CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA A.C.

DETECCIÓN DE HIDRÓGENO CON FIBRAS ÓPTICAS ESTRECHADAS RECUBIERTAS DE PELÍCULA DELGADA DE PALADIO-ORO

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS (ÓPTICA) EN EL CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA

Presenta

Dalia Martínez Escobar

Asesorada por

Dr. David Monzón Hernández

y

Dr. Donato Luna Moreno

León Gto., México.

Septiembre 2007

JUSTIFICACIÓN.

Los problemas ambientales como el calentamiento global, requieren significantes cambios en los sistemas de energía y en la introducción de nuevas tecnologías que sean capaces de producir y utilizar la energía de manera más eficiente y limpia que lo que se ha hecho en décadas pasadas. Una de las principales motivaciones de este trabajo - ante la creciente demanda por reducir la dependencia de los combustibles de los hidrocarburos y las emisiones dañinas de CO_2 - es la generación, manejo y uso final de energías alternativas. Dentro del grupo de sistemas energéticos alternativos, el hidrógeno ha destacado por mucho tiempo, debido a que es un combustible eficiente y limpio. La creciente demanda para utilizar el hidrógeno como una fuente sostenible de energía en los próximos años ha impulsado el desarrollo de tecnología de vanguardia principalmente para su rápida detección en concentraciones cercanas al límite inferior explosivo (4% H_2).

Las aleaciones de paladio son utilizadas comúnmente como una capa selectiva de hidrógeno en combinación con algunos dispositivos electrónicos como transistores de efecto de campo, diodos schottky, capacitores y resistores. Aunque algunos de estos sistemas de detección basados en componentes electrónicos son productos comercialmente disponibles, presentan problemas en cuanto a estabilidad y selectividad cuando se exponen durante tiempos prolongados al hidrógeno.

El campo de los sensores de hidrógeno basados en fibras ópticas incluye sistemas como las rejillas de Bragg, microespejos, efectos de resonancia de plasmones, interacción con el campo evanescente, entre otros. Aparte de las aplicaciones en áreas convencionales para detectar hidrógeno, los sensores de fibras ópticas tienen la ventaja de aplicarse en áreas de difícil acceso, por ejemplo, en la industria nuclear donde los sensores convencionales presentan dificultad para operar bajo condiciones de radiaciones ionizantes.

En esta tesis se expone una técnica para la detección del hidrógeno utilizando las fibras ópticas. El documento se divide en 5 capítulos, en el primer capítulo se exponen las características generales del hidrógeno como vector energético y las exigencias del mismo

para poder introducirse en el mercado y competir con los demás combustibles actuales así como sus requisitos indispensables de seguridad en todas las etapas de producción.

El capítulo 2 presenta un análisis de los sistemas que se han desarrollado para la detección del hidrógeno, clasificándolos en dos grupos; eléctricos y ópticos. Un gran porcentaje de estos sensores utiliza el paladio como transductor debido a la sorprendente propiedad que posee este metal de absorber grandes cantidades de hidrógeno, por esta razón, en el capitulo se incluye un breve análisis del sistema Hidrógeno – Paladio.

En el capítulo 3 se describe la transmisión de la luz cuando atraviesa la parte estrechada de una fibra óptica, además se muestran los resultados de la primera parte experimental de este trabajo referente a la fabricación de una fibra estrechada que funciona como sensor por campo evanescente.

El capítulo 4 describe el proceso de deposición de la película metálica sobre la fibra óptica estrechada y presenta los resultados obtenidos durante la caracterización de las fibras expuestas al hidrógeno.

Finalmente el capítulo 5 destaca los logros más importantes que se obtuvieron durante el desarrollo del trabajo.

AGRADECIMIENTOS.

En esta sección quiero expresar mis agradecimientos a todas aquellas personas e Instituciones que han hecho posible la realización de ésta tesis, y que de manera directa e indirecta contribuyeron en ella, especialmente:

A mi asesor de tesis, el Dr. David Monzón Hernández, por su constante apoyo, dedicación, interés y disposición incondicional al aclarar mis dudas, gracias por sus substanciales enseñanzas en el laboratorio, por sus sugerencias y por su comprensión durante la redacción de esta tesis. Con él he tenido la oportunidad no solo de aprender, también de disfrutar del trabajo realizado.

A mi co- asesor de tesis el Dr. Donato Luna Moreno y a Carlos Juárez Lora por el tiempo y las enseñanzas en las evaporaciones de las películas delgadas.

Al Dr. Vladimir Minkovich por proporcionarnos la fibra microestructurada.

Al Dr. Sergio Calixto por su colaboración en algunas mediciones.

Al Centro de Investigaciones en Óptica por la oportunidad de ingresar al postgrado y al CONACYT por otorgarme la beca de maestría.

Al Dr. Miguel V. Andrés Bou y a la Universidad de Valencia por facilitarnos el uso del microscopio electrónico de barrido.

A Francisco Castillo Segovia por su invaluable apoyo y su eterna paciencia durante todos estos años.

A todos mis compañeros de generación por que gracias a su amistad y colaboración han hecho ésta etapa de mi vida más agradable.

A mis padres y hermanos que desde lejos me brindaron su apoyo incansables veces.

A Samuel Pérez por sus sugerencias, asesorías y su apreciable apoyo durante estos dos años de Maestría.

RESUMEN.

La detección de hidrógeno a bajas concentraciones requiere de sistemas altamente sensibles y muy estables. Los mecanismos de detección se han enfocado en métodos basados en fibras ópticas precisamente por la alta sensibilidad y estabilidad que presentan aún cuando se exponen a atmósferas explosivas y ambientes con campos electromagnéticos intensos. En éste trabajo de tesis proponemos una técnica basada en fibras ópticas estrechadas recubiertas con una película delgada de paladio y oro (Pd/Au). Las fibras ópticas se estrecharon utilizando la técnica de calentamiento y estirado, lo que ocasionó una reducción en el diámetro de la misma. La parte estrechada de la fibra permite la interacción del medio externo con el campo evanescente de la fibra. Para utilizar ésta estructura en la detección del hidrógeno depositamos una película delgada de paladio y oro en la parte adelgazada de la fibra. Cuando la capa delgada de paladio entra en contacto con el hidrógeno, cambia la absorción de la onda evanescente. Estos cambios se midieron con un esquema muy sencillo. Se fabricaron y caracterizaron dos tipos de muestras, las primeras con fibra monomodo convencional (SMF-28) y las otras con fibra microestructurada, los dos tipos de fibra se estrecharon a distintos diámetros, y se recubrieron con películas delgadas de Pd/Au de distinto espesor. Se registraron tiempos de respuesta menores a los 10 segundos a una concentración del 4 % de H_2.

Índice

Capitulo 1: El hidrógeno como fuente de energía. 1

1.1 Introducción. 1
1.2 Características generales del hidrógeno. 2
1.3 Obtención del hidrógeno. 5
1.3.1 Hidrógeno a partir de combustibles fósiles. 5
1.3.1.1 Regeneración de vapor. 5
1.3.1.2 Gasificación de carbón. 6
1.3.2 Hidrógeno a partir de fuentes renovables. 7
1.3.2.1 Electrólisis del agua. 7
1.3.2.2 Hidrógeno a partir de la biomasa. 7
1.3.2.3 Hidrógeno a partir de la energía nuclear. 7
1.4 Almacenamiento de hidrógeno. 8
1.4.1 Gas comprimido. 9
1.4.2 Almacenamiento criogénico. 9
1.4.3 Hidruros metálicos. 9
1.4.4 Estructuras nanométricas de carbón. 10
1.5 Aplicaciones energéticas del hidrógeno. 10
1.5.1 El hidrógeno y las celdas de combustible. 11
1.6 Seguridad en el manejo del Hidrógeno. 13
1.7 Conclusiones. 14

Capitulo 2: Detección de hidrógeno. 17

2.1 Introducción. 17
2.2 Requerimientos para los sensores de hidrógeno. 18
2.3 El sistema hidrógeno paladio. 20
2.3.1 Formación de hidruro de paladio. 20
2.3.2 Los defectos en la red de paladio. 24
2.3.2.1 Películas delgadas. 24
2.3.2.2 Aleaciones. 25
2.3.3 Efectos de la hidrogenación del paladio. 25
2.4 Sistemas y tecnologías para la detección de hidrógeno. 27
2.4.1 Técnicas eléctricas para la detección de hidrógeno. 28
2.4.1.1 Sensores catalíticos. 28
2.4.1.2 Sensores electroquímicos. 29
2.4.1.3 Sensores de estado sólido. 30

2.4.1.4 Sensores con transductor de dimensiones nanométricas. 32
2.4.2 Técnicas ópticas para la detección de hidrógeno. 33
2.4.2.1 Sensores por reflexión transmisión. 33
2.4.2.2 Sensores por efecto elasto óptico. 34
2.4.2.3 Sensores por campo evanescente. 35
2.5 Conclusiones. 37

Capitulo 3: Sensores de fibras ópticas basados en la interacción con el campo evanescente. 43

3.1 Sensores de fibras ópticas. 43
3.1.1 Tipos de sensores de fibra óptica. 44
3.1.2 Ventajas de los sensores de fibra óptica. 46
3.2 El campo evanescente. 47
3.3 Propagación de la luz en las fibras ópticas estrechadas. 50
3.3.1 Estructura de una fibra óptica estrechada. 50
3.3.2 Propagación de la luz en una fibra óptica monomodo estrechada. 51
3.3.2.1 Modos locales o criterio de lenta variación. 52
3.3.2.2 Acoplamiento de modos o criterio de transferencia de potencia débil. 55
3.3.3 Propagación de la luz en una fibra óptica multimodo estrechada. 57
3.3.4 Propagación de la luz en una fibra óptica microestructurada. 59
3.4 Esquema experimental para estrechar fibras ópticas. 62
3.4.1 Estrechamiento de las fibras ópticas monomodo. 63
3.4.2 Estrechamiento de las fibras ópticas microestructuradas. 65
3.5 Conclusiones. 66

Capítulo 4: Fabricación y caracterización de las fibras ópticas estrechadas metalizadas. 67
4.1 Introducción. 67
4.2 Evaporación de la película delgada de paladio y oro en las fibras estrechadas. 70
4.3 Caracterización de la película delgada. 73
4.4 Esquema experimental para la detección de hidrógeno con las fibras ópticas estrechadas recubiertas con paladio y oro. 75
4.4.1 Descripción del sistema. 75
4.4.2 Principio de operación del sistema. 76
4.5 Resultados experimentales. 77
4.5.1 Caracterización de las FME recubiertas con Pd/Au. 77
4.5.2 Caracterización de las fibras monomodo recubiertas con Pd/Au. 84
4.5 Conclusiones del capitulo. 87

Capítulo 5: Conclusiones generales. 89

Capítulo 1

El hidrógeno como fuente de energía.

1.1 INTRODUCCIÓN.

Las principales fuentes de energía que existen actualmente como el petróleo, el carbón y el gas natural son finitas y producen emisiones dañinas durante el proceso de obtención y cuando hacemos uso de ellas. Este factor es determinante y ha motivado la transición hacia fuentes de energía renovables y ecológicamente limpias.

Una variedad de fuentes de energía alternativas han sido propuestas, algunas de ellas ya están aplicándose desde hace algunos años. La energía solar se utiliza en la construcción de las celdas solares, las cuales convierten la energía del sol en energía eléctrica vía efecto fotoeléctrico. La energía cinética del viento también es aprovechada, actualmente genera el 0.3 % de la electricidad anual producida mundialmente [1].

Aunque en estos días no se considera como un combustible comercial, el hidrógeno se ha utilizado como fuente de energía desde hace más de dos siglos. Por ejemplo, el hidrógeno constituye el 50% del volumen del gas sintético, gas rico en metano que se obtiene a partir de aceites, maderas y basura orgánica [2]. El gas sintético fue utilizado en los hogares de Estados Unidos para calentar y cocinar alimentos a mediados de 1800 y

hasta 1940. También lo utilizaban algunos países de Europa, Sudamérica, China y otras localidades donde el gas natural era inasequible o muy costoso. El hidrógeno es una materia prima importante en la refinación de aceites e indirectamente contribuye en la producción de los derivados del petróleo como la gasolina. El hidrógeno líquido se utiliza como combustible en las naves espaciales y se ha propuesto como combustibles para los aviones supersónicos. En la actualidad el hidrógeno que se utiliza en aplicaciones energéticas constituye el 1% de la totalidad de las energías primarias [3].

El concepto de "Economía de hidrógeno" o sistemas de energía basados en hidrógeno ha sido explorado varias veces, primero en 1950 cuando se pensó en aprovechar el hidrógeno generado a partir de la descomposición térmica del agua debido a los ciclos termoquímicos que ocurren en las reacciones de las centrales nucleares [1]. Y recientemente la idea de la economía basada en el hidrógeno se sustenta en la posibilidad de obtener grandes cantidades de hidrógeno a partir de los combustibles fósiles. La política energética futura propone al hidrógeno como portador de energía en sectores comerciales, industriales, de transporte y residenciales. Una de las grandes fortalezas del hidrógeno es que puede producirse de diversas fuentes y cada región del planeta puede utilizar una combinación de las fuentes que tenga disponibles para producirlo.

1.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL HIDRÓGENO.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, es un gas incoloro, inoloro y altamente flamable. Existe en la naturaleza como una molécula diátomica de baja densidad la cual se quema en el aire formando una llama azul pálida casi invisible y reacciona con el oxígeno para formar agua. Es el más ligero de los gases conocidos en función a su bajo peso específico con relación al aire. Es particularmente propenso a fugas debido a su baja viscosidad y a su bajo peso molecular. Por esta razón, su manipulación y transporte requieren de cuidados especiales para evitar accidentes.

El hidrógeno gaseoso guarda algunas similitudes y diferencias respecto a gases combustibles que utilizamos diariamente como el metano, el propano y el gas natural. En general, el hidrógeno no es menos peligroso que los demás combustibles; por ello es

conveniente conocer sus propiedades y entender las condiciones de estabilidad que permiten su almacenamiento y transporte de manera segura.

Las propiedades más importantes del hidrógeno comparadas con algunos combustibles comerciales como la gasolina, el metano y el propano son las siguientes: [4]

- Densidad: el hidrógeno es el más ligero de todos los elementos.
- Flamabilidad y características de la flama: la flamabilidad del hidrógeno como una función de su nivel de concentración es mayor que la del propano, metano o vapor de gasolina. A diferencia de los otros, la combustión del hidrógeno en el aire produce una flama casi invisible a la luz del día.
- Flotabilidad: a temperatura ambiente, el hidrógeno tiene muy baja densidad comparada con los demás combustibles. Si se escapa de un contenedor, se eleva más rápidamente que el metano, el propano y el vapor de gasolina y se dispersa fácilmente.
- Color, olor y toxicidad: al igual que el metano y el propano, el hidrógeno no tiene color ni olor y a diferencia de la gasolina, no es tóxico.
- Difusión: el hidrógeno se difunde en el aire más rápidamente que los otros gases.
- Energía de ignición: para iniciar la combustión del hidrógeno se requiere un poco de energía.
- Límite de explosión: el hidrógeno puede detonar a diferentes concentraciones cuando está almacenado en un recipiente cerrado. Sin embargo, a diferencia de los otros combustibles es difícil que explote al no estar confinado.
- Velocidad de la flama: la velocidad de propagación de la flama es mayor que la de los otros combustibles, en pequeñas o grandes concentraciones.
- Temperatura de ignición: comparado con otros combustibles, el hidrógeno posee alta temperatura de ignición.

La tabla 1.1 resume algunas de las propiedades del hidrógeno antes mencionadas y se contrastan con otros combustibles como el metano y la gasolina.

Propiedades físicas del hidrógeno, metano y gasolina.			
	Hidrógeno	Metano	Gasolina
Peso molecular. (g/mol)	2.016	16.04	~110
Densidad de masa (Kg / N_A m^3) P= 1 atm T= 0ºC	0.09	0.72	720-780 (liquido)
Punto de ebullición (K)	20.2	111.6	310-478
Poder Calorífico Inferior (MJ/Kg)	120	50	44
Poder calorífico superior (MJ/Kg)	142	55.5	47.3
Límite de flamabilidad (% de volumen)	4.0-75.0	5.3-15	1.0-7.6
Límite de explosión (% de volumen)	18.3 - 59	6.3 - 13.5	1.1 - 3.3
Velocidad de difusión en aire (m/s)	2.0	0.51	0.17
Velocidad con la que flota en el aire (m/s)	1.2 - 9	0.8 - 6.0	No flota
Velocidad de la llama en el aire (cm/s)	265 - 325	37 - 45	37 – 43
Toxicidad.	No Tóxico	No Tóxico	Tóxico sobre 50 ppm

Tabla 1.1 Características físicas del hidrógeno comparado con otros combustibles. [5]

La mejor característica que ofrece el hidrógeno es su poder calorífico por unidad de peso que, como se puede ver en la Tabla 1.1, es muy superior al de otros combustibles convencionales como el metano, propano y la gasolina. El poder calorífico de un combustible se refiere a la cantidad de energía por unidad de masa que se origina al producirse una reacción de oxidación. Es por esta razón que se usa el hidrógeno como

combustible por excelencia para la propulsión de vehículos espaciales. Sin embargo, dada su muy baja densidad el poder calorífico por unidad de volumen es muy bajo.

1.3 OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO.

El hidrógeno puede producirse a partir de una variedad de materias primas como el agua, el carbón y los hidrocarburos. El método más común es la regeneración de vapor del gas natural, el cual convierte el metano en hidrógeno y monóxido de carbono por la reacción de vapor sobre un catalizador de níquel.

Algunas tecnologías desarrolladas para la producción de hidrógeno ya se encuentran en funcionamiento. La primera tecnología comercial, aplicada a finales de la década de 1920, fue la electrólisis del agua para producir hidrógeno puro. En la década de los 60´s la producción industrial de hidrógeno fue cambiando hacia la obtención a partir de combustibles fósiles, la cual es la principal fuente de producción de hidrógeno en estos días.

1.3.1 Hidrógeno a partir de combustibles fósiles.

1.3.1.1 Regeneración del vapor.

La regeneración de vapor involucra una conversión exotérmica de metano y vapor de agua en hidrógeno y monóxido de carbono como lo indica la ecuación 1.1. El proceso ocurre a temperaturas de 700 a 850 °C y presiones de 3 a 25 bar. De los productos obtenidos, aproximadamente el 12% corresponde al CO, el cual se hace reaccionar con vapor de agua para obtener CO_2 y más cantidad de hidrógeno como se indica en la ecuación 1.2 [6]. En términos ambientales, este proceso es contaminante pues genera emisiones de CO_2 como subproducto como se indica en el diagrama de la Figura 1.1. Nuevas investigaciones están enfocándose en realizar el proceso de manera más eficiente y explorar métodos en donde se capture el CO_2 y se eviten emisiones atmosféricas.

$$CH_4 + H_2O + \text{calor} \rightarrow CO + 3H_2 \qquad (1.1)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + \text{calor} \qquad (1.2)$$

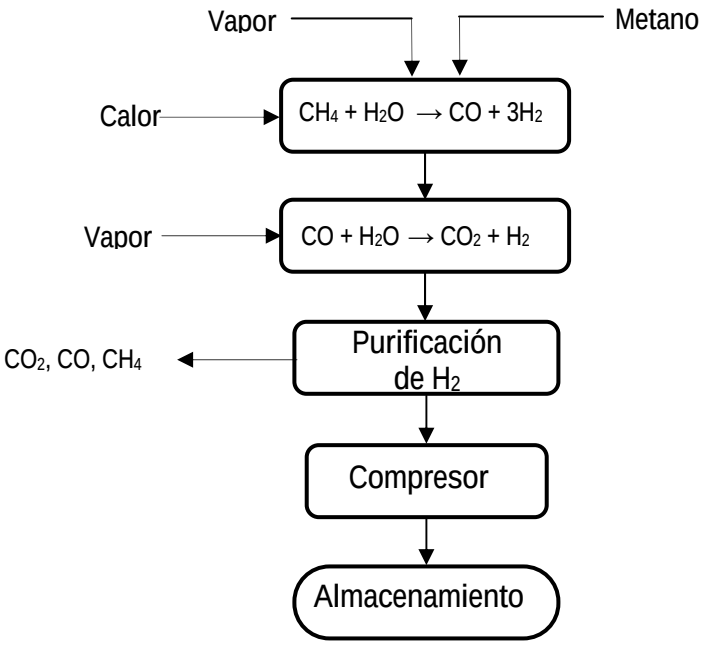


Figura 1.1 Obtención del hidrógeno a partir del metano.

1.3.1.2 Gasificación del carbón.

El hidrógeno puede producirse a partir del carbón mediante una variedad de procesos de gasificación, involucra la reacción del carbón sólido con agua a altas temperaturas que maximiza la conversión de carbón a gas y evita la formación de alquitrán y fenoles [7].

$$C(s) + H_2O + \text{calor} \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (1.3)$$

La producción de H_2 a partir de carbón está comercialmente disponible, sin embargo, es mucho más compleja que la producción de H_2 a partir del gas natural, lo que implica aumentar los costos del producto final.

1.3.2 Hidrógeno a partir de fuentes renovables.

La idea de una economía basada en fuentes de energía renovables, está ganando importancia continuamente, en gran parte debido a la creciente preocupación con respecto al crecimiento de la demanda energética, el calentamiento global y a la seguridad en las

fuentes de combustibles. Por estas razones se espera que las fuentes renovables proporcionen la energía necesaria en la obtención del hidrógeno. Para que esto suceda la producción de energía renovable en gran escala es una condición esencial para el funcionamiento de una economía sostenible de hidrógeno. Las principales tecnologías para la obtención de hidrógeno a partir de fuentes renovables se describen a continuación.

1.3.2.1 Electrólisis del agua.

Las tecnologías basadas en la electrólisis del agua son un elemento clave debido a la eficacia al utilizar energías renovables en la producción del hidrógeno. La electrólisis del agua es el proceso por medio del cual el agua se separa en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de energía eléctrica, como lo describe la ecuación 1.4. Es preferible que las altas temperaturas que requiere la electrólisis se obtengan a partir del calor desperdiciado en otros procesos. Económicamente, la obtención de hidrógeno a partir del agua es importante pues la mayoría de la electricidad producida se obtiene de fuentes fósiles con eficiencias de producción muy bajas.

$$H_2O + \text{electricidad} \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}\, O \qquad (1.4)$$

1.3.2.2 Hidrógeno a partir de la biomasa.

Los residuos agrícolas y basuras orgánicas (biomasa) también producen hidrógeno mediante procesos termoquímicos como pirólisis y gasificación. Estos procesos generan un gas sintético que se puede reformar o convertir en hidrógeno utilizando técnicas similares a la gasificación del carbón.

1.3.2.3 Hidrógeno a partir de la energía nuclear.

Durante el proceso de obtención de energía nuclear se necesitan altas temperaturas para la fisión de los materiales. Si en las reacciones químicas interviene el agua, indudablemente se separará en sus dos componentes y se obtendrá así el hidrógeno gaseoso.

Tres aspectos importantes están bajo investigación: primero, utilizar las altas temperaturas para proporcionar la energía necesaria en la obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles. Segundo, utilizar los procesos termoquímicos directamente para la electrólisis del agua. Tercero, utilizar la energía nuclear para proporcionar la electricidad en

la electrólisis del agua. El desarrollo de las dos últimas técnicas proporciona una fuente libre de emisiones de CO_2 y reduce la dependencia de los combustibles fósiles [7].

Otros procesos para la obtención del hidrógeno incluyen:

- Sistemas foto electroquímicos, en los cuales se utilizan semiconductores para separar el agua y la energía necesaria se obtiene de la luz del sol.
- Sistemas foto-biológicos, aquí los microorganismos como las algas ocasionan la separación del agua utilizando la luz del sol.
- Sistemas biológicos, utilizan bacterias para descomponer la materia prima biomasa en hidrógeno.

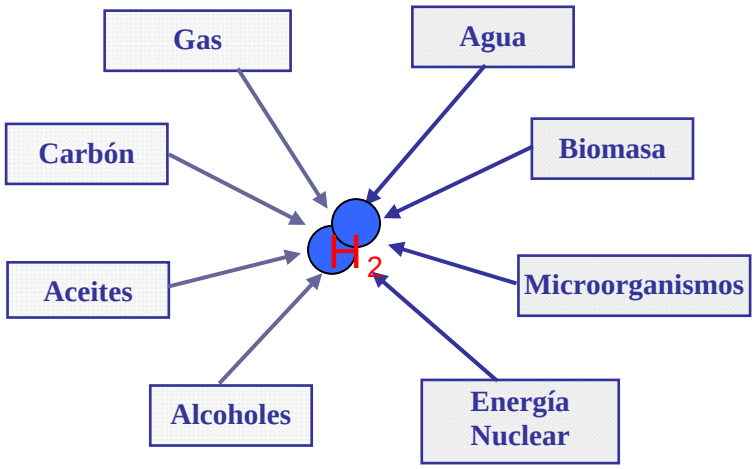


Figura 1.2 El hidrógeno puede obtenerse a partir de combustibles fósiles (izquierda) o a partir de fuentes renovables de energía (derecha).

El proceso de obtención del hidrógeno en cada caso estará determinado por la disponibilidad de la materia prima, el alcance de la tecnología, las aplicaciones comerciales, la demanda y otros factores económicos, políticos y ecológicos. En la Figura 1.2 se ilustra el panorama general de las diferentes materias primas que intervienen en la obtención del hidrógeno.

1.4 ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno es un gas extremadamente difícil de almacenar, lo cual limitará considerablemente su utilización hasta que se desarrollen tecnologías convenientes y

suficientemente rentables para ser comercializadas. Un gramo de hidrógeno por ejemplo, ocupa aproximadamente 11 litros a una atmósfera de presión [8]. En forma líquida el hidrógeno sólo puede almacenarse a temperaturas criogénicas.

El almacenamiento del hidrógeno puede efectuarse en su estado líquido, en su estado gaseoso o en estado sólido dependiendo de la aplicación requerida.

1.4.1 Gas comprimido.

La baja densidad del hidrógeno implica que se almacena menos energía por unidad de volumen que con otros gases comprimidos. El almacenamiento en cavernas subterráneas y minas abandonadas es conveniente por que se pueden acumular grandes cantidades de hidrógeno, sin embargo para transportarlo debe ser presurizado a varios cientos de atmósferas y almacenarse en contenedores de presión (de 300 a 700 bar). Este proceso de almacenamiento se ve limitado para aplicaciones móviles debido a que el peso y el tamaño de los contenedores son imprácticos.

1.4.2 Almacenamiento criogénico.

El almacenamiento criogénico se logra refrigerando el hidrógeno a temperaturas de -237 °C, lo cual transforma el gas en un líquido que facilita el proceso de transportación. Los tanques de almacenamiento requieren aislarse para conservar fija su temperatura. Durante el proceso de licuefacción se consume una fracción considerable de la energía almacenada como hidrógeno líquido [10]. El costo de la energía aunado al costo de los tanques hacen de este un medio de almacenamiento muy costoso. Sin embargo, cuando el peso es un factor muy importante como en el caso de las aplicaciones aeronáuticas, la forma más conveniente de almacenar el hidrógeno es como un líquido criogénico.

1.4.3 Hidruros metálicos.

Algunos metales de transición poseen la propiedad de absorber hidrógeno –de una manera similar como una esponja puede absorber agua- y liberarlo a temperatura ambiente o aplicando calor al sistema. La cantidad de hidrógeno absorbido es generalmente del 1% - 2% del peso total del peso del hidruro, aunque algunos hidruros son capaces de almacenar hasta el 7% de su propio peso [9]. Si bien el porcentaje del gas almacenado es

relativamente bajo, la opción de los hidruros ofrece una solución interesante de almacenaje puesto que pueden entregar con toda seguridad hidrógeno extremadamente puro a una presión constante.

1.4.4 Estructuras nanométricas de carbón.

Las estructuras nanoscópicas formadas por arreglos hexagonales de átomos de carbono, son sistemas ligeros, huecos y porosos que tienen alta resistencia mecánica. Las nanoestructuras basadas en carbón, generalmente nanotubos o nanofibras forman capas enrolladas sobre si mismas. Sus dimensiones van desde pocas micras de longitud y diámetros desde 1 nm para los sistemas monocapas hasta 10 nm para los nanotubos multicapas. Presentan remarcables propiedades tanto mecánicas, electrónicas, químicas y térmicas. Estas propiedades se pueden variar manipulando el diámetro y el número de nanotubos concéntricos. Han recibido bastante interés debido a que pueden almacenar cantidades considerables de hidrógeno atómico en las paredes porosas y en la estructura del tubo. El departamento de energía de los Estados Unidos ha establecido que los materiales necesitan almacenar el 6.5% de su propio peso para considerarse prácticos en aplicaciones de transporte [10]. Las investigaciones realizadas con los nanotubos han demostrado almacenar hasta un 65% su propio peso, sin embargo aún no existen tecnologías comercialmente disponibles.

1.5 APLICACIONES ENERGÉTICAS DEL HIDRÓGENO.

Debido a que es difícil encontrar el hidrógeno libre en la naturaleza (generalmente se encuentra combinado con otros elementos), no se considera una fuente de energía primaria como lo son el gas natural, el petróleo y el carbón. En realidad el hidrógeno es un vector energético, es decir un portador de energía que se debe producir a partir de fuentes primarias. Aún así, la posibilidad de utilizar el hidrógeno para almacenar y transportar energía desde las áreas de producción hasta las de consumo ofrece un gran número de posibilidades para el desarrollo de diversas aplicaciones. Además de almacenamiento y transporte de energía el hidrógeno funciona como un soporte al desarrollo de energías renovables y como combustible para la generación de energía.

El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas o directamente como combustible de motores.

Combustión directa. La combustión del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua puro:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{energía}. \qquad (1.5)$$

El principal inconveniente de esta reacción es la alta temperatura desarrollada en la zona de la llama, superior a 3000 ºC, lo que ocasiona problemas con los materiales de los equipos, una alternativa es recurrir al empleo de catalizadores basados en platino (combustión catalítica), consiguiendo que la reacción tenga lugar a menores temperaturas, desde la temperatura ambiente hasta 500 ºC. Los gases de combustión producidos pueden llevarse directamente a una turbina de gas o a un ciclo combinado de turbina de vapor - turbina de gas para la generación de electricidad.

Combustible de Motores. Una de las aplicaciones tradicionales del hidrógeno ha sido como combustible de cohetes y transbordadores espaciales. Los programas espaciales son los mayores consumidores de hidrógeno líquido, de estos programas se ha adquirido gran experiencia en el manejo del gas que puede ser la base para futuros desarrollos en otros campos. El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que está recibiendo cada vez más interés. El hidrógeno es un excelente combustible, haciendo que los motores basados en este gas sean un 20 % más eficaz que los que emplean gasolina.

1.5.1 El hidrógeno y las celdas de combustibles.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Por ejemplo puede generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno sin ninguna combustión. Estas celdas no se agotan como lo haría una batería, ni precisan recarga debido a que mientras se le provea de combustible (hidrógeno y oxígeno) producirán energía en forma de calor y electricidad.

El funcionamiento de la celda de combustible se basa en una celda electroquímica que contiene dos electrodos; un ánodo y un cátodo separados por un electrolito. El oxígeno proveniente del aire pasa por el cátodo y el hidrógeno gaseoso pasa por el ánodo. Cuando el hidrógeno pasa por el ánodo se oxida y pierde un electrón; al ocurrir esto, el hidrógeno (ahora en forma de protón) y el electrón toman diferentes caminos migrando hacia el

cátodo. El protón lo hace a través del electrolito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor externo, generando así una corriente de electrones. Al final, electrones y protones se vuelven a reunir en el cátodo donde ocurre la reacción de reducción o ganancia de electrones del oxígeno para formar agua con el hidrógeno oxidado [7,10]. Las ecuaciones 1.6 y 1.7 y la Figura 1.3 describen este proceso.

Ánodo: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ (1.6)

Cátodo $4e^- + 4H^+ + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{Calor}$ (1.7)

La mayor ventaja de las celdas de combustible radica en el hecho de que no están limitadas por la temperatura lo cual les otorga el beneficio de alcanzar altas eficiencias. Así en teoría, cada molécula de hidrógeno gaseoso producirá dos electrones libres y junto con un átomo reducido de oxígeno se generará una molécula de agua. Esta reacción electroquímica es exotérmica, por lo que además el calor desprendido puede ser utilizado y así aumentar la eficiencia de las celdas de combustible. Estas características de lograr alta eficiencia durante la generación de electricidad y la ventaja de presentar cero emisiones contaminantes, hacen de las celdas de combustible excelentes candidatos para la generación de energía eléctrica. Por otra parte también ofrecen la posibilidad de utilizar casi cualquier combustible que contenga hidrógeno.

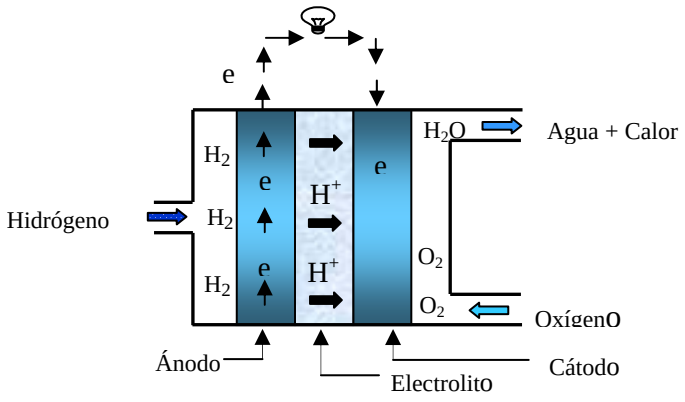


Figura 1.3 Principio de operación de una celda de combustible.

Las celdas de combustible pueden utilizarse para aplicaciones estacionarias como la generación de electricidad o calefacción en edificios o en aplicaciones móviles.

1.6 SEGURIDAD EN EL MANEJO DEL HIDRÓGENO.

Algunas características del hidrógeno como su baja densidad, alta flamabilidad y otras descritas en la sección 1.2, requieren para éste elemento, tecnologías seguras y confiables para su almacenamiento y manipulación. Los peligros inmediatos como la explosión se deben a que el hidrógeno es flamable en un amplio rango de concentraciones. Aunque es casi imposible que detone a menos que se encuentre en espacios cerrados, puede disiparse rápidamente y quemarse en el aire generando un poco de calor. El hidrógeno puede ser potencialmente peligroso si recordamos que su flama es casi invisible a la luz del día y que ésta posee una velocidad muy alta cuando se encuentra en el aire. Esto implica que los objetos quemados por la combustión del hidrógeno se consumirán más rápidamente que los objetos quemados por la combustión de gasolina o metano.

Los peligros más frecuentes en el manejo del hidrógeno y las acciones de precaución requeridas se describen a continuación:

- Explosión: el gas se mezcla bien con el aire, formándose fácilmente mezclas explosivas. Cuando se almacena en lugares cerrados se debe tener la ventilación adecuada. Las herramientas manuales no deben generar chispas. Los equipos eléctricos y de alumbrado deben estar preparados a prueba de explosión [11].
- Químicos: el calentamiento intenso puede originar combustión violenta o explosión. Reacciona violentamente con aire, oxígeno, cloro, flúor y oxidantes fuertes originando peligro de incendio y explosión. Los metales catalizadores tales como el platino o el níquel aumentan este tipo de reacciones [12].
- Incendios: muchas reacciones pueden producir incendio o explosión. Se debe dejar que el fuego se extinga por sí mismo o apagarlo con agua pulverizada, polvo o dióxido de carbono.
- Exposición: El hidrógeno no es tóxico y está clasificado como un simple asfixiante. La cantidad necesaria para reducir las concentraciones del oxígeno en un nivel inferior al requerido para soportar la vida causaría mezclas dentro de los rangos de inflamabilidad. El hidrógeno se puede absorber por inhalación y a través de la piel. Si se encuentra en estado líquido y suceden pérdidas en zonas confinadas, se

evapora muy rápidamente originando una saturación total del aire, pudiendo producir asfixia, dificultad respiratoria, y pérdida de conocimiento [13,14].

Que sea económicamente conveniente no es condición suficiente para su admisión en el mercado, un requisito indispensable es que también presente las mismas medidas de seguridad para la industria y el medio ambiente que ofrecen los combustibles ya existentes. La economía del hidrógeno requiere de sensores que sean efectivos y confiables para garantizar su manipulación, almacenamiento y transporte en las técnicas de producción y en los sistemas que utilizan el hidrógeno como fuente de combustible, por ejemplo los vehículos espaciales. En el siguiente capítulo se analizarán los sistemas para la detección del hidrógeno.

1.7 CONCLUSIONES

Ante la demanda energética que presenta el mundo actualmente y las implicaciones ecológicas que los usuales sistemas de energía conllevan, la importancia de utilizar el hidrógeno como portador de energía ha tomado mayor fuerza. La perspectiva de una economía basada en el hidrógeno se fundamenta en la expectativa de que el hidrógeno pueda producirse a partir de recursos naturales de manera económica y conveniente ecológicamente y que las tecnologías de uso final alcancen un precio favorable en el mercado. Si estas expectativas se logran, se habrá evolucionado hacia un sistema de mayor seguridad energética y calidad ambiental.

Aunque existen tecnologías para la producción de hidrógeno es preciso establecer una optimización adicional para solucionar el reto que supone la admisión del hidrógeno en el mercado mundial de energía. Entre las principales acciones de investigación y desarrollo destacan:

- Desarrollar e implantar sistemas fiables, duraderos, económica y ecológicamente aceptables para el almacenamiento de hidrógeno.
- Desarrollar infraestructura de abastecimiento de hidrógeno para aplicaciones móviles.

- Implementar técnicas de captura y confinamiento del CO_2 asociado a la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles.
- Disminuir considerablemente los costos de producción a partir de energías renovables.
- Desarrollar tecnologías aplicables a la detección del hidrógeno para garantizar la seguridad del gas como combustible confiable.

A medida que se superen estos desafíos técnicos, económicos, políticos y sociales, una economía basada en el hidrógeno beneficiará considerablemente a la población mundial proporcionando un sistema energético confiable y de calidad ambiental.

REFERENCIAS.

1. Baldwin F. Samuel. Renewable Energy: Progress and Prospects. Physics Today, April 2002 pags. 62- 68.
2. Ogden Joan M. Hydrogen: The Fuel of the Future? Physics Today, April 2002, pags. 69-76.
3. Plotkin E. Steven. Assessment of PNGV Fuels Infrastructure Concerns Related to the Safety of Alternative Fuels. Energy System Division. Argonne National Laboratory. www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/safety_publications.html.Technical report. June 2002
4. Energy Efficiency and Renewable Energy. DOE. Regulator´s Guide to Permitting Hydrogen Technologies. PNNL-14518. 01/12/04
5. Gordon McLennan Keith. Structural Studies of the Palladium-Hydrogen System. Thesis Ph D. Griffith University. 2005
6. H facts. Hydrogen production overview. Fact sheet series. www.HydrogenAssociation.org or www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells
7. Trygve Riis E. Hagen. Hydrogen Production R&D: Priorities and Gaps. International Energy Agency (IEA) 2000.
8. Prospects for Hydrogen and Fuel Cells. International Energy Agency (IEA) 2005
9. Olivier Appert, Fatih Birol. Moving to a hydrogen economy: dreams and realities. International Energy Agency. Organisation for Economic Co-operation and Development. IEA/SLT(2003)
10. Energy Efficiency and Renewable Energy. DOE Permitting Stationary Fuel Cell Installations, hydrogen, fuel cells, and infrastructure.
11. G. San Miguel, J. Dufour , J. A. Calles, J. A. Botas. La Economía del Hidrógeno 2 Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET), Universidad Rey Juan Carlos. España 2006.
12. James Ohi. Hydrogen Codes and Standards. Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405. 2002.
13. Hydrogen and Fuel Cells. International Energy Agency (IEA)
14. Material Safety Data Sheet for Hydrogen. Voltaix Inc.

Capítulo 2.

Detección de hidrógeno.

2.1 INTRODUCCIÓN.

El presente capítulo está centrado en las técnicas de detección utilizadas en el diseño de sensores de hidrógeno, los cuales deben reunir una serie de características con el objeto de asegurar las exigencias (exactitud, sensibilidad, selectividad, seguridad, etc.) en cada una de las etapas de producción y distribución del gas. Antes de analizar estas técnicas es necesario comprender el término sensor y establecer ciertas limitaciones en este concepto para no utilizarlo en forma inapropiada. Existe un gran número de definiciones al término sensor, algunas de las cuales se reproducen a continuación.

El diccionario moderno de electrónica define: *Sensor: dispositivo diseñado para producir una salida proporcional a determinada cantidad que varía con el tiempo. Dispositivo o componente que reacciona ante un cambio.* El diccionario de la lengua española dice, S*ensor: Dispositivo que detecta una determinada acción externa, temperatura, presión, etc., y la transmite adecuadamente.* La enciclopedia libre Wikipedia lo define de la siguiente manera: *Un sensor es un dispositivo que detecta, manifestaciones de cualidades o fenómenos físicos, como la energía, velocidad, aceleración, tamaño,*

cantidad, etc. Dispositivo que aprovecha una de sus propiedades con el fin de adaptar la señal que mide para que la pueda interpretar otro elemento.

El término sensor muchas veces se confunde con transductor, por eso es necesaria la siguiente definición.

Transductor: dispositivo que convierte la energía de una forma a otra. La energía puede adoptar cualquier forma; eléctrica, mecánica o acústica. El término a menudo se restringe a un dispositivo en el que la magnitud de un estímulo aplicado se convierte en una señal eléctrica proporcional a dicha magnitud. Definición del diccionario moderno de electrónica.

El diccionario de la lengua española emite la siguiente definición: *Dispositivo que transforma el efecto de una causa física, como la presión, la temperatura, la dilatación, la humedad, etc., en otro tipo de señal, normalmente eléctrica.*

De acuerdo a las definiciones anteriores, en el presente trabajo definimos un sensor de hidrógeno como un dispositivo que detecta la presencia de hidrógeno como un estímulo de entrada y proporciona una señal de salida (eléctrica u óptica) relacionada con la concentración del gas. El elemento que produce los cambios en el sistema, alterando sus propiedades eléctricas, mecánicas u ópticas, es una película delgada de paladio y oro que hace la función de transductor.

Aunque existe un número apreciable de metales de transición que se utilizan para almacenar y/o detectar hidrógeno, el paladio es el elemento más estudiado y caracterizado para entender el proceso de interacción entre el hidrógeno y un metal. Debido a eso, una sección de éste capítulo describe el proceso de formación de hidruro de paladio y las consecuencias de la absorción del hidrógeno. Finalmente se presenta un esquema general de los sistemas que existen para la detección del hidrógeno, clasificándolos en eléctricos y ópticos.

2.2 REQUERIMIENTOS PARA LOS SENSORES DE HIDRÓGENO.

La explotación eficiente y segura del hidrógeno, como portador de energía, requiere de sistemas de monitoreo con sensores que sean confiables para garantizar la manipulación, el almacenamiento y el transporte del hidrógeno de manera segura en cada una de las etapas. La instalación de un régimen seguro de detección del gas (concentración, tiempo de

respuesta, sensibilidad, durabilidad, etc.), la selección de la tecnología más conveniente, la cantidad de sensores que deben instalarse y los lugares mas adecuados para ubicar los sistemas, deben ser considerados para diseñar un sistema de monitoreo eficiente. Además de establecer parámetros de calibración si éstos son necesarios.

Etapa del Hidrógeno	Aplicación	Temperatura de operación	Tiempo de respuesta	Exactitud
Producción	Proceso en plantas	-30º a 120 ºC	0.1-3 s para un cambio de 50% en la respuesta	10%
Distribución y almacenamiento	Monitoreo en tuberías	-50º a 80º C	3 segundos	10%
	Tanques de almacenamiento	-50º a 80º C	3s para un cambio de 50%	1%
	Hidrogeno en mini celdas de combustibles			
Aplicaciones	Vehículos	-30º a 80 º C	0.1-1s para un 70% de cambio	1-10%
	Estacionaria	No Especificado (NE)	NE	NE
	Componente integrado a un dispositivo de fuente de alimentación.	NE	NE	NE
Otros	Impregnación	-50º a 80º C	1s	5%
	Monitor personal	0 a 40º C	0.1 a 0.6 s para 75% de cambio	1-10 %
	Monitoreo ambiental	NE	NE	NE

Tabla 2.1 Propiedades y requerimientos técnicos para el desarrollo de sistemas de detección de hidrógeno [2].

Cada etapa, la producción, distribución y uso del hidrógeno, cuenta con parámetros específicos para el diseño de sensores. La razón es que los requerimientos para la detección

del hidrógeno durante el proceso de producción no son los mismos que los considerados en el momento de la distribución y almacenamiento [1].

Los requerimientos mínimos indispensables en un sensor de hidrógeno, de manera que la seguridad o las medidas de emergencia puedan actuar automáticamente si fuera necesario, son: la eficiencia sobre un amplio rango de concentraciones de hidrógeno, tiempo de respuesta rápido a distintas concentraciones, la escasa sensibilidad a otros gases contaminantes y el bajo envenenamiento por diferentes productos químicos. Además deben ser flexibles, con la posibilidad de integrar eficientemente diferentes componentes de detección en futuros sistemas de hidrógeno. Algunos de estos se resumen en la Tabla 2.1 [2].

2.3 EL SISTEMA HIDRÓGENO- PALADIO.

El intercambio de hidrógeno entre un metal y el medio que lo rodea es un fenómeno importante que define y limita algunas de las aplicaciones tecnológicas relacionadas con el almacenamiento de hidrógeno como vector energético. El paladio es sin duda el metal más analizado en cuanto a su interacción con el hidrógeno, es el único elemento que a temperatura ambiente presenta la asombrosa propiedad de absorber hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno [3]. Otros metales de transición también pueden absorber hidrógeno, pero solo el paladio logra almacenar volúmenes tan grandes. El hidrógeno puede introducirse en el paladio en su fase gaseosa o en un cátodo de paladio por electrólisis de alguna solución que lo contenga. A los compuestos que resultan de la reacción entre el hidrógeno y estos metales se les da el nombre de hidruros. La siguiente ecuación describe la formación de estos hidruros.

$$Me + H_2 \Leftrightarrow MeH_x + calor \tag{2.1}$$

2.3.1 Formación de hidruro de paladio.

El proceso de absorción y difusión del hidrógeno en el metal está relacionado con la estructura cristalina del material. El paladio cristalino se caracteriza por su estructura cúbica centrada en sus caras (ccc), la celda unitaria de dicha estructura contiene dos tipos

de espacios intersticiales: octaédricos y tetraédricos, como se indica en la Figura 2.1. Las esferas grises corresponden a átomos de paladio y las blancas a los espacios intersticiales.

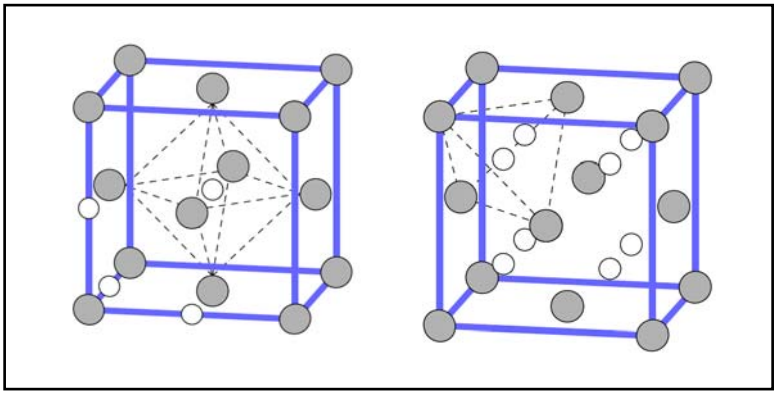


Figura 2.1 Sitios intersticiales en la red de paladio a) octaédricos y b) tetraédricos

Ante la presencia del hidrógeno, en el paladio se forma el hidruro de paladio. La formación de este compuesto involucra tres procesos: [4]

- Adsorción[1] del hidrógeno en la superficie del paladio.
- Disociación del hidrógeno molecular H_2 en hidrógeno atómico H^+.
- Absorción del hidrógeno atómico en la red de paladio.

Durante el proceso de adsorción, las moléculas de hidrógeno son retenidas en la superficie del metal formando una capa gaseosa. Cuando se incrementa la cantidad de hidrógeno, el paladio disocia las moléculas del gas de manera que ahora en su forma atómica, se difunde entre los sitios intersticiales de la red dando lugar a la formación de hidruro de paladio, como se indica en la Figura 2.2. Durante este proceso, el arreglo experimenta cambios estructurales que resultan en un aumento de la constante de red hasta un 3% en cada dirección espacial, incrementando el volumen total hasta en un 10%; y disminuyendo la densidad de electrones libres [5]. Además los electrones del hidrógeno ocupan los mayores niveles de energía del paladio provocando un incremento en el nivel de Fermi [6].

[1] El término adsorción se utiliza para describir el proceso por medio del cual las moléculas de un gas son retenidas en la superficie de un sólido, la absorción por el contrario, se considera un fenómeno de volumen.

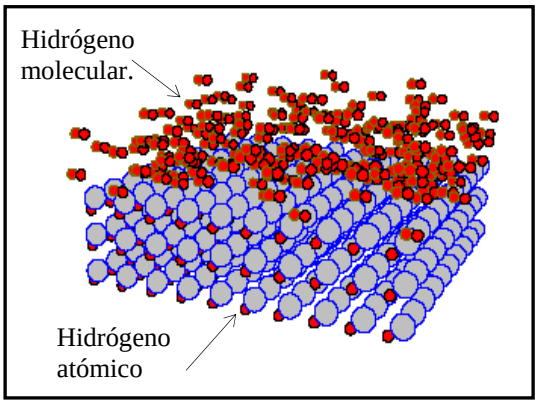


Figura 2. 2 Absorción del hidrógeno por la red del paladio. En la superficie del metal, el hidrógeno se encuentra en su forma molecular, al ingresar a la red se encuentra en su forma atómica.

Dependiendo de la cantidad de hidrógeno disociado en la red del paladio, el hidruro de paladio PdH_X (x representa la cantidad de hidrógeno como % en volumen) presenta tres fases: una fase α, una fase mixta α/β y una fase β. La fase α se presenta a bajas concentraciones de hidrógeno y se extiende hasta valores de x= 0.015. La estructura del paladio que inicialmente presenta una constante de red de 3.88 Ǻ, se incrementa hasta alcanzar un valor de 3.894 Ǻ. La fase β ocurre de x=0.27 hasta x=0.58 y aunque los átomos de paladio mantienen su estructura (ccc) la constante de red se expande a 4.02 Ǻ. [7]. En las primeras etapas de absorción del hidrógeno (fase α), los átomos de hidrógeno ocupan de manera aleatoria los pequeños espacios intersticiales que existen en la estructura de la red de paladio; conforme la concentración de hidrógeno se incrementa hasta un punto crítico (fase β) , los átomos de hidrógeno se distribuyen de manera uniforme en la red, ésta se expande y la densidad de átomos de hidrógeno se incrementa. Éste proceso es reversible, es decir, una vez que el gas se escapa de la red del metal, éste vuelve a su estado inicial [8].

Existen ciertas condiciones en las cuales las dos fases sólidas α y β coexisten. En el diagrama de fase de la Figura 2.3 se observa que debajo de una temperatura dada (aproximadamente 270 ºC) existen regiones en las cuales la presión permanece constante a pesar de un aumento en la concentración de hidrógeno [9]. La temperatura crítica Tc del

sistema hidrógeno-paladio se define como la temperatura debajo de la cual cualquier isoterma atraviesa una región que contiene las dos fases, la fase α y la fase β.

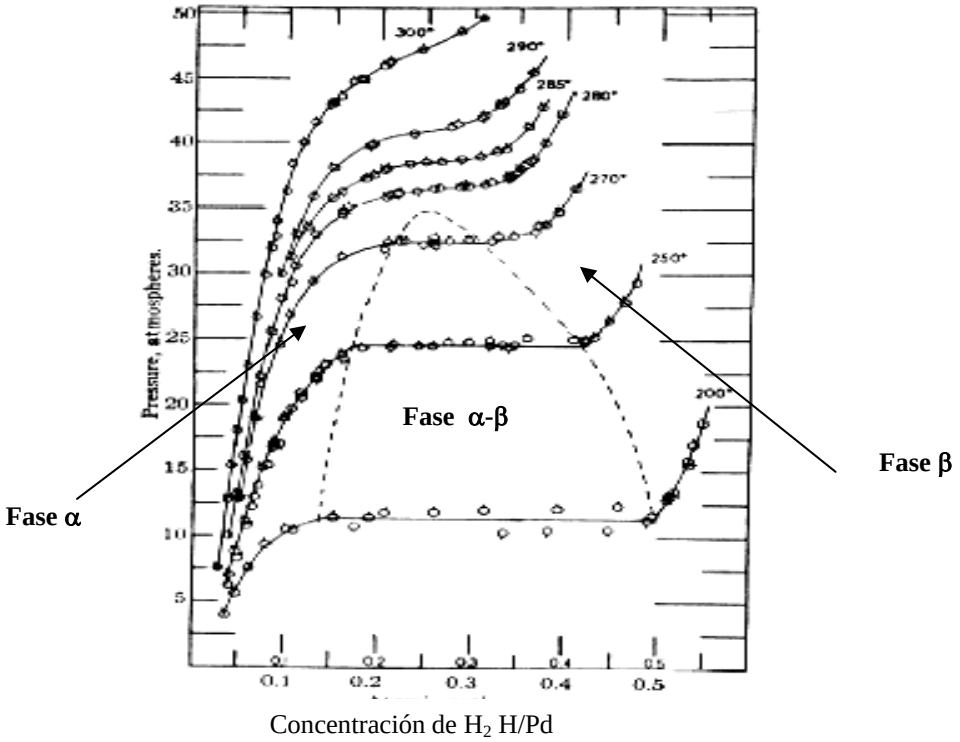


Figura 2.3 Diagrama de fase del sistema hidrógeno-paladio. *Platinum metals review 4, 132-137 (1960)*

Una característica importante de cualquier isoterma debajo de la temperatura crítica es que existe histéresis entre el proceso de absorción y desabsorción [7]. Arriba de la temperatura crítica la transición de la fase α a la fase β es muy suave, la temperatura crítica y la presión marcan el punto donde la histéresis desaparece.

La concentración de hidrógeno en el paladio (x=H/Pd) se relaciona con la presión parcial del hidrógeno por la ley de Sievert [10]:

$$x = \sqrt{Kp_H} \tag{2.2}$$

Donde K es la constante de Sievert (K= 360 para Pd a 30 °C) y p_H es la presión parcial de hidrógeno. Esta relación solo es válida para pequeñas concentraciones de hidrógeno x ≤ 0.1, para mayores concentraciones existe un comportamiento no lineal como resultado de las transiciones de fases.

2.3.2 Los defectos en la red de paladio

El arreglo estructural de un metal no es perfecto, generalmente la red contiene defectos cristalinos como las dislocaciones que son defectos en el ordenamiento estructural originados por el esfuerzo térmico que experimenta el metal durante el proceso de solidificación y habitualmente ocurren en una sola dimensión, en las superficies externas. Un lugar que debería estar ocupado, a veces se encuentra vacío, este defecto recibe el nombre de vacancia. Este comportamiento afecta la interacción paladio-hidrógeno, como se verá más adelante.

2.3.2.1 Películas delgadas.

Una estructura nanométrica de paladio (película delgada) presenta mayores defectos de red en comparación con el paladio en bulto. Puesto que tenemos mayor superficie por unidad de volumen, las dislocaciones son mayores. Considerando también que el proceso de deposición de película no es completamente uniforme, se originan en la estructura espacios disponibles que pueden funcionar como trampas para los átomos de otros elementos [5]. La generación de dislocaciones e irregularidades son las responsables de una inestabilidad estructural en el paladio nanométrico y por lo tanto la solubilidad del hidrógeno se ve afectada por la morfología y micro estructura de la película.

Aunque la interacción del gas con el metal en forma de película tiene las mismas fases del hidruro en bulto, la coexistencia de las dos fases sucede a concentraciones menores, consecuentemente la formación de la fase β también. Lo anterior se puede observar en un diagrama de fases con el paladio en forma de película donde la región plana con invariabilidad de presión es más estrecha que en el caso del metal en bulto, [5,7] y la fase β se presenta a concentraciones menores al 4%. Las impurezas que exhibe una película delgada de paladio, ocasionan que el material presente mayor solubilidad al hidrógeno en comparación con el paladio en bulto.

Otra diferencia que existe en la formación del hidruro de paladio en forma de bulto y en forma de película delgada es referente a la expansión de la red. En el metal en forma de bulto, la expansión de la red ocurre en sus tres dimensiones espaciales, mientras que en una película delgada solo ocurre en dos dimensiones, es decir en la dirección donde se lleva a cabo la adhesión entre la película y el sustrato, se evita la expansión de red [4]. La

concentración de hidrógeno a la cual ocurren las transiciones entre las fases está relacionada además con el espesor de la película. La transición de la fase α la fase β para una película de paladio menor de 100 nm, ocurre en una menor concentración de hidrógeno, que en una película más gruesa (mayor de 100 nm) en las cuales ocurre a concentraciones cercanas a 4% de H_2 [6].

2.3.2.2 Aleaciones de paladio.

En un metal con elementos de aleación, un espacio que generalmente le corresponde al metal base puede estar ocupado por un átomo de otro material de similar tamaño atómico, este defecto se llama impureza de sustitución atómica. Cuando los átomos de impureza son considerablemente más pequeños que los átomos del metal base, pueden alojarse en los espacios intersticiales de la red cristalina, este defecto se llama impureza intersticial [11].

Para entender el comportamiento del hidrógeno en una aleación de paladio, es conveniente considerar las impurezas en la red del metal y los efectos que ocasionan. Cuando se forma una aleación los átomos externos modifican la constante de red, si ésta aumenta se trata de una aleación de expansión, si sucede lo contrario la aleación es de contracción.

A una cierta presión de hidrógeno, las aleaciones que expanden la red absorben una mayor cantidad de hidrógeno que el paladio puro; y en aleaciones que la contraen la cantidad de hidrógeno absorbido es menor. Este comportamiento se explica porque el volumen de expansión o contracción aumenta o disminuye los espacios intersticiales de la red. Debido a eso, la concentración de hidrógeno requerida para un cambio de fase, en el caso de una aleación es dependiente del tipo de metal. A excepción del rodio (Rh) y el níquel (Ni) todos los demás elementos en aleaciones forman un hidruro con una concentración menor de hidrógeno que la requerida por el paladio puro [12].

2.3.3 Efectos de la hidrogenación del paladio.

Como se mencionó en la sección 2.3.1 la absorción del hidrógeno modifica la estructura de la red cristalina del paladio, dichos cambios estructurales tienen consecuencias significativas en las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas del metal.

Los cambios en las propiedades eléctricas de la película, pueden ser abordados a partir del modelo de Drude el cual establece que [13]:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau}, \tag{2.3}$$

ε_c es la constante dieléctica compleja definida por:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = n_c^2 = (n + ik)^2 \quad , \tag{2.4}$$

ε_1 y ε_2 (n y k) representan la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica (índice de refracción), ε_∞ es la constante dieléctrica a altas frecuencias, ω_p se refiere a la frecuencia de oscilación de los electrones libres (comúnmente se le llama frecuencia del plasma), ω_τ indica las oscilaciones entre cada colisión, τ es el tiempo medio entre colisiones y c es la velocidad de la luz. La frecuencia de colisiones se expresa con la siguiente ecuación:

$$\omega_\tau = \frac{1}{2\pi c\tau}. \tag{2.5}$$

La parte real e imaginaria de la función dieléctrica se separa en las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}, \tag{2.6a}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2\omega_\tau}{\omega^3 + \omega\omega_\tau^2}. \tag{2.6b}$$

En esta ecuación la frecuencia del plasma (en cm^{-1}) es:

$$\omega_p = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{4\pi N e^2}{m^* \varepsilon_\infty}\right)^2. \tag{2.7}$$

El modelo de Drude indica que la constante dieléctrica compleja es dependiente de las frecuencias de oscilación de los electrones, la cual involucra la densidad de electrones libres N, la carga del electrón e y su masa efectiva m*. Con el incremento de la concentración de hidrógeno, la densidad de electrones libres disminuye, la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo del paladio también, [14,15] de manera que todas las propiedades ópticas y eléctricas que dependen del índice de refracción, se

modifican y lo hacen de forma proporcional a la concentración de hidrógeno. La absorción del material (α_1) es una propiedad que también sufre perturbaciones con los cambios de índices de refracción [16].

$$\alpha_1 = \frac{2\omega_p \varepsilon_2}{c}. \tag{2.8}$$

La expresión anterior indica que en presencia de hidrógeno, el coeficiente de absorción del metal disminuye, de manera que si hacemos incidir una onda sobre el metal, habrá menos pérdidas de potencia cuando éste contenga hidrógeno.

Por todo lo anterior, dado que los coeficientes de Fresnel dependen del índice de refracción y de la absorción del medio de propagación, estos se ven alterados cuando se modifica la concentración del hidrógeno. Así pues diferentes concentraciones de hidrógeno, pueden ser detectados como cambios en la variación de la luz reflejada por la superficie del paladio [10, 17,18].

El modelo de Drude proporciona también una descripción de la conductividad eléctrica (σ) [13]:

$$\sigma = \frac{\omega_p^2}{4\pi\omega_\tau}. \tag{2.9}$$

La ecuación 2.9 revela que a medida que aumenta la concentración de hidrógeno en el paladio, la resistencia del material aumenta, disminuyendo su conductividad. Además de las constantes ópticas y eléctricas, las constantes elásticas del material evolucionan cuando los átomos de hidrógeno ingresan en la estructura metálica y ocasionan una tensión en el material [11]. Como el valor de dicha tensión es muy bajo, la ley de Hooke se sigue cumpliendo de modo que la deformación del paladio es proporcional a la tensión aplicada, es decir, a los átomos del gas que se integran a la estructura metálica.

Los efectos originados por la presencia del gas en una estructura metálica que se han descrito en esta sección, son aprovechados en gran manera para el diseño de sistemas de detección de hidrógeno. Los cambios estructurales que experimenta el paladio a escala nanométrica, le convierten en una configuración atractiva para la industria y el desarrollo de sensores de hidrógeno.

2.4 SISTEMAS Y TECNOLOGÍAS PARA LA DETECCIÓN DEL HIDRÓGENO.

En la actualidad los sensores de hidrógeno disponibles comercialmente emplean arreglos de detección desarrollados hace varias décadas, la mayor parte de ellos basados en los cambios de las propiedades eléctricas [12,13]. Aunque los sensores de hidrógeno basados en las propiedades ópticas de los metales apenas incursionan en el mercado, en las últimas décadas se han desarrollado investigaciones significativas para ofrecer tecnologías de detección de hidrógeno que puedan mejorar a las ya existentes. A continuación presentamos un resumen de las técnicas más destacadas reportadas hasta el momento.

2.4.1 Técnicas eléctricas para la detección del hidrógeno.

Los diversos sistemas de detección que se exponen a continuación se consideran eléctricos, debido a que en todos ellos es una propiedad eléctrica del sistema la que se modifica y monitorea con la presencia del hidrógeno. Sin embargo, de acuerdo al mecanismo empleado para la detección del gas los sensores pueden ser: catalíticos, electroquímicos, de estado sólido o de nanoestructuras.

2.4.1.1 Sensor catalítico.

Un sensor catalítico consta de una bobina de hilo de platino recubierta de un óxido de metal de transición que funciona como catalizador, es decir acelera la velocidad de las reacciones que se lleven a cabo. Cuando el hidrógeno se hace presente, reacciona con el oxígeno y la combustión del gas se lleva a cabo aún a concentraciones menores al límite inferior explosivo por la existencia del catalizador y la elevada temperatura de operación del sensor (entre 300 y 500ºC). El calor liberado por la oxidación se capta como un aumento de temperatura con el correspondiente cambio de resistencia del hilo de platino. El elemento sensor se coloca en un circuito puente, como se indica en la Figura 2.4 de manera que un cambio en la resistencia rompe el balance del circuito, generando una diferencia de potencial entre el elemento sensor y un elemento de compensación térmica que se utiliza como referencia. De esta manera, el voltaje registrado a la salida, está en relación directa con la concentración del gas.

La respuesta de un sensor catalítico es lineal debido a que el coeficiente de temperatura de todos los materiales conductores cambia linealmente con la resistencia y de

manera proporcional a la concentración del gas combustible. Para que pueda funcionar se requiere que se encuentre en ambientes ricos en oxígeno superiores al 10% que le ayuden a resistir la combustión. [21 capitulo 3]. Estos detectores poseen la desventaja de no ser selectivos para el hidrógeno, es decir no pueden discriminar la presencia de otros gases y reaccionan ante ellos. Algunos productos químicos desactivan la catálisis y hacen que el sensor no responda. Este fenómeno denominado envenenamiento catalítico sucede durante la exposición a compuestos de silicona, compuestos sulfurosos y cloro.

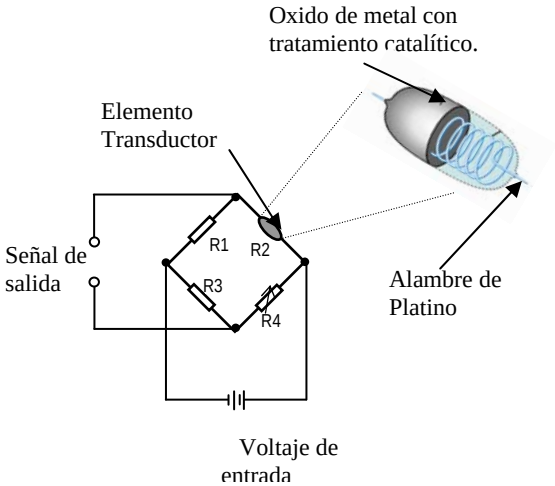


Figura 2.4 Configuración de un sensor de gas combustible catalítico, en circuito puente de Wheatstone

2.4.1.2 Sensor electroquímico.

Un sensor electroquímico consiste de un electrodo sensor (cátodo) y un electrodo de referencia (ánodo) separados por una delgada capa de electrolito (Figura 2.5). Si el sensor se expone a una determinada concentración del gas, ocurre una reacción electroquímica de oxidación-reducción. Una reacción de oxidación resulta en un flujo de electrones del electrodo sensor al electrodo de referencia a través de un circuito externo, por el contrario si la reacción favorece la reducción el flujo de electrones se establece en sentido contrario [21 capitulo 2]. En cualquiera de los casos, la corriente eléctrica es proporcional a la concentración del gas. Antes de hacer contacto con el electrolito, el gas pasa por una

membrana permeable al agua permitiendo que solo la cantidad necesaria de gas libre de agua y otras moléculas, reaccionen con el electrolito y produzcan la corriente de electrones.

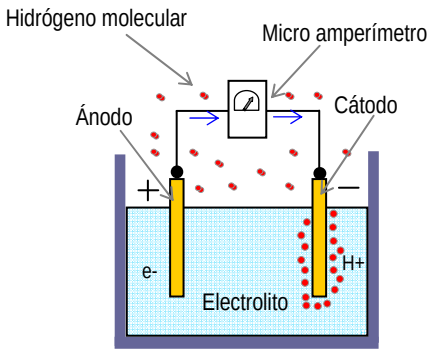


Figura 2.5 Configuración básica de un sensor electroquímico de hidrógeno. La corriente generada por la disociación del hidrógeno es proporcional a la concentración de gas.

Estos sensores detectan 2000 ppm de H_2 en aire, con un tiempo de respuesta de poco menos de 50 segundos y tienen un tiempo de vida promedio de 2 años; aunque una fuente inadecuada de oxígeno puede acortarles la vida y empobrecer su funcionamiento [22]. Presentan mayor selectividad que los sensores catalíticos, sin embargo no son exclusivos para el hidrógeno.

2.4.1.3 Sensor de estado sólido.

Un sensor de estado sólido consiste de uno o más óxidos de un metal de transición, generalmente hierro, paladio, zinc o estaño. Estos óxidos de metal se depositan en forma de película delgada sobre un sustrato semiconductor para formar el sensor [21 capitulo 4]. La adsorción del hidrógeno, entendida como una interacción química directa entre las moléculas del gas y la superficie del conductor, está acompañada por un intercambio de cargas que desde el punto de vista electrónico, modifican la banda de conducción del metal. Como el hidrógeno se oxida y cede electrones al semiconductor, contribuye al aumento de donadores en la banda de conducción. La modificación de los portadores de energía origina una modificación de la conductividad, de la afinidad electrónica y de la función de trabajo [23].

Debido al creciente desarrollo en la tecnología de los semiconductores, se han utilizado diversas configuraciones para los sensores de estado sólido, generalmente basadas en transistores y diodos en donde el paladio y otros metales catalizadores se incorporan en la superficie del semiconductor para modificar las condiciones de conducción. Los diodos schottky con paladio integrado al material semiconductor de silicio Pd/Si, son estructuras muy comunes en sensores de estado sólido [24]. Ante la presencia del gas, se crea un exceso de cargas que ocasiona una disminución en la barrera schottky; (Figura 2.6) por tanto, la curva característica de corriente voltaje (I-V) del diodo se modifica de manera proporcional al número de átomos de hidrógeno absorbidos.

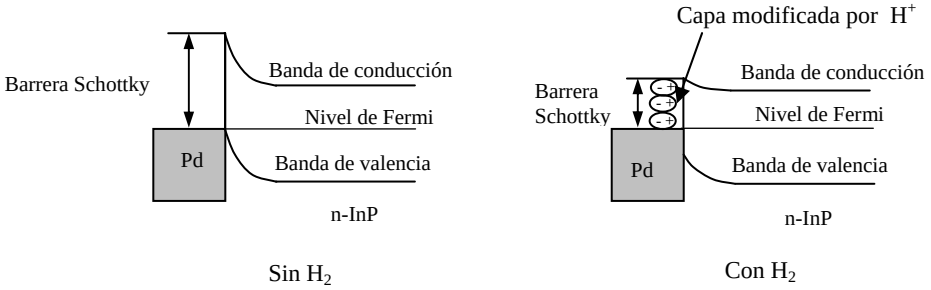


Figura 2.6 Con la absorción del hidrógeno, la barrera Schottky disminuye. *Sensors and Actuators B 85 10-18 (2005).*

Argumentando que el sustrato con paladio-silicio se degrada con las exposiciones sucesivas al hidrógeno y afecta la capacidad de detección, se han propuesto nuevas estructuras para el material semiconductor sustituyendo el silicio por indio-fósforo InP, galio-indio-fósforo GaInP y óxido de titanio TiO_2 [25], con estas configuraciones se han logrado detectar 202 ppm de hidrógeno. Además se han modificado las técnicas al depositar el metal (depositando la capa delgada de metal mediante electrólisis) para reducir la barrera schottky [23]; mejorando con ello el tiempo de respuesta hasta 36 segundos para la detección de 1000 ppm de H_2 aunque la mínima concentración detectada con esta configuración es de 15 ppm de hidrógeno.

Los transistores de efecto de campo se utilizan también en el diseño de esquemas de detección, se evalúan los cambios en la función de trabajo debido a la adsorción del

hidrógeno en la superficie del metal sensible al gas [27]. Como material sensible se recurre principalmente al paladio, aunque también se ha analizado la respuesta del hidrógeno con el iridio y el platino y se ha obtenido respuesta para concentraciones mínimas de gas hasta del 0.1% en 10 segundos [28].

2.4.1.4 Sensor con transductor de dimensiones nanométricas.

Una de las técnicas más recientes consiste en fabricar nanotubos y nanoalambres de un material sensible al hidrógeno, principalmente paladio. Se crean alambres conductores de dimensiones nanométricas que al entrar en contacto con hidrógeno modifican su resistencia. Una técnica para la fabricación de nanotubos de paladio consiste en depositar el paladio por medio de electrólisis en algún sustrato poroso, de manera que se crean cientos de nanotubos de dimensiones menores a 50 nanómetros [28]. El sustrato contiene un par de electrodos para orientar el flujo de corriente hacia un circuito externo, el cual medirá los cambios en la conducción del material. En presencia de hidrógeno los nanotubos modifican su estructura y alteran la resistencia del circuito. Dependiendo de la configuración del sensor, el material puede aumentar la resistividad [29] o disminuirla por la creación de un interruptor que se cierra con la expansión de las nanoestructuras ante la presencia del gas [30,31] (Figura 2.7).

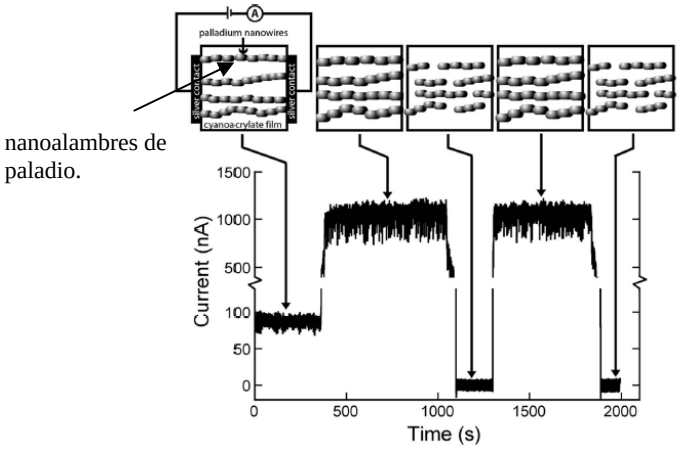


Figura 2.7 Estructura interna de un sensor de nanotubos de paladio, el sensor funciona como interruptor permitiendo el paso de la corriente cuando los nano tubos se alinean con la presencia del hidrógeno y la estructura simplemente modifica su conductividad ante la presencia del gas. *Science . 293, 2227- 2231 (2001)*

La mayoría de los sensores descritos anteriormente, no son selectivos para el hidrógeno, comúnmente se utilizan también para el metano, oxígeno y otros hidrocarburos, característica que los hace muy susceptibles a la interferencia por la presencia de gases de fondo que los pueden activar y ocasionar falsas alarmas. Por eso se necesitan tecnologías innovadoras que superen estas limitaciones de detección. Entre estas optimizaciones se precisa de sistemas que sean capaces de detectar el hidrógeno en frío y ambientes deficientes del oxígeno (en el espacio exterior) y sobre todo un esquema que sea inerte a la presencia de otros gases.

2.4.2 Técnicas ópticas para la detección del hidrógeno.

La detección de hidrógeno mediante los sensores mencionados anteriormente, involucra la existencia de una corriente eléctrica, haciendo que el uso de estos sensores en ambientes inflamables, como lo es en sí una atmósfera hidrogenada, implique cierto riesgo, ya que cualquier pequeña descarga eléctrica que se produzca en el propio sensor puede hacer detonar el área de almacenamiento del gas.

Los sensores de hidrógeno basados en técnicas ópticas no presentan este inconveniente ya que en ellos no existe ningún tipo de corriente eléctrica que pueda generar chispas, mas bien la detección se hace mediante una señal óptica. Los sensores ópticos poseen además la ventaja de presentar sensibilidades muy altas, permitiendo detectar concentraciones pequeñas de hidrógeno en aire. La mayoría de los sensores ópticos usan paladio o aleaciones que contienen paladio como elemento transductor. En base al mecanismo de detección, los sensores ópticos de hidrógeno se clasifican en: sensores por reflexión/transmisión, sensores por efecto elasto-óptico y sensores por campo evanescente.

2.4.2.1 Sensores por reflexión/transmisión.

Cuando el hidrógeno hace contacto con un metal, se forma el hidruro con un índice de refracción menor al del metal puro. El cambio en el índice de refracción complejo ocasiona que los coeficientes de reflexión y transmisión de la red se modifiquen, a consecuencia de esto la intensidad de la señal reflejada y transmitida varía. Estas variaciones son proporcionales a la concentración del hidrógeno, lo que permite diseñar esquemas de detección del gas monitoreando la transmisión o la reflexión de ciertos metales.

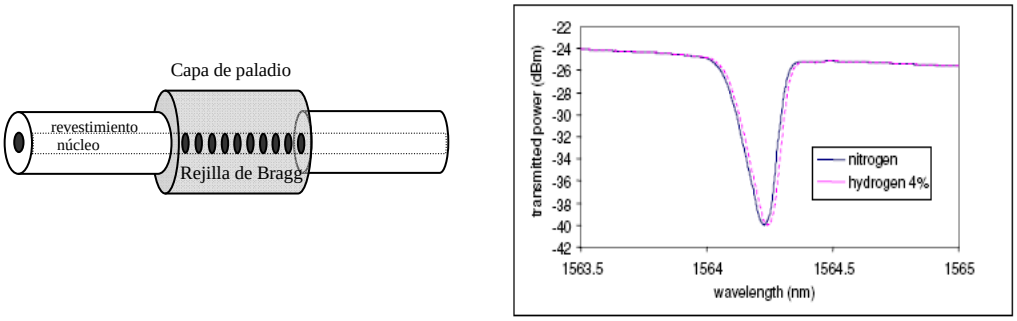
Existe una técnica propuesta hace casi dos décadas por M. A. Butler *et. al* [20] en la cual se coloca una película de plata al final de una fibra óptica. Cuando el gas a sensar se hace presente, la absorción química de las moléculas del gas en la superficie del metal ocasiona cambios en su reflectividad, para películas ópticamente gruesas la modificación de las propiedades ópticas por absorción química cambia la reflectividad alterando los coeficientes de Fresnel en la superficie, ocasionando que el material se torne más transparente. Para películas ópticamente delgadas, el proceso de absorción química modifica la reflectividad alterando el espesor de la película y los coeficientes de reflexión en la superficie. Aunque este sensor no es selectivo para el hidrógeno la misma técnica se realizó después con una película de paladio exclusivamente para la detección del hidrógeno [32].Esta técnica ha sido extensamente utilizada para la detección de hidrógeno. Para mejorar la respuesta del sensor se utiliza una técnica semejante con este mismo principio sustituyendo el paladio por aleaciones de paladio-oro y paladio-plata [33,34].

Un esquema diferente con el mismo principio de funcionamiento se presenta en un sensor de hidrógeno basado en la generación óptica de plasmones superficiales. Los plasmones superficiales son ondas electromagnéticas que se propagan en la interfase entre un metal y un dieléctrico, ocasionando una oscilación en la densidad de electrones en la superficie del metal. Los esquemas para la detección de hidrógeno consisten en una capa de paladio depositada sobre un dieléctrico. La luz es totalmente reflejada en la interfase metal-dieléctrico [35]. De manera que luz que incide en la interfase entre un metal y un dieléctrico provoca la excitación de un plasmón superficial para un determinado ángulo de incidencia, llamado ángulo de resonancia. Cuando los plasmones superficiales se generan decrece la intensidad de la luz reflejada. Si se mide la intensidad del haz reflejado en función del ángulo de incidencia de la luz, se observa un mínimo muy pronunciado para el ángulo de resonancia [36]. Este ángulo depende fuertemente del índice de refracción del medio colindante a la lámina metálica. Por ello, las variaciones de índice van a ser detectadas como cambios del ángulo de resonancia y este cambio es proporcional a la concentración de hidrógeno.

2.4.2.2 Sensores por efecto elasto- óptico.

Es conocido que el Pd cambia sus dimensiones durante la absorción del H_2. Algunos sensores ópticos para detección de H_2 utilizan esta propiedad depositando una película gruesa de paladio en una fibra óptica que tiene una rejilla de Bragg grabada en su núcleo, como lo indica la Figura 2.8a). Las perturbaciones en el medio ambiente como la temperatura y la tensión del medio que rodea a la fibra ocasionan cambios en el periodo de la rejilla. Cuando se expone al hidrógeno, la película de paladio se expande debido a la formación de hidruro de paladio, la expansión mecánica que ocurre en la película de paladio extiende físicamente la fibra y ocasiona que el periodo de la rejilla se expanda, se modifican además sus condiciones de acoplamiento de fase [37]. Esto provoca un cambio en la longitud de onda de resonancia de la rejilla de Bragg y un cambio en el pico de reflexión característico como lo indica la Figura 2.8 b.

Debido al hecho de que el estrés inducido por la formación de hidruro de paladio depende de la concentración de hidrógeno, la magnitud del cambio en la longitud de onda está relacionada directamente con la concentración del gas. Como resultado, los cambios en la longitud de onda de Bragg se utilizan directamente para determinar la concentración de hidrógeno [38].



a) b)

Figura 2.8 a) Diagrama esquemático de un sensor de hidrógeno con una rejilla de Bragg de fibra óptica recubierta con una película delgada de paladio. b) Espectro de transmisión del sensor para concentraciones 0 y 4% de hidrógeno. *Meas. Sci. Technol.17,1124–1128 (2006).*

2.4.2.3 Sensores por campo evanescente.

En una guía de onda la luz se transmite en condiciones de reflexión total interna, no obstante, el campo electromagnético asociado a la guía de onda no queda estrictamente confinado al interior del núcleo de la guía mas bien presenta un decaimiento exponencial en las zonas que envuelven o rodean al núcleo dando lugar al llamado campo evanescente. Este es el caso de las fibras ópticas, la luz es guiada por el núcleo, pero un pequeño porcentaje del campo electromagnético (campo evanescente) se guía hacía el revestimiento. Cualquier interacción molecular que se produzca dentro del campo evanescente producirá cambios en las características de la luz que se propaga por la guía de onda [39].

Una de las desventajas de los sensores de fibra óptica por campo evanescente es la débil interacción de la luz guiada con el medio externo debido a la pequeña penetración del campo dentro del revestimiento. Para compensar el decaimiento del campo evanescente, estos sensores utilizan técnicas que lo amplifican de manera que una mayor cantidad de luz interaccione con el medio exterior. Si el revestimiento es removido o si se modifican las propiedades de éste, el campo evanescente y por lo tanto la luz guiada es capaz de interaccionar con el medio exterior o la variable a medir, suministrando las bases para muchos esquemas de detección.

Se han fabricado diversas estructuras con fibras ópticas para emplearlas como sensores por campo evanescente. En algunas fibras, el revestimiento es parcial o totalmente removido. En este caso el medio externo actúa como revestimiento y un objeto externo cerca del núcleo modificará el campo evanescente cambiando los parámetros de la luz guiada [40]. Debido a la dificultad de remover o pulir el revestimiento, se han propuesto algunas fibras en donde se utiliza el revestimiento como material sensor, como las fibras microestructuradas, en las cuales las condiciones de propagación de la luz guiada se modifican cuando se exponen a la variable de interés [44].

Técnicas más recientes utilizan métodos de calentamiento y estirado hasta adelgazar considerablemente el diámetro de la fibra logrando una sección estrecha de diámetro uniforme en la cual se depositan películas delgadas de paladio, el campo evanescente presenta su máxima energía en esta sección [41].

Un esquema más novedoso se logra empalmando una sección de fibra monomodo en una pieza de fibra multimodo. Debido a la diferencia de diámetros entre las dos fibras,

los modos que viajan por el núcleo de la fibra multimodo se acoplan al núcleo y al revestimiento de la fibra monomodo en la sección donde se realiza el empalme, como se ilustra en la Figura 2.9 a.

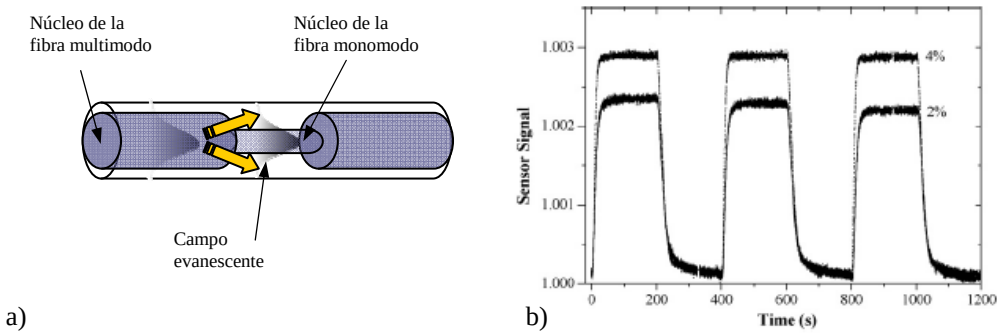


Figura 2.9 a) Esquema de un sensor de hidrógeno por campo evanescente basado en una pieza fibra monomodo insertada en medio de dos fibras multimodo. b) repuesta del sensor cuando se expone a 2 y 4% de hidrógeno. *Sensors and Actuators B 125, 66-71.*

Parte de los modos guiados por el núcleo de la fibra multimodo, viajarán ahora por el revestimiento de la fibra monomodo produciendo una onda evanescente en la frontera revestimiento medio externo [42,43]. Al igual que en las estructuras anteriores, sobre la sección de la fibra en donde se intensifica el campo evanescente se deposita una película delgada de paladio o aleaciones de paladio como elemento transductor. Con la presencia del hidrógeno, el paladio genera una respuesta óptica proporcional a la concentración del gas (Figura 2.9 b).

2.5 CONCLUSIONES.

De manera similar a los combustibles más comunes, el hidrógeno presenta riesgos de explosión cuando su concentración excede al 4% en el aire; por eso es importante desarrollar sensores de hidrógeno que suministren un funcionamiento confiable en las diversas aplicaciones que el hidrógeno posee como proveedor de energía, por ejemplo en la industria aeroespacial y automovilística. De los diversos sensores desarrollados en las

décadas pasadas, un porcentaje significativo de éstos utilizan el paladio (generalmente en forma de película delgada) para llevar a cabo la detección del gas debido a la asombrosa propiedad que tiene éste metal de absorber grandes volúmenes de hidrógeno a temperatura ambiente.

El ingreso de los átomos de hidrógeno en la estructura del paladio modifica las propiedades del metal, de manera que diversas técnicas para el diseño de sensores se basan en el monitoreo de las variables eléctricas y ópticas del sistema hidrógeno-paladio. Los sensores ópticos son más confiables porque el proceso de detección involucra una corriente de fotones, que es más segura que la corriente de electrones que se genera en un sensor eléctrico, esta ventaja es muy apreciable cuando la atmósfera de trabajo es potencialmente explosiva.

La tecnología de las fibras ópticas ha contribuido al interés por desarrollar sensores de hidrógeno otorgándoles características que los hacen aún más atractivos que su contraparte eléctrica. El siguiente capítulo se enfoca en este tipo de sensores y describe principalmente aquéllos que basan su funcionamiento en la interacción del campo evanescente de la fibra con el medio externo.

REFERENCIAS.

1. James Ohi . Hydrogen Codes and Standards. Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-610-32405 1-5.
2. Castello, P. And Salyk, O. Testing of Hydrogen safety sensors in service simulated conditions. Institute for Energy. Paper presented at the International Conference on Hydrogen Safety, Pisa, Italy Sep. 2005.
3. http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/conmarcos/elementos/pd.html
4. Bruce D. Kay, Charles H.F. Peden and D. Wayne Goodman. Kinetics of hydrogen absorption by Pd (110). Physical Rev. B. 34, 2 827-822 (1986).
5. A. Pundt and R. Kirchheim**.** Hydrogen in metals: Micro structural Aspects. Anual Review. Materials. 2006.
6. K. Kalli, A. Othonos, and C. Christofides. Characterization of reflectivity inversion, a- and b-phase transitions and nanostructure formation in hydrogen activated thin Pd films on silicon based substrates. Journal of Apply Physics. 91, 6 (2002).
7. Ted B. Flanagan. The Palladium-hydrogen System. Annual Review Mater. Science 21, 269-303, 1991.
8. Maeland y T. B Flanagan. The hydrogen palladium system, the role of x ray and neutron diffraction studies. Platinum metals review 10, 20-23 (1966)
9. F. A. Lewis. The hydrides of palladium and palladium alloys. A review of recent researches. Platinum metals review 4, 132-137 (1960).
10. B. Chadwick, J. Tann, M. Brungs and M. Gal. A hydrogen sensor based on the optical generation of surface plasmons in a palladium alloy. Sensors and actuators 17, 215-220. (1994).
11. A. J. Dekker. Solid State Physics. Macmillan Student Editions. 1981
12. Fuel cell detection sensors. http://fuelcellsensor.com/.
13. Hydrogen specific sensing system. http://www.h2scan.com/.
14. Ted B. Flanagan, R. Balasubramaniarn and R. Kirchheim. Exploring Lattice Defects in Palladium and Its Alloys Using Dissolved Hydrogen. Part I: Hydrogen solubility and its segregation to dislocations and vacancies. Platinum metals review 45, 114-121 (2003).
15. M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, R. W. Alexander, Jr., y C. A. Ward. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared. Applied Optics 22, 1099-1120 (1983).
16. X. Bénevot, A. Trouillet, C. Veillas, H Gagnaire, M. Clément. Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications. Sensors and Actuators B 67, 57-67 (2000).
17. Joel Villatoro, Antonio Diez, José L. Cruz, Miguel V. Andrés. In-Line highly sensitive hydrogen sensor based on palladuim coated single mode tapered fibers. IEEE Sensors journal Vol. 13 No. 4, 533-537 (2003).
18. Reitz, Milford y Christy. Fundamentos de la teoría electromagnética. Pearson Educación. Cuarta Edición. 1996.
19. K. Wyrzykosky, A. Rodzik, B. Baranowsky. Optical transmission and reflection of PdHx thin films. J. Phys. Condens. Matter 1, 2269-2277. (1988)
20. M. A. Butler and A.. J. Ricco. Chemisorption induced reflectivity changes in optically thin silver films. Appl. Phys. Lett. 53, 16 (1988).
21. Jack Chou. Hazardous Gas Monitors. A Practical Guide to Selection, Operation and Applications. Scitech Publishing Inc.
22. Instrumentos de medida S.L. http://www.idm-instrumentos.es/

23. Teppei Iwanaga, Takeo Hyodo, Yasushiro Shimizu, Makoto Egashira. H_2 sensing properties and mechanism of anodically oxided TiO2 film contacted whit Pd electrode. Sensors and Actuators B (2003).
24. Kun Wei Lin, Huey Ing Chen, Chin Chuan Cheng, Hung Ming chuang, Chun Tsen Lu, Wen Chau Liu. Characteristics of a new Pt/oxide/In0.49Ga0.51P Hydrogen sensing Schottky diode. Sensors and Actuators B (2003).
25. Huey Ing Chen, Yen-I Chou, Chin Yi Chu. A novel high sensitive Pd/InP hydrogen sensor fabricated by electroless plating. Sensors and Actuators B 85 10-18. (2005)
26. K. Scharnagl, M. Eriksson, A Karthigeyan, M. Burgmair, M. Zimmer, I. Eisele. Hydrogen detection at high concentrations whit stabilized palladium. Sensors and Actuators B 78, 138-143 (2001).
27. K. Scharnagl, A Karthigeyan, M. Burgmair, M. Zimmer, T. Doll, I. Eisele. Low temperature hydrogen detection at high concentrations: comparison of platinum and iridium. Sensors and Actuators B 80, 163-168 (2001).
28. Shufang Yu, Ulrich Welp, Leonard Z. Hua, Andreas Rydh, Wai K. Kwork y H. Hau Wang. Fabrication of palladium nanotubos and their application in hydrogen sensing. Chem. Mater. 17, 3445-3450 (2005).
29. Oomman K. Varghese, Dawei Gong, Maggie Paulose, Keat G. Ong, Craig A. Grimes. Hydrogen sensing using titania nanotubes. Sensors and Actuators B 93, 338-344 (2003).
30. Frederic Favier, Erich C. Walter, Michael P. Zach, Thorsten Benter, Reginald M. Penne. Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays. Science Vol. 293, 2227- 2231 (2001)
31. Massood Z. Atashbar, Deep Banerji y Srikanth Singamaneni. Room-Temperature hydrogen sensor based on palladium nanowires. IEEE sensors Juornal. DOI: 10.1109/JSEN.2004.840837.
32. Michael A. Butler Fiber Optic Sensor for Hydrogen Concentrations near the Explosive Limit. J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 9, September 1991.
33. Z. Zhao, M. A. Carpenter, H. Xia and D. Welch. All optical hydrogen sensors based on a high alloy content palladium thin films. Sensors and Actuators B 113, 532-538 (2003)
34. Z. Zhao, Y. Sevryugina, M. A. Carpenter, D. Welch and H. Xia. All optical Hydrogen Sensing Materials Based on Tailored Palladium alloy Films. Analytical Chem. 76, 6321-6326 (2004).
35. B. Chadwick, J. Tann, M. Brungs and M. Gal. A hydrogen sensor based on the optical generation of surface plasmons in a palladium alloy. Sensors and actuators 17 215-220 (1994).
36. B. Chadwik y M. Gal. Enhanced optical detection of hydrogen using the excitation of surface plasmons in palladium. Applied Surface Science 68, 135 (1993).
37. Boonsong Sutapun, Massood Tabib-Azar, Alex Kazemi. Pd-coated elastooptic fiber optic Bragg grating sensors for multiplexed hydrogen sensing. Sensors and Actuators B 60, 27–34 (1999).
38. Alain Trouillet, Emmanuel Marin and Colette Veillas. Fibre gratings for hydrogen sensing. Meas. Sci. Technol. 17 1124–1128, (2006).
39. López-Higuera J. M. Handbook of optical fibre. Sensing Technology.
40. Massood Tabib-Azar a, Boonsong Sutapun, Rose Petrick, Alex Kazemi. Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions. Sensors and Actuators B 56 158–163, (1999).
41. Joel Villatoro, Donato Luna, David Monzón Hernández. Optical Fiber Hydrogen Sensor for concentrations below the lower explosive limit. Sensors and Actuators B 110, 23-27, (2005).

42. Donato Luna-Moreno, David Monzón Hernández, Joel Villatoro, Goncal Badenes. Optical fiber hydrogen sensor based on core diameter mismatch and annealed Pd–Au thin films. Sensors and Actuators B 125, 66–71 (2007).
43. Mitsuhiro Iga, Atsushi Seki, Kazuhiro Watanabe. Acidity measurements based on a hetero core structure fiber sensor. Sensors and Actuators B 96, 234-238 (2003).
44. Fuel cell detection sensors. http://fuelcellsensor.com/.
45. Hydrogen specific sensing system. http://www.h2scan.com/.
46. Tanya M Monro, Walter Belardi, Kentaro Furusawa, Joanne C Baggett, N G R Broderick and D J Richardson Sensing with microstructured optical fibres. Meas. Sci. Technol. 12 854–858 (2001).

Capítulo 3

Sensores de fibras ópticas basados en la interacción con el campo evanescente.

3.1 SENSORES DE FIBRA ÓPTICA

Un sensor es un sistema que generalmente está constituido por un transductor (que fundamentalmente determina y caracteriza al sistema), un canal de comunicación y un subsistema para generar, detectar y procesar la señal. Si se utiliza una fuente de radiación (comúnmente en el rango visible o infrarrojo cercano) en cualquiera de los subsistemas, entonces se le nombra sensor fotónico o más comúnmente sensor óptico.

Un sensor óptico es un sistema en el cual la magnitud de la perturbación o señal de entrada (V_i) modifica al menos uno de los parámetros de la luz (amplitud, frecuencia, fase o estado de polarización) en el sistema óptico. La luz que ha sido modulada en alguno de éstos parámetros, es detectada, procesada y finalmente se transforma en una señal de salida (V_o), generalmente en el dominio eléctrico.

Si en todo el proceso o parte de él, se utilizan fibras ópticas entonces el sistema se denomina Sensor de Fibra Óptica. Un sensor de fibra óptica es un dispositivo mediante el cual una variable física, química, biológica o de algún otro tipo, modifica al menos un

parámetro de la luz que viaja dentro o que es guiada por la fibra óptica hacia una región de interacción para producir una señal óptica relacionada con la variable de interés [1].

La configuración más general de un sistema de detección con fibras ópticas se muestra en la Figura 3.1.

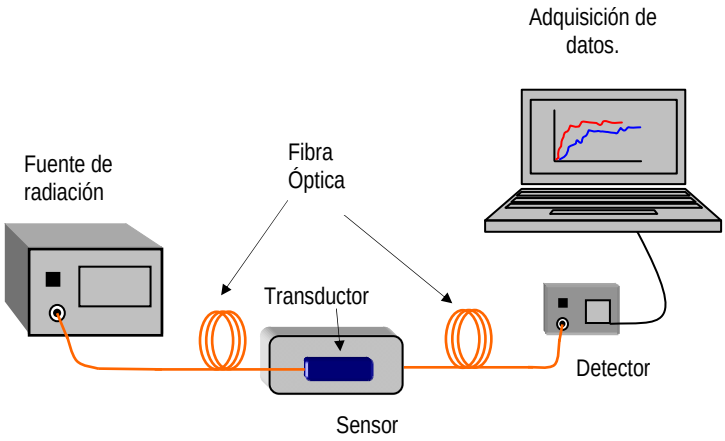


Figura 3.1. Esquema de un sistema de detección con fibra óptica.

3.1.1 Tipos de sensores de fibra óptica.

Debido a la diversidad de sensores que existen, para seleccionar el sistema de detección más conveniente se debe considerar lo siguiente:

- La variable física que se desea medir.
- La distribución espacial de la variable.
- El tipo de transductor.
- La técnica de modulación que optimice el sistema de detección.

La respuesta a cada uno de los cuestionamientos anteriores servirá también para hacer una clasificación de los sensores de fibra óptica.

De acuerdo a la distribución espacial del sistema, los sensores pueden clasificarse en cuatro categorías.

a) Puntuales: si la medición se realiza en un punto específico de un objeto o espacio determinado.
b) Integrados: se realizan diversas mediciones en diversos puntos a un solo objeto y después se integran para realizar un solo valor de salida.

c) Distribuido: las mediciones se realizan simultáneamente en una gran área utilizando una sola fibra óptica.

d) Cuasi-distribuidos: tienen la capacidad de efectuar las mediciones en diversos puntos discretos de un área utilizando una sola fibra óptica.

La Figura 3.2 ilustra un ejemplo de cada tipo de éstos sensores de fibra óptica.

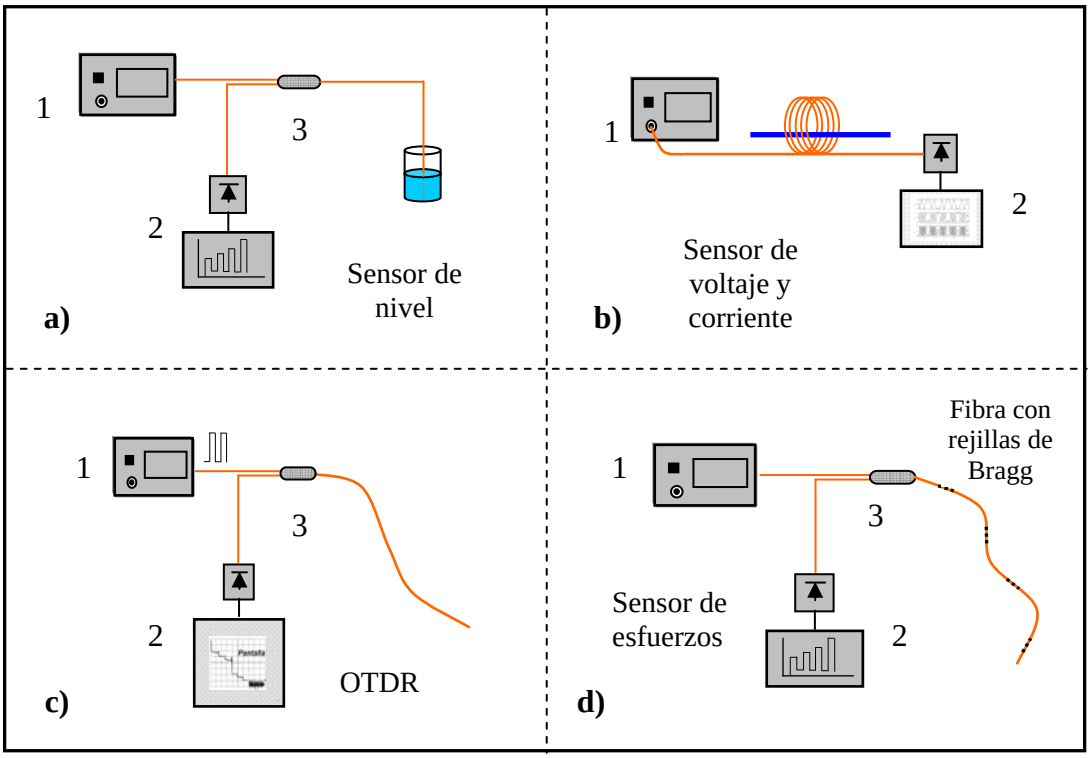


Figura 3.2 Tipos de sensores de fibra óptica de acuerdo a su distribución espacial. a) puntual, b) integrado, c) distribuido d) cuasi-distribuido. 1: Fuente de luz. 2: sistemas de detección. 3: acopladores.

Tomando en cuenta la naturaleza del transductor los sensores de fibra óptica pueden ser:

a) Intrínsecos. Son sistemas en los cuales la fibra óptica, además de conducir la luz, actúan como elemento transductor.

b) Extrínsecos. La medición se realiza en un componente externo, y la fibra se utiliza solo para transportar la luz desde la fuente hacia el lugar de la medición y de regreso hacia el detector.

En cuanto a la manera de modular la información, los sensores pueden ser:

a) Moduladores de amplitud o intensidad, la magnitud a medir modifica la intensidad óptica de la luz transmitida por la fibra.
b) Moduladores de fase o interferométricos, en estos sensores la variable a medir ocasiona un cambio de fase en la onda transportada a través de la fibra.
c) Polarimétricos, la variable modifica el estado de polarización de luz.
d) Espectroscópicos, sensores en los cuales el contenido espectral de la señal óptica contiene la información acerca de la variable de interés.

3.1.2 Ventajas de los sensores de fibra óptica.

El éxito de los Sensores de Fibra Óptica se debe a que combinan la alta sensibilidad y resolución de las técnicas ópticas y las características intrínsecas de las fibras ópticas, entre las cuales podemos mencionar las siguientes: [2]

a) Son inmunes a la interferencia electromagnética. La fibra óptica se fabrica con un material dieléctrico; esta característica permite utilizar los sensores en presencia de campos electromagnéticos fuertes.
b) Son químicamente inertes, lo cual los hace apropiados para aplicaciones en la industria química debido a que no interfieren con los procesos químicos.
c) Resisten altas temperaturas debido a la naturaleza del material de la fibra, el cual tiene un punto de fusión muy elevado.
d) Pueden integrarse varios sensores con técnicas de multiplexión.
e) Cuando se utilizan fibras ópticas se pueden construir sistemas de monitoreo pequeños y ligeros.

De acuerdo a las clasificaciones anteriores, el sistema de detección que hemos desarrollado puede nombrarse: sensor extrínseco de hidrógeno (la variable a medir) puntual, basado en los cambios de intensidad de la luz transmitida fabricado a partir de fibras monomodo y microestructuradas estrechadas recubiertas con paladio y oro.

3.2 El campo evanescente.

Cuando una onda luminosa, que viaja en un medio de cierto índice de refracción n_1, incide en una interfaz dieléctrica, donde el segundo medio tiene un índice de refracción n_2 menor que el primero, puede suceder bajo ciertas condiciones que la onda no sea transmita al segundo medio. Este fenómeno se conoce como reflexión total interna (RTI) y ocurre solo a ángulos mayores al ángulo crítico. Pero la existencia de la RTI no implica que la onda transmitida sea cero puesto que parte de la energía electromagnética penetra en el segundo medio. Lo que significa es que la componente normal del vector de Pointing[2] desaparece y la energía luminosa fluye en dirección paralela a la interfaz de la superficie de incidencia como se indica en la Figura 3.3.

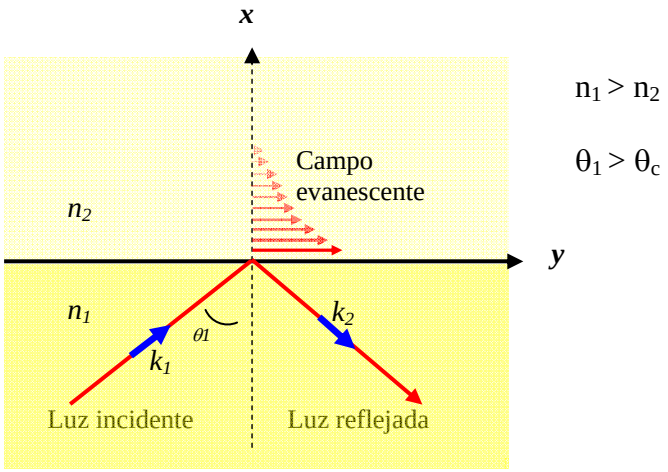


Figura 3.3 El campo evanescente formado en la interfaz de dos dieléctricos.

El campo eléctrico en el segundo medio se describe mediante la siguiente ecuación [2]:

$$E_2 = \exp\{j(\omega t - k_1 \sin\theta_1) - qx\}, \tag{3.1}$$

[2] El vector de Pointing es S= ($c^2\varepsilon_0$) **E** x **B**. La magnitud de S representa la energía luminosa por unidad de área.

$$q = k_2 \left[\left(\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta c} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} . \qquad (3.2)$$

Donde k_1 y k_2 son los vectores de onda en el medio 1 y en el medio 2 respectivamente. La ecuación anterior indica que la onda transmitida en el segundo medio decrece exponencialmente a medida que x aumenta y que se propaga en dirección paralela a la superficie de incidencia. Esta onda es llamada onda evanescente y su presencia es aprovechada en el diseño de algunos sensores ópticos.

En el caso de las fibras ópticas, la luz es guiada por el núcleo en condiciones de reflexión total interna, no obstante el campo electromagnético asociado a la guía de onda no queda estrictamente confinado al interior del núcleo de la guía más bien un pequeño porcentaje de este campo se extiende hacia el revestimiento. El decaimiento del campo evanescente es exponencial en dirección perpendicular al eje de propagación como se ilustra en la Figura 3.4

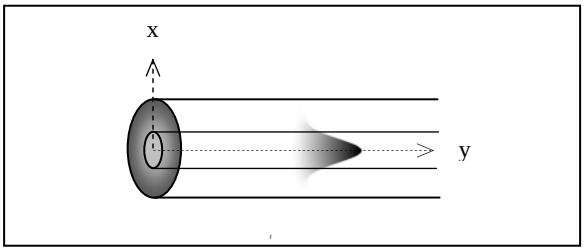


Figura 3.4 Decaimiento exponencial del campo evanescente en una guía de ondas cilíndrica.

Un sensor de fibra óptica por campo evanescente está constituido por un segmento de fibra en el que hay una interacción directa del campo evanescente con la variable de interés. Las fibras ópticas fueron diseñadas para ser insensibles al ambiente externo. Aunque la componente evanescente se propaga fuera del núcleo, su magnitud decae rápidamente a cero debido al grueso revestimiento, y cualquier campo remanente que interactúe con el medio exterior fuera del revestimiento es tan pequeño que tiene un efecto despreciable en la luz total transmitida. Para intensificar la débil interacción del campo evanescente con el

medio exterior se han desarrollado diversas técnicas que modifican la estructura de la fibra óptica [3], aquí las describimos agrupándolas en dos categorías.

- Fibras ópticas con revestimiento especial. Se han desarrollado técnicas para recubrir el núcleo de una fibra óptica con un material sensible que cambia sus propiedades ópticas (como la absorción o el índice de refracción), en presencia de una perturbación externa, afectando directamente el campo evanescente y en consecuencia la transmisión de la luz en la fibra óptica. Sin embargo, este procedimiento puede ser complicado y costoso dependiendo del tipo de material utilizado. Las fibras ópticas micro-estructuradas, también conocidas como fibras ópticas de cristal fotónico, proveen de un medio eficiente para explotar la interacción de la luz con un fluido dentro de los agujeros de las fibras ópticas. Con la elección adecuada de los parámetros de la fibra óptica, como el diámetro y espaciamiento entre los agujeros, se puede lograr que gran parte de la luz transmitida se propague como campo evanescente, penetrando e interactuando con la muestra colocada en los agujeros de la fibra óptica. Este procedimiento es eficiente y robusto pues se mantiene la estructura original de la fibra óptica. [4, 5 ,6].
- Fibras ópticas con cambios en su geometría original. En la mayoría de los sensores de fibra óptica, basados en la interacción con el campo evanescente, se modifica la geometría de la fibra óptica para acceder al campo evanescente. El primer método consiste en remover parcial o totalmente el revestimiento, para esto se utilizan técnicas como el pulido lateral con la que se generan las fibras en D [7], o el ataque químico del revestimiento con sustancias como ácido fluorhídrico HF [8]. Más recientemente se han propuesto técnicas de adelgazamiento de fibras ópticas que consisten calentar una sección de la fibra mientras se tira de los extremos [9, 10, 11]. Se han reportado distintos tipos de fuentes para calentar la fibra óptica, láseres de CO_2, la flama de un micro-soplete, el arco eléctrico de una empalmadora de fusión, un micro-horno eléctrico. En una fibra óptica con geometría en D, adelgazada por ataque químico o por calentamiento y estirado, el medio externo adyacente a la región adelgazada interactúa con el campo evanescente cambiando los parámetros de la luz guiada.

De las diversas configuraciones que existen para que el campo evanescente de la fibra se despliegue hacia el exterior, el método de adelgazarla con procesos simultáneos de calentamiento y estirado es de los más sencillos, pues no es necesario remover el revestimiento para construir la estructura. A diferencia de la técnica de ataque químico, el estrechado de las fibras permite controlar el diámetro final de la fibra durante el proceso de fabricación. Además, la geometría circular de la fibra que se obtiene finalizado el proceso, permite una mayor área de interacción con la variable a detectar, contrario a lo que sucede con las fibras de pulido lateral en donde solo una pequeña porción de la fibra expone el campo evanescente hacia el exterior.

3.3 PROPAGACIÓN DE LA LUZ EN LAS FIBRAS ÓPTICAS ESTRECHADAS.

3.3.1 Estructura de una fibra óptica estrechada.

Podemos estrechar una fibra óptica calentándola y estirándola al mismo tiempo en un procedimiento experimental cuyos parámetros de fabricación, como longitud de la parte estrechada y diámetro final, deben controlarse cuidadosamente. Es en la zona adelgazada donde la interacción del campo evanescente con el medio exterior es más fuerte, como se indica en la Figura 3.5. Es importante resaltar que la intensidad del campo evanescente es mayor conforme la fibra óptica se hace más estrecha.

Si la estructura final de una fibra óptica monomodo estrechada tiene diámetro 5 o 6 veces menor al original, la luz ya no es guiada por el núcleo (tiene un diámetro prácticamente despreciable en la zona estrechada) y el campo es guiado por el revestimiento.

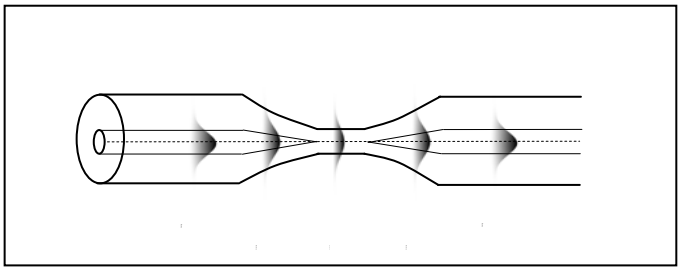


Figura 3.5 Evolución del campo evanescente a lo largo de una fibra óptica estrechada

En principio, es posible conseguir fibras estrechadas de diversos perfiles, siendo las magnitudes que las definen: el diámetro inicial (ρ_o), el diámetro de su cintura (ρ la región más estrecha), la longitud total del estrechamiento (z), longitud de calentamiento (Lo) y el perfil de la región de transición. Si el estrechamiento se ha realizado adecuadamente la cantidad de potencia que se pierde en el proceso es despreciable, de manera que la mayor parte del campo guiado consiga atravesar la región estrechada. La figura 3.6 muestra una representación de la fibra estrechada que sirve como base para la configuración de los sensores de hidrógeno que discutiremos más adelante. En esta estructura podemos apreciar que la fibra consta de tres partes: una zona donde el diámetro de la guía disminuye con respecto a la longitud, una zona de diámetro uniforme y una zona de expansión del diámetro hasta su valor inicial. El comportamiento de la luz cuando se propaga a través de esta estructura, se describe en la siguiente sección.

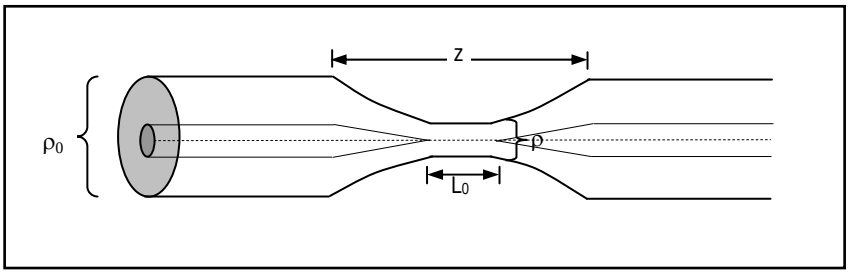


Figura 3.6 Estructura de una fibra óptica estrechada

3.3.2 Propagación de la luz en una fibra óptica monomodo estrechada.

Con las fibras ópticas monomodo se tiene la ventaja de que solamente el modo fundamental está involucrado eliminando así problemas de inestabilidad debido al acoplamiento de modos de orden superior como sucede en las fibras ópticas multimodo. El estrechamiento de una fibra óptica monomodo provoca que una sección de la fibra pierda la uniformidad, cuando esto sucede la transmisión de la luz en la sección no uniforme no puede describirse con la teoría de modos referida a la transmisión en una guía de onda uniforme. Por lo tanto a continuación se exponen dos criterios para describir la propagación de los modos a través de estas fibras ópticas con geometría modificada. Ambos criterios están basados en una condición de adiabaticidad, el cual establece que un estrechamiento se considera adiabático

si las pérdidas de potencia ocasionadas por los cambios que ocurren en el perfil de la fibra son despreciables.

3.3.2.1 Modos locales o criterio de variación lenta.

Si la fibra presenta variaciones a través de su longitud podemos representar el índice de refracción dependiente de la longitud de la fibra n (x, y, z). Para analizar la transmisión con este criterio, aproximamos la fibra a una serie de secciones cilíndricas, con radio uniforme como se muestra en la Figura 3.7. Los modos que se propagan a lo largo de cada sección uniforme se llaman modos locales.

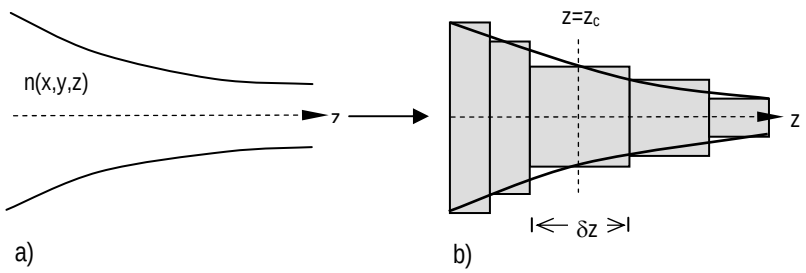


Figura 3.7 a) Variación del índice de refracción de una fibra no uniforme. b) El modelo se representa como una serie de secciones uniformes de longitud δz

Entre cada sección uniforme, la transmisión es independiente de z y se define el centro de esta sección como $z = z_c$. Aproximamos el campo entre cada sección finita como el campo modal en una fibra infinitamente larga con perfil n(x, y, zc). Esta aproximación es exacta si la longitud δz es grande comparada con la mayor longitud de campo. El campo del j-ésimo modo puede representarse mediante la siguiente ecuación [12]:

$$E_j = e_j(x, y, \beta(z_c)) \exp\{i\beta_j(z_c)z\}. \tag{3.3}$$

Esto es aplicable a cada sección uniforme donde *x* y *y* representan las coordenadas en la sección transversal de la fibra. Conforme el modo local se propaga, su fase se

incrementa por el producto $\beta_j(z_c)$ en la sección de longitud δz. A consecuencia de esto, la fase en una posición arbitraria es la suma de dichos productos. Sin embargo, la lenta variación de la fibra implica que la constante de propagación $\beta(z)$ varía solo lentamente de una sección a otra. Entonces podemos aproximar la fase por la integral: $\int_0^z \beta_j(z)dz$ y reemplazar $\beta_j(z_c)$ por $\beta_j(z)$.

Ahora el campo en el modo local esta dado por [12]:

$$E_j = \hat{e}_j(x, y, \beta(z))\exp\left\{ i\int_0^z \beta_j(z)dz \right\}. \tag{3.4}$$

Donde e_j se reemplaza por $\hat{\mathbf{e}}_\mathbf{j}$ lo cual denota que los campos son ortonormales, esto asegura que en ausencia de acoplamiento la potencia es conservada conforme el modo se propaga. Esta derivación del campo en los modos locales se nombra aproximación adiabática y supone que todos los cambios que puedan existir en el perfil de la fibra ocasionan pérdidas de potencia despreciables en la transmisión.

El criterio de los modos locales solo puede aplicarse si las variaciones de la fibra ocurren lentamente sobre su longitud. Para esto es necesario establecer una condición apropiada de variación lenta. La condición necesaria para la conservación de la potencia, establece que la longitud de la sección estrechada de la fibra debe ser mucho mayor que la longitud de acoplamiento entre el modo fundamental y el modo de acoplamiento dominante (longitud de batido). Como solo nos concierne el modo fundamental, el acoplamiento será predominantemente con modos de orden mayor que tengan la misma simetría azimutal y cuya constante de propagación sea cercana al modo fundamental.

El campo total experimenta cambios significativos en una distancia igual a la longitud de batido z_b entre un par de modos. La longitud de batido más grande está dada por:[3]

$$z_b = \frac{2\pi}{|\beta_1 - \beta_2|}. \tag{3.5}$$

[3] En este caso, el término longitud de batido difiere en significado del mismo término que a veces hace referencia a la distancia que recorre un modo repitiendo su mismo estado de polarización.

En el esquema de la fibra monomodo, β_1 se refiere al modo fundamental y β_2 se refiere a los modos radiados.

Las irregularidades de la fibra deben presentarse sobre una distancia muy grande comparada con z_b para asegurar la exactitud de la solución de los modos locales. Por otro lado, definimos la longitud de la zona estrechada z_t como la altura de un cono circular cuya base se encuentra en la sección transversal de la fibra donde principia el adelgazamiento y su vértice en la zona mas estrecha de la fibra, como se indica en la Figura 3.8, Ω es el ángulo de estrechamiento que se forma entre la recta que se origina en el vértice del cono, y la longitud de estrechamiento z_t; ρ sigue siendo el diámetro de estrechamiento (dependiente de z).

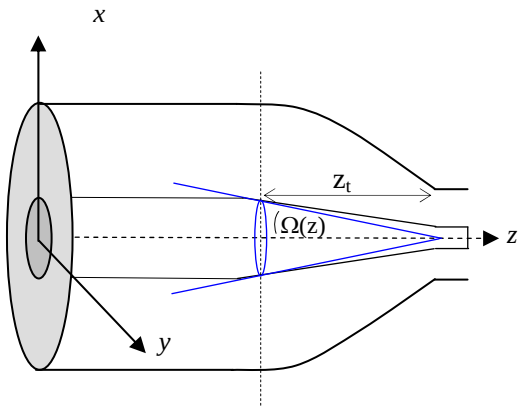


Figura 3.8 Estructura interna de la fibra estrechada, la longitud de estrechamiento se define como la altura del cono que se forma en la zona de compresión de la fibra.

$$\Omega(z) = \tan^{-1}\frac{d\rho}{dz} \qquad \text{como } \Omega << 1 \tag{3.6a}$$

$$\Omega(z) = \frac{\rho}{z}, \quad z_t = \frac{\rho}{\Omega} \tag{3.6b}$$

Si $z_t >> z_b$, entonces el modo fundamental se propaga a través de la fibra con pérdidas de potencia despreciables puesto que solo ocurre un acoplamiento débil con el modo fundamental y otro modo superior. Por el contrario si $z_t << z_b$, el acoplamiento entre el modo fundamental y un segundo modo (con constantes de propagación $\beta 1$ y $\beta 2$ respectivamente) es más significativo y la propagación se realiza con pérdidas de potencia

mayores. Por lo tanto la condición para satisfacer el criterio de adiabaticidad es la siguiente [12]:

$$\left|\Omega(z)\right| << \frac{\rho\left(\beta_1 - \beta_2\right)}{2\pi}. \tag{3.7}$$

Cuando esta condición se cumple, el modo fundamental puede propagarse con pérdidas despreciables.

La teoría de los modos locales es una excelente aproximación para la transmisión de los modos en una fibra cilíndricamente simétrica que tiene variaciones lentas sobre su longitud. Sin embargo no calcula las pérdidas de potencia debida al acoplamiento de modos. El siguiente criterio toma en cuenta esas consideraciones al estimar la cantidad de potencia que transmite y que radia cada modo en una fibra no uniforme.

3.3.2.2 Acoplamiento de modos o criterio de transferencia de potencia débil.

Si la guía de onda tiene variaciones sobre su longitud, el campo total puede expresarse como la superposición del campo de los modos locales y del campo de los modos radiados y, si la fibra cambia su perfil lentamente, la potencia en cada modo puede permanecer casi constante conforme el modo se propaga. Sin embargo, existe un pequeño intercambio de potencia entre el campo de cada modo local y el campo de los modos radiados. Esto se describe por un conjunto de ecuaciones de modos acoplados, las cuales determinan la amplitud de cada modo local y radiado.

Al resolver el conjunto de ecuaciones de acoplamiento de modos, considerando el campo total como una superposición de éstos, podemos estimar las pérdidas del modo fundamental. Si la potencia que pierde el modo fundamental es pequeña entonces estas ecuaciones tienen una solución analítica. Considerando además que el acoplamiento es predominante entre el modo que tiene la constante de propagación más cercana al modo fundamental, las amplitudes de los modos están dados por [13]:

$$a_1(z) = a_1(0)\exp\left\{ i\int_0^z \beta_1(z)dz' \right\} \tag{3.8a}$$

$$a_2(z) = a_1(0)\exp\left\{ i\int_0^z \beta_1(z)dz' \right\}\int_0^z C(z')\exp\left\{ i\int_0^{z'} (\beta_1(z'') - \beta_2(z''))dz'' \right\}dz \tag{3.8b}$$

Donde $a_1(0)$ es la amplitud del modo fundamental al inicio del la zona estrechada y C es el coeficiente de acoplamiento entre los dos modos expresado de la siguiente manera: [13]

$$C = \frac{1}{2}\frac{k}{\beta_1 - \beta_2}\frac{d\rho}{dz}\frac{1}{n_{co}}\frac{\int_{A\infty}\psi_1\psi_2\frac{\partial n_2}{\partial \rho}dA}{\sqrt{\left(\int_{A\infty}\psi_1^2 dA\int_{A\infty}\psi_2^2 dA\right)}}, \tag{3.9}$$

$\rho(z)$ es el radio local, ψ_1 y ψ_2 se refieren al campo escalar del modo fundamental y el segundo modo, respectivamente. La condición de transferencia de potencia débil establece que la potencia entregada al modo de orden superior debe ser mínima es decir:

$$\left|\int_0^L C(z')\exp\left\{i\int_0^{z'}(\beta_1(z'') - \beta_2(z''))dz''\right\}dz'\right| << 1 \tag{3.10}$$

La fase y los coeficientes de acoplamiento se mantienen casi constantes sobre la zona estrechada. La fibra varía lentamente de manera que la máxima transferencia de potencia ocurre después de media longitud de batido, es decir $\pi/(\beta_1 - \beta_2)$ de manera que resolviendo la integral del lado izquierdo, la expresión anterior se reduce a [13]:

$$\frac{Cz_b}{\pi} << 1. \tag{3.11}$$

La fracción de potencia acoplada al segundo modo se obtiene con el cuadrado del lado izquierdo de la ecuación (3.11), si asumimos que [13]:

$$Cz_b = 1, \tag{3.12}$$

entonces la fracción de potencia perdida por acoplamiento al segundo modo corresponde a $1/\pi^2$, aproximadamente el 10% por cada media longitud de batido.

En la región donde empieza a adelgazarse la fibra, la luz que viajaba por el modo LP_{01} en el núcleo, viaja ahora en el modo LP_{01} por el revestimiento, a medida que la estructura se va adelgazando, parte de la luz del modo LP_{01} de revestimiento se acopla a modos de orden superior con la misma simetría, LP_{0m}. Cuando la región estrechada se termina, la luz que viajaba en el revestimiento a través del modo LP_{01} regresa al núcleo y la poca luz que se acopló a los modos superiores, permanece en el revestimiento y se pierde. Las ecuaciones (3.10) y (3.12) proporcionan un segundo criterio asegurando que cuando se

cumplen dichas condiciones, la porción de potencia transferida al modo superior es despreciable, de modo que el estrechamiento puede considerarse adiabático.

3.3.3 Propagación de la luz en una fibra óptica multimodo estrechada.

La teoría de modos acoplados, describe debidamente la propagación de la luz en una guía de ondas uniforme y también es de utilidad en estructuras que no lo son como es el caso de las fibras monomodo estrechadas. Sin embargo, cuando la región de propagación se compone de índices de refracción que varían lentamente en una región comparable con la longitud de onda, como es el caso de la fibra multimodo, la teoría de rayos resulta más adecuada para describir la propagación del campo electromagnético.

La teoría de rayos establece que la propagación de la luz en una fibra óptica se puede describir por tipos de rayos: rayos meridionales que en su trayectoria atraviesan el eje de la fibra, con un ángulo θ_i formado por el rayo incidente y la normal al eje de la fibra y rayos oblicuos que se propagan por la fibra con trayectoria helicoidal sin atravesar el eje, formando un ángulo ϕ entre el rayo incidente y la proyección del rayo reflejado, como se indica en la Figura 3.9.

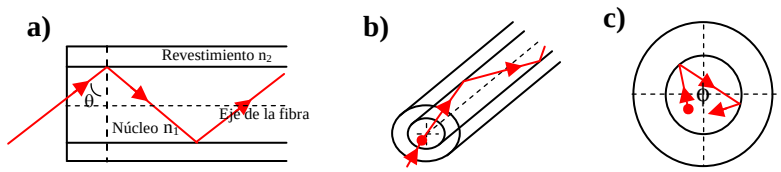


Figura 3.9 Tipos de rayos propagándose en una fibra. a) rayos meridionales. b) rayos oblicuos c) vista frontal de los rayos oblicuos.

Cuando un haz se propaga a través de la región estrechada, existen dos invariantes: [14,15]

$$\rho \sin\theta = C1 \tag{3.13a}$$

$$\rho \sin\theta \sin\gamma = C2 \qquad \text{o} \qquad \phi = C2 \tag{3.13b}$$

Donde ρ es el radio de estrechamiento, θ es del ángulo complementario al ángulo de incidencia, C1 es una constante, γ es el ángulo azimutal, el cual se forma con la proyección del ángulo de incidencia y la normal al eje z, y C2 es una constante. Las ecuaciones (3.13a) y (3.13b) establecen que el seno del ángulo θ complementario al ángulo de incidencia permanece constante en relación al radio de estrechamiento ρ lo mismo para el ángulo azimutal (γ).

La luz que incide sobre la región estrechada, se divide en diferentes tipos de rayos de acuerdo a la trayectoria que forman sobre esta región [16]:

a) Existen rayos meridionales que atraviesan la parte estrechada de la fibra propagándose por la región central, los cuales pueden adoptar los siguientes valores.

$$0 \le \theta \le \theta_1, 0 \le \phi \le \pi / 2 \qquad (3.14)$$

Con la ley de Snell y las invarianzas de las ecuaciones (3.13a) y (3.13b), se obtiene que todos los rayos con ángulos de incidencia menores al ángulo crítico de estrechamiento (θ_1) pertenecen a este tipo de rayos. Donde θ_1, se define:

$$\sin\theta_1 = R\sin\theta_f \qquad (3.15)$$

R es la razón entre los diámetros inicial (ρ_o) y final (ρ) $R = \frac{\rho_0}{\rho}$ y θ_f es el ángulo complementario al ángulo crítico en la interfaz núcleo/revestimiento definido como:

$$\theta_f = \cos^{-1}\left(\frac{n_{cl}}{n_{co}}\right). \qquad (3.16)$$

b) Los rayos que no pasan por el eje de la fibra y viajan con trayectoria helicoidal dentro del núcleo, pertenecen a otro tipo y adoptan los siguientes valores [16]:

$$\theta 1 \le \theta \le \theta f, 0 \le \phi \le \phi(\theta),\ \sin\phi_1(\theta)\sin\theta = R\sin\theta_f\ . \qquad (3.17)$$

c) Existen también rayos meridionales con ángulos de incidencia mayores al ángulo crítico, estos rayos no pueden guiarse por el núcleo y lo hacen por el revestimiento, donde cumplen la condición de reflexión total interna con el revestimiento y el medio externo.

$$\theta_1 \le \theta \le \theta_2, \phi_1(\theta) \le \phi \le \pi / 2 \qquad \sin\theta_2 = R\sin\theta_c \qquad (3.18)$$

Donde θ_c es el ángulo complementario al ángulo crítico en la interfaz revestimiento-medio externo:

$$\theta_c = \cos^{-1}\left(\frac{n_{ex}}{n_{cl}}\right). \tag{3.19}$$

d) Dentro del revestimiento existen también rayos oblicuos:

$$\theta_2 \le \theta \le \theta_f, \phi_1(\theta) \le \phi \le \phi_2(\theta), \ \sin\phi_2(\theta)\sin\theta = R\sin\theta_c. \tag{3.20}$$

e) Por último, se hallan los rayos que no cumplen con la condición de reflexión total interna y se refractan, logrando escapar de la región estrechada hacia el exterior de la fibra.

De los cinco tipos de haces descritos, *a* y *b* llegan a la sección final estrechada sin pérdidas de potencia, *c* y *d* contribuyen al campo evanescente y *e* se pierden. Por lo tanto si la guía de onda es no absorbente, la luz que se transmite en la región estrechada es equivalente a la luz que incide menos la luz que se refracta [16].

$$I = I_0 - \int_{\theta 2}^{\theta f}\int_{\phi 2}^{\pi/2} \sin\theta\cos\theta\sin 2\phi d\theta d\phi. \tag{3.21}$$

La potencia obtenida al final de la fibra, depende en gran medida de la razón de estrechamiento. Cuando R es grande, o sea el estrechamiento es pequeño, la región estrechada transmite el total de la luz que inicialmente se acopla. Lo cual significa que los rayos tipo *a* y *b* son mayoritarios. Por otro lado, si el índice del medio externo es mayor o casi igual al índice del revestimiento, la luz se pierde por radiación y la intensidad de la fibra disminuye. En el caso contrario si el índice del medio exterior es menor al del revestimiento, la luz será guiada con pérdidas despreciables de potencia en la sección estrechada de la fibra.

3.3.4 Propagación de la luz en una fibra óptica microestructurada estrechada.

La fibra óptica microestructurada (FME) o fibra de cristal fotónico típicamente es una fibra de sílice que presenta una distribución periódica de agujeros de aire en su sección transversal y que se extiende a lo largo de toda su longitud, contiene un núcleo sólido o de aire que permite que la luz se guíe por el núcleo de la fibra. La FME ha generado un gran

interés en los últimos años debido a que sus características proporcionan un amplio rango de aplicaciones, siendo el desarrollo de sensores una de las principales.

Aunque la estructura de las FME permite por si misma la interacción con el campo evanescente, también se pueden estrechar para incrementar la interacción del campo con el medio externo [11]. Si se estrecha para disminuir su diámetro, pero la estructura interna se mantiene, se crea un estrechamiento adiabático es decir la propagación seguirá debiéndose principalmente al modo fundamental de la fibra, con pérdidas de potencia despreciables. Sin embargo si se sigue calentado la fibra hasta que los agujeros se colapsen se construye un estrechamiento no adiabático que continúa siendo de utilidad en las aplicaciones de sensores.

La Figura 3.10 a representa el esquema de la FME estrechada. Se observan tres zonas, al igual que en los dos modelos anteriores. La diferencia es que ahora la zona estrechada se considera una región multimodal, porque debido al procedimiento de estrechado los agujeros se han colapsado y ahora tenemos una región sólida, que hace la función de núcleo, rodeada de un medio externo que hace la función de revestimiento. En la zona de contracción el modo fundamental LP_{01} se recombina con los demás modos de orden superior de la misma simetría LP_{0m}. Parte de estos modos originalmente se propagaban por los huecos y en ausencia de ellos radian hacia la misma región sólida en la que se propaga el modo fundamental [17].

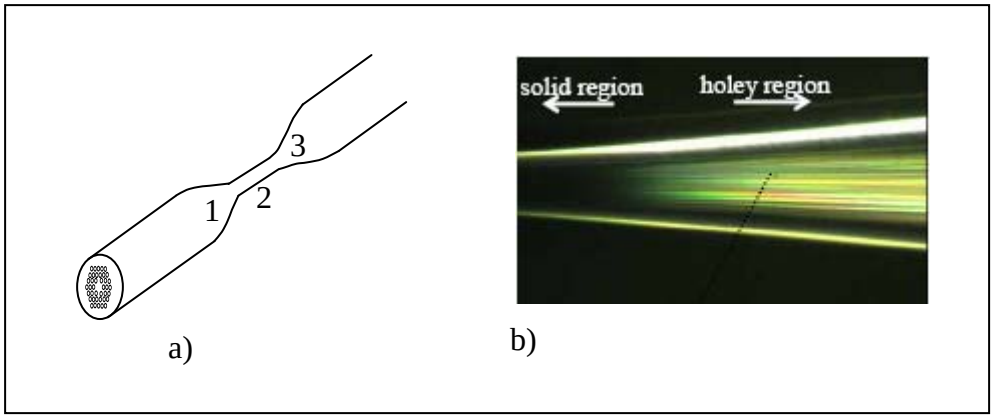


Figura 3.10 a) Fibra microestructurada estrechada, b) en la zona estrechada los huecos de aire se colapsan produciendo una región sólida. [*Optics Express 14, No. 18 8413-8418*]

Para entender la transmisión de la luz en este modelo, consideremos las tres zonas que indica la Figura 3.10 a en la zona 1 el decremento del radio de la fibra que el campo modal se extienda hacia las fronteras de la interfaz revestimiento-medio exterior. Conforme el radio del núcleo decrece, la frecuencia normalizada del núcleo también decrece, hasta alcanzar un valor aproximado a la unidad. Es decir [17]:

$$V_{core} = \frac{2\pi\rho_{co}}{\lambda}\sqrt{n_{co}^2 - n_{cl}^2(z)} \approx 1. \tag{3.22}$$

Cuando esto sucede, la luz que se guiaba por el núcleo se guía por el revestimiento. En la zona número 2, el núcleo ha alcanzado dimensiones tan diminutas que no se distinguen dos estructuras distintas. Por lo tanto se forma una nueva guía donde el revestimiento anterior toma el papel de núcleo y el nuevo revestimiento va a ser el medio externo. La luz guiada es ahora controlada por el valor local de la frecuencia normalizada del revestimiento $V_{rev}(z)$ [17].

$$V_{rev}(z) = \frac{2\pi\rho(z)}{\lambda}\sqrt{n_{cl}^2(z) - n_{ext}^2}\ . \tag{3.23}$$

Es importante notar que el valor de $V_{rev}(z)$ depende del radio local $\rho(z)$. Debido a que el diámetro del nuevo núcleo (que antes era revestimiento) es ahora mayor, la propagación de la luz se efectúa en un régimen multimodal. En la zona 3 existirá un punto en el cual, la frecuencia normalizada vuelve aumentar, cuando esto sucede solo la luz presente en el modo fundamental se recaptura en el núcleo. La luz en los modos de orden superior no ingresa al núcleo y radia, lo cual se manifiesta como pérdidas en la transmisión de la fibra estrechada.

Los diferentes modos excitados en la región estrechada acumulan diferentes cambios de fase entre ellos y llegan a interferir [18]. El espectro de transmisión presenta oscilaciones ocasionadas por esta interferencia de modos y es dependiente de la longitud de onda.

Para describir el comportamiento oscilatorio de la fibra estrechada, se le considera como un interferómetro modal, donde la intensidad se relaciona mediante la siguiente ecuación [19]:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos\phi\ , \tag{3.24}$$

I_1 e I_2 corresponden a la intensidad inicial del modo fundamental y del modo de orden superior que interfieren, ϕ se refiere a la diferencia de fase que existe entre estos dos modos y está dado por la siguiente expresión [19]:

$$\phi = \delta\beta L \text{ Para una región uniforme o} \tag{3.25a}$$

$$\phi = \int_0^L \delta\beta dz \text{ Para una región no uniforme.} \tag{3.25b}$$

La profundidad de modulación es función del radio final de la fibra y aumenta cuando el radio disminuye.

3.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA ESTRECHAR FIBRAS ÓPTICAS.

El primer paso para estrechar una fibra óptica de vidrio consiste en retirar parte del recubrimiento plástico que la cubre, una sección ligeramente mayor al área de calentamiento, posteriormente se limpia cuidadosamente con acetona para retirar cualquier residuo o impureza que hubiera quedado al retirar el plástico. Cada extremo de la fibra se coloca y asegura sobre una montura que tiene movimiento sobre el eje horizontal controlados por motores de paso. La sección de la fibra sin cubierta de plástico será colocada bajo el calor de una flama.

La flama empleada para calentar la fibra es producto de la combustión de butano y oxígeno, mezclados en una proporción 2:1, la temperatura alcanzada es de aproximadamente 900 ºC. La flama generada tiene 4 mm de ancho, por lo que para calentar una sección de fibra óptica mayor a 4 mm, es necesario desplazar la flama transversalmente a lo largo de la fibra óptica. Para esto, la base de la flama se coloca sobre un soporte de tres ejes, dos de los cuales permiten situar la flama en contacto directo con la sección de la fibra que se desea calentar y con el tercero se controla el movimiento de vaivén para lograr un calentamiento uniforme en toda la sección de la fibra. La máquina estrechadota que se ha utilizado en la fabricación de las muestras permite ajustar la longitud de oscilación de la flama en un rango de 4 – 10 mm (por limitaciones de las dimensiones de la máquina).

El estrechamiento de una fibra óptica se logra gracias a un controlado proceso de calentamiento de la fibra óptica mientras se tira de los extremos con una velocidad constante. El diámetro final de la fibra estrechada está determinado por la siguiente relación [9]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{-z}{2L_0}\right). \tag{3.26}$$

Donde ρ es el diámetro final de la fibra, ρ_o es el diámetro inicial, z es la distancia de elongación de la fibra y L_o es la longitud de oscilación de la flama.

Para asegurar que el proceso de estrechamiento de una fibra óptica sea adiabático, es necesario realizar un monitoreo continuo de la potencia transmitida por la fibra óptica. Para esto se ha implementado el arreglo experimental representado en la Figura 3.11.

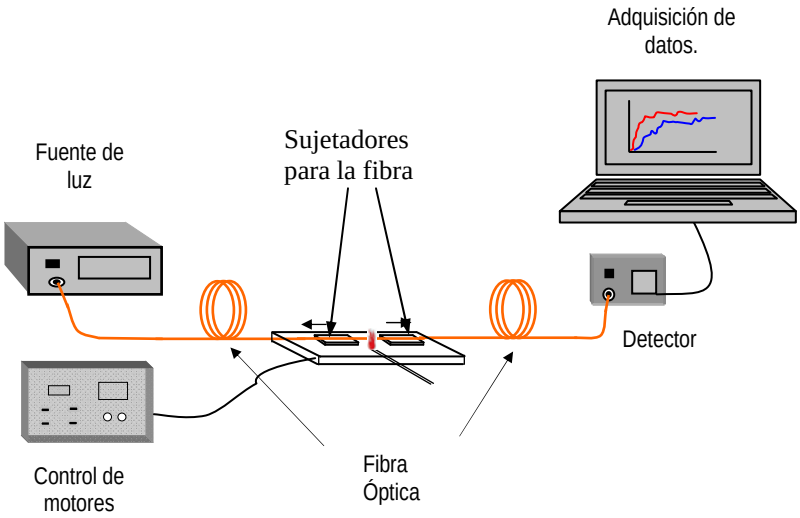


Figura 3.11 Arreglo utilizado para estrechar las fibras ópticas.

La fibra óptica se coloca sobre dos monturas de desplazamiento lateral. Antes de comenzar el procedimiento de estrechado se inyecta la luz proveniente de un LED o un diodo láser dentro de la fibra óptica y se mide la potencia de salida en el otro extremo. Después se calienta una sección de la fibra óptica (L_0) con la flama del soplete y

simultáneamente las monturas comienzan a desplazarse en sentido contrario a una velocidad constante. El desplazamiento total (z) de las monturas se mide utilizando un vernier digital ajustado al movimiento de las mimas. Utilizando la ecuación (3.26) se puede calcular el desplazamiento total (z) requerido para tener un diámetro final ρ a partir de un diámetro inicial ρ_0 y una longitud de calentamiento L_0. La potencia de salida se monitorea durante todo el proceso, para estimar las perdidas inducidas por el estrechamiento.

3.4.1 Estrechamiento de las fibras ópticas monomodo.

Se estrecharon dos tipos de fibras ópticas: monomodo y micro-estructuradas. La características de las fibra son las siguientes: fibra convencional para comunicaciones *Single Mode Optical Fiber (SMF 28 Corning)* de 125 μm de diámetro exterior y 9 μm de diámetro del núcleo. Con una apertura numérica de 0.12, longitud de onda de corte de 1260.nm. En el caso de la fibra óptica micro-estructurada, fabricada en el Centro de Investigaciones en Óptica, tiene un diámetro exterior de 125 μm, 11 μm de diámetro del núcleo y un arreglo hexagonal de huecos de aire con 2.73 μm de diámetro espaciados por 5.45 μm de distancia.

En la Figura 3.12 se muestran las imágenes de las fibras óptica obtenidas con el microscopio óptico a una magnificación de 100x a) original y después de estrechadas a b) 40 y c) 20 μm.

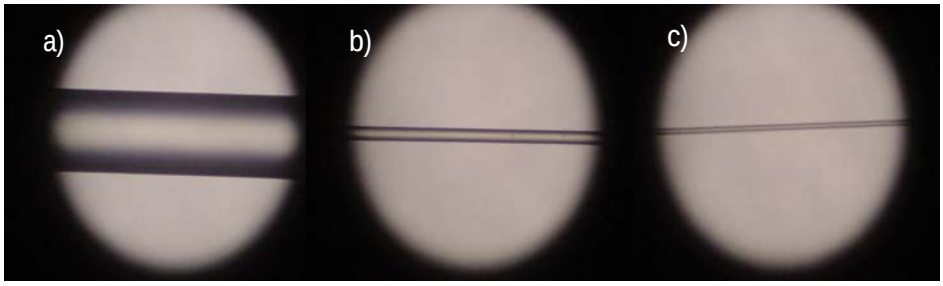


Figura 3.12 Imágenes obtenidas con el microscopio a) fibra sin estrechar, b) fibra con el diámetro estrechado a 40 μm e c) diámetro final de 20 μm

Durante el proceso completo de estrechamiento de las fibras se monitorea la potencia óptica de la señal transmitida con el propósito de estimar las pérdidas obtenidas. Esto se realiza con un diodo láser con longitud de onda de emisión centrada en 1550 nm y 1 mW de potencia cuando se suministra una corriente de 120 mA y un detector de la marca *OZ Optics modelo SDH-IR* controlado por una computadora personal a través de una interfaz RS 232.

Los diámetros finales de las fibras monomodo estimados de acuerdo a la ecuación (3.26) fueron de 15, 20 y 25 micras, y en general no se obtuvieron pérdidas mayores a 0.09 dB. La Figura 3.13 ilustra el comportamiento de la potencia transmitida durante el proceso de estrechamiento de dos fibras ópticas, el diámetro final en ambos casos fue de 20 μm. Como se puede observar las perdidas de potencia son despreciables, asegurando un estrechamiento adiabático.

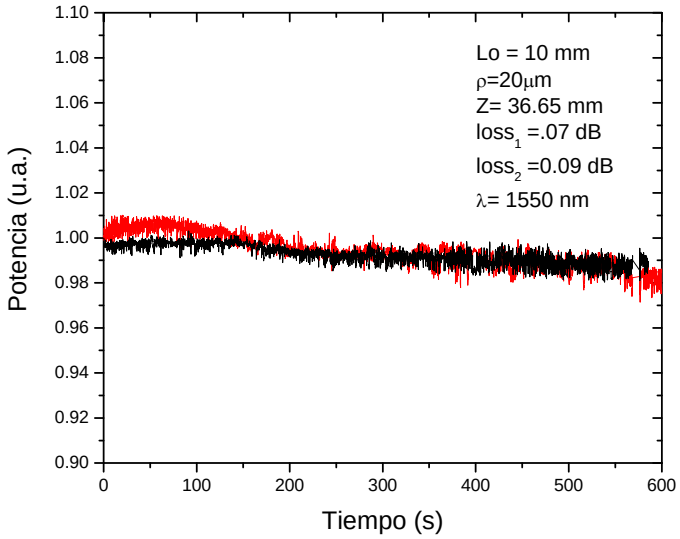


Figura 3.13 Potencia óptica vs. tiempo de estrechamiento de dos fibras ópticas monomodo reducidas hasta 20 μm de diámetro final.

El procedimiento de adelgazamiento de las fibras puede originar cambios en el índice de refracción efectivo, que debe ser medido para poder hacer un análisis teórico con el cual calcular las constantes de propagación del modo fundamental y del modo superior para aplicar la relación (3.7). Este estudio permitiría verificar si teóricamente se

cumple el criterio de adiabaticidad. No obstante, podemos sugerir que el proceso de estrechado fue adiabático debido a que las pérdidas en la potencia fueron mínimas.

3.4.2 Estrechamiento de las fibras ópticas microestructuradas.

Para las FME se utiliza como fuente un diodo LED de 40 nm de ancho espectral y 1280 nm de emisión central. Las FME se estrecharon con el mismo procedimiento utilizado para las fibras monomodo, hasta obtener diámetros de 40, 35, 30 y 25 μm. El espectro de transmisión de las fibras se obtiene antes y después del proceso de estrechamiento con un analizador de espectros y se observa que antes del proceso de estrechado, el espectro de transmisión corresponde a la forma del espectro del LED. Después del estrechamiento el espectro cambia completamente exhibiendo una serie de máximos y mínimos en longitud de onda como puede verse en la figura 3.14.

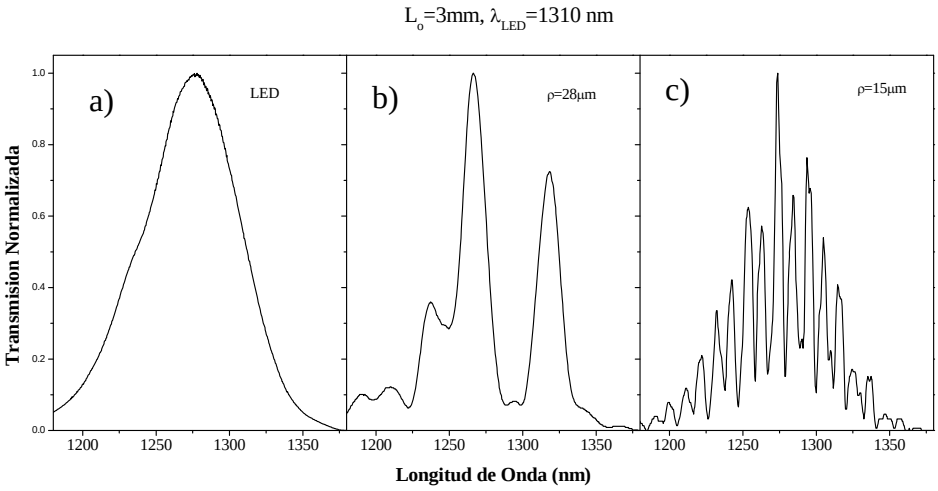


Figura 3.14 Espectro de la fibra óptica microestructurada. A) antes de estrechar, b) estrechada a un diámetro de 28 μm, c) estrechada a un diámetro final de 15 μm.

Los cambios que ocurrieron en el espectro de transmisión de la fibra microestructurada, indican que existió un acoplamiento entre el modo fundamental de la fibra óptica con los modos, de orden superior. Por lo tanto, puesto que el acoplamiento entre modos no es despreciables, en este caso el proceso de estrechado se considera no adiabático.

Después del proceso de estrechamiento las fibras se guardan a temperatura ambiente en un recipiente cerrado que las proteja del polvo y las mantenga en condiciones apropiadas para el proceso de deposición de películas delgadas. Este proceso se detallará en el siguiente capítulo.

3.5 CONCLUSIONES.

Entre los sensores de campo evanescente, las fibras ópticas estrechadas han resultado ser dispositivos muy ventajosos. El método de estrechamiento que en esta ocasión se ha empleado es sencillo, repetible y fácil de operar, las pérdidas de potencia registradas fueron menores a 0.1 dB. Las aplicaciones de las fibras ópticas estrechadas, con el método de calentar y estirar, son muy variadas en el campo de sensores ópticos, pueden utilizarse en medidores de de tensión, temperatura, desplazamiento, etc. En el siguiente capítulo se expondrá específicamente la aplicación de estas fibras para la detección de hidrógeno.

REFERENCIAS

1. Brian Culshaw. Optical Fiber Sensor Technology: opportunities and Perhaps Pitfalls. Journal of Lightwave Technology. 22, 39 (2004).
2. López-Higuera J. M. Handbook of optical fibre. Sensing Technology.
3. Massood Tabib-Azar a, Boonsong Sutapun, Rose Petrick, Alex Kazemi. Highly sensitive hydrogen sensors using palladium coated fiber optics with exposed cores and evanescent field interactions. Sensors and Actuators B 56,158–163 (1999).
4. Jesper B. Jensen, Lars H. Pedersen, Poul E. Hoiby, and Lars B. Nielsenm, T. P. Hansen y J. R. Folkenberg. Photonic crystal fibre based evanescent-wave sensor for detection of biomolecules in aqueous solutions. Optics Letters 29, No. 17 (2004).
5. Tanya M Monro, Walter Belardi, Kentaro Furusawa, Joanne C Baggett, N G R Broderick and D J Richardson Sensing with microstructured optical fibres. Meas. Sci. Technol. 12 854–858. (2001)
6. Yinian Zhu and Henry Du. Design of solid-core microstructured optical fiber with steering-wheel air cladding for optimal evanescent-field sensing. Optics Express 14, 3541-3544 (2006)
7. W. M. Henry. Evanescent field devices: a comparison between tapered optical fibres and polished or D fibres. Optical and quantum electronics. 26, 261-272 (1994).
8. Masoud Ghandehari, Cristian S. Vimer, An evanescent-field fiber optic sensor for ph monitoring in civil infrastructure. 15th ASCE Engineering mechanics conferences. 2002.
9. Joel Villatoro, David Monzón y Efraín Mejía. Fabrication and modeling of uniform-waist single-mode tapered optical fiber sensors. Applied Optics. 42, 2278-2283 (2003)
10. David Monzón Hernández, Joel Villatoro, Donato Luna. Miniature optical fiber refractometer using cladded multimode tapered fiber tips. Sensors and Actuators B xxx (2005) xxx–xxx.
11. E. C. Mägi, P. Steinvurzel, and B.J. Eggleton. Tapered photonic crystal fibers. 8 March 2004 / Vol. 12, No. 5 / Optics Express 776.
12. Snyder A.W, Love J.D. Optical Waveguide Theory. Chapman and Hall, London 1983.
13. Love J.D. Henry W.M, Stewart W.J, Black R.J, Lacroix S, Gonthier F. Tapered single-mode fibres and devices. Part 1: Adiabaticity criteria. IEEE Proceedings-J Vol 138 No. 5 Oct. 1991.
14. Yi-Fan Li and John W. Y. Lit. Transmission properties of a multimode optical-fiber taper. J. Opt. Soc. Am. A/Vol. 2, No. 3/March 1985.
15. Yi-Fan Li and John W. Y. Lit. Mode changes in step-index multimode fiber tapers. J. Opt. Soc. Am. A/Vol. 3, No. 1, 1985.
16. Gou S and Albin S. "Transmission property and evanescent wave absorption of cladded multimode fiber tapers," Opt. Express 11, 215–223 _2003.
17. Cassidy D.T. Johnson D.C, Hill K.O. "Wavelength dependent transmission of monomodo optical fiber tapers." Applied Optics. Vol. 25 No. 7. April 1985. pag 945.
18. Stewart W.J, Black R.J, Lacroix S, Gonthier F. Love J.D. Tapered single-mode fibres and devices. Part 2: experimental and theoretical quantification. IEEE Proceedings-J Vol 138 No. 5 Oct. 1991.
19. Suzanne Lacroix, Francois Gointier, Richard J. Black and Jacques Bures. "Tapered+fiber intrferometric wavelength response: the achromatic fringe". Optics Letters 13, 395-397. 1988.

Capítulo 4

Fabricación y caracterización de las fibras ópticas estrechadas metalizadas

4.1 INTRODUCCIÓN.

En la construcción de un dispositivo de fibra óptica para la detección de hidrógeno se requiere de un elemento que reaccione ante la presencia del gas y que al hacerlo, modifique las propiedades de la luz. Como se describió en el capitulo 2 el paladio es un elemento altamente sensitivo y selectivo a la presencia de hidrógeno, estas propiedades lo convierte en el transductor ideal, por lo tanto será utilizado para recubrir la parte mas delgada de las fibras ópticas estrechadas. Los cambios en las propiedades del paladio ante la presencia de hidrógeno se traducen en cambios en la absorción del campo evanescente y en consecuencia producen variaciones en la intensidad de la luz transmitida por la fibra óptica.

A diferencia del paladio puro; las aleaciones de paladio originan sistemas más estables para la detección del hidrógeno, responden a concentraciones más bajas del gas además de evitar una saturación temprana [1]. El paladio puro o en aleaciones menores al 17% aproximadamente [2], experimentan transiciones de fase a concentraciones muy bajas

de hidrógeno (0.1-2%). Esto incrementa el tiempo de respuesta de los sensores cuando la concentración es cercana al límite inferior explosivo (4%). Una aleación con un porcentaje mayor al umbral, experimenta la transición a una mayor concentración de hidrógeno. Es decir, modificando la composición de las aleaciones es posible cambiar las transiciones entre fases.

En algunos sistemas con paladio puro o con pequeñas cantidades de otro metal, se presenta un fenómeno de retraso crítico en la región de transición de fases [3], lo que implica que los tiempos de difusión de los átomos de hidrógeno en la red de paladio aumentan considerablemente. Como consecuencia el tiempo de respuesta del sensor a la presencia de hidrógeno también aumenta.

Los metales que más comúnmente se han utilizado en las aleaciones del paladio son plata, oro, níquel y platino. La plata combinada con el paladio contribuye a retardar las transiciones de fases sin embargo es un elemento que se oxida más rápidamente en comparación con el oro y esto afecta el tiempo de vida del sensor [4]. Este es uno de los principales argumentos por los que se ha decidido recubrir las fibras ópticas estrechadas con una película de paladio-oro. A continuación se describe el procedimiento de evaporación de la película delgada.

4.2 EVAPORACIÓN DE LA PELÍCULA DELGADA

Existe una gran variedad de técnicas utilizadas para hacer recubrimientos de películas delgadas, entre las más comunes tenemos: *sputtering*, evaporación térmica, evaporación con cañón de electrones, ablación láser, centrifugado, inmersión, etc. La técnica adecuada para realizar el recubrimiento de película delgada, depende de la precisión del espesor, aplicación o área de recubrimiento. Para la realización de este trabajo de tesis se utilizó la técnica de evaporación térmica para el oro y evaporación con cañón de electrones para el paladio.

En la evaporación térmica el vapor se produce simplemente calentando el material conocido como evaporante. Debido a que el material se encuentra en una cámara de vacío a baja presión (2×10^{-5} mb), éste viaja libremente hacia el sustrato, que en este caso lo constituyen las fibras ópticas estrechadas. Las partículas evaporadas se van depositando

sobre una región de la zona estrechada de las fibras ópticas en forma de pequeños islotes que van aumentando de tamaño conforme sigue adhiriéndose más material.

La evaporación con cañón de electrones consiste en un haz de electrones que se hace incidir hacia el evaporando por medio de un campo magnético. El hecho de tener estas dos técnicas dentro de la cámara de vacío nos permite hacer depósitos de películas delgadas en forma de aleaciones de Pd/Au simultáneamente y de forma alternada. Siendo ésta última la que se eligió en este trabajo.

Antes de poner las fibras ópticas estrechadas dentro de la máquina evaporadora donde se depositará la película delgada, estas se colocan y fijan en monturas metálicas rígidas perfectamente limpias. Estas monturas fueron maquinadas expresamente para esta aplicación en el taller mecánico del CIO. En cada montura pueden colocarse hasta 8 fibras ópticas espaciadas por medio centímetro. Las monturas deben tener el tamaño adecuado para colocarse dentro de la cámara de evaporación, las que se han utilizado tienen una longitud de 12 cm, aproximadamente, como se indica en la figura 4.1. Sobre las monturas las fibras ópticas se mantienen seguras, pues se pueden manipular más fácilmente y con menos riesgo de romperlas, y se mantienen estiradas, con lo que se logra una deposición más uniforme de la película delgada. Después de eso se realiza el proceso de evaporación como se detalla en los siguientes párrafos.

La cámara de vacío cuenta con dos fuentes de tungsteno en las que se colocan los materiales a evaporar. En el centro de la cámara de vacío se coloca la pastilla de oro con alto grado de pureza (99.99%) sobre una de las fuente, se cierra la cámara y se hace vacío. Una vez que dentro de la cámara se tiene alto vacío se comienza el proceso de evaporación de los metales. En la evaporación térmica del oro la corriente aplicada a la fuente se encuentra en el rango de 8-11 amperes. La tasa de evaporación fue de 0.1 Å/s y aunque durante el proceso se trata de mantener constante, en algunas ocasiones presenta variaciones mínimas. El proceso se detiene cuando se obtiene un espesor de 6 Å y se sigue manteniendo el vacío (una presión de 2×10^{-4} mbars) para proceder a la deposición del paladio.

Sobre la otra fuente de la cámara de vacío se colocó una pastilla de paladio de alta pureza (99.99%) en la que se hace incidir un haz de electrones. Los electrones emitidos, en forma de corriente eléctrica son acelerados hacia la fuente de tungsteno mediante una carga

muy elevada. Debido a la posibilidad de focalizar los electrones se puede obtener un calentamiento muy puntualizado sobre el material a evaporar. Es una técnica más apropiada para el paladio porque tiene un punto de fusión mayor que el oro (1,828.05 K). Además se disminuye el riesgo de calentar la fuente con lo que se podría contaminar la muestra evaporada [5]. La tasa de evaporación para el paladio es la misma que la utilizada en la deposición del oro. El proceso se detiene cuando se alcanza un espesor de película de 14 Å. Al final de las dos evaporaciones se obtiene una película de 2 nm de espesor, si se desean mayores espesores se realizan repetidamente los procesos anteriores.

El espesor de la película se mide con una microbalanza de cuarzo. El monitoreo por medio de los cristales de cuarzo consiste en exponer el cristal al material evaporado y medir el cambio en la frecuencia de vibración cuando se deposita la película. El cambio de frecuencia se convierte a medidas de espesor. La deposición de la película delgada de paladio y oro se realizó con una cámara de evaporación marca *Baltzers* modelo *510.* En la Figura 4.1 se muestra una fotografía de la cámara de vacío con los elementos utilizados para la deposición.

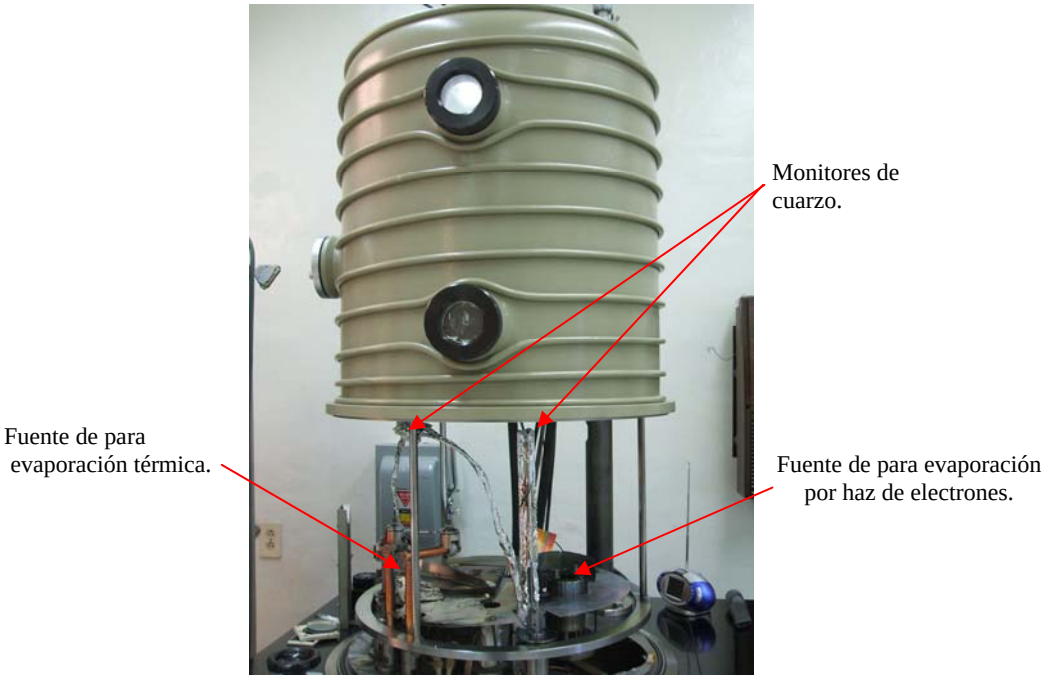


Figura 4.1 Fotografía de la cámara de evaporación

Al final, las fibras ópticas estrechadas se han cubierto con una película delgada de Pd/Au en la zona con diámetro adelgazado. Sin embargo, debido a que las monturas están fijas en la cámara de vacío, la película no se deposita en toda la sección circular de la fibra, sino únicamente en una sección como se indica en la Figura 4.2 (b).

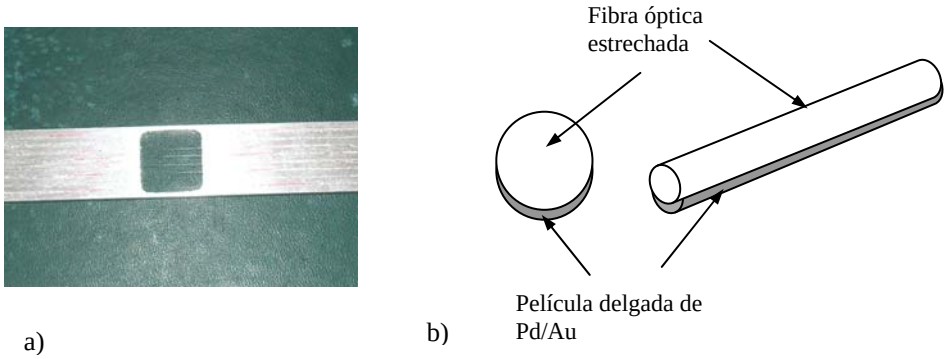


Figura 4.2 a) Fotografía de la montura metálica con las fibras ópticas. b) la película delgada sólo se deposita en una sección circular de la fibra óptica estrechada.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DELGADA

Para conocer algunas de las propiedades estructurales importantes de la película delgada depositada (como el espesor o las proporciones reales de oro y paladio en la película) es necesario realizar varias pruebas. Sin embargo, debido a la carencia de equipo mayor en el CIO para la caracterización de la película, no se realizaron estas pruebas. En colaboración con el departamento de física aplicada de la universidad de Valencia, España, se pudo analizar mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electronic Microscope) algunas muestras sobre las que se depositó una película de 20 nm de espesor. En la Figura 4.3 se muestra la imagen de la superficie de la película. Aunque es difícil hacer una apreciación definitiva sobre la morfología de la superficie de la película, se observa una estructura uniforme en la que destacan zonas más claras que se presume es el

oro. Esta imagen fue tomada de un porta objetos que se colocó dentro de la cámara junto con algunas muestras de fibra óptica y en el que se depositaron varias capas sucesivas de oro y paladio. El porta objetos de vidrio sobre el que se depositó la película dificulta el análisis estructural con microscopía electrónica para películas muy delgadas, por eso se optó por analizar una película de 20 nm. Aunque el espesor de las películas analizadas no coincide con el de la película en las fibras ópticas, el análisis cumple con el objetivo porque nos muestra la estructura superficial que es independiente del espesor. La muestra no fue sometida a ningún tratamiento posterior a la evaporación.

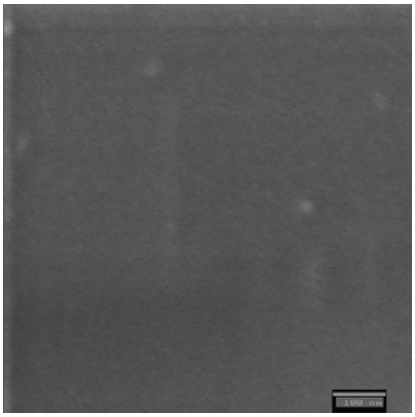


Figura 4.3 Imagen de una película con 20 nm de espesor obtenida con el microscopio electrónico.

Los efectos superficiales y cambios morfológicos que se originan con la formación del PdH_x tienen mayores consecuencias en una estructura nanométrica que en el paladio en bulto [6]. La durabilidad y respuesta del sensor se ven afectados por estos fenómenos, por ejemplo, después de exposiciones sucesivas al hidrógeno, el sensor presenta un tiempo de respuesta mayor y menor sensibilidad. Para evitar este comportamiento indeseable y obtener mayor estabilidad en los sensores, antes de exponerlas a hidrógeno, las fibras ópticas recubiertas con películas metálicas se someten a un proceso de calentamiento a 200 ºC en un horno durante una hora. En la Figura 4.4 se observa la misma película que en la figura anterior, después de someterla al calentamiento. A diferencia de la figura anterior, en esta imagen se observan que el oro se aglutina para formar islas. Esto puede promover la fácil difusión del hidrógeno en la película y reducir los tiempos de respuesta.

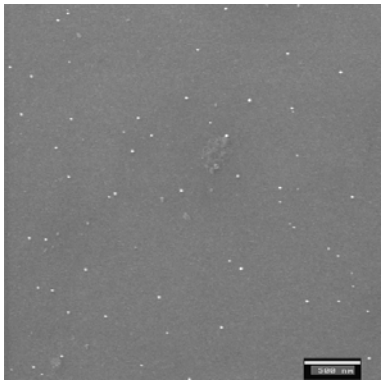


Figura 4.4 Imagen de una película con 20 nm de espesor obtenida con el microscopio de barrido electrónico después de experimentar calentamiento a 200 ºC.

Algunos grupos de trabajo argumentan que la inestabilidad de los sensores se debe a un lento desprendimiento (delaminación) de pequeñas cantidades de la película metálica después de exposiciones sucesivas al hidrógeno, y que el procedimiento de calentado ayuda a las muestras a alcanzar un equilibrio morfológico [3]. Sin embargo, los verdaderos efectos morfológicos que suceden con las películas delgadas son cuestiones aun bajo investigación y están fuera del alcance de esta tesis. Después del calentamiento se colocan las muestras en una cámara donde se exponen a tres ciclos continuos de 10 minutos en nitrógeno puro (0% hidrógeno) y 20 minutos en una mezcla de 4% de hidrógeno en nitrógeno.

4.4 ESQUEMA EXPERIMENTAL PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS ÓPTICAS.

4.4.1 Descripción del sistema.

En el capítulo 3 describimos el proceso de fabricación de la fibra estrechada para obtener una estructura que nos permitiera la interacción del campo evanescente con el medio externo. Para utilizar esta estructura en la detección del hidrógeno depositamos una película delgada de paladio y oro en la parte estrechada de la fibra. El sistema de detección se

describe a continuación de acuerdo a la Figura 4.5. Como fuentes de alimentación se utilizaron LEDs con emisión central en 850, 1300 y 1550 nm y ancho espectral de 40 nm aproximadamente. En el sistema de detección se emplearon dos foto detectores similares (OZ optics modelo SDH-IR) los cuales se controlaban independientemente por una computadora mediante una interfaz RS-232. Estos detectores incluyen un software de control que nos permite registrar los tiempos de exposición y nivel de transmisión de las fibras. Para exponer las fibras ópticas estrechadas, se introducen en una cámara de aluminio fabricada especialmente para permitir la entrada y salida de los gases. Para ajustar el flujo de los gases se cuenta con controladores individuales de flujo. El flujo de nitrógeno se ajusta a 750 centímetros cúbicos por minuto (ccm) y se mantiene invariable durante todo el proceso de caracterización. El flujo del hidrógeno por el contrario se ajusta de acuerdo a la concentración requerida en un rango desde 0.0% hasta 6 %.

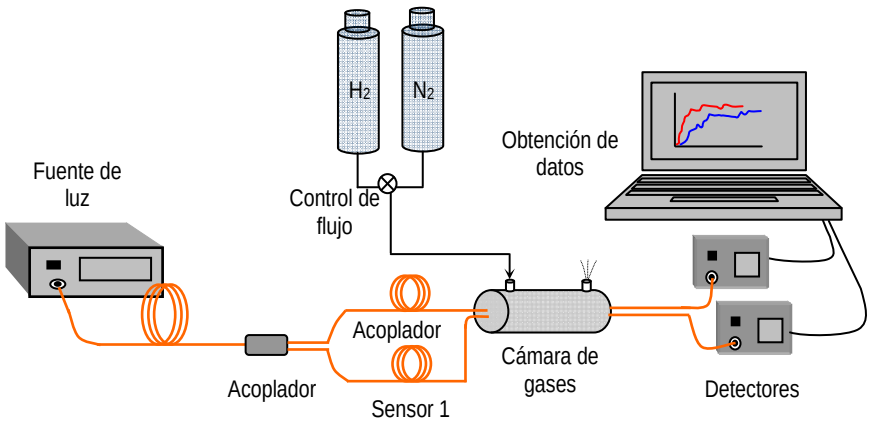


Figura 4.5 Arreglo utilizado para la caracterización de los sensores de hidrógeno. Se utiliza el acoplador para analizar dos sensores al mismo tiempo o para una señal de referencia

4.4.2 Principio de operación del sistema.

La fibra óptica estrechada y recubierta con película delgada de Pd/Au se coloca en la cámara de aluminio junto con la fibra óptica que funciona como referencia. La luz proveniente del LED se inyecta a las dos fibras mediante un acoplador 2x1 de 3dB, esto nos permite caracterizar una fibra y tomar la otra salida como señal de referencia con el propósito de eliminar las variaciones producidas por la fuente de radiación. A diferencia de los diodos láser, la radiación que emite un LED es insensible a reflexiones ópticas, por lo

tanto en este caso no es necesario utilizar un aislador en la salida de la fuente [8]. Inicialmente la fibra se expone durante 200 segundos a 750 ccm de nitrógeno y 0% de hidrógeno y el detector registra la potencia transmitida. La luz guiada en la fibra exhibe una atenuación γ_{PdAu} cuando el campo evanescente del modo fundamental de la fibra llega a la zona estrechada recubierta con paladio/oro. De manera que la señal de salida está afectada por dicha atenuación. La transmisión obtenida en ausencia de hidrógeno se considera como el punto de referencia. Después, el flujo de hidrógeno se incrementa hasta la concentración requerida y se mantiene así durante el mismo intervalo de tiempo.

Como se describió en el capítulo 2, cuando el paladio se expone al hidrógeno, las constantes ópticas se modifican. La permitividad del paladio hidrogenado se expresa ahora [6]:

$$\varepsilon_{PdH} = hx\varepsilon_{PdAu}$$

Donde ε_{PdAu} es la permitividad compleja del paladio/oro sin hidrógeno y h es una función no lineal relacionada con la concentración del hidrógeno. Cuando la película de Pd/Au absorbe hidrógeno, cambia la absorción de la onda evanescente. El coeficiente de atenuación ahora corresponde a γ_{PdAuH}, como resultado, la señal transmitida aumenta de acuerdo a la siguiente relación [7]:

$$I = I_0 \exp(2\Delta\gamma L_0)$$

Donde I_0 es la transmisión inicial cuando el sistema está libre de hidrógeno, L_0 es la longitud de interacción de la fibra estrechada con el medio externo y $\Delta\gamma = (\gamma_{PdAu} - \gamma_{PdAuH})$. Un incremento en $\Delta\gamma$ representa una mayor concentración de hidrógeno y por lo tanto niveles de transmisión mayores en la salida del sistema.

4.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

4.5.1 Caracterización de las FME recubiertas con Pd/Au.

De las muestras fabricadas, algunas de ellas se hicieron con fibra microestructurada estrechada (FME), en este tipo de fibras se depositaron películas delgadas de paladio y oro con 2 espesores diferentes, de manera que tenemos 2 tipos de muestras:

- ✓ Serie A: FME a 40, 35, 30 y 25 μm de diámetros finales y recubiertas con películas delgadas multicapas de PdAu de 8 nm de espesor.
- ✓ Serie B: FME a 40, 35, 30 y 25 μm de diámetros finales y recubiertas con películas delgadas multicapas de PdAu de 4 nm de espesor.

Todas las fibras, tanto de la serie A como de la B, se caracterizaron individualmente utilizando el esquema de la Figura 4.5. Es importante mencionar que todas estas muestras no han sido sometidas a ningún tipo de tratamiento, después de la evaporación fueron almacenadas, sin ningún cuidado especial, hasta el día en que fueron probadas. Una de las primeras pruebas a las que se sometió cada muestra, consistió en medir los cambios en la transmisión cuando se exponen a dos ciclos consecutivos de 0 y 2% de hidrógeno seguidos de dos ciclos de 0 y 4% de hidrógeno, durante 200 segundos cada exposición. Esto con el fin de medir el cambio en la transmisión y el tiempo que le toma a la película transductora responder, tanto en la absorción como en la liberación del hidrógeno. En Figura 4.6a) y 4.6b), se observan cuatro gráficas que corresponden a la respuesta de una FME a 25 μm de la serie A, las dos gráficas de la izquierda, y la serie B, las dos de la derecha. Lo primero que podemos observar es la poca estabilidad en la respuesta de las muestras, porque después de retirar el hidrógeno la transmisión de la luz no llega a su nivel de referencia. La inestabilidad de la respuesta hace un poco difícil hacer una cuantificación exacta de los cambios en intensidad, sin embargo, sí podemos hacer una estimación de algunas de las características importantes de este estudio.

Las fibras se caracterizaron en dos longitudes de onda utilizando LEDs. Como se puede observar en las gráficas de la Figura 4.6, los cambios en la transmisión de la luz cuando se inyecta hidrógeno son más acentuados con el LED centrado en 1550 nm. El campo evanescente es mayor a longitudes de onda mayores [8]. Existe una diferencia en la transmisión y el tiempo de respuesta de las muestras para las dos concentraciones que se están analizando, independientemente de la longitud de onda utilizada. Se estima que las muestras analizadas tienen un tiempo de respuesta de 42 y 17 segundos para la de la serie A y de 14 y 16 segundos para la de la serie B, para una concentración de hidrógeno de 2 y 4%, respectivamente.

Para las fibras recubiertas con la película más gruesa (8 nm), el aumento de la luz transmitida es mayor pero el tiempo de respuesta aumenta en comparación con la película más delgada. Esto se debe a que la red de paladio tiene mayor volumen, por lo tanto también será mayor la cantidad de hidrógeno absorbido y le tomará más tiempo al sistema absorber y liberar el hidrógeno.

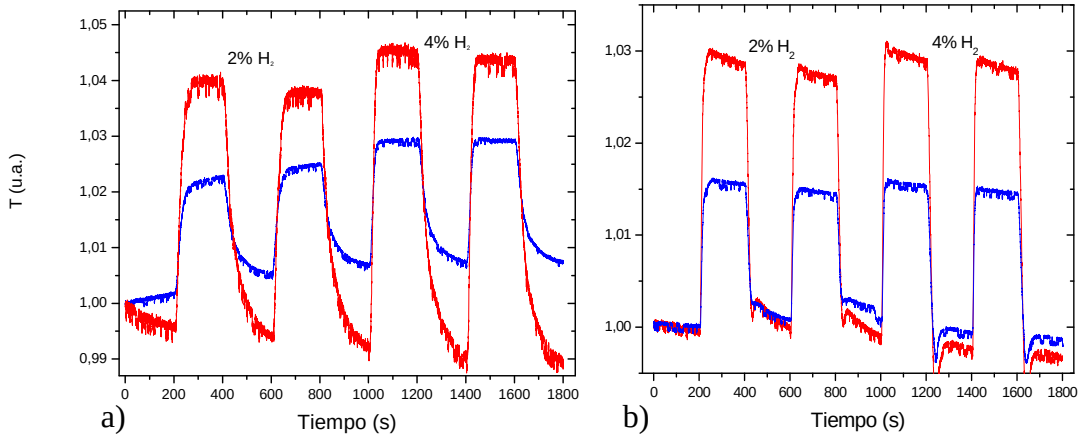


Figura 4.6 a) Respuesta de una FME de 25 μm recubierta con una película de PdAu de a) 8 nm y b) 4 nm. Se utilizaron LED´s a 1550 nm (rojo) y a 1300 nm (azul).

En la Figura 4.7 se ilustra la respuesta de un conjunto de FME de distintos diámetros de la serie B. Es de esperarse que a diámetros de estrechamientos menores la intensidad de campo evanescente interactuando con la película sea mayor, comportamiento que se observa en las tres muestras caracterizadas.

Como ocurrió con las muestras analizadas anteriormente, se observa también que existe inestabilidad en el sistema. Porque después de liberar el hidrógeno, el sistema no regresa al mismo nivel de transmisión que tenían como referencia. Las muestras responden de manera diferente para diferentes concentraciones. Se vuelve a constatar que el diámetro exterior de la fibra óptica y el espesor de la película delgada juegan un papel muy importante en los cambios en la transmitancia y en los tiempos de respuesta del sistema.

El análisis de microscopía electrónica mostrado en las imágenes de la sección 4.3 indica que la muestra calentada difiere superficialmente de la muestra sin calentar. Aún cuando en este momento no se puede establecer que ocurre con la estructura de la película y por lo mismo no se podía predecir que efecto tendría en el comportamiento de las fibras

bajo prueba, todas las muestras fueron sometidas, al mismo tiempo, al proceso de calentado y curado que se describió anteriormente.

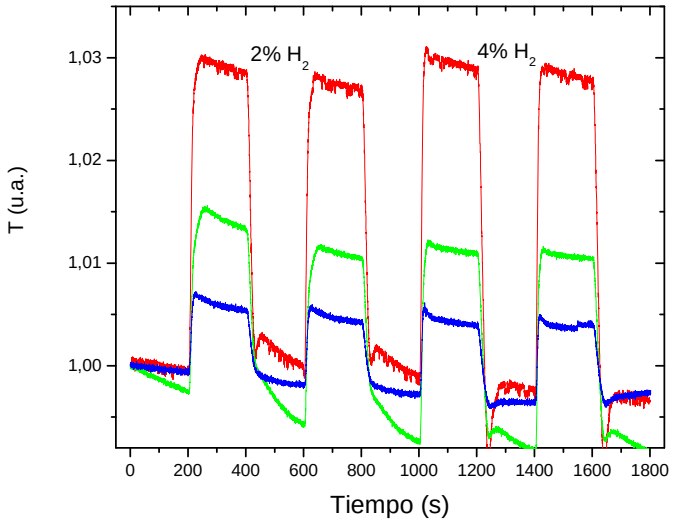


Figura 4.7 Respuesta de una FME de 25 (rojo), 30 (verde) y 35 μm (azul) recubiertas con una película de Pd/Au de 4 nm expuestas a dos concentraciones de H_2. Se utilizó un LED a 1550 nm.

Las fibras microestructuradas estrechadas y evaporadas se caracterizaron después del proceso de curado y calentado. En la Figura 4.8 se muestra la respuesta de la FME de 25 μm recubierta con una película multicapa de 8 nm de espesor, antes (azul) y después (rojo) del proceso de calentamiento y curado.

Para analizar si los cambios en la superficie de la estructura metálica que se originan después de calentar las muestras afectan la respuesta del sistema, fue necesario hacer las mismas pruebas que se hicieron con las muestras antes de ser calentadas. Las muestras responden de manera similar a las dos longitudes de onda, sin embargo la caracterización en las muestras calentadas solo se realizó con el LED centrado en 1550 nm porque como se observa en la Figura 4.6, esta longitud de onda provoca cambios en la transmisión de la luz mayores que los que origina el LED con longitud de onda central de 1300 nm.

Para propósito de comparación, en la Figura 4.8 se ilustran dos gráficas en el mismo espacio. La primera observación deducible de la figura es referente al nivel de transmisión de la luz guiada cuando se exponen a ciclos de 2 y 4 % de hidrógeno. A diferencia de la

muestra sin calentar, el aumento en el nivel de transmisión es mayor para las muestras calentadas. Como se mencionó en la sección 4.3, el tratamiento de calentado promueve la absorción de mayor cantidad de hidrógeno al modificar la estructura en la superficie de la película delgada de paladio y oro.

Otra observación interesante en la muestra calentada es que a diferencia de la muestra sin calentar, el tiempo de respuesta mejora considerablemente. La fibra responde en 4 segundos para el 2 y el 4% de hidrógeno, aproximadamente. Es decir el tiempo de respuesta es 3.5 veces más rápida en comparación con la fibra sin calentar. El tiempo que le toma a la fibra liberar el hidrógeno absorbido también es menor en la muestra calentada. Esta situación se observa en la figura, cuando se detiene el flujo de hidrógeno en la muestra, la gráfica presenta una recta horizontal en comparación con la línea curva de la gráfica para la muestra sin calentar.

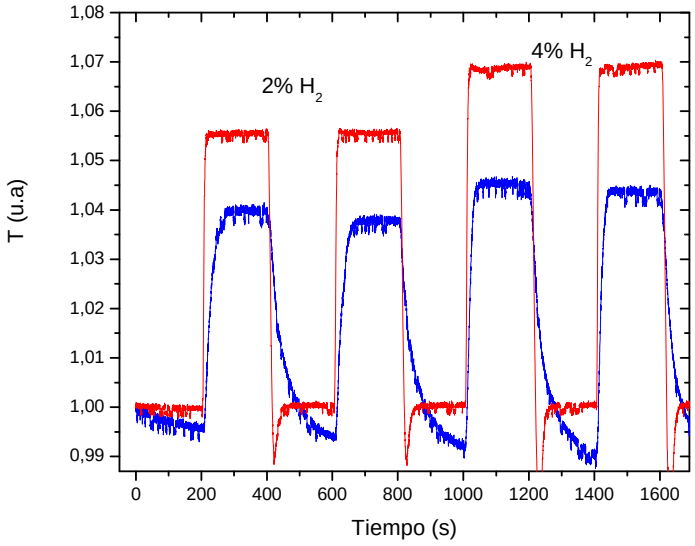


Figura 4.8 Respuesta de una FME a 25 micras recubierta con 8 nm de paladio y oro antes (azul) y después (rojo) del calentamiento a 200ºC.

Además se observó un comportamiento más estable en el sistema, es decir el valor de la luz transmitida en la muestra calentada regresó, aún después de varias exposiciones sucesivas, al nivel que tenía antes de la primera exposición al hidrógeno. Dado este comportamiento, ahora es mas fácil hacer una estimación de cuanto aumenta el nivel de

transmisión de la luz en la fibra ante la presencia del hidrógeno. Se calcula que la fibra experimenta un aumento en la transmisión del 5.5 y 6.5 % aproximadamente, para concentraciones del 2 y 4% respectivamente.

Después de este análisis, podemos hacer una conclusión parcial de que el proceso de calentado aplicado a las fibras estrechadas y evaporadas con películas metálicas, favorece la respuesta del sistema para la detección del hidrógeno: disminuye el tiempo de respuesta, provoca mayores cambios en la señal transmitida y estabiliza el sistema. La caracterización se realizó con todas las muestras (serie A y serie B) calentadas.

En la Figura 4.9 se ilustra la respuesta de todas las muestras correspondientes a la serie A cuando se expusieron a diferentes concentraciones de hidrógeno. La transmisión de todas las muestras presenta una respuesta lineal con el logaritmo de la concentración de hidrógeno. Los puntos corresponden a los valores experimentales y las líneas continuas corresponden a las gráficas obtenidas con un ajuste lineal. Como puede verse en esta Figura, la gráfica correspondiente a la fibra estrechada a 25 μm, es la que alcanza niveles mayores de transmisión a medida que aumenta la concentración de hidrógeno.

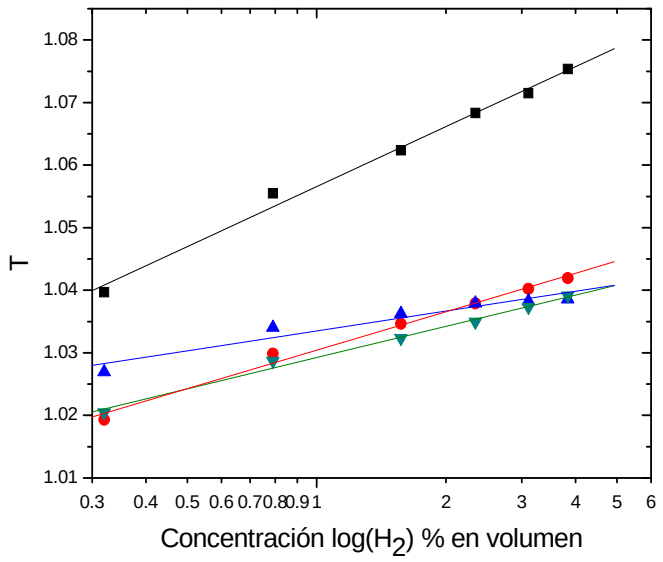


Figura 4.9 Respuesta de tres FME recubiertas con 8 nm de PdAu, después de ser calentadas, en función de la concentración de hidrógeno: ■ corresponden 25 μm, ● 30 μm, azul: ▲ 35 μm y ▼ a 40 μm de diámetro final.

Nuevamente se corrobora a partir de esta figura que, a menor diámetro de estrechamiento, existirá mayor interacción del campo evanescente con el medio externo. Esto se cumple para las fibras con diámetros finales de 25, 30 y 40 μm, pero no para la fibra con diámetro final de 35μm. El comportamiento de esta fibra, puede atribuirse a algún tipo de error durante el proceso de fabricación; por ejemplo, que la zona estrechada de la fibra no estuviera situada en la parte adecuada de la montura y por lo tanto, la deposición de la película delgada no hubiera cubierto totalmente la zona adelgazada.

Un sistema PdH_x con paladio puro, o con bajo contenido de algún otro metal para formar una aleación, presenta una transición de fases α-β, a concentraciones menores al 2% de hidrógeno [1]. Cuando esto sucede la respuesta del sistema se satura, es decir los cambios que presenta el sistema a medida que aumenta la concentración de gas, son mínimos. Aunque la Figura 4.9 no corresponde a un diagrama de fase del sistema hidrogenado, la característica lineal de las gráficas nos permite suponer que en el hidruro formado en la película de Pd/Au existe sólo la fase inicial (fase α). Y que como se observa, el sistema no se satura antes del 4% de hidrógeno.

Una característica de la fibra óptica microestructurada, como se mencionó en el capítulo anterior, es que su espectro de transmisión presenta una modulación durante el proceso de estrechado. La absorción de campo evanescente en la película metálica depositada en la parte adelgazada de la FME modifica el espectro de transmisión obtenido. La Figura 4.10 muestra los cambios que experimenta el sistema durante la exposición al hidrógeno. La muestra corresponde a una FME a 25 μm y evaporada con una película de Pd/Au de 4 nm de espesor antes de someterla al proceso de calentado. Cuando se expone la muestra a concentraciones del 2 y 4% de hidrógeno, el espectro de transmisión mantiene la misma forma de máximos y mínimos, pero el nivel de transmisión aumenta

Los aumentos más significativos suceden en las zonas correspondientes a los máximos. Por el contrario, los valles presentan variaciones mínimas en el espectro de transmisión con la concentración de hidrógeno. Una respuesta similar se obtuvo con todas la demás FME estrechadas cuando exponen a la atmósfera hidrogenada. Los cambios

observados en el espectro únicamente corresponden a intensidad de la luz transmitida, en ningún momento se observó desplazamiento en la longitud de onda.

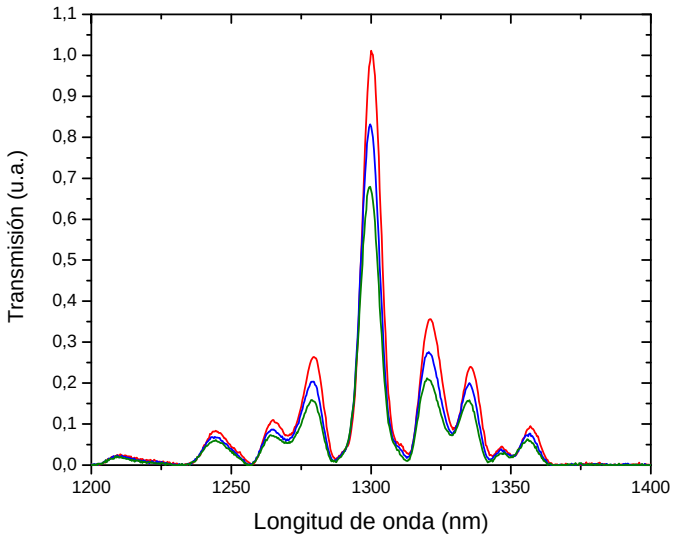


Figura 4.10 Espectro de transmisión de la FOM estrechada a 25 mμ evaporada con 4 nm de Pd/Au. La línea cortada (azul) indica el espectro antes de la exposición al gas, la línea punteada corresponde a una exposición del 2% H_2 y la línea continua al 4%.

4.5.2 Caracterización de las fibras monomodo recubiertas con Pd/Au.

Las fibras monomodo estrechadas (SMF-28) se caracterizaron con el mismo esquema de la Figura 4.4. Después de caracterizar las FME y comprobar que el método de calentarlas favorece la respuesta de las fibras ante el hidrógeno, se optó por caracterizar las muestras de fibra monomodo únicamente después del proceso de calentamiento. Considerando además la estabilidad que el método de calentado le confiere al sistema, se hizo una pequeña diferencia con el esquema de la figura 4.5, las dos salidas del acoplador se utilizan para caracterizar dos fibras al mismo tiempo, eliminando la señal de referencia. La Figura 4.11 ilustra la respuesta del sistema de detección a diferentes concentraciones de hidrógeno. Esta gráfica corresponde a una fibra de 15 μm de diámetro final, recubierta con una película de Pd/Au multicapas de 2 nm de espesor. En la gráfica se observa que aún a concentraciones mucho menores al límite inferior explosivo, por ejemplo a una concentración del 0.2% se detectan cambios apreciables en la intensidad de la transmisión.

Los cambios son proporcionales a la concentración de hidrógeno, es decir la transmisión aumenta a medida que aumenta la concentración del gas.

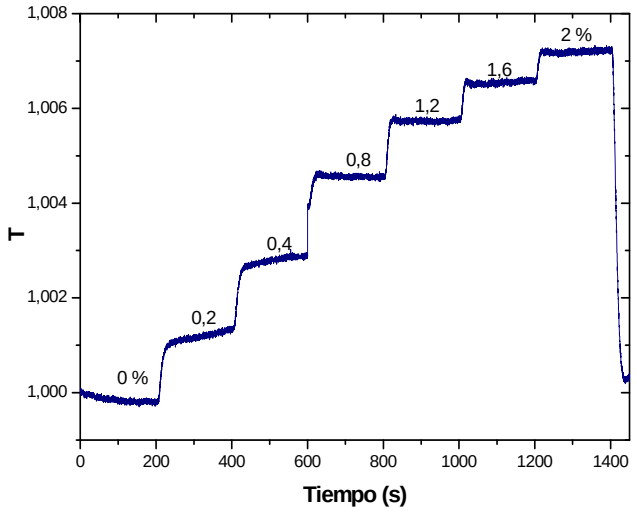


Figura 4.11 Respuesta de un sensor de fibra óptica estrechada a 15 μm de diámetro final. Cuando la concentración del hidrógeno aumenta, la transmisión de la luz guiada dentro de la fibra también aumenta.

Las gráficas de la Figura 4.12 representan la respuesta en el tiempo de tres fibras con diámetros finales de 15, 20 y 25 μm expuestas a dos ciclos consecutivos de 2 y 4 % de concentración de hidrógeno. Las tres fibras ópticas de la gráfica tienen la misma longitud de interacción L_0= 8 mm y el mismo espesor de película 2 nm de Pd/Au. Las fibras ópticas con diámetros de 20 y 25 μm se caracterizaron de manera simultánea con el mismo arreglo de la Figura 4.5 En este caso, no se utilizó ninguna señal de referencia, por lo tanto el resultado final pueden incluir variaciones ocasionadas por inestabilidad de la fuente.

La transmisión en el eje *y* en la Figuras 4.12 se normalizó de acuerdo al mínimo valor para obtener una respuesta generalizada de los cambios ocurridos en las diferentes muestras. Los valores máximos de las tres gráficas corresponden a las exposiciones del 2 y 4 % de hidrógeno, los valores mínimos corresponden a tiempos sin exposición de hidrógeno. Independientemente del diámetro final, la respuesta del sensor es análoga, ante la presencia de hidrógeno incrementa su nivel de transmisión y en ausencia del gas regresa a su estado inicial. La razón de este comportamiento, como se expuso en el capítulo 2, se debe a que la presencia del hidrógeno transforma la película metálica en un compuesto

hidrogenado con índice de refracción menor y por lo tanto con menores niveles de absorción.

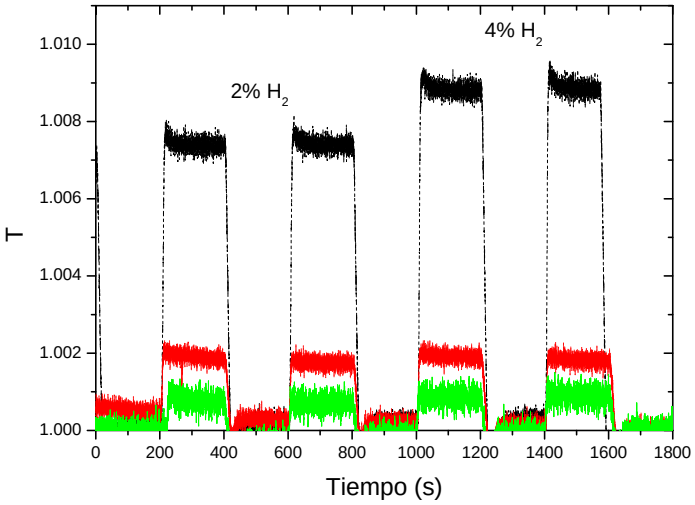


Figura 4.12 Respuesta de tres diferentes muestras para concentraciones de 2 y 4 % de hidrógeno. La gráfica en negro corresponde a la fibra estrechada a 25 μm de diámetro, la roja a 20 μm y la verde a 15 μm.

La luz transmitida aumentó un 0.1, 0.2 y 0.8% aproximadamente durante la exposición al 4% de hidrógeno en las fibras con diámetros de 25, 20 y 15μm respectivamente. En esta última gráfica presentada, acentuamos nuevamente que el diámetro de la fibra, afecta de manera determinante la respuesta del sistema. Si comparamos los cambios en la luz transmitida en la Figura 4.7 con los de la Figura 4.12, observamos que los primeros son mayores. Como se mencionó en la sección anterior, una red de paladio con menor volumen absorberá cantidades menores de hidrógeno, por esta razón la respuesta con la película de 2 nm tienen un cambio menor. El tiempo de respuesta promedio de los sensores fue de 4 segundos. Este tiempo se calcula estimando el tiempo que le toma al sensor alcanzar un 90 % de cambios en la intensidad de la señal transmitida y está relacionado con el tiempo de difusión de los átomos de hidrógeno dentro de la red de paladio, y con el espesor de la película.

4.6 CONCLUSIONES.

Mediante un esquema experimental muy sencillo y fácil de implementar se llevó a cabo la caracterización de las fibras ópticas estrechadas recubiertas con paladio y oro para la detección del hidrógeno. La presencia de la película metálica ocasiona cambios en la absorción del campo evanescente cuando el gas está presente, lo cual se interpreta como cambios en la intensidad de la luz transmitida. Con el esquema utilizado se detectaron concentraciones mínimas de hidrógeno, (0.1%) que se encuentran por debajo del valor establecido como límite inferior explosivo, con tiempos de respuesta menores a 6 segundos. Todas las muestras caracterizadas (aproximadamente 55) presentaron el mismo comportamiento ante la presencia del hidrógeno, pero por simplificación sólo presentamos los resultados de 10 de ellas. Además de cambios en la intensidad de la luz transmitida, el espectro de transmisión de las FME se modifica en una atmósfera hidrogenada, por lo tanto aparte de aplicaciones como sensores de intensidad las FME estrechadas pueden analizarse como sensores interferométricos. Las fibras se probaron nuevamente después de transcurridos 6 meses y de fabricación y presentaron la misma respuesta, por lo que ya no consideramos necesario reproducir las mismas gráficas.

REFERENCIAS.

1. Z. Zhao, M. A. Carpenter, H. Xia and D. Welch. All optical hydrogen sensors based on a high alloy content palladium thin films. Sensors and Actuators B 113, 532-538 (2003).
2. Ted B. Flanagan, R. Balasubramaniarn and R. Kirchheim. Exploring Lattice defects in palladium and alloys using dissolved hydrogen. Part I: Hydrogen solubility and its segregation to dislocations and vacancies. Platinum metals review 45, 114-121 (2003)
3. Z. Zhao y M.A. Carpenter. Annealing hydrogen absorption in nanocristalline Pd/Au sensing films. Journal of applied physics 97, 124301 (2005)
4. Donato Luna Moreno, Carlos Juárez-Lora, y David Monzón Hernández. Multimode fiber tapers coated with Pd composite thin films for hydrogen gas sensing. Paper presented at the 18th International Optical Fiber Sensor. Cancún, México.
5. Flory Francois R. Thin films for optical systems. 1996. Dekker, New York.
6. K. Khalli Othonos y C. Chistofides. Characterization of reflectivity inversion and b phase transitions and nanostructure formation in hydrogen activated thin Pd films on silicon based substrates. Journal of applied physics 71, 542-544 (1992).
7. (modelo de la fibra con película)
8. López-Higuera J. M. Handbook of optical fibre. Sensing Technology

Capítulo 5

Conclusiones

En éste trabajo de tesis caracterizamos dos tipos de fibras ópticas estrechadas (monomodo y microestructuradas) recubiertas con paladio y oro para su aplicación en la detección del hidrógeno. En la primera parte del desarrollo experimental, realizamos la fabricación de las fibras estrechadas. El método de estrechar las fibras ópticas estirando por los extremos mientras se calienta en una región con una flama oscilante, nos permitió crear fibras ópticas con diámetros menores a 45 micras y con pérdidas de potencia despreciables (menores a 0.1dB). En la estructura adelgazada de las fibras ópticas se obtuvo una fuerte interacción del campo evanescente con el medio externo de manera que se pueden aplicar las fibras ópticas estrechadas al diseño sistemas de detección para diversas variables físicas.

Para la segunda parte del desarrollo experimental, depositamos películas delgadas de paladio y oro con una estructura multicapa sobre la parte estrechada de la fibra. Es la primera vez que se utiliza este tipo de estructuras para recubrir fibras ópticas, los trabajos anteriores generalmente se manejan el material en forma de aleación. La técnica de evaporación, la estructura multicapa seleccionada, y las proporciones de los metales (70% paladio, 30% oro) de la película delgada constituyeron elementos claves en el desarrollo del diseño de detección, debido a que se lograron detectar concentraciones mucho menores al límite inferior explosivo.

El análisis con microscopia electrónica nos permitió observar que las muestras calentadas modifican la estructura superficial de la película metálica de manera favorable para la detección del hidrógeno, al promover la absorción del gas. Gracias a esta técnica de calentamiento pudimos obtener sistemas más estables, y con mejores tiempos de respuesta, aproximadamente 4 segundos, 3.5 veces más rápidas que las respuestas obtenidas con las fibras sin calentar. Los tiempos de respuesta que obtuvimos con este sistema de detección son hasta ahora los más rápidos que se han obtenido en la detección de hidrógeno con procesos ópticos.

Hemos comprobado, durante la caracterización de muestras que en las fibras recubiertas con una película más gruesa el cambio en la luz transmitida es mayor, pero el tiempo de respuesta aumenta en comparación con la película más delgada. También probamos experimentalmente, al caracterizar fibras con diferentes diámetros de estrechamiento, que la interacción del campo evanescente con el medio exterior es más intensa cuando la fibra se hace más delgada; es decir las fibras mas delgadas presentan mayor sensibilidad como se puede observar en las gráficas de las Figuras 4.7, 4.9 y 4.12. Si bien hasta ahora no se cuenta con un modelo que describa la relación directa entre el espesor de la película y el diámetro de la fibra con la intensidad de la señal transmitida, confirmamos de manera experimental que estos parámetros juegan un papel determinante en la respuesta del sistema para la detección del gas.

Todo esto se obtuvo, con las fibras ópticas estrechadas recubiertas con películas delgadas de paladio y oro, dispuestas en un arreglo muy sencillo y fácil de implementar para la detección de hidrógeno a concentraciones menores al límite inferior explosivo (4%). La sensibilidad, el tiempo de respuesta y la estabilidad obtenidos, hacen de este diseño un dispositivo factible y conveniente para detectar hidrógeno.