

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología



“Nanosensor fotónico basado en una fibra óptica recubierta con óxidos metálicos para monitoreo de gases”

Que para obtener el grado de
Doctor en nanotecnología

Presenta:

Jorge Isaac Necochea Chamorro

Teniendo como Director a:

Dr. Raúl Sánchez Zeferino

Hermosillo, Sonora Junio 2019

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

**Nanosensor fotónico basado en una fibra óptica
recubierta con óxidos metálicos para monitoreo
de gases**

Que para obtener el grado de:
Doctor en Nanotecnología

Presenta:

Jorge Isaac Necochea Chamorro

Teniendo como Director a:

Dr. Raúl Sánchez Zeferino

Hermosillo, Sonora Junio 2019

Agradecimientos

Quiero empezar agradeciendo a mis padres y hermano: Gabriela Chamorro Valderrama, Jorge Isaac Necochea Delgado y Paul Francis Necochea Chamorro; a mis tíos y primo: Thomas Hertwig, Teresa Chamorro Valderrama y Leandro Hertwig Chamorro porque nunca se conformaron con menos de lo que podía ser.

Agradezco al coordinador del posgrado, Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos, por haberme dado la oportunidad de ser parte del doctorado y brindarme todo su apoyo; al director de tesis: Dr. Raúl Sánchez Zeferino y al Dr. Roberto Carlos Carrillo torres por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, así como también haberme tenido la paciencia del mundo para guiarme durante todo el desarrollo de la tesis.

Mi agradecimiento también va a Ernesto Abraham Salazar Valenzuela por todo su apoyo y amistad y así mismo a mis compañeros de todos los niveles de posgrado.

Finalmente agradezco al CONACYT por el apoyo económico otorgado para realizar el doctorado y a México por las oportunidades brindadas.

Resumen

En esta investigación se desarrollaron tres sensores de gas usando fibra óptica estándar, a la cual se modificó una región de su superficie para cubrirla con polvos de una de las tres nanopartículas (NPs) sintetizadas (SnO_2 , ZnO y ZnO-Au) por el método ultrasónico. Las micrografías indican que las nanopartículas de SnO_2 tienen forma esférica con diámetros de 20-30 nm. Las nanopartículas de ZnO presentan una estructura hexagonal en forma de varilla con un diámetro alrededor de 200-300 nm, y las NPs de ZnO-Au se puede apreciar NPs de oro con forma esferoidal y diámetro por debajo de los 20 nm distribuidos de forma homogénea en la superficie de los nanorodillos de ZnO. A nivel más macro se puede observar que el depósito es homogéneo en la superficie de las fibras ópticas.

Los sensores de fibra óptica con depósito de SnO_2 para detectar CO_2 tienen en promedio un tiempo de respuesta de 44 segundos y un tiempo de recuperación de 62 segundos para un tiempo de exposición al gas objetivo y de fondo de 120 segundos. La comparación del sensor de fibra óptica modificada con depósito de ZnO contra la fibra óptica modificada con depósito ZnO-Au nos indica que, al utilizar una longitud de onda de interrogación de 532 nm, la fibra con ZnO-Au presenta un tiempo de respuesta más rápida y un tiempo de recuperación más lento que la fibra óptica con depósito de ZnO respectivamente. Este efecto podría explicarse considerando que la resonancia del plasmón superficial localizada de las NPs de Au está ubicada a 527 nm.

Por último, se desarrolló un sensor de fibra óptica con depósito de ZnO para la detección de tequila adulterado por metanol, encontrándose que como el metanol se evapora más rápido su pico es angosto, por lo que el tiempo de respuesta y recuperación (32 y 63 segundos) y que son mucho menores que la señal del tequila (347 y 1960 segundos).

Introducción

Cada vez es más difícil ignorar lo peligroso que resulta para el ser humano y su entorno la perturbación de la composición química natural de la atmósfera terrestre debido a las grandes cantidades de gases nocivos para la salud que se expiden a diario por las industrias, los automóviles, los hospitales, etc., como son: NO_x, hidrocarburos y CO, NH₃, CO₂, SO₂, N₂O, HNO₃, HF, PH₃, etc. [1]. Estos gases contaminantes, como ya se conoce, se diseminan en todos los hábitats, especialmente los urbanos, ocasionando daños a los ecosistemas terrestres [1]. Además, existen productos que están al alcance de todos los bolsillos, son fáciles de conseguir, no está prohibido su uso, que contamina el medio ambiente, y que son de uso común en el hogar, lo que predispone a muchos adolescentes a abusar de estos artículos pensando que no son nocivos y con el desconocimiento de un alto porcentaje de las personas de los daños que pueden ocasionar esos químicos a la salud [2], [3], [4].

Desde algunos años la detección y el control de la emisión de estos gases ha tomado el interés mundial por parte de los científicos, gobernantes, industrias, secretarías y ministerios de los países. Esto ha conllevado a que se realicen incentivos a través de normas, leyes o beneficios tributarios, etc., el desarrollo y mejoras de tecnologías que permita por un lado el menor impacto al medio ambiente, y por otro lado sistemas que permitan la detección en tiempo real y temprana, de aplicación remota y de tamaño nanométrico y de esta manera lograr la detección de gases tanto en ambientes interiores y exteriores con el fin de certificar la sanidad del personal y la asistencia [1].

Con respecto a las mejoras continuas de los sensores de gases, podemos decir con un ejemplo que, tradicionalmente las alarmas de fuego utilizan sensores que detectan el humo o el fuego y no la composición química del gas que se está generando en ese momento, y que de hacerlo se evitarían muchos incendios [1]. Para lograr ello, muchos investigadores vienen trabajando con las distintas propiedades que presentan los materiales (ópticas, eléctricas, mecánicas, magnéticas, etc.) y la relación que existe con el tamaño del grano, el tamaño del poro, el espesor de la película, etc.

Los sensores basados en cromatografía de gases y espectrometría de masas son muy ventajosos para medir los olores, pero demandan considerable tiempo, son caros y rara vez se ejecutan en tiempo real en el campo (requieren una concentración de muestra), los sensores basados en óxidos metálicos tienen la ventaja de que no son caros fabricarlos, pero la desventaja de que operan a altas temperaturas, los sensores tipo polímero conductor tienen la ventaja de que operan a temperatura ambiente, pero son muy sensibles a la humedad, los sensores tipo microbalanza de cristal de cuarzo y las basadas en onda acústica superficial tienen la desventaja en la complejidad de la interfaz electrónica [5], [6]. Así mismo, los sensores a base de semiconductores [1], [7] son muy buenos para la detección de gases, en especial de combustibles, sin embargo, en muchas oportunidades, aunque la sensibilidad de los gases es adecuada, el dispositivo no detecta debido a las alteraciones que producen la existencia de otros gases, lo que causa impactos negativos en el empleo práctico [3]. También, desde hace unas décadas se viene desarrollando sensores a base de fibra óptica, esta ofrece propiedades a ser explotadas como la transmisión de la información a grandes distancias, insensibilidad a la corriente eléctrica, resistencia mecánica, de tamaño pequeño y peso ligero, que lo hace ideal para ser ubicado en espacios de difícil acceso, y permitir la detección remota de gases explosivos, entre otros [8],[9]. Añadiendo que, la importancia de la nanotecnología se hace más presente. En el caso de la fibra óptica, al reducir el diámetro se aprovecha mejor sus propiedades mecánicas, el fuerte confinamiento óptico, su campo evanescente, entre otras; lo que lo hace atractivo para el desarrollo de estos tipos de dispositivos de detección [10]. Como se puede apreciar en los ejemplos anteriores, la tendencia de la evolución de los nuevos sensores de gases se inclina a proporcionar la detección en tiempo real, temprana y remota, de tamaño nanométrico, menor consumo de energía y rendimiento medioambiental mejorado.

En este trabajo de investigación, se describe la fabricación, implementación y caracterización de dos nanosensores fotónicos para monitoreo de gases de CO₂ y Tequila adulterado por metanol, que consiste en fibras ópticas monomodo, a las cuales se le ha expuesto 1 cm del revestimiento y recubierto por nanopartículas de SnO₂, ZnO y ZnO-Au (fabricada por el método ultrasónico)

para la detección de CO₂, y otras fibras ópticas recubiertas para la detección de adulteración de tequila por compuestos orgánicos volátiles como el metanol.

Objetivo general

- Desarrollar y analizar experimentalmente un sensor fotónico para detección de gases usando nanoestructuras depositadas sobre fibras ópticas.

Objetivos particulares

- Síntesis de nanoestructuras de ZnO, ZnO-Au, SnO₂ por el método ultrasónico.
- Preparación de las fibras ópticas para el recubrimiento con nanopartículas de ZnO, ZnO-Au y SnO₂.
- Optimizar el proceso de depósito de nanoestructuras de semiconductores en fibras ópticas sin recubrimiento.
- Establecer la configuración del arreglo óptico para el monitoreo de gases.
- Análisis morfológico y estructural de las nanopartículas sintetizadas por el método ultrasónico.
- Caracterizar ópticamente la respuesta de las fibras ópticas fabricadas con las nanoestructuras depositadas de ZnO con diferentes gases.

Hipótesis

Las fibras ópticas pueden transmitir diferentes longitudes de onda del espectro electromagnético, generando a su vez un campo evanescente, que varía con el medio ambiente cercano de la fibra óptica. En este sentido, el óxido de zinc (ZnO) puede absorber diferentes gases sobre su superficie, además de que su capacidad de absorción incrementa como la razón superficie volumen lo hace. Por lo tanto, el depósito de ZnO sobre la fibra óptica podría tener una elevada sensibilidad, selectividad y estabilidad al detectar gases. La perturbación generada por los gases orgánicos volátiles o dióxido de carbono absorbidos sobre la superficie de las nanoestructuras de óxidos metálicos depositados sobre

una región de la fibra óptica puede inducir a un cambio en la intensidad de la luz transmitida.

Justificación

Las fibras ópticas son materiales que se han ocupado desde hace varios años en la industria de las comunicaciones, por lo que su costo de fabricación es relativamente aceptable. Por otra parte, el ZnO nanoestructurado se sintetiza por métodos químicos económicos y que se pueden escalar. Además, las morfologías y tamaños de partícula del ZnO se pueden controlar con parámetros manejables como la concentración de precursores, temperatura o tiempos de reacción. En este sentido, el sistema de fibra óptica modificada con nanoestructuras de ZnO es viable en su fabricación y posible escalamiento a nivel industrial.

Índice general

| | |
|---|----|
| Capítulo 1 Estado del arte..... | 1 |
| 1.1 Tecnología de detección de gases | 1 |
| 1.2 Clasificación de los métodos de detección de gases..... | 1 |
| 1.3 Indicadores de rendimiento y estabilidad de los sensores de gas..... | 2 |
| 1.4 Comparativa de los diferentes métodos de detección de gases..... | 3 |
| 1.5 Sensores de gases basado en fibras ópticas..... | 5 |
| 1.6 Introducción a las fibras ópticas | 19 |
| 1.6.1 Estructura básica..... | 19 |
| 1.6.2 Características básicas..... | 21 |
| 1.7 Clasificación de las fibras ópticas | 23 |
| 1.8 Clasificación de los sensores de fibra óptica..... | 24 |
| 1.9 Parámetros del sensor..... | 27 |
| 1.10 Campo evanescente | 28 |
| 1.11 Técnicas de depósito de nanoestructuras..... | 33 |
| Capítulo 2 Metodología | 37 |
| 2.1 Síntesis de nanopartículas de SnO ₂ | 37 |
| 2.2 Síntesis de nanoestructuras de ZnO y ZnO-Au | 37 |
| 2.3 Arreglo óptico para la detección de gases..... | 40 |
| 2.3.1 Arreglo óptico para la detección de gas de CO ₂ | 41 |
| 2.3.2 Arreglo óptico para la detección de tequila adulterado | 42 |
| Capítulo 3 Discusión y Resultados..... | 44 |
| 3.1 Caracterizando la región depositada de la fibra óptica con SnO ₂ | 44 |
| 3.2 Caracterización topográfica de las fibras ópticas | 49 |
| 3.3 Caracterización Raman y fotoluminiscencia (PL) de los polvos de ZnO | 53 |
| 3.4 Caracterización Raman de los polvos de ZnO y ZnO-Au | 55 |
| 3.5 Detección de CO ₂ | 56 |
| 3.6 Detección de tequila adulterado | 62 |
| Conclusiones..... | 69 |
| Bibliografía..... | 71 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Fig. 1.1. Clasificación de los métodos de detección de gas [11]. | 2 |
| Fig. 1.2 Esquema de sensores de fibra óptica fabricadas con (a) películas de plata y de ZnO, (b) película de ZnO y su capa de nanopartículas y (c) capa de nanopartículas de ZnO sobre la superficie del núcleo no revestido [15]. | 7 |
| Fig. 1.3: Un trabajo comparativo del desplazamiento de la longitud de onda de la absorbancia máxima con respecto a la concentración de 10 ppm del gas en función de la concentración de gas de sulfuro de hidrógeno para tres tipos de sondas [15]. | 8 |
| Fig. 1.4 : Representación del elemento de detección basado en espectroscopia de absorción de ondas evanescentes con ZnO dopado con Al [16]. | 8 |
| Fig. 1.5: Transmisión a través de un sensor de fibra óptica con depósito de ZnO dopado con Al a una temperatura de 400 °C evaluada con un flujo de gas de ultra pureza de N ₂ y otra de 4% H ₂ /N ₂ , (b) señal de detección del sensor de fibra observada a $\lambda = 2400$ nm y evaluadas a una atmósfera de fondo de 100 sccm de flujo de gas de ultra alta pureza de N ₂ y 5% O ₂ /N ₂ , (c) se exponen los espectros de transmisión para rangos de longitudes de onda UV/Visible y (d) la señal de detección del sensor de fibra observada a $\lambda = 2400$ nm y evaluadas a una atmósfera de fondo de 100 sccm de flujo de gas de ultra alta pureza de N ₂ y 5% O ₂ /N ₂ [16]. | 9 |
| Fig. 1.6: (a) La señal de respuesta óptica de una película delgada de TiO ₂ dopado con Nb (en una relación 5% Nb:Ti) calcinada a 700°C y probada a 650°C para variaciones de H ₂ , teniendo como gas de fondo N ₂ de ultra alta pureza, medido a $\lambda = 2100$ nm y $\lambda = 2500$ nm para la citada película durante diferentes exposiciones al gas en dos ensayos diferentes [16]. | 10 |
| Fig. 1.7: Se observa una respuesta típica de un sensor, es decir llega a un estado saturado ante la presencia de H ₂ y después de cortar el flujo de H ₂ el sensor vuelve a su estado inicial [17]. | 11 |
| Fig. 1.8: (a) evolución de las curvas de respuesta (b) perfiles de sensibilidad de Zn ₃ (V O ₄) ₂ en función a diversas concentraciones de gas de amoníaco, etanol, metanol y acetona [18]. | 13 |

| | |
|---|----|
| Fig. 1.9: (a) Características de la respuesta en tiempo de una fibra óptica con su revestimiento modificado con una película de $Zn_3(VO_4)_2$ (b) Tiempos de respuesta y recuperación de todos los gases de experimentación [18] .. | 14 |
| Fig. 1.10: Comportamiento espectral de las nanopartículas de $MnCo_2O_4$ frente a diversos concentrados de etanol gaseoso [19]. | 16 |
| Fig. 1.11: Comportamiento espectral de las nanopartículas de $MnCo_2O_4$ frente a diversos concentrados de acetona gaseoso [19]. | 17 |
| Fig. 1.12: Curva de tiempo de respuesta y recuperación de a) etanol y b) concentración de acetona gaseoso para nanopartículas de $MnCo_2O_4$ a 500 ppm; c) y d) ciclo múltiple de tiempo de respuesta [19]..... | 18 |
| Fig. 1.13 : Respuesta espectral de las variaciones de RH% de los refractómetros de fibra óptica recubiertos con SnO_2 [20]. | 19 |
| Fig. 1.14: Esquema de la fibra óptica de índice de paso [35]. | 20 |
| Fig. 1.15: Típico espectro de pérdida de fibras de sílice [22]. | 22 |
| Fig. 1.16 Onda plana de luz incidente que sufre reflexión y refracción al interactuar en una superficie plana que separa dos medios dieléctricos. | 29 |
| Fig. 1.17: La amplitud de la onda evanescente decae exponencialmente más lejos de la superficie plana que separa dos medios dieléctricos [30]. | 32 |
| Fig. 1.18 : Diferentes métodos utilizados para que una parte del campo evanescente penetre en el medio probado (a) fibra no alterada, (b) eliminación de una parte del revestimiento, (c) adelgazamiento de la fibra por fusión y tracción, (d) flexión de la fibra [33]. | 33 |
| Fig. 2.1: Representación esquematizada de la disposición final del sensor, constituida por un fragmento de fibra monomodo (SMF) de longitud, $L = 18.5$ cm, intercalada longitudinalmente entre dos fibras multimodo (MMF) y una delgada película de ZnO | 39 |
| Fig. 2.2: Montaje experimental utilizado en experimentos de detección de dióxido de carbono. | 42 |
| Fig. 2.3: Arreglo óptico para la detección de metanol utilizando un láser a una longitud de onda de 532 nm. | 43 |
| Fig. 3.1 : a) Micrografía y espectro fotoluminiscencia (FL), b) espectro de estudio XPS, y c) espectro Sn 3d XPS de NPs de SnO_2 depositados sobre el substrato de vidrio..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Fig. 3.2 : a) Micrografía de NPs de SnO ₂ depositada sobre una fibra óptica reducida (10 μm). Insertado: Micrografía de NPs de SnO ₂ con mayor ampliación, b) Micrografía de NPs decorando la fibra óptica (120 μm) y sus respectivas imágenes mapeo elemental c) de silicio (Si), y d) y estaño (Sn) [43]. | 47 |
| Fig. 3.3 : Evolución temporal de la fibra óptica modificada de SnO ₂ a la exposición de CO ₂ utilizando una longitud de onda de interrogación de 532 nm. | 48 |
| Fig. 3.4 : Caracterización topográfica mediante microscopio óptico de la fibra estándar, fibra óptica modificada sin recubrimiento y fibra óptica modificada con recubrimiento de una película de ZnO. | 50 |
| Fig. 3.5 : a) Micrografía de la morfología de la película delgada de ZnO que decora la superficie de la fibra óptica, y b) Micrografía ampliada de una sección del área analizada de la película de ZnO que decora la superficie de la fibra óptica. | 51 |
| Fig. 3.6: Micrografías electrónicas de ZnO que decoran la superficie de la fibra óptica, a diferentes aumentos. a) y c) Micrografías tomadas con electrones secundarios para la película de ZnO y ZnO-Au respectivamente, b) y d) Micrografías tomadas con electrones retrodispersados para la película de ZnO y ZnO-Au. | 52 |
| Fig. 3.7 Micrografías electrónicas de ZnO depositadas en la fibra óptica. a) Vista lateral de las fibras ópticas modificadas con ZnO. b) Imagen SEM con gran aumento de nanorodillos de ZnO. c) Vista en sección transversal de las fibras modificadas, que indica el grosor de la película delgada. | 53 |
| Fig. 3.8: Espectros Raman (a) y fotoluminiscencia (FL) (b) de polvos de ZnO nanoestructurados obtenidos por síntesis ultrasónica. | 54 |
| Fig. 3.9: Espectros Raman de ZnO y ZnO-Au nanoestructurados obtenidos a temperatura ambiente por síntesis sonoquímica. | 56 |
| Fig. 3.10 : Evolución temporal de la fibra óptica modificada de ZnO a la exposición de CO ₂ , utilizando dos líneas láser: (a) 532 nm y (b) 633 nm. | 58 |
| Fig. 3.11 : Evolución temporal de la fibra óptica modificada de ZnO decorada con nanopartículas de oro a la exposición al CO ₂ , utilizando dos líneas láser: (a) 532 nm y (b) 633 nm. | 60 |

Fig. 3.12 : Espectro de absorción óptica de las nanopartículas de oro. Las líneas de color indican la longitud de onda de los láseres utilizados en los experimentos: 532 nm (línea verde) y 633 nm (línea roja). 62

Fig. 3.13 : Comportamiento representativo del sensor fabricado expuesto a vapores de metanol puro (línea roja) y tequila (línea negra). El inserto nos muestra una ampliación de la respuesta con respecto a los vapores de metanol y las definiciones de los tiempos de respuesta (t_{90}) y de recuperación (t_{10}). 63

Fig. 3.14 : Comportamiento del sensor ante diferentes mezclas de tequila y metanol (T, M, respectivamente), en orden creciente de concentración de metanol a) Tequila puro, 90% - 10%, y 75% - 25% mezclas, b) 50% - 50%, 25% - 75%, 10% - 90% mezclas y metanol puro. Comportamiento del sensor ante diferentes mezclas de a) tequila (T) y metanol (M) y b) viceversa. 64

Fig. 3.15 a) Respuesta del sensor a diferentes volúmenes de metanol puro para determinar el volumen mínimo detectable. b) Prueba de repetibilidad del sensor expuesto a un volumen fijo de metanol puro. 66

Fig. 3.16 Ciclo de histéresis del sensor, la flecha representa la dirección de la medición. La dirección hacia adelante está representada por cuadrados sólidos, mientras que la dirección hacia atrás está representada por círculos sólidos.. 67

Fig. 3.17 Prueba de repetibilidad de a) respuesta y b) tiempos de recuperación del sensor propuesto. Las flechas indican la dirección en la que se llevaron a cabo las mediciones. 68

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1-1 : Comparativa de la clasificación de los métodos de detección de gas [11]. | 3 |
| Tabla 3-1: Tiempos de respuesta (t_{90}) y recuperación (t_{10}) para diferentes muestras de fibra óptica modificada con SnO ₂ | 49 |
| Tabla 3-2 : Tiempos de respuesta (t_{90}) y recuperación (t_{10}) para diferentes muestras utilizando dos longitudes de onda diferentes. | 61 |

Capítulo 1 Estado del arte

En este capítulo se presentan los indicadores que debe de presentar la tecnología de identificación de gases para determinar su rendimiento, la clasificación y comparación de los métodos de detección de gas, para centrarnos en la utilización de la nanotecnología aplicada a la tecnología de fibra óptica, lo que está permitiendo la demanda de dispositivos de detección que respondan rápidamente, en tiempo real, de tamaño pequeño y menos consumo de recursos.

1.1 Tecnología de detección de gases

Para poder determinar el rendimiento de los métodos de detección de gas o de los sensores de gas, es necesario contar con varios indicadores considerando: (1) sensibilidad: el volumen mínimo de concentración de los gases objetivo que pueden ser detectados; (2) selectividad: la facultad de los sensores de gas de reconocer un gas específico en una mezcla de gases; (3) tiempo de respuesta: el tiempo transcurrido entre el momento en que la concentración de gas llega a un valor específico y el momento en que el sensor genera una señal de respuesta; (4) consumo de energía; (5) reversibilidad: si los materiales de detección pueden recuperar su estado original después de la detección; (6) capacidad de adsorción, que también tiene repercusiones en la sensibilidad y la selectividad; (7) coste de fabricación, entre otros [11].

1.2 Clasificación de los métodos de detección de gases

Como se ve en la Fig. 1.1, la clasificación de los métodos de detección de gases obtenida de [11], son: (1) métodos que se basan en la variación de las características eléctricas y otras propiedades.

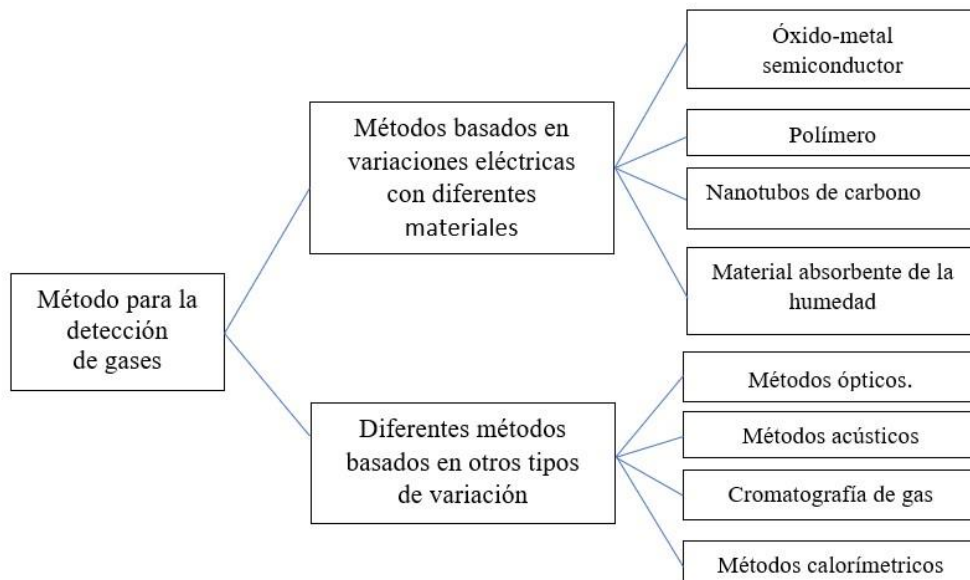


Fig. 1.1. Clasificación de los métodos de detección de gas [11].

1.3 Indicadores de rendimiento y estabilidad de los sensores de gas

Por otra parte, los sensores de gas concebidos para el mercado deben de garantizar la estabilidad de su funcionamiento, es decir, deben ser capaces de garantizar la regularidad de su funcionamiento, dicho de otra manera, deben de ofrecer una señal estable y replicable durante un periodo de tiempo. Existen diversos condicionantes que conducen a la inestabilidad del sensor de gas: (1) errores de concepción; (2) alteraciones estructurales, como por ejemplo variaciones del tamaño de los granos o de la retícula de los granos; (3) cambios de fase, que por lo general se refieren a la separación de los aditivos dopados con material de detección; (4) contaminación desencadenada por reacciones químicas; y (5) variaciones de las condiciones ambientales del medio que los rodea. A fin de resolver estos problemas, se han de considerar los siguientes métodos: (1) utilizando materiales con estabilidad química y térmica; (2) mejorando la composición elemental y el tamaño de grano de los materiales

sensores; (3) empleando tecnología específica durante el pretratamiento de la capa de superficie de los sensores [11], [12].

1.4 Comparativa de los diferentes métodos de detección de gases

La Tabla 1-1 obtenida de [11], ofrece un compendio general de las pros y contras de los campos de aplicación de los métodos mencionados en la Fig. 1.1.

Tabla 1-1 : Comparativa de la clasificación de los métodos de detección de gas [11].

| Materiales | Ventajas | Desventajas | Gases objetivo y campos de aplicación |
|------------------------------|---|---|---|
| Óxido de metal semiconductor | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Bajo costo; ▪ Tiempo de respuesta breve; ▪ Amplia gama de gases objetivo; ▪ Larga vida útil. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Sensibilidad y selectividad comparativamente bajas; ▪ Sensible a los agentes ambientales; ▪ Elevado consumo de energía. | Aplicaciones en el sector industrial y uso civil. |
| Polímero | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevada sensibilidad; ▪ Tiempo de respuesta reducido; ▪ Reducido coste de fabricación; ▪ Estructura simple y portable; ▪ Reducido consumo de energía. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Gran inestabilidad; ▪ No puede volver al estado anterior; ▪ Insuficiente selectividad. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Supervisión del aire interior; ▪ Lugar de almacenaje de productos sintéticos como pinturas, ceras o combustibles; ▪ Los sitios de trabajo como las industrias químicas. |
| Nanotubos de carbono | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Muy sensible; ▪ Elevada capacidad de absorción; | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Dificultades en la fabricación y reproducibilidad; ▪ Elevado coste. | Detector de descargas parciales. |

| | | | |
|--------------------------------|---|---|---|
| | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Gran proporción superficie/volumen; ▪ Tiempo de reacción rápido; ▪ Peso reducido. | | |
| Material absorbente de humedad | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Reducido coste; ▪ Reducido peso; ▪ Alta capacidad de selectividad al vapor de agua. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Sensible a la fricción; ▪ Posibilidad de irreversibilidad en condiciones de alta humedad; | Control de humedad. |
| Métodos ópticos | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevada sensibilidad, selectividad y estabilidad; ▪ Prolongada vida útil; ▪ Resistente a los cambios del entorno. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Problemas de miniaturización; ▪ Coste elevado. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Vigilancia remota de la calidad del aire; ▪ Dispositivos de detección de fuga de gas con gran precisión y seguridad; ▪ Soluciones de alta gama para el mercado. |
| Métodos calorimétricos | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Estabilidad a temperatura ambiente; ▪ Bajo coste; ▪ Suficiente sensibilidad para la detección industrial. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Riesgo de envenenamiento por catálisis y explosión; ▪ Incapacidades intrínsecas de selectividad. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ La mayor cantidad de gases combustible en el entorno industrial; ▪ Plantas petroquímicas; ▪ Minería; ▪ Cocinas; |
| Cromatógrafo de gases | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Elevado rendimiento de separación; ▪ Elevada sensibilidad y selectividad. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Coste elevado; ▪ Difícilmente miniaturizable para aplicaciones móviles. | Pruebas de laboratorio típicas. |
| Métodos acústicos | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Larga duración de vida; ▪ Prevención de la contaminación secundaria. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Poca sensibilidad; ▪ Sensibilidad a las alteraciones ambientales. | Constituyen componentes de las redes de sensores inalámbricos. |

1.5 Sensores de gases basado en fibras ópticas

En los pasados 40 años, la fibra óptica estándar ha contribuido al desarrollo de variadas aplicaciones en distintas áreas incluyendo las comunicaciones ópticas la detección y la óptica no lineal [13]. Por ejemplo, los pocos metros de fibra óptica invertida en la transmisión de datos en los automóviles y aviones, pasando por los casi 10000 kilómetros de fibra óptica que cruza el océano pacífico transmitiendo voz, vídeo, datos y otras señales en torno al mundo, incluso incursionar en aplicaciones dentro de las edificaciones para monitoreo seguro [14] e iluminación e imagen para investigación astronómica [13]. Como se mencionó en la introducción, se hace inevitable la demanda de tecnología que se pueda usar no solo en el laboratorio, sino en distintos ambientes (por ejemplo, sitios no competentes para los seres humanos, etc.), que dé respuesta más rápida y en tiempo real, además de contar con dimensiones del orden de micro/nanómetros y que puedan ser ubicados en porciones de espacio muy reducidas.

Actualmente los nacientes progresos en la nanotecnología que se da en el desvelo de nuevas propiedades que estaban ocultas en el material en bulto, permite aumentar el rango de aplicaciones [13] y la funcionalización con otros materiales a esa escala mediante diversas técnicas que permitan reforzar sus propiedades.

En el año 2015, un grupo de investigadores desarrollaron y caracterizaron tres sensores de gas de sulfuro de hidrógeno de fibra óptica basado en resonancia de plasmón superficial (RPS) y resonancia modo pérdida (RMP). La fibra óptica de sílice con recubrimiento de plástico, de apertura numérica 0.40 y diámetro de 600 μm fue utilizada. Además, 1 cm de la parte media de cada sonda se le reemplazó el revestimiento por (a) una película de plata de 40 nm de espesor y luego otra película delgada de ZnO usando la técnica de recubrimiento al vacío por evaporación térmica para ambos depósitos, (b) una película de ZnO de 12 nm por la técnica de evaporación termal y luego cubierto

con una solución de nanopartículas de ZnO mediante la técnica de inmersión a la temperatura de 60°C y (c) recubierta con nanopartículas de ZnO mediante la técnica de recubrimiento por inmersión [15].

La Fig. 1.2 (a) nos muestra a un sensor basado en resonancia de plasmón superficial (RPS). La física del RPS inicia cuando un campo electromagnético polarizado en P interactúa mediante reflexión total interna con la interfaz dieléctrico-metal para favorecer la propagación de ondas evanescentes, que decae a medida que se aleja de la interfaz y que se propaga a lo largo de la interfaz estimulando los plasmones de superficie cuando tiene el mismo vector de onda que el de los plasmones superficiales [15]. La Fig. 1.2 (b y c) representa a dos sensores del tipo resonancia en modo pérdida (RMP). Estos a diferencia del RPS tiene la ventaja que pueden ser obtenidos mediante la interacción de campos electromagnéticos polarizados eléctrica y magnéticamente transversales [15].

Los investigadores después de realizar la caracterización de las sondas (ver Fig. 1.3) llegaron a la conclusión que los sensores basados en RPM (en especial la sonda RPM-1) son más sensibles a la variación de concentración de gas de sulfuro de hidrógeno [15].

Otros investigadores también usaron las propiedades ópticas del ZnO dopado con Al (1 % Al:Zn) para funcionalizar una fibra óptica de sílice dopado de flúor (de 125 µm de diámetro de revestimiento y 100 µm de núcleo) en una región expuesta del núcleo de 5 cm de longitud (ver Fig. 1.4) mediante el proceso de recubrimiento por inmersión [16].

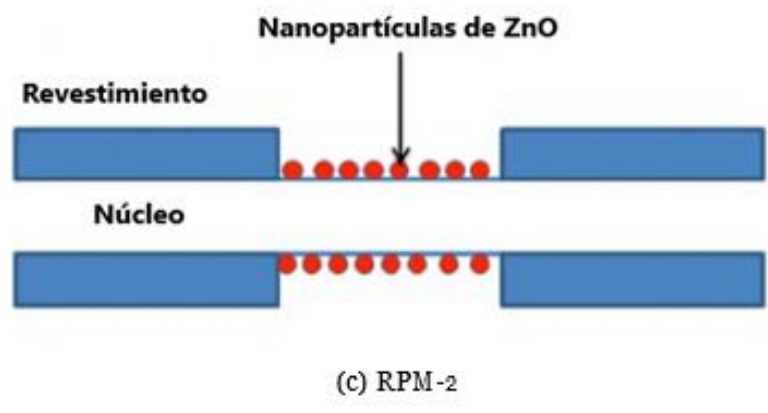
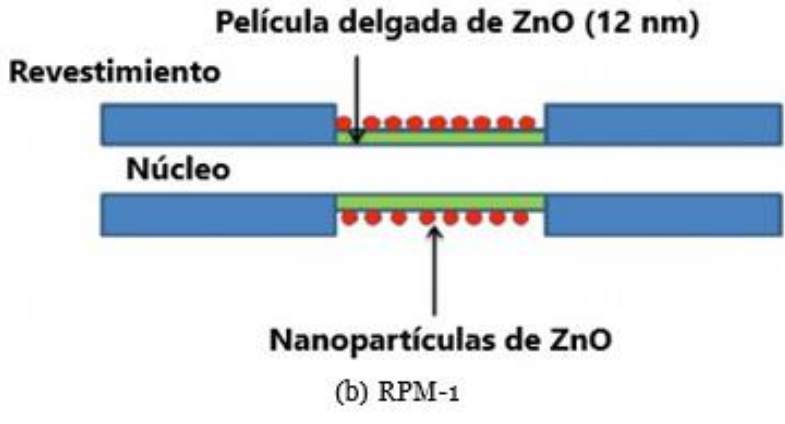
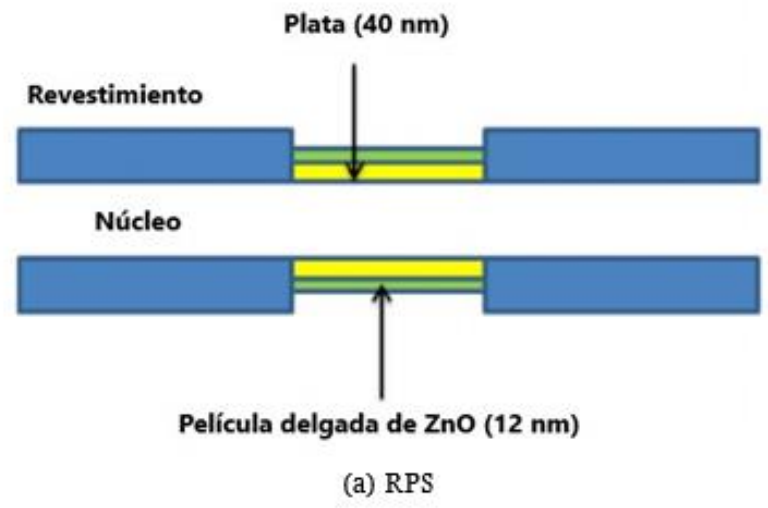


Fig. 1.2 Esquema de sensores de fibra óptica fabricadas con (a) películas de plata y de ZnO , (b) película de ZnO y su capa de nanopartículas y (c) capa de nanopartículas de ZnO sobre la superficie del núcleo no revestido [15].

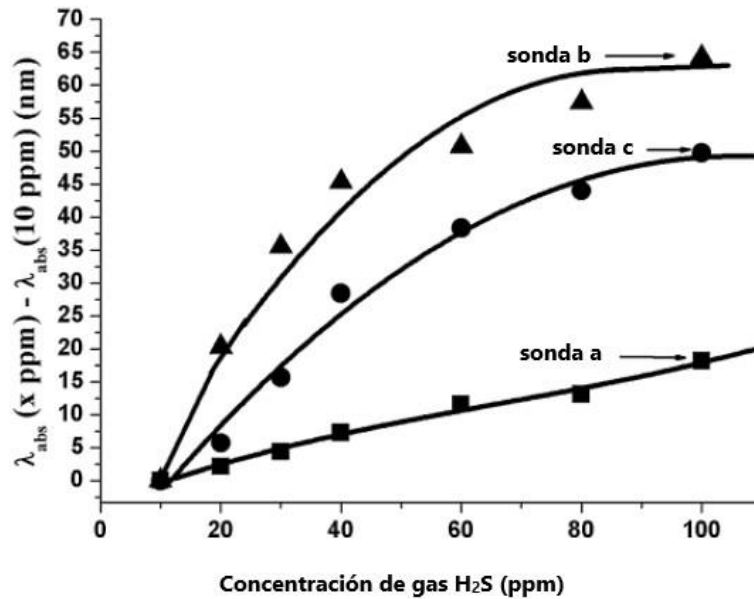


Fig. 1.3: Un trabajo comparativo del desplazamiento de la longitud de onda de la absorción máxima con respecto a la concentración de 10 ppm del gas en función de la concentración de gas de sulfuro de hidrógeno para tres tipos de sondas [15].

El sensor fabricado según el esquema de la Fig. 1.4 permitió a los autores realizar distintos experimentos manteniendo la temperatura constante (400°), el flujo (10 sccm), donde la señal de respuesta del sensor (transmisión espectral) de fibra óptica se comparó tomando como base la muestra de gas en circulación de N₂ de ultra alta pureza [16].



Fig. 1.4 : Representación del elemento de detección basado en espectroscopia de absorción de ondas evanescentes con ZnO dopado con Al [16].

En la Fig. 1.5 (a), se puede apreciar las transmisiones del sensor evaluada a N_2 puro, de ultra alta pureza y 4 % H_2/N_2 , (b) la respuesta del sensor a una serie de exposiciones variables de H_2 y CO , monitoreada a $\lambda = 2400$ nm y evaluadas a una atmósfera de fondo 100 sccm de flujo de gas de ultra alta pureza de N_2 y 5 % O_2/N_2 , (c) transmisiones del sensor evaluadas a una atmósfera de gas de ultra alta pureza de N_2 y 4 % H_2/N_2 y (d) la respuesta del sensor a una serie de exposiciones variables de H_2 y CO , monitoreada a 475 nm y evaluadas a una atmósfera de fondo de gas de ultra alta pureza de N_2 y 5 % O_2/N_2 [16].

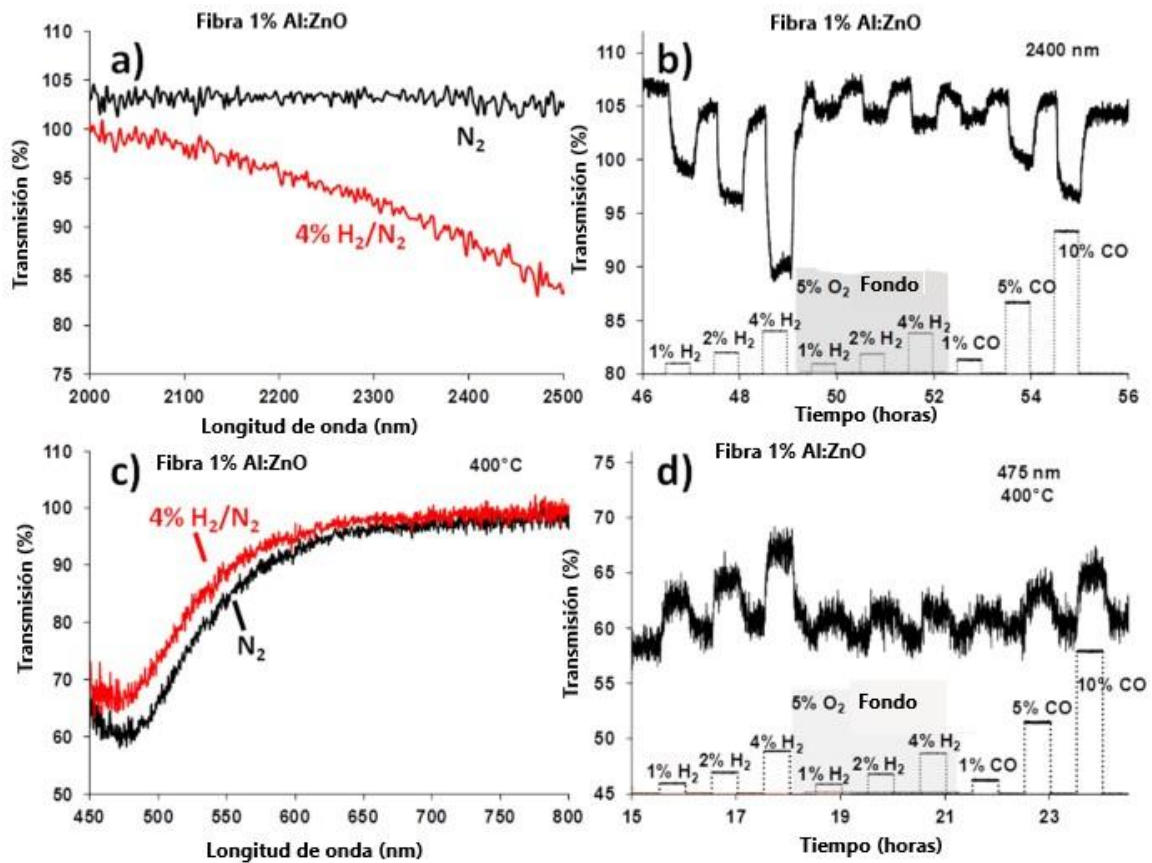


Fig. 1.5: Transmisión a través de un sensor de fibra óptica con depósito de ZnO dopado con Al a una temperatura de 400 °C evaluada con un flujo de gas de ultra pureza de N_2 y otra de 4% H_2/N_2 , (b) señal de detección del sensor de fibra observada a $\lambda = 2400$ nm y evaluadas a una atmósfera de fondo de 100 sccm de flujo de gas de ultra alta pureza de N_2 y 5% O_2/N_2 , (c) se exponen los espectros de transmisión para rangos de longitudes de onda UV/Visible y (d) la señal de detección del sensor de fibra observada a $\lambda = 2400$ nm y evaluadas a una atmósfera de fondo de 100 sccm de flujo de gas de ultra alta pureza de N_2 y 5% O_2/N_2 [16].

También los autores presentaron resultados preliminares de una fibra óptica funcionalizada con TiO dopada con Nb, que muestran una estabilidad de temperatura considerablemente mayor que las películas de ZnO dopada con Al. La Fig. 1.6 ilustra que se pueden observar respuestas ópticas relativamente grandes que dependen de la longitud de onda para la misma película en la región de infrarrojos cercanos, donde se estima que los efectos de portador libre sean más acentuados [16].

Este estudio encontró que un grado considerable de rugosidad superficial provoca el esparcimiento de la luz que puede modificar tanto la señal como la magnitud de respuesta óptica a atmósferas de gas cambiantes a temperaturas elevadas [16].

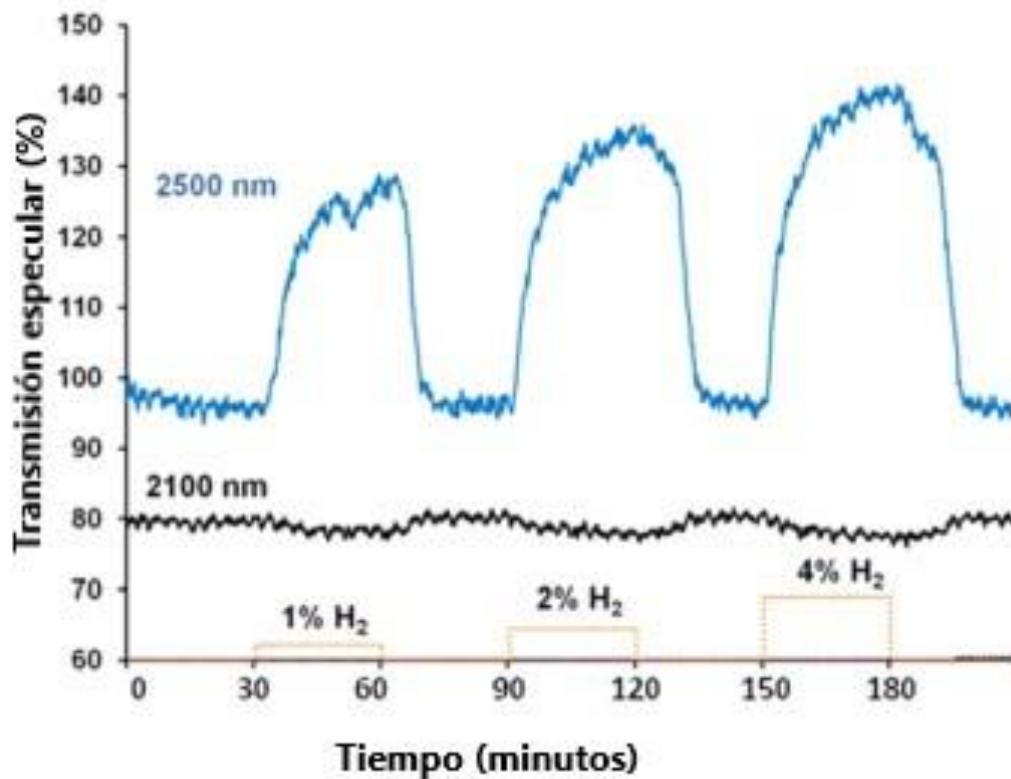


Fig. 1.6: (a) La señal de respuesta óptica de una película delgada de TiO_2 dopado con Nb (en una relación 5% Nb:Ti) calcinada a $700^\circ C$ y probada a $650^\circ C$ para variaciones de H_2 , teniendo como gas de fondo N_2 de ultra alta pureza, medido a $\lambda = 2100\text{ nm}$ y $\lambda = 2500\text{ nm}$ para la citada película durante diferentes exposiciones al gas en dos ensayos diferentes [16].

En el año 2017 se hizo de público conocimiento un sensor de hidrógeno que aprovecha el campo evanescente para realizar la funcionalización de una fibra óptica cónica, fabricada usando una fibra óptica monomodo de 250 μm mediante la técnica de barrido de flama, mediante una solución acuosa de cloruro de paladio por la técnica de la gota asistida por radiación láser. El nuevo sensor permitió detectar hidrógeno y compuestos orgánicos volátiles [17]. Según lo señalado por los investigadores de este artículo, el tiempo de respuesta al hidrógeno es de 180 segundos, lento con respecto a resultados reportados anteriormente (Ver Fig. 1.7) [17]

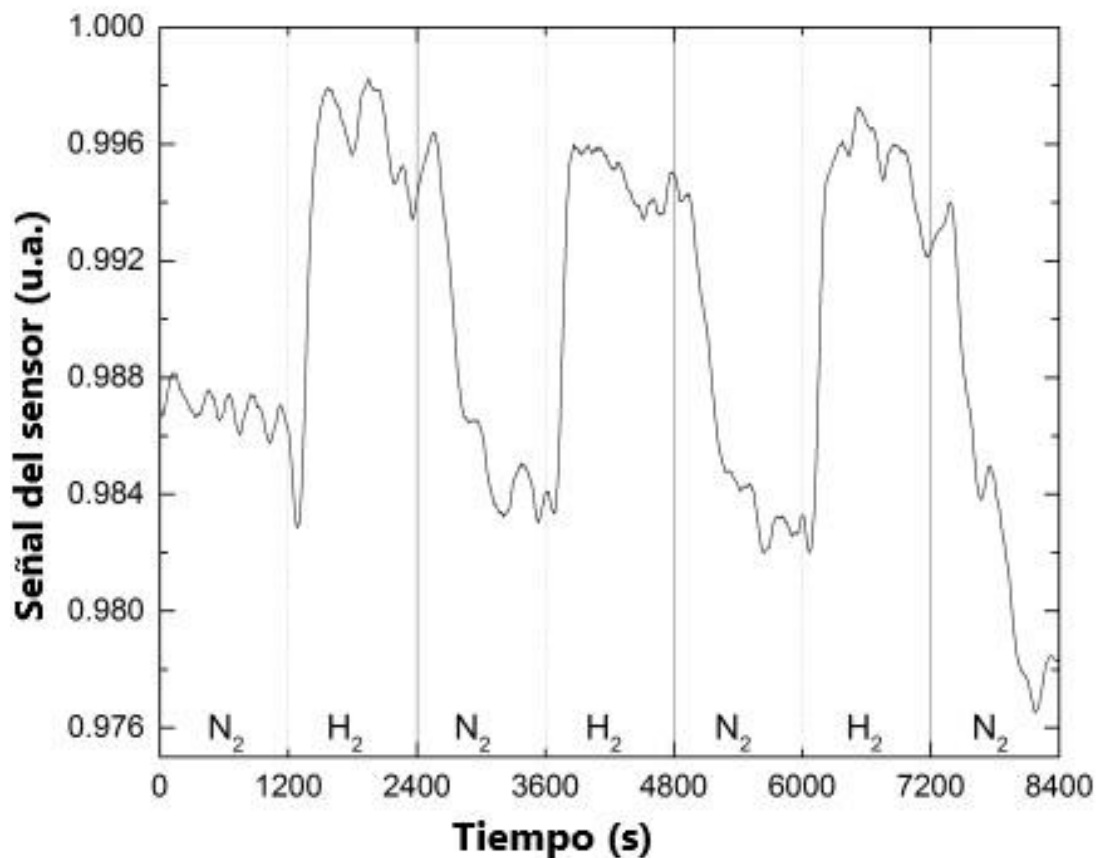


Fig. 1.7: Se observa una respuesta típica de un sensor, es decir llega a un estado saturado ante la presencia de H₂ y después de cortar el flujo de H₂ el sensor vuelve a su estado inicial [17].

En el 2018, M. Subramanian y sus colaboradores desarrollaron un sensor de fibra óptica para detectar compuestos orgánicos volátiles a temperatura ambiente, utilizando un revestimiento modificado de $Zn_3(V O_4)_2$. La columna vertebral del sensor es una fibra óptica hecha de polimetilmetacrilato, multimodo de índice graduado con una longitud de 42 cm, 750 μm de diámetro y 3 cm de región de detección al centro de ella. La película transductora instalada sobre la superficie del núcleo fue depositada mediante recubrimiento por inmersión. En el extremo final de la fibra se tiene un detector de fotodiodo que consiste en un fotodetector y un multímetro (que mide el cambio en la intensidad óptica de la luz en términos de cambio de voltaje). La causa del cambio en la intensidad de salida se debe a la reflexión interna total debilitada en la interfaz. Las propiedades de respuesta de estos detectores se atribuyen fundamentalmente a la sensibilidad de la superficie de los materiales de detección nanométrico con el gas objetivo, es decir la interacción química superficial del material sensor con las moléculas de gas provoca el cambio en la cantidad de absorción de ondas evanescentes y en las propiedades reflectantes de la luz.

En términos generales, las características de respuesta del detector de gas de fibra óptica dependen de la rápida remoción del oxígeno por la intensa interacción de las moléculas de gas objetivo y la consecuente generación de electrones [18].

Como se puede apreciar en la Fig. 1.8 (a) muestra la sensibilidad del sensor de fibra óptica con una película transductora de $Zn_3(V O_4)_2$ a los gases de amoníaco, acetona, etanol y metanol. Como se observa la intensidad de la luz cambia de forma drástica cuando aumenta la concentración del analito. En la Fig. 1.8 (b) se observa que la sensibilidad de la película es relativamente baja para el etanol, metanol y acetona si la comparamos con el amoníaco [18].

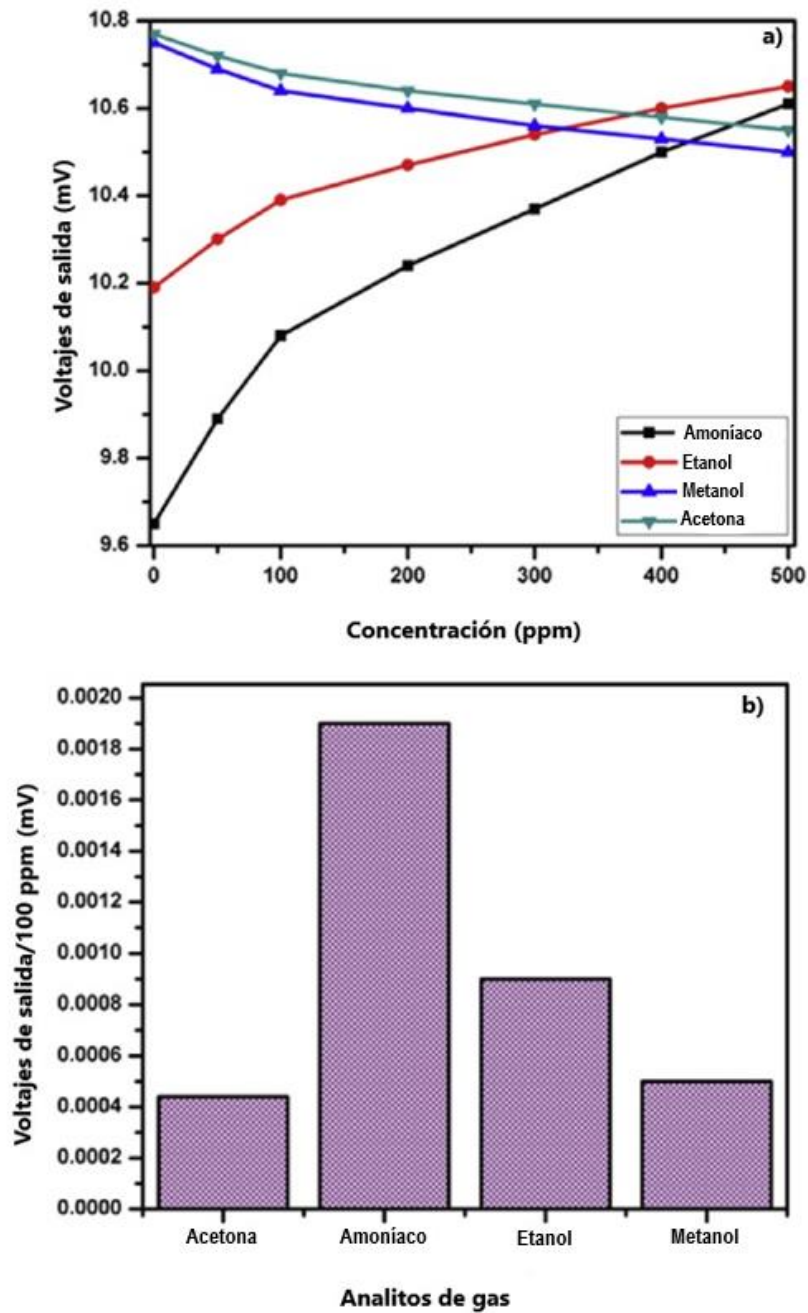


Fig. 1.8: (a) evolución de las curvas de respuesta (b) perfiles de sensibilidad de $Zn_3(V O_4)_2$ en función a diversas concentraciones de gas de amoníaco, etanol, metanol y acetona [18].

En la figura 1.9 se observa la curva característica de tiempo de respuesta del sensor de fibra óptica a una concentración de amoníaco de 500 ppm. El tiempo

de respuesta y recuperación del sensor fueron bastante altos (de 46.8 min. y 59.0 min.), ya que no se usa gas de fondo [18].

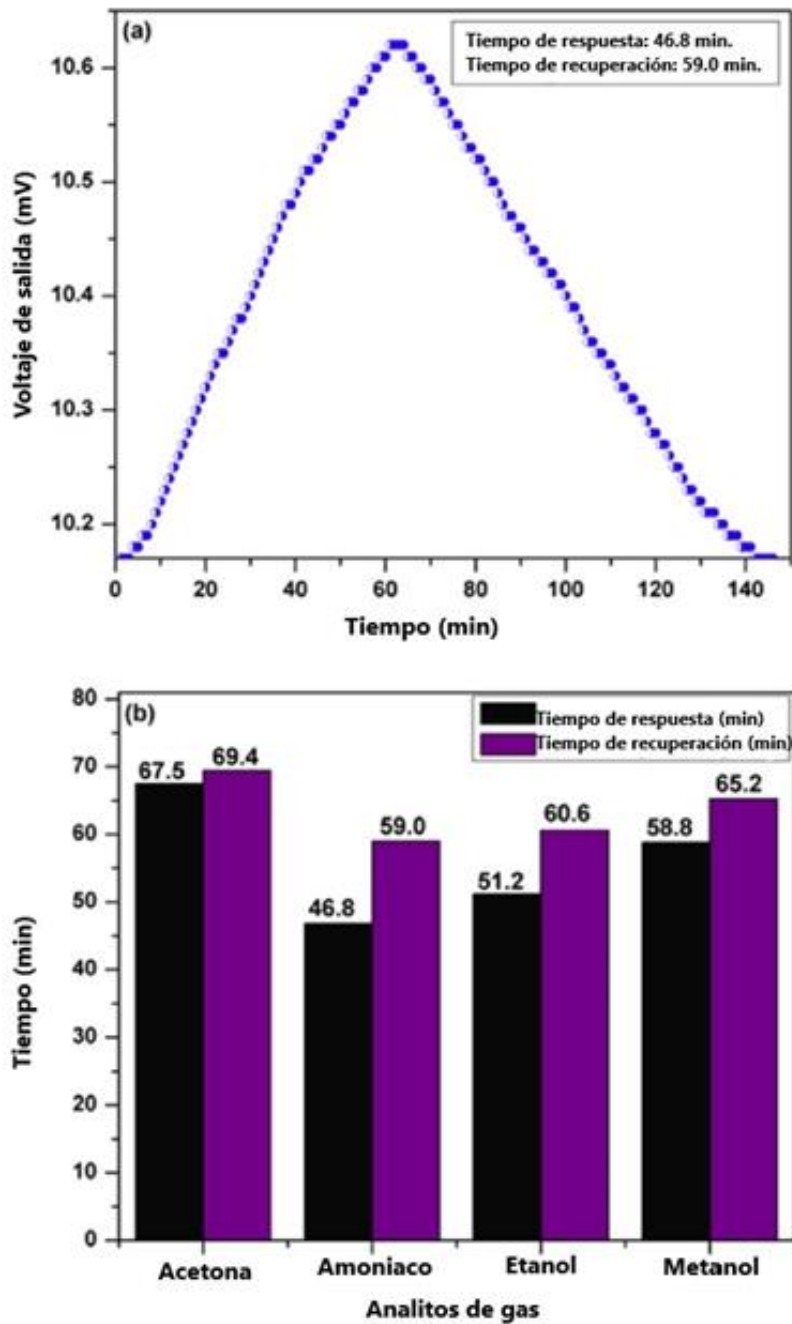


Fig. 1.9: (a) Características de la respuesta en tiempo de una fibra óptica con su revestimiento modificado con una película de $Zn_3(VO_4)_2$ (b) Tiempos de respuesta y recuperación de todos los gases de experimentación [18]

En ese mismo año S. Vidavel y sus colaboradores fabricaron un sensor de gases basado en fibra óptica para la detección de etanol y acetona. La fibra óptica multimodo está hecha de plástico, de índice escalonado, de 22 cm de longitud, 55 μm de diámetro y 0.55 de apertura numérica, con 1 cm de longitud del revestimiento removido en la mitad de la longitud de la fibra óptica y fue cubierta con nanopulvos de MnCo_2O_4 por el método de recubrimiento por inmersión. Según la caracterización topográfica, el espesor de la película es de 35 μm [19].

En la Fig. 1.10 y Fig. 1.11 se muestran las curvas características espectrales de los sensores producidos para diversas concentraciones de gas de etanol y acetona (0-500 ppm) [19].

La Fig. 1.12 (a y b) presenta unas curvas características de tiempo de respuesta y recuperación del sensor en el máximo espectral de 684 nm para una concentración de 500 ppm de etanol y acetona gaseosos, que muestran una buena reversibilidad, aunque el tiempo de respuesta (10%-90%) y recuperación (90%-10%) para el etanol y acetona gaseosos es lenta de 65 y 45 minutos y de 70 y 55 minutos, respectivamente, es debido por un lado al enfoque del arreglo experimental, ya que los gases objetivos se incluyeron a la cámara sin ningún gas portador [19].

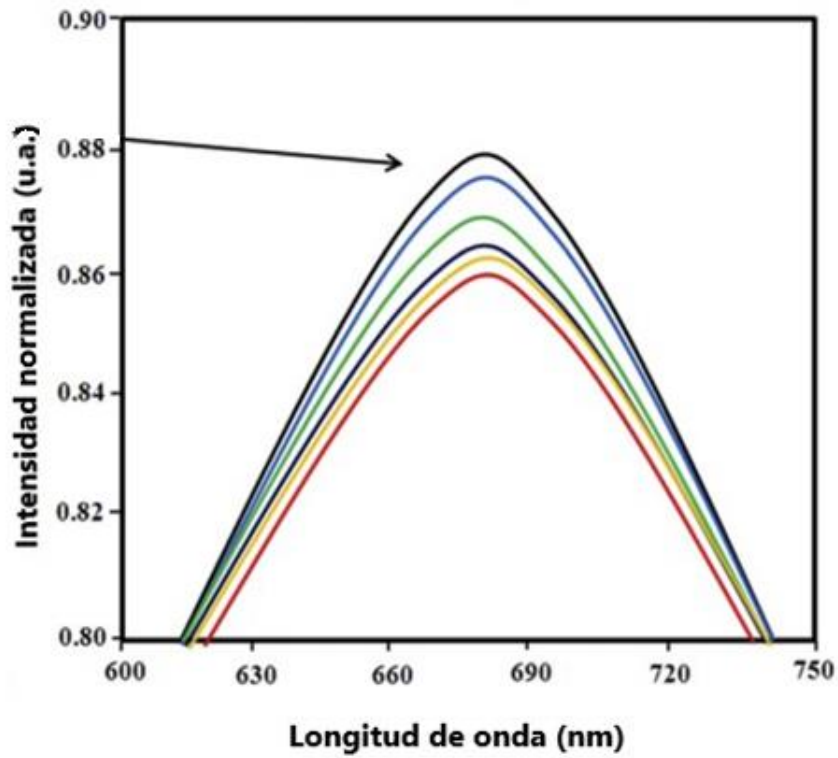
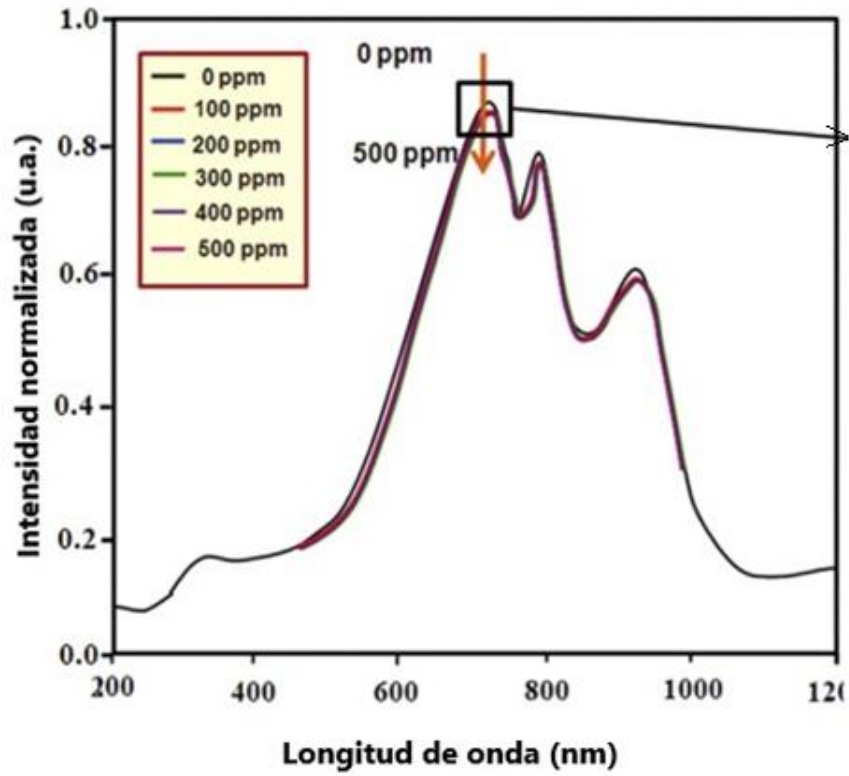


Fig. 1.10: Comportamiento espectral de las nanopartículas de $MnCo_2O_4$ frente a diversos concentrados de etanol gaseoso [19].

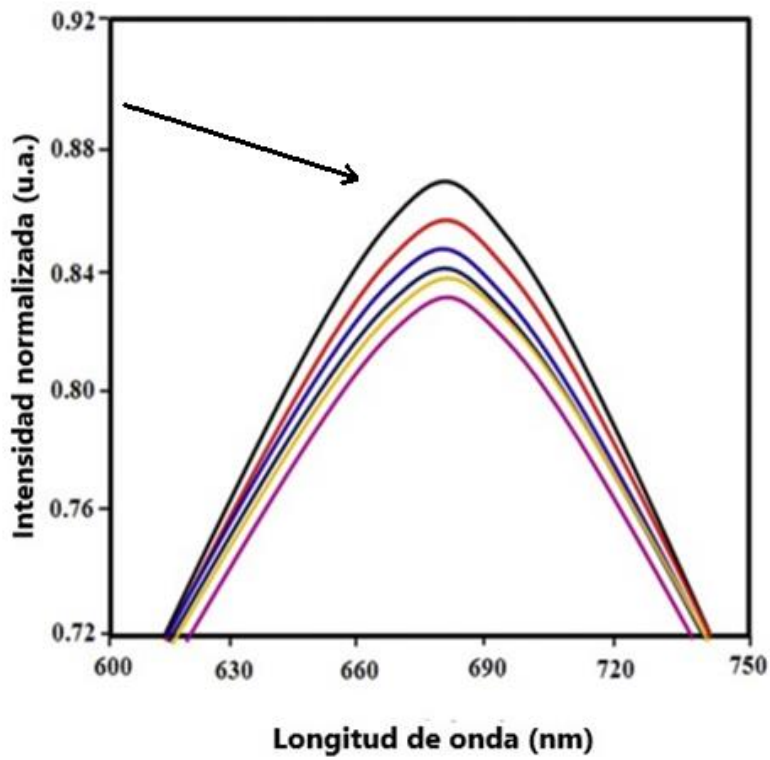
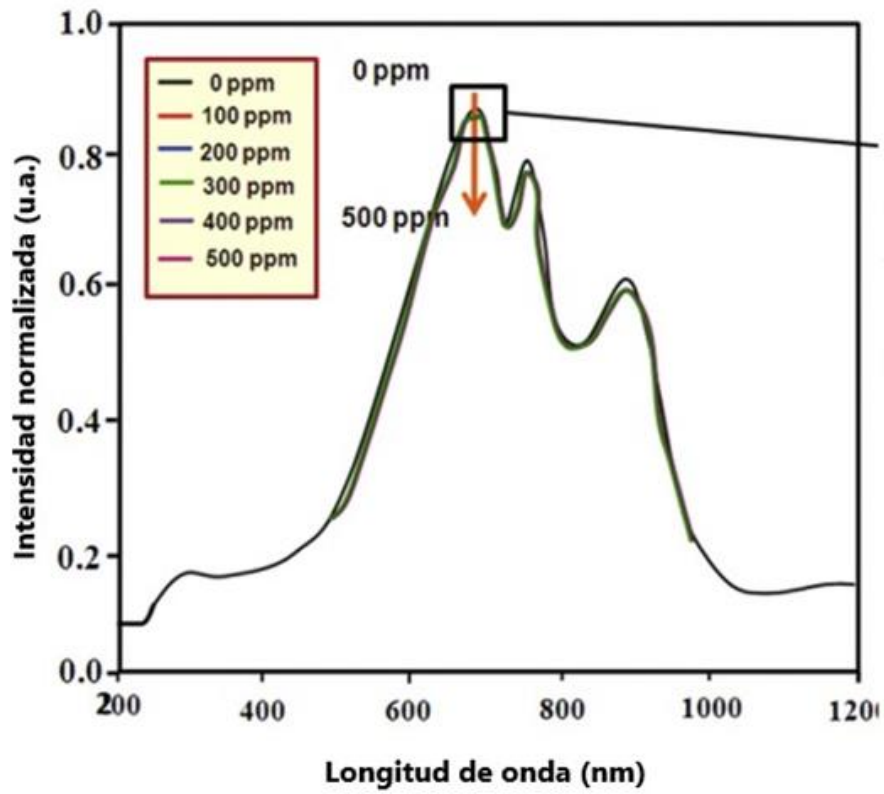


Fig. 1.11: Comportamiento espectral de las nanopartículas de $MnCo_2O_4$ frente a diversos concentrados de acetona gaseoso [19].

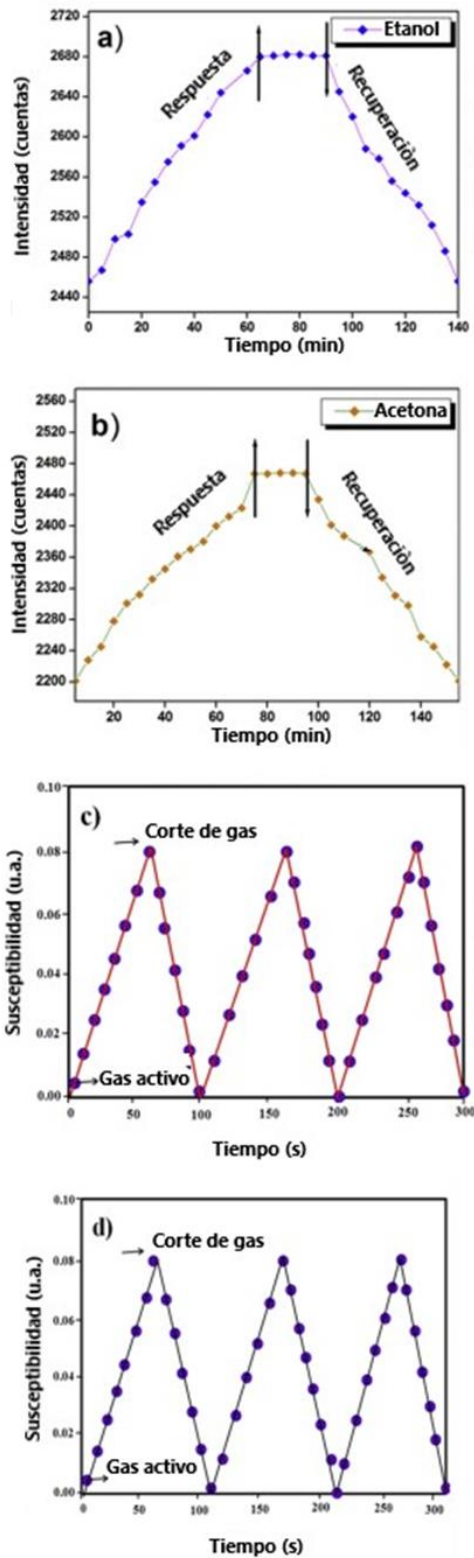


Fig. 1.12: Curva de tiempo de respuesta y recuperación de a) etanol y b) concentración de acetona gaseoso para nanopartículas de $MnCo_2O_4$ a 500 ppm; c) y d) ciclo múltiple de tiempo de respuesta [19].

Según lo propuesto en el estudio [20] realizado por P. Sánchez et al, los recubrimientos de óxido de estaño (SnO_2) fabricados sobre fibras ópticas mostraron un comportamiento sensible a la humedad relativa (RH) variable, con una sensibilidad de 0.107 nm/%RH.

En la Fig. 1.13 se puede observar la rápida respuesta del sensor de resonancias en modo pérdida (RMP) que acompaña la humidificación ascendente de la cámara climática. La línea punteada es la longitud de onda del sensor RMP y la línea sólida es el %RH dentro de la cámara de gas [20].

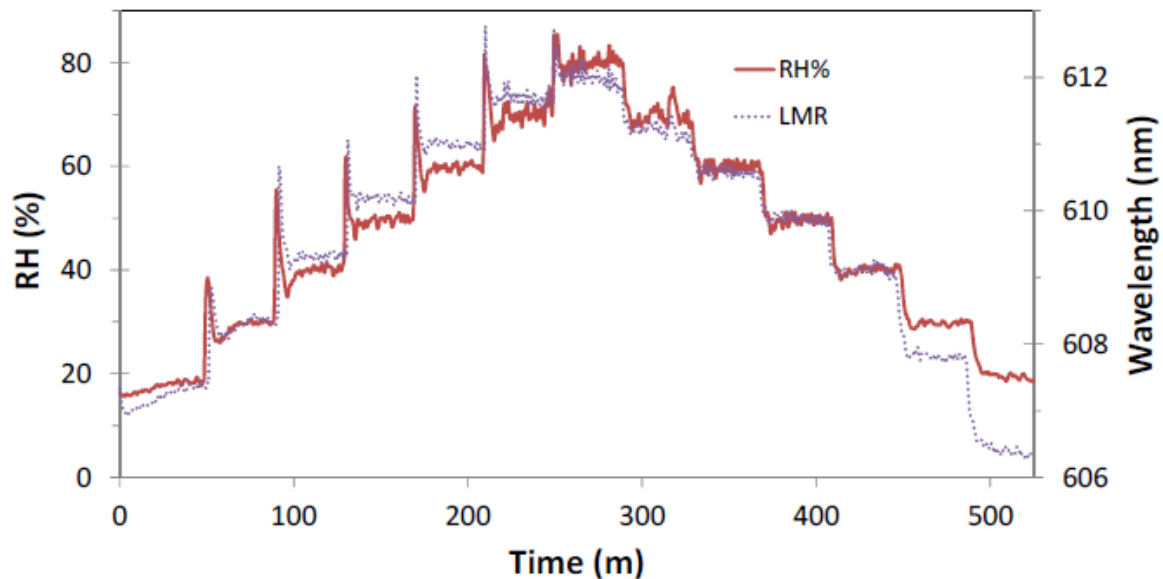


Fig. 1.13 : Respuesta espectral de las variaciones de RH% de los refractómetros de fibra óptica recubiertos con SnO_2 [20].

1.6 Introducción a las fibras ópticas

1.6.1 Estructura básica

La fibra óptica es un material de sección transversal circular que aprovecha la reflexión total interna (RTI) para guiar las ondas de luz [21]. La Fig. 1.14 es una característica de una fibra de índice graduado, que consiste en un núcleo con índice

de refracción n_1 y una capa de revestimiento con índice n_2 levemente inferior a n_1 [22].

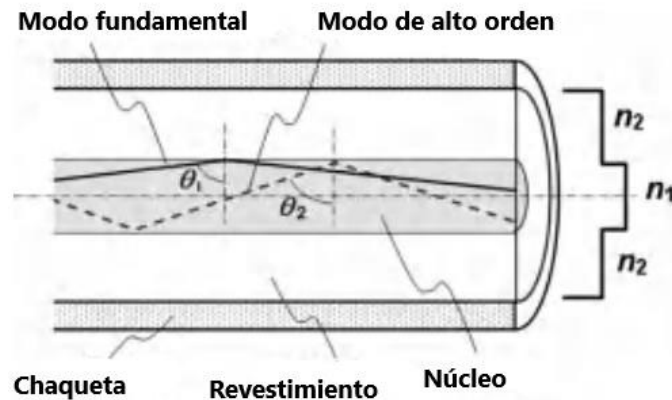


Fig. 1.14: Esquema de la fibra óptica de índice de paso [35].

La propagación de la luz en el interior del núcleo se reflejará totalmente en la interfaz entre el núcleo y la capa de revestimiento cuando el ángulo de incidencia sea mayor que el ángulo crítico θ_c , y se confine bien en el núcleo. Según la ley de Snell, el ángulo crítico está determinado por el cociente entre los índices de refracción del núcleo y del revestimiento [22].

$$\theta_c = \arcsin (n_2/n_1) \quad (1)$$

El haz óptico con el mayor ángulo de incidencia θ_1 cerca de $\pi/2$ se llama el modo fundamental, mientras que los haces con un ángulo más pequeño θ_2 , pero aún más grandes que θ_c , también se propagan en la fibra y se les denomina modos de alto orden, tal como se muestra en la Fig. 1.14 [22].

La manufactura de la fibra de sílice se basa principalmente en la tecnología de depósito de vapor químico modificado (DVQM). En el transcurso del proceso, el SiO_2 de extremadamente alta pureza se obtiene a partir del SiCl_4 puro y se sinteriza en una preforma de sílice fundida a una temperatura de aproximadamente 1600°C . Posteriormente, la preforma se estira en una fibra de diámetro de aproximadamente 0.1 mm a alta temperatura. Para la diferencia del índice entre el núcleo y el revestimiento se consigue dopando con algunas impurezas especiales en la sílice

pura, como GeO₂ y P₂O₅ o con algunos elementos de menor índice. Así se puede tener fibras ópticas compuestas por núcleo de sílice pura, que tiene una mayor fiabilidad a largo plazo. Finalmente, la fibra desnuda se recubre con una cubierta de plástico [22].

1.6.2 Características básicas

Pérdida de transmisión

La disminución de la transmisión es una de las típicas características básicas de una fibra óptica [21]. Aún en sílice totalmente pura, la posibilidad de pérdida por dispersión de Rayleigh persiste gracias al movimiento térmico de las moléculas, que tiene una proporción inversa a la de λ^4 [21]. La pérdida infrarroja predominará en la banda de longitud de onda más larga, por lo tanto, se forma una ventana de baja pérdida en la franja de onda de 1-2 μm , y la mínima pérdida aparece a 1.550 nm en el caso de la fibra de sílice [21].

Es una práctica habitual indicar la pérdida de fibra en unidades de dB/km por medio de la relación

$$\alpha_{dB} = (10/L) \log(P_0/P_L) \quad (2)$$

en la cual P_0 es la potencia introducida en una fibra, y P_L es la potencia que se transmite a lo largo de la fibra de longitud L . Está demostrado la presencia de algunos picos de pérdidas altas en el espectro de pérdida ya que la sílice contiene algunas impurezas no deseadas, tales como agua y radicales OH, lo que tiene como resultado picos de pérdida cercanos a 1.39 μm . Con los avances en la tecnología de procesamiento, las moléculas de agua se han removido lo más posible y el pico de pérdida respectivo casi desaparece, como se aprecia en la figura por medio de una línea discontinua (ver Fig. 1.15) [22].

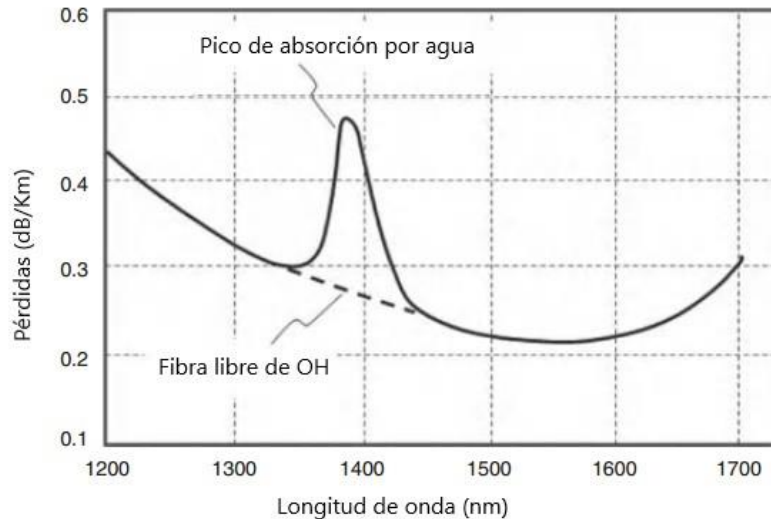


Fig. 1.15: Típico espectro de pérdida de fibras de sílice [22].

Modos

Distribución de la onda electromagnética de trabajo en la sección transversal de la fibra. Como es sabido, no solo se debe cumplir que el ángulo de incidencia sea mayor que el ángulo crítico, el desplazamiento de la fase luminosa por reflexiones sucesivas debe mantenerse en un múltiplo entero de 2π . Sólo con ángulos bien delimitados pueden propagarse los haces de luz en la fibra. De entre ellos, la luz con el menor ángulo con relación al eje se denomina modo fundamental, y otros modos son de alto orden. Con un radio de núcleo lo bastante pequeño y/o el incremento del índice es lo suficientemente bajo, sólo el modo fundamental puede propagarse hacia el interior. A esta fibra se denomina monomodo (SMF); la otra fibra es denominada multimodo (MMF). Las particularidades del modo dependen igualmente de la longitud de onda. Para longitudes de onda más largas, una fibra puede ser una SMF, pero para longitudes de onda más cortas se convierte en una MMF. Por lo tanto, se emplea un término llamado longitud de onda de corte que define una banda de onda monomodo de una fibra. [22]

La expresión "modo radiación" se produce cuando el ángulo incidente es menor que el ángulo crítico en el límite exterior del sistema óptico, de tal manera que la luz se irradia hacia el aire. El "modo de revestimiento" se emplea cuando el ángulo de incidencia θ es inferior al ángulo crítico, la luz se refracta a la capa de revestimiento,

pero al mismo tiempo se refleja en el contorno exterior con el aire [22]. La composición de la potencia total está dada por una primera suma que añade la porción de cada modo de potencia que es transmitido dentro del núcleo y una segunda suma que incorpora el cruce entre distintos modos debido a la no perpendicularidad sobre el núcleo [23].

Dispersión

El hecho de que el índice de refracción está en función de la frecuencia óptica ω , lo que origina que el pulso de la señal óptica se amplíe en la comunicación de la fibra, y a su vez produce un perjuicio de la señal en los sensores de fibra óptica. La dispersión se asocia fundamentalmente a dos motivos, el primero de los cuales es la dispersión de material. El segundo es el efecto de la guía de onda sobre la constante de propagación, incluida la dispersión entre modos y la dispersión intramodal de la guía de onda. Para las fibras multimodo (MMF) los diversos modos poseen distintos índices efectivos discretos, que son los correspondientes a los rayos en propagación con diferentes ángulos y diferentes velocidades de grupo v_g en dirección z , lo que se conoce con el nombre de dispersión modal. Para un único modo, el índice efectivo es asimismo una función de la longitud de onda. En líneas generales, el efecto de la dispersión modal es mucho más grave que el de la dispersión intramodal. Por esta razón, las SMF se utilizan sobre todo en las comunicaciones [22].

1.7 Clasificación de las fibras ópticas

Conforme a los materiales

Existen una variedad de fibras ópticas de distintos materiales, que trabajan a diferentes longitudes de onda y que tienen distintas funciones. Las fibras de silicio son las más usadas [24]. Otros incluyen

- Fibras de vidrio compuestas con silicatos, fosfatos y fluoruro;
- Fibras ópticas de plástico, de gran apertura, de menor costo y más eficiente en la banda visible;
- Fibra infrarroja, más eficientes en la banda infrarroja media;

- Fibras de cristal; y
- Otros [24].

De acuerdo con la estructura

Se tienen fibras de índice escalonado, fibras de doble revestimiento, fibras de cristal fotónico, fibras que mantienen la polarización y fibras de índice graduado que son utilizadas para distintas aplicaciones [24].

Conforme a las funciones y al rendimiento

Se puede dividir en Fibras monomodo (SMF) y fibras multimodo (MMF). Las SMF son más usadas para las comunicaciones y sensores, mientras las MMF son usadas en muchas otras aplicaciones, pero también hay avances en el desarrollo de fibras con propiedades de modificar la dispersión. Además, existen otras fibras que están dopadas con iones de tierras raras en su núcleo (fibras de silicio dopado con erbio) con la finalidad de amplificar la luz que están guiando y que permite la creación de nuevos arreglos ópticos como los amplificadores de fibra y los láseres de fibra. Así mismo se tiene fibras de núcleo líquido, fibras que compensa la dispersión, fibra de transmisión de imagen, entre otras [24].

1.8 Clasificación de los sensores de fibra óptica

El sensor forma parte fundamental de un conjunto de elementos encargados de la recopilación y administración de datos y la generación y organización de información para la toma de decisiones de personas o de otros sistemas (automatización). Muchos de los sensores concebidos e investigados pertenecen a dos clases: sensores eléctricos y ópticos, que tienen sus pertenecientes virtudes y desventajas. Experimentaciones con la fibra óptica reveló que estas guías de onda son sensibles a los cambios físicos externos, por lo que siguen siendo explotadas para desarrollar una diversidad de dispositivos y sensores. Los sensores de fibra tienen los siguientes méritos:

- Obtención de información y transporte de señales.

- Dimensión y peso pequeños.
- Resistente al medio ambiente.
- No se ve afectada por los campos electromagnéticos ni de radiofrecuencia.
- Se puede utilizar como sensores remotos y distribuidos gracias a su sensibilidad.
- Capacidad de conjuntar dos o más señales y difundirla por un solo medio.
- Ancho de banda grande [25].

Para implementar un sensor basado en fibras ópticas se necesita por lo general componentes ópticos como por ejemplo láseres, filtros, fotodetectores, medidores de potencia, polarizadores, fibras ópticas, entre otros. De acuerdo con la utilización de las propiedades de estos dispositivos es que se pretende clasificar a los sensores basado en fibra óptica y, aunque la división no es exacta, los dispositivos de fibra se pueden dividir en activos (tienen medios eléctricos que alteran las señales ópticas) y pasivos (tienen medios ópticos que alteran las señales ópticas, por ejemplo, los filtros, polarizadores, entre otros) [25].

De acuerdo con los materiales y a la estructura

Los dispositivos de fibra óptica y los sensores se pueden clasificar de acuerdo con el rol principal que cumple el dispositivo óptico en el arreglo óptico. Si el rol principal lo cumple la fibra óptica, por lo tanto, es llamado dispositivo de fibra intrínseca y extrínseca cuando la fibra óptica está asociado a otros dispositivos ópticos [25].

De acuerdo con los parámetros principales de la onda de luz

Como es de todos conocido, la amplitud, frecuencia, fase, estado de polarización y la intensidad llevan información que pueden ser usadas por los sensores. De acuerdo con estos parámetros los sensores se pueden dividir en sensores de intensidad modulada, que generalmente son menos costosos y sensores de fase modulada que provee una mayor sensibilidad y precisión [25].

De acuerdo con los elementos detectados

Se clasifica en intrínseco y extrínseco. Cuando es la fibra sensible a las condiciones del entorno, entonces nos estamos refiriendo a un sensor intrínseco, mientras si es un material distinto al de la fibra el que es sensible al entorno, entonces nos referimos a un sensor extrínseco [25].

De acuerdo con las propiedades de los parámetros detectados

- Geométrico: Está relacionado con las medidas, por ejemplo, posición, espesor distancia, nivel de líquido, entre otras.
- Mecánico: Relacionado con la aplicación de fuerza o tensión al material, por ejemplo, tensión, estrés, presión, etc.
- Dinámico: Relacionado con el progreso del tiempo de un sistema físico, por ejemplo, velocidad, aceleración, velocidad angular, entre otras.
- Físico: Magnitudes escalares y vectoriales como: temperatura, corriente eléctrica, voltaje, campo magnético, sonido, etc.
- Química/bioquímica: Cambios producidos por reacciones químicas como, por ejemplo: gases tóxicos, análisis de muestras, entre otras.
- Diverso: Detección de interrupción, pérdidas de fibra, alarmas de incendio, etc. [25].

Basada en diferentes mecanismos

- Efectos básicos de los materiales: Por ejemplo, el cambio en el índice de refracción del material al someterse a una carga o estimulado térmicamente debido a efectos fotoelástico y foto térmicos, dilatación del material en el camino óptico por exposición al calor.
- Interferómetros de fibra: interferómetros Mach-Zehnder, Michelson, Fabry-Perot, Sagnac, Fizeau, entre otros.
- Dependencias de la polarización: polarización manteniendo interferómetros de fibra, birrefringencia inducida por tensión de la fibra, efecto Faraday, etc.
- Rejillas y filtros: rejillas de fibra, dependencia espectral de acopladores de fibra, convertidores de longitud de onda, efecto Doppler, etc.

- Efecto óptico no lineal y dispersiones: dispersión de Rayleigh, dispersión de Raman, dispersión de Brillouin, efecto de Kerr, modulación de fase propia y modulación de fase cruzada, entre otras.
- Acoplamiento de modo: acoplamiento de modo por campo evanescente, etc.
- Mecanismo relacionado con la pérdida: disminución de la intensidad por la atenuación, acoplamiento final, por flexión de la fibra, etc.
- Ayudado con transductores: varias estructuras mecánicas, electromagnéticas o acústicas que convierten las mediciones en parámetros de los elementos del sensor.
- Ayudado con materiales externos: reactivos y fluorescencia, que permitan reconocer, por interacción, la sustancia en cuestión [25].

1.9 Parámetros del sensor

Todos los sistemas de medición, incluido los sensores, presentan parámetros que caracterizan su comportamiento de manera significativa. A continuación, se presentan los siguientes:

- Sensibilidad: es el cociente de la derivada del parámetro detectado con respecto a la derivada del parámetro medido en un punto dado. Dependiendo del rango de medición, la pendiente podría ser constante o no.
- Resolución o discriminación: es el mínimo cambio en la entrada que permita alcanzar un cambio detectable a la salida (ejemplo voltaje, corriente, frecuencia, etc.).
- Límite de detección medido: Es el cociente de la resolución y la sensibilidad.
- Tiempo de respuesta: se define típicamente como el tiempo demandado para que el cambio detectable a la salida se eleve del 10% al 90% de su valor final.
- Rango de operación: Son los conjuntos de rango de condiciones bajo las cuales el sensor puede detectar el parámetro medido.
- Repetibilidad: la proximidad de resultados que se corresponden obtenidos bajo las mismas condiciones y en un tiempo corto.

- Reproducibilidad: La concordancia de las lecturas obtenidas bajo las mismas condiciones con un método dado [26], [27].

1.10 Campo evanescente

Estudios previos han señalado que la aparición del campo evanescente surge cuando la radiación electromagnética que viaja dentro de un prisma o dentro del núcleo de una guía de onda interactúa con la interfaz originándose que parte de ese campo se refleje y otra parte se refracte al medio contiguo [28]. La pequeña porción de energía que fue refractada, llamada campo evanescente de los modos guiados, puede ser perturbada por el objeto a ser detectado, de tal forma que este comportamiento sea aprovechado para el desarrollo de detectores en entornos peligrosos, distantes y difíciles de alcanzar [29]. Para describir la transmisión de la onda electromagnética de un medio en el espacio libre a otro medio material se considerará una onda plana monocromática que viaja en una guía de onda plana, homogénea y no magnética, formada por núcleo y revestimiento. El campo electromagnético se transmite de un medio a otro [30].

Tomando las condiciones del párrafo anterior, el presente estudio fue diseñado para obtener la descripción matemática de que ocurre en la interfaz. Existen tres ondas planas que se podrían distinguir por (i) incidente, (r) reflejada y transmitida (t) que se puede apreciar en la Fig. 1.16.

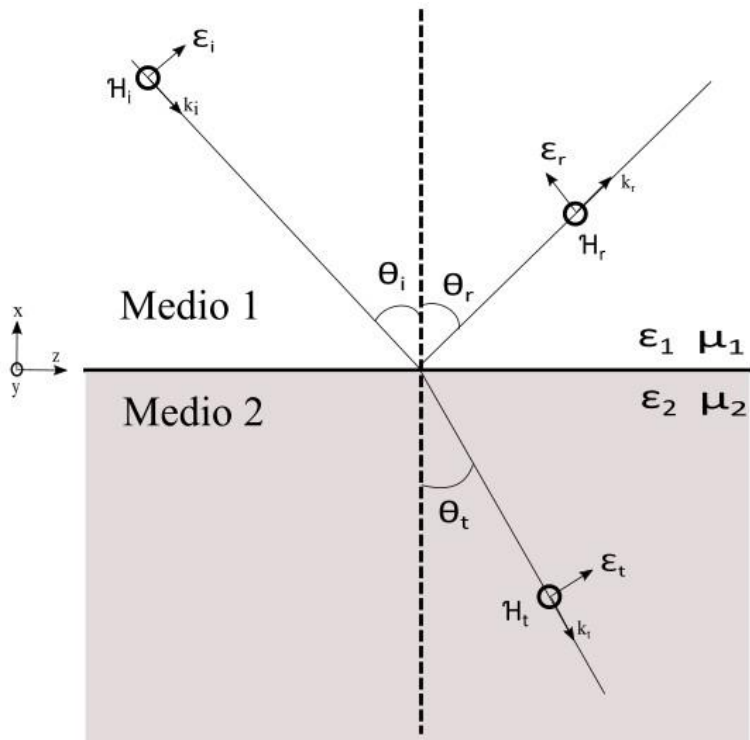


Fig. 1.16 Onda plana de luz incidente que sufre reflexión y refracción al interactuar en una superficie plana que separa dos medios dieléctricos.

Estas ondas son representadas por las siguientes ecuaciones:

$$\mathcal{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i e^{i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})} \quad (3)$$

$$\mathcal{E}_r(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_r e^{i(\omega_r t - \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r})} \quad (4)$$

$$\mathcal{E}_t(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_t e^{i(\omega_t t - \mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r})} \quad (5)$$

donde los vectores \mathbf{E}_x representan las amplitudes complejas del campo eléctrico de las ondas incidente (i), reflejada (r) y transmitida (t) que son autónomos del tiempo y del espacio, k_x y ω_x que son la propagación del vector y las frecuencias angulares de las ondas incidente, reflejada y transmitida respectivamente, \mathbf{r} indica un punto de coordenada en el cual la onda ha sido estudiada y t el tiempo.

Si se toma el origen de coordenadas O a la interfaz límite entre los dos medios de tal manera que el eje x sea perpendicular a la interfaz, el eje z en la interfaz límite y el eje y como la dirección perpendicular a la página, entonces se tiene que, los vectores de onda k_i, k_r, k_t son continuas en el plano incidente y las componentes y son nulas, esto conduce a:

$$k_{iz} = k_{rz} = k_{tz} \quad (6)$$

Si introducimos el ángulo formado entre la interacción de los vectores de onda, el plano incidente y el eje x, se tiene:

$$k_i \sin \theta_i = k_r \sin \theta_r = k_t \sin \theta_t \quad (7)$$

Como el vector de onda incidente y reflejado están en el mismo medio, por la ley de reflexión se concluye que:

$$\theta_i = \theta_r \quad (8)$$

Así mismo, por la usualmente conocida ley de Snell, en (7) se relaciona las ondas incidentes y transmitidas, se obtiene que:

$$k_i \sin \theta_i = k_t \sin \theta_t \quad (9)$$

En oposición a lo anterior, para que una onda plana que incide en un medio más denso no se pueda transmitir en uno de menor densidad es necesario que el ángulo de incidencia con respecto a la normal sea más grande que el ángulo crítico. Cuando el ángulo de incidencia es igual al ángulo Crítico, el ángulo de refracción es $\pi/2$. Este valor se puede calcular directamente por la ley de Snell.

$$\theta_c \equiv \sin^{-1}(n_2/n_1) \quad (10)$$

La ecuación para la propagación del vector en el medio menos denso está dada por:

$$\mathbf{k}_t = k_{tx} + k_{tz} = k_t \cos \theta_t + k_t \sin \theta_t \quad (11)$$

Usando las ecuaciones (9) y (11) (ley de Snell) y la identidad trigonométrica $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$, se tiene que:

$$\cos \theta_t = -(1 - \sin^2\theta_t)^{1/2} \quad (2)$$

$$k_{tz} = k_t \sin \theta_t = k_t(n_1/n_2) \sin \theta_t \quad (3)$$

$$k_{tx} = k_t \cos \theta_t = k_t(n_1/n_2)(\sin^2(\sin^{-1}(n_2/n_1)) - \sin^2\theta_i)^{1/2} \quad (4)$$

La raíz cuadrada de la componente k_{tx} nos indica que puede tomar valores positivos o negativos, por tanto, la parte real conocida como la constante de atenuación (δ) representa el campo eléctrico sin propagar en cual decae exponencialmente en el medio 2, y se puede escribir como [30]:

$$\delta = k_t ((n_1/n_2)^2 \sin^2\theta_i - 1)^{1/2} \quad (5)$$

La constante de atenuación (δ) puede admitir soluciones positivas o negativas. Físicamente aceptable, el producto de δ_x es negativo; sin ello, el campo eléctrico se incrementaría de forma exponencial con la distancia en el segundo medio. Esta solución representa un campo eléctrico que se trasmite y que decae exponencialmente en el segundo medio. El campo en descenso exponencial se llama campo evanescente. La profundidad de penetración del campo evanescente (d_p), se determina como la distancia necesaria para que la amplitud del campo eléctrico descienda a e^{-1} o al 37% de su valor en la interfaz y se expresa mediante la ecuación (7) [31].

Donde:

$$\omega = 2\pi/T \quad (6)$$

$$k_t = n_2 k_0 = n_2 (\omega/c) = n_2 (2\pi/\lambda_0) \quad (7)$$

Resolviendo la ecuación (7), utilizando las ecuaciones (7), (7) y (7), se tiene [32]:

$$d_p = \frac{1}{\delta} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (8)$$

Donde d_p (ver Fig. 1.17), se determina en función de los indicadores de refracción de los dos medios, de la longitud de onda y del ángulo de incidencia de la onda que se extiende desde θ_c a $\pi/2$ [32].

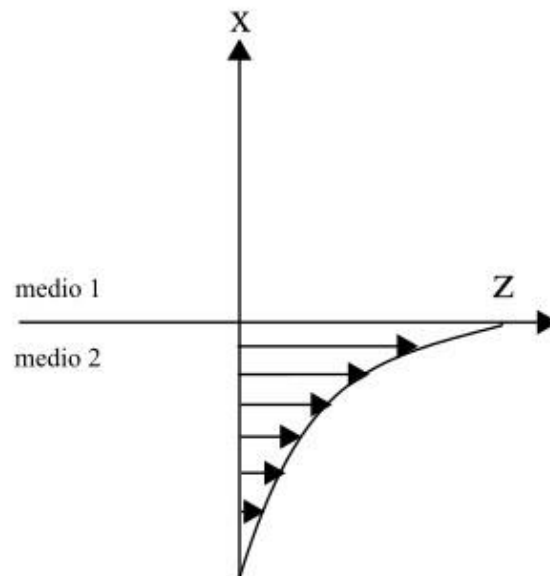


Fig. 1.17: La amplitud de la onda evanescente decae exponencialmente más lejos de la superficie plana que separa dos medios dieléctricos [30].

Como la fibra óptica estándar se fabrican a partir de materiales que no dependen mucho de las condiciones físicas, como por ejemplo la temperatura ambiente, el índice de refracción de las materias primas en las fibras es que las fibras para hacerlas sensibles se necesitan modificar previamente [33].

Una forma de tratamiento actual es el tratamiento de la fibra de tal manera que la parte evanescente de los modos guiados no sea cero en el medio sometido a prueba. Con ello se garantiza que el campo pueda ver el medio externo [33]. En la

Fig. 1.18 se puede apreciar los diferentes métodos utilizados para que una parte del campo evanescente penetre en el medio probado.

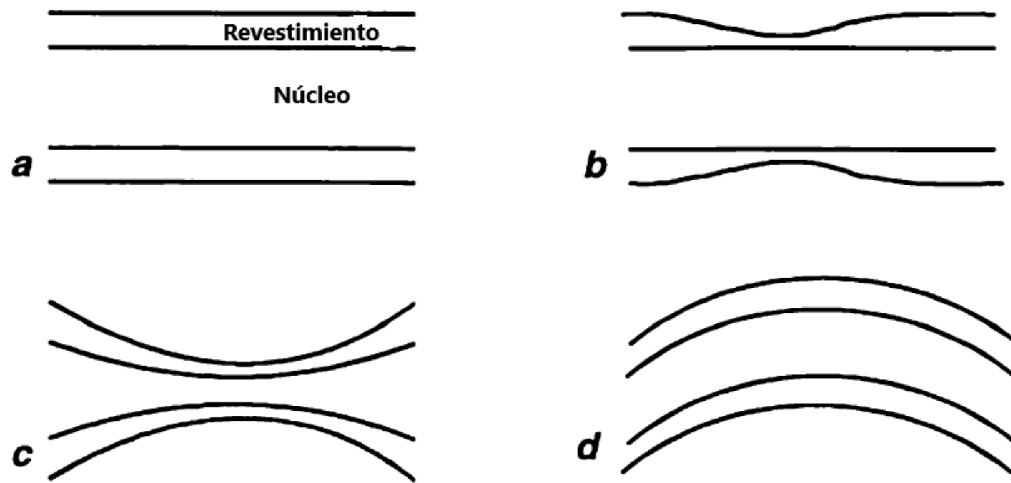


Fig. 1.18 : Diferentes métodos utilizados para que una parte del campo evanescente penetre en el medio probado (a) fibra no alterada, (b) eliminación de una parte del revestimiento, (c) adelgazamiento de la fibra por fusión y tracción, (d) flexión de la fibra [33].

1.11 Técnicas de depósito de nanoestructuras

El depósito de nanoestructuras sobre la superficie de un sustrato le confiere nuevas propiedades para el desarrollo de nuevos dispositivos en distintos campos de la ciencia. En el caso particular de la fibra óptica, estos recubrimientos estimulan cambios en las propiedades de los campos electromagnéticos que viajan sobre ellas. Tradicionalmente los sustratos donde se depositan las nanopartículas son de geometría plana, ya que algunas técnicas son menos eficientes con distintas geometrías (no forman películas uniformes o simplemente no se adhieren) [34].

A continuación, se presenta una lista de las técnicas que permiten el depósito de nanoestructuras sobre la superficie de una fibra óptica.

- Recubrimiento por centrifugación (Spin coating) [34].
- Precipitación física de vapor (Physical Vapour Deposition (PVD)) [34].
- Electrohilado (Electrospinning (ES)) [34].
- Precipitación de vapor químico (CVD) [34].

- Sol-gel de recubrimiento por inmersión (Sol-Gel Dip-Coating) [34].
- Monocapa autoensamblaje químico (Chemical Self Assembly Monolayer (CSAM)) [34].
- Precipitación electroquímica [34].
- Nanolitografía [34].
- Langmuir-Blodguett (LB) [34].
- Autoensamblaje electrostático capa por capa. (Layer-by-Layer. Electrostatic Self Assembly (LbL)) [34].
- Fotorecubrimiento [17].

Cada una de las técnicas mencionadas anteriormente tiene sus ventajas y desventajas relacionadas con la complejidad de la técnica y la sencillez a la hora de realizar el depósito de nanoestructuras sobre la geometría cilíndrica de la fibra óptica [34].

Por un lado, la técnica *spin coating* tiene la ventaja de producir capas planas, delgadas y uniformes a escala nanométricas, los materiales utilizados para realizar el recubrimiento son muy variados (especialmente para sistemas de detección). Como desventaja: se requiere un substrato plano en el lugar donde se realizará el depósito, para ello algunos substratos deben tener un tratamiento previo [34].

La técnica PVD tiene como cualidades el permitir el depósito de estructuras complejas de aplicaciones múltiples como por ejemplo fabricación de dispositivos de detección. Como inconvenientes, se tiene que la técnica está fabricada para usar substratos planos (Es necesario pulir la fibra óptica) [34].

La técnica de *depósito por electrohilado* tiene los beneficios de ser utilizada en aplicaciones industriales para la producción de fibras sintéticas cuyo diámetro varía entre 5 a 0.005 μm . Estos tamaños son aplicados en numerosas aplicaciones tales como membranas de separación, vendajes de heridas, vasos sanguíneos artificiales además de la fabricación de recubrimientos sensibles para depositarse sobre fibras ópticas [34].

La técnica de *precipitación química de vapor (CVD)* brinda los beneficios de un control estructural a nivel atómico o nanométrico debido a que las especies precipitadas son átomos y moléculas (o una mixtura de estas) altamente puras,

puede producirse una o múltiples capas y es el método determinado para producir las fibras ópticas con una atenuación menor a 0.5 dB/km a bajo costo. Esta técnica presenta los siguientes inconvenientes: para realizarse la reacción necesita de elevadas temperaturas, elevada inseguridad motivados por los gases precursores venenosos, cáusticos, combustibles o explosivos, se necesitan equipos precisos y caros para realizar el control puntual de las reacciones, lo que determinará la garantía de repetibilidad, las películas fabricadas por esta técnica son densas, por lo cual las reacciones químicas se dan en la superficie de las películas [34].

La técnica *sol-gel dip-coating* tiene como facultades de ser una técnica simple y versátil, fácil de adherirse a substratos planos y geometrías cilíndricas como las fibras ópticas, la estructura porosa de la película muy deseable para la producción de sensores ópticos. Como desventajas presenta su falta de precisión en el control del espesor de la película, cuyo promedio oscila entre 100 a 200 nm, la cuantía mínima de materiales existentes con un índice de refracción de máximo 1.76, la degradación de la película debido a la disminución de la concentración de las especies atrapadas (lixiviación) [34], [35].

La técnica CSAM tiene como sus ventajas la obtención de recubrimientos de superficies económicas y variables para distintas aplicaciones, entre ellas sensores, la película se adapta fácil a la superficie de la fibra óptica si se le da la competencia adecuada a esta última, a diferencia de la técnica LANGMUIR-BLODGETT, son fáciles de preparar y no requieren el ultra alto vacío u otro equipo especializado en su preparación) [34], [36]. Presenta como desventajas, la dependencia de la película de muchos otros parámetros, como la temperatura (existe evidencia que el enfriamiento del proceso de crecimiento a menudo modifica la estructura, cobertura y morfología del recubrimiento) [34], [37], concentración y pureza del adsorbato en la solución, suciedad y contaminación del substrato, la morfología de la película dependerá de la longitud de la cadena de la molécula, del substrato y los átomos o iones absorbidos por él) [34].

La técnica *de recubrimiento electroquímico* tiene la ventaja de que el espesor de las películas del recubrimiento están al nivel nanoescala, logrando producir sensores y biosensores químicos de fibra óptica, pero tiene como desventajas la necesidad de

revestir previamente un área de la fibra óptica con una película conductora metálica por medio de alguna de las técnicas descritas anteriormente, así mismo, se conoce de la alta absorción que tiene los recubrimientos metálicos en el rango visible, lo que originará pérdidas de potencia en el puerto de salida de la fibra óptica [34].

La técnica llamada *nanolitografía* tiene las superioridades de lograr la fabricación de complejas estructuras a nivel nanoescala, además de un control del tamaño y forma de los patrones creados sobre la superficie, pero tiene como desventajas la necesidad de requerir un sustrato plano, o la utilización de máscaras o fotoprotectores para la creación de patrones sobre fibra óptica, además de la utilización de rayos UV para realizar los grabados y la utilización de otras técnicas que permitan realizar los revestimientos [34], [38], [39].

La técnica *langmuir-blodgett* (LB) tiene como intereses el empleo de material a nivel molecular y la formación de películas orgánicas monocapa altamente homogéneas [34], [40] de aproximadamente 1.3 nm, ideal para guías de onda y sustratos planos y sus aplicaciones en cientos de sensores basados en fibra óptica [34], [41], [42]. Dentro de sus inconvenientes se encuentra la realización de recubrimientos en geometrías planas [34]. La técnica *autoensamblaje electrostático capa por capa*, puede recubrir sustratos de cualquier tamaño o forma (muy versátil) y utilizar una amplia gama de materiales, entre ellos los biocompatibles para la formación de los recubrimientos, el método es reproducible, no tan costoso como otras técnicas y se han fabricado muchas aplicaciones entre ellas sensores (en especial de fibra óptica) y otras orientadas al sector salud, se puede utilizar capas de distintos materiales, lo que no se puede en la técnica LB. Como desventaja se tiene: para lograr capas reproducibles se requiere un control del PH, concentración, fuerza iónica, temperatura de curado, entre otras [34].

Capítulo 2 Metodología

2.1 Síntesis de nanopartículas de SnO₂

Las nanopartículas (NPs) se prepararon utilizando 3.0 gramos de SnCl₄·2H₂O disueltos en 25 ml de etanol anhidro. Se añadieron 4 ml de acético glacial como agente quelante [43]. La disolución se tornó clara y uniforme tras agitarla durante 20 min. El substrato de vidrio limpio y dos fibras ópticas, la primera de 10 μm de diámetro, fabricada utilizando la técnica de adelgazamiento por fusión y tracción [17] y la segunda de 120 μm de diámetro a la que se le ha extraído el recubrimiento o chaqueta. La primera fibra fue sumergida de forma independiente en la disolución mientras que a la segunda se le depositó una gota (150 μL) de la misma solución en la región modificada. Las tres muestras se secaron a 250 °C durante 20 minutos [43].

2.2 Síntesis de nanoestructuras de ZnO y ZnO-Au

El acetado de zinc dihidratado (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 99.9 %) y el hidróxido de sodio (NaOH, 97 %) se compraron el Sigma-Aldrich y se usaron si más purificación. En todos los experimentos se utilizó agua ultrapura de grado MilliQ (Merck, Darmstadt, Alemania) con una resistividad de 18.2 MΩ·cm.

La síntesis de ZnO se llevó a cabo a temperatura ambiente a partir de una solución acuosa 0.06 M de acetado de zinc dihidratado. A continuación, se añadió gota a gota la solución 1 M de hidróxido de sodio a la solución de acetado de zinc hasta alcanzar un valor de pH de 9.0. Después de la adición, la solución se vuelve blanca. Luego, la mezcla se colocó en un baño ultrasónico (Branson, Modelo 3510R-MTH, 100 W, 40KHz) y se sonicó durante una hora. El material precipitado se lavó varias veces mediante centrifugación usando etanol y agua. Los polvos obtenidos se secaron a 80°C durante 5 horas.

Las NPs de oro (AuNPs) se obtuvieron por reducción química del cloruro de oro usando citrato de sodio como agente reductor. En resumen, una solución contenía

citrato de sodio (3mM) y cloruro de oro (1 mM) se expuso a la luz solar directa durante 1 hora. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la solución cambió de amarillo a pálido a borgoña, confirmando la síntesis de AuNPs. Para obtener nanorods de ZnO decorados con AuNPs (ZnO-Au), se mezclaron 100 mg de los polvos de ZnO obtenidos con 1.5 ml de solución de nanopartículas de oro. La mezcla se agitó vigorosamente durante algunos minutos y el precipitado se recogió y se lavó como se describe anteriormente. Finalmente, el material obtenido se secó a 80°C durante 5 horas. Los polvos presentan un color morado claro.

Se fabricaron sensores de fibra óptica para detectar CO₂ y para la detección de tequila adulterado por metanol. Antes de modificar las fibras ópticas monomodo de 18.5 cm se limpiaron con paños que no dejan residuos humedecidas con agua desionizada y posteriormente con etanol (96%).

Posteriormente, se procede a preparar la región del sensor retirando completamente el recubrimiento (mediante la exposición al fuego intenso de un cerillo o de un encendedor de cigarro, por un segundo) para exponer la superficie del revestimiento en una longitud de 1 cm. Se limpia la nueva zona expuesta con gotas de HCl al 36%.

Consecutivamente, se limpia toda la fibra utilizando agua desionizada, etanol (96%) y unos paños para tareas delicadas que no dejan residuos.

Después, se prepararon dos soluciones, la primera solución constituida de 10 mg de los polvos de ZnO sintetizados y 2 mL de etanol y la segunda de 10 mg de ZnO-Au sintetizados y 2 mL de etanol, las cuales se dispersaron para posteriormente depositar 3 gotas (50 µL cada uno) de estas soluciones en fibras distintas para comparar su sensibilidad.

Finalmente, las fibras con depósito de nanoestructuras de ZnO y ZnO-Au se secaron en un horno a 80° C durante 30 minutos y la calidad de los procedimientos fueron caracterizados mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB).

La fibra óptica de núcleo heterogéneo es una construcción resistente y fácil de montar con un campo evanescente expuesto, lo que no merma las posibilidades

reales de aplicación de estos dispositivos, al contrario de otros métodos que debilitan la fibra a cambio de obtener una mayor interacción de campo evanescente [8].

Por el desigual diámetro del núcleo entre las fibras monomodo (SMF) y multimodo (MMF), algunos modos del núcleo de la MMF acaban acoplándose al núcleo de la SMF, aunque los modos de orden superior se obligan a propagarse como modos de revestimiento [8].

Al alcanzar el puerto de salida de la fibra monomodo (SMF), todos los modos son reacoplados al núcleo de la fibra multimodo (MMF) [8]. Todas las perturbaciones en las condiciones del entorno cercano que rodea a la SMF deberán modificar la onda evanescente, generando una alteración de la potencia óptica transmitida por la fibra hetero céntrica [8].

La Fig. 2.1 ilustra, la forma esquemática, el sensor fabricado.

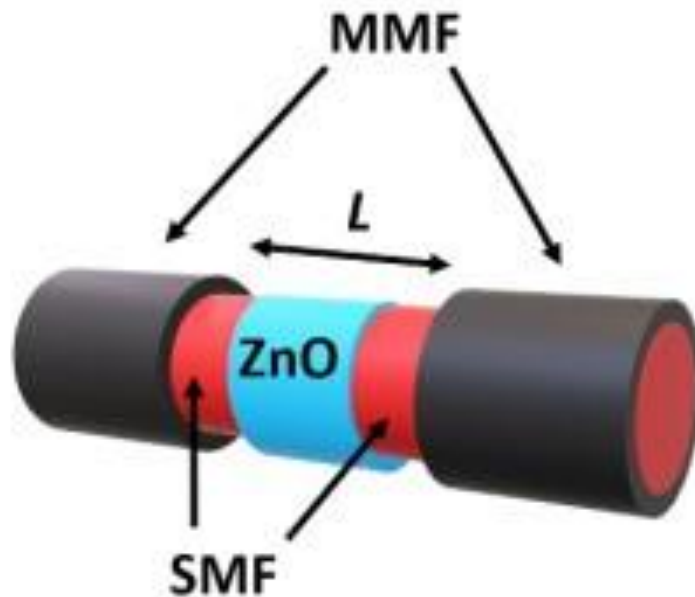


Fig. 2.1: Representación esquematizada de la disposición final del sensor, constituida por un fragmento de fibra monomodo (SMF) de longitud, $L = 18.5$ cm, intercalada longitudinalmente entre dos fibras multimodo (MMF) y una delgada película de ZnO.

2.3 Arreglo óptico para la detección de gases

Los experimentos se dividen en dos: Detección de Tequila adulterado y CO₂. De manera general, el arreglo está constituido por un diodo láser ($\lambda = 532$ ó 633 nm), fibras ópticas dispuestas en el siguiente orden: QP400-2-UV/VIS, SMF-28e y QP1000-2-UV/VIS.

La luz láser fue confinada dentro de la fibra óptica QP400-2-UV/VIS utilizando un colimador de fibra (Thorlabs, modelo ZC6118SMA-C), que guía el campo electromagnético de izquierda a derecha (ver Fig. 2.2, Fig. 2.3) para llegar al módulo de detección que contiene el tubo fotomultiplicador (Hamamatsu, modelo R920) de la plataforma, de modelo iHR320, que es un espectrómetro, que junto al módulo SpectrAcq2, permite leer y controlar la adquisición de datos, diseñado para la medición de luz y espectroscopía. Finalmente, el SpectrAcq2 envía los datos al pc para que sean recolectados y graficados mediante un software especializado SynerJY de Jobin Yvon.

La fibra SMF-28e, de 18.5 cm de largo se encuentra dentro de una cámara de gases (de 15 cm, 9.5 cm y 6.5 cm de largo, ancho y altura respectivamente), tiene 1 cm de superficie modificada (se reemplazó el recubrimiento original por un material químico sensible (ZnO o ZnO-Au)) expuesta al entorno para la detección de gases. La cámara de gases es alimentada por un conducto donde fluirán el gas de fondo (aire) y el gas objetivo. El aire, que es el gas de referencia, es abastecido mediante una bomba de aire (modelo Elite 802), que provee de un flujo constante en todo el experimento.

Los diodos láser continuos usados son de $\lambda = 532$ nm (20 mW, modelo DPGL-20) y otro de He-Ne de 633 nm (30 mW). El campo electromagnético emitido por alguno de los láseres es confinado y guiado desde la fibra QP400-2-UV/VIS, pasando por la fibra SMF-28e (dentro de la cámara de gases) y llegando al extremo final de la fibra QP1000-2-UV/VIS que se comunica con el tubo fotomultiplicador que convierte los fotones en corriente eléctrica.

La fibra SMF-28e, es una fibra estándar monomodo, conformado por un núcleo de 8.2 μm , un revestimiento de 117 μm , que rodea al núcleo y 125 μm de recubrimiento que rodea al revestimiento. El núcleo está conformado por SiO_2 , con apertura numérica de 0.14, medido a $\lambda = 1310 \text{ nm}$.

Las fibras ópticas multimodo QP1000-2-UV/VIS y QP400-2-UV/VIS de índice escalonado con núcleo de sílice fundido de 1000 y 400 μm respectivamente. Las fibras ópticas mencionadas anteriormente tienen un alto contenido de OH con un revestimiento de vidrio en el rango de 300 – 1100 nm, con un rango de longitud de onda (λ) más eficiente de 300 – 1100 nm y de 400 – 2100 nm respectivamente.

2.3.1 Arreglo óptico para la detección de gas de CO_2

La detección de gas de CO_2 se llevó a cabo mediante dos experimentos utilizando el mismo arreglo experimental.

Mediante el sensor de fibra óptica con NPs de SnO_2

Se produjeron experimentos de selectividad del gas de CO_2 utilizando como gas de fondo al aire y una longitud de interrogación de 532 nm y 20 mW. El experimento consistió en 4 ciclos de inyección de purga de aire - CO_2 , cada ciclo de purga por aire como de suministro de CO_2 fue de 120 segundos. El flujo de CO_2 fue de 20 sccm. El sensor mostró selectividad a los gases expuestos.

Mediante un sensor de fibra óptica con NPs de ZnO y ZnO-Au

Se llevaron a cabo experimentos de sensibilidad que midieron la intensidad de la luz transmitida a través de la fibra óptica modificada, empleando un diodo láser verde ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 20 mW) y un láser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$, 30 mW). La Fig. 2.2 presenta un diagrama esquemático del montaje experimental.

Una secuencia típica de experimentación consiste en 4 ciclos de inyección de purga de aire- CO_2 , cada ciclo dispone de 60 segundos de suministro de aire, para limpiar la cámara de detección, y 60 segundos de flujo de CO_2 .

En la primera parte del ejercicio se determinó el nivel de intensidad de referencia, y posteriormente la respuesta del sensor expuesto a la atmosfera de CO₂, empleando un flujo de 20 sccm. Mediante la etapa de purgado es posible recuperar el sensor a su estado inicial y reutilizarlo posteriormente. La progresión temporal de la intensidad de la luz transmitida se registró cada segundo durante el experimento completo. Los resultados se emplearon para calcular los tiempos de respuesta (t_{90}) y recuperación (t_{10}) de cada fibra. El tiempo de reacción se fijó como el intervalo de tiempo para alcanzar el 90% del valor de la intensidad máxima después de la inyección del gas. De forma similar, el tiempo de recuperación se fijó como el tiempo en que la señal disminuye al 10% del valor máximo.

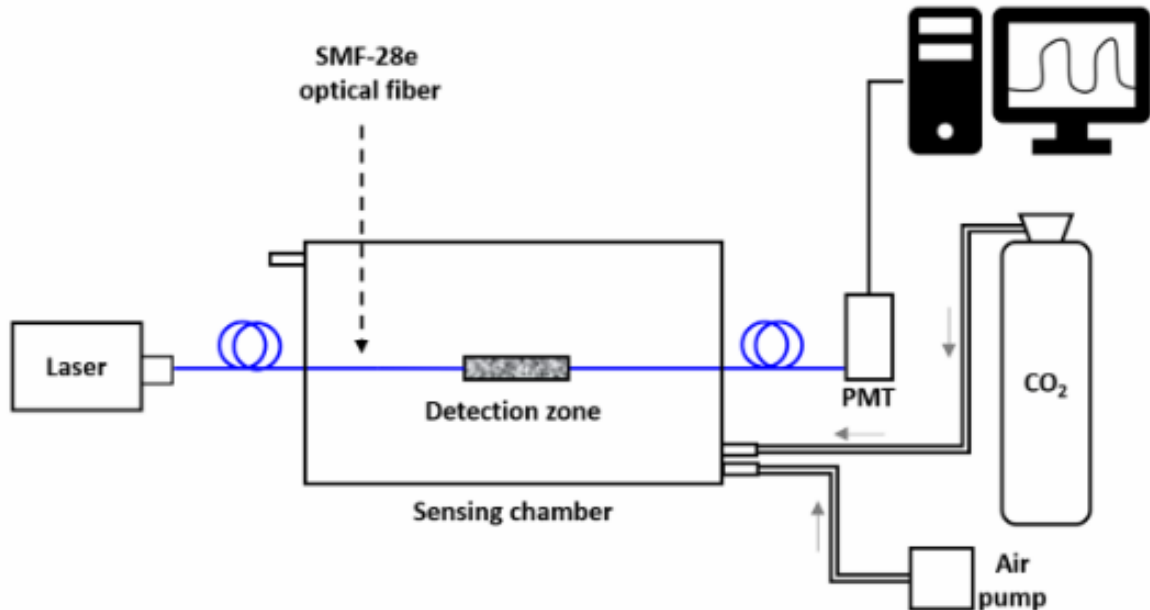


Fig. 2.2: Montaje experimental utilizado en experimentos de detección de dióxido de carbono.

2.3.2 Arreglo óptico para la detección de tequila adulterado

Se usó la longitud de onda de $\lambda = 532$ nm. Los gases de fondo y objetivo se ingresaron a la cámara de gases a través de un matraz Kitasato de 450 ml de volumen. El matraz Kitasato tiene en su interior un agitador magnético y esta sobre

una parrilla agitadora magnética configurada para tener una temperatura constante (70° C) para generar vapores. La boca del matraz se tapa con un tapón de caucho al cual se le ha practicado dos orificios. Uno donde está conectada el flujo de aire y el otro que tiene una válvula que se abre por 10 segundos para introducir mezclas de Tequila-Metanol (100% tequila - x) que viajarán en forma de gas a la cámara de gases, donde x corresponde al porcentaje de volumen de metanol en la muestra ($x = 0, 10, 25, 75, 90, 100$). Las muestras tienen un volumen de 400 μl . La intensidad óptica difundida a través de la fibra fue vigilada y registrada a lo largo de todo el experimento. Las mediciones se han efectuado a temperatura ambiente y la reproducibilidad está garantizada por las repeticiones realizadas.

La Fig. 2.3 ilustra la implementación experimental utilizada para detectar la concentración de metanol en las muestras de tequila (acá se hace referencia al artículo).

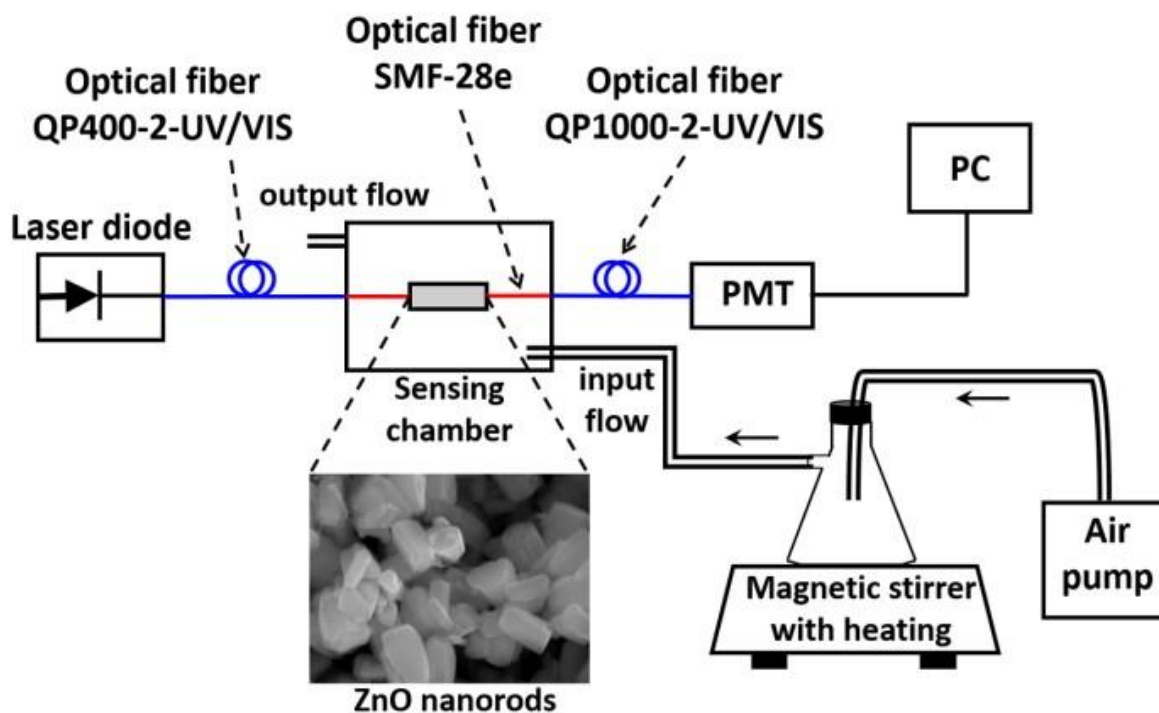


Fig. 2.3: Arreglo óptico para la detección de metanol utilizando un láser a una longitud de onda de 532 nm.

Capítulo 3 Discusión y Resultados

3.1 Caracterizando la región depositada de la fibra óptica con SnO₂

En la figura 3.1.a) muestran una micrografía de microscopio electrónico de barrido de partículas finas esféricas de SnO₂ decorando un sustrato de vidrio con diámetros de 20-30 nm. El espectro característico de fotoluminiscencia (FL) de las NPs de SnO₂ se halla incrustado en la figura 3.1 a).

La emisión apreciable en los 550 nm por lo general sugiere que se debe a defectos tales como vacantes de oxígeno y enlaces intersticiales o colgantes de estaño [43], [44]. La figura 3.1 b) incluye el espectro de la respuesta XPS de NPs de SnO₂, que confirma la existencia de carbono, sodio, cloro, oxígeno y estaño [43].

Los picos C 1s y Na (KLL) se asocian fundamentalmente a la impureza durante el almacenaje de las muestras [43]. También se aprecian los picos de Sn 3d, 4d, 3p, 4p y 4s de SnO₂ [43]. Dos picos de XPS que se sitúan en 486.15 y 494.55 eV corresponden a los picos de Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} en la trayectoria de rotación de SnO₂, lo que corrobora la construcción de los NPs [43].

Por otra parte, se han encontrado rastros de SnCl₂ (487.39 eV) y Sn metálico (484.90 eV) en la parte superficial de la muestra [43].

Esto se podría deber a una oxidación incompleta de la sal de estaño precursora durante el recocido térmico [43].

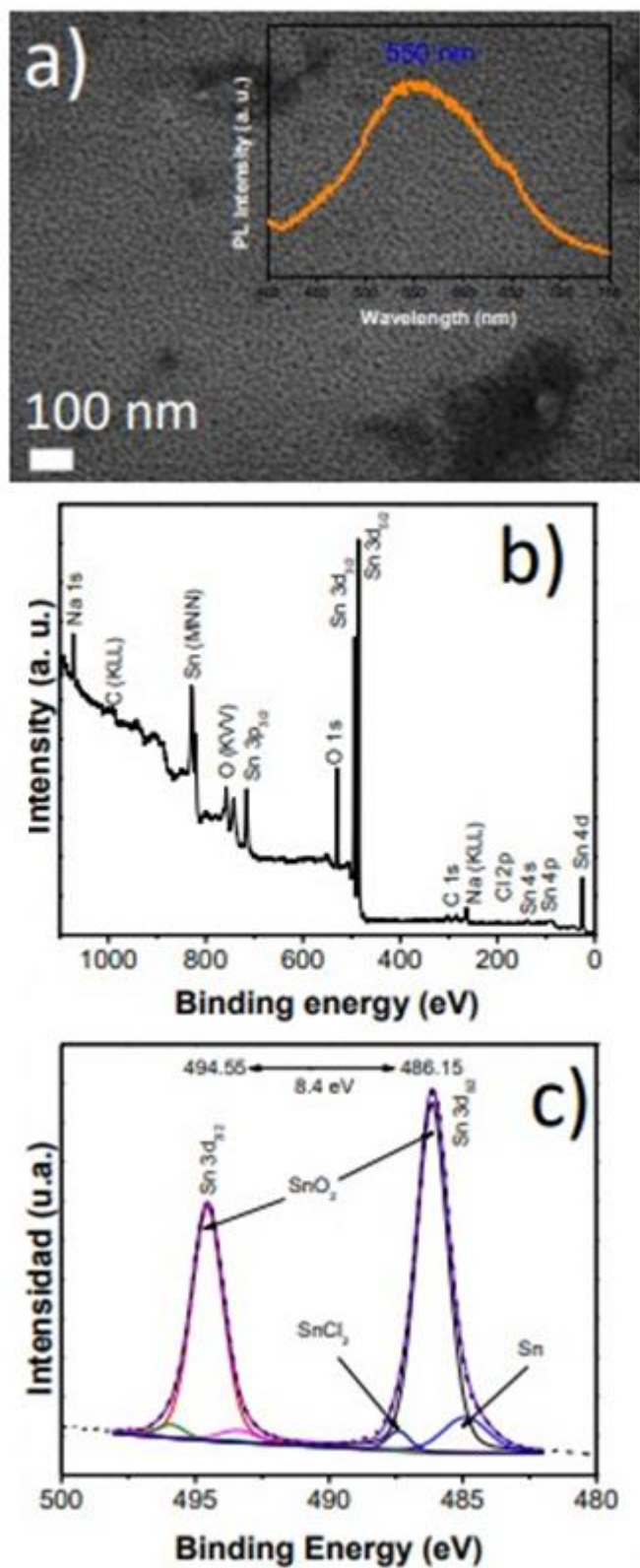


Fig. 3.1 : a) Micrografía y espectro fotoluminiscencia (FL), b) espectro de estudio XPS, y c) espectro Sn 3d XPS de NPs de SnO₂ depositados sobre el sustrato de vidrio.

En la figura 3.2 a), se puede apreciar la morfología de la superficie de la fibra óptica reducida sobre la cual se despliega una morfología de distintos tamaños de racimo distribuidos arbitrariamente a través de la fibra [43]. El tamaño promedio del cúmulo es de 200 nm. Los cúmulos podrían estar formados por NPs de SnO₂ (20 – 30 nm) [43]. La figura 3.2 b), muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (MEB) de la morfología de la superficie de la fibra óptica (120 μm) tras el depósito de las nanopartículas (NPs) de SnO₂ utilizando el método drop-casting [43]. La superficie se ha revestido de forma uniforme después del recocido térmico. La presencia áspera de la rugosidad en la superficie de la fibra puede ser provocada por el sustrato donde se fija la fibra óptica [43].

De todas formas, las NPs de SnO₂ se depositaron también en esta región accidentada [43]. El trazo de un mapa elemental de fibra óptica, representado en la figura 3.2 c -d), demuestra que los átomos de Si y Sn están contenidos en la superficie de la fibra óptica [43].

La morfología esférica de las partículas obtenidas con diámetros cercanos a 20 – 30 nm mejoraría considerablemente la susceptibilidad al gas a causa de sitios activos en la superficie para la adsorción de oxígeno y la interacción con la superficie, lo que acarrearía un mayor cambio en la intensidad de la onda de campo evanescente o en las propiedades luminiscentes de los semiconductores [43]

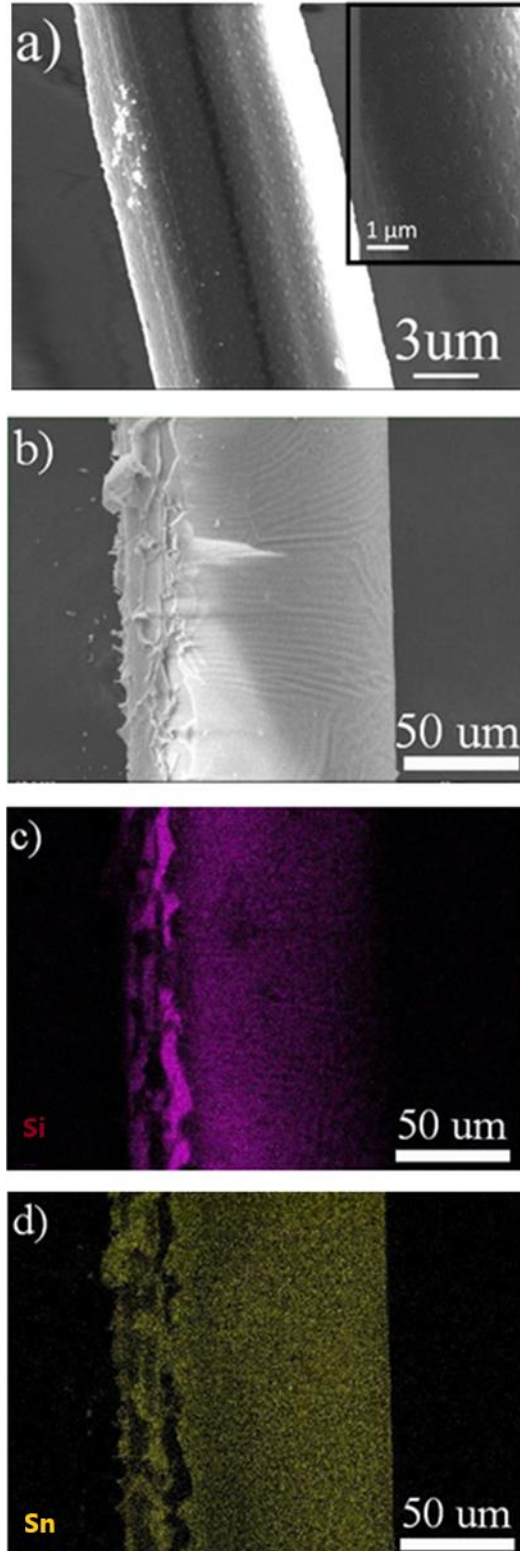


Fig. 3.2 : a) Micrografía de NPs de SnO₂ depositada sobre una fibra óptica reducida (10 μm). Insertado: Micrografía de NPs de SnO₂ con mayor ampliación, b) Micrografía de NPs decorando la fibra óptica (120 μm) y sus respectivas imágenes mapeo elemental c) de silicio (Si), y d) y estaño (Sn) [43].

El sensor de CO₂ propuesto funciona en modo fuga, dado que el índice de refracción del núcleo de 1.46 [45], [46] es menor que el índice de refracción del recubrimiento de SnO₂ (1.51) [47].

La Fig. 3.3 presenta el avance temporal de la intensidad de la luz transmitida a través de la fibra óptica modificada con una película de SnO₂ expuesta al aire y al dióxido de carbono, utilizando una longitud de onda de interrogación de 532 nm. En el gráfico se observa que la intensidad de la luz transmitida aumenta rápidamente después de la inyección de CO₂ y se recupera a su valor de referencia al eliminar el flujo de gas.

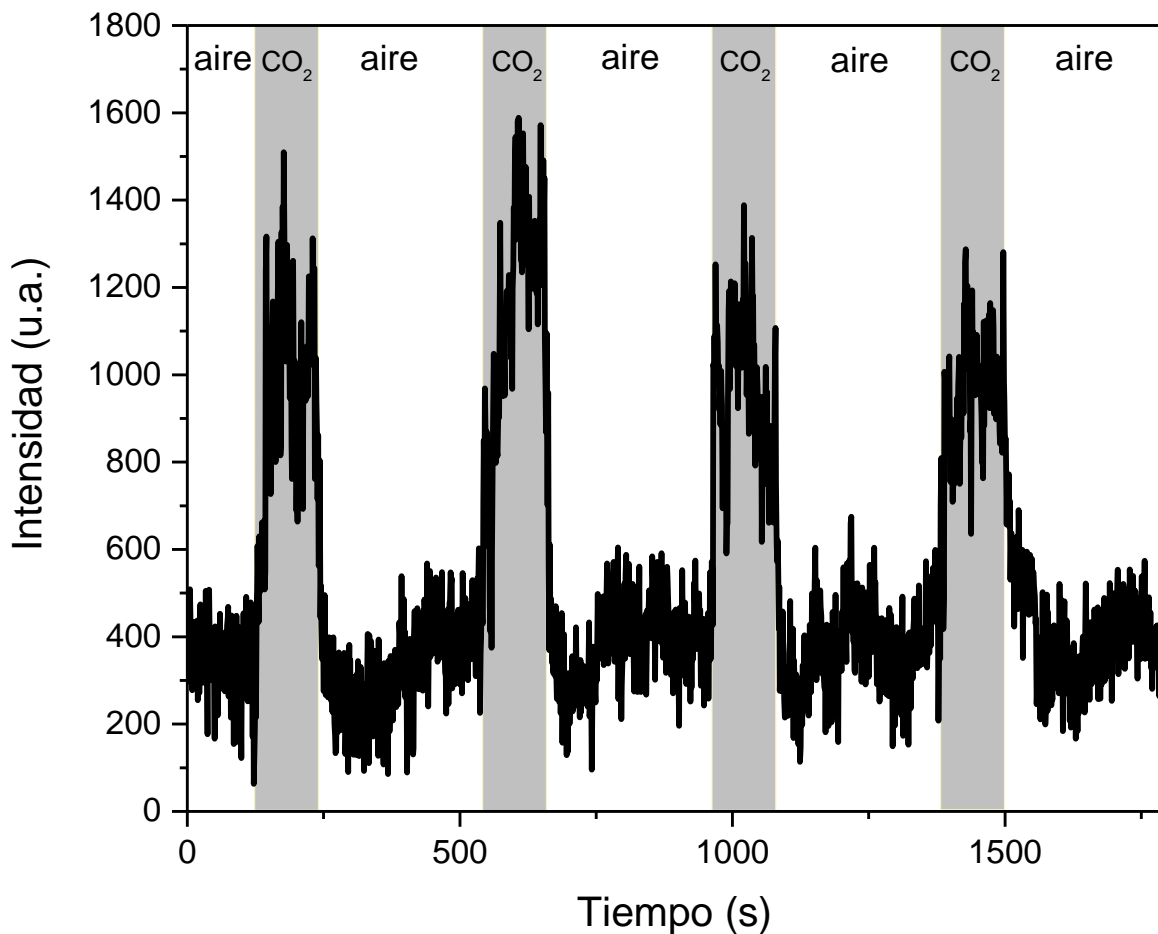


Fig. 3.3 : Evolución temporal de la fibra óptica modificada de SnO₂ a la exposición de CO₂ utilizando una longitud de onda de interrogación de 532 nm.

Las mediciones de la intensidad de luz transmitida con luz láser verde (Fig. 3.3) mostraron una línea base estable en las etapas de purga, aunque la intensidad al inyectar CO₂ altamente variables a lo largo de los ciclos sucesivos, con una pérdida

de señal de alrededor de 15% entre la primera y la última medición. Sin embargo, a pesar de lo anterior, el sensor tiende a estabilizarse a medida que aumentan los ciclos de uso.

Tabla 3-1: Tiempos de respuesta (t_{90}) y recuperación (t_{10}) para diferentes muestras de fibra óptica modificada con SnO₂.

| Muestra | t_{90} (s) | t_{10} (s) |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| SnO ₂ | 44 | 62.7 |

Como se observa en la Tabla 3-1 el tiempo de respuesta para el sensor de fibra óptica modificada con SnO₂ es casi la tercera parte del tiempo total expuesto al gas objetivo, mientras que el tiempo de recuperación del sensor es de la mitad del tiempo total de purga con el gas de fondo. Eso quiere decir que al sistema le cuesta expulsar el gas que ha absorbido la película de SnO₂.

3.2 Caracterización topográfica de las fibras ópticas

Como se destaca en la figura Fig. 3.4, el diámetro de una fibra estándar es de aproximadamente 255 μm , la fibra estándar sin recubrimiento de 127 μm y la fibra con recubrimiento a base de una película de ZnO es de 132 μm respectivamente. También se puede apreciar que las tres fibras presentan una superficie lisa y homogénea.

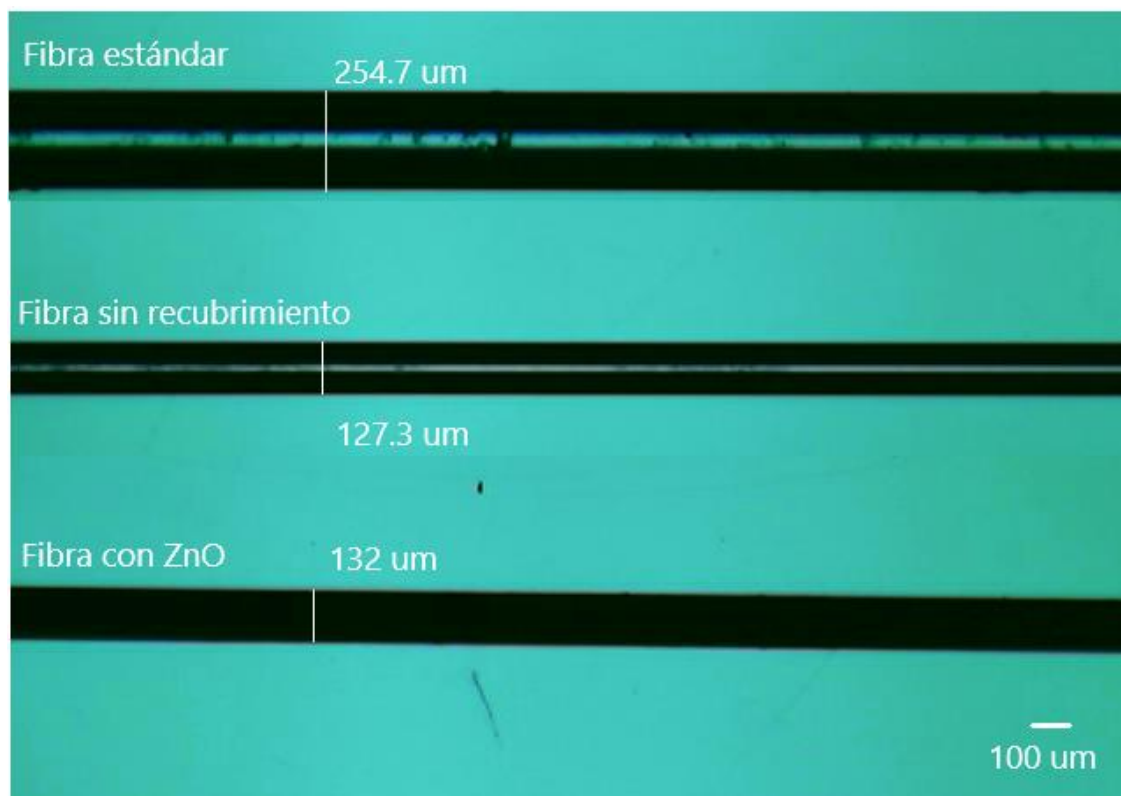


Fig. 3.4 : Caracterización topográfica mediante microscopio óptico de la fibra estándar, fibra óptica modificada sin recubrimiento y fibra óptica modificada con recubrimiento de una película de ZnO.

Como se puede apreciar en la Fig. 3.5 a), la morfología de la película delgada de ZnO que decora la superficie de la fibra óptica es uniforme. A una mayor ampliación de una sección del área analizada presenta una superficie compuesta de varillas hexagonales nanoestructuradas dispuestos aleatoriamente (Fig. 3.5 b)).

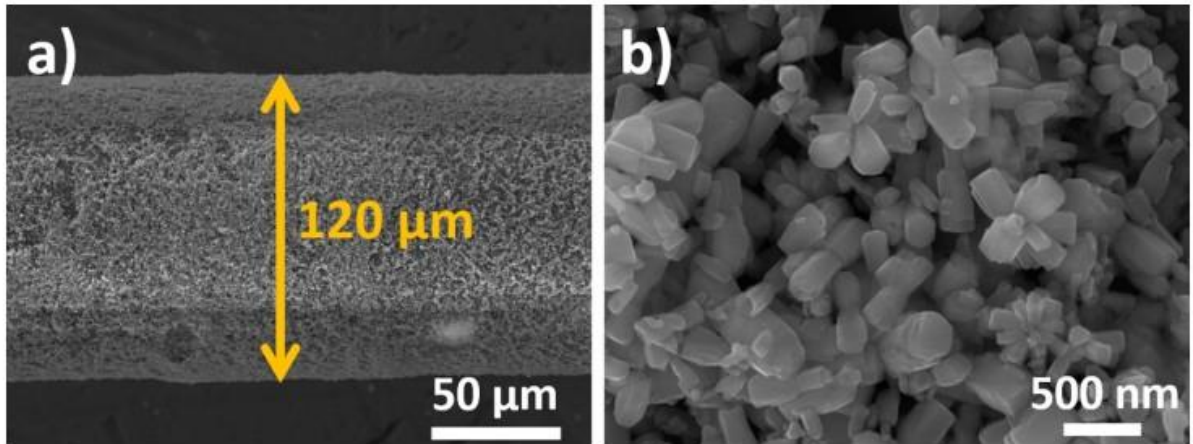


Fig. 3.5 : a) Micrografía de la morfología de la película delgada de ZnO que decora la superficie de la fibra óptica, y b) Micrografía ampliada de una sección del área analizada de la película de ZnO que decora la superficie de la fibra óptica.

En la Fig. 3.6 se muestran las micrografías electrónicas de ambos polvos. Las dos muestras presentan una estructura hexagonal en forma de varilla con un diámetro alrededor de 200-300 nm y una longitud variable. Además, se observan estructuras secundarias con estructura de erizo, conformadas por la unión de múltiples varillas. En la Fig. 3.6 d) (electrones retrodispersados), se pueden apreciar nanopartículas de oro con forma esferoidal y diámetro por debajo de los 20 nm distribuidas de forma homogénea en la superficie de los nanorodillos de ZnO. Las estructuras en forma de varilla son convenientes debido a su superficie polar y a su gran superficie que favorece la absorción de las moléculas de gas [48].

La morfología de la película delgada de ZnO depositada sobre la fibra óptica se muestra en la Fig. 3.6, es posible observar una película uniforme alrededor del área modificada (Fig. 3.6a), compuesta de varillas hexagonales nanoestructuradas (Fig. 3.6b), con un diámetro de cientos de nanómetros. La estructura tipo varilla favorece la absorción de gases dada la gran área superficial, en comparación con otras nanoestructuras. La película de ZnO presentó un grosor medio de alrededor de ~ 1 μm , como se muestra en la vista en sección transversal de la fibra (Fig. 3.6c). Se obtuvieron micrografías de tres fibras diferentes para asegurar la reproducibilidad y homogeneidad del depósito y su espesor.

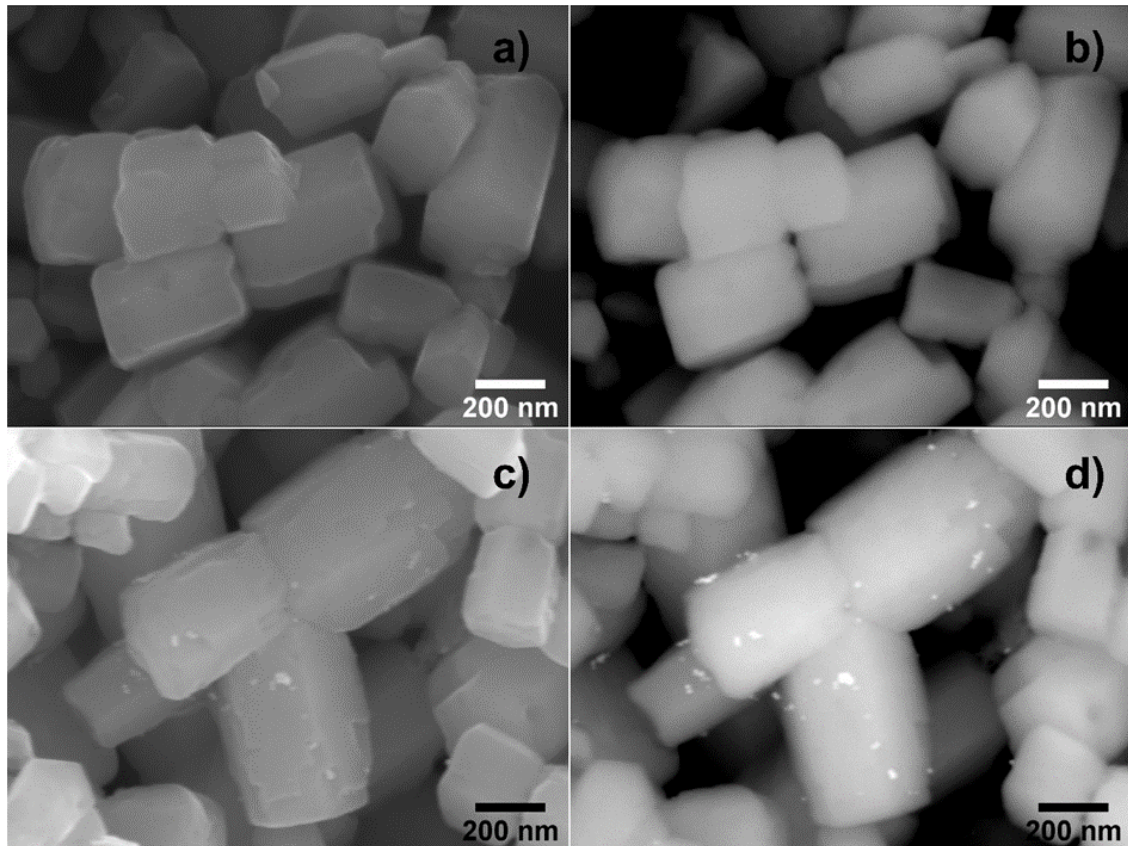


Fig. 3.6: Micrografías electrónicas de ZnO que decoran la superficie de la fibra óptica, a diferentes aumentos. a) y c) Micrografías tomadas con electrones secundarios para la película de ZnO y ZnO-Au respectivamente, b) y d) Micrografías tomadas con electrones retrodispersados para la película de ZnO y ZnO-Au.

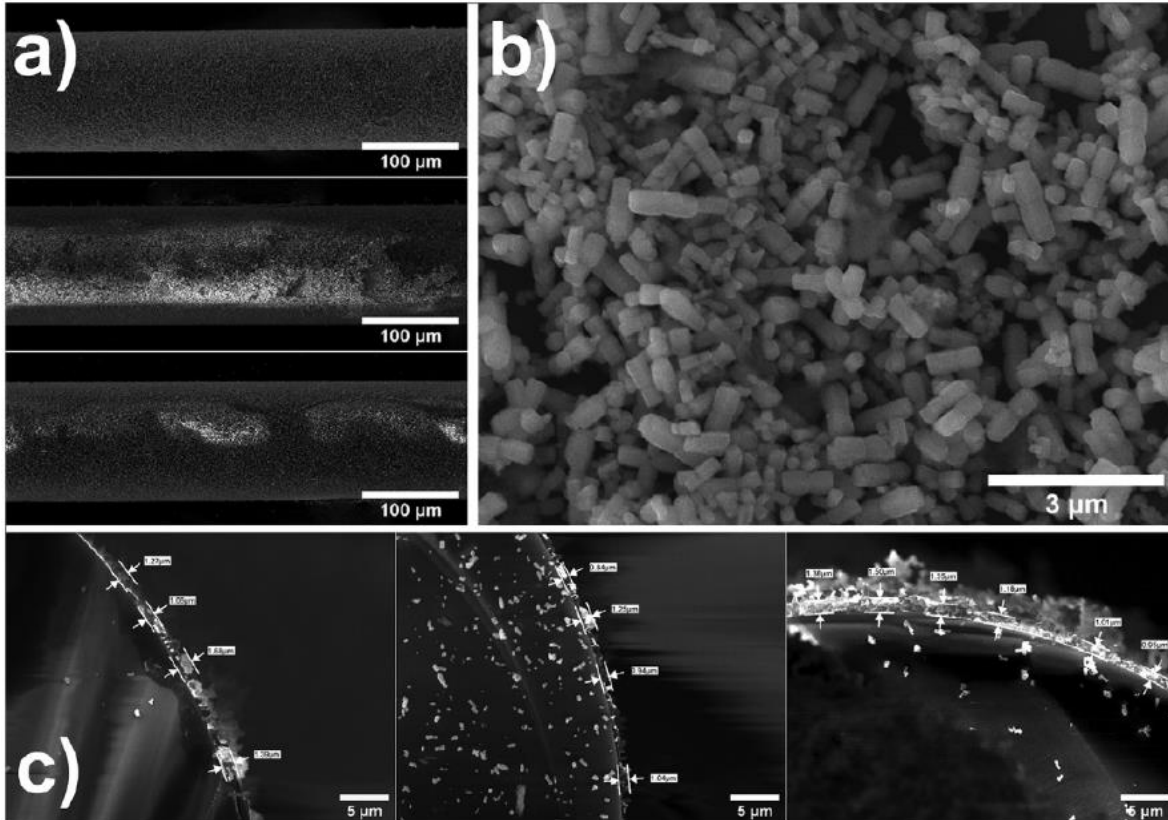


Fig. 3.7 Micrográficas electrónicas de ZnO depositadas en la fibra óptica. a) Vista lateral de las fibras ópticas modificadas con ZnO. b) Imagen SEM con gran aumento de nanorodillos de ZnO. c) Vista en sección transversal de las fibras modificadas, que indica el grosor de la película delgada.

3.3 Caracterización Raman y fotoluminiscencia (PL) de los polvos de ZnO

La Fig. 3.8 a) ilustra el espectro Raman de los polvos de ZnO sintetizados que abarca el intervalo de $80 - 800 \text{ cm}^{-1}$. La estructura del tipo wurtzita hexagonal del ZnO pertenece al grupo espacial C_{6v}^4 con modos ópticos $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. De la Fig. 3.8 se puede desprender que el espectro exhibe 2 picos máximos intensos alrededor de 100 y 437 cm^{-1} vinculados a los modos fundamentales de vibración E_{2L} y E_{2H} . El modo fonónico E_{2H} está relacionado con la vibración de átomos de oxígeno en fase wurtzita. Mientras que las cuatro bandas débiles que se encuentran

alrededor de 202, 303, 381, 575 cm^{-1} , corresponden a los modos vibracionales $2E_{2L}$, $E_{2H}-E_{2L}$, A_1^{TO} y A_1^{LO} respectivamente.

La Fig. 3.8 b) presenta el estudio mediante la fotoluminiscencia (PL) a temperatura ambiente de la calidad óptica y los potenciales efectos de la cristalinidad durante el proceso de síntesis. El rango de emisión PL de los polvos de ZnO comprende dos bandas de emisión centradas en 380 nm (3.26 eV) y 565 nm (2.19 eV), respectivamente. La radiación en la región UV (380 nm) se relaciona con la emisión excitónica debida a las transiciones en el borde cercano de la banda (BCB), en tanto que el inicio de la emisión visible tiene que ver con la recombinación de los electrones hueco a partir de niveles más profundos causados por defectos, por ejemplo, por la existencia de vacantes de oxígeno o de zinc intersticiales [49].

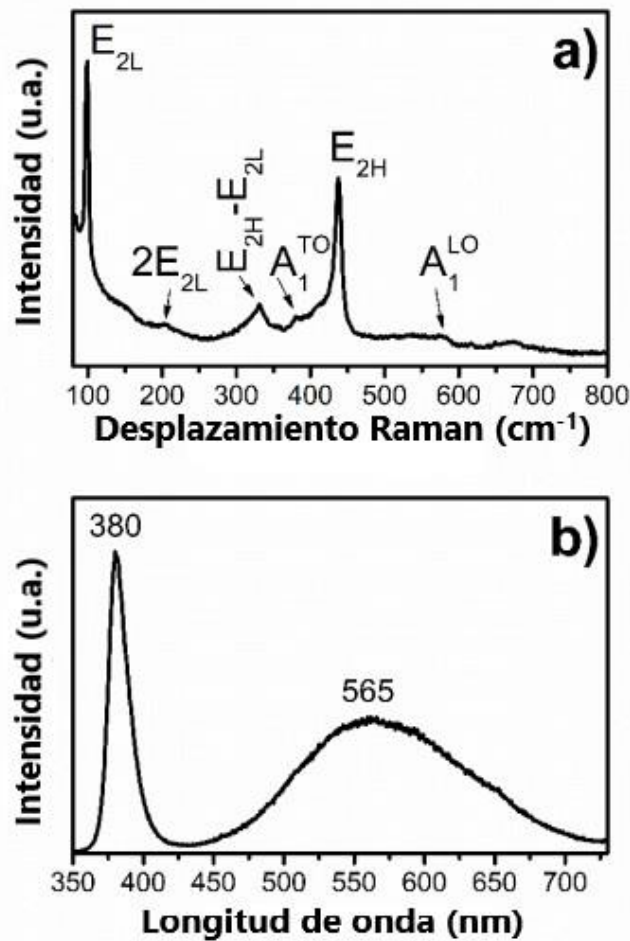


Fig. 3.8: Espectros Raman (a) y fotoluminiscencia (FL) (b) de polvos de ZnO nanoestructurados obtenidos por síntesis ultrasónica.

3.4 Caracterización Raman de los polvos de ZnO y ZnO-Au

La Fig. 3.9 presenta los espectros Raman a temperatura ambiente, en el intervalo de 80-800 cm^{-1} , de las muestras sintetizadas (ZnO y ZnO-Au). El espectro que corresponde a la muestra de ZnO posee tres intensos picos situados alrededor de 98, 331 y 437 cm^{-1} que corresponden a los modos E_{2L} , E_{2H-2L} y E_{2H} , respectivamente. Todos estos modos están asociados a las vibraciones de las subredes de zinc (E_{2L}) y oxígeno (E_{2H}) en la estructura de la wurtzita tipo ZnO. Asimismo, es factible apreciar tres bandas de menor intensidad alrededor de 202, 380 y 573 cm^{-1} , atribuidas a los modos $2E_{2L}$, A_1^{TO} y A_1^{LO} , respectivamente [50]. La existencia de picos angostos e intensos en el espectro indican sugiere que los nanorodillos de ZnO sintetizados son altamente cristalinos, con estructura hexagonal tipo wurtzita y pocas imperfecciones estructurales [51].

El espectro Raman de ZnO-Au exhibe los mismos picos que se observaron en el ZnO puro, lo que sugiere que se conserva la fase wurtzita. No obstante, hay cambios pequeños hacia energías más bajas en los modos E_{2H-2L} , E_{2H} y A_1^{LO} , que se acompañan de cambios en la intensidad y ampliación de las bandas de E_{2H} y A_1^{LO} . La reducción de la intensidad observada en el modo E_{2H} es indicativa de una reducción de la cristalinidad, mientras que el incremento de la intensidad del modo A_1^{LO} está asociado a defectos estructurales como vacantes de oxígeno, zinc intersticial o conjuntos que involucran a ambos tipos de defectos [50], [52]. En otros términos, la adición de AuNPs provoca alteraciones estructurales en la red de ZnO, que a su vez pueden modificar sus propiedades ópticas.

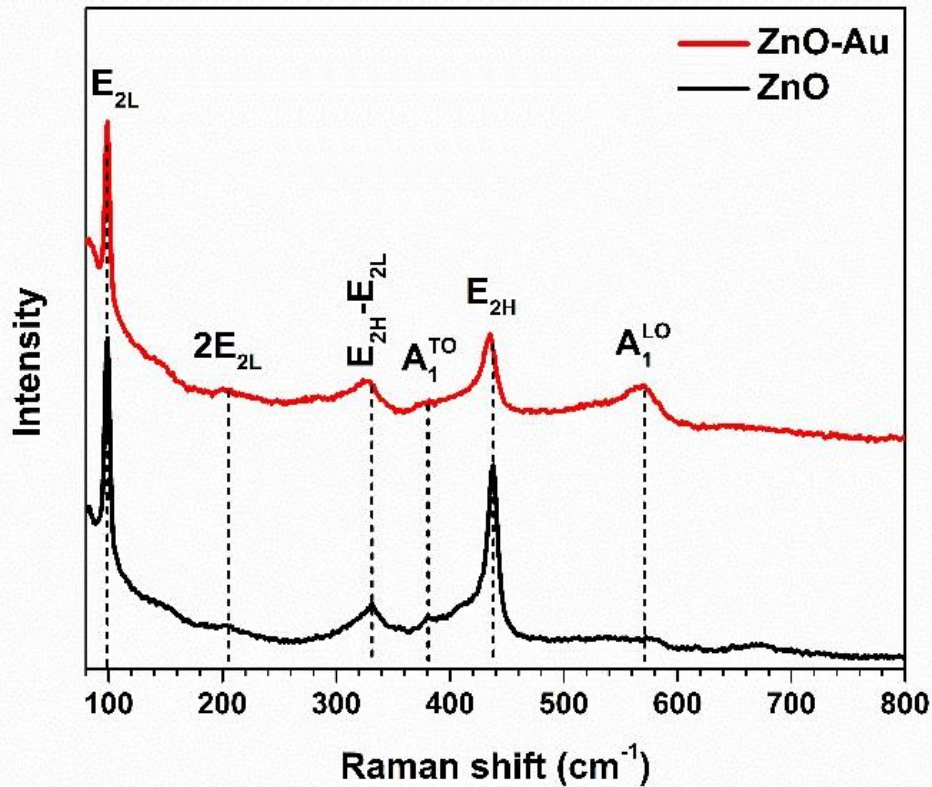


Fig. 3.9: Espectros Raman de ZnO y ZnO-Au nanoestructurados obtenidos a temperatura ambiente por síntesis sonoquímica.

3.5 Detección de CO₂

El mecanismo de funcionamiento del sensor estudiado propuesto es la absorción de ondas evanescentes y los cambios en el índice de refracción del material de revestimiento.

Cuando la luz se propaga a través de la fibra por reflexión total interna, una pequeña fracción de luz penetra en el nuevo material de recubrimiento, generando un campo evanescente, con una penetración (d_p) que depende del índice de refracción del revestimiento (n_1) y el recubrimiento (n_2), el ángulo de incidencia (θ) y la longitud de onda de la luz (λ), de acuerdo con la ecuación (8).

Cuando las moléculas de gas interactúan con el campo evanescente, la intensidad de la luz que se propaga a través de la fibra cambia [53], [54].

El sensor de CO₂ propuesto funciona en modo fuga, dado que el índice de refracción del núcleo de 1.46 [45], [46] es menor que el índice de refracción del recubrimiento de ZnO (1.90) [45]. En este modo, la luz que se propaga en la fibra tiene reflexión parcial en la interfaz de recubrimiento de la fibra, y una fracción de la luz se permite propagarse a través del recubrimiento. A partir de ahí, este nuevo haz de luz interactúa con el aire y se somete a una reflexión interna total en la interfaz del recubrimiento de aire. En este sentido, la detección se produce en esta última interfaz. Por último, la luz que se refleja internamente vuelve a entrar en el revestimiento, donde se combina con la luz que se propaga en la fibra, aumentando la intensidad de salida. De esta manera, se espera un incremento en la intensidad de salida cuando el sensor está expuesto al CO₂. Renganathan et al. [53] notaron este comportamiento en una fibra óptica modificada con ZnO utilizada como sensor de amoníaco. Asimismo, la interacción del dióxido de carbono en la superficie de los nanorodillos de ZnO puede modificar su índice de refracción, por modificación de la red cristalina [55] o bien por la formación de nuevas especies químicas, como el CO₂, en la superficie del material [56].

La Fig. 3.10 presenta la evolución temporal de la intensidad de la luz transmitida a través de la fibra óptica modificada expuesta al aire y al dióxido de carbono, utilizando dos líneas láser (532 nm y 633 nm). En ambos gráficos, la intensidad de la luz transmitida aumenta rápidamente después de la inyección de CO₂ y se recupera a su valor de referencia al eliminar el flujo de gas.

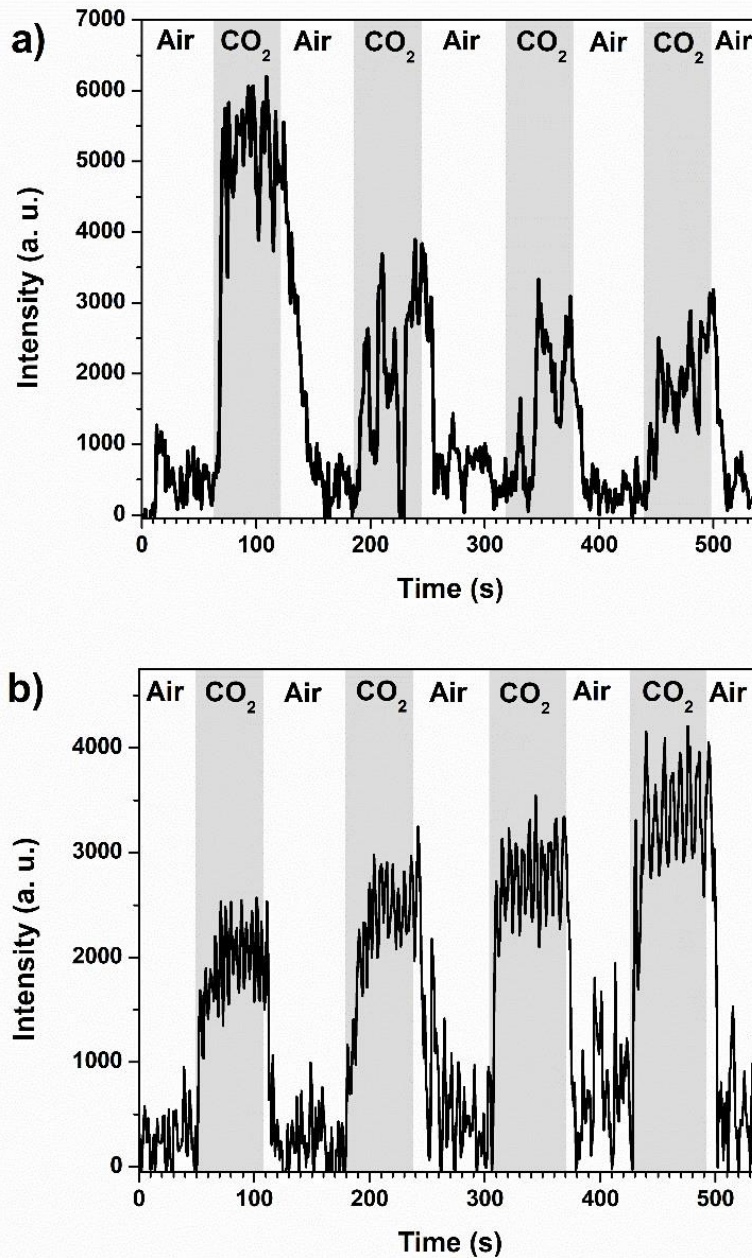


Fig. 3.10 : Evolución temporal de la fibra óptica modificada de ZnO a la exposición de CO₂, utilizando dos líneas láser: (a) 532 nm y (b) 633 nm.

Las mediciones de la intensidad de luz transmitida con luz láser verde (Fig. 3.10 a) fueron altamente variables, tanto en las etapas de purga como de inyección, acompañadas de una disminución progresiva de la respuesta al CO₂ a lo largo de los ciclos sucesivos, con una pérdida de señal de alrededor de 50% entre la primera

y la última medición. Sin embargo, a pesar de lo anterior, el sensor tiende a estabilizarse a medida que aumentan los ciclos de uso.

Por otro lado, cuando se usa la luz roja (Fig. 3.10 b) se observa un nivel de ruido constante a lo largo del experimento completo, con una respuesta bien definida después de las inyecciones de dióxido de carbono. Contrariamente a lo que se constató con el láser verde, se observa un aumento en la respuesta, así como en el valor de la línea base, con el incremento de los ciclos de uso.

Las fluctuaciones registradas pueden deberse a varios factores, tales como distribución no homogénea del gas en el interior de la cámara de detección [57], diferencias en la penetración del campo de fuga en la interfaz ZnO-CO₂, ya que depende directamente de la longitud de onda [54] o un efecto acumulativo después de múltiples ciclos.

La Fig. 3.11 presenta la evolución temporal de la intensidad de la luz utilizando una fibra óptica modificada con ZnO y AuNPs, en presencia y ausencia de flujo de dióxido de carbono. Para ambas longitudes de onda, se observa una mejora en la estabilidad de la señal en comparación con la fibra modificada sólo con ZnO. Además, hay una reducción en el tiempo de respuesta que puede deberse al aumento de los defectos superficiales y a la menor cristalinidad de los nanorodillos de ZnO modificados, como sugieren los resultados obtenidos por la espectroscopía Raman. Otro factor que podría estar involucrado es el aumento de la superficie como resultado de la incorporación de nanopartículas (NPs) metálicas. Es más, el tiempo de recuperación del sensor es aproximadamente tres veces mayor que la muestra sin AuNPs, lo que podría estar relacionado con el aumento de los defectos superficiales que permiten la adsorción de un mayor número de moléculas y, en consecuencia, se necesita más tiempo para desadsorberlas de la superficie. En la Tabla 3-2 se indican los tiempos medios de respuesta y recuperación calculados para cada fibra óptica para ambas longitudes de onda.

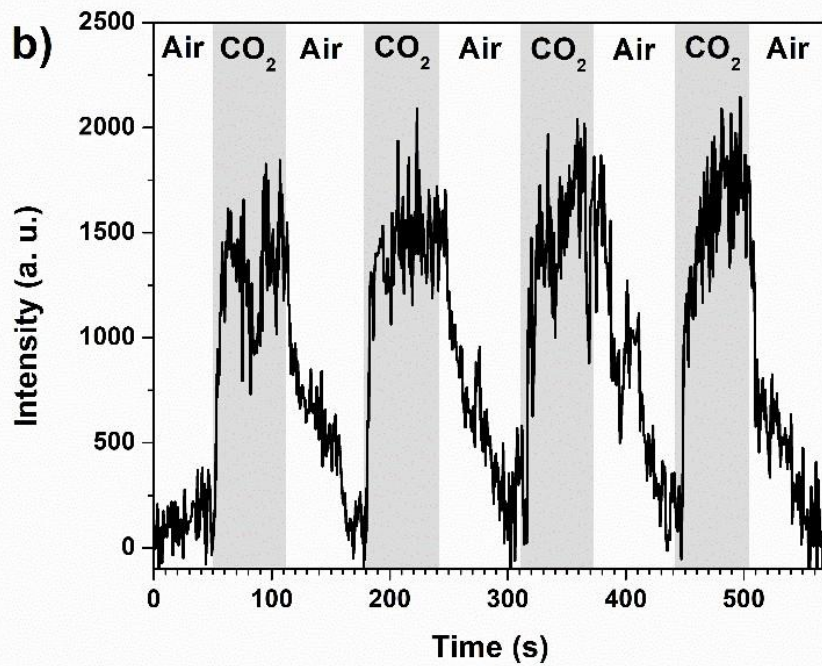
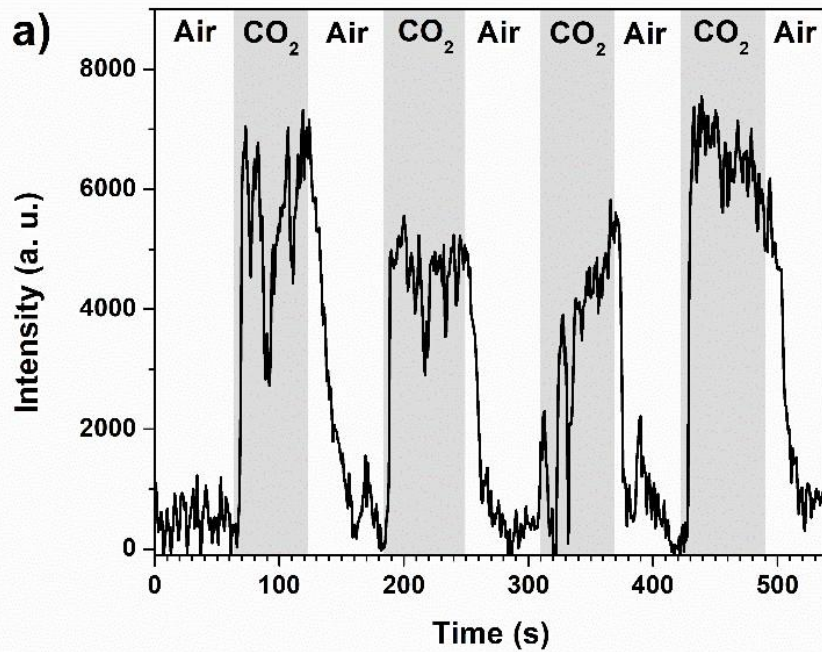


Fig. 3.11 : Evolución temporal de la fibra óptica modificada de ZnO decorada con nanopartículas de oro a la exposición al CO₂, utilizando dos líneas láser: (a) 532 nm y (b) 633 nm.

Tabla 3-2 : Tiempos de respuesta (t_{90}) y recuperación (t_{10}) para diferentes muestras utilizando dos longitudes de onda diferentes.

| Muestra | Longitud de onda | t_{90} (s) | t_{10} (s) |
|---------|------------------|--------------|--------------|
| ZnO | 532 | 45 ± 11 | 12 ± 3 |
| | 633 | 13 ± 2 | 15 ± 3 |
| ZnO-Au | 532 | 7 ± 2 | 33 ± 11 |
| | 633 | 10 ± 2 | 54 ± 6 |

La muestra de ZnO-Au muestra una marcada reducción en el tiempo de respuesta, cuando la luz láser de 532 nm se utiliza. Este efecto podría explicarse considerando las resonancias plasmónicas inducidas en las nanopartículas metálicas por el campo eléctrico de la luz, dado que la resonancia de plasmón superficial localizada (RPSL) de los AuNPs está ubicada a 527 nm, muy cerca de la longitud de onda utilizada en los experimentos de detección (Fig. 3.12). La molécula de dióxido de carbono tiene un átomo de carbono cargado parcialmente positivo que podría interactuar electrostáticamente con la nube de electrones oscilante de las nanopartículas metálicas, favoreciendo la adsorción de moléculas de gas [58], lo que produce una reducción de tiempo de respuesta. Si bien el tiempo de respuesta se redujo con la luz verde, este parámetro no se modificó cuando se usó luz roja, ya que su longitud de onda está lejos del máximo de absorción de la banda (RPSL) de las nanopartículas metálicas. Estos resultados sugieren que es posible mejorar la sensibilidad del sensor mediante la incorporación de nanopartículas metálicas con bandas RPSL cerca de la longitud de onda de la luz utilizada en los experimentos de detección.

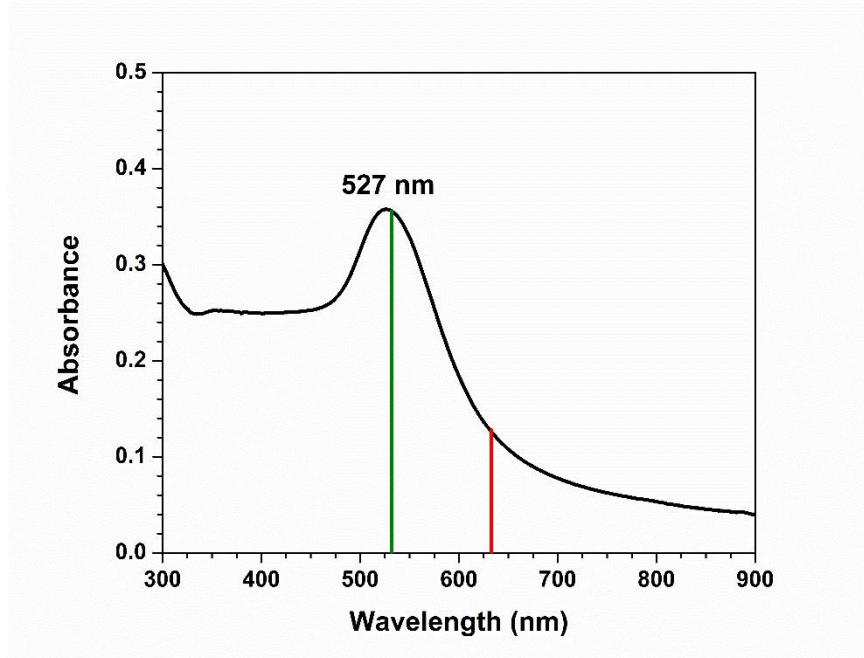


Fig. 3.12 : Espectro de absorción óptica de las nanopartículas de oro. Las líneas de color indican la longitud de onda de los láseres utilizados en los experimentos: 532 nm (línea verde) y 633 nm (línea roja).

3.6 Detección de tequila adulterado

La respuesta que se observa en el sensor sometido a los vapores de tequila y metanol puros se muestran en la Fig. 3.13. Resultados similares se consiguieron utilizando diferentes series de fibras ópticas modificadas, garantizando la reproducibilidad del experimento. La reacción del sensor es muy distinta para cada muestra, como se puede ver con claridad en la Fig. 3.13.

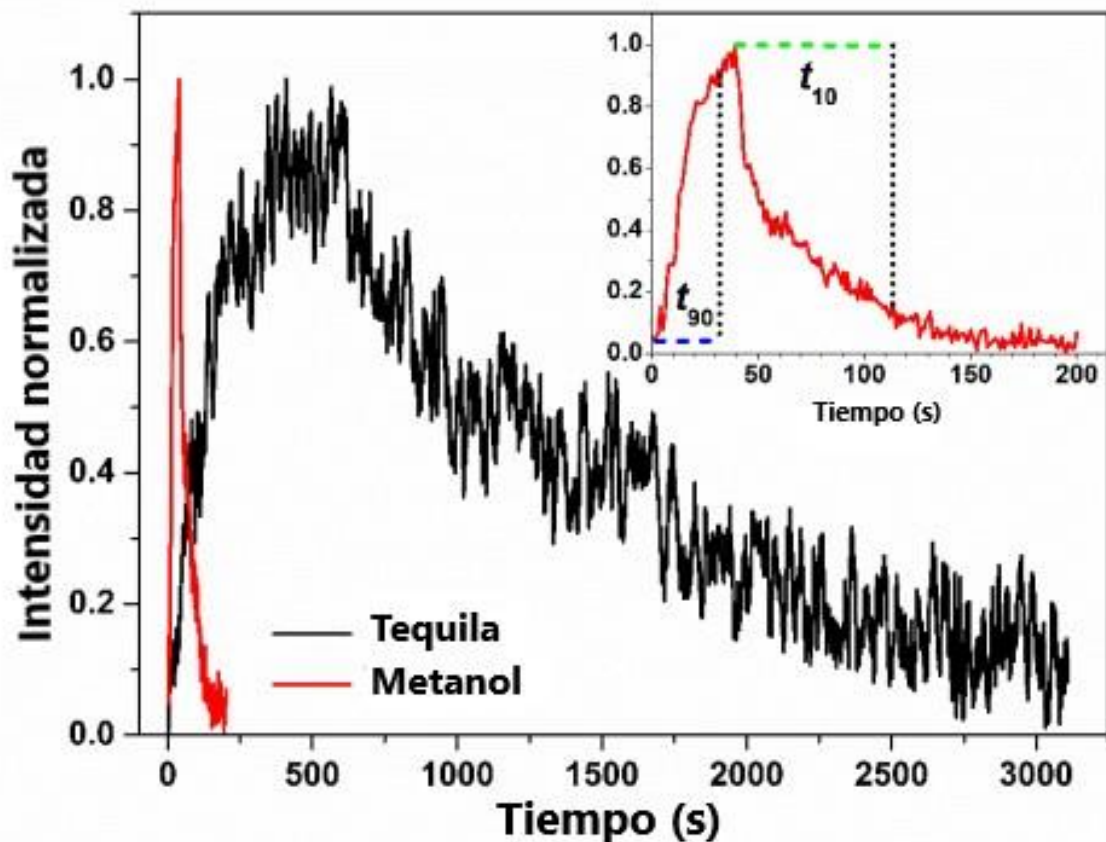


Fig. 3.13 : Comportamiento representativo del sensor fabricado expuesto a vapores de metanol puro (línea roja) y tequila (línea negra). El inserto nos muestra una ampliación de la respuesta con respecto a los vapores de metanol y las definiciones de los tiempos de respuesta (t_{90}) y de recuperación (t_{10}).

En el caso del metanol (ver Fig. 3.14), es observable un aumento de la intensidad de la luz transmitida, alcanzando su valor máximo después de 45 segundos tras la inyección de vapor, con una rápida decadencia de la señal hasta que se alcanza un valor mínimo estable. La duración aproximada de este proceso de relajación es de 100 segundos. Por el contrario, la muestra de tequila (ver Fig. 3.14) presenta un comportamiento similar, aunque más lento en comparación con el metanol. El tiempo de reacción del sensor, después de la inyección de vapores de tequila, alcanza un valor máximo después de 400 segundos (casi 9 veces más lento que el metanol), mientras el tiempo de recuperación es de alrededor de 3000 s.

El patrón de comportamiento observado se ajusta a estudios previos para determinar compuestos volátiles en tequila mediante cromatografía de gases (CG) y espectroscopía de masas (SM) [59]. Para este trabajo, los autores empapan una fibra óptica con tequila durante 60 minutos para luego ser estudiada con CG y MS. Los compuestos hallados eran principalmente alcoholes, ésteres y cetonas. El tequila posee más de 170 compuestos volátiles con tiempos promedio de liberación que exceden los 40 minutos. Aunque los pequeños alcoholes (etanol, propanol) presentaban tiempos de liberación entre cuatro y cinco minutos, ciertos ésteres como el hexadecanoato de etilo y el octadecanoato de etilo se prolongan durante más de 40 minutos para ser liberados [60], [61], [62], [63].

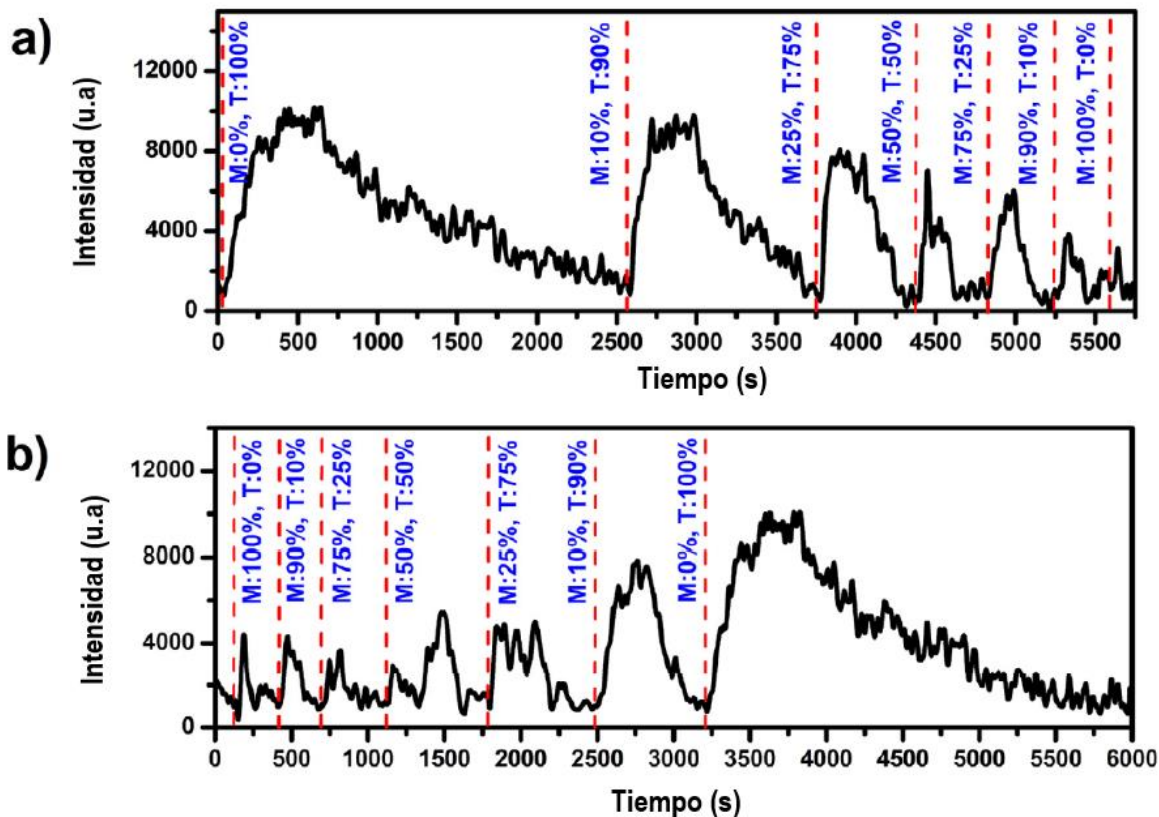


Fig. 3.14 : Comportamiento del sensor ante diferentes mezclas de tequila y metanol (T, M, respectivamente), en orden creciente de concentración de metanol a) Tequila puro, 90% - 10%, y 75% - 25% mezclas, b) 50% - 50%, 25% - 75%, 10% - 90% mezclas y metanol puro. Comportamiento del sensor ante diferentes mezclas de a) tequila (T) y metanol (M) y b) viceversa.

Con el fin de determinar la sensibilidad del sensor al metanol en caso de existir otros compuestos, se preparó y evaluó una serie de muestras de mezclas de tequila y metanol, como se describió anteriormente. La Fig. 3.14 exhibe el comportamiento observable de la intensidad de la luz transmitida en el sensor, sometida a diversas mezclas de tequila y metanol, en orden creciente de concentración de metanol.

Es de resaltar la sensibilidad del sensor a la presencia de metanol, provocando un estrechamiento de la señal a medida que aumenta la concentración de metanol. Las variaciones de intensidad de la luz transmitida pueden explicarse en los siguientes términos: Primero, los nanorodillos de ZnO se impregnan de aire, cuando se introducen vapores en la cámara de detección. Esta desplaza al aire y genera un proceso de adsorción en la superficie de la materia activa, que altera sus propiedades ópticas, en particular, su índice de refracción. Una vez saturada la fibra óptica con los vapores, el efecto del cambio inducido en el índice de refracción provoca un aumento de la intensidad de la luz transmitida, efecto del que ya se ha hecho mención en otros experimentos de gases [45]. De forma análoga, cuando los compuestos volátiles son liberados del material activo, la intensidad de la luz transmitida disminuye hasta alcanzar el valor de equilibrio. Los tiempos de respuesta y recuperación de la reacción dependen de la naturaleza del compuesto de interés analítico (analito).

La resolución del sensor propuesto se determinó midiendo diferentes volúmenes de metanol puro hasta alcanzar el volumen mínimo detectable, los resultados se muestran en la Fig. 3.15. A partir del gráfico, es posible observar que la respuesta del sensor disminuye a medida que disminuye el volumen de metanol. Además, la señal es más estrecha en volúmenes superiores a 200 μL , mientras que a volúmenes más bajos tiende a disminuir y se vuelve más ancha. El volumen mínimo detectable encontrado fue de 25 μL , por debajo de este valor, la respuesta es indistinguible del ruido de referencia. La repetibilidad del sensor se evaluó por triplicado a un volumen fijo de 200 μL (Fig. 3.15b). Los resultados obtenidos presentan un comportamiento similar, tanto en intensidad como en tiempos de respuesta y recuperación.

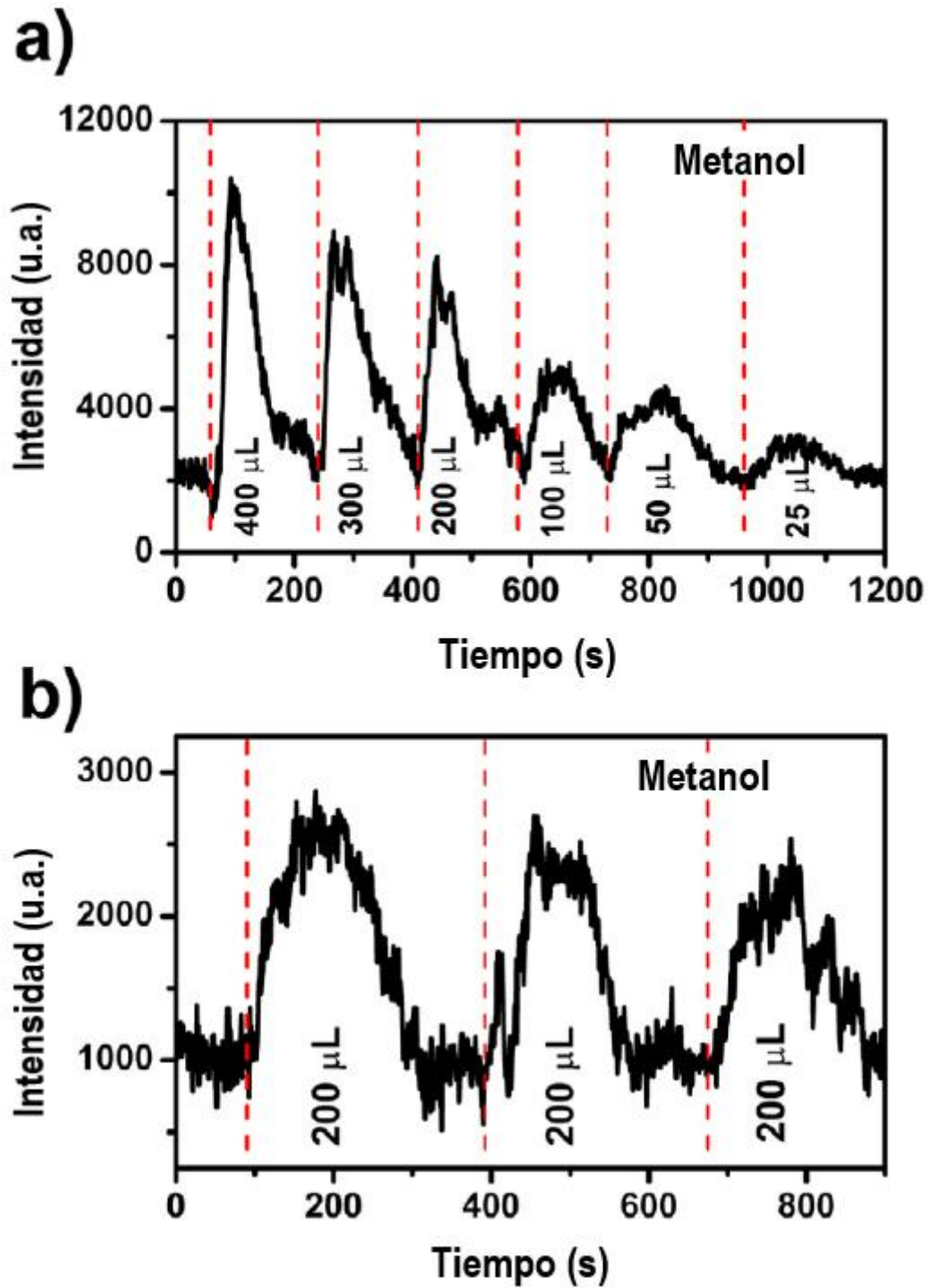


Fig. 3.15 a) Respuesta del sensor a diferentes volúmenes de metanol puro para determinar el volumen mínimo detectable. b) Prueba de repetibilidad del sensor expuesto a un volumen fijo de metanol puro.

Por otro lado, cuando las muestras se analizan en sentido inverso, desde metanol puro hasta tequila puro, la respuesta tiende a ampliarse a medida que aumenta la concentración de tequila. Además, hay cambios en la intensidad de la señal, como se puede ver en el ciclo de histéresis presentado en la Fig. 3.16. Sin embargo, la histéresis del sensor no es relevante dado que la aplicación del sensor es la detección de tequila adulterado, y no al revés. Por lo tanto, el detector siempre se utilizará en la dirección de tequila a metanol.

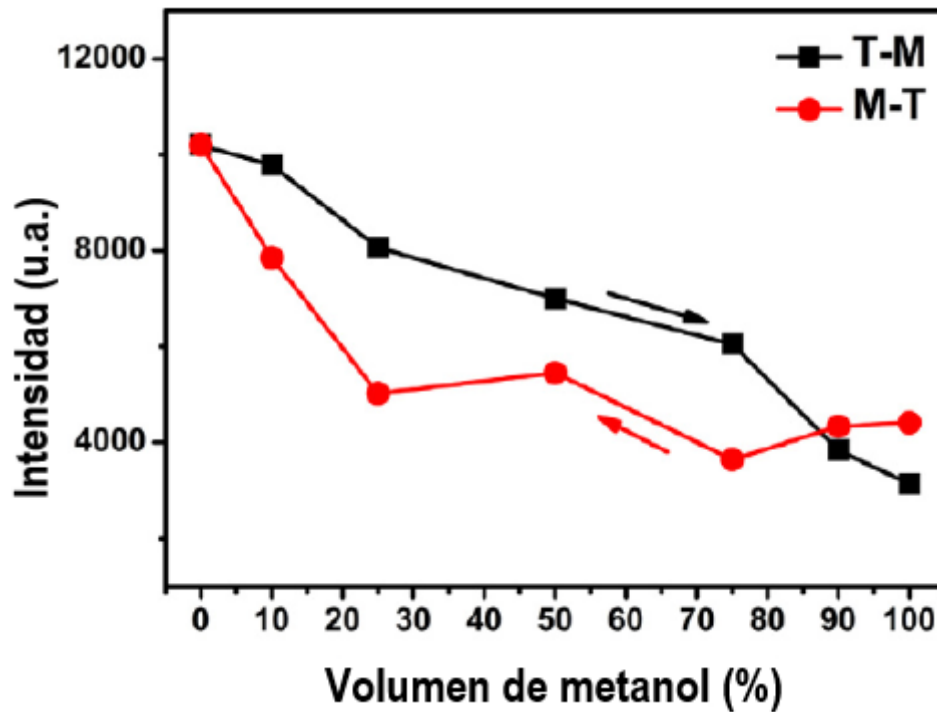


Fig. 3.16 Ciclo de histéresis del sensor, la flecha representa la dirección de la medición. La dirección hacia adelante está representada por cuadrados sólidos, mientras que la dirección hacia atrás está representada por círculos sólidos.

Además, para cuantificar la señal del sensor, los tiempos de respuesta y recuperación se determinaron a partir de los datos experimentales presentados en la Fig. 3.17. El tiempo de respuesta (t_{90}) se definió como el intervalo de tiempo para alcanzar un 90% del valor máximo después de la inyección del vapor. De manera similar, el tiempo de recuperación (t_{10}) se definió como el tiempo en que la respuesta disminuye al 10% del valor máximo (Fig. 3.13 inserto).

Los resultados del análisis de los tiempos de respuesta y recuperación se presentan en la Fig. 3.17 es posible notar que los tiempos de respuesta son altamente reproducibles, presentando valores similares tanto en dirección hacia adelante como hacia atrás. Sin embargo, los tiempos de recuperación son diferentes dependiendo de la dirección de la medición, presentando grandes diferencias en las mezclas con concentraciones entre 25% y 75% de metanol. Cabe señalar que este rango de concentración, donde la diferencia mayor, representa altos niveles de adulteración y muy por encima del rango útil del sensor.

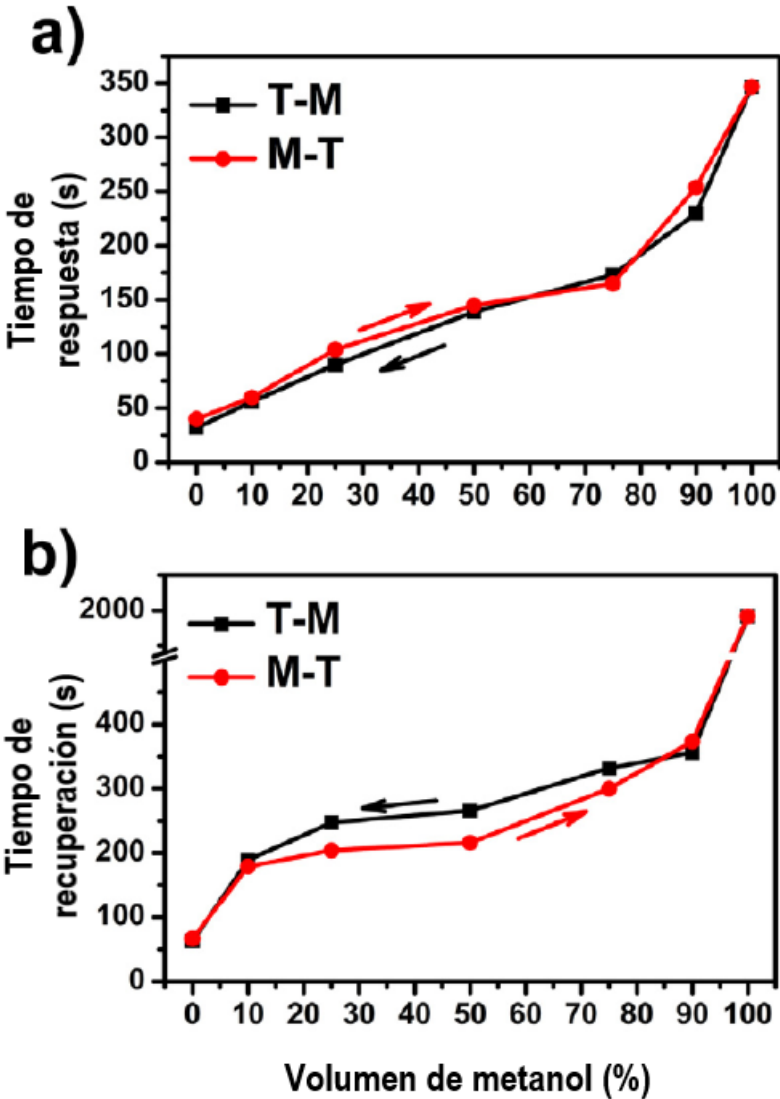


Fig. 3.17 Prueba de repetibilidad de a) respuesta y b) tiempos de recuperación del sensor propuesto. Las flechas indican la dirección en la que se llevaron a cabo las mediciones.

Conclusiones

- Las nanopartículas de SnO₂ se depositaron sobre fibras ópticas modificadas mediante las técnicas de recubrimiento por inmersión y por goteo. Las NPs obtenidas tienen una morfología esférica con diámetros cercanos a 20-30 nm. Este tamaño de partícula mejoraría en gran medida la sensibilidad al gas debido al número significativo de sitios activos en la superficie para la absorción de oxígeno y la reacción de la superficie, lo que daría lugar a cambios mayores en la intensidad de onda de campo evanescente.
- Se desarrolló un sensor de fibra óptica para detectar de dióxido de carbono mediante la modificación de una fibra óptica con una película delgada de SnO₂. El sensor propuesto es selectivo a los gases de fondo (aire) y al CO₂, volviendo la intensidad a su estado original tras retirar el gas objetivo. El tiempo de respuesta y de recuperación del sistema es de 44 y 62.7 segundos.
- Se fabricó un sensor de dióxido de carbono mediante la modificación de una fibra óptica con una película delgada de ZnO y ZnO decorada con nanopartículas de oro. El sensor propuesto puede responder a una atmósfera de CO₂ y recuperarse a su estado original una vez que se retira el gas. La fibra óptica modificada con ZnO presentó una mejor estabilidad con luz roja en comparación con los resultados obtenidos con luz verde. Sin embargo, para ambos casos la respuesta es variable después de ciclos de uso sucesivos. La incorporación de nanopartículas de oro mejora el tiempo de respuesta del sensor, pero prolonga su recuperación para ambas longitudes de onda. La sensibilidad del sensor podría mejorarse utilizando nanopartículas metálicas con bandas de absorción ubicadas cerca de la longitud de onda de la luz utilizada en los experimentos.
- Se desarrolló un sensor de fibra óptica basado en la intensidad de la luz transmitida para detectar tequila adulterado con metanol. Las diferencias observadas en la respuesta para vapores de metanol y tequila permiten una detección fácil y económica de metanol en tequilas comerciales.

- El método de fabricación del sensor es simple y reproducible, formando una película delgada homogénea y uniforme con un espesor medido de alrededor de 1 μm .
- El sensor presentó una buena respuesta al metanol puro con un volumen mínimo detectable de 25 μL y una buena repetibilidad.
- Además, presentó una buena respuesta a las mezclas de tequila y metanol en diferentes grados de adulteración con metanol.
- El sensor presentó cierta histéresis, pero no es relevante dada la aplicación del sensor. Los tiempos de respuesta y recuperación dependen del nivel de adulteración del tequila que muestra una disminución tanto en los tiempos de respuesta como de recuperación, y una señal más estrecha a medida que aumenta la concentración de metanol. Además, esta técnica se puede utilizar como control de calidad en laboratorios para distinguir el grado de adulteración y/o contaminación con metanol de tequila u otra bebida.
- En México, la máxima concentración de metanol permitido en bebidas alcohólicas tipo licor, como el tequila es de 3 g/L. El sensor desarrollado puede detectar como mínimo una adulteración de 33 veces más la concentración de metanol permitida, es decir el 10% del volumen total.

Bibliografía

- [1] N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 108, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 2–14, 2005.
- [2] W. J. F., MD, S. Michael, MD, A. the C. on Substance, and C. on N. A. Child, "Inhalant abuse," *Paediatrics*, vol. 119, pp. 1009–1017, 2007.
- [3] P. Alexander, "'Dusting' is the new killer high for teens," *NBC News*, 2005. [Online]. Available: <https://www.today.com/parents/dusting-new-killer-high-teens-2D80555302>.
- [4] American Adicction Centers, "Huffing Canned Air or Dust-Off : Side Effects , Signs , and More," 2018. [Online]. Available: <https://americanaddictioncenters.org/inhalant-abuse/side-effects/>.
- [5] N. H. Troy, G.-O. Ricardo, and S. S. S., "The how and why of electronic Hoses," *IEE Spectr.*, pp. 22–31, 1998.
- [6] K. Arshak, E. Moore, G. M. Lyons, J. Harris, and S. Clifford, "A review of gas sensors employed in electronic nose applications," *Sens. Rev.*, vol. 24, no. 2, pp. 181–198, 2004.
- [7] N. Yamazoe and K. Shimano, "New perspectives of gas sensor technology," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 138, no. 1, pp. 100–107, 2009.
- [8] D. Luna-Moreno, D. Monzón-Hernández, J. Villatoro, and G. Badenes, "Optical fiber hydrogen sensor based on core diameter mismatch and annealed Pd-Au thin films," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 125, no. 1, pp. 66–71, 2007.
- [9] I. Sayago *et al.*, "Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films," *Synth. Met.*, vol. 148, no. 1, pp. 15–19, 2005.
- [10] X. Wu and L. Tong, "Optical microfibers and nanofibers," *Nanophotonics*, vol. 2, no. 5–6, pp. 407–428, 2013.
- [11] X. Liu *et al.*, "A Survey on Gas Sensing Technology," *Sensors*, vol. 12, pp. 9635–9665, 2012.
- [12] G. Korotcenkov and B. K. Cho, "Sensors and Actuators B : Chemical Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey)," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 156, no. 2, pp. 527–538, 2011.
- [13] M. S. L. Tong, "Introduction," in *Subwavelength and Nanometer Diameter Optical Fibers*, Springer, 2009, pp. 1–14.

- [14] J. Hecht, "Fundamentals of Communications," in *Understanding Fiber Optics*, 5th ed., New Jersey: Prentice Hall, 2006, pp. 17–34.
- [15] S. P. Usha, S. K. Mishra, and B. D. Gupta, "Fiber optic hydrogen sulfide gas sensors utilizing ZnO thin film/ZnO nanoparticles: A comparison of surface plasmon resonance and lossy mode resonance," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 218, pp. 196–204, 2015.
- [16] P. R. Ohodnicki, M. Andio, and C. Wang, "Optical gas sensing responses in transparent conducting oxides with large free carrier density," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 2, 2014.
- [17] N. E. González-Sierra *et al.*, "Tapered optical fiber functionalized with palladium nanoparticles by drop casting and laser radiation for H₂ and volatile organic compounds sensing purposes," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, pp. 1–12, 2017.
- [18] M. Subramanian, V. V. Dhayabaran, D. Sastikumar, and M. Shanmugavadivel, "Development of room temperature fiber optic gas sensor using clad modified Zn₃(VO₄)₂," *J. Alloys Compd.*, vol. 750, pp. 153–163, 2018.
- [19] S. Vadivel, G. Balaji, and S. Rathinavel, "High performance ethanol and acetone gas sensor based nanocrystalline MnCo₂O₄ using clad-modified fiber optic gas sensor," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 85, no. September, pp. 267–274, 2018.
- [20] P. Sanchez, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. del Villar, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "Humidity sensor fabricated by deposition of SnO₂ layers onto optical fibers," in *Fifth European Workshop on Optical Fibre Sensors*, 2013, vol. 8794, pp. 1–5.
- [21] R. and C. H. F. Z. C. Ken K. and Qu, "Fundamentals of optical fibers," in *Fundamentals of optical fibers*, K. Chang, Ed. New Jersey: WILEY, 2012, pp. 10–17.
- [22] Z. Fang, K. K. Chin, R. Qu, and H. Cai, "Fundamentals of optical fibers," in *Fundamentals of Optical Fiber Sensors*, K. Chang, Ed. New Jersey: WILEY, 2012, pp. 18–39.
- [23] J. L. Snyder, A. W., "Fundamental properties of modes," in *Optical Waveguide Theory*, New York: Chapman and Hall, 1983, pp. 214–218.
- [24] H. C. ZUJIE FANG, KEN K. CHIN, RONGHUI QU, "Fundamentals of optical fibers," in *Fundamentals of Optical Fiber Sensors*, K. Chang, Ed. New Jersey: WILEY, 2012, pp. 30–31.
- [25] H. Fang, Zujie Chin, Ken K. and Qu, Ronghui and Cai, "Introduction," in *Fundamentals of Optical Fiber Sensors*, Kai Chang, Ed. New Jersey: WILEY, 2012, pp. 16–19.
- [26] G. Y. Chen, M. Ding, T. P. Newson, and G. Brambilla, "A Review of

- Microfiber and Nanofiber Based Optical Sensors,” *Open Opt. J.*, vol. 7, no. M3, pp. 32–57, 2013.
- [27] R. Palla and J. G. Webster, “Introduction to Sensor-Based Measurement Systems,” in *SENSORS AND SIGNAL CONDITIONING*, 2nd ed., I. JOHN WILEY & SONS, Ed. New York, 2001, pp. 12–15.
- [28] J. D. L. A. W. Snyder, “Material absorption,” in *Optical Waveguide Theory*, vol. 2, London: Chapman and Hall, 1983, pp. 124–126.
- [29] F. de Fornel, “Evanescent-field waveguide sensors,” in *Evanescent waves from newtonian optics to atomic optics*, Berlin: Springer, 2001, pp. 124–126.
- [30] G. Lifante, “Review of the electromagnetic theory of light,” in *Integrated Photonics Fundamentals*, London: John Wiley & Song, 2003, pp. 37–51.
- [31] D. Gerard O’Keeffe, “Development of Fibre Optic Evanescent-Wave Fluorescence-Based Sensors,” Dublin City University, 1995.
- [32] F. de Fornel, “Total internal reflection,” in *Evanescent waves from newtonian optics to atomic optics*, Berlin: Springer, 2001, p. 9.
- [33] F. de Fornel, “Evanescent-field waveguide sensors,” in *Evanescent waves from newtonian optics to atomic optics*, Berlin: Springer, 2001, pp. 114–120.
- [34] C. Zamarreño, I. Matias, and F. Arregui, “Nanofabrication Techniques Applied to the Development of Novel Optical Fiber Sensors Based on Nanostructured Coatings,” *Sensors Journal, IEEE*, vol. 12, no. 8, pp. 2699–2710, 2012.
- [35] Z. Gu and Y. Xu, “Design optimization of a long-period fiber grating with sol-gel coating for a gas sensor,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, pp. 3530–3536, 2007.
- [36] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, vol. 105. 2005.
- [37] D. K. Schwartz, “Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 52, pp. 107–137, 2001.
- [38] I. Bennion, J. A. R. Williams, L. Zhang, K. Sugden, and N. J. Doran, “Uv-written in-fibre Bragg gratings,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 28, pp. 93–135, 1996.
- [39] C. H. Chen *et al.*, “Novel U-shape gold nanoparticles-modified optical fiber for localized plasmon resonance chemical sensing,” *Microsyst. Technol.*, vol. 16, pp. 1207–1214, 2010.
- [40] R. Jarzebinska, C. S. Cheung, S. W. James, G. J. Ashwell, and R. P. Tatam, “Response of the transmission spectrum of tapered optical fibres to the deposition of a nanostructured coating,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 20, pp. 1–6, 2009.

- [41] I. M. Ishaq, A. Quintela, S. W. James, G. J. Ashwell, J. M. Lopez-Higuera, and R. P. Tatam, "Modification of the refractive index response of long period gratings using thin film overlays," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 107, pp. 738–741, 2005.
- [42] A. Veselov, C. Thür, V. Chukharev, M. Guina, H. Lemmetyinen, and N. V. Tkachenko, "Photochemical properties of porphyrin films covering curved surfaces of optical fibers," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 471, pp. 290–294, 2009.
- [43] J. I. N. Chamorro, M. E. Á. Ramos, Á. F. Pacheco, R. C. Carrillo, G. J. L. Sinotez, and R. S. Zeferino, "SnO₂ Nanoparticles Deposited on Optical Fibers and Glass Substrate for Gas Sensors Applications," *Microsc. Microanal.*, vol. 24, pp. 1772–1773, 2018.
- [44] A. Kar, S. Kundu, and A. Patra, "Surface Defect-Related Luminescence Properties of SnO₂ Nanorods and Nanoparticles," pp. 118–124, 2011.
- [45] S. Devendiran and D. Sastikumar, "Gas sensing based on detection of light radiation from a region of modified cladding (nanocrystalline ZnO) of an optical fiber," *Opt. Laser Technol.*, vol. 89, pp. 186–191, 2017.
- [46] CORNING, "Corning® SMF-28e® Optical Fiber Product Information." pp. 1–4, 2005.
- [47] C. Sharma, G. S. Rathore, and V. Dubey, "Determination of Optical Constants of SnO₂ Thin Film for Display Application," *Adv. Phys. Lett.*, vol. 1, pp. 38–42, 2014.
- [48] J. H. Xiao *et al.*, "Facile in situ synthesis of wurtzite ZnS/ZnO core/shell heterostructure with highly efficient visible-light photocatalytic activity and photostability," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, pp. 1–10, 2018.
- [49] H. Zeng, W. Cai, J. Hu, G. Duan, P. Liu, and Y. Li, "Violet photoluminescence from shell layer of Zn/ZnO core-shell nanoparticles induced by laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, pp. 1–4, 2006.
- [50] R. Sánchez Zeferino, M. Barboza Flores, and U. Pal, "Photoluminescence and raman scattering in ag-doped zno nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, pp. 1–7, 2011.
- [51] A. Umar, B. Karunagaran, E. K. Suh, and Y. B. Hahn, "Structural and optical properties of single-crystalline ZnO nanorods grown on silicon by thermal evaporation," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 4072–4077, 2006.
- [52] M. Edgar, R.-M. Carolina, M. Mauricio, G. Francisco, F. Víctor, and Z. Ramón, "Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 347, pp. 561–568, 2015.
- [53] B. Renganathan, D. Sastikumar, G. Gobi, N. Rajeswari Yogamalar, and A. Chandra Bose, "Nanocrystalline ZnO coated fiber optic sensor for ammonia gas detection," *Opt. Laser Technol.*, vol. 43, pp. 1398–1404, 2011.

- [54] W. Cao and Y. Duan, "Optical fiber-based evanescent ammonia sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 110, pp. 252–259, 2005.
- [55] G. H. Kuo *et al.*, "Sensing of ethanol with nanosize Fe-ZnO thin films," *J. Nanomater.*, pp. 1–3, 2009.
- [56] H.-J. Freund and M. . Roberts, "Surface chemistry of carbon dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 25, pp. 225–273, 1996.
- [57] K. Wysokiński, M. Napierała, T. Stańczyk, S. Lipiński, and T. Nasiałowski, "Study on the sensing coating of the optical fibre CO₂sensor," *Sensors (Switzerland)*, vol. 15, no. 12, pp. 31888–31903, 2015.
- [58] N. Gogurla, A. K. Sinha, S. Santra, S. Manna, and S. K. Ray, "Multifunctional Au-ZnO plasmonic nanostructures for enhanced UV photodetector and room temperature NO sensing devices," *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–9, 2014.
- [59] H. Vašková and M. Tomeček, "Rapid spectroscopic measurement of methanol in water-ethanol-methanol mixtures," in *MATEC Web of Conferences*, 2018, vol. 210, p. 02035.
- [60] K. MacNamara and A. Hoffmann, "Gas Chromatographic Technology in Analysis of Distilled Spirits," *Instrum. Methods Food Beverage Anal.*, pp. 303–346, 1998.
- [61] M. C. Cedeño, "Tequila production," *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 15, pp. 1–11, 1995.
- [62] S. M. Benn and T. L. Peppard, "Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 44, pp. 557–566, 1996.
- [63] M. G. López and J. P. Dufour, "Tequilas: Charm Analysis of Blanco, Reposado, and Anejo Tequilas," in *Gas Chromatography-Olfactometry the state of the art*, A. C. Society, Ed. ACS Symposium Series, 2001, pp. 62–72.