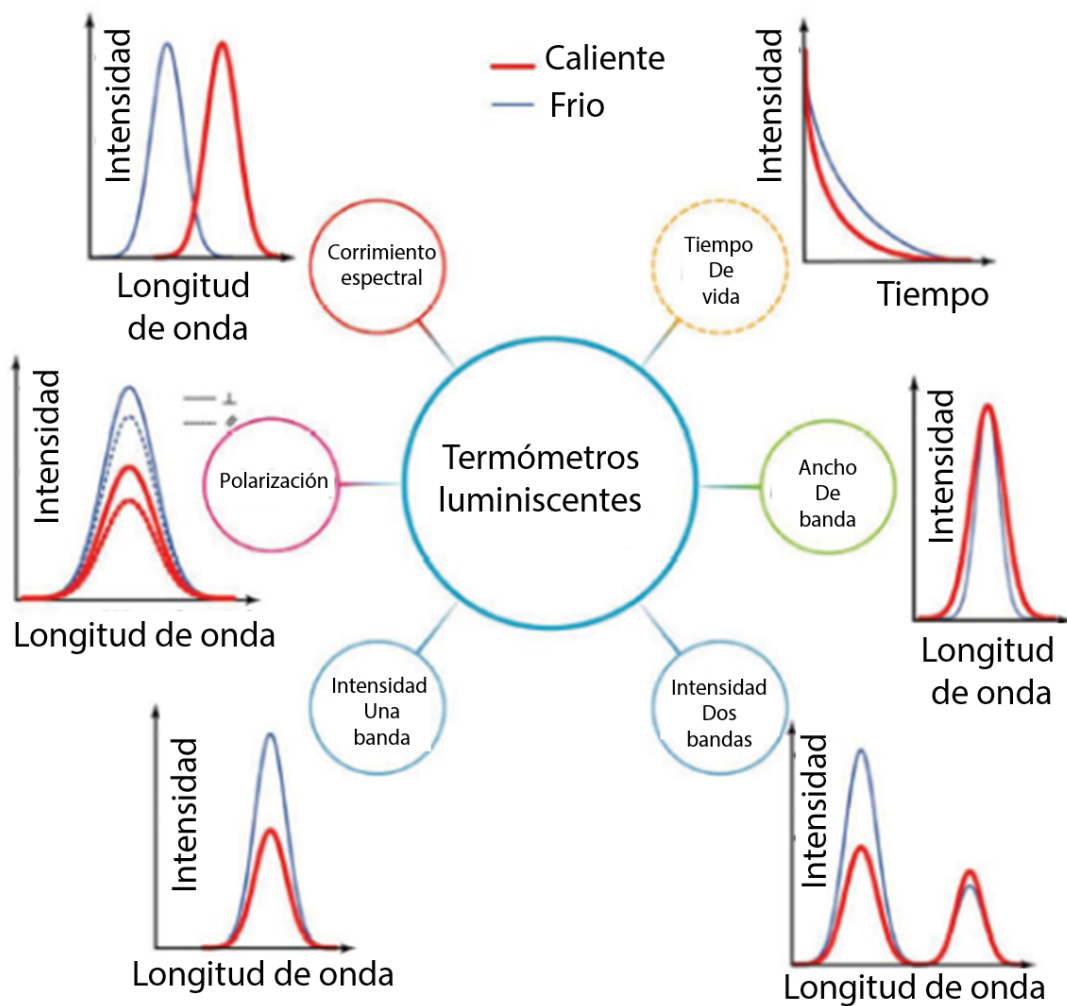


Figura 2.15: Representación de los posibles efectos por el incremento de la temperatura en la luminiscencia. Reproducida de [75].

temperatura se obtiene al analizar la intensidad luminiscente. Cuando la temperatura cambia, hay un cambio en el número de fotones emitidos por segundo, de manera que el espectro de emisión se vuelve menos (o más) intenso. Los cambios inducidos por la temperatura en la intensidad de la luminiscencia son generalmente causados por la activación térmica de los mecanismos de decaimiento no-radiativo.

- *Termómetros luminiscentes basados en la intensidad (dos transiciones).* Para este caso el espectro se compone de varias líneas espectrales. Las variaciones inducidas térmicamente se verán reflejadas en la variación de intensidad relativa de las líneas que componen el espectro. El cambio tiene lugar cuando los estados electrónicos a partir de los cuales se genera la emisión son muy cercanos en energía de tal manera que están acoplados térmicamente. Estos efectos pueden presentarse también en sistemas mixtos, es decir, sistemas que contienen más de una clase de centros emisores [77].
- *Termómetros luminiscentes basados en el ancho de banda.* Generalmente, las líneas de emisión de fósforos se ensanchan a medida que aumenta la temperatura. Esto se atribuye a

---

las vibraciones intrínsecas de la red (ensanchamiento homogéneo, alta temperatura ) o ante la presencia de diferentes centros luminiscentes o defectos (ensanchamiento no homogéneo, baja temperatura). Henderson e Imbusch describieron la dependencia de la temperatura del ancho de banda ( $W$ ) de las bandas de emisión y absorción como:

$$W(T) = W_0 \left( \coth \left( \frac{h\Omega}{2k_b T} \right) \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Donde:  $W_0$  es la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de la banda a  $0\text{ K}$  y  $h\Omega$  es la energía del fonón (vibración de la red) que interactúa con las transiciones electrónicas

La tabla 2.1 muestra un cuadro comparativo de los materiales más utilizados como termómetros luminiscentes. Un parámetro importante es la sensibilidad, en este rubro los puntos cuánticos presentan mayor sensibilidad seguidos de los iones  $Ln^{3+}$  y por último los tintes orgánicos. En cuanto al intervalo de temperatura de operación, este oscila entre  $280$  y  $423\text{ K}$  para todos los materiales. Observando las características de cada material en la tabla 2.1, podemos ver que los iones lantánidos resultan ser materiales eficientes para su uso como sensores de temperatura. La termometría con sensores de fibra óptica, por ejemplo, ha abierto nuevas posibilidades para medir temperatura utilizando materiales fotoluminiscentes [78] y en especial iones  $Ln^{3+}$ .

Tabla 2.1: Cuadro comparativo de diversos materiales fluorescentes utilizados en termometría óptica. La temperatura  $T_m$  indica la temperatura máxima a la cual se registró la sensibilidad relativa.[79, 80]

Materiales	Sensibilidad relativa (%K <sup>-1</sup> )	$\Delta T$ ( $T_m$ ) (K)	Parámetro
<b>Tintes orgánicos</b>			
Perileno y N-alil-N-metilnilina en PS	2.5	280–325 (320)	Tiempo de vida
Rodamina B en PDMS	2.3	293–373 (363)	Intensidad
Rodamina B en resina SU-8	1.3	293–353 (338)	Relación de intensidad
<b>Puntos cuánticos</b>			
CdSe en Nps de SiO <sub>2</sub>	0.095 nm	303–373	Corrimiento pico de emisión
CdSe en solución acuosa	-0.08	300–323	Tiempo de vida
CdTe en solución acuosa	-0.17	300–323	Tiempo de vida
ZnS : Mn <sup>2+</sup> en solución	-0.5	303–423	Intensidad
CdSSe–ZnS : Mn <sup>2+</sup> en solución acuosa	-0.4	293–323	Relación de intensidad
<b>Iones lantánidos Ln<sup>3+</sup></b>			
Vidrio de silicato dopado con Yb <sup>3+</sup> y Er <sup>3+</sup>	0.2	296–723	Relación de intensidad
Vidrio calcogenuro dopado con Yb <sup>3+</sup> y Er <sup>3+</sup>	0.5	293–498	Relación de intensidad
Nps de PbF <sub>2</sub> dopadas con Yb <sup>3+</sup> y Er <sup>3+</sup>	1.0	315–415 (345)	Relación de intensidad
Nps de NaYF <sub>4</sub> dopadas con Yb <sup>3+</sup> y Er <sup>3+</sup>	1.0	298–318 (298)	Relación de intensidad
Mps de NaYF <sub>4</sub> dopadas con Pr <sup>3+</sup>	4.7	120-300 (120)	Relación de intensidad
Nps de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con Yb <sup>3+</sup> y Er <sup>3+</sup>	1.5	301-350 (301)	Relación de intensidad
Core shell NaGdF <sub>4</sub> dopado con Er <sub>3+</sub> – Ho <sub>3+</sub> – Yb <sub>3+</sub>	1.1	293-323 (323)	Relación de intensidad
Nps NaYF <sub>4</sub> dopadas con Yb <sup>3+</sup> y Nd <sup>3+</sup>	2.5	125-450 (365)	Relación de intensidad
Nps de YAlO <sub>3</sub> dopado con Nd <sup>3+</sup>	3.3	290-370 (370)	Relación de intensidad

---

### 2.3.2.3. Características de los iones $Ln^{3+}$

La luminiscencia de los iones lantánidos incorporados en matrices aislantes y materiales orgánicos ha encontrado numerosas aplicaciones. Estos materiales se han utilizado en iluminación (lámparas fluorescentes y diodos emisores de luz), pantallas (electroluminiscentes, plasma, emisión de campo y tubo de rayos catódicos), láseres de estado sólido (láser de rubí y Nd:YAG), detectores (centelleadores y pantallas de rayos X). Con el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, han surgido nuevas posibilidades de aplicación especialmente en bioimagen, celdas solares y sensorado. El amplio uso de los iones de tierras raras es derivado de sus características fascinantes, sus emisiones cubren gran parte de la región espectral ultravioleta, visible e infrarrojo cercano, presentan elevada intensidad luminiscente y por lo general baja degradación.

El grupo de los elementos de tierras raras está conformado por 17 elementos químicos de la tabla periódica, 15 de ellos pertenecen al grupo de los lantánidos (lantano a lutecio), además del itrio y el escandio. Lo “raro” en el nombre de este grupo de elementos es en realidad algo engañoso; el Servicio Geológico de los Estados Unidos los describe como “relativamente abundantes en la corteza terrestre”, incluso más abundantes que muchos minerales preciosos [81]. Lo “raro” quizá radica en que la extracción resulta compleja por el hecho de que en el suelo, tales elementos se mezclan con muchos otros minerales en diferentes concentraciones. Los minerales en bruto pasan por una primera ronda de procesamiento para producir concentrados. Los concentrados se dirigen a otra instalación donde se aíslan los elementos de tierras raras de alta pureza. Dichas instalaciones realizan procesos químicos complejos que comúnmente involucran un procedimiento llamado extracción por solvente, en el cual los materiales disueltos atraviesan cientos de cámaras que contienen líquidos que separan elementos o compuestos individuales, pasos que pueden repetirse cientos de veces. Una vez purificados pueden procesarse en óxidos, fósforos, metales, aleaciones e imanes. De esta manera se aprovechan las propiedades magnéticas, electroquímicas y luminiscentes únicas de estos elementos [82].

Los lantánidos tienen una configuración electrónica igual a la del xenón ( $1s^2 - 2s^2 - 2p^6 - 3s^2 - 3p^6 - 3d^{10} - 4s^2 - 4p^6 - 4d^{10} - 5s^2 - 5p^6$ ) más la adición de la capa  $4f$ . El estado de oxidación más importante es el  $3+$ , es decir, los iones trivalentes. Los iones lantánidos trivalentes ( $Ln^{3+}$ ) presentan propiedades ópticas sobresalientes debido a su estructura electrónica. La configuración electrónica se centra en los orbitales  $4f$ . Estos orbitales están protegidos de las interacciones exteriores, por los electrones de los orbitales externos  $5s^2$  y  $5p^6$ . Esta es la razón por la cual las propiedades ópticas de los iones ( $Ln^{3+}$ ) son afectadas solo ligeramente por los alrededores, y permanecen prácticamente constantes cuando son incorporados como impurezas en todos sus compuestos.

Una de las características de los materiales dopados con  $Ln^{3+}$  es el denominado proceso de conversión ascendente (UC, por sus siglas en inglés) que da como resultado la emisión de luz con una energía mayor que la de excitación [21]. Existen diversos mecanismos para lograr el fenómeno, el más aplicado se basa en la transferencia de energía entre los iones  $Ln^{3+}$ . Esto implica típicamente el dopado de un material huésped inorgánico con iones activadores, tales como erbio ( $Er^{3+}$ ), holmio ( $Ho^{3+}$ ), tulio ( $Tm^{3+}$ ) y neodimio ( $Nd^{3+}$ ) e iones sensibilizadores como el iterbio ( $Yb^{3+}$ ).

En general se usa la combinación de iones activadores y sensibilizadores debido a que los primeros presentan secciones transversales de absorción débiles y estrechas, lo cual conduce a una baja eficiencia UC y que se requiera una elevada potencia de bombeo. Con el fin de resolver este

problema, comúnmente se utiliza el ión  $Yb^{3+}$  [76] como sensibilizador eficiente ya que su sección transversal presenta absorción alrededor de  $980\text{ nm}$ .

En la figura 2.16 (a) se muestra el esquema sencillo de proceso de  $UC$  para el par de iones  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$ . Los iones  $Yb^{3+}$  son excitados con radiación infrarroja, el primer ión de  $Yb^{3+}$  absorbe la radiación y pasa a un estado excitado; para regresar a su estado base lo hace transfiriendo su energía al ión de  $Er^{3+}$  simultáneamente otro ión de  $Yb^{3+}$  absorbe la radiación infrarroja y nuevamente su energía es transferida al mismo ión de  $Er^{3+}$ ; el resultado es la emisión de luz en el espectro visible (en este caso con una longitud de onda de alrededor de  $544\text{ nm}$ ). En la figura 2.16 (b) se muestra el proceso simplificado de los niveles energéticos de los iones  $Yb^{3+}-Er^{3+}$ . Los iones de  $Yb^{3+}$  son excitados con una longitud de onda de  $980\text{ nm}$ , estos absorben la radiación y transfieren su energía a los iones de  $Er^{3+}$  mediante el proceso de transferencia de energía (ET). El nivel  $^4I_{11/2}$  comienza a poblarse con iones provenientes del nivel  $^4I_{15/2}$ . Algunos iones de  $Er^{3+}$  se relajan del nivel  $^4I_{11/2}$  al nivel  $^4I_{13/2}$ , durante el tiempo de vida de  $^4I_{11/2}$  y  $^4I_{13/2}$  los niveles  $^4F_{7/2}$  y  $^4F_{9/2}$  comienzan a poblarse, respectivamente. Posteriormente los iones de  $Er^{3+}$  en el nivel  $^4F_{7/2}$  se relajan no radiativamente a los niveles  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  y de esos niveles al nivel  $^4F_{9/2}$ . Finalmente los iones de  $Er^{3+}$  situados en los niveles  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  y  $^4F_{9/2}$  decaen radiativamente al estado base  $^4I_{15/2}$ , emitiendo radiación visible en la longitud de onda del verde ( $515\text{-}570\text{ nm}$ ) y rojo ( $640\text{-}690\text{ nm}$ ).

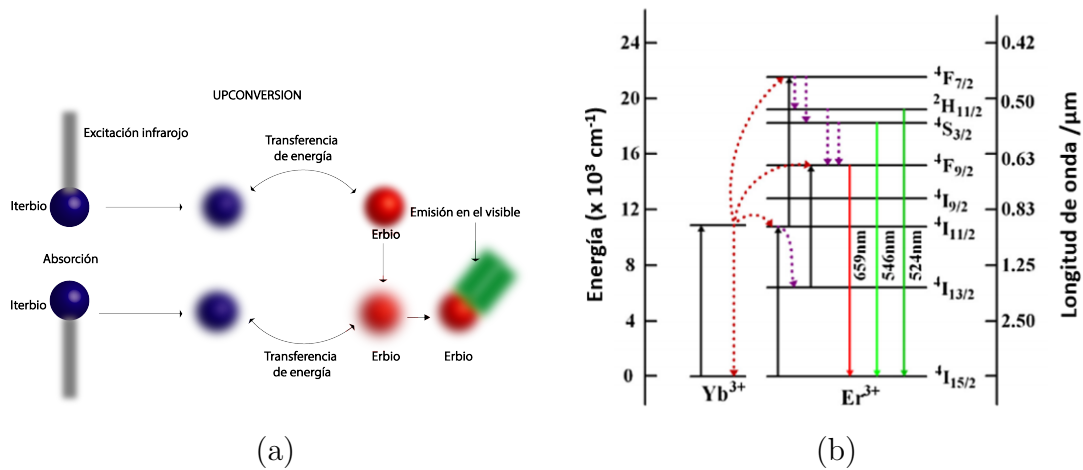


Figura 2.16: (a) Representación del fenómeno de *upconversion* para los iones de  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  (b) Niveles energéticos.

El esquema de niveles energéticos para los iones más estudiados en la literatura son erbio ( $Er^{3+}$ ), iterbio ( $Yb^{3+}$ ) [18, 19, 76] (ver figura 2.16 b)). Una característica que se puede observar en los niveles energéticos de estos iones, es que poseen pares de niveles de energía con una separación entre ellos pequeña. Los niveles de energía no sólo están acoplados ópticamente al estado fundamental, sino que también tienen una separación relativamente pequeña con una alta probabilidad de transiciones no radiativas entre los dos niveles. Por lo tanto, cuando la diferencia de energía entre los niveles  $\Delta E$  oscila entre  $200\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  [83] se puede decir que los niveles de energía están térmicamente acoplados (TCEs, por sus siglas en inglés); es decir, se encuentran en cuasi equilibrio térmico. El erbio tiene dos de niveles de energía acoplados térmicamente  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  separados por aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$  [14]. Responsables de la emisión en la longitud de onda de  $544\text{ nm}$ .



Justo la termometría óptica basada en la técnica de relación de intensidad de fluorescencia (FIR), toma las ventajas de la dependencia del fenómeno de UC con respecto a la temperatura de dos niveles energéticos térmicamente acoplados en iones  $Ln^{3+}$ .

#### 2.3.2.4. Teoría de la relación de intensidad de fluorescencia (FIR) para la medición de la temperatura

La intensidad de la fluorescencia de un nivel de energía específico de un material dopado con iones  $Ln^{3+}$  depende de una serie de parámetros que incluyen: la matriz huésped, el nivel de energía de interés, las dimensiones del material dopado con el ion y del método de excitación empleado. Los cambios en la intensidad de fluorescencia producidos por un cambio en la temperatura son regularmente debidos a las tasas no radiativas de los niveles energéticos de interés o en algunos casos de otros niveles energéticos del ion. Por lo tanto, al medir la intensidad de la fluorescencia que se origina en un nivel particular la temperatura podría en principio inferirse. Sin embargo, cualquier cambio en la intensidad de excitación del sistema se podría interpretar incorrectamente como cambios en la temperatura. Una forma de evitar este problema es medir la intensidad de la fluorescencia de dos niveles de energía diferentes, que tienen dependencias de temperatura diferentes, cuya relación proporciona una medida que es esencialmente independiente a las fluctuaciones del bombeo.

Un caso especial es la técnica de medición FIR, la cual consiste en utilizar la intensidad de fluorescencia de dos niveles de energía térmicamente acoplados para medir la temperatura.

Se sabe que la población electrónica de niveles acoplados térmicamente siguen la distribución de población de Boltzmann dada por la ecuación 2.3.

$$R = FIR = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] = B \exp\left[\frac{-\Delta E}{kT}\right] \quad (2.3)$$

Donde

$$B = \frac{g_2 \sigma_{2j} \omega_{2j}}{g_1 \sigma_{1j} \omega_{1j}} \quad (2.4)$$

$N_i$ ,  $I_{ij}$ ,  $g_i$ ,  $\sigma_{ij}$ ,  $\omega_{ij}$ , es el número de iones, la intensidad fluorescente, la degeneración, la sección transversal de emisión y la frecuencia angular de transición de los niveles ( $i = 2$ ) e ( $i = 1$ ) al nivel base  $j$  respectivamente.  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre los dos niveles asociados,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta (ver figura 2.17).

Para aplicaciones en sensores es importante conocer la razón a la cual la relación de intensidad de fluorescencia cambia para un cierto cambio en la temperatura, este valor se conoce como la sensibilidad  $S$ . Las unidades de sensibilidad se expresan en  $K^{-1}$ .

$$S = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (2.5)$$

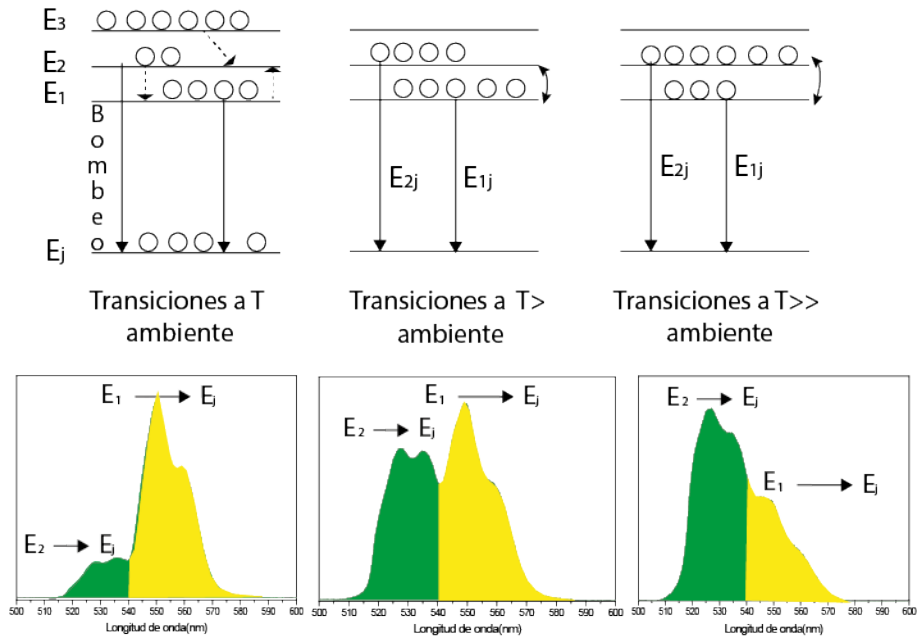


Figura 2.17: Diagrama simplificado de los niveles energéticos y transiciones de interés para la técnica FIR. Las líneas punteadas representan decaimientos no radiativos, mientras que las flechas  $I_{2j}$  e  $I_{1j}$ , representan las transiciones fluorescentes usadas para medir la FIR. Reproducida de [20].

### 2.3.2.5. Termómetros fluorescentes con fibras ópticas

Los arreglos de fibras ópticas basadas en fluorescencia representan una plataforma universal para el sensado, ya que se pueden integrar fácilmente en diversos esquemas de detección [84]. Algunos trabajos publicados recientemente reportan la incorporación de iones lantánidos en fibras ópticas; por ejemplo, Schartner (*et al*), proponen un sensor de temperatura basado en el monitoreo de la emisión de UC del vidrio de telurita dopado con erbio e iterbio [18]. El método de recubrimiento por inmersión es utilizado para cubrir la punta de una fibra óptica multimodo, la cual será la punta sensora. El intervalo de temperatura de operación es de 23 a 39 °C y reportan una sensibilidad de  $0.00394 K^{-1}$  con una resolución menor a 0.1 °C (ver figura 2.18).

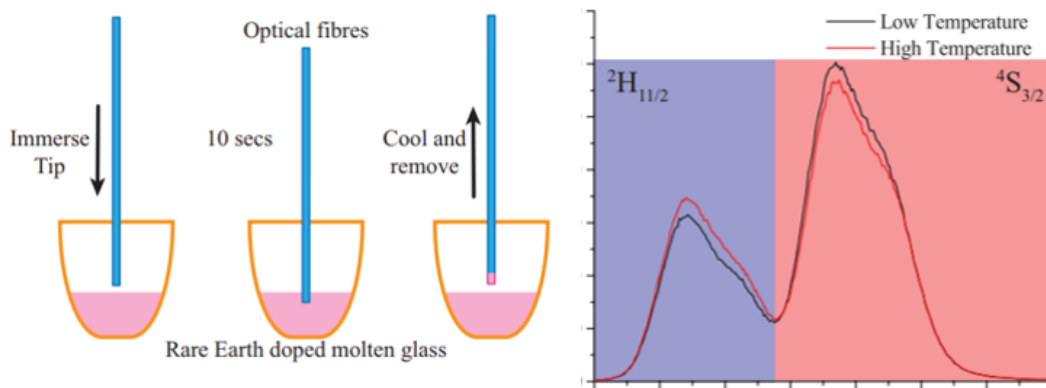


Figura 2.18: Esquema de la fabricación de la punta de prueba del sensor y espectro obtenido del sistema en función de la temperatura. Reproducida de [18].

Por otra parte Manzani (*et al*) reportan la síntesis de vidrio de telurita dopado con  $Er^{3+}$  y  $Yb^{3+}$  mediante la técnica de fundición [19]. El sensor de temperatura fabricado consiste de un arreglo de fibras (bundle) al cual se le adhiere una muestra del vidrio en bulto (1 mm de espesor y diámetro de 10 mm), (ver figura 2.19 inciso (c)). El intervalo de temperatura de estudio para este sensor es de 5-200 °C con una sensibilidad de  $0.0089 K^{-1}$ . Las gráfica de fluorescencia versus la temperatura, muestran el cambio en el espectro de emisión en función de la temperatura. La banda de emisión localizada en 525 nm incrementa su intensidad al aumentar la temperatura mientras que el pico de emisión en 550 nm disminuye.

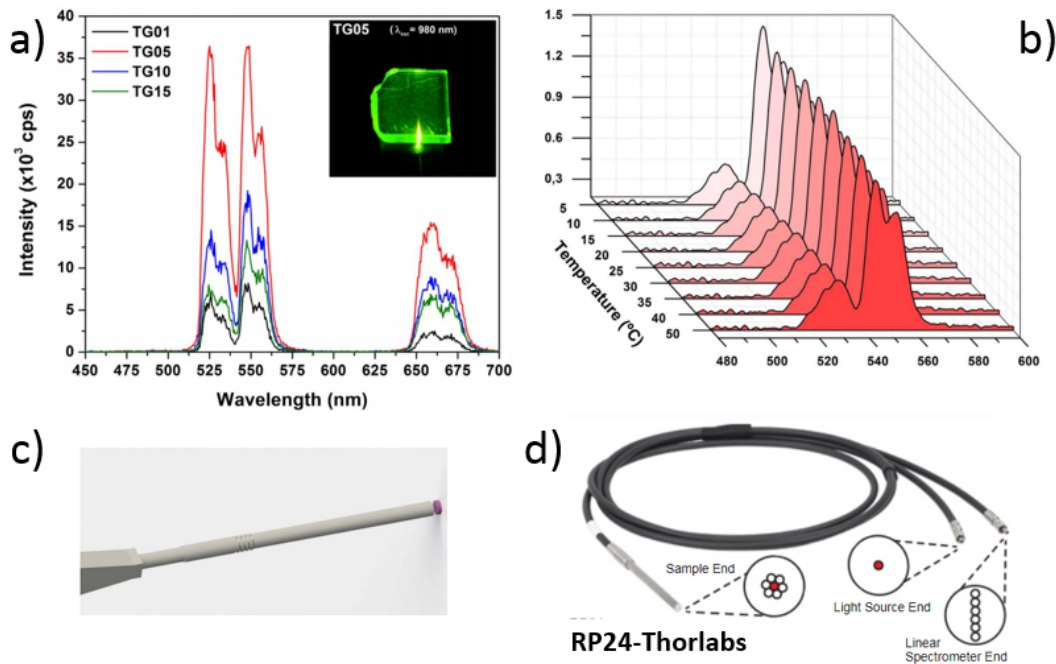


Figura 2.19: (a) Espectro de fluorescencia para el compuesto de vidrio de telurita dopado con  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  para diferentes concentraciones de  $Er^{3+}$ , (b) Espectros de emisión en función de la temperatura para un intervalo de 5 - 200 °C, (c) imagen del dispositivo y d) Imagen del bundle de fibra RP24. Reproducida de [19].

Los dos trabajos mencionados anteriormente tienen en común que la matriz huésped para los iones de erbio e iterbio es vidrio; sin embargo, los vidrios no son los únicos materiales que se utilizan como matriz huésped [85, 86, 87, 88]. Existen una gran variedad de compuestos usados, por ejemplo Donga *et al* utilizan nanopartículas de  $Al_2O_3$  dopadas con  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  [89]. Hui Li *et al* desarrollan una sonda óptica utilizando como material sensor nanocrisales de  $\beta - NaLuF_4$  dopados con  $Yb^{3+}$  y  $Ho^{3+}$ , sintetizados mediante el método solvotermal [90]. En la figura 2.20 se muestra el esquema de fabricación, un microcapilar de sílice se rellena con el polvo de nanocrisales con la ayuda de la punta de una fibra óptica con un radio 5  $\mu m$ . Una vez que el micro tubo esta relleno se calienta y se estira. El intervalo de temperaturas de estudio para esta sonda es 300 a 500 K y la sensibilidad  $0.0089 K^{-1}$ .

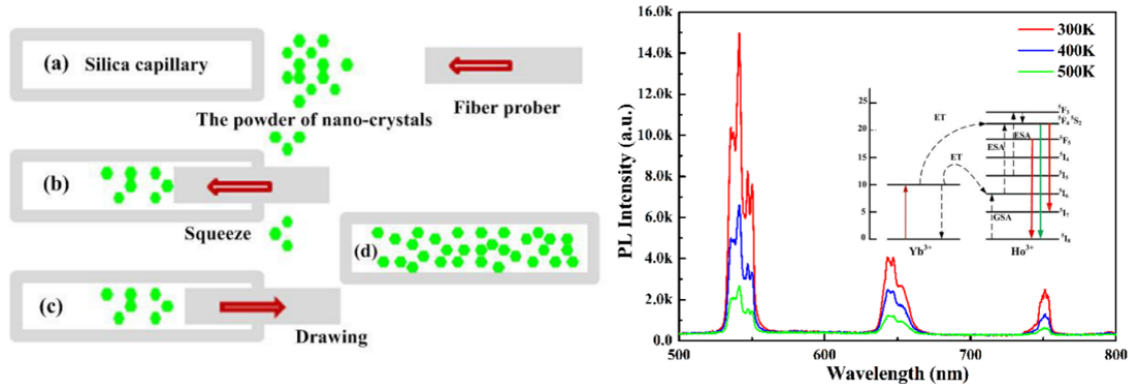


Figura 2.20: (a-d) Esquema de fabricación de la sonda óptica (e) Espectros de emisión en función de la temperatura para un intervalo de trabajo de 300 - 500 K. Reproducida de [90].

Lo interesante de los trabajos mencionados anteriormente es justo la incorporación del compuesto en la fibra. Ya se ha comprobado que los iones lantánidos presentan buenas propiedades ópticas en función de la temperatura, pero se sigue buscando una manera óptima para integrar el material a las fibras. El dopado de iones lantánidos en vidrio mediante la técnica de fundición es muy utilizada y funciona bien como ya se ha mencionado; sin embargo, el proceso de fabricación puede ser muy elaborado. Por otra parte, si el intervalo de medición de temperatura que se requiere no es alto, no es necesario utilizar algún tipo de vidrio como matriz huésped. Otra alternativa es usar otros compuestos como nanopartículas de  $Al_2O_3$ , nanocristales de  $\beta - NaLuF_4$  dopados con  $Yb^{3+}$  y  $Ho^{3+}$ , óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ), granate de itrio y aluminio (YAG) o aluminato de lantano dopados con  $Yb^{3+}$  y  $Er^{3+}$  [91]; el reto estaría en incorporar éstos compuestos a la fibra pues la presentación es en polvo. De esta manera sería conveniente encontrar un material que pudiera contener al compuesto fluorescente de iones lantánidos sin modificar sus propiedades, y al mismo tiempo cumpliera con ser fácil de procesar e integrar en fibras ópticas. Por ejemplo, los compuestos RE han sido incorporado en una matriz polimérica, que permite obtener mapas de temperatura en canales microfluídicos [92].

Recientemente Gou (*et al*) reporta la fabricación de un sensor de temperatura flexible hecho con una fibra óptica polimérica. El sensor óptico de temperatura se fabrica mediante la incorporación de nanopartículas de  $NaYF_4 : Yb, Er$  en fibras ópticas elásticas basadas en polímeros (SPOF). Los SPOF están hechos de elastómeros y construidos en una estructura de núcleo / revestimiento de índice escalonado para que el confinamiento de luz sea efectivo. El intervalo de trabajo de este sensor es de 25 a 75 °C, sensibilidad de 0.3 °C.

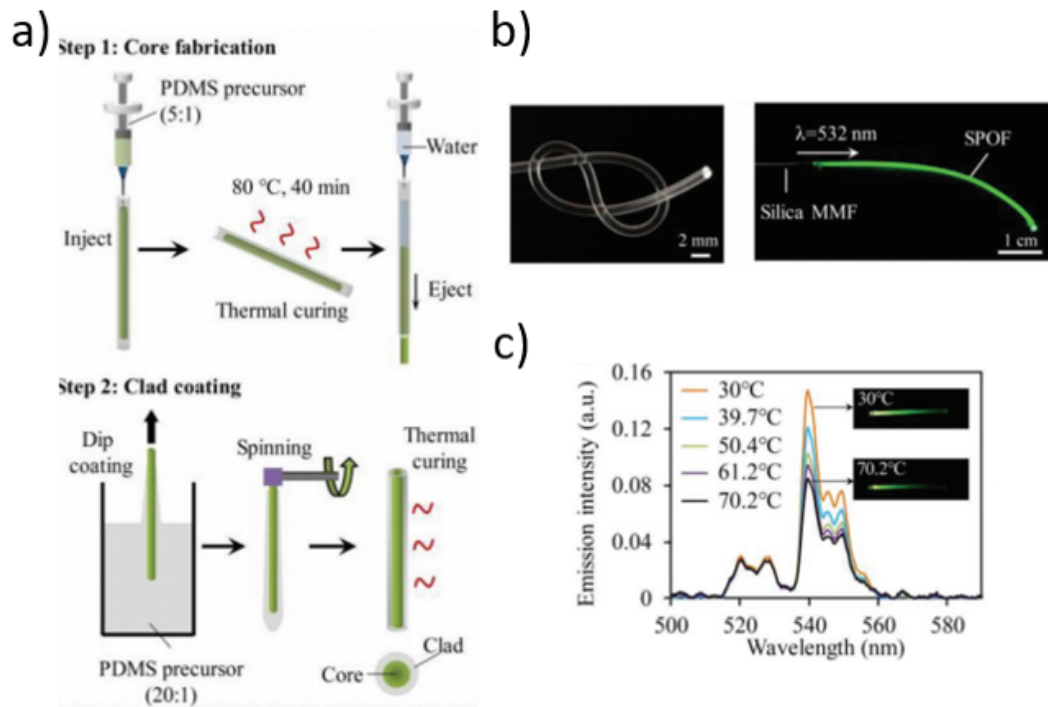


Figura 2.21: (a) Esquema de fabricación del sensor de temperatura, (b) Imágenes del sensor de temperatura flexible y c) espectro de emisión para diferentes temperaturas. Reproducida de [93].

Resumiendo, podemos decir que la terapia de hipertermia puede ser una técnica prometedora para el tratamiento contra el cáncer, sin embargo, la limitación que presenta la técnica es el desarrollo de fuentes de calor que sean seguras, y localizadas, además de sensores de temperatura para monitorear la temperatura durante los tratamientos de hipertermia. En cuanto a las fuentes que generan el calor la mayoría son costosas así mismo los dispositivos para medir la temperatura no son compatibles con todas las técnicas presentadas anteriormente. Es por eso que en este trabajo se presenta la propuesta para fabricar y evaluar el desempeño de un dispositivo fototérmico y un sensor de temperatura aprovechando las ventajas de las fibras ópticas, los materiales fluorescentes, las nano películas de oro y la flexibilidad de los polímeros.

## Incorporación de tierras raras en una matriz polimérica para termometría óptica

La primera etapa del desarrollo experimental fue verificar la respuesta espectral en función de la temperatura del compuesto fluorescente. El material utilizado es el fluoruro de sodio dopado con erbio e iterbio ( $NaYF_4 : YbEr$ ), y este se incorpora en polidimetilsiloxano (PDMS) para formar una mezcla que puede moldearse de manera sencilla. Típicamente, el material fluorescente se ha incorporado en matices de vidrio, de tal manera que como primer paso, se trató de determinar si las propiedades espectrales del compuesto se alteran al ser incorporado en la matriz polimérica (PDMS).

### 3.1. Material fluorescente $NaYF_4 : YbEr$

El compuesto fluorescente es un polvo con un tamaño de partícula de 1-5  $\mu m$ , está optimizado para absorber en el intervalo de longitudes de onda de 940-980  $nm$  y emitir en el espectro visible (756555-25G Sigma-Aldrich). El compuesto se ha utilizado antes en celdas solares de silicio para aumentar su eficiencia [94] y como material sensor, no en su forma en bulto sino en nanopartículas [76]. De acuerdo con lo reportado en [95] los picos de emisión del compuesto 756555-25G Sigma-Aldrich, cuando se excita con una longitud de onda de 974  $nm$  están centrados en 525  $nm$ , 550  $nm$  y 650  $nm$  como se muestra en la figura 3.1. Se espera que la incorporación del compuesto en PDMS no modifique los picos de emisión.

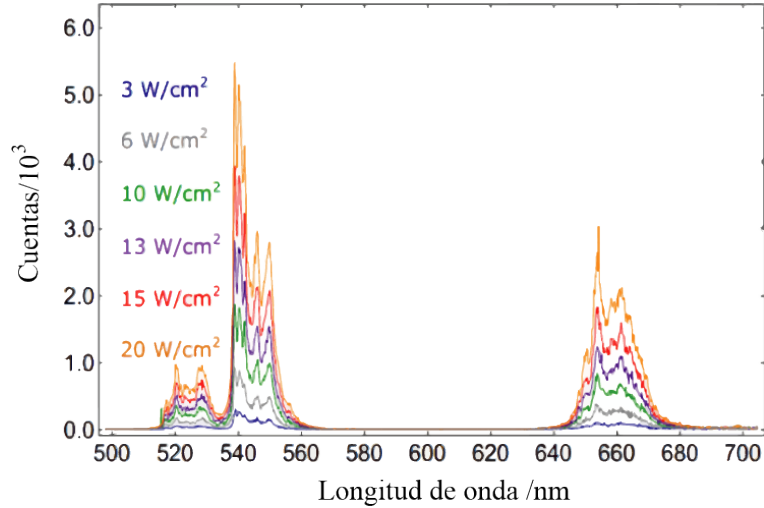


Figura 3.1: Espectro de emisión del compuesto  $NaYF_4 : YbEr$  cuando se excita con una longitud de onda de 974 nm,[95].

### 3.2. Mezcla del compuesto $NaYF_4 : YbEr$ con PDMS

Para preparar la mezcla se inició con una concentración de 0.5 % en peso del polvo fluorescente ( $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$ ) en PDMS (Dow Corning Sylgard 184). El PDMS consta de dos partes líquidas, un material base (aceite de silicón) y un agente entrecruzante (curante); los dos líquidos se mezclan en relación 10:1 (base: curante), que es la relación recomendada por el fabricante. Una vez mezclada la base y el agente entrecruzante, la mezcla se solidifica por medio de calor. Siguiendo el proceso descrito en [96] la mezcla se preparó mezclando 0.5 % en peso del compuesto  $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$  con el PDMS. Para ayudar a bajar la viscosidad del polímero y que el compuesto se incorpore uniformemente se agrega 1 ml de cloroformo ( $CHCl_3$ ) por cada gramo de PDMS. La solución obtenida es llevada a calentamiento, a una temperatura de aproximadamente 60 °C, donde se mantiene por un período de 13 horas en agitación mecánica (ver figura 4.11). Una vez transcurrido ese tiempo se obtiene una mezcla homogénea (compuesto polimérico fluorescente); es importante mencionar que una vez preparada la mezcla es recomendable agitarla al menos cada 5 días ya que el polvo fluorescente tiende a sedimentarse del PDMS.

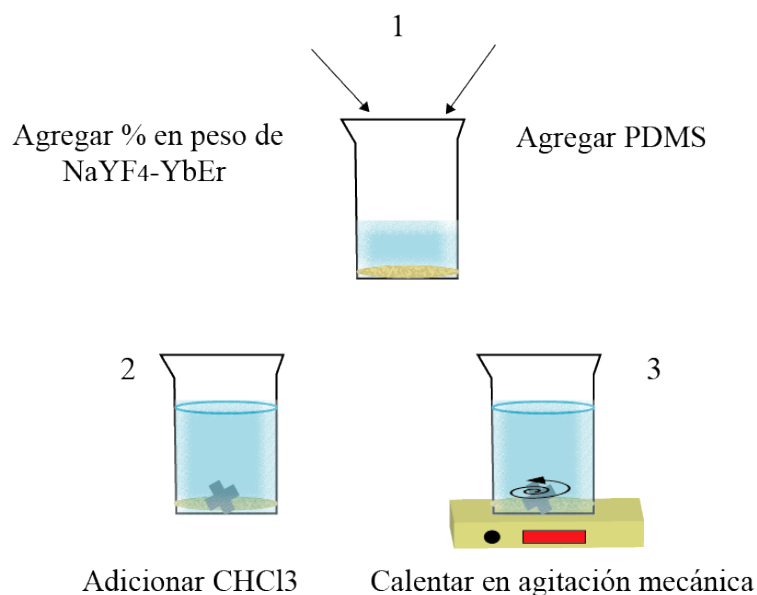


Figura 3.2: Esquema de preparación del polímero fluorescente.

### 3.3. Características luminiscentes del polímero fluorescente y dependencia con la temperatura

Se prepararon mezclas con diferentes concentraciones del polvo fluorescente en el PDMS. Para evaluar las características de emisión de las mezclas se utilizaron fibras ópticas embebidas en el material. Esto resultó útil también para evaluar los cambios en la emisión fluorescente en función de la dependencia con la temperatura.

#### 3.3.1. Arreglo de fibras ópticas para la caracterización espectral del compuesto fluorescente

Para la fabricación del arreglo de fibras óptica se utilizaron dos fibras, una monomodal con radio de núcleo de  $4.1 \mu m$  (SMF-28e, Corning) y una fibra óptica multimodal con radio de núcleo de  $62.5 \mu m$ . La fibra óptica monomodo tendrá la función de guiar la radiación con una longitud de onda de  $975 nm$  para excitar el polímero fluorescente y la fibra multimodo será la encargada de capturar y guiar la emisión fluorescente generada por el compuesto polimérico. El arreglo de las fibras es como se muestra en la figura 3.3, se quita el revestimiento polimérico de ambas fibras, se limpian con una toalla libre de pelusa (Kimwipes) primero con isopropanol y después con acetona. Posteriormente se adhieren con pegamento instantáneo de manera adyacente, la fibra monomodo  $3 mm$  más arriba que la fibra multimodo, figura 3.3.



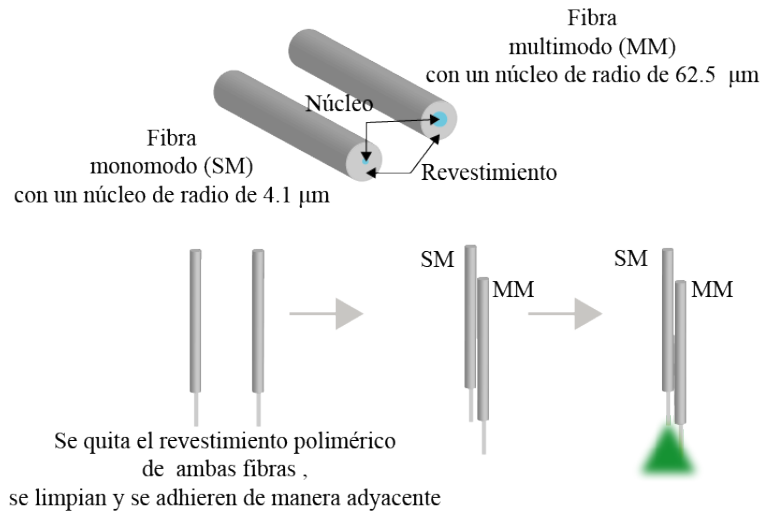


Figura 3.3: Características de las fibras ópticas utilizadas y arreglo para la fabricación de las puntas de fibra óptica preliminares.

El arreglo de fibras descrito anteriormente se colocó en un molde de teflón en el que subsecuentemente se vació el compuesto polimérico. El polímero fluorescente se mezcla con el agente curante en proporción 10:1 y se agita manualmente durante 5 minutos, después de agitar la mezcla se deja reposar durante 30 minutos para minimizar el número de burbujas que se generan en la mezcla. A continuación la mezcla se vierte en el molde, se deja calentando por 24 horas a una temperatura de  $65^\circ\text{C}$  y finalmente transcurrido ese tiempo el bloque se desmolda (ver figura 3.4).

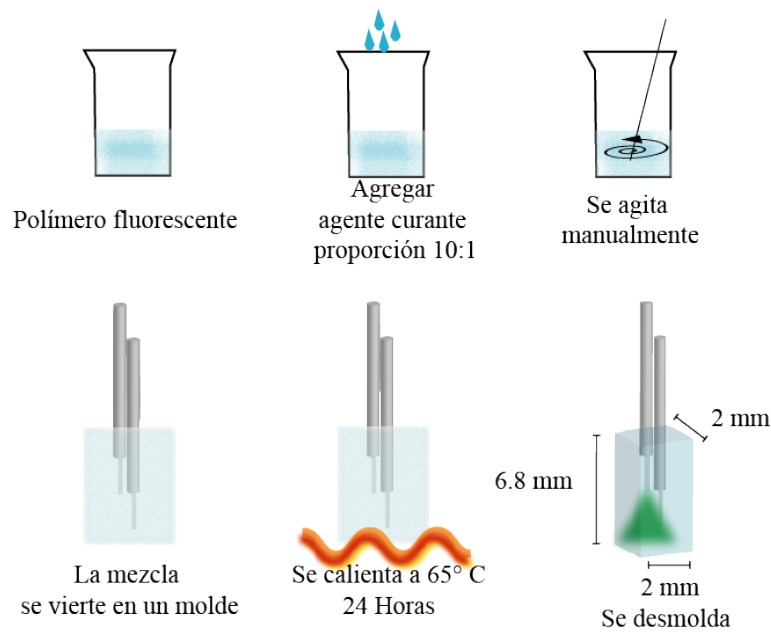


Figura 3.4: Esquema del proceso de fabricación de la punta de fibra.

Con el objetivo de estudiar la influencia de la concentración del polvo  $\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$  en PDMS, se fabricaron 4 puntas de prueba siguiendo el procedimiento antes descrito con las siguientes concentraciones: 0.05 %, 0.25 %, 0.5 % y 1 % en peso del compuesto.

### 3.3.2. Efectos de la concentración de $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$ en el PDMS

El primer experimento consistió en obtener la señal de fluorescencia del compuesto polimérico y para ello se utilizó el arreglo experimental que se muestra en la figura 3.5. La fuente de luz utilizada para excitar el polímero fue un diodo láser (Thorlabs, PL980P330J, con  $\lambda = 975nm$ ) que se conectó a la fibra monomodo; la señal generada por el polímero fluorescente es guiada a través de la fibra multimodo que se conecta a un espectrómetro de estado sólido (Ocean Optic, HR4000 UV-Vis).

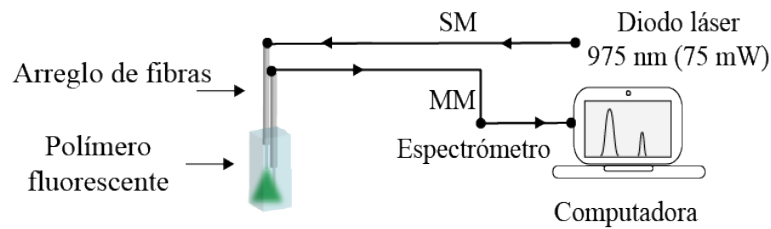


Figura 3.5: Esquema de caracterización de la punta preliminar de fibra óptica.

El espectro de fluorescencia registrado a temperatura ambiente con una concentración de 1 % (PF-1C) se muestra en la figura 3.6. El espectro presenta tres picos máximos de intensidad en 520, 539 y 640 nm correspondientes a las transiciones energéticas  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  y  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , respectivamente. Los picos de emisión son consistentes con lo que se reporta en la literatura para el compuesto  $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$  [19, 18]. Esto nos indica que la mezcla del polvo fluorescente con el PDMS no afecta las características espectrales del compuesto.

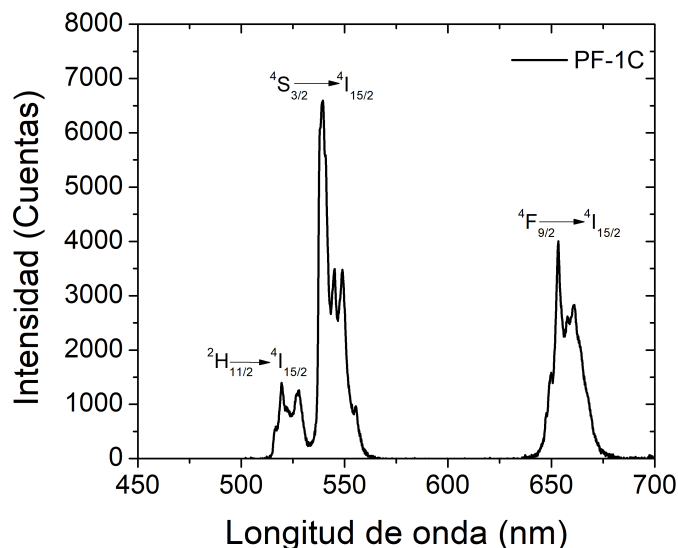


Figura 3.6: Espectro de fluorescencia de la punta PF-1C.

En la figura 3.7 se muestra el espectro de fluorescencia a temperatura ambiente para diferentes concentraciones del compuesto (0.05 %, 0.25 %, 0.5 % y 1 %). Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de  $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$  en el PDMS, la intensidad del espectro de emisión también aumenta. Es evidente que al tener más polvo fluorescente, este absorbe más

radiación infraroja y más fotones pueden ser emitidos. También es importante ver que los picos de emisión se mantienen para las tres concentraciones, es decir, no hay corrimiento espectral.

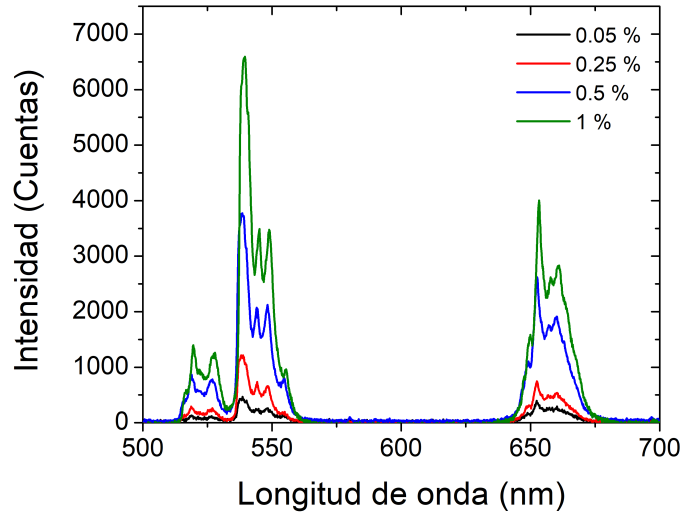


Figura 3.7: Espectros de emisión de las 4 concentraciones de  $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$  en PDMS para una potencia de excitación de 75 mW.

Un parámetro importante que será fundamental para medir la temperatura es la FIR. Esta razón varía en función de la temperatura y para el análisis se realizó el cálculo del área de las bandas indicadas en la figura 3.9. Para cada valor de temperatura se obtuvo la relación de intensidad de fluorescencia; las gráficas resultantes para las muestras con concentraciones de 0.25 %, 0.5 % y 1 % se muestran en la Figura 3.8. La mezcla con una concentración de 0.05 % fue omitida ya que presentó un espectro de emisión con una intensidad muy baja. El rango de temperatura para estas pruebas fue de 20-50 °C con incrementos de 5 °C; este intervalo se eligió por ser de interés para aplicaciones biomédicas.

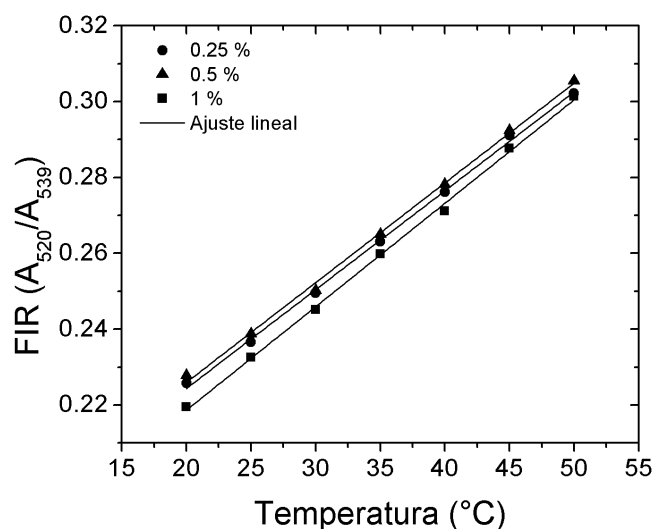


Figura 3.8: Relación lineal de FIR en función de la temperatura para las tres concentraciones 0.25 %, 0.5 % y 1 %, con una potencia de excitación de 75 mW.

En la Figura 3.8 puede observarse que la FIR varía de manera lineal con la temperatura. El ajuste para cada curva arroja la pendiente para cada concentración del compuesto fluorescente; estos valores se muestran en la tabla 3.1 para diferentes potencias de bombeo (potencia del diodo láser). Se consideraron tres potencias de excitación: 75 mW, 100 mW y 135 mW. con estos resultados podemos notar que los valores en las pendientes de las curvas no varían mucho al aumentar la potencia del láser, de hecho, para las tres concentraciones (0.25 %, 0.5 % y 1 %) la variación promedio es de  $3.3E^{-6}$ . Se podría decir que las variaciones podrían deberse a errores experimentales durante la medición. Podemos decir entonces que es posible utilizar una potencia de bombeo de 75 mW para obtener la misma respuesta que la que se obtiene con potencias más altas. Esto es relevante porque en aplicaciones que involucran sistemas biológicos es conveniente manejar bajas potencias de excitación.

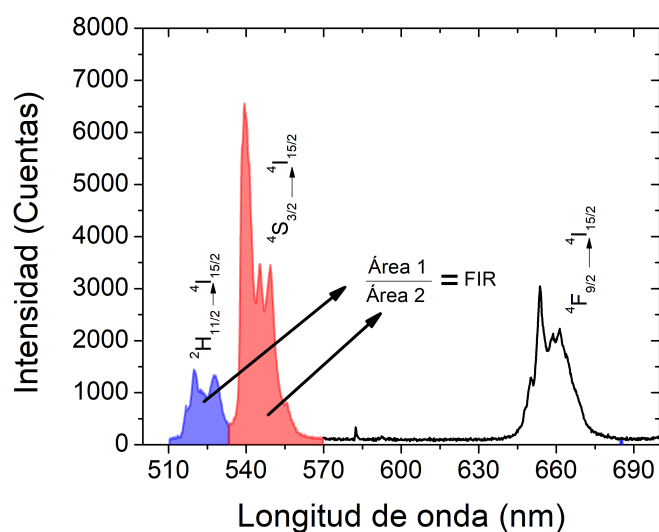


Figura 3.9: Espectro de emisión de la punta de fibra óptica preliminar con concentración de 1 %. Las regiones coloreadas (azul y rojo) representan las transiciones de interés para la técnica FIR.

Potencia $mW$	Pendientes		
	$C_1$ (0.25 %)	$C_2$ (0.5 %)	$C_3$ (1 %)
75	0.00262	0.00263	0.00272
100	0.00242	0.00275	0.00261
135	0.00245	0.00271	0.00263

Tabla 3.1: Valores de la pendiente para las concentraciones de 0.25, 0.5 y 1 % en función de la potencia de excitación.

Los resultados de la respuesta espectral en función de la temperatura para diferentes potencias de excitación, así como para las diferentes concentraciones del polvo fluorescente en PDMS, ayudaron a encontrar parámetros óptimos tanto para la preparación de la mezcla como para la elección de la potencia de excitación a utilizar. Podemos concluir que no es necesario usar un porcentaje en peso grande del polvo fluorescente, ni tampoco una potencia de excitación grande para obtener una respuesta adecuada para realizar mediciones de temperatura.

### 3.3.3. Estabilidad: fotoblanqueo y blanqueo térmico

Uno de los inconvenientes que presentan los compuestos fluorescentes utilizados en termometría es el fotoblanqueo. El fotoblanqueo se refiere a la reducción en la intensidad de la emisión fluorescente originada por daño inducido por la irradiación del material. Para evaluar este efecto en el polímero fluorescente, la mezcla con una concentración de 1 % se excitó continuamente durante 3 horas. Durante este periodo de tiempo se obtuvo el espectro a temperatura ambiente cada 10 minutos. Estas mediciones se realizaron para tres diferentes potencias del láser de bombeo (90, 100 y 125  $mW$ ), y se calculó la FIR y se graficó en función del tiempo. Los resultados se muestran en la figura 3.10.

Como se observa en la imagen 3.10 el polímero fluorescente presenta muy buena estabilidad. La

FIR se mantiene prácticamente constante en el tiempo. Algo interesante que se observó fue que a medida que aumenta la potencia de excitación, la FIR disminuye, y esto puede ser debido a la variación del enriquecimiento desigual en la población de las bandas utilizadas para calcular la FIR [80].

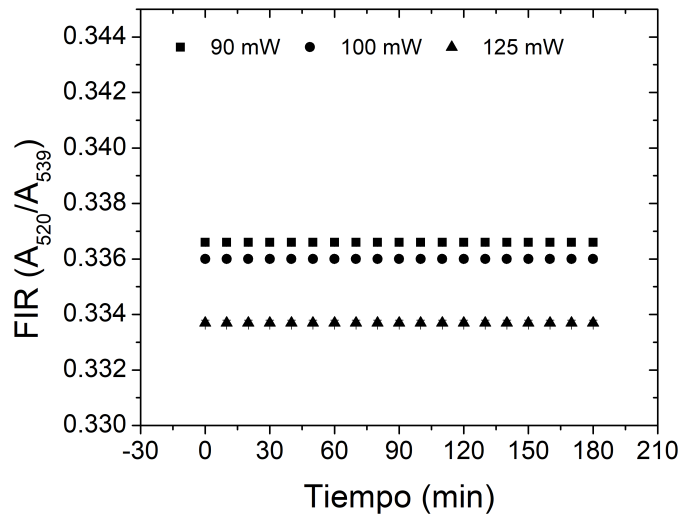


Figura 3.10: Estabilidad de polímero fluorescente a temperatura ambiente ( $27^{\circ}\text{C}$ ) para diferentes potencias del láser 90, 100 y 125 mW.

Para conocer estabilidad de la FIR térmica del compuesto fluorescente se realizó un experimento similar. La potencia de excitación se mantuvo fija en 75 mW y se varió la temperatura de 35, 40, 50 y 100 °C. La muestra se colocó en una parrilla de calentamiento durante 3 horas, se adquirieron espectros cada 10 minutos y se obtuvo la FIR en función del tiempo (ver figura 3.11). En las gráficas puede apreciarse la FIR es constante en el tiempo para distintas temperaturas. Esto sugiere que polímero no presenta degradación durante al menos 1 hora, y bajo las condiciones experimentales utilizadas. En las gráficas se corrobora también que la FIR aumenta al incrementar la temperatura; esto se debe a que mientras la intensidad de la banda  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  decrece, la banda  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  aumenta su intensidad, lo cual es consistente con lo reportado previamente [18, 93].

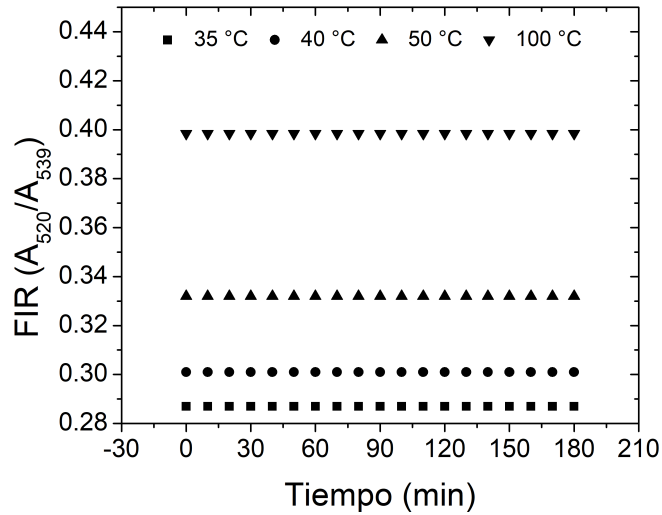


Figura 3.11: Estabilidad térmica del polímero fluorescente con una potencia fija de 75 mW para diferentes temperaturas 35, 40, 50 y 100 °C.

En la tabla 3.2, se resumen las características más relevantes del compuesto polimérico fluorescente. De acuerdo a las pruebas realizadas, las características espectrales de la emisión fluorescente del polvo no se modifican al utilizar el PDMS como matriz anfitriona. Además, se lograron encontrar parámetros adecuados de concentración del polvo fluorescente en el PDMS (1 %), y un valor de potencia de excitación (75 mW) que permite obtener espectros con intensidad adecuada para evaluar la FIR. Ambos parámetros son mejores que lo que se reporta en trabajos previos donde usan los iones lantánidos ( $Er^{3+}eYb^{3+}$ ) [19, 85, 87]. Con respecto a las pruebas de foto-blanqueo, el compuesto no se degrada por al menos 3 horas con una potencia de bombeo de 125 mW. En cuanto al blanqueo térmico, el polímero presenta también buena estabilidad. No se observó degradación para una temperatura de 100 °C durante 3 horas. De acuerdo con las características obtenidas se puede concluir que el compuesto polimérico fluorescente puede ser utilizado para termometría óptica.

Compuesto polimérico fluorescente	
Características	
Concentración	1 %
Picos de emisión	520, 539 y 640 nm
Potencia de bombeo	75 mW
Longitud de onda de bombeo	975 nm
Blanqueo térmico	al menos 3 horas a 100 °C
Foto-blanqueo	al menos 3 horas a 125 mW

Tabla 3.2: Características del polímero fluorescente.

Hasta ahora se ha demostrado la estabilidad térmica y blanqueo térmico de la FIR para el polímero fluorescente y los resultados han sido muy buenos. En cuanto a la degradación térmica del polímero fluorescente, en principio, esta relacionado con la degradación del PDMS pues esta es la matriz anfitriona del polvo fluorescente. De hecho, una característica útil de PDMS es que es relativamente estable a altas temperaturas. Estudios previos de termogravimetría (TGA)

---

muestran que el PDMS se degrada a 400-650 °C en atmósfera inerte, mientras que en aire la degradación inicia a una temperatura más baja 290°C [97, 98]. De esta manera se puede decir que en nuestro caso no hay degradación térmica del polímero fluorescente pues la temperatura más alta que se utilizó para realizar las pruebas de estabilidad térmica fue 100 °C. En la figura 3.12 se presentan las curvas TGA de PDMS, donde se muestra degradación a una temperatura de 400 °C.

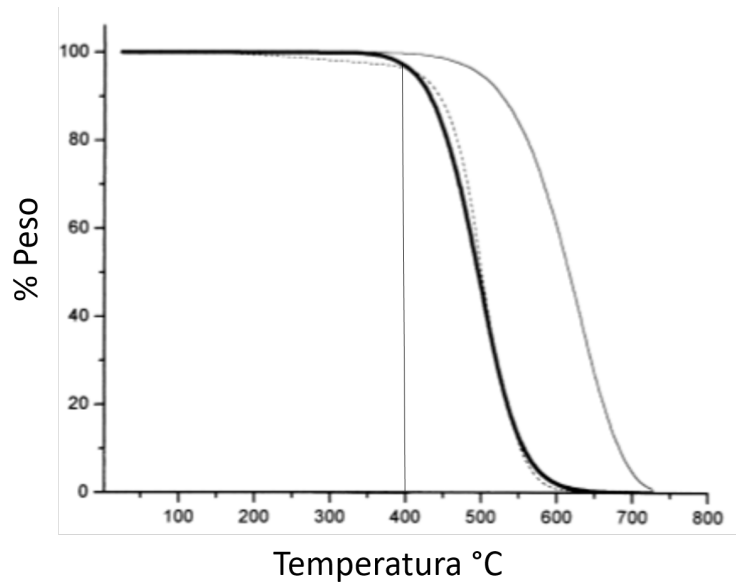


Figura 3.12: Curvas TGA de PDMS. Datos experimentales línea sólida gruesa, simulación línea sólida delgada y simulación optimizada línea discontinua. Reproducida de [97]





# Diseño y fabricación de un sensor de fibra óptica para la medición de temperatura

## 4.1. Conformación del sensor de temperatura

De los resultados obtenidos en el capítulo anterior fue posible comprobar que el polímero fluorescente funciona para ser utilizado en termometría óptica. En este capítulo se presenta el diseño y la fabricación del sensor de fibra óptica utilizando el polímero fluorescente para la medición de temperatura. El primer paso para la fabricación del sensor fue fabricar una punta dual de fibra óptica para contener al polímero fluorescente.

### 4.1.1. Punta dual de fibra óptica para el sensor

La estación de trabajo con la que se fabricaron las puntas duales de fibra óptica fue la Dowson Communication Co; modelo OC-2010 [99]. Esta máquina es utilizada para fabricar dispositivos de fibra óptica como las fibras adelgazadas, acopladores y multiplexores de longitud de onda. El principio de funcionamiento de la estación de trabajo, se basa en la fusión y el estiramiento de las fibras ópticas por medio del calor generado por la combustión de hidrógeno. Para fabricar las puntas duales de fibra se siguió el procedimiento utilizado para fabricar acopladores de fibra. El procedimiento consiste en que las fibras involucradas son trenzadas y después se les aplica calor para lograr que estas se fundan; las fibras se fusionan mientras son estiradas, cuando se alcanza la relación de acoplamiento deseada, se detiene el proceso de fabricación. Las especificaciones y características técnicas a detalle de la máquina pueden consultarse en [99], en la figura 4.1 se muestra la imagen de la máquina.

Para la fabricación de la punta dual de fibra óptica se decidió utilizar fibra óptica multimodo estándar ( $62.5 \mu m$  de diámetro del núcleo). El proceso de fabricación de la punta dual de fibra se muestra en la figura 4.2. Dos fibras multimodo son trenzadas (una de las fibras da dos vueltas y media a la otra) en trabajos previos se demostró que este número de vueltas es el más efectivo y el que arroja menos pérdidas [100]. Para el posicionamiento se fijaron primero las dos fibras en el primer sujetador y después haciendo el trenzado entre las fibras se colocaron en el segundo sujetador. El proceso de fabricación de la punta dual requiere de una señal (fuente de luz led) que será transmitida mediante una de las dos fibras ópticas a uno de los detectores (D1) la otra

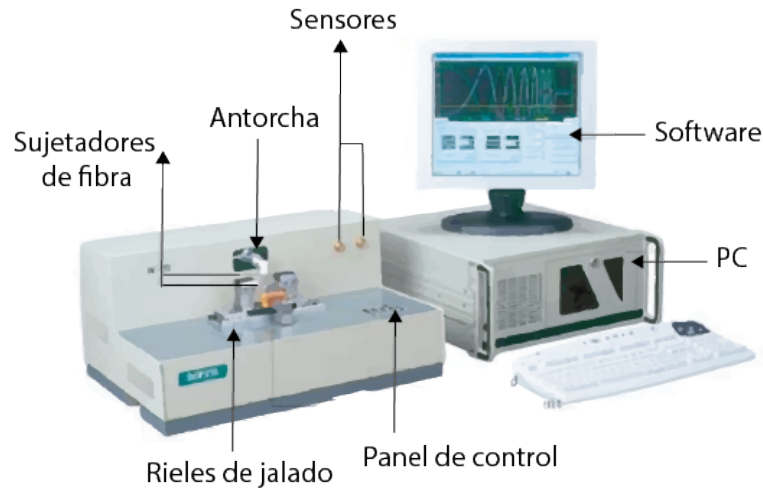


Figura 4.1: Estación de trabajo para la fabricación de la punta dual de fibra óptica. Tomada de [99]

fibra óptica se coloca en el otro detector (D2) para tener el registro de la potencia transmitida a través de las dos fibras. Después se aplica calor para lograr que los revestimientos se unan; los revestimientos de las fibras se fusionan mientras son estiradas, con el software de la máquina se monitorea el porcentaje de acoplamiento entre las fibras y el proceso puede detenerse en cualquier momento cuando se alcanza la potencia deseada en el detector D2. Para los sensores desarrollados en este trabajo, no es necesario que la luz se acople de una fibra a la otra, y por esta razón el proceso se detiene cuando se tiene una elongación de  $4000 \mu m$ , de tal manera que sólo el revestimiento de las dos fibras se fusionan, pero los núcleos no.

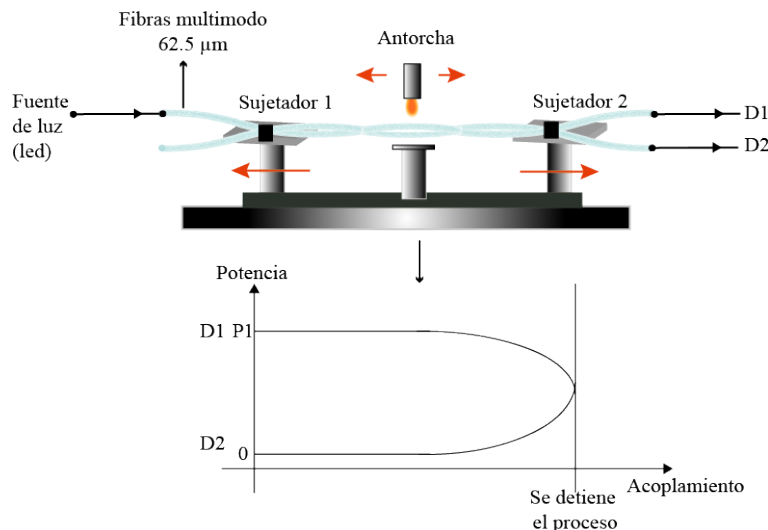


Figura 4.2: Esquema de fabricación de la punta dual de fibra óptica para contener al polímero fluorescente.

Una vez que los revestimientos están fusionados las fibras se cortan utilizando un cortador manual de fibra óptica (Thorlabs- S90R) (ver figura 4.3), de esta forma se obtienen dos puntas duales de fibra óptica con un diámetro final de aproximadamente  $150 \mu m$ . En la imagen 4.3 se presenta una ilustración de la punta dual fabricada y en la figura 4.4 se muestran las fotos tomadas con

un microscopio óptico de la punta dual vista de manera longitudinal y transversal.

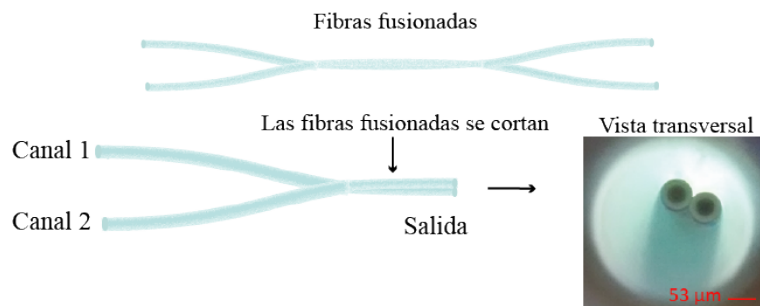


Figura 4.3: Esquema de la punta dual de fibra óptica fabricada e imagen transversal.

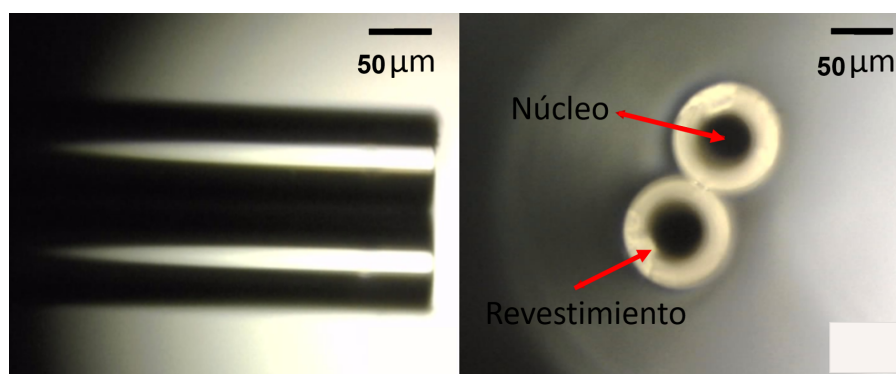


Figura 4.4: Fotos de la punta dual de fibra óptica. Vista longitudinal y transversal respectivamente.

Para caracterizar las puntas duales de fibra óptica se midieron las pérdidas por transmisión. Para esto se utilizó el esquema experimental mostrado en la figura 4.5. Una de las fibras (C1) se conecta al diodo láser de 975 nm y a la salida de la punta se coloca un medidor de potencia óptico (Thorlabs, PM100D) que tiene un sensor (Thorlabs, S302C) para registrar la potencia a la salida de la punta dual. Se inició con una potencia de 10  $mW$  hasta llegar a 75  $mW$ . En la gráfica 4.6 se muestra la potencia de entrada en función de la potencia de salida para la punta dual de fibra óptica; las pérdidas de transmisión para este dispositivo son de 0.72  $mW$ , lo cual representa el 1 % de la potencia de entrada. Dado que los núcleos de las fibra ópticas no están acoplados, una de las fibras se utilizará para excitar el polímero fluorescente, y la otra se utiliza para capturar y guiar la fluorescencia producida por el polímero fluorescente. Para corroborar que la luz que se guía por la fibra C1 no se acopla a la fibra C2, se utilizó un espectrómetro de estado sólido para registrar la señal que podría reflejarse de la punta dual. Para la configuración mostrada en la figura, las puntas que se fabricaron no mostraron una señal de reflectancia significativa.

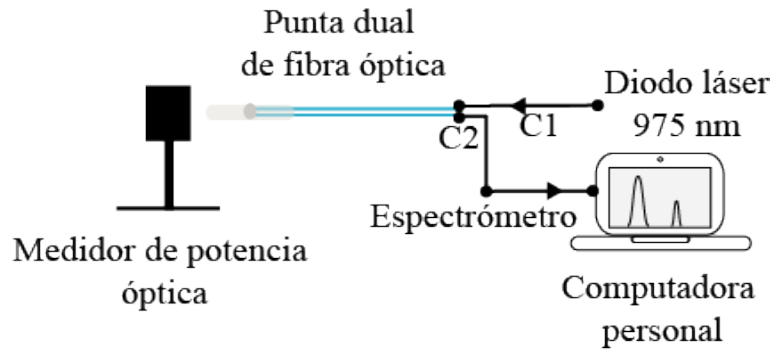


Figura 4.5: Esquema experimental para medir las pérdidas de la punta dual de fibra óptica.

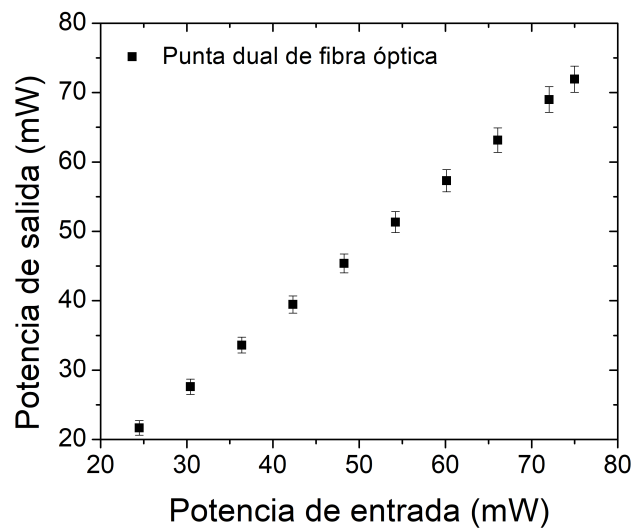


Figura 4.6: Gráfica de potencia de salida versus potencia de entrada para la punta dual.

## 4.1.2. Incorporación del compuesto polimérico en la punta dual de fibra óptica

### 4.1.2.1. Capilar de vidrio

Para colocar el polímero fluorescente en la punta dual de fibra óptica se utilizaron distintos moldes. El primer molde utilizado para conformar el sensor de temperatura fue un capilar de vidrio borosilicato con una longitud de 20 mm, diámetro exterior de 1.5 mm y con un espesor de las paredes de 0.2 mm. Para fabricar el sensor, el primer paso es limpiar el capilar con acetona y alcohol isopropílico, una vez limpio, el polímero fluorescente (PDMS +  $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$ ) es introducido en el capilar con la ayuda de una jeringa. Al final se introduce la punta dual dentro del capilar y se sella con pegamento epóxico (ver figura 4.7). En la imagen 4.8 se muestra la foto del sensor con el capilar y la fluorescencia generada por el dispositivo.

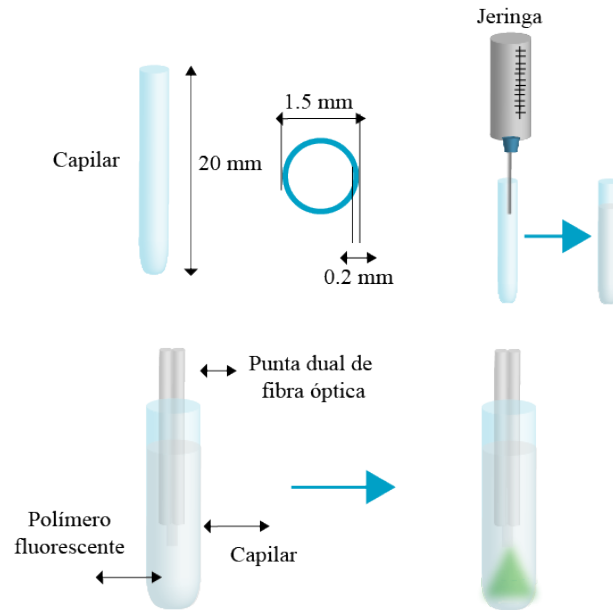


Figura 4.7: Esquema de fabricación del sensor de temperatura con el capilar

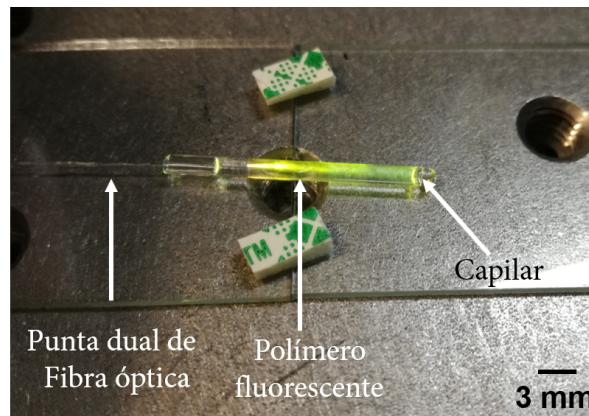


Figura 4.8: Imagen del sensor de temperatura utilizando como molde el capilar de vidrio.

#### 4.1.2.2. Moldes de teflón

Como método alternativo al uso de capilares, se fabricó un molde de teflón de dimensiones milimétricas para la punta dual de fibra. Se eligió el teflón, ya que al trabajar con PDMS, uno de los inconvenientes al utilizar moldes de plástico es el proceso de desmoldado y la formación de burbujas. En experimentos previos se ha mostrado que utilizando teflón para los moldes facilita este tipo de procedimiento [101]. El molde se fabricó manteniendo fijo el ancho del depósito  $2\text{ mm}$  y  $0.8\text{ mm}$  de ancho las ranuras, esta medida corresponde al diámetro del catéter 21G . El catéter es para dar rigidez mecánica a la punta dual de fibra, ya que durante el proceso de fabricación estas se adelgazan. En la imagen a) 4.9 se muestra la foto del molde fabricado.

El procedimiento para fabricar los sensores se muestra en la figura 4.10. Se colocan la puntas de fibra duales en las ranuras del molde, después el polímero fluorescente mezclado con curante en proporción 10:1 se vierte en los moldes cubriendo toda la punta. El molde se calienta durante 24

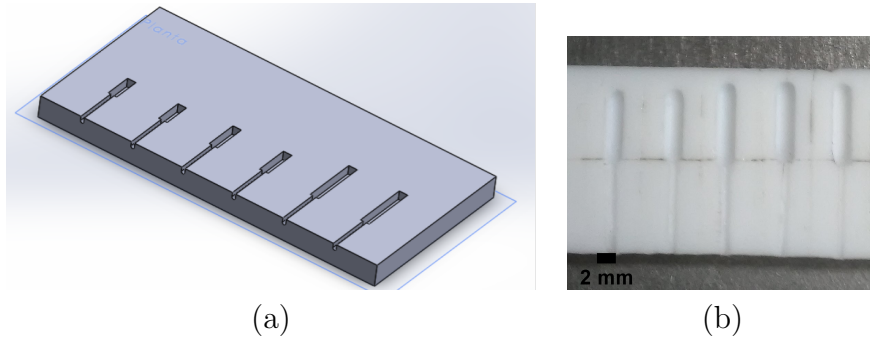


Figura 4.9: a) *Diseño del molde y b) molde de teflón para la punta dual de fibra óptica.*

horas a una temperatura de 65 °C y transcurrido ese tiempo los sensores se desmoldan (FS-MT).

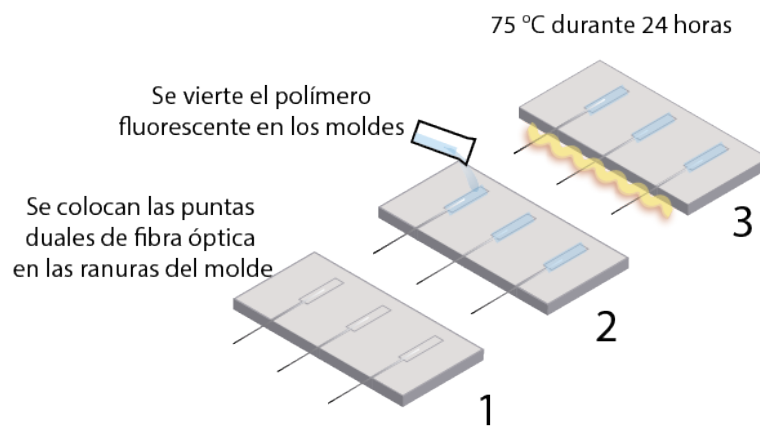


Figura 4.10: *Proceso de fabricación del sensor de temperatura con el molde de teflón.*

En la imagen 4.11 se presenta las foto del sensor de temperatura siguiendo el proceso descrito anteriormente. En la foto se observa la fluorescencia con el láser encendido (inciso a) y en el inciso (b) la imagen del sensor con el láser apagado.

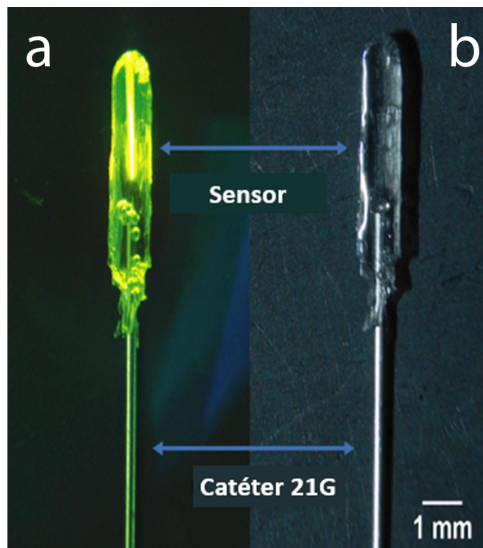


Figura 4.11: Foto del sensor de temperatura con el molde de teflón. La foto del inciso a) es con el láser encendido y la foto del inciso b) con el láser apagado.

#### 4.1.2.3. Moldes de PVC

Se fabricaron sensores de temperatura utilizando tubos de PVC de una sonda gastrointestinal. Se empleó este material ya que presenta dimensiones milimétricas (1 mm de diámetro interno), es un material fácil de conseguir y además se disuelve con la acetona lo cual facilita el proceso de desmoldado. El proceso de fabricación se muestra en la figura 4.12, se utilizaron tubos de PVC y catéteres 21G siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- Para la fabricación del molde, primero se corta el bisel del catéter 21G y se obtiene un tubo de 1.5 cm; también se cortan 2 cm del tubo de PVC de la sonda gastrointestinal. El tubo del catéter es introducido en el tubo de PVC y se adhiere con pegamento convencional.
- La punta de fibra dual es introducida en el molde.
- El polímero fluorescente se vierte dentro del molde de manera manual.
- El molde se calienta a una temperatura de 65 °C durante 24 horas.
- Para desmoldar la punta de fibra, esta se deja durante 5 minutos en acetona (la acetona disuelve el PVC) y después se calienta durante 5 minutos.



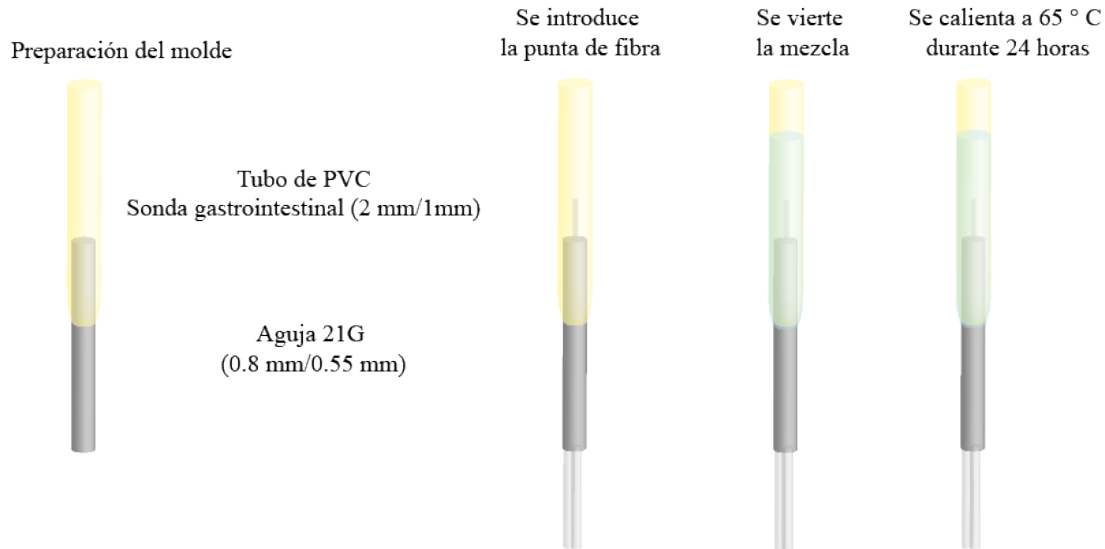


Figura 4.12: *Proceso de fabricación del sensor de temperatura con el molde de PVC.*

## 4.2. Caracterización y desempeño del sensor.

### 4.2.1. Calibración

La caracterización de los sensores fabricados, consistió en la medición de los espectros de emisión a temperatura ambiente y variando la temperatura. El equipo utilizado para llevar a cabo las mediciones fue el siguiente: un diodo láser (Thorlabs, PL980P330J) con una longitud de onda de 975  $nm$ , la potencia de excitación se fijó de acuerdo con los resultados obtenidos con los efectos de concentración y potencia, en este caso fue de 75  $mW$ . El espectro se obtuvo en el intervalo de longitud de onda de 500-700  $nm$  utilizando un espectrómetro de estado sólido Ocean Optics modelo USB4000, con una resolución de 0.1  $nm$ .

El funcionamiento del sensor requiere que la señal del diodo láser sea guiada por una de las fibras multimodo (C1), el polímero fluorescente absorbe la señal a esta longitud de onda y emite en el espectro visible. La emisión que se genera es capturada por la fibra multimodo (C2) y guiada al espectrómetro. Se realizaron pruebas con el sensor fabricado con el capilar, el molde de PVC (FS-PVC) y de teflón (FS-MT) y para variar la temperatura se utilizó un sistema de control de temperatura desarrollado en el laboratorio (ver figura 4.13). El sistema permite ajustar la temperatura con una precisión de 0.1 °C [9]. El rango de temperatura considerado utilizando este sistema fue de 20 °C hasta 100 °C, que es el intervalo de trabajo del control de temperatura. Los datos obtenidos de los experimentos son: intensidad en (cuentas) y longitud de onda (nm) a temperatura ambiente, y también para las diferentes temperaturas establecidas. Los datos son procesados mediante un software de análisis datos y los resultados se presentan en la siguiente sección.

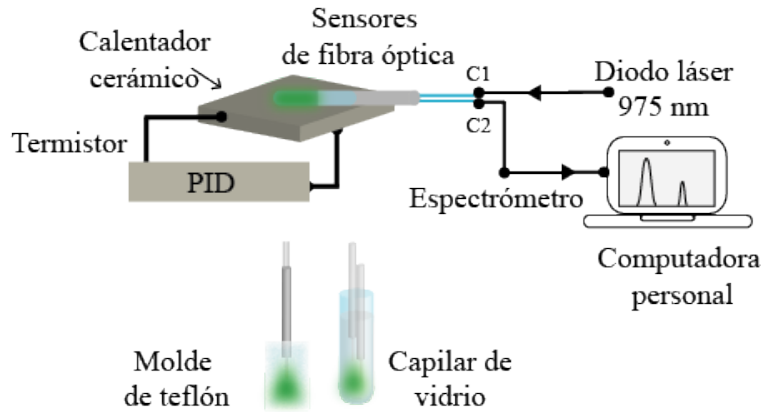


Figura 4.13: Esquema experimental utilizado para obtener la curva de calibración los sensores fabricados.

El espectro de fluorescencia registrado a temperatura ambiente con el capilar se muestra en la figura 4.14, presenta tres picos máximos de intensidad en 520, 539 y 640 nm correspondientes a las transiciones energéticas  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  respectivamente. Los picos de emisión concuerdan con lo reportado [19, 18].

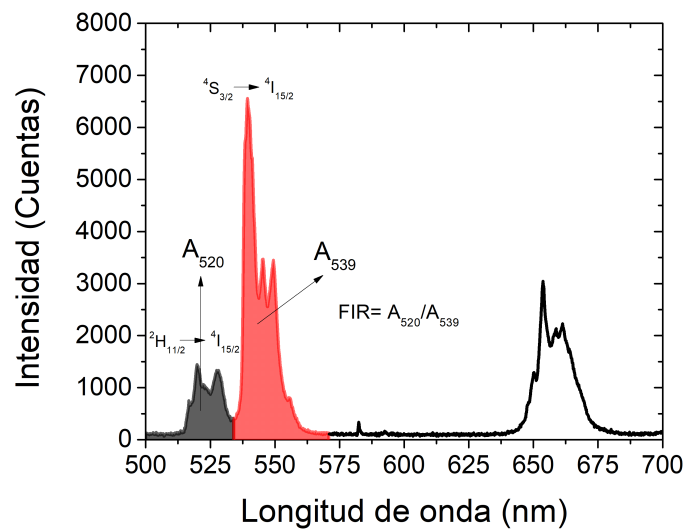


Figura 4.14: Espectro de fluorescencia a temperatura ambiente para el sensor de temperatura con el capilar de molde. Las regiones coloreadas (gris y rojo) representan las transiciones de interés para la técnica FIR.

Los espectros de fluorescencia normalizados para diferentes temperaturas (25, 60 y 100 °C) se muestran en la figura 4.15. Se observa que los picos de emisión se mantienen y no hay un corrimiento del espectro al aumentar la temperatura, pero sí una disminución en intensidad para la banda de  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y un aumento de intensidad para la banda  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Esto es consistente con lo que se reporta para el polvo fluorescente [18].

Para aplicar la técnica de FIR se eligieron las transiciones energéticas  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  y  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$

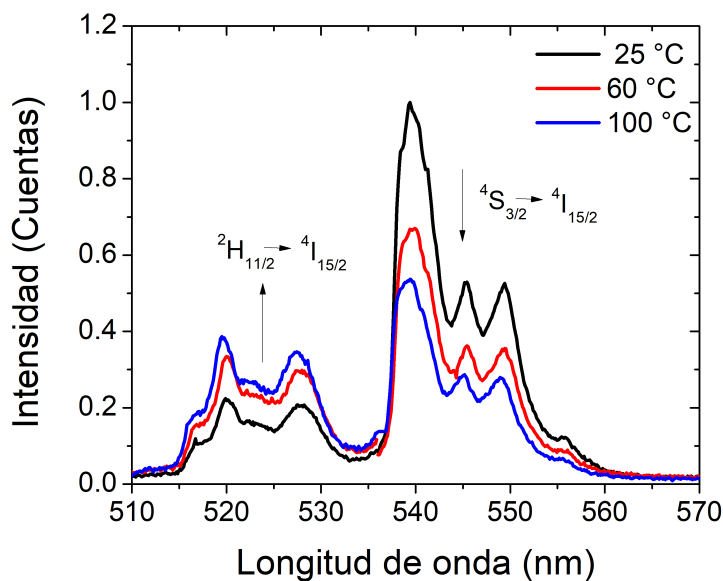


Figura 4.15: Espectros de fluorescencia normalizados para diferentes temperaturas.

$I_{15/2}$ , cuyos niveles energéticos están térmicamente acoplados. Para cada valor de temperatura, la FIR se calculó como la relación  $A_{520}/A_{539}$ , donde  $A_{520}$  y  $A_{539}$  se obtienen integrando las bandas espectrales correspondientes (para este caso de 510 nm a 533 nm y de 533 a 570 nm, respectivamente). Los datos experimentales (puntos negros) se ajustan al modelo teórico en función del inverso de la temperatura (distribución de población de Boltzmann) con un  $R^2 = 0.992$ , como se muestra en la figura 4.16.

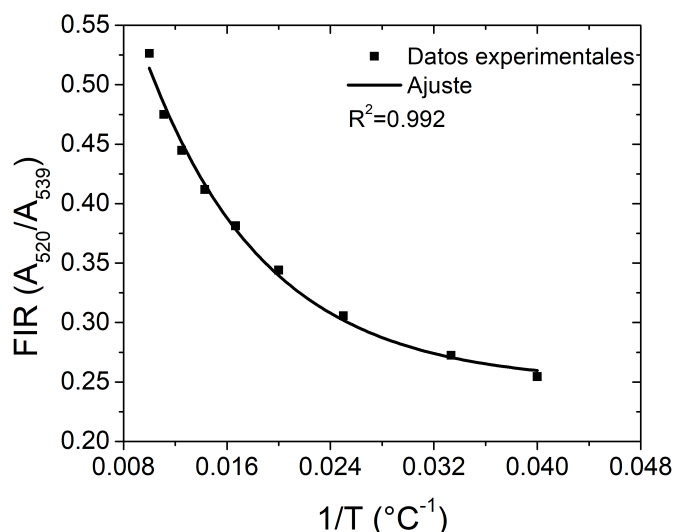


Figura 4.16: Ajuste exponencial de FIR ( $A_{520}/A_{539}$ ) versus  $1/T$

La figura 4.17 muestra la gráfica de la relación de intensidad de fluorescencia de las emisiones UC verdes  $A_{520}$  y  $A_{539}$  en función de la temperatura en el intervalo de 25 a 100 °C. En este caso, es claro que la FIR varía de manera lineal con la temperatura. Los datos experimentales fueron ajustados a una línea recta; de esta manera, conociendo la relación de intensidad de dos niveles energéticos acoplados térmicamente se puede inferir la temperatura. El ajuste lineal de los puntos experimentales resulta en el modelo:

$$FIR = \frac{A_{520}}{A_{539}} = 0.00302T + 0.1664 \quad (4.1)$$

De aquí puede concluirse que la sensibilidad del sensor se encuentra en el orden de  $mC^{-1}$ , lo cual coincide con lo reportado para matrices de vidrio [18, 19].

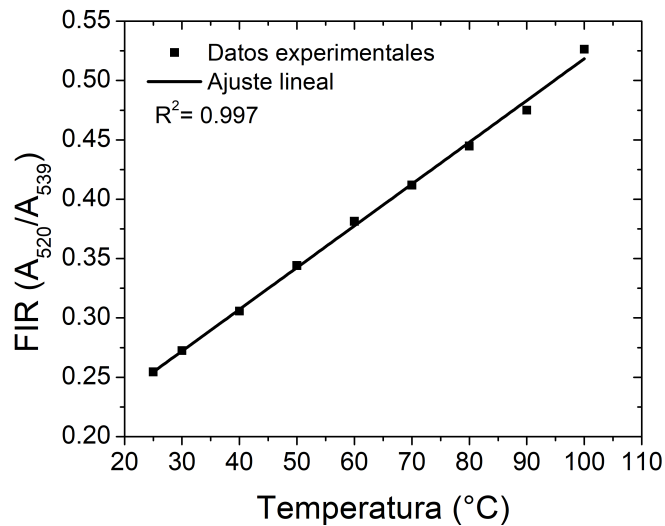
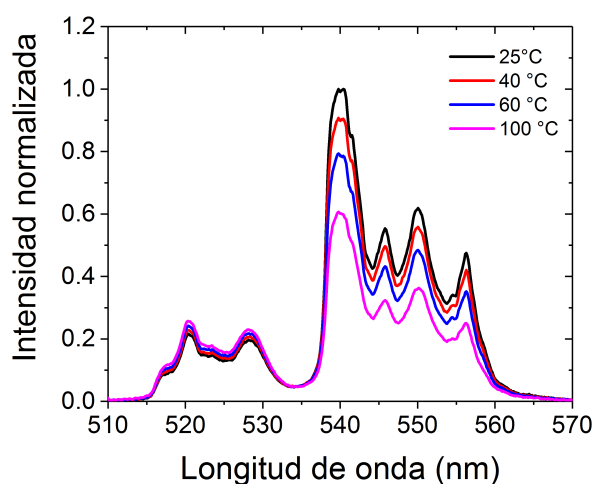
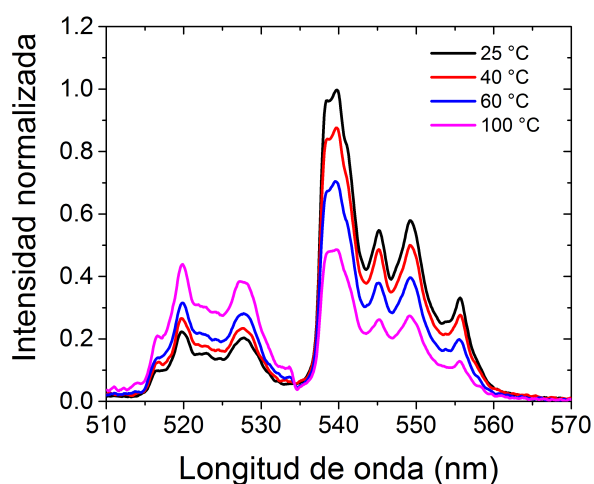


Figura 4.17: (a) Relación lineal de FIR considerando las transiciones de los niveles energéticos  $^2H_{11/2}$  y  $^4S_{3/2}$  en función de la temperatura.

En la figura 4.18 se muestran los espectros normalizados para diferentes temperaturas tanto para el sensor FS-PVC como el FS-MT, en ambos casos se observa que el pico situado en 539 nm disminuye su intensidad al aumentar la temperatura y el pico en 520 nm aumenta su intensidad, cumpliendo con lo que predice la técnica FIR [20, 102].



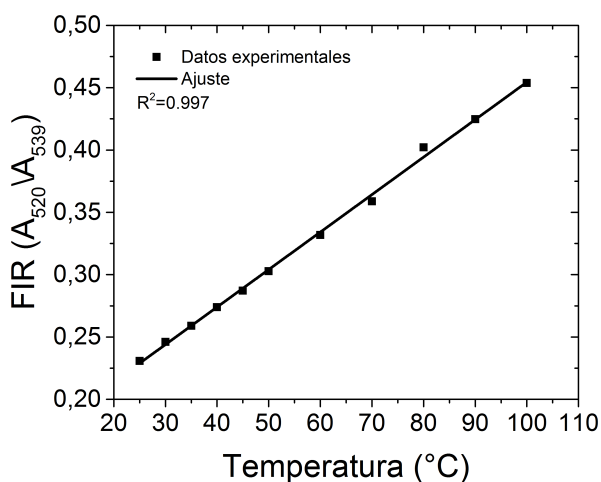
(a)



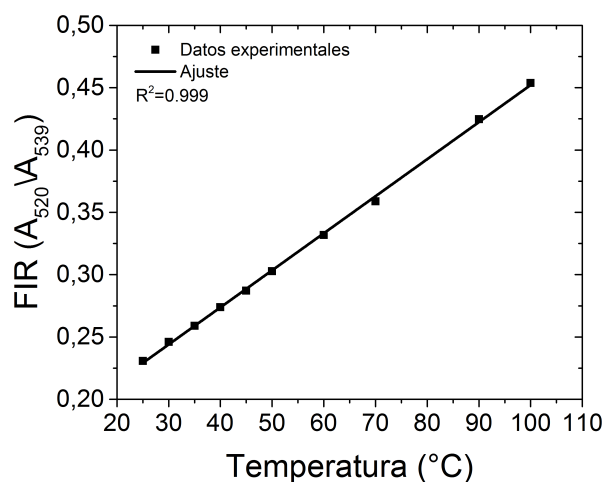
(b)

Figura 4.18: (a) Espectros normalizados para diferentes temperaturas para el sensor FS-MT (b) Espectros normalizados para diferentes temperaturas para el sensor FS-PVC.

Las curvas de calibración de los sensores fabricados FS-PVC y FS-MT se muestran en la figura 4.19. Como se puede ver el valor de la pendiente es similar en ambos casos, no se vio modificada por el cambio en la forma; esto significa que la sensibilidad es la misma porque es intrínseca del compuesto. Las pendientes que se obtuvieron fueron  $0.00301 \pm 4.370E^{-5}$  para el sensor FS-PVC y  $0.00297 \pm 3.813E^{-5}$  para el sensor FS-MT.



(a)



(b)

Figura 4.19: (a) Relación lineal de FIR versus la temperatura para el sensor fabricado con del molde de PVC (b) Relación lineal de FIR versus la temperatura para el sensor fabricado con el molde de teflón.

### 4.2.2. Bombeo residual

Dado que los sensores fabricados no son dispositivos ideales, es decir, la radiación con la que se excitan no es absorbida completamente por el polímero fluorescente, sino que una cierta cantidad se transmite, es importante conocer qué potencia se está absorbiendo y cuanto se está transmitiendo. De esta manera, se midió la transmitancia de los sensores fabricados (con dos concentraciones 1 y 2 %). El esquema experimental para llevar a cabo las mediciones se muestra en la figura 4.20. Se utilizó un medidor de potencia óptico (Thorlabs, PM100D) que tiene un sensor (Thorlabs, S302C) el cual se emplea para medir la potencia a la salida del sensor de temperatura colocado a 2.5 mm del detector. El sensor es excitado con diferentes potencias iniciando en 75 mW hasta 255 mW.

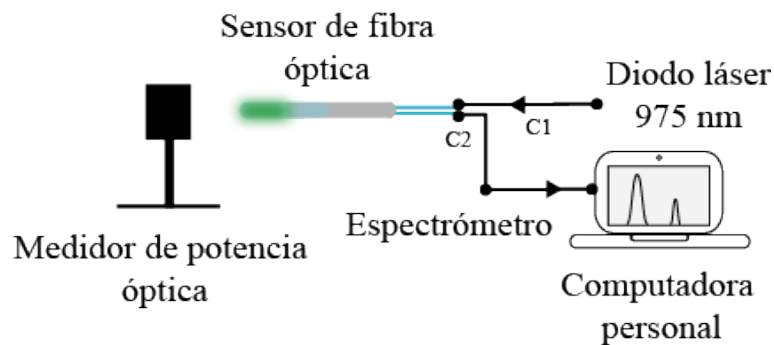


Figura 4.20: Esquema experimental para medir la transmitancia de los sensores FS-PVC y FS-MT.

La figura 4.21 muestra los resultados obtenidos. En la gráfica a) se muestra la transmitancia para los sensores FS-PVC-1C y FS-PVC-2C fabricados con una concentración de 1 % y 2 % respectivamente. Se calculó el porcentaje de transmitancia para los sensores y se determinó que el sensor fabricado con una concentración de 1 % tiene una transmitancia de  $28.56 \pm 0.83$  % mientras que para el sensor con una concentración de 2 % la transmitancia disminuye siendo de  $10.83 \pm 0.59$  %. La disminución de la transmitancia es de esperarse pues al tener una mayor concentración del polvo fluorescente, mayor es la absorción de la radiación de excitación. En el caso de los sensores FS-MT-1C y FS-MT-2C, (ver figura 4.21, b)) la dinámica de comportamiento es la misma, solo que en este caso para la concentración de 1 % el valor de la transmitancia fue de  $16.75 \pm 0.48$  % y el caso de FS-MT-2C fue  $9.28 \pm 0.26$  %. Para estos sensores se vio disminuida la transmitancia y esto puede deberse a la geometría y tamaño del sensor que es mayor que los sensores FS-PVC. Cabe señalar que el remanente de luz láser de los sensores es bajo ya que la transmitancia es menor al 30 % en ambos casos.

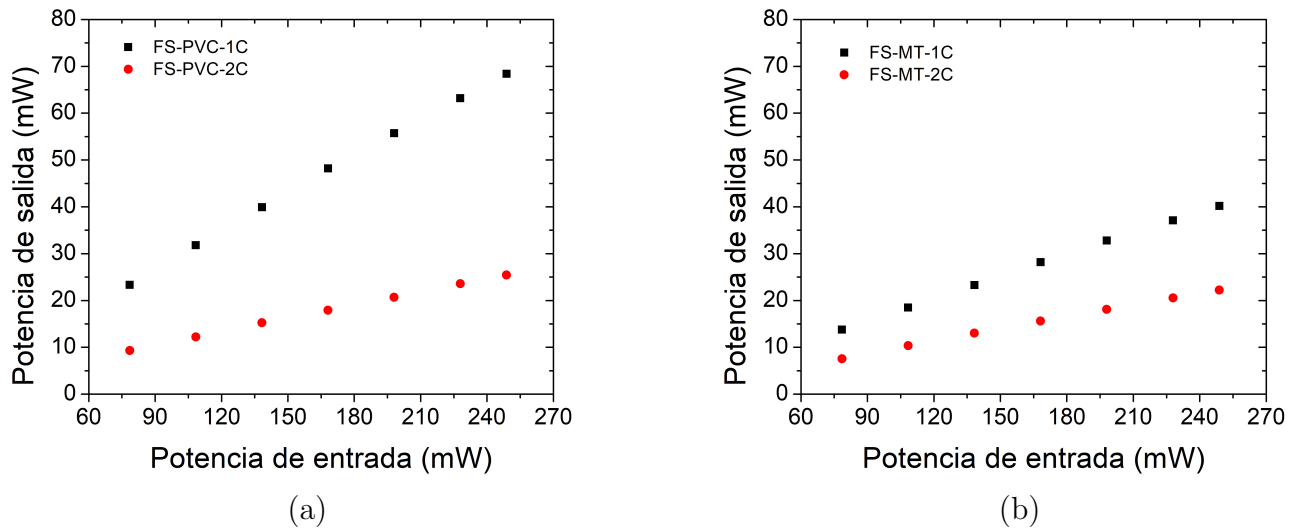


Figura 4.21: Comparación de las curvas de transmitancia tanto para los sensores de temperatura, FS-PVC-1C, FS-PVC-2C y FS-MT-1C, FS-MT-2C.

### 4.2.3. Reproducibilidad y repetibilidad

Se fabricaron seis sensores, tres con el molde de PVC y tres con el molde de teflón siguiendo el mismo proceso de fabricación para cada molde. Los espectros de emisión se obtuvieron en el intervalo de 25 °C a 100 °C y como se muestra en la figura 4.22 los sensores muestran una respuesta similar con una excelente linealidad ( $r^2 = 0.999$ ). De la pendiente de las curvas la sensibilidad obtenida es similar para ambos moldes siendo  $0.00256/^\circ\text{C} \pm 0.00006$ , esta sensibilidad es comparable a lo reportado para sensores fluorescentes de fibras ópticas en vidrio [19]. Es importante recalcar la reproducibilidad que se consigue con los procesos de fabricación establecidos.

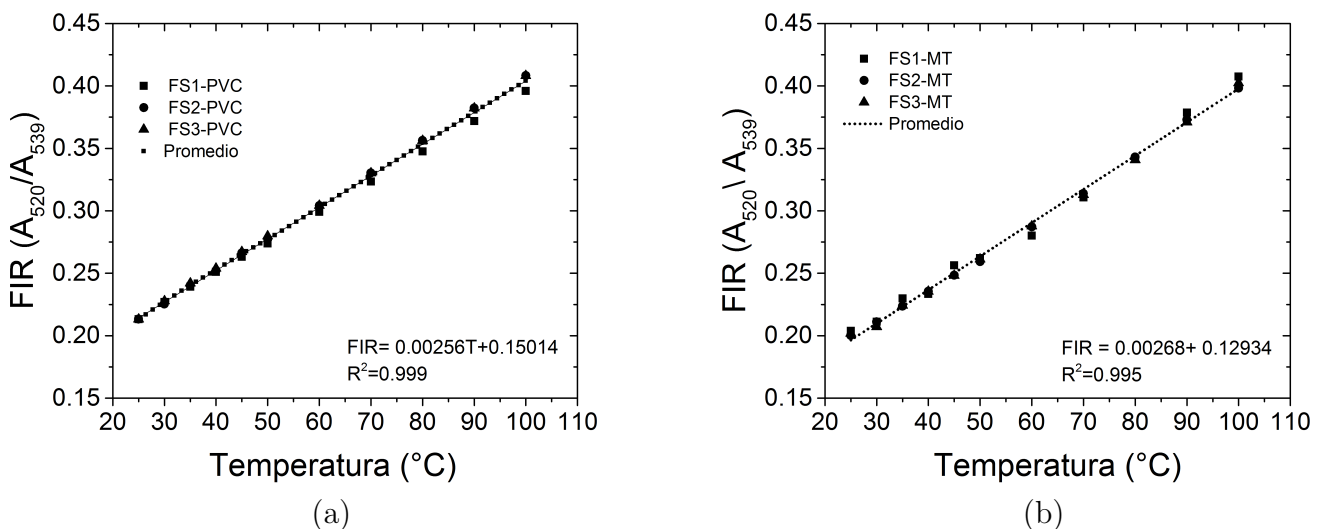


Figura 4.22: (a) FIR en función de la temperatura para tres diferentes FS-PVC (b) FIR en función de la temperatura para tres diferentes FS-PM.

Para conocer que tan repetibles son los resultados de la curva de calibración se eligió un FS-PVC

y un FS-MT y para cada sensor se obtuvo la FIR y se gráfico en función de la temperatura en intervalo de 25 °C a 100 °C . La prueba se realizó 4 veces siguiendo las mismas condiciones experimentales para diferentes períodos de tiempo (una cada 24 horas). Primero se observa el comportamiento lineal de la relación de intensidad de fluorescencia en función de la temperatura para los cuatro experimentos, segundo y muy importante la repetibilidad en las mediciones con un error del 0.2 % (ver 4.23). La estabilidad del material polimérico se debe a las buenas características fluorescentes de las tierras raras y a las características térmicas del PDMS, la degradación para la matriz polimérica se espera ocurra para temperaturas superiores a 400 °C [97].

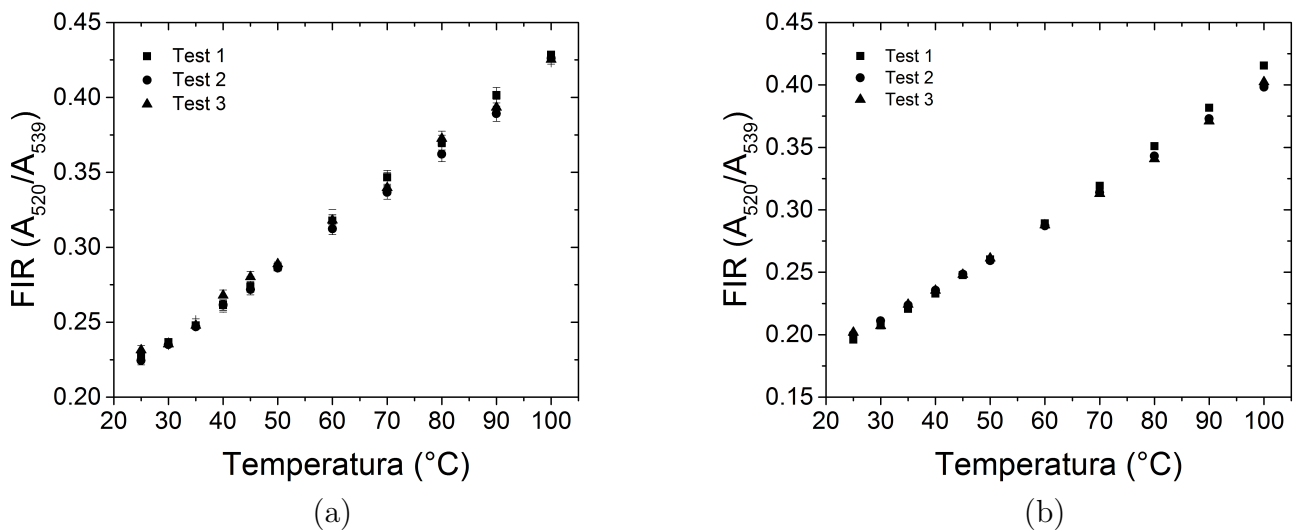
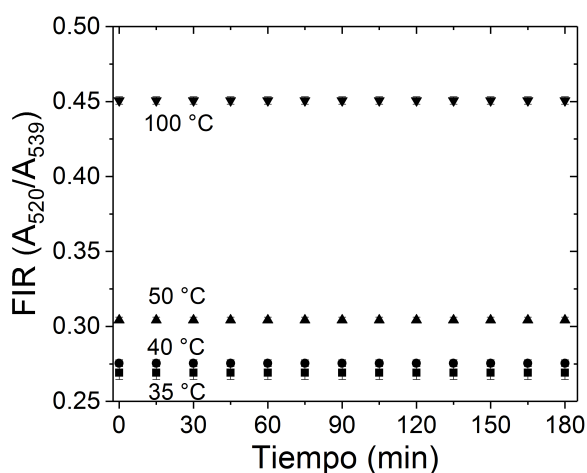


Figura 4.23: (a) Relación lineal de FIR versus la temperatura para el sensor fabricado con el molde de PVC. (b) Relación lineal de FIR versus la temperatura para el sensor fabricado con el molde de teflón.

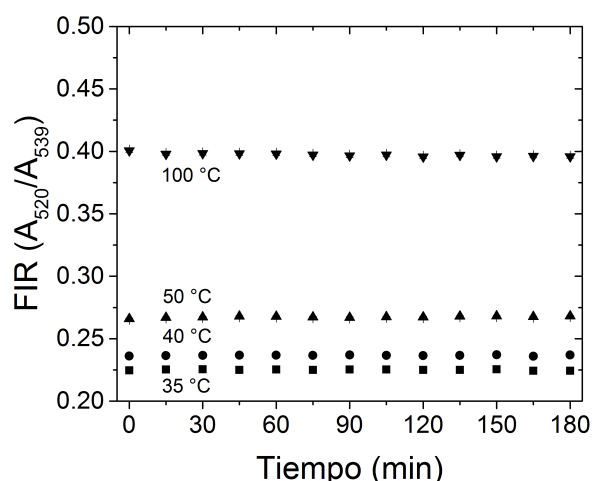
#### 4.2.4. Estabilidad

Para verificar la estabilidad en la intensidad fluorescente, los sensores FS-PVC y FS-MT se excitaban continuamente con una longitud de onda de 975 nm durante 3 horas con una potencia de 75 mW para cuatro diferentes temperaturas 35, 40, 50 y 100 °C. Se calculó el área de los picos de emisión de los niveles energéticos térmicamente acoplados y se obtuvo la relación de intensidad de fluorescencia en función del tiempo de exposición (ver figura 4.24 (a) y (b)). Los resultados muestran que la punta de prueba es estable y no presenta degradación de la señal luminiscente aun cuando se aumenta la temperatura. El mismo experimento se realizó pero ahora para tres valores de potencia 90, 100 y 125 mW, manteniendo fija la temperatura en 50 °C (ver figura 4.25 (a) y (b)), la estabilidad se mantiene, es decir; la relación de intensidad de fluorescencia no sufre variaciones durante el tiempo de excitación de los sensores y lo más importante el cambio en la FIR (error del 0.1 %) al aumentar la potencia es mínimo. Con lo cual se comprueba que al utilizar la técnica FIR minimiza el ruido durante las mediciones.



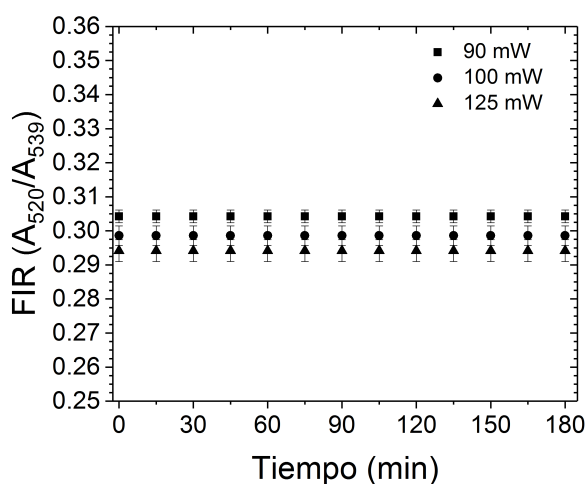


(a)

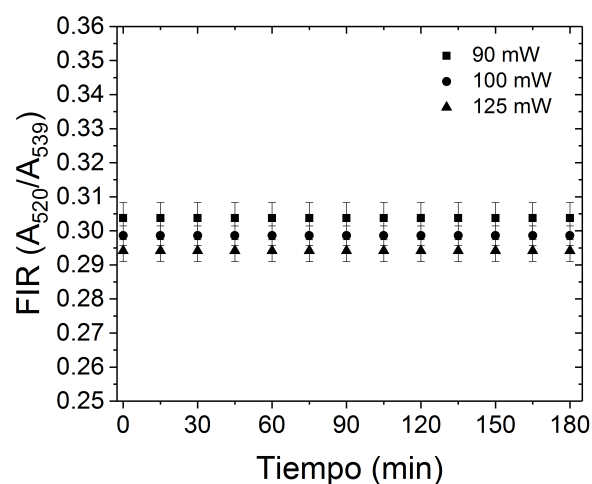


(b)

Figura 4.24: Estabilidad de los sensores durante 3 horas para una potencia de bombeo constante (75 mW), para cuatro diferentes temperaturas (a) FS-PVC y (b) FS-MT.



(a)



(b)

Figura 4.25: Estabilidad de los sensores durante 3 horas para una temperatura constante (°C), para tres diferentes potencias de bombeo (a) FS-PVC y (b) FS-MT.

#### 4.2.5. Desempeño del sensor

Los sensores FS-PVC y FS-MT se sometieron a ciclos de temperatura los cuales consistieron en fijar una temperatura inicial de 30 °C y aumentar hasta 50 °C, nuevamente bajar a 30 °C y subir a 50 °C y así sucesivamente durante aproximadamente cuatro horas y media. El mismo experimento se realizó para las temperaturas de 25 °C y 100 °C todo esto con el fin de conocer la estabilidad térmica de los sensores. En la figura 4.26 (a) y (b) se presentan los resultados, se observa poca variación en los valores de la relación de intensidad de fluorescencia para el intervalo de 30-50 °C (0.1 %) en ambos casos. Con respecto al intervalo de 25-100 °C también se observa estabilidad con variaciones de (0.1 %).

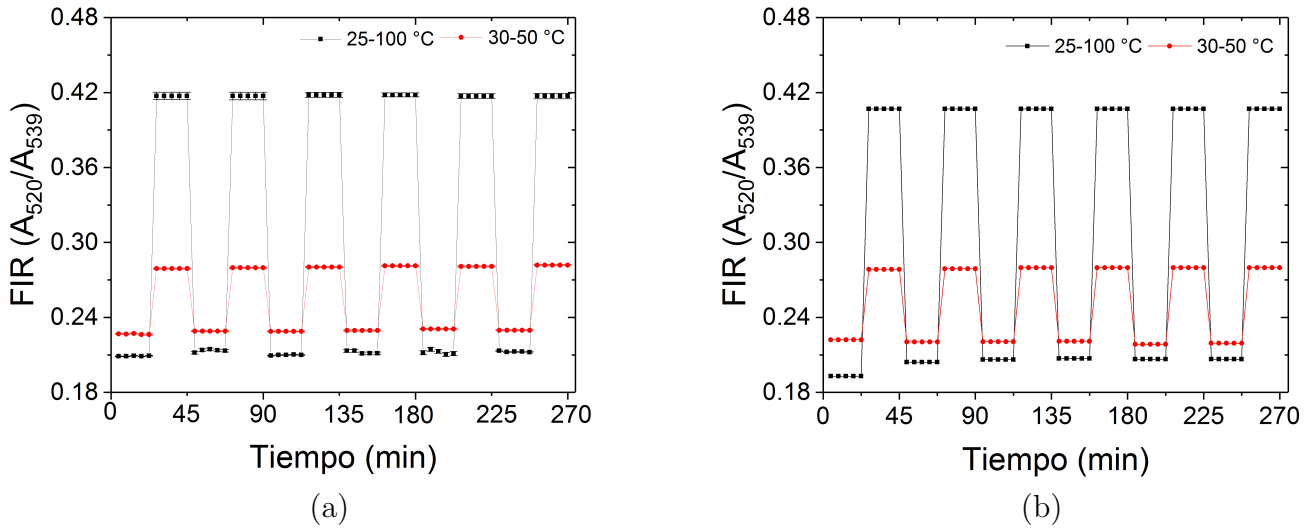


Figura 4.26: Mediciones de FIR para los ciclos térmicos obtenidos con (a) FS-PVC y (b) FS-MT.

El tiempo de respuesta de los sensores fabricados se comparó con un termopar. Primero se fijó la temperatura en  $25^{\circ}\text{C}$  y luego se aumentó a  $50^{\circ}\text{C}$ . Una vez estable la temperatura del termistor, la temperatura bajó a  $35^{\circ}\text{C}$ . Este ciclo se llevó a cabo dos veces durante 30 minutos y los espectros de los sensores de fibra se adquirieron cada segundo. La temperatura fue posteriormente calculada usando la FIR y luego comparada con la lectura del termistor. Los resultados se presentan en la Fig. 4.27 (a) para el sensor FS-PVC y (b) para el sensor FS-MT, muestra que las lecturas de ambos sensores son similares. A partir de estos datos, el tiempo de respuesta del sensor, definido como el tiempo requerido para alcanzar el 95 % de la temperatura establecida, se estimó en aproximadamente  $56\text{ s}$  y  $65\text{ s}$ . Del mismo modo, la constante de tiempo, definida como el tiempo requerido para alcanzar el 63,2 % de la temperatura establecida, se calculó en  $21\text{ s}$  y  $32\text{ s}$ . Ambas características son comparables a las reportadas para el termistor ( TH10K -  $10\text{ k}\Omega$ ) utilizado en nuestros experimentos. De los resultados podemos concluir que en cuanto al tiempo de respuesta sí cambia al cambiar la forma del sensor, el tiempo de respuesta es mayor para el sensor FS-MT porque es más grande que el sensor FS-PVC y las propiedades de baja de conductividad térmica del PDMS se reflejan cuando el tamaño es mayor.

La figura 4.28 (a) y (b) muestra las gráficas de FIR versus la temperatura obtenida de los espectros de emisión. Como se esperaba se sigue una tendencia lineal en el intervalo de temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  se observa que durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, en particular, el sensor mostró tendencias reversibles y superpuestas sin histéresis en respuesta al aumento y disminución la de temperatura.

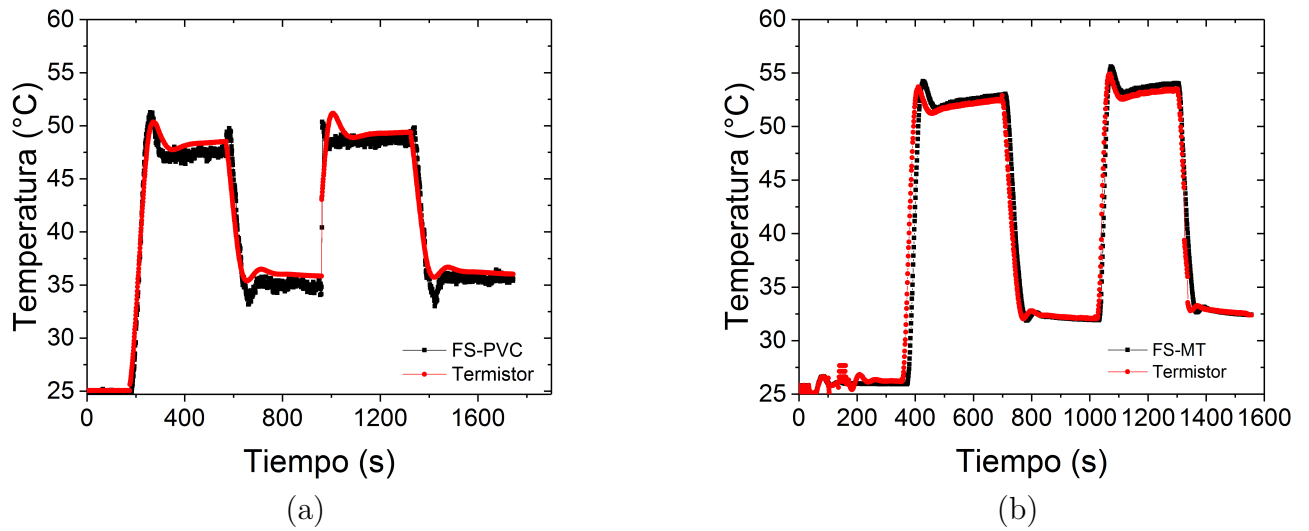


Figura 4.27: Tiempo de respuesta de (a) FS-PVC Y (b) FS-MT comparada con un termistor.

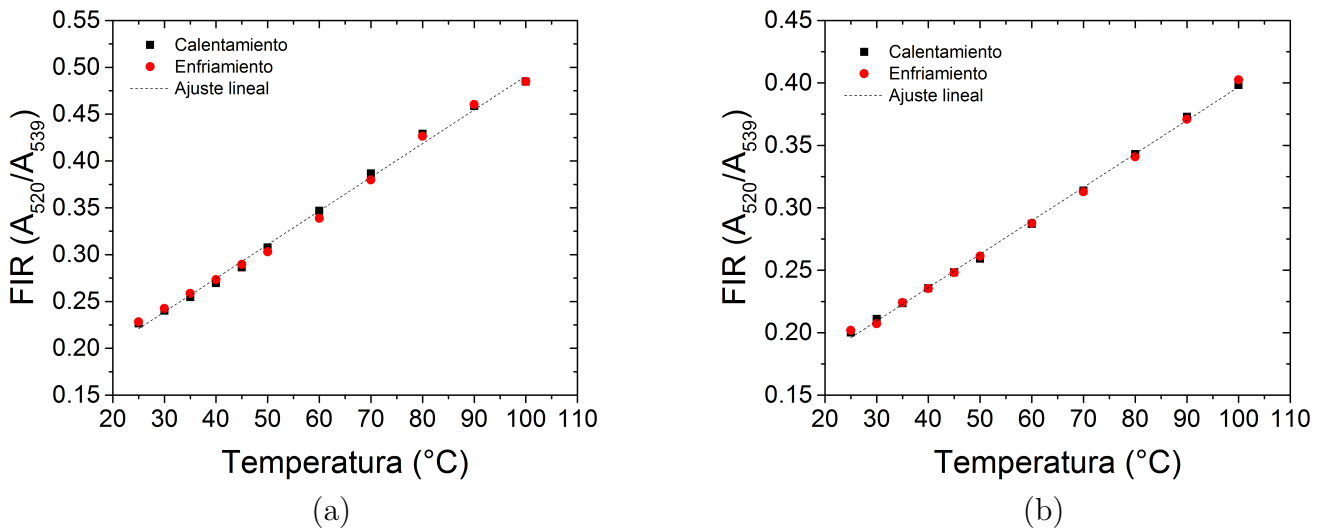


Figura 4.28: Gráficas de FIR versus la temperatura durante procesos de calentamiento y enfriamiento (a) FS-PVC y b) FS-MT.

En la figura 4.29 (a) y (b) se muestra la comparación en cuanto a la respuesta de los sensores con un termopar tipo T al aumento de la temperatura de manera escalonada. El experimento consistió en aumentar la temperatura iniciando en 25 °C hasta 47.5 °C cada 5 °C por períodos de tiempo de 5 minutos. Como se puede apreciar en las gráficas el sensor responde a los incrementos de temperatura y de hecho la respuesta es comparable con la del termopar.

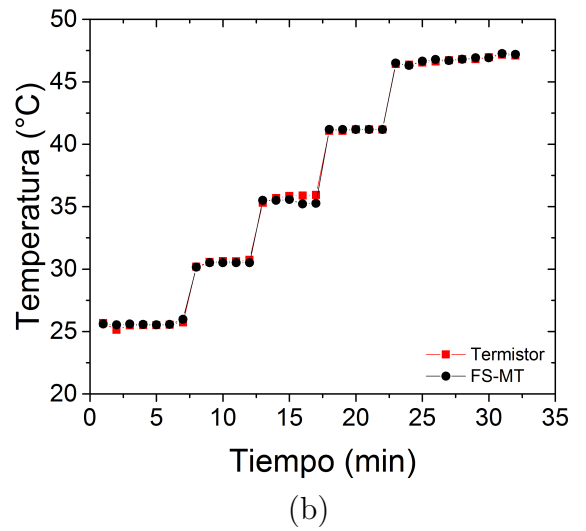
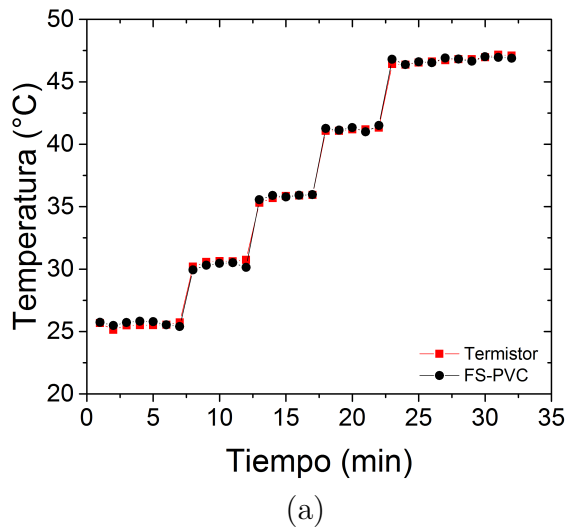


Figura 4.29: Respuesta de los sensores a) FS-PVC y b) FS-MT a temperaturas escalonadas.

Se calibraron los sensores en el intervalo de temperatura de 26-40 °C (cubriendo el intervalo de la temperatura corporal) y como se ve en las gráficas presentan una tendencia lineal con un ajuste de 0.999 en ambos casos, (ver 4.30).

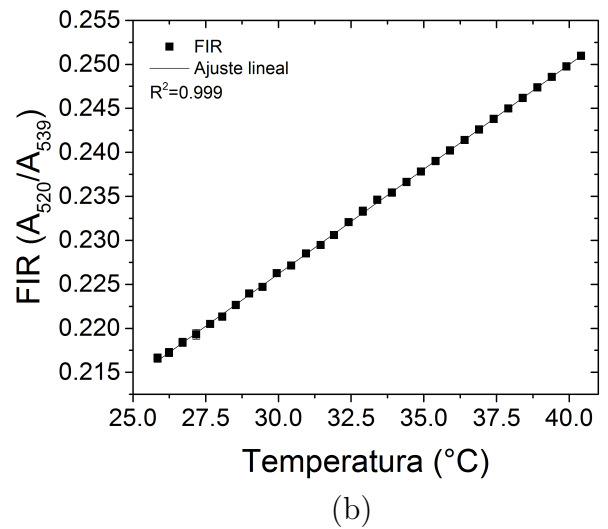
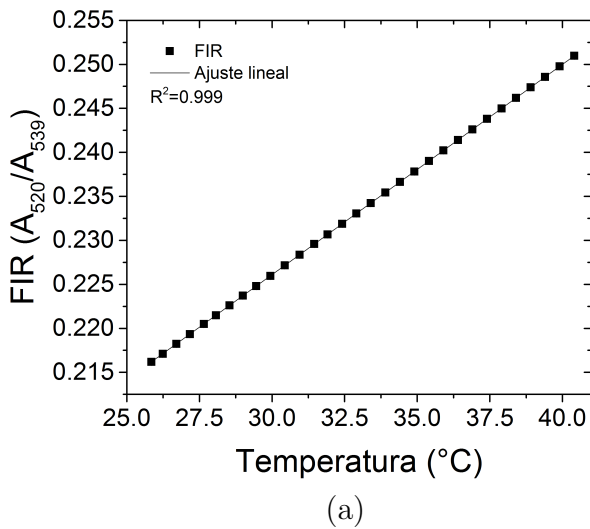


Figura 4.30: Calibración de los sensores fabricados a) FS-PVC y b) FS-MT en el intervalo de temperatura de 26-40 °C.

Con estos experimentos se comprobó el funcionamiento de los sensores de temperatura, se logró monitorear la temperatura en tiempo real y además las lecturas son consistentes con lo que marca el termopar.

---

#### 4.2.6. Comparación con otros sensores

Una de las ventajas de los sensores de fibra propuestos es su sencillo procedimiento de fabricación y su rendimiento que es comparable a otros sensores reportados. De esta manera se decidió comparar tanto la sensibilidad máxima como la sensibilidad relativa del sensor con sensores ya reportados. Tomando como referencia el informe más reciente [19] que compara el rendimiento de los materiales con  $Er/Yb$ , estos se resumen en la Tabla 4.1. La primera línea de la tabla corresponde a las características estimadas para los sensores presentados en este trabajo.

Como se observa en la tabla 4.1, en cuanto a la sensibilidad los sensores fabricados presentan una sensibilidad de  $2.45E^{-3}$ , esta sensibilidad es superior a trabajos donde se utilizan nanopartículas y similar a trabajos donde las matrices son algunos vidrios. Con respecto a los trabajos que reportan sensibilidades más altas, no se podrá llegar a esas sensibilidades pues la matriz que contiene el polvo fluorescente es PDMS y este tiene una baja conductividad térmica ( $0.2 W/(m \cdot K)$ ). Otro punto importante es la potencia utilizada para excitar a los sensores, de todos los trabajos presentados en la tabla, la potencia utilizada para bombear los sensores de este trabajo ( $75 mW$ ) es menor a la potencia reportada en otros trabajos, lo cual es muy bueno, cuando de aplicaciones biomédicas se trata.

En relación a la comparación con el trabajo publicado en [93], donde también la matriz para contener las nanopartículas de  $NaYF_4: Er^{3+} - Yb^{3+}$  es PDMS, el rendimiento del sensor desarrollado en este trabajo es mejor. Con respecto al rango de operación de temperatura para los sensores de esta tesis es mayor que el mostrado en el trabajo (20- 120 °C) por (25-70 °C). Referente al tamaño del sensor (FS-PVC) es más pequeño  $0.8 mm$  de diámetro, mientras que  $1.1 mm$  para el sensor reportado en [93]. Por último, es importante recalcar que el procedimiento para fabricar los sensores es sencillo y además se utilizan materiales de uso comercial.

Tabla 4.1: Cuadro comparativo de diversos materiales fluorescentes utilizados en termometría óptica. La temperatura  $T_m$  indica la temperatura máxima a la cual se registró la sensibilidad relativa. [79, 80]

Material	$S_{max}$ ( $10^{-3}K_{-1}$ )	$S_R$ ( $\%K_{-1}$ )	$T_{max}$ °C	$\Delta T$ °C	$\lambda$ (nm)	P (mW)	$P_{emisión}$ (nm)	FIR	$Er^{3+}/Yb^{3+}$ (%mol)
<b>Con PDMS</b>									
Mps de $NaYF_4$ con $Yb^{3+}/Er^{3+}$ Este trabajo	2.45	0.65	120	20-100	975	75	520-539-660	520/539	0.03-0.20
Core-Shell $NaYF_4$ con $Yb^{3+}/Er^{3+}$ [93]	-	0.2	70	25-70	980	-	525-545-655	525/545	-
<b>Vidrios</b>									
$Yb^{3+}/Er^{3+}$ vidrio telurito [19]	8.9	0.53	200	5-200	980	100	525-548-660	525/548	0.5-3
$Er^{3+}$ vidrio fluorotelurito [103]	5.4	0.35	267	27-267	800	-	530-550	530/550	-
$Er^{3+}/Yb^{3+}$ vidrio calcogenuro [104]	5.2	0.38	220	20-220	1060	150	530-555	530/555	0.1-0.5
$Er^{3+}/Yb^{3+}$ vidrio de silicato [86]	3.3	0.63	23	23-450	978	800	526-549	526/549	0.5-6
$Er^{3+}/Yb^{3+}$ germanato [105]	3.6	0.39	220	20-220	976	300	525-546-651	525/548	0.1-0.5
$Er^{3+}$ vidrios fluorindatos [106]	2.8	0.55	152	-150-152	980	-	523-545	523/545	0.1
$Er^{3+}$ vidrios de oxifluoruros [107]	2.7	0.41	240	-23-177	980	-	524-547	524/547	0.36
$Er^{3+}:PbO-Ga_2O_3-SiO_2$ [108]	2.6	0.24	317	23-377	980	-	550-670-800	550/670	1
$Er^{3+}/Yb^{3+}$ vidrio de fluorofosfato [87]	1.5	0.71	6	-196-227	980	100	524-545	524/545	0.05-15
$Er^{3+}/Yb^{3+}$ vidrio de fluorozirconato [109]	0.6	0.58	27	-123-577	976	10-450	522-546	522/546	6
<b>Nanopartículas <math>Ln^{3+}</math></b>									
Nps de $PbF_2$ dopadas con $Yb^{3+}/Er^{3+}$ [110, 111]	1.1	-	310	290-325	975	-	538-556	538/556	-
Nps de $NaYF_4$ dopadas con $Yb^{3+}$ y $Er^{3+}$	1.0		318	298-318	980	3000-4000	523-541-656	523/541	2-20
Nps de $Gd_2O_3$ dopado con $Yb^{3+}$ y $Er^{3+}$ [112, 113]	-	1.5	350	301-350	980	-	510-565	510/565	0.02-0.03



## Diseño y fabricación de un dispositivo fototérmico de fibra óptica

La terapia de hipertermia consiste en el tratamiento de tumores malignos a través de un incremento de la temperatura localizado para producir un daño irreversible en las células cancerígenas, minimizando el efecto sobre los tejidos sanos circundantes. Este procedimiento ha mostrado resultados prometedores para el tratamiento local de tumores, sin embargo, el principal desafío para extender su uso es la disponibilidad de fuentes de calor localizadas y sensores para monitorear la temperatura en la región a tratar. Resulta por lo tanto esencial desarrollar dispositivos que sean capaces de actuar como agentes multifuncionales (calentadores y sensores de temperatura a la vez).

### 5.1. Conformación del dispositivo fototérmico

En esta sección se presenta la fabricación y caracterización de dispositivos fototérmicos de fibra óptica, que incluyen ambas funciones (calentadores y sensores de temperatura a la vez). Los dispositivos se componen de un material polimérico fluorescente recubierto con oro, todo esto incorporado en una punta dual de fibra óptica. En otras palabras, el sensor de temperatura recubierto de una nano película de oro. El material fluorescente se excita con luz láser a través de una de las fibras ópticas, y la radiación remanente interactúa con el depósito de oro generando calor. Mientras que el material polimérico se utiliza para medir la temperatura mediante la técnica FIR, el efecto fototérmico en la capa de oro permite la generación de calor. En la figura 5.1 se muestra la ilustración del dispositivo fototérmico.



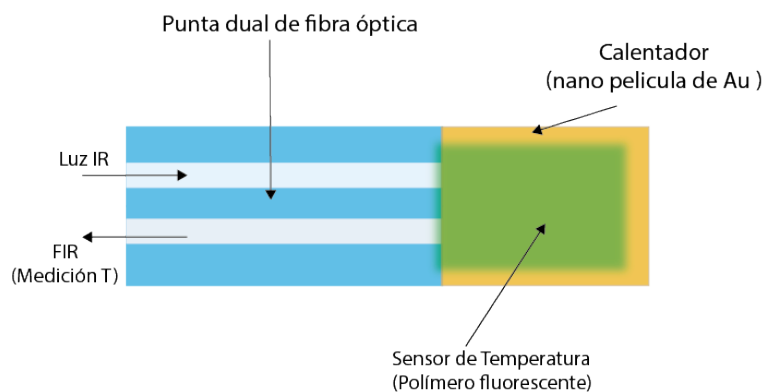


Figura 5.1: *Figura ilustrativa del dispositivo fototérmico fabricado.*

### 5.1.1. Depósito de películas de oro sobre los sensores de temperatura de fibra óptica.

En la figura 5.2 se muestra esquemáticamente la técnica de fabricación utilizada para obtener el dispositivo fototérmico. Primero se fabricaron sensores de temperatura con el molde de PVC, se eligieron las mezclas con concentraciones de 1 y 2 % ( $NaYF_4 : YbEr$  en PDMS). El siguiente proceso consistió en depositar sobre el polímero fluorescente del sensor una capa delgada de oro de 5, 10 y 15  $nm$  por medio de un equipo de sputtering (Cressintong Sputter Coater 108auto). La técnica de sputtering se basa en el bombardeo intenso de un material (en este caso blanco de oro) con los iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del material hace que los átomos sean arrancados. Estos átomos caen por gravedad sobre el sustrato sobre el cual se formara una película delgada [114]. Las condiciones del depósito fueron una presión en la cámara de 0.15  $mbar$  para los depósitos de 5 y 10  $nm$  con una corriente de 18  $mA$  para ambos casos. Para el depósito de 15  $nm$ , la presión en la cámara fue de 0.5  $mbar$  y una corriente de 18  $mA$ . Previo al depósito los sensores se limpiaron con isopropanol y una toalla libre de pelusas (kimwipe).

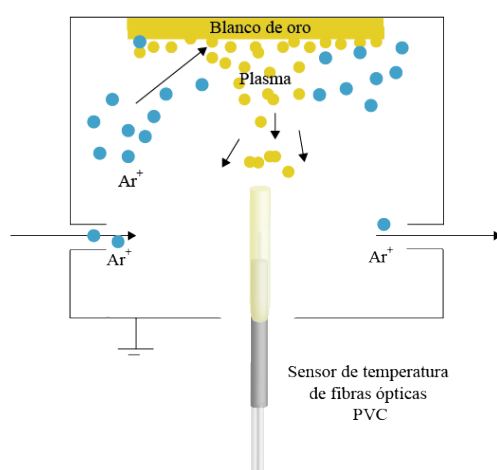


Figura 5.2: *Esquema del depósito de oro por la técnica de sputtering.*

En la tabla 5.1 se enumeran los dispositivos fototérmicos fabricados y sus características.

Características de los dispositivos fototérmicos fabricados		
Nombre del dispositivo	Concentración ( $NaYF_4:YbEr$ en PDMS) (%)	Espesor de la capa de oro (nm)
DF-1C-5nm	1	5
DF-2C-5nm	2	5
DF-1C-10nm	1	10
DF-2C-10nm	2	10
DF-1C-15nm	1	15
DF-2C-15nm	2	15

Tabla 5.1: Características de los dispositivos fototérmicos fabricados.

## 5.1.2. Caracterización de las películas de oro en los sensores de temperatura.

### 5.1.2.1. Morfología de las películas de oro sobre el PDMS

El depósito de películas delgadas metálicas en PDMS ha sido objeto de un extenso estudio, incluido el oro. Esto es de particular interés para desarrollar electrónica flexible y por esto se han realizado estudios extensos sobre la morfología de las películas delgadas sobre el PDMS [115, 116, 117]. En la figura 5.3 se observan las fotografías de los dispositivos fototérmicos fabricados. Las figuras muestran el tubo de PVC de los moldes y el polímero fluorescente recubierto con oro. También se observa la diferente coloración de las películas de oro y esto es debido al espesor del recubrimiento. Típicamente, la tonalidad más dorada se observa en las películas de mayor espesor (15 nm).

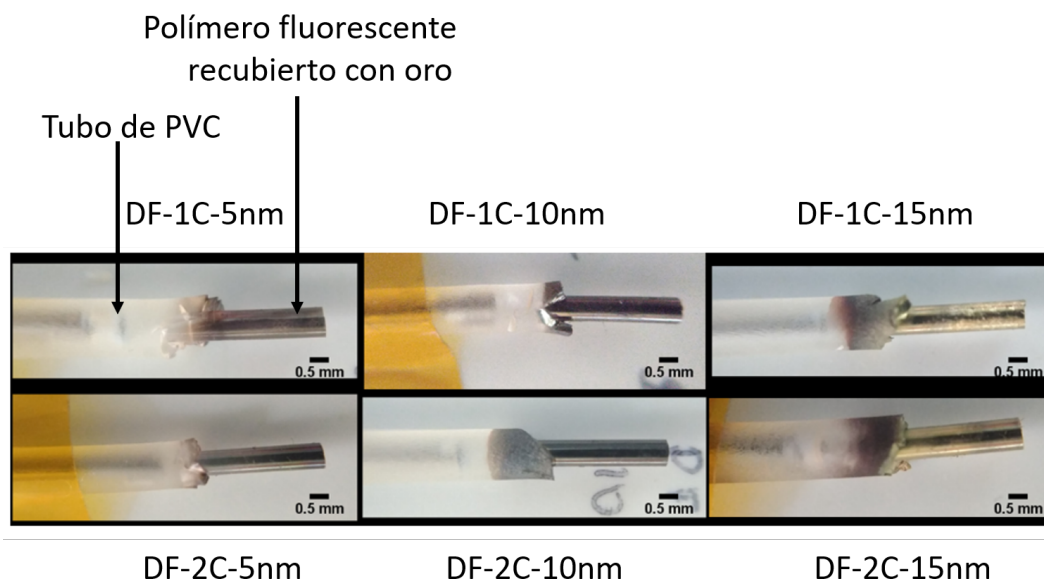


Figura 5.3: Fotos de los dispositivos fototérmicos fabricados.

Una vez fabricados los dispositivos fototérmicos, se procedió a la observación de su superficie a través de microscopía óptica para observar el depósito de oro sobre el PDMS. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 5.4. En ella se observa la superficie de los depósitos de oro para los diferentes espesores  $5\text{ nm}$ ,  $10\text{ nm}$  y  $15\text{ nm}$ . De acuerdo con estudios previos, las películas delgadas de oro en PDMS pueden asumir tres morfologías: micro-craquelado, tipo brochazo y lisa [118]. Las fotografías (ver figura 5.4) muestran el recubrimiento de oro, y se alcanza a observar la morfología micro-craquelado para los tamaños de  $5\text{ nm}$  y  $10\text{ nm}$  (inciso (a) y (b)) y para el caso del depósito de  $15\text{ nm}$  (inciso (c)) la morfología tipo brochazo. Para efectos de comparación, en los incisos (d) y (e) se muestran las fotografías de depósitos de oro en membranas de PDMS reportadas en estudios previos [118, 117, 119]. Como puede observarse en las imágenes (d) y (e), la morfología obtenida en las películas depositadas en las puntas de los dispositivos es muy similar a lo que se ha reportado antes.

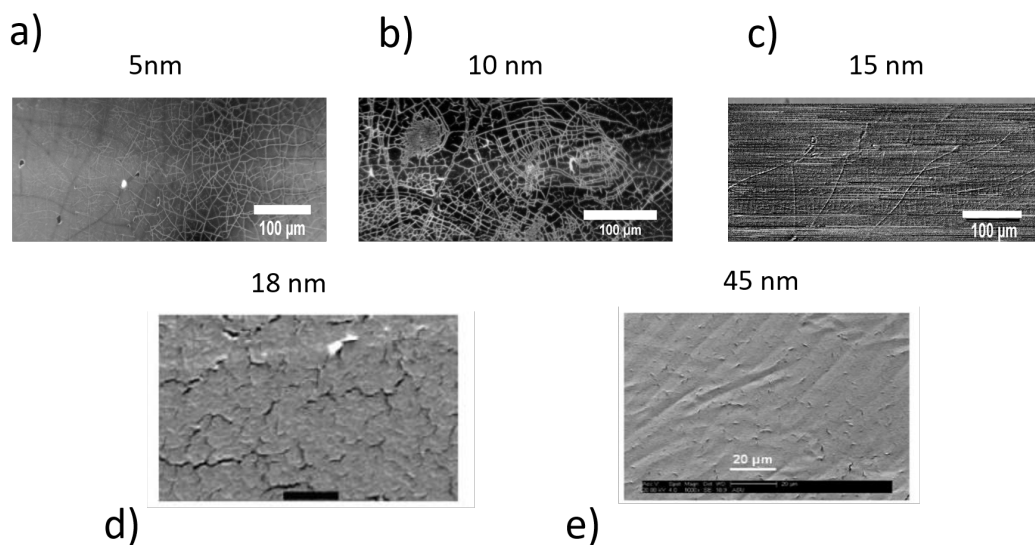


Figura 5.4: Microscopía de la superficie de los dispositivos fototérmicos. En los incisos (a), (b) y (c) se observan las imágenes de las morfologías tipo craquelado ( $5\text{ nm}$  y  $10\text{ nm}$ ) y tipo brochazo ( $15\text{ nm}$ ) de los depósitos de oro en PDMS en los dispositivos fototérmicos. Mientras que los incisos (d) y (e) son imágenes tomadas de [118] en donde también se observa la morfología tipo craquelado y tipo brochazo de depósitos de oro en membranas de PDMS.

#### 5.1.2.2. Prueba de adhesión

Con las fotografías por microscopía óptica se logró observar la película delgada de Au sobre el PDMS, sin embargo, un aspecto importante es la adhesión que hay entre el Au y el PDMS, ya que de esta depende que exista una mejor conversión de luz en calor. En trabajos previos se ha demostrado que es necesaria la funcionalización del PDMS para obtener una mejor adherencia entre el metal y el polímero [119, 115]. A pesar de ello, otros trabajos también publican el depósito de Au solo sobre PDMS y reportan buena adhesión entre el Au y el PDMS [117, 116, 120].

Para evaluar la adhesión de la película de Au sobre el PDMS, se llevó a cabo una prueba sencilla de limpieza del dispositivo fototérmico. La prueba consistió en limpiar los dispositivos fototérmicos de manera suave con una toalla humedecida con acetona. Aunque en principio parece una prueba

simple, es importante mencionar que es el proceso de limpieza que se sigue para retirar polvo o grasa de los dispositivos fototérmicos. Para observar los cambios antes y después de la limpieza, se observó la superficie del dispositivo fototérmico (DF-1C-5nm) mediante microscopía óptica, en la imagen 5.5, se muestran las fotografías de la superficie antes y después de limpiar el dispositivo y no se observó alteración del recubrimiento, lo cual indica que se tiene buena adhesión del Au sobre el PDMS, por lo menos para éstas condiciones de prueba.

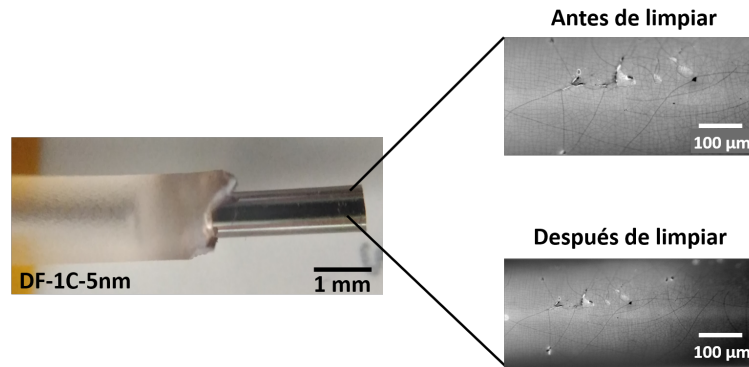


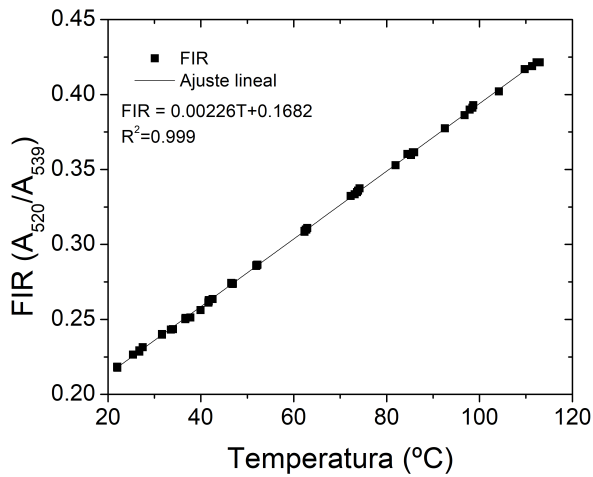
Figura 5.5: Fotografías de la superficie del dispositivo fototérmico antes y después de ser limpiado con acetona.

## 5.2. Resultados y discusión

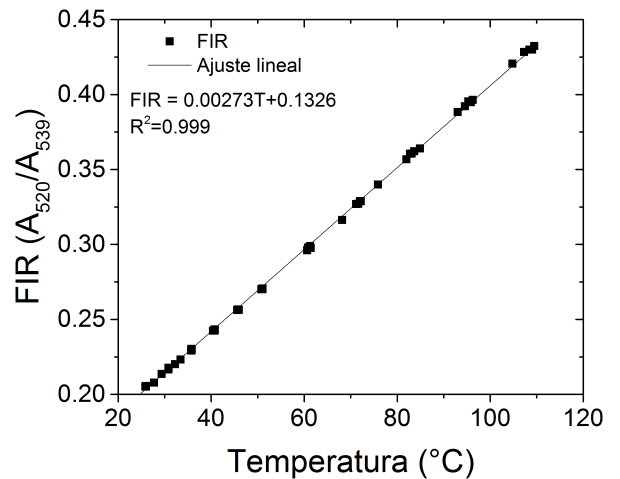
### 5.2.1. Caracterización del sensor de temperatura

Antes de fabricar los dispositivos fototérmicos, primero se caracterizaron los sensores de temperatura, es decir, se calibraron los sensores para conocer el modelo lineal que relaciona la FIR con la temperatura. Lo anterior es de suma importancia pues con el modelo obtenido se podrá medir la temperatura generada en el dispositivo fototérmico. En la figura 5.6 se presentan las curvas de calibración para los sensores de temperatura (la potencia de excitación utilizada para todos los sensores fue de  $75mW$ ). Como se puede observar la respuesta de los sensores es muy similar para los dos casos, resultando en una pendiente de  $0.00226$  ( $^{\circ}C^{-1}$ ) para 1 % y de  $0.00227$  ( $^{\circ}C^{-1}$ ) para la concentración de 2 % y un error de 0.000047.

En la figura 5.7 se muestra la intensidad de fluorescencia para diferentes potencias de excitación de los sensores fabricados con mezclas con concentraciones de 1 % y 2 %. En el inciso (a) concentración de 1 % se puede ver que la intensidad de fluorescencia aumenta como es de esperarse al aumentar la potencia de excitación, sin embargo, la intensidad es mayor para el sensor con una concentración de 2 % con la misma potencia de excitación. Esto es debido a que, al tener mayor concentración del polvo fluorescente en el PDMS, mayor es la absorción de la luz láser. Al tener dos concentraciones de ( $NaYF_4 : ErYb$  en PDMS), se espera que el dispositivo fototérmico con mayor concentración (2 %) al presentar mayor intensidad fluorescente, el bombeo residual sea menor por lo tanto se genere menor calor (menor luz láser interactúa con la nano película de Au), en contraste con el dispositivo fototérmico con concentración de (1 %) , al presentar menor intensidad fluorescente, el bombeo residual sea mayor y se genere mayor calor (mayor luz láser interactúa con la nano película de Au).

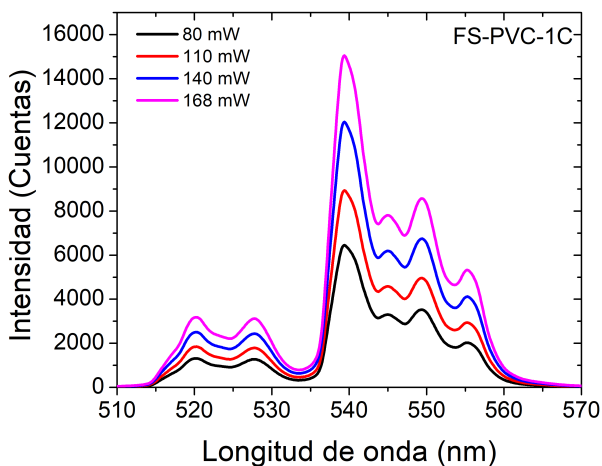


(a)

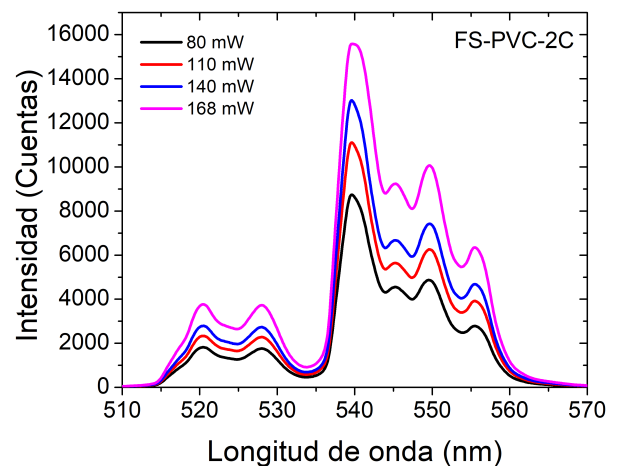


(b)

Figura 5.6: Curvas de calibración para los sensores de temperatura con concentraciones de 1 % a) y b) 2 %.



(a)



(b)

Figura 5.7: Espectros de emisión para diferentes potencias de excitación de los FS-PVC con concentraciones de 1 % a) y b) 2 %.

### 5.2.2. Bombeo residual antes y después del depósito de la nano película de Au

Se llevaron a cabo las pruebas de transmitancia, primero a los sensores de temperatura, siguiendo los pasos descritos en el capítulo 4. Los resultados muestran que a mayor concentración de  $NaYF_4 : ErYb$  en PDMS se tiene una menor transmitancia siendo de  $30.21 \% \pm 0.8506$  para la concentración de 1 % (ver figura 5.8 (a)) y  $11 \% \pm 0.6054$  para la concentración de 2 % (ver figura 5.9 (a)). Esto implica que, para el sensor con concentración de 1 %, sólo el 30 % de la potencia con la que se excite el dispositivo va a interactuar con la película de oro. Similarmente, el sensor con concentración de de 2 %, sólo el 11 % de la potencia de bombeo incidirá en la película. Por

ejemplo, para el sensor con una concentración de 1 % para una potencia de entrada de 75 mW se tendrá una potencia de salida de aproximadamente 22.5 mW, mientras que para el sensor con concentración de 2 % es de 8.25 mW.

Después se midió la transmitancia de los dispositivos fototérmicos bajo las mismas condiciones experimentales y se observó (ver figuras 5.8 (b) y 5.9 (b) ) que para todos los dispositivos fototérmicos con concentraciones de 1 % y 2 % y nano capas de Au (5, 10 y 15 nm), la transmitancia disminuye por debajo del 3 %. En la tabla 5.2 se presenta la transmitancia de todos los dispositivos fototérmicos fabricados. Los resultados de la medición de la transmitancia estarían indicando dos cosas, uno, que el remanente que no se está absorbiendo esta interactuando con el oro provocando que este se caliente, y dos que se haya formado un espejo y la luz láser no absorbida se esté reflejando. De acuerdo con [121] en donde se menciona que el espesor mínimo para que se forme un espejo es de 30 nm de oro y los depósitos de oro en los sensores son menores a ese valor, se descartó la segunda opción.

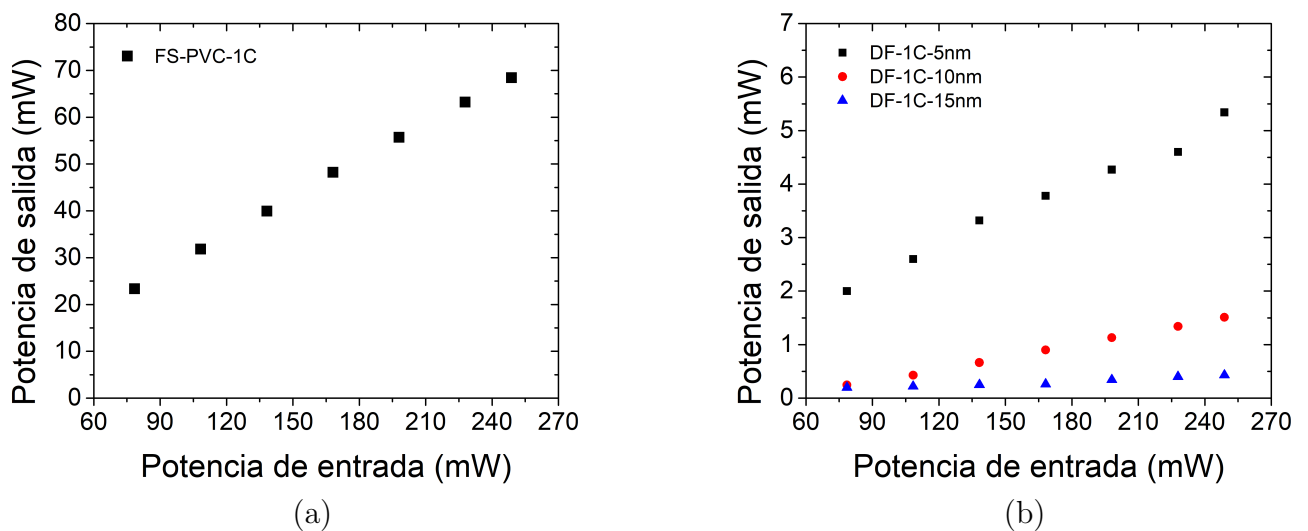


Figura 5.8: Comparación de las curvas de transmitancia tanto para los sensores de temperatura, como para los dispositivos fototérmicos con concentraciones de 1 % a) y b) 2 %, y capas de oro de 5, 10, y 15 nm.

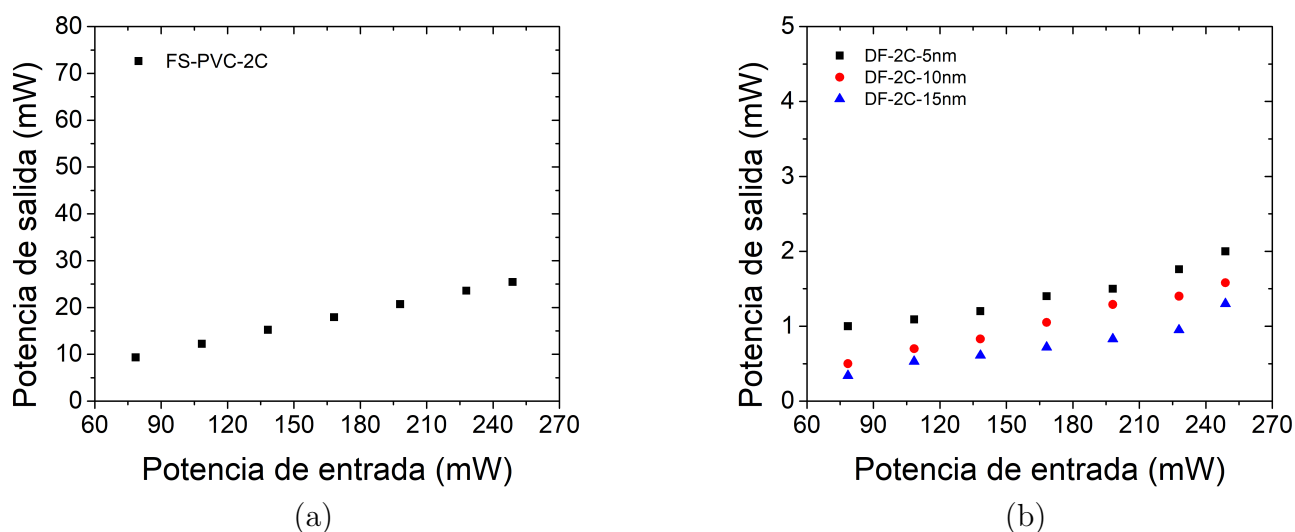


Figura 5.9: Comparación de las curvas de transmitancia tanto para los sensores de temperatura, como para los dispositivos fototérmicos con concentraciones de 1 % a) y b) 2 %, y capas de oro de 5, 10, y 15 nm.

Nombre del dispositivo	Transmitancia (%)
DF-1C-5nm	$2.26 \pm 0.205$
DF-1C-10nm	$0.49 \pm 0.109$
DF-1C-15nm	$0.18 \pm 0.031$
DF-2C-5nm	$0.90 \pm 0.177$
DF-2C-10nm	$0.58 \pm 0.78$
DF-2C-15nm	$0.41 \pm 0.053$

Tabla 5.2: Transmitancia para los dispositivos fototérmicos.

### 5.2.3. Medición del calor generado en el dispositivo fototérmico.

Una vez que se demostró que el remanente de la luz láser de bombeo para el material fluorescente es absorbido por la nano película de Au, lo siguiente fue verificar si los dispositivos fototérmicos eran capaces de producir calor. Para verificar esto, se obtuvieron los valores de temperatura registrados en los dispositivos fototérmicos utilizando la señal emitida por el polímero fluorescente mediante la técnica FIR (ver figura 5.10). La configuración experimental fue la siguiente: se conectó el canal (C1) del dispositivo fototérmico (DF) al diodo láser de 975 nm y el canal C2 al espectrómetro para monitorear el espectro fluorescente y registrar los cambios en temperatura. Para realizar estos experimentos, el dispositivo fototérmico se mantuvo aislado para evitar perturbaciones. Se adquirió la temperatura cada segundo, y se varió la potencia del láser iniciando en 80 mW y

llegando hasta 248  $mW$  (ver figura 5.10).

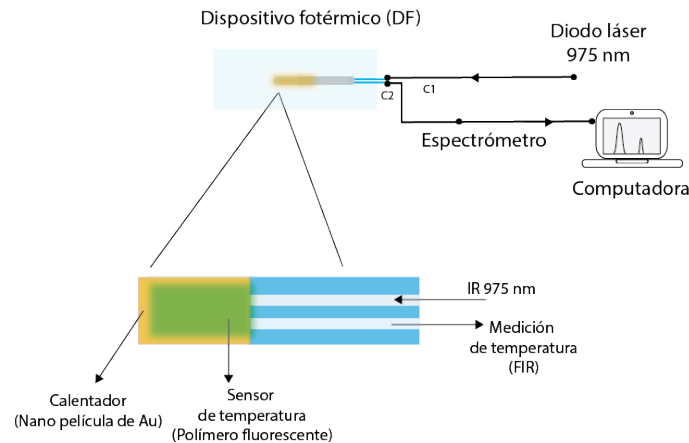
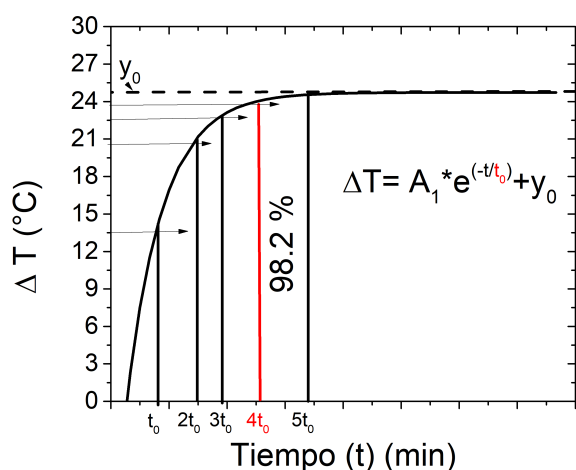


Figura 5.10: Esquema experimental para medir la temperatura detectada en el dispositivo fototérmico.

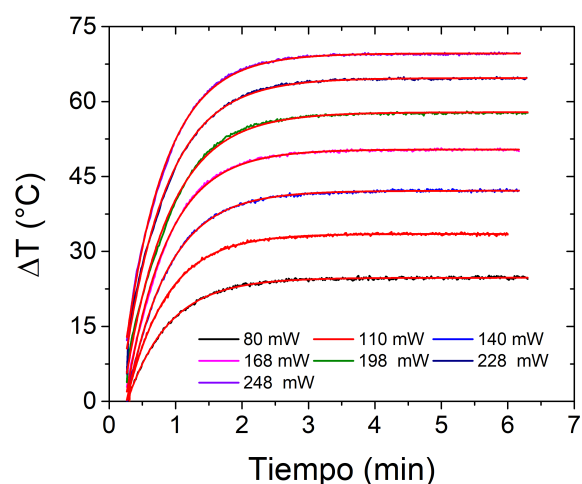
En la figuras 5.11 (b), (c) y (d) se muestran las gráficas de la temperatura registrada en los dispositivos etiquetados como DF-1C-5nm, DF-1C-10nm y DF-1C-15nm en función del tiempo. Como puede observarse en la figura, el incremento en la temperatura es de forma exponencial y alcanza un valor estable a partir de un tiempo característico. Para analizar de manera sistemática las respuestas de los distintos dispositivos, los datos experimentales se ajustaron a una función exponencial como la que se muestra en la gráfica de la figura 5.11 (a). En esta se incluye también el modelo matemático del ajuste, que permite entre otras cosas calcular el tiempo de estabilización de la temperatura. El criterio que se siguió para obtener los tiempos de estabilización se basó en las constantes de tiempo calculadas para cada dispositivo. Como se ilustra en la gráfica de la figura 5.11 (a), la constante de tiempo ( $t_0$ ) se define como el tiempo para el cual la curva de respuesta alcanza el 63.2 % del valor final. En dos constantes de tiempo ( $2t_0$ ), la respuesta alcanza 86.5 % del valor final. En  $t_0$  igual a  $3t_0$ ,  $4t_0$  y  $5t_0$ , la respuesta alcanza 95, 98.2 y 99.3 % del valor final, respectivamente. Por tanto, para  $t = 4t_0$ , la respuesta permanece dentro del 2 % del valor final. El estado estable se alcanza matemáticamente sólo después de un tiempo infinito, sin embargo, en la práctica una estimación razonable del tiempo de estabilización se define como el tiempo necesario para alcanzar el 2 % del valor final, o equivalentemente, cuatro constantes de tiempo ( $4t_0$ ). De esta manera, el tiempo de estabilización de la temperatura de los dispositivos fototérmicos se obtuvo utilizando este criterio.

En la figura 5.11 (b) se observa que para el dispositivo DF-1C-5nm, la temperatura registrada aumenta al aumentar la potencia del láser; esto es de esperarse pues al aumentar la potencia, el remanente de energía de bombeo que interactúa con la película de Au también aumenta. El  $\Delta T$  registrado en este dispositivo para la potencia máxima de bombeo (248  $mW$ ) fue de 70 °C y el tiempo de estabilización fue de 2.53 minutos. Para los dispositivos DF-1C-10nm y DF-1C-15nm, el  $\Delta T$  registrado fue de 165 y 200 °C para la misma potencia de bombeo y el tiempo de estabilización de la temperatura disminuyó, siendo de 1.58 minutos para el DF-1C-10nm y 1.56 minutos para el DF-1C-15nm. Los resultados muestran que cuando se aumenta el espesor de la capa de oro, aumenta el calor generado en los dispositivos y el tiempo de estabilización de la temperatura disminuye. La tabla 5.3 muestra un resumen de los resultados obtenidos en estos experimentos. Es importante mencionar que el tiempo de estabilización de la temperatura no cambia para las diferentes potencias de bombeo.

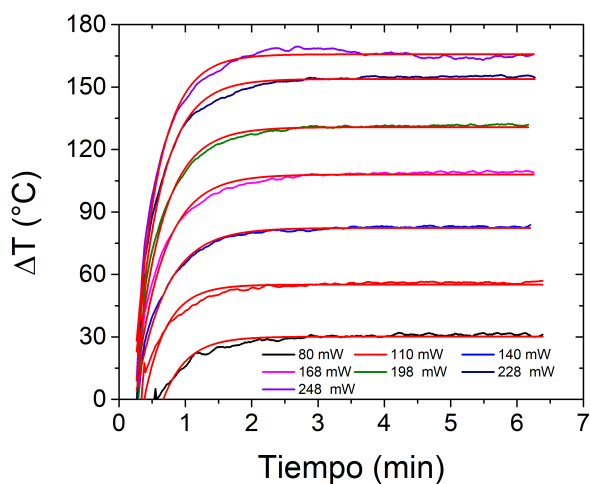




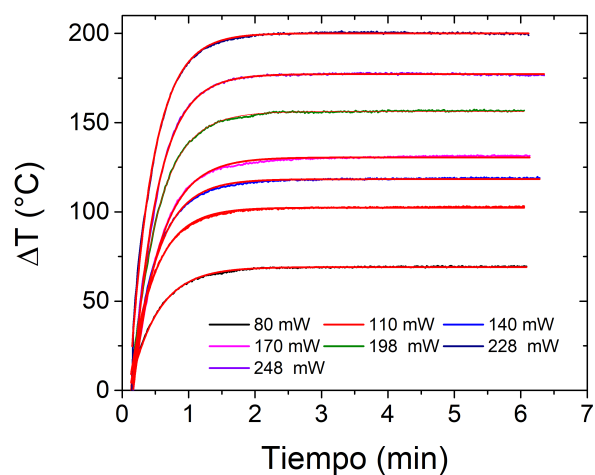
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.11: (a) Modelo exponencial utilizado para calcular el tiempo de estabilización de la temperatura de los dispositivos fototérmicos y gráficas de temperatura en función del tiempo, donde se muestra el aumento de la temperatura al encender el láser para diferentes potencias, para los dispositivos (b) DF-1C-5nm, (c) DF-1C-10nm y (d) DF-1C-15nm

Nombre del dispositivo	Tiempo de estabilización de la temperatura (min)	$\Delta T$ °C
DF-1C-5nm	2.53	70
DF-1C-10nm	1.58	165
DF-1C-15nm	1.56	200

Tabla 5.3: Tiempo de estabilización de la temperatura y  $\Delta T$  registrado para los dispositivos fototérmicos.

El mismo proceso de caracterización se llevó a cabo para los dispositivos DF-2C-5nm, DF-2C-10nm y DF-2C-15nm; en las figuras 5.12 y 5.13 se observan los resultados. Para estos dispositivos fototérmicos, es claro que el  $\Delta T$  registrado es menor, ya que el remanente de la luz láser es menor que en los dispositivos con una concentración de 1 %. Por esta razón, una menor cantidad de bombeo residual va a interactuar con la capa de Au y por consiguiente el efecto fototérmico será menor. En la tabla 5.4 se presentan el  $\Delta T$  registrado en los dispositivos fototérmicos y el tiempo de estabilización de la temperatura. Los resultados de este proceso de caracterización indican también que ajustando la concentración de  $NaYF_4 : ErYb$  en el PDMS, se puede limitar el incremento de temperatura máximo (y por lo tanto el calor generado) que se obtiene con estos dispositivos fototérmicos.

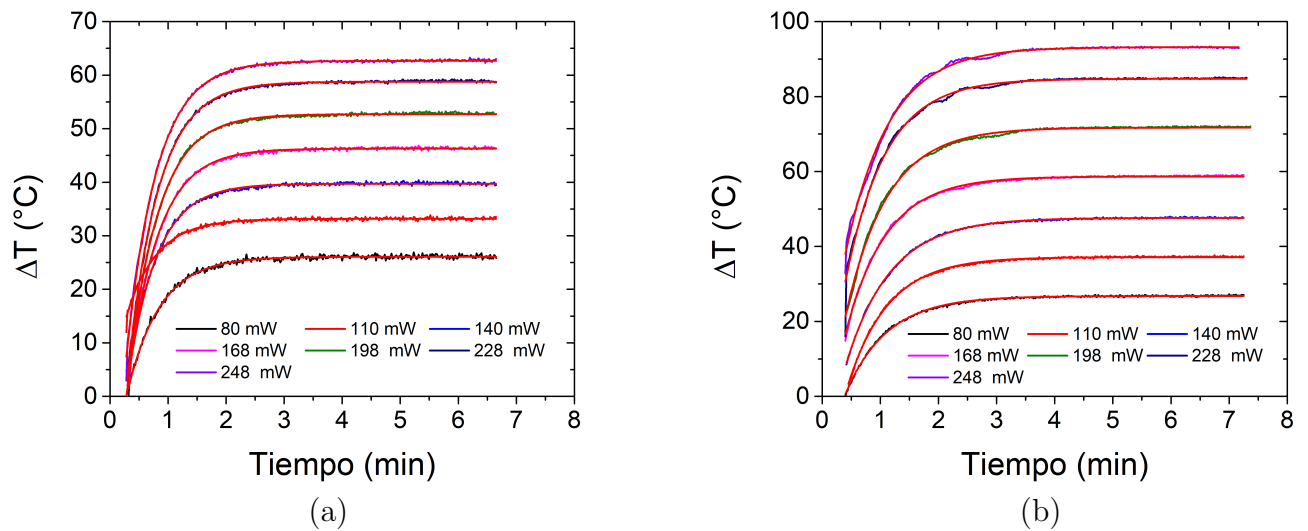


Figura 5.12: Gráficas de temperatura versus tiempo, donde se muestra el aumento de la temperatura al encender el láser para diferentes potencias, para los dispositivos a) DF-2C-5nm y b) DF-2C-10nm

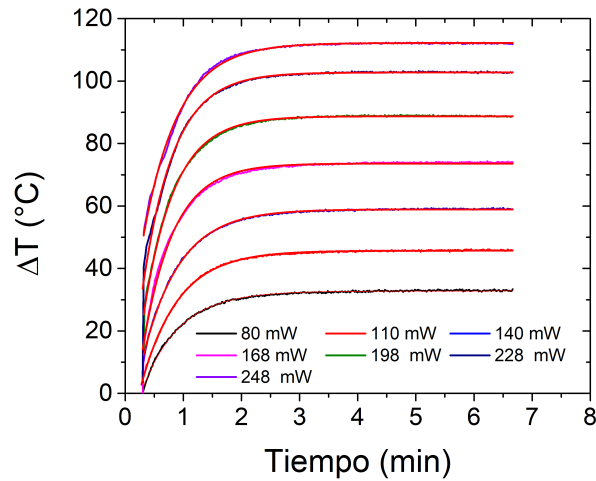


Figura 5.13: Gráfica de temperatura versus tiempo para el dispositivo DF-2C-15nm.

Nombre del dispositivo	Tiempo de estabilización de la temperatura (min)	$\Delta T$ °C
DF-2C-5nm	2.87	62
DF-2C-10nm	2.34	92
DF-2C-15nm	2.09	111

Tabla 5.4: Tiempo de estabilización de la temperatura y  $\Delta T$  registrado para los dispositivos fototérmicos con concentración de 2 %.

Con los datos de las gráficas anteriores se obtuvieron las curvas de calibración temperatura en función de la potencia del láser. Para cada potencia del láser se obtuvo el valor de la temperatura al estabilizarse, con estos datos se realizó un ajuste lineal y se obtuvieron los modelos de calibración para cada dispositivo fototérmico. En la figura 5.14 se muestran las curvas características de cada dispositivo. De esta manera, es posible asociar la potencia del láser con la temperatura, según sea el caso deseado. Con la curva característica de los dispositivos fototérmicos se puede calcular la potencia de bombeo necesaria para alcanzar las temperaturas hipertérmicas.

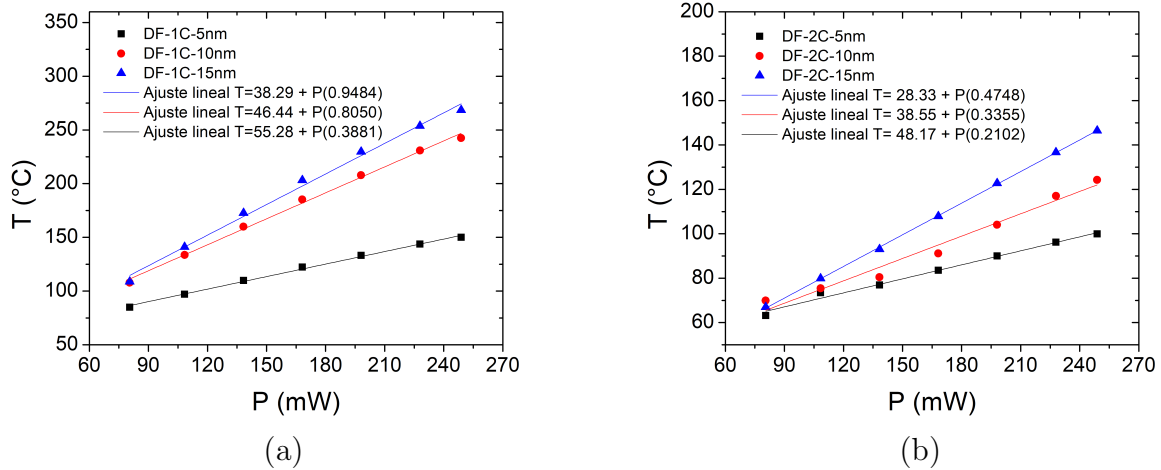
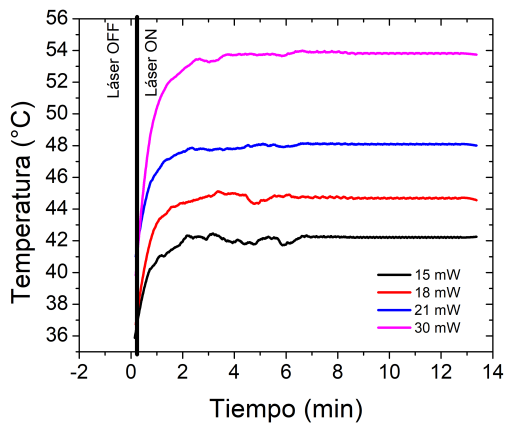


Figura 5.14: Gráficas que muestran la calibración de temperatura en función de la potencia del láser para los dispositivos fototérmicos.

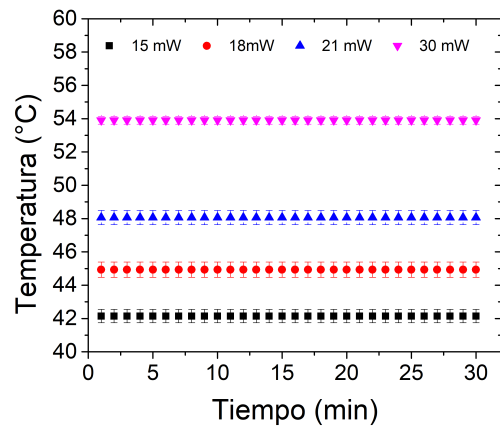
#### 5.2.4. Estabilidad del dispositivo fototérmico en el rango hipertérmico.

Con los modelos de calibración de los dispositivos fototérmicos se calcularon las potencias de bombeo para tener temperaturas en el rango hipertérmico (38-46 °C) y se estudió que tan estables son estas temperaturas para un período de tiempo de 30 minutos. Los experimentos se llevaron a cabo sólo con los dispositivos DF-1C-5nm y DF-2C-5nm que son los que registraron menor temperatura. En las figuras 5.15 y 5.16 se presentan los resultados para los dos dispositivos, y lo primero que se observa es que la potencia de bombeo requerida para alcanzar temperaturas en el rango hipertérmico es baja. Para el DF-1C-5nm se llega a aproximadamente 54 °C con una potencia de 30 mW, mientras que con el DF-2C-5nm se necesitan únicamente 63 mW para llegar a una temperatura de 49 °C.

En cuanto a la estabilidad, los resultados muestran que los dispositivos presentan buen desempeño, con un error de  $\pm 0.241$  °C para el dispositivo DF-1C-5nm y  $\pm 0.238$  °C para DF-2C-5nm. Estos valores son satisfactorios, pues implican que la fluctuación de la temperatura es menor a 0.5 °C. Se realizaron también mediciones escalonadas y ciclos de temperatura para cada dispositivo. Para el DF-1C-5nm se inició con una temperatura de 35.5 °C con incrementos de 1 °C hasta los 42 °C cubriendo el rango hipertérmico. Como se muestra en las gráficas correspondientes, se puede controlar la temperatura del dispositivo con la potencia de láser y además la temperatura se mantiene estable (ver figura 5.17 (a)). En la figura 5.17 (b) se muestran los resultados del ciclo de temperatura; aunque se observan algunas oscilaciones, estas son menores a 0.2 °C. Experimentos similares se realizaron para el dispositivo DF-2C-5nm y como se muestra en la figura 5.18 (a) y (b), el dispositivo también responde a aumentos de temperatura de manera escalonada y en el rango hipertérmico.

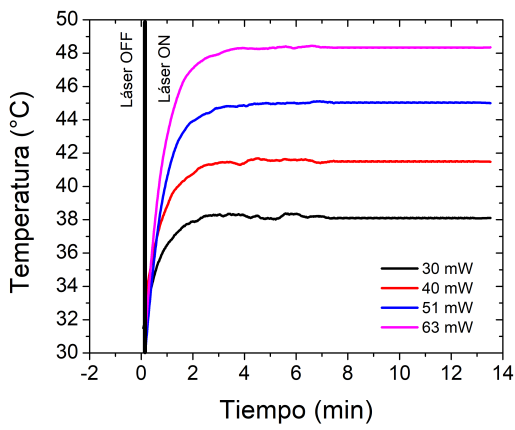


(a)

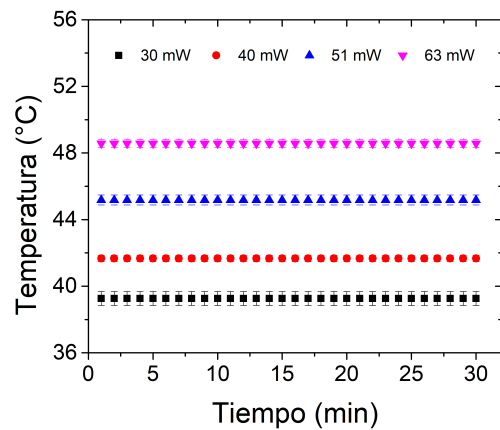


(b)

Figura 5.15: a) Gráfica de tiempo versus la temperatura del dispositivo DF-1C-5nm en el rango hipertérmico. Y b) estabilidad del dispositivo para un tiempo de 30 minutos.

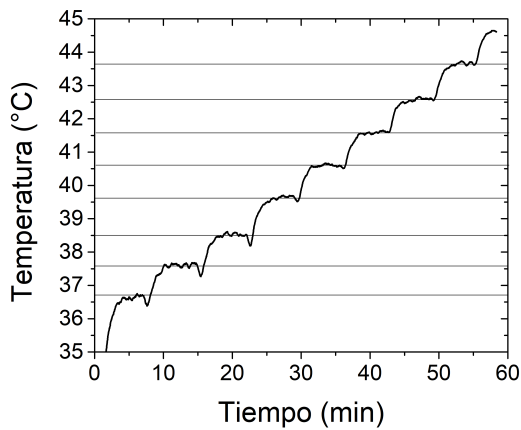


(a)

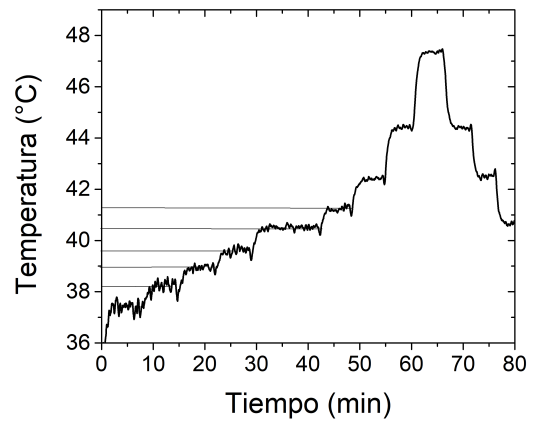


(b)

Figura 5.16: a) Gráfica de tiempo versus la temperatura del dispositivo DF-2C-5nm en el rango hipertérmico. Y b) estabilidad del dispositivo para un tiempo de 30 minutos.

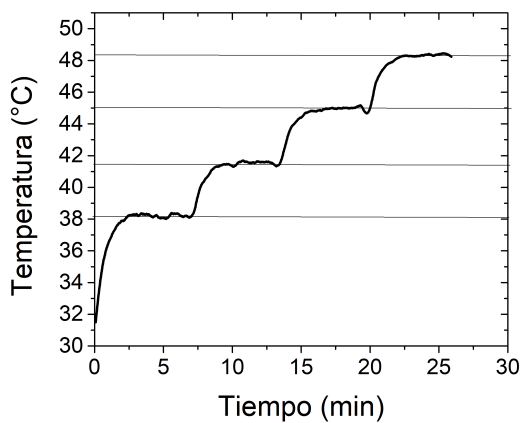


(a)

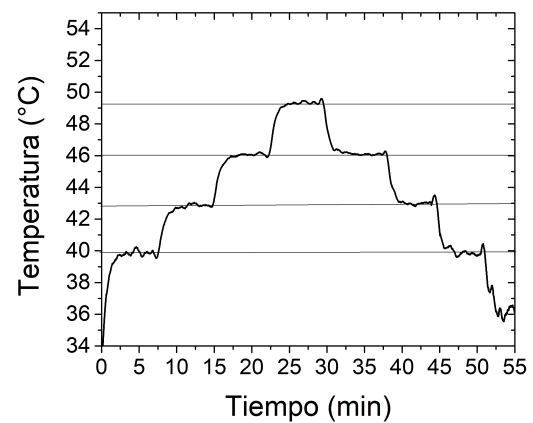


(b)

Figura 5.17: a) Incrementos escalonados de temperatura escalonados para el DF-1C-5nm y b) ciclos de temperatura DF-1C-5nm.



(a)



(b)

Figura 5.18: a) Aumentos de temperatura escalonados para el DF-2C-5nm y b) ciclos de temperatura DF-2C-5nm.

### 5.2.5. Comparación de la temperatura registrada por el dispositivo fototérmico y un termopar

Hasta ahora los resultados presentados son sólo considerando las mediciones que registran los dispositivos fototérmicos. A fin de comparar y corroborar que las lecturas de los dispositivos fueran las correctas, se decidió colocar un termopar pegado al dispositivo fototérmico para determinar si las temperaturas obtenidas con el dispositivo corresponden con lo que se registra en la parte exterior (ver figura 5.19). Esto es importante porque en aplicaciones de hipertermia, se busca llevar el tejido bajo tratamiento a la temperatura deseada. Para estos experimentos se decidió considerar sólo el dispositivo DF-1C-5nm ya que este dispositivo usa menor concentración del compuesto fluorescente y el rango de temperaturas alcanzado es el óptimo para terapia de hipertermia (38-46 °C).

Como primer paso para esta caracterización, se obtuvieron las curvas de temperatura en función del tiempo. Para este experimento se eligieron dos potencias:  $25\text{ mW}$  y  $272\text{ mW}$ , y se sincronizaron las mediciones tanto del DF-C1-5nm con las del termopar tipo T mediante un VI en Labview. Los resultados se presentan en la figura 5.20 (a) para la potencia de  $72\text{ mW}$  y (b) para la potencia de  $25\text{ mW}$ . Como se observa el dispositivo fototérmico comienza a calentarse al encender el láser, por lo tanto la temperatura registrada por el DF-1C-5nm comienza a aumentar. El termopar también comienza a registrar un aumento de temperatura, pero la temperatura que indica es menor (hasta por casi  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) que la registrada por el dispositivo fototérmico. Es importante mencionar que el termopar se colocó a  $0.2\text{ mm}$  de la superficie frontal del dispositivo fototérmico, pues como veremos más adelante, los gradientes de temperatura que se generan en estos dispositivos son considerables.

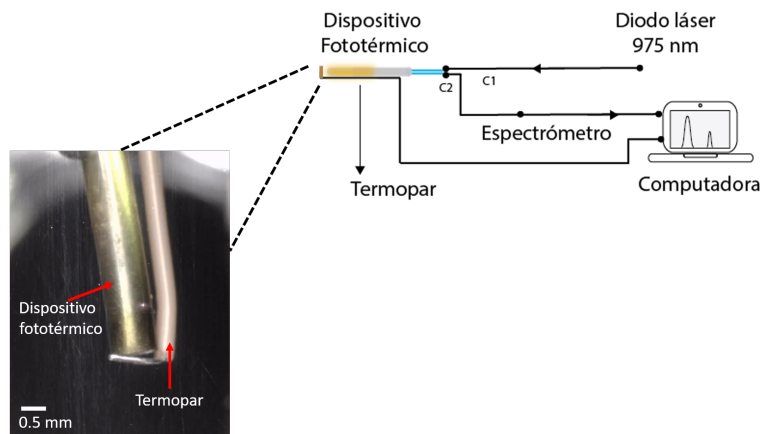


Figura 5.19: Esquema experimental para comparar las mediciones de temperatura del dispositivo fototérmico con un termopar.

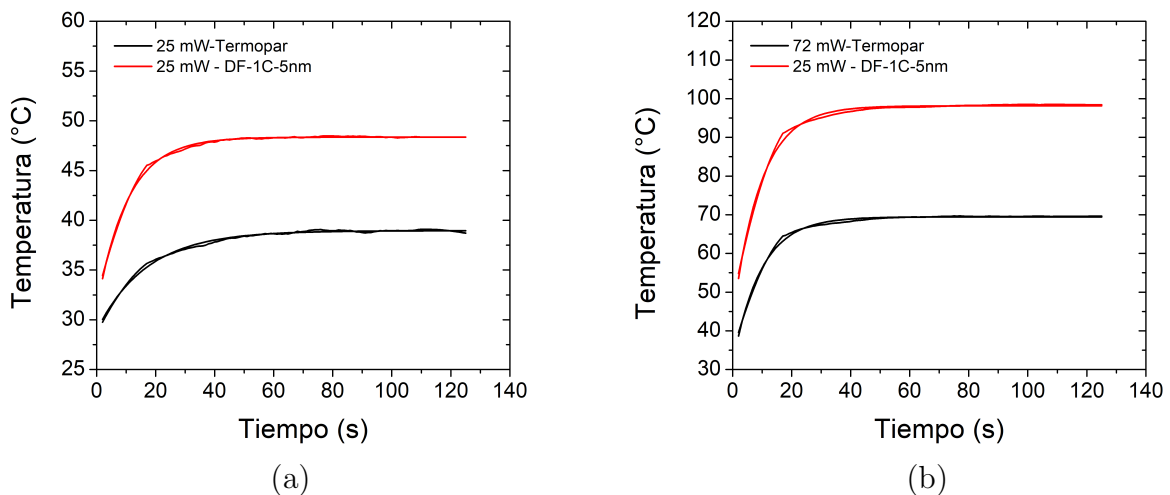


Figura 5.20: Temperatura versus tiempo al encender el láser tanto para el DF-1C-5nm y el termopar. a)  $25\text{ mW}$  y b)  $72\text{ mW}$ .

A pesar de la diferencia de temperatura medida entre los dos dispositivos, se obtuvo también la curva de calibración para el dispositivo, esto es, la temperatura en función de la potencia del láser utilizando tanto los datos del termopar como las lecturas del DF-1C-5nm. En la figura 5.21 se observan las dos curvas experimentales (puntos rojos DF-1C-5nm y puntos negros termopar) y su ajuste lineal; se puede ver que la temperatura aumenta linealmente con la potencia de bombeo en ambos casos. Nuevamente se observa una diferencia entre las temperaturas registradas por los dispositivos, es decir, lo que mide el DF-1C-5nm no coincide con lo que detecta el termopar. De hecho, a medida que aumenta la potencia del láser, la diferencia de temperatura entre el DF1-1C-5nm y el termopar es más significativa.

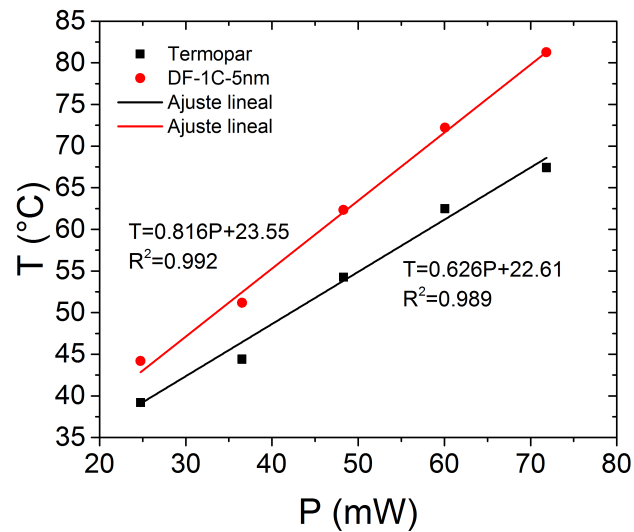


Figura 5.21: Curvas de calibración del DF-1C-5nm y el termopar.

### 5.2.6. Pruebas cualitativas de calor.

Para entender mejor el proceso de generación y la transferencia de calor de los dispositivos fototérmicos, se realizaron pruebas de calentamiento en líquidos con diferentes conductividades térmicas ( $K$ ). En la tabla 5.5 se listan los líquidos utilizados y su valor de  $K$ . Para este experimento se colocó el DF-1C-5nm junto con un termopar (a una distancia de  $2\text{ mm}$  de la parte frontal del DF-1C-5nm) en una platina con movimiento en una sola dirección (el eje Y), y se registraron los cambios de temperatura antes y después de entrar en contacto con los líquidos. Es importante mencionar que para estos experimentos, la temperatura de los líquidos se mantuvo en un valor constante de  $27^{\circ}\text{C}$  mediante un control de temperatura (MTD415- THORLABS). El esquema experimental se muestra en la figura 5.22.



Líquido	Conductividad térmica (W/mK)
Aire	0.026
Agua destilada	0.580
Aceite para niños	0.290
Metanol	0.202
Isopropanol	0.137

Tabla 5.5: Valores de  $K$  para los líquidos utilizados en los experimentos.

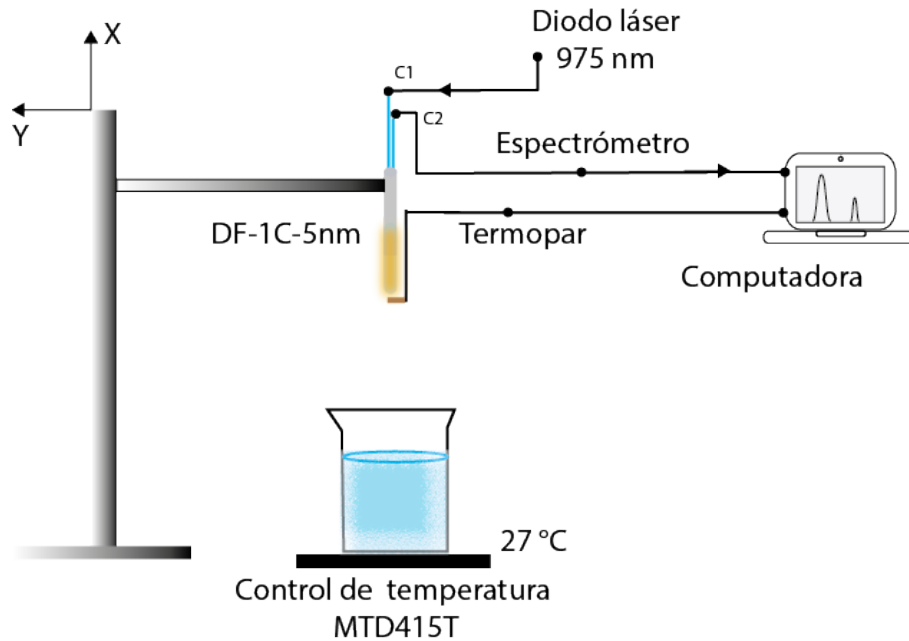


Figura 5.22: Esquema experimental empleado para calentar los líquidos utilizando el DF-1C-5nm junto con el termopar.

La primera prueba consistió en registrar la temperatura generada en el dispositivo manteniéndolo en aire. Inicialmente, el láser de bombeo se enciende y se mantiene a una potencia de  $198 \text{ mW}$ ; después de que la temperatura se estabiliza, la potencia del láser se aumentó a  $298 \text{ mW}$ . En la figura 5.23 se muestran los resultados de estas pruebas, en donde puede observarse que la temperatura aumenta al aumentar la potencia de bombeo. Además, como se observa en la figura, las mediciones de la temperatura que detecta el termopar no coinciden con la lectura del DF-1C-5nm, hay una diferencia de aproximadamente  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Igual que en los experimentos anteriores, el DF-1C-5nm registra mayor temperatura que el termopar. Sin embargo, es claro que el dispositivo responde bien a los ciclos de temperatura.

El siguiente experimento consistió en introducir el DF-1C-5nm junto con el termopar en agua destilada ( $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y realizar los mismos cambios en la potencia de bombeo. Nuevamente se monitoreó la temperatura desde el tiempo  $t_0$  (DF-C1-5nm y termopar en aire) y al entrar en contacto con el agua. En la gráfica 5.24 (a) se puede ver que la diferencia de temperatura que registra el DF-1C-5nm y el termopar en aire es de aproximadamente  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , consistente con los experimentos anteriores. Sin embargo, cuando los dispositivos son introducidos en el agua destilada, empieza a bajar la temperatura y tanto el sensor fluorescente como el termopar registran un valor muy similar de temperatura ( $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Para estas mediciones, los dispositivos estuvieron inmersos du-

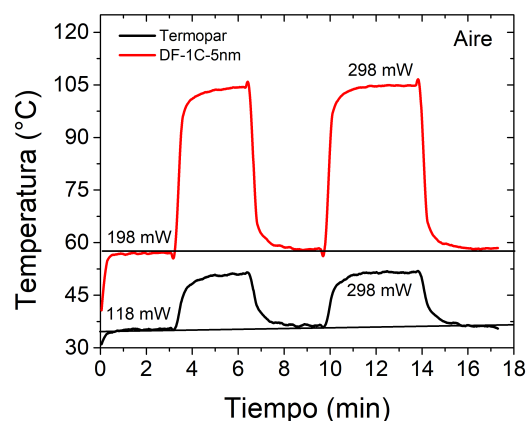


Figura 5.23: Temperatura en función del tiempo para el DF-1C-5nm en aire. Se muestra también la lectura registrada con el termopar. La temperatura incrementa al aumentar la potencia de bombeo de 110 a 248 mW).

rante 1.5 minutos, y al retirarlos del agua se observa ambos registran temperaturas menores a la inicial (63 °C y 35 °C para DF-1C-5nm y el termopar, respectivamente). Esto puede deberse a que es posible que se haya quedado una película del líquido entre el dispositivo fototérmico y el termopar. En cuanto a la disminución en la diferencia de temperaturas cuando los dispositivos se sumergen en el agua destilada, esto puede explicarse si consideramos la conductividad térmica del medio. Dado que el agua tiene una conductividad térmica más alta que el aire, la transferencia del calor generado en el dispositivo hacia el medio circundante será más eficiente, provocando así la reducción en la temperatura registrada por ambos dispositivos.

Para explorar más los efectos de la inmersión en líquidos, se realizó otro experimento dejando el dispositivo inmerso durante periodos de tiempo más largos. En la figura 5.24 (b) se muestran los resultados de este experimento. Aunque inicialmente la temperatura alcanzada en aire es menor a lo que se obtuvo en el experimento anterior, aún se registran diferencias entre las lecturas del termopar y el sensor fluorescente (en este caso 25 grados). Como puede verse en la gráfica, al sumergir el dispositivo esta diferencia disminuye a 5 °C. Mientras el dispositivo se mantiene inmerso, el agua aumenta su temperatura, pasando de 26 °C a 32 °C. Otro aspecto importante que puede observarse en la gráfica es que la temperatura que registran los dispositivos regresan lentamente a los valores iniciales. Al extraer el dispositivo del agua, es necesario que pasen cuando menos 15 minutos para registrar los valores iniciales. Esto podría confirmar la hipótesis del remanente del líquido en el dispositivo.

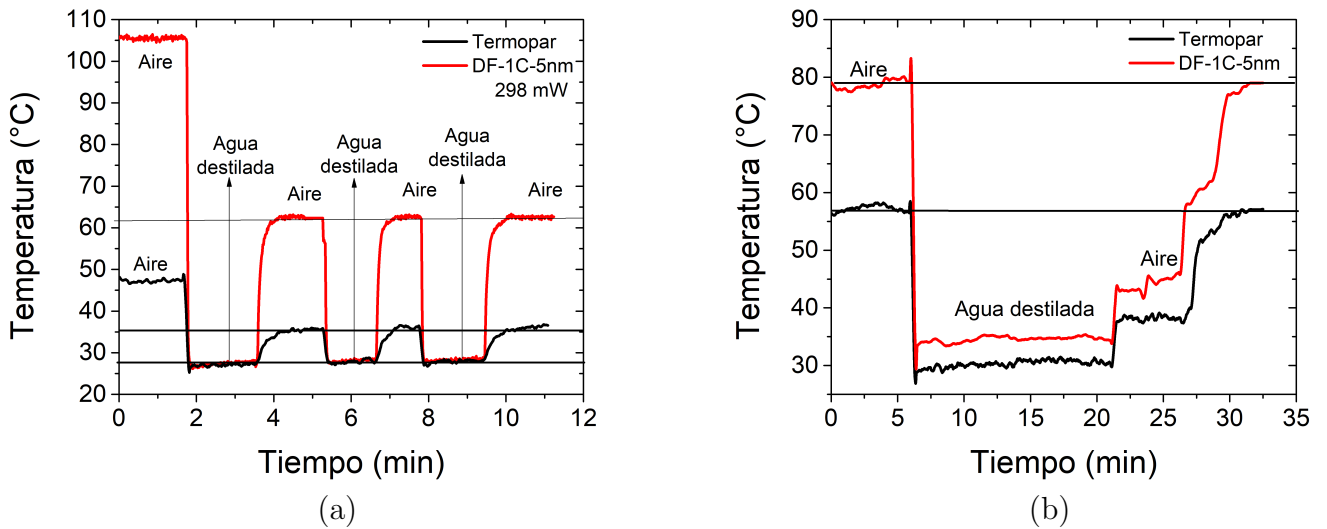


Figura 5.24: Ciclos de inmersión, temperatura en función del tiempo para una potencia de 72 mW para el dispositivo fototérmico y el termopar en aire y agua.

Comportamientos similares se observaron al sumergir los dispositivos en isopropanol y metanol (ver figura 5.25 (a) y (b)). Para estos experimentos la potencia de excitación fue nuevamente de 298 mW, y puede observarse que nuevamente, la diferencia entre las temperaturas registradas por fluorescencia y por el termopar disminuyen al estar inmersas en los líquidos. Para el caso del isopropanol la diferencia es de aproximadamente 10 °C, mientras que para el metanol es de 4.4 °C. La diferencia de temperaturas medidas es mayor en isopropanol que en metanol lo cual puede deberse a que la conductividad térmica del isopropanol ( $0.137 \text{ W/mK}$ ) es menor que la del metanol ( $0.202 \text{ W/mK}$ ), lo cual provoca que se tenga una mayor acumulación de calor en el isopropanol que el metanol.

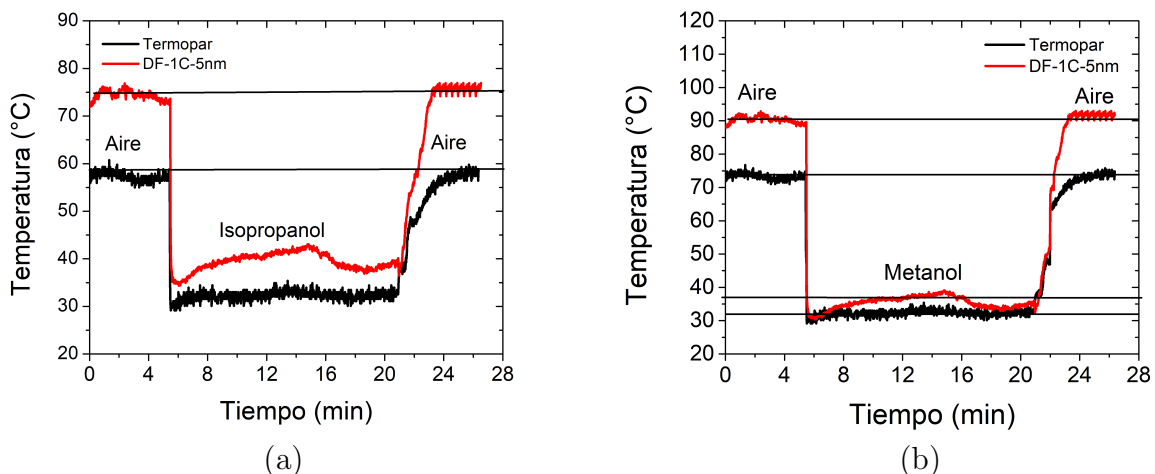


Figura 5.25: Ciclos de inmersión, temperatura en función del tiempo para una potencia de 72 mW para el dispositivo fototérmico y el termopar en a) isopropanol y b) metanol.

El ultimo líquido utilizado fue el aceite para niños; los resultados se presentan en la figura 5.26. Se observa nuevamente la diferencia de temperatura registrada en el DF-1C.5nm y el termopar

cuando el dispositivo está en aire. Al sumergirlo en el aceite, la temperatura disminuye hasta llegar a 43 °C (DF-1C-5nm) y 36 °C (termopar). Ambos dispositivos se dejaron inmersos durante 25 minutos y no se observó un aumento significativo en la temperatura. La diferencia medida entre el termopar y el DF-1C-5nm dentro del aceite es de 7 °C. La disminución de la temperatura es de esperarse pues la conductividad térmica del aceite ( $0.58 \text{ W/mK}$ ) es más grande que la del aire ( $0.026 \text{ W/mK}$ ), y al estar inmersos los dispositivos se tiene una acumulación menor de calor. Cuando ambos dispositivos salen del aceite, una pequeña película queda recubriendo a ambos dispositivos, de tal manera que ambos registran la misma temperatura 62 °C. En este caso lo que podría estar pasando es que la película de aceite entre el termopar y el DF-1C-5nm se esté calentando a 62 °C y este calor no se disipa porque ambos dispositivos se encuentran en aire cuya conductividad térmica es baja. De esta forma, se tiene una mayor acumulación de calor.

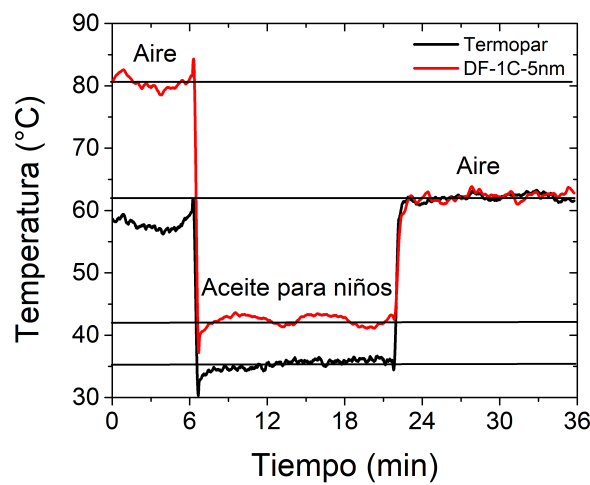


Figura 5.26: Ciclos de inmersión, temperatura en función del tiempo para una potencia de 72 mW para el dispositivo y el termopar en aceite para niños.

En todos los experimentos de inmersión del DF-1C-5nm y el termopar en los líquidos utilizados hubo una diferencia de medición entre ambos dispositivos. El origen de esta diferencia es el gradiente de temperaturas que se genera con este tipo de dispositivos. Esto se ha verificado, tanto numéricamente como con mediciones experimentales, en dispositivos similares a los que se presentan en este trabajo. En particular, se pueden considerar los resultados reportados para la fabricación de una sonda fototérmica con fibras ópticas [122]. A diferencia de los dispositivos fototérmicos que se han reportado en este trabajo, la sonda fototérmica utiliza nanopartículas de carbono (NpsC) embebidas en PDMS, como se muestra en la figura 5.27. El dispositivo se compone de un polímero fototérmico (PDMS- NpsC) para la generación de calor y del polímero fluorescente (PDMS -  $NaYF_4 : ErYb$ ) para medir la temperatura [122]. Los resultados de la caracterización de esta sonda muestran que, al igual que en los dispositivos con nanopelículas de Au, existe una diferencia de temperatura entre lo que registra el termopar y la sonda fototérmica. Esto se atribuye a que este tipo de dispositivos son esencialmente fuentes puntuales de calor, como se demuestra en la simulación llevada a cabo mediante el método de elementos finitos (ver figura 5.28 inciso (a) y (b)), de esta manera. En estas imágenes se muestran las líneas isotérmicas que se forman en la vecindad del dispositivo. Puede observarse también que la temperatura máxima se registra en el centro del dispositivo, y va disminuyendo a lo largo de la sonda. De acuerdo a las escalas de la figura, la temperatura decae rápidamente con la distancia, lo cual explica porqué el

termopar no registra la temperatura máxima que se detecta con el polímero fluorescente. De la figura también se observa que la temperatura registrada en aire es más alta que cuando la sonda se encuentra en agua, lo cual es resultado de que el agua tiene una conductividad más alta que el agua. Debido a que el dispositivo DF-1C-nm tiene dimensiones y geometría muy similares a la sonda reportada en [122], es muy factible que los gradientes de temperatura sean muy semejantes a los que se muestran en la figura. Esto explica entonces la diferencia de temperaturas medidas entre los dispositivos y el termopar.

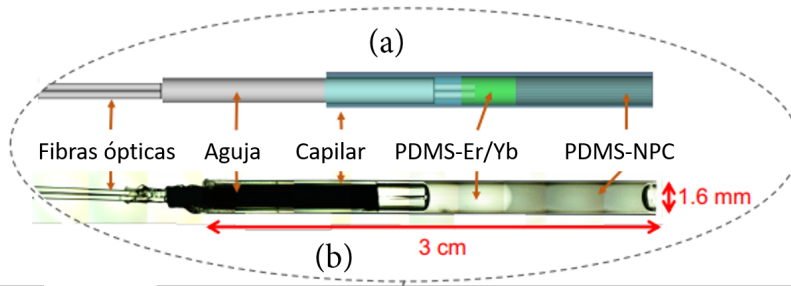


Figura 5.27: Representación esquemática de la sonda fototérmica de fibra óptica (a) y fotografía de la sonda (b). La sonda incluye el polímero fototérmico (PDMS- NPC) y el polímero fluorescente para la medición de la temperatura mediante la técnica FIR (PDMS-  $Er^{3+} : Yb^{3+}$ ). Imagen tomada de [122].

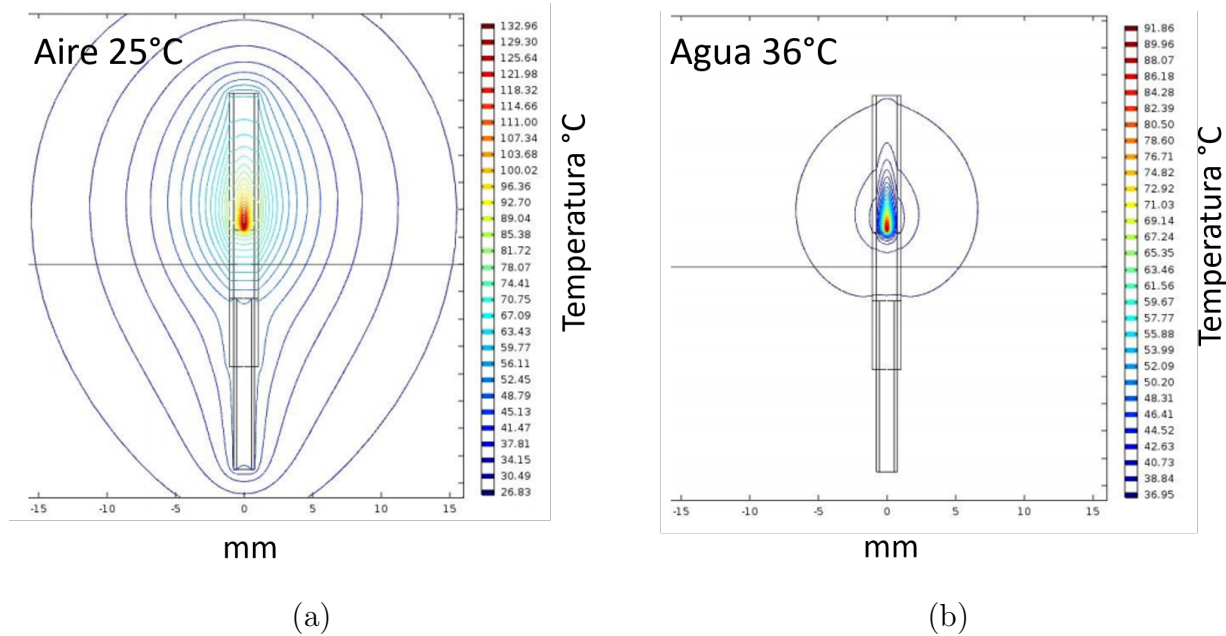


Figura 5.28: Simulación del campo de temperatura de la sonda fototérmica, para una potencia del láser de 248 mW, en dos medios disipativos. Inciso (a) aire a 25 °C y en el inciso (b) agua a 36 °C.

### 5.2.7. Medición del calor generado en el dispositivo fototérmico mediante la técnica LIFT.

Como se mostró en la sección anterior, los dispositivos fototérmicos son capaces de generar calor. Para tener una mejor idea de cómo se distribuye el calor en la vecindad del dispositivo fototérmico, se utilizó una técnica termométrica conocida como termometría de fluorescencia inducida por láser (LIFT) [123]. La técnica LIFT se basa en medir la fluorescencia de un tinte cuya intensidad decae en función de la temperatura. La fluorescencia del tinte se mide a través de fotografías adquiridas por medio de una cámara de vídeo. Con la técnica se obtienen mapas de temperatura con resolución espacial menor a  $1 \mu m$ . [123, 8]

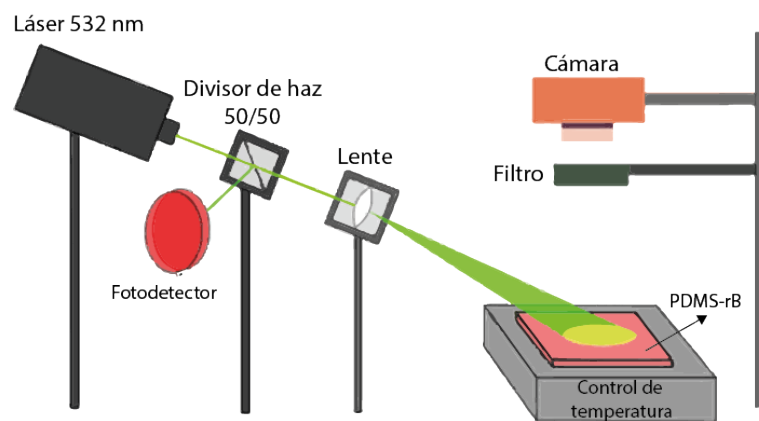


Figura 5.29: Arreglo experimental de la técnica LIFT. Imagen adaptada de [123]

Para poder determinar la temperatura del dispositivo fototérmico mediante la técnica LIFT, se utilizó el esquema experimental reportado en [123] (ver figura 5.29). A diferencia de los arreglos de LIFT convencionales, en donde se utiliza un tinte fluorescente (por ejemplo Rodamina B, rB, disuelta en algún líquido), el esquema experimental utilizado incorpora membranas de PDMS con rB; las membranas permiten un mejor manejo de las muestras a medir y fueron diseñadas para caracterizar microcalentadores de fibra óptica [49]. En la figura se muestra el monitoreo de la intensidad de fluorescencia de membranas de PDMS-rB. Primeramente, se obtuvo la curva de calibración que indica cómo se modifica la intensidad de la fluorescencia de las membranas de PDMS-rB en función del incremento de la temperatura. Una vez conocida la curva de calibración de la membrana, se procedió a obtener el mapa de temperatura del DF-1C-5nm. El DF-1C-5nm se colocó en el costado de la membrana (ver figura 5.30) y se obtuvo el mapa de temperatura para una potencia de  $298 mW$ . Como se muestra en la imagen de la figura 5.31, la técnica permite obtener imágenes en donde se distingue claramente las zonas de calentamiento por el calor generado en la vecindad del dispositivo.

De la figura 5.31 es importante mencionar que la región caliente es de aproximadamente  $1 mm$  para la potencia de  $248 mW$  y la temperatura máxima alcanzada fue de  $150 ^\circ C$ . Con este experimento se comprobó que con el DF-1C-5nm se pueden alcanzar áreas de calentamiento del orden de  $mm$ , estas áreas son mayores a las reportadas por los microcalentadores ( $\mu m$ ) [96]. Además, el DF-1C-5nm puede alcanzar temperaturas lo suficientemente grandes para producir hipertermia.

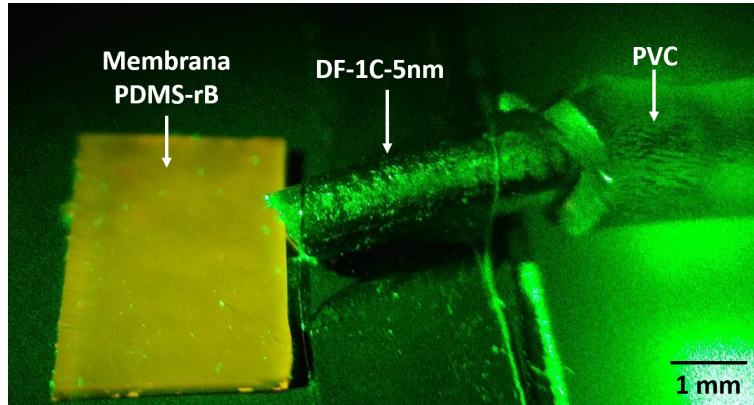


Figura 5.30: Configuración experimental para obtener los mapas de temperatura del DF-1C-5nm.

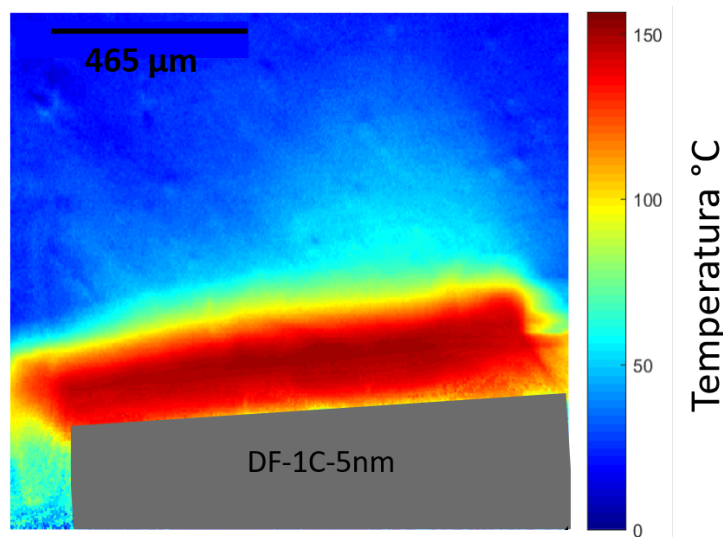


Figura 5.31: Mapa de temperatura para el DF-1C-5nm obtenido con la técnica LIFT, para una potencia de bombeo de 248 mW.

### 5.2.8. Generación de burbujas en isopropanol y metanol

Otro efecto interesante se observó en las pruebas cualitativa de generación de calor del DF-1C-5nm en metanol, e isopropanol fue la generación de microburbujas. Esto se observó mediante el proceso descrito en la figura 5.22, a una potencia del láser de 248 mW, y adquiriendo adicionalmente vídeos e imágenes con un microscopio digital (Dino Lite USB). Las imágenes muestran que el incremento en la temperatura en la punta de los dispositivos fototérmicos puede alcanzar valores lo suficientemente altos como para formar burbujas, tanto en isopropanol como en metanol. Esto se observa en las figuras 5.32 y 5.33, que muestran una secuencia de fotografías adquiridas a distintos instantes de tiempo. La formación las burbujas no es instantánea; van creciendo de manera gradual conforme avanza el tiempo y a medida que aumenta la temperatura.

En la figura 5.34 inciso (a) y (b), se muestran las gráficas del radio de la burbuja en función del tiempo para ambos líquidos. Lo primero que se observa en las gráficas es que a medida que transcurre el tiempo aumenta el diámetro de la burbuja; segundo, el tiempo en el que la burbuja alcanza su máximo diámetro es en ambos líquidos es de aproximadamente 3 minutos, muy similar

---

para ambos líquidos. El diámetro final de la burbuja obtenida en el isopropanol es de 1 *mm*, mientras que para el metanol es de 0.8 *mm*. La diferencia en el tamaño del diámetro de la burbuja entre el isopropanol y el metanol es debido a la diferencia en sus puntos de ebullición de 82.5 °C y 64.7 °C para el isopropanol y el metanol respectivamente. En este caso, los dispositivos con recubrimientos de oro parecen alcanzar niveles de temperatura adecuados para generar la ebullición en los solventes utilizados. Es importante mencionar que la formación de burbujas en líquidos usando fibras ópticas para generar efectos fototérmicos ha sido reportada previamente [124]. Además, los efectos hidrodinámicos producidos por la generación de las burbujas pueden ser de gran interés para procedimientos médicos que involucran tejidos saturados de agua [125]. Por ejemplo, se ha reportado que la aplicación de luz láser a través de fibras ópticas puede conducir a la formación y explosión de burbujas, lo que da como resultado daño en el tejido y degradación de la superficie de la fibra óptica de suministro [126].

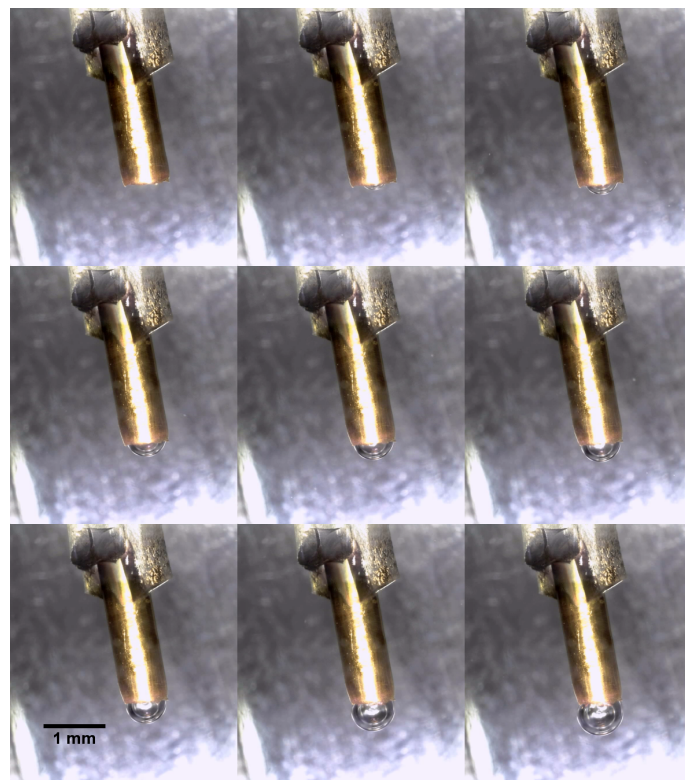


Figura 5.32: Prueba cualitativa de calor para evaluar la capacidad térmica del DF-1C-5nm. El DF-1C-5nm junto con el termopar fueron sumergidos en isopropanol. El calor generado provocó la formación de una burbuja.





Figura 5.33: Prueba cualitativa de calor para evaluar la capacidad térmica del DF-1C-5nm. El DF-1C-5nm junto con el termopar fueron sumergidos en metanol. El calor generado provocó la formación de una burbuja.

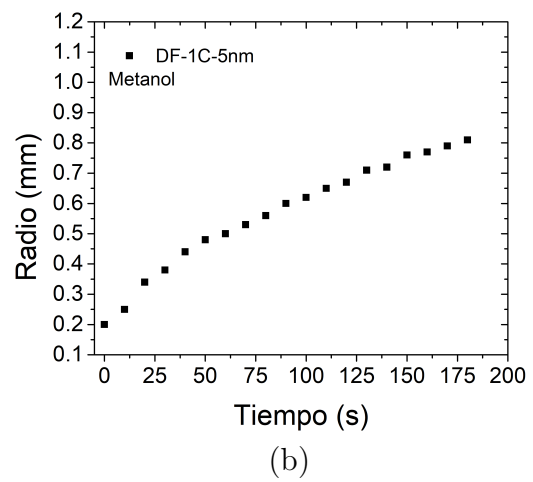
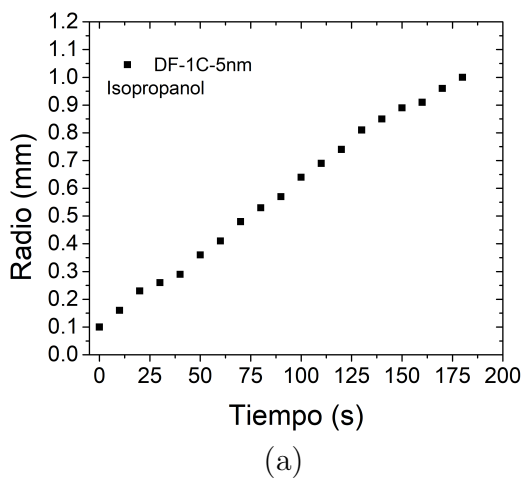


Figura 5.34: Diámetro en función del tiempo de las burbujas generadas por el DF-1C-5nm en isopropanol (a) y metanol (b).

## Conclusiones

El objetivo general de este trabajo de tesis fue la fabricación y caracterización de dispositivos de fibra óptica que utilizan un compuesto polimérico fluorescente. El primer dispositivo que se desarrolló fue un sensor de temperatura. Con base en este dispositivo, se propuso también un dispositivo fototérmico que permite generar efectos térmicos localizados mediante la absorción de luz láser de una nano película de oro.

La primera etapa para la fabricación de los dispositivos fue la preparación del polímero fluorescente, se tenía que verificar que la mezcla del PDMS con el polvo fluorescente ( $NaYF_4 : YbEr$ ) no modificará sus características espectrales. Los resultados mostraron que no hay modificación del espectro al mezclarse el polvo fluorescente con el PDMS, pues los picos de emisión característicos del polvo fluorescente se preservan y son muy similares con lo que se reporta en otros trabajos que utilizan también el compuesto  $NaYF_4 : YbEr$  pero en matrices de vidrio. Se prepararon mezclas con diferentes concentraciones (0.25, 0.5 y 1 %) y se encontró que al aumentar la concentración del polvo fluorescente en el PDMS, aumenta la intensidad del espectro de emisión. Como resultado de las pruebas de fotoblanqueo y blanqueo térmico se demostró que el polímero fluorescente no presenta fotoblanqueo, por al menos 3 horas con una potencia de excitación continua de 125  $mW$ . En cuanto a la estabilidad térmica, el polímero fluorescente es estable para una temperatura de 100 °C por tres horas. De esta manera, con la técnica de simple mezclado del polvo fluorescente ( $NaYF_4 : YbEr$ ) con el PDMS se pudo obtener un polímero fluorescente con buenas características para ser utilizado en termometría óptica.

Los resultados de la caracterización del compuesto polimérico fluorescente fueron útiles para plantear el desarrollo de un sensor de fibra óptica. En particular, se demostró que el material fluorescente puede incorporarse de manera simple en una fibra óptica dual para formar un sensor de temperatura por fluorescencia. En cuanto a la fabricación de la punta dual de fibra óptica, se demostró que este arreglo presenta características adecuadas para guiar la fluorescencia emitida por el compuesto polimérico. Las pérdidas de transmisión registradas fueron de 0.2 dBm, y además su fabricación es sencilla. El uso de la punta dual para el desarrollo del sensor de fibra óptica evita también la utilización de dispositivos adicionales de fibra óptica, como por ejemplo, multiplexores de longitud de onda, cuya disponibilidad comercial para el rango espectral de operación del sensor (espectro óptico visible) es muy limitada. El diseño del dispositivo que se propuso resulta de esta manera fácil de implementar, y como se observa en los resultados obtenidos, presenta un desempeño excelente como sensor de temperatura.

---

Otro aspecto importante en el proceso de fabricación del sensor de temperatura tiene que ver con la integración del polímero fluorescente y la punta dual de fibra óptica. Se exploraron varias alternativas para esto y el uso de moldes de PVC fue la técnica más sencilla, ya que se emplearon materiales comerciales. El desmoldado de los sensores se logró también de forma simple, ya que el PVC se disuelve en acetona y además se logró obtener un tamaño de sensor de 0.8 *mm* de diámetro y una longitud de 3 *mm*. Cabe destacar que el rendimiento del sensor fabricado con el molde de PVC fue muy bueno. El intervalo de temperatura para el cual se probó es de 20-120 °C, presentando una respuesta con una linealidad excelente ( $r^2 = 0.999$ ). La sensibilidad obtenida para el dispositivo fue de 0.00256/°C y la resolución fue de 0.5 °C. Otro aspecto a destacar es que el proceso de fabricación del sensor permite obtener dispositivos con características altamente reproducibles y con una estabilidad excelente en intervalos de tiempo largos (hasta 3 horas). La versatilidad del proceso de fabricación permite también usar otros tipos de moldes y obtener sensores con características similares. El desempeño del sensor de temperatura fabricado con los moldes de teflón, por ejemplo, presentó las mismas características antes mencionadas.

Es claro que el uso de la técnica FIR (relación de intensidad de fluorescencia) para medir temperatura contribuye a minimizar las fluctuaciones en las lecturas de temperatura debido al ruido producido por el bombeo y otros efectos espurios. En conjunto con la versatilidad del compuesto fluorescente usado en este trabajo, ofrecen entonces nuevas alternativas para fabricar sensores de fibra óptica con un procedimiento relativamente sencillo y con materiales de alta disponibilidad comercial. Es importante destacar también que el procedimiento reportado para incorporar el material fluorescente al PDMS, puede ser usado también para la incorporación de otros tipos de materiales con otros tipos de propiedades para desarrollar dispositivos de fibra óptica con múltiples funcionalidades.

Un ejemplo concerniente al desarrollo de dispositivos con funciones múltiples es el dispositivo fototérmico demostrado en este trabajo. La idea general de este es contar con un dispositivo que permita generar calor altamente localizado y de manera controlada, para lo cual es necesario poder medir la temperatura en el propio dispositivo. Como se explicó en la sección correspondiente, esto es de interés para diversas aplicaciones biomédicas, de tal manera que un dispositivo de tamaño compacto que ofrezca dichas capacidades podría tener un impacto relevante en tratamientos de hipertermia, entre otros. Aunque aún hay trabajo por realizar para optimizar el dispositivo, los resultados preliminares son prometedores. Se logró fabricar un dispositivo que genera calor (nano película de oro) y a la vez se puede medir la temperatura (polímero fluorescente mediante la técnica FIR). Primero se demostró buena adhesión del oro en el PDMS, segundo de los experimentos de bombeo residual se comprobó que la luz láser que no se absorbe por completo en el polímero fluorescente. Esto permite entonces generar calor en la nanopelícula de oro a través del efecto fototérmico. De los tres espesores utilizados de la nano capa de oro (5, 10 y 15 *nm*) se encontró que los dispositivos con mayor espesor de la capa de oro, presentan mayor generación de calor. De los tres espesores se decidió seguir los experimentos con los dispositivos de 5 *nm* (DF-1C-5nm) ya que como se mencionó, son los que presentaron un menor rango de temperaturas de operación, adecuadas para la terapia de hipertermia (intervalo de 38 °C a 45 °C). De manera general, los dispositivos muestran buena estabilidad para los rangos de temperatura de hasta 38-70 °C. Un aspecto relevante sobre el dispositivo fototérmico, es que las potencias de bombeo requeridas para su funcionamiento son bajas (mínimo 72 *mW*). Esto resulta muy atractivo porque los dispositivos que se utilizan actualmente requieren suministros de energía considerable (varios Watts). De igual manera, en reportes previos se ha observado que los efectos fototérmicos generados únicamente por absorción de luz en el tejido, requieren de sistemas láser de alta potencia (hasta 10 Watts). De esta

---

manera, el dispositivo propuesto reduce considerablemente estas necesidades. Otra característica destacable es que los dispositivos generan calor de manera altamente localizada, con zonas de calentamiento del orden de *mm*.

En cuanto a las pruebas cualitativas de generación y transferencia de calor llevadas a cabo en líquidos con diferentes conductividades térmicas, los resultados mostraron que los dispositivos generan suficiente calor para generar burbujas en los solventes de isopropanol y metanol cuyos puntos de ebullición son 82.5 °C y 64.7 °C respectivamente. De esta manera, se estarían alcanzando temperaturas alrededor de 80 °C. Es importante mencionar que los resultados mostrados son buenos pero el trabajo a futuro para este tipo de dispositivos es realizar simulaciones computacionales con elementos finitos, para conocer el campo de temperatura y comenzar a realizar algunas pruebas de generación de lesiones térmicas en modelos biológicos sencillos.



# Bibliografía

- [1] <https://juntoscontraelcancer.mx>.
- [2] Yohsuke Yagawa, Keishi Tanigawa, Yasunobu Kobayashi, and Masakazu Yamamoto. Cancer immunity and therapy using hyperthermia with immunotherapy, radiotherapy, chemotherapy, and surgery. *J. Cancer Metastasis Treat.*, 3:218, 2017.
- [3] Emiliano Schena, Daniele Tosi, Paola Saccomandi, Elfed Lewis, and Taesung Kim. Fiber optic sensors for temperature monitoring during thermal treatments: An overview. *Sensors*, 16(7), 7 2016.
- [4] Jaber Beik, Ziaeddin Abed, Fatemeh S. Ghoreishi, Samira Hosseini-Nami, Saeed Mehrzadi, Ali Shakeri-Zadeh, and S. Kamran Kamrava. Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: From fundamental principles to advanced applications. *Journal of controlled release : ocialjournal of the Controlled Release Society*, 235:205–221, 2016.
- [5] Austin Doughty, Ashley Hoover, Elivia Layton, Cynthia Murray, Eric Howard, and Wei Chen. Nanomaterial applications in photothermal therapy for cancer. *Materials*, 12:779, 2019.
- [6] D Jaque, L Martínez Maestro, B del Rosal, P Haro-Gonzalez, A Benayas, J L Plaza, E Martín Rodríguez, and J García Solé. Nanoparticles for photothermal therapies. *Nanoscale*, 6:9494–9530, August 2014.
- [7] I. Pacheco-Blandino, R. Vanner, and C. Buzea. Toxicity of nanoparticles, 2012.
- [8] Reinher Pimentel-Domínguez, Paola Moreno-Álvarez, Mathieu Hautefeuille, Anahí Chavarría, and Juan Hernández-Cordero. Photothermal lesions in soft tissue induced by optical fiber microheaters. *Biomedical Optics Express*, 7(4):1138–1148, 2016.
- [9] Francisco González-Martínez, Oscar González-Cortez, Reinher Pimentel-Domínguez, Juan Hernández-Cordero, and Guillermo Aguilar. Composite polymer membranes for laser-induced fluorescence thermometry. *Optical Materials Express*, 8(10):3072–3081, Oct 2018.
- [10] Reinher Rolando Pimentel Domínguez. *Efecto de la terapia fototérmica en un modelo in vivo aplicada a través de microcalentadores de fibra óptica*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, 2018.

- 
- [11] Paola Saccomandi, Emiliano Schena, and Sergio Silvestri. Techniques for temperature monitoring during laser-induced thermotherapy: an overview. *International Journal of Hyperthermia*, 29(7):609–619, 2013.
- [12] GD Pandeya, JHGM Klaessens, MJW Greuter, B Schmidt, T Flohr, R Van Hillegersberg, and M Oudkerk. Feasibility of computed tomography based thermometry during interstitial laser heating in bovine liver. *European radiology*, 21(8):1733–1738, 2011.
- [13] Fabrice Manns, Peter J Milne, Xochitl González-Cirre, David B Denham, Jean-Marie Parel, and David S Robinson. In situ temperature measurements with thermocouple probes during laser interstitial thermotherapy (LITT): quantification and correction of a measurement artifact. *Lasers in Surgery and Medicine*, 23(2):94–103, 1998.
- [14] H Berthou and CK Jörgensen. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence. *Optics letters*, 15(19):1100–1102, 1990.
- [15] M. McSherry, C. Fitzpatrick, and E. Lewis. Review of luminescent based fibre optic temperature sensors. *Sensor Review*, 25(1):56–62, 2005.
- [16] H. C. Seat and J. H. Sharp. Dedicated temperature sensing with c-axis oriented single-crystal ruby ( $Cr^{3+} / Al_2O_3$ ) fibers: temperature and strain dependences of r-line fluorescence. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 53(1):140–154, Feb 2004.
- [17] Y. Zhao, R. Tong, M. Chen, and F. Xia. Fluorescence temperature sensor based on gqds solution encapsulated in hollow core fiber. *IEEE Photonics Technology Letters*, 29(18):1544–1547, Sept 2017.
- [18] Erik P Schartner and Tanya M Monro. Fibre tip sensors for localised temperature sensing based on rare earth-doped glass coatings. *Sensors*, 14(11):21693–21701, 2014.
- [19] Danilo Manzani, João Flávio da Silveira Petrucci, Karina Nigoghossian, Arnaldo Alves Cardoso, and Sidney JL Ribeiro. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped tellurite glass. *Scientific Reports*, 7, 2017.
- [20] Scott A Wade, Stephen F Collins, and Gregory W Baxter. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *Journal of Applied Physics*, 94(8):4743–4756, 2003.
- [21] François Auzel. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical reviews*, 104(1):139–174, 2004.
- [22] Ling-Dong Sun, Hao Dong, Pei-Zhi Zhang, and Chun-Hua Yan. Upconversion of rare earth nanomaterials. *Annual Review of Physical Chemistry*, 66(1):619–642, 2015. PMID: 25648487.
- [23] Renjie Bao, Lu Yu, Linhua Ye, Xianwei Zhang, and Li-Gang Wang. Compact and sensitive  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped YAG single crystal optical fiber thermometry based on up-conversion luminescence. *Sensors and Actuators A: Physical*, 269:182 – 187, 2018.
- [24] Yu Wang, Wenbin Cao, Shunbo Li, and Weijia Wen. Facile and high spatial resolution ratio-metric luminescence thermal mapping in microfluidics by near infrared excited upconversion nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 108(5):051902, 2016.

- 
- [25] Tuan Vo-Dinh. *Biomedical Photonics Handbook*. CRC.
- [26] Mark C. Pierce, Shannon E. Weigum, Jacob M. Jaslove, Rebecca Richards-Kortum, and Tomasz S. Tkaczyk. Optical systems for point-of-care diagnostic instrumentation: Analysis of imaging performance and cost. *Annals of biomedical engineering*, 42:231–240, 2014.
- [27] Dejun Zhou, Fei Tian, Xiangdong Tian, Lin Sun, Xianghui Huang, Feng Zhao, Nan Zhou, Zuoyu Chen, Qiang Zhang, Meng Yang, Yichen Yang, Xuexi Guo, Zhibin Li, Jia Liu, Jiefu Wang, Junfeng Wang, Bangmao Wang, Guoliang Zhang, Baocun Sun, Wei Zhang, Dalu Kong, Kexin Chen, and Xiangchun Li. Diagnostic evaluation of a deep learning model for optical diagnosis of colorectal cancer. *Nature communications*, 11:2961, June 2020.
- [28] Benjamin R. Rost, Franziska Schneider-Warme, Dietmar Schmitz, and Peter Hegemann. Optogenetic tools for subcellular applications in neuroscience. *Neuron*, 96:572–603, November 2017.
- [29] Mihaela Balu, Griffin Lentsch, Dorota Z. Korta, Karsten K?nig, Kristen M. Kelly, Bruce J. Tromberg, and Christopher B. Zachary. In vivo multiphoton-microscopy of picosecond-laser-induced optical breakdown in human skin. *Lasers in surgery and medicine*, 49:555–562, August 2017.
- [30] Seok Hyun Yun and Sheldon JJ Kwok. Light in diagnosis, therapy and surgery. *Nature biomedical engineering*, 1(1):0008, 2017.
- [31] Ilev Ilko K. Waynant Ronald W. and Gannot Israel. Mid [U+0096]infrared laser applications in medicine and biology. *Phil. Trans. R. Soc. A.*, (359):635–644, 2001.
- [32] Frank S. Parker. Applications of infrared spectroscopy in biochemistry, biology, and medicine, 1971.
- [33] Eric F. Bernstein, Kevin T. Schomacker, Xiaoming Shang, Dana Alessa, Haitham Algzlan, and Amit Paranjape. The first commercial 730?nm picosecond-domain laser is safe and effective for treating multicolor tattoos. *Lasers in surgery and medicine*, March 2020.
- [34] Tiffany Y. Loh, Colleen H. Cotton, Jelena B. Vasic, and Gerald N. Goldberg. Current practices in pediatric dermatology laser therapy: An international survey. *Lasers in surgery and medicine*, September 2020.
- [35] Eric F. Bernstein, Kevin T. Schomacker, Lisa D. Basilavecchio, Jessica M. Plugis, and Jayant D. Bhawalkar. Treatment of acne scarring with a novel fractionated, dual-wavelength, picosecond-domain laser incorporating a novel holographic beam-splitter. *Lasers in surgery and medicine*, 49:796–802, November 2017.
- [36] Paul R. Stauffer. Evolving technology for thermal therapy of cancer. *International journal of hyperthermia : the official journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group*, 21:731–744, December 2005.
- [37] J. G. Short and P. F. Turner. Physical hyperthermia and cancer therapy. *Proceedings of the IEEE*, 68(1):133–142, Jan 1980.
- [38] Max Epstein. Fiber optics in medicine, 1976.



- 
- [39] John A. Goldman, Sandy Bereskin, and Carolyn Shackney. Fiber optics in medicine. *New England Journal of Medicine*, 273(27):1477–1480, 1965.
- [40] Alexis Mendez. Specialty optical fibers in biomedical applications: Needs applications. Optical Society of America, 2013.
- [41] A. Katzir. *Selected Papers on Optical Fibers in Medicine*. SPIE milestone series. SPIE Optical Engineering Press, 1990.
- [42] H. Xie, H. Liu, S. Luo, L. D. Seneviratne, and K. Althoefer. Fiber optics tactile array probe for tissue palpation during minimally invasive surgery. In *2013 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, pages 2539–2544, Nov 2013.
- [43] P. Puangmali, K. Althoefer, L. D. Seneviratne, D. Murphy, and P. Dasgupta. State-of-the-art in force and tactile sensing for minimally invasive surgery. *IEEE Sensors Journal*, 8(4):371–381, April 2008.
- [44] Gerd Keiser. Optical fibers for biomedical applications. Specialty Optical Fibers Handbook, 2018.
- [45] R Jason Stafford, Anil Shetty, Andrew M Elliott, Sherry A Klumpp, Roger J McNichols, Ashok Gowda, John D Hazle, and John F Ward. Magnetic resonance guided, focal laser induced interstitial thermal therapy in a canine prostate model. *The Journal of urology*, 184(4):1514–1520, 2010.
- [46] Marko Kangasniemi, Roger J McNichols, James A Bankson, Ashok Gowda, Roger E Price, and John D Hazle. Thermal therapy of canine cerebral tumors using a 980 nm diode laser with mr temperature-sensitive imaging feedback. *Lasers in Surgery and Medicine: The Official Journal of the American Society for Laser Medicine and Surgery*, 35(1):41–50, 2004.
- [47] Kamran Ahrar, Ashok Gowda, Sanaz Javadi, Agatha Borne, Matthew Fox, Roger McNichols, Judy U Ahrar, Clifton Stephens, and R Jason Stafford. Preclinical assessment of a 980-nm diode laser ablation system in a large animal tumor model. *Journal of Vascular and Interventional Radiology*, 21(4):555–561, 2010.
- [48] Paola Saccomandi, Giuseppe Quero, Riccardo Gassino, Alfonso Lapergola, Ludovica Guerriero, Michele Diana, Alberto Vallan, Guido Perrone, Emiliano Schena, Guido Costamagna, Jaques Marescaux, and Francesco M. Di Matteo. Laser ablation of the biliary tree: in vivo proof of concept as potential treatment of unresectable cholangiocarcinoma. *International Journal of Hyperthermia*, 34(8):1372–1380, 2018. PMID: 29322853.
- [49] Reinher Pimentel-Domínguez and Juan Hernández-Cordero. Fabrication and applications of optical fiber micro-heaters. In *Latin America Optics and Photonics Conference*, page LW2C.1. Optical Society of America, 2016.
- [50] Chen-Lin Zhang, Yuan Gong, Yu Wu, Yun-Jiang Rao, Gang-Ding Peng, and Xudong Fan. Lab-on-tip based on photothermal microbubble generation for concentration detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255:2504 – 2509, 2018.

- 
- [51] Jun Ma, Guanyu Wang, Long Jin, Kyunghwan Oh, and Bai-Ou Guan. Photothermally generated bubble on fiber (bof) for precise sensing and control of liquid flow along a microfluidic channel. *Opt. Express*, 27(14):19768–19777, Jul 2019.
- [52] Guigen Liu, Qiwen Sheng, Dustin Dam, Jiong Hua, Weilin Hou, and Ming Han. Self-gauged fiber-optic micro-heater with an operation temperature above 1000°C. *Opt. Lett.*, 42(7):1412–1415, Apr 2017.
- [53] Reinher Pimentel-Domínguez, Paola Moreno-Álvarez, Mathieu Hautefeuille, Anahi Chavarria, and J. Hernández-Cordero. Photothermal lesions in soft tissue induced by optical fiber microheaters. *Biomedical Optics Express*, 7:1138, 04 2016.
- [54] <https://www.who.int/features/factfiles/cancer/es/>.
- [55] Manuel Arruebo, Nuria Vilaboa, Berta Sáez-Gutierrez, Julio Lambea, Alejandro Tres, Mónica Valladares, and África González-Fernández. Assessment of the evolution of cancer treatment therapies. *Cancers*, 3(3):3279–3330, 2011.
- [56] Ahmed Bettaieb, Paulina K Wrzal, and Diana A Averill-Bates. Hyperthermia: Cancer treatment and beyond. In *Cancer treatment-conventional and innovative approaches*. IntechOpen, 2013.
- [57] N Fuwa, Y Nomoto, K Shouji, T Kodaira, M Kamata, and Y Ito. Therapeutic effects of simultaneous intraluminal irradiation and intraluminal hyperthermia on oesophageal carcinoma. *The British journal of radiology*, 74(884):709–714, 2001.
- [58] Giovan Giuseppe Di Costanzo, Giuseppe D’Adamo, Raffaella Tortora, Filomena Zanfardino, Silvana Mattera, Giampiero Francica, and Claudio Maurizio Pacella. A novel needle guide system to perform percutaneous laser ablation of liver tumors using the multifiber technique. *Acta radiologica (Stockholm, Sweden : 1987)*, 54:876–881, October 2013.
- [59] P. Saccomandi, C. Giraudau, F. Davrieux, G. Quero, E. Schena, L. Breschi, F. M. D. Matteo, G. Costamagna, and J. Marescaux. In vivo image-guided mr thermometry during laser ablation: experience in kidney and liver. In *2018 IEEE International Symposium on Medical Measurements and Applications (MeMeA)*, pages 1–6, June 2018.
- [60] Ricardo Miguel Costa de Freitas, Aline Paterno Miazaki, Miriam Harumi Tsunemi, Vergilius José Furtado de Araujo Filho, Suemi Marui, Debora Lucia Seguro Danilovic, Carlos Alberto Buchpiguel, and Maria Cristina Chammas. Laser ablation of benign thyroid nodules: a prospective pilot study with a preliminary analysis of the employed energy. *Lasers in surgery and medicine*, 2019.
- [61] Omar Ashraf, Nitesh V Patel, Simon Hanft, and Shabbar F Danish. Laser-induced thermal therapy in neuro-oncology: A review. *World neurosurgery*, 112:166–177, April 2018.
- [62] Caroline J Simon, Damian E Dupuy, and William W Mayo-Smith. Microwave ablation: principles and applications. *Radiographics : a review publication of the Radiological Society of North America, Inc*, 25 Suppl 1:S69–S83, October 2005.
- [63] Yufeng Zhou. Noninvasive thermometry in high-intensity focused ultrasound ablation. *Ultrasound quarterly*, 33:253–260, December 2017.

- 
- [64] Philippe L Pereira, Jochen Tr?benbach, Martin Schenk, J?rg Subke, Stephan Kroeber, Ines Schaefer, Christopher T Remy, Diethard Schmidt, Jens Brieger, and Claus D Claussen. Radiofrequency ablation: in vivo comparison of four commercially available devices in pig livers. *Radiology*, 232:482–490, August 2004.
- [65] <https://www.angiodynamics.com/products/6/StarBurst-XL-Semi-Flex-RFA-Devices/>.
- [66] J. Militky, M. Kadulova, D. Ciprian, and P. Hlubina. Fiber optic temperature sensing with enhanced sensitivity based on spectral interferometry. *Optical Fiber Technology*, 33:45 – 50, 2017.
- [67] Byeong Ha Lee, Young Ho Kim, Kwan Seob Park, Joo Beom Eom, Myoung Jin Kim, Byung Sup Rho, and Hae Young Choi. Interferometric fiber optic sensors. *sensors*, 12(3):2467–2486, 2012.
- [68] Daniele Tosi. Review of chirped fiber bragg grating (cfbg) fiber-optic sensors and their applications. *Sensors*, 18(7):2147, 2018.
- [69] Ngot Thi Pham, Seul Lee Lee, Suhyun Park, Yong Wook Lee, and Hyun Wook Kang. Real-time temperature monitoring with fiber bragg grating sensor during diffuser-assisted laser-induced interstitial thermotherapy. *Journal of biomedical optics*, 22(4):045008, 2017.
- [70] Byeong Ha Lee, Young Ho Kim, Kwan Seob Park, Joo Beom Eom, Myoung Jin Kim, Byung Sup Rho, and Hae Young Choi. Interferometric fiber optic sensors. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 12:2467–2486, 2012.
- [71] Yunpeng Liu, Yuan Tian, Xiaozhou Fan, Yanan Bu, Peng He, Huan Li, Junyi Yin, and Xiaojiang Zheng. A feasibility study of transformer winding temperature and strain detection based on distributed optical fibre sensors. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 18, November 2018.
- [72] Kenneth TV Grattan, ZY Zhang, LS Grattan, and Zhipeng Zhang. *Fiber optic fluorescence thermometry*, volume 2. Springer Science & Business Media, 1995.
- [73] Carlos DS Brites, Sangeetha Balabhadra, and Lu?s D Carlos. Lanthanide-based thermometers: At the cutting-edge of luminescence thermometry. *Advanced Optical Materials*, 7(5):1801239, 2019.
- [74] CDS Brites, A Mill?n, and LD Carlos. Lanthanides in luminescent thermometry. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 49:339–427, 2016.
- [75] Sangeetha Balabhadra Carlos D. S. Brites and Luis D. Carlos. Lanthanide-based thermometers: At the cutting-edge of luminescence thermometry. *Advanced Optical Materials*, 2019.
- [76] Fiorenzo Vetrone, Rafik Naccache, Alicia Zamarr?n, Angeles Juarranz de la Fuente, Francisco Sanz-Rodr?guez, Laura Martinez Maestro, Emma Mart?n Rodriguez, Daniel Jaque, Jos? Garc?a Sol? , and John Capobianco. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. *ACS nano*, 4(6):3254–3258, 2010.

- 
- [77] Daniel Jaque and Fiorenzo Vetrone. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*, 4(15):4301–4326, 2012.
- [78] KTV Grattan and ZY Zhang. Fiber optic fluorescence thermometry. In *Topics in Fluorescence Spectroscopy*, pages 335–376. Springer, 2002.
- [79] Xu-dong Wang, Otto S Wolfbeis, and Robert J Meier. Luminescent probes and sensors for temperature. *Chemical Society Reviews*, 42(19):7834–7869, 2013.
- [80] Vineet Kumar Rai. Temperature sensors and optical sensors. *Applied Physics B: Lasers & Optics*, 88(2), 2007.
- [81] <https://www.astm.org>.
- [82] <https://www.scientificamerican.com/article/dont-panic-about-rare-earth-elements/>.
- [83] Hao Suo, Chongfeng Guo, Zheng Yang, Shaoshuai Zhou, Changkui Duan, and Min Yin. Thermometric and optical heating bi-functional properties of upconversion phosphor  $Ba_5Gd_8Zn_4O_{21} : Yb^{3+}/Tm^{3+}$ . *Journal of Materials Chemistry C*, 3(28):7379–7385, 2015.
- [84] Otto S Wolfbeis. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Analytical chemistry*, 80(12):4269–4283, 2008.
- [85] PV Dos Santos, MT De Araujo, AS Gouveia-Neto, JA Medeiros Neto, and ASB Sombra. Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in  $Er^{3+}$  and  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  doped chalcogenide glasses. *IEEE journal of quantum electronics*, 35(3):395–399, 1999.
- [86] Chengren Li, Bin Dong, Shufeng Li, and Changlie Song.  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  co-doped silicate glass for optical temperature sensor. *Chemical Physics Letters*, 443(4):426–429, 2007.
- [87] Boyuan Lai, Li Feng, Jing Wang, and Qiang Su. Optical transition and upconversion luminescence in  $Er^{3+}$  doped and  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  co-doped fluorophosphate glasses. *Optical Materials*, 32(9):1154–1160, 2010.
- [88] PV Dos Santos, MT De Araujo, AS Gouveia-Neto, JA Medeiros Neto, and ASB Sombra. Optical temperature sensing using upconversion fluorescence emission in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  - co-doped chalcogenide glass. *Applied physics letters*, 73(5):578–580, 1998.
- [89] B Donga, DP Liu, XJ Wang, T Yang, SM Miao, and CR Lib. Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in  $Er^{3+}-Yb^{3+}$  codoped  $Al_2O_3$ . *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 90:181117, 2007.
- [90] Hui Li, Yundong Zhang, Lin Shao, ZinMaung Htwe, and Ping Yuan. Luminescence probe for temperature sensor based on fluorescence intensity ratio. *Optical Materials Express*, 7(3):1077–1083, 2017.
- [91] Guofeng Liu, Linlin Fu, Zhiyi Gao, Xingxing Yang, Zuoling Fu, Zhiying Wang, and Yanmin Yang. Investigation into the temperature sensing behavior of  $Yb^{3+}$  sensitized  $Er^{3+}$  doped  $Y_2O_3$ , YAG and  $LaAlO_3$  phosphors. *RSC Advances*, 5(64):51820–51827, 2015.

- 
- [92] Yu Wang, Wenbin Cao, Shunbo Li, and Weijia Wen. Facile and high spatial resolution ratio-metric luminescence thermal mapping in microfluidics by near infrared excited upconversion nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 108(5):051902, 2016.
- [93] Jingjing Guo, Bingqian Zhou, Changxi Yang, Qionghai Dai, and Lingjie Kong. Stretchable and temperature-sensitive polymer optical fibers for wearable health monitoring. *Advanced Functional Materials*, page 1902898, 2019.
- [94] A Shalav, BS Richards, T Trupke, KW Krämer, and Hans-Ulrich Güdel. Application of  $NaYF_4: Er^{3+}$  up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response. *Applied Physics Letters*, 86(1):013505, 2005.
- [95] Georgios Arnaoutakis. Characterisation of up-conversion in rare-earth materials. 2015.
- [96] Reinher Pimentel-Domínguez, Amado M Velázquez-Benítez, J Rodrigo Vélez-Cordero, Mathieu Hautefeuille, Francisco Sánchez-Arévalo, and Juan Hernández-Cordero. Photothermal effects and applications of polydimethylsiloxane membranes with carbon nanoparticles. *Polymers*, 8(4):84, 2016.
- [97] G. Camino, S. M. Lomakin, and M. Lazzari. Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. kinetic aspects. *Polymer*, 42:2395–2402, 2001.
- [98] G. Camino, S. M. Lomakin, and M. Lagueard. Thermal polydimethylsiloxane degradation. part 2. the degradation mechanisms. *Polymer*, 43:2011–2015, 2002.
- [99] Ltd. Shanghai Dowson Communication Co. *OC-2010 Optical Coupler Manufacturing System Operational Manual*, rev.dec.2003 edition.
- [100] Amado Manuel Velazquez Benitez. Acopladores de fibra optica con recubrimiento de azopolimero. UNAM, July 2010. Tesis de licenciatura.
- [101] Daniel Pérez-Calixto, Diego Zamarrón-Hernández, Aarón Cruz-Ramírez, Mathieu Hautefeuille, Juan Hernández-Cordero, Victor Velázquez, and Marcela Grether. Fabrication of large all-pdms micropatterned waveguides for lab on chip integration using a rapid prototyping technique. *Optical Materials Express*, 7:1343, 2017.
- [102] Yuan Zhou, Feng Qin, Yangdong Zheng, Zhiguo Zhang, and Wenwu Cao. Fluorescence intensity ratio method for temperature sensing. *Optics Letter*, 40:4544, 2015.
- [103] Sergio F. León-Luis, Ulises R. Rodríguez-Mendoza, Emmanuel Lalla, and Víctor Lavín. Temperature sensor based on the  $Er^{3+}$  green upconverted emission in a fluorotellurite glass. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 158:208–213, 2011.
- [104] P. V. Dos Santos, M. T. De Araujo, A. S. Gouveia-Neto, J. A. M. Neto, and A. S. B. Sombra. Optical thermometry through infrared excited upconversion fluorescence emission in  $Er^{3+}/$  and  $Er^{3+}/Yb^{3+}/$  doped chalcogenide glasses. *IEEE journal of quantum electronics*, 35:395–399, 1999.
- [105] M. Kochanowicz, D. Dorosz, J. Zmojda, J. Dorosz, and P. Miluski. Influence of temperature on upconversion luminescence in tellurite glass co-doped with  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$ . *Journal of Luminiscence*, 151:155–160, 2014.

- 
- [106] P. Haro-González, S. F. León-Luis, S. González-Pérez, and I. R. Martín. Analysis of  $Er^{3+}$  and  $Ho^{3+}$  codoped fluorindate glasses as wide range temperature sensor. *Materials Research Bulletin*, 46:1051–1054, 2011.
- [107] Li Feng, Boyuan Lai, Jing Wang, Guoqiang Du, and Qiang Su. Spectroscopic properties of  $Er^{3+}$  in a oxyfluoride glass and upconversion and temperature sensor behaviour of  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  codoped oxyfluoride glass. *Journal of Luminescence*, 130:2418–2423, 2010.
- [108] Wojciech A. Pisarski, Joanna Pisarska, Radosław Lisiecki, and Witold Ryba-Romanowski. Sensitive optical temperature sensor based on up-conversion luminescence spectra of  $Er^{3+}$  ions in  $PbO$  [U+0096]  $Ga_2O_3$  [U+0096]  $XO_2$  ( $X = Ge, Si$ ) glasses. *Optical Materials*, 59:87–90, 2016.
- [109] Z. P. Cai and H. Y. Xu. Point temperature sensor based on green upconversion emission in an  $Er : ZBLALiP$  microsphere. *Sensors and Actuators A*, 108:187–192, 2003.
- [110] Lionel Aigouy, Elika Saïdi, Loïc Lalouat, Jessica Labéguerie-Egée, Michel Mortier, Peter Löw, and Christian Bergaud. Ac thermal imaging of a microwire with a fluorescent nanocrystal: Influence of the near field on the thermal contrast. *Journal of Applied Physics*, 106(7):074301, 2009.
- [111] Carlos DS Brites, Patricia P Lima, Nuno JO Silva, Angel Millan, Vitor S Amaral, Fernando Palacio, and Luís D Carlos. Lanthanide-based luminescent molecular thermometers. *New Journal of Chemistry*, 35(6):1177–1183, 2011.
- [112] Mengistie L Debasu, Duarte Ananias, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M Liz-Marzán, J Rocha, and Luís D Carlos. Nanothermometry: All-in-one optical heater-thermometer nanoplatfrom operative from 300 to 2000 K based on  $Er^{3+}$  emission and blackbody radiation (adv. mater. 35/2013). *Advanced Materials*, 25(35):4817–4817, 2013.
- [113] Andreas Sedlmeier, Daniela E Achatz, Lorenz H Fischer, Hans H Gorris, and Otto S Wolfbeis. Photon upconverting nanoparticles for luminescent sensing of temperature. *Nanoscale*, 4(22):7090–7096, 2012.
- [114] José María Albella Martín. *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, volume 11. Editorial CSIC-CSIC Press, 2003.
- [115] G. S. FERGUSON, M. K. CHAUDHURY, G. B. SIGAL, and G. M. WHITESIDES. Contact adhesion of thin gold films on elastomeric supports: Cold welding under ambient conditions. *Science*, 253:776–778, 1991.
- [116] S. J. Li, K. Wu, H. Z. Yuan, J. Y. Zhang, G. Liu, and J. Sun. Formation of wrinkled patterns in metal films deposited on elastic substrates: Tunability and wettability. *Surface Coatings Technology*, 362:35–43, 2019.
- [117] Onobu Akogwu, David Kwabi, Swaminadham Midturi, Marcus Eleruja, Babaniyi Babatope, and W. O. Soboyejo. Large strain deformation and cracking of nano-scale gold films on pdms substrate. *Materials Science and Engineering B*, 170:32–40, 2010.
- [118] Oliver Graudejus, Patrick G?rrn, and Sigurd Wagner. Controlling the morphology of gold films on poly(dimethylsiloxane). *ACS Appl Mater Interfaces*, 2:1927–1933, 2010.

- 
- [119] Bekim Osmani, Tino Topper, and Bert Muller. Conducting and stretchable nanometer-thin gold/thiol-functionalized polydimethylsiloxane films. *J. Nanophoton*, 12:1, 2018.
- [120] Akhil Vohra, Kory Schlingman, R. Stephen Carmichael, and Tricia Breen Carmichael. Membrane-interface-elastomer structures for stretchable electronics. *Chem*, 4:1673–1684, 2018.
- [121] Syed Mubeen, Shunping Zhang, Namhoon Kim, Seungjoon Lee, Stephan Kramer, Hongxing Xu, and Martin Moskovits. Plasmonic properties of gold nanoparticles separated from a gold mirror by an ultrathin oxide. *Nano Lett*, 12:2088–2094, 2012.
- [122] J. Rodrigo Vélez-Cordero Juan Hernández-Cordero Alexa Hernández-Arenas, Reinher Pimentel-Domínguez. A fiber optic probe for thermal therapy. In *NUSOD2020*, 2020.
- [123] Francisco González-Martínez, Oscar González-Cortez, Reinher Pimentel-Domínguez, Juan Hernández-Cordero, and Guillermo Aguilar. Composite polymer membranes for laser-induced fluorescence thermometry. *Optical Materials Express*, 8:3072, 2018.
- [124] Reinher Pimentel-Domínguez, Juan Hernández-Cordero, and Roberto Zenit. Microbubble generation using fiber optic tips coated with nanoparticles. *Optics Express*, 20:8732, 2012.
- [125] V. I. Yusupov, V. M. Chudnovskii, and V. N. Bagratashvili. Laser-induced hydrodynamics in water-saturated biotissues. 1. generation of bubbles in liquid. *Laser Physics*, 20:1641–1646, 2010.
- [126] V. I. Yusupov, V. M. Chudnovskii, and V. N. Bagratashvili. Laser-induced hydrodynamics in water-saturated biotissues: 2. effect on delivery fiber. *Laser Physics*, 21:1230–1234, 2011.