



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO Y DESARROLLO DE ESTRUCTURAS  
OPTICO INTEGRADAS PARA SU APLICACION EN EL  
SENSADO DE GASES**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN INGENIERIA**

ELECTRICA - INSTRUMENTACION

P R E S E N T A :

**HUGO ENRIQUE LAZCANO HERNÁNDEZ**

TUTOR

**CELIA SANCHEZ PEREZ**

MÉXICO 2009



**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Augusto García Valenzuela  
Secretario: Dr. Gabriel Eduardo Sandoval Romero  
1<sup>er.</sup> Vocal: Dra. Celia A. Sánchez Pérez  
1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Ignacio Zaldívar Huerta  
2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Marco Antonio Camacho López

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CCADET, UNAM, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F.

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Celia A. Sánchez Pérez

---

**FIRMA**

## Contenido

Índice	a
Resumen	i

### Capítulo I Estado del arte

1.1	Introducción.....	1
1.2	Sensado de gases.....	1
1.3	Sensado eléctrico de gases.....	2
	1.3.1 Materiales utilizados en el sensado eléctrico de gases.....	3
	1.3.2 Ventajas y desventajas del sensado eléctrico de gases.....	5
1.4	Sensores de gases basados en propiedades ópticas de los materiales.....	5
	1.4.1 Los Óxidos metálicos en el sensado óptico de gases.....	9
	1.4.2 El $WO_3$ en el sensado de óptico gases.....	9
1.5	Análisis del estado del arte.....	10
1.6	Propuesta de sensado.....	10
	Conclusiones del capítulo.....	12
	Referencias.....	12

### Capítulo II Consideraciones básicas

2.1	Introducción.....	15
2.2	Fenómenos crómicos.....	15
	2.2.1 Termocromismo.....	15
	2.2.2 Fotocromismo.....	16
	2.2.3 Electrochromismo.....	16
	2.2.4 Quimicromismo (Gascromismo).....	17
2.3	Cinética de adsorción de gases sobre sólidos.....	18
	2.3.1 Energía superficial.....	18
	2.3.2 Adsorción sobre sólidos.....	18
2.4	Óptica Integrada.....	23
	2.4.1 Propagación de señales electromagnéticas en guías de onda dieléctricas.....	23
2.5	Guía de onda plana con perfil de índice escalonado.....	25
	2.5.1 Análisis de la guía de onda plana mediante la teoría de rayos.....	25
	2.5.2 Análisis de la guía plana mediante las ecuaciones de Maxwell.....	27
	2.5.3 Distribución del campo en un guía de onda.....	30
2.6	Guía de onda canal.....	31
	2.6.1 Tipos de estructuras de la Guía de onda canal.....	31
	2.6.2 Métodos de análisis para modos propagados en guías de onda de Tipo canal.....	32

2.6.3	<i>Método del índice efectivo</i> .....	32
2.7	<b>Estructura OI propuesta para el diseño de sensores O.I.</b> .....	34
2.8	<b>Mecanismo de sensado de NH<sub>3</sub> utilizando WO<sub>3</sub> como material sensible.</b> ..	35
	<b>Conclusiones del Capítulo</b> .....	36
	<b>Referencias</b> .....	37

### Capítulo III

#### Depósito y caracterización de películas delgadas de WO<sub>3</sub>

3.1	<b>Introducción</b> .....	38
3.2	<b>Depósito del WO<sub>3</sub> por el método de erosión catódica</b> .....	38
3.3	<b>Caracterización óptica del WO<sub>3</sub></b> .....	39
	3.3.1 <i>Montaje experimental</i> .....	39
	3.3.2 <i>Influencia del fotocromismo en las propiedades ópticas del WO<sub>3</sub></i> .....	41
	3.3.3 <i>Influencia del termocromismo en las propiedades ópticas del WO<sub>3</sub></i> ....	42
3.4	<b>Detección óptica de NH<sub>3</sub> utilizando luz blanca</b> .....	43
	3.4.1 <i>Pruebas de sensado de NH<sub>3</sub> a 100°C con luz policromática</i> .....	43
3.5	<b>Pruebas de sensado con luz monocromática</b> .....	46
	3.5.1 <i>Pruebas de sensado de NH<sub>3</sub> a 90°C con λ=830nm</i> .....	46
	3.5.2 <i>Pruebas de sensado de NH<sub>3</sub> a 90°C con λ=980nm</i> .....	47
	3.5.3 <i>Pruebas de sensado de NH<sub>3</sub> a 90°C con λ=1550nm</i> .....	47
3.6	<b>Caracterización morfológica y estructural del WO<sub>3</sub></b> .....	48
	3.6.1 <i>Análisis superficial del WO<sub>3</sub> mediante Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)</i> .....	48
	3.6.2 <i>Análisis estructural del WO<sub>3</sub> mediante efecto Ráman</i> .....	49
3.7	<b>Depósito de WO<sub>3</sub> a menor espesor (nm)</b> .....	50
	3.7.1 <i>Caracterización Ráman</i> .....	51
3.8	<b>Cálculo de las constantes ópticas del WO<sub>3</sub></b> .....	52
	3.8.1 <i>Método numérico Swanepoel</i> .....	52
	3.8.2 <i>Método Analítico</i> .....	55
	<b>Conclusiones del capítulo</b> .....	57
	<b>Referencias</b> .....	58

### Capítulo IV

#### Diseño del sensor óptico integrado

4.1	<b>Introducción</b> .....	59
4.2	<b>Sensor óptico integrado para la detección de NH<sub>3</sub></b> .....	60
	4.2.1 <i>Estructura del sensor</i> .....	60
	4.2.2 <i>Operación del sensor</i> .....	60
4.3	<b>Proceso de sensado del NH<sub>3</sub></b> .....	61
4.4	<b>Cálculo de las características geométricas del sensor</b> .....	63
4.5	<b>Prototipo de Sensor Óptico Integrado</b> .....	67
4.6	<b>Fabricación de prototipos</b> .....	67

	<i>4.6.1 Caracterización de las guías de onda.....</i>	69
<b>4.7</b>	<b>Análisis de los prototipos.....</b>	71
	<i>4.7.1 Prototipo 1.....</i>	71
	<i>4.7.2 Prototipo 2.....</i>	73
<b>4.8</b>	<b>Pruebas de sensado de prototipos con luz monocromática.....</b>	73
	<i>4.8.1 Pruebas de sensado de NH<sub>3</sub> a <math>\lambda=1550\text{nm}</math>.....</i>	74
	<b>Conclusiones del capítulo.....</b>	75
	<b>Referencias.....</b>	76
	<b>Conclusiones generales.....</b>	77
	<b>Perspectivas.....</b>	79
	<b>Apéndices.....</b>	80
	<b>Apéndice A: El amoniaco.....</b>	81
	<b>Apéndice B: Método de Swanepoel.....</b>	86
	<b>Apéndice C: Publicación Internacional .....</b>	92

## Resumen

En este trabajo se analiza el estado del arte de los sensores de gas que basan su operación en las propiedades ópticas de los materiales, haciendo énfasis en el uso de trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) como material sensible. Se analizan las características del sensado óptico, y se hace una comparación con su contraparte eléctrica, área donde se han realizado la mayor cantidad de trabajos. En base a las necesidades encontradas en la literatura, se plantea nuestra propuesta de sensado, basada en la óptica integrada sobre vidrio y en la utilización de  $\text{WO}_3$  como material sensible, para realizar el sensado de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). En términos generales este trabajo se divide en tres partes, una es la elaboración de las películas delgadas de  $\text{WO}_3$  y su caracterización óptica, morfológica y estructural; la segunda es el diseño del sensor tomando como elemento sensible el  $\text{WO}_3$  y la tercera, la fabricación de prototipos para el sensado de  $\text{NH}_3$ , basados en el  $\text{WO}_3$ .

La fabricación de películas delgadas de  $\text{WO}_3$  se realizó mediante la técnica de erosión catódica. La caracterización óptica (UV-VIS-IR), se lleva a cabo mediante el análisis de la transmitancia de las muestras bajo diferentes condiciones ambientales. Adicionalmente se realiza una caracterización estructural y morfológica de las muestras más sensibles al  $\text{NH}_3$ . También se analiza cómo influyen en las propiedades ópticas del  $\text{WO}_3$ , la radiación UV (fotocromismo) y la temperatura (termocromismo). Al descartar la influencia de fenómenos crómicos no deseados, se realiza el análisis de las variaciones en la transmitancia del  $\text{WO}_3$  al estar en contacto con el  $\text{NH}_3$  en forma gaseosa (gascromismo). En base a los resultados espectrales, se realizaron análisis con fuentes láser comerciales a longitudes de onda, donde el  $\text{WO}_3$  presentó la mayor sensibilidad ( $\lambda=830\text{nm}$ ,  $\lambda=980\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$ ). Por otro lado, utilizando el modelo del resonador simple y la ley de Lamber-Beer, se calcularon los valores del índice de refracción, parte real ( $n'$ ) e imaginaria ( $n''$ ) de la muestra de mejor respuesta gascrómicas (M4).

En base a un análisis de los fenómenos que definen cómo es la interacción del  $\text{NH}_3$  con el  $\text{WO}_3$  y a un análisis de la distribución del campo óptico en el dispositivo antes del sensado, se propone una estructura Óptica Integrada (OI), que modela el funcionamiento del sensor. Finalmente, conociendo el índice de refracción ( $n$ ), tanto parte real ( $n'$ ) como imaginaria ( $n''$ ) de la muestra que presentó la mejor respuesta a la presencia del  $\text{NH}_3$  (M4) y con ayuda de métodos numéricos, se calculan las dimensiones del prototipo.

La gran mayoría de los desarrollos revisados en la literatura que utilizan óxidos metálicos y en particular  $\text{WO}_3$  para la detección de gases, son trabajos que realizan caracterizaciones de los materiales, pero que no hacen propuestas de dispositivos o sistemas, donde se implementen los materiales analizados. Es aquí donde este trabajo tiene aportaciones en el área de diseño y fabricación de dispositivos ópticos para el sensado de gases, ya que aplicamos los resultados de la caracterización del  $\text{WO}_3$ , para la elaboración de sensores de  $\text{NH}_3$ .

El diseño del sensor OI, tiene el objetivo de calcular las características optogeométricas de los materiales que forman el dispositivo, para poder realizar la detección del  $\text{NH}_3$ . El proceso de diseño implementado para la elaboración de los prototipos OI para la detección

de  $\text{NH}_3$ , incluye la descripción de la estructura OI utilizada, el análisis del mecanismo de sensado, el cálculo de las dimensiones del dispositivo y finalmente su fabricación. Se modela numéricamente la propagación del campo en los dispositivos propuestos, se caracterizan y se les realizan pruebas de sensado. Finalmente se discuten los resultados obtenidos con el objetivo de validar el proceso de diseño.

La tesis se encuentra dividida en cuatro capítulos: en el capítulo uno se toca el tema del estado del arte. En el capítulo dos se presentan los fundamentos teóricos que se utilizan y dan sustento al trabajo experimental. En el capítulo tres se muestran los resultados de la elaboración y caracterización de las películas delgadas de  $\text{WO}_3$ , así como el cálculo de las constantes ópticas del  $\text{WO}_3$  utilizadas para el diseño del sensor. En el capítulo cuatro se presenta el diseño, fabricación y prueba de sensores para la detección óptica de  $\text{NH}_3$ . Finalmente se presentan las conclusiones generales del trabajo.

Adicionalmente, se presentan dos apéndices con información técnica sobre el amoníaco y sobre el método numérico utilizado para el cálculo de las constantes ópticas del  $\text{WO}_3$  a partir de los espectros de transmitancia (Método de Swanepoel).

## Summary

The state-of-the-art of the gas sensors which base their operation in the optical properties of the materials is analyzed, we emphasize the use of tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) as sensitive material. The optic sensing is analyzed, characterized and compared with the electrical one, area where the greater amount of works has been realised. According with the needs founded in literature, our sensing proposal considers works with a glass optic integrated device with  $\text{WO}_3$  as sensible material, to realise the ammonia ( $\text{NH}_3$ ) sensing. This work is divided basically in three parts: the elaboration of the  $\text{WO}_3$  thin films and its optical, morphologic and structural characterization; second, the design of the sensor taking  $\text{WO}_3$  as sensitive material and third, the manufacture of the prototypes for  $\text{NH}_3$  sensing.

The  $\text{WO}_3$  thin films deposition was realised by means of the sputtering technique. The optical characterization (UV-VIS-IR), is carried out by means of transmittance analysis of  $\text{WO}_3$  samples under different environmental conditions. Additionally an structural and morphologic characterization of the most sensitive samples was realised. Also it is analyzed the influence of UV radiation (photochromism) and temperature (thermochromism), in the  $\text{WO}_3$  optical properties. When discarding the influence of not wished chromic phenomena, is realised the analysis of the variations in the  $\text{WO}_3$  transmittance the due to  $\text{NH}_3$  gas (gaschromism). According with the spectral results, analyses with monochromic sources were realised, where the  $\text{WO}_3$  presented the greater sensitivity ( $\lambda=980\text{nm}$ ,  $\lambda=1550\text{nm}$  and  $\lambda=830\text{nm}$ ). On the other model using the simple resonator model and the law of Lambert-Beer, the values of the refractive index (real ( $n'$ ) and imaginary part ( $n''$ )) of the most sensitive sample were calculated.

In agreement with the analysis of the phenomena which define how it is the interaction of the  $\text{NH}_3$  with the  $\text{WO}_3$  and with the analysis of the optical field distribution in the device before the sensing, an optic integrated structure (OI) was proposed. Finally, knowing the real ( $n'$ ) and imaginary part ( $n''$ ) of refractive index ( $n$ ) of the sample which presented the best answer to the  $\text{NH}_3$  presence and with the support of numerical methods, the geometrical dimensions of the prototype were calculated.

Many developments reviewed in literature that use metallic oxides and in particular  $\text{WO}_3$  for the gas detection, realise characterizations of the materials, but they do not make proposals of devices or systems, where the analyzed materials are implemented. It is here where this work tries to innovate, designing and making an integrated optical device for the optical sensing where the results of the  $\text{WO}_3$  characterization are applied.

The OI sensor design, has the objective to calculate the optogeometric characteristics of the materials that compose the device, to be able to realise the detection of the  $\text{NH}_3$ . The design process implemented for the elaboration of OI prototypes for  $\text{NH}_3$  detection, includes the description of OI structure, the sensing mechanism analysis, the calculation of the device dimensions and finally its manufacture. The field propagation in the prototypes is modeled numerically, additionally the prototypes are characterized through sensing test. Finally the obtained results are analyzed with the aim to enhance the process design.



The thesis is divided in four chapters: in chapter one the subject of the state-of-the-art is touched. In chapter two the theoretical foundations appear that are used and given sustenance to the experimental work. In chapter three the results of the elaboration and characterization of  $\text{WO}_3$  thin films are showed, as well as the calculation of the  $\text{WO}_3$  optical constants used for the design of the sensor. In chapter four appears the design, manufacture and test of sensors for the optical  $\text{NH}_3$  detection. Finally the general conclusions of the work appear. Additionally, we include two appendices with technical information about  $\text{NH}_3$  and the numerical method used for the  $\text{WO}_3$  optical constants calculation from the transmittance spectra (Swanepoel's method).

# Capítulo I

## Estado del arte

### 1.1 Introducción

En este primer capítulo se pretende contextualizar el trabajo realizado durante la investigación doctoral, iniciando con un análisis del estado del arte en donde se sitúa la propuesta de sensado. Primeramente se analiza de manera muy general el desarrollo de los sensores que basan su funcionamiento en fenómenos eléctricos para la detección de gases, se comentan cuales son los principales materiales que se utilizan para llevar a cabo el proceso de detección (materiales sensibles), y se discuten sus características. Posteriormente se analiza el estado del arte de los sensores de gas que basan su operación en las propiedades ópticas de los materiales, haciendo énfasis en el uso de óxidos metálicos como materiales sensibles y en particular en el uso de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ). También se analizan las características del sensado óptico, y se hace una comparación con su contraparte eléctrica, área donde se han realizado la mayor cantidad de trabajos. Finalmente en base a las necesidades encontradas en la literatura, se plantea nuestra propuesta de sensor, basada en la óptica integrada sobre vidrio y en la utilización de  $WO_3$  como material sensible, para realizar el sensado de  $NH_3$ .

### 1.2 Sensado de gases

De acuerdo a nuestra experiencia, el desarrollo de sensores basados en propiedades eléctricas de los materiales son, en muchos casos, una plataforma de partida para el desarrollo de las propuestas ópticas; pues el desarrollo en el área eléctrica es notablemente más amplio. Por otro lado, la mayoría de los materiales utilizados para el desarrollo de sensores ópticos, han sido utilizados previamente en el sensado eléctrico, por lo que la búsqueda de materiales exitosos para el sensado óptico no parte de cero. Es por ello que presentamos primeramente conceptos generales que comparten ambas tecnologías, con la intención de situar el origen de nuestro trabajo.

En términos generales, el sensado de gases se realiza a través de una película delgada de material sensible, con la que se mantiene el contacto con la sustancia a detectar; dicha capa sensible es además la interfase que permite la transducción de los cambios físicos y/o químicos ocurridos en el material, en variaciones de los campos eléctricos u ópticos, que son los que finalmente se monitorean, figura 1.1. Cuando lo que se miden son las variaciones de las propiedades eléctricas del material para la detección de gases, se trata de un sensado eléctrico. Si lo que se miden son las variaciones de las propiedades ópticas, se trata de un sensado óptico. La operación en ambos casos es en tiempo real.

La sensibilidad, la selectividad, la temperatura y los tiempos de operación del proceso de sensado, están definidos por el tipo de reacción o reacciones químicas que se lleven a cabo entre el material sensible y la sustancia a detectar. Estas pueden ser: fisisorción, quimisorción, partición, precipitación, intercambio iónico u óxido-reducción [1].

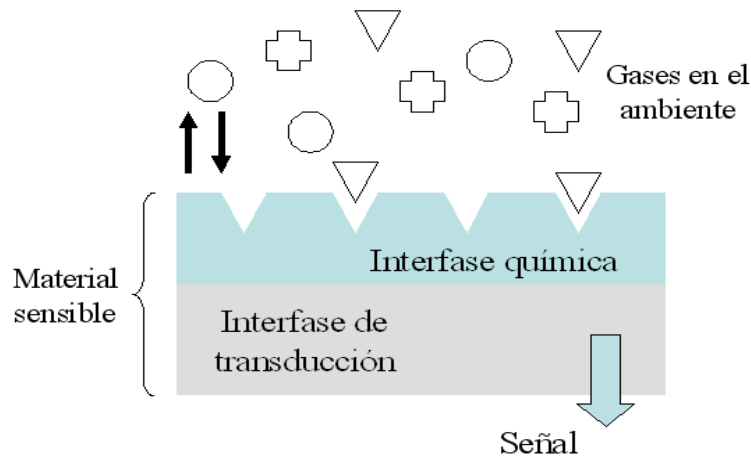


Figura 1.1 Corte transversal del material sensible de un sensor químico.

En la figura 1.1 se observa en términos generales, el corte transversal de un sensor químico. Se muestra que solo habrá interacción con aquella sustancia que sea químicamente afín. La afinidad química depende del tipo de material sensible, de las características del gas, de la energía del sistema, así como del tipo de reacción física ó química que se presente.

### 1.3 Sensado eléctrico de gases.

Las propiedades eléctricas que generalmente se observan en los materiales para llevar a cabo la detección de los gases son: resistencia, conductancia, conductividad, frecuencia de oscilación, campo eléctrico y campo magnético. La magnitud de los cambios de estas propiedades físicas se relaciona con las concentraciones del gas en el ambiente, para así poder calibrar el dispositivo. En la tabla 1, se muestra una lista de las propiedades eléctricas observadas en diferentes materiales así como los gases que son detectados.

Propiedad	Material Sensible utilizado	Gases detectados
Resistencia	Acrylic acid [2]	NH <sub>3</sub>
Resistencia	polypyrrole sobre vidrio [3]	NH <sub>3</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , y O <sub>2</sub>
Resistencia	polythiophene (pTh) y poly 3-n- (pDpTh) [4]	NH <sub>3</sub> , cloroformo, metanol y etanol
Resistencia	WO <sub>3</sub> , Au y MoO <sub>3</sub> [5]	NH <sub>3</sub>
Resistencia	Polianilina [6]	NH <sub>3</sub>
Conductancia	Nanotubos en películas de CNx [7]	NH <sub>3</sub> , acetona y etanol
Conductancia	CuBr [8]	NH <sub>3</sub>
Conductancia	WO <sub>3</sub> [9]	NH <sub>3</sub> y NOx
Conductividad	poly(p-xylylene) [10]	NH <sub>3</sub>
Conductividad	JFET (pGaAs) [11]	NH <sub>3</sub> , metano, CO y NO <sub>2</sub>
Campo Mag.	poly (acrylic acid -co-isoctylacrilato) [12]	NH <sub>3</sub>
Campo Eléc.	Silicio [13]	NO <sub>2</sub>

Tabla 1.1. Propiedades eléctricas analizadas en diferentes materiales para su aplicación en el sensado de gases

Los materiales utilizados para el sensado de gases, responden a la presencia de diferentes sustancias y por lo general sus propiedades son reversibles al limpiar la atmósfera en la que se encuentran. La mayoría de los materiales listados en la tabla 1, son polímeros semiconductores y óxidos metálicos. Ambos materiales también se han empezado a utilizar en el sensado óptico.

### 1.3.1 Materiales utilizados en el sensado eléctrico de gases.

Los materiales sensibles utilizados en el desarrollo de sensores, generalmente son capas delgadas de polímeros conductores, de metales, de óxidos metálicos o de semiconductores. Los polímeros conductores, han tenido una gran aplicación en diversas áreas como la electrónica. El desarrollo de sensores de gases no ha sido la excepción, pues su fabricación es rápida, relativamente económica y no requieren la instalación de un cuarto limpio; son flexibles, elásticos y maleables, permitiendo la realización de películas y cables de baja densidad. Como desventajas, presentan una menor capacidad de respuesta en comparación con los óxidos metálicos y su vida útil es menor [3].

Por otro lado, tradicionalmente se han utilizado a los óxidos metálicos, tanto puros como en aleaciones, para el sensado electroquímico de gases dadas sus ya conocidas propiedades crómicas [14]. Entre ellos se encuentran: SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y WO<sub>3</sub>. Adicionalmente el uso de películas delgadas de óxidos metálicos está muy extendido, debido a la existencia de gran cantidad de métodos de depósito y crecimiento, entre los que destaca el método de erosión catódica. En la tabla 2 [14], se muestra una lista de diferentes materiales analizados para su potencial aplicación en la fabricación de un sensor. En muchos casos se cita a estos trabajos como sensores de gases, cuando en realidad solo se analiza la respuesta del material y no se propone un dispositivo sensor.

Material sensible	Gas detectado	Sensibilidad [ppm]	Temperatura de sensado [°C]	Año
<b>Semiconductor</b>				
SiO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	0.05-5	420	1987
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub>	0.01-5	350	1992
WO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	10-160 ppb	200-400	2000
Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O <sub>3</sub>	0.4-6	275	2000
Pt – SnO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	1-1000	250-300	1996
Al, Pt, Pd, SnO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	50-5000	300	1997
<b>Polímeros</b>				
Polypyrrole	Metanol	0-15%	25	1989
Polypyrrole	NH <sub>3</sub>	1-1000	20	1996
Polianilina	NH <sub>3</sub>	1-350	20	1996

Tabla 2. Materiales analizados para su potencial aplicación en la fabricación de sensores de gas.

Los sensores que utilizan polímeros trabajan a menores temperaturas, pero con el inconveniente de presentar un menor rango dinámico de operación y un mayor tiempo de respuesta [3]. Por el contrario, los óxidos metálicos tienen un excelente desempeño, pueden detectar muy pequeñas concentraciones de gas, en menores tiempos pero con el inconveniente de trabajar a temperaturas muy altas. Para mejorar el desempeño de los óxidos metálicos, es muy común doparlos con cantidades muy precisas de otros materiales, que funcionan como catalizadores. El método más utilizado para el depósito de óxidos metálicos es el de erosión catódica (DC o RF), los cuales pueden o no ser asistidos por magnetron.

En la literatura es posible encontrar una gran cantidad de trabajos que estudian la respuesta del WO<sub>3</sub> a diferentes fenómenos crómicos, pero sin lugar a dudas la mayoría de los trabajos se centran en su respuesta electrocrómica [14]. En el área de sensado de gases, el WO<sub>3</sub> es

utilizado principalmente para detectar NH<sub>3</sub>, CO, Ozono, NO<sub>2</sub>, Etanol y H<sub>2</sub>. En contraparte sus propiedades ópticas no han sido debidamente aprovechadas.

La tabla 3 muestra las condiciones bajo las cuales se ha utilizado el WO<sub>3</sub>, tanto puro como dopado, para el sensado de diversos gases. Se observa que las temperaturas de operación del WO<sub>3</sub> van desde los 110° C hasta los 650° C, llegando a detectar concentraciones de 1 ppm de NH<sub>3</sub>, con tiempos de respuesta estable en promedio de 15 minutos. La detección se da en tiempos de 1 minuto como mínimo y 40 minutos como máximo.

Sistema de Sensado	Material Sensible	Método de Depósito	Gas Detectado	Concentración [ppm]	Temperatura (T) [°C]	tiempo (t) de Lectura [min]
Resistivo [15]	WO <sub>3</sub>		CO	14	450	20 a 40
Resistivo [16]	WO <sub>3</sub>	RF Magnetron Sputtering	Ozono	0,8	300	
Potencial [17]	WO <sub>3</sub> /YSZ/Pt	Químico	NO	650	650	1
			NO <sub>2</sub>	100	650	1
Resistivo[18]	WO <sub>3</sub> , Alumina	RF Magnetron Sputtering	NO <sub>2</sub>	1	200	2
			Etanol	100	200	1
			NH <sub>3</sub>	100	250	1
Resistivo[19]	WO <sub>3</sub>	RF Sputtering	3 Metilbutanol	10	300-400	10 a 15
			1 Heptanol	1	300-400	10 a 15
Conductancia [20]	WO <sub>3</sub>	Advance Reactive Gas Deposition	H <sub>2</sub> S	10	300	5
			CO <sub>2</sub>	50	320	5
			NO <sub>2</sub>	5	320	5
Resistivo[21]	WO <sub>3</sub> Puro y Dopado	RF Magnetron Sputtering	NH <sub>3</sub>	1000	110	1
			H <sub>2</sub> S	4	110 a 260	7
			NO <sub>2</sub>	10	110 a 260	1
			CO	1000	110 a 260	1
Conductancia [22]	WO <sub>3</sub> /ZnO/36°	RF Sputtering	Etanol	500	300	5
Resistivo [23]	WO <sub>3</sub> , puro y dopado con Cu y V al 2%	"Soft Chemical"	NH <sub>3</sub>	100	200 a 360	10
			NO <sub>2</sub>	1	200 a 360	10
			CO	100	200 a 360	10
Resistivo [24]	WO <sub>3</sub> , puro y dopado: Ti y Mo	Sputtering	Xileno	1	400 a 500	5
			CS <sub>2</sub>	1	400 a 500	5
Resistivo[25]	WO <sub>3</sub>	RF Sputtering	NO <sub>2</sub>	0,1	370	2
			NH <sub>3</sub>	1	350	1
			Etanol	1	370	1

Tabla 3. Análisis de películas de WO<sub>3</sub> con diferentes características para su aplicación en el sensado de gases

La mayoría de los trabajos listados en la tabla 3, son caracterizaciones eléctricas de los materiales, y no muestran el desarrollo de un sensor como tal. De hecho pocos trabajos son los que proponen un dispositivo o sistema donde se implemente el material analizado. También hacen falta modelos teóricos que permitan explicar cómo es que se lleva a cabo el mecanismo de sensado, pues sin ello, no es posible pensar en un proceso de diseño de sensores. Solo se han encontrado modelos que explican la detección de H<sub>2</sub> en WO<sub>3</sub>.

### *1.3.2 Ventajas y desventajas del sensado eléctrico de gases.*

Una de las principales ventajas con las que cuenta el desarrollo de sensores eléctricos es el soporte de una industria de la electrónica madura, que cuenta con una avanzada tecnología y una enorme infraestructura que le permite el ágil desarrollo de nuevos prototipos compatibles con la tecnología existente y con la posibilidad de una fabricación a gran escala con bajos costos de producción. Paralelamente a esta tecnología han surgido otras que la complementan y que permiten el desarrollo de nuevos dispositivos, tal es el caso de la óptica. En particular el uso de la fibra óptica (FO) vino a revolucionar la industria de las telecomunicaciones y ésta a su vez la del sensado óptico, demandando sistemas que sean compatibles con este canal de comunicación, permitiendo el desarrollo de dispositivos con cualidades físicas que complementa a la electrónica.

Es aquí donde el desarrollo de dispositivos ópticos y en particular los sensores, tienen su nicho de crecimiento. Pues basta con recordar que la mayoría de los gases a sensar son inflamables, por lo que el riesgo de un accidente se incrementa al utilizar sistemas eléctricos; además son corrosivos, por ello trabajar la FO o la óptica integrada (OI) sobre vidrio ayuda a incrementar la vida útil del dispositivo. Por ello, el desarrollo de sensores ópticos para la detección de gases es una vía para incrementar la seguridad e higiene industriales. Además ofrece la posibilidad de implementar dispositivos inmunes al ruido electromagnético, procesos de elaboración más sencillos y económicos [14]. Adicionalmente, dadas las temperaturas de operación, se tiene la posibilidad de implementar dispositivos en OI sobre vidrio, los cuales se acoplan eficientemente a las FO.

### **1.4 Sensores de gases basados en propiedades ópticas de los materiales**

Las propiedades ópticas que se modifican en los materiales para llevar a cabo la detección de gases son: parte imaginaria del índice de refracción (absorción), la cual se manifiesta en los cambios de intensidad de la señal y parte real del índice de refracción, la cual se manifiesta en los cambios de fase de la señal. Ambos sistemas pueden ser implementados en óptica de volumen, en fibras ópticas o en óptica integrada. Existen diversos fenómenos crómicos que pueden ocasionar variaciones en las propiedades ópticas de los materiales, como lo son: termocromismo, fotocromismo, electrocromismo y gascromismo. Debido a las condiciones de medición, es muy común que se manifiesten simultáneamente varios fenómenos crómicos. En particular, para el sensado de gases es indispensable conocer principalmente la influencia del termocromismo en las variaciones de las propiedades ópticas del material para conocer de manera precisa los cambios debidos al gascromismo.

Los materiales que se utilizan en el sensado óptico son principalmente películas delgadas de: óxidos metálicos [15-25], polímeros y tintes líquidos [26-29]. Como puede observarse corresponden a los mismos grupos de materiales utilizados en el sensado eléctrico, aunque con diferencias geométricas y estructurales convenientes para el sensado óptico. Por ejemplo en el área óptica, son necesarias películas delgadas transparentes a la longitud de onda de operación del sensor. Por ello, para el diseño de sensores ópticos se debe conocer la zona espectral donde el material es más sensible al gas en cuestión.

La mayoría de los trabajos que abordan el sensado de gases por técnicas ópticas, son trabajos basados solo en la caracterización de materiales bajo diferentes condiciones ambientales. La figura 1.2 muestra un montaje experimental típico para las pruebas de

sensado [35], el cual está compuesto por un sistema de control de flujo de gases, que puede ser un sistema de válvulas y flujómetros, o como en este caso, un sistema de flujo de masas; de una cámara de pruebas con condiciones ambientales controladas, que es donde se coloca la muestra; un sistema de fuente lumínica y fotodetector; y un sistema de captura y procesamiento de la información. Con pequeñas modificaciones en función de las características de cada experimento, esta configuración experimental es utilizada ampliamente en diferentes trabajos, para el análisis de los materiales por transmitancia óptica. En este caso se utiliza a la FO solo como canal de comunicación.

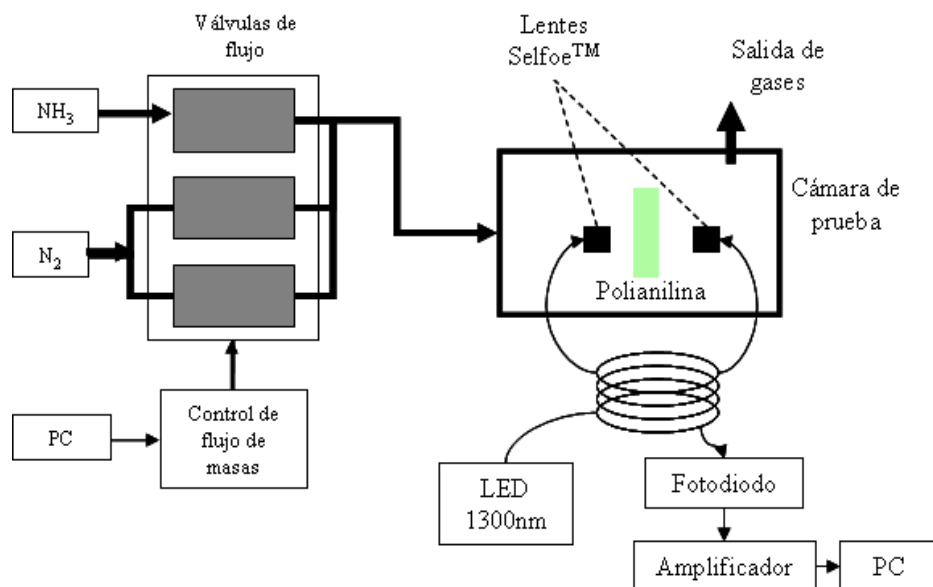


Figura 1.2 Montaje experimental para el sensado de  $\text{NH}_3$  por transmisión, utilizando una película de polianilina

La aparición de las fibras ópticas vino a revolucionar la industria de las telecomunicaciones, y ésta a su vez la del sensado óptico, es por ello que en esta área en particular han aparecido un gran número de propuestas de sensado. Los hay para medir presión, temperatura, frecuencia, volumen, posición, altitud, campos electromagnéticos, y una gran variedad de especies químicas y biológicas; pues dada su naturaleza resultan prácticos para el sensado remoto. En el caso del sensado de especies químicas, es muy común que se utilicen FO a las que se les retire la cubierta externa (cladding), dejando el núcleo de la FO desnudo y en su lugar se les deposite algún material sensible. Generalmente el índice de refracción del material sensible es mayor, lo que origina un reajuste del campo óptico al interior de la FO. Adicionalmente, la mayoría de los materiales utilizados en el sensado de gases también son absorbentes, lo que ocasiona la atenuación del campo óptico, figura 1.3.

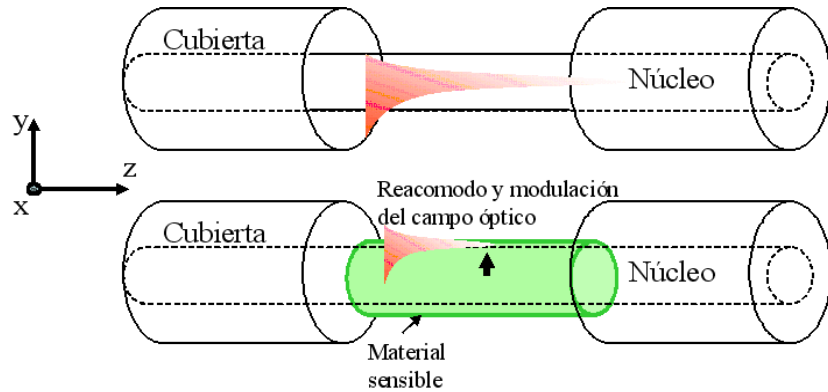


Figura 1.3 Sección transversal de un sensor elaborado sobre una fibra óptica.

La figura 1.4, muestra el arreglo experimental típico para el caso de una FO cubierta por una tinta de metilato y/o etilato, el cual es una material sensible al  $\text{NH}_3$ . En este caso se utiliza a la FO tanto como canal de comunicación, como elemento donde se lleva a cabo la modulación de la señal.

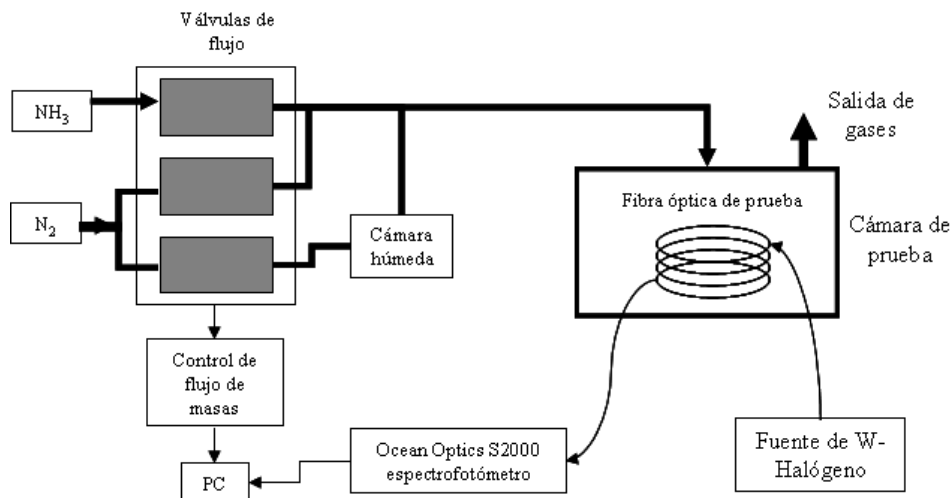


Figura 1.4 Montaje experimental para el sensado óptico utilizando fibra óptica.

Bajo el proceso de retirar la cubierta exterior de la FO y colocar en su lugar algún material sensible, se han desarrollado gran cantidad de sensores para la detección de diferentes gases. En el sensado de gases por medios ópticos, es necesaria la interacción del campo óptico con el material sensible para que se pueda dar la absorción de una fracción de la señal, y con ello la modulación. Esta interacción puede darse a través de la parte evanescente o a través de la parte oscilante del campo que esté confinado en el material sensible. La interacción por la parte oscilante del campo es más intensa que por la parte evanescente, ya que una mayor parte del campo está en contacto con el medio sensible, obteniéndose una mayor absorción de fotones. Por ello es importante conocer el espesor óptimo de la película sensible, para hacer más eficiente la función de sensado y no llegar a la extinción de la señal, pues la mayoría de los materiales utilizados en el sensado de gases poseen un índice de refracción significativamente mayor al del vidrio.



Los trabajos de sensado en OI tienen menos presencia, pero comparten algunas características con los de FO, como el de ser inmunes al ruido electromagnético y de poseer bajas pérdidas de propagación, además de tener un excelente acoplamiento a sistemas en FO en el caso de implementarse sobre vidrio. Dentro de los desarrollos en OI destaca el trabajo mostrado en la figura 1.5 [37]. La estructura del dispositivo OI utilizado para la detección de  $\text{NH}_3$  está compuesta de la siguiente manera: un sustrato de vidrio, una zona de confinamiento (guía de onda) elaborada mediante el método de intercambio iónico, una capa de  $\text{TiO}_2$  y una capa de Bromotimol-Blue (BTB) como material sensible [38]. La relación de índices de refracción es la siguiente:  $n_0 < n_1 < n_2 < n_4 < n_3$ . La capa delgada de  $\text{TiO}_2$  es la que posee el mayor índice de refracción y su función es la de confinar la parte oscilante del campo y forzar a que el campo sea evanescente en el BTB y en la guía de onda. De esta manera se lleva a cabo el sensado del  $\text{NH}_3$  a través de la parte evanescente.

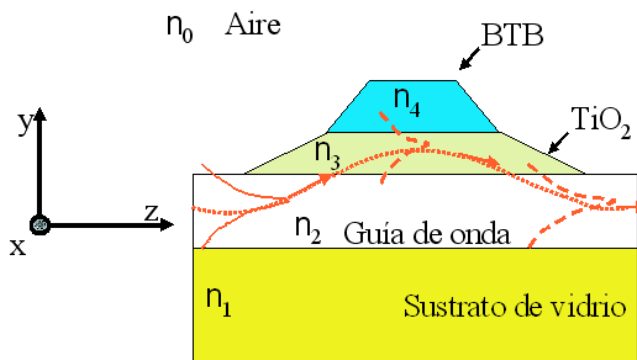


Figura 1.5 Estructura del sensor OI con mayor sensibilidad encontrado en la literatura.

La figura 1.6 muestra el montaje experimental utilizado para evaluar la respuesta gascrómica del dispositivo mostrado en la figura 1.5. Se utiliza un flujo constante de  $\text{N}_2$  para disminuir la concentración del  $\text{NH}_3$  el cual se inyecta mediante una jeringa a la cámara donde se encuentra el sensor. El confinamiento del campo óptico en la guía de onda y la recuperación de la señal a la salida es a través de la técnica de acoplamiento por prisma. Este dispositivo es el que detecta la menor concentración de  $\text{NH}_3$ : 1 parte por billón (ppb).

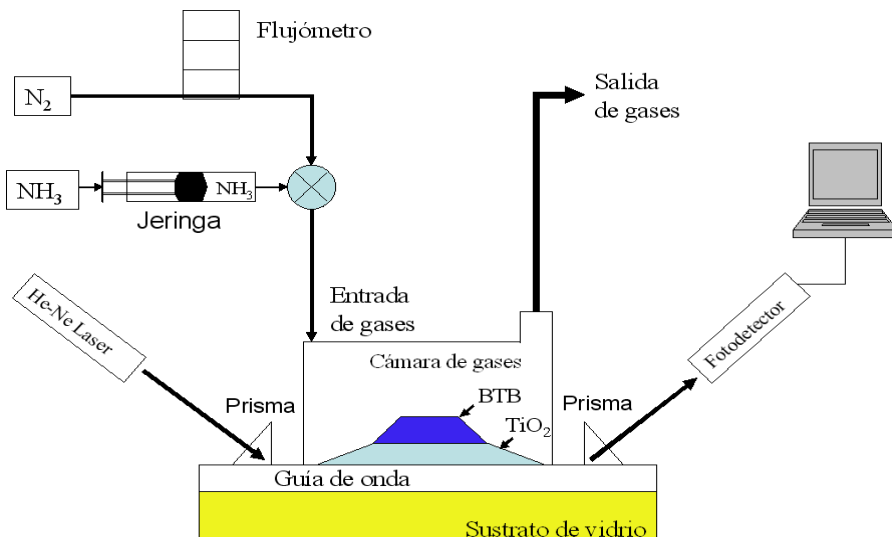


Figura 1.6 Montaje experimental para evaluar al sensor OI.

La tabla 4, muestra sensores ópticos implementados en diferentes sistemas.

Tipo de Sensado	Material Sensible	Gas Detectado	Concentración [ppm]	Temperatura [°C]	$\lambda$ (nm)	Tiempo Resp / Reg
Óptica de Volúmen	Polianilina [30]	NH <sub>3</sub>	100	Ambiente	655	10s
	Polianilina [31]	NH <sub>3</sub>	18 a 18000	Ambiente	Blanca	15s/2min
Fibra Óptica	Polianilina [32]	NH <sub>3</sub> y HCl		Ambiente		
	Aluminio [33]	etanol, acetona CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				
	Tintas [34]	NH <sub>3</sub>	100	Ambiente	740-770	2min/2min
	Polianilina [35]	NH <sub>3</sub>	100	Ambiente	1300	15min/35min
	Tinta de Cu con Metilato y Etilato [36]	NH <sub>3</sub>	50,000	Ambiente	565 y 735	11min/27min
Óptica Integrada	TiO <sub>2</sub> ,BTB[37,38]	NH <sub>3</sub>	1 ppb	Ambiente		1min/1min

**Tabla 4.** Análisis de materiales para su aplicación en el sensado de gases por técnicas ópticas.

En los sistemas desarrollados en OI básicamente se utiliza la técnica de acoplamiento por prisma y la de vía la frontera, para el confinamiento del campo óptico en la guía de onda su posterior recuperación. Por otro lado la mayoría de los dispositivos OI tienen una estructura multicapa, la cual se puede diseñar para realizar el sensado a través de la parte evanescente o a través de la parte oscilante del campo óptico.

#### 1.4.1 Los Óxidos metálicos en el sensado óptico de gases.

En los óxidos metálicos de transición es ampliamente conocida la presencia de fenómenos crómicos como: el termocromismo, el fotocromismo y el gascromismo, a pesar de ello han sido empleados muy poco en el desarrollo de sensores ópticos. En particular para el sensado de gases la presencia del termo y fotocromismo no son deseables, pues interfieren con la adecuada lectura del gascromismo.

Una de las características de la mayoría de los óxidos metálicos, es que poseen índices de refracción mayor al del vidrio, por lo que la parte oscilante del campo se propagará preferentemente a través de ellos y la parte evanescente a través del sustrato de vidrio y el aire. Por ello la longitud y el espesor de estos materiales, serán las características que servirán para limitar la influencia de los óxidos metálicos en el dispositivo.

De las pocas propuestas que existen el sensado óptico de gases, la mayoría utilizan los polímeros semiconductores como materiales sensibles (tabla 4). Dejando a un lado el gran potencial de los óxidos metálicos y en particular el del WO<sub>3</sub>. Adicionalmente los desarrollos en óxidos metálicos utilizan agentes catalíticos para mejorar el desempeño del sensor, lo cual es una idea excelente, pero también encarece más la fabricación de los dispositivos.

#### 1.4.2 El WO<sub>3</sub> en el sensado de óptico gases

Actualmente el Trióxido de Tungsteno (WO<sub>3</sub>) es uno de los materiales con mayor uso en el desarrollo de sensores de gases. Se ha demostrado por distintos autores la gran capacidad que presenta el WO<sub>3</sub> en la detección de un amplio abanico de gases oxidantes y reductores, tales como: CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, obteniendo excelentes resultados, detectando inclusive 1 parte por millón (ppm) [37,38]. Tradicionalmente estos trabajos basan su operación en

fenómenos eléctricos, con la desventaja de operar a temperaturas muy altas (300-700°C); con elaborados procesos de fabricación y elevados costos de producción.

Por ello el desarrollo de propuestas de sensado óptico utilizando  $\text{WO}_3$  es una línea de investigación muy fértil donde es posible innovar, pues existe un gran conocimiento teórico sobre el potencial del  $\text{WO}_3$  en el sensado de gases, así como de los fenómenos fisicoquímicos de superficie, que describen el mecanismo de sensado de un gas sobre un sólido. En la gran mayoría de los sensores ópticos y en particular para los que utilizan  $\text{WO}_3$ , el mecanismo de detección está basado en una interacción superficial denominada adsorción, entre las moléculas del gas y el material sensible.

### **1.5 Análisis del estado del arte**

De los desarrollos revisados en la literatura que utilizan óxidos metálicos para la detección de gases oxidantes y/o reductores, se ha observado que carecen de la propuesta de un prototipo o sistema donde pueda ser implementado el material estudiado. La mayoría de los trabajos observados, son caracterizaciones eléctricas de los materiales, y no desarrollan sensores como tal; quedan como prototipos de laboratorio debido a la naturaleza de su diseño, con muy pocas posibilidades de fabricarse en masa, quedando insatisfecha la necesidad de contar con un dispositivo portable, capaz de realizar mediciones de campo. Es en este rubro donde la óptica integrada tiene amplias posibilidades de competencia como un proceso de sensado eficiente.

Adicionalmente, la caracterización óptica de los materiales omite discriminar la influencia de fenómenos crómicos como el termocromismo, pues prácticamente no se habla de él y por el contrario, dicho fenómeno se mantiene presente durante todo el trabajo experimental, en el 100% de los trabajos analizados; pues las temperaturas de medición empleadas para la detección de gases con óxidos metálicos oscilan entre los 100°C y 600 °C, por ello tomar en cuenta este fenómeno es crucial para conocer realmente la respuesta gascrómica del material.

Por otro lado, de los trabajos basados en FO o en OI para el desarrollo de sensores, hemos detectado que deliberadamente indican que la interacción del campo con el material sensible es evanescente, lo cual no siempre es así. Por ello enfatizamos que también hace falta rigor en la descripción de cómo se lleva a cabo la propagación del campo, ya que además es una herramienta muy importante para el diseño de los sensores.

Finalmente, se ha observado una carencia en el análisis de cómo se lleva a cabo la interacción del gas a detectar con el material sensible y de las consecuencias que esto tiene en la operación del modelo, por lo que es pertinente involucrar en el proceso de diseño el fenómeno que explique cómo se lleva a cabo el sensado del gas y cómo influye en la distribución del campo óptico. En nuestro caso es el fenómeno de adsorción de gases sobre sólidos el que describe cómo se detecta el  $\text{NH}_3$  sobre el  $\text{WO}_3$ .

### **1.6 Propuesta de sensado**

En base a las características crómicas del  $\text{WO}_3$ , y a la experiencia adquirida en su depósito y caracterización, se decidió utilizarlo como material sensible en el desarrollo de un sensor óptico para la detección de  $\text{NH}_3$ . Por otro lado, en base al conocimiento que se tiene de las

características de la OI sobre vidrio, se eligió esta tecnología para diseñar e implementar el sensor óptico.

El sensor óptico integrado propuesto está conformado por un sustrato de vidrio, una guía de onda de tipo canal fabricada mediante el método de intercambio iónico sobre la superficie de un sustrato. Sobre la superficie de la guía se ubica la película delgada de  $\text{WO}_3$  cristalino, depositado mediante el método de erosión catódica y sin la presencia de catalizadores. El prototipo propuesto se ubica dentro del grupo de sensores modulados en intensidad.

En base a las necesidades observadas en el estado del arte, este trabajo propone desarrollar el dispositivo integrado para el sensado de  $\text{NH}_3$  bajo la siguiente metodología: Para eliminar el efecto de los fenómenos crómicos colaterales y conocer claramente el efecto del  $\text{NH}_3$  sobre el  $\text{WO}_3$ , se propone utilizar para la caracterización óptica, fuentes blancas sin componente UV para así eliminar el fotocromismo; se propone tomar como referencia para el análisis del gascromismo el espectro de transmisión del  $\text{WO}_3$  a la temperatura de detección del gas ( $90^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$ ) para descartar la influencia del termocromismo. Para conocer la estructura más eficiente para el sensado de  $\text{NH}_3$ , se propone relacionar la respuesta gascrómica de cada muestra de  $\text{WO}_3$  con sus características estructurales, así como del proceso de fabricación que la produce. Adicionalmente esta información nos permitirá conocer las condiciones de trabajo óptimas para el funcionamiento del sensor, como son: la temperatura de medición, la longitud de onda ( $\lambda$ ) más sensible, la humedad y la concentración del  $\text{NH}_3$  en el ambiente.

Paralelamente al estudio del material, observando la necesidad de modelos que sienten las bases del diseño de sensores OI, se propone un modelo para describir el proceso de sensado de  $\text{NH}_3$  sobre el  $\text{WO}_3$ , basado en la cinética de adsorción de gases sobre sólidos. Adicionalmente, al observarse que las variaciones de la parte real del índice de refracción influyen en la redistribución del campo óptico en la estructura OI, se incorpora un análisis de este fenómeno en el diseño del sensor. Naturalmente, también se incluye un análisis de la influencia de la parte imaginaria del índice de refracción, en la absorción del campo óptico, pues es este fenómeno el que explica la modulación del campo al interior de la estructura OI.

Las ventajas que presenta el sensor propuesto, respecto a trabajos realizados en óptica de volumen o FO son: la posibilidad de desarrollar un instrumento compacto y transportable para el sensado de gases dentro y fuera del laboratorio con bajos costos de fabricación. También presenta una estabilidad mecánica y la posibilidad de integración de otras funciones y dispositivos, pues se utilizan guías canales del orden de unidades de micrómetros de ancho en lugar de guías planares.

Otra ventaja, es que el  $\text{WO}_3$  que se propone para la elaboración de los prototipos es puro, lo que hace más sencilla su fabricación. El dopado de materiales con agentes catalíticos como el Pd y el Pt principalmente, además de encarecer el proceso de fabricación, también la hace más complejo. Finalmente, es atractivo el desarrollo de sensores de gases en óptica integrada, ya que es una línea de investigación relativamente joven, que no ha sido abordada tanto como los trabajos en óptica de volumen ó en fibras ópticas.

## Conclusiones del capítulo

En la literatura es posible encontrar una gran cantidad de trabajos que estudian la respuesta de distintos materiales a diferentes fenómenos crómicos, pero sin lugar a dudas la mayoría de los trabajos centran su análisis en los fenómenos electrocrómicos. En particular, en el área de sensado de gases son ampliamente conocidos los óxidos metálicos y especialmente el  $\text{WO}_3$  ha sido utilizado para detectar  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{NH}_3$ .

En el estado del arte, se observa que la mayoría de los trabajos de sensado de gases, son caracterizaciones de distintos materiales (polímeros y óxidos metálicos), pero quedando pendiente la propuesta de dispositivos donde sea aplicado el material analizado. Por ello, se propone la caracterización del  $\text{WO}_3$  y el desarrollo de un sensor óptico integrado para la detección de  $\text{NH}_3$ , donde sea implementada una película delgada de  $\text{WO}_3$  como material sensible sin agentes catalizadores y depositada mediante el método de erosión catódica.

En base a las capacidades teóricas, técnicas y de infraestructura con las que contamos, podemos afirmar que estamos en condiciones de realizar el diseño de un sensor óptico integrado para el sensado de  $\text{NH}_3$ , así como la fabricación de prototipos. Dicho sensor OI buscará superar las debilidades observadas en la literatura, tales como el incorporar la influencia de fenómenos crómicos colaterales (termocromismo y fotocromismo), durante la caracterización del gascromismo en los materiales, para así conocer realmente la sensibilidad del material y por ende la que teóricamente tendrá el prototipo. Además propone relacionar la respuesta óptica de cada muestra de  $\text{WO}_3$  con las características estructurales de la misma. Finalmente también se propone un modelo basado en la cinética de adsorción de gases, para describir el mecanismo de sensado, que además sirve de base para el proceso de diseño del sensor. Lo que brindamos es una alternativa OI para atacar el reto del sensado de gases, sumándonos a las propuestas de un sensado óptico eficiente, reproducible en masa y a bajo costo.

## Referencias

- [1] I. Jimenez, "Tungsten oxide nanocrystalline powders for gas sensing applications", Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Cap1, pp 3-6, 2003.
- [2] V.V. Chabukswar, "Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor", Sensors & Actuators B 77, pp.657-663, 2001.
- [3] M. Penza, "Selective  $\text{NH}_3$  gas sensor based on Langmuir-Blodgett polypyrrole film", Sensors & Actuators B, Vol. 40, pp. 205-209, 1997.
- [4] Y.Sakurai, "Novel array-type gas sensors using conducting polymers and their performance for gas identification", Sensor & Actuators B, Vol.83, pp.270-275, 2002.
- [5] C.N. Xu, "Selective detection of  $\text{NH}_3$  over  $\text{NO}$  in combustion exhausts by using Au and  $\text{MoO}_3$  doubly promoted  $\text{WO}_3$  element", Sensor & Actuators B, Vol. 65 pp.163-165, 2000.
- [6] S.K. Dhawan, "Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia", Sensors & Actuators B, Vol. 40, pp. 99-103, 1997
- [7] F. Villalpando-Páez, "Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned  $\text{CN}_x$  nanotubes", Chemical Physics Letters, 386 pp.137-143, 2004.
- [8] M. Bendahan, "Development of an ammonia gas sensor" Sensors and Actuators B, Vol. 95, pp. 170-176, 2003.

- [9] B.T.Marquis, "A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub>", Sensor & Actuators B, Vol. 77, pp. 100 – 110, 2001.
- [10] V.E.Bochenkov, "Sensor activity of thin polymer films containing lead nanoparticles", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, pp. 198-200 y 911-915, 2002.
- [11] J. Wöllenstein, "Gas-sensitive p- GasAs field effect device with catalytic gate", Sensor & Actuators B, Vol. 68, pp. 22–26, 2000.
- [12] Qing Y Cai, "A. wireless, remote query ammonia sensor" Sensor and Actuators B, Vol. 77, pp. 614-619, 2001.
- [13] U. Storm, "A resistive gas sensor with elimination and utilization of parasitic electric fields", Sensors & Actuators B, Vol. 77, pp. 529-533, 2001.
- [14] Duk-Dong Lee, "Environmental Gas Sensors", IEEE Sensors Journal, Vol. 1, no.3, pp. 214-224, Octubre 2001.
- [15] Abdul-Mejeed Azad, "Fine-tuning of ceramic-based chemical sensor via novel microstructural modification I: Low level CO sensing by tungsten oxide, WO<sub>3</sub>", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 119, Issue 2, pp. 384-391, 7 December 2006.
- [16] J.Guérin, K.Aguir, "Modeling of the conduction in a WO<sub>3</sub> thin film as ozone sensor", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 119, Issue 1, pp. 327-334, 24 November 2006.
- [17] Jiho Yoo, "Sensing properties and selectivities of a WO<sub>3</sub>/YSZ/Pt potentiometric NO<sub>x</sub> sensor", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 122, Issue 2, pp. 644-652, 26 March 2007.
- [18] V.Khatko, "WO<sub>3</sub> sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 118, Issues 1-2, pp. 255-262, 25 October 2006.
- [19] A.Adami, "A WO<sub>3</sub>-based gas sensor array with linear temperature gradient for wine quality monitoring", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 117, Issue 1, pp. 115-122, 12 September 2006.
- [20] L.F. Reyes, "Gas sensor response of pure and activated WO<sub>3</sub> nanoparticle films made by advanced reactive gas deposition", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 117, Issue 1, pp. 128-134, 12 September 2006.
- [21] M. Stankova, "Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO<sub>3</sub> microhotplate gas sensors", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 113, Issue 1, pp. 241-248, 17 January 2006.
- [22] S.J. Ippolito, "Layered WO<sub>3</sub>/ZnO/36° LiTaO<sub>3</sub> SAW gas sensor sensitive towards ethanol vapour and humidity".
- [23] I. Jiménez, "Gas-Sensing Properties of Catalytically Modified WO<sub>3</sub> With Copper and Vanadium for NH<sub>3</sub> Detection".
- [24] E. Comini, "Detection of Landfill Gases by Chemoresistive Sensors Based on Titanium, Molybdenum, Tungsten Oxides".
- [25] M.Stankova, "Influence of the annealing and operating temperatures on the gas sensing properties of rf sputtered WO<sub>3</sub> thin film sensor", Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 105, Issue 2, pp 271-277, 28 March 2005.
- [26] Aleksandra Lobnik, "Sol-gel based optical sensor for dissolved ammonia", Sensors & Actuators B, Vol. 51, pp. 203-207, 1998.

- [27] M. Landl, "New NIR methine dyes as sensing agents for ammonia", *Sensors & Actuators B*, Vol. 51, pp. 114-120, 1998.
- [28] P. Simon, "New NIR dyes for ammonia sensing", *Sensors and Actuators B*, Vol. 90, pp. 9-14, 2003.
- [29] T. E. Brook, "Polymeric films in optical gas sensors" *Sensor and Actuators B*, Vol. 51, pp. 77-83, 1998.
- [30] Yun- Su Lee, "Visible optical sensing of ammonia based on polyaniline film", *Sensors & Actuators B*, Vol. 93, pp.148-152, 2003.
- [31] Zhe Jin, "Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor", *Sensor & Actuators B*, Vol. 72, pp. 75-79, 2001.
- [32] Jianming Yuan, "Fiber-Optic Chemical Sensor Using Polyaniline as Modified Cladding Material", *IEEE Sensors Journal*, Vol. 3, no. 1, pp. 5-12, February, 2003.
- [33] F.J. Arregui, "Optical Fiber Gas Sensors Based on Hydrophobic Alumina Thin Films Formed by the Electrostatic Self- Assembly Monolayer Process" , *IEEE Sensors Journal*, Vol. 3, no. 1, February, 2003.
- [34] C. Malins," Fibre optic ammonia sensing employing novel near infrared dyes ", *Sensors & Actuators B*, Vol. 51, pp. 359-367, 1998.
- [35] S. Christie, "Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline", *Sensors & actuators B*, Vol. 90, pp.163-169, 2003.
- [36] E. Scorsone, "Fibre-optic evanescent sensing of gaseous ammonia with two forms of a new near-infrared dye in comparison to phenol red", *Sensors & Actuators B*, Vol. 90, pp. 37-45, 2003.
- [37] Abliz Yimit, "Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide pH Sensor", *Sensors & Actuators B*, Vol. 88, pp. 239-245, 2003.
- [38] Zhi-mei Qi, "Composite optical waveguide composed of a tapered film of bromothymol blue evaporated onto a potassium ion-exchanged waveguide and its application as a guided wave absorption-based ammonia-gas sensor" *Optics Letters*, Vol. 26, no. 9, May, 2001.

## Capítulo II

### Consideraciones básicas

#### 2.1 Introducción

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos que dan sustento al trabajo de investigación realizado, el cual se comenta ampliamente en los capítulos III y IV. Primeramente en la sección 2.1, se abordan los fenómenos crómicos que se presentan en los óxidos metálicos y en particular en el  $WO_3$ ; posteriormente en la sección 2.2, se describe la cinética de adsorción de gases sobre sólidos, fenómeno que explica cómo se realiza la detección de  $NH_3$ . Más adelante a partir de la sección 2.3, se comentan aspectos generales de la óptica integrada, se particulariza en la óptica integrada sobre vidrio y se hace énfasis en los fundamentos de la propagación de las señales ópticas a través de estas estructuras. Finalmente en base a los conceptos analizados, a partir de la sección 2.6 se presenta el modelo propuesto, utilizado para el diseño del sensor, así como la explicación de cómo se lleva a cabo el sensado de  $NH_3$ .

#### 2.2 Fenómenos crómicos

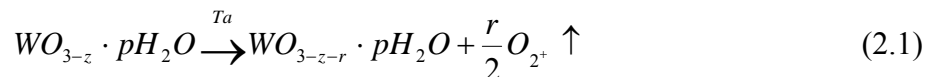
Los fenómenos crómicos son procesos físicos que son causa de cambios reversibles en las propiedades ópticas de algunos materiales. Los óxidos de los metales de transición, donde destaca el trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ), son una de las clases de materiales que presentan propiedades crómicas. Los mecanismos responsables de esta variación reversible de las propiedades ópticas se pueden agrupar en los siguientes tipos: termocromismo, fotocromismo, electrocromismo, químicromismo (gascromismo) [1, 2].

##### 2.2.1 Termocromismo

El termocromismo es un fenómeno que origina un cambio en las propiedades ópticas del material y aparece cuando ocurre un cambio en la temperatura; generalmente se puede apreciar un decremento reversible de la transmitancia cuando el material es calentado, regresando a su estado basal al enfriarse a la temperatura de origen. También se ha observado que durante el proceso de enfriamiento se presenta el fenómeno de histéresis, por lo que la transmitancia del material deja de tener una relación proporcional con la temperatura.

Los cambios en el color suceden a una determinada temperatura, la cual es denominada temperatura crítica [3, 4]. Si el incremento en temperatura es muy drástico se puede inducir un cambio de fase en la estructura del material [4].

Idealmente, el cambio en coloración de las películas de  $WO_3$  ocurre como resultado del calentamiento en vacío del material, mientras que el blanqueado se obtiene al calentar el material en presencia de aire. Este modelo propone que durante el calentamiento, crece el déficit de oxígeno debido a la desorción de  $O^+$ , y por ello se tiene un incremento negativo de la densidad de carga en la superficie del material [2]. Este comportamiento se puede describir con la siguiente expresión:



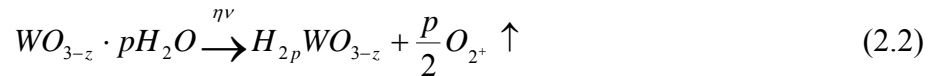


### 2.2.2 Fotocromismo

El fotocromismo es un fenómeno que origina cambios en las propiedades ópticas del material y generalmente aparece cuando este es expuesto a radiación UV, iones y/o electrones; el material recupera sus propiedades originales cuando se retira la fuente de radiación. En el fotocromismo también se presenta el fenómeno de histéresis.

De acuerdo con la energía de radiación, los efectos pueden clasificarse en tres categorías: dislocación atómica por transferencia del momento y de la energía; ionización y captura de carga; y efectos fotoquímicos [5]. Atendiendo solamente los efectos debidos a la radiación por UV en el  $WO_3$ , se afirma que hay inserciones de cationes en el material, originando la ionización y captura de carga en las películas de  $WO_3$  [6].

El comportamiento fotocromico del  $WO_3$  es influenciado por las propiedades de la película, tales como la densidad y el espesor; así como la longitud de onda de la luz irradiada, la temperatura ambiente y la humedad. Se ha encontrado que la respuesta fotocromica se incrementa considerablemente ante la presencia del hidrógeno. También se conoce que el blanqueamiento es influenciado fuertemente por los agentes que oxidan, como el ozono o  $H_2O_2$  [2]. La coloración provocada por la radiación UV puede ser descrita por la siguiente expresión:



### 2.2.3 Electrochromismo

El electrochromismo es un fenómeno que origina variaciones en las propiedades ópticas del material y aparece cuando se le aplica un potencial eléctrico; el material recupera sus propiedades originales cuando se retira el potencial aplicado, también con la presencia de histéresis. Este es el fenómeno crómico más investigado, y por lo tanto también con el mayor número de aplicaciones propuestas.

El cambio en las propiedades ópticas debidas al electrochromismo puede describirse como una inyección y extracción simultánea de carga (Hutchins). El mecanismo de coloración en películas delgadas de  $WO_3$  cristalino de acuerdo al modelo de Drude, tiene un comportamiento muy similar a un semiconductor pesadamente dopado con las impurezas ionizadas [5].

De acuerdo con las características de las películas delgadas de  $WO_3$  es posible utilizar una de las tres siguientes propuestas para explicar la absorción óptica durante el estado de coloración del material:

- $W^{6+}/W^{5+}$
- $W^{5+}/W^{4+}$
- $W^{6+}/W^{5+}$  y  $W^{5+}/W^{4+}$  simultáneamente. [7]

Para el caso del  $WO_3$ , la reacción puede escribirse como sigue:



Donde  $A^+$  es un catión;  $e^-$  es un electrón. Para cada átomo inyectado, un electrón entra a la banda de conducción del óxido anfitrión, y aparece una coloración azul, al mismo tiempo la conductividad electrónica del  $WO_3$  aumenta [1].

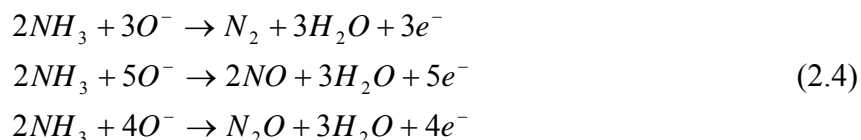
#### 2.2.4 Quimicromismo (Gascromismo)

El quimicromismo es un fenómeno que origina cambios en las propiedades ópticas del material y aparece cuando es expuesto a compuestos oxidantes o reductores, como lo pueden ser:  $N_2$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$  o inclusive hidrocarburos; el material recupera sus propiedades originales cuando se retira de la presencia del compuesto químico contaminante. Cuando el elemento o compuesto que origina el quimicromismo se trata de un gas, el fenómeno es llamado gascromismo. Desde el punto de vista tecnológico, el  $WO_3$  es muy importante para el desarrollo de sensores de gases.

En la literatura es posible encontrar una gran cantidad de trabajos que estudian la respuesta del  $WO_3$  a diferentes fenómenos crómicos, pero sin lugar a dudas la mayoría de los trabajos se centran en su respuesta electrocrómica [1]. En el área de sensado de gases, el  $WO_3$  es utilizado principalmente para detectar  $H_2$  [2], incluso existen modelos para describir el mecanismo de sensado.

La tasa de coloración originada por el gascromismo está determinada por el grado de cristalinidad de la muestra, e influenciado por la concentración del gas en el ambiente, la presión parcial del gas, la humedad relativa y en caso de existir, por el elemento catalizador utilizado, pues el material catalítico influye notablemente en el tiempo que toma el proceso de coloración.

La oxidación del  $NH_3$  en la superficie de los óxidos metálicos puede seguir más de una ruta posible, así que varios procesos pueden ocurrir en el mismo tiempo. En el campo de sensado de gases se han propuesto tres reacciones principales para explicar la oxidación del  $NH_3$  [8].



Donde  $O^-$  representa un oxígeno quimisorbido y  $e^-$  representa un electrón libre. Es posible que otros oxígenos quimisorbidos participen en la oxidación del  $NH_3$ . De todas formas, estas reacciones describen un proceso completo, sin contemplar la aparición de especies intermedias. En general no está claro si el gas ( $H_2$ ,  $NH_3$ , etc.) se incorpora en la superficie  $WO_3$  y crea los cambios en las características ópticas. Comentamos esto básicamente por dos razones: primera, porque el gascromismo no se ha estudiado extensivamente en los sistemas con  $WO_3$ , y en segundo lugar, porque cada investigación tiene su propio modelo aplicable a la estructura cristalina utilizada [2].

## 2.3 Cinética de adsorción de gases sobre sólidos

### 2.3.1 Energía superficial

Consideremos un sólido compuesto de moléculas esféricas ordenadas en forma compacta. Las moléculas están unidas por medio de la energía cohesiva  $E$  por mol y por medio de la energía  $\varepsilon=E/N$  por molécula. Cada molécula está unida con 12 más; la fuerza del enlace entre moléculas es  $\varepsilon/12$ . Si la capa superficial también es compacta, una molécula superficial está unida solo a 9 de sus vecinas. La energía total de unión de la molécula superficial será de  $9\varepsilon/12=\varepsilon 3/4$ . De acuerdo a esta descripción muy general, concluimos que una molécula superficial se mantiene unida utilizando el 75% de la energía que utiliza una molécula que se encuentra en el interior. Por lo tanto, la energía de una molécula en la superficie del sólido es mayor que la de una molécula en el interior [9].

### 2.3.2 Adsorción sobre sólidos

Si agitamos un sólido dividido finamente en una solución diluida con un colorante, observamos que disminuye la intensidad del color en la solución. Si ponemos un sólido dividido finamente en contacto con un gas a baja presión, la presión disminuye aún más. En ambos casos, el gas y el colorante son adsorbidos en la superficie del sólido. La magnitud de este fenómeno depende de la temperatura, la naturaleza de la sustancia adsorbida, la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente y la concentración del colorante y/o la presión del gas.

El uso de diversos óxidos metálicos como el  $WO_3$  y la actividad catalítica de materiales como: Pt, Pd y Ni, es importante desde el punto de vista industrial, debido a la adsorción de gases (Ne,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $SO_2$  y  $NH_3$ ). Consideremos la interfase entre un sólido A no volátil y un gas B. El sólido en cuya superficie se produce la adsorción se denomina adsorbente o sustrato. El gas adsorbido se denomina adsorbato. La adsorción se produce en la superficie interfacial sólido gas y no debe confundirse con la absorción, en la que el gas penetra en el interior de la fase sólida. Una complicación que aparece en los estudios gas-sólido es que la superficie de los sólidos es rugosa, por lo que resulta complicado calcular el área superficial del sólido en forma confiable

En general se identifican dos tipos básicos de adsorción: la adsorción física o fisiadsorción y la adsorción química o Quimiadsorción; la diferencia entre ambas no siempre es clara. Si el adsorbato y la superficie del adsorbente interactúan principalmente por medio de las fuerzas de Van der Waals, se trata de una fisiadsorción, en este caso las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie por una cuantas kilocalorías, comparables al calor de vaporización del adsorbato.

Como las fuerzas de Van der Waals son las mismas que produce la licuación, no se produce adsorción a temperaturas superiores a la temperatura crítica del adsorbato gaseoso. Por lo tanto, si la presión del gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa favoreciendo varias capas. Por otro lado, la fisisorción no es específica, es decir, para que el  $N_2$  se adsorba físicamente sobre cualquier superficie sólida, basta con que la temperatura sea lo suficientemente baja

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie se trata de una quimisorción. Como en este caso se rompen y se forman nuevos enlaces, el calor de adsorción tiene valores análogos al de una reacción química pudiendo llegar hasta 100 kilocalorías. La naturaleza de la quimisorción hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que dependa marcadamente de las propiedades de las sustancias involucradas. Por ejemplo, el Helio no se quimisorbe sobre una superficie ya que no forma enlaces ni compuestos. Es común que la interacción química entre el adsorbente y el adsorbato produzca cambios en los compuestos involucrados.

Cuando una monocapa del gas quimisorbido cubre completamente la superficie del sólido, no es posible que se lleven a cabo más reacciones químicas entre el gas y el sólido. Cuando la monocapa está completa, las interacciones intermoleculares entre las moléculas quimisorbidas y las que se encuentran en fase gaseosa, pueden conducir a la formación de una segunda capa de gas, en esta ocasión físicamente adsorbida. El incremento de entalpía para la formación de la primera capa de moléculas adsorbidas físicamente viene determinado por las fuerzas intermoleculares sólido-gas, mientras que el incremento en entalpía para la formación de las siguientes capas (segunda, tercera,...), de moléculas físicamente adsorbidas, depende de las fuerzas intermoleculares gas-gas, y es prácticamente el mismo que el  $\Delta H$  de la condensación del gas sobre el líquido

Se han podido determinar reacciones químicas que aparecen en la quimisorción de algunos sistemas sólido-gas. Por ejemplo, cuando el  $H_2$  se quimisorbe sobre los metales, aparecen átomos de H sobre la superficie que forman enlaces con los átomos metálicos, como evidencia el hecho de que los metales que quimisorben  $H_2$  catalizan también la reacción de intercambio  $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ .

La quimisorción de  $C_2H_6$  sobre los metales se produce principalmente a través de la ruptura de un enlace C-H, y en menor extensión por rotura del enlace C-C; esto se puede comprobar comparando las velocidades de las reacciones de intercambio y de craqueo catalizadas por metales,  $C_2H_6 + D_2 \rightarrow C_2H_5D + HD$  y  $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$ . Las estructuras quimisorbidas se pueden apreciar en la figura 2.1:

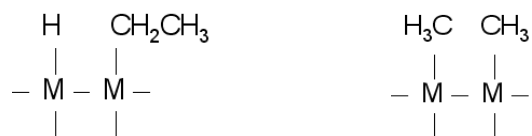


Figura 2.1 Ejemplo de estructuras quimisorbidas.

Donde M es un átomo de la superficie metálica. Especies como el CO,  $C_2H_2$  y  $NH_3$ , que tienen pares de electrones no compartidos o enlaces múltiples pueden ser quimisorbidos sin que se disocien (adsorción no disociativa o molecular), figura 2.2a. Por el contrario, especies como el  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ , normalmente se disocian al ser químicamente adsorbidas, figura 2.2b. Algunos gases como el CO,  $N_2$  y  $H_2$  presentan tanto quimisorción disociativa como no disociativa, dependiendo del adsorbente utilizado.

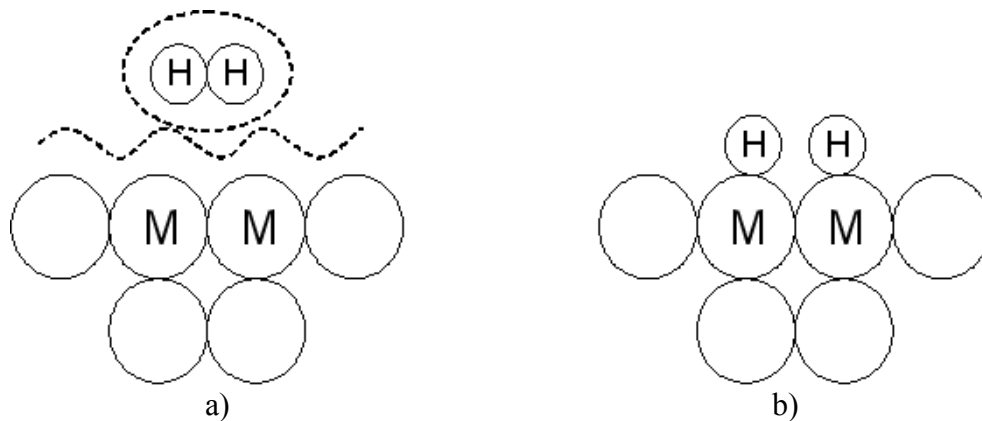


Figura 2.2. Adsorción de Hidrógeno: a) No disociativa, b) Disociativa

En la figura 2.2a, se observa la adsorción no disociativa del  $H_2$  sobre una superficie metálica. Las líneas discontinuas están trazadas considerando los radios de Van der Waals de los átomos. En la figura 2.2b, se observa al  $H_2$  quimisorbido de forma disociativa sobre una superficie metálica.

En condiciones normales, la superficie de un sólido se encuentra cubierta de especies adsorbidas, como carbono, hidrocarburos, oxígeno, azufre y agua, provenientes de la atmósfera. El estudio de la adsorción gas-sólido requiere de una superficie que se encuentre inicialmente limpia. En los estudios de adsorción, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión  $P$  del gas en equilibrio con el sólido. El recipiente que contiene al adsorbente se sitúa en un baño termostático y se separa el adsorbato gaseoso mediante una válvula. El número de moles de gas  $n$  adsorbidas sobre una muestra sólida se puede calcular empleando la ecuación de los gases ideales a partir del cambio que se observa en la presión del gas cuando el sólido entra en contacto con el gas. Se puede obtener  $n$  midiendo la elongación de un muelle del cual se suspende el recipiente que contiene el adsorbente.

Repitiendo el experimento con diferentes presiones iniciales, se obtiene una serie de valores de los  $n$  moles adsorbidos frente a la presión  $P$  del gas en equilibrio a una temperatura fija del adsorbente. Si  $m$  es la masa del adsorbente, una representación de  $n/m$  (moles de gas adsorbido por gramo de adsorbente), a una  $P$  a  $T$  constante constituye una isoterma de adsorción. Por convención, es común dibujar los isotermas de adsorción expresando las cantidades adsorbidas como un volumen  $V$  del gas adsorbido por gramo de adsorbente, corregido a  $0^\circ C$  y a 1 Atmósfera.  $V$  es directamente proporcional a  $n/m$ . La figura 2.3 muestra dos isotermas típicos.

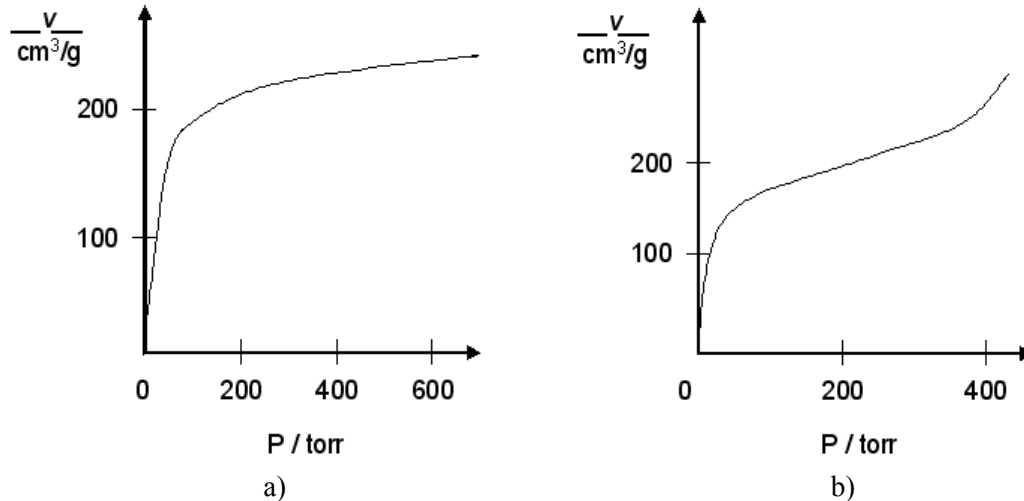


Figura 2.3 Isotherma de adsorción: a) O<sub>2</sub> sobre carbón activado a 90°K, b) N<sub>2</sub> sobre gel de sílice a 77°K [10]

Para el O<sub>2</sub> sobre carbón activo a 90°K, figura 2.3a, la cantidad adsorbida aumenta con P hasta alcanzar un valor límite. Se dice que esta isoterma es de tipo I, y su interpretación es que en el límite de la adsorción, la superficie del sólido se encuentra cubierta por una monocapa de moléculas de O<sub>2</sub>, por lo que no se puede seguir quimisorbiendo más O<sub>2</sub>. Las isothermas tipo I son características de la quimisorción.

La isoterma de la figura 2.3b pertenece al tipo II. En este caso cuando la formación de la monocapa de gas adsorbido se completa, un aumento en la presión del gas da lugar a la formación de una segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de una tercera, etcétera, es decir, se presenta una adsorción multicapas típicas de la fisisorción.

Como no puede haber quimisorción más allá de una monocapa, el isoterma tipo Langmuir es apropiado para interpretar este caso [10]. En 1916, Langmuir desarrolló un modelo simple para predecir el grado de adsorción de un gas sobre una superficie como función de la presión del fluido. En este modelo se supone que:

1. El adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie
2. Todos los sitios sobre la superficie del sólido son equivalentes
3. No hay interacción entre las partículas adsorbidas
4. Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie

También se propone la siguiente expresión dinámica (2.5), para representar la adsorción:



Donde A simboliza el adsorbato gaseoso, S el adsorbente sólido y AS al sistema adsorbente-adsorbato. Los procesos de adsorción y desorción están caracterizados por el valor de las constantes de rapidez  $k_a$  y  $k_d$  respectivamente. Si se define a la variable  $\Theta$

como la fracción de la superficie cubierta o grado de recubrimiento ( $\Theta$  siempre está entre 0 y 1), y se asume que la rapidez de adsorción  $(d\Theta/dt)_a$ , es proporcional a la presión del gas y a la fracción descubierta de la superficie, se tiene:  $(d\Theta/dt)_a = k_a p(1-\Theta)$ .

Durante la desorción, la rapidez del proceso  $(d\Theta/dt)_d$  debe ser entonces proporcional al grado de recubrimiento de la superficie:  $(d\Theta/dt)_d = k_d \Theta$ .

En el equilibrio dinámico la rapidez de ambos procesos se iguala  $(d\Theta/dt)_a = (d\Theta/dt)_d$ , de donde resulta:  $\Theta = KP/(1+KP)$ .

La constante  $K = k_a/k_d$  determina el estado de equilibrio a una presión dada. Esta relación es conocida como la isoterma de Langmuir.

Como la adsorción es un proceso exotérmico, el incremento en temperatura favorece la desorción del adsorbato y  $\Theta$  disminuye si se mantiene la presión constante. En algunos sistemas la fisisorción es el proceso dominante a bajas temperaturas y la Quimisorción se manifiesta a altas temperaturas.

En la práctica difícilmente prevalecen las suposiciones de Langmuir, pues la mayoría de los sólidos no son uniformes; la velocidad de desorción depende de la posición de la molécula adsorbida; y la fuerza entre moléculas adsorbidas adyacentes suele ser importante, como lo demuestran los cambios en el calor de adsorción cuando  $\Theta$  aumenta. Existen evidencias que demuestran que las moléculas adsorbidas pueden moverse a lo largo de la superficie; esta movilidad es mucho mayor para las moléculas fisisorbidas y aumenta cuando la temperatura aumenta. La fisisorción en multicapas es bastante frecuente. Por ello, la deducción de Langmuir es válida solo para la quimisorción de una monocapa, y para la fisisorción de multicapas, se deben utilizar otro tipo de isothermas.

Cuando el proceso dominante es la fisisorción, las características cualitativas de las isothermas de adsorción de diversos materiales son muy similares. De hecho, los resultados de la adsorción de diversos solutos se ajustan bastante bien en un intervalo restringido de concentraciones ( $m$ ) que predice la siguiente ecuación empírica propuesta por Freundlich [10]:  $v = c_1 m^{c_2}$

Donde  $v$  es la cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente y  $c_1$  y  $c_2$  son constantes experimentales ( $c_2$  es siempre mayor que 1). La ecuación anterior se puede escribir como:  $\log v = \log c_1 + c_2 \log m$ ; la ordenada al origen y la pendiente de la representación de  $\log v$  frente a  $\log m$  proporcionan los valores de  $\log c_1$  y  $c_2$ . La isoterma de Freundlich se puede deducir aplicando las hipótesis de Langmuir de forma que permitan la existencia de diferentes tipos de posiciones de adsorción en el sólido, cada una con diferente calor de adsorción. La isoterma de Freundlich no es válida cuando la presión es muy elevada, pero suele ser más precisa que la isoterma de Langmuir para presiones intermedias.

La ecuación de Freundlich se aplica normalmente a la adsorción de los solutos de disoluciones líquidas sobre sólidos. En este caso la concentración del soluto toma el lugar

de la presión  $P$  y se utiliza la masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente en lugar de  $v$ . Los isothermas de Langmuir y Freundlich se aplican únicamente en el caso de una monocapa quimiadsorbida. En 1938, Brunauer, Emmett y Teller modificaron las hipótesis de Langmuir para tener una isoterma válida para la fisisorción de multicapas [10]:

$$P/v(P^*-P) = [1/v_{mon}c] + [c-1/v_{mon}c] P/P^* \quad (2.6)$$

Donde  $v$  se ha definido con anterioridad,  $v_{mon}$  es el valor de  $v$  correspondiente a una monocapa,  $c$  es una constante a una temperatura dada y  $P^*$  es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura del experimento. Para  $P \geq P^*$ , el gas se condensa a líquido. Se pueden obtener las constantes  $c$  y  $v_{mon}$  a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la gráfica de  $P/v(P^*-P)$  frente a  $P/P^*$ . La isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET) ajusta muy bien las isothermas de tipo multicapas, especialmente a presiones intermedias. Una vez obtenido  $v_{mon}$  a partir del isoterma BET, se conoce el número de moléculas necesarias para formar una monocapa, y se puede estimar la superficie del sólido adsorbente empleando un valor aproximado del área superficial ocupada por una molécula adsorbida. Figura 2.4.

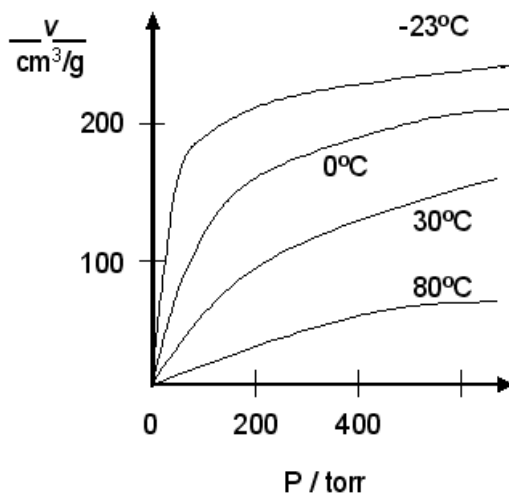


Figura 2.4. Isoterma de adsorción  $NH_3$  sobre carbón activado a diferentes temperaturas [10].

## 2.4 Óptica Integrada

Se le llama óptica integrada a la rama de la física que para el transporte y/o procesamiento de la luz, se basa en el confinamiento espacial de la señal en una guía de onda. La historia de la óptica integrada se remonta a diciembre de 1969 cuando se publicó un artículo en el Bell System Technical Journal, donde Miller discutía la posibilidad de construir circuitos que operasen a base de fotones en vez de electrones [11]. De la misma manera en que la electrónica logró su evolución integrando dispositivos y funciones en áreas cada vez más pequeñas, así también ha iniciado a perfilarse el desarrollo de la óptica integrada.

### 2.4.1 Propagación de señales electromagnéticas en guías de onda dieléctricas

La transmisión de señales electromagnéticas en óptica integrada se basa en el fenómeno de la reflexión total interna. Por consiguiente la luz es confinada a una región donde el índice de refracción es mayor respecto al de su entorno. Esa región es la denominada zona de confinamiento ó más comúnmente guía de onda “waveguide”, aunque no hay que perder de



vista que formalmente hablando, la guía de onda la forman la región de confinamiento, el sustrato y el superestrato.

El elemento base de la óptica integrada es la guía de onda. La óptica integrada no solo se reduce al transporte de una señal de luz, también es posible realizar el procesamiento de la misma. Las funciones que pueden realizarse en guías de onda se clasifican en:

- Funciones Pasivas. De tipo estáticas como el transporte y multiplexaje; y del tipo dinámicas como la modulación, interrupción y filtrado entre otras.
- Funciones Activas. Aquellas donde existe amplificación de la señal original.

Las guías de onda de acuerdo a su estructura se clasifican en dos tipos: guías de onda planas o planares y guías de onda canales. En términos generales el espesor y el ancho de un guía de onda tipo canal, es del orden de algunos micrómetros [ $\mu\text{m}$ ] y su largo de algunos centímetros [cm]. Una FO compuesta por núcleo y recubrimiento, tiene mayores dimensiones que una guía de onda. En la figura 2.5 se observan las dos principales geometrías de las guías de onda.

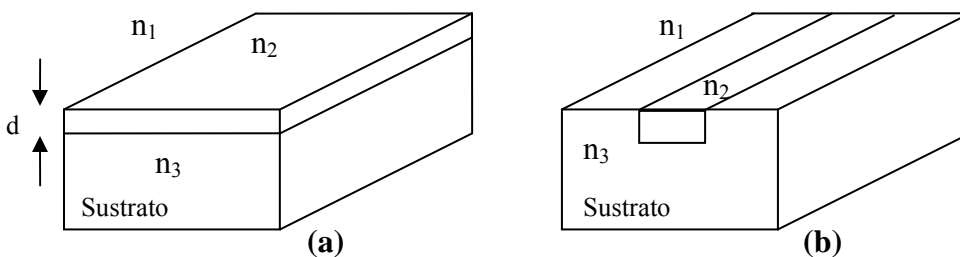


Figura 2.5 Estructura de una guía de onda (a) plana y (b) canal [12]

Las guías de onda de acuerdo a la distribución que guarde su índice de refracción, se clasifican en: guía con perfil de índice escalonado y guía con perfil de índice gradual. En la figura 2.6 se pueden apreciar las distribuciones del índice de refracción que presenta una guía planar para el caso escalonado y para el caso gradual.

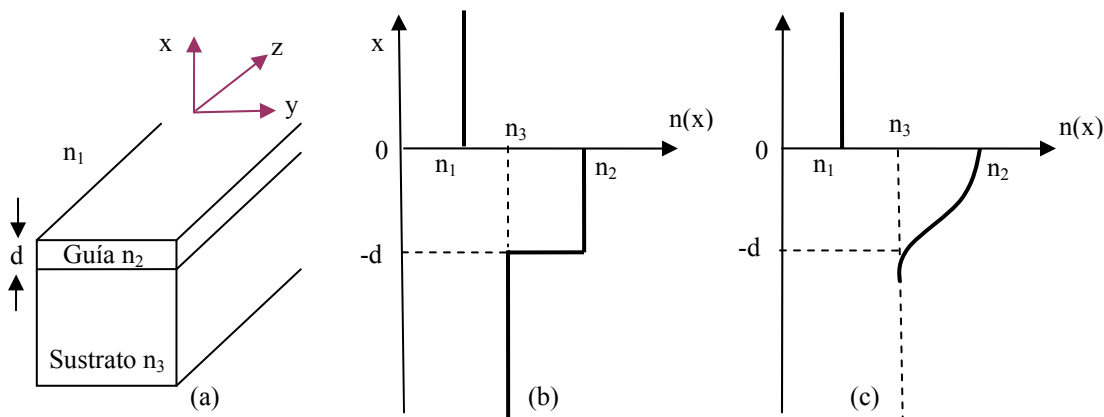


Figura. 2.6 (a) Estructura de una guía de onda plana de 3 medios. (b) Perfil de índice escalonado. (c) Perfil de índice gradual [12].

Los materiales con los que se fabrican las guías de onda pueden ser dieléctricos o semiconductores. Un caso muy particular de la óptica integrada, es la realizada sobre vidrio. A continuación se exponen los detalles de la propagación de la luz en medios dieléctricos, se hará énfasis en el caso de una guía plana con perfil de índice escalonado, ya que su análisis es muy sencillo y se aproxima muy bien a lo que sucede en el prototipo elaborado en la presente investigación.

## 2.5 Guía de onda plana con perfil de índice escalonado

### 2.5.1 Análisis de la guía de onda plana mediante la teoría de rayos

Iniciaremos utilizando la teoría de rayos para describir la propagación de los modos en una guía plana. Considere un haz de luz coherente que incide a un ángulo  $\Theta$  respecto a la normal a la interfase guía sustrato dentro de una guía plana con perfil de índice escalonado (Figura 2.7).

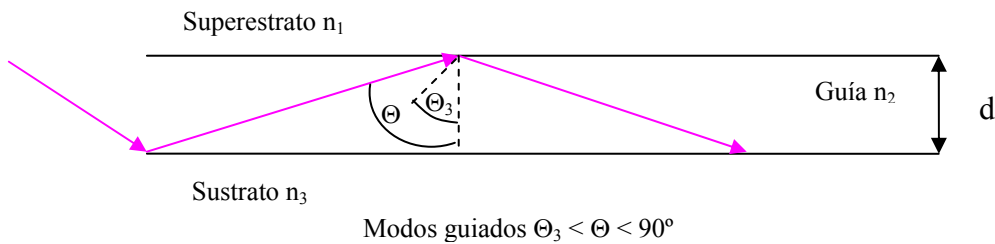


Figura 2.7 Confinamiento de la luz en una guía plana debido a la reflexión total interna.

Donde:  $n_1$  representa el índice de refracción del superestrato,  $n_2$  el de la región de confinamiento de espesor “d” y  $n_3$  el del sustrato. En el caso de que el superestrato sea el aire  $n_1 = 1$ . La relación entre los índices de refracción que cumplen con la condición de reflexión total interna son:  $n_1 < n_3 < n_2$ ; en este caso es posible confinar la luz en la guía de onda. Finalmente para iniciar con el análisis consideraremos al sustrato y a la guía de onda como ideales, es decir sin pérdidas a la longitud de onda utilizada y a la interfase entre el sustrato y la guía como un plano perfecto.

No todos los ángulos en los que incida la luz serán los adecuados para cumplir con la condición de reflexión total interna. Dichos ángulos críticos para el sustrato y el superestrato están definidos como sigue [12].

$$\text{Para el caso del superestrato:} \quad \Theta_1 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (2.7)$$

$$\text{Para el caso del sustrato:} \quad \Theta_3 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_3}{n_2}\right) \quad (2.8)$$

En el caso más general el superestrato es el aire por lo que  $n_1 < n_3$ , por lo tanto  $\Theta_1 < \Theta_3$ . En base a estos ángulos críticos, tenemos tres posibles valores para  $\Theta$ :

- En el caso donde  $\Theta_3 < \Theta < 90^\circ$ , Figura 2.7, la luz es confinada en la guía de onda, ya que se cumple la condición de reflexión total interna. Este es el caso que permite tener un confinamiento de la luz en la guía de onda.
- En el caso donde  $\Theta_1 < \Theta < \Theta_3$ , Figura 2.8 (a), se presentan modos radiados a través del sustrato, de acuerdo a la ley de Snell porque  $\Theta < \Theta_3$ .
- Para el caso donde  $\Theta < \Theta_1$ , Figura 2.8 (b), se tienen modos radiados a través del sustrato y del superestrato.

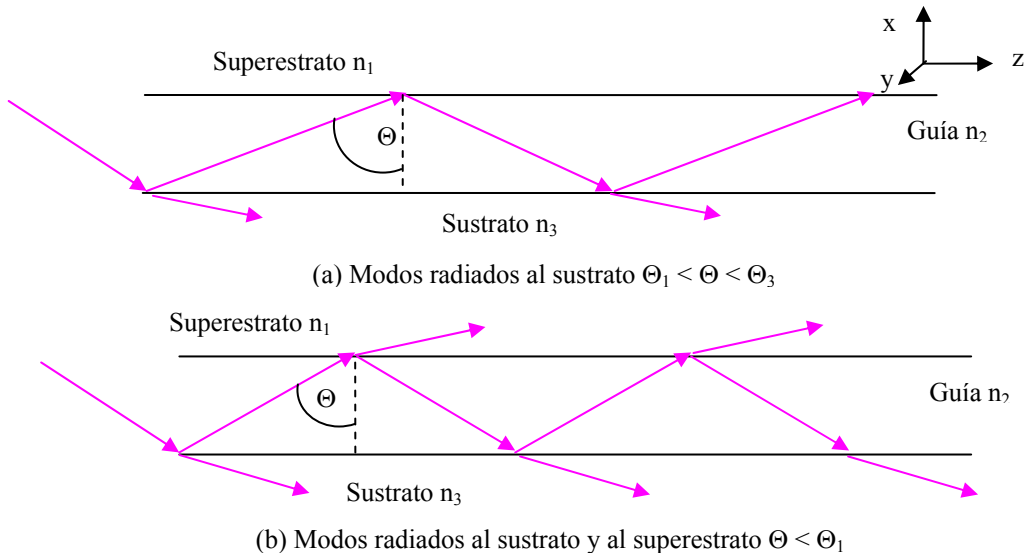


Figura 2.8 (a) Modos radiados hacia el sustrato y (b) Modos radiados hacia el sustrato y superestrato, por no cumplirse la condición de reflexión total interna

La constante de propagación de la onda está definida como  $k_0 n_{\text{eff}}$ , donde  $k_0 = 2\pi/\lambda$ . Figura 2.9.

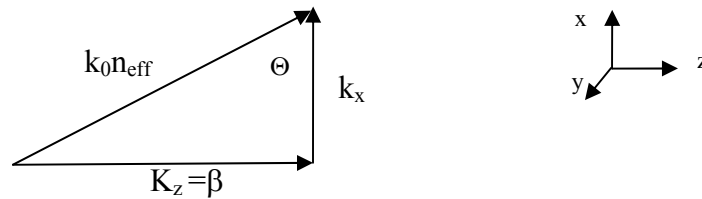


Figura 2.9 Diagrama de vectores utilizados para calcular la constante de propagación de la onda en el plano  $(x,z)$

La relación entre el ángulo de incidencia y las constantes de propagación a lo largo de los ejes  $x$  y  $z$  son:

- Para el eje  $x$   $k_x = k_0 n_2 \cos \Theta$  (2.9a)

- Para el eje  $z$   $k_z = k_0 n_2 \sin \Theta$  (2.9b)

Particularmente  $k_z = \beta$  para guías de onda sin pérdidas, donde  $\beta$  es equivalente a la constante de propagación en un medio con un índice de refracción de valor  $n_2 \sin \Theta$ . De esta manera se define el concepto de índice de refracción efectivo, el cual queda representado por la letra N.

$$\beta = k_0 N, \quad N = n_2 \sin \Theta \quad (2.10)$$

El índice efectivo, es el índice de refracción del modo que se propaga a través de la guía de onda. El rango de N es:  $n_1 < N < n_3$ . Un caso interesante es cuando  $n_1 = n_3$ , en este caso se dice que se tiene una guía plana simétrica. De aquí se desprende el concepto de medida de asimetría **a**, el cual está definido como:

$$\mathbf{a} = (n_3^2 - n_1^2) / (n_2^2 - n_3^2) \quad (2.11)$$

Por lo tanto, cuando  $n_1 = n_3$ , la medida de asimetría es:  $\mathbf{a} = 0$

### 2.5.2 Análisis de la guía plana mediante las ecuaciones de Maxwell

Existen guías de onda que están formadas por cuatro diferentes medios como la mostrada en la figura 2.10. Esta es la estructura que corresponde al caso de utilizar al  $\text{WO}_3$  como superestrato sobre una guía de onda elaborada sobre un sustrato de vidrio.

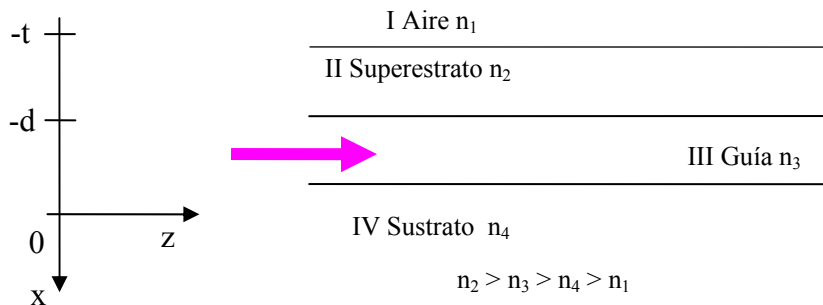


Figura 2.10 Guía de onda de cuatro capas

Para iniciar con el análisis de la estructura de cuatro capas consideremos que se excita al sistema a través de la frontera en  $z=0$  y la relación de índices de refracción es:  $n_2 > n_3 > n_4 > n_1$ .

El presente análisis está basado en la ley de Faraday y en la ley de Ampere, que son dos de las ecuaciones de Maxwell. Tomamos las expresiones para medios dieléctricos isotrópicos y sin pérdidas:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -j\mu_0 \partial \mathbf{H} / \partial t \quad (2.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -j\epsilon_0 n^2 \partial \mathbf{E} / \partial t \quad (2.13)$$

Donde:

- $\mu_0$  es la permeabilidad magnética en el espacio libre
- $\epsilon_0$  es la permitividad del dieléctrico
- La onda se propaga a lo largo del eje  $z$ , con una constante de propagación  $\beta$ .

- El campo electromagnético es independiente del eje y.

Basados en las ecuaciones (2.12) y (2.13), buscaremos soluciones basadas en funciones armónicas que describan campos de la forma:

$$\mathbf{E} = E_y \exp \pm(jk_x \mathbf{x} + k_z \mathbf{z}) \exp(-j\omega t) \mathbf{y} \quad \text{Para modos TE} \quad (2.14a)$$

$$\mathbf{H} = H_y \exp \pm(jk_x \mathbf{x} + k_z \mathbf{z}) \exp(-j\omega t) \mathbf{y} \quad \text{Para modos TM} \quad (2.14b)$$

Donde:

$\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ , son vectores de los respectivos ejes.

$k_z = \beta$  es la constante de propagación del medio

Analizando solo modos de propagación TE, se obtiene la ecuación de onda vectorial para el campo eléctrico:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \nabla [(\nabla \epsilon_r)/\epsilon_r] \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (2.15)$$

Donde:

$k = k_0 (\epsilon_r)^{1/2}$  es el número de onda en el medio

$\epsilon_r$  es la permitividad relativa

Si consideramos un medio homogéneo, donde  $\epsilon_r = \text{constante}$ , la ecuación de onda se reduce a la ecuación de Helmholtz [13]. Analizando la componente  $E_y$  del campo obtenemos:

$$\frac{M^2 E_y}{M_x^2} + (n_i^2 k_0^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (2.16)$$

Donde:

$n_i$  es el índice de refracción de cada medio  $i = 1, 2, 3$ .

$k_0 = 2\pi/\lambda_0$

$\lambda_0$  es la longitud de onda

$k_i = n_i k_0$  es el número de onda de cada medio

$\beta = k_0 n_{\text{eff}}$  es la constante de propagación del modo en la guía

$k_{yi}^2 = n_i^2 k_0^2 - \beta^2$

La ecuación para cada una de las regiones es:

$$\frac{M^2 E_y}{M_x^2} + (n_1^2 k_0^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad -t \geq x \quad (2.16a)$$

$$\frac{M^2 E_y}{M_x^2} + (n_2^2 k_0^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad -d \geq x \geq -t \quad (2.16b)$$

$$\frac{M^2 E_y}{M_x^2} + (n_3^2 k_0^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad 0 \geq x \geq -d \quad (2.16c)$$

$$\frac{M^2 E_y}{M_x^2} + (n_4^2 k_0^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad x \geq 0 \quad (2.16d)$$

Para realizar un análisis para los modos TE guiados en la estructura es preciso tomar las siguientes consideraciones:

- Se considera que el sustrato y superestrato son de espesor infinito
- El campo en  $\pm \infty$  es cero ( $D_1 = D_4 = 0$ ).
- $E_x = E_z = 0, H_y = 0$ .
- Se busca solución de la forma  $\mathbf{E} = E_y \exp \pm(jk_x \mathbf{x} + k_z \mathbf{z}) \exp(-j\omega t)$  y, ec. (2.14)
- $n_2 > n_3 > n_1$
- $\beta \in \mathcal{R}$
- $K_y \in \mathcal{R}$

La ecuación (2.16) tiene una solución general de la forma:

$$E_y = C_i \exp(k_{yi}x) + D_i \exp(-(k_{yi}x)) \quad (2.17)$$

De acuerdo a las condiciones anteriores, las soluciones para cada región de la guía de onda son:

$$E_y(x) = C_1 \exp(j(n_1^2 k_0^2 - \beta^2)^{1/2}(x)) \quad -t \geq x \quad (2.18a)$$

$$E_y(x) = C_2 \exp(j(n_2^2 k_0^2 - \beta^2)^{1/2}(x)) + D_2 \exp(-j(n_2^2 k_0^2 - \beta^2)^{1/2}(x)) \quad -d \geq x \geq -t \quad (2.18b)$$

$$E_y(x) = C_3 \exp(j(n_3^2 k_0^2 - \beta^2)^{1/2}(x)) + D_3 \exp(-j(n_3^2 k_0^2 - \beta^2)^{1/2}(x)) \quad 0 \geq x \geq -d \quad (2.18c)$$

$$E_y(x) = D_4 \exp(-j(n_4^2 k_0^2 - \beta^2)^{1/2}(x)) \quad x \geq 0 \quad (2.18d)$$

Las expresiones (2.18), ofrecen un sistema de 4 ecuaciones con seis incógnitas:  $C_1, C_2, D_2$  y  $C_3, D_3, D_4$ . Para resolver el problema se hace uso de las ecuaciones de continuidad del campo  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  en las interfaces superestrato-guía y guía-sustrato, en  $x = 0$  y  $x = d$ :

$$E_y \text{ aire}(-t) = E_y \text{ superestrato}(-t)$$

$$H_z \text{ aire}(-t) = H_z \text{ superestrato}(-t)$$

$$E_y \text{ superestrato}(-d) = E_y \text{ guía}(-d)$$

$$H_z \text{ superestrato}(-d) = H_z \text{ guía}(-d)$$

$$E_y \text{ guía}(0) = E_y \text{ sustrato}(0)$$

$$H_z \text{ guía}(0) = H_z \text{ sustrato}(0)$$

Finalmente conocemos que la componente tangencial del campo magnético  $H_z$  es de la forma:  $H_z = - (1/ j\omega\mu) \partial E_y / \partial x$ . Considerando lo anterior, además de buscar valores reales para  $\beta$ , obtenemos la ecuación de dispersión [5]:

$$V_3(1-b)^{1/2} = m_1\pi + \tan^{-1}(a+b/1-b)^{1/2} + \tan^{-1}\{(g-b/1-b)^{1/2} \tan[\tan^{-1}(b/g-b)^{1/2} - V_2(g-b)^{1/2} + m_2\pi]\} \quad (2.19)$$

Donde:

$V_2 = kd_2 (n_3^2 - n_1^2)^{1/2}$  es el espesor normalizado para el medio dos  
 $V_3 = kd_3 (n_3^2 - n_1^2)^{1/2}$  es el espesor normalizado para el medio tres  
 $a = (n_1^2 - n_4^2) / (n_3^2 - n_1^2)$  es el factor de asimetría  
 $b = (N^2 - n_1^2) / (n_3^2 - n_1^2)$  es el índice de refracción normalizado  
 $g = (n_2^2 - n_1^2) / (n_3^2 - n_1^2)$  es la razón de guiado

Los espesores para los medios I y IV no requieren ser normalizados, ya que se consideran de espesor infinito. De las ecuaciones (2.18a) y (2.18d), se observa que el campo tiene un comportamiento exponencial decreciente en las regiones I y IV, por lo que se dice que el campo es evanescente en esas regiones.

De las ecuaciones (2.18b) y (2.18c), observamos que el campo es oscilante en las regiones II y III. Por lo que tenemos un confinamiento y propagación del campo en dichas zonas.

Esta estructura es la que modela al prototipo propuesto en el presente trabajo, donde la región I correspondería al aire, la región II al material sensible, la región III a la región de confinamiento y por último la región IV al sustrato de vidrio.

### 2.5.3 Distribución del campo en una guía de onda

Analizando las expresiones 2.18, observamos que la distribución del campo en una guía de onda puede dividirse para su estudio en campo interno y campo externo (Figura 2.11).

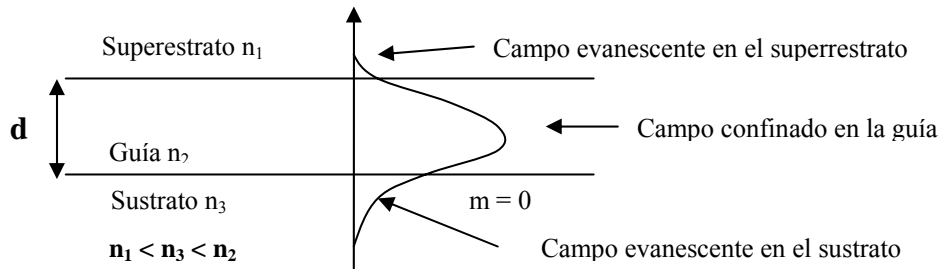


Figura 2.11 Distribución del campo en una guía de onda para el modo fundamental.

El campo interno es el que es confinado dentro de la guía, y este se compone básicamente de una onda TE y una TM, propagándose a lo largo del eje z. Es importante observar que el campo no se extingue en la frontera de la guía, y que además, como ya se había comentado, a medida que aumenta  $m$ , el valor de  $\sin \Theta_m$  se incrementa, lo que deduce que a mayor orden del modo, mayor es la penetración de este fuera de la guía [12].

En base al conjunto de ecuaciones (2.18), podemos concluir lo siguiente: La intensidad de la luz no solo se propaga en la región de la guía de onda. También existe una parte del campo denominada evanescente, que se ubica en las otras regiones en una proporción que depende de los índices de refracción del material y del orden del modo propagado. A menores diferencias entre los índices de refracción de la guía y sus alrededores, mayor será la cantidad de luz que quede fuera de la guía. A mayor orden del modo, mayor intensidad de penetración fuera de la guía.

## 2.6 Guía de onda canal

Algunas funciones de la óptica integrada como la modulación y conmutación, requieren de guías de onda que confinen la luz en dos direcciones. A este tipo de guías se les denomina **canales**. Considerando que el campo se propaga en la dirección  $+z$ , el confinamiento de la luz que presenta una guía canal se presenta en el eje  $x$  y en el eje  $y$ .

### 2.6.1 Tipos de estructuras de la Guía de onda canal

Las guías canales tienen la característica de guiar la luz tanto en la dirección del espesor de la guía (eje  $y$ ), como en la dirección del eje  $x$ . Los requerimientos de los circuitos ópticos - integrados han demandado el diseño de varios tipos de guías canales; algunos ejemplos se muestran en la figura 2.12 [14].

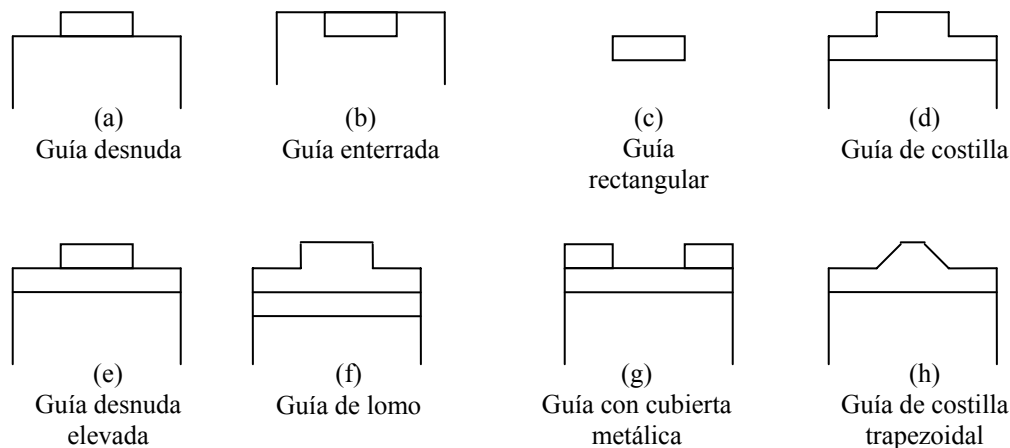


Figura 2.12 Tipos de guías de onda canales

La más sencilla de las guías canales es la guía desnuda, la cual generalmente es rectangular y está depositada sobre un sustrato de menor índice de refracción. Figura 2.9 (a). Analizando las geometrías de los tipos de guías, observamos que una desventaja de la estructura (a) es que a pesar de la presencia del sustrato, la guía se encuentra prácticamente rodeada por aire, por lo que se tiene una diferencia de índices de refracción muy amplia entre ambos medios. Por ello para obtener una guía monomodo a partir de esta estructura hay que reducir las dimensiones de esta guía al orden de micras, haciendo muy difícil su elaboración. Para superar esta deficiencia, la guía puede ser enterrada en el sustrato como lo muestra la estructura (b), así solo una cara está en contacto con el aire; pero todavía se cuenta con el problema de la dispersión de la luz ocasionada por la rugosidad de la capa superior, la cual puede provocar pérdidas de hasta 1dB/cm, lo que hace necesario tener asperezas del orden de manómetros. Para solucionar este problema se propone el uso de



guías enterradas totalmente. Los tipos de guías de onda restantes (d - h), corresponden a aplicaciones muy específicas.

### 2.6.2 Métodos de análisis para modos propagados en guías de onda de tipo canal

Los materiales dieléctricos sobre los que se fabrican las guías de onda canales no son dieléctricos homogéneamente perfectos, por lo que en estas guías, no es posible la propagación sólo de modos TE y/o modos TM. En lugar de ello tenemos dos familias de modos híbridos. Los modos híbridos son esencialmente modos TEM polarizados a lo largo de las direcciones “x” y “y”. El modo propagado por la guía es clasificado de acuerdo a la dirección donde se encuentre el campo principal. Si el modo propagado tiene como campo principal el eléctrico, es llamado modo  $E_{pq}^x$  y si tiene como campo principal al magnético es llamado  $E_{pq}^y$ , donde p y q indican el número de nodos del campo eléctrico en las direcciones x y y respectivamente [4].

Los principales métodos de aproximación para el análisis de modos propagados en guías canales son: método Marcatili, método del índice efectivo y el método de la red equivalente. A continuación se detallará el método del índice efectivo, ya que fue el utilizado en el presente trabajo. Los otros métodos pueden consultarse en [14] y [15].

### 2.6.3 Método del índice efectivo

El método del índice efectivo utiliza el principio de superposición, por lo que para realizar sus cálculos, se analizan de manera independiente los comportamientos del campo en el eje y y en el eje x. Es decir, se analiza al campo electromagnético como una función de variables separables. Este método permite aproximarnos al valor de la constante de propagación  $\beta$  de los modos híbridos propagados a través de una guía de onda canal, utilizando para ello la ecuación de dispersión.

Si la guía de onda canal es de perfil de índice escalonado, se necesitarán las curvas de dispersión y la ecuación de valores propios de una guía de onda plana con el perfil de índice escalonado; y de igual manera para una guía canal con perfil de índice gradual.

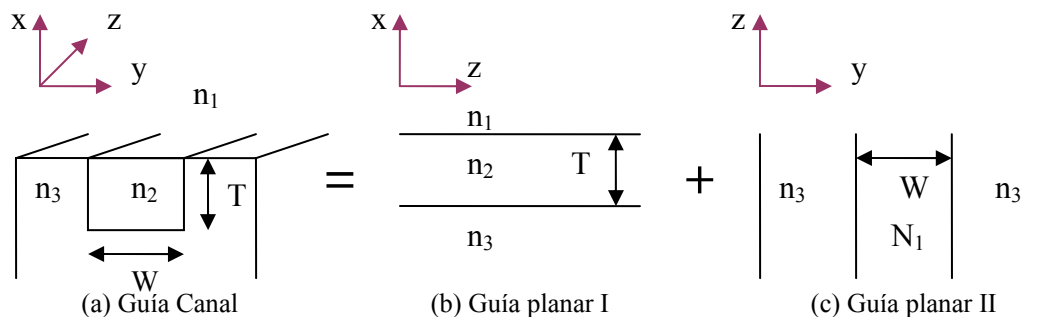


Figura 2.13 Representación gráfica del método del índice efectivo

Para ejemplificar el método, considere una guía de onda canal con perfil de índice escalonado (figura 2.13a). El método del índice efectivo consiste en sustituir la guía canal de 3 dimensiones por dos regiones que representan un par de guías planas. En nuestro ejemplo, la guía I (figura 2.13b), confina el campo en la dirección x, y la guía II (figura 2.13c), en la dirección y. El valor del índice efectivo  $N_1$  se obtiene mediante el cálculo de

los valores propios de la ecuación 2.16 y las curvas de dispersión para una guía de ondas con perfil de índice escalonado (figura 2.14) [12].

En las curvas de dispersión, lo que se tiene es una gráfica del índice de refracción de la guía normalizado (**b**) en función de la frecuencia normalizada (**V**), definidos a continuación:

$$V = k_0 T \sqrt{n_2^2 - n_3^2} \quad (2.20)$$

$$b = (N^2 - n_3^2) / (n_2^2 - n_3^2) \quad (2.21)$$

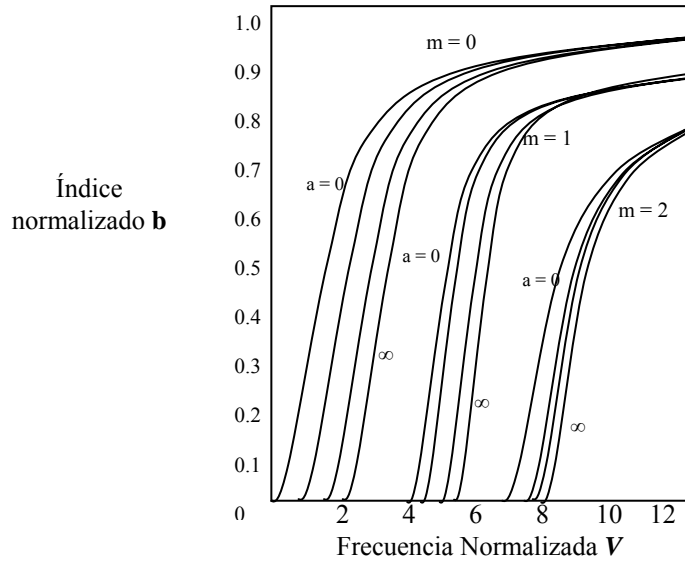


Figura 2.14 Curvas de dispersión para los tres primeros modos de una guía de onda plana con perfil de índice escalonado [12].

Por lo tanto el valor del índice efectivo  $N_1$  obtenido es:

$$N_1 = \sqrt{n_3^2 + b_l (n_2^2 - n_3^2)} \quad (2.22)$$

$N_1$  es el índice efectivo que experimenta la señal propagada en la guía II. La guía II resulta ser simétrica, ya que los índices de refracción del sustrato y del superestrato son idénticos ( $n_3$ ), por lo que el valor de  $a = 0$ , corresponde al caso mostrado por las curvas de dispersión de la figura 2.14. Las principales componentes de los modos propagados en las guías I y II son:

- Para la guía I:  $\mathbf{E}_x$  y  $\mathbf{H}_y$
- Para la guía II:  $\mathbf{E}_x$ ,  $\mathbf{H}_y$  y  $\mathbf{H}_z$ , ya que está también confinada a lo largo del eje x

La ecuación normalizada para los modos TE de una guía plana simétrica es [4]:

$$V_{II} = \sqrt{1 - b_{II}} = (q+1)\pi - 2 \tan^{-1} \sqrt{(1 - b_{II} / b_{II})} \quad (2.23)$$

Donde los valores de  $V_{II}$ ,  $b_{II}$  y  $q$  en este caso son:

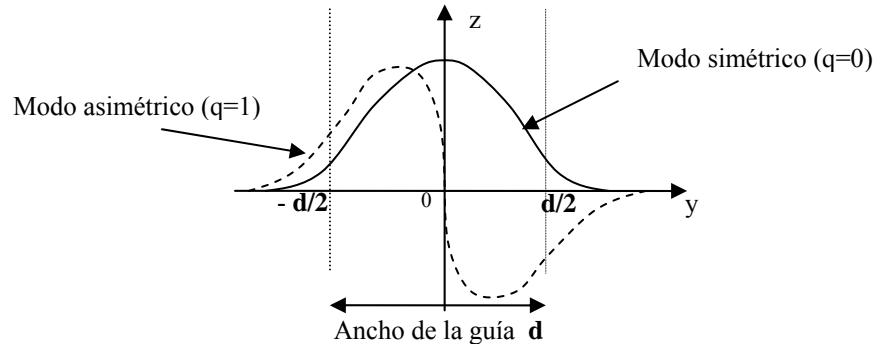
$$V_{II} = k_0 W \sqrt{N_1^2 - n_3^2} \quad (2.24)$$

$$b_{II} = (N^2 - n_3^2) / (N_1^2 - n_3^2) \quad (2.25)$$

$q = 0, 2, 4, \dots$  para modos simétricos

$q = 1, 3, 5, \dots$  para modos antisimétricos

La distribución de un modo simétrico y un modo antisimétrico se pueden apreciar en la figura 2.15.



2.15 Distribución del campo para un modo simétrico y un modo asimétrico.

El valor de la constante de propagación  $\beta$  se puede obtener analíticamente para cada uno de los modos mediante la ecuación 2.31 o gráficamente mediante las curvas de dispersión con  $\mathbf{a} = 0$ . La frecuencia de corte para los modos de la guía II ocurre cuando  $b_{II} = 0$ , por lo tanto, de la ecuación 2.31 se obtiene:

$$V_{II} = q\pi \quad (2.26)$$

El método del índice efectivo nos permite obtener en relativamente pocos pasos el valor de  $\beta$ , pero en el caso de requerir también la distribución del campo, es recomendable utilizar el método de Marcatili [15].

## 2.7 Estructura OI propuesta para el diseño de sensores O.I.

Con la intención de innovar en el área de sensado de gases y en base al estado del arte, proponemos un sensor óptico de  $\text{NH}_3$  perteneciente al grupo de sensores modulados en intensidad, conformado por un sustrato de vidrio donde se encuentra una guía de onda superficial del tipo canal cubierta por una película delgada de  $\text{WO}_3$  como material sensible, figura 2.16. La relación de espesores  $d$  de cada material que forma la estructura OI es la siguiente:  $d_{\text{sustrato}} \gg d_{\text{gw}} > d_{\text{wo3}}$ . La relación de índices de refracción es la siguiente:  $n_0 < n_1 < n_2 < n_3$ . El campo óptico se confina a través del eje  $z$  a la frontera de la guía de onda y se recupera en la frontera opuesta. De acuerdo a las características del optogeométricas del sensor OI propuesto y a los cálculos realizados en la sección 2.5, el campo óptico confinado a través del dispositivo es oscilante en la guía de onda y en el  $\text{WO}_3$  y evanescente en el sustrato y en el aire.

Para utilizar eficientemente las películas delgadas de  $\text{WO}_3$  como material sensible se requiere conocer el comportamiento modal y la distribución espacial del campo óptico dentro de la estructura para así poder obtener la máxima interacción con el  $\text{WO}_3$ , al mismo tiempo de la conservación del confinamiento lateral en este material planar. Esto es importante porque la sensibilidad del dispositivo sensor está condicionada por esta interacción. Considerando que el índice de refracción del  $\text{WO}_3$  tiene el valor más alto en la estructura ( $n_0 < n_1 < n_2 < n_3$ ) el grueso de cada elemento se debe calcular para tener la propagación de un solo modo y así obtener la máxima sensibilidad.

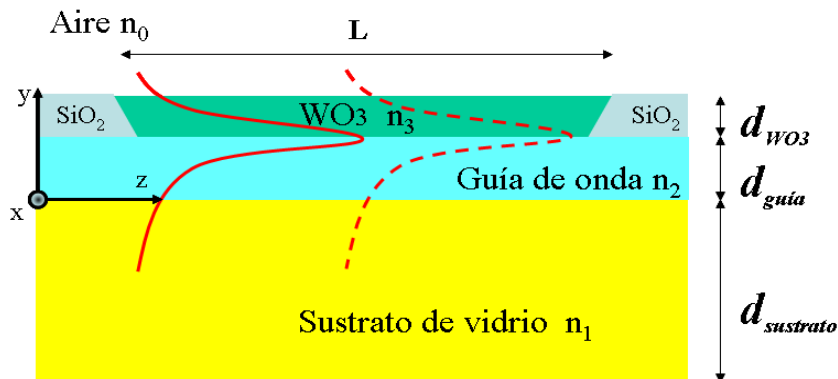


Figura 2.16 Estructura óptico integrada del sensor en atmósfera inerte

## 2.8 Mecanismo de sensado de $\text{NH}_3$ utilizando $\text{WO}_3$ como material sensible

El sensado está basado en la modulación de la intensidad del campo óptico propagado en el sensor. La atenuación va a ser originada por el incremento de la parte imaginaria del índice de refracción del material sensible, el cual a su vez, es causado por la presencia del  $\text{NH}_3$  en el ambiente. La atenuación de la señal indica la presencia del  $\text{NH}_3$ , y el aumento de la intensidad, la ausencia. De acuerdo a la arquitectura de nuestro dispositivo y a la cinética de adsorción de gases sobre sólidos, el mecanismo de detección de  $\text{NH}_3$  utilizando  $\text{WO}_3$  es como sigue: cuando el dispositivo se encuentra en la presencia del  $\text{NH}_3$ , se inicia la quimisorción de las moléculas del gas hasta la formación de una capa monomolecular. Después, sobre las moléculas quimisorbidas, la capa monomolecular continua creciendo, pero ahora mediante la fisisorción de las moléculas, obteniendo al final una capa molecular sobre la superficie del  $\text{WO}_3$ , con los valores más grandes del  $n'(\lambda)$  y  $n''(\lambda)$ , figura 2.17. El incremento del valor de  $n''(\lambda)$  causa el incremento en la absorción de la luz en el  $\text{WO}_3$ . El incremento del valor de  $n'(\lambda)$  causa el reajuste del campo óptico en la estructura, originando que el campo remonte de la guía de onda hacia el  $\text{WO}_3$ , ocasionando que una mayor porción del campo se propague a través del material sensible y de la capa adsorbida, repercutiendo a su vez en una mayor absorción de la luz y por lo tanto, contribuyendo a la disminución de la intensidad de la señal a la salida. La nueva relación de índices de refracción en el dispositivo es la siguiente:  $n_0 < n_1 < n_2 < n_3 < n_4$ , correspondientes al aire, sustrato, guía de onda, superestrato sensible y capa adsorbida respectivamente.

Macroscópicamente, lo que se observa es que el  $\text{WO}_3$  se vuelve altamente absorbente en presencia del  $\text{NH}_3$ . De esta manera, el campo óptico que se propaga en la guía de onda es atenuado proporcionalmente en función al  $\text{NH}_3$  presente en el ambiente circundante.

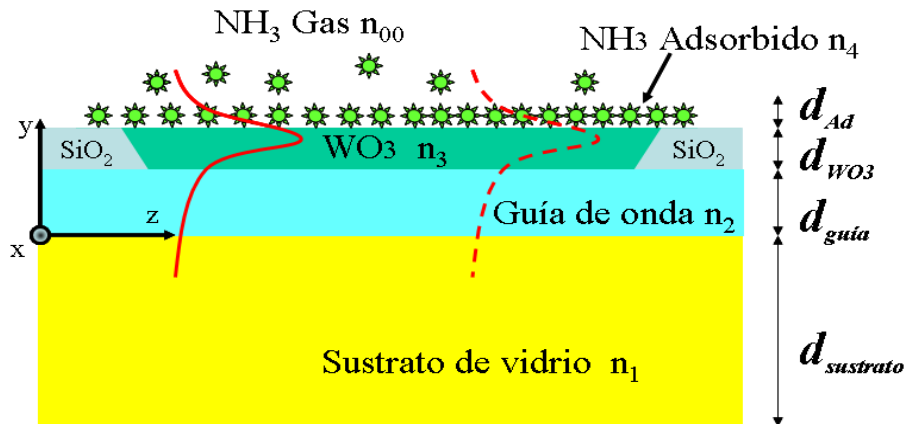


Fig.2.17 Estructura óptica integrada del sensor, en presencia de  $\text{NH}_3$ .

### Conclusiones del capítulo

Debido a las condiciones de medición, es muy común que se manifiesten simultáneamente en el  $\text{WO}_3$  varios fenómenos crómicos, razón por la cual es indispensable conocer las contribuciones del termocromismo y del fotocromismo en las variaciones de las propiedades ópticas del material mientras se analiza el gascromismo.

El termocromismo es el fenómeno con mayor presencia durante los trabajos experimentales, pues inclusive se incrementa la temperatura de la muestra para hacer más eficiente la adsorción de  $\text{NH}_3$ , por ello el termocromismo es inevitable. Lo que podemos hacer es conocer el cambio máximo producido en la transmitancia a la temperatura de medición y tomarla como nuestra referencia. El fotocromismo puede ser evitado trabajando con luz monocromática en el visible o en el infrarrojo; o haciendo uso de fuentes de luz blanca sin componente UV.

En base al estado del arte y a la teoría, proponemos un modelo para describir el mecanismo de detección de  $\text{NH}_3$  (gascromismo) en películas delgadas de  $\text{WO}_3$ , el cual incluye los conceptos de cinética de adsorción de gases sobre sólidos, lo que enfatiza que el gascromismo es un fenómeno de superficie. La propagación de los diferentes modos del campo óptico en una guía de onda, dependen de: las variaciones radiales del índice de refracción en la guía, las características geométricas de la guía, el ángulo de incidencia de la luz y la longitud de onda de la señal

La guía de cuatro medios es la estructura que modela el prototipo de sensor propuesto, en la que se tiene presente una estructura de propagación híbrida, compuesta por el material sensible y la región de confinamiento. En esta estructura OI de cuatro medios (aire, medio sensible, región de confinamiento y sustrato), el campo es oscilante en la región de confinamiento y en el medio sensible; y evanescente en el sustrato y en el aire.

## Referencias

1. C. Avellaneda, "Kinetics and Thermodynamic behavior of  $\text{WO}_3$  and  $\text{WO}_3:\text{P}$  thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 395-401, 2006.
2. K. Bange, "Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58, 1-131, 1999.
3. Hai-Ning Cui, "Thermochromic properties of vanadium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering". *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Article in Press 2007.
4. A. Romanyuk, "Evidence of different oxygen states during thermal coloration of tungsten oxide. *Thin Solid Films*. Article in Press 2006.
5. E.O.Zayima, "Irradiation effect in  $\text{WO}_3$  thin films". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90, 402-413, 2006.
6. J.Scarminio, "Stress in photochromic and electrochromic effects on tungsten oxide film". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79, 357-368, 2003.
7. M. Stolzea, "Analogy for the maximum obtainable colouration between electrochromic, gasochromic, and electrocolouration in DC-sputtered thin  $\text{WO}_3$  films". *Thin Solid Films* 476, 185- 189, 2005.
8. I. Jiménez, "Gas-Sensing Properties of Catalytically Modified  $\text{WO}_3$  with Copper and Vanadium for  $\text{NH}_3$  Detection". *IEEE Sensors Journal*, Vol. 5, No.3, 385 June 2005.
9. G.W. Castellan, *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, 1976
10. G.A.Somorjai, "Introduction to surface chemistry and catalysis", Ed. Wiley-Interscience Publication, 1994.
11. J.Dakin, "Optical Fiber Sensors: Systems and applications", Vol.2.
12. Saleh, Bahaa E., "Fundamentals of Photonics", A. Wiley Interscience Publication, 1991.
13. D. B. Ostrosky. *Fiber and integrated optics*, Ed. NATO Scientific Affairs Division 1977.
14. M.Koshiha, "Optical Waveguide Analysis", Ed. McGraw Hill, English edition 1992.
15. H.Nishihara, "Optical Integrated Circuits", Ed. McGraw Hill Optical and Electro-optical Engineering Series, 1989.
16. D.W.Hewak, "Generalized dispersion properties of a four layer thin film waveguide". *Applied Optics*. Vol. 26, No 5.1 March 1987.

## Capítulo III

### Depósito y caracterización de películas delgadas de WO<sub>3</sub>

#### 3.1 Introducción

Este capítulo describe la fabricación y la caracterización de películas delgadas de trióxido de Tungsteno (WO<sub>3</sub>) elaboradas mediante el método de erosión catódica. Iniciamos con la descripción del proceso de depósito de las películas de WO<sub>3</sub>. Se muestran resultados de las caracterizaciones óptica (UV-VIS-IR), estructural y morfológica de las muestras más sensibles a la presencia del NH<sub>3</sub>. También se analiza cómo influyen en las propiedades ópticas del WO<sub>3</sub>, la radiación UV (fotocromismo) y la temperatura (termocromismo). Al descartar la influencia de fenómenos crómicos no deseados, se realiza el análisis de las variaciones en la transmitancia ( $t$ ) del WO<sub>3</sub> al estar en contacto con el amoníaco (NH<sub>3</sub>) en forma gaseosa (gascromismo). En base a los resultados espectrales, se realizaron análisis con fuentes láser comerciales a longitudes de onda ( $\lambda$ ), donde el WO<sub>3</sub> presentó mayor sensibilidad ( $\lambda=830\text{nm}$ ,  $\lambda=980\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$ ). Por otro lado, para poder ser compatibles con la óptica integrada, también se presenta un análisis de los depósitos realizados a menor espesor. Finalmente utilizando el modelo del resonador simple y la ley de Lambert-Beer, se calcularon los valores del índice de refracción, parte real ( $n'$ ) e imaginaria ( $n''$ ) de la muestra de mejor respuesta gascrómica. Estos resultados son los que alimentan al modelo propuesto, el cual es la base del proceso de diseño.

#### 3.2 Depósito del WO<sub>3</sub> por el método de erosión catódica

Se realizó el crecimiento de las muestras utilizando el método de erosión catódica, el cual es un proceso físico donde se lleva a cabo el desprendimiento de los átomos del material sólido, en nuestro caso Tungsteno (W), mediante el bombardeo de éste por los iones acelerados de Argón. Esto se lleva a cabo en una atmósfera con presencia de oxígeno, permitiendo la oxidación del W y dando como resultado la obtención de WO<sub>3</sub>. La pulverización catódica es causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material debido a las colisiones. El número de los átomos expelidos de la superficie por cada ión incidente es una medida importante de la eficacia del proceso, los factores que afectan este parámetro son: la energía de los iones incidentes, la masa de los átomos del blanco, las condiciones ambientales y la energía de la conexión del sólido.

Las características del magnetrón utilizado para el depósito de las películas de WO<sub>3</sub> son: 3 pulgadas de diámetro, está colocado a 6 cm del blanco. El blanco está compuesto de Tungsteno metálico (Lesker) de 99.95% de pureza y se encuentra localizado en una atmósfera reactiva de oxígeno (O<sub>2</sub>) y Argón (Ar). El sustrato es colocado en una cámara donde previamente se ha hecho vacío ( $1 \times 10^{-6}$  mbar). La presión de depósito es de alrededor de  $1 \times 10^{-3}$  mbar. El depósito es asistido por corriente directa (CD).

Del universo de muestras fabricadas, por claridad, solo se mostrarán características y resultados de aquellas que brindaron información relevante a la investigación, por ello, en la tabla 3.1 se muestra condiciones de depósito solo de las películas de WO<sub>3</sub> más representativas.

Muestra	Potencia [W]	T [°C]	tiempo [min]	Flujo Oxígeno [ccm]	Flujo Argón [ccm]	Espesor [nm]	Sustrato
M1	200	200	90	NO conocido	NO conocido	8891	vidrio
<b>M2</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>90</b>	NO conocido	NO conocido	<b>6438</b>	Vidrio
M3	250	250	10	18,5	57	1874	Vidrio
<b>M4</b>	<b>250</b>	<b>300</b>	<b>10</b>	<b>18,5</b>	<b>57</b>	<b>1809</b>	Vidrio
M5	250	350	10	20	57	1125	Vidrio
M13	250	300	10	9	57	2979	vidrio
M19	250	300	52	18.5	57.4	3798	vidrio
M21	250	260	94	18	56.9	4178	Vidrio

Tabla 3.1. Condiciones de depósito de las películas de WO<sub>3</sub>

La estrategia de fabricación de las muestras analizadas en esta investigación, tuvo su punto de partida en el análisis del depósito del WO<sub>3</sub> mediante el método de erosión catódica que se realizó en [1]. Se retomaron las películas fabricadas en dicho trabajo (M1 y M2) y se realizó un análisis de los cambios en su transmitancia óptica en presencia de NH<sub>3</sub>. Al observarse una respuesta gascrómica en ambas películas, se decidió continuar trabajando con el WO<sub>3</sub> y elaborar un segundo grupo de muestras (M3 a M6), con la intención de mejorar el desempeño de M1 y M2.

El análisis Ráman, permitió identificar el tipo de estructura cristalina de la muestra que mejor respuesta gascrómica había presentado hasta el momento, por lo que intentamos incrementar dicha estructura en el WO<sub>3</sub> para optimizar su respuesta gascrómica, de allí surgieron las muestras M7, M8 y M9. Por otro lado, basados en la literatura se fabricaron películas de WO<sub>3</sub> con una estructura hidratada, también con el objetivo de mejorar su respuesta gascrómica, obteniendo las muestras M12, M13 y M14. No logramos obtener la combinación de fases deseada y decidimos no continuar por ese camino. De esta manera, del universo de películas fabricadas, se afianzaron las características de la muestra M4 como las más adecuadas para que con una película de WO<sub>3</sub> se logre la detección de NH<sub>3</sub>. A continuación se presentan los resultados más relevantes de la caracterización óptica de las películas delgadas de WO<sub>3</sub>.

### 3.3 Caracterización óptica del WO<sub>3</sub>.

Uno de los objetivos de este trabajo es demostrar que es posible utilizar películas delgadas de WO<sub>3</sub> como material sensible para el sensado óptico de NH<sub>3</sub>. Además de determinar que estructura es la adecuada para el sensado y bajo que condiciones se debe trabajar. Las muestras de WO<sub>3</sub> que se evaluaron son de tres tipos: de estructura cristalina (monoclínica/triclínica); de estructura amorfa y de estructura hidratada. Todas las muestras son de WO<sub>3</sub> puro, es decir no presentan ningún tipo de material catalítico.

#### 3.3.1 Montaje experimental

Los experimentos para la caracterización óptica se basaron en el análisis de los espectros de transmitancia del WO<sub>3</sub>, bajo diferentes condiciones ambientales, observando la influencia de cada fenómeno crómico en los cambios de transmitancia. Para llevar a cabo las pruebas de sensado se diseñó el siguiente montaje experimental, Figura 3.1:



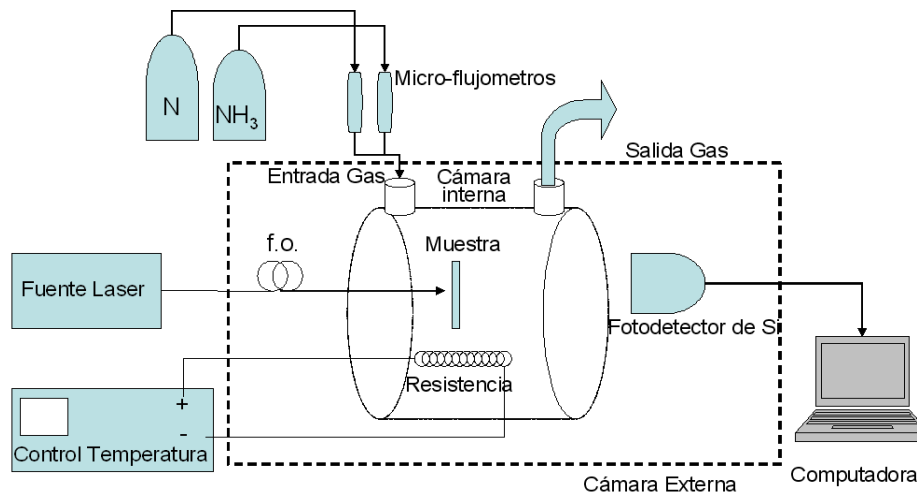


Figura 3.1 Montaje experimental utilizado en la caracterización óptica de películas de WO<sub>3</sub>.

La descripción de la operación del sistema experimental es la siguiente: Se cuenta con una cámara interior colocada sobre platinas de precisión con movimientos micrométricos. Dentro de esta cámara se coloca la muestra a evaluar y hasta aquí llega la luz de la fuente a través de una fibra óptica con un núcleo de 600  $\mu\text{m}$  de diámetro; de igual forma existe otra fibra óptica donde se recupera la luz que atraviesa la muestra y la dirige hasta el espectrómetro (Ocean optics HR2000CG-UV-NIR) para su análisis y procesamiento, para finalmente visualizar su espectro en la PC. La cámara interior se encuentra a su vez contenida dentro de una cámara de mayor volumen, con la intención de brindarle al sistema: estabilidad en temperatura, mejor rigidez mecánica, y una mayor seguridad e higiene al momento de utilizar el NH<sub>3</sub>. Los gases (N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>) se inyectan y extraen de la cámara interna, mediante un circuito de válvulas y ductos; la mezcla de gases es controlada mediante un par de microflujómetros GILMONT 0310-20. Se cuenta con un controlador de temperatura conectado a dos termopares tipo J que se ubican dentro de la cámara interna, sobre la superficie de la muestra, con la intención de tener un registro confiable de la temperatura a la que se lleva a cabo cada análisis. También se cuenta con un monitoreo constante de la humedad existente en la cámara a lo largo del experimento mediante un Hidrómetro Cole-Parmer. En caso de utilizar una fuente monocromática, se reemplaza el espectrómetro por un fotodetector OZ Optics (SDH, Smart Detector Header), y la fibra óptica (FO) a la salida es retirada. Las especificaciones de los principales componentes del sistema con los que se realizaron los experimentos son los siguientes:

- Fuente blanca Ocean Optics Mini 2D. Tiene un espectro de emisión entre  $\lambda=250$  nm y  $\lambda=1100$  nm, y una potencia máxima de 1.5  $\mu\text{W}$ .
- Fuente blanca BWTek. Tiene un espectro de emisión entre  $\lambda=400$  nm y  $\lambda=1100$  nm, y una potencia máxima de 1.2  $\mu\text{W}$ .
- Fibras ópticas con núcleo de 600  $\mu\text{m}$  de diámetro.
- Espectrofotómetro Ocean Optics HR2000CG-UV-NIR.
- Analizador de espectros óptico ADVANTEST 8381.
- Hidrómetro Cole-Parmer.
- Micro-flujómetros GILMONT 0310-20

Debido a las condiciones que imperan durante la caracterización óptica del  $WO_3$ , es muy común que se manifiesten simultáneamente varios fenómenos crómicos, como son: el fotocromismo, el termocromismo y el gascromismo. Razón por la cual es indispensable conocer las contribuciones que induce cada uno de estos fenómenos en las variaciones de las propiedades ópticas del material para poder así conocer la respuesta que nos interese. Por ello a continuación se presentan los resultados de la caracterización que se le realizó al  $WO_3$  para conocer bajo qué condiciones es necesario trabajar para quedarnos solo con la respuesta gascrómica debido a la presencia del  $NH_3$ .

Los siguientes apartados, pretenden demostrar experimentalmente que es importante tomar en cuenta el foto y termocromismo para conocer adecuadamente el gascromismo en el  $WO_3$ , sin intentar abordar el comportamiento de los fenómenos crómicos en condiciones que no impliquen un sentido de  $NH_3$ ; ni en muestras que no presenten respuesta gascrómica al  $NH_3$ .

### 3.3.2 Influencia del fotocromismo en las propiedades ópticas del $WO_3$ .

Es conocido que las películas delgadas de  $WO_3$ , presentan alteraciones en su transmitancia ( $\Delta t$ ) al ser irradiadas por luz UV [2]. Este fenómeno es denominado fotocromismo. En nuestros experimentos estos cambios se presentaron en la totalidad de las películas, con diferencias de acuerdo a la estructura de cada muestra. Se realizaron mediciones del efecto fotocromico en las muestras M1 y M2, utilizando dos diferentes fuentes blancas: Ocean Optics (con filamento de W y Dt) y BWTek (con filamento de W).

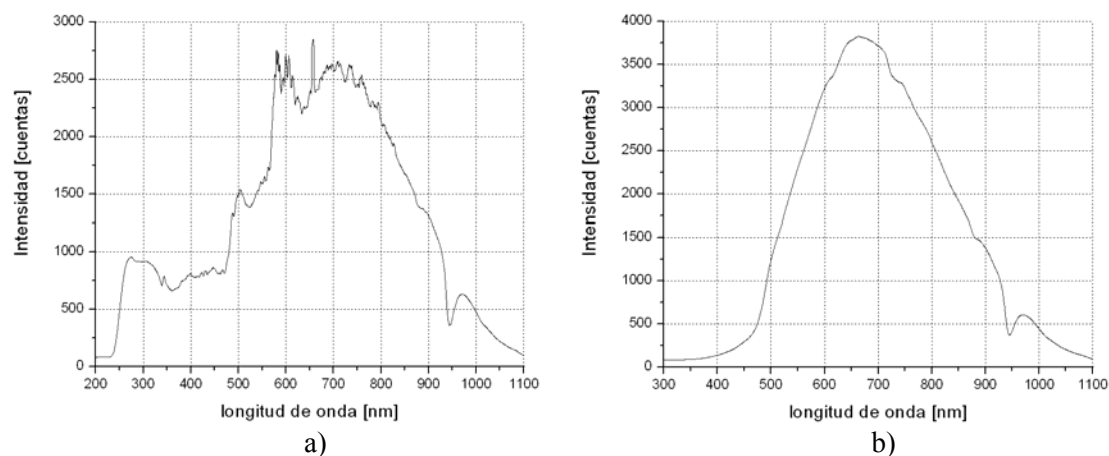


Figura 3.2 Espectro de transmisión de las fuentes: a) Ocean Optics, b) BWTek.

En las figuras 3.2 a y b, se observan los espectros de las fuentes utilizadas. Se destaca la emisión UV de la fuente ocean optics. La Figura 3.3, muestra el máximo cambio en la transmitancia para la muestra M1, para las dos diferentes fuentes de luz blanca. Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente y en condiciones ambientales inertes.

Situándonos en  $\lambda=1000\text{nm}$ , la fuente Ocean Optics causó un decremento máximo en la transmitancia de  $\Delta t=25\%$ . Por otro lado la fuente BWTek causó un máximo decremento de  $\Delta t=9\%$ . Los cambios aparecen principalmente entre  $\lambda \approx 500$  y  $1000\text{nm}$ . Después de analizar la estabilidad de las fuentes respecto al tiempo y de analizar los cambios en la transmitancia

del sustrato de vidrio bajo las mismas condiciones que las utilizadas en el  $WO_3$ , se confirmó que la luz UV causa disminución en la transmitancia ( $\Delta t$ ) en el  $WO_3$ , por lo que para disminuir al máximo el efecto fotocromático, todos los experimentos posteriores a este análisis se realizaron con la fuente BWTek la cual no presenta emisión UV.

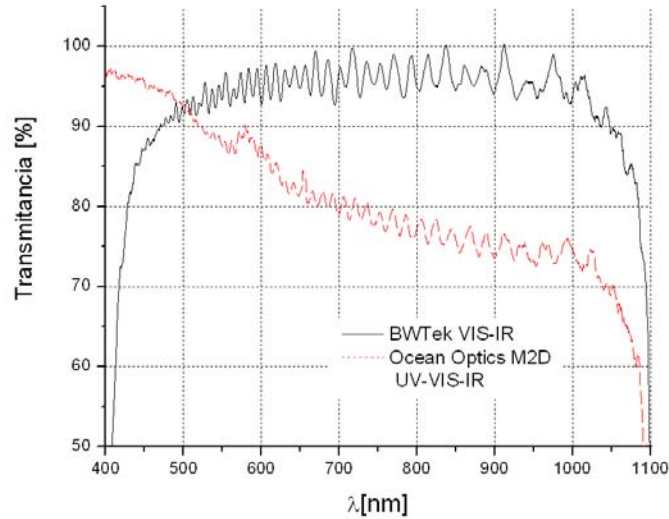


Figura 3.3 Espectro de transmitancia de M1 al ser radiada por una fuente BWTek y una fuente Ocean Optics.

### 3.3.3 Influencia del termocromismo en las propiedades ópticas del $WO_3$ .

Las películas de  $WO_3$  presentan una disminución reversible en su transmitancia debido al incremento en la temperatura, este fenómeno es denominado termocromismo [3], y tiene una gran presencia en los experimentos, pues las altas temperaturas favorecen la adsorción de los gases sobre los óxidos metálicos y en particular la adsorción de  $NH_3$  sobre  $WO_3$ , por ello el termocromismo es inevitable. Para minimizar la influencia del termocromismo, se estabilizó la temperatura de la muestra a  $100^\circ C$ , se tomó como referencia su transmitancia a esa temperatura y posteriormente se inyectó el  $NH_3$  en el ambiente.

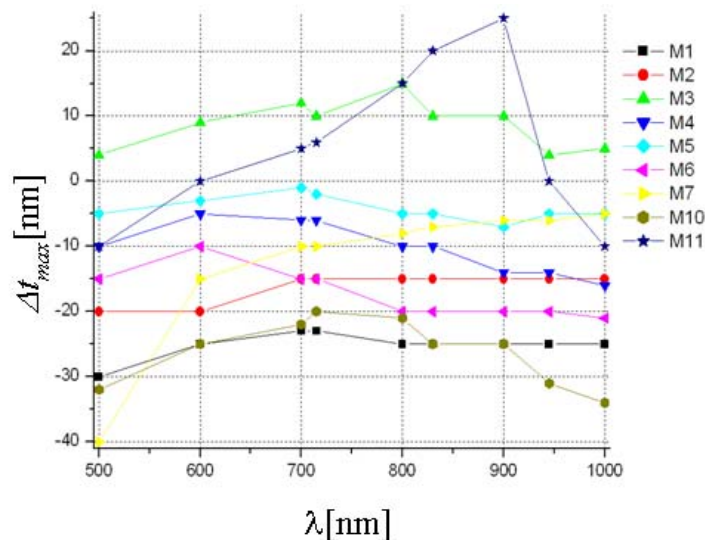


Figura 3.4 Cambio en la transmitancia ( $t$ ) de los espectros de diferentes muestras a  $100^\circ C$ .

Para corroborar que los cambios en la transmitancia correspondiesen solo al  $\text{WO}_3$ , se analizó el comportamiento del montaje experimental al incrementar la temperatura. Adicionalmente se observaron los cambios en transmitancia del aire y del vidrio al mismo incremento en temperatura utilizado para el  $\text{WO}_3$ . Se seleccionó  $100^\circ\text{C}$  como la temperatura de medición, por que bajo estas condiciones el  $\text{WO}_3$  presentó una adecuada respuesta al  $\text{NH}_3$ , además de técnicamente fue posible mantener las condiciones para garantizar su estabilidad. La figura 3.4 muestra la variación en la transmitancia de los espectros medidos a  $100^\circ\text{C}$  respecto a temperatura ambiente, para diferentes muestras.

El 100% de las muestras de  $\text{WO}_3$  analizadas presentaron cambios en la transmitancia debidos al termocromismo; con cambios máximos de hasta un 40% en función del tipo de estructura. Por ejemplo, las muestras M3 y M11 presentaron un incremento en la transmitancia, mientras que en el resto de las muestras se observaron decrementos. La muestra más estable en todo el espectro a los cambios en temperatura fue la M5 seguida de la M3 y M4; la muestra M2 fue la que presentó el mayor decremento en la transmitancia debido al termocromismo. La tabla 3.2, muestra los máximos cambios en transmitancia ( $\Delta t_{max}$ ), debidos al termocromismo a  $\lambda=1000\text{nm}$  para las diferentes muestras.

Muestra	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M10	M11
$\Delta t_{max}$ [%] a $\lambda=1000\text{nm}$	25	40	5	16	5	21	6	34	10

Tabla 3.2  $\Delta t_{max}$ , a  $\lambda=1000\text{nm}$  para diferentes muestras, debidos al termocromismo a  $100^\circ\text{C}$ .

### 3.4 Detección óptica de $\text{NH}_3$ utilizando luz blanca

#### 3.4.1 Pruebas de sensado de $\text{NH}_3$ a $100^\circ\text{C}$ con luz policromática

Una vez conocida la influencia del fotocromismo y del termocromismo en los cambios de la transmitancia del  $\text{WO}_3$ , se toman en cuenta para el análisis del gascromismo [4-6]. En los siguientes experimentos se tomó como referencia el cambio máximo en la transmitancia originado por cada uno de los fenómenos crómicos mencionados, por lo que las variaciones en transmitancia reportadas, corresponden sólo a las ocasionadas por la presencia del  $\text{NH}_3$  en el ambiente. Figuras 3.5:

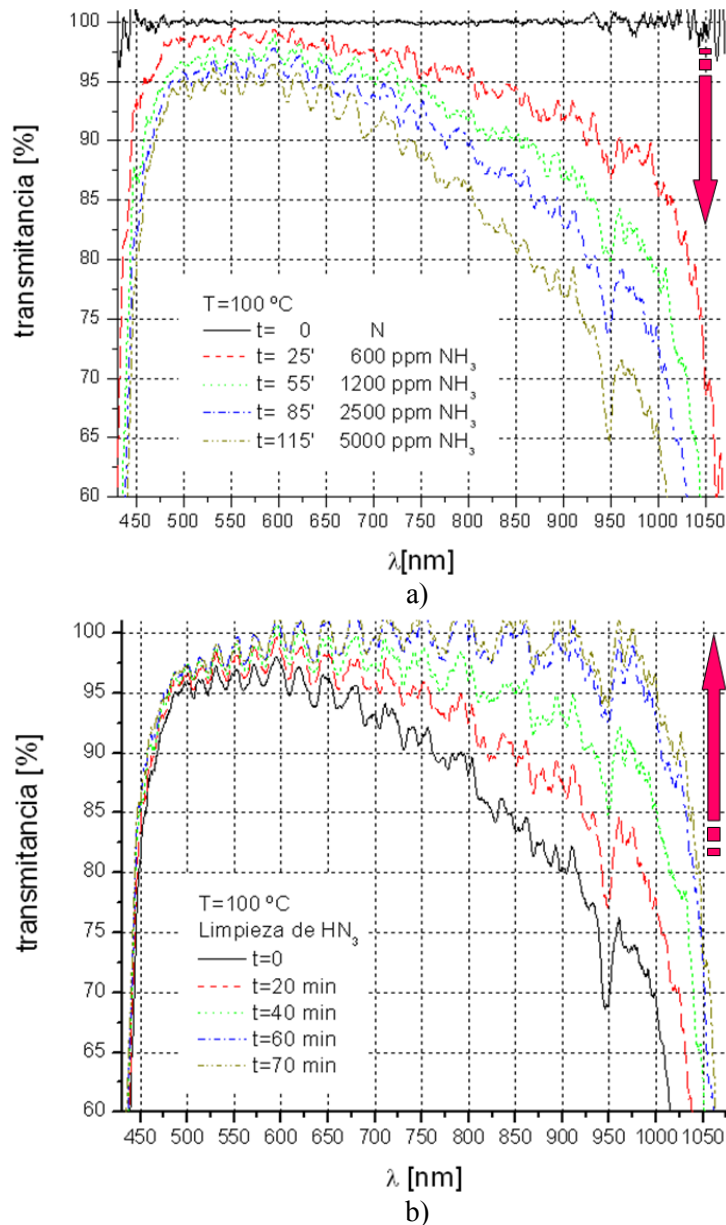


Figura 3.5 Cambios en transmitancia de la muestra M4 a través del tiempo a 100°C en el caso de: a) adsorción de NH<sub>3</sub> y b) desorción de NH<sub>3</sub>.

La Figura 3.5a muestra la disminución en la transmitancia de la muestra M4, debido a la adsorción de NH<sub>3</sub> y la Figura 3.5b muestra el retorno de la transmitancia a sus valores originales debido a la desorción de NH<sub>3</sub>. M4 fue la muestra mas sensible con una  $\Delta t = 35\%$  en presencia de 5000 ppm de NH<sub>3</sub>, a una longitud de onda de  $\lambda = 1000\text{nm}$  y a 100°C. El tiempo de desorción necesario para regresar a los valores de origen fue de aproximadamente 60 minutos.

Los resultados de las Figuras 3.6 muestran los decrementos en transmitancia para las muestras que mejor detectaron NH<sub>3</sub>, a diferentes concentraciones, para las longitudes de onda de: a)  $\lambda = 600\text{nm}$ , b)  $\lambda = 800\text{nm}$ , c)  $\lambda = 900\text{nm}$  y d)  $\lambda = 1000\text{nm}$ . Podemos observar que los decrementos se intensifican a mayores concentraciones de NH<sub>3</sub>. Estas comparaciones

corroboran que la muestra M4 es la que mejor respuesta gascrómica presenta al  $\text{NH}_3$ , teniendo una  $\Delta t = 35\%$  en 5000ppm de  $\text{NH}_3$ , para  $\lambda=1000\text{ nm}$  a  $100^\circ\text{C}$ . La segunda mejor muestra fue la muestra M2. Adicionalmente se puede apreciar que el decremento de la transmitancia es mas importante a longitudes de onda cercanas a  $\lambda=1000\text{ nm}$ ,

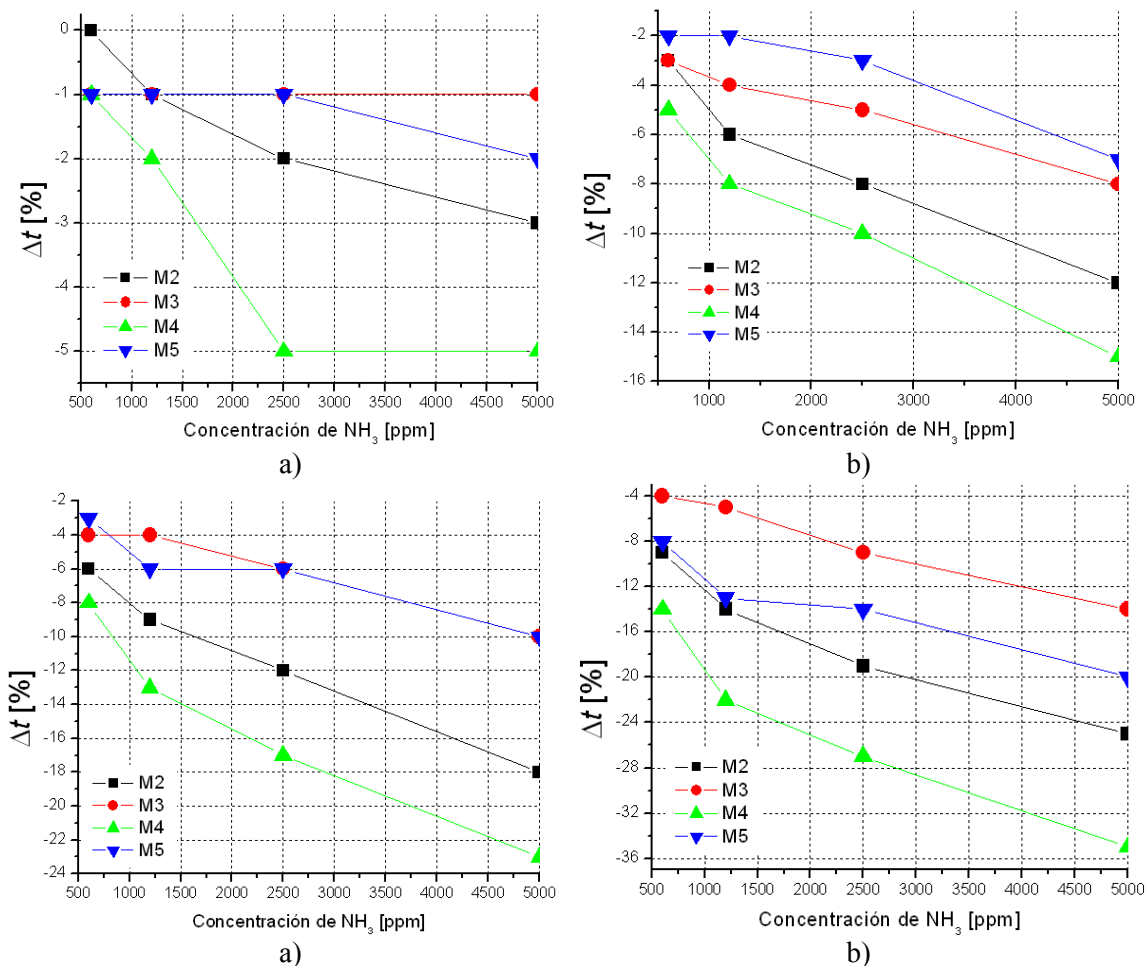


Figura 3.6 Cambios en transmitancia respecto a la concentración de  $\text{NH}_3$  para diferentes muestras. a)  $\lambda=600\text{nm}$ , b)  $\lambda=800\text{nm}$ , c)  $\lambda=900\text{nm}$ , d)  $\lambda=1000\text{nm}$ .

El proceso de adsorción-desorción de  $\text{NH}_3$  requiere períodos de tiempo más cortos, comparado con los que requieren el termo y fotocromismo. De hecho la diferencia en los tiempos de reversibilidad de cada fenómeno es un factor experimental que ayuda a diferenciar un fenómeno crómico de otro. Algunos minutos después de haberse iniciado la limpieza del ambiente, se inicia la desorción del  $\text{NH}_3$  y los niveles de transmitancia del  $\text{WO}_3$  retornan a sus niveles base en aproximadamente 60 minutos. Este tiempo puede disminuir, disminuyendo la distancia de los ductos y utilizando un gas de arrastre de mayor masa, como el Argón. En función de los resultados obtenidos con las fuentes blancas, se observó que en el IR cercano se presentó más intensamente la absorción del campo óptico, lo que hace adecuado trabajar en esa zona del espectro para la detección de  $\text{NH}_3$ . Por ello se decidió continuar con los experimentos utilizando ahora las siguientes longitudes de onda:  $\lambda=830\text{nm}$ ,  $\lambda=980\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$ , para observar el desempeño de la muestra M4.

### 3.5 Pruebas de sensado con luz monocromática

#### 3.5.1 Pruebas de sensado de $\text{NH}_3$ a $90^\circ\text{C}$ con $\lambda=830\text{nm}$

En el tiempo inicial  $t=0$ , la temperatura ambiental de la cámara donde se encuentra la muestra es de  $90^\circ\text{C}$  bajo condiciones ambientales inertes. En este momento el valor de la potencia de salida del campo óptico que atraviesa la muestra es la referencia. Primeramente se realizaron observaciones con un diodo láser con  $\lambda=830\text{nm}$ . La Figura 3.7 muestra la potencia del campo óptico que atraviesa la muestra M4 respecto al tiempo a lo largo del experimento. A esta  $\lambda$  se pudieron detectar como mínimo 5000ppm de  $\text{NH}_3$  con una variación máxima de la potencia del 9% en un tiempo de 66 min y con una sensibilidad máxima de 0.048 mW/min. Para dimensionar adecuadamente el valor de la sensibilidad y poder realizar comparaciones con otras mediciones, se normalizará tomando en cuenta el valor de potencia máximo registrado durante el experimento y se multiplicará por 100 para obtener el porcentaje; a este valor se le llamará sensibilidad normalizada ( $S_N$  [%/min]). Para este primer experimento, el valor de  $S_N$  es de 0.22 %/min, lo que significa que bajo las condiciones de este primer experimento, la señal disminuye un 0.22 % cada minuto.

Posteriormente se cortó el flujo de  $\text{NH}_3$  y se inició la limpieza de la cámara utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre para acelerar la desorción de  $\text{NH}_3$  y con ello incrementar la potencia de la señal de salida, retornando a un 98% del nivel inicial en 68 min. Se repitió la inyección de 5000ppm de  $\text{NH}_3$  ahora con una variación máxima en potencia del 7%, una sensibilidad máxima de 0.045 mW/min y por lo tanto una  $S_N=0.21\%/min$ . Finalmente, se inició nuevamente la limpieza de la cámara, regresando el nivel de potencia a un 97% del valor inicial en aproximadamente 70 min. Después de la desorción del  $\text{NH}_3$ , los valores máximos de potencia alcanzados fueron siempre menores que los que les antecedieron, esto debido principalmente a dos causas: a la histéresis que presenta la desorción y a la posibilidad de que la desorción no se haya realizado de manera óptima.

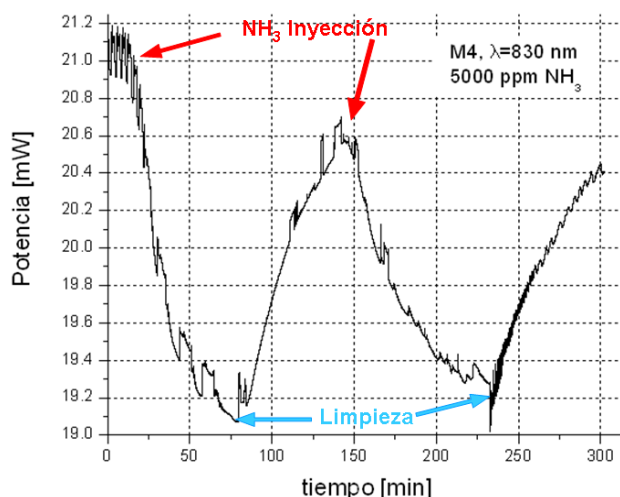


Figura 3.7 Potencia transmitida del campo óptico respecto del tiempo para M4 a 5000ppm de  $\text{NH}_3$ ,  $\lambda=830\text{nm}$ .

### 3.5.2 Pruebas de sensado de $NH_3$ a $90^\circ C$ con $\lambda=980nm$

También se realizaron pruebas de sensado con un diodo láser de  $\lambda=980nm$ , figura 3.8. La temperatura de medición al tiempo  $t=0$  es de  $90^\circ C$  en condiciones inertes. En este caso detectamos como mínimo 160ppm de  $NH_3$  con un 3% de cambio en la señal en un tiempo de 20 min y con una sensibilidad de  $6.6 \mu W/min$ , lo que significa una  $S_N=0.28 \%/min$ ; después de ello, se limpió la cámara con  $N_2$  y posteriormente se detectaron 2300ppm de  $NH_3$ , obteniéndose un decremento del 12% en la potencia de la señal de salida, en un tiempo de 50 min y con una sensibilidad de  $0.0108 mW/cm$ , lo que significa una  $S_N=0.46 \%/min$ ; posteriormente se volvió a limpiar el sistema y finalmente se detectaron 5000ppm de  $NH_3$  obteniéndose un decremento del 16% en la potencia de la señal de salida en un tiempo de 19 min, con una sensibilidad de  $0.0276 mW/min$ , lo que significa tener una  $S_N=1.2 \%/min$ . En este caso, se logró regresar durante la limpieza de la cámara a niveles de potencia cercanos a los iniciales.

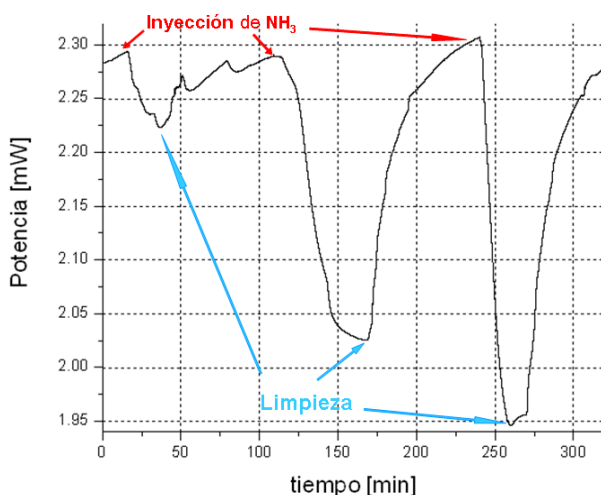


Figura 3.8 Potencia transmitida del campo óptico en función del tiempo para M4 a diferentes concentraciones de  $NH_3$ , a  $\lambda=980nm$ .

### 3.5.3 Pruebas de sensado de $NH_3$ a $90^\circ C$ con $\lambda=1550nm$

También se realizaron pruebas de sensado con un diodo láser de  $\lambda=1550nm$ , figura 3.9. La temperatura de medición al tiempo  $t=0$  es de  $90^\circ C$  en condiciones inertes. En este caso se detectaron 5000ppm de  $NH_3$  con un cambio en la señal de salida del 29% en aproximadamente 80 min y con una sensibilidad de  $0.0552 mW/min$ , lo que significa tener una  $S_N=1.12 \%/min$ ; después de ello se limpió la cámara con  $N_2$ .



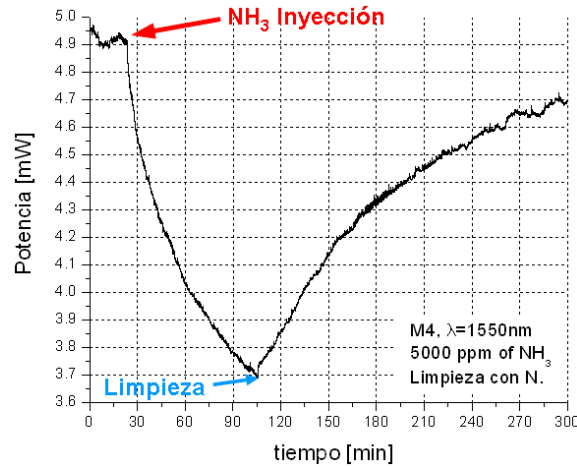


Figura 3.9 Potencia transmitida del campo óptico respecto del tiempo para M4 a 5000ppm de  $\text{NH}_3$ ,  $\lambda = 1550\text{nm}$ .

En este caso el proceso de desorción del  $\text{NH}_3$ , requirió de mayor tiempo, superando los 200 min para poder regresar a su nivel original. De acuerdo a los resultados obtenidos, la mínima concentración de  $\text{NH}_3$  detectada ha sido de 160ppm y se logró utilizando una fuente de  $\lambda=980\text{nm}$ . Es muy importante comentar, que la mínima concentración de  $\text{NH}_3$  detectada, obedece a un límite técnico en el control del flujo de gases y no a una limitante del material, pues por debajo de 160ppm no podemos garantizar la concentración del  $\text{NH}_3$ .

La tabla 3.3 muestra una comparación de los valores de  $S_N$  obtenidos en cada experimento a tres diferentes concentraciones de  $\text{NH}_3$ :

	$S_N$ a 160 ppm de $\text{HN}_3$ [%/min]	$S_N$ a 2300 ppm de $\text{HN}_3$ [%/min]	$S_N$ a 5000 ppm de $\text{HN}_3$ [%/min]
$\lambda=830\text{ nm}$	0	0	0.22
$\lambda=980\text{nm}$	0.28	0.46	1.2
$\lambda=1550\text{ nm}$	0	0	1.12

Tabla 3.3  $S_N$  obtenidas a cada  $\lambda$  utilizada, a tres diferentes concentraciones de  $\text{NH}_3$ .

En la Tabla 3.3, se observa que a  $\lambda=980\text{nm}$  se obtuvieron las mayores sensibilidades a las diferentes concentraciones. Solo con  $\lambda=1550\text{nm}$ , a una concentración de 5000ppm de  $\text{NH}_3$ , se logró obtener una SN cercana al valor obtenido con  $\lambda=980\text{nm}$ .

### 3.6 Caracterización morfológica y estructural del $\text{WO}_3$ .

En base a los resultados arrojados por la caracterización óptica, seleccionamos a las muestras con mejor respuesta gascrómica: M4 y M3, para el análisis morfológico y estructural. Así mismo, también analizamos algunas de las muestras con menor respuesta gascrómica para realizar comparaciones (M13).

#### 3.6.1 Análisis superficial del $\text{WO}_3$ mediante Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

La morfología superficial del  $\text{WO}_3$  fue analizada con un AFM, marca Park Scientific Instruments, tipo Scanning Probe Microscope, y modelo AutoProbe CP. El cantilever tiene una frecuencia de resonancia de 22 kHz y 0.05 N/m de constante elástica. La Figura 3.10

(a, b, c) ilustra una superficie de  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  de área, de las dos muestras con mejor respuesta gascrómica al  $\text{NH}_3$ : M4 y M3; y una de las muestras de menor respuesta gascrómica: M13.

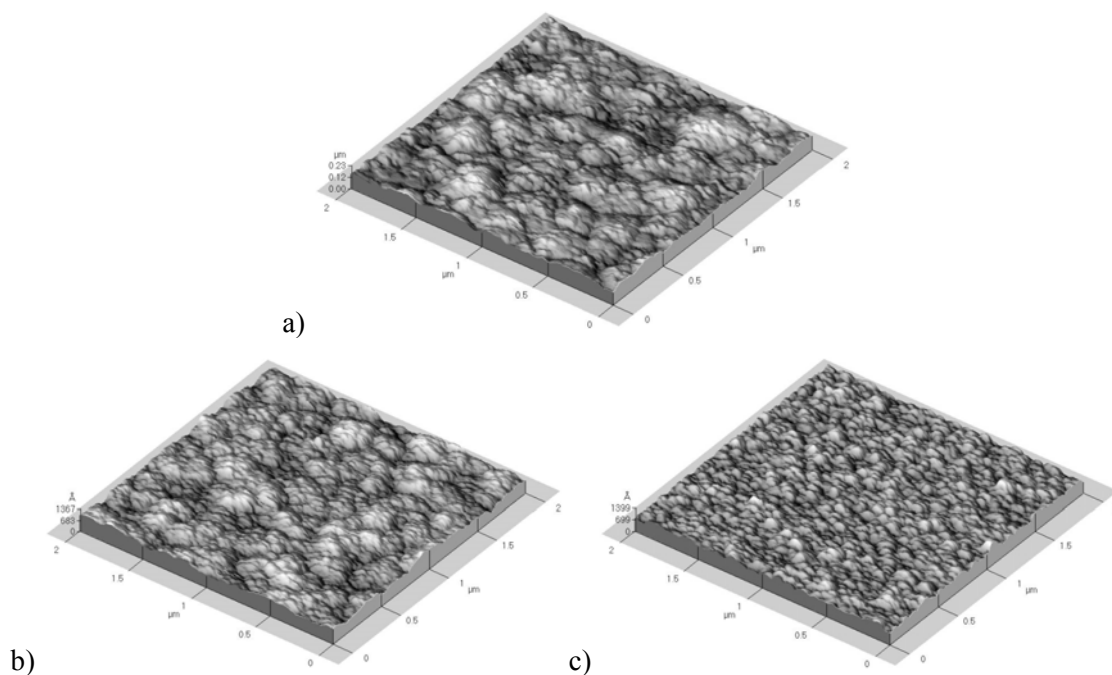


Figura 3.10 Imagen AFM de las muestras: a) M4, b) M3 and c) M13.

La rugosidad promedio de las muestras es de:  $188\text{\AA}$  para M4,  $113\text{\AA}$  para M3 y  $68.9\text{\AA}$  para M13. Para obtener una alta sensibilidad en las películas de  $\text{WO}_3$ , se requiere de una rugosidad lo más grande posible, para así obtener una mayor área efectiva para la adsorción del gas; simultáneamente es necesario tener una superficie homogénea para mantener las propiedades ópticas constantes en toda la película. Del universo de muestras analizadas (20), M4 presentó la mejor respuesta gascrómica, por lo que se intentarán recrear sus características morfológicas en la fabricación de los prototipos.

### 3.6.2 Análisis estructural del $\text{WO}_3$ mediante efecto Raman

Es importante relacionar la estructura cristalina de cada una de las muestras de  $\text{WO}_3$  con la respuesta gascrómica que presentan ante la presencia del  $\text{NH}_3$ . De esta manera tenemos la posibilidad de conocer qué tipo de estructura es mejor para la detección de  $\text{NH}_3$  y bajo qué condiciones ambientales es adecuado trabajar para obtener el mejor desempeño. Analizamos las muestras con un espectrómetro Ráman Nicolet Almega XR, el cual utiliza un láser  $\text{Nd:YVO}_4$  como fuente de luz. Adicionalmente se cuenta con un doblador de frecuencia, para finalmente trabajar con una señal láser de  $\lambda=532\text{ nm}$ . Como detector, es utilizada una cámara CCD enfriada a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los criterios que indica la literatura para interpretar los espectros Raman y así estimar el tipo de estructura de las películas de  $\text{WO}_3$  son las siguientes: primero, una estructura cristalina presenta tres regiones principales con presencia de señal Raman, entre  $50$  y  $200\text{ cm}^{-1}$ , entre  $200$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  y entre  $600$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  [9]. Segundo, una estructura monoclinica presenta señal Raman en  $34\text{ cm}^{-1}$ . Tercero, una estructura triclinica presenta señal Raman

en  $43 \text{ cm}^{-1}$  [10]. Finalmente, una estructura amorfa hidratada presenta señal Raman en  $945 \text{ cm}^{-1}$  [11,12]. La Figura 3.11 presenta los espectros Raman de las dos muestras que presentaron las mejores respuestas a la presencia del  $\text{NH}_3$ : M4 y M3 respectivamente; también se observa el espectro de la muestra M13 la cual no presentó respuesta gascrómica.

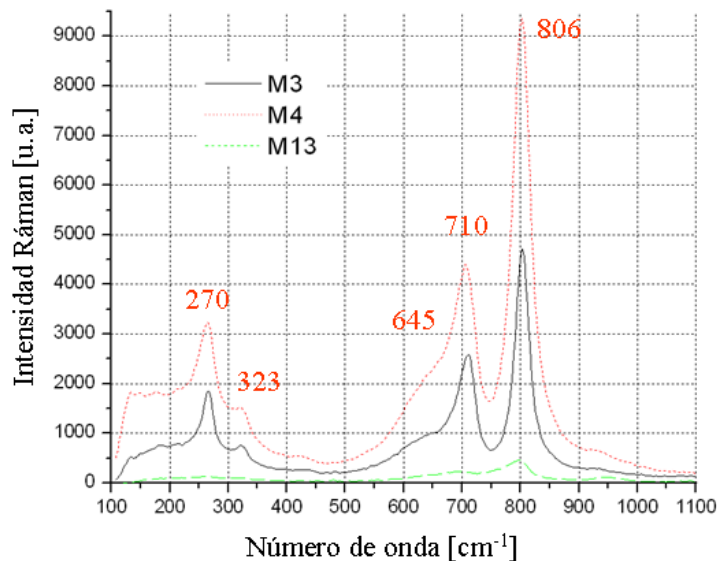


Figura 3.11. Espectros Raman de las dos muestras de  $\text{WO}_3$  M3, M4 y M13

De acuerdo a los espectros obtenidos y a los criterios encontrados en la literatura, podemos concluir lo siguiente:

- Tenemos una coexistencia de fases monoclinica y triclinica en las muestras que mejor detectan el  $\text{NH}_3$  (M4 y M3).
- Es necesario observar con más detalle la señal Raman entre  $30$  y  $200 \text{ cm}^{-1}$  para conocer el porcentaje que presentan las muestras de cada una de las fases cristalinas (monoclinica y triclinica).
- Se presenta una estructura amorfa hidratada en la película que no tuvo respuesta al amoníaco (M13).

### 3.7 Depósito de $\text{WO}_3$ a menor espesor (nm).

Ahora que conocemos las condiciones para fabricar una película de  $\text{WO}_3$  con la estructura, la morfología y las características optogeométricas que nos permitan detectar la presencia del  $\text{NH}_3$ ; el reto ahora es reproducir dicha estructura a un menor espesor; pues para ser compatibles con la óptica integrada (OI), es necesario trabajar con películas de  $\text{WO}_3$  con espesores del orden de decenas de nanómetros. En la práctica, de un depósito a otro es difícil mantener las mismas condiciones de depósito, por ello no es tarea fácil reproducir una misma estructura cristalina y más complejo aún reproducirla a un menor espesor.

Nuestra intención es solo dar a conocer las dificultades a superar en el proceso de fabricación para lograr las características geométricas que debe tener la película de  $\text{WO}_3$  en el dispositivo final, por lo que las justificaciones y detalles relacionados al confinamiento y propagación del campo óptico en los prototipos elaborados, se pueden consultar en el

capítulo 4. La tabla 3.4 muestra las condiciones de depósito de las películas de  $WO_3$  depositadas sobre sustratos de vidrio con guías de onda elaboradas mediante el método de intercambio iónico.

Muestra	Potencia [W]	T [°C]	tiempo [min]	Flujo Oxígeno [ccm]	Flujo Argón [ccm]	Presión [mbar]	Espesor [nm]	Sustrato
M15	250	300	3	18.5	57	1*10E-3	500	Vidrio con Guía OI 1
M16	250	300	1.5	18.5	57	1*10E-3	250	Vidrio con Guía OI 2
M26	250	300	0.5	18.5	57	1*10E-3	85-182	Vidrio con Guía OI 3

Tabla 3.4 Condiciones de depósito de películas de  $WO_3$  depositadas sobre guías de onda.

### 3.7.1 Caracterización Raman

La figura 3.12 muestra los espectros de las muestras realizadas sobre guías de onda, utilizando las mismas condiciones de M4 con excepción de los tiempos de depósito. Con la intención de obtener la misma estructura que en M4 pero con menores espesores. Estos depósitos sirvieron para elaborar los prototipos con los que se trabajó más adelante.

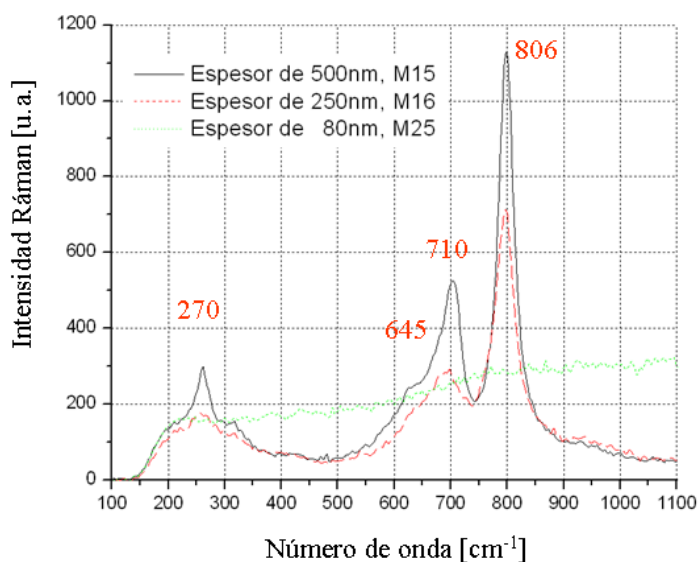


Figura 3.12. Espectros Raman de las muestras de  $WO_3$  M15, M16 y M25

Comparando los espectros de la figura 3.12 con el de la muestra M4 observado en la figura 3.11, se observa que la intensidad Raman en las muestras M15, M16 y M25 es notablemente menor que en M4 para todos los números de onda, por lo que no tienen la misma estructura cristalina o es de menor espesor.

Al tener un menor espesor en la muestra, la cantidad de material también es menor, por lo que el equipo Raman medirá una menor intensidad producto de la menor cantidad de material. De hecho existe un parámetro del fabricante del equipo Raman donde indica que a espesores menores de 100 nm de muestras sobre sustratos de vidrio el equipo ya no entrega mediciones confiables. Tomando en cuenta esta situación, lo que podemos precisar es que

las muestras M15, M16 y M25 poseen una estructura cristalina con una combinación de fases monoclinica y triclínica, pero en menor porcentaje respecto a la muestra M4.

La respuesta gascrómica puede ser otro mecanismo para analizar la semejanza. En la práctica, lo cierto es que debemos apegarnos a los resultados que arrojen los experimentos, y hasta el momento lo que se puede asegurar es que la intensidad de la señal Ráman disminuyó para muestras elaboradas en menores tiempos de depósito.

### 3.8 Cálculo de las constantes ópticas del WO<sub>3</sub>.

Teniendo presente cuales son las condiciones estructurales y morfológicas de la película delgada de WO<sub>3</sub> que nos permite detectar NH<sub>3</sub>, en esta sección calcularemos sus características ópticas, es decir, el valor de la  $n'$  y  $n''$ . Para así alimentar nuestro modelo con valores adecuados para el diseño del sensor, provenientes de una muestra propia. Por ello, los siguientes cálculos se basan en los espectros de transmitancia de la muestra M4.

#### 3.8.1 Método numérico Swanepoel.

Utilizando el método numérico de Swanepoel, el cual está basado en el modelo del oscilador simple, que a su vez contempla una estructura de 3 capas; se implementó un código en MatLab para el cálculo de los valores del índice de refracción efectivo de las muestras bajo las condiciones de medición y a cada longitud de onda. Los requerimientos para implementar exitosamente este método son: los índices de refracción del sustrato y superestrato a cada longitud de onda, y los espectros de transmisión del material analizado, que presenten curvas suaves de máximos y mínimos. La expresión para  $t$  que implementa este método es:

$$t = \frac{16n_0n_1(n^2 + \kappa^2)\alpha}{A + B\alpha^2 + 2\alpha \left[ C \cos\left(\frac{4\pi mt}{\lambda}\right) + D \sin\left(\frac{4\pi mt}{\lambda}\right) \right]} \quad (3.1)$$

Los detalles de la ecuación (1) se pueden ver en el apéndice C.

La figura 3.13a, muestra el espectro de transmitancia de la muestra M4 en un ambiente inerte a 24°C. Las oscilaciones que se observan en el espectro son debidas a la interferencia. La amplitud y densidad de dichas oscilaciones están definidas por las características optogeométricas del material. El método de Swanepoel denomina al punto localizado en la cima de la cresta de cada oscilación como máximo, y al punto localizado en el valle como mínimo. Dichos puntos están bien definidos, pero para cada máximo, hay que localizar a esa misma longitud de onda un punto mínimo, sobre la curva envolvente que forman todos los mínimos. De igual manera, para cada mínimo hay que localizar un máximo, sobre la curva envolvente que forman todos los máximos. Para ello se utiliza el método de interpolación denominado “spline” cúbico. La figura 3.13b, muestra los puntos máximos (o), los puntos mínimos (\*) y las curvas sobre los que se localizan los valores restantes

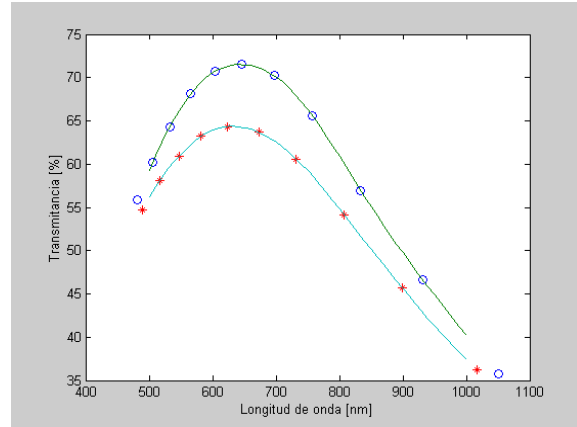
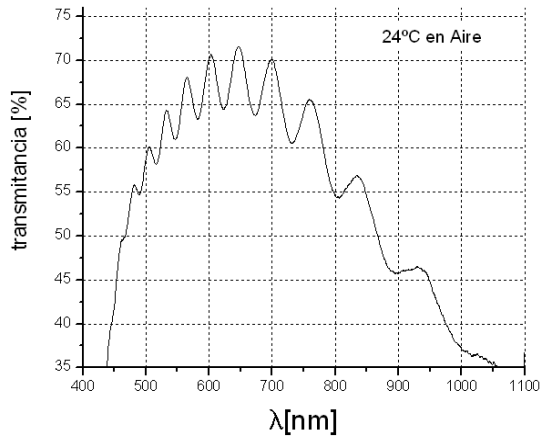


Figura 3.13 a) Espectro de transmitancia de M4 en aire a 24°C y b) Máximos, mínimos y envolventes.

Se analizaron de la misma manera los espectros de transmitancia para el caso de 100°C en condiciones inertes y para 100°C en 5000ppm de NH<sub>3</sub>, figura 3.14.

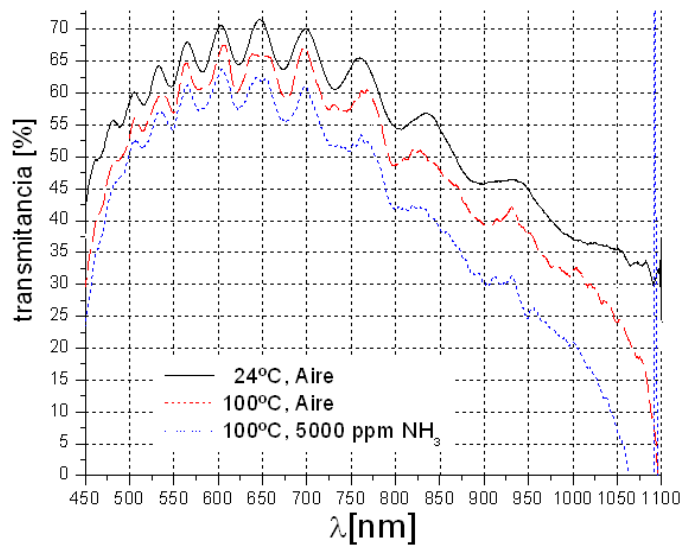


Figura 3.14 Espectros de transmitancia de M4 en: aire a 24°C, 100°C y 5000ppm de NH<sub>3</sub> a 100°C.

Posteriormente, con los valores obtenidos por medio del método de interpolación numérica se alimentó al algoritmo de Swanepoel y se realizaron los cálculos de  $n'$  y  $n''$ , en base a los espectros de transmitancia de la muestra M4. La importancia de estos resultados radica en que son aproximaciones *in situ*, de  $n'$  y  $n''$  antes y durante el sensado de NH<sub>3</sub>, valores que de otra manera sería muy complejo conocer.

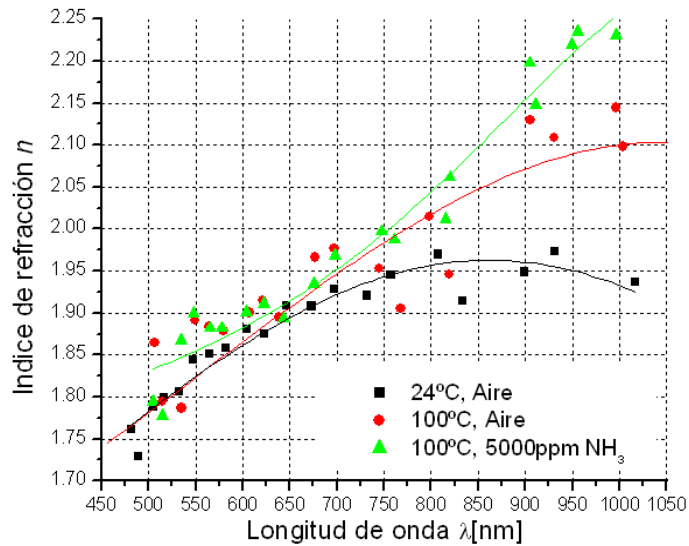


Figura 3.15 Parte real del índice de refracción respecto a  $\lambda$  ( $n'(\lambda)$ ) de M4.

La figura 3.15, muestra los resultados de los cálculos para la parte real del índice de refracción de la muestra M4, aquí podemos apreciar un incremento del  $n'(\lambda)$  del material al incrementarse la temperatura principalmente a longitudes de onda entre  $\lambda=650$  a  $1050\text{nm}$ , confirmando la presencia de termocromismo;  $n'(\lambda)$  vuelve a incrementarse al inyectar  $\text{NH}_3$  al sistema, confirmandose en esta ocasión la respuesta gascrómica del  $\text{WO}_3$ .

En relación a los resultados mostrados en la figura 3.15, es muy importante hacer la siguiente precisión: de acuerdo a las condiciones experimentales, el mecanismo de sensado es consistente con la cinética de adsorción de gases, debido a que la interacción del  $\text{NH}_3$  con el  $\text{WO}_3$ , para los tiempos que manejamos, se puede modelar como una interacción superficial. Bajo igualdad de condiciones, los tiempos requeridos para una difusión al interior del  $\text{WO}_3$  son del orden de días, adicionalmente no se cuenta con catalizadores. En base a lo anterior, las variaciones del índice de refracción obtenidas en presencia de  $\text{NH}_3$ , es un resultado experimental que nos indica el aumento en el índice de refracción efectivo del sistema vidrio- $\text{WO}_3$ - $\text{NH}_3$  adsorbido-mezcla  $\text{NH}_3$  y aire (cuatro medios), cuando se lleva a cabo la adsorción de  $\text{NH}_3$  en la superficie del  $\text{WO}_3$ . Pero debido a que el modelo del resonador es válido solo para el caso de 3 medios, no podemos asignar qué porcentaje del incremento corresponde al  $\text{WO}_3$  y qué porcentaje corresponde a la película adsorbida, es decir no podemos modelar una estructura de cuatro medios con un modelo diseñado para tres. A pesar de ello, este es un resultado empírico importante que nos da una idea del valor que macroscópicamente se tiene de  $n'$  del  $\text{WO}_3$  en presencia de 5000ppm de  $\text{NH}_3$ . El cálculo de  $n'$  puede hacerse más preciso si se utiliza un modelo de cuatro capas. El diseño de dicho modelo amerita un amplio estudio que queda fuera del objetivo de este trabajo.

El método de Swanepoel utiliza el patrón de interferencias que se presenta cuando el campo óptico atraviesa el sistema sustrato-muestra, para el cálculo de la parte real del índice de refracción. Esos espectros solo pueden ser obtenidos con películas de  $\text{WO}_3$  muy delgadas en comparación con la longitud de onda. Pero al mismo tiempo dicho fenómeno no permite el cálculo preciso de la parte imaginaria, figura 3.16. Adicionalmente, para el cálculo de  $n''(\lambda)$  utilizando Swanepoel, se requieren de dos valores de  $n'(\lambda)$ , por lo que esta situación

también propicia el crecimiento del error. Por lo tanto, se hace necesario realizar el cálculo de  $n''(\lambda)$  mediante otro método.

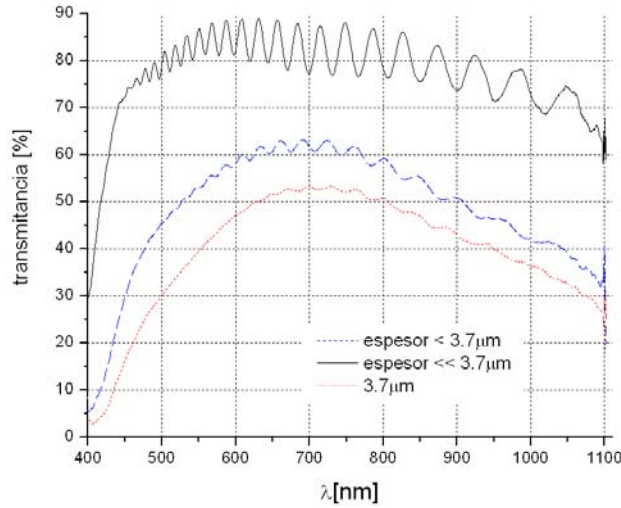


Figura 3.16 Espectros de transmitancia de la muestra M19, para diferentes espesores de  $\text{WO}_3$ .

En la figura 3.16, se muestran los espectros de transmitancia de tres diferentes espesores de la muestra M19. Aquí es posible apreciar que para  $3.7\mu\text{m}$  se obtiene un espectro con oscilaciones de muy pequeña amplitud y para el caso de menor espesor, se obtienen oscilaciones de mayor amplitud.

### 3.8.2 Método Analítico

Otro camino para estimar  $n''(\lambda)$  es mediante la ley de Lamber-Beer, para ello requerimos de muestras con la estructura de M4, pero de mayor espesor para disminuir el error en el cálculo originado por las múltiples reflexiones. En este caso contamos con el inconveniente de que la nueva muestra pudiese no presentar la misma estructura que M4 y con ello presentar diferencias en las propiedades ópticas, todo ello debido al proceso de depósito. Esto es común, pues inclusive en una misma muestra se pueden reportar valores diferentes de  $n$  y  $n''$  originados por la inhomogeneidad del espesor y la rugosidad. Con este antecedente, calculamos analíticamente los valores de  $n''(\lambda)$  partiendo de la expresión de Lamber-Beer y con ayuda de mediciones de la transmitancia ( $T$ ) de M19. De esta manera nos encontramos con la posibilidad de calcular la constante de absorción ( $\alpha$ ), Ec. (3.2).

$$P_{\text{salida}} = P_{\text{entrada}} e^{-\alpha d} \quad \rightarrow \quad \alpha = -\ln \left[ \frac{P_{\text{salida}}}{P_{\text{entrada}}} \right] \frac{1}{d} \quad (3.2)$$

$$A = \ln \left[ \frac{P_{\text{salida}}}{P_{\text{entrada}}} \right] \quad (3.3)$$

$$T = \left[ \frac{P_{\text{salida}}}{P_{\text{entrada}}} \right] \quad (3.4)$$

Como es más extendido el uso de la  $T$ , calcularemos  $\alpha$  mediante este parámetro. Por otro lado, partiendo de la expresión del campo eléctrico para una onda plana monocromática Ec. (3.5). Con algunos pasos algebraicos llegamos a una expresión para  $n''$ .



$$E = c_0 E_0 e^{i(nk_0 z - \omega t)} \quad (3.5)$$

Elevando al cuadrado y factorizando Eq.(3.5), obtenemos Ec. (3.6).

$$E^2 = c_1 E_1 e^{i(nk_0 z - \omega t)} e^{i(nk_0 z - \omega t)*} \quad (3.6)$$

Escribimos a  $n(\lambda)$ , en términos de su parte real e imaginaria, y sustituimos el valor de  $\kappa_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ :

$$n = n' + in'' , \quad (3.7)$$

Factorizando y despejando  $n''$  obtenemos una expresión para la parte imaginaria de  $n$ .

$$n'' = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (3.8)$$

Como ya sabemos calcular  $\alpha$ , de la expresión anterior podemos conocer  $n''$  para cada longitud de onda de medición. La Figura 3.17, presenta los resultados de los cálculos de  $n''$  para cuatro diferentes muestras de distinto espesor, a 24° C en aire (M4 de 1809nm, M19 de 3754nm y M21 de 4171nm).

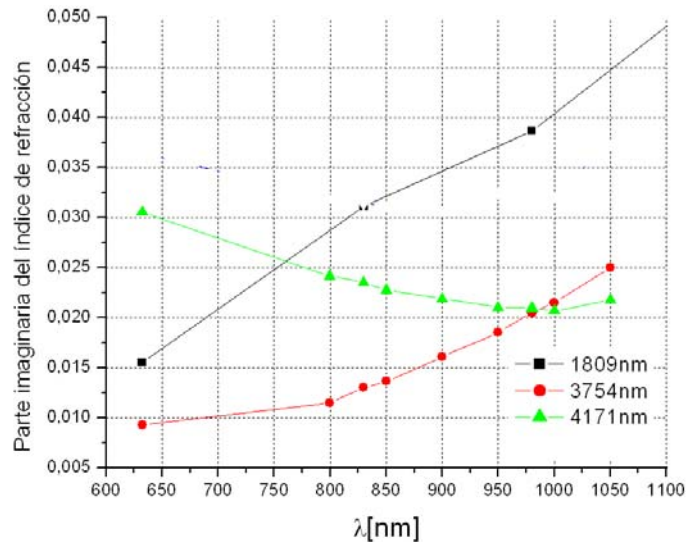


Figura 3.17 Cálculo del índice de refracción efectivo parte imaginaria de M4, M19 y M21.

A pesar de las diferencias estructurales por tratarse de distintas muestras, es posible observar que a un menor espesor del orden de 1809nm, el resultado del cálculo de  $n''$  obtenido mediante la expresión de Lambert-Beer es mayor, esta sobreestimación del valor de  $n''$  es originada por que la expresión (9) no contempla el error producido por las interferencias debidas a las múltiples reflexiones del campo óptico con el sistema aire-WO<sub>3</sub>-vidrio-aire. Es por ello que tomamos como valores más precisos los calculados con muestras de mayor espesor. De acuerdo a los resultados obtenidos de los espectros de transmitancia y de los espectros Ráman, los valores de  $n''$  que se utilizarán para continuar con los trabajos de diseño del sensor, son los de la muestra M19, pues esta muestra resultó

tener las características optogeométricas y estructurales más cercanas a M4, así como un mayor espesor.

### **Conclusiones del capítulo**

Se mostró que es posible detectar ópticamente mediante mediciones de transmitancia de películas delgadas de  $\text{WO}_3$  puras (sin catalizadores), la presencia de  $\text{NH}_3$ . De acuerdo con el análisis Ráman, se comprobó que las muestras que manifestaron respuesta gascrómica al entrar en contacto con el  $\text{NH}_3$ , tienen una estructura cristalina con una combinación de fases monoclinica y triclinica. Es muy importante relacionar el tipo de estructura con la respuesta al sensado debido a que las propiedades térmicas y cinéticas del  $\text{WO}_3$  dependen del tipo de estructura. Adicionalmente se observó que las muestras que no manifestaron sensibilidad a la presencia de amoníaco, presentaron una estructura amorfa o hidratada.

Para obtener una alta sensibilidad en las películas de  $\text{WO}_3$ , se requiere de una rugosidad lo más grande posible, para así obtener una mayor área efectiva para la adsorción del gas; simultáneamente es necesario tener una superficie homogénea para mantener las propiedades ópticas constantes en toda la película. La muestra M4 cumplió exitosamente el compromiso entre rugosidad y homogeneidad, presentando una rugosidad promedio de  $188\text{\AA}$  y la mejor respuesta gascrómica.

También se mostró que es necesario considerar la influencia del termocromismo y del fotocromismo en las mediciones del gascromismo. En función de los resultados obtenidos con las fuentes blancas, se observó que la zona comprendida entre el IR cercano y el IR es la más adecuada para detectar  $\text{NH}_3$ ; por ello se decidió continuar con los experimentos utilizando longitudes de onda:  $\lambda=830\text{nm}$ ,  $\lambda=980\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$ . La mínima concentración de  $\text{NH}_3$  detectada fue de 160ppm de  $\text{NH}_3$ , utilizando una longitud de onda de  $\lambda=980\text{nm}$ , con un 3% de cambio en la señal de salida en un tiempo de 20 minutos y con una sensibilidad normalizada (al valor máximo de potencia), de  $S_N=0.28\ \%/min$ . La mínima concentración de  $\text{NH}_3$  detectada, obedece a un límite técnico en el control del flujo de gases y no de una limitante del material, pues por debajo de 160ppm no es posible garantizar la concentración del  $\text{NH}_3$ .

Con esta información es posible implementar un proceso basado en el método numérico de Swanepoel para realizar el cálculo de la absorbancia ( $\alpha$ ) y del índice de refracción complejo ( $n=n'+in''$ ) de las muestras de  $\text{WO}_3$  antes y durante el proceso de sensado de  $\text{NH}_3$ . Este procedimiento es muy valioso, ya que se pueden obtener valores confiables de  $n'$  y  $n''$  con relativa facilidad en comparación con otros métodos. El cálculo de  $n'$  puede hacerse más preciso, si se substituye el modelo del resonador de tres capas por un modelo de cuatro capas, pero diseñar dicho modelo no es un problema trivial y que bien merece un intenso análisis.

La metodología propuesta se puede extender para la caracterización de películas delgadas de otros materiales. Finalmente la caracterización óptica, estructural y morfológica sienta las bases del proceso de diseño de sensores ópticos.

## Referencias

1. A. Esparza, "Síntesis y caracterización de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{WO}_3$ , por erosión catódica para su aplicación en el sensado de gases", Tesis de Maestría, CINVESTAV, 2004.
2. E. Ozkan, "Irradiation effect in  $\text{WO}_3$  thin films". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 402–413.
3. C.O. Avellaneda, "Kinetics and Thermodynamic behavior of  $\text{WO}_3$  and  $\text{WO}_3\text{:P}$  thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 395-401.
4. L.F. Reyes, "Gas sensor response of pure and activated  $\text{WO}_3$  nanoparticle films made by advanced reactive gas deposition". *Sensors & Actuators B* 117 (2006), 128-134.
5. K. Bange, "Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings". *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58 (1999) 1-131.
6. Lin Zuang, "A study on the gasochromic properties of  $\text{WO}_3$  thin films", *Surface and Coatings Technology*, 167 (2003) 217-220.
7. M.G. Hutchins, "Structural and optical characterization of thermally evaporated  $\text{WO}_3$  thin films", *Materials Chemistry & Physics*, 98 (2006) 401-405.
8. M.F. Daniel, "Infrared and Raman study of  $\text{WO}_3$  and  $\text{WO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  tungsten trioxides hydrates", *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 235-247.
9. A. Takase, "Raman Study on sol-gel derived tungsten oxide from tungsten ethoxide", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30 (1991) L 1508-1511.
10. E. György, "Structural and optical characterization of  $\text{WO}_3$  thin films for gas sensor application", *Journal of Applied Physics* 97, 093527 (2005).

## Capítulo IV

### Diseño del Sensor Óptico Integrado

#### 4.1 Introducción

La gran mayoría de los desarrollos revisados en la literatura que utilizan óxidos metálicos y en particular  $WO_3$  para la detección de gases [1-5], son trabajos que realizan caracterizaciones de los materiales, pero que no hacen propuestas de dispositivos o sistemas, donde se implementen los materiales analizados. Es aquí donde este trabajo pretende innovar, diseñando y fabricando un dispositivo óptico integrado (OI) para el sensado óptico donde se apliquen los resultados de la caracterización del  $WO_3$  mostrados en el capítulo anterior. El presente capítulo muestra el proceso de diseño implementado para la elaboración de los prototipos OI para la detección de  $NH_3$ . Incluye la descripción de la estructura OI utilizada en el diseño; el análisis del mecanismo de sensado; el cálculo de las dimensiones del dispositivo y la propuesta de prototipos. Analizamos numéricamente la propagación del campo en los dispositivos propuestos. Posteriormente se muestran los resultados de las caracterizaciones y pruebas de sensado de los prototipos fabricados. Finalmente se discuten los resultados obtenidos con el objetivo de validar el proceso de diseño.

El diseño del sensor OI, tiene el objetivo de calcular las características optogeométricas de los materiales que forman el dispositivo, para poder realizar la detección del  $NH_3$ . A partir de los análisis de la transmitancia óptica de las capas de  $WO_3$ , se ubicó a la muestra M4 como la de mayor sensibilidad al  $NH_3$ , por lo que se eligieron sus características optogeométricas para continuar con el diseño. En este sentido, en base a un análisis de los fenómenos que definen como es la interacción del  $NH_3$  con el  $WO_3$  y a un análisis de la distribución del campo óptico en el dispositivo antes del sensado, se propone una estructura OI que modela el funcionamiento del sensor. Finalmente, conociendo el índice de refracción ( $n$ ), tanto parte real ( $n'$ ) como imaginaria ( $n''$ ) de M4 y con ayuda de métodos numéricos, se calcularon las dimensiones del prototipo. La figura 4.1 muestra las etapas del diseño. Cada etapa alimenta a la siguiente y se retroalimenta de la anterior.

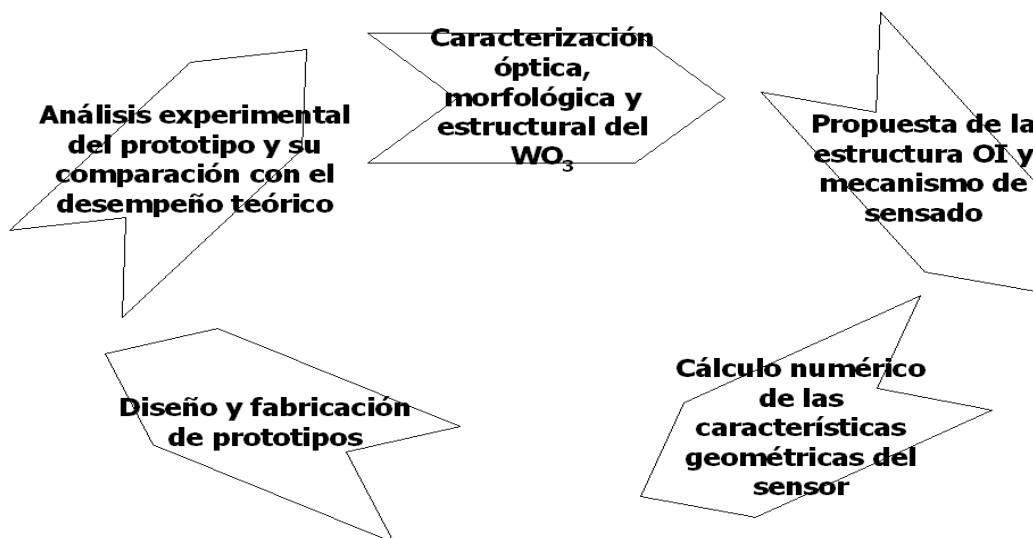


Figura 4.1 Etapas del proceso de diseño

## 4.2 Sensor óptico integrado para la detección de NH<sub>3</sub>.

### 4.2.1 Estructura del sensor

El dispositivo está conformado por un substrato de vidrio, por una guía de onda superficial de tipo canal elaborada mediante el método de intercambio iónico, en donde se emplean iones de potasio (K<sup>+</sup>) que se intercambian con los iones de sodio (Na<sup>+</sup>) del vidrio, para generar esfuerzos mecánicos que incrementen de manera local el índice de refracción. Como material sensible se tiene una película delgada de WO<sub>3</sub> con las características de M4, figura 4.2a. El campo óptico se confina vía la frontera y se propaga a través del eje z. De acuerdo a los materiales que forman el dispositivo, la relación de índices de refracción es la siguiente:  $n_0 < n_1 < n_2 < n_3$ . Esta distribución de índices, favorece la propagación oscilante del campo en el WO<sub>3</sub>, puesto que este material es el que tiene el  $n$  mas elevado. El siguiente objetivo del diseño es calcular las condiciones geométricas que permitan obtener una propagación monomodal del campo óptico que sea oscilante en la guía de onda y en el WO<sub>3</sub>.

### 4.2.2 Operación del sensor

El sensor de NH<sub>3</sub> propuesto pertenece al grupo de sensores modulados en intensidad. Su sensibilidad está definida como la capacidad de respuesta a la presencia de NH<sub>3</sub> en el ambiente; la sensibilidad se medirá mediante el monitoreo de las variaciones de la intensidad de la señal de salida a diferentes concentraciones de NH<sub>3</sub>. Como la transducción ocurre en el WO<sub>3</sub>, para aprovechar al máximo sus características gascrómicas, es necesario optimizar la interacción con el campo óptico y simultáneamente conservar una fracción del campo oscilante en la guía, que nos permita conservar una potencia adecuada de la señal para evitar su extinción a la salida.

**Por lo tanto, en condiciones inertes y a la temperatura de sensado (90°C), se requiere que el campo óptico se propague de manera monomodal en el sensor y que este confinado de manera oscilante principalmente en el núcleo de la guía de onda, para así obtener una señal con la potencia adecuada para ser modulada en intensidad en función de la absorción de la parte del campo que se propaga por el WO<sub>3</sub>, debido a la presencia del NH<sub>3</sub>.** Adicionalmente, al realizar el sensado bajo una condición de monomodicidad, se evita la interferencia modal la cual puede afectar seriamente la sensibilidad del dispositivo. Es muy importante garantizar la condición de monomodicidad en condiciones inertes, porque durante el proceso de sensado, el campo óptico remonta de la guía hacia el WO<sub>3</sub> como consecuencia del aumento de  $n'$ . El sensor está compuesto por diferentes materiales que poseen distintos valores de  $n$ , por su parte, el dispositivo en su conjunto presenta un índice de refracción efectivo ( $n_{eff}$ ) el cual tiene un valor, entre el  $n$  mínimo y el  $n$  máximo de los materiales que lo forman. El espesor de cada material también es un factor que influye en el valor del  $n_{eff}$ . Adicionalmente cuando calentamos el dispositivo, debido al termocromismo del WO<sub>3</sub>, se incrementa el  $n_{eff}$  y cuando colocamos el sensor en presencia de NH<sub>3</sub>, debido al gascromismo del WO<sub>3</sub>, nuevamente tenemos un incremento del  $n_{eff}$ . En ambos casos el valor límite del  $n_{eff}$  es el valor del material con  $n$  mayor.

En el diseño, es necesario considerar la longitud de onda ( $\lambda$ ) de medición, para realizar los cálculos de las dimensiones de la guía y del WO<sub>3</sub> necesarios para lograr una máxima interacción con el campo y simultáneamente mantener el confinamiento lateral en el WO<sub>3</sub> el cual tiene una geometría planar. Adicionalmente, para controlar con precisión la longitud de interacción del campo con el

WO<sub>3</sub>, se fabricaron zonas de pasivación con SiO<sub>2</sub>, el cual es un material inerte con  $n=1.48$ , que permite tener una transición adiabática, lo que disminuye las pérdidas por reflexión debidas a la diferencia entre los índices de refracción del aire y el WO<sub>3</sub>.

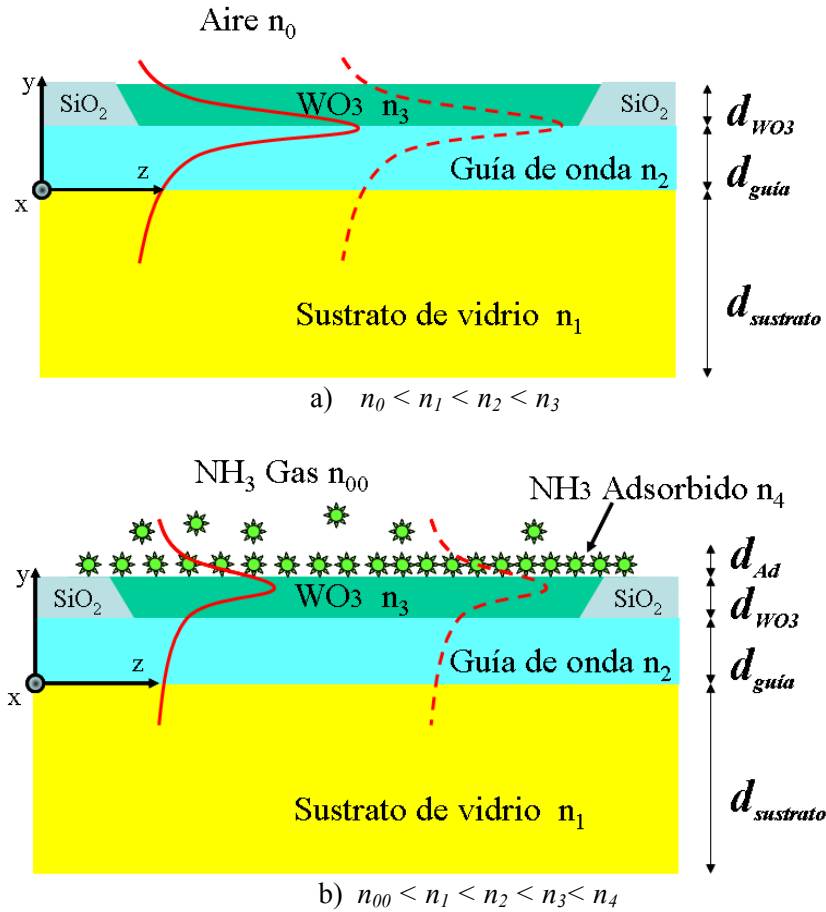


Figura.4.2 Estructura óptica integrada del sensor, a) en atmósfera inerte, b) en presencia de NH<sub>3</sub>.

### 4.3 Proceso de sensado del NH<sub>3</sub>

El sensado está basado en la modulación de la intensidad del campo óptico propagado en el sensor. La atenuación va a ser originada por el incremento de la parte imaginaria del índice de refracción del material sensible, el cual a su vez, es causado por la presencia del NH<sub>3</sub> en el ambiente. La atenuación de la señal será un indicativo de la presencia del NH<sub>3</sub>. Cuando se lleva a cabo la detección del gas, figura 4.2b, es común suponer que en todo el volumen del WO<sub>3</sub> se manifieste el incremento de la absorbancia. Esta suposición es válida solo en el caso de que el material sea muy poroso y que el tamaño de los poros sea mayor que el de las moléculas del gas, lo cual no es nuestro caso.

De acuerdo a la arquitectura de nuestro dispositivo y a la cinética de adsorción de gases sobre sólidos, el mecanismo de detección de NH<sub>3</sub> utilizando WO<sub>3</sub> es como sigue: cuando el dispositivo se encuentra en la presencia del NH<sub>3</sub>, inicia la quimisorción de las moléculas del gas hasta la formación de una capa monomolecular. Después, sobre las moléculas quimisorbidas la capa monomolecular

continúa creciendo, pero ahora mediante la fisisorción de las moléculas, obteniendo al final una capa molecular sobre la superficie del  $\text{WO}_3$  con los valores más grandes de  $n'$  y  $n''$ , figura 4.2b. El incremento de  $n'(\lambda)$  causa el reajuste del campo óptico en la estructura, ocasionando que remonte de la guía de onda hacia el  $\text{WO}_3$ , dando como resultado que una mayor porción del campo se propague a través del material sensible y de la capa adsorbida, ocasionando un incremento en la absorción de la luz y por lo tanto, contribuyendo a la disminución de la intensidad de la señal a la salida. Bajo estas condiciones la luz entre  $\lambda=800\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$  es altamente absorbida. La nueva relación de índices de refracción en el dispositivo es la siguiente:  $n_0 < n_1 < n_2 < n_3 < n_4$ , correspondientes al: aire, sustrato, guía de onda,  $\text{WO}_3$  y  $\text{NH}_3$  adsorbido respectivamente. Macroscópicamente, lo que se observa es que el  $\text{WO}_3$  se vuelve altamente absorbente en presencia del  $\text{NH}_3$ , principalmente en la región espectral del infrarrojo cercano. De esta manera, el campo óptico que se propaga en la guía de onda es atenuado proporcionalmente en función a la cantidad de  $\text{NH}_3$  presente en el ambiente.

El mecanismo de detección descrito incluye cuatro diferentes medios, por lo que el modelo empleado (resonador simple de tres capas), ya no es válido para nuestra estructura en el momento de la detección. Además conocemos muy poco sobre la capa formada por las moléculas adsorbidas; su espesor no ha sido medido y sus características ópticas no las podemos calcular con nuestro modelo. Por otro lado, si bien los experimentos y cálculos realizados en el capítulo tres tampoco arrojaron valores de  $n(\lambda)$  para la capa adsorbida, lo que si nos ofrecen, es una referencia experimental de la variación máxima del  $n_{\text{eff}}$ , del sistema sustrato-guía- $\text{WO}_3$ - $\text{NH}_3$  adsorbido.

Por lo tanto, el proceso de diseño tomará en cuenta los valores ópticos del  $\text{WO}_3$  calculados mediante el modelo de Swanepoel, en condiciones inertes a  $90^\circ\text{C}$ , para calcular las características geométricas del  $\text{WO}_3$  necesarias para propagar solo el modo fundamental en el dispositivo OI. Un criterio importante para conservar la monomodalidad en condiciones extremas a cada etapa del diseño (al elevar la temperatura a  $90^\circ\text{C}$  y a elevadas concentraciones de  $\text{NH}_3$ ), es elegir un espesor del  $\text{WO}_3$  tal, que nos permita ubicarnos en una región lejana al corte del siguiente modo (modo 1), para que cuando se presente la elevación del  $n_{\text{eff}}$ , en el dispositivo, se pueda conservar el comportamiento monomodal.

Para darle mayor precisión al diseño del sensor OI, es necesario calcular los valores de  $n'$ ,  $n''$  y  $\alpha$  durante el sensado del  $\text{NH}_3$ , utilizando un modelo de cuatro capas, de esta manera se podría realizar el diseño considerando la capa de  $\text{NH}_3$  adsorbido sobre el  $\text{WO}_3$ . Pero la obtención de un modelo de estas características no es sencillo, puesto que tanto el  $\text{WO}_3$  como la capa adsorbida de  $\text{NH}_3$ , son regiones altamente absorbentes y justamente es en esas condiciones donde las ecuaciones se complican. De hecho, ahí se ubican las debilidades del modelo de Swanepoel, el cual no es válido si la absorción de alguno de los medios es elevada.

Para mejorar el desempeño del prototipo, este debe trabajar con luz monocromática en el IR cercano, ya que es en esa región espectral donde el  $\text{WO}_3$  es más sensible, además de que se evitan efectos fotocromáticos causados principalmente por radiación UV. Para el diseño del sensor tenemos que conocer las características optogeométricas de cada uno de los materiales a las condiciones de medición ( $90^\circ\text{C}$ ), básicamente el  $n$ , longitud y espesor del sustrato de vidrio y la guía de onda; así como  $n'$ ,  $n''$ , espesor y longitud de interacción del  $\text{WO}_3$ . De las características optogeométricas a encontrar, existen varias que se definen y/o se calculan mediante las fichas técnicas del fabricante. Tal es el caso del espesor  $e=1\text{mm}$  y del  $n=1.5$  del sustrato de vidrio, y del  $n$  de la guía de onda (

$n=1.52$ ). En la tabla 4.1 se muestran los valores de  $n'$  y  $n''$  de M4 para  $\lambda=980\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$ . Por lo tanto, para el diseño del prototipo calcularemos la longitud de interacción y el ancho que debe tener el  $\text{WO}_3$  en el dispositivo OI, para el caso de trabajar solo con el modo 0 a  $\lambda=1550\text{nm}$ .

<b>T= 90° C</b>			
$\lambda$ [nm]	$n'$	$\alpha$ [cm <sup>-1</sup> ]	$n''$
<b>980</b>	2.4	3975	0.031
<b>1550</b>	2.7	4979	0.061

Tabla 4.1 Valores de  $n'$  y  $n''$  del  $\text{WO}_3$  utilizados en el diseño del sensor OI.

#### 4.4 Cálculo de las características geométricas del sensor

Como primer paso, se deben calcular, en condiciones inertes y a la temperatura de medición, las características opto-geométricas de la guía de onda y del  $\text{WO}_3$  para el caso de la propagación solo del modo fundamental (modo 0). El valor del índice de refracción utilizado para la guía de onda es el típico para el caso de guías de vidrio fabricadas mediante el método de intercambio iónico con sales de  $\text{K}^+$  ( $n_2=1.51$ ) y para el aire  $n_0=1$ . Para el  $\text{WO}_3$  consideramos los valores calculados en el capítulo 3, (tabla 4.1). Conociendo las propiedades opto-geométricas del sustrato, guía de onda y habiendo calculado los valores de las constantes ópticas del  $\text{WO}_3$  a las condiciones de medición, en esta sección analizamos el comportamiento modal del campo óptico en la estructura OI del sensor, figura 4.2, con el objetivo de conocer las características geométricas del  $\text{WO}_3$  que nos permitan una interacción óptima con el campo óptico y que finalmente nos conduzcan a la detección de  $\text{NH}_3$ .

Para la simulación del sensor OI, utilizamos un software basado en diversos métodos numéricos para solucionar la ecuación de propagación de la luz en medios dieléctricos (Ec. 2.19), para dispositivos con una arquitectura multi-capas. Para el caso de trabajar a  $\lambda=1550\text{nm}$ , utilizamos un diámetro de  $d_{wg}=2\mu\text{m}$  para poder ser monomodal en la guía. Posteriormente, incluimos la capa de  $\text{WO}_3$  y simulamos esta estructura utilizando diversos valores de  $d_{\text{WO}_3}$ , en el rango de decenas a cientos de nanómetros. En las figuras 4.3a y 4.3b se grafica el  $n_{eff}$  del modo guiado en función de  $d_{\text{WO}_3}$  para el caso del modo 0 y el primer modo de orden superior (modo1), a una temperatura de 90 °C en aire, a las longitudes de onda de  $\lambda=980\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$  respectivamente. Para  $\lambda=980\text{nm}$ , se confina solo el modo 0 hasta antes de los 295nm de espesor del  $\text{WO}_3$ . Para  $\lambda=1550\text{nm}$ , el corte del modo 1 se alcanza para un espesor de  $d_{\text{WO}_3}=397\text{nm}$ . Conforme  $d_{\text{WO}_3}$  crece, también crece el  $n_{eff}$  de la estructura OI, el cual tiende al valor del  $n$  del  $\text{WO}_3$ ; por ello se observa que el modo 0 es confinado rápidamente en la capa de  $\text{WO}_3$  conforme se incrementa  $d_{\text{WO}_3}$ . Por lo tanto, para poder ser monomodal,  $d_{\text{WO}_3}$  debe de ser menor que el espesor de corte del modo 1 a la respectiva  $\lambda$  de trabajo.

Se calculan las pérdidas, con la finalidad de obtener el rango de modulación del campo óptico a diferentes espesores de  $\text{WO}_3$ .



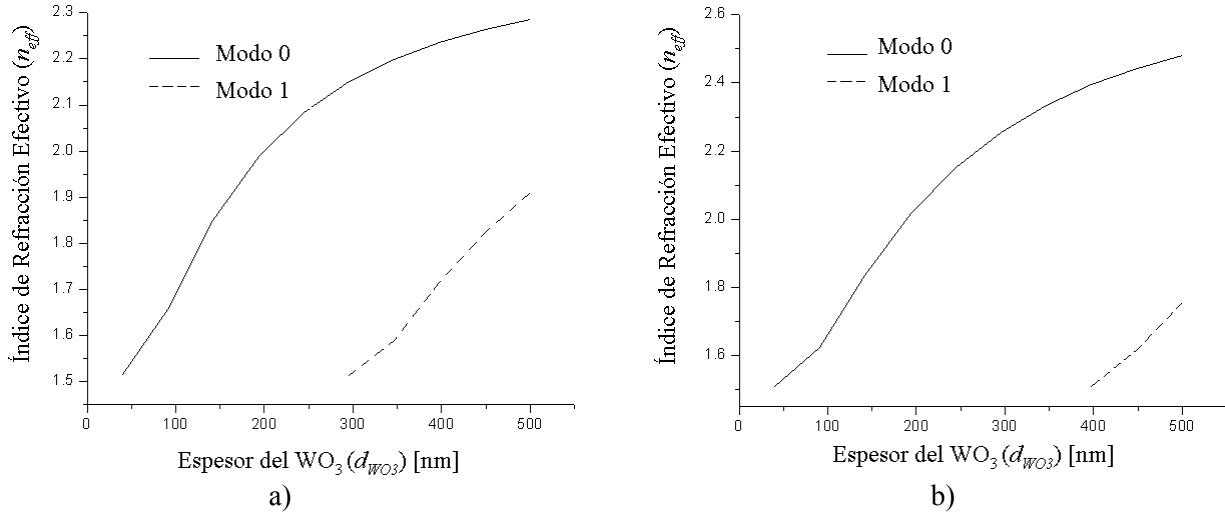


Figura 4.3.  $n_{eff}$ , en función del espesor del  $WO_3$  a  $90^\circ C$  para los modos 0 y 1: a)  $\lambda = 980nm$  y b)  $\lambda = 1550nm$

En la figura 4.4, se muestran las pérdidas de propagación en función del espesor de  $WO_3$  para los dos primeros modos. En la figura 4.4a observamos que las pérdidas del modo 0 se incrementan exponencialmente conforme aumenta el espesor de la película  $WO_3$ . Para el modo 1, existe confinamiento a mayores espesores (290nm para  $\lambda=980nm$  y a 380nm para  $\lambda=1550nm$ ), y también se observa un comportamiento exponencial en las pérdidas, alrededor de un espesor de 290nm-330nm para el caso  $\lambda=980nm$  y alrededor de 380nm-430nm para  $\lambda=1550nm$ . Por ello es importante calcular el espesor óptimo de trabajo del modo propagado, para así mantener el compromiso entre una adecuada interacción campo- $WO_3$  que nos ofrezca simultáneamente una alta sensibilidad y bajas pérdidas que permitan una señal óptica a la salida del sensor.

Para ejemplificar los resultados mostrados en las figuras 4.4, consideremos una fuente láser de  $\lambda=980nm$  con una potencia de salida de 10mW. Confinamos el campo óptico de dichas características en un sensor de OI con una capa de  $WO_3$  de 25nm de espesor. Con las características ópticas, morfológicas y estructurales de la muestra M4 y de acuerdo a nuestros cálculos de diseño, será necesario que la película de  $WO_3$  tenga 1 cm de longitud, para garantizar pérdidas máximas del orden de 20dB (100 veces), para tener un modo 0 con potencia de salida de alrededor de 1mW, todo ello bajo condiciones inertes a  $90^\circ C$ . Esta potencia es posible medirla con fotodetectores típicos. Si se utiliza una película de  $WO_3$  de mayor espesor, será necesario incrementar la potencia de la fuente. En el otro caso, si consideramos una fuente láser de  $\lambda=1550nm$ , con la misma potencia del caso anterior, se requerirá de una película de  $WO_3$  de 30nm de espesor con 1cm de longitud, para tener pérdidas máximas de 20 dB/cm en el modo fundamental. En función de las características ópticas y del análisis realizado, la relación de espesores de los materiales que forman la estructura OI es la siguiente:  $d_{substrate} \gg d_{gw} > d_{wo3}$ . De esta manera se asegura que el campo óptico del modo 0 sea oscilante en la guía y en el  $WO_3$  y evanescente en el sustrato y en el aire.

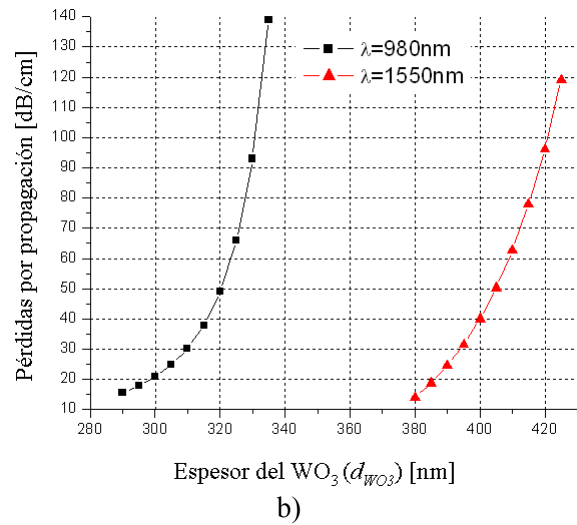
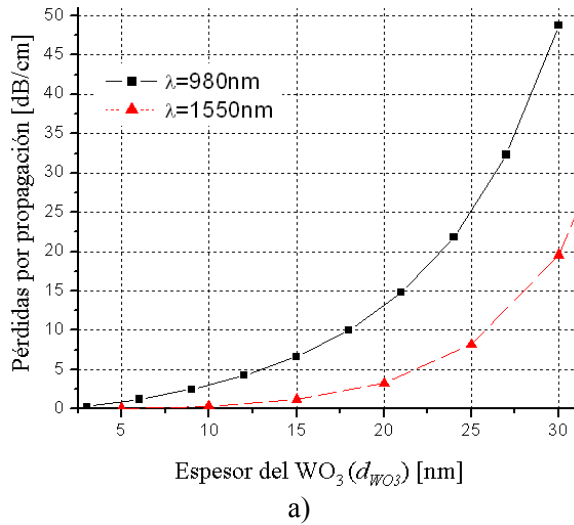


Figura 4.4 Pérdidas por propagación en función del espesor del WO<sub>3</sub> para: a) modo 0 y b) modo 1.

Habiendo estimado el espesor máximo de la película de WO<sub>3</sub> necesario para la propagación de un solo modo en el sensor, también con la ayuda del programa de cómputo multi-capas, calculamos la influencia de la parte real de índice de refracción en el reacomodo del campo óptico dentro de la estructura.

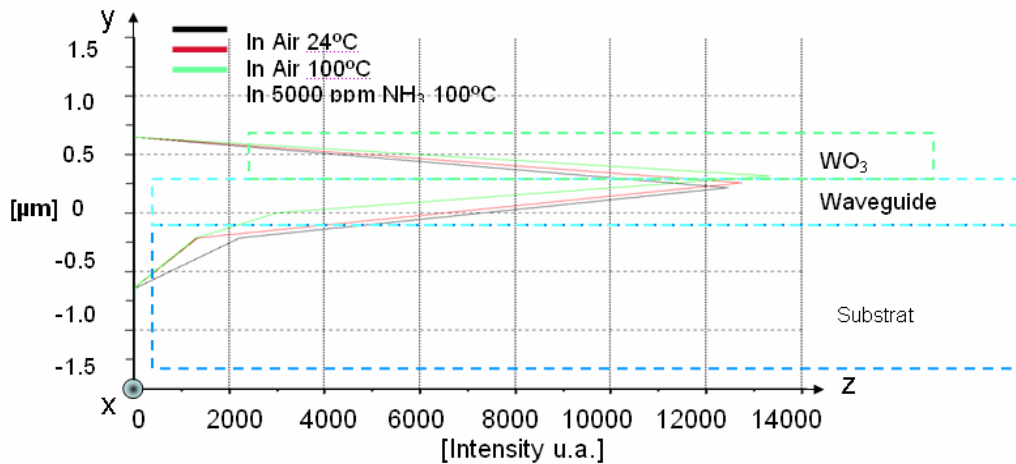


Figura 4.5 Distribución del campo óptico en: aire a 24°C y a 100°C; y 5000 ppm de NH<sub>3</sub> a 100°C, λ=980 nm

La Figura 4.5 muestra la distribución del campo óptico calculada en: aire a 24°C, aire a 100°C y la estimada para el caso de 5000 ppm de NH<sub>3</sub> a 100°C. Cuando la temperatura se incrementa de 24°C a 100°C y cuando se inyecta NH<sub>3</sub> a la atmósfera, el campo óptico se desplaza hacia el WO<sub>3</sub>. Los valores calculados para el caso de la presencia del NH<sub>3</sub> a 100°C, son valores del  $n_{eff}$ , correspondientes al sistema WO<sub>3</sub>-monocapa de NH<sub>3</sub>, puesto que el modelo del oscilador está diseñado para trabajar con 3 capas. A pesar de ello, este valor experimental nos permite estimar la distribución que sufre el campo durante la detección del NH<sub>3</sub>.

Ya que conocemos las propiedades opto-geométricas de la muestra de WO<sub>3</sub> que mejor respuesta tuvo a la presencia de NH<sub>3</sub>, nos resta conocer el espesor de la capa adsorbida sobre el WO<sub>3</sub>. Este

cálculo es un problema realmente complejo. Nosotros solo realizaremos simulaciones a la temperatura de medición (90°C), considerando diferentes espesores dentro de un intervalo de valores probables, para tener una cota de las pérdidas máximas durante el sensado de NH<sub>3</sub>.

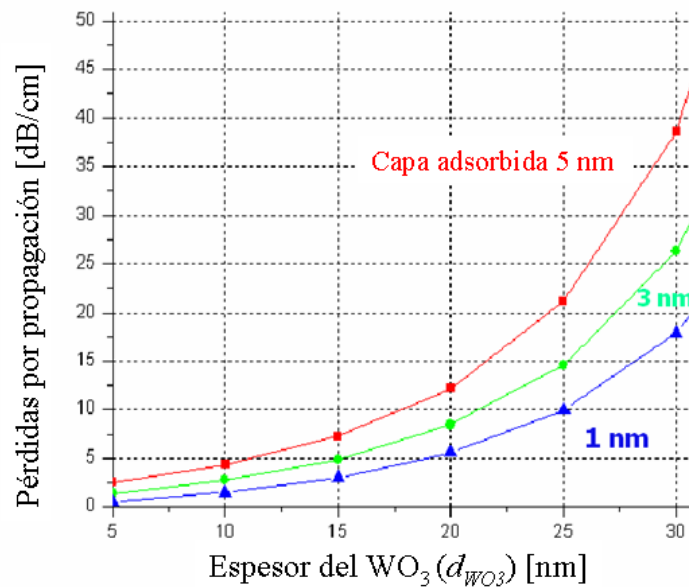


Figura 4.6 Pérdidas en función del espesor  $d_{WO_3}$  a  $\lambda = 980$  nm, a  $T=90^\circ\text{C}$ .

De acuerdo con la cinética de adsorción de gases sobre sólidos, la capa adsorbida debe ser de dimensiones moleculares [Å]. El espesor mínimo corresponde al caso de una monocapa, para el caso del NH<sub>3</sub> es de 1.015 Å. Elegimos como espesor máximo el caso extremo de 49 capas fisisorbidas sobre una monocapa quimisorbida. La Figura 4.6 muestra que para el caso de una capa adsorbida de NH<sub>3</sub> de 5nm de espesor sobre una película de WO<sub>3</sub> de 30nm de espesor, las pérdidas son aproximadamente de 38 dB/cm.

Para garantizar que el sensado se lleve a cabo a través del modo fundamental, en primer lugar, la guía de onda debe de ser monomodal a la  $\lambda$  de operación. Conociendo las dimensiones de la guía a la  $\lambda$  de operación, se pueden calcular las dimensiones de la película de WO<sub>3</sub>. De acuerdo con los cálculos numéricos y a las simulaciones, para trabajar con el modo 0, utilizando  $\lambda=980\text{nm}$ , es necesario tener una película de WO<sub>3</sub> con una estructura cristalina de 1cm de longitud y un espesor máximo de 25nm, para garantizar pérdidas por propagación del orden de 20 dB/cm. De esta manera se absorbe solo la parte del campo que se propaga a través del WO<sub>3</sub> y mantenemos una parte del campo que se propaga por la guía con suficiente potencia para ser detectada a la salida. Si no es posible la obtención de esta película, la segunda opción es trabajar con una capa de WO<sub>3</sub> de 320nm de espesor, de esta manera se trabajará principalmente con el modo 1, pero con una menor sensibilidad, de acuerdo a los resultados mostrados en la figura 4.4.

El caso de utilizar  $\lambda=1550\text{nm}$ , para trabajar con el modo 0, es necesario tener una película cristalina de WO<sub>3</sub> con una longitud de 1cm y un espesor máximo de 30nm para garantizar pérdidas por propagación menores a 20dB/cm. Si no es posible lograr estas condiciones, la segunda opción es contar con una capa de WO<sub>3</sub> de aproximadamente 430nm para de esta manera trabajar con el modo

1, sabiendo que se tendrá una menor una sensibilidad. Si el espesor del  $WO_3$  es mayor que 500nm, la atenuación del modo 1 también será mayor y comenzará la aparición del modo 2. La modulación de modos de orden superior es limitada, lo que va en decremento de la sensibilidad.

#### 4.5 Prototipo de Sensor Óptico Integrado

El dispositivo propuesto se trata de un sensor OI modulado en intensidad, compuesto por un sustrato de vidrio, una guía de onda superficial de tipo canal y como material sensible una película delgada de  $WO_3$  con una estructura cristalina con combinación de fases monoclinica y triclinica. El sensor está diseñado para operar a una temperatura de  $90^\circ C$ . La figura 4.7 muestra esquemas del prototipo y las características opto-geométricas requeridas para el caso de trabajar a  $\lambda=1550nm$ .

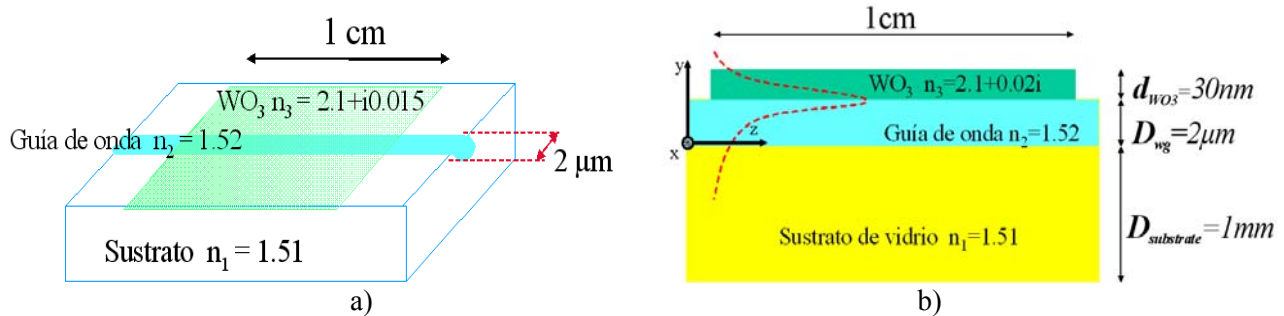


Figura 4.7. Prototipo OI, para  $\lambda=1550nm$ . a) Isométrico, b) Vista transversal

La tabla 4.2, muestra las características geométricas que debe de tener la capa de  $WO_3$  del sensor, para realizar la detección de  $NH_3$  a través del modo fundamental, para las longitudes de onda de  $\lambda=980nm$  y  $\lambda=1550nm$ .

$\lambda$ [nm]	Espesor del $WO_3$ para Modo 0	Longitud	Pérdidas	Detección estimada de $NH_3$
980nm	25nm	1cm	20dB/cm	160-5000ppm
1550nm	30nm	1cm	20dB/cm	160-5000ppm

Tabla 4.2 Características geométricas de la película delgada de  $WO_3$ .

El proceso de diseño dio por resultado las condiciones optogeométricas que deben tener cada uno de los materiales que forman el dispositivo, condiciones que de no llevarse a cabo pueden ocasionar una disminución en la sensibilidad del dispositivo o en el caso extremo llevar a la pérdida de la capacidad de detección. A continuación se analizan las características de los prototipos fabricados y se muestran los resultados de las pruebas de sensado a las que fueron sometidos.

#### 4.6 Fabricación de prototipos

Iniciamos la construcción de los prototipos, sobre sustratos de vidrio (Menzel) donde previamente se fabricaron guías de onda de tipo canal mediante el método de intercambio iónico, utilizando sales de  $K^+$ ; produciendo guías de onda de diferentes espesores (de  $1\mu m$  a  $15\mu m$ ) en un mismo sustrato. Las guías seleccionadas para trabajar, tienen entre  $2.5\mu m$  y  $3\mu m$  de espesor. Es aquí donde los prototipos presentan su primer diferencia respecto al diseño, puesto que una guía de  $2.5\mu m$  de diámetro no es monomodal a  $\lambda=980nm$  ni a  $\lambda=1550nm$ . Esta situación nos impedirá observar solo el modo fundamental, por lo que el trabajo de los prototipos será multimodal.

Para delimitar la longitud de interacción del gas con el  $\text{WO}_3$  y de este con el campo, en el tercer prototipo se fabricó sobre los extremos de entrada y salida de la guía zonas de pasivación, figura 4.8, utilizando sílice ( $\text{SiO}_2$ ), con  $n=1.48$ .

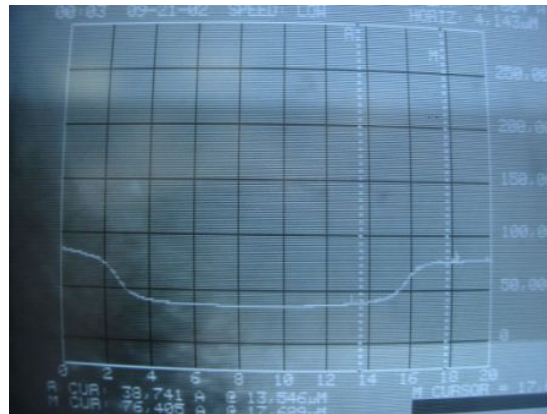


Figura 4.8 Perfil de la cubeta de  $\text{SiO}_2$ ,

Para fabricar el sensor es importante considerar que el proceso de depósito de  $\text{WO}_3$  puede presentar variaciones de una muestra a otra a pesar de utilizar las mismas condiciones ambientales de fabricación. Adicionalmente, ahora se tiene el reto de reproducir las características estructurales de M4 a un menor espesor; con un proceso de depósito que no garantiza una estructura cristalina con la combinación de fases monoclinica y triclinica en espesores menores a 150nm, por ello se tomó la decisión de trabajar con películas de mayor espesor, entre 200nm y 500nm para garantizar la obtención de la estructura cristalina deseada. Tomando como referencia las condiciones de depósito utilizadas para la elaboración de M4 se elaboraron tres prototipos, figura 4.9.

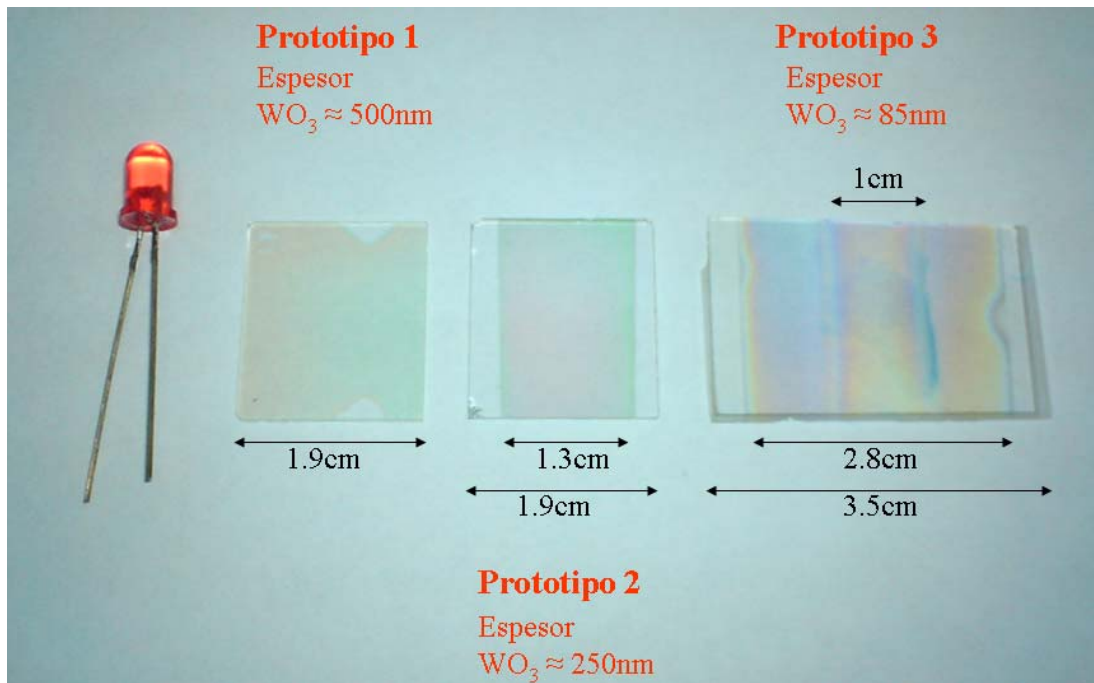


Figura 4.9 Prototipos fabricados

En los prototipos 1 y 2, se incrementó el espesor del  $\text{WO}_3$  con la intención de obtener una estructura lo más parecida a M4, obteniéndose estructuras cristalinas con combinaciones de fases monoclinica/triclínica. El prototipo 3 se fabricó con un menor espesor, pero con el inconveniente de haber obtenido una estructura amorfa no adecuada para el sensado de  $\text{NH}_3$ . Fueron comparados los espectros Raman de  $\text{WO}_3$  de los prototipos con respecto al de la muestra M4, figura 4.10a y 4.10b. La señal Raman en la muestra M4 es muy intensa en comparación con la de los prototipos, con esta información se corrobora que la muestra M4 posee una mayor cristalinidad.

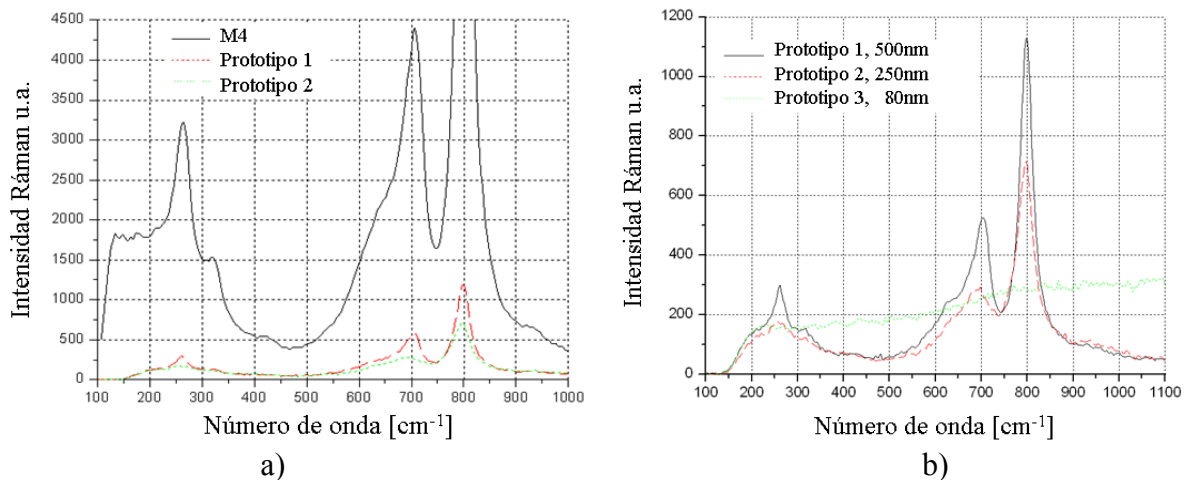


Figura 4.10 a) Comparación de los espectros Ráman del  $\text{WO}_3$  depositado en los prototipos respecto al de M4 y b) acercamiento.

Aquí nos encontramos con una diferencia más entre los prototipos fabricados y el diseño; ya que un mayor espesor de la película de  $\text{WO}_3$ , cambia el funcionamiento del sensor, pues esto origina el confinamiento de varios modos de orden superior. La presencia de estos modos disminuirá la sensibilidad al  $\text{NH}_3$ , ya que su modulación no se da de igual manera que para el modo fundamental, por lo que no son apropiados para el sensado.

Los prototipos fabricados difieren del propuesto teóricamente, en el mayor espesor del  $\text{WO}_3$  y en las diferencias estructurales entre la muestra M4 y el  $\text{WO}_3$  depositado en los prototipos. Por otro lado, las guías de onda no son monomodales a las longitudes de onda utilizadas en las pruebas de sensado. Debido a estas diferencias, el desempeño de los prototipos será menor que el estimado en el diseño. La tabla 4.3 muestra las principales características de los depósitos de  $\text{WO}_3$  sobre los prototipos.

Prototipo	Longitud deposito $\text{WO}_3$	Espesor $\text{WO}_3$	Estructura $\text{WO}_3$
1	1.9cm	500nm	Monoclinica/Triclínica
2	1.5cm	250nm	Monoclinica/Triclínica
3	1cm	85-180nm	Amorfa

Tabla 4.3 Características de los prototipos fabricados.

#### 4.6.1 Caracterización de las guías de onda

Se muestra un análisis gráfico de los modos propagados en las guías de onda utilizadas en las pruebas de sensado. Las observaciones se realizaron a temperatura ambiente y en condiciones

inertes. La proyección de los modos propagados por las guía de onda fueron observados con una cámara CCD Sony XCD-V50, a dos diferentes longitudes de onda ( $\lambda=632\text{nm}$  y  $\lambda=980\text{nm}$ ). Dada las características técnicas de la cámara, no fue posible caracterizar el campo cercano a  $\lambda=1550\text{nm}$ .

La figura 4.11a, presenta el campo cercano a la salida de la guía de onda para  $\lambda=632\text{nm}$ . Se observan dos lóbulos principales, lo que hace probable el confinamiento de al menos 2 modos en la guía. La gráfica 4.11b muestra el perfil de intensidad respecto al eje “x” de la imagen anterior, lo que permite corroborar la existencia de los dos lóbulos principales.

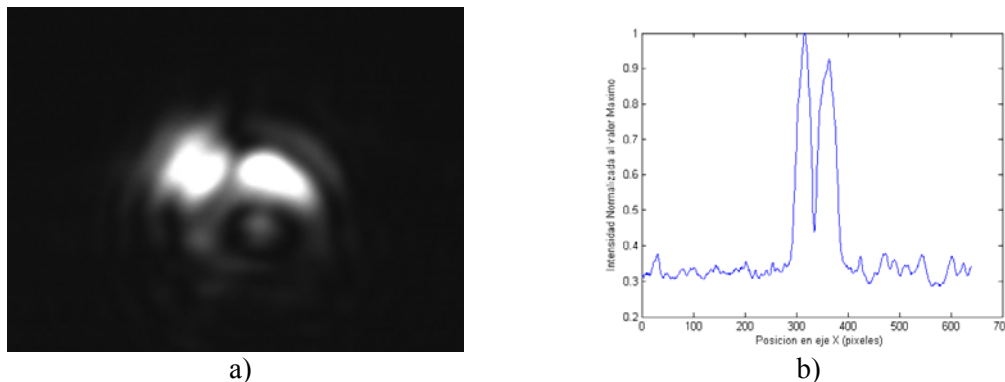


Figura 4.11 a) Campo cercano y b) Perfil de intensidad de los modos propagados en el prototipo 1, a  $\lambda=632\text{nm}$ , con  $\text{WO}_3$  de 500nm de espesor.

Para  $\lambda=980\text{nm}$ , en la figura 4.12a, se observa un lóbulo principal muy intenso en el eje “x”. La gráfica 4.12b muestra la intensidad respecto al eje “x” de la imagen anterior, lo que corrobora la existencia del lóbulo principal. Las imágenes anteriores nos permiten estimar gráficamente a partir del campo cercano los modos propagados en la guía de onda.

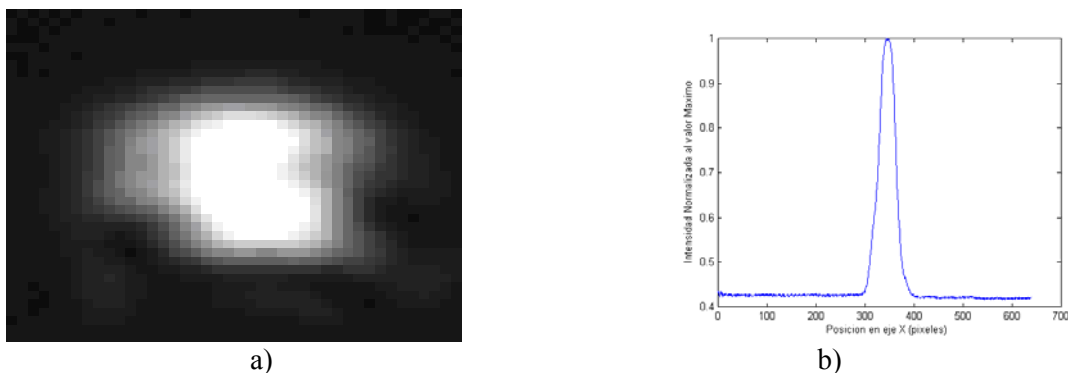


Figura 4.12 a) Campo cercano y b) Perfil de intensidad de los modos propagados en el prototipo 1 a  $\lambda=980\text{nm}$ , con  $\text{WO}_3$  de 500nm de espesor.

Al comparar los análisis realizados con las ambas fuentes, observamos que para una misma guía, a condiciones ambientales constantes, para una mayor  $\lambda$ , disminuye el número de modos propagados. No fue posible obtener imágenes para el caso de  $\lambda=1550\text{nm}$ , pero teóricamente se puede esperar una disminución en los modos propagados a una mayor longitud de onda. Estas características hacen del

prototipo 1 un candidato con altas expectativas para realizar un sensado eficiente del NH<sub>3</sub>, pues además posee el WO<sub>3</sub> con la estructura cristalina más parecida a M4.

Para el prototipo II, a  $\lambda=632\text{nm}$  se observaron una mayor cantidad de modos tanto en el campo cercano como en el perfil de intensidad, corroborándose la existencia de al menos 5 modos. A  $\lambda=980\text{nm}$  se observó una disminución de modos propagados, pero no lo suficiente como para garantizar la monomodicidad de la guía. Por lo tanto, a  $\lambda=1550\text{nm}$  no se puede esperar que la estructura OI sea monomodal. Estas características hacen del prototipo 2 un candidato con bajas expectativas para realizar un sensado eficiente de NH<sub>3</sub>. Finalmente las características del prototipo III, tampoco son las adecuadas para el sensado de NH<sub>3</sub>, puesto que la estructura del WO<sub>3</sub> es amorfa y las dimensiones de sus guías de onda ocasionan que sean multimodales a  $\lambda=1550\text{nm}$ .

El prototipo 1 es el que se observa con mejores características para la detección del NH<sub>3</sub>, pues posee el WO<sub>3</sub> con la estructura cristalina más parecida a M4, y dadas las dimensiones de su guía de onda, se puede esperar que sea ligeramente multimodal a  $\lambda=1550\text{nm}$ . En general, las características observadas en los prototipos fabricados, predicen que su desempeño en la detección del NH<sub>3</sub> será menor que la estimada teóricamente. Adicionalmente, el número de modos propagados en las guías y su distribución en la estructura OI, cambiará al someter los prototipos a las condiciones de medición, puesto que el sensado de NH<sub>3</sub> se realiza a 90°C.

En la tabla 4.3 se presentan las características principales de las guías de onda seleccionadas para las pruebas de sensado en condiciones inertes a 24°C. Se define como condición multimodal, cuando los modos propagados en una guía de onda son de varias decenas; ligeramente multimodal cuando los modos propagados son del orden de una decena y monomodal, cuando solo se propaga un modo.

Prototipo	Espesor	Longitud	Condición a $\lambda=632\text{nm}$	Condición a $\lambda=980\text{nm}$
1	2-2.5 $\mu\text{m}$	1.9cm	Ligeramente Multimodal	Ligeramente Multimodal
2	2-2.5 $\mu\text{m}$	1.9cm	Multimodal	Ligeramente Multimodal
3	2.5-3 $\mu\text{m}$	2.5cm	Multimodal	Multimodal

Tabla 4.3 Características de las guías de onda de los prototipos fabricados.

#### 4.7 Análisis de los prototipos

Se reproducen las características optogeométricas de los prototipos con el software multicapas y se analizan a las longitudes de onda de  $\lambda=980\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$ , para predecir su desempeño. Por claridad se presentan solo resultados gráficos del prototipo I.

##### 4.7.1 Prototipo 1

Para el prototipo 1, con espesor  $e_{\text{WO}_3} \approx 500\text{nm}$ ; al trabajar con  $\lambda=980\text{nm}$  se observa que: el modo 0 presenta una intensidad muy baja y está confinado en el WO<sub>3</sub>, en un 85.8% por lo que es atenuado casi por completo, figura 4.13a. El modo 1, es oscilante en el WO<sub>3</sub> en un 64.7% y evanescente en la guía de onda y en el aire, figura 4.13b, por lo que también es absorbido permitiendo una modulación adecuada para la detección del NH<sub>3</sub>. Finalmente se observa al modo 2 como el de mayor intensidad, siendo oscilante en la guía en un 58%, figura 4.13c. Dado que el Modo 2 no es absorbido y presenta una gran intensidad, resulta un obstáculo para la detección. Por lo que en este caso no se espera la detección de NH<sub>3</sub>,



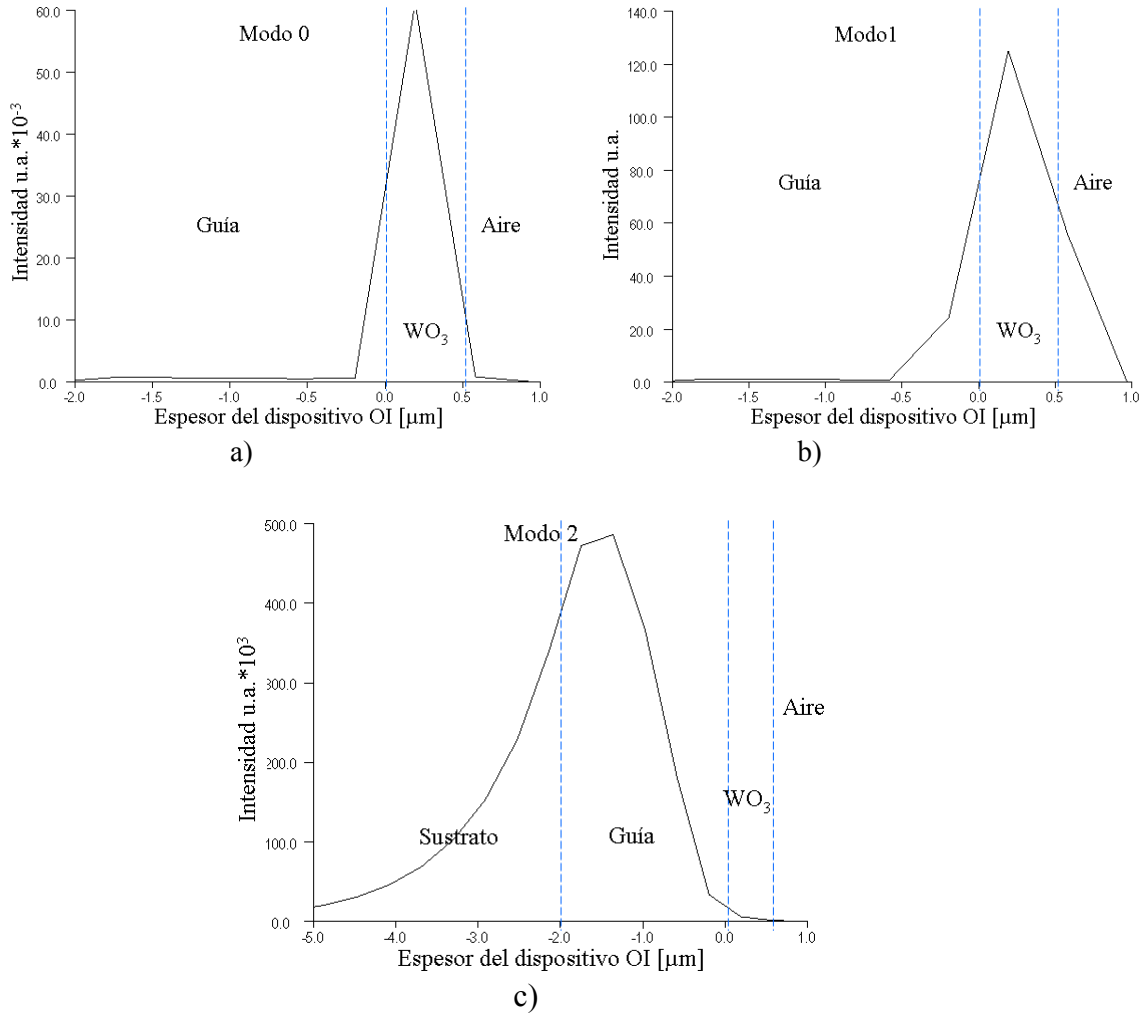


Figura 4.13 Perfil de intensidad a  $\lambda=980\text{nm}$ : a) modo 0, b) modo 1 y c) Modo 2

Al trabajar con  $\lambda=1550\text{nm}$  se observa con muy baja intensidad el modo 0 el cual es oscilante en el WO<sub>3</sub> en un 88.5%, por lo que es absorbido casi por completo, figura 4.14a. El modo 1 se presenta oscilante en la guía en 30%, en el aire en 34% y en el WO<sub>3</sub> en 36%, figura 4.14b, lo que permite tener una señal de referencia y una adecuada modulación de la señal propagada en el WO<sub>3</sub>. Bajo estas condiciones, consideramos que es posible detectar NH<sub>3</sub> mediante el modo 1.

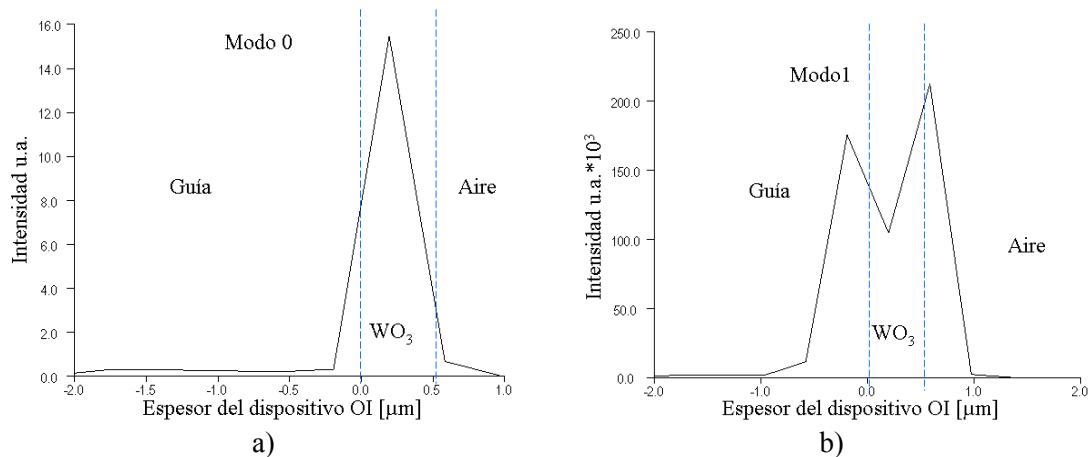


Figura 4.14 Perfil de intensidad a  $\lambda=1550\text{nm}$  de: a) modo 0 y b) modo 1

#### 4.7.2 Prototipo 2

Para el prototipo 2 ( $E_{\text{WO}_3} \approx 250\text{nm}$ ), al trabajar con  $\lambda=980\text{nm}$  se observó que el modo fundamental es oscilante en el  $\text{WO}_3$  en 57% y en la guía en 13%, por lo que se predice una adecuada modulación de este modo; pero con el inconveniente de que el modo 1 es oscilante en la guía en un 58% con una mayor intensidad, razón por la cual no podrá ser modulado. Bajo estas condiciones el modo 1 obstaculiza la observación del modo 0, por lo que no existe ninguna posibilidad de detectar  $\text{NH}_3$ . Al trabajar con  $\lambda=1550\text{nm}$ , se observó solo la presencia del modo 0, el cual presentó una baja intensidad y manteniéndose oscilante en el  $\text{WO}_3$  en 57%, por lo que es fuertemente absorbido por el  $\text{WO}_3$ . Bajo estas condiciones no encontramos ninguna posibilidad de detectar  $\text{NH}_3$ .

### 4.8 Pruebas de sensado de prototipos con luz monocromática

La prueba de detección óptica de los prototipos fue realizada utilizando un detector óptico (OZ Optics, Smart Detector Head). En función de los resultados obtenidos utilizando fuentes blancas, se seleccionaron tres longitudes de onda, donde se observó alta sensibilidad al  $\text{NH}_3$  ( $\lambda=830\text{nm}$ ,  $\lambda=980\text{nm}$  y  $\lambda=1550\text{nm}$ ). Lográndose detectar  $\text{NH}_3$  a  $\lambda=1550\text{nm}$ . Se midió la potencia de salida modulada por el  $\text{NH}_3$ , bajo condiciones controladas de temperatura y concentración de  $\text{NH}_3$  antes, durante y después del sensado.

Para tal efecto, implementamos el montaje experimental, figura 4.15. La descripción del montaje experimental es la siguiente: Se tiene un sistema de cámaras, una dentro de otra de mayor volumen, para ofrecer al sistema una mayor estabilidad en temperatura, una mejor estabilidad mecánica, y una mayor seguridad al momento de trabajar con el  $\text{NH}_3$ . Dentro de la cámara de menor volumen se coloca al dispositivo OI para su caracterización, el sistema sobre el que se coloca el prototipo está constituido por platinas con 3 ejes de libertad que poseen movimientos micrométricos, que hacen más fácil la tarea de confinar la luz en la guía de onda.

Para la excitación utilizamos un láser de  $\lambda=1550\text{nm}$ , el haz láser se envía hacia la muestra a través de una fibra óptica monomodal a 1550nm; el campo óptico se confina en el eje z, a la frontera de la guía de onda y es acoplada a la salida por un objetivo del microscopio 40x que enfoca la luz sobre la superficie del detector. Los gases ( $\text{N}_2$  y  $\text{NH}_3$ ) se inyectan y se extraen de la cámara interna, utilizando un sistema de válvulas y ductos; la mezcla de gases es controlada por medio de un par de

microflujiómetros GILMONT 0310-20. Para el control y monitoreo de la temperatura se utilizan un par de termo-detectores del tipo J, los cuales están situados dentro de la cámara interna y están conectados a un sistema de control de temperatura.

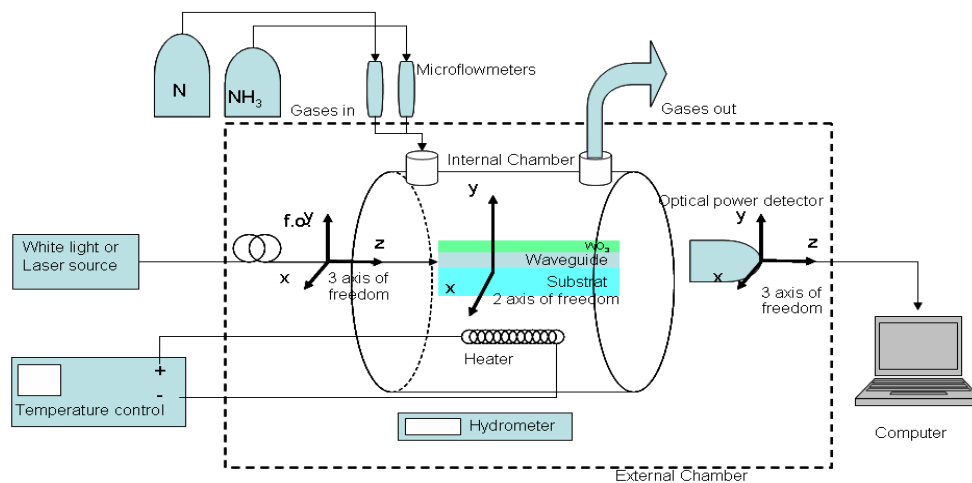


Figura 4.15 Montaje experimental utilizado para la caracterización de los prototipos

#### 4.8.1 Pruebas de sensado de NH<sub>3</sub> a $\lambda=1550\text{nm}$

Los experimentos con fuentes láser fueron realizados utilizando el siguiente procedimiento: en el  $t=0$  la muestra se encuentra a una temperatura estable de 90°C en condiciones inertes. A continuación se inicia el flujo NH<sub>3</sub> hacia el interior de la cámara. El proceso de limpieza se realiza con Nitrógeno como gas de arrastre, para desplazar al NH<sub>3</sub> hacia fuera de la cámara interna.

Al igual que en el capítulo anterior, para dimensionar adecuadamente el valor de la sensibilidad y poder realizar comparaciones con otras mediciones, se normalizará tomando en cuenta el valor de potencia máximo registrado durante el experimento y se multiplicará por 100 para obtener el porcentaje y a este valor se le llamara sensibilidad normalizada ( $S_N$  [%/min]).

Para el caso de  $\lambda =1550\text{nm}$  figura 4.16, se detectaron 10,000ppm de NH<sub>3</sub> con una disminución en la potencia de la señal del 4.8 %, después de 1200 s y con una sensibilidad de 0.27 nW/min, lo que significa tener una  $S_N=0.26$  %/min, es decir, tendremos una disminución en la potencia de la señal de salida del 0.26% cada minuto. Este resultado demuestra la posibilidad de detectar ópticamente NH<sub>3</sub> utilizando una estructura óptica integrada con WO<sub>3</sub> como material sensible.

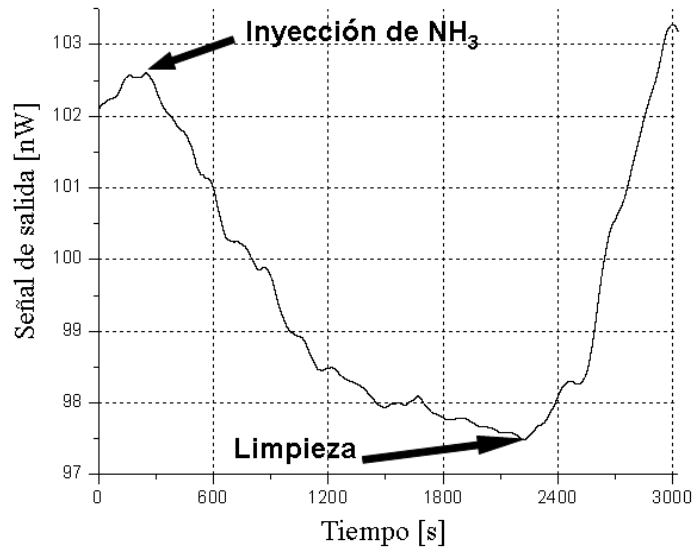


Figura 4.16 Respuesta del sensor óptico integrado a 10000ppm de  $\text{NH}_3$  trabajando a  $\lambda=1550$  nm.

Los prototipos presentaron una menor sensibilidad en relación a la reportada por transmitancia para la muestra M4. Esto fue originado por los siguientes factores: las guías de onda utilizadas son multimodales a  $\lambda=1550$ nm. El proceso de depósito del  $\text{WO}_3$  no garantiza la obtención de una estructura cristalina (monoclínica/triclínica) a espesores menores a 150nm, esta situación nos llevó a trabajar a mayores espesores (200nm y 500nm), para poder acercarnos a la estructura cristalina deseada. Las diferencias estructurales en el  $\text{WO}_3$  disminuyeron notablemente la respuesta gascrómica de las películas. Adicionalmente el aumento en el espesor del  $\text{WO}_3$  también incrementó las pérdidas en el dispositivo, atenuando totalmente el modo fundamental y causando la propagación no controlada de modos de orden superior, provocando interferencia modal y finalmente contribuyendo a la disminución en la sensibilidad del sensor, ya que la repartición espacial de los modos de orden superior en la estructura integrada no permite su óptima modulación. A pesar de las diferencias entre los prototipos fabricados y el diseño, enfatizamos que con este resultado se demuestra que es posible detectar ópticamente  $\text{NH}_3$  utilizando una estructura óptica integrada con  $\text{WO}_3$  como material sensible.

### Conclusiones del capítulo

Se propuso un modelo para describir la interacción del campo óptico con el  $\text{WO}_3$ , que adicionalmente permitió diseñar estructuras OI para el sensado de  $\text{NH}_3$ . El modelo se basa en los siguientes conceptos: aplica la cinética de adsorción de gases sobre sólidos para describir el mecanismo de sensado. Realiza un análisis de la distribución del campo óptico en función de las características optogeométricas de la estructura utilizada, concluyendo que la interacción del campo óptico con en el material sensible es oscilante. Incluye un análisis de la influencia del  $n'$  del  $\text{WO}_3$  en el reacomodo del campo óptico y se considera la influencia de los efectos crómicos colaterales durante el sensado.

Se implementó una metodología para el diseño de sensores OI, basado en un funcionamiento monomodal, en el modelo descrito anteriormente y en el cálculo de las constantes ópticas del  $\text{WO}_3$  a partir de los espectros de transmitancia, antes del proceso de sensado a  $90^\circ\text{C}$ . En esta fase se realiza

la simulación del prototipo, utilizando diversos métodos numéricos, para el cálculo de las soluciones a la ecuación de dispersión, obteniendo así, la distribución de los modos en la estructura multicapas propuesta. Posteriormente se calculan las dimensiones de las capas de los distintos materiales que conforman el dispositivo. Paralelamente, en base a los resultados numéricos y de diseño, se encontraron las condiciones bajo las cuales debe operar el sensor OI. Para alcanzar la máxima sensibilidad, se debe trabajar con solo un modo. Para el caso de  $\lambda=1550\text{nm}$  es necesaria una película cristalina de  $\text{WO}_3$  con un espesor de  $30\text{nm}$  para poder trabajar con el modo 0. Si no es posible obtener el  $\text{WO}_3$  de estas dimensiones, la segunda opción es trabajar con el modo 1, para este caso se requiere de una película de  $\text{WO}_3$  de aproximadamente  $430\text{nm}$ , en el entendido de que el trabajar con modos de orden superior, se obtiene una menor sensibilidad.

En base al trabajo experimental y de diseño, se propuso la fabricación de tres prototipos para la detección de  $\text{NH}_3$ . Estos presentaron un comportamiento multimodal que limitó las medidas a bajas concentraciones de  $\text{NH}_3$ . Se logró la detección de  $10,000\text{ppm}$  de  $\text{NH}_3$  con el prototipo I trabajando a  $\lambda=1550\text{nm}$  y a  $90^\circ\text{C}$ , observándose una disminución en la potencia del 4.8% en un tiempo de  $1200\text{s}$  y con una sensibilidad de  $0.27\text{ nW/min}$ . En este caso, el modo 0 es atenuado totalmente y el modo 1 aparece confinado en mayor proporción en la guía de onda, lo que origina una menor modulación debido a su interacción marginal con el  $\text{WO}_3$ . A pesar de las limitaciones técnicas, este resultado fue suficiente para demostrar que es viable la fabricación de un sensor en OI utilizando nuestro diseño, además, también se demostró la posibilidad de detectar  $\text{NH}_3$  utilizando  $\text{WO}_3$  en un dispositivo OI.

Para optimizar el sensado de  $\text{NH}_3$ , es necesario mejorar el proceso de depósito del  $\text{WO}_3$  para lograr la obtención de películas más delgadas y con un mayor control de la cristalinidad. Por otro lado, conocemos que la interacción entre el  $\text{WO}_3$  y el  $\text{NH}_3$  es superficial, originando la formación de una nueva capa formada por el  $\text{NH}_3$  adsorbido. Por tal razón, el cálculo de  $n'$  puede hacerse más preciso si se logra substituir el modelo del resonador de tres capas por un modelo de cuatro capas.

## Referencias

1. Duk-Dong Lee, "Environmental Gas Sensors", IEEE Sensors Journal, V. 1, no.3, pp. 214-224, Oct. 2001.
2. M. Bendahan, "Development of an ammonia gas sensor" Sensors and Actuators B, V. 95, pp. 170-176, 2003.
3. L.M. Dorojkine, "The non-catalytic thermal wave-base chemical gas sensor for methane and natural gas", Sensors and Actuators B 89, 76-85, 2003.
4. H. Lazcano, "Sensor óptico-integrado para la detección de amoniacó utilizando polianilina como elemento sensible", Tesis de maestría, UNAM, Mayo 2005.
5. G.A. Somorjai, "Introduction to surface chemistry and catalysis", Ed. Wiley-Interscience Publication, 1994.
6. Jiho Yoo, "Sensing properties and selectivities of a  $\text{WO}_3/\text{YSZ}/\text{Pt}$  potentiometric  $\text{NO}_x$  sensor", Sensors & Actuators B: Chemical, V.122, Issue 2, pp. 644-652, March 2007.
7. G.Beltran, "Fabrication and characterization of an optical fiber pH sensor using sol-gel deposited  $\text{TiO}_2$  film doped with organic dyes" Sensors and Actuators B, V. 120, pp.74-78, 2006.
8. E. Ozkan Zayim, "Irradiation effect in  $\text{WO}_3$  thin Films", Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006)402 -413
9. H. Lazcano, "An optically integrated  $\text{NH}_3$  sensor using  $\text{WO}_3$  thin films as sensitive material", Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, V 10 (2008), 104016 (6pp).

## Conclusiones generales

Dentro del ámbito de los sensores de gases, el estado del arte, se observa una gran cantidad de trabajos que abordan la caracterización de distintos materiales (polímeros y óxidos metálicos), pero con la ausencia de propuestas de dispositivos o sistemas donde se aplique el material analizado. Por ello, en este trabajo se propone la caracterización del  $\text{WO}_3$  y el desarrollo de un sensor óptico integrado para la detección de  $\text{NH}_3$  con una película de  $\text{WO}_3$  como material sensible, sin agentes catalizadores y depositada mediante el método de erosión catódica.

En este sentido, primeramente se demostró que es posible detectar ópticamente mediante mediciones de transmitancia de películas delgadas de  $\text{WO}_3$  puras, la presencia de  $\text{NH}_3$ . De acuerdo con el análisis Ráman, se comprobó que las muestras que manifestaron respuesta gascrómica al entrar en contacto con el  $\text{NH}_3$ , tienen una estructura cristalina con una combinación de fases monoclinica/triclínica. Es muy importante relacionar el tipo de estructura con la respuesta al sensado debido a que las propiedades térmicas y cinéticas del  $\text{WO}_3$  dependen del tipo de estructura. Adicionalmente se observó que las muestras que no manifestaron sensibilidad a la presencia de amoníaco, presentaron una estructura amorfa o hidratada.

Para obtener una alta sensibilidad en las películas de  $\text{WO}_3$ , se requiere de una rugosidad lo más grande posible, para así obtener una mayor área efectiva para la adsorción del gas; simultáneamente es necesario tener una superficie homogénea para mantener las propiedades ópticas constantes en toda la película. En este sentido, se logró elaborar exitosamente películas de  $\text{WO}_3$  con un balance entre rugosidad y homogeneidad óptica, adecuadas para la detección óptica del  $\text{NH}_3$ .

También quedó demostrado que es necesario considerar la influencia del termocromismo y del fotocromismo en las mediciones del gascromismo. En función de los resultados obtenidos con las fuentes blancas, se observó que la zona del IR cercano es la más adecuada para detectar  $\text{NH}_3$ . La mínima concentración de  $\text{NH}_3$  detectada fue de 160ppm de  $\text{NH}_3$ , utilizando una longitud de onda de  $\lambda=980\text{nm}$ , con un 3% de cambio en la señal de salida en un tiempo de 20 minutos y con una sensibilidad normalizada de  $S_N=0.28\ \%/min$ , lo que significa tener un cambio en la señal del 0.28% por minuto. La mínima concentración de  $\text{NH}_3$  detectada, obedece a un límite técnico en el control del flujo de gases y no de una limitante del material, pues por debajo de 160ppm no podemos garantizar la concentración del  $\text{NH}_3$ .

Se propuso un modelo para describir la interacción del campo óptico con el  $\text{WO}_3$ , que adicionalmente permitió diseñar estructuras OI para el sensado de  $\text{NH}_3$ . El modelo se basa en: la cinética de adsorción de gases sobre sólidos para describir el mecanismo de sensado; realiza un análisis de la distribución del campo óptico en función de las características optogeométricas de la estructura utilizada, concluyendo que la interacción del campo óptico con el material sensible es oscilante; incluye un análisis de la influencia del  $n'$  del  $\text{WO}_3$  en el recomodo del campo óptico y se considera la influencia de los efectos crómicos colaterales durante el sensado.

Se implementó una metodología para el diseño de sensores OI, basado en un funcionamiento monomodal, en el modelo descrito anteriormente y en el cálculo de las constantes ópticas del  $\text{WO}_3$  a partir de los espectros de transmitancia. Para alcanzar la máxima sensibilidad, se debe trabajar solo con un modo. Para el caso de  $\lambda=1550\text{nm}$  es necesaria una película cristalina de  $\text{WO}_3$  con un espesor de  $30\text{nm}$  para poder trabajar con el modo 0. Si no es posible obtener la película de  $\text{WO}_3$  de este espesor, se tiene la opción de trabajar con el modo 1, para este caso se requiere de una película de  $\text{WO}_3$  de aproximadamente  $430\text{nm}$  de espesor, en el entendido de que el trabajar con modos de orden superior, se obtiene un decremento en la sensibilidad, ya que debido a la intensidad y distribución de estos modos en la estructura OI, no es posible modularlos en intensidad.

En base al trabajo experimental y de diseño, se propuso la fabricación de 3 prototipos para la detección de  $\text{NH}_3$ . Se logró la detección de  $10,000\text{ppm}$  de  $\text{NH}_3$  con el prototipo I trabajando a  $\lambda=1550\text{nm}$  y a  $90^\circ\text{C}$ , observándose una disminución en la potencia del  $4.8\%$  en un tiempo de  $1200\text{s}$  y con una sensibilidad normalizada de  $S_N=0.26\ \%/ \text{min}$ . En este caso, el modo 0 es atenuado totalmente y el modo 1 aparece confinado en mayor proporción en la guía de onda, lo que origina una menor modulación debido a su interacción marginal con el  $\text{WO}_3$ .

Con este resultado se demostró que es posible la detección del  $\text{NH}_3$  con la parte oscilante del campo una estructura óptico integrada, con  $\text{WO}_3$  como material sensible; además de que es posible la fabricación de un sensor óptico integrado utilizando este diseño. Para optimizar el sensado de  $\text{NH}_3$ , es necesario mejorar el proceso de depósito del  $\text{WO}_3$  para lograr la obtención de películas más delgadas y con un mayor control de la cristalinidad. Por otro lado, conocemos que la interacción entre el  $\text{WO}_3$  y el  $\text{NH}_3$  se puede modelar como una interacción superficial, originando la formación de una nueva capa formada por el  $\text{NH}_3$  adsorbido. Por tal razón, el cálculo de  $n'$  puede hacerse más preciso si se logra substituir el modelo del resonador de tres capas por un modelo de cuatro capas.

# Apéndices



# Apéndice A

## El Amoníaco ( $\text{NH}_3$ )

El amoníaco es un gas con densidad  $0.77 \text{ kg/m}^3$  a  $0^\circ\text{C}$  y a 1 atmósfera de presión. Su punto de ebullición es a  $-33^\circ\text{C}$  y el de solidificación a  $-77^\circ\text{C}$  a una atmósfera de presión. Su solubilidad en agua es de 1.170 litros por litro de agua a  $0^\circ\text{C}$ . Al calentarse posee propiedades reductoras y arde en presencia de oxígeno desprendiendo nitrógeno. El amoníaco se usa como agente refrigerante en máquinas frigoríficas. También se aplica en la obtención de ácido nítrico y de urea, etcétera. En la siguiente sección se profundizará en las aplicaciones industriales del amoníaco.

### El amoníaco en la industria

Los registros históricos señalan a los egipcios como los primeros en utilizar el amoníaco, lo obtenían por medio de la destilación seca de residuos animales tales como los cuernos y huesos [4]. La aplicación del amoníaco y sus derivados en la industria moderna es muy amplia. A continuación se citan algunos casos: Se utiliza como fluido intermedio para la obtención del agua pesada [6]; se obtiene como subproducto de la destilación seca de la hulla y el lignito [4]; se utiliza como aditivo en el tabaco (la labor que realiza es la de intensificar la adicción [3]); en medicina se utiliza la concentración de esta sustancia en el organismo para deducir patologías [4]; está presente en industrias donde se utilicen métodos refrigerantes, en la fabricación y uso de fertilizantes, así como derivado de la combustión de combustibles fósiles [4].

### Riesgos en el hombre por amoníaco

El hombre también puede encontrarse con concentraciones de amoníaco dañinas dentro de su propio hogar; ya que el amoníaco se encuentra en algunos limpiadores domésticos, colorantes del cabello, fertilizantes y por consecuencia, también en algunos alimentos.

Los síntomas que pueden presentarse al exponerse a bajas concentraciones de amoníaco (menores a 100 partes por millón) son [5]: desde pequeñas irritaciones en la piel, ojos, nariz y garganta, uñas y labios azulados, pulso débil y rápido, hasta fiebre e inquietud, y si la exposición a tales concentraciones es mayor, o la concentración aumenta ( a 400 ppm ) se puede ocasionar vómito, ceguera temporal, dolores severos en tórax y/o abdomen, edema pulmonar, neumonía, etcétera. Si se respira aire cuyo contenido de amoníaco sea superior a las 5000 ppm se puede producir muerte instantánea por espasmo o inflamación de la laringe. [ 2 ] En caso de ser necesario, las recomendaciones que se seguirían en el hogar serían las siguientes: si el amoníaco está en la piel o en los ojos, debe lavarse con agua abundante al menos por 15 minutos. Si se ingirió, se debe beber leche o agua para diluirlo (NO se debe provocar el vómito) y, en caso de inhalarse, debe trasladarse a la persona a un lugar donde pueda tomar aire fresco.

El amoníaco está presente dentro del ciclo del Nitrógeno, por tal motivo, es de esperarse tener pequeñas concentraciones del mismo ( $\text{NH}_4^+$ ) en procesos fisiológicos humanos. El amoníaco ( $\text{NH}_4^+$ ) es producido por células que se encuentran en todo el cuerpo, especialmente en los intestinos, hígado y los riñones. En los riñones, el  $\text{NH}_4^+$  juega un rol menor en el equilibrio ácido - básico, pero por lo demás es un residuo metabólico (principalmente del metabolismo de proteínas). La mayor parte del amoníaco que el organismo produce es utilizado por el hígado en la producción de urea. Ésta también es

un residuo, pero es mucho menos tóxica que el amoníaco. El amoníaco es especialmente tóxico para el cerebro y puede producir confusión, letargo y en algunas ocasiones coma.

Es importante saber que los valores normales de  $\text{NH}_4^+$  en la sangre son de **15 a 45 microgramos por decilitro**. Las condiciones que pueden incrementar los niveles de  $\text{NH}_4^+$  son: insuficiencia hepática, insuficiencia cardiaca congestiva severa, eritoblastosis fetal, sangrado gastrointestinal, enfermedades producidas por el ciclo de la urea, leucemia, algunos medicamentos, etcétera. Los riesgos que estas condiciones ocasionan son: sangrados excesivos, desmayos, hematomas, riesgos de infección.

### **La molécula del amoníaco**

Bronsted – Lowry indica que un ácido es un donante del protón (ión  $\text{H}^+$ ) y una base es un receptor del protón. Lewis indica que un ácido es un aceptador del electrón, y una base es un donante del electrón. En la superficie de óxidos metálicos y en particular en la del  $\text{WO}_3$ , los sitios ácidos favorecen la adsorción de reactivos básicos y favorecen la desorción de productos ácidos, para así poder continuar con su oxidación. La superficie de un óxido por lo tanto representa un arreglo de centros ácidos y básicos del tipo Bronsted-Lewis. Los ácidos de Bronsted están formados por grupos de  $\text{OH}$  covalentes, las bases de Brønsted por los iones de  $\text{O}_2^-$  y  $\text{OH}^-$ . Los ácidos de Lewis están formados por los cationes y las bases superficiales de Lewis por los iones  $\text{O}_2^-$ .

Desde el punto de vista de la oxidación catalítica, la presencia en la superficie de los óxidos de centros redox es de la gran importancia, ya que pueden aceptar o donar electrones. Estos centros redox están relacionados con la presencia de defectos de la estructura cristalina en la superficie o cerca de ella, de los óxidos metálicos. De hecho muchos reactivos que participan como catalizadores de la oxidación, son caracterizados como ácidos o como básicos; por lo tanto pueden obrar recíprocamente con los centros ácido-base presentes en la superficie de un óxido metálico.

Esto puede afectar al proceso de la oxidación de dos maneras: como resultado de la reacción ácido-base entre el reactivo y el óxido metálico, puede ser generada una especie activa que favorezca el proceso redox, la reacción ácido-base que es uno de los pasos elementales de la oxidación. Segundo, debido a la interacción ácido-base con el óxido metálico, puede ocurrir la quimisorción fuerte del reactivo, y su tiempo de residencia en la superficie del óxido metálico puede ser modificado por las condiciones de interacción con el oxígeno.

Mientras que el dióxido de carbono se utiliza generalmente para probar las características básicas de un óxido metálico, el amoníaco, que es una base fuerte, se ha utilizado en los óxidos metálicos como molécula de prueba de las características ácidas de la superficie. Además, esta molécula tiene una considerable afinidad para el protón, debido al cuál la presencia de centros ácidos débiles de Lewis y de Bronsted en la superficie puede ser detectada.

El amoníaco tiene estructura simétrica, con un átomo central de N sobre un trípode de tres átomos de H.

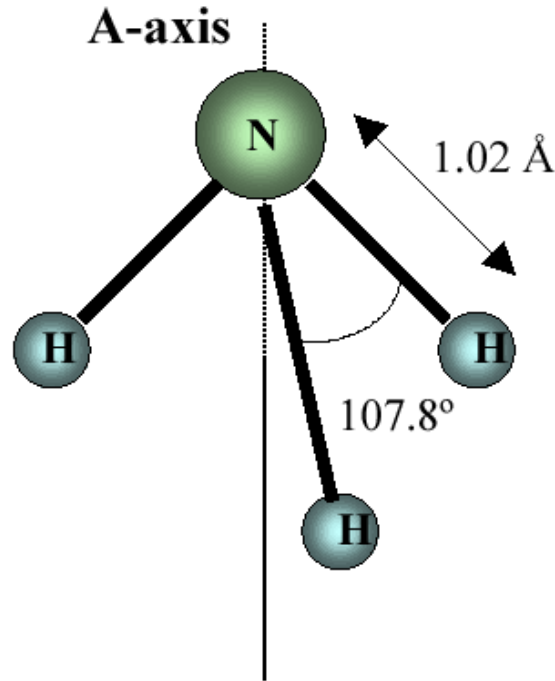


Figura A.1 Molécula de Amoníaco

En la figura A.1, se puede observar que el eje A corresponde al eje de simetría de la molécula. El cual es el principal eje de simetría. La tabla 1, lista las constantes de rotación para el  $\text{NH}_3$  junto con algunas otras características de la molécula. Esta figura también muestra la estructura de la molécula desde su eje principal de simetría, el cual coincide con el eje de la figura, a lo largo del cual yace el momento dipolar. Tres rotaciones de  $120^\circ$  sobre este eje producen un cambio indistinguible en la molécula. Así, el eje principal es tres veces simétrico. Además, El  $\text{NH}_3$  tiene tres planos de simetría con molécula a los ángulos mutuos de  $120^\circ$ , dando una simetría molecular  $c_{3v}$  al amoníaco.

Los cuatro modos de vibración del amoníaco se ilustran en la Figura 2 y se enumeran en la tabla 2 \*\*. Los dos modos paralelos,  $|1$  y  $|2$ , son simétricos, mientras que los dos modos perpendiculares,  $\bullet 3$  y  $\bullet 4$ , son asimétricos y degenerados. El amoníaco también tiene duplicación de la inversión debido al movimiento del átomo de N a través del átomo-plano H3 que produce dos posiciones de equilibrio para el átomo N: la estructura piramidal normal con N sobre el plano. Hay dos equilibrios  $3A_1$ , resultado de la inversión del movimiento que es el momento del dipolo, que está a lo largo del eje de simetría, el cual se mueve hacia adelante y hacia atrás.

Propiedad	Valor
Masa	$m = 17$
Longitud de enlace	$r_0 = (\text{NH}) = 1.02 \text{ \AA}$
Ángulo de enlace	$107.8^\circ$
Constante de rotación	$A_0 = 6.196 \text{ cm}^{-1}$
	$B_0 = 9.944 \text{ cm}^{-1}$
	$C_0 = 9.944 \text{ cm}^{-1}$
Número de simetría	$s = 3$
Momento dipolar	$\mu = 1.471$

Tabla 1. Características de la molécula de  $\text{NH}_3$ .

el valor típico para el momento dipolar que se observa en la literatura, se enumera en la tabla 1, se trata de un dipolo debido al momento de inversión-transición, y no a un momento dipolar permanente. Para una identificación más detallada de los centros ácidos en los óxidos metálicos originados por vibraciones del amoníaco, vea las referencias [7-11] capítulo 5.

Los tipos de modos de vibración del NH<sub>3</sub>, así como la descripción en frecuencia de vibración se observan en la tabla y figura 2.

Vibración	Frecuencia	Tipo	Descripción
$\nu_1$	3357 cm <sup>-1</sup>		Estiramiento simétrico
$\nu_2$	950 cm <sup>-1</sup>		Curvatura simétrica
$\nu_2$	3444 cm <sup>-1</sup>	•	Estiramiento asimétrico (Degenerado)
$\nu_2$	1627 cm <sup>-1</sup>	•	Curvatura asimétrica (Degenerado)

Tabla 2: Vibraciones fundamentales, frecuencias, tipos y descripción para el NH<sub>3</sub>.

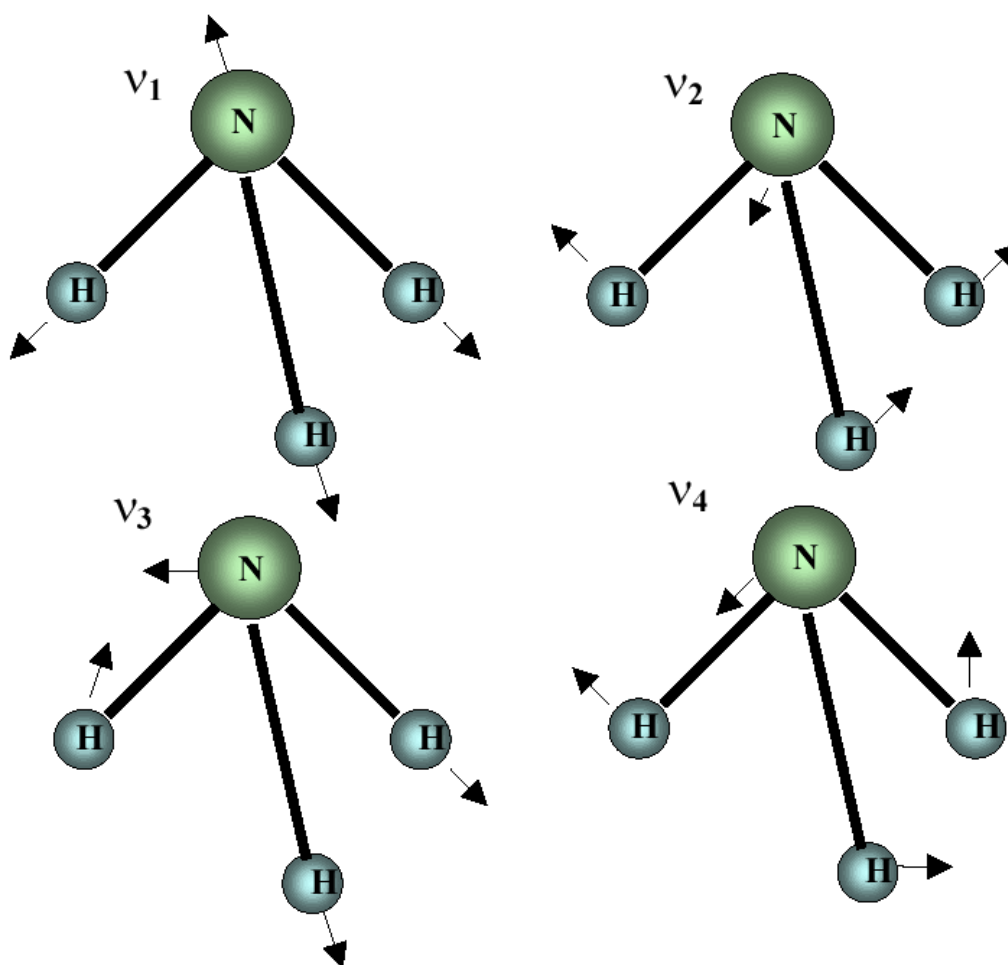


Tabla 2: Modos de vibración fundamentales para el NH<sub>3</sub>.

## Referencias

1. Principios de Refrigeración, Roy J. Dossat, Editorial C.E.C.S.A 1980
2. <http://www.adam.com/urac/edrev.htm>, 2008.
3. <http://www.sedet.es/sedet/index.html>, 2009
4. [www.hillbrothers.com](http://www.hillbrothers.com), 2009. Hill Brothers Chemical Company
5. [www.invap.com](http://www.invap.com), 2008.
6. Jhon Dakin, B. Culshau. Optical Fiber Sensors: Principles and components. V.1, Chapter 9. 1988
7. \* S.V. Krhistenko y otros, moléculas y sus características espectroscópicas, Saltador-Verlag 1998.
8. \*\*G.Herzberg, espectros moleculares y estructura molecular II: infrarrojo y espectros de Raman de moléculas poliatómicas. Krieger Publishing Company, 1991.
9. A. Bielanski, J. Haber, Oxygen in catalysis, Marcel Dekker Inc., New York (1991).
10. Tesis Doctoral, “Tungsten Ox nanocrystalline powders for gas sensing application”, 2005.

## Apéndice B

### Método de Swanepoel

Utilizando el método numérico de Swanepoel, el cual a su vez está basado en el modelo del oscilador simple, se implementó un código en MatLab para el cálculo de los valores del índice de refracción efectivo de las muestras de  $\text{WO}_3$  bajo diferentes condiciones ambientales. Los requerimientos para implementar exitosamente este método son: los índices de refracción del sustrato y superestrato a cada longitud de onda y los espectros de transmisión del material analizado, los cuales deben presentar oscilaciones suaves.

Las medidas de transmitancia (T) de la luz a través de una película delgada, dieléctrica de caras paralelas, figura B1, son suficiente para determinar la parte real e imaginaria del índice de refracción  $\eta = n-ik$ , así como el espesor t. El método de Swanepoel está basado en los trabajos de Both Hall, Ferguson (1959) y en los de Lyashenko y Miloslavskii (1964). El método de Swanepoel se distingue de los demás, por aportar ecuaciones explícitas para n, k, t. La figura 1 muestra una película delgada con índice de refracción complejo, depositada sobre un sustrato transparente de índice de refracción  $n_1$  y con un superestrato también transparente de índice  $n_0$ .

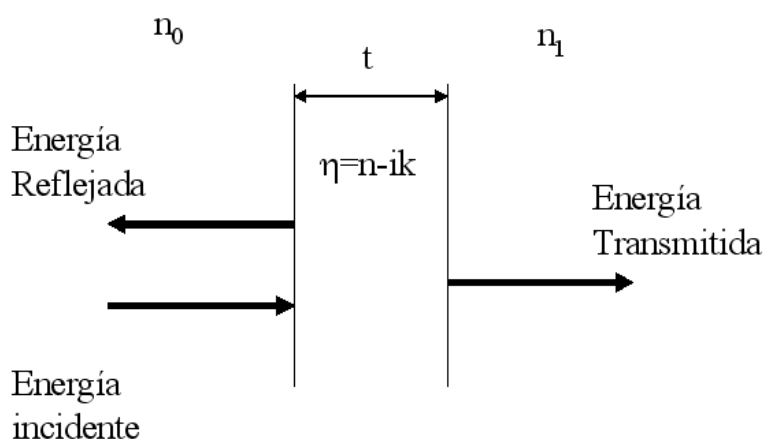
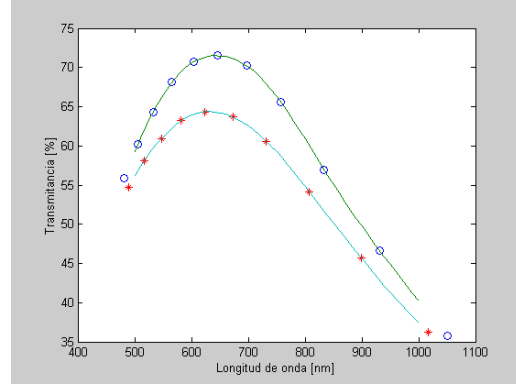
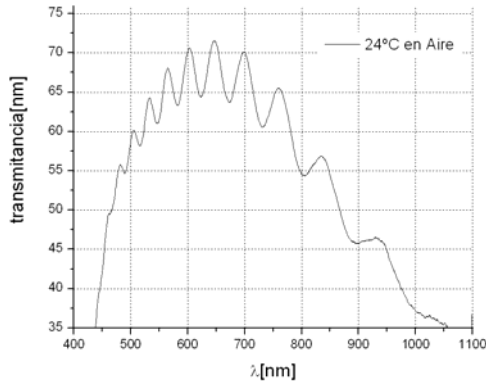


Figura B1. Reflexión y transmisión en una película delgada con índice de refracción complejo, depositada sobre un sustrato transparente ( $n_1$ ).

La figura B2 a, muestra el espectro de transmitancia de la muestra M4 en un ambiente inerte a  $24^\circ\text{C}$ . Las oscilaciones que se observan en el espectro son debidas al fenómeno de interferencia. La amplitud y densidad de dichas oscilaciones están definidas por las características optogeométricas del material. En el método de Swanepoel al punto localizado en la cima de la cresta de cada oscilación se le llama máximo, y al punto localizado en la parte inferior del valle se le llama mínimo. Para cada máximo, hay que localizar a esa misma longitud de onda un punto mínimo virtual sobre la curva envolvente que toca todos los mínimos. De igual manera, para cada mínimo hay que localizar un máximo virtual sobre la envolvente que forman todos los máximos. Para ello se utiliza el método de interpolación denominado spline cúbico. La figura B2 b, muestra los puntos máximos (o), los puntos mínimos (\*) y las envolventes sobre los que se localizan los valores restantes.



a) b)  
Figura B.1 Cálculo numérico de la parte real del índice de refracción ( $n'(\lambda)$ ) de  $\text{WO}_3$ .

En caso de incidencia normal, la amplitud de la onda transmitida está dada por la expresión (B.1):

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp\left(\frac{-2\pi \text{int}}{\lambda}\right)}{1 + r_1 r_2 \exp\left(\frac{-4\pi \text{int}}{\lambda}\right)} \quad (\text{B.1})$$

En donde  $t_1, t_2, r_1$  y  $r_2$  son los coeficientes de transmisión y reflexión en las caras posterior y anterior (Heavens 1965). La transmisión de la capa dieléctrica se puede aproximar utilizando la expresión (B.2):

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2 \quad (\text{B.2})$$

$$T = \frac{16n_0 n_1 (n^2 + \kappa^2) \alpha}{A + B\alpha^2 + 2\alpha \left[ C \cos\left(\frac{4\pi \text{int}}{\lambda}\right) + D \sin\left(\frac{4\pi \text{int}}{\lambda}\right) \right]}$$

En el caso de una débil absorción por parte de la película, con  $k_2 \ll (n_1 - n_0)^2$  y  $k_2 \ll (n_1 - n_1)^2$ , la expresión para la transmisión es:

$$T = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2C_1 C_2 \alpha \cos\left(\frac{4\pi \text{int}}{\lambda}\right)} \quad (\text{B.3})$$

Donde:

$$\begin{aligned} C_1 &= (n + n_0)(n_1 + n) \\ C_2 &= (n - n_0)(n_1 - n) \\ \alpha &= \exp\left(\frac{-4\pi k t}{\lambda}\right) = \exp(-Kt) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

K es el coeficiente de absorción de la película delgada.

Generalmente, fuera de la zona principal de absorción ( $h\nu > EG$ : “gap” de la película), o fuera de los portadores libres de absorción (para longitudes de onda muy altas), la dispersión de  $n$  y  $k$  no es muy grande. La máxima y la mínima transmitancia  $T$  para la ecuación 3 ocurre en:

$$\frac{4\pi mt}{\lambda} = m\pi \quad (B.5)$$

Donde  $m$  es el número de orden. Para el caso  $n > n_1$ , correspondiente a tener una película semiconductor depositada sobre un sustrato transparente y no absorbente ( $C_2 < 0$ ), los valores máximos y mínimos para la transmisión están dados por las siguientes expresiones

$$T_{\max} = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{(C_1 + C_2 \alpha)^2} \quad (B.6)$$

$$T_{\min} = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{(C_1 - C_2 \alpha)^2} \quad (B.7)$$

A diferencia de otros métodos, Swanepoel considera a  $T_{\min}$  y  $T_{\max}$  como funciones continuas de  $\lambda$  a través de  $n(\lambda)$  y de  $\alpha(\lambda)$ . Estas funciones son las envolventes de los máximos y mínimos del espectro de transmisión. Figura 2. El cociente de las ecuaciones 6 y 7 es:

$$\alpha = \frac{C_1 \left[ 1 - \left( \frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{1/2} \right]}{C_2 \left[ 1 + \left( \frac{T_{\max}}{T_{\min}} \right)^{1/2} \right]} \quad (B.8)$$

Posteriormente, de la ecuación 6 se obtiene:

$$n = \left[ N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (B.9)$$

Donde:

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}$$

La ecuación 9 muestra que  $n$  es directamente determinado por  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$ ,  $n_1$  y  $n_0$  a la misma longitud de onda. Conociendo  $n$ , podemos determinar  $\alpha$ , con ayuda de la ecuación 8. El espesor  $t$  de la película puede ser calculado a través de dos máximos o dos mínimos, utilizando la ecuación 5:

$$t = \frac{M\lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (B.10)$$



Donde M es el número de oscilaciones entre los dos máximos o los dos mínimos utilizados en el cálculo. Es decir, M será igual a 1 entre dos máximos o dos mínimos consecutivos;  $\lambda_1$ ,  $n(\lambda_1)$ ,  $\lambda_2$ ,  $n(\lambda_2)$  son los correspondientes valores de las longitudes de onda y los índices de refracción.

Conociendo t y  $\alpha$  tenemos la posibilidad de calcular el coeficiente de extinción k, utilizando la ecuación (B.4). Las expresiones (B.8), (B.9) y (B.10) se pueden calcular fácilmente en cualquier programa de cómputo.

### **Precisión del método y precauciones experimentales**

El error relativo fue determinada utilizando la ecuación (B.11), la cual fue obtenida combinando las ecuaciones (B.8) y (B.6):

$$\frac{n^2}{C_1 C_2} = \frac{T_{\min} T_{\max}}{4n_0 n_1 (T_{\min} - T_{\max})} \quad (\text{B.11})$$

Obteniéndose:

$$f(n, n_0, n_1) \frac{dn}{n} = \left( \frac{dT_{\min}}{T_{\min}} \right) \left( \frac{T_{\max}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) - \left( \frac{dT_{\max}}{T_{\max}} \right) \left( \frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \quad (\text{B.12})$$

y

$$f(n, n_0, n_1) = \frac{2(n^2 - n_0 n_1)(n^2 + n_0 n_1)}{(n^2 - n_0^2)(n^2 - n_1^2)}$$

Se asume que: no consideramos el error comparativamente insignificante en  $n_1$ , que es común en el caso de un sustrato de vidrio con índice de refracción conocido. Los errores de las envolventes  $T_{\max}(\lambda)$ ,  $T_{\min}(\lambda)$ , no son correlacionados. De acuerdo a estas consideraciones obtenemos:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta T}{T} \left( \frac{T_{\max} + T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \frac{1}{|f(n, n_0, n_1)|} \quad (\text{B.13})$$

Con  $\Delta T/T$  siendo la precisión relativa de las mediciones ( $\Delta T/T = \Delta T_{\min}/T_{\min} = \Delta T_{\max}/T_{\max}$ ). La función  $f(n, n_0, n_1)$ , se graficó en la figura B3, para  $n_0=1$  y para dos valores particulares de  $n_1$ ,  $n_1=1.51$  y  $n_1=1.6$ , correspondiendo a los valores extremos del índice de refracción de un sustrato de vidrio convencional.

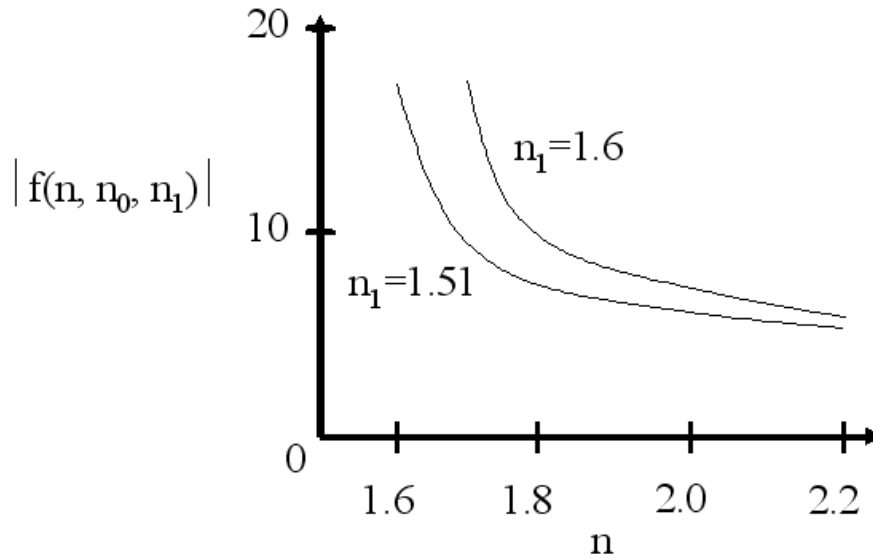


Figura 3. Variación de la función  $|f(n, n_0, n_1)|$ , para valores extremos de  $n_1$ :  $n_1=1.51$  y  $n_1=1.6$ ;  $n_0=1$  en ambos casos.

La ecuación 12 muestra que debido al cociente  $(T_{\max}+T_{\min})/(T_{\max}-T_{\min})$ , la precisión es fuertemente afectada cuando el amplitud de las oscilaciones es débil. Una condición necesaria para un buen patrón de interferencia, es que la diferencia entre  $n$  y  $n_1$  sea lo más grande posible. Similarmente, de la ecuación 10, obtenemos lo siguiente:

$$\frac{dt}{t} = d\lambda \frac{n(\lambda_1)\lambda_2^2 - n(\lambda_2)\lambda_1^2}{\lambda_1\lambda_2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} + dn(\lambda_2) \frac{\lambda_1}{n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1} - dn(\lambda_1) \frac{\lambda_2}{n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1} \quad (\text{B.14})$$

Puede hacerse una simplificación para el caso de una pequeña dispersión de  $n$  ( $n(\lambda_1)$ ,  $n(\lambda_2)$ ,  $dn(\lambda_1)$ ,  $dn(\lambda_2)$ ), llevando a obtener:

$$\frac{\Delta t}{t} \approx \frac{\Delta\lambda(\lambda_1 + \lambda_2)}{\lambda_1\lambda_2 + \frac{\Delta n}{n}} \quad (\text{B.15})$$

por otro lado, si  $dn(\lambda_1)/n(\lambda_1) \ll dn(\lambda_2)/n(\lambda_2)$ , lo cual sucede para un número bajo de  $T_{\max}$  y  $T_{\min}$ , obteniéndose:

$$\frac{\Delta t}{t} \approx \Delta\lambda \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1\lambda_2} + \frac{\Delta n}{n} \left| \frac{\lambda_2 + \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \right| \quad (\text{B.16})$$

Puede entonces verse que el error en  $t$  puede ser muy importante debido a el coeficiente  $(\lambda_2+\lambda_1)/(\lambda_2-\lambda_1)$ .

Por otra parte, debe tenerse cuidado en aplicar el método Swanepoel en algunos experimentos, en especial deben cuidarse los siguientes detalles: Primero, el ancho de banda efectivo del espectrómetro debe mantenerse por debajo de la mitad del ancho de banda del máximo de interferencia cuando se utilicen espectrofotómetros de  $0.2 \mu\text{m}$  -

2 $\mu$ m. Esto lleva a un límite superior el espesor de la película, del orden de 10 $\mu$ m. Segundo, la muestra debe tener una superficie homogénea y de caras paralelas. Tercero, la variación de n y k con respecto a la longitud de onda debe de ser pequeña. Esta condición falla en la región de absorción y en sus cercanías.

La exactitud de t es una función crítica en la definición de los máximos y mínimos. En el mejor caso la precisión es del orden del 4%.

En conclusión, podemos decir que este método provee un sencillo camino para el cálculo de n, k y t, con una precisión en el mismo rango que los métodos iterativos de Lyashenko y Miloslavskii (1964), en el caso de una película con absorción pequeña y rodeada de medios no absorbentes.

La expresión exacta para T está dada por la ecuación (B.17):

$$T = \frac{16n_0n_1(n^2 + \kappa^2)\alpha}{A + B\alpha^2 + 2\alpha \left[ C \cos\left(\frac{4\pi mt}{\lambda}\right) + D \sin\left(\frac{4\pi mt}{\lambda}\right) \right]} \quad (\text{B.17})$$

Si es débil la absorción del material (WO<sub>3</sub>), se tienen las siguientes condiciones:  $k^2 \ll (n - n_0)^2$  y  $k^2 \ll (n - n_1)^2$ . Por lo tanto los coeficientes de (B.17) son:

$$\begin{aligned} A &= (n + n_0)^2(n + n_1)^2 \\ B &= (n - n_0)^2(n - n_1)^2 \\ C &= -(n^2 - n_0^2)(n^2 - n_1^2) + 4\kappa^2n_0n_1 \\ D &= 2\kappa n_1(n^2 - n_0^2) + 2\kappa n_0(n^2 - n_1^2) \end{aligned}$$

Como  $D \ll C$ , cerca de un máximo o mínimo en la transmitancia T Ec. (B.5), podemos omitir  $D \sin(4\pi mt/\lambda)$ . Por otro lado, en el caso más práctico  $n > n_0$  y  $n > n_1$ , llevándonos a:

$$\frac{4n_0n_1}{(n + n_0)(n + n_1)} < 1$$

$$\text{Obteniéndose: } 4k^2n_0n_1 \ll (n^2 - n_0^2)(n^2 - n_1^2)$$

Si  $k^2 \ll (n - n_0)(n - n_1)$ , entonces podemos obtener la ecuación 3 mostrada e el texto. Por ejemplo, para el caso del SnO<sub>2</sub> depositado sobre un sustrato de vidrio [5]:  $n=2$ ,  $n_0=1$ ,  $n_1=1.5$ ; entonces la expresión 19 es la condición más estricta y lleva a que  $k^2 \ll 0.25$ . En la práctica  $k < 0.1$  es un valor razonable.

## Referencias

1. J.C.Manificier, "a simple method for the determination of the optical constants n,k and" thickness af a weakly absorbing thin film", Journal of physics E: Scientific instruments V.9, 1976.

## Perspectivas

Los resultados obtenidos por el trabajo de caracterización mostraron que el  $\text{WO}_3$  presenta sensibilidad a distintos gases, a los cambios en temperatura y a ciertas longitudes de onda de la luz, por ello estos resultados también pueden ser aplicados en el diseño de sensores ópticos de otro tipo de gases, de temperatura o de luz y con la posibilidad de trabajar tanto en óptica integrada, como en óptica de volumen y fibra óptica.

Por otro lado, los trabajos relacionados con el proceso de diseño del sensor, pueden continuarse con la finalidad de mejorar los prototipos propuestos, implementando un modelo de cuatro capas para el cálculo del índice de refracción. De hecho sugerir un modelo con esta característica es en si mismo un proyecto muy valioso.

Adicionalmente, la elaboración de los prototipos también es una línea de trabajo que representa un reto importante, en particular el depósito de las películas delgadas de  $\text{WO}_3$ , pues observamos que el depósito de estructuras cristalinas del tipo monoclinico y triclinico, necesarias para la detección de  $\text{NH}_3$ , a espesores menores a 200 nm, requiere de un conocimiento profundo del material y de un dominio total de la técnica de erosión catódica.

En un sensor óptico integrado, la longitud de interacción del material con el campo óptico es del orden de milímetros y la longitud de la región de confinamiento es del orden de centímetros; por ello es posible realizar el depósito de diferentes materiales sensibles sobre la superficie del dispositivo, lo que a su vez nos permitiría el diseño y fabricación de un sensor compacto que detecte varios gases utilizando solo una guía de onda.

Finalmente, si se logra perfeccionar la técnica de crecimiento del  $\text{WO}_3$ , al grado que nos permita reproducir estructuras cristalinas con combinación de fases monoclinica y triclinica con espesores del orden de 20 nm, estaremos en condiciones de fabricar un sensor capas de detectar unidades de partes por millón de  $\text{NH}_3$ .

# **Publicación Internacional**

# An optically integrated NH<sub>3</sub> sensor using WO<sub>3</sub> thin films as sensitive material

H E Lazcano-Hernández, C Sánchez-Pérez and  
A García-Valenzuela

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-186, México DF, Mexico

E-mail: hugo.lazcano@ccadet.unam.mx

Received 7 March 2008, accepted for publication 14 July 2008

Published 28 August 2008

Online at stacks.iop.org/JOptA/10/104016

## Abstract

We analyze the optical response of WO<sub>3</sub> sputtered thin films to NH<sub>3</sub> gas sensing through transmittance changes. By sputtering, films with a combination of monoclinic and triclinic crystalline structure were obtained. The films show sensitivity to NH<sub>3</sub> presence at the wavelengths  $\lambda = 980$  nm and 1550 nm and at low temperature,  $T = 90$  °C. The optical constants (refractive index ( $n$ ) and absorbant coefficient ( $\alpha$ )) were calculated using the transmittance spectra and the model of a simple resonator. According to these results, an integrated optical NH<sub>3</sub> sensor based on a glass waveguide with a WO<sub>3</sub> thin film deposited at the surface was designed and experimentally characterized.

**Keywords:** gas sensors, optic waveguide, optic integrated

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

Tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) is a promising material for gas sensing applications. Different authors have shown the sensitivity of WO<sub>3</sub> thin films to detect a broad range of oxidizing and reducing gases, such as CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, with detection levels of a few ppm or less. Due to the semiconductive characteristics of WO<sub>3</sub>, these works are based on electrical transduction methods [1–3]. Among all the sensors developed during this last 20 years, optical devices have proved their ability to meet drastic requirements such as strong immunity to electromagnetic noise, high stability, and compatibility with explosive environments [4]. The importance of optical gas sensing has motivated numerous research works to improve their performances with higher integration to *in situ* measurement applications. To the best of our knowledge, only the change in electrical properties of WO<sub>3</sub> thin films upon gas adsorption has been reported [5]. Moreover, we are not aware of previous efforts of making WO<sub>3</sub> thin film sensing properties compatible with integrated optics devices.

In this paper we optically characterize WO<sub>3</sub> sputtered thin films for ammonia gas (NH<sub>3</sub>) detection, according to the thermochromism phenomena involved during the sensing

process. The optical constants are experimentally obtained under the conditions of measurement. Finally, an integrated optical structure is designed, taking into account the WO<sub>3</sub> optical characterization to calculate the spatial redistribution of the optical field within the optically integrated structure, which directly influences the sensing function.

## 2. WO<sub>3</sub> thin film characterization

### 2.1. Structural and morphological WO<sub>3</sub> characterization

The WO<sub>3</sub> thin films were deposited using a reactive sputtering method in a mixture of argon and oxygen using a DC magnetron sputtering and a 3 inch metal tungsten target (Lesker, 99.95%). The pre-cleaned glass substrates were placed in a vacuum chamber evacuated to a base pressure of about  $1 \times 10^{-6}$  mbar. The working pressure was  $3 \times 10^{-3}$  mbar. The substrate to target distance was fixed at 60 mm. We grew 15 different samples but we analyzed the sample (M4) which had the best performance. It was deposited using a DC power of 250 W, at a temperature of 300 °C for 10 min, obtaining a thickness of 1809 nm.

The crystalline structure of the thin films was determined using a Raman spectrometer (Nicolet Almega XR). In

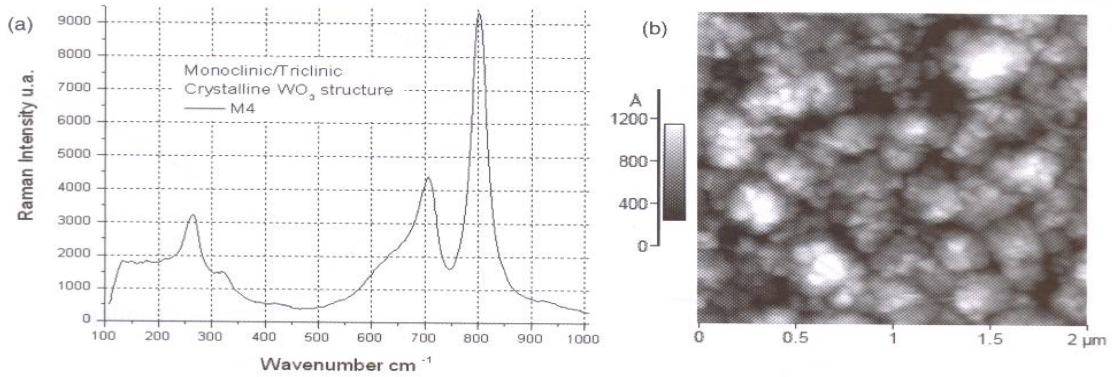


Figure 1. WO<sub>3</sub> thin film characterization by (a) Raman spectroscopy and (b) the AFM technique.

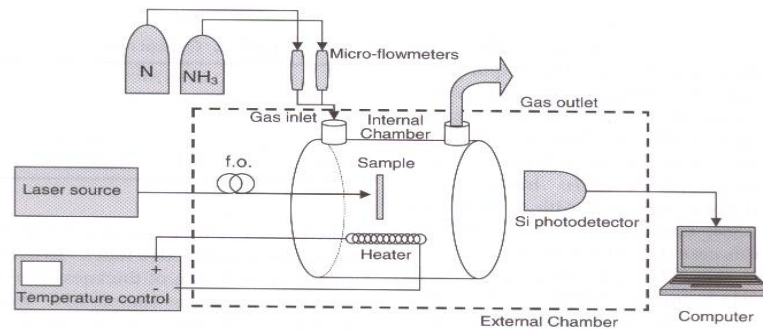


Figure 2. Experimental setup for transmittance measurements.

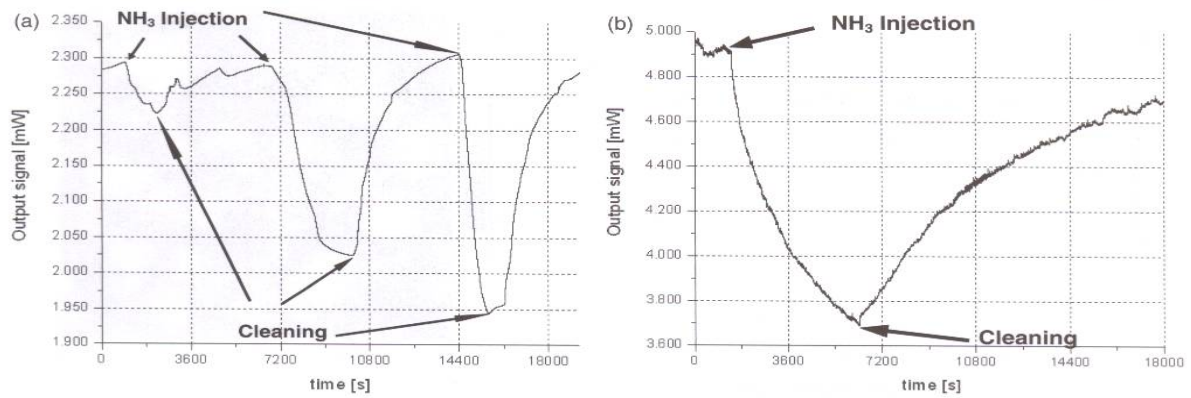
figure 1(a) the Raman spectrum of sample M4 is shown. It can be noted from to Raman spectrum and using the criteria found in the literature [6, 7] that the sample M4 has a combination of monoclinic and triclinic crystalline structure.

It is well known that better sensitivity to a gas in a thin film requires the highest possible roughness in order to obtain the maximum adsorption area. However, a compromise should be obtained between the roughness for sensing purposes and smoothness for the waveguiding condition in order to diminish the propagation losses in the case of using these films in an integrated optical device. The morphology surface was characterized with a Park Scientific Instruments scanning probe microscope (SPM) model AutoProbe CP, using the atomic force microscopy (AFM) technique. Figure 1(b) illustrates the  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  surface of sample M4. The average roughness of the sample is 188 Å, with a relatively good smoothness. It is important to relate the structure to the sensing response because the thermodynamic and kinetic properties of WO<sub>3</sub> thin films depend on the crystallinity degree of the films [8].

### 2.2. WO<sub>3</sub> optical characterization and NH<sub>3</sub> gas detection

We made the WO<sub>3</sub> optical characterization through the transmittance spectra. Figure 2 shows the experimental setup used in the optical characterization. In this, light from a laser source is coupled into an optical fiber with a core of 600 μm and propagates through the sample. The output signal is collected by an optical fiber, of the same characteristics, and launched into a photodetector. The power is monitored in time by a conventional computer. The sample is located into a chamber, under controlled heat, where a mixture of N and NH<sub>3</sub> is injected. The flux is controlled by two Cole-Parmer micro-flowmeters, allowing a minimal NH<sub>3</sub> concentration of 160 ppm. The measurements were made as follows. At time  $t = 0$  the sample is heated at 90 °C at air. The output power diminishes due to the WO<sub>3</sub> thermo-chromic effect [9, 10] and it is monitored until the power change stabilizes. After that the NH<sub>3</sub> gas flux is injected and finally the chamber is cleaned out with a nitrogen flux.

In the graph shown in figure 3(a) we report the power measured from a laser diode at  $\lambda = 980 \text{ nm}$  transmitted



**Figure 3.** Output signal as a function of time for (a) 160, 2300 and 5000 ppm of NH<sub>3</sub> at  $\lambda = 980$  nm and (b) 5000 ppm of NH<sub>3</sub> at  $\lambda = 1550$  nm.

through sample M4 for three concentrations of NH<sub>3</sub>: 160, 2300 and 5000 ppm, injected sequentially. The output power diminishes by 3%, 7%, and 15%, respectively, after 1200 s. The maximum sensitivity, calculated as the slope in the section of the curve corresponding to each concentration, is 6.6, 5.4, and 27.6  $\mu\text{W min}^{-1}$ . We measured the response using a laser diode at  $\lambda = 1550$  nm (figure 3(b)). In this case a concentration of 5000 ppm was detected, with a diminution in the output signal of 13%, after 1200 s. The maximum sensitivity registered for this case was 19.8  $\mu\text{W min}^{-1}$ .

In these experiments the WO<sub>3</sub> presents a decrease in its transmittance when NH<sub>3</sub> is injected to the system with a reversible process when the chamber is purged with nitrogen. According to the sensing experiment, it has been demonstrated that it is possible to optically detect NH<sub>3</sub>, using crystalline WO<sub>3</sub> films as sensitive material. The experimental results shows that detection at low NH<sub>3</sub> concentration with a relative good sensitivity was obtained at  $\lambda = 980$  nm. However, at  $\lambda = 1550$  nm only a higher NH<sub>3</sub> concentration could be detected. In this way a sensor design could be made at these two wavelengths, but some effort should be made in future works to improve the sensitivity of WO<sub>3</sub> to lower concentrations by adding catalytic elements embedded in the thin films. The following sensor design is based on the experimental characteristics of sample M4.

### 2.3. Calculation of WO<sub>3</sub> optical constants

After the WO<sub>3</sub> thin films were characterized for NH<sub>3</sub> gas detection we calculated the optical constants at the wavelengths  $\lambda = 980$  and 1550 nm. We measured the transmittance spectra using the setup presented in section 2.2, replacing the source and photodetector by a tungsten white lamp and an Ocean Optics spectrophotometer. Based on Swanepoel's algorithm [11] we numerically approximated a simple resonator model to the oscillations in the transmittance spectra to determine the refractive index and thickness of sample M4. However, using this method the absorption

**Table 1.** Optical constants of WO<sub>3</sub> thin films.

$\lambda$ (nm)	$T = 24^\circ\text{C}$			$T = 90^\circ\text{C}$		
	$n'$	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$n''$	$n'$	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	$n''$
980	2.14	2680	0.0209	2.4	3975	0.031
1550	2.55	4079	0.0503	2.7	4979	0.061

coefficient  $\alpha$  could be calculated with less accuracy than that obtained for the refractive index. To overcome this problem we deposited a WO<sub>3</sub> film of thickness  $d = 3.4 \mu\text{m}$  with the same crystalline structure as sample M4. We directly measured the transmittance ( $T$ ) of laser light at the wavelengths  $\lambda = 980$  and 1550 nm. Using this thickness, the effect of interference by multiple reflections is discarded, and the absorption coefficient ( $\alpha$ ) is inferred by the Lambert-Beer expression,  $\alpha = -\ln T/d$ , as well as the imaginary part of the refractive index,  $n''(\lambda) = \alpha\lambda/4\pi$ . Table 1 shows the values of  $n'$ ,  $n''$ , and  $\alpha$  at the wavelengths  $\lambda = 980$  and 1550 nm at 24 and at 90 °C in air. The values listed agree with that obtained by Hutchins *et al* [12] for WO<sub>3</sub> films deposited by the thermal evaporation method. It is confirmed that these films are highly absorbant, with a refractive index higher than that of the glass used for common ion-exchanged waveguides.

## 3. Integrated optical NH<sub>3</sub> gas sensor design

### 3.1. Device structure

The proposed intensity modulated integrated optic sensor is composed of a glass surface channel waveguide with a WO<sub>3</sub> thin film deposited on the surface (figure 4(a)). The use of WO<sub>3</sub> thin films as the sensitive material requires calculating the modal behavior and the spatial distribution of the optical field within the structure in order to obtain the maximal interaction with the WO<sub>3</sub> and conserve the lateral confinement in this planar layer. This is important because the sensitivity of the



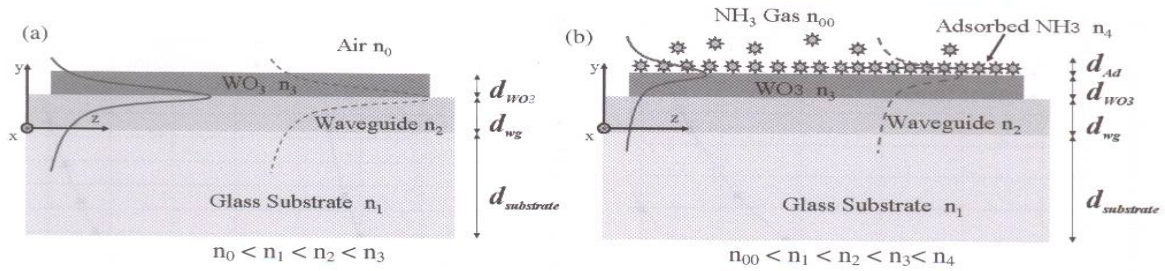


Figure 4. Integrated optical sensor structure for an atmosphere of (a) air and (b) NH<sub>3</sub> gas.

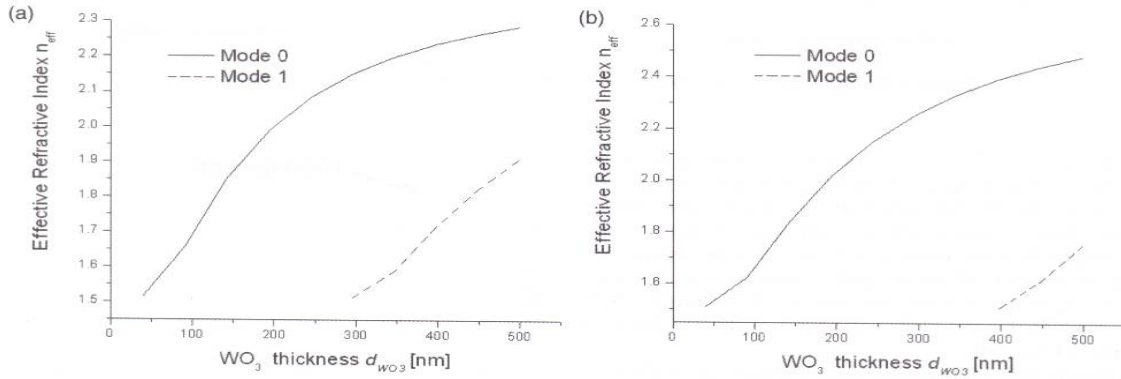


Figure 5. Guided mode effective refractive index as a function of the WO<sub>3</sub> thickness at 90 °C with (a)  $\lambda = 980$  nm and (b)  $\lambda = 1550$  nm.

sensor device is conditioned by this interaction. Considering that the refractive index of WO<sub>3</sub> has the highest value in the structure ( $n_0 < n_1 < n_2 < n_3$ ), the thickness of each element should be calculated for a single mode propagation to obtain the maximum sensitivity.

### 3.2. NH<sub>3</sub> gas sensing process

When sensing is carried out (figure 4(b)), it is commonly supposed that the entire volume of the sensitive material increases its absorbance; this assumption applies only in the case of porous materials. However, in the case we present, the adsorption kinetics of gases over a solid surface considers the growth of a monolayer formed by chemisorption of NH<sub>3</sub> gas molecules. This monolayer continuously grows, by physisorption of NH<sub>3</sub> molecules [13]. Macroscopically, the WO<sub>3</sub> becomes highly absorbant in the IR and near-IR optical spectrum. The optical field is attenuated proportionally to its overlapping and the concentration of gas to be detected. Additionally, as the optical properties of the WO<sub>3</sub> change under the influence of the presence of NH<sub>3</sub>, the spatial distribution of the optical field is also modified. In the next section we numerically design an optically integrated structure for gas sensing according to these criteria.

### 3.3. Integrated optical structure design

In this section we analyze the modal behavior of the optical field in the integrated optical structure of the sensor (figure 4). We obtained the opto-geometric characteristics of the waveguide to be single mode, and adjusted the WO<sub>3</sub> thickness to conserve this condition. We assumed refractive index values typically obtained for a waveguide fabricated by potassium ion exchange in soda-lime glass ( $n_1 = 1.50$  and  $n_2 = 1.51$ ), and for air  $n_0 = 1.0$ . For WO<sub>3</sub> we used the complex refractive index values reported in table 1. We used multilayer software to solve the propagation equation of light in dielectric media. We estimate that the waveguide is single mode for a thickness  $d_{wg} = 2 \mu\text{m}$ . Next we add the WO<sub>3</sub> layer and simulate this structure for different values of  $d_{WO3}$  in the range from 40 nm to hundreds of nanometers. In figures 5(a) and (b) the guided mode effective refractive index ( $n_{eff}$ ) is plotted as a function of  $d_{WO3}$  for the fundamental (mode 0) and first (mode 1) modes at  $\lambda = 980$  nm and  $\lambda = 1550$  nm and  $T = 90^\circ\text{C}$  in air respectively. In the first case the single mode condition is satisfied until the WO<sub>3</sub> is 295 nm thick. In the second case the cutoff for the first mode is reached for a thickness  $d_{WO3} = 397$  nm. It can be observed that the fundamental mode is rapidly confined in

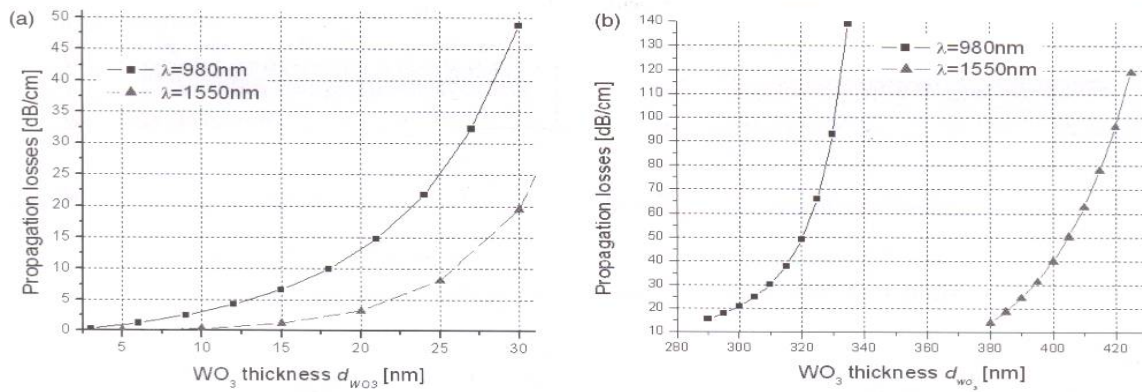


Figure 6. Propagation losses as a function of the WO<sub>3</sub> thickness for (a) mode 0 and (b) mode 1.

the WO<sub>3</sub> layer as  $d_{\text{WO}_3}$  grows because its effective refractive index has a value that tends to the refractive index of the WO<sub>3</sub>. This means that the interaction of the optical field with the sensitive layer increases, and as it changes its transmittance according to the amount of gas to be detected the signal power will be modulated. However, mode 1 appears more confined in the exchanged waveguide and goes slowly towards the WO<sub>3</sub> layer, denoting that this mode will be less modulated due to its marginal interaction.

In figure 6 the propagation losses as a function of the WO<sub>3</sub> thickness are shown for each of the analyzed guided modes. From figure 6(a) we see that the losses for the fundamental mode exponentially increase as the WO<sub>3</sub> film becomes thicker. For mode 1 (figure 6(b)), losses for small thicknesses do not appear, because there is no confinement (according to figure 5), but an exponential behavior is also observed in thicknesses around 290–330 nm for the case of  $\lambda = 980$  nm, and around 380–430 nm for  $\lambda = 1550$  nm. Nevertheless, a compromise should be found between interaction for high sensitivity and losses to have enough power to be measured.

If we consider a laser source of  $\lambda = 980$  nm, with power around 10 mW, and an optical integrated sensor with 20 nm thickness of WO<sub>3</sub>, according to the design it is necessary to have a WO<sub>3</sub> thin film with length 1 cm to have a mode 0 output power around 1 mW, under inert conditions at 90 °C; this signal level is possible to measure with typical photodetectors. It is clear that if we use WO<sub>3</sub> of greater thickness, we must use a higher power signal. If we consider a laser source of  $\lambda = 1550$  nm with the same power characteristics as the previous case, required a WO<sub>3</sub> thin film with length 1 cm and thickness 30 nm to have losses of 20 dB cm<sup>-1</sup> for the fundamental mode.

#### 4. Integrated optical NH<sub>3</sub> gas device sensing results

We fabricated a sensor device (figure 4(a)) according to the parameters described in the above sections. The waveguide

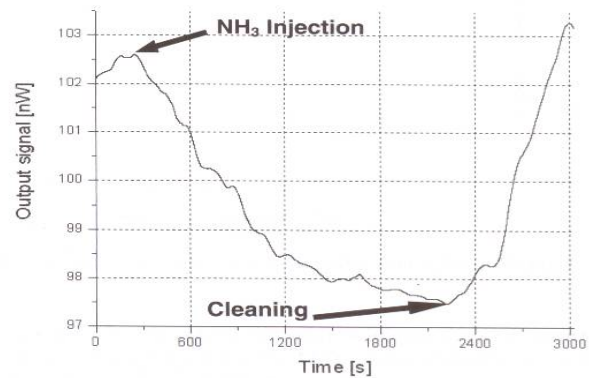


Figure 7. Integrated optical NH<sub>3</sub> sensor response at  $\lambda = 1550$  nm.

was made by a classical K<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> ion exchange process on a soda-lime glass substrate, producing single mode waveguides at the wavelengths of 980 and 1550 nm. The waveguide was 1.9 cm in length and around 2  $\mu\text{m}$  thick. We made two passive sections at the input and output by a delimited sputtering silica deposition 1.2  $\mu\text{m}$  thick over the waveguide surface. The silica used is an inert glass material of low refractive index (around 1.48) that allows us to isolate the optical field propagating inside the waveguide and to form the border of the interaction zone in which the WO<sub>3</sub> film is deposited. Due to some technical limitations in the sputtering, the smallest thickness of WO<sub>3</sub> that could be deposited with good crystallinity and transparency was 500 nm. The parameters of deposition were the same as described in section 2.1. Under these conditions the structure supports the propagation of at least two guided modes. For the excitation we used a fiber pigtailed laser at  $\lambda = 1550$  nm, and the output light was collected by a 40 $\times$  microscope objective in the photodetector. In figure 7 we show

the output power measured for the integrated optical sensor device at  $\lambda = 1550$  nm. We could detect a concentration of 10 000 ppm of  $\text{NH}_3$  with a diminution in the output signal of 4.8%, after 1200 s, also with no measurable signal modulation at lower concentrations. Additionally, it can be noted that the tested prototype had a smaller sensitivity ( $0.27 \text{ nW min}^{-1}$ ) than that obtained by transmittance measurements with sample M4.

We suppose that the increase in the  $\text{WO}_3$  thickness causes the fundamental mode to entirely propagate in this layer producing its complete attenuation, and the registered modulation is probably made by the other guided modes which are less coupled in the sensitive layer. This should be the reason why the gas concentration detected was so high as to produce a considerable increment in the effective refractive index of these later modes so they were more confined in the  $\text{WO}_3$  film. This result for the first experimental prototype demonstrates the possibility to optically sense  $\text{NH}_3$  with this integrated optical structure, even if great effort should be made to improve its performances.

## 5. Conclusions

We have presented the characterization of crystalline  $\text{WO}_3$  thin films for optical  $\text{NH}_3$  gas sensing. A detection of 160 ppm of  $\text{NH}_3$  with a sensitivity of  $6.6 \mu\text{W min}^{-1}$  was achieved. This was the minimal concentration controlled by the experimental setup. For higher concentrations, a sensitivity of  $27.6 \mu\text{W min}^{-1}$  was registered. The technique proposed offers the possibility of calculating the optical constants of  $\text{WO}_3$  films *in situ*. Also, we analyzed a mechanism for the optical field propagation in multilayer integrated structures to describe the interaction between the guided modes and the sensing material for measurement devices. We fabricated an optic integrated prototype with a multimodal behavior that limited the measurements to high ammonia concentrations. To optimize the results obtained we should improve the sputtering deposition method to obtain thinner films to better control the guided modes in the integrated device and improve the sensor sensitivity.

## Acknowledgments

This research was partially financed by DGAPA, UNAM through project PAPIIT 1N116006. We thank DGEP, UNAM for the grant of a scholarship. We are grateful to Alejandro Esparza, Roberto Sato, and José Guadalupe Muñeton for technical support.

## References

- [1] Lee D-D 2001 Environmental gas sensors *IEEE Sensors J.* **1** (3) 214–24
- [2] Bendahan M 2003 Development of an ammonia gas sensor *Sensors Actuators B* **95** 170–6
- [3] Jiménez I 2003  $\text{NH}_3$  interaction with catalytically modified nano- $\text{WO}_3$  powders for gas sensing applications *J. Electrochem. Soc.* **150** H72–80
- [4] Dorojkine L M 2003 The non-catalytic thermal wave-base chemical gas sensor for methane and natural gas *Sensors Actuators B* **89** 76–85
- [5] Yoo J 2007 Sensing properties and selectivities of a  $\text{WO}_3/\text{YSZ}/\text{Pt}$  potentiometric  $\text{NO}_x$  sensor *Sensors Actuators B* **122** 644–52
- [6] Beltran Pérez G 2006 Fabrication and characterization of an optical fiber pH sensor using sol-gel deposited  $\text{TiO}_2$  film doped with organic dyes *Sensors Actuators B* **120** 74–8
- [7] Daniel M F 1987 Infrared and Raman study of  $\text{WO}_3$  tungsten trioxides and  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  tungsten trioxides hydrates *J. Solid State Chem.* **67** 235–47
- [8] Takase A 1991 Raman Study on sol-gel derived tungsten oxide from tungsten ethoxide *Japan. J. Appl. Phys.* **30** L1508–11
- [9] Ozkan Zayim E 2006 Irradiation effect in  $\text{WO}_3$  thin films *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90** 402–13
- [10] Lazcano-Hernández H E 2008 Optical-integrated  $\text{NH}_3$  sensor design using  $\text{WO}_3$  thin films: influence of gas adsorption and chromic effects *CP992, RIAO/OPTILAS 2007* ed N U Wetter and J Frejlich (New York: American Institute of Physics) 978-0-7354-0511-0/08
- [11] Manificier J C 1976 A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9** 1002–4
- [12] Hutchins M G 2006 Structural and optical characterization of thermally evaporated tungsten trioxide ( $\text{WO}_3$ ) thin films *Mater. Chem. Phys.* **98** 401–5
- [13] Somorjai G A 1994 *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (New York: Wiley-Interscience)