

00575



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"APLICACION DE MATERIALES COMPOSITOS
CONDUCTORES Y SEMICONDUCTORES COMO
SENSORES DE GASES MEDIANTE UN METODO
OPTICO DIFERENCIAL"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**MAESTRO EN QUIMICA
INORGANICA (CERAMICA)**
P R E S E N T A :
MARTIN DANIEL TREJO VALDEZ



MEXICO, D.F.

28/19/03

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente: Dr. Raúl Valenzuela Monjarás

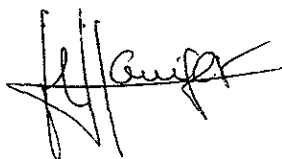
Vocal: Dra. Hailin Hu

Secretario: Dra. María de Lourdes Chávez García

Primer suplente: M. en C. María Asunción Castellanos Román

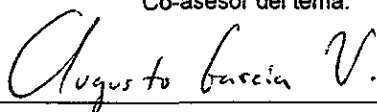
Segundo suplente: Dr. David Enrique Ruiz Trejo

Asesor del tema:



Dr. José Manuel Saniger Blesa

Co-asesor del tema:



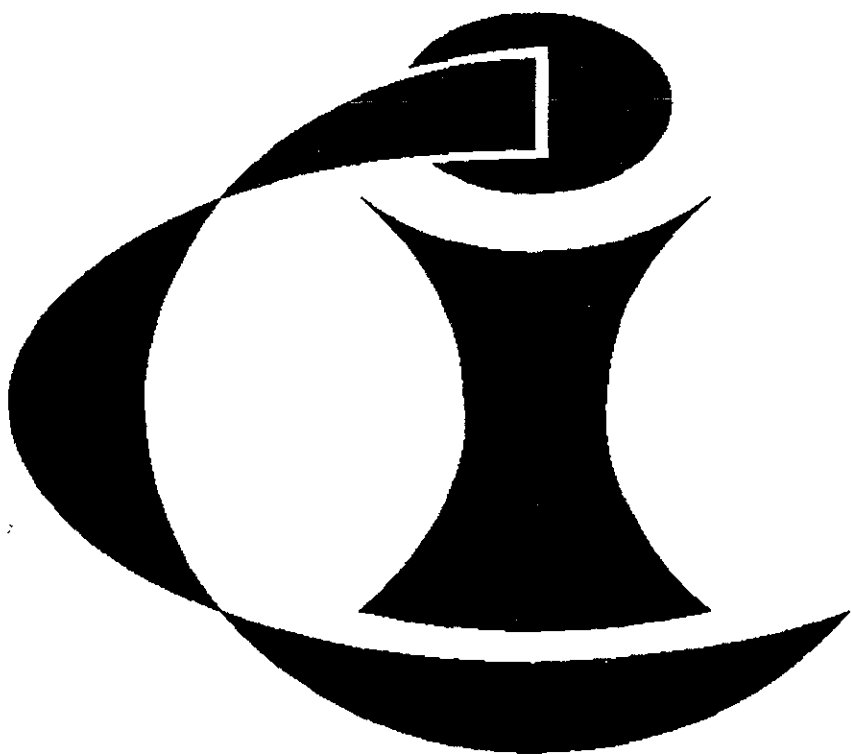
Dr. Augusto García Valenzuela

Sustentante:



Q. Martín Daniel Trejo Valdez

Esta tesis se desarrolló en el
Centro de Instrumentos de la Universidad Nacional Autónoma de México
Con el apoyo de DGAPA (proyecto DAGAPA IN501297)



CENTRO DE INSTRUMENTOS

Agradecimientos

El trabajo realizado que aquí se presenta, de carácter interdisciplinario, se hizo gracias a la valiosa colaboración de las siguientes personas, a los cuales quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

Dr. José Manuel Saniger Blesa: Dr. Pepe Saniger, gracias por la dirección ayuda y estímulo en la elaboración del presente trabajo.

Dr. Augusto García Valenzuela: Augusto, gracias por tu asesoría y apoyo incondicional durante todo el desarrollo experimental del trabajo y en la escritura de la tesis. Pero sobretodo, gracias por la confianza que me brindaste y tu apreciable amistad.

Dr. Crescencio García Segundo: Crescencio, gracias por tu apoyo y asesoría y enorme paciencia durante el inicio del proyecto, con tu ayuda no solo pude iniciar sino también ver las maravillas que hay en la óptica.

Dr. Mayo Villagrán Munis: Mayo, muchas gracias por toda la ayuda que nos diste para poder realizar los experimentos y la paciencia que nos tuviste. Pero sobretodo por ser ese símbolo de amistad que representas para nosotros, en el laboratorio de sensores.

Ing. en Telecomunicaciones Víctor Argueta Díaz: Vjc, muchas gracias por apoyarme en el desarrollo de los dispositivos electrónicos y la asesoría en la experimentación óptica. Por los ratos buenos y malos que pasamos en el laboratorio y tu buena amistad.

M. en Óptica Maricarmen Monserrat Peña Gomar: Maricarmen, gracias por la ayuda y asesoría en instrumentación electrónica, pero gracias por tu amigable compañía en el laboratorio, por apoyarme y darme ánimos para continuar y salir adelante en el proyecto. Conserva esa sonrisa siempre.

Sr. Norberto Mosqueda Hdz.: Sr. Norberto, muchas gracias por el apoyo brindado en el trabajo de maquinado de las piezas del dispositivo de la cámara de sensado que se empleo en el desarrollo experimental, sus valiosas sugerencias se ven reflejadas en los resultados obtenidos.

Dr. Mark West (Instituto de Fisiología Celular (UNAM)): Dr. West, Muchas gracias por el apoyo brindado en la parte de microscopía de barrido.

Dr. Yucheng Sui: Dr. Sui, Gracias por su asesoría en el área de química de películas delgadas, pero sobretodo muchas gracias por brindarme su confianza y apreciable amistad.

Quiero agradecer especialmente a la Dra. Hailin Hu Investigadora del Centro de investigación en Energía de la UNAM por la confianza, apoyo brindado en la parte química del proyecto de tesis y sus valiosos comentarios y sugerencias para el mejoramiento de la tesis.

Dr. Hugo Martín Sobral y Vicente Torres Zúñiga: *Monsieur Martin*, Chente, gracias por la gran amistad y apoyo que todo el tiempo me estuvieron dando, por soportarme tanto en su laboratorio y por compartir conmigo su conocimiento y los buenos ratos en la óptica. Chavos muchas gracias, ustedes y Maricarmen serán siempre un grato recuerdo en mi carrera.

M. en C. Martha Esther Mata Zamora: Esther, eres una bella persona, gracias por tu gran amistad, por sonreír siempre, pero sobretodo por ser una gran amiga.

M. en C. José Ocotlán Flores: Oco, gracias por ayudarme todo el tiempo y por brindarme tu amistad.

Srita. Rocío Bastida García bibliotecaria del C.I: Muchas gracias por el valioso apoyo brindado en la búsqueda de la información bibliográfica.

A las guapas y amables secretarías de la Secretaría Académica del C.I. Rocío, Gaby, Alejandra, Mayte, Claudia etc., etc., Gracias por el apoyo que me brindaron en envío de faxes, copias, etc.

M. en C. María Elena Nicho: Gracias por su valioso apoyo en la parte química.

Quiero agradecer también a mis compañeros del H. Laboratorio de Química de sensores del C.I. Juan, Jorge, Norma, Dra. América Vasquez , Vivian y M. en C. Josefina Elizalde, por su apoyo y trato amable.

Dra. Rosalba Castañeda: Rosalba, muchas gracias por la ayuda y atención brindada durante mi estancia en el laboratorio del Dr. Mayo Villagrán.

Agradezco también la amable atención y ayuda en equipo de laboratorio del Dr. Rufino Díaz, Dr. Roberto Ortega (Investigadores del departamento de óptica del C.I.) y del técnico académico M. en Física Manuel Campos. También agradezco la ayuda brindada por el Sr. Juan Corona del departamento de dibujo del C.I.

Agradezco especialmente a quienes lucharon y cayeron en el 99-2000 y a los que resistieron y luchan hoy por seguir dando a esta Universidad su carácter de Pública y para todos, por que ellos son los indispensables.

Expreso mi agradecimiento a la M. en C. María Asunción Castellanos, Dr. David Enrique Ruiz Trejo, el Dr. Raúl Valenzuela Monjarás, por los comentarios hechos para llevar a buen término el presente trabajo.

Expreso mi agradecimiento al Sr. Roberto Vargas Querea Estudiante de la carrera de diseño por el maquinado y trabajo final de la cámara de sensado para el dispositivo dc-OB

Agradezco especialmente a Mi Universidad Nacional Autónoma de México.

También al Centro de Instrumentos de la UNAM, doy mi más eterno agradecimiento.

Por mi parte:

Agradezco especialmente la ayuda prestada por el Dr. Crescencio Ruiz Chiappetto y su apreciable familia, durante la realización de mis estudios de maestría.

Gema, gracias por ser una gran amiga.

Por último, pero no por ser lo menos importante, me permito agradecer.

Muy especialmente a mis padres, María Concepción Valdez y Javier Trejo Pérez, a mi hermanito Alberto, mis hermanos, Javier, María Guadalupe, Graciela, Martha, mis bellos sobrinos y mis apreciables cuñados. Gracias por ser tan lindos y apoyarme todo el tiempo, los quiero mucho.

Para

Gioconda Ponzanelli Velázquez

Si después de un extraño cáncer de razones,
pides atiende el amanecer; no olvidéis que
mi camino es el deseo y la luz tú.

INDICE

Objetivos e Introducción.....	1
1 Capitulo I: Generalidades.....	4
1.1 Sensores químicos de gases.....	4
1.2 Películas sensoras.....	6
1.2.1 Películas de polianilina.....	6
1.2.2 Mecanismo de protonación de la polianilina (PANI).....	11
1.2.3 Importancia de la matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) y polivinilcarbazol (PVK) para estabilizar la polianilina.....	13
1.2.4 Propuesta de películas de polianilina como material de sensado óptico.....	14
1.3 Sensado optoelectrónico.....	22
1.3.1 Técnicas de sensado óptico.....	22
1.3.2 Puente óptico de modulado mecánico ac-OB.....	27
1.3.3 Ruidos electrónicos aditivos.....	32
1.3.4 Modelo teórico de sensado de película de PANI.....	36
1.3.5 Ventajas del sensado por métodos ópticos.....	44
2 Capitulo II: Desarrollo experimental.....	46
2.1 Síntesis.....	46
2.1.1 Métodos de síntesis de películas de polianilina (spin-coating, deposito químico).....	46
2.1.2 Manipulación de las muestras para el sensado.....	50

2.2	Caracterización experimental.....	52
2.2.1	Microscopía Electrónica de Barrido.....	52
2.2.2	Espectroscopía UV-Visible.....	57
2.3	Evaluación del sensado óptico.....	60
2.3.1	Procedimiento para el sensado óptico.....	60
2.3.2	Evaluación de la sensibilidad de la técnica.....	63
2.3.3	Cálculo del cambio en transmitancia de películas sensoras.....	64
3	Capítulo III.....	66
	Análisis de resultados y discusión.....	66
3.1	Ensayos preliminares de sensado de $\text{NH}_3(\text{g})$ con películas de polianilina.....	66
3.2	Resultados de sensado usando flujo continuo de $\text{NH}_3(\text{g})$	77
3.3	Propuesta de mecanismo de interacción entre $\text{NH}_3(\text{gas})$ y las películas de polianilina.....	119
3.4	Propuesta de un puente óptico diferencial de dc, para la interrogación de películas sensoras de gases..	122
4	Conclusiones.....	127
	Bibliografía.....	129
	Anexo I	
	Anexo II	
	Publicaciones y reconocimientos	

Objetivos

Estudiar el cambio en las propiedades ópticas de películas conductoras cuando interaccionan con gases con propiedades ácido-base

Proponer las bases para un modelo cinético que describa la interacción de la película sensora y el gas a analizar

Discutir el grado de aplicación de las películas bajo estudio, como sensores químicos de gases

Explicar los métodos ópticos empleados en la caracterización de los materiales en estudio

Introducción

El principal tópico de investigación involucrado en ésta tesis es el explorar la posibilidad de medir pequeños cambios en las propiedades ópticas (transmisión, reflectancia, etc.) de un material con potenciales aplicaciones en el área de sensores químicos. En este trabajo se caracteriza la respuesta óptica de películas delgadas, cuando se les hace interaccionar con una especie gaseosa como amoníaco, en concentraciones desde aproximadamente 5000 ppm hasta, en algunos casos menos de 10ppm. El tipo de respuesta obtenido se analiza entonces con vista a inferir propiedades microestructurales del material.

Para este propósito, instrumentamos una técnica óptica-diferencial de sensado en espacio libre que ofrece una potencialidad interesante de sensado de manera sencilla y empleando poco espacio en su instrumentación. La técnica utilizada es llamada óptica diferencial de puente nulo de ac (o puente óptico de conmutación ("switcheo"), sw-OB y uno de dc, OB-dc. Encontramos que la sensibilidad y resolución durante el sensado empleando dicha técnica, es suficiente para obtener el registro de curvas en tiempo real, del cambio de la transmitancia del transductor químico expuesto a diferentes concentraciones de analito gaseoso.

En el capítulo 1 se discuten algunas de las principales propiedades químicas y físicas, más interesantes del material propuesto como sensor químico, así como varias referencias de la síntesis y caracterización de diferentes materiales compósitos en los que se emplea la polianilina (PANI) como materia prima, algunos de ellos enfocados también, al desarrollo de materiales sensores. En este capítulo, se menciona la propuesta del presente trabajo sobre la consideración de un material que posee la particularidad de comportarse como un conductor al incrementar su contenido de H^+ por la interacción con especies ácidas, y como un semiconductor, cuando disminuye su contenido de H^+ ya sea por métodos electroquímicos o por bases como amoníaco.

Una breve exposición de los fundamentos teóricos que sustentan la técnica empleada para el sensado se encuentra también en el primer capítulo, lo cual permite hacer una estimación de la sensibilidad y resolución del arreglo experimental empleado en la interrogación de las películas sensoras. También se da un análisis teórico de la interacción de un haz de luz monocromática de longitud de onda en el visible ($\lambda=638\text{nm}$) con una película delgada, y se presenta un ejemplo numérico práctico del cambio en las propiedades de transparencia, de un tipo de película delgada de PANI depositada sobre sustrato polimérico de polimetilmetacrilato. Para el lector interesado en conocer sobre otras técnicas ópticas útiles en el sensado de materiales, en este capítulo se mencionan algunas de ellas que por su sencillez en instrumentación, comprueban las ventajas de usarlas en aplicaciones de sensado.

El capítulo 2 concierne a la descripción del método sintético de las películas de PANI y sus películas compuestas. Así que se presentan y discuten los resultados de la caracterización de las películas de polianilina y sus películas compuestas que se usaron como sensores de amoníaco (y en algunos casos como sensores de HCl), usando para ello los métodos de caracterización de materiales: microscopía electrónica de barrido, y espectroscopía UV-Visible. En éste capítulo se describe el arreglo experimental del diseño óptico de sensado de puente nulo así como la manera de aplicarlo al sensado de las películas de PANI.

En el capítulo 3 aparecen los resultados obtenidos del sensado de gas NH_3 , de forma estática (inyección de pulsos) y aplicando diferentes flujos continuos de concentración y flujo controlados. En éste capítulo se da la discusión y análisis de los resultados del sensado de las películas de polianilina (PANI) y sus películas compuestas, una propuesta del mecanismo cinético de la interacción de la película PANI-gas NH_3 y algunos de los resultados de sensado de películas delgadas de PANI sobre sustrato de polimetilmetacrilato (PMMA), y película compuesta de polianilina-ácido poliacrílico (PANIAPA), sobre sustrato de PMMA, usando un arreglo de sensado óptico por puente nulo DC (OB-DC).

El capítulo 4, comprende los alcances obtenidos a largo del presente trabajo así como las futuras metas a cubrir.

Capítulo 1 Generalidades

1.1 Sensores químicos de gases

Un sensor químico de gases es un dispositivo que presenta una respuesta medible de naturaleza eléctrica, óptica, magnética, acústica, etc., cuando su entorno químico se somete a cambios en la composición de las especies gaseosas originales [1]. Las principales ventajas que de su uso derivan son: un funcionamiento simple, un tamaño compacto y un bajo costo [2]. La simplicidad en su funcionamiento está en agudo contraste con las muchas técnicas clásicas de análisis que existen, como son la cromatografía, la espectroscopía de iones, espectroscopía de masas etc. en las cuales se requiere de un equipamiento complejo y una gran habilidad y destreza de los operadores para efectuar una corrida analítica. El costo proyectado es bajo debido a que el tamaño del sensor es pequeño, medido típicamente en centímetros a micras. Para algunas de las formas del sensor el costo se abate al escalar su producción y tecnología de manufactura [3,4, 5,6].

La importancia de los polímeros conductores en el área de fabricación de sensores es bien conocida, por ejemplo el uso de la polianilina y el polipirrol para la fabricación de sensores para amoníaco e hidrógeno y biosensores de enzimas [7, 8]. Su uso como sensores químicos es prometedor desde dos puntos de vista: su uso directo como elementos sensitivos y su utilización para inmovilizar agentes específicos. La potencialidad de los polímeros electroconductores como elementos sensibles a especies gaseosas, se basa en la modulación de su nivel de impurificado durante su interacción redox con algunos gases. Este efecto da como resultado una respuesta medida en cambio de propiedades eléctricas u ópticas [9,10].

Una aproximación fundamental en el desarrollo de sensores químicos de gases se puede resumir en:

1. La construcción de un sensor que sea altamente selectivo a una especie química.

2. La obtención de una relación reproducible entre la entrada, como puede ser la concentración del gas a sensar y la salida que puede ser una señal eléctrica u óptica. Esta salida eléctrica es la que se obtiene por ejemplo cuando se realiza una medición de conductividad en sensores semiconductores sólidos o polímeros conductores, o cuando se caracteriza la cantidad de especies gaseosas adsorbidas en sus superficies[11]. Sin embargo, la respuesta de un sensor a especies gaseosas es altamente no lineal debido a los siguientes efectos:

- 1 El proceso de absorción en la superficie del material es intrínsecamente no lineal debido por ejemplo a efectos de saturación de sustancias afines en su superficie.
- 2 Las diferentes especies gaseosas usualmente exhiben interacciones de competencia o inhibición.
- 3 Todos los sensores de gases exhiben histéresis o envejecimiento.

Basándose en estas consideraciones es claro que hay que abrirse paso para desarrollar sensores químicos capaces de analizar selectivamente cientos de especies químicas, y por otra parte desarrollar nuevas técnicas de análisis que permitan aumentar la sensibilidad del sensor químico propuesto. Una opción clave está en el desarrollo de nuevas promesas en el campo de las aplicaciones de sensores de gases, arreglos de multisensores para análisis de mecanismos de interacción sólido-gas, basados en los principios del lenguaje de la optoelectrónica, los cuales son potencialmente satisfactorios a las nuevas demandas en la investigación y desarrollo de materiales sensores. En resumen estos sensores deben ser idealmente estables y de respuesta reproducible, de gran especificidad y de sensibilidad homogénea en toda su matriz a distintos componentes gaseosos [12,13,14].

1.2 PELÍCULAS SENSORAS

1.2.1 Películas de polianilina

Numerosas investigaciones se hicieron en la década pasada en el área de la química, electroquímica, estructura, comportamiento en fenómenos eléctricos y ópticos, así como en el área de procesos y aplicaciones de la polianilina y sus derivados [15]. Este constante desarrollo en la investigación del polímero continúa, con el objeto de discutir, nuevas propiedades físicas y químicas de este material, que aún no se comprenden por completo [16]. El gran interés que despierta la polianilina (PANI), se debe a su relativa facilidad de síntesis por polimerización química oxidativa o electroquímica del monómero anilina y su potencialmente considerable importancia en el desarrollo tecnológico [17].

El primer reporte de polianilina lo hizo H. Letheby en 1862 [18], de ahí hasta 1910-1912 A.G. Green y A.E. Woodhead describen cuatro estados diferentes de oxidación de la polianilina uno de los cuales se reportó como "octamero" [19, 20]. Hasta 1960 aparecen algunas publicaciones sobre polianilina [21, 22]. Ya en 1980 aparecen publicados numerosos trabajos, como el interesante estudio de A.F Diaz [23] sobre el efecto de los ácidos del medio en la conductividad de la polianilina. Al mismo tiempo, otros grupos en forma independiente con sus investigaciones, marcan la línea de investigación moderna sobre el polímero PANI y sus derivados[24].

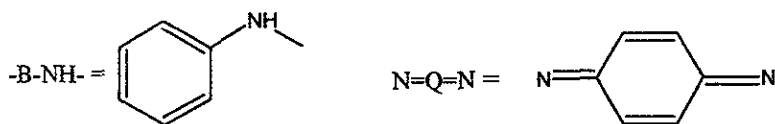
Los grandes avances hechos en el campo de estudio de la polianilina, desde 1980, son resultado de la habilidad que se tiene para reproducir la síntesis de polímeros puros con un estado de oxidación conocido, un peso molecular conocido (donde se aplique) y un grado de dopaje conocido[25]. Así, los materiales puros permiten el estudio físico de la estructura, conductividad, fenómenos ópticos y magnéticos que permiten a su vez un mejor entendimiento de los factores que controlan estos fenómenos en general. De esta forma se ha descubierto que la conformación molecular de la polianilina dopada "arrollada" o "expandida", muestra que tiene un gran efecto en la conductividad y mecanismos de transporte de las películas de polianilina [26]. Citando un ejemplo, J. Joo muestra en sus estudios hechos sobre la dependencia de la conductividad dc con la temperatura y la

1.2.1 Películas de polianilina

variación de la constante dieléctrica de la polianilina protonada con ácidos alcanfosulfónicos, que la conductividad metálica de observada se debe a una pequeña fracción de acarreadores deslocalizados, los cuales se agrupan primeramente en "islas metálicas" lo que hace que la conductividad de dichos sistemas cuando toda la densidad de carga de los acarreadores participa sobrepasa a la que se reporta para el cobre [27].

La anilina o fenilamina, es un compuesto con carácter básico (p.e. =184 °C, p.f. =-6 °C ρ = 1.025 gr/ml, P.M.=93.13 g/mol), capaz de formar puentes de hidrogeno [28]

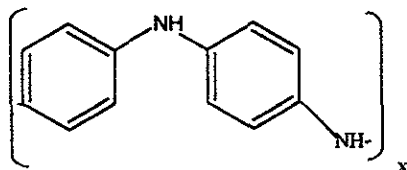
La polianilina (PANI), es un polímero conductor constituido por 1000 o más monómeros de anilina unidos a través del átomo de nitrógeno. Su fórmula $[(-B-NH-B-NH-)_y(-B-N=Q=N-)_{1-y}]_x$ donde $-B-NH-$ y $N=Q=N$ son las formas



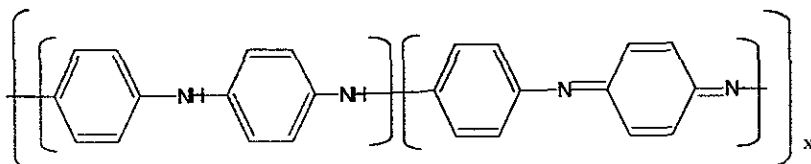
El valor de y en principio, varía de uno, material completamente reducido, a cero para tener un polímero completamente oxidado.

Los nombres de leucoemeraldina, emeraldina y pernigranilina se usan para señalar los diferentes estados de oxidación del polímero, siendo $1-y$ el estado de oxidación [29, 30].

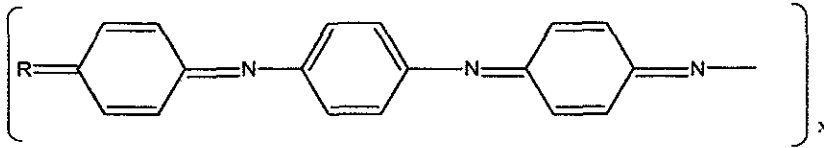
La reducción total del polímero, $y=1$, es la forma Leucoemeraldina:



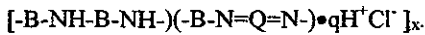
Cuando $y=0.5$ tenemos la forma del polímero semireducido y semioxidado llamada base emeraldina:



La pernigranilina se obtiene para cuando $y = 0$:



En los compuestos antes señalados para $y < 1$, los átomos de N se protonan, ya sea total o parcialmente para dar la sal correspondiente, sintetizada fácilmente por el método de polimerización oxidativa en medio acuoso empleando un agente oxidante. Para tal efecto, existe una gran variedad de agentes oxidantes [31-38]. El agente oxidante más común es el persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en HCl acuoso. El precipitado de polianilina que se obtiene es negro verdusco con la composición empírica:



Con $q=1.68$ [31]. Este polímero es parcialmente cristalino, su patrón de difracción presenta máximos a ángulos 2θ de 20° , 28.4° , 26.9° , y 30.5° y se conoce generalmente como sal emeraldina (ES), su composición reportada es 42%-50% de base emeraldina protonada (% del total de átomos de N protonados) [33]. Manoj Kumar Ram [39] presenta un interesante estudio de la pérdida de cristalinidad de ES sustituyendo los anillos aromáticos con grupos $-\text{OCH}_3$ y $-\text{CH}_3$.

La habilidad que posee la polianilina de disolverse en una variedad de disolventes orgánicos, es una gran ventaja que permite protonarla usando ácidos orgánicos afines al disolvente [40-41], con lo que se logra facilitar el procesamiento para su aplicación directa. Así por ejemplo las disoluciones de polianilina con ácidos alcanosulfónicos, se utilizan para obtener electrodos flexibles y transparentes en la producción de diodos emisores de luz [42, 43], o formar revestimientos con polímeros convencionales como polimetilmetacrilato, que presentan una alta conductividad [15].

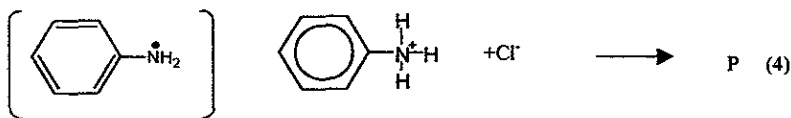
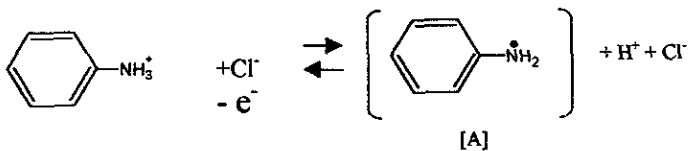
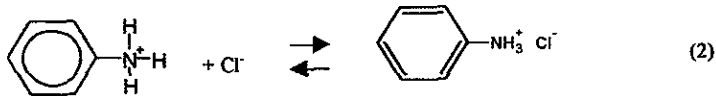
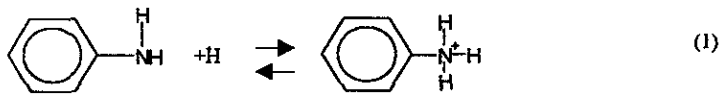
Una nueva aplicación de la polianilina que no está relacionada con sus propiedades eléctricas, es el diseño de membranas selectivas para la separación de gases en mezclas

1.2.1 Películas de polianilina

como oxígeno o nitrógeno. Según H Reiss [44], el mecanismo de operación de estas membranas, es a través de la formación de canales de tamaño molecular en la membrana formada, los cuales son controlados por el grado de dopado de la polianilina.

Por otro lado, N. Amad y A.G. MacDiarmid [45], proponen la aplicación de polímero conductor de polianilina como protector anticorrosivo de superficies metálicas como hierro. Se menciona que la protección no es de tipo mecánico sino en interacciones electrónicas entre el polímero y el metal lo cual impide la corrosión oxidativa [46, 47].

Shaolin Mu [48] aplicando el método de voltamperometría de barrido cíclica acoplado con la resonancia de spin electrónico (ESR), obtiene el mecanismo de polimerización de la polianilina (véase también Ref. 32 y Ref. 36) que se representa en el esquema 1.2.1, donde A y P representan los cationes radicales de anilina y producto respectivamente, de los cuales hablaremos más adelante.



Esquema 1.2.1 Mecanismo de polimerización propuesto por Shaolin Mu. A y P son los radicales protón de la polianilina. De sus estudios por ESR, Shaolin Mu menciona entre sus conclusiones, que la rapidez de polimerización de la polianilina y la actividad de su espín se incrementan conforme aumenta la concentración de la PANI.

1.2.1 Películas de polianilina

La polianilina se deposita sobre sustratos como vidrio conductor, polimetil metacrilato, polivinilcarbazol etc., por el método de baño químico, para obtener las películas. También se toma la polianilina como materia prima junto a otros materiales poliméricos orgánicos para obtener películas de compuesto (revestimientos). El estado conductor de PANI se obtiene con la sal emeraldina (50% de N protonado) [33], que es insoluble en disolventes orgánicos. En contraste el estado aislante de PANI, base emeraldina (EB), se disuelve fácilmente en N-metilpirrolidinona (NMP). Gracias a lo anterior los revestimientos o “coatings” de sal de emeraldina (ES), se obtienen de la EB precipitada de baño químico y posteriormente disuelta en NMP. Los revestimientos de EB se preparan también poniendo cierta porción de la solución polimérica sobre un sustrato y girando éste a cierta velocidad para extender de forma homogénea la solución y al secarse el disolvente, queda la película lista. Posteriormente la película se sumerge en una solución de HCl para dopar EB y obtener ES.

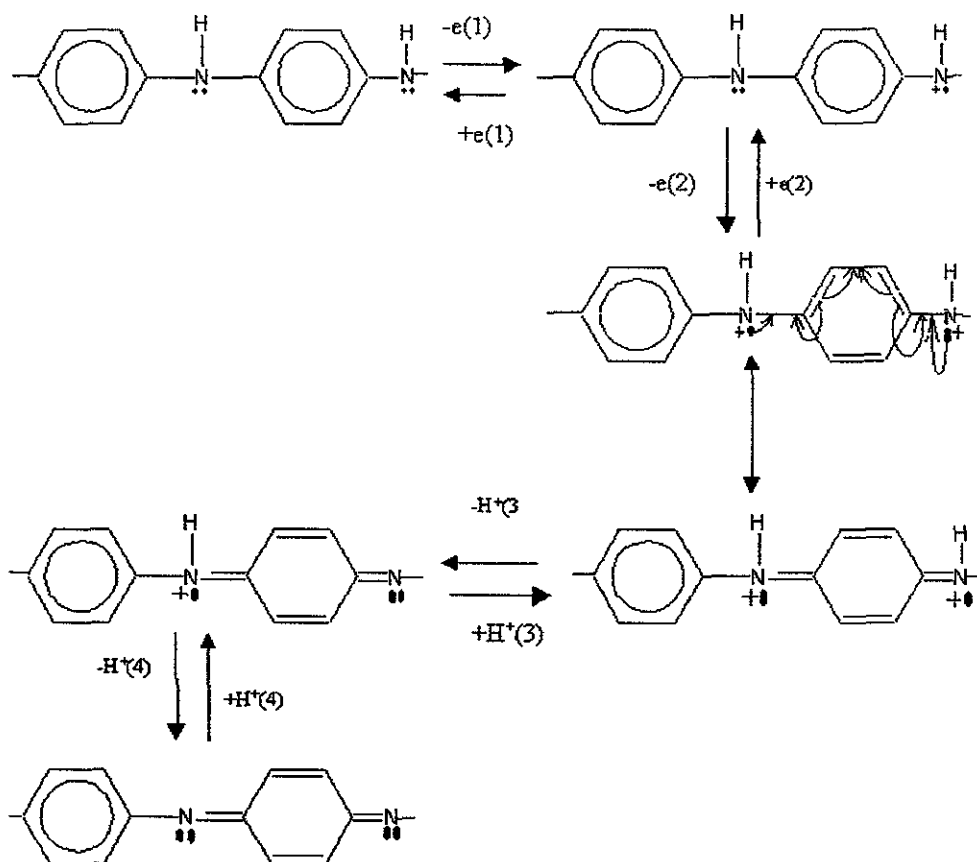
1.2.2 Mecanismo de protonación de la polianilina (PANI)

Un material polimérico que en su estructura alberga electrones π deslocalizables como el poliacetileno $(-\text{CH}=\text{CH}-)_x$, que en teoría, se pensaría posee conductividad metálica. Sin embargo en este tipo de polímeros, su sistema unidimensional resulta inestable con respecto a la distorsión de Peierls (que es causante que se presenten enlaces sencillos más largos y enlaces dobles cortos), por lo que este tipo de polímeros en realidad son materiales semiconductores o aislantes. Como materiales semiconductores los polímeros semiconductores pueden adquirir, propiedades de un conductor al presentar defectos en su estructura lineal (distorsiones de Peierls), cómo son la formación de electrones desapareados en la cadena de un polímero. Este defecto está presente cuando en una cadena lineal como la del poliacetileno, existe un cambio en el sentido de alternancia de los dobles enlaces en la cadena. El defecto de un electrón desapareado se le conoce con el nombre de solitón.

Este defecto con spin asociado de $\frac{1}{2}$ se puede inducir por un proceso de dopado químico o electroquímico [33].

La base emeraldina se protona usando el método de *dopado protónico*, en donde las unidades de base emeraldina se dopan completamente con HCl 1M, o usando el método de dopado tipo p (oxidación parcial en la cadena principal del sistema π en un polímero orgánico), en el cual la protonación de la polianilina incluye la oxidación del sistema σ/π , usando para ello una solución de Cl_2 en CCl_4 . A.G. Bedkar [37] y Manoj Kumar [39] determinaron el mecanismo de dopado de PANI usando voltamperometría cíclica, que se resume en el esquema 1.2.2. Los estados reducido y oxidado de PANI mostrados en el esquema se obtienen al aplicar el voltaje directo e inverso en la celda electroquímica respectivamente. El proceso global involucra la pérdida de dos electrones y desprotonación en secuencia. Una conclusión importante de este trabajo, es que muestra que la rapidez de los procesos, está controlada por el movimiento de protones o electrones al interior y al exterior de la película de polianilina (PANI), para lograr los diferentes estados conductores del sistema de polianilina. La pérdida o ganancia de electrones en el esquema se representa por $e(1)$, $e(2)$, $\text{H}^+(3)$ y $\text{H}^+(4)$, respectivamente Dada la naturaleza de las especies la rapidez

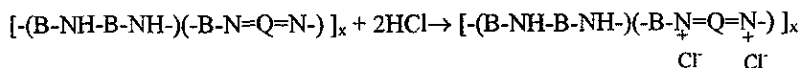
1.2.2 Mecanismo de protonación de la polianilina (PANI)



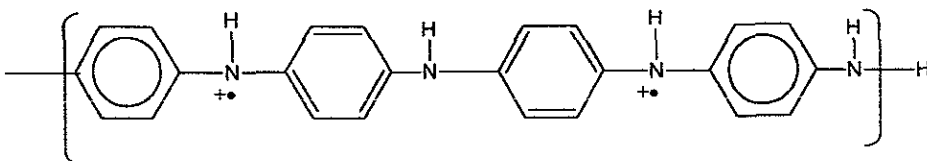
Esquema 1.2.2 Estados oxidados y reducidos de la PANI. La pérdida y ganancia de electrones y protones se representa usando $e(1)$, $e(2)$, $H^+(3)$, $H^+(4)$ (Ref.46).

de reacción varía también dependiendo del valor de pH en el medio. La reacción para el dopado protónico resulta en una protonación completa en los átomos imino para obtener la sal hidrocloreto de emeraldina:

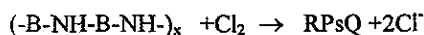
1.2.3 Importancia de la matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) y polivinilcarbazol (PVK) para estabilizar la polianilina



El polímero protonado es el radical polisemiquinona (RPsQ):



el cual deriva de la reacción redox interna descrita en el mecanismo de Kumar Ram. De esta forma se encuentra para el dopado tipo p:



1.2.3 Importancia de la matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) y polivinilcarbazol (PVK) para estabilizar la polianilina

En el apartado anterior se dio una breve descripción de la PANI. La polianilina a pesar de ser un compuesto fácil de sintetizar, para hacer de ella un material tecnológicamente más viable, se requiere de cuidadosa atención [48]. Afortunadamente, existen numerosos grupos de investigación dedicados a esta tarea. Entre los esfuerzos más publicados están por ejemplo, el poner sustituyentes en los núcleos aromáticos, o el uso de técnicas de copolimerización con el fin de torsionar el ángulo entre fenilos adyacentes lo que favorece la solvatación de los sistemas poliméricos conductores [32, 33, 37, 49-52]. Es un hecho que al hacer lo anterior, la conjugación, las propiedades eléctricas estructurales,

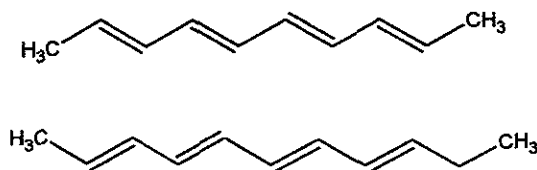
1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensado

del sistema de polianilina varían. Como por ejemplo la obtención de copolímeros fenil-sustituidos y copolímeros N-sustituidos de polianilina aumentan su grado de solubilidad, desordenan la estructura y disminuyen la conductividad [53-55].

Las películas poliméricas de PANI que se emplean en el presente trabajo se prepararon por el método de baño químico descrito por Chiang y McDiarmid [31], sobre sustratos de PMMA y PVK y la preparación de sus compósitos con PMMA y PVK por el método de revestimiento sobre sustrato giratorio (en inglés *spin-coating*). El uso de éstos polímeros aislantes en la elaboración de los compositos, le otorga a PANI protección al incrementar su resistencia mecánica y estabilidad química, como cuando se dopa con ácidos poliméricos en vez de HCl formando el compósito polianilina-ácido poliacrílico (PANI-APA) estudiado por H.Hu [56], mostrado en el ejemplo práctico de la sección 1.3.4

1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensado

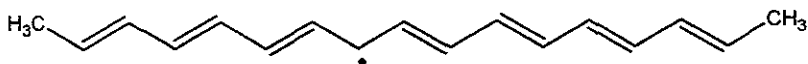
Tomemos como ejemplo un polímero con electrones π deslocalizables a lo largo de la cadena. Supongamos en principio que es indefinidamente grande, y que existen sus estructuras degeneradas, termodinámicamente estables y energéticamente equivalentes, como las que hay por ejemplo en el trans-poliacetileno:



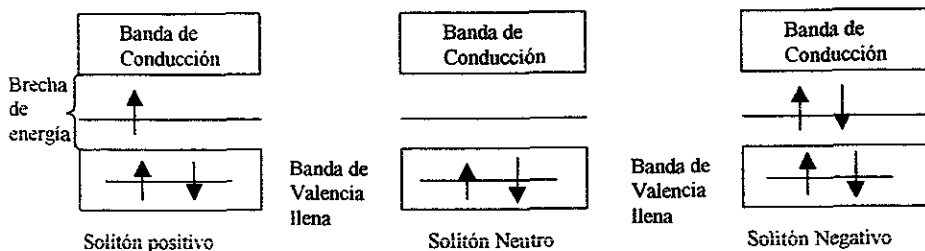
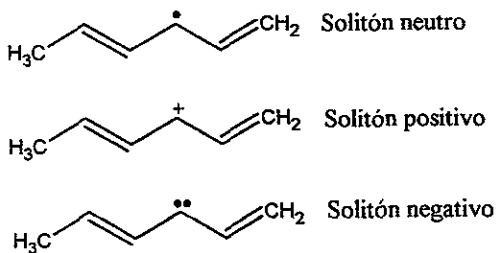
Estos materiales presentan defectos estructurales o deformaciones locales en la cadena polimérica debido a las distorsiones de Peierls en su estructura (elongación de enlaces sencillos, acortamiento de los dobles enlaces y cambios en alternación de los enlaces dobles) y adquieren propiedades de material conductor [57], ya que se da lugar a la aparición de un electrón desapareado en el sistema π (localizado en un orbital de no enlace)

1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensor

entre las dos fases degeneradas del trans-poliacetileno donde la alternación de enlaces es invertida:



A este defecto neutral se le llama solitón. Este defecto genera un nuevo estado de energía en la brecha de energía del material con un valor de spin asociado de $\frac{1}{2}$. Así la aparición de solitones es lo que da las características de semiconductor a un polímero como el poliacetileno[58]. La conductividad del polímero se aumenta considerablemente si se impurifica ya sea química o electroquímicamente [48]. Como el nivel de solitón alberga de cero a dos electrones se carga positiva o negativamente, como se muestra en la siguiente representación esquemática de estructura de bandas:



1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensado

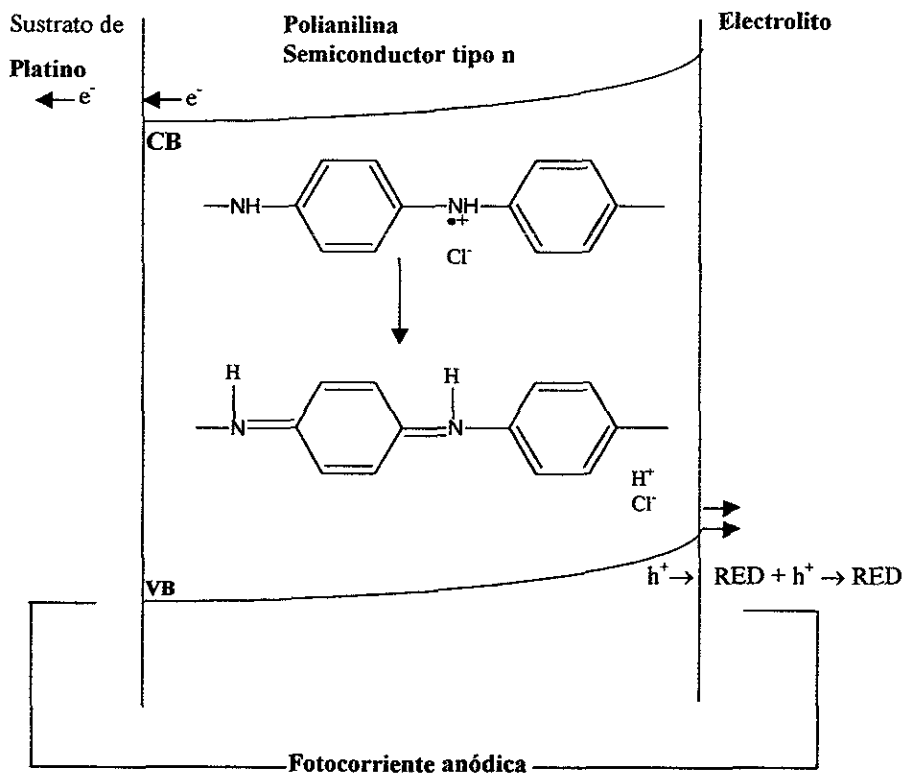
Los procesos observables que ocurren son, la posible remoción del electrón por parte de un dopante aceptor o mediante oxidación electroquímica, lo que hace que el solitón se cargue positivamente con spin cero. La ocupación doble, inducida por un dopante donador o por una reducción en una celda electroquímica, lleva a un estado cargado negativamente de spin cero. Por su parte si un solitón neutro y uno cargado negativamente se aparean, se obtiene un polarón (dicación). Para que lo anterior ocurra ambos estados deben localizarse en la misma cadena. La formación de un polarón genera dos estado de energía en la brecha, colocados simétricamente. Como materiales semiconductores, los polímeros semiconductores se dopan tipo p (oxidación parcial en la cadena principal del sistema π) o tipo n (reducción parcial en la cadena principal del sistema π) para adquirir una conductividad metálica.

De la misma forma, en la polianilina también ocurren este tipo de defectos: Shaolin Mu [48], para películas de polianilina sobre platino, aplicando un barrido de potencial en una celda electroquímica de cero a 1.07 V (referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}$, electrodo cilíndrico de platino poroso como electrodo de trabajo, una solución de HCl y NaCl ambos 1M como electrolito soporte y alambre de platino como contra electrodo) y registrando simultáneamente la intensidad de spin por resonancia de spin electrónico (ESR), caracteriza la señal debida al polarón, que aparece a 0.15V. Después de 0.15V al continuar el barrido, la intensidad ESR decae debido a la formación de bipolarones (los pares de solitones cargados son llamados bipolarones). En sendos trabajos, S. Das Neves y M.A. De Paoli [58], van más allá, en un estudio voltamperométrico comparativo de PANI sobre Pt y PANI dispersada sobre Pt previamente recubierto de una membrana microporosa de acetato de celulosa (CA), pero acoplado un método UV-Visible. En su experimento como en todos los trabajos sobre polianilina, la primera evidencia que se tiene sobre la formación del compuesto, se observa visualmente por el cambio de incoloro a verde. Después, el análisis UV-Visible de los compósitos PANI/CA, en el intervalo 330 a 900nm, muestra máximos de absorción a 330 nm (3.75 eV) y 410 nm (3.03 eV), que corresponden a las transiciones electrónicas de PANI en la matriz de celulosa. En su estudio comparativo de absorción óptica, analiza la variación espectral como una función del potencial aplicado (0.01 a 0.9V). La absorción a 330 nm corresponde al valor de la brecha de energía de la PANI [59].

1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensado

En el estado reducido 0.10V, que es un valor cercano al descrito por Shaolin Mu; S. Das Neves observa un máximo de absorción a 440 nm (2.82 eV) y una baja intensidad de absorción a 850 nm (1.46 eV) y reporta que la absorción a 440 nm muestra un incremento en intensidad cuando la muestra se oxida a 0.60 V, y presenta un decremento en intensidad cuando llega a 0.9 V. La absorción a 440 nm la asigna entonces, a la presencia de los radicales cationes (polarones) formados en la oxidación de la PANI (resultado que concuerda con Shaolin en su estudio por ESR, cuando barre voltamperométricamente a 0.85 V, observa una disminución de intensidad en su señal ESR, atribuida a la oxidación total de PANI a su estado quinoide en el esquema 1.2.2). Para un potencial de 0.6V, la absorción en el intervalo de 640 a 750 nm (1.94 a 1.65 eV) se asigna a especies quinoideas [60], responsables de la formación de los bipolarones. La absorción corresponde a los cromóforos: imina aromática, radicales catión y diimina quinona (ver esquema 1.2.2). Como en contraste a los sólidos cristalinos semiconductores, los polímeros se hinchan en presencia de un electrolito y no forman una interfase definida sólido/interfase líquida, el electrolito penetra libremente en el volumen de la película polimérica e interactúa directamente con las cadenas del polímero. Aprovechando lo anterior, S. Das, toma como base el efecto fotoelectroquímico (un semiconductor en contacto con un electrolito, irradia cuando es irradiado con luz de energía más alta, que el valor numérico de la brecha de energía, también llamado efecto fotoelectroquímico en la interfase semiconductor/electrolito [31]), para determinar el comportamiento de polianilina en interfases de composito PANI/electrolito. Dependiendo del potencial electroquímico aplicado en la celda, S Das Neves registra una inversión en la fotocorriente en la respuesta de fotocorriente catódica o anódica. Una fotocorriente anódica se observa cuando se alcanza el potencial de oxidación de la polianilina. Este fenómeno lo explica como una migración de huecos a la superficie del polímero, al potencial correspondiente a la extremo de la banda de valencia, debido al proceso de oxidación en la solución electrolítica, mientras los electrones migran saltando a través del material en la dirección del sustrato. Así el polímero se comporta como un semiconductor tipo n, produciéndose una fotocorriente anódica como se muestra en el esquema 1.2.3. a.

1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensor

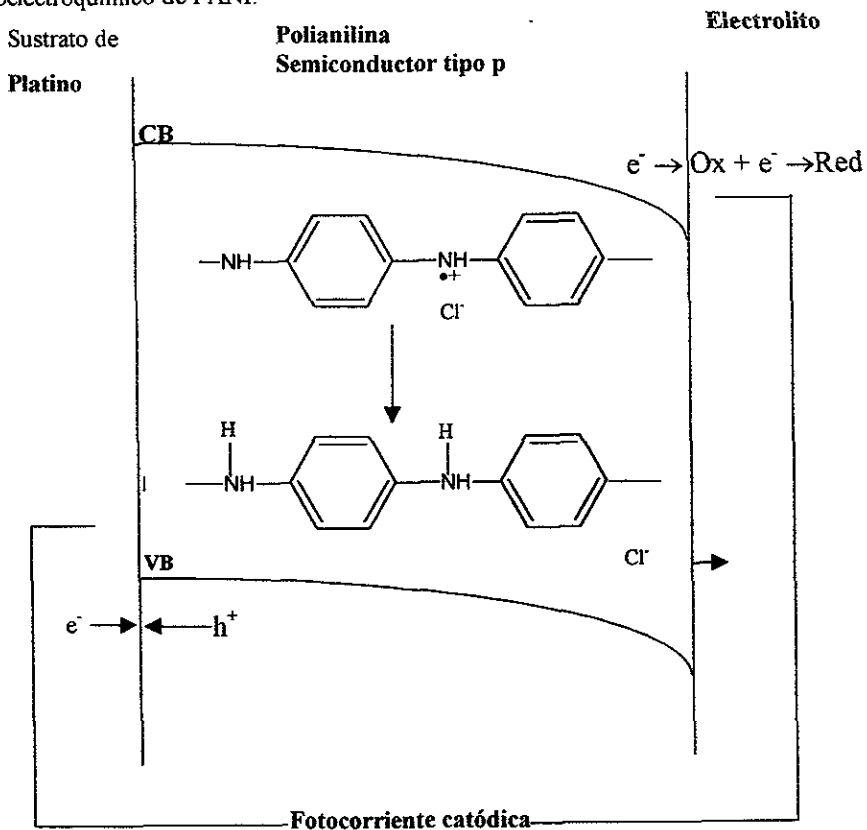


Esquema 1.2.3a Diagrama de banda de energía para polianilina en contacto con un electrolito que contiene un par redox ($I_2/I^- = \text{Red/Ox}$). a) La polianilina en el proceso de oxidación actúa como un semiconductor tipo n. [58]

Lo opuesto se observa cuando el potencial electroquímico en la celda lo cambian a valores bajos, induciendo la reducción de la polianilina. Ahora los electrones difunden a la superficie del polímero produciendo la reducción del par redox en la solución electrofítica y los huecos difunden a través del polímero en la dirección del sustrato produciendo una fotocorriente catódica, típica de un semiconductor tipo p (esquema 1.2.3.b). Esta inversión se asigna a los cambios en las energías relativas de los niveles electrónicos de la polianilina como una función de sus estados de oxidación [58]. En el esquema 1.2.3.a) y 1.2.3.b), se

1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensor

ejemplifica el modelo de bandas para PANI, donde CB y VB son las bandas de conducción y valencia respectivamente lo cual es congruente con el mecanismo propuesto por L.Micaroni y M.A. Depaoli [61], que establece que la conversión de energía fotoelectroquímica está controlada por, la migración de los huecos h^+ a través de la película polimérica en la dirección del sustrato (electrodo) y la difusión de las especies reducidas a través de la película polimérica expandida en la dirección de la película/superficie de electrolito. Por último S. Das Neves, muestra que la membrana microporosa de acetato de celulosa es un soporte adecuado para amplificar el efecto fotoelectroquímico de PANI.



Esquema 1 2.3b Diagrama de banda de energía para polianilina en contacto con un electrolito que contiene un par redox ($I_2/I = Red/Ox$). b) En la reducción la polianilina se comporta como un semiconductor tipo p. CV y VB son las bandas de conducción y valencia respectivamente [58]

1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensado

Por otra parte, un composito polimérico como las películas de polianilina-polimetilmetacrilato (PANI-PMMA), polianilina-polivinilcarbazol (PANI-PVK), se muestra conductor cuando el porcentaje de la fase conductora es mayor o igual a un porcentaje crítico, al que se le llama punto de percolación (P_c), esto es, el porcentaje de polímero conductor en el composito determina la propiedad eléctrica del material. Si éste porcentaje es menor que el punto de percolación, entonces el composito es aislante. El punto de percolación en los compuestos se reporta de 5% por Hailin Hu [56]. Está demostrado que se puede tomar como referencia la concentración del monómero (en éste caso anilina) empleado, para determinar el fenómeno percolativo de los compositos de polianilina-polimetilmetacrilato y polianilina-polivinilcarbazol (como se verá y discutirá más adelante, es un valor por debajo de la concentración de polianilina en las películas sensoras de PANI que se emplean en el presente trabajo). Esto se hace, midiendo la resistencia por cuadro (resistividad entre dos electrodos coplanares sobre la superficie de la película) para un barrido de concentraciones de monómero de anilina presente en la composición del composito. Este trabajo ya ha sido reportado por H. Hu en un estudio realizado sobre diversos materiales poliméricos[56], en el cual empleó un barrido de concentraciones, en la parte correspondiente a películas de polímeros de PANI-PMMA y PANI-PVK, en el intervalo de cero hasta 16 % de monómero y registra un $P_c=10\%$ para compositos de PANI-PVK y para películas PANI-PMMA un P_c en un intervalo de 4 - 8% (véase también a Wenguang [33]).

En términos globales, de la anterior discusión se puede ver que la polianilina (PANI):

- Es un material, que tiene la capacidad de ser protonado y desprotonado por sustancias ácidas y básicas comunes así como también impurificarse en forma reversible electroquímicamente (y uno de los pocos polímeros conductores en su especie podría decirse).
- PANI se puede sintetizar fácilmente y formar revestimientos sobre diversos sustratos

1.2.4 Propuesta de las películas de polianilina como material de sensado

- Se puede partir de su monómero para que electroquímicamente, se obtengan composites en matrices porosas que ofrezcan maximizar el aprovechamiento de sus propiedades de semiconductor tipo p para la conversión fotoelectroquímica de la luz.
- PANI se puede copolimerizar para preparar revestimientos que le confieren estabilidad mecánica y química

Y además:

- PANI, como en su forma desprotonada es hidrofóbico y protonada presenta hidrofiliidad, puede verse como una potencial membrana separadora de líquidos [19].
- En resumen, basándonos en la reversibilidad de las reacciones ácido-base involucradas en la interconversión de la conductividad del material PANI, la estrecha relación que en consecuencia se guarda entre sus propiedades eléctricas y ópticas como conductor-aislante, nos proponemos demostrar que el material PANI es un buen candidato a aplicarlo como sensor óptico, ya que aparte de aprovechar su naturaleza química, manejamos una variable como es la transmitancia que es una propiedad que engloba muchas variables[47]

1.3 Sensado optoelectrónico

1.3.1 Técnicas de sensado óptico

En el presente trabajo, un sensor lo entenderemos como un dispositivo compacto, de bajo costo, potencialmente disponible para su desarrollo y producción en masa, el cual proporciona una señal eléctrica en correspondencia a una medición específica [62].

La función de un sensor es causar un cambio en la forma de la energía que recibe (la magnitud a medir ó mesurando) que resulta de un correspondiente cambio univaluado, en otra o la misma forma de energía (señal). En el proceso de convertir la primera forma de energía (mesurando) en señal, el sensor involucra al menos un principio de transducción. Así la medición se traduce en una señal de salida interpretable ya sea por el hombre o una computadora. La naturaleza involucrada en el mecanismo de transducción, puede ser eléctrico, acústico, óptico, etc. Como resultado se tienen por ejemplo sensores ópticos, eléctricos, según sea el caso.

Un sensor óptico se caracteriza en términos de su sensibilidad, resolución, estabilidad e intervalo de medición. La sensibilidad es un sistema de respuestas normalizadas a una acción específica, que se expresa por lo general como la derivada del parámetro medido con respecto al parámetro a determinarse. Por supuesto se desea que el sensor tenga la más alta sensibilidad. Por su parte la resolución la entendemos como el mínimo cambio del mesurando que puede medir el dispositivo sensor. La resolución del sensor depende de la precisión con la cual se puede determinar sistemáticamente variaciones del mesurando en el tiempo. La resolución está limitada por el ruido del sistema sensor y la sensibilidad (la precisión depende de las condiciones experimentales y el grado de optimización que se tenga en un sensor en particular, por lo que, en la práctica, la resolución pueda diferir de la que se espera de un modelo teórico). Por último, el intervalo de medición es el rango en que el sensor puede medir.

El sensado óptico puede subdividirse en dos grandes ramas:

- a) Métodos en espacio-libre
- b) Métodos con guías de ondas

En forma opuesta a la propagación en espacio-libre en los métodos de guías de onda, la luz viaja de manera restringida en guías de onda, las cuales existen en una variedad como son: guías de onda fraccionadas simétricas y asimétricas, guías de ondas planas unidimensionales y fibras ópticas [63]. El estudio de las diferentes guías de ondas con propósitos de sensado obedece a dos tipos de sensores ópticos: Sensores de fibra óptica y sensores de óptica integrada. En ambos la cuestión principal a resolver es como la guía de luz se afecta por una perturbación externa que deforme o tensione la guía de onda óptica o le cambie el índice de refracción efectivo. En estos sensores la entidad a medir interactúa con la luz que viaja en la guía de onda, esta interacción se manifiesta como una modulación de la luz guiada, refiriéndose a modulación como la operación por la cual el contenido de información se coloca en la onda luminosa.

La definición más extensa de sensores de fibra óptica incluye a todos los dispositivos de sensado en los cuales la fibra óptica es un componente. Una gran variedad de sensores de este tipo se desarrollan y están discutidos en la literatura [64]. Muchos tipos de sensores se desarrollan para su aplicación como productos comerciales, lo que da pauta al acelerado desarrollo en materia de este tipo de sensores. Los sensores de fibra óptica se dividen en intrínsecos y extrínsecos [62]. Los primeros se distinguen por la interacción directa entre el midiendo y la luz al interior de la fibra. Los sensores extrínsecos por otro lado, la luz sale de la fibra y es modulada en otro dispositivo para después volver a entrar a una fibra que la lleva al detector. Otras clasificaciones separan a los sensores en sensores de intensidad modulada y sensores de fase modulada dependiendo de cómo se cambie la intensidad o la fase de la luz por el sujeto interrogado.

La óptica integrada (IO), es la tecnología de integrar varios dispositivos ópticos a guías de onda asociadas en un solo sustrato (comúnmente en obleas de silicio). La primera aplicación de este tipo de técnica de sensado se reporta en 1982 por Johnson y Leonberger

[65]. Desde entonces se desarrolla una intensa investigación en esta área, con miras a obtener diferentes tipos de sensores-IO, para diversas aplicaciones. Es posible integrar diversos elementos o componentes electrónicos y ópticos en un solo sustrato, por esta razón los sensores IO presentan ventaja sobre otros sensores de fibra óptica. Esas ventajas en resumen, son un ancho de banda más amplio, menor tamaño, confiabilidad, y bajo costo si hay una producción en masa. Además, debido a las dimensiones asociadas con las ondas-guía integradas, una modulación electroóptica se lleva a cabo con un bajo voltaje y una alta eficiencia de energía. Algunos de los fundamentos conceptuales que son relevantes en la aplicación de los sensores basados en IO son: sensado interferométrico, sensado de campos evanescentes, sensado óptico químico.

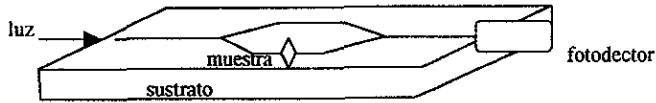
Sensado interferométrico

Un interferómetro, es en esencia un dispositivo que usa la interferencia de dos campos ópticos para obtener la longitud óptica del recorrido en uno u otro brazo de éste. Si se comprende el funcionamiento de un interferómetro, es suficiente para entender las bases de muchos otros de los interferómetros usados en la práctica. Un ejemplo es el interferómetro de óptica integrada de Mach Zehnder, que consiste en acoplar radiación electromagnética a una guía de ondas la cual posteriormente se divide en dos ramas, una rama que sirve como referencia, y la segunda rama (que puede ser previamente recubierta, con una capa que sea química o biológicamente sensible a algún analito) que sirve de sensor. Las ramas nuevamente se unen en un solo camino al término del cual se coloca un fotodetector. La radiación que se propaga a largo de las dos ramas difiere básicamente de fase. Al unirse, la radiación interfiere constructiva o destructivamente. Esta interferencia es medida por el fotodetector. La fotocorriente inducida es entonces una medida del retraso óptico en una de las ramas.

Sensado por campos evanescentes

Si el retraso óptico en el interferómetro de Mach-Zehnder es inducido por una membrana químicamente activa, colocada sobre una porción de una rama del interferómetro, tenemos

un sensor químico. La interacción se da a través de los campos evanescentes que penetran en la membrana. Por lo tanto éste es un sensor de campos evanescentes [65-67]. Lo anterior se muestra en el siguiente esquema:



En un sensor por campos evanescentes, la magnitud del campo de una onda decae exponencialmente con la distancia. Cuando una onda óptica se confina en una guía dieléctrica, se da un decaimiento exponencial a partir de la frontera de la guía y hacia el exterior. La dependencia exponencial de éstos campos se relaciona con la longitud de onda de la correspondiente propagación del campo de dicho medio así como también en el índice de refracción del medio circundante (el dieléctrico que envuelve al campo). En una guía de onda típica la longitud del decaimiento de los campos evanescentes está en el orden de la longitud de onda [68-70]. Esta longitud es suficiente para modular la luz dentro de la guía de onda dieléctrica a través de la interacción con los campos evanescentes. Empleando un revestimiento sensible al fenómeno físico, químico, o biológico de interés, uno cambia las características de la propagación de la onda óptica que viaja en la guía y su absorción óptica diferencial, cambio de fase, cambio en el índice de refracción o fluorescencia se analizan o detectan.

Dos principios se usan para desarrollar mediciones prácticas: sensado interferométrico y modulación de intensidad [71, 72]. Una modulación de fase en un interferómetro de Mach-Zender se lleva a cabo a través de la interacción del campo evanescente. El sensado de campo evanescente, abre la posibilidad de tener sensores en estado sólido que no contengan partes móviles, lo cual proporciona una mejor estabilidad y confiabilidad en la determinación por lo que esta técnica se explota en el diseño de sensores químicos ópticos [68].

Sensado óptico químico

A largo de nuestra introducción , así como en la sección 1.1.1, se ha hablado ya del papel que juegan los transductores químicos involucrados en el desempeño de técnicas analíticas y de sensado. Remarquemos entonces, que un sensor químico se basa en el hecho de que las especies químicas que constituyen al transductor afectan o se ven directamente involucradas en la propagación de luz, ya sea en un dispositivo de óptica integrada, fibra óptica o en espacio libre. Así cuando el analito a sensar, interactúa con el sensor químico, los fenómenos que se explotan en el sensado , son ya sea el cambio que sufre el índice de refracción, el coeficiente de absorción, la luminiscencia, o la polarización. Si se mide adecuadamente el cambio en los parámetros de la luz, se tendrá una medida de la cantidad de analito que interactúa con el sensor.

La técnica que se discute en el presente trabajo es un ejemplo de este tipo de dispositivos sensores.

1.3.2 Puente óptico de modulado mecánico ac-OB.

El empleo de un puente óptico de punto nulo (OB), para la medición del cambio de potencia relativa de dos haces luminosos (derivados de una fuente común), permite hacer determinaciones del cambio en la transmitancia de muestras, evitando el ruido e inestabilidad de la fuente de luz y variaciones de temperatura.

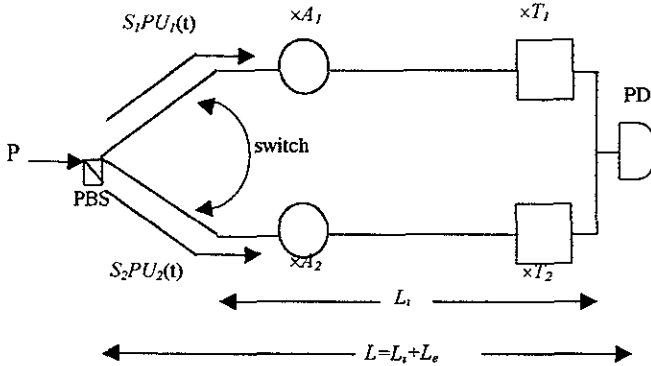


Fig.1.3.1. Ilustración esquemática de un puente óptico de puente nulo (OB-sw). P es la potencia óptica incidente y está dividida en dos caminos por los factores S_1 y S_2 . Los círculos denotan los atenuadores variables (factores que se introducen en el texto como A_1 y A_2). El elemento sensor introduce un factor T_1 (transmitancia que se registra) y la referencia en el camino 2 introduce un factor T_2 (ambos se representan con cuadrados). PD es el fotodetector. La longitud interna del puente se representa por L_i , y la longitud total se indica como $L = L_i + L_e$.

El principio del puente óptico, (OB) se muestra en la figura (1.3.1). El arreglo utilizado en éste trabajo se muestra en la figura 2.3.1. Un haz láser es linealmente polarizado por un polarizador de manera que la dirección del campo eléctrico de la luz emerge con un ángulo ϕ con respecto al eje principal de un divisor de haz polarizante (PBS). El PBS separa el haz incidente en dos haces polarizados ortogonalmente, 1 y 2, cuyas potencias relativas dependen del ángulo ϕ . Como ϕ se varía rotando el polarizador, la diferencia entre los haces 1 y 2 se obtiene sin la variación de la potencia total transmitida [72]. El modulador mecánico de conmutación (comercialmente conocido como *Chopper*; es un disco girado a una velocidad y frecuencia controlados) deja pasar alternadamente en el tiempo los haces 1 y 2 a una frecuencia fija f_{sw} y las fotocorrientes de salida se suman y se mandan a un

1.3.2 Puente óptico de modulado mecánico ac-OB

dispositivo electrónico que funciona como filtro pasabajas y amplificador (la palabra inglesa con que se le conoce comercialmente es *Lock-in*) centrado a la f_{sw} . Una limitación del uso del modulador mecánico de conmutación es que no se puede obtener altas frecuencias de modulación (menos de 4kHz).

La señal que sale del fotodetector (PD) entra en un amplificador *Lock-in* (Stanford Research Systems, Mod. SR850-DSP) a la frecuencia $\omega_r = 2\pi f_{sw}$, el cual efectúa el registro de la señal (el amplificador y filtro pasabajas *Lock-in*, únicamente toma mediciones que poseen una frecuencia igual a ω_r ; a esto también se le conoce como *amarre* de la señal) a la frecuencia de modulado con que se trabaje. El *lock-in* detecta la componente de la señal a la frecuencia de modulación y genera internamente una onda senoidal de referencia $A_{LOCK} \text{sen}(\omega_{LOCK} t + \theta_{ref})$, donde $\omega_{LOCK} = \omega_r$. En tanto que para cada señal detectada del experimento, el *lock-in* genera una respuesta de la forma $A_{sig} \text{sen}(\omega_r t + \theta_{sig})$ donde A_{sig} es la amplitud. Internamente, dicha señal es amplificada y multiplicada por la señal de referencia usando un detector sensible a fase o multiplicador PSD (Phase Sensitivity Detector). Por lo que la salida del PSD es el producto de dos ondas senoidales

$$\begin{aligned} A_{PSD} &= A_{sig} A_{LOCK} \text{sen}(\omega_r t + \theta_{sig}) \text{sen}(\omega_{LOCK} t + \theta_{ref}) \\ &= \frac{1}{2} A_{sig} A_{LOCK} \cos[(\omega_r - \omega_{LOCK})t + \theta_{sig} - \theta_{ref}]. \end{aligned} \quad (1)$$

La salida del fotodetector son dos señales, una a la frecuencia $(\omega_r - \omega_{LOCK})$ y la otra a la frecuencia $(\omega_r + \omega_{LOCK})$. La salida del fotodetector pasa a través de un filtro de pasa bajas, donde las señales ac se eliminan. Cuando ω_r es igual a ω_{LOCK} , la componente de la diferencia de frecuencias es una señal dc. En éste caso la salida del PSD filtrada es

$$A_{PSD} = \frac{1}{2} A_{sig} A_{LOCK} \cos(\theta_{sig} + \theta_{ref}), \quad (2)$$

que es una señal prácticamente libre de ruido, es decir es una señal dc proporcional a la amplitud de la señal ac de respuesta del experimento. El sistema *Lock-in* es equivalente a usar un filtro pasabandas centrado en la frecuencia de la señal aún si esta cambia en el tiempo.

1.3.2 Puente óptico de modulado mecánico ac-OB

Hay que observar del arreglo experimental (figura 2.3.1), que se está trabajando con dos haces de luz modulados por el chopper, de manera que el disco obstruye el paso de uno de los haces y permitiendo el paso del otro haz de luz, ambos haces pueden ser representados entonces mediante las funciones [73]:

$$A_1 = A_{01} \text{ Sen}(\omega t), \quad (3)$$

$$A_2 = A_{02} \text{ Sen}(\omega t + \pi), \quad (4)$$

Las cuales al incidir en el PD dan una diferencia $A_1 - A_2 = d(A_{01} - A_{02})\text{sen}(\omega t)$ (que para condiciones iniciales esto es el punto nulo, es decir A_{01} y A_{02} se busca sean iguales o una diferencia d muy pequeña). Dependiendo de los cambios que haya habido entre las propiedades ópticas (coeficientes de reflexión o transmisión) de las películas referencia y de sensado, la señal tendrá que aumentar. Así, si no ha a habido un cambio en la película-sensor (en absorción por ejemplo), la diferencia en transmitancia entre las dos ramas, debe ser cero, esto es $\delta A_0 \approx 0$ debe mantenerse como al inicio, pero si hay analito absorbido en la capa de la película sensada, habrá un cambio en la señal de transmitancia. Experimentalmente aparece un remanente en la señal debido a que el modulado de los haces láser dado por el chopper no es perfecto. Sin embargo, si se consigue que sea suficientemente pequeña y constante, las mediciones darán una razón de señal a ruido (S/N) muy por encima de una medición simple.

Para mayor claridad en nuestra explicación denotaremos ahora los siguientes términos. Denotamos a la transmitancia de un atenuador variable por A . La transmitancia de las muestras de sensado y referencia se denotan por T_1 y T_2 respectivamente. La respuesta de un fotodetector por κ . El cociente del divisor de haz (PBS en la figura 1.3.1) se espera sea 50%, pero en la practica existe una pequeña diferencia, por ello introducimos los factores de división S_1 y S_2 .

Los haces 1 y 2 a lo largo de su trayectoria, también son susceptibles a fluctuaciones de turbidez del aire o perdidas por dispersión debido a vibraciones micromecánicas en el caso de que se emplee fibra óptica. El análisis de sensibilidad y resolución del puente óptico de modulado mecánico ac-OB, se discute en la referencia 72 y se compara con otras alternativas de puentes ópticos.

1.3.2 Puente óptico de modulado mecánico ac-OB

La posible ventaja de éste método es la eliminación del ruido inducido por el fotodetector (ruido $1/f$). Además para sensores remotos implementados con fibra óptica, sería posiblemente la mejor técnica a emplear. En lo que sigue daremos un resumen del análisis de ruido del puente óptico ac-OB.

Denotaremos un término de fluctuación aleatoria (ruido) por una δ , y si es pequeño pero constante por Δ . La potencia óptica de entrada del puente la escribimos como $P + \delta P$. La turbidez del aire τ , es por si misma un término de fluctuación, comparada con el inverso de la longitud de propagación efectiva del divisor de haz al fotodetector, $1/L$. Es así que denotaremos la turbidez como $\delta\tau$. No incluiremos componentes de fluctuación de los factores S , A , T , que pueden considerarse despreciables si se tiene cuidado en el diseño y ensamblado del OB [72].

En la técnica OB se deben dejar explícitas dos longitudes separadas que recorren los haces láser L_i (interna) L_e (externa). La longitud total es $L = L_i + L_e$. L_i es una medida del tamaño mínimo del OB que puede diseñarse con los componentes usados también en la técnica de reflectometría dinámica (donde se emplea un solo haz modulado que incide alternadamente en el tiempo en la muestra y la referencia), aunque el tamaño, puede optimizarse desarrollando los componentes específicos ópticos a ser usados en el OB. L_e es la medida de la distancia desde la fuente óptica a la entrada del OB, más la distancia de la salida del OB al PD. La distancia puede ser mucho mayor que L_i en un sensor remoto, que es el caso cuando se usa fibra óptica [72, 74].

Si asumimos que un modulado mecánico efectuado por el chopper es ideal; Definimos las funciones del tiempo $U_1(t)$ y $U_2(t)$. Cada función es una onda cuadrada modulada en el tiempo entre 1 y 0 a una frecuencia f_s . Si ellas están 180 fuera de fase, se tiene $U_1(t) + U_2(t) = 1$. En este caso en el diseño del OB ocupa un solo fotodiodo. El voltaje de salida debido a la fotocorriente generada es

$$V_0 = 2R\kappa(P+\delta P)[(W_1+\delta W_1)(1+L_i\delta\tau_1)U_1(t)+(W_2+\delta W_2)(1+L_i\delta\tau_2)U_2(t)](1+L_e\delta\tau) + AEN \quad (5)$$

1.3.2 Puente óptico de modulado mecánico ac-OB

Donde R es la resistencia del fotodiodo y $W_n = S_n A_n T_n$ es la transmitancia a lo largo de cada rama del puente óptico, δW_n son las fluctuaciones debido a ruidos térmicos y mecánicos algunos de los componentes que estén en el camino 1 ó 2, y AEN (de la lengua inglesa *Additive Electronics Noises*) representa a los ruidos electrónicos aditivos (ruido en el PD y amplificador)

El balancear el puente al punto nulo requiere que $W_1=W_2=W$. Así, en el punto nulo se tiene

$$V_0 = 2R\kappa[PW + \delta PW - PWL_e \delta\tau + P(\delta W_1 U_1(t) + \delta W_2 U_2(t)) + PWL_i(\delta\tau_1 U_1(t) + \delta\tau_2 U_2(t)) + AEN] \quad (6)$$

Asumimos también que $\delta\tau_1$ y $\delta\tau_2$ son dos procesos estocásticos no correlacionados con estadísticas idénticas y que sustituyen al término $[\delta\tau_1 U_1(t) + \delta\tau_2 U_2(t)]$ por un solo término, digamos $\sqrt{2} \delta\tau U(t)$. De manera similar $(\delta W_1 U_1(t) + \delta W_2 U_2(t))$ se sustituye por $\sqrt{2} \delta W U(t)$. Esto es el producto una función periódica de frecuencia f_{sw} y un término de fluctuación aleatorio. Cada término de fluctuación, siendo un proceso estocástico, tiene una densidad espectral de potencia N_x asociada, donde x es $\delta\tau$, δW o cualquiera de las AEN. Así la densidad de potencia espectral de los productos $\delta\tau U(t)$ y $\delta W U(t)$ si se integran sobre el ancho de banda B alrededor de la frecuencia f_{sw} , están dados por $N_{\delta\tau}(0)B$ y $N_{\delta W}(0)B$ respectivamente, que son las densidades de potencia espectral de las fluctuaciones por turbidez y transmitancia cercana a la frecuencia cero.

La señal debida a un cambio ocurrido en el elemento óptico OE (sensor), que se esté evaluando en el OB es [72]

$$V_{sg} = 2R\kappa P S_1 A_1 U_1(t) \Delta T, \quad (7)$$

la cual es una señal a la frecuencia de modulación (y sus armónicos si se usan funciones no senoidales en la modulación). Como ya se ha dicho se emplea un amplificador Lock-in para registrar la señal con un ancho de banda de aproximadamente 1Hz. Entonces la salida de ruido de voltaje rms es [72]

1.3.3 Ruidos electrónicos aditivos (fluctuaciones AEN)

$$(V_0)_{rms} = \left[\left\{ (2R\kappa)^2 [W^2 N_{\delta P}(f_s) + (PWL_e)^2 N_{\delta r}(f_s) + 2(PWLi)^2 N_{\delta r}(0) + 2P^2 N_{\delta W}(0) + 2(PWLi)^2 N_{\delta u}(0)] \right\} B + (2R)^2 i_{AEN}^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

La señal mínima detectable que se obtiene durante el sentido es

$$|\Delta T|_{min} = \left(\frac{T_1^2 N_{\delta P}(f_s) B}{P^2} + (T_1 L_e)^2 N_{\delta r}(f_s) B + 2(T_1 L_i)^2 N_{\delta r}(0) B + 2(T_1 L_i)^2 N_{\delta u}(0) B + \frac{2N_{\delta W}(0) B}{(S_1 A_1)^2} + \frac{i_{AEN}^2 f_s}{(\kappa P S_1 A_1)^2} \right)^{1/2} \quad (9)$$

El ruido principal es debido a las fluctuaciones de la potencia ($N_{\delta P}$). El mérito de un sw-OB es que $N_{\delta P}$ se evalúa en la frecuencia f_{sw} que puede ser órdenes de magnitud menor que a frecuencias más bajas ($f \leq 1$) [72]

Los otros ruidos $N_{\delta r}$ (turbidez), $N_{\delta u}$, (imperfecciones del modulado mecánico) y $N_{\delta W}$ (variaciones de temperatura, vibraciones micromecánicas), pueden ser órdenes de magnitud (y de hecho lo son) mayores que i_{AEN}^2 . Sin embargo, en principio bajo condiciones estrictas, pueden ser disminuidos por debajo de i_{AEN}^2 . La otra ventaja del sw-OB que se desprende de (9), es que en el caso de un sensor remoto ($L_e \leq L_i$) los efectos de la turbidez del medio a lo largo del recorrido hasta el fotodetector se ven disminuidos apreciablemente, ya que el término proporcional a L_e involucra $N_{\delta r}$ evaluado a la frecuencia f . $N_{\delta r}(f)$ será en general, ordenes de magnitud menor que $N_{\delta r}(0)$ (en otros OB, el término correspondiente involucra $N_{\delta u}(0)$). Esto es de particular importancia en sensores remotos (por ejemplo los que emplean fibra óptica). Esta es en parte la razón por la cual se presenta éste material aquí.

1.3.3 Ruidos electrónicos aditivos (fluctuaciones AEN)

Una parte importante a considerar dentro del arreglo del OB, es el ruido involucrado en el fotodetector PD usado para recuperar la señal de sentido (i_{AEN}^2). Una fuente primaria de ruido que se tiene dado el arreglo electrónico, es el ruido de disparo (o *shot noise*) asociado a las corrientes fotoinducidas [72] (que son ruidos independientes que no cancelan en el puente nulo), ruido de Johnson en los resistores del circuito, ruido de

1.3.3 Ruidos electrónicos aditivos (fluctuaciones AEN)

Johnson de la resistencia de los detectores, ruido $1/f$ en el amplificador operacional (op-amp) y el fotodiodo empleados en el diseño del PD, la corriente de los op-amp y los ruidos de entrada del voltaje. Estos ruidos no se correlacionan por lo que sus contribuciones se suman término a término dando

$$i_{AEN}^2 = 2qiB + \frac{4k\theta_d B}{R_d} + \frac{4k\theta_f B}{R_f} + \int \frac{\beta_0 i}{f} df + i_{Op-Amp}^2 \quad (10)$$

donde q es la carga del electrón, i es la corriente promedio en el PD, $i = | \langle i_1 \rangle | + | \langle i_2 \rangle |$, k es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23}), θ es la temperatura (K), R_d es la resistencia variable de detector, R_f es la resistencia de realimentación, $\beta_0 = 2qf_c$ donde f_c esta en el rango de $10^2 - 10^3$ Hz y es la frecuencia a la cual el ruido $1/f$ es igual al ruido de disparo (β_0 un parámetro empírico que determina el ancho del ruido $1/f$, ruido de Flicker), f es frecuencia de la señal, i_{op-amp}^2 es el ruido del preamplificador.

El término i_{op-amp}^2 se desprecia si el op-amp usado es de muy buena calidad. Para la mayoría de los fotodiodos R_d es apreciablemente grande (cientos de $M\Omega$), por lo que se puede despreciar el ruido de Johnson del fotodetector en comparación con la resistencia de realimentación. Esto da

$$i_{AEN}^2 = 2qiB + \frac{4k\theta_f B}{R_f} + \int \frac{\beta_0 i}{f} df \quad (11)$$

también la integral correspondiente a $1/f$ se ignora si en el puente nulo se opera a una frecuencia mayor a f_c (como ya se mencionó esta es una de las principales ventajas de usar un puente óptico modulado sw-OB).

En (9), los términos de fluctuación de potencia $T_n^2 L(N_{sp}(f_s)B)/P^2$, decrecen a términos por debajo del ruido de disparo cuando la frecuencia de trabajo es alta, el ruido de disparo es ya considerado en el término AEN [72].

1.3.3 Ruidos electrónicos aditivos (fluctuaciones AEN)

Con la discusión anterior hecha, vamos ahora a calcular el $(\Delta T)_{\min}$, teórico del OB. Asumimos que los términos con $N_{\delta P}$, $N_{\delta \omega}$, $N_{\delta \nu}$ son despreciables y consideraremos el límite de ruido debido a los AEN.

En primera instancia tomamos una potencia óptica en el intervalo de $1\mu\text{W} - 1\text{mW}$ que es un rango típico si se emplean diodos láser, LEDs, SLDS, o fuentes de luz blanca. Como el objeto de emplear un OB, es el determinar cambios bastante pequeños en transmitancia, un límite razonable para $(\Delta T)_{\max} = 0.1$, entonces para $R_f \leq V_{\max} / \kappa P S_j A_I (\Delta T)_{\max}$, asumiendo un $V_{\max} = 10\text{V}$, se obtiene $R_f \leq 500\text{k}\Omega$. Para $R_f = 500\text{k}\Omega$, la contribución del ruido de Johnson, en (11), a una $\theta = 300\text{K}$ es $\frac{4k\theta_f B}{R_f} = (3.31 \times 10^{-26} A^2) B$. El ruido de disparo es una función

de la potencia óptica promedio detectada por el PD, $P_d = P S_j A_I T_I$. Así la corriente que recibe el PD es $i = \kappa P_d$. El valor típico para responsividad en la parte roja del visible de detectores de silicio es de 0.4 A/W , por lo que el valor del ruido de disparo es $(1.3 \times 10^{-19} A^2) B$. El ruido de disparo entonces, domina para una potencia óptica que alcanza el fotodetector PD alrededor de $\approx 10^{-7} \text{ W}$. Así para $A_I \approx 1$, $S_j \approx T_I \approx 0.5$, el ruido de disparo domina sobre el ruido de Johnson para el intervalo de potencia óptica considerado. Asumiendo un $B = 1\text{Hz}$, $P = 1\mu\text{W} - 1\text{mW}$, $S_j = T_I = 0.5$, y el factor de atenuación $A_I = 1$, el ruido de corriente rms debido al ruido de disparo es $(i_{AEN}^2)^{1/2} = \sqrt{2qiB} = 2.5 \times 10^{-13} - 8.1 \times 10^{-12} \text{ A/(Hz)}^{1/2}$, y de (9) el MDS es $|\Delta T|_{\min} \approx 8.48 \times 10^{-7} - 2.82 \times 10^{-8}$. Se debe hacer notar que cuando la potencia óptica que alcanza al PD disminuye, el ruido de Johnson es el predominante. Del cálculo presentado, ahora se considera una $P = 1\mu\text{W}$, ahora $|\Delta T|_{\min} \approx 1 \times 10^{-5}$.

Experimentalmente usando el arreglo de la figura 2.3.1 se encuentra que $\left(\frac{|\Delta T|}{T_0}\right)_{\min} \approx$

1×10^{-4} trabajando en condiciones atmosféricas normales.

Los ejemplos numéricos muestran la posibilidad de medir variaciones en transmitancia muy pequeñas. Sin embargo en la práctica los ruidos no electrónicos, i.e., aquellos debidos a $N_{\delta P}$, $N_{\delta \omega}$, $N_{\delta \nu}$ son ordenes de magnitud mayores a menos que se tomen medidas muy estrictas de control de vibraciones y aislamiento y filtrado atmosférico.

En nuestro arreglo experimental, que se describirá con más detalle en capítulos posteriores, hemos encontrado $\left(\frac{|\Delta T|}{T_0}\right)_{min} \approx 10^{-4}$ en el mejor de los casos (sin introducir la película de polianilina al arreglo experimental) lo que muestra que los ruidos no electrónicos en nuestro caso son los mayores.

De cualquier forma como se verá a lo largo de la discusión de este trabajo, tal límite de detección es apropiado para sensar las películas de PANI.

Es justo mencionar que, bajo las condiciones en que se desarrollaron los experimentos en esta tesis, no obtuvimos mayor beneficio de emplear el sw-OB descrito. El límite de resolución $\left(\frac{|\Delta T|}{T_0}\right)_{min} \approx 10^{-4}$ esta por encima de lo que en principio se podría obtener con un

puente óptico sencillo como un puente óptico de corriente directa dc-OB. Esto se propone y se discute en el apartado 3.4. Adicionalmente la película introduce ruidos adicionales que incrementan $\left(\frac{|\Delta T|}{T_0}\right)_{min}$. Pensamos que esto se debe en parte al hecho de que se empleo un

láser. Debido a que la película presenta irregularidades una porción de luz incidente se dispersa generando moteado o *speckle* alrededor del detector. El *speckle* puede variar más sensiblemente que la transmitancia promedio (en el espacio) de la película generando variaciones semi-aleatorias alrededor del valor promedio (interpretado como ruido en nuestra señal).

Sin embargo continuamos utilizando el arreglo del sw-OB dado que teníamos la instrumentación adecuada y era conveniente para la adquisición de datos. Por otro lado, dado que es una técnica modulada, no requería trabajar en la oscuridad, lo que resultab cómodo ya que los experimentos tenían una larga duración (horas).

1.3.4 Modelo teórico de sensado de película de PANI

Cualquier obstáculo está constituido por cargas eléctricas, las cuales se ponen en movimiento, al ser excitadas por el campo variable de una onda incidente. De esta forma la energía que transporta la onda disminuye en una cantidad igual a la que adquieren las cargas en su movimiento. Desde un punto de vista cuántico esta disminución de energía significa un menor número de fotones en la onda una vez que está superado el obstáculo (el mismo número que se absorbió).

La energía que absorben las cargas da lugar a dos procesos diferentes; esparcimiento, en el cual las cargas remiten la energía tomada en forma de radiación electromagnética en direcciones diferentes de la que lleva la onda incidente (ondas secundarias o esparcidas por el obstáculo a partir de la onda incidente). Absorción donde la energía de la onda se transforma en energía potencial dentro del obstáculo y finalmente se disipa en forma de agitación térmica o calentamiento del mismo.

En resumen la pérdida global de intensidad de la onda incidente, después de superar un obstáculo se conoce como extinción.

$$\text{Extinción} = \text{Esparcimiento} + \text{Absorción}$$

En el caso de un medio material, existe una enorme cantidad de átomos o moléculas, cada uno con muchos electrones que en conjunto tienen asociadas, por supuesto, muchos modos de resonancias. Cada oscilador esparce una parte de la radiación incidente, y esta onda esparcida se superpone a lo que queda de la onda incidente y a las esparcidas por los otros osciladores del medio. De esta forma la onda realmente incidente sobre un oscilador individual es la suma de una parte de la exterior y las ondas secundarias procedentes de los demás osciladores. En relación con este hecho se suele distinguir entre los medios ópticos diluidos, en los que el campo local en cada átomo es prácticamente el de la onda incidente y no hay coherencia entre las diferentes ondas secundarias y medios ópticos densos en los que esta hipótesis deja de ser válida. Un criterio aproximado para distinguir unos medios de otros se basa en el número de átomos contenidos en un cubo de arista igual a la longitud de onda de la radiación incidente, N_λ . Si dicho número es pequeño (N_λ del orden de 1), el medio es ópticamente diluido, y si es grande ($N_\lambda \geq 10^3$) el medio es ópticamente denso. Así

1.3.4 Modelo teórico de sensado de película de PANI

por ejemplo, la atmósfera, con una concentración de moléculas de $N \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3} = 10^7 \mu\text{m}^{-3}$, es ópticamente densa para la radiación visible, casi 10^6 moléculas por cubo de arista $\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$. En contraste los líquidos, con una concentración $N \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3} = 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$, son diluidos para rayos X o γ de $\lambda \leq \text{\AA}$.

H Hu et al. [56], reportan para el revestimiento polianilina sobre sustrato de polimetilmetacrilato, en análisis de microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía de transmisión, una superficie homogénea con un tamaño medio de grano de 80nm y un tamaño máximo de grano de alrededor 150nm. La longitud de onda de la luz que se utiliza en el sensado de películas de polianilina sobre sustrato de polimetil metacrilato (PANI-PMMA) es de 638 nm (rojo visible), coherente y monocromática. Lo anterior permite plantear a la película como un medio denso a la longitud de onda de trabajo para proponer un modelo de interacción película-gas.

Buscando un modelo sencillo, iniciemos la deducción de nuestro modelo. Asumiendo que la luz que incide sobre la muestra es un haz colimado de radiación electromagnética de intensidad I_0 igual al valor medio del vector de Poynting (energía por unidad de área en unidad de tiempo $s = E \times H$), que incide sobre una película de grosor d :

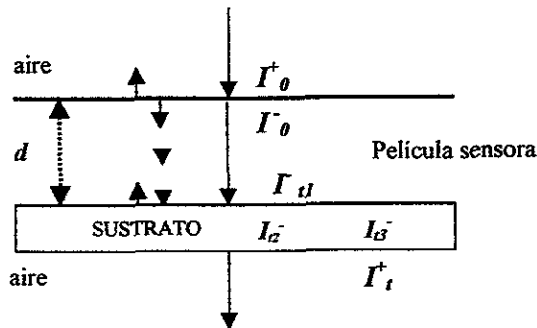


Figura 1.3.4. Haz transmitido en la película. En las reflexiones mostradas, no se toman en cuenta en el modelo como una aproximación.

1.3.4 Modelo teórico de sensado de película de PANI

El haz que emerge de la película lo hace con una intensidad $I < I_0$ y la parte compleja de la permitividad eléctrica de película de PANI estará definida por la pérdida de intensidad ($I_0 - I$).

Del esquema mostrado en la figura 1.3.4, en la primera intercara, la transmitancia está dada

por $\frac{I_0^-}{I_0^+} = T_1$. Como primera aproximación se desprecian las múltiples reflexiones que se

llegasen a dar en la película, esto debido a la inhomogeneidad del medio que origina poca transparencia en la película, que a simple vista se percibe en una muestra y la alta absorción que presenta. El haz que recorre la parte interna de la película hasta llegar a la frontera de la

segunda interfase, está dado entonces por $\frac{I_{t1}^-}{I_0^-} = e^{-\alpha d}$; donde α es el coeficiente de

absorción de la película sensora. Cuando el haz alcanza la parte interna de la segunda cara

de la película, y pasa al sustrato, su transmitancia esta dada por $\frac{I_{t2}^-}{I_{t1}^-} = T_2$. El último

cambio de medio que efectúa el haz, es su paso del sustrato al aire $\frac{I_t^+}{I_{t3}^-} = T_3$. En conjunto

el haz que emerge de la película sensora lo hará con un cambio en intensidad referida a la

intensidad inicial, igualmente proporcional a $\frac{I_t^+}{I_0^+} = T_1 T_2 T_3 e^{-\alpha d}$, que es la transmitancia de

la película:

$$T = T_1 T_2 T_3 e^{-\alpha d} \quad (1)$$

Lo que sigue es encontrar la relación entre la ecuación anterior y los parámetros físicos de la película que brinde información sobre la evolución de la interacción entre la película y el gas. El índice de refracción de la película (aclarando que a la frecuencia óptica en que se trabaja las propiedades magnéticas no presentan dispersión y por lo tanto $\mu=1$), es un índice de refracción complejo y esta dado por

$$n_c^2 = \mu \varepsilon = \mu \left(\varepsilon + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right), \quad (2)$$

donde ε , es la permitividad eléctrica de la película, σ el valor de su conductividad, y ε_0 la permitividad eléctrica en el vacío. La ε consta de una parte real y una imaginaria:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (3)$$

Si se considera que la onda luminosa que atraviesa el material es una onda plana, su ecuación de onda asociada es:

$$\mathbf{E}_\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}}; \mathbf{H}_\omega(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_0 e^{i\mathbf{k}_c \cdot \mathbf{r}} \quad (4)$$

donde \mathbf{k}_c es el vector de onda que cumple con la condición:

$$\mathbf{k}_c^2 = \mu \left(\varepsilon + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right) \frac{\omega^2}{c^2} \quad (5)$$

Si llamamos a $\omega^2/c^2 = k_0^2$ la expresión queda

$$\mathbf{k}_c^2 = n_c^2 k_0^2 \quad (6)$$

sustituyendo la expresión de la permitividad eléctrica (1.2.4.2), en la expresión anterior y separando en las partes real e imaginaria se obtiene

$$\begin{aligned} n_c &= n + i\kappa \\ \mathbf{k}_c &= k_0 + i \frac{1}{2} \alpha \frac{\mathbf{k}_c}{|\mathbf{k}_c|} \end{aligned} \quad (7)$$

donde n es el índice de refracción real, κ es el índice de absorción (es una medida del grado de disipación del medio), \mathbf{k} como ya se dijo es el vector de onda, α es el coeficiente de absorción ($\alpha=2k_0\kappa$). Las expresiones obtenidas contenidas en (7) obtenidas de (6), son los parámetros físicos de la película relacionados con la evolución de la transmitancia en (1). Combinando (1) y (7) las expresamos en términos de números reales:

$$k^2 - \alpha^2 = k_0^2 (n^2 - \kappa^2) \quad (8)$$

$$k^2 \cdot \alpha^2 = k_0^2 n \kappa \quad (9)$$

1.3.4 Modelo teórico de sensado de película de PANI

Como los valores de las variables expresadas en las ecuaciones (8) y (9), están determinados, a través de la definición de índice de refracción complejo dado por (1), su poder radica en los valores numéricos que tengan las constantes materiales de la película, ϵ y κ . El cambio en el coeficiente de absorción α en la película, está directamente relacionado con el número de especies presentes que absorben en la PANI, en la λ de 638 nm. Una vez que la película se expone al gas de sensado, en éste caso NH_3 , la PANI comienza a desdoparse; dependiendo del porcentaje de dopaje que presente, el cual esta relacionado según Jin-Chih-Chiang [75] con $[(\text{NH}^+)]$, el número de mol de átomos de N protonados en el material por unidad de volumen. Si asumimos que antes de interactuar con el gas de sensado se parte de un valor inicial de absorptividad de la PANI α_0 , entonces el cambio dado en su valor estará dado como:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta N \alpha_1 \quad (10)$$

donde ΔN , representa el cambio de $[(\text{NH}^+)]$ de la PANI. Así de (1), el cambio en transmitancia durante el sensado es

$$T = T_1 T_2 T_3 e^{-\alpha_0 d} e^{-\Delta N \alpha_1 d} \quad (11)$$

Para presentar un ejemplo numérico de (11), partimos de lo que sigue. P. Topart et al [76], reporta el valor de $\epsilon'_{(\lambda=638\text{nm})} = 2.4$, para películas dopadas de PANI. La figura 1.3.5 muestra el cambio de la transmitancia en función de la longitud de onda para un revestimiento de polianilina protonado (sal de emeraldina PANI(ES)). En la misma figura se observa el cambio en la transmitancia del material desprotonado (PANI *desdopada* o base emeraldina). A partir de las curvas generadas en la figura 1.3.4.1 se obtiene el comportamiento del coeficiente de absorptividad α , en función de la longitud de onda para la película de polianilina que se muestra en la figura 1.3.4.2. El láser empleado en el sensado es rojo (632 nm; 1.96 eV) y como partimos de polianilina protonada (que se desprotonará conforme interactúe con el gas NH_3), tomamos el valor de α_0 de la figura 1.3.4.2 para PANI(ES) a 1.96 eV. Como aproximación tomamos el valor de α_1 como el valor de α de PANI(EB) a 1.96 eV. Suponemos además que α_0 toma en cuenta el valor

inicial de absorción de todos los elementos que componen la película (línea base al inicio del sensado o "background").

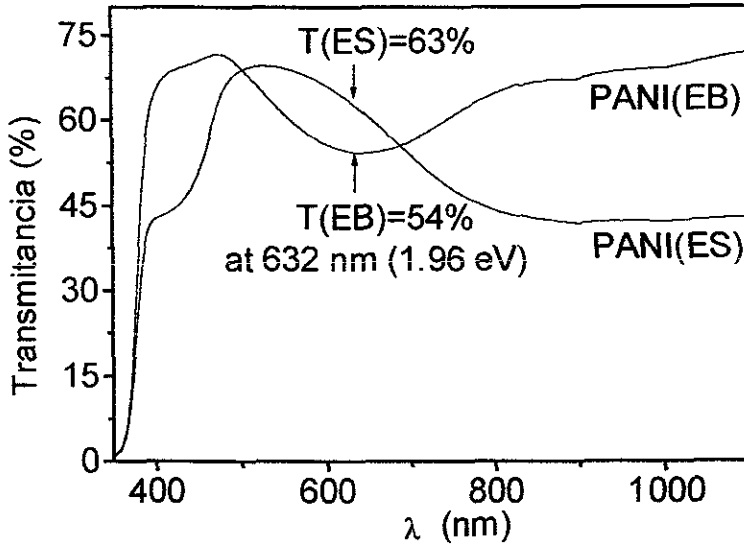


Figura 1.3.4.2. Variación de la transmitancia en función de la longitud de onda del revestimiento de PANI sobre polimetilmetacrilato cuando se encuentra protonado y desprotonado.

El valor de las transmitancias T_1 , T_2 , T_3 de (11), se obtienen a partir de los coeficientes de Fresnel según M.V. Klein [77] y los valores del índice de refracción del aire, el valor de índice de refracción calculado con $\epsilon'_{(\lambda=638\text{nm})} = 2.4$ para PANI y el índice de refracción del sustrato polimetilmetacrilato (el cual se elimina del cálculo, para otros cálculos numéricos que involucren una película sintetizada via sping-coating). En el cálculo suponemos una $d=0.0001$. Así para una película de PANI sobre sustrato de polimetil metacrilato ($n_{\text{PMMA}} = 1.49$: [78]), se traza la curva de transmitancia en función de la cantidad de especies dopadas, y se muestra en la gráfica 1.3.4.4, usando $\lambda=638\text{nm}$. El modelo para obtener la curva representativa 1.3.4.4, supone una interacción total del gas de sensado (sin ningún

1.3.4 Modelo teórico de sensado de película de PANI

problema) con los sitios protonados de la PANI. Varios investigadores lo reportan así en sus trabajos de caracterización de películas de PANI en vía húmeda [79, 80]

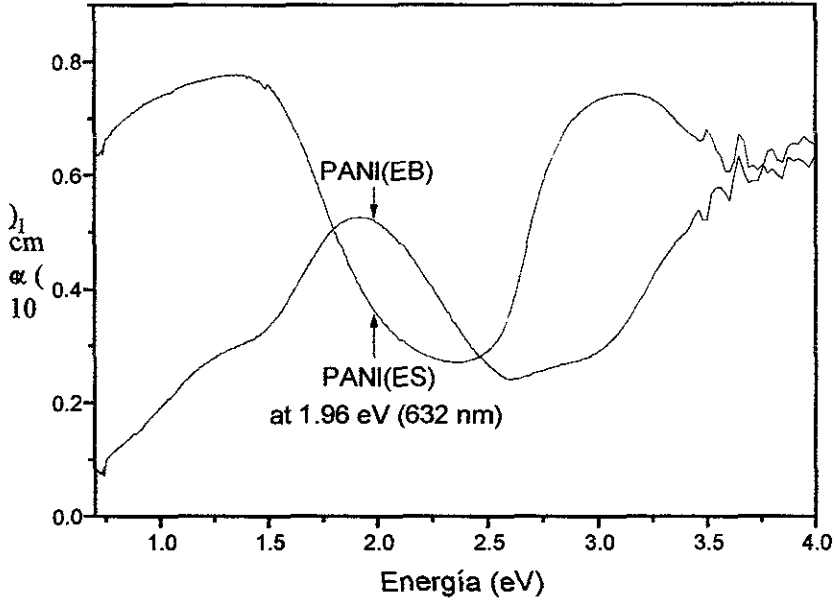
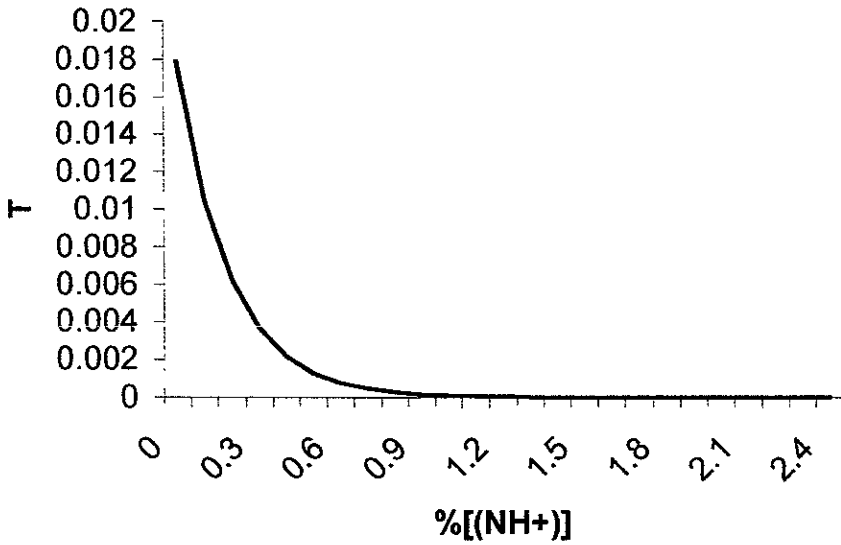


Figura 1.3.4.3. Variación del coeficiente de absorción α , en función de la longitud de onda del revestimiento de PANI sobre polimetilmetacrilato cuando se encuentra protonado y desprotonado.

1.3.4 Modelo teórico de sensado de película de PANI



Gráfica 1.3.4.3. Evolución de la transmitancia de película de PANI sobre sustrato de PMMA, en función de %M de dopado (%=2.5).

$n_{PANI}=1.55$, $n_{PMMA}=1.49$, $n_{aire}=1$, $\lambda=638$ nm (rojo)

1.3.5 Ventajas del sensado por métodos ópticos

En particular hablaremos de las ventajas que se tienen al utilizar técnicas ópticas de sensado por OB y de algunas otras que por la forma sencilla de su operación se pueden pensar en alguna forma, como una extensión complementaria a la usada en este trabajo. Las técnicas de sensado en espacio libre que involucran el empleo de un puente óptico poseen, comparativamente pocas restricciones en el sensado de las propiedades de una película delgada; el substrato puede ser casi cualquier material transparente en el cual la película pueda ser crecida [81](véanse también la sección 2.1.2 y el capítulo 4).

El que algunas de las técnicas analíticas o de sensado óptico están basadas en un mismo principio, nos permite asimilar con cierta facilidad, el funcionamiento del arreglo de la técnica aplicada a un caso en particular y sugerir modificaciones a algunos de los componentes del arreglo óptico para adaptarlo a un caso de estudio analítico de materiales más específico que se tenga. [70]. Así de esta forma, encontramos ejemplos reportados en la literatura de técnicas de análisis del cambio en propiedades ópticas de materiales por dopaje, basados en el principio de OB, implementando un dispositivo óptico basado en puente nulo (OB), en espacio libre [82]. Se han realizado interesantes estudios a superficies catalíticas usando un dispositivo óptico de puente nulo implementado con fibra óptica para optimizar la señal obtenida y minimizar la relación señal/ruido [83]. Otra ventaja importante, que ofrecen las técnicas de análisis y sensado óptico, en las cuales se incluyen las que emplean dispositivos de OB, para el desarrollo de trabajo experimental en Química, consiste en que la señal que se obtiene, proviene de medir propiedades ópticas diferenciales, en función ya sea de la longitud de onda o ángulo de incidencia, obteniéndose información que concierne a los procesos físicos que ocurren dentro del material, en tiempo real [84]. Además de ofrecer lo anteriormente dicho, las técnicas ópticas se pueden complementar unas con otras disminuyendo el grado de restricción que llegase a establecer alguno de los parámetros involucrados en el proceso de sensado, sin perder el margen de medición en tiempo real que se tenga. Así por ejemplo una alternativa novedosa a la medición de transmitancia en la presente técnica basada en puentes ópticos

1.3.5 Ventajas del sensado por métodos ópticos

de punto nulo es la técnica de reflectometría dinámica (RD), la cual consiste en reflejar un haz modulado en ángulo (en tiempo) de una película (muestra) que haya sido expuesta (o esté siendo expuesta) a alguna especie química a sensar y posteriormente a otra idéntica (referencia) que no sea expuesta. La técnica mide la derivada de la reflectancia respecto al ángulo de incidencia y su dependencia en ángulo. Cuando se absorbe el analito en la película sensora cambia en el coeficiente de reflexión y difiere del que presenta la película de referencia. La potencia reflejada es entonces una función del tiempo (periódica) y del cambio inducido en la película sensor-muestra, generando una señal periódica en el tiempo. La frecuencia de modulación del haz óptico es escogida lo suficientemente alta para evitar los ruidos ambientales (que aparecen usualmente a bajas frecuencias). La señal es filtrada y amplificada electrónicamente con lo cual se incrementa el límite de detección considerablemente sobre una técnica reflectométrica convencional. Cabe mencionar que ya hay una aplicación particular de reflectometría diferencial recientemente propuesta en una configuración de reflexión interna (véase Ref . 85).

Capítulo II

Desarrollo experimental

2.1 Síntesis

2.1.1 Métodos de síntesis de películas de polianilina (depósito químico, recubrimiento sobre sustrato girado a alta velocidad)

Todos los revestimientos de PANI y sus compósitos sobre sustrato polimérico, así como también sobre sustrato girado a alta velocidad (*spin-coating*), empleados en el sensado por OB, fueron sintetizados en el Centro de Investigación en Energía UNAM, bajo la supervisión de la Dra. Hailin Hu, con la colaboración de la M en C. María Elena Nicho, según el método que se describe a continuación.

Reactivos empleados y especificaciones

Anilina (99.7%), J.T. Baker

Polimetil metacrilato (PMMA), acrílico comercial. No se conocen más especificaciones

Polivinil carbazol (PVK), Aldrich Chemical Company

Acido clorhídrico (37.3%) Productos químicos Monterrey

Persulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, 98.9%, J.T. Baker

Cloruro férrico hidratado (99.6%) J.T. Baker

Disolventes

P-Dioxano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 99%), J.T. Baker

Tetrahidrofurano (99.5%) Aldrich Chemical Company

Metanol (99.9%) J.T. Baker

Deposición de polianilina sobre polimetilmetacrilato (películas PANI-PMMA)

Entre 0.1 y 0.4 ml de anilina se adicionan gota a gota a 30ml de una solución 2M de HCl agitada mecánicamente con un agitador magnético. Posteriormente se adicionan 60 ml de una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, a la mezcla en agitación, para iniciar la polimerización de los monómeros de anilina. Esta solución es llamada baño químico. Se coloca el sustrato de PMMA, dentro del baño químico recién preparado. Después de 15-30 minutos una película verde comienza a depositarse sobre el sustrato. El sustrato revestido se saca de la solución, se lava con agua destilada y se seca, en una cámara como la que se muestra en la figura 2.1.2.1a.

Revestimientos de polianilina-ácido poliacrílico (PANIAPA)

El baño químico para revestimientos de polianilina-ácido poliacrílico (PANIAPA) se prepara de la siguiente forma. Se adicionan de 0.5 a 2.0 ml de una solución de ácido poliacrílico (Aldrich, 25% en peso, 240000 peso molecular aproximado), gota a gota a 30 ml de una solución HCl 2M en agitación, posteriormente de 0.1 a 0.4 ml de anilina se adicionan gota a gota. Finalmente se agrega 60 ml de una solución 0.1M de sulfato de amonio, para iniciar la polimerización de los monómeros de anilina (Baño químico de PANIAPA). El sustrato de PMMA se introduce al anterior baño recién preparado, después de aproximadamente 15-30 minutos, una película verde comienza a depositarse sobre el sustrato. El sustrato revestido se saca del baño, se lava con agua y se seca en la cámara.

Preparación de películas compuestas de polianilina –polimetilmetacrilato por depósito químico

Inicialmente se disuelve el polímero orgánico aislante en una mezcla tetrahidrofurano, tolueno y dioxano en volumen 5:51:44, para obtener una solución matriz, el tiempo de disolución varía entre 24 y 72 horas.

2.1.1 Métodos de síntesis de películas de polianilina (depósito químico, recubrimiento sobre sustrato girado a alta velocidad)

Una vez lista esta solución matriz, se va agregando el monómero de anilina, gota a gota. Por ejemplo, aproximadamente 30 gotas equivalen al 13% en peso del monómero anilina en la síntesis del compuesto "PANI-PMMA dopada 4to experimento 33gotas". Los depósitos de la solución matriz a sustrato se hace en porciones entre un intervalo de 0.4-1 ml, dependiendo de la viscosidad de la solución polimérica, esto ya que si la solución a simple vista se nota viscosa, se recomienda usar menos cantidad de solución de manera que no se derrame del sustrato.

Las soluciones depositadas se secan bajo una atmósfera saturada de dioxano-tolueno (1:1 en volumen), lo que ayuda a que el depósito seque lentamente y se obtenga una película de anilina-polímero matriz que a simple vista se note transparente. El proceso de polimerización se efectúa usando el método de "oxidación por evaporación de oxidantes", en el cual la película de anilina-polímero matriz se expone a los vapores del agente oxidante, formado por una solución acuosa de persulfato de amonio 0.1M-ácido clorhídrico en proporción 2:1, usando para ello una cámara de oxidación como la que se muestra en la figura 2.1.2.1b. El tiempo de oxidación es de aproximadamente 24horas, al cabo del cual, el color de la película va cambiando de transparente a verde, lo que indica la polimerización de la anilina en forma de la sal emeraldina.

Deposito de películas compuestas por el método de recubrimiento sobre sustrato girado a alta velocidad

El método de preparación de películas sobre sustrato girado a alta velocidad (del término en inglés *spin-coating*) consiste en poner una cantidad de la solución anilina-polímero matriz sobre un sustrato que descansa sobre un plato que después se hace girar a una alta velocidad para dispersar homogéneamente la solución sobre el sustrato, lo que proporciona que el espesor del revestimiento sea homogéneo. El aparato usado es de la marca Headway Research. El procedimiento que hay que seguir es el siguiente:

Primeramente se coloca el sustrato sobre el plato giratorio. El sustrato es fijado al plato giratorio mediante un dispositivo de succión por vacío. Los parámetros experimentales que el equipo de spin coating permite seleccionar, son: 1) el tiempo de giro del plato, que

2.1.1. Métodos de síntesis de películas de polianilina: depósito químico, recubrimiento sobre sustrato giratorio a alta velocidad

comprende un intervalo de 1 a 999 segundos. 2) La velocidad de rotación del plato giratorio, dado en revoluciones por minuto (rpm), ofrece un intervalo de selección de 0 a 10,000 rpm.

Se deposita luego una cierta cantidad de la solución matriz y se enciende el equipo operando un interruptor de pedal. Se recomienda seleccionar adecuadamente la velocidad de rotación y el tiempo de giro, por ejemplo si se tiene de inicio una solución poco viscosa, se usa una velocidad de rotación moderada, de manera que esta no se salga del sustrato sobre el que fue colocada. El tiempo de rotación afecta el espesor final del revestimiento, ya que mientras menos tiempo se gire el sustrato el revestimiento se extenderá a su vez en menor grado

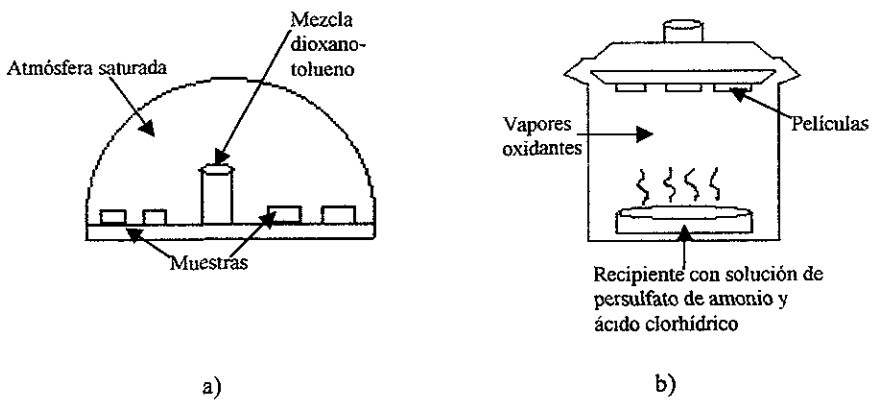


Fig. 2.1.2.1. a) Cámara de secado para revestimientos de PANI. b) Cámara de oxidación [34]. Centro de Investigación en Energía-UNAM.

Los revestimientos de PANI y sus películas compuestas, empleadas en las pruebas de sensado son (las abreviaturas empleadas para los revestimientos usados, facilitan su identificación en el laboratorio y en las discusiones que se darán más adelante):

Abreviatura	Tipo de síntesis	Composición (% de monómero)
PMMA-PANI 21B	Sping coating, solución matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) con polianilina.	15%
PVK-PANI 3er expto. 33 gotas	Depósito químico, de solución matriz con polivinil carbazol (PVK) disuelto con polianilina	15%
PANI sola	Baño químico del monómero sobre sustrato de polimetilmetacrilato	
PMMA 17	Revestimiento sobre sustarto girado <i>spin-coating</i> de solución matriz con polimetilmetacrilato mezclado con polianilina	12%
PVK-polianilina ²	Sping coating, baño químico de sol. Con polivinilcarbazol disuelto	15%
PANI-APA	Baño químico del monómero sobre sustrato de polimetilmetacrilato y posteriormente dopada con ácido poliacrílico	

2.1.2 Manipulación de películas de polianilina para el sensado óptico

Una de las ventajas que ofrece la técnica del sensado óptico diferencial por puente nulo, ac-OB, es el de recuperar en su totalidad la muestra empleada. Para el sensado se precisó recortar la muestra a usar en una porción de aproximadamente 2×0.8 cm. Las muestra, se soportaba sobre una lamina de teflón $2.5 \times 3 \times 0.3$ cm, con un orificio que permite el libre paso del haz de sensado. La placa de teflón con la muestra de revestimiento de polianilina se introdujo en una cámara cilíndrica de 300 cm^3 de capacidad, la cámara era

cerrada para proceder inmediatamente al proceso de sensado, como se muestra en las figuras 2.1.2.2 y 2.1.2.3.

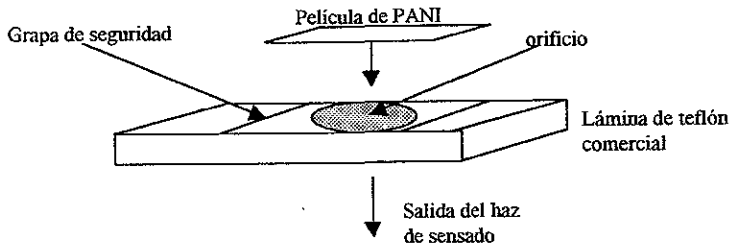


Figura 2.1.2.2. Manipulación de las muestras de PANI para el sensado optoquímico. Sobre una placa de teflón con un orificio se soprtan las películas de polianilina, las cuales son sujetas con un par de grapas de seguridad, cuando se trata de revestimientos sobre sustrato de PMMA. En el caso de revestimientos *spin-coating*, se sujetan con cinta adhesiva.

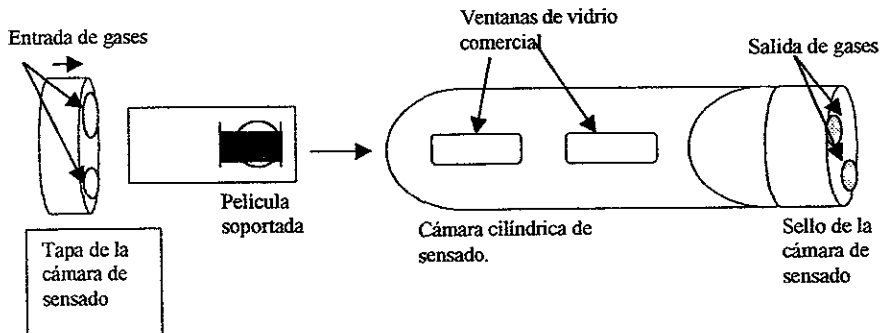


Figura 2.1.2.3. Cámara de sensado cilíndrica para puente nulo de "switchco" OBsv. Laboratorio de Sensores y fotónica del C.I-U.N.A.M. La película de polianilina se introduce colocada en su soporte y se alinea internamente con una de las ventanas, entonces se cierra la cámara y se procede a los experimentos de sensado.

2.2 Caracterización experimental

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

Cómo se verá en el análisis de las pruebas de sensado usando el puente óptico de sw-OB, los revestimientos preparados sobre sustrato girado a alta velocidad de polianilina-polimetilmetacrilato (PANI-PMMA), muestran una diferencia en su respuesta al gas de sensado, con respecto a la que ofrecen los revestimientos de polianilina preparados sobre sustrato girado alta velocidad de polianilina-polivinilcarbazol (PVK-PANI). Lo anterior sugiere una explicación en términos de la morfología del tipo de revestimiento usado para sensar. Durante el desarrollo del presente trabajo se analizó la morfología de los revestimientos preparados sobre sustrato girado alta velocidad de PANI-PMMA21B y PVKpolianilina2, mediante microscopía electrónica de barrido. Las micrografías tomadas a la muestra PANI-PMMA21B (15% de monómero en la matriz del compuesto), figura 2.2.1.1, muestran en la morfología de la superficie, aglomerados de gránulos con un tamaño que oscila entre 5-10 μ m. Por su parte la figura 2.2.1.2 muestra las micrografías tomadas a la película compuesta PVKpolianilina2 (15% de monómero de anilina presente en la matriz). La micrografía de PVKpolianilina2, nos muestra los aglomerados de polianilina en una distribución más discreta que la encontrada para PANI-PMMA21B; vemos que aunque el tamaño de los aglomerados esta en el mismo intervalo para ambas películas, la escasa distribución de la polianilina en la superficie de una matriz de polivinilcarbazol contrasta con una distribución más abundante de polianilina sobre la superficie de la matriz de polimetilmetacrilato.

Cuando uno observa en el laboratorio estos tipos de revestimiento, una diferencia apreciable a simple vista, es el color verde opaco reflectivo del compuesto PANI-PMMA21B con pequeños puntos moteados oscuros distribuidos aleatoriamente en la película; por otro lado, una película de compuesto PVKpolianilina2 es de color verde brillante. Tomando estas observaciones y lo mostrado en las micrografías, pensamos que la

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

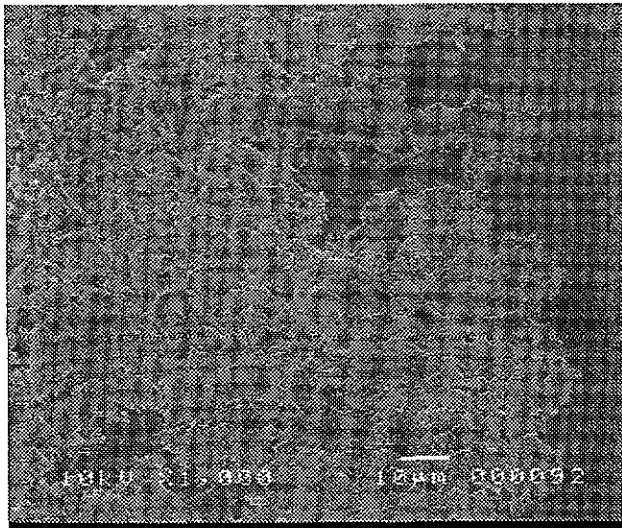
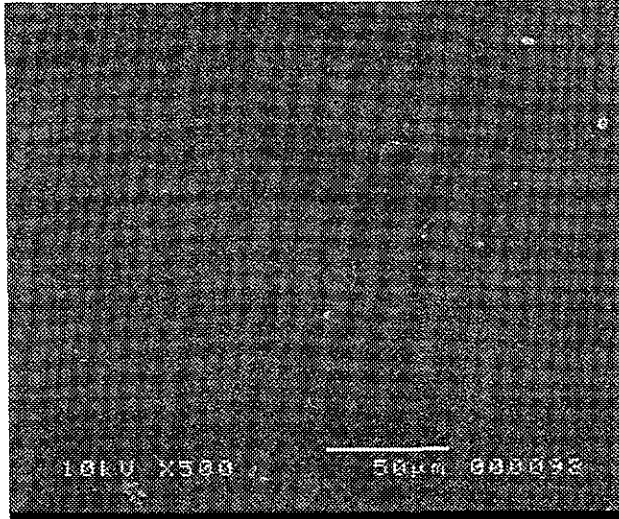


Fig. 2.2.1 1a. Micrografías de barrido electrónico de la película compuesta de PANI-PMMA (15% de anilina en ácido en polimetilmetacrilato).

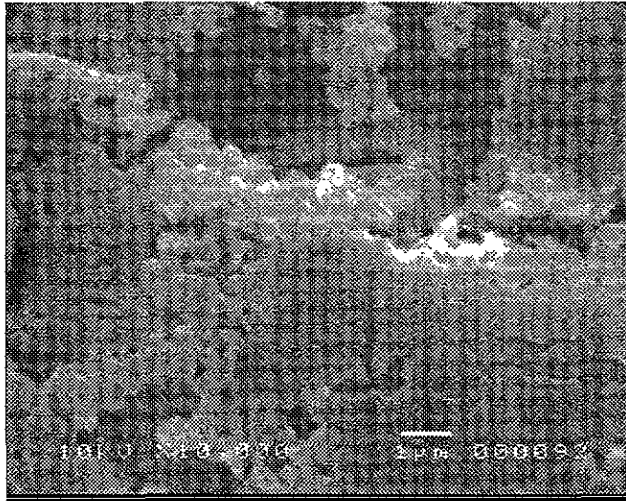


Fig. 2.2.1.b. Micrografías de barrido electrónico de la película compuesta de PANI-PMMA sping-coating (15% de anilina en ácido en polimetilmetacrilato).

2.2.1 Microscopía electrónica de barrido

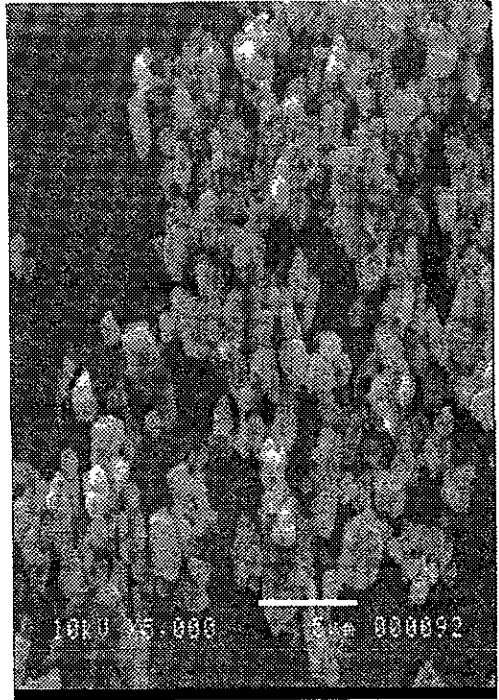
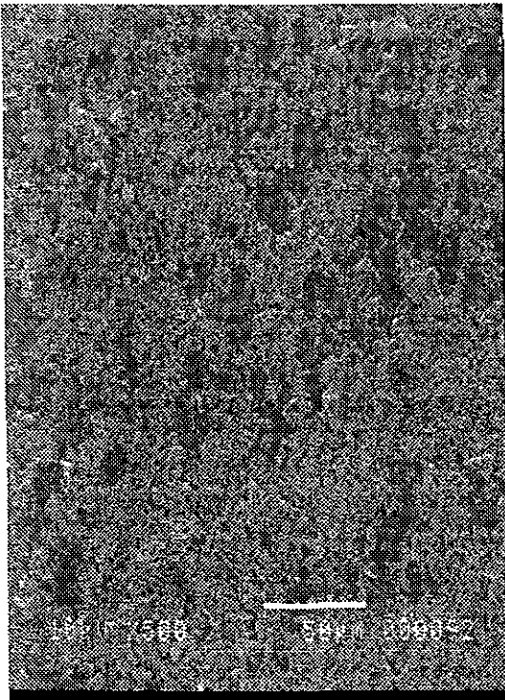
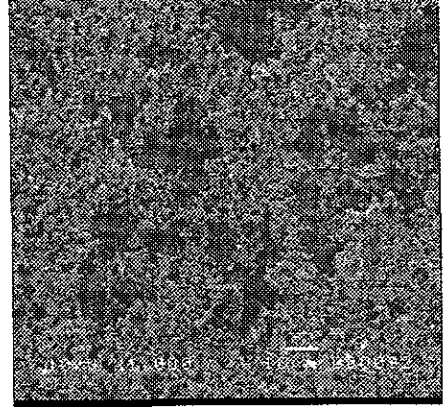
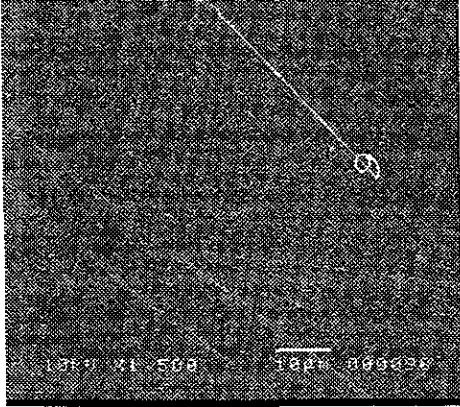


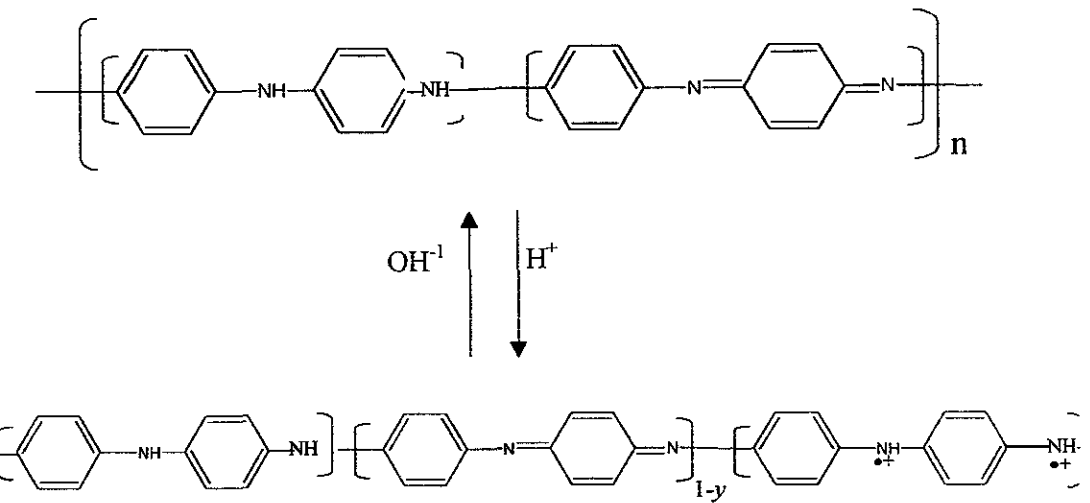
Fig. 2.2.1.2. Micrografías de barrido electrónico de la película compuesta de PANI-PVK sping-coating (15% de anilina en ácido en polivinilcarbazol).

polianilina copolimeriza muy poco con el polimetilmetacrilato y tiende a aglomerarse en la superficie de la matriz de la película compuesta resultante. Con lo anterior en mente y adelantándonos un poco al análisis del sensado de amoníaco gaseoso que se hace en el capítulo 3, donde vemos que hay resultados muy similares entre el sensado de polianilina sobre sustrato de PMMA y el revestimiento de PANI-PMMA21B, podemos hablar de un número similar de sitios activos de polianilina expuestos en estas películas. De esta forma aunque sobre la superficie de la muestra PVKpolinilina2 se aprecian los gránulos de polianilina, su distribución en la matriz resultante de la película con polivinilcarbazol es uniforme en todo el volumen de la matriz del compuesto. Lo anterior concuerda con los análisis del cambio de conductividad en función del cambio del pH de la solución en que son sumergidas películas de PANI con ambas matrices poliméricas [34]. Las pruebas hechas a estas películas variando el pH de la solución, muestran que hay un mayor flujo de H^+ en contacto con la solución en el caso a los compositos de polianilina-polimetilmetacrilato, lo que provoca un cambio mas pronunciado en la conductividad eléctrica con respecto a los compositos con matriz de policarbazol.

Ya se realizaron los estudios de la morfología de los depósitos de polianilina y polianilina-ácido poliacrílico (PANI-APA) sobre sustrato de PMMA [40] usando microscopía de fuerza atómica (la técnica de microscopía de barrido presenta ciertas restricciones en el análisis de este tipo de películas dada la naturaleza del compuesto depósito-sustrato). En este análisis se reporta una superficie plana y homogénea con un tamaño medio de partículas ("clusters") de 80 nm y un tamaño máximo de "cluster" de 150 nm. Por el contrario los depósitos de PANI-APA, presentan dos tipos de aglomerados, uno parecido al que se presenta en depósito de PANI, y otro con forma globular. Se menciona una estrecha distribución en el tamaño grano observada en el depósito de PANI, con más del 80% de los granos con un tamaño entre 60 y 100 nm, por su parte los depósitos de PANI-APA, no únicamente poseen un tamaño medio de grano más grande, sino que su distribución es más estrecha, con alrededor del 60% del total del grano con un tamaño de entre 40 y 220 nm y un 40% de gránulos con un diámetro entre 220 y 500nm.

2.2.2 Espectroscopía UV-Visible

La polimerización de la polianilina, en los depósitos sobre sustrato de polimetilmetacrilato y en las muestras de revestimientos preparados sobre sustrato girado a alta velocidad, se confirma en primer instancia por el cambio de color de transparente a verde durante el proceso de su preparación [56, 58]. Todos los espectros de Transmisión-Absorción tomados a las películas de PANI, y sus películas compuestas, presentan una forma similar a la gran mayoría de los trabajos encontrados en la literatura para la forma de sal emeraldina (ES) [27, 53, 56, 58]. Lo que implica que la polianilina está presente en los depósitos y películas de spin-coating de sensado. Se elige la película de PANI-APA como muestra representativa y se analiza su espectro de absorción UV-visible. El espectro UV-Visible se tomó con un equipo UV-VIS marca Shimadzu. La figura 2.2.2.1 muestra el espectro de absorción de PANI-APA. En el intervalo comprendido entre 330 a 900 de la figura 2.2.2.1, se muestran los picos de absorción típicos de 330 nm (3.75 eV) y 410 nm (3.03 eV), característicos de las transiciones de la polianilina [38]. La absorción alrededor de 330 nm se debe a la transición $\pi-\pi^*$ de los anillos bencénicos de la polianilina. El máximo que se alcanza a verse alrededor de intervalo de aproximadamente en 640 nm (1.64 eV, que es un valor cercano a la longitud de onda del láser empleado en el sensado de los compositos de PANI), es debido a la transición $\pi-\pi^*$ de los anillos de quinona presentes en la cadena de polianilina. El máximo en éste punto se emplea en estudios sobre dopado con varios tipos de ácidos en diversos materiales compuestos de polianilina, como una forma de ver la evolución del grado de protonación obtenido, por lo que no debe descartarse de la figura 2.2.2.1 [37, 38, 40, 58]. Por su parte el máximo de absorción a 820 nm esta relacionado con la protonación de los sitios imino, presentes [40], este pico se origina de la transición de banda polarón, caracterizado ya en estudios de protonación de PANI en solución con ácidos orgánicos, y su incremento paulatino se da en contraste con el decremento del máximo en 640 nm. De hecho en estudios sobre dopado de polianilina se reporta la aparición de un punto isobéptico en 730 nm, que implica como especies como ácido sulfónico protona los nitrógenos imino y transforma las unidades quinoideas en semiquinoideas de una base emeraldina ($0 \leq y \leq 0.5$) como se muestra a continuación [86]:



El máximo localizado en 425 nm en la figura 2.2.2.1., algunos autores lo relacionan a una población localizada de semiquinona o a la absorción polarón en polianilina dopada [86 y sus referencias sugeridas].

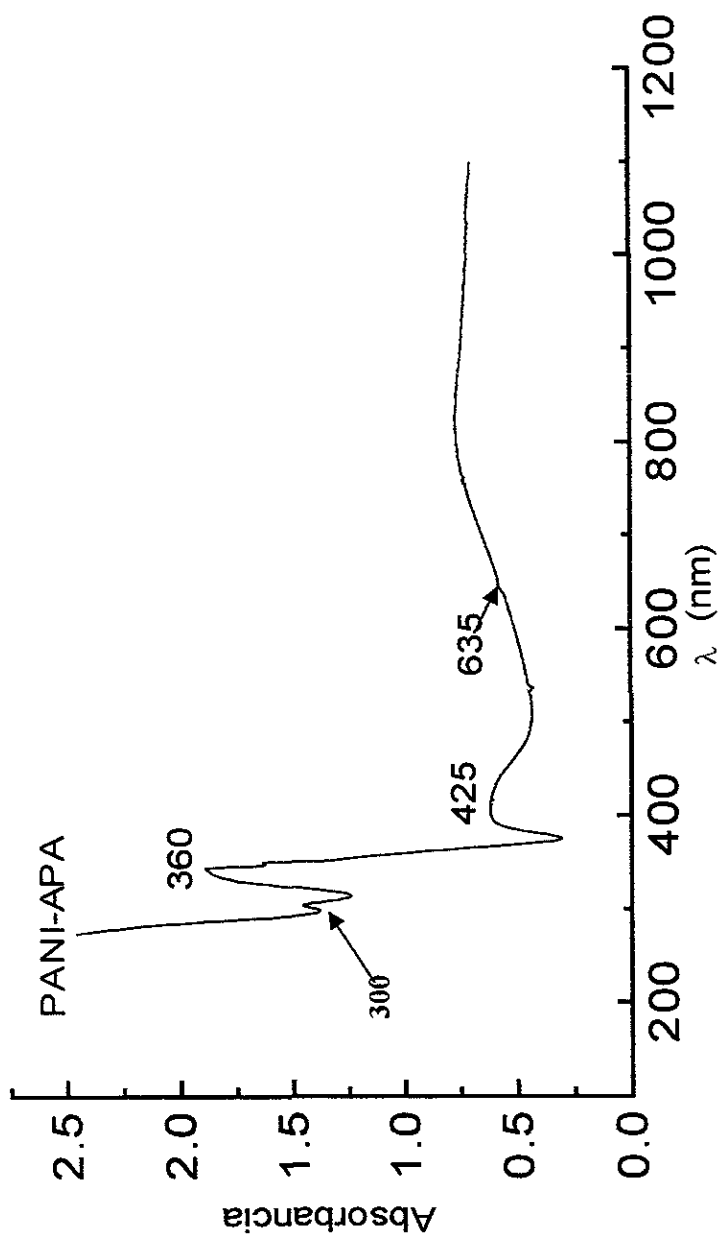


Figura 2.2.2.1. Espectro de absorción de la película PANI-APA

2.3 Evaluación del sensado óptico

2.3.1 Procedimiento para el sensado óptico

Para las determinaciones del cambio en la transmitancia de las películas de PANI mediante el método de puente nulo modulado sw-OB, se usa el arreglo presentado en la figura 2.3.1 que se describe a continuación: La fuente luminosa empleada para el sensado, es un láser He/Ne estabilizado ($\lambda=638$ nm, diámetro o “spot” = 0.488mm) marca COHERENT™. El haz del láser se divide por un prisma divisor de haz (“beam splitter”) 50/50 de cuarzo. El PD es un fotodetector de silicio marca Newport™ modelo 818SR, con respuesta lineal en el intervalo de cambio de transmitancia en que se trabaja para el sensado de películas de PANI. Todos los espejos usados en el arreglo experimental óptico son de primera superficie marca Newport™, lo que evita errores por múltiples reflexiones en los haces luminosos antes de llegar al fotodetector. Los haces de sensado y referencia son modulados con un modulador mecánico conmutador (*chopper* marca Stanford Research Systems, inc modelo SR540) con controlador de frecuencia. La frecuencia de trabajo en todas las determinaciones hechas es de 1735 kHz, que resultó ser la óptima a emplearse en un estudio comparativo realizado por V. Argueta, M.Trejo y A. García-Valenzuela [72]. El cambio en la transmitancia óptica de las películas de PANI se filtra y amplifica en un filtro pasa bajas (marca Stanford Research Systems inc, modelo SR560 Low Noise Preamplifier). La señal se manda a un osciloscopio (Tektronix modelo 520C, el cual se usa para visualizar la señal y ayudar a ajustar la señal del puente nulo lo mas cercano a cero) y a un amplificador Lock-in (Stanford Research Systems inc, modelo SR850 DSP), que se programa en modo $R = \sqrt{x^2 + y^2}$ (ver la sección 2.3.3), para registrar la señal del cambio en la transmitancia en el tiempo sufridas por las películas sensoras. Los filtros polarizadores (marca Kenko Pl 49mm) ayudan a igualar en intensidad los haces de sensado y referencia. Para la calibración se usó un plano óptico de cuarzo (del término en inglés *optical flat*) marca Edmund Scientific Co., número de Stock 43408, número de serie 0120 y fecha de certificación julio 23 de 1997 (ver anexo 2.3).

2.3.1 Procedimiento para el sensado óptico

En determinaciones de sensado hechas con flujo de gas, se emplean dos flujómetros marca PGC Scientifics™ tubo número 12 y 11 (modelo 36-5445-78 y 76) los cuales son recalibrados con un burbujómetro de 100 cc, para cerciorarse de la continuidad del flujo de los gases que entran y salen de la cámara de sensado.

El gas NH_3 empleado en las determinaciones fue surtido por INFRA™ en un cilindro especial, con una composición de 0.01% NH_3 en nitrógeno. El gas de arrastre usado fue N_2 de alta pureza (99.998%) surtido por la compañía AGA™.

Para acceder a una prueba de sensado se encienden el láser, preamplificador, osciloscopio, y se prepara el Lock-in. El Láser tarda unos 30 minutos en estabilizarse e indica cuando ya está listo, es importante este paso ya que evita que se registren fluctuaciones grandes en la intensidad de los haces luminosos, por lo que se recomienda no trabajar antes de la señal de estabilidad del láser. Se enciende el *chopper* y se ajusta a la frecuencia de trabajo. Sin película sensora en el interior de la cámara, se trabaja en ajustar el sistema a puente nulo. Esto consiste en tener una señal lo más cercana a cero en la pantalla del osciloscopio. Cuando se consigue esto se hace una prueba de registro en el Lock-In de aproximadamente 10 minutos. La señal obtenida por el *Lock-In* debe ser una línea estable. Posteriormente la película sensora se manipula como se explica en la sección 2.1.2 y se coloca dentro la cámara. La cámara se cierra y como la película ha estado expuesta al medio ambiente, se deja circular solo flujo de N_2 al interior de la cámara para limpiar la superficie de la película de los gases que pudieran estar absorbidos. Después se reajusta el sistema nuevamente a punto nulo. Se toma un nuevo registro en el Lock-In, dejando que transcurran algunos minutos, después se interpone el cuarzo en el brazo de sensado y se quita al cabo de 2 ó tres minutos. Se dejan pasar otros dos o tres minutos, y si la señal permanece sin cambio en el tiempo, entonces se procede a inyectar el pulso de gas de sensado (o en el caso de sensado con flujo se accionan las válvulas respectivas). Al término de cada registro el Lock-In permite salvar el archivo, el cual se puede procesar con una programa convencional de gráficos en computadora

2.3.1 Procedimiento para el sensado óptico

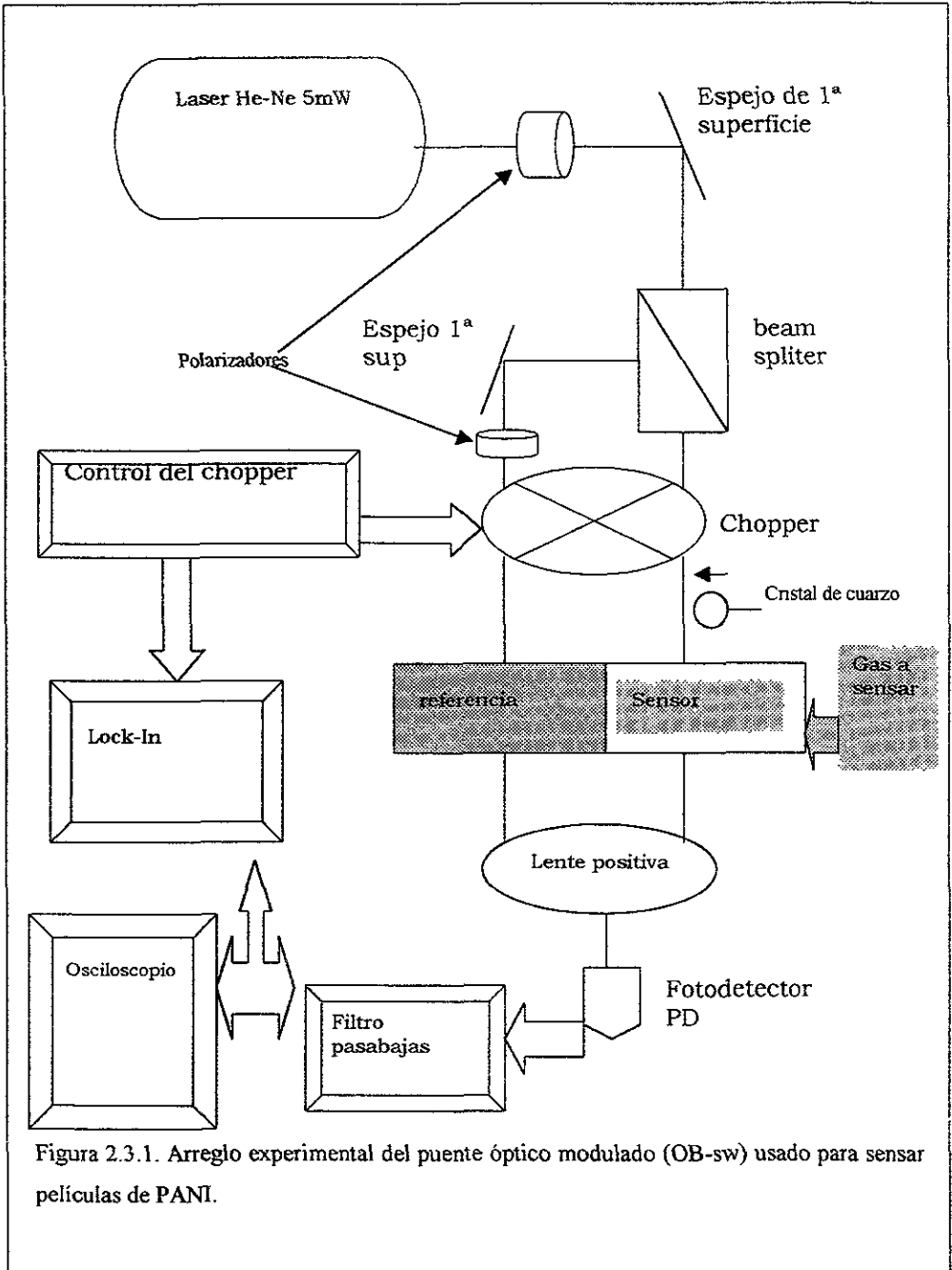


Figura 2.3.1. Arreglo experimental del puente óptico modulado (OB-sw) usado para sensar películas de PANI.

2.3.2 Evaluación de la sensibilidad de la técnica de sensado óptica diferencial de puente nulo modulada (sw-OB)

La manera en que se evalúa el sensado usando el sw-OB, es calculando la señal mínima detectable (MDS) en cada determinación de sensado, como se discutió en la sección 1.2.3. Experimentalmente podemos aproximar $MDS = (\Delta T)_{min}$, como hacen algunos autores [87] a $MDS = (3 \times V_{rms})/S$, donde S es la razón de cambio del voltaje de salida y la variación de la transmitancia (i.e la sensibilidad). Vamos a mostrar lo anterior mediante un ejemplo práctico. Se utiliza el arreglo experimental de la figura 1, y se procede en la forma explicada para realizar sensado con una película de PANI escogida al azar. La figura 2.3.2, es la medición procesada con la señal característica del cristal de cuarzo usado como estándar de medición en todas las determinaciones de sensado.

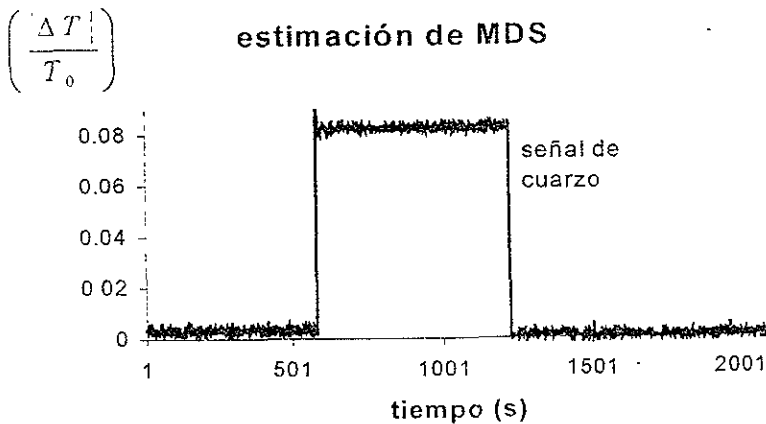


Figura 2.3.2. Determinación de MDS en una medición de sensado de rutina

2.3.3 Cálculo del cambio de transmitancia de las muestras

Tomamos un número representativo de valores de $\frac{|\Delta T|}{T_0}$ del inicio del sensado, de la figura

2.3.1, digamos desde $t=1$ hasta $t=501$, y calculamos el valor rms de la curva, $\left(\frac{|\Delta T|}{T_0}\right)_{rms}$.

Para fines prácticos definiremos el MDS como $\left(\frac{|\Delta T|}{T_0}\right)_{min} = 3 \times \left(\frac{|\Delta T|}{T_0}\right)_{rms}$. De los datos

tomados de la figura 2.3.2, se tiene.

$MDS = 3 \times (0.001) = 0.003$. Esto es, el cambio mínimo en la transmitancia de una película de PANI que en principio se debe ver en un experimento de sensado, es de 0.3221%.

Para cada determinación experimental de $\frac{|\Delta T|}{T_0}$ como función de la concentración del amoniaco gaseoso se evalúa su valor de MDS para caracterizar el sensado. Bajo condiciones óptimas de alineación en el arreglo óptico experimental, hemos determinado hasta $\left(\frac{|\Delta T|}{T_0}\right)_{min} \sim$

0.03%.

2.3.3 Cálculo del cambio de transmitancia en las muestras

Al inicio de una prueba de sensado de películas de PANI, se ajusta el Lock-In para tomar un dato de voltaje por cada segundo que transcurra. El Lock-In como se mencionó en la sección 1.3.2., proporciona una señal descrita por la ecuación (2) de dicha sección. Dicha ecuación ahora la denotaremos como,

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{SIG} V_{LOCK} \times \text{sen}(\theta_{sig} - \theta_{ref}). \quad (1)$$

El *Lock-In*, usa θ_{ref} y adicionalmente genera una señal con $\theta_{ref} + \pi/2$, con lo que consigue tener una representación vectorial de la señal que se registra en el aparato *Lock-In*,

$$\begin{aligned} X &= V_{SIG} \cos\theta \\ Y &= V_{SIG} \text{sen}\theta, \end{aligned} \quad (2)$$

2.3.3 Cálculo del cambio de transmitancia de las muestras

donde $\theta = \theta_{\text{SIG}} - \theta_{\text{REF}}$, X es la componente de fase, y a Y se le llama la componente de cuadratura. Esto proporciona la ventaja de que cuando $\theta = 0$, la señal sólo es proporcional a X. Además como se trata de vectores se usa el modulo para registrar en el aparato *Lock-in* una señal independiente de la fase

$$R = (X^2 + Y^2)^{1/2} = V_{\text{SIG}}, \quad (3)$$

Como el puente óptico esta ajustado muy cercano a cero, el aparato *Lock-in* posee una función que expande la señal, mediante una función matemática interna que solo requiere de darle valores predefinidos. Lo cual es útil cuando se quieren medir desviaciones en la señal de voltaje alrededor de un valor nominal (en éste caso nos interesa el valor cero). Con la anterior discusión lo que se pretende aclarar es:

- 1) Que el Lock-in solo sirve para registrar una señal, la cual al estar amarrada a la frecuencia de modulación del chopper, estará libre de ruido.
- 2) La señal aparte se puede magnificar, con el fin de observar como el valor de voltaje, que es proporcional al cambio en la transmitancia de nuestro sensor químico, se aleja del valor de puente nulo que se consiga en le arreglo experimental.
- 3) Como el Lock-in no interviene en el proceso de sensado, la interpretación del registro del proceso de sensado en tiempo real es responsabilidad de la persona que tomo la medición

Como se mencionó en la sección precedente, al inicio de una experiencia de sensado, se interpone un cristal de cuarzo en el camino óptico del haz del láser que incide sobre la película, como se ve del arreglo experimental de la figura1, con lo cual se provoca un cambio en la transmitancia del 8% [72]. Posteriormente se hace la interrogación de la película inyectando el gas. En base al dato del cristal de cuarzo, se procesan los datos para tener un registro de $\frac{|\Delta T|}{T_0}$ como función del tiempo.

Capítulo III

Análisis de resultados y discusión

3.1 Ensayos preliminares de sensado de $\text{NH}_{3(g)}$ con películas de polianilina

Para la realización de los experimentos de sensado empleando las películas y revestimientos de PANI, usando pulsos de mezcla de $\text{NH}_{3(g)}/\text{N}_{2(g)}$ (y en algunos casos se probó con vapor de HCl glacial), se prepararon las muestras como se hace referencia en la sección 2.1.2. El arreglo experimental del puente óptico sw-OB, se ajustó siempre antes de realizar cualquier experimento. El ajuste del arreglo experimental, previo a una interrogación de las películas se realizaba primeramente sin involucrar a la película, con el objetivo de verificar que la señal en la pantalla de Lock-in, fuese en el mejor de los casos una línea estable sin deriva (“drifts”), con respecto al punto de inicio. Como ya se ha discutido en capítulos anteriores, se empleo un cristal de cuarzo como estándar en la determinaciones de sensado. El cristal se interponía intencionalmente en la rama de sensado del arreglo experimental como se muestra en la figura 2.3.1. Al hacer lo anterior se cuidaba también que la estabilidad de la señal no cambiara. El salto en la señal característica en las determinaciones de sensado con el sw-OB, es el que aparece al principio de cada curva de sensado. Cuando se lleva a cabo el sensado durante tiempos extremadamente largos como se verá en algunos casos particulares o en otros donde el cambio registrado es pequeño, resulta práctico el omitir en la presentación de curva de sensado, la señal del cuarzo, esto ya que de cualquier manera se hizo previamente al tratamiento de los datos de voltaje registrados (ver la sección 1.3 así como la sección 2.3.2 y 2.3.3).

En las figuras 3.1a-3.1g, se presentan los resultados del sensado de revestimientos de polianilina y sus películas compuestas, cuando éstas son sometidas a pulsos de una concentración conocida de $\text{NH}_{3 \text{ gas}}$. En todos estos experimentos, cada inyección de gas de sensado es barrida posteriormente con N_2 , una vez alcanzado un máximo en la curva de sensado respectiva, por lo que su señalamiento en las curvas presentadas se obvia.

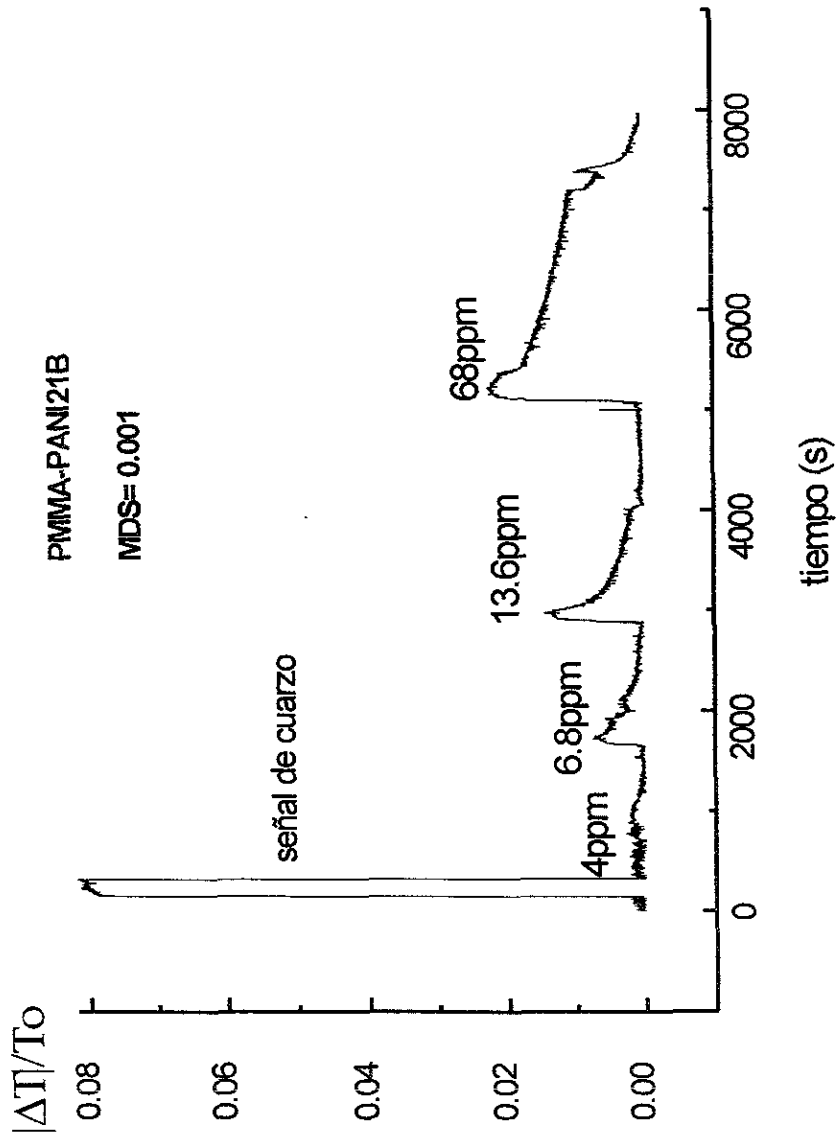


Fig. 3.1.a Sensado de la película de PANI-PMMA21B (15% de monómero de anilina en la matriz preparada por sping-coating) usando el OB-sw. Pulsos de concentración de gas NH_3 usados y valor de MDS indicados en la figura.

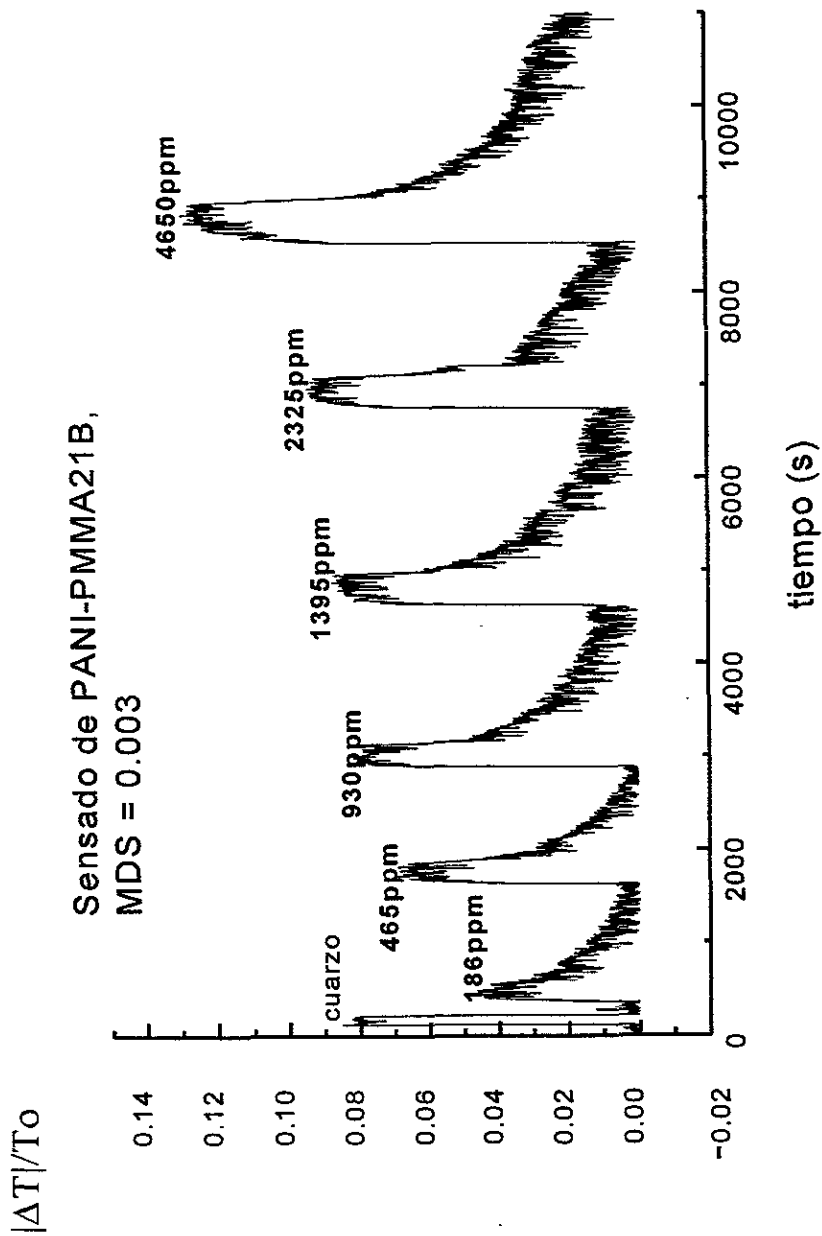


Fig. 3.1.b Sensado de la película de PANI-PMMA21B (15% de monómero de anilina en la matriz preparada por sping-coating) usando el OB-sw. Pulsos de concentración de gas NH_3 usados y valor de MDS indicados en la figura.

$|\Delta T|/T_0$

PMMA-PANI 17; MDS = 0.002

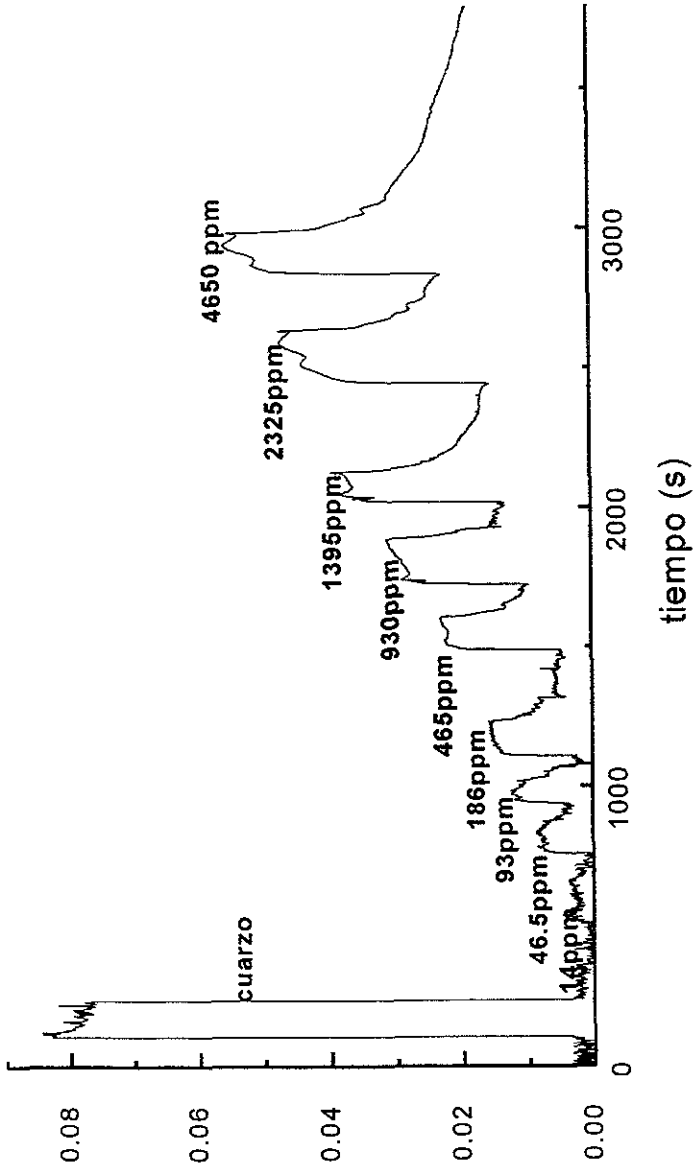


Fig. 3.1c Sensado de la película de PANI-PMMA17 (13% de monómero de anilina en la matriz preparada por sping-coating) usando el OB-sw. Pulsos de concentración de gas NH_3 usados y valor de MDS indicados en la figura.

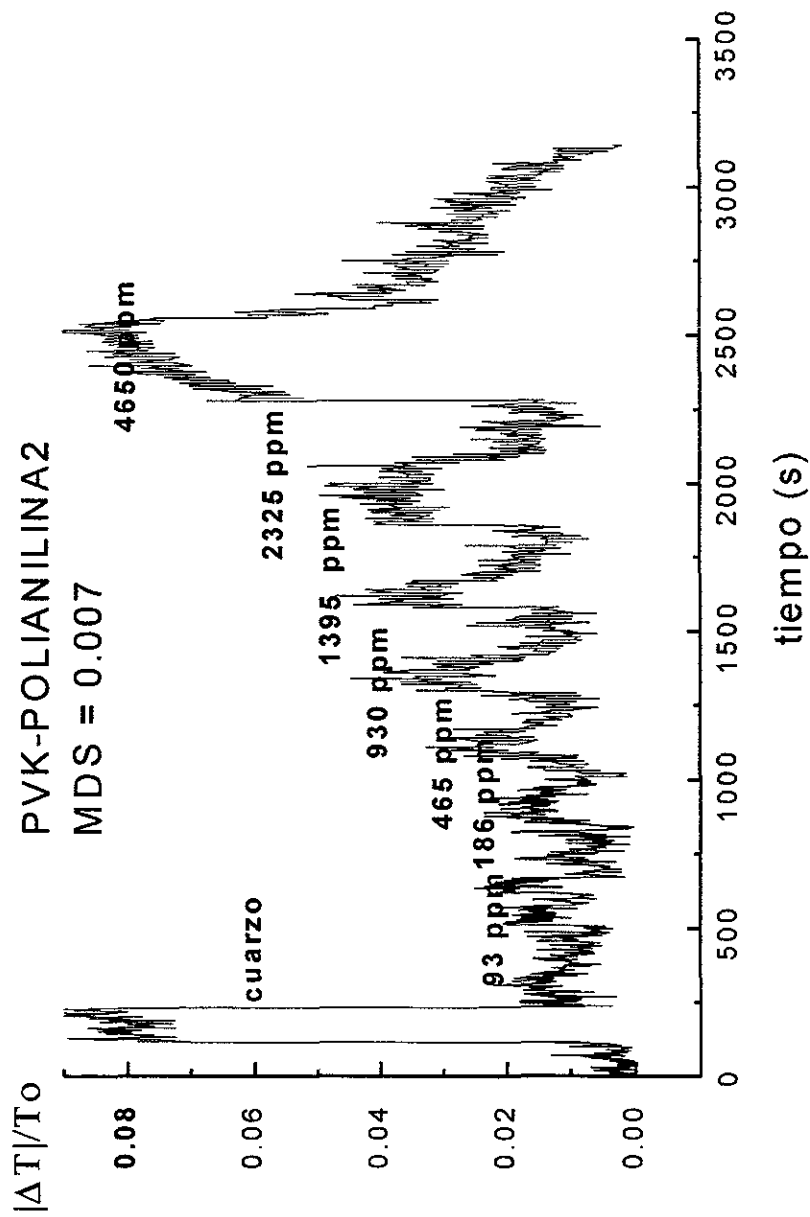


Fig. 3.1d Sensado de la película de PVK-PANi2 (15% de monómero de anilina en la matriz de polivinilcarbazol preparada por spinning) usando el OB-sw. Pulsos de concentración de gas NH_3 usados y valor de MDS indicados en la figura.

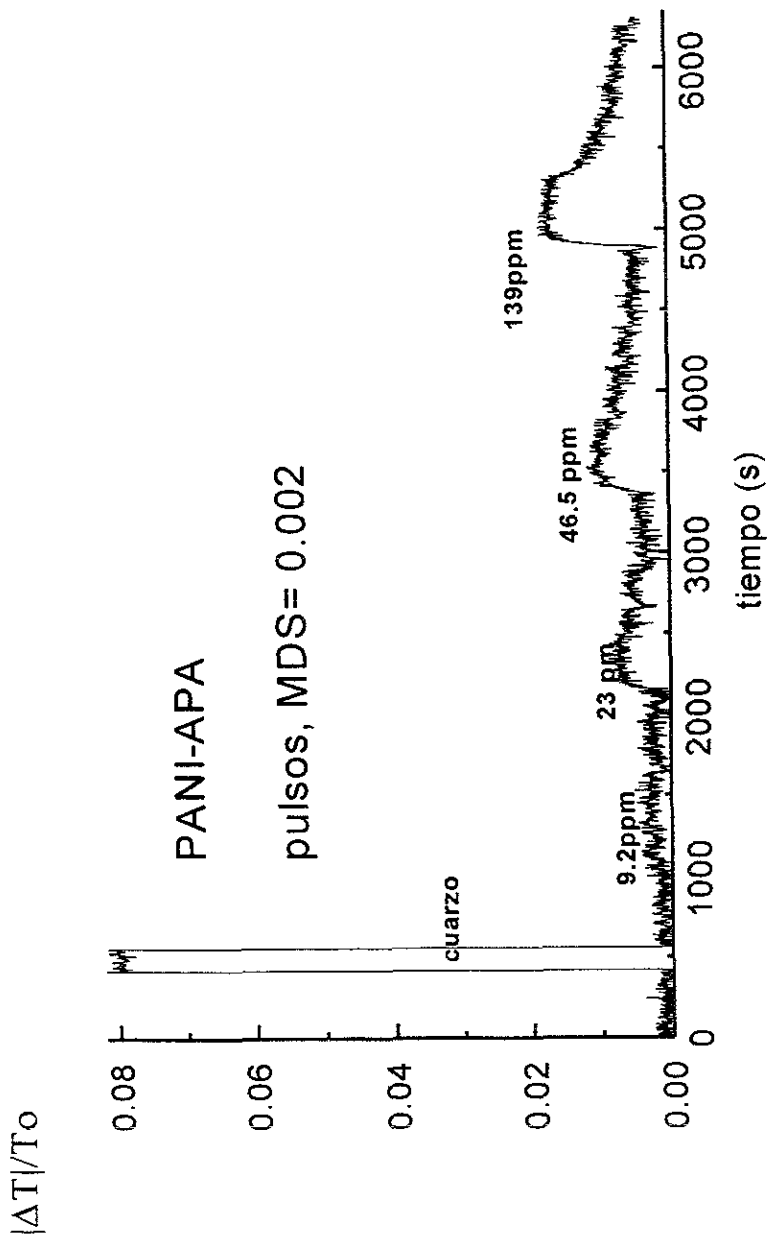


Fig. 3.1.e Sensado de la película de PANI-APA usando el OB-sw. Pulsos de concentración de gas NH₃ usados y valor de MDS indicados en la figura.

$|\Delta T|/T_0$

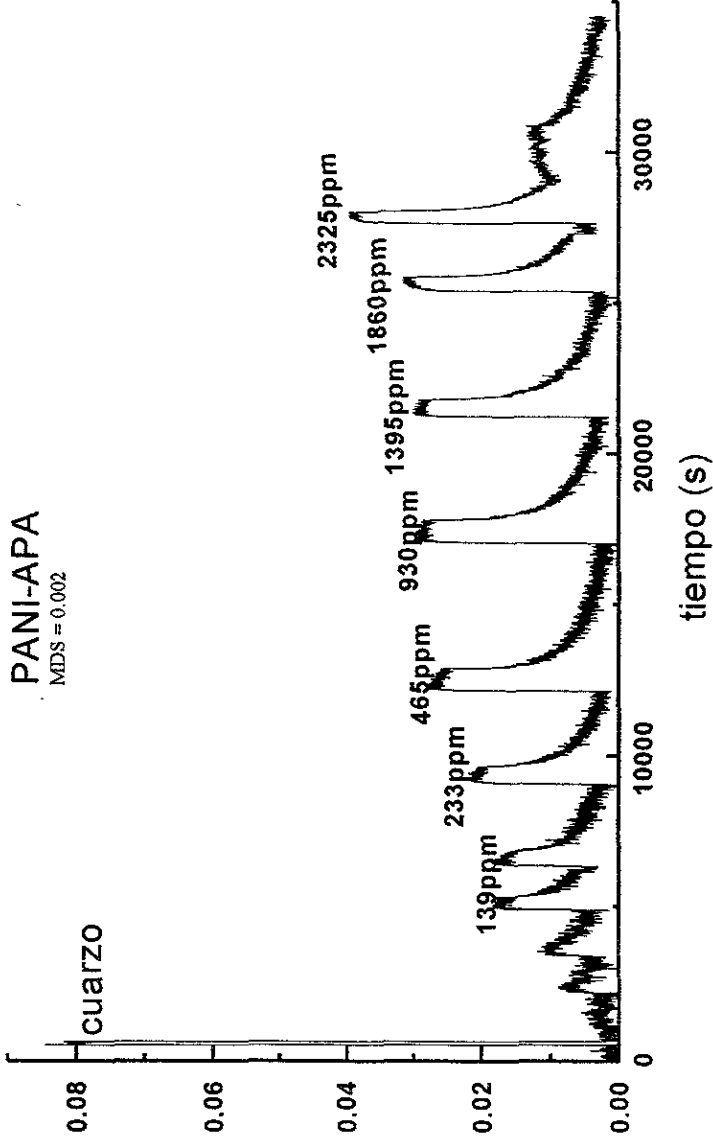


Fig. 3.1.f Sensado de la película de PANI-APA usando el OB-sw. Pulsos de concentración de gas NH₃ usados y valor de MDS indicados en la figura.

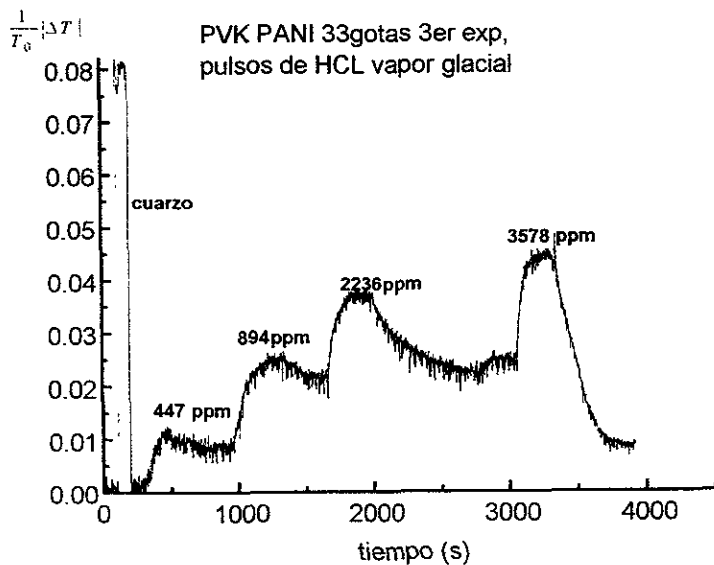
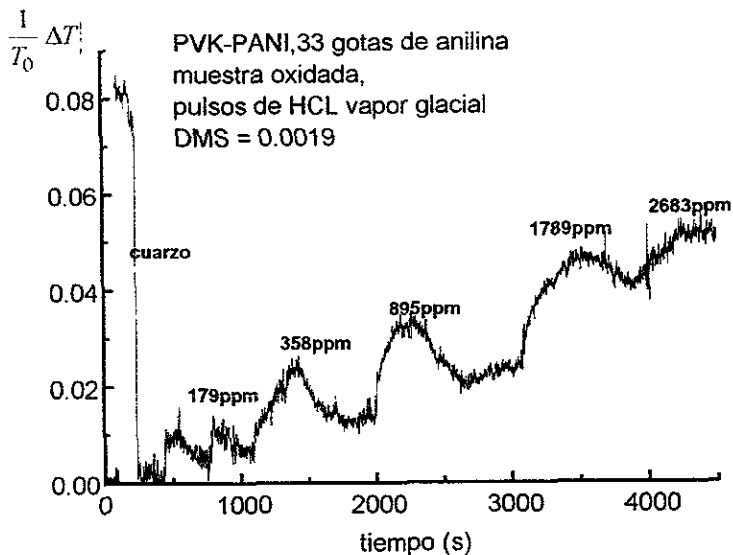


Fig. 3.1.g Sensado de la película de PVK-PANI 3er experimento (15% de monómero de anilina en la matriz preparada por sping-coating) usando el OB-sw. Pulsos de concentración de gas NH_3 usados y valor de MDS indicados en la figura

Las figuras 3.1a y 3.1b, muestran los ensayos de sensado de la película de polianilina-polimetilmetacrilato preparada por revestimiento giratorio, PMMA-PANI21B con 15% de polianilina en la matriz. A simple vista, esta película muestra un color verde oscuro y en algunas zonas presenta puntos de color negro, lo que a priori nos muestra que la polianilina no se encuentra perfectamente distribuida en la superficie. Las micrografías de transmisión 2.2 1b, nos han mostrado ya que la polianilina queda segregada en la superficie de la matriz del revestimiento. En las micrografías se alcanza a apreciar una especie de “apilamiento” de la polianilina sobre la superficie, estos puntos negros, pueden ser apilamientos excesivos de la polianilina en la superficie de la película. Durante el sensado de PMMA-PANI21B, se evitó que el punto incidente del láser (spot), se buscó evitar los puntos negros ya que ocasionaban fenómenos dispersivos notables a simple vista sobre una pantalla blanca. En la figura 3.1a la concentración del pulso mínimo que se detecta es de 4 ppm ($\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.002$), tomando cómo referencia el valor MDS. Observando la altura de $\frac{|\Delta T|}{T_0}$ generado por el aumento en la concentración del pulso de amoniaco de 4 a ~7ppm ($\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.008$), se puede pensar que no se sigue una relación lineal entre el cambio en transmitancia generado y el aumento en concentración del gas de sensado, lo cual resalta más al doblar la concentración del gas en el siguiente pulso a 13.6ppm ($\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.01$). A pesar de no contarse con una linealidad entre cambio en señal y concentración de analito (que como se mencionó en la sección 2.1, es un rasgo distintivo en algunos sensores químicos de gases) para fines de comparación, una buena aproximación es observar la diferencia entre dos pulsos obtenidos y tomarla como referencia en inyecciones de pulsos cuya concentración esté dentro de este rango seleccionado. Así por ejemplo, la diferencia entre el pulso de gas mínimo detectado en la curva y el último mayor en concentración 68 ppm ($\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.025$) presentado en la

figura 3.1 a, es de $\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.022$. Un pulso con un valor de concentración de gas dentro de

ese intervalo tendrá un valor arriba del MDS y podrá caracterizarse.

En una determinación posterior con la misma película empleando concentraciones arriba de las 400 ppm, la película sensora parece saturarse como se aprecia en la fig. 3.1.b. La

diferencia entre la señal generada por un pulso de 465 ppm ($\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.069$) y una señal

correspondiente a un pulso de 2325 ppm ($\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.093$) es $\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.024$ solamente.

El sensado de la película PMMA-PANI 17, que es una película con un contenido de 12% de monómero de anilina, apenas 3% menos que la película de PMMA-PANI 21B, se muestra en la figura 3.1c. La concentración mínima de gas que se detecta es de 14 ppm

($\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.00416$). La diferencia mostrada entre la señal generada por un pulso de 465ppm

y otro de 2325 ppm es de $\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.025$, el cual es un valor numérico bastante parecido al

que se presenta cuando se observa la diferencia entre el mismo intervalo de concentraciones en el sensado de PMMA-PANI 21b. Lo anterior resulta interesante, ya que de la figura 3.1c se observa que no hace falta esperar a que la señal debida a un pulso regrese a la línea base, para registrar el siguiente experimento de sensado.

Las micrografías del revestimiento de PVKpolianilina2 (15 % de monómero anilina presente en la matriz de polivinilcarbazol) presentadas en la figura 2.2.1.2, muestran que la polianilina se distribuye en todo el volumen de la matriz polimérica en contraste a como lo hace en un revestimiento con matriz de polimetil metacrilato. Este revestimiento es bastante quebradizo y difícil de manipular en comparación a los revestimientos de polianilina con polimetilmetacrilato. A simple vista muestra un color verde oscuro brillante y también presenta pequeños puntos negros. Sus espectros UV-visible presentados en la figura 6 de la sección 2.2.2 muestran que este revestimiento transmite muy poco en la longitud de onda de trabajo del puente óptico, en contraste a los otros revestimientos de PANI. Esta poca transparencia ocasiona que la señal recogida en el arreglo óptico y mostrada en la figura

3.1d aparece con tanto ruido, lo cual se refleja en el valor de MDS. En el gráfico se indica la concentración de $\text{NH}_3(\text{gas})$ empleada en cada pulso. Para concentraciones de menos de 300 ppm, las señales generadas por distintas concentraciones de gas son para fines prácticos indistinguibles. A altas concentraciones aparecen señales arriba del valor MDS aunque también la diferencia entre señales debidas a pulsos con concentraciones de gas distintas es muy parecida.

Por su parte, el sensado del revestimiento de polianilina dopada con ácido poliacrílico sobre sustrato de polimetilmetacrilato (0.24%M de monómero de anilina presente) se muestra en las figuras 3.1e y 3.1f. La concentración mínima detectable de gas amoníaco es de 9.2 ppm

($\frac{\Delta T}{T_0} = 0.003$). En el sensado de la figura 3.1f se repiten dos pulsos de 139 ppm,

observándose dos señales idénticas, $\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.016$; lo anterior muestra una

reproducibilidad en las determinaciones de sensado de amoníaco gas. Esto apoya el uso de revestimientos de polianilina de este tipo como candidato a elemento sensor en un intervalo de concentraciones menores a las 200 ppm, ya que por arriba de esta concentración se observa una clara saturación de la señal.

Un experimento también interesante se muestra en la figura 3.1g con el revestimiento del composito de PVK-PANI33. Una porción de la película se corta y es oxidada intencionalmente en una solución de $\text{NH}_3(\text{ac})$ al 5%. Se le inyectan pulsos de diferentes concentraciones de vapor de ácido HCl glacial y observamos al principio de la figura 3.1g a), que existe también reproducibilidad en señales generadas por concentraciones idénticas;

179 ppm cada una con $\frac{|\Delta T|}{T_0} = 0.01$. En la figura 3.1.g b) muestra el mismo experimento

para una porción de la misma película pero sin oxidar. El tipo de resultados encontrados para PVK-PANI 33 está de acuerdo con lo reportado en algunos trabajos sobre dopaje gradual de películas de polianilina con diferentes ácidos [38] donde se muestra una interconversión entre unidades quinoides y semiquinoides de la polianilina. Esto abre una posibilidad más a la técnica de diferencial por OB-sw, como una técnica analítica en potencia para el estudio en tiempo real del grado de dopaje de una película de polianilina.

3.2 Resultados de sensado usando flujo continuo de $\text{NH}_3(\text{g})$

En la sección anterior se presentaron los resultados de sensado de los revestimientos de PANI al interrogárseles con pulsos de $\text{NH}_3(\text{g})$. El emplear pulsos de concentración conocida en el sensado de películas de PANI, resulta en primer instancia, una forma práctica de usar la técnica óptica como un sistema sensor en conjunto por un lado, y para discernir en forma rápida entre el grado de operatividad de los distintos transductores químicos. Sin embargo, la aplicación real, de un arreglo sensor de gases es más adecuado operar con un flujo continuo de gas, que entre en contacto con la película sensora en el interior de la cámara de sensado, que trabajar con inyecciones de pulsos. En lo que llamamos flujo continuo de gas, se opera haciendo pasar flujos continuos y alternados de gas de arrastre (N_2 de alta pureza) y la mezcla de gas a sensar (NH_3/N_2) en diferentes concentraciones relativas de NH_3 .

Una ventaja adicional del empleo de un flujo continuo, es que se evitan los problemas técnicos que ocasionan las fugas en la cámara de sensado al emplear pulsos de gas y los tiempos de difusión del gas de sensado al interior de la cámara largos (aunque este problema se soluciona al reducir el volumen de la cámara de sensado, no siempre se cuenta con el tiempo necesario para rediseñar los prototipos que se adapten al arreglo óptico en conjunto).

De la discusión dada en la sección 3.1, una cuestión pendiente fue la no linealidad entre el aumento de la concentración del gas de sensado y el cambio en la transmitancia de las películas de PANI. Dado que las curvas obtenidas durante una corrida de sensado son obtenidas en tiempo real, la información que contienen reflejan la evolución directa de la propiedad óptica de las películas de PANI interrogadas, manteniendo la concentración de gas de sensado constante. Por lo anterior, una opción es el modelar la curva experimental obtenida, a fin de obtener la función matemática que nos ayude en la comprensión del comportamiento de las películas de PANI al sometérselas a diferentes concentraciones del gas de sensado.

Para los experimentos de sensado con flujo de gas NH_3 , se usa una película de PANI dopada con HCl depositada sobre sustrato de PMMA, para comparar con los resultados de

sensado usando películas de compositos de PANI. Se eligió trabajar con las películas PMMAPANI21B y PANI-APA tomando como juicio los resultados ya discutidos en la sección 3.2.

Los resultados del sensado de la película de PANI depositada sobre sustrato de PMMA empleando un rango de concentraciones de NH_3 gas de 3.5 ppm a 1000 ppm, se muestra en las figuras 3.2.1-3.2.9. En cada una de la curvas de sensado obtenidas se señala la etapa de inicio de flujo de gas de sensado y la etapa de barrido con gas N_2 , en ambos casos y para cada una de la determinaciones de sensado se empleo la misma velocidad de flujo del gas. El modelado matemático de la curva experimental se realizó empleando un programa de gráficos que está incluido en el aparato *Lock-in*, el cual para una selección de la curva que uno hace con la ayuda del cursor, toma el promedio de los datos registrados y mediante una serie de refinamientos, nos muestra la curva y la función matemática que mejor se ajusta al conjunto de datos que se le pidió modelara.

En la figura 3.2.1 se muestra la curva de sensado de la polianilina cuando se somete a un flujo de gas de 3.5 ppm. En la figura 3.2.1.a, se muestra la curva de ajuste matemático generada por el *Lock-in* comparada con la que generan los datos experimentales. La curva de la figura 3.2.1 se divide en dos partes, la interacción con el gas de sensado y cuando deja de circular $\text{NH}_3(\text{g})$ y la película es barrida con un flujo de N_2 . Se procede de la misma forma con las curvas generadas por la interacción de la película de polianilina con flujos de 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 ppm de $\text{NH}_3(\text{g})$ (fig. 3.2.2 - fig. 3.2.9, respectivamente).

La figura 3.2.10 muestra de todas las curvas teóricas de la interacción PANI- NH_3 gas. El origen de las curvas se toma en cero, ya que para todos los casos el barrido de película con N_2 , genera un curva de desorción que nos regresa al punto del cual partimos inicialmente, al someter la película al amoniaco gaseoso. Las curvas modelo muestran un comportamiento asintótico. De la figura 3.2.10, se observa que cuando la película lleva un tiempo de exposición comprendido entre 250 y 500 segundos, las curvas obtenidas por ajuste matemático hecho a las curvas experimentales son fácilmente distinguibles. Para fines prácticos de una aplicación de las películas de PANI como sensores, se pueden emplear intervalos de tiempo de exposición como éste y además el intervalo de valores de $\frac{|\Delta T|}{T_0}$

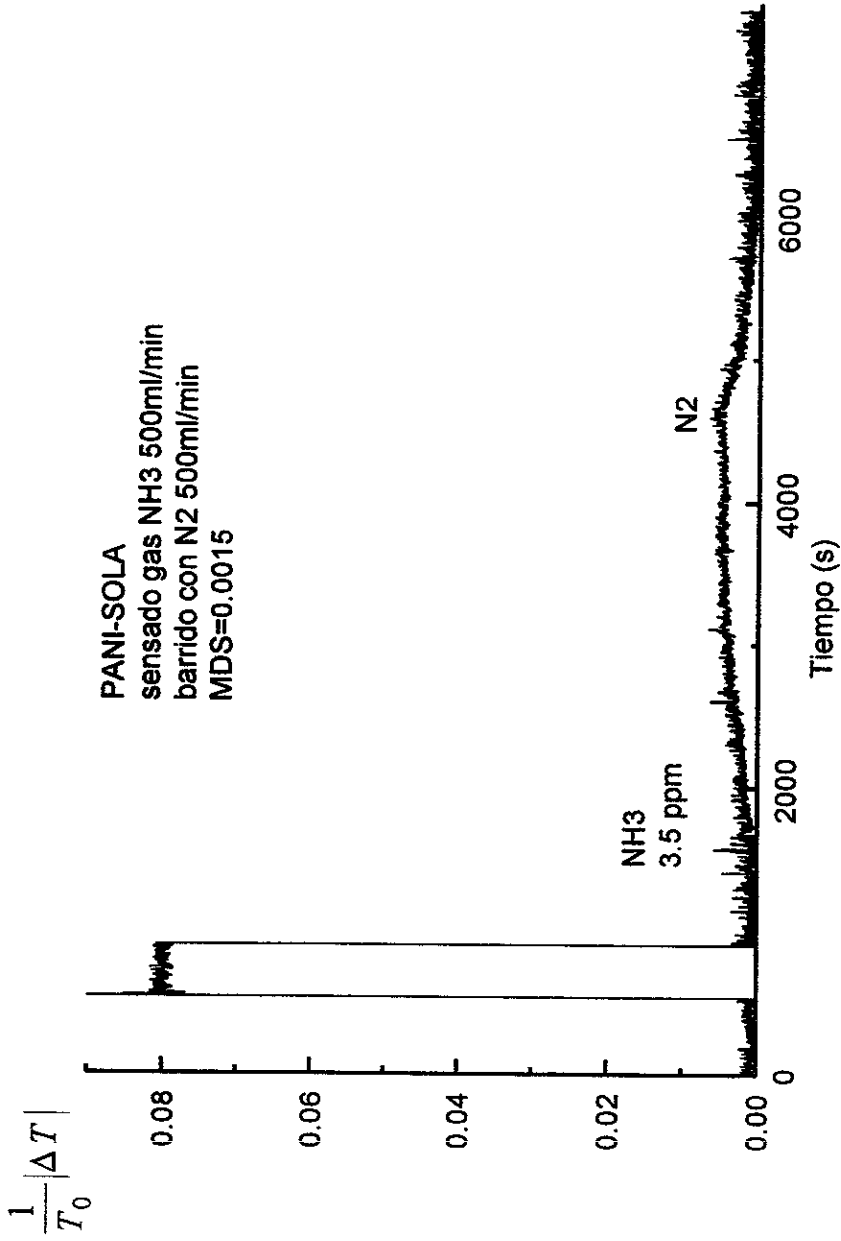


Fig. 3.2.1 Sensado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH3, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la gráfica

PANISOLA OB-sw 3.5ppm NH3

a)

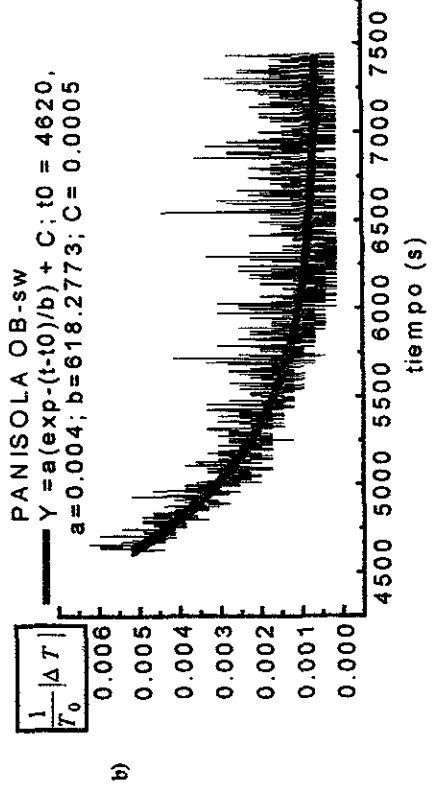
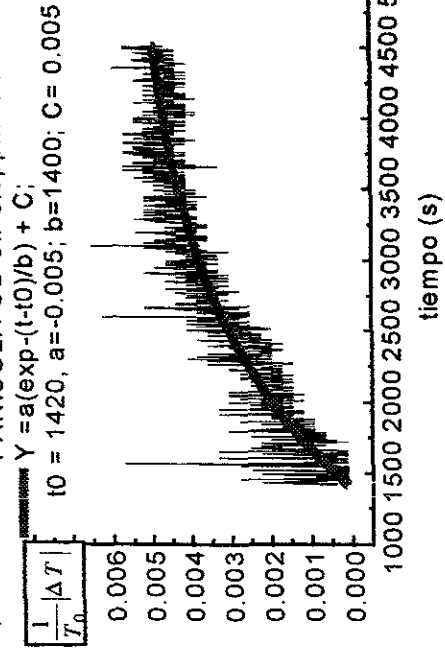


Fig. 3.2.1a Procesamiento de la curva de sensor de PANI con 3.5ppm de NH₃. a) Curva ajustada matemáticamente vs curva experimental de sensor. b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

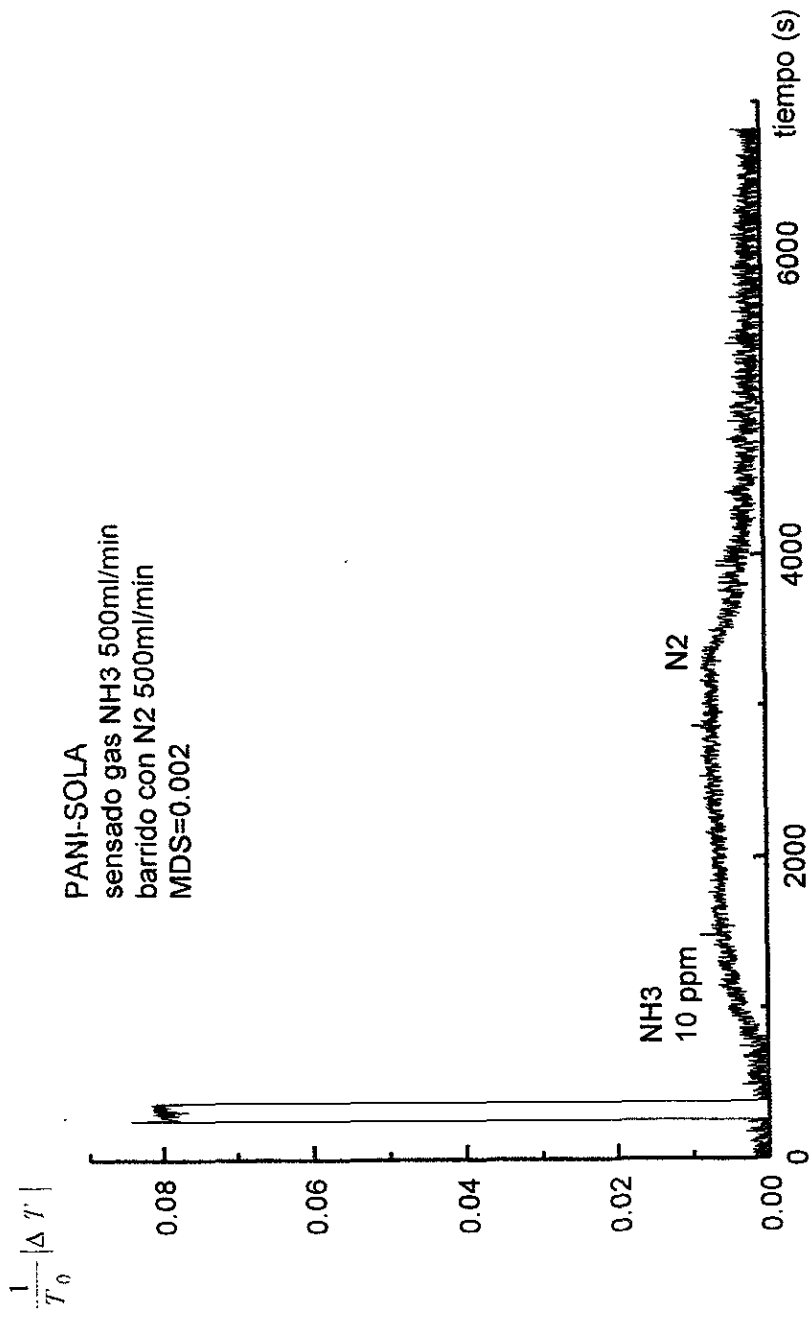


Fig. 3.2.2. Sensado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH3, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la gráfica

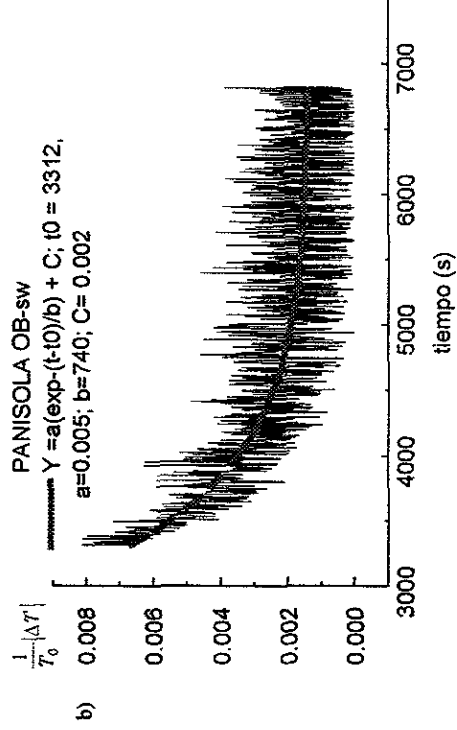
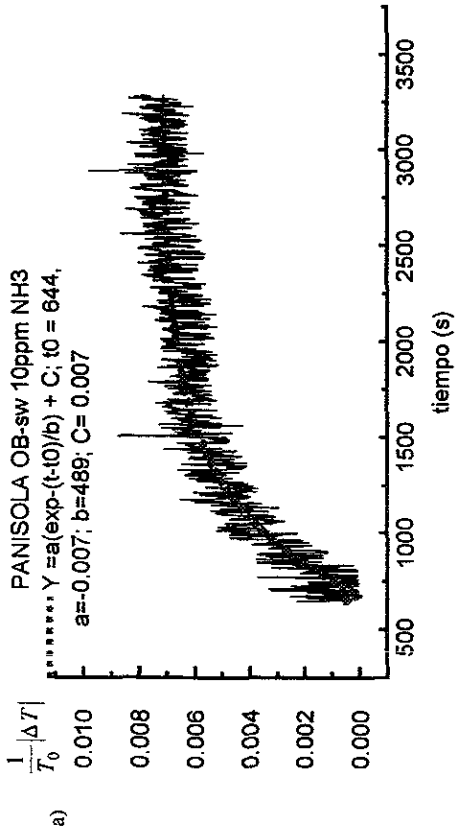


Fig. 3.2.2a. Procesamiento de la curva de sensado de PANI con 10 ppm de NH₃. a) Curva ajustada vs curva experimental de sensado. b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

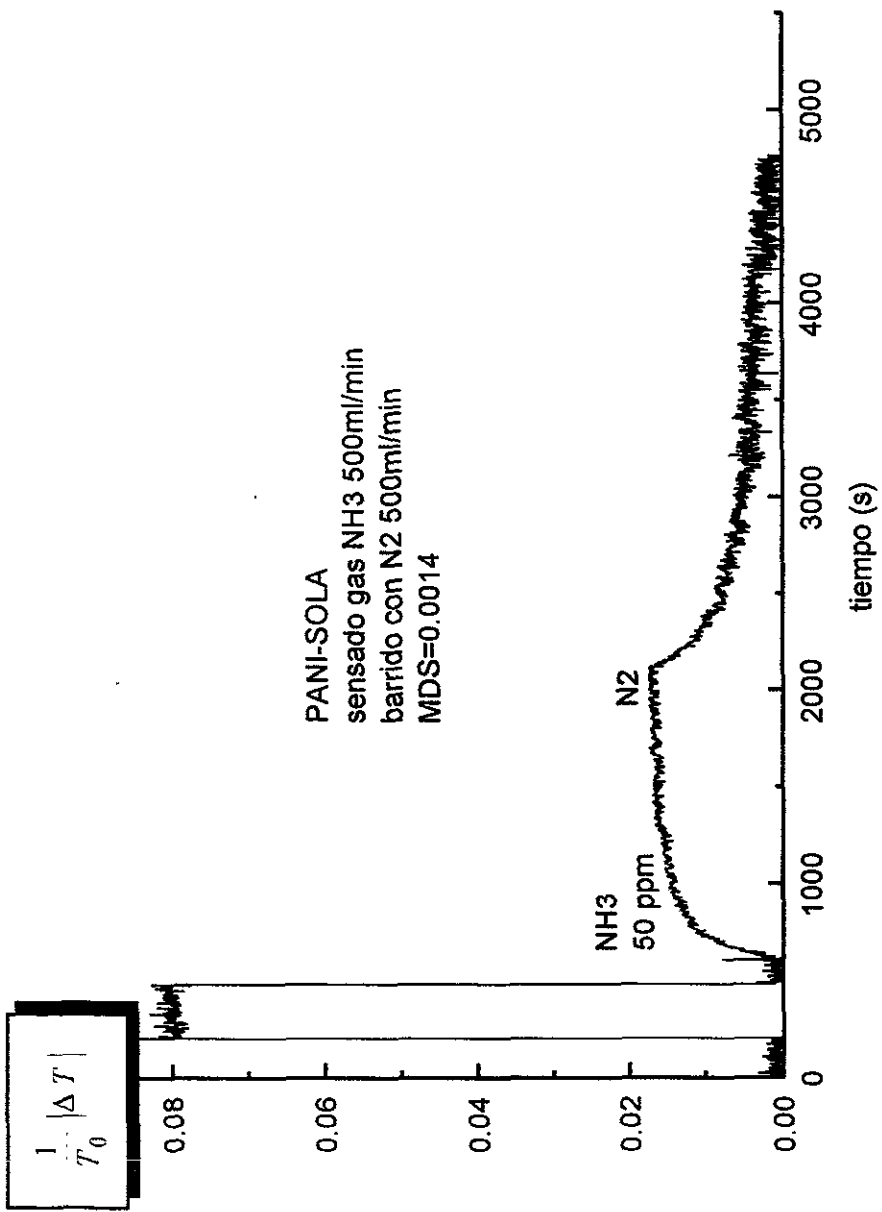


Fig. 3.2.3. Sensado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH3, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la gráfica

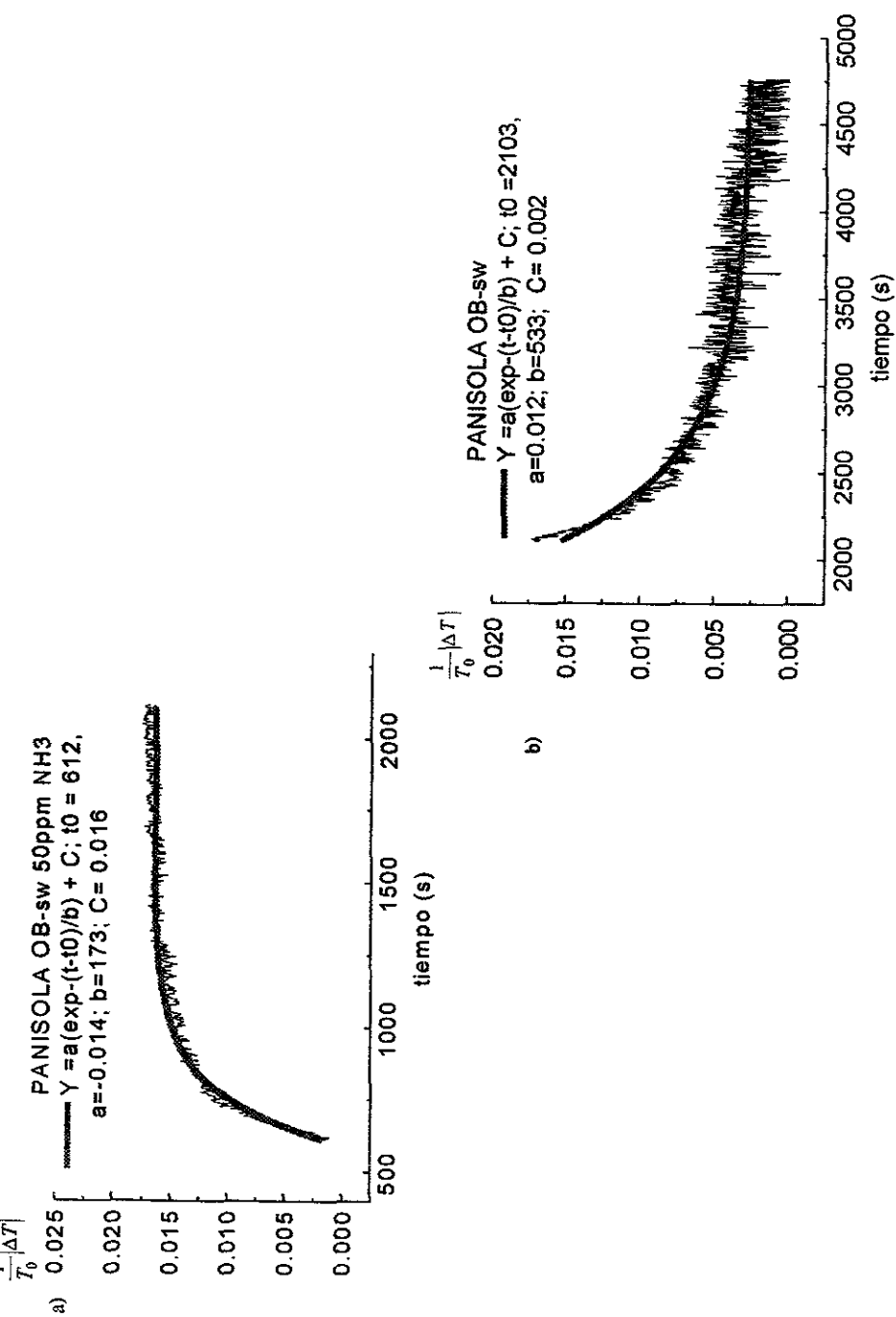


Fig. 3.2.3a. Procesamiento de la curva de sensado de PANI con 50 ppm de NH₃. a) Curva ajustada vs curva experimental de sensado. b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

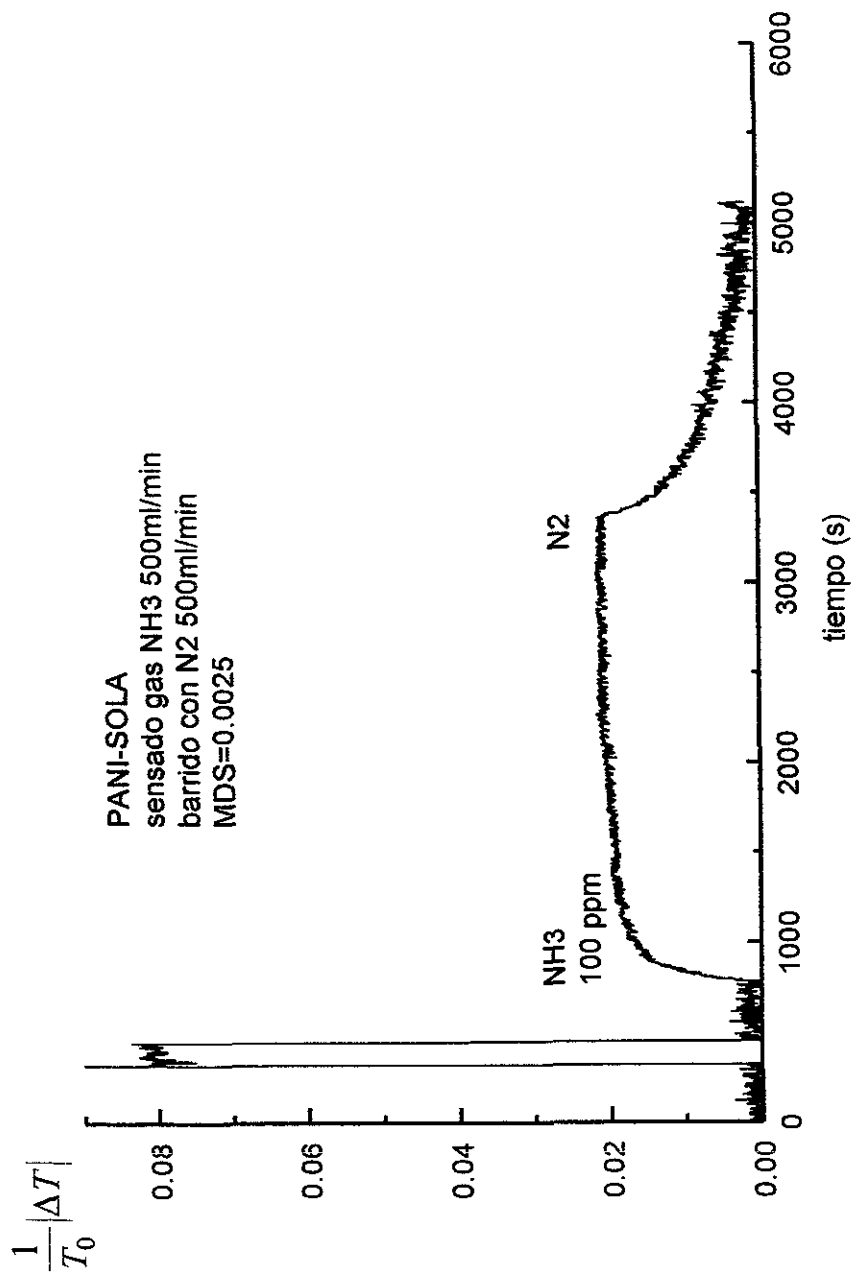


Fig. 3.2 4. Sentado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH3, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la grafica

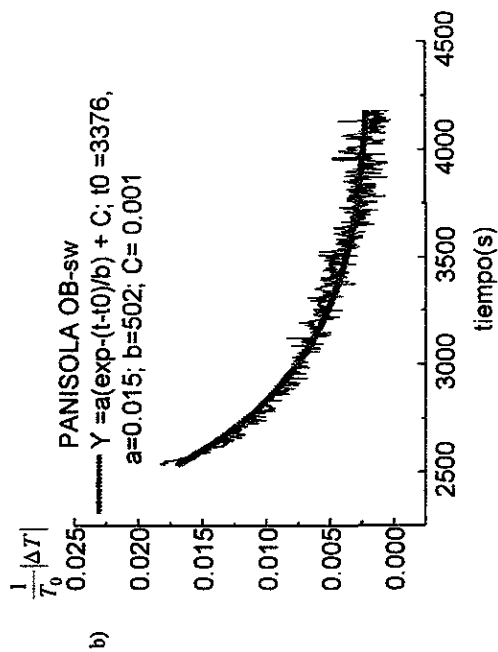
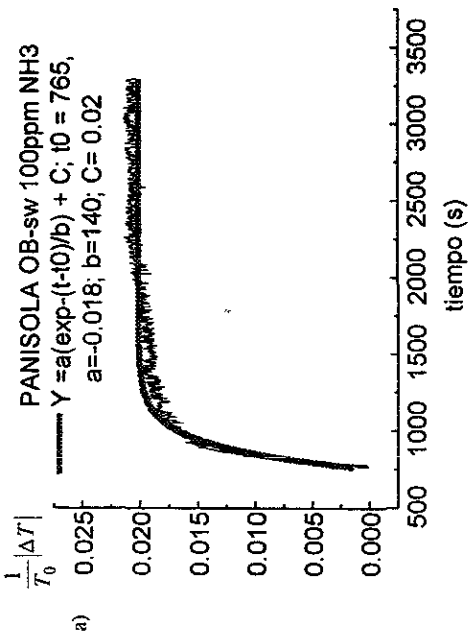


Fig. 3.2.4a. Procesamiento de la curva de sentido de PANI 0,24%M. con 100 ppm de NH₃. a) Curva ajustada vs curva experimental de sentido. b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

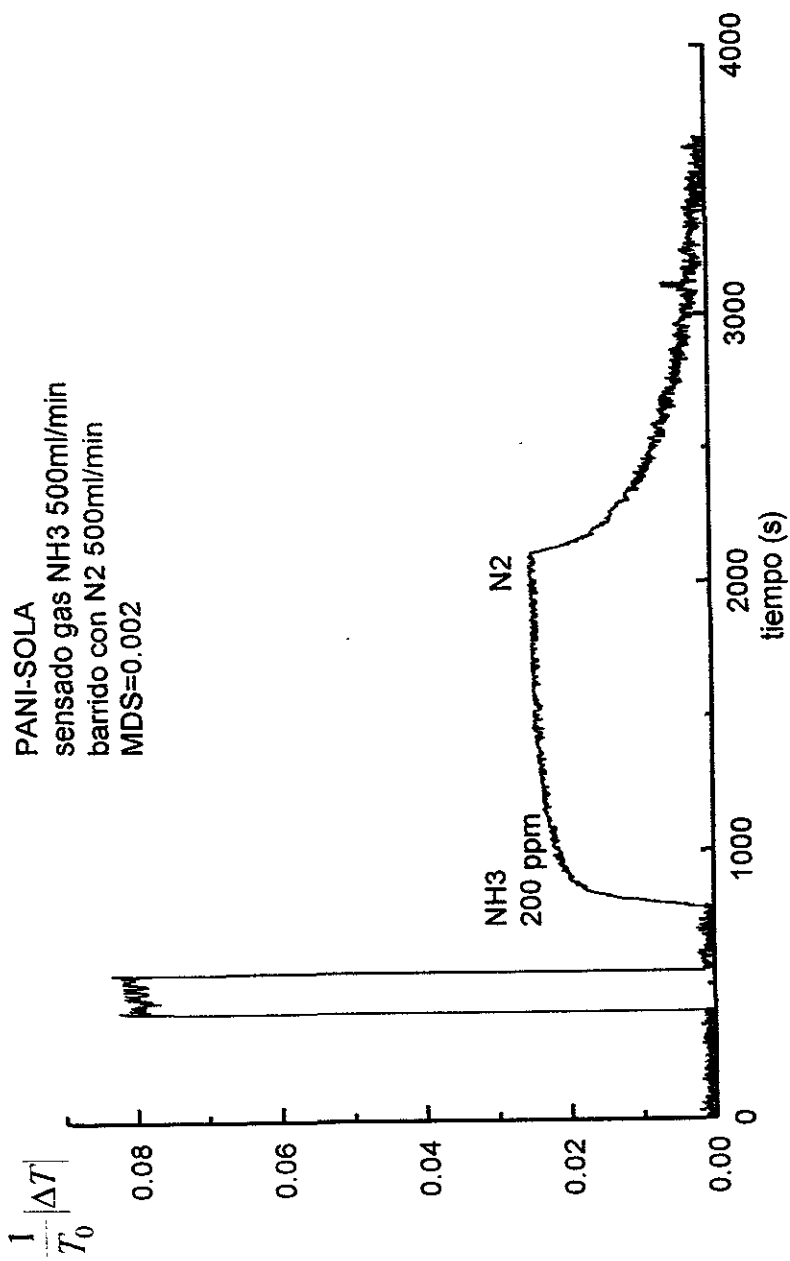


Fig. 3.2 5. Sensado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH3, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la gráfica

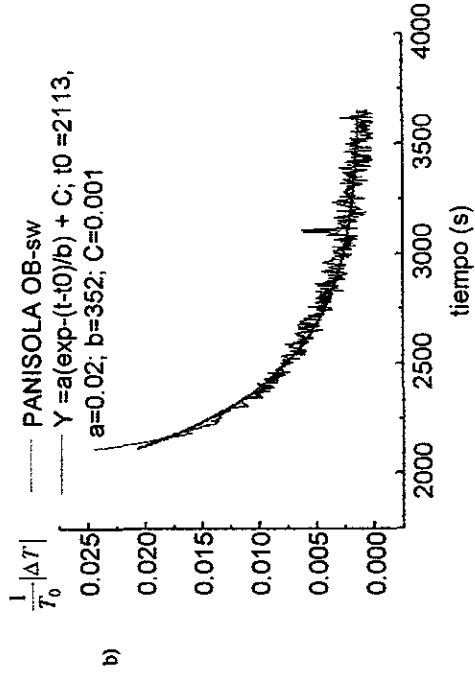
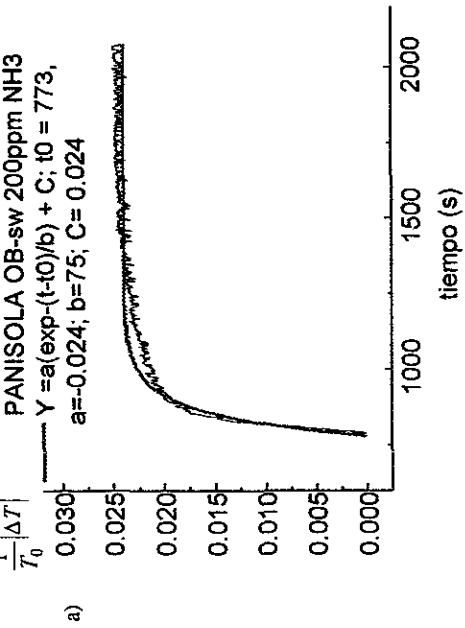


Fig. 3.2.5a. Procesamiento de la curva de sensado de PANI con 200 ppm de NH₃. a) Curva ajustada vs curva experimental de sensado. b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

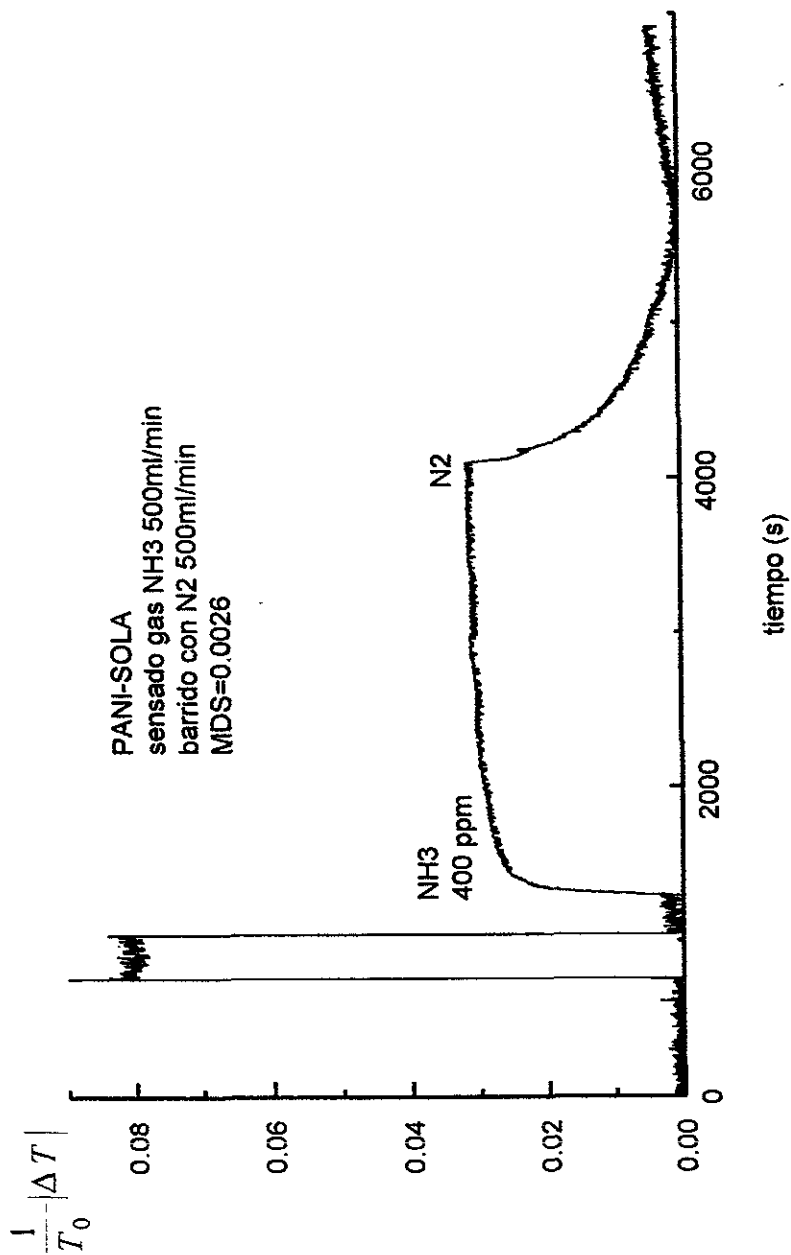
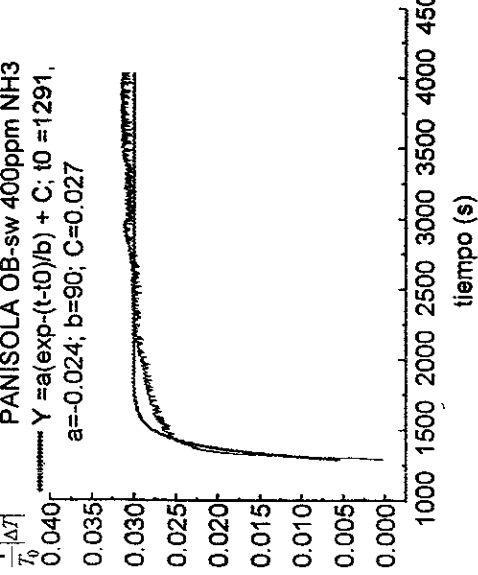


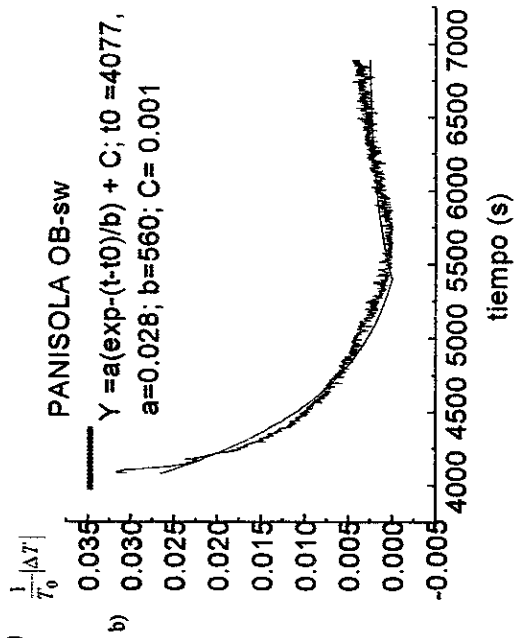
Fig. 3.2.6. Sensado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH3, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la gráfica

PANISOLA OB-sw 400ppm NH3

$$Y = a(\exp(-(t-t_0)/b)) + C; t_0 = 1291, \\ a = -0.024; b = 90; C = 0.027$$



a)



$$Y = a(\exp(-(t-t_0)/b)) + C; t_0 = 4077, \\ a = 0.028; b = 560; C = 0.001$$

b)

Fig. 3.2.6a. Procesamiento de la curva de sensado de PANI con 400 ppm de NH₃. a) Curva ajustada vs curva experimental de sensado. b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

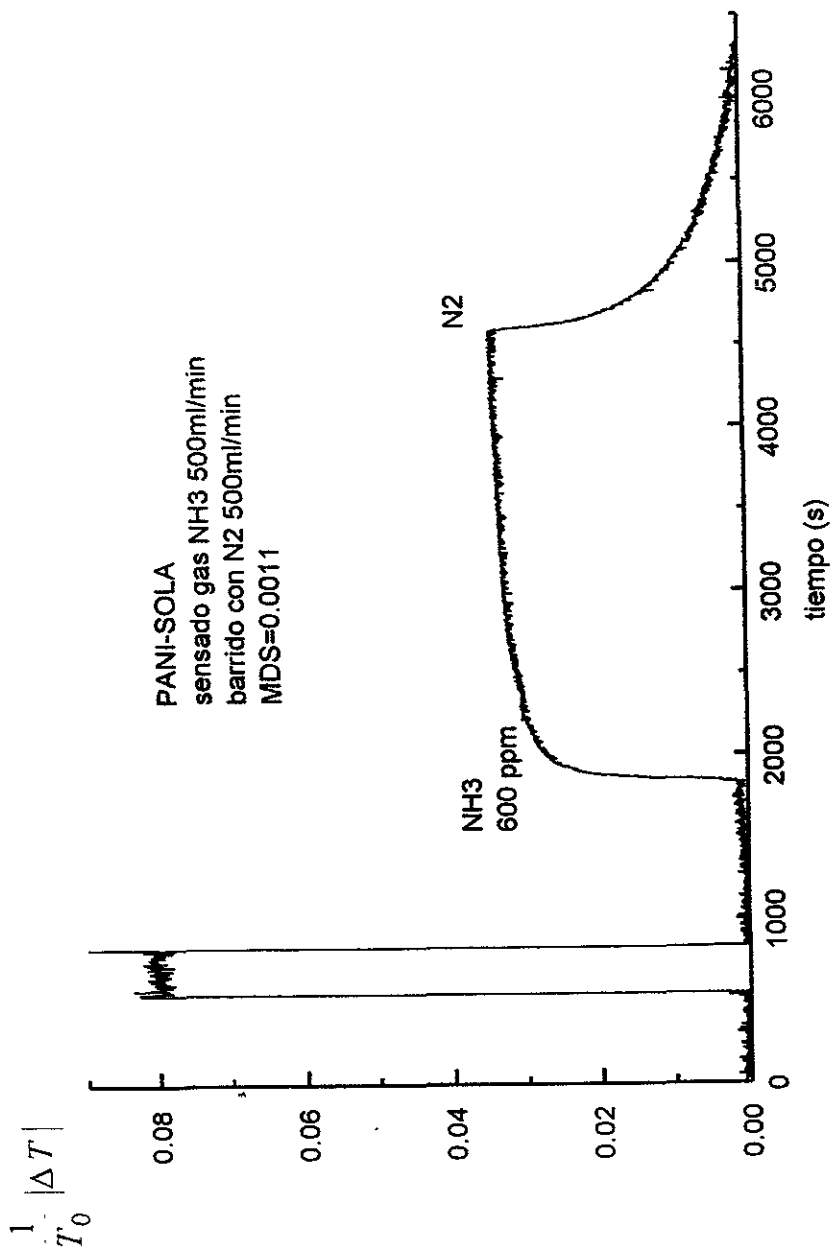


Fig. 3.2.7. Sensado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH₃, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la gráfica

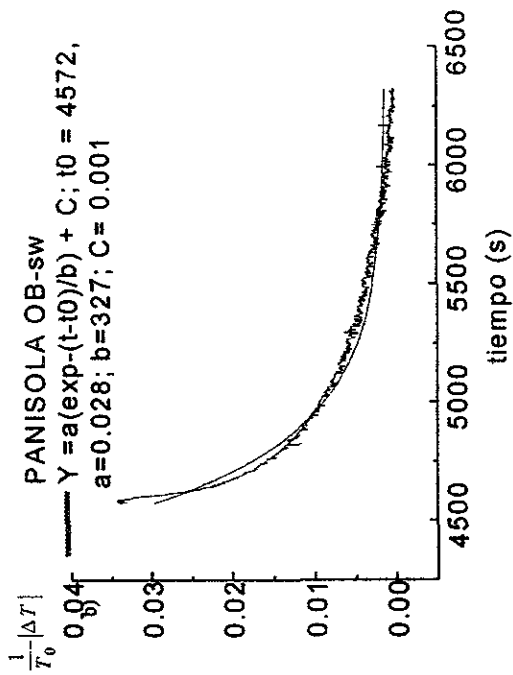
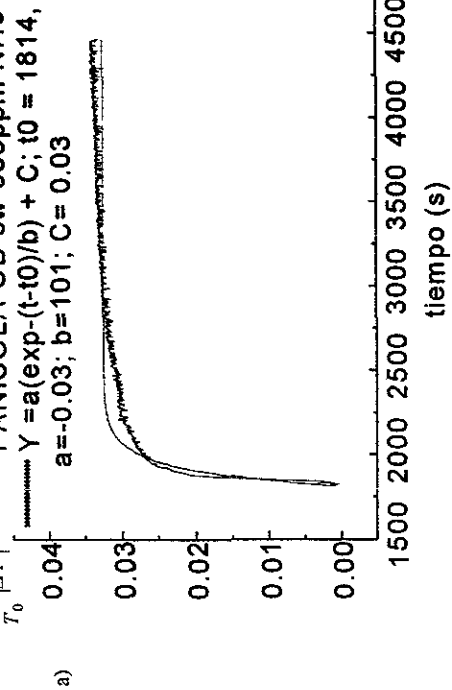


Fig. 3.2.7a. Procesamiento de la curva de sentido de PANI con 600 ppm de NH_3 . a) Curva ajustada vs curva experimental de sentido b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

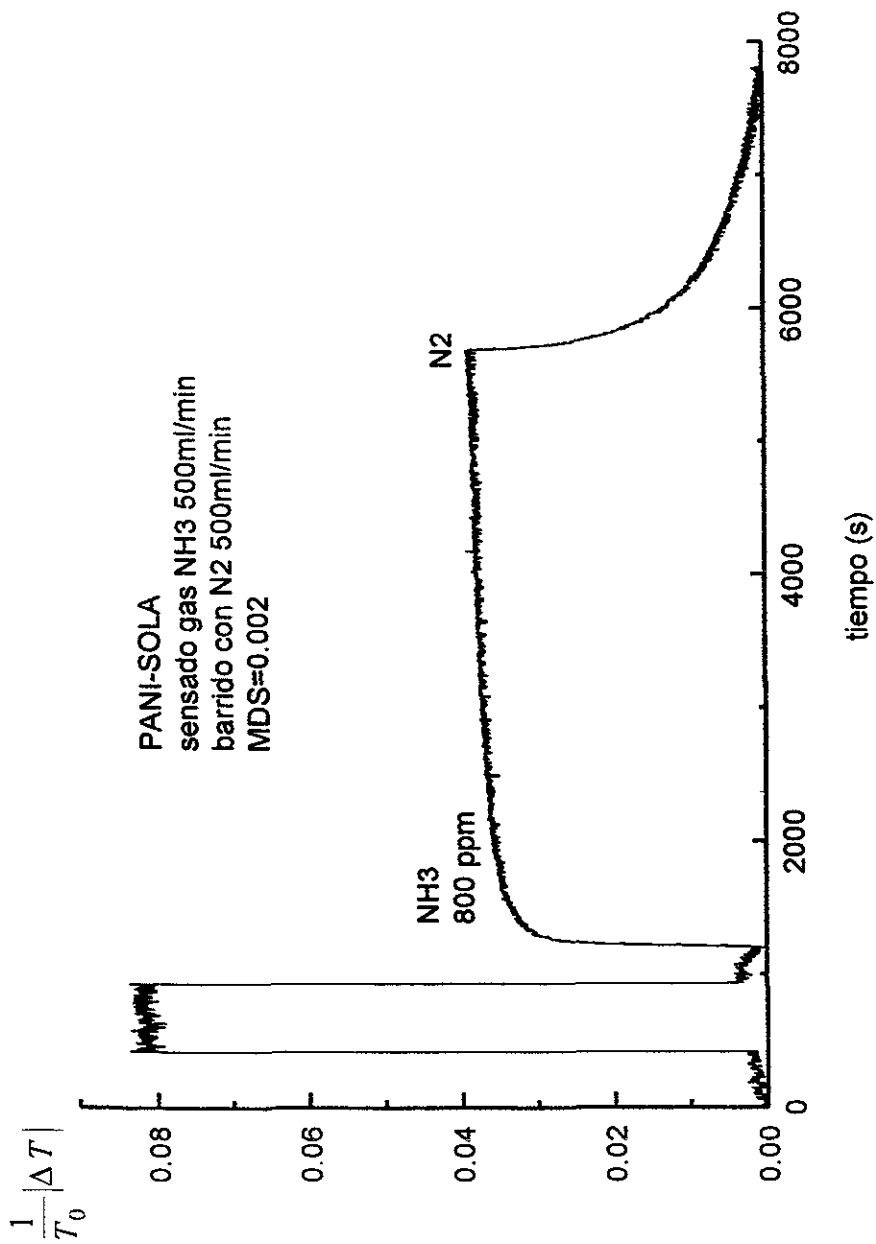


Fig. 3.2.8. Sensado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH3, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la gráfica

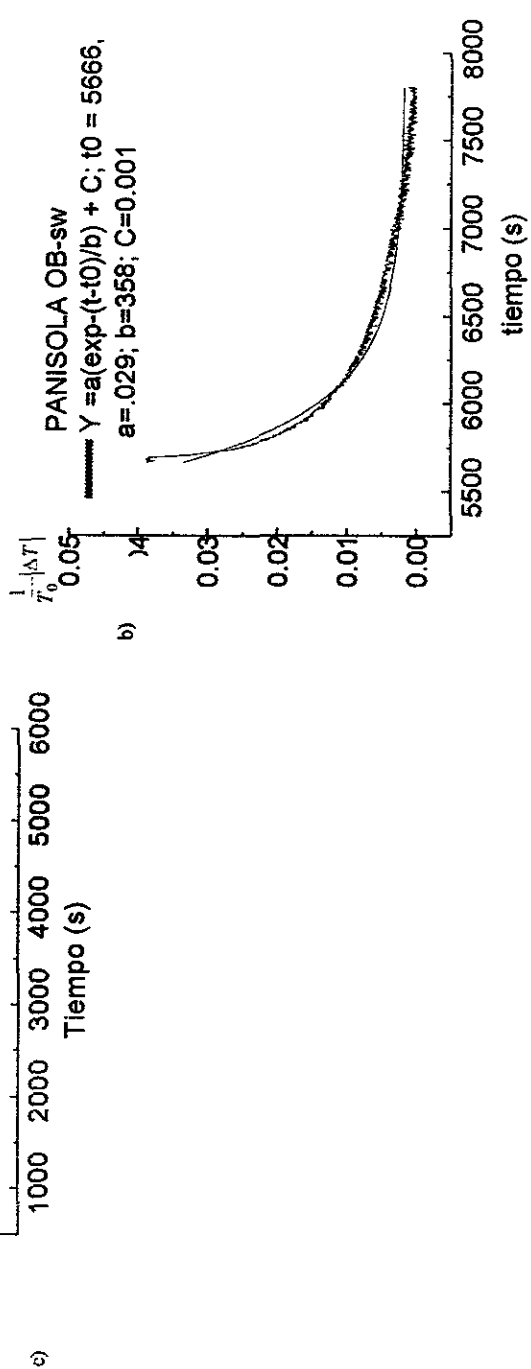
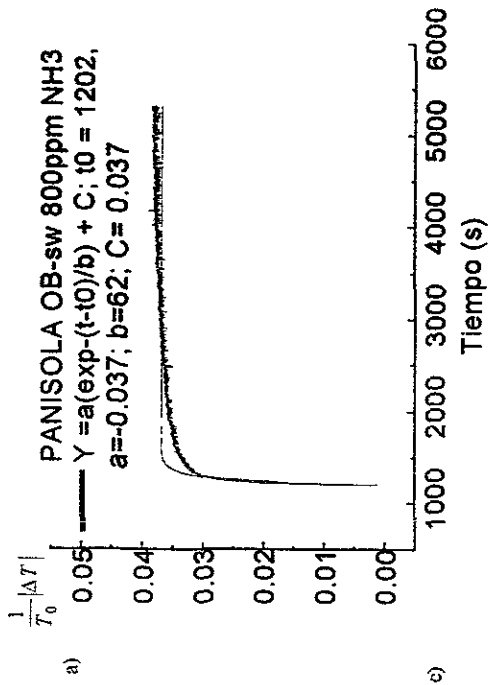


Fig. 3.2.8a. Procesamiento de la curva de sensado de PANI con 800 ppm de NH₃. a) Curva ajustada vs curva experimental de sensado b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

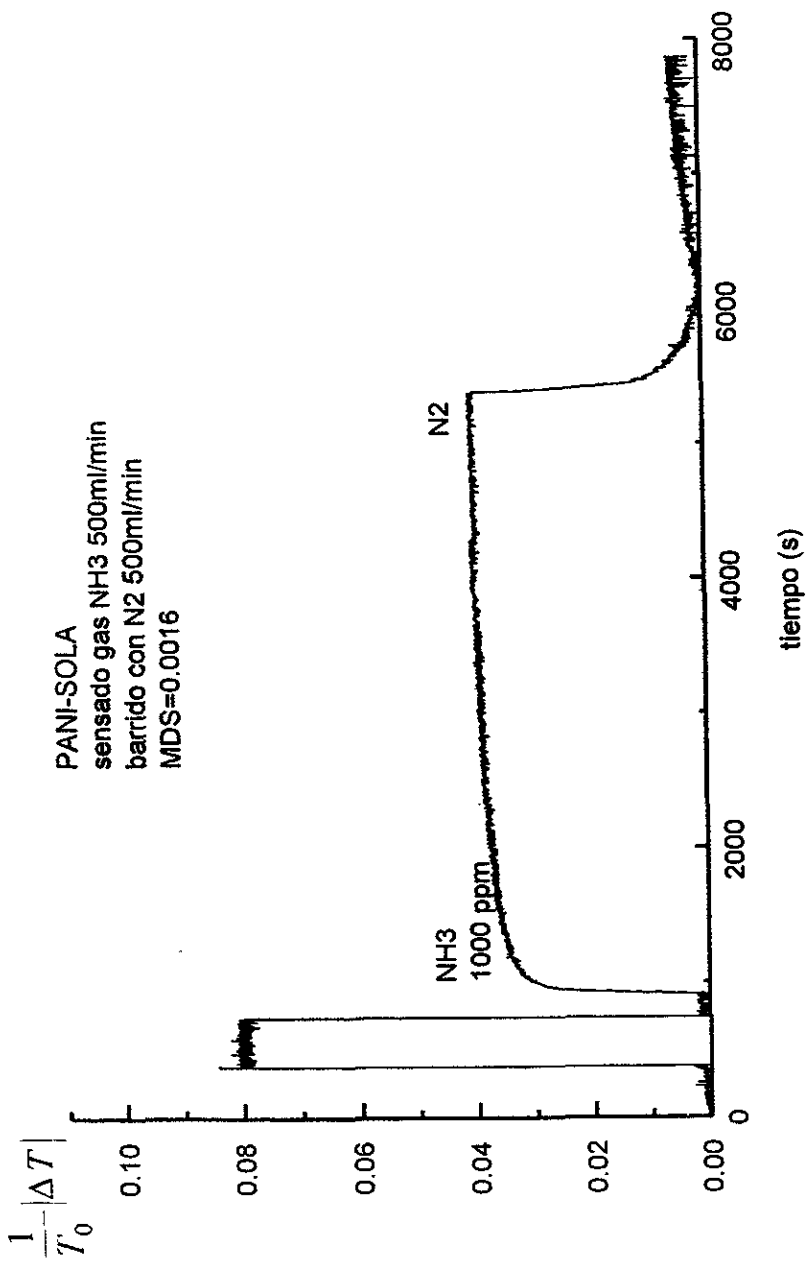


Fig. 3.2.9. Sensado del revestimiento de PANI sobre sustrato de PMMA con NH3, flujo, concentración y valor de MDS mostrados en la gráfica

PANISOLA OB-sw 1000ppm NH3

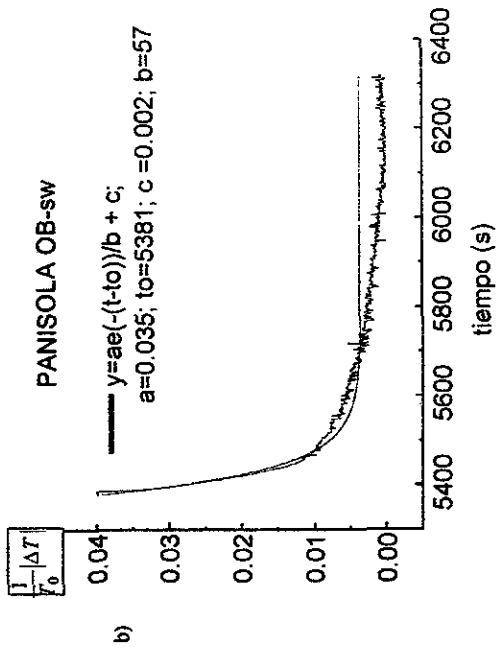
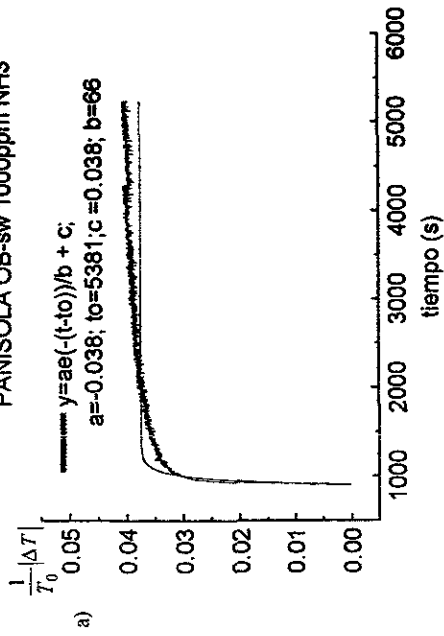


Fig. 3.2.9a. Procesamiento de la curva de sensado de PANI con 1000 ppm de NH₃. a) Curva ajustada vs curva experimental de sensado. b) Curva de desorción experimental vs curva ajustada numéricamente.

PANISOLA OB-sw sensado con 3.5 ppm NH3
Flujo 500 ml/min

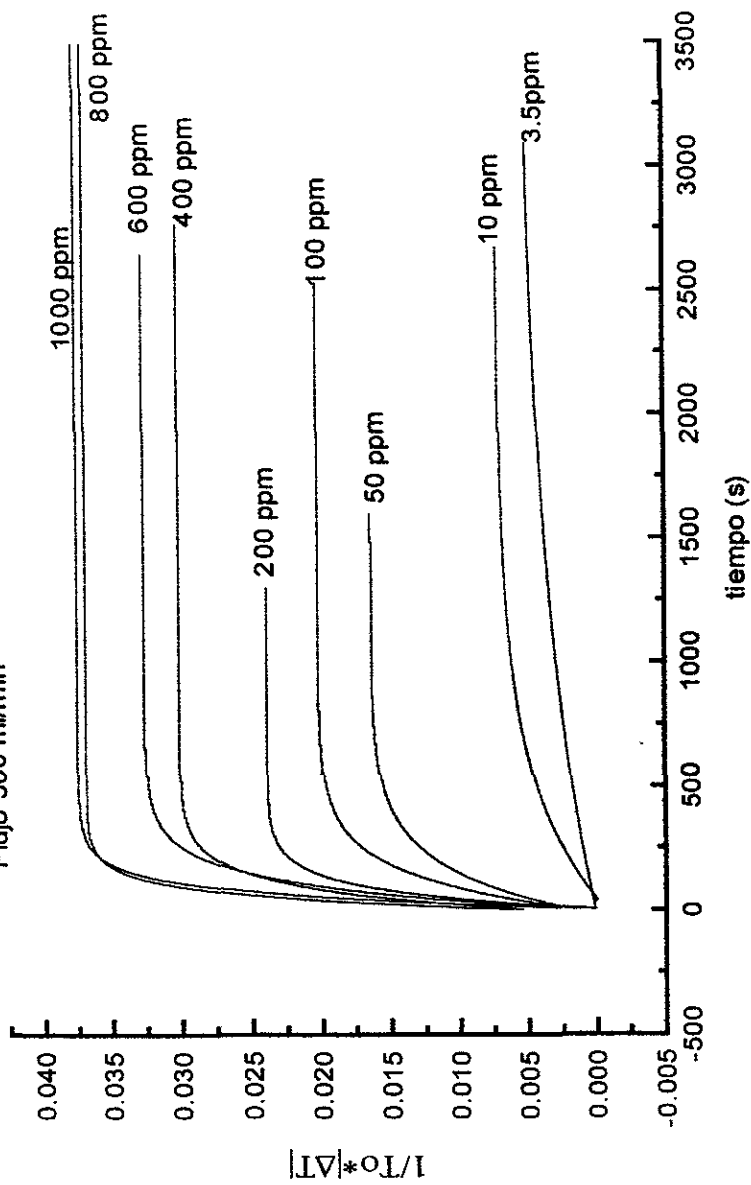


Fig. 3.2.10. Resumen de curvas ajustadas de PANI

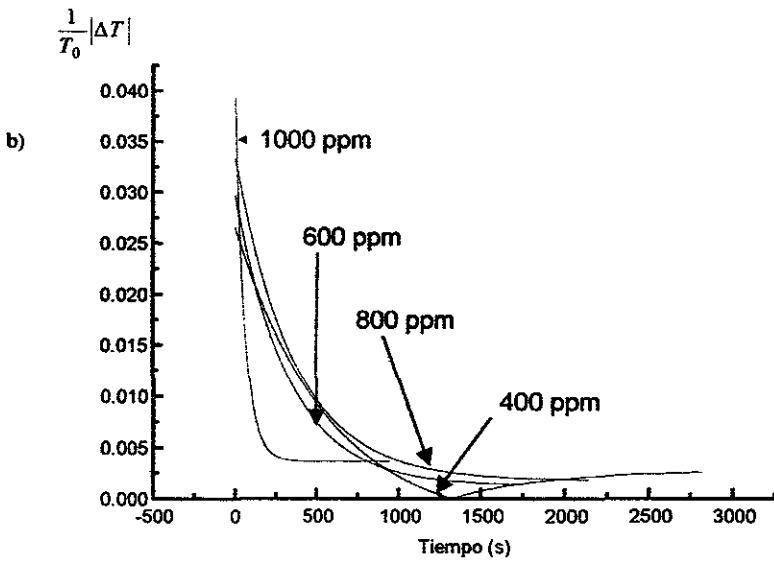
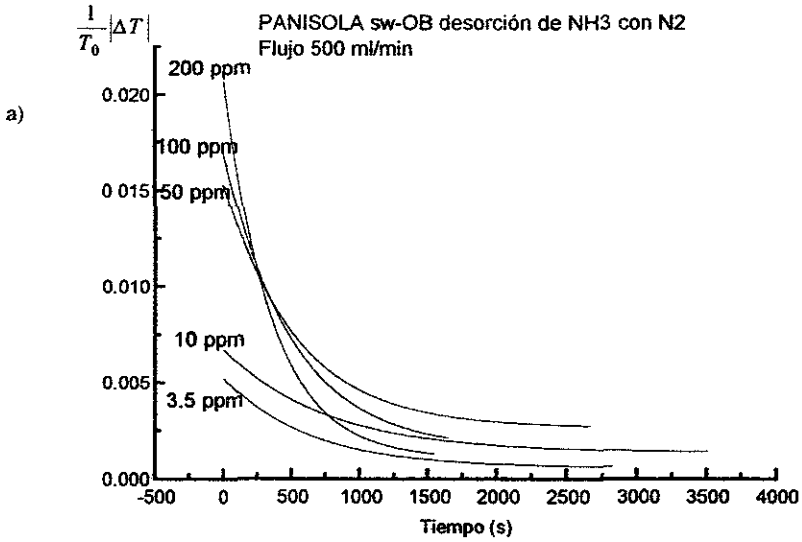


Figura 3.2.11 Recopilado de las curvas ajustadas numéricamente de desorción de PANI

dado por un intervalo de concentraciones característico de cada película comprendido entre la concentración mínima detectable y alguna otra. En la figura 3.2.11 se muestra en resumen las curvas de ajuste matemático de la desorción de amoníaco en películas de polianilina. El origen del gráfico de la figura 3.2.11 se escoge en cero con fines comparativos. Se observa que para las concentraciones menores de 10 y 3.5 ppm su curva de desorción son parecidas. Así también sucede para un intervalo de concentraciones de 50 a 200 ppm y 600-800 ppm.. La caída en las curvas de desorción como se puede ver, es más pronunciada conforme se aumenta la concentración del gas de sensado.

Por otra parte, en el estudio de las curvas de sensado de las películas de PMMA-PANI21B empleando un flujo continuo de gas se muestra en el conjunto de figuras 3.3.1-3.3.5 y sus correspondientes incisos. De la discusión en la sección 3.1 se podía ya intuir que esta película en particular funcionará muy bien como sensor de amoníaco en concentraciones menores a 1000 ppm. Al igual que ocurre en los depósitos de polianilina sobre polimetilmetacrilato; en las figuras que muestran la comparación entre las curvas de ajuste matemático y las generadas por la interrogación de las películas de PANIPMMA 21B, se observa que conforme aumenta la concentración del NH_3 gas el ajuste ya no es tan perfecto. Sin embargo para el cálculo de la curva teórica se toman todos los datos desde el inicio hasta que un poco antes de que se efectúe el flujo con N_2 , la curva teórica generada sigue modelando a la curva experimental, por lo que sigue siendo útil su uso.

La gráfica de la figura 3.3.5 muestra el conjunto de curvas de ajuste generadas de los resultados del sensado de las películas de PANIPMMA 21 B. Comparando esta gráfica con la que aparece en la figura 3.2.10 para el depósito de PANI, el comportamiento asintótico de las curvas en el experimento con PMMA-PANI21B en la figura 3.3.5 se alcanza en un intervalo de tiempo mayor. La diferencia de $|\Delta T|/T_0$ entre una concentración de 3.5 ppm y 600 ppm es mucho más amplia empleando una película compuesta de PMMA-PANI 21B, lo que en primera instancia lo hace un mejor sensor que un depósito de PANI simple. La figura 3.3.6 nos muestra el conjunto de las curvas de desorción de la película compuesta de PMMA-PANI 21B. El amoníaco tarda más en dejar de interactuar con la película compuesta en contraste a lo que pasa con el depósito de polianilina sobre

polimetilmetacrilato conforme se aumenta la concentración del gas de sensado. Sin embargo dado que se tarda más tiempo en alcanzar la asíntota de la curva de sensado, su potencial aplicación como sensor requeriría una adecuada programación de los tiempos de interacción y desorción del gas.

Entre las observaciones hechas en la sección 2.2.1, se comentaba la distribución de la polianilina en forma abundante sobre la superficie de la matriz de polimetilmetacrilato en la película PMMA-PANI21B. Los depósitos de polianilina sobre polimetilmetacrilato, se observan de color verde opaco y la polianilina está distribuida homogéneamente sobre el sustrato, no se observan los puntos negruzcos que sí hay en PANI-PMMA21B. Esto nos habla ya de la diferente distribución de los sitios activos que hay en la polianilina de estas películas. Lo anterior se refleja en los resultados del sensado. Así cuando comparamos las curvas de ajuste de la figura 3.2.10 del depósito de polianilina sobre polimetilmetacrilato, con las que aparecen en la figura 3.3.5 para PMMA-PANI21B, apreciamos una diferencia; como por ejemplo para un tiempo de 2000 segundos, la diferencia entre el valor de $|\Delta T|/T_0$ obtenido para un intervalo de concentraciones 3.5 – 600 ppm, es aproximadamente tres veces más amplio en el sensado hecho con PANI-PMMA21B ($|\Delta T|/T_0 \sim 0.12$ para PANI-PMMA21B vs. 0.03 en depósitos de polianilina sobre polimetil metacrilato).

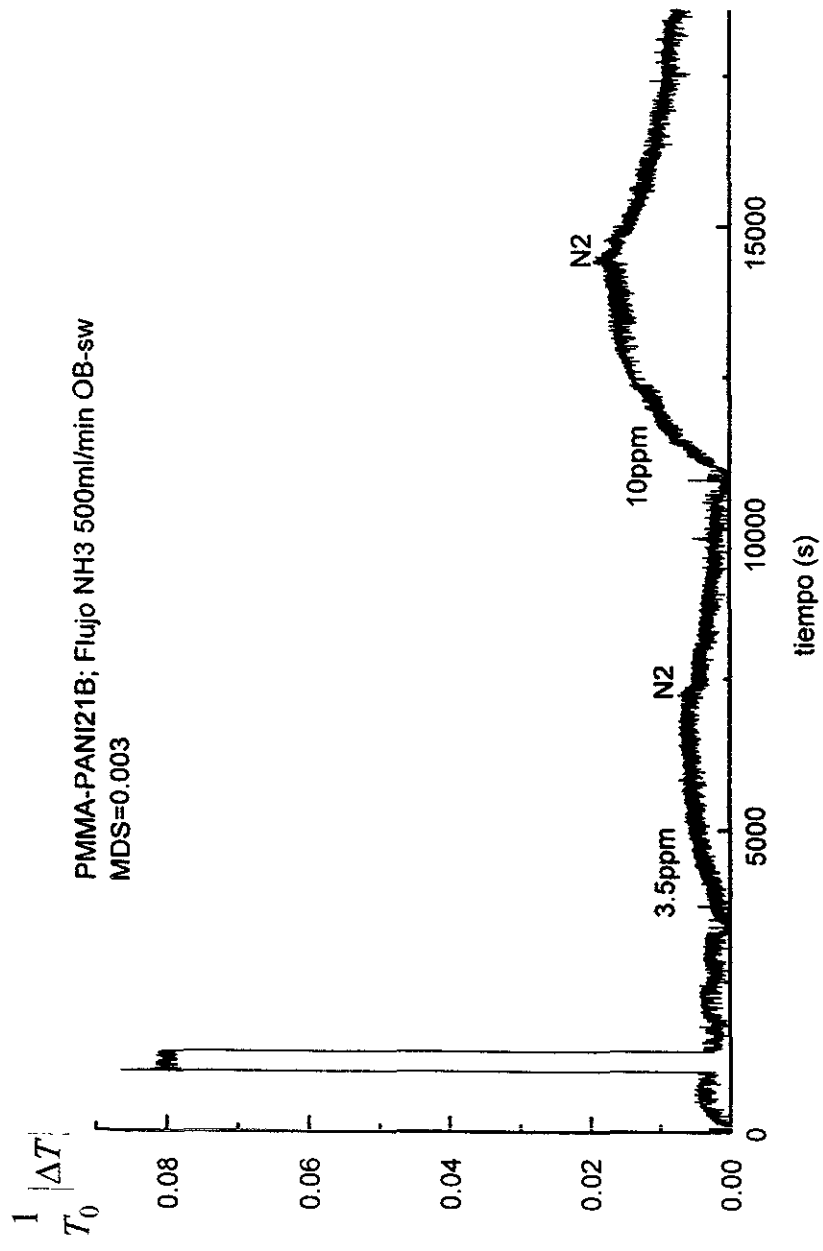


Fig. 3.3.1 Sensado de la película de PANI-PMMA21B (1.5% de monómero de aniina en la matriz preparada por spin-coating) usando el OB-sw. Flujo de NH3 empleado, concentración y valor de MDS indicados en la figura.

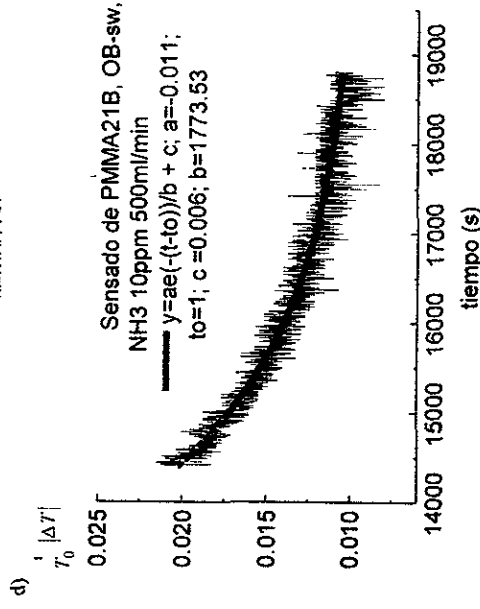
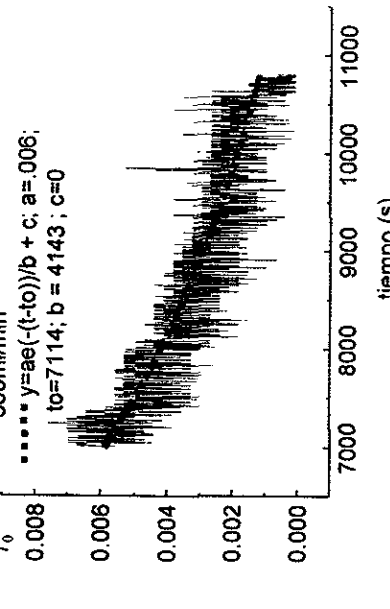
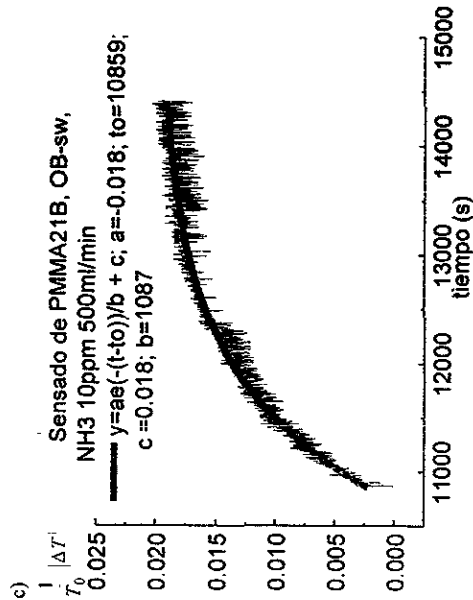
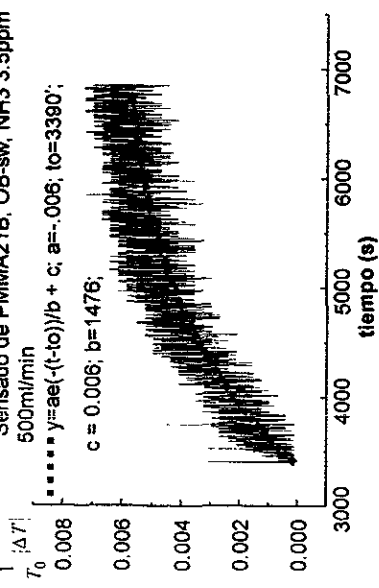


Fig. 3.3.1a Procesamiento de la curva de sensado de PANI-PMMA21B (15% de monómero en la matriz polimérica, preparada por sping-coating), incisos a) y b), con 3.5 ppm de NH₃; a) Curva teórica vs curva experimental de sensado; b) Curva de desorción experimental vs curva de ajuste matemático. De la misma manera para incisos c) y d) con 10 ppm de NH₃; c) Curva de ajuste matemático vs curva experimental de sensado; d) Curva de desorción experimental vs curva teórica.

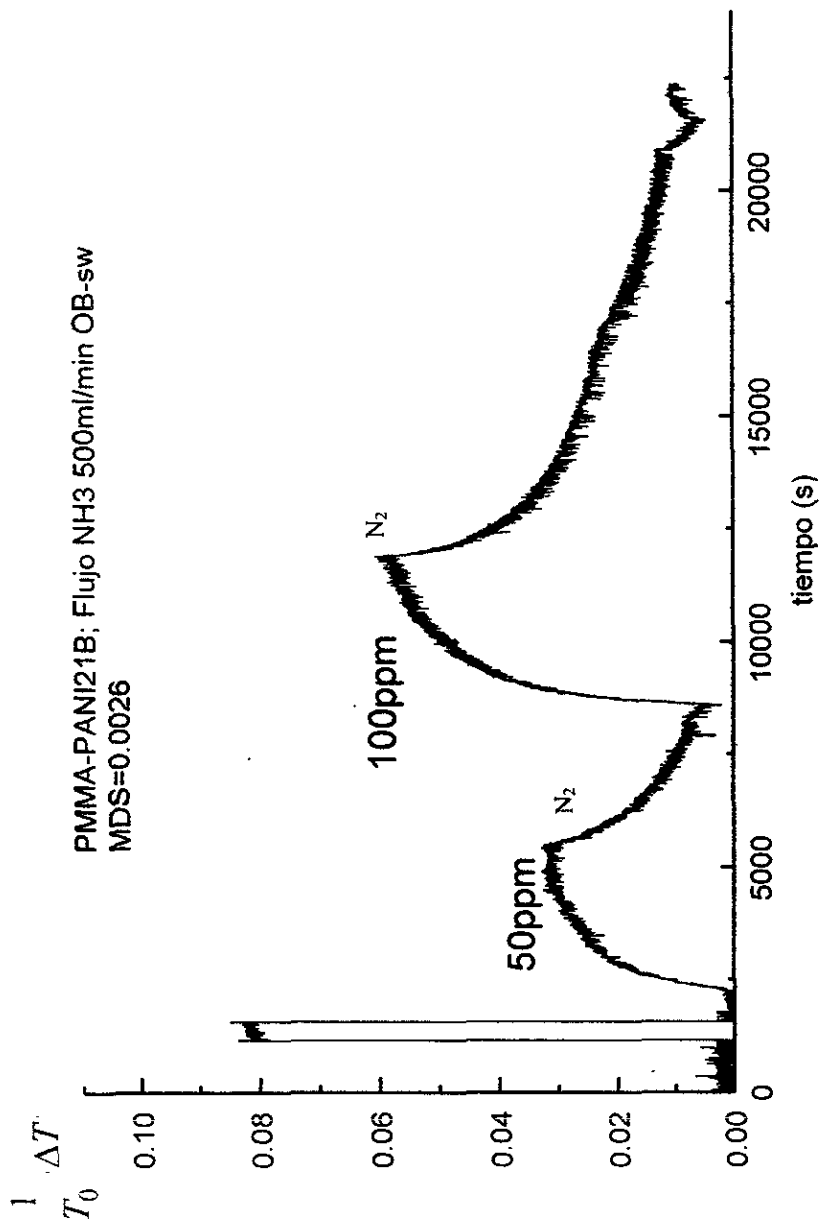


Fig. 3.3.2. Sensado de la película de PANI-PMMA21B (15% de monómero de anilina en la matriz preparada por sping-coating) empleando el OB-sw. Flujo de NH3 usado, concentración y valor de MDS indicados en la figura.

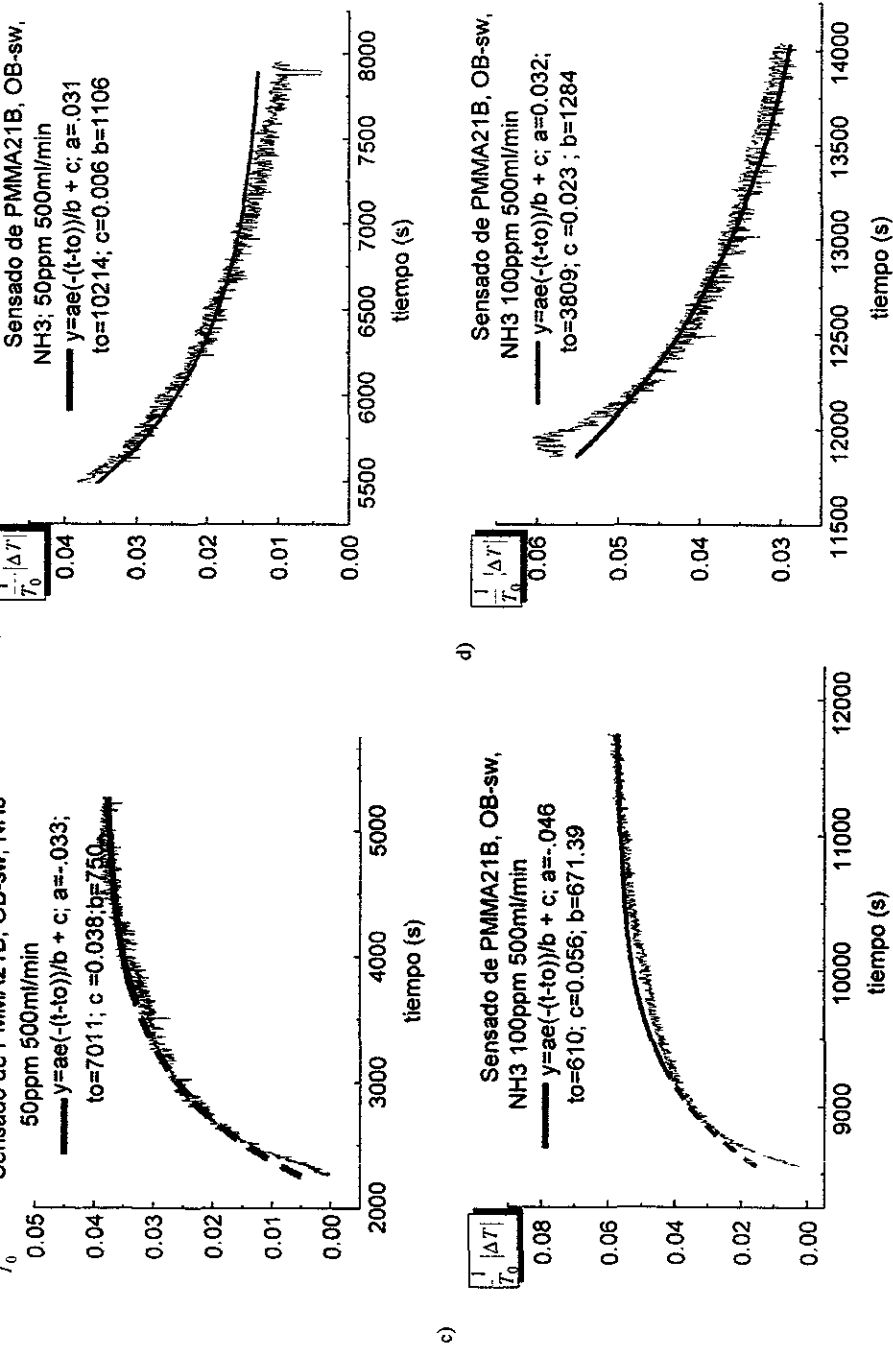


Fig. 3.3.2a Procesamiento de la curva de sensado de PANI-PMMA21B (15% de monómero en la matriz polimérica, preparada por sping-coating), incisos a) y b), con 50 ppm de NH₃: a) Curva teórica vs curva experimental de sensado; b) Curva de desorción experimental vs curva de ajuste matemático. De la misma manera para incisos c) y d) con 100 ppm de NH₃: c) curva de ajuste matemático vs curva experimental de sensado; d) Curva de desorción experimental vs curva teórica

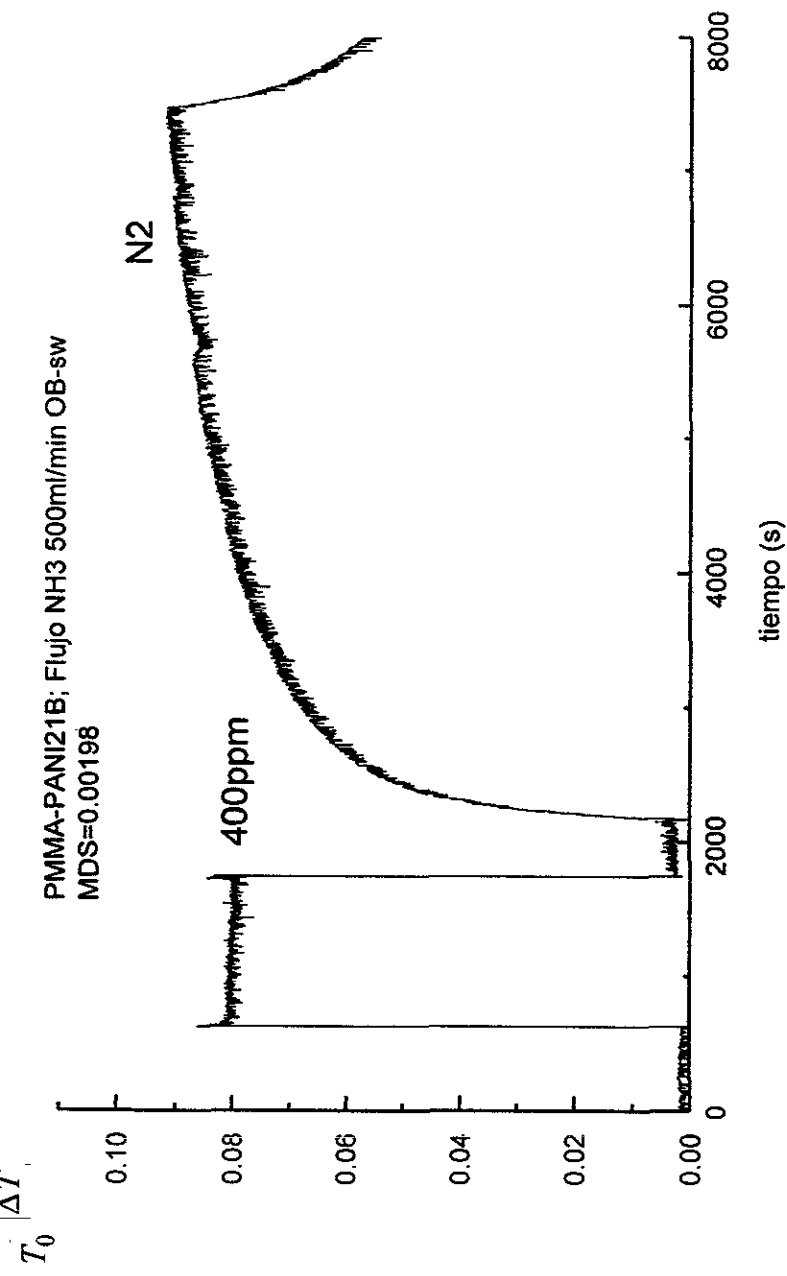


Fig. 3.3.3 Sensado de la película de PANI-PMMA21B (15% de monómero de anilina en la matriz preparada por spray-coating) usando el OB-sw. Flujo de NH3 usado, concentración y valor de MDS indicados en la figura.

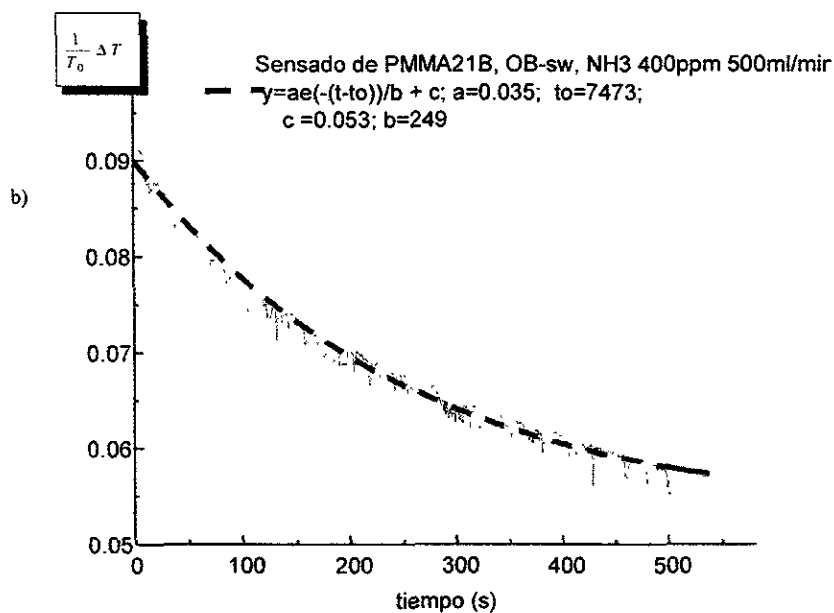
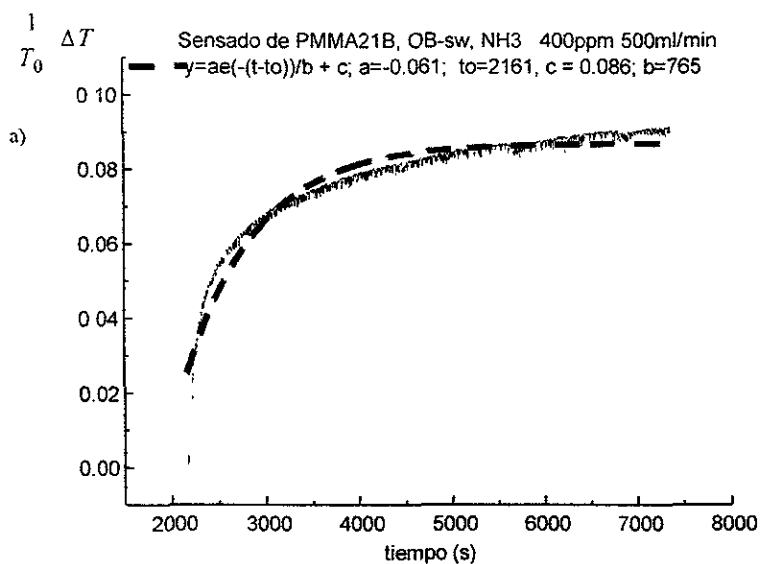


Fig 3.3.3 a) Procesamiento de la curva de sensado de PANI-PMMA21B (15% de monómero en la matriz polimérica, preparada por sping-coating), incisos a) y b), con 400 ppm de NH₃: a) Curva de ajuste matemático vs curva experimental de sensado; b) Curva de desorción experimental vs curva teórica.

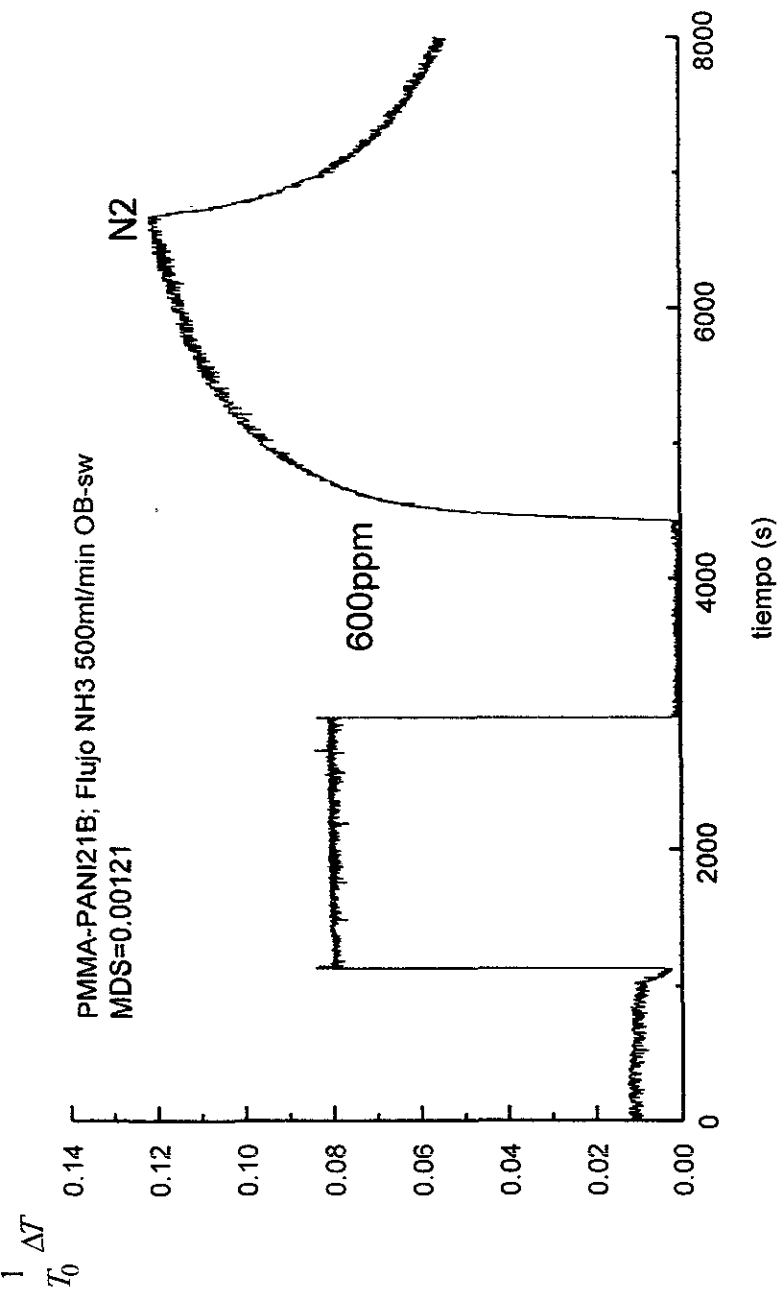


Fig. 3.3.4 Sensado de la película de PANI-PMMA21B (15% de monómero de anilina en la matriz preparada por sping-coating) usando el OB-sw. Flujo de NH₃ empleado, concentración y valor de MDS indicados en la figura.

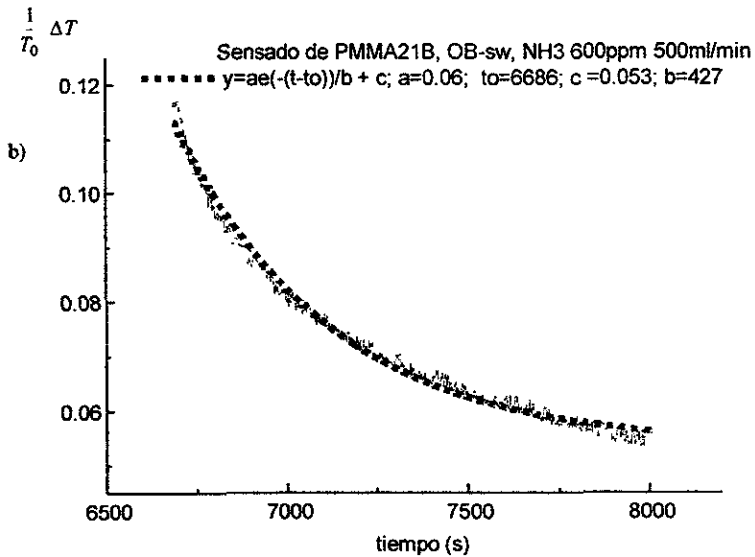
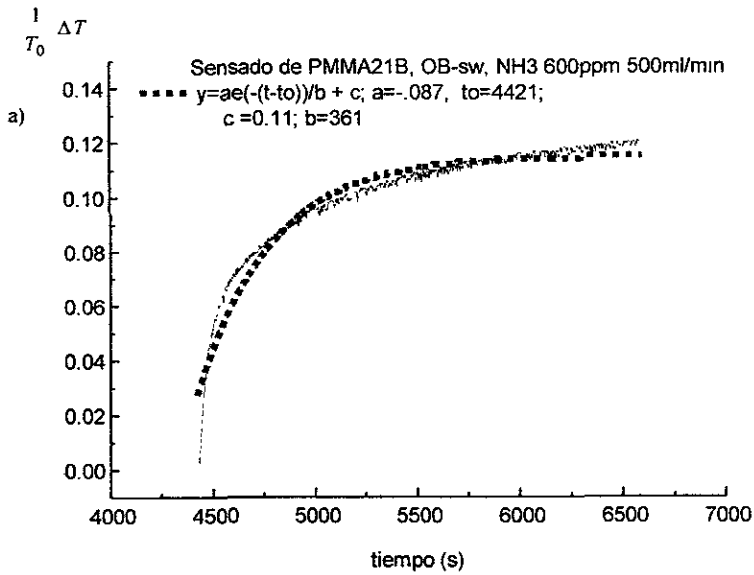


Fig. 3.3.4 a. Procesamiento de la curva de sensado de PANI-PMMA21B (15% de monómero en la matriz polimérica, preparada por sping-coating), incisos a) y b), con 600 ppm de NH₃: a) Curva de ajuste matemático vs curva experimental de sensado; b) Curva de desorción experimental vs curva de ajuste matemático.

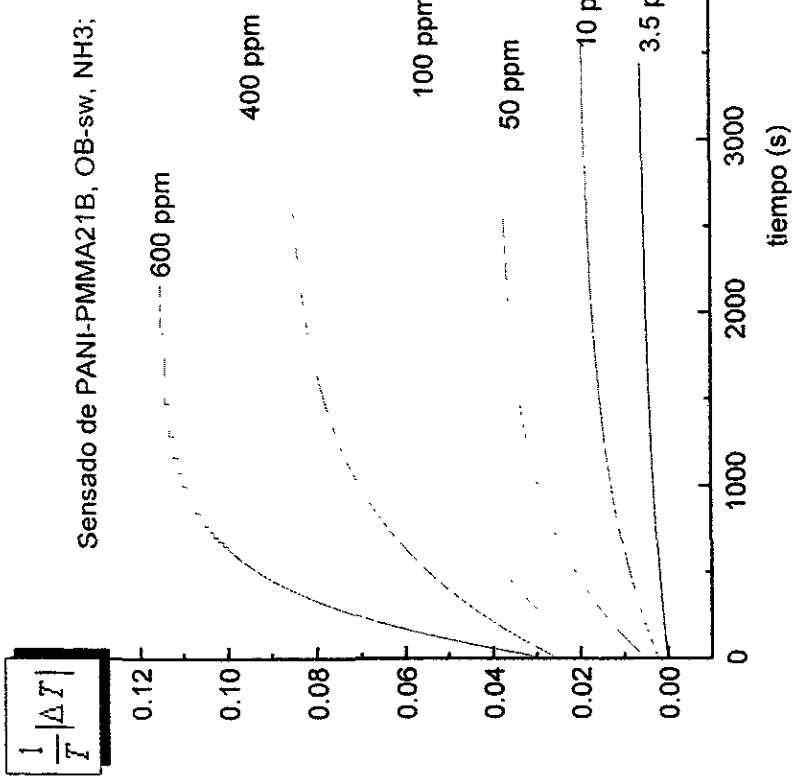


Fig. 3.3.5 Recopilado de las curvas ajustadas matemáticamente a partir de las obtenidas experimentalmente de sensado de PANI-PMMA21B y NH₃;

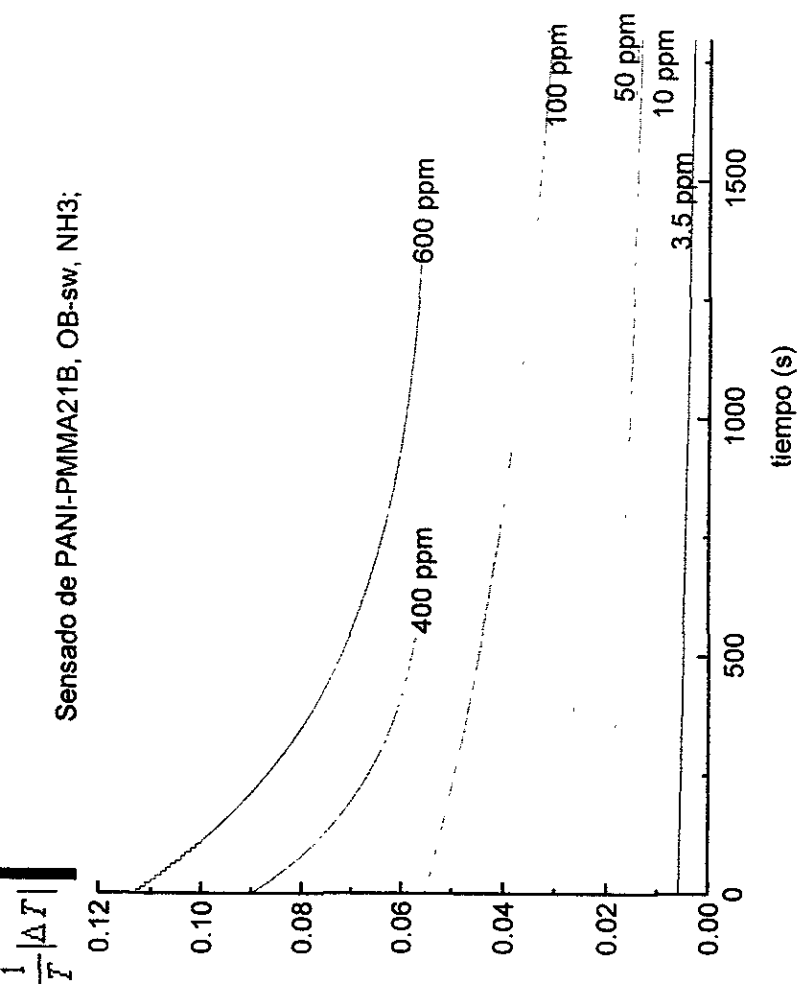


Fig 3.3.6 Recopilado de las curvas ajustadas matemáticamente a partir de las obtenidas experimentalmente de desorción de PANI-PMMA21B y NH₃

La película PANIAPA también fue probada en experimentos con flujo empleando un intervalo de concentraciones de NH_3_{gas} de 30 a 800 ppm. El conjunto de figuras 3.4.1-3.4.5, muestran las curvas $\Delta T/ T_0$ vs tiempo obtenidas para esta película así como la comparación entre las curvas teóricas y experimentales correspondientes a cada proceso involucrado en sensado y desorción de gas de sensado.

En la figura 3.4.6 podemos apreciar que sucede un comportamiento muy parecido al que se tiene con las curvas teóricas de PANI, por lo que en principio el revestimiento de PANIAPA es candidato también a operar como sensor de NH_3_{gas} . En la figura 3.4.7 se aprecia que la desorción de gas amoníaco es bastante similar aunque al igual que la desorción de amoníaco en los experimentos con polianilina, el tiempo que haya durado la interacción del gas de sensado con la película modifica el tiempo que tarda la película en liberar al analito de sensado.

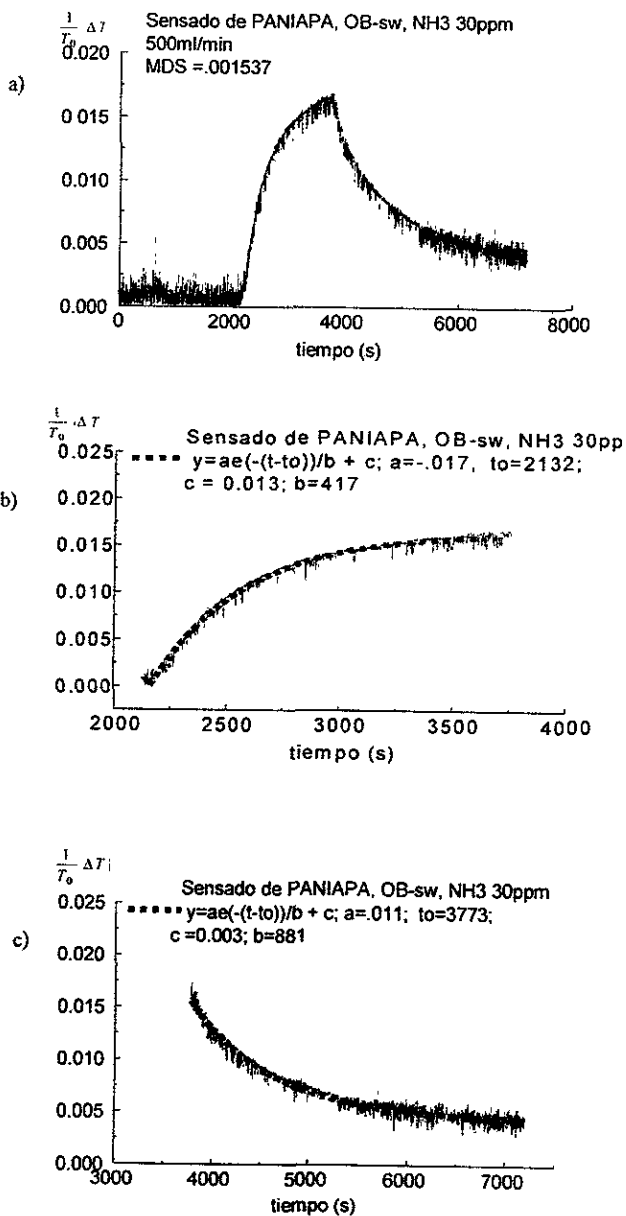


Figura 3.4.1 a) Sensado de la película de PANI-APA (0.24% M de monómero de anilina, sintetizada por baño químico) usando el OB-sw. Flujo de NH3 empleado, concentración y valor de MDS indicados en la figura. b) Curva de ajuste matemático vs curva experimental de sensado. c) Curva ajustada vs curva de desorción.

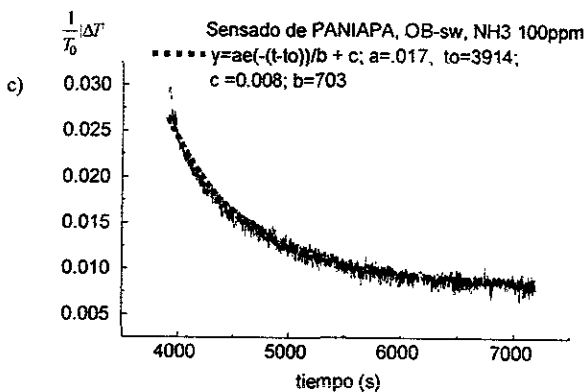
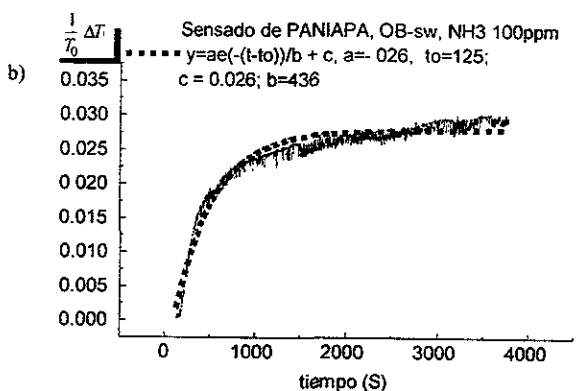
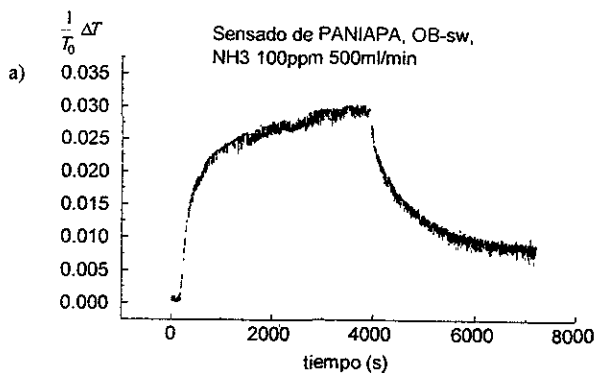


Figura 3.4.2 a) Sensado de la película de PANI-APA (0.24% M de monómero de anilina, sintetizada por baño químico) usando el OB-sw. Flujo de NH3 empleado, concentración indicados en la figura. El valor MDS se toma de la figura 3.4.1 b) Curva ajustada vs curva experimental de sensado. c) Curva de ajuste matemático vs curva de desorción.

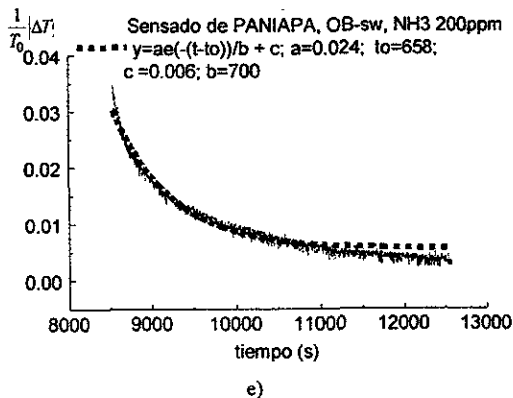
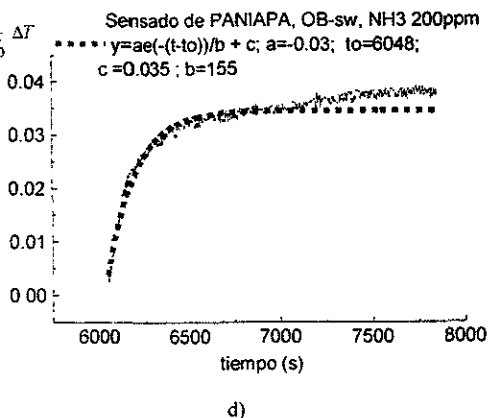
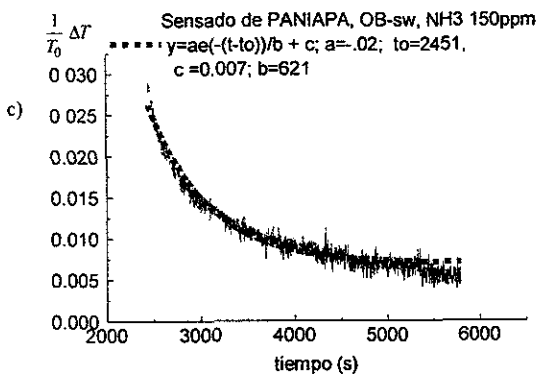
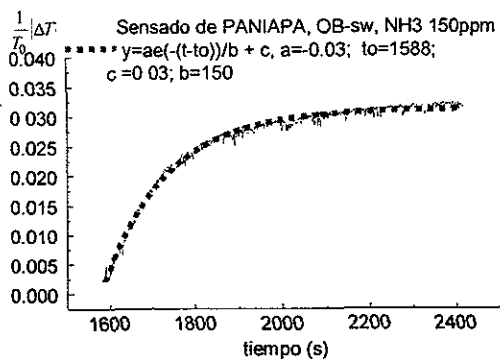
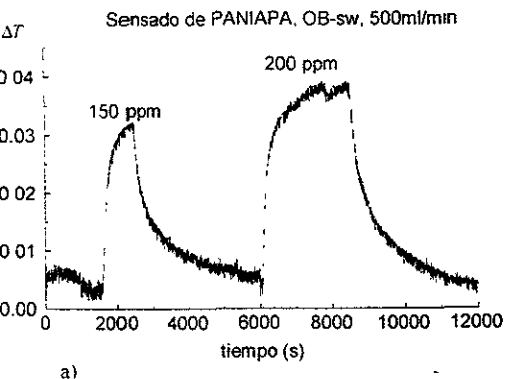


Figura 3.4.3. a) Sensado de la película de PANI-APA (0.24% M de monómero de anilina, sintetizada por baño químico) usando el OB-sw. Flujo de NH3 empleado, concentración indicados en la figura. El valor MDS se toma de la figura 3.4.1 b) y d) Curvas de ajuste matemático vs curvas experimentales de sensado. c) y e) Curvas ajustadas vs curvas de desorción.

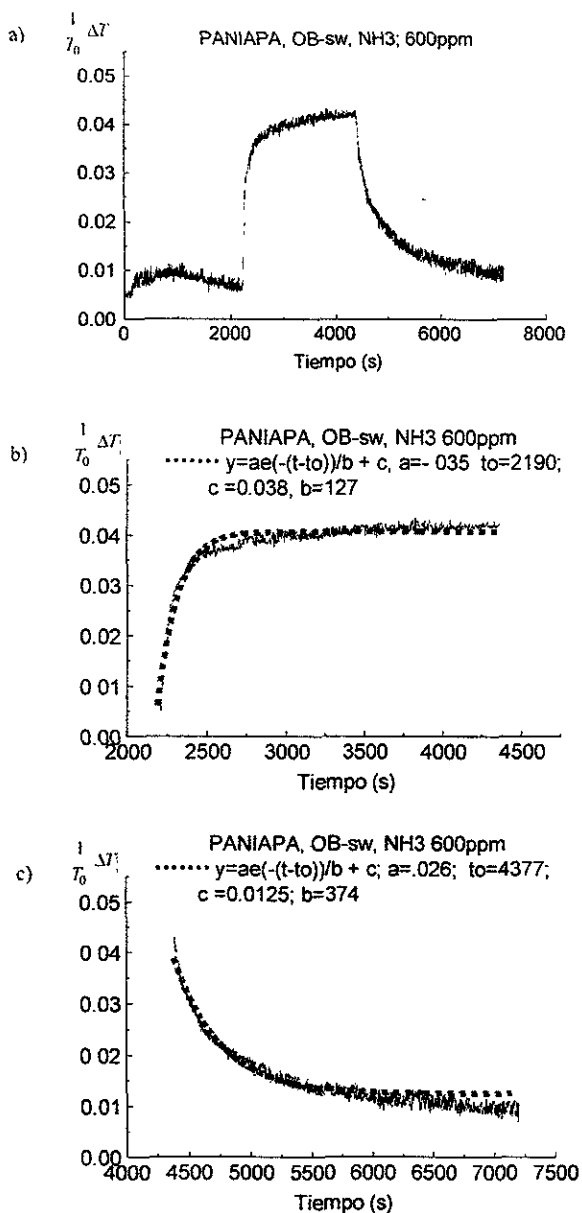


Figura 3.4.4. a) Sensado de la película de PANI-APA (0.24% M de monómero de anilina, sintetizada por baño químico) usando el OB-sw. Flujo de NH3 empleado, concentración indicados en la figura. El valor MDS se toma de la figura 3.4.1 b) Curva de ajuste matemático vs curva experimental de sensado. c) Curva ajustada vs curva de desorción.

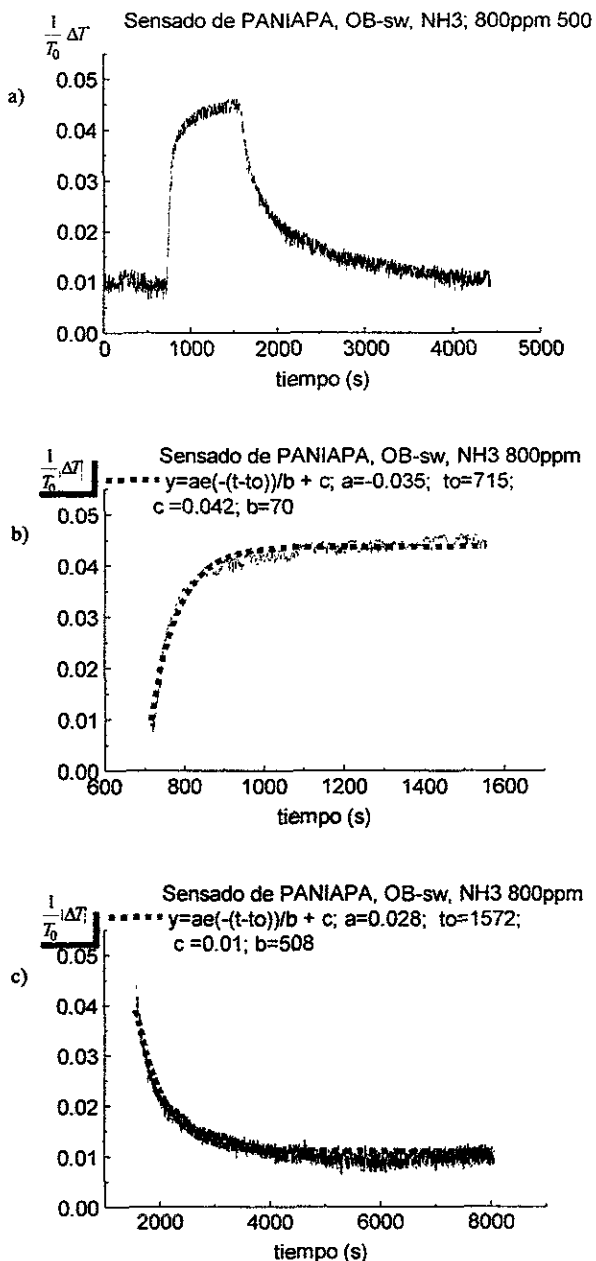


Figura 3.4.5. a) Sensado de la película de PANI-APA (0.24% M de monómero de anilina, sintetizada por baño químico) usando el OB-sw. Flujo de NH3 empleado, concentración indicados en la figura. El valor MDS se toma de la figura 3.4.1 b) Curva teórica vs curva experimental de sensado. c) Curvas teórica vs curva de desorción.

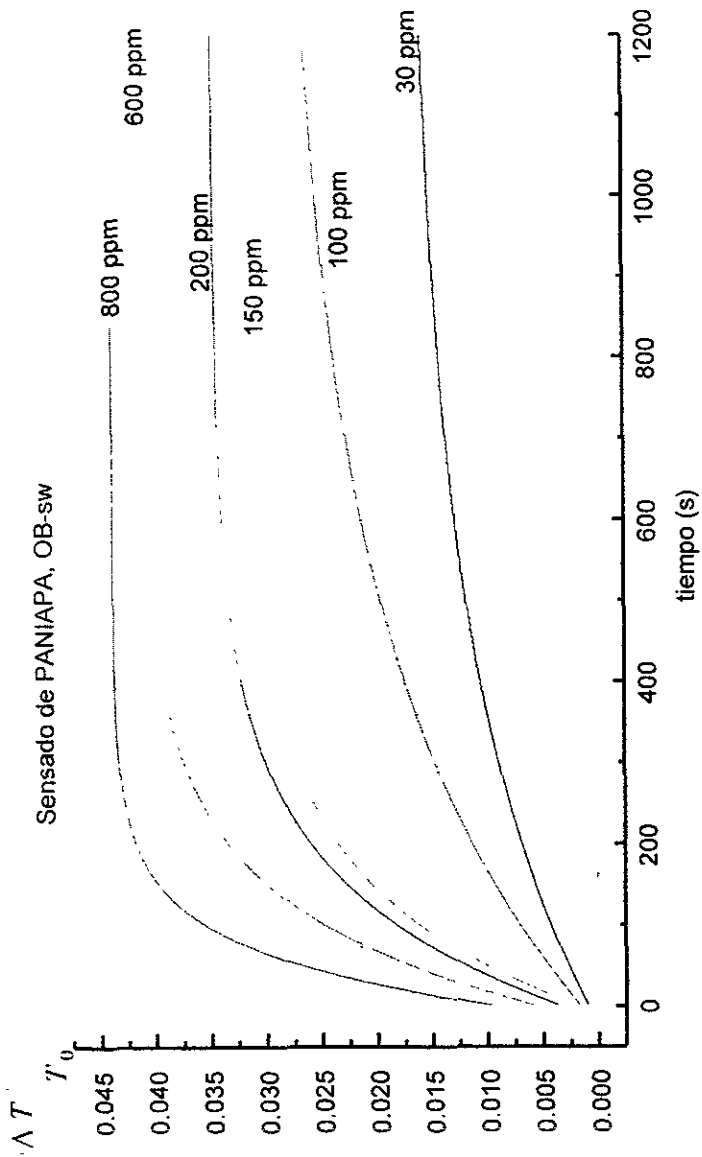


Figura 3.4.6. a) Curvas de ajuste matemático del sensado de la película de PANI-APA (0.24% M de monómero de anilina, sintetizada por baño químico) usando el OB-sw

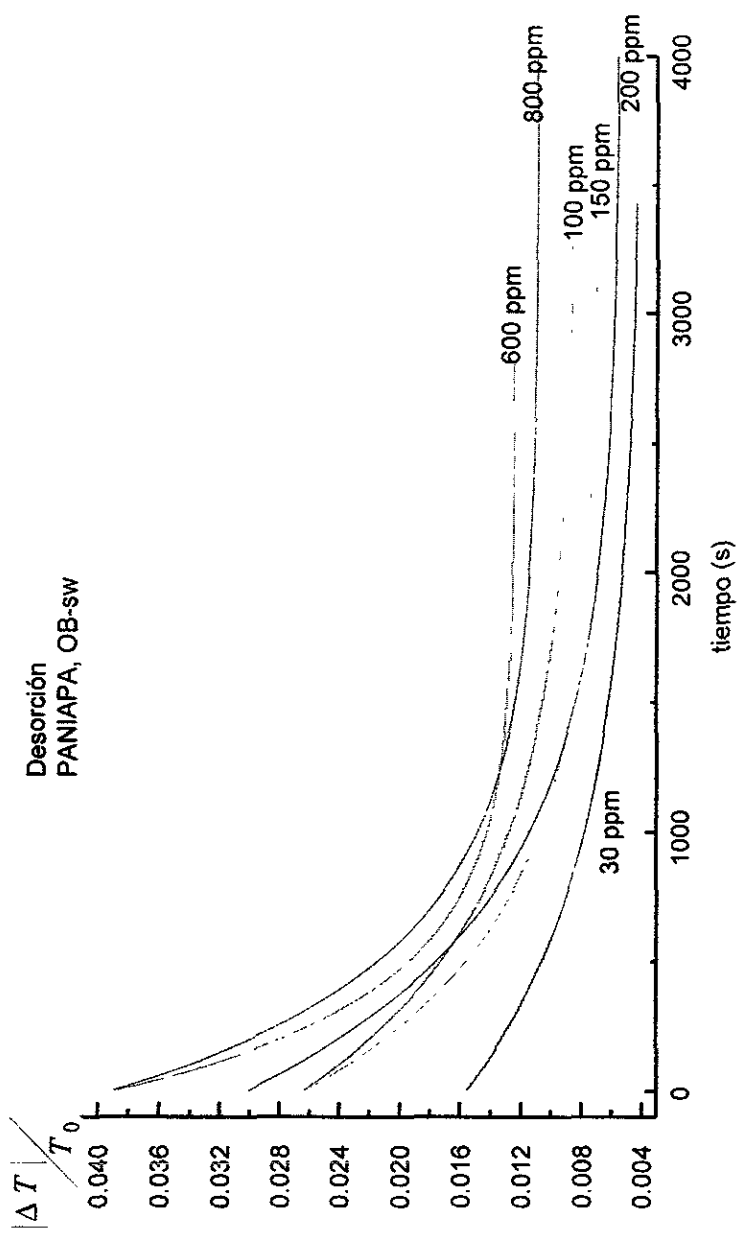


Figura 3.4.7. a) Curvas de ajuste matemático de la desorción de amoniaco en la película de PANI-APA (0.24% M de monómero de anilina, sintetizada por baño químico) usando el OB-sw

3.3 Propuesta de mecanismo de interacción entre NH_3 gas y las películas de polianilina

Las curvas de ajuste obtenidas del modelado de las experiencias de sensado de la película de polianilina depositada sobre sustrato de PMMA, corresponden a una función exponencial del tipo

$$y = ae^{\frac{-t}{b}} + c \quad (3.3.1)$$

donde a , y c son los parámetros empíricos resultantes del ajuste de la función obtenida con respecto a los datos experimentales que conforman la curva de sensado. Originalmente a y c tienen unidades de voltaje, pero al hacer la conversión a cambio de transmitancia quedan sin dimensión. Las unidades de b son segundos y describe con que rapidez crece la curva.

Cuando se trabaja a temperatura ambiente (que en términos prácticos no se considera una temperatura alta), no hay razón para descartar la posibilidad de que la interacción entre las moléculas de amoníaco gaseoso y la película de polianilina sea a través de un movimiento discreto de los sitios activos de la polianilina. Pero del análisis de las curvas de sensado lo que primeramente se observa es que los sitios activos de la polianilina que están expuestos libremente se saturan con partículas gaseosas en el transcurso del tiempo. Esto es, que existe la posibilidad de que N (o el término $[(\text{NH}^+)]$ del análisis hecho en la sección 1.3.4 del modelo teórico), el número de sitios activos por unidad de área, disminuya con W , la cantidad de analito gaseoso que interacciona por unidad de área. Muy presumiblemente en ausencia de factores complicados y difíciles de explicar (cualquier factor que interfiera entre NH_3 y PANI), dN , sea proporcional a dW [88]. Dado que la señal después de exponer la película con N_2 se mostró reversible, asumimos que la formación de una especie quinoide en un sitio activo de la polianilina por la interacción con el NH_3 gas, cause que el poro con el tiempo se llene con moléculas de gas y al modificar el gradiente de concentración de NH_3 gas en el interior de la cámara se recupere la especie dopada al revertir el equilibrio redox

3.3 Propuesta de mecanismo de interacción entre $\text{NH}_3(\text{g})$ y las películas de polianilina

Existe un mecanismo denominado autobloqueo de poros para explicar el grado de oxidación de superficies metálicas [89 - 91] en óxidos cerámicos, el cual establece que la rapidez de absorción de moléculas de oxígeno en la superficie metálica está relacionado con el número de poros disponibles en la superficie del metal. En la polianilina no podemos referirnos a poros, pero lo que sí se tiene en la cadena del polímero, son los sitios activos de los nitrógenos imino. Como aproximación extrapolaremos el tratamiento matemático dado para cerámicos al polímero de polianilina (aunque claro la interpretación debe ser independiente). La función que proponen [89], se deriva de integrar

$$\frac{dW}{dt} = k_1 N \quad (3.3.2)$$

donde k_1 es una constante de proporcionalidad introducida que representa las constantes que a una temperatura fija son independientes del tiempo y

$$\begin{aligned} - dN &= k_2 dW, \\ - \frac{dN}{dt} &= - \frac{dW}{dt} \times \frac{dN}{dW} = k_1 k_2 N = k_3 N \\ \frac{1}{N} dN &= - k_3 dt \\ \log_e \left(\frac{N}{N_0} \right) &= - k_3 t, \end{aligned}$$

donde N_0 es el valor de N a $t = 0$. Integrando las ecuaciones anteriores obtenemos,

$$\begin{aligned} \frac{N}{N_0} &= e^{-k_3 t}, \\ \frac{dW}{dt} &= k_4 e^{-k_3 t}, \\ W &= k_4 (1 - e^{-k_3 t}), \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

donde se asume que $W = 0$ en $t = 0$.

3.3 Propuesta de mecanismo de interacción entre $\text{NH}_3(\text{g})$ y las películas de polianilina

La expresión (3.3.3) es una ecuación asintótica, en teoría W no excede el valor de k_4 , aunque en la práctica a valores de t muy grandes se ve que sí ocurre [88]. La función (3.3.3), la escribimos como

$$W = ae^{\frac{-t}{b}} + c \quad (3.3.4)$$

y resulta ser del tipo (3.3.3). Debemos señalar que las constantes k_1 , k_2 , k_3 y k_4 , que aparecen en el desarrollo matemático de (3.3.3) son parámetros empíricos a los cuales se les da interpretación dependiendo de los fenómenos involucrados en la cinética del experimento. En (3.3.4) a y c son parámetros que se leen directamente de la gráfica. a , indica la amplitud de la curva, c es el ajuste vertical de la curva teórica respecto a la curva experimental y b como ya se dijo nos indica que tan rápido se dispara la curva para una concentración dada de analito en contacto con la película. Observemos que la derivada de (3.3.4) es proporcional a a/b . Experimentalmente el cambio en la señal de la película sensora depende de factores como los sitios activos de la polianilina dopada, la concentración del $\text{NH}_3(\text{gas})$, la distribución de la polianilina en la superficie de la matriz (morfología de la superficie), etc, por lo que no es aventurado afirmar que estén en estrecha relación con a y b .

3.4 Propuesta de un puente óptico diferencial de dc, para la interrogación de películas sensoras de gases

3.4 Propuesta de un puente óptico diferencial de dc, para la interrogación de películas sensoras de gases

Una vez examinado el comportamiento de las películas de polianilina, en el sentido con $\text{NH}_3(\text{g})$, se prueba emplear un arreglo óptico dc-OB, con miras a optimizar los costos de operación en aplicaciones futuras de sentido óptico de películas de polianilina.

El puente óptico dc que proponemos aquí se compone básicamente de una fuente luminosa

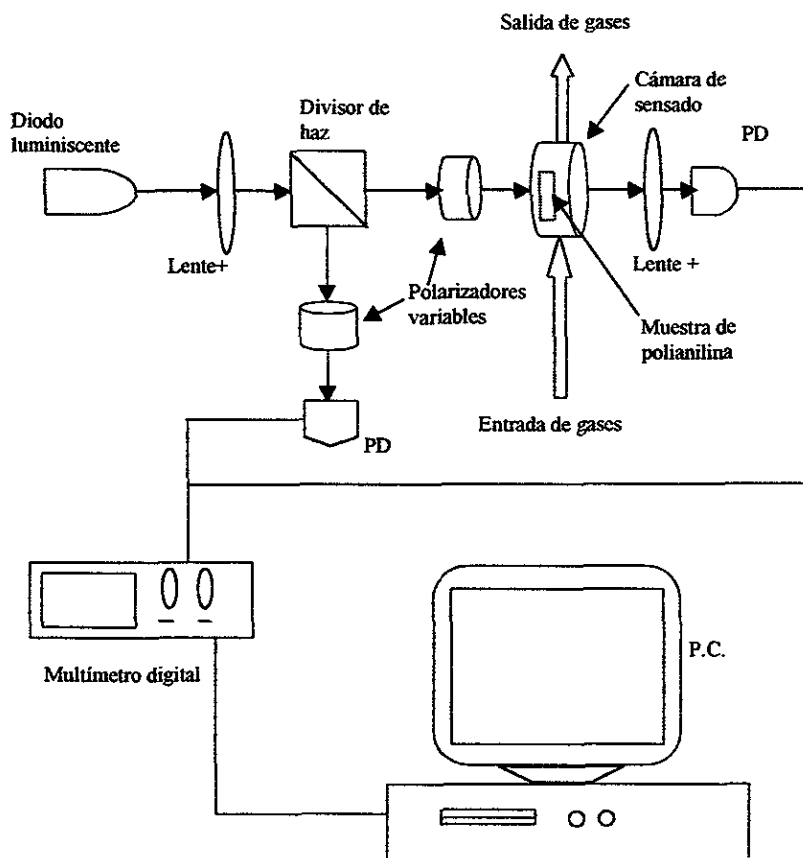


Fig.3.4.1. Arreglo experimental de un dispositivo óptico diferencial de puente nulo dc. Es de menor costo y ocupa un espacio de 50cm × 35 cm.

3.4 Propuesta de un puente óptico diferencial de dc, para la interrogación de películas sensoras de gases

(un diodo LED), divisor de haz, dos PDs independientes, atenuadores para ajustar el puente al punto nulo y un multímetro que registra el cambio de voltaje de los PDs debido al cambio generado por el puente nulo cuando la película sensora interacciona con el gas de sentido. La figura 3.4.1 muestra el arreglo dc que se dispone en el laboratorio de sensores del CI-UNAM. Después de balancear el puente óptico de dc, un estímulo externo, produce una señal dada por [72]

$$V_{sg} = 2 R \kappa P S_1 A_1 \Delta T \quad (3.4.1)$$

La señal mínima detectable (MDS) al igual que en un dispositivo OB-sw se debe al cambio en transmitancia del elemento óptico de sentido OE:

$$|\Delta T|_{min} = \left(2 T_1^2 (L_i + L_e)^2 N_{\delta r} (0) B + \frac{2 N_{\delta w} (0) B}{(S_1 A_1)^2} + \frac{i_{AEN}^2}{(\kappa P S_1 A)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4.2)$$

que como ya se ha visto en el uso del OB-sw, es el parámetro utilizado en el análisis de las curvas de sentido de películas.

No entraremos en una discusión más detallada sobre el OB-dc (el lector interesado, encontrará más información en el anexo II). Lo que es importante señalar, es que el OB-dc, es una opción al uso de un dispositivo OB-sw, ya que los resultados de sentido obtenidos son muy similares. La ventaja que se tiene en un OB-dc es que como se aprecia en la figura 1, no implica el uso de equipo costoso, la fuente de luz puede ser incluso luz blanca [72]. Entre algunas desventajas que tiene un OB-dc frente a un OB-sw, es el ruido en la señal por fuentes luminosas externas, como la luz ambiental, lo cual se soluciona al encerrar al arreglo en un gabinete.

La figuras 3.4.2 y 3.4.3 muestran algunos resultados obtenidos empleando un sistema OB-dc en el sentido de revestimientos de PANI y PANI-APA sobre sustrato de polimetilmetacrilato. La forma de las curvas es ya característica de éste tipo de películas frente a NH_3 gas, lo que abre la posibilidad de emplear un dispositivo de OB-dc en el sentido de películas de materiales que ofrezcan una respuesta óptica similar.

3.4 Propuesta de un puente óptico diferencial de dc, para la interrogación de películas sensoras de gases

Como se puede observar las gráficas de las figuras 3.4.2 y 3.4.3, son mucho menos ruidosas. Pensamos que esto se debe (como se discutió en el apartado 1.2.5) a que usamos un puente no coherente (sw-OB con luz láser). Por lo tanto no existe *speckle* o moteado alrededor del detector.

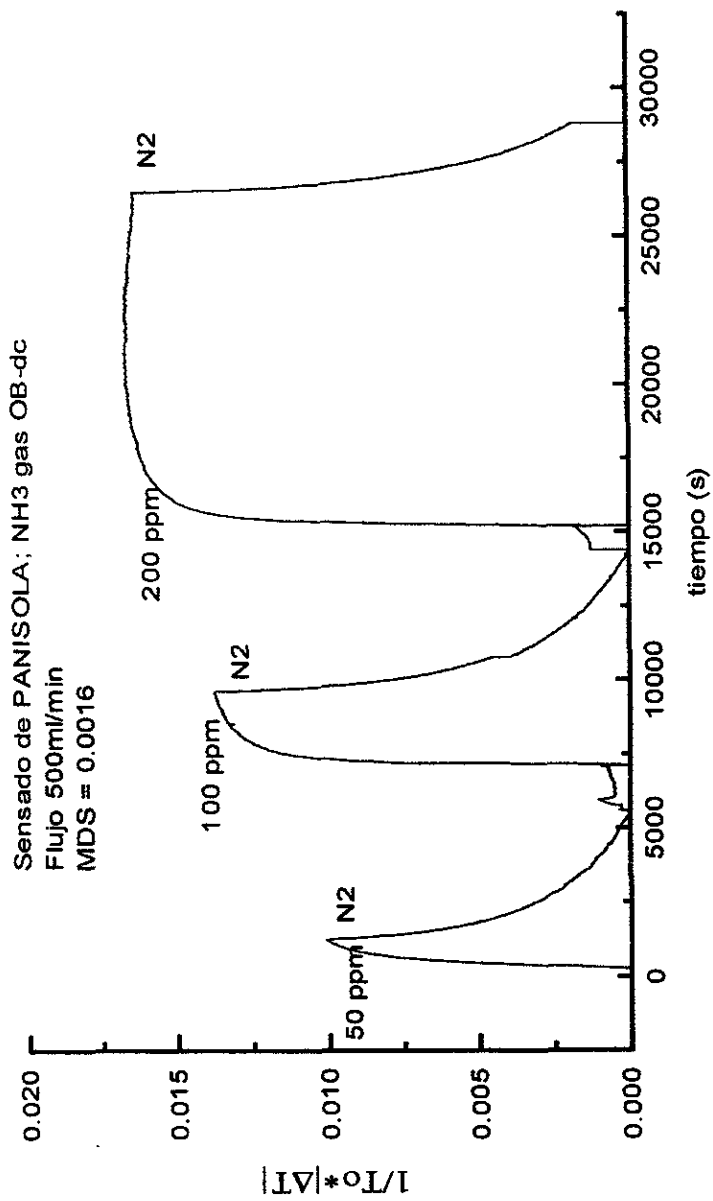


Figura 3.4.2. Sensado del revestimiento de PANI 0.24%M sobre polimetil metacrilato, empleando un arreglo experimental de OB-dc

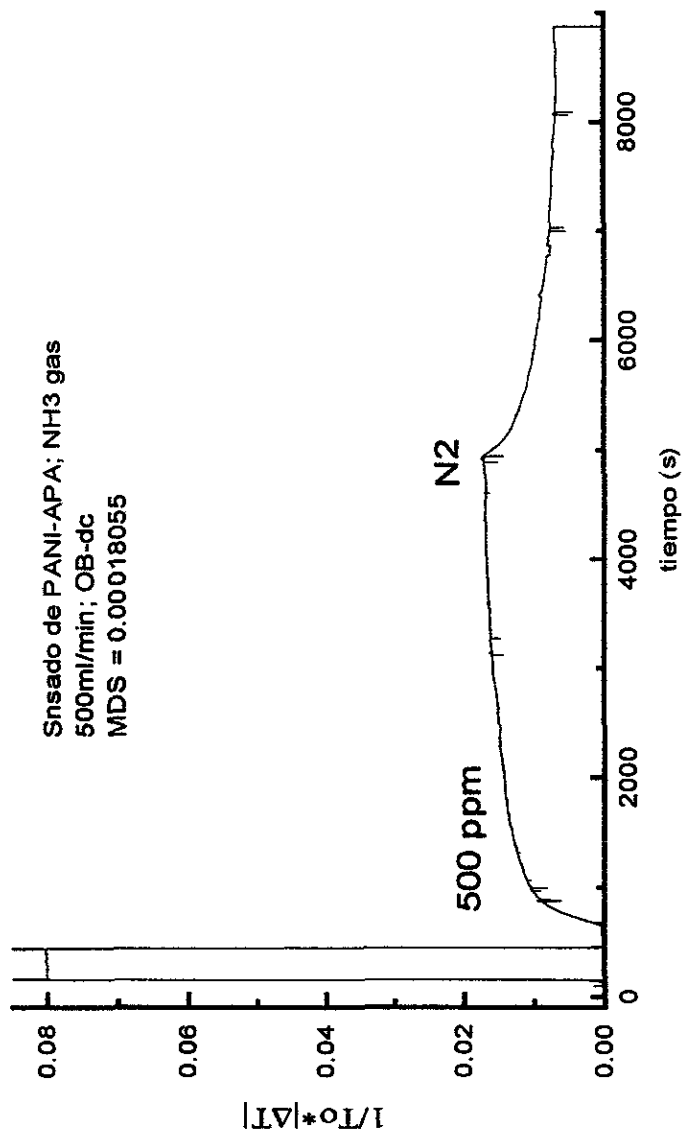


Figura 3.4.3 Sensado del revestimiento de PANI dopada con ácido poliacrílico, PANI-APA 0.24%M de monómero de anilina presente, sobre polimetil metacrilato, empleando un arreglo experimental de OB-dc

4. Conclusiones

En este trabajo se estudió el cambio en transmitancia de revestimientos de polianilina ante la interacción con amoníaco gaseoso. Se trabajó con una técnica óptica en tiempo real, usando un puente óptico sw-OB y uno de dc-OB. Encontramos que la distribución de la polianilina en la matriz polimérica de los revestimientos compuestos, es un factor importante en la interacción de las películas de polianilina con las moléculas de NH_3_{gas} . Basándonos en la reversibilidad del proceso de sensado de las películas compuestas de polianilina y el gas amoníaco reafirmamos que estos materiales son potenciales sensores, pero para fines prácticos de aplicación, proponemos a los revestimientos compuestos de polianilina en matriz de polimetilmetacrilato, como los candidatos idóneos. Por comparación del sensado de depósitos de polianilina, películas compuestas de polianilina co-polimerizadas en matrices de polimetilmetacrilato y polivinilcarbazol con amoníaco, encontramos que la interacción entre el gas de sensado y las películas, se da a nivel superficial. De esta manera descubrimos que: en intervalos de concentraciones de analito grandes (arriba de 1500 ppm en algunos casos), los depósitos de polianilina sola presentan saturación, y en intervalos de concentraciones de NH_3_{gas} de 3.5 ppm a 1000 ppm, es relativamente fácil el distinguir entre dos valores de $\Delta T/T$ generados por dos concentraciones distintas de gas de sensado. Adicionalmente, como una herramienta en el análisis de sensado, sugerimos el empleo del juego de curvas de ajuste matemático lo que permite caracterizar distintas señales de $\Delta T/T$ y elegir el tiempo óptimo de una determinación de sensado. Debemos mencionar que las películas empleadas en este trabajo se usaron durante aproximadamente un año, lo cual a priori habla muy bien de su resistencia mecánica y lento envejecimiento. Se trabajó todo el tiempo en condiciones ambientales, por lo que no se alcanzó la resolución teórica de la técnica OB-sw. Sin embargo ello no impidió el trabajar con valores de $\left(\frac{|\Delta T|}{T}\right)_{\text{min}} \sim 10^{-3}$.

Analizamos que el empleo de flujos de concentraciones conocidas de NH_3_{gas} , es un factor que mejora bastante la resolución en las señales de $\Delta T/T$ en las determinaciones de sensado por que se mejora las condiciones de interacción gas-película. Encontramos que

hay una menor diferencia de respuesta entre películas compuestas de PMMA-PANI, cuando se exponen a bajas concentraciones de NH_3 gas; así como también, es menos sensible al gas de amoníaco una película con menos porcentaje de monómero de anilina presente en la matriz del revestimiento.

Encontramos que el revestimiento de polianilina dopada con ácido orgánico (poliacrílico) preparado por baño químico, presenta una sensibilidad menor a bajas concentraciones de gas de sensado en comparación con el revestimiento de PANI dopada con HCl. Así los experimentos hechos con flujo empleando el revestimiento de PANI dopada con HCl, muestra que no se debe descartar su uso como sensor para la detección de NH_3 gas en el intervalo de concentraciones menores a 10 ppm.

Propusimos un mecanismo cinético de interacción NH_3 gas-Película de PANI, basándonos en el comportamiento asintótico de las curvas teóricas de $\Delta T/T$ obtenidas en función del tiempo. Encontramos que hay cierta concordancia entre la morfología superficial de los gránulos de polianilina en la matriz y el comportamiento asintótico de las curvas modeladas de los experimentos, pero recomendamos un estudio más profundo par interpretar en forma completa los parámetros empíricos de la curva de ajuste. La presente tesis no es un estudio exhaustivo, por lo que se sugiere continuar con el estudio de películas sensoras de polianilina y sus película compuestas. Con esta tesis quedamos en posición de hacer una propuesta bien fundamentada para un sensor de amoníaco gaseoso. Proponemos un dispositivo de bajo costo dc-OB, para su optimización con miras a desarrollarse tecnológicamente en fibra óptica y obtener una sensibilidad que permita registrar concentraciones menores de 3 ppm. Finalmente, sugerimos la aplicación de películas compuestas de polianilina-polimetilmetacrilato en el sensado de NH_3 gaseoso que son útiles en un intervalo desde 3 ppm hasta 600 ppm.

Bibliografia

1. A.A. Tomchenko, V.V. Khatko, I.L. Emelianov, "WO₃ Thick films gas sensors", *Sensor and Actuators B* 46, (1998) 8-14
2. G. Smith, M. Bowen, "Considerations for the utilization of smart sensors", *Sensors and Actuators A* 46-47, (1995) 521-524
3. T. Tanaka, A. Guileux, T. Ohyama, Y.Y. Maruo, T. Hayashi, "A ppb-level NO₂ gas sensor using coloration reactions in porous glass", *Sensors and Actuators B* 56, (1999) 247-253
4. P. Raatikainen, I. Kassamanov, M. Luukkala, "Fibber-optic liquid-level sensor", *Sensor and Actuators A* 58, (1997) 93-97
5. Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, "Cross-sensitivity evaluation of chemical sensors for electronic tongue: determination of heavy metal ions", *Sensor and Actuators B* 44, (1997) 532-537
6. L. Chambon, A. Pauly, J.P. Germain, C. Maleysson, V. Demarne, A. Grisel, "A model for the reponses" of Nb₂O₅ sensors to CO and NH₃ gases. *Sensors and Actuators B* 43, (1997) 60-64
7. G.F. Khan, W. Wernet, "Design of enzyme electrodes for extended use and storage life", *Anal., Chem.*, 69 (1997), 2682-2687
8. K. Domanski, D.L. Baldwin, J.W. Grate, T.B. Hall, J. Li, M. Josowicz, J. Janata, "Development and calibration of field-effect transistor-based sensor array for measurement of hydrogen and ammonia gas mixtures in humid air", *J. Anal. Chem.* 70 (1998) 473-481
9. P. Simon, S. Seketar, B.D. MacCraith, F. Kvasnik, "Near-infrared reagents for fibre-optic ammonia sensors", *Sensors and Actuators B* 38-39, (1997) 252-255
10. M. Penza, E. Millela, F. Musio, M.B. Alba, G. Cassano, A. Quirini, "AC and DC measurements on Langmuir-Blodgett polypyrrole films for selective NH₃ gas detection", *Materials Science and Engineering C* 5, (1998) 255-258
11. T. Rechenbach, U. Schramm, P. Boeker, G. Horner, C.E.O. Roesky, J. Trepte, S. Winter, R. Pollex, J. Bargon, E. Weber, P. Schulze Lammers, "A humidity-independent ammonia sensor based on a quartz microbalance: a test under agricultural conditions", *Sensors and Actuators B* 57, (1999) 255-260

12. L. Deng, H. Tan, Y. Xu, L. Nie and S. Yao, "On-line rapid detection of urease-producing bacteria with a novel bulk acoustic wave ammonia sensor", *Enzyme Microb. technol.* 21, (1997) 258-264
13. F. V. Steenkiste, K. Baert, D. Debruyker, V. Siering, B. van der Schoot, P. Arquint, R. Born, K. Schumann, "A microsensor array for biochemical sensing", *Sensors and Actuators B* 44, (1997) 409-412
14. A. Elamari, "Photon-counting optical-fiber sensor for the detection of ammonia in neurochemicals applications", *Sensors and Actuators B* 38-39 (1997) 183-188
15. J. Niziol, J. Laska, "Conductivity of blends of polyaniline with PMMA and cellulose acetate:aging studies", *Synthetic Metals*, 101, (1999),720-721
16. M. Hirata, L. Sun, "Characteristics of an organic semiconductor polyaniline film as a sensor for NH₃ gas", *Sensors and Actuators A* 40, (1994), 159-163
17. K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojiyama, H. Aida, M. Suita and K. Ishikawa, "Electrical conductivity of carbon- polymer composites as a function of carbon content", *J. Mater., Sci.*, 17, (1982), 1610-1616
18. H. Letheby, "On The production of a blue substance by The electrolysis of sulfate of aniline" *J. Chem. Soc.* 15, (1862) 161-163
19. A.G. Green and A.E. Woodhead, "Aniline-black and allied compounds part I" *J. Chem. Soc. Trans.*, 97 (1910), 2388-2403
20. A.G. Green and A.E. Woodhead, "Aniline-black and allied compounds part II" *J. Chem. Soc. Trans.*, 101, (1912), 1117-1123
21. D.M. Mohliner, R.N. Adams and W. J. Argensinger Jr., "Investigation of The kinetics and mechanism of The anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode" *J. Am. Chem Soc.*, 84 (1962) 3618-3622
22. W.Z. Zhang, J. Feng, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, "Synthesis of oligomeric Anilines", *Synthetic Metals*, 84 (1997) 119-120
23. A.F. Diaz and J.A. Logan, "Electroactive polyaniline films", *J. Electroanal. Chem.*, 111, (1980) 111-114
24. F. Huang, H.L. Wuang, M. Feldstein, A.G. MacDiarmid, B.R. Hsieh, and A.J. Epstein, "Application of thin films of conjugated polymers in electrochemical and conventional

- light-emitting devices and in related photovoltaic devices”, *Synthetic metals* 85 (1997) 1283-1284
25. K.R. Brenneeman, J Feng, Y Zhou, A.G. MacDiarmid, P.K. Kahol and A.J. Epstein, “EPR of mesoscale polyanilines”, *Synthetic metals* 101 (1999) 785-786
 26. J.K. Avialonov, Y. Min, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, “Polyaniline conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level” *Synth. Met.*, 72 (1995) 65-71
 27. J.Joo, V.N. Prigodin, Y. Min, A.G. MacDiarmid and A. J. Epstein, “Phono-induced nonmetal transition of a doped polyaniline” *Phys. Rev. B.* 50, num.16 (1994) 12226-12229
 28. Morrison Thorton, *Organic Chemistry*, 1987, addison Wesley
 29. J. Honzl, M. Tlustakova, *Journal. Polimer Sci, C*, 22 (1968), 451
 30. D.M. Mohinler, R.N. Adams, W. J. Argensinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962), 3618
 31. A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, “Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers”, *Faraday Discuss Chem. Soc.* 88, (1989) 317-332
 32. K.Koziel, M. Lapkowski and E. Genies, “ESR Study of Polyaniline Doping at Various Concentrations of Anions”, *Synthetic Metals*, 88, (1997) 105-106
 33. W. Li, M. Wan, “Porous Polyaniline films high conductivity”, *Synthetic Metals*, 92, (1998) 121-126
 34. J.L. Cadenas, H.Hu, “ Chemically stable conducting polyaniline composite coatings”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55, (1998), 105-112
 35. G. M. Morales, M. Llusa, M. C. Miras, and C. Barbero, *Polymer communications* “Effects of high hydrochloric acid concentration on aniline chemical polymerization”, *Polymer*, 38, num. 20, (1997) 5247-5250
 36. L. Sun, H. Liu, R. Clarck, S. C. Yang., “Double-Strand Polyaniline”, *Synthetic Metals*, 84, (1997) 67-68
 37. A.G. Bedkar, “Effect of monomer concentration and substrate resistance on redox behaviour of polyaniline films”, *Materials Chemistry and Physics*, 84,(1997), 76-81
 38. Y. Fu, R.A. Weiss, “Protonation of polyaniline with lightly sulfonated polystyrene” *Synthetic Metals*, 84, (1997), 103-104

39. M. K. Ram, E. Maccioni, C. Nicolini, "The electrochromic response of polyaniline and copolymeric systems", *Thin Solid Films*, 303, (1997) 27-33
40. F. Hide, C.Y. Yang and J. Heeger, "Polymer diodes with a blend of MEH-PPV and conjugated polyquinone", *Synthetic Metals*, 85, (1997) 1355-1356
41. T.L.A. Campos, D.F. Kersting, C.A. Ferreira, "Chemical Synthesis of polyaniline using sulphhanilic acid as dopant agent into the reactional medium", *Surface and Coatings Tech.*, 122 (1999) 3-5
42. G. Gustafsson, G.M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, N. Colaneri and A.J. Heeger, "The "plastic" LED: A flexible light-emitting device using a polyaniline transparent electrode", *Synth. Met.*, 57 (1993) 4123-4127
43. D.P. Halliday, J.M. EGGLESTON, P.N. Adams, "Visible Electroluminescence from a Polyaniline-Porous Silicon Junction", *Synthetic Metals* 85 (1997) 1245-1246
44. H. Reiss, R.B. Kaner, M.R. Anderson and B.R. Mattes., *Science*, 252 (1991) 1412
45. N. Ahmad and A.G. MacDiarmid, "Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers", *Synth. Met.* 78 (1996) 103-110
46. L. Y. Wang, Ch. S. Kuo and L. Y. Chiang, "Microscope surface characterization of polyaniline-based conducting elastomers", *Synthetic Metals* 84 (1997) 587-588
47. A. G. MacDiarmid, "Polianiline and polipyrrole: where are we headed?", *Synth. Met.* 84 (1997) 27-34
48. S. Mu, J. Kan, J. Lu, L. Zhuang, "Interconversion of polarons of polyaniline during the electrochemical polymerization of aniline", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 446, (1998), 107-112
49. M. Leclerc, J. Guay, L.H. Dao, "Synthesis and characterization of poly(alkylanilines)", *Macromolecules* 22 (1989) 649-653
50. K.-H. Lubert and L. Dunsch, "The influence of protons on the impedance of polyaniline films", *Electrochimica Acta*, 43, num. 7, (1998), 813-822
51. S.K. Dhawan, D. Kumar, M.K. Ram, S. Chandra, D.C. Trivedi, "Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia", *Sensors and actuators B* 40, (1997), 99-103
52. Hyuk-Soo Moon, Jung-Ki Park, "Structural effect of polymeric acid dopants on the characteristics of doped polyaniline composites" *Synthetic Metals*, 92, (1998), 223-228

53. Z. Zuang, "Selective deposition of polypyrrole, polyaniline and nickel on hydrophobic/hydrophilic patterned surfaces and applications", *Synthetic Metals*, 85, (1997), 1375-1376
54. M. E. Jozefowiks, A.J. Epstein, J.P. Pouget, J.G. Masters, A.G. Mcdiarmid, "X-ray structure of The polyaniline derivate poly(*o*-toluidine): The structural Origin of charge localization", *Macromolecules* 24, (1991) 5863-5866
55. Z.H.Wang , A. Ray, A.G. Mcdiarmid, A.J. Epstein, "Electron localization and charge transport in poly(*o*-toluidine): A model polyaniline derivative", *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 4373-4384
56. H.Hu, J.L. Cadenas, J.M. Saniger, "Thin films of polyaniline-poliacrilic acid composite by chemical bath deposition", *Thin Solid Films*, 347, (1999), 242-247
57. H. Shiraka, Y.X. Zhang and K. Akagi. 1993 Cojugated polymers and related materials. The interconnection of chemical and electrónic structure, Oxford University Press.
58. S. D. Neves, M. A. De Paoli, "Photoelectrochemistry of polyaniline supported in a microphorous cellulose acetate membrane", *Synthetic Metals*, 96, (1998), 49-54
59. V.F. Ivanov, O.I. Gribkoca, A.A. Nekrasov, A.V. Vanikov, " Comparative spectroelectrochemical investigation of vaccum evaporated and electrochemically synthesized electrochromic polyaniline films", *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 57-61
60. E.M. Geniès, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* 220 (1987) 67
61. L.Micaroni, M.A. Depaoli (ref 26), *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* 43 (1996) 79
62. W. Göpel, J.Hesse, J.N. Zemel (editors), *Sensors: A Comprehenve survey Vol. 1 Fundamentals and General Aspects*, VCH Publishers Inc., New York (1999)
63. B.E.A. Saleh and M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*. John Wiley and Sons, New York (1991)
64. Pekka Raatikainen, Ivan Kassamakov, Roumen Kakanakov, Mauri Luukkala, *Fiber-Optic Liquid Level Sensor. Sensors and actuators A*, 58, (1997), 93-97
65. L.M. Johnson, F.J. Leonberger, and G.W. Pratt Jr. " Integrated optical temperature sensor", *Appl. Phys. Lett.* 41(2), (1982)134-136
66. M. Izuzu, A. Enokihara, and T. Sueta, "optical waveguide microdisplacement sensor", *Electron Lett.* 18, (1982) 867-870

67. S.Ura, T. Suhara and H. Nishihara, integrated optic interferometer position sensor". J. Lightwave technol. 7(2), (1989) 270-273
68. M. Tabib-Azar, *Integrated Optics, Microstructures, and Sensors*. Kluwer Academic Publishers, USA, (1995)
69. A. García Valenzuela, "Studies on high sensitivity force and displacement sensors", M.S. Thesis, Case Western Reserve University, August (1992);
70. Joel Villatoro, R.M. Petrick, and M. Tabib-Azar "Pd-Coated Fiber Optic Field Hydrogen Sensors" Electrical Engineering and Computer Science Dept. Case Western Reserve University, Submitted; (cortesia del autor)
71. P.V.Lambeck, "Integrated opto-chemical sensors," *Sensors and Actuators B* 8, 103-116 (1992)
72. V. Argueta-Diaz, M.D. Trejo-Valdez, A. Garcia-Valenzuela, "dc and ac Nulling Optical Bridges for sensitive transmittance measurements", *Review. Sci. Intr.*, 71 (8), August 2000, (en prensa)
73. SR850 DSP Lock-in Amplifier, Operating Manual and Programming Reference, Standford Research Systems Inc. 1290-D Reamwood Avenue, Sunnyvale, California 94089 revision 1.3 (6/92)
74. R. Willsch and T Ralph Eds. 1995, *Selected Papers on fiber optics sensors*, SPIE Milestone vol MS 108, SPIE opt. Eng. Press, , Bellingham Washington USA
75. Jin-Chiang-Chiang and A. G. MacDiarmid "Polianiline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime", *Synthetic Metals*, 13, (1985) 193-205
76. P.Topart, P. Hourquebie, "Infrared switching electroemissive devices based on highly conducting polymers," *Thin solid Films* 352, (1999) 243-248
77. M.V. Klein and T. E. Furtak, "Optics", John Wiley & Sons, Second edition, cap. 2
78. Michael BASS, Editor in Chief, "Handbook of optics devices measurements & propieties, Second Edition. Vol.I, 1995, Mac Graw Hill
79. K.kozziel, M. Lapkowskiand E. Vieil. "Microgravimetric and Laser Beam deflection Studies of Redox Reactionsin Polyaniline at Various Concentartions of Doping Anions", *Synthetic Metals* 84, (1997) 91-92

80. Shuizhu Wu, Fang Zeng, Fengxiang Li, Yinlan Zhu, "Ammonia sensitivity of polianilina films via emulsion polymerization", *European Polymer Journal*, 36 (2000) 679-683
81. A. García-Valenzuela, J.M. Saniger, "On the limit to the resolution of photorefractance techniques for sensing analyte concentration at surfaces, *Pure Appl., Opt.*, 7, Num 6, (1998)
82. D. Guidotti, J.G. Wilman and A.J. Ricci., "An optical Bridge Reflectometer for Sensitive Measurement For Ion Implantation Dose," *Appl. Phys.A* 54, (1992) 570-573
83. J. A. Garcia and A. Mandelis, "Study of the thin films palladium/hidrogen system by an optical transmittance method", *Rev. Sci. Instrum.*, 67 (11), (1996) 3981-3983
84. P.A. Gass, S. Schalk, and J R. Sambles, "Highly sensitive optical measurement techniques based on acusto-optic devices", *Appl. Optics*, 33 num 31 (1994) 7501-7510
85. A. Garcia-Valenzuela, M. Peña Gomar, C. García Segundo and V. Flandes Aburto, 1998, "Dynamic reflectometry near the critical angle for high resolution sensing of the index of refraction. *Sensors and Actuators B* 52 (1998) 236-242
86. A. Tozou and R.V. Gegory, "A method to prepare soluble polyaniline salt solutions- *in situ* doping of PANI base with organic dopants in polar solvents", *Symthetic Metals*, 53 (1993) 365-377
87. T. Josseph T. Verdeyen, "Laser Electrónics", second edition, Prentice Hall Series In Solid State Physical Electronics, Nick Holonyak, Jr. Series Editor 587-590
88. U.R. Evans, "The corrosion and oxidation of metals: Scientific principles and practical applications", Londosn Edward Arnold Publishers LTD., cap. XX
89. C.J. Walton, D.O. Sprolws and J.A. Nock, *Corrosion*, 9 (1953) 345-360
90. U. R. Evans, *Nature*, 164 (1949) 909-920
91. F.A. Champions, *Trans. Fraday Soc.*, 41 (1941) 593-615

Edmund Scientific Co.

Certification of Calibration

OPTICAL FLAT

Stock Number	Serial Number	Diameter of Flat	Material	Accuracy	
				Top Surface	Bottom Surface
43408	0120	1"	Quartz	λ/20	Polished

It is hereby certified that this Optical Flat has been tested utilizing a Fizeau Plane Interferometer equipped with an 8" quartz reference flat. This product was fully supported at the time of the test.

Certified By Quality Assurance Dept.
Date July 23, 1997

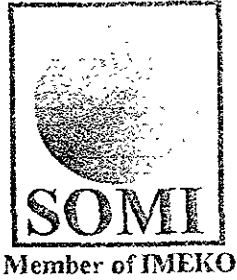
NOTE: The accuracy of these flats is certified in the terms of fractions of mercury wavelengths, lambda equals 5461 angstroms.

(Rev. 7/86)

FORM 105

11110 IN15, A

Anexo I. Certificado de calibración del cristal de cuarzo empleado como estándar en todas las determinaciones de sensado de películas de PANI, usando los OB-sw YOB-dc.



**SOMI XIII
CONGRESO DE
INSTRUMENTACION**

La Sociedad Mexicana de
Instrumentación, A.C.

Otorga el siguiente

DIPLOMA

a: Trejo M., García A., Saniger J., García C.

Por haber obtenido el **SEGUNDO LUGAR** de
Investigación Tecnológica
en el campo de
Materiales y Sensores
Con su trabajo

**Evaluación Teórica-Experimental de la técnica de
reflectometría dinámica para sensores de capa
delgada**


Felipe Lara Rosano
Presidente


Nycia Lara Zavala
Secretaria

Ensenada, Baja California Norte, México
Octubre 1998
Sociedad Mexicana de Instrumentación, A.C.

SOMI XIII fue patrocinado por:
UNAM, CONACYT, CICESE y CI-UNAM

Dc and ac optical nulling bridges for sensitive transmittance measurements

V. Argueta-Díaz, M. Trejo-Valdez, and A. García-Vaicenzuela^{a)}

Laboratorio de Óptica Aplicada, Centro de Instrumentos, Universidad Nacional Autónoma de México,
A.P. 70-180, Cd. Universitaria, México D.F. 04510, México

(Received 9 November 1999; accepted for publication 2 May 2000)

We present a formal comparison between dc and ac nulling optical bridges. We consider their performance in monitoring over long periods of time (several minutes), small and slow (in a time scale of seconds) changes in transmittance of an optical component. We consider two fundamentally different ac optical bridges (OB), an amplitude modulated optical bridge (AM-OB), and a switching optical bridge (Sw-OB). For each OB, we derive a general expression for the minimum detectable change in transmittance ($|\Delta T|_{\min}$), taking into account all the important noises. It is found that under optimum conditions the dc- and AM-OB have similar detection limits imposed by the $1/f$ noise of the photodetectors. It is shown that the Sw-OB can in principle overcome the $1/f$ noise of the detector and approach the shot-noise limit; however, it is sensitive to switching device imperfections (to first order in smallness), which could easily prevent achieving a detection limit below the $1/f$ noise. It is also shown that the Sw-OB has intrinsic advantages over the dc- and AM-OB for its use in remote sensors. It can eliminate more efficiently noise induced along the propagation of light from the sensing point to the photodetector. We conclude that when using low power optics ($P \ll 1$ mW) and considering a bench instrument, the dc- and AM-OB can be used for a target resolution down to $|\Delta T|_{\min} \approx 10^{-5} - 10^{-6}$. The Sw-OB optical bridges should be chosen if $|\Delta T|_{\min} \approx 10^{-6} - 10^{-5}$ is to be attempted. In any case, strict conditions are to be met before considering approaching the detection limits imposed by electronic noises. These conditions are discussed in detail. In particular, atmospheric isolation will be needed in general below $|\Delta T|_{\min} \approx 10^{-4}$. © 2000 American Institute of Physics. [S0034-6748(00)03008-2]

I. INTRODUCTION

Transmittance or reflectance of an optical component can be used in many cases as sensitive indicative of a physical or chemical process. In many cases it is also a relatively simple measurement, making it an attractive principle for new sensor development. For example, changes on transmittance or reflectance of a thin or thick film, or of a waveguide covered by a selective membrane, during or after being exposed to a gas or liquid substance, could be used to monitor the presence of such a substance in the environment.¹⁻³ The transmittance of a porous block of glass with some specific chemical reagent inside its pores, may be used to determine quantitatively the presence of some gas molecules which react with the reagent. This has recently been proposed, but based on color changes of the porous glass.⁴ On the other hand, characterization of the uniformity of the reflectance or transmittance of an optical element (OE) may be an indication of its quality and limitations for certain applications. In these cases one needs to measure very small variations in the transmittance or reflectance which may be changing slowly over time.

On a simple measurement of the transmittance of an OE (using one probe beam and a detector placed after the sample), the detection limit on monitoring small changes of the transmittance is due to the optical source output fluctua-

tions (noise) and instabilities (drifts). The relative intensity noise of a laser typically shows a $1/f$ dependence at low frequencies (below a few kHz).^{5,6} A relatively simple solution to this problem is offered by a nulling optical bridge (OB). At the null point the signal corresponding to the absolute value of transmittance of the sample element is cancelled by an equal but opposite polarity signal due to a reference. The noise on the measurement due to the source fluctuations is cancelled at the nulling point. One would then refer to the OB as being balanced. Another simple OB, which is widely used in spectrometry, consists of taking the ratio of the sample signal with a reference signal obtained from the same optical source. The problem with this technique is that it necessarily requires two independent preamplifiers (as opposed to the subtracting OB) and is more susceptible to electronic and electrostatic-coupled noises, thus, we will not consider it here.

The position sensitive detector described in Ref. 7 may be recognized as the simplest OB. One half of an optical beam is detected by one PD, and the other half by another PD. The photocurrents are subtracted and amplified. The difference signal gives a measure of the position changes of the optical beam. One may integrate the difference signal over a specified time interval to eliminate high frequency noises. It is clear that the light detected by each PD may come from a reference and a sensing beam derived from one optical source. Changes in the power received from either beam would be a measure of the changes in transmittance along the optical path. This OB bridge may be called a dc-OB,

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: argueta@iph.cinvestav.mx

...one is not using any kind of modulation of the light. A straightforward variation of the dc-OB which may reduce time noise consists of modulating the incoming beam at a fixed frequency, subtracting the ac signals due to each beam at the frequency of modulation, and registering the difference signal using a lock-in amplifier. This technique may be categorized as an ac-OB, and has been used to measure temperature changes and the doping dosage in semiconductors.^{8,9} This, however, is not the only possibility of an ac-OB. A rather more involved technique, which may also be recognized as an ac-OB, has been used to measure very small variations of the reflectivity of a mirror in several occasions.¹⁰⁻¹² In this technique, an optical beam is alternately sent to the sample and a reference at a fixed frequency. The difference reflectivity between the sample and reference appears as an ac signal which can be measured very sensitively by a lock-in amplifier. In the latter references a light modulation by a chopper was used to provide an additional signal for reference. In all of the works cited above for the different OB, quite impressive resolution figures have been achieved.

It is well known that the fundamental limit to the resolution is due to the shot noise inherent to the light detection. This limit would, of course, be similar for any kind of OB. However, in practice many other noises are important. How these noises come to limit the performance of either bridge may in general be different. From the work of others it is not clear what the advantages or drawbacks are of the different optical nulling bridges. The aim of this work is to discern what the fundamental differences are in performance and merits of these OBs, and established the parameters to check before considering using either OB.

2. BASIS OF COMPARISON AND DEFINITIONS

To obtain a meaningful comparison, we should consider specific measurement and evaluate the performance of each technique under consideration. We are interested in the real-time monitoring (over periods of several minutes) of small and slow (in a time scale of seconds) changes in the transmittance or reflectance of an OE for sensing purposes. Since we want to resolve changes in a scale of seconds, the bandwidth of detection of the signal cannot be much smaller than 1 Hz. However, since we want to monitor changes over periods of time much larger than one second, the measurements can be limited by very low frequency noise or drifts. For clarity we will only refer to transmittance measurement. However, most conclusions apply as well to reflectance measurement. We will denote the variable of interest as ΔT (small change in the transmittance T). Two questions arise naturally: What is the minimum ΔT that can be measured? and what is the best way of performing these measurements? We will assume the following measurements with all bridges analyzed. The OB is initially balanced. Then the sample element is subject to an external stimulus (interaction with a gas, heating due to a pump optical beam, induced mechanical stress, etc.), and ΔT is monitored through time.

In an OB a light beam (can be coherent or noncoherent) is divided in two equal beams by the use of a beam splitter

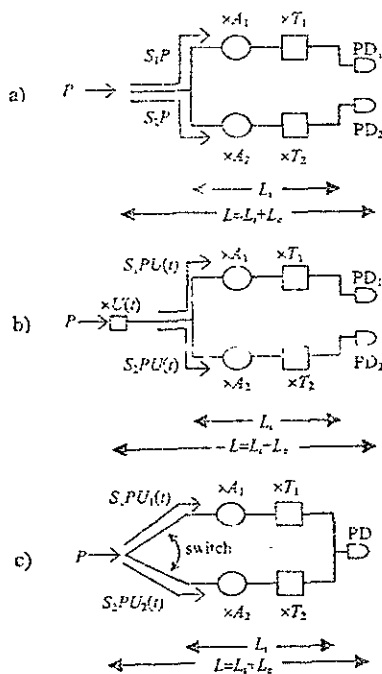


FIG. 1 Schematic illustration of (a) a dc-OB, (b) an AM-OB, and (c) a Sw-OB. P is the incident optical power and is divided into two paths by the factors S_1 and S_2 . The circles denote the variable attenuators (introducing factors A_1 and A_2). The sensing element on path 1 introduces a factor T_1 (transmittance being monitored), and the reference on path 2 a factor T_2 (both being shown as squares). One or two photodetectors are depicted (PD) in each case. The internal length of the bridge L_1 and the total length $L = L_1 + L_2$ are indicated. In the AM-OB a modulator at the entrance (shown as a square) introduces a factor $U(t)$ on both light paths. In the Sw-OB the switching operation is indicated [factors $U_1(t)$ and $U_2(t)$].

and a mirror, or by a 3 dB coupler if using fiber optics (FO). One of the beams (the sensing beam) is transmitted through the sample OE while the second is used as a reference. The transmittance through the sensing and reference arms of the bridge should be as close as possible. When possible, one may use a reference OE, made of the same or similar material and dimensions as the sample OE. This would assure that the transmittance of both OEs have the same temperature dependence. Because of unavoidable asymmetries along the two paths, it will always be required to have a variable attenuator (e.g., two rotating polarizers in series) to balance the bridge to the null point. This is true for any OB.

The three generic types of OB that we are considering are shown schematically in Figs. 1(a)–(c). In the system we denominate dc-OB where each beam is projected into a photodetector (PD). The photogenerated currents are subtracted and fed to an amplifier. For slow changes in the transmittance of the sensing OE, the amplified signal may be filtered by integrating in time the output voltage. The system shown in Fig. 1(b) is similar except that the incoming beam to the OB is amplitude modulated at a fixed frequency f_{am} and the subtracted output currents are fed to a narrow band-pass

ronic filter (lock-in amplifier) centered at f_{mod} . We denote this system as an amplitude modulated optical bridge (AM-OB). The system shown in Fig. 1(c) consists of switches at a fixed frequency f_{sw} the incoming beam between the sensing and reference arm. The photocurrents are added and fed to an op-amp and then to a narrow band-pass filter. This is achieved by using one single PD. We denominate this technique as switching optical bridge (Sw-OB). Of course, for comparison purposes we should assume that the bandwidth of the electronic filters in each case is the same.

For clarity, throughout this article, we will denote quantities on the sensing arm with subscript 1, and on the reference arm with subscript 2. The transmittance of the variable attenuator is denoted by A . The transmittance of the sensing reference sample is denoted by T . The responsivity of a photodetector is denoted by κ (A/W). The split ratio of the beam-splitter/divisor or 3 dB coupler in the case of FO is assumed to be 50%. However, since in practice a small difference will exist, we introduce the split factors denoted by S , which will generally be close to 0.5. Along its travel each arm will be susceptible to air turbidity fluctuations or to scattering losses due to micromechanical vibrations if using fiber optics. We will denote the transmittance factor of the fiber or of the fiber optics as $\exp(-\tau L)$, where L is the effective propagation length (m) from the beam splitter to the PDs. The product τL should be very small compared to one in all cases. Thus we may write $\exp(-\tau L) \approx 1 - \tau L$.

We will denote a random fluctuating term (noise) by a δ , and a small but constant term by a Δ . Thus, we shall write the optical power entering the bridge as $P + \delta P$ (W). The turbidity $\tau = \delta\tau$ (m^{-1}) is very small compared to $1/L$ (if the system is to be useful). The transmittance fluctuation due to turbidity noise would be obtained by integrating $\delta\tau$ along the path L . If L is not too long, we may simply take the product τL for the turbidity induced transmittance fluctuations. We may include the average term $1 + \tau L$ in the compound transmittance $S \times A \times T$ along either light path and ignore it in all subsequent calculations.

The three techniques considered for comparison are schematically shown in Fig. 1. In each case we have explicitly separated two lengths L_1 (for internal) and L_2 (for external). The total length is $L = L_1 + L_2$. L_1 is a measure of the minimum size of the OB that can be obtained with the components used. It can be reduced by improvement in design and development of specific optical components for the OB. L_2 is a measure of the distance from the optical source to the OB and from the OB to the PD(s). This distance may be large compared to L_1 if a remote sensor is sought. In this case the system will probably be based on FO.

III. FORMAL NOISE ANALYSIS

We will derive general expressions for the minimum detectable change in transmittance in each case considered, taking into account all the main noises. A convenient detection circuit for any OB is shown in Fig. 2.¹³ Both photodiodes are connected in parallel but with opposing polarities to the inverting and noninverting input terminals of the op-amp. This arrangement eliminates the need for two independent

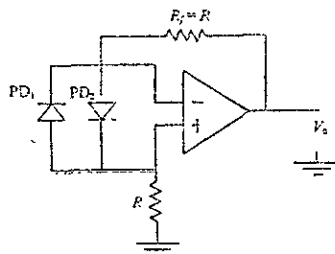


FIG. 2. Proposed detector's preamplifier layout. For the experimental work we used a Motorola TL81C, ac operational amplifier, $R = 10 \text{ k}\Omega$, and Motorola MRD500 photodiodes.

op-amps, and thus, eliminates possible uncorrelated noises between the op-amps. A high common mode rejection ratio ($>100 \text{ dB}$ typical) eliminates electrostatically coupled noise. This design allows the increase of the feedback resistance if needed and reduces thermal noise. In addition, this circuit reduces the possibility of a small phase difference between the photoinduced signals on each PD due to different photodiode or parasitic capacitances, which could be a potential problem in the AM-OB. For the Sw-OB we would include only one PD in the circuit.

A. dc-OB

Since the dc-OB uses two independent PDs, the responsivity will not be identical. A small constant difference on their responsivity, $\Delta\kappa$, will be unavoidable. The difference may be very small if using two photodiodes which were side by side on the mother wafer. But in general, we may write for the responsivity of the sensing PD as $\kappa_s = \kappa + \frac{1}{2}\Delta\kappa$, and for the reference $\kappa_r = \kappa - \frac{1}{2}\Delta\kappa$, where the + and - signs could be interchanged. A randomly fluctuating term of the responsivity, $\delta\kappa$, on each PD will also be present. This noise is related to the Flicker noise of the PDs and it will be included in the additive electronic noises in Sec. III D.

The photogenerated currents at the PDs are given by

$$i_n = (\kappa \pm \frac{1}{2}\Delta\kappa) [(P + \delta P)(W_n + \delta W_n)(1 + L\delta\tau_n) + b_n], \quad (1)$$

where $n = 1$ or 2 , $W_n = S_n A_n T_n$ is the compound transmittance along either arm of the bridge, δW_n are noise fluctuations due to thermal and mechanical noises on any of the components along either arm, and b_n is the background photon flux in (in Watts) entering the PD.

The output voltage from the detection circuit in Fig. 2 is

$$V_0 = 2R(i_1 - i_2) - AEN, \quad (2)$$

where AEN stands for additive electronic noises.

On subtracting the photogenerated currents, the term $1/2(P + \delta P)[W_1(\kappa - 1/2\Delta\kappa) - W_2(\kappa - 1/2\Delta\kappa)]$ appears, which contains the noise fluctuations due to optical source noise and instabilities. Balancing the bridge by adjusting the variable attenuators A_1 and A_2 to cancel this term removes such noise. Thus, at the null point we have $W_1(\kappa + 1/2\Delta\kappa) = W_2(\kappa - 1/2\Delta\kappa)$ and the output voltage is given by the other noise terms only.

$$V_0 = 2R\left[(\kappa + \frac{1}{2}\Delta\kappa)(W_1L\delta\tau_1 + \delta W_1) - (\kappa - \frac{1}{2}\Delta\kappa)(W_2L\delta\tau_2 + \delta W_2) \right] + 2R\kappa(b_1 - b_2) + R\Delta\kappa(b_1 + b_2) + AEN, \tag{3}$$

where we have ignored terms involving the product of two noise fluctuations, since we assume all are very small (i.e., we dropped terms of second order in smallness).

Assuming $\delta\tau_1$ and $\delta\tau_2$ are two uncorrelated stochastic processes (correlated components would cancel in the subtraction), their contribution to the root mean square (rms) value of the voltage noise fluctuation will add up. Recalling that, one must add the average square fluctuation of all uncorrelated noises and assuming $\delta\tau_1$ and $\delta\tau_2$ have identical statistics, we may replace the corresponding terms by a single term: $\sqrt{2}\delta\tau$, since $\langle\delta\tau_1^2\rangle + \langle\delta\tau_2^2\rangle = 2\langle\delta\tau^2\rangle = (\sqrt{2}\delta\tau)^2$. Upon similar considerations for δW_1 and δW_2 we have

$$V_0 = 2^{3/2}R\kappa P(WL\delta\tau + \delta W) + 2R\kappa(b_1 - b_2) + R\Delta\kappa(b_1 + b_2) + AEN, \tag{4}$$

where we replaced $W_1(\kappa + 1/2\Delta\kappa) = W_2(\kappa - 1/2\Delta\kappa) \equiv \kappa W$. The terms due to the background radiation in (5) should be reduced, by proper optical isolation of the system, to the point where the average power flux from the optical source on each PD exceeds by many orders of magnitude that from background radiation (this is commonly an easy task for visible wavelengths). Also, whatever background radiation is left one must ensure it is equally distributed between both PDs ($b_1 = b_2$). Thus, fluctuation of the background radiation will not contribute importantly to the overall noise. We have shown these terms explicitly in Eqs. (3) and (4) because they show that the null point in a dc-OB may not exactly coincide with the minimum output voltage condition, but with the minimum output noise condition. Having noticed this from now on we will drop these terms.

After balancing the bridge, an external stimulus to the sensing OE produces a signal given by

$$V_{sg} = 2R\kappa P S_1 A_1 \Delta T, \tag{5}$$

where we dropped terms of second order of smallness (we are assuming a very small ΔT , comparable to the noise fluctuations).

Every fluctuating term, being a stochastic process, has a power spectrum density N_x associated with it, where x may be $\delta\tau$, δW , or any of the AEN. N_x is in general a function of frequency (of unit $[x]^2/\text{Hz}$, where $[x]$ is the unit of x), although some of the important noises have a flat spectrum. Assuming a small enough bandwidth (say a fraction or 1 Hz), the rms noise voltage is

$$(\delta V_0)_{\text{rms}} = [2^3(R\kappa P)^2\{(WL)^2 N_{\delta\tau}(0) + N_{\delta W}(0)\}B + (2R)^2 i_{\text{AEN}}^2]^{1/2}, \tag{6}$$

where $N_{\delta\tau}(0)$ and $N_{\delta W}(0)$ are the power spectral density of the turbidity fluctuations and compound transmittance at and close to zero frequency. The noise contribution from the AEN is given by $(2R)^2 i_{\text{AEN}}^2$, where i_{AEN}^2 is the average

square value of the current noise over the specified bandwidth (Sec. III). The minimum detectable signal (MDS) is calculated by equating the magnitude of a voltage change due to a transmittance change of the sensing OE to the rms output voltage noise: $|V_{sg}|_{\text{min}} = (\delta V_0)_{\text{rms}}$ (i.e., a signal to noise ratio of 1). From this equation one obtains the minimum detectable ΔT as

$$|\Delta T|_{\text{min}} = \left(2T_1^2(L_i + L_c)^2 N_{\delta\tau}(0)B + \frac{2N_{\delta W}(0)B}{(S_1 A_1)^2} + \frac{i_{\text{AEN}}^2}{(\kappa P S_1 A_1)^2} \right)^{1/2}, \tag{7}$$

where we have explicitly written $L = L_i + L_c$ for direct comparison with the corresponding results for the other OBs below.

B. AM-OB

In the modulated optical bridge the incident power is ideally $P(t) = PU(t)$, where $U(t)$ is a periodic function oscillating between U_{max} (less but close to 1) and U_{min} (close to zero) at a frequency f_{am} (e.g., a shifted sinusoid). We should consider a randomly fluctuating envelope of the modulating function, $U = U(t)(1 + \delta u)$, to account for imperfections of the modulating device. Note, however, that the modulation of light is done before dividing the original beam in the reference and sensing beams. To first order in smallness, the noise fluctuation due to δu is equal in both beams and cancels on subtraction at the null point. For comparison purposes we should assume the same detection circuit in Fig. 2. The output voltage at the null point is found to be

$$V_0 = 2^{2/3}R\kappa PU(t)[WL\delta\tau + \delta W] + AEN, \tag{8}$$

while the signal is

$$V_{sg} = 2R\kappa P S_1 A_1 U(t)\Delta T. \tag{9}$$

By using a phase sensitive amplifier at the output of the op-amp, synchronized with the amplitude modulation (lock-in), we may have a very narrow bandwidth of one or a fraction of a Hertz.

It is not difficult to see that the power spectral density of the product $\delta\tau U(t)$ and $\delta W U(t)$ integrated over a small bandwidth B around the frequency of modulation f_{am} (where the signal is), is given by $N_{\delta\tau}(0)B$ and $N_{\delta W}(0)B$, respectively. Thus, the minimum detectable transmittance change is given by

$$|\Delta T|_{\text{min}} = \left(2T_1^2(L_i + L_c)^2 N_{\delta\tau}(0)B + \frac{2N_{\delta W}(0)B}{(S_1 A_1)^2} + \frac{(i_{\text{AEN}}^2) f_s}{(\kappa P S_1 A_1)^2} \right)^{1/2}, \tag{10}$$

In this case, the background radiation is not an issue, since this is not modulated, and furthermore, the associated power spectral density fluctuations of it will decay for increasing frequencies. The same applies to the following OB.

C. Sw-OB

Switching the input beam from the reference path to the sensing path should be possible with different optical devices. In the typical optical laboratory the easiest choice for implementing a free-space system is the use of a chopper. The chopper is aligned so that the blades cut alternately either beam. One limitation of using a chopper is that not too high frequencies can be attained (usually less than 4 kHz). For a compact system using FO there are (or can be developed) electro-optic or acousto-optic devices that may allow to switch light between different fibers at high frequencies. One of the possible advantages of this technique (as discussed below) is for a remote sensor, such that the bridge is far away from the optical source and detector.

Let us consider a specially designed switch and define the time functions $U_1(t)$ and $U_2(t)$. Each function is a shifted sine wave switching between U_{max} (less but close to 1) and U_{min} (close to zero) at a frequency f_s . If they are exactly 180° out of phase, we have $U_1(t) + U_2(t) = \text{constant}$. In this case we need only one photodiode. Here we also must consider the switching functions times an envelope containing a randomly fluctuating term to account for switch imperfections. $U_1 = U_1(t)(1 + \delta u_1)$ and $U_2 = U_2(t) \times (1 + \delta u_2)$. Again, for a meaningful comparison, we should assume the same circuit in Fig. 2, except that here only one photodiode is used. The output voltage due to the photogenerated current is

$$V_0 = 2R\kappa(P + \delta P)[(W_1 + \delta W_1)(1 + L_1\delta\tau_1) \times U_1(t)(1 + \delta u_1) + (W_2 + \delta W_2)(1 + L_2\delta\tau_2) \times U_2(t)(1 + \delta u_2)] + \text{AEN.} \quad (11)$$

Balancing the bridge to the null point requires $W_1 = W_2 = W$. Thus, at the null point, we have

$$V_0 = 2R\kappa[PW + \delta PW + PWL_c\delta\tau + P\{\delta W_1U_1(t) + \delta W_2U_2(t)\} + PWL_d[\delta\tau_1U_1(t) + \delta\tau_2U_2(t)] + PW\{U_1(t)\delta u_1 + U_2(t)\delta u_2\}] + \text{AEN.} \quad (12)$$

where again, we dropped terms of second order in smallness. As previously, we may assume $\delta\tau_1$ and $\delta\tau_2$ are two uncorrelated stochastic processes with identical statistics and replace $[\delta\tau_1U_1(t) + \delta\tau_2U_2(t)]$ by a single term, $\sqrt{2}\delta\tau U(t)$. Upon similar assumptions we may replace $[\delta W_1U_1(t) + \delta W_2U_2(t)]$ by $\sqrt{2}\delta W U(t)$ and $PW\{U_1(t)\delta u_1 + U_2(t)\delta u_2\}$ by $\sqrt{2}PWU(t)\delta u$. These are the products of an harmonic function of frequency f_s times a randomly fluctuating term. Again, it is not difficult to show that the power spectral density of the products $\delta\tau U(t)$, $\delta W U(t)$, and $\delta u U(t)$, integrated over a bandwidth B around the frequency f_s , is given by $N_{\delta\tau}(0)B$, $N_{\delta W}(0)B$, and $N_{\delta u}(0)B$, respectively.

The signal due to a change in transmittance of the sensing OE is

$$V_{ss} = 2R\kappa PS_1 A_1 U_1(t) \Delta T. \quad (13)$$

which is a signal at the frequency of switching (and its harmonics if using other than sine functions in switching). As

previously said, we should use a lock-in amplifier to recover the signal with a narrow bandwidth of a fraction or 1 Hz. Thus, the rms output voltage noise is

$$(V_0)_{rms} = [(2R\kappa)^2\{W^2N_{\delta P}(f_s) + (PWL_c)^2N_{\delta\tau}(f_s) + 2(PWL_c)^2N_{\delta\tau}(0) + 2P^2N_{\delta W}(0) + 2(PW)^2N_{\delta u}(0)\}]B + (2R)^2i_{AEN}^2]^{1/2}. \quad (14)$$

the MDS in this case is

$$\{\Delta T\}_{min} = \left(\frac{T_1^2 N_{\delta P}(f_s) B}{P^2} + (T_1 L_c)^2 N_{\delta\tau}(f_s) B + 2(L_1 L_2)^2 N_{\delta\tau}(0) B + 2T_1^2 N_{\delta W}(0) B + \frac{2N_{\delta W}(0)B}{(S_1 A_1)^2} + \frac{(i_{AEN}^2) f_s}{(\kappa P S_1 A_1)^2} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

D. Additive electronic noises

The primary source of noise in the circuit in Fig. 2, are or can be the shot noise associated to each of the photoinduced currents (these noises are independent and do not cancel on the subtraction at the null point), Johnson noise of the load resistors, Johnson noise of the detectors resistance, $1/f$ noise in the op-amp and photodiodes, op-amp current, and voltage input noises. All these noises are uncorrelated and thus, their average squared contributions add up. The averaged squared current fluctuations may be written as

$$i_{AEN}^2 = 2qIB + \frac{4k\theta dB}{R_d} + \frac{4k\theta_f B}{R_f} + \int \frac{\beta_0 i}{f_d} df_d + i_{op-amp}^2 \quad (16)$$

where q is the electron charge, i is the average currents in the PDs $i = \{i_1\} + \{i_2\}$, k is Boltzmann's constant (1.38×10^{-23} J/K), θ is the temperature (K), R_d is detector's shunt resistance, $R_f = R$ is the feedback resistance, β_0 (A) is an empirical factor determining the strength of the Flicker noise ($1/f$ noise), f_d is a difference frequency (see below); i_{op-amp}^2 is the preamplifier noise (A²) over the specified bandwidth. i_{op-amp}^2 may have itself a contribution from internal Flicker noise.

By choosing the appropriate op-amp and for signals of not too high a frequency, the noise term i_{op-amp}^2 may be negligible. Increasing R_f could make negligible Johnson's noise due to the feedback resistor. However, there are practical limitations on this, since the op-amp may get saturated. A common situation is to have incident optical power in the range of a few μ W to a few mW. Most op-amps saturate at an output of about $V_{max} = 10$ V. If the instrument is to be capable of monitoring changes in transmittance of $(\Delta T)_{max}$, then the value of R_f should be $R_f \leq V_{max} / \kappa P S_1 A_1 (\Delta T)_{max}$. For most photodiodes the detector's shunt resistance is appreciably larger (hundreds of M Ω), thus we may ignore Johnson's noise of the detector in comparison to that of the feedback resistance. This leaves,

$$i_{AEN}^2 = 2qIB + \frac{4k\theta_f B}{R_f} + \int \frac{\beta_0 i}{f_d} df_d \quad (17)$$

The term due to $1/f$ noise is commonly attributed to carrier mobility fluctuations in the semiconductors and may vary due to manufacturing related defects or surface states. Mobility (μ) fluctuations cause fluctuations in the diffusion length (L_d) of carriers in the PD ($L_d \propto \mu^{1/2}$), and thus result in fluctuations of the responsivity of the PD (since the diffusion length and responsivity are related in a linear way).

If we assume a noise fluctuation on the responsivity of the PDs, $\kappa \rightarrow \kappa + \delta\kappa$, a first order noise term appears in the dc-OB and am-OB. $P(W_1\delta\kappa_1 - W_2\delta\kappa_2)$ and $P U(t) \times (W_1\delta\kappa_1 - W_2\delta\kappa_2)$, respectively. Since $\delta\kappa_1$ and $\delta\kappa_2$ are two uncorrelated stochastic processes of identical statistics, their rms contributions add up and we may replace the latter of these terms for $\sqrt{2}f \delta\kappa$ and $\sqrt{2}f U(t) W \delta\kappa$.

In the dc-OB, the contribution to the mean square noise of the term $\sqrt{2}PW\delta\kappa$ results in the $1/f$ noise integral in Eq. (17) with $f_d = f$.¹⁴ We may add a factor of $1/2$ and do the integral around $f=0$ with limits $\pm B$, where B is the bandwidth (this is in the convention of double-sided power spectral density function). However, a thin interval around $f=0$, from $f = \pm f_1$, must be excluded. f_1 cannot be zero, otherwise we would obtain infinite noise. In practice, one cannot measure noise at zero frequency. f_1 is chosen according to the total time, t_{tot} , it takes to obtain a measurement ($f_1 \approx 1/t_{tot}$). For our purposes, in this article it may vary between several seconds and less than an hour. Thus, f_1 could vary between ≈ 0.1 and 0.001 Hz.

In the AM-OB the noise $\delta\kappa$ is multiplied by the periodic function $U(t)$. Using standard noise analysis tools, it is not difficult to see that the power spectral density of $U(t)\delta\kappa$ consists of a replica of the power spectrum of $\delta\kappa$ but centered at the frequency of the modulating function $U(t)$, i.e., at f_s . This results in the corresponding integral in Eq. (17) but with $f_d = f - f_s$ and integration limits $f_s \pm B$. Similarly as before, we must exclude a thin interval from $f = f_s \pm f_1$, otherwise we would obtain infinite noise. Again, we have $f_1 \approx 1/t_{tot}$. (In the convention of double-sided power spectral density function we would add a factor of $1/2$ and integrate additionally around $-f_s$.)

Thus, in the dc- and AM-OB the contribution to the total mean square noise of the Flicker noise of the PDs is equal and is given by

$$\int_{f_1}^{f_1+B} \frac{-B\beta_0 f}{f} df = i\beta_0 \ln \left(\frac{f_1+B}{f_1} \right) \approx i\beta_0 \ln(B/f_1) \\ = -i\beta_0 \ln(f_1/B), \quad (18)$$

where we have used $f_1 \ll B$ (i.e., $t_{tot} \gg 1/B \approx 1$ s). It is important to note that in photodiodes the power spectral density of the $1/f$ noise is proportional to the mean current and not to its square.^{14,15} Thus, the $1/f$ noise behaves as the shot noise, and when it is larger at a given frequency it remains larger for any optical power in the system. The factor β_0 is obtained empirically from measurements and may vary greatly between similar devices. Manufacturers do not report the value of β_0 . One may relate the β_0 (A) to the corner frequency, f_c (Hz) of the $1/f$ noise, i.e., the frequency where $1/f$ noise is equal to the shot noise. We have $\beta_0 \approx 2qf_c$, where q is given in Coulombs. The corner frequency is typi-

cally below 1 kHz. Let us consider that by using reasonably good photodiodes f_c lies in the range $10^2 - 10^3$ Hz.

In comparison, the integral corresponding to $1/f$ noise can be neglected in the Sw-OB if the frequency of operation is above f_c . This is seen from the fact that the noise term at the null point (first order in smallness) corresponding to responsivity fluctuations of the PDs is $PW[U_1(t) + U_2(t)]\delta\kappa$ and $U_1(t) + U_2(t) = \text{constant}$. Thus, the power spectral density is centered at $f=0$. The signal, on the other hand, is at the frequency of switching. This is an important merit of the Sw-OB.

IV. DIRECT COMPARISON OF THE $[\Delta T]_{\min}$: GENERAL GUIDELINES

Equations (7), (10), and (15) give the $[\Delta T]_{\min}$ for the three OBs being considered, and allow a direct comparison. The only difference between the dc-OB and the AM-OB is that the AEN noise term is evaluated at the frequency f_s . However, the shot noise and thermal noise have a flat spectrum, and thus contribute equally in both cases. The $1/f$ noise contribution to the total noise, on the other hand, was shown in Sec. III D to be equal in the dc- and AM-OB. Thus, unless background radiation, or electrostatic coupled noise into the detectors' circuitry, cannot be eliminated (considered negligible above), the AM-OB presents no advantages compared to the dc-OB; and, thus, one should prefer the dc-OB since it is simpler.

In the Sw-OB, we have more terms. The term due to the incident power fluctuations $T_1^2 N_{\delta P}(f_s) B/P^2$ may limit the performance. However, if a high enough frequency is used, the power spectral density of power fluctuations $N_{\delta P}(f)$ may decrease to negligible values, leaving only the shot noise, which is included in the AEN terms; so this term could be discarded. However, it must be kept until the $N_{\delta P}(f)$ is known and shown to be negligible at the achieved f_s .

If a bench instrument for laboratory use is being designed, then the external length L_e should be reduced to zero. In this case, turbidity, micromechanical, and thermally induced noises affect equally all the OBs. There is no advantage in this respect of the Sw-OB, and only if the latter noises are brought below the $1/f$ noise of the detectors could we see an advantage of this OB. However, we have an additional noise term due to imperfections of the switching device: $2T_1^2 N_{\delta s}(0)B$. This term could easily be the limiting noise. We can give no general considerations on this noise since it may vary greatly between different switching devices, but it seems very probable that this noise can be appreciably larger than the AEN considered (see Sec. V below). This appears as an important drawback of the Sw-OB, since it may not allow to overcome the $1/f$ noise of the PD and see an improvement on performance compared to the other OBs. Thus, this is an important issue to investigate in the future. Nevertheless, at this point we may conclude that if a bench instrument is considered, and given a target resolution limit, this should be compared with limit imposed by the $1/f$ noise in the dc-OB. If the target limit resolution is larger than one should choose the dc-OB since it is simpler.

From Eqs (7), (10), and (15), we see the other case

where the Sw-OB presents intrinsic advantages is when a remote sensor is sought, i.e., for large L_e . In this case the split point (between reference and sensing paths) should be as close as possible to the bridge. Similarly, the path of both beams should merge together as soon as possible behind the bridge (minimize L_r). Beams will not interfere since they are separated in time. The external length can be very large compared to the bridge dimensions (L_c). Also, strong turbidity variations (random losses along the incoming and outgoing fibers) will in general not be in our control and will most probably be the limiting noise. In this case, the term due to turbidity along the path L_e is proportional to the power spectral density of turbidity fluctuations $N_{\delta\tau}$ at the frequency f_s , which could be orders of magnitude below its value at lower frequencies. Again, one should know $N_{\delta\tau}(f)$ in order to establish the frequency of operation f_s . Assuming this is the limiting noise for a remote sensor, it is clear the Sw-OB may perform much better than the others.

V. SOME REPRESENTATIVE NUMBERS

Among all noises, the shot noise and Johnson's noise of the feedback resistor of the preamplifier are always present in a well defined manner and can be used as a reference. These noises alone give a rms value of the current noise of $\sqrt{2qiB + 4k\theta_j B/R_f}$, where we should recall that i is the sum of the average currents generated in the PDs, $i = \{|i_1|\} + \{|i_2|\}$. Clearly, the shot noise is a function of the average optical power detected by each PD. We have $i = 2\kappa P_d$ for the dc-OB, and $i = \kappa P_d$ for the AM- and Sw-OB, where $P_d = S_1 A_1 T_1 P$. Thus, the relative importance between them depends on the optical power used.

Since the OBs would be used when very small transmittance changes are to be measured, a reasonable limit for $(\Delta T)_{\max}$ measurable by these instruments could be $(\Delta T)_{\max} = 0.1$. As previously said, let us consider an optical power in the range $1 \mu W - 1 mW$ (typical range when using lasers diodes, LEDs, SLIDs, or white light sources). Then from $R_f \leq V_{\max}/\kappa P S_1 A_1 (\Delta T)_{\max}$ and assuming $V_{\max} = 10 V$, we obtain, $R_f \leq 500 k\Omega$. For $R_f = 500 k\Omega$ the contribution of Johnson's noise inside the square root at $\theta = 300 K$ is $(3.31 \times 10^{-26} A^2)$. Assuming a responsivity of $0.4 A/W$ (typical of silicon photodiodes in the red part of the visible range), the contribution of the shot noise is $(2.6 \times 10^{-19} A^2/W) P_d B$ for the dc-OB and half this value for the ac-OBs. Thus, the shot noise dominates for an optical power reaching the PDs above $\approx 10^{-7} W$. Thus, for $A_1 \approx 1, T_1 \approx S_1 \approx 0.5$, shot noise dominates over Johnson's noise over all the optical power range considered. Assuming a $B = 1 Hz$, $P = 1 \mu W - 1 mW$, $S_1 = T_1 = 0.5$, and the attenuator factor $A_1 \approx 1$, the rms noise current due to the shot noise alone is $(i_{AEN}^2)^{1/2} = \sqrt{2qiB} = 2.5 \times 10^{-13} - 8.1 \times 10^{-12} A/(Hz)^{1/2}$, and the MDS is $|\Delta T|_{\min} \approx 1.2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-8}$, for the dc-OB. For the ac-OBs the latter values are $1/\sqrt{2}$ times less

As the optical power reaching the PDs decreases, Johnson's noise become dominant. For a $1 Hz$ bandwidth and $R_f = 500 k\Omega$ we have $(i_{AEN}^2)^{1/2} = \sqrt{4kT_f B/R_f} = 1.8 \times 10^{-14} A/(Hz)^{1/2}$. Assuming $P = 10^{-7} W$, $\kappa = 0.4 A/W$ and

no turbidity nor $1/f$ noise, the limit resolution is equal for all OB and is $|\Delta T|_{\min} \approx 1 \times 10^{-5}$. For smaller P 's, $|\Delta T|_{\min}$ increases in the same proportion.

In the Sw-OBs, if the signal frequency is above f_c , the $1/f$ noise of the photodiode has decreased below the shot noise and the above estimates will be the fundamental limit to the resolution. In the dc- and AM-OB, however, $1/f$ noise will be present and result in larger limits to the resolution. Assuming $f_1 = 0.1 - 0.001 Hz$, $B = 1 Hz$, and $f_c = 10^2 - 10^3 Hz$ (common in commercial photodiodes), we find that $1/f$ noise dominates. The limit resolution is 83 and 15 times larger than the shot noise limit for $f_c = 10^3 Hz$ and $f_1 = 0.001 Hz$, and for $f_c = 10^2 Hz$ and $f_1 = 0.1 Hz$, respectively. Any other case would be between 83 and 15 times larger.

It is easily seen that in order to reduce the $1/f$ limit in the dc- and AM-OB to the shot-noise limit of a Sw-OB we would need to use an optical power 7×10^3 and 2.3×10^2 times larger (limit for $f_c = 10^3 Hz$ and $f_1 = 0.001 Hz$, and for $f_c = 10^2 Hz$ and $f_1 = 0.1 Hz$, respectively). Thus, for the same optical power the Sw-OB is potentially more sensitive, however, by increasing the optical power in the dc-OB or AM-OB they can be comparable. This is a consequence of the fact that the $1/f$ noise in a photodiode behaves as the shot noise does. In many cases, however, such an increase of power will not be practical.

The small numbers predicted for the limit resolution when the electronic noises dominate, already suggest that air turbidity in free space systems or micromechanical vibration losses in FO will be very important. Even though in principle these noises could be brought below the electronic noises, it should not be an easy task in practice, and careful development and design of either OB should be a long process.

A. Fluctuation of transmittance of optical components

δW could come from local temperature fluctuations and mechanical vibration. Let us consider a glass optical component (e.g., a beam splitter or a lens). The temperature (θ) dependence of the refractive index of many glasses is in the range $dn/d\theta \approx 10^{-5} - 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$.¹⁶ The transmittance of an air-glass interface gives $\Delta T \approx 0.1 \Delta n$. If we have less than 10 air-glass or similar interfaces along the light's path on either arm, we could safely write $\delta T < 10^{-5} - 10^{-6} \delta \theta$. Thus, if $(\delta \theta)_{\text{rms}}$ over the specified bandwidth is less than 10^{-3} (typical in temperature controlled systems) the thermally induced transmittance-fluctuation noise will be smaller than the shot noise.

With respect to vibration-induced δW , proper mounting of all optical components in the bridge on a rigid frame should make this problem negligible. This noise arises if any of the optical components has a strong dependence of the transmittance on the beam's position. With special care it is possible to keep vibration noise of any component at less

than $1 \text{ nm/Hz}^{-1/2}$, even below 0.1 Hz (e.g., see results in Ref. 17). If the transmittance dependence on the beam's position is kept at about $10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$, the corresponding noise will be comparable or smaller than the shot noise. In Refs. 11 and 12 the reflectivity of aluminum and dielectric mirrors in the near infrared were measured as a function of position. Their results show that this dependence is much smaller than $10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$. In general, this suggests that having a dependence of the transmittance of an OB below $10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ should not be difficult.

B. Turbidity and turbulence-induced fluctuations

In a free space optical system, turbidity is mostly due to airborne dust and aerosols. These can easily result in the largest noise. For example, if the visibility along an horizontal line through the atmosphere at ground level is about 10 km (common in standard atmospheric conditions in urban areas),¹⁸ the air turbidity is on average $\tau \approx 1 \times 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ (the turbidity we use here is twice the aerosol extinction coefficient used in the corresponding literature). Over a small propagation length of, e.g., 1 m, statistical fluctuations of τ could easily be near 100% or larger, due to the passage of a randomly changing number of aerosols and dust particles. Clearly such fluctuations would be strongly biased towards low frequencies, depending on the transit time of the different particles across the optical beam's path. This could mean that transmittance across 1 m of air will fluctuate with a rms value of 10^{-4} or more over a small bandwidth. Another way of seeing this potential problem is as follows. Assume the effective radius of the PD (or the optical beam) is about 1 mm (very common for wide area photodiodes), a particle of $10 \mu\text{m}$ radius passing in front of the PD every second would result in a noise fluctuation of 10^{-4} with a power spectrum around 1 Hz. A smaller effective area of the PD (or of the beam's cross section) could make this problem worse. Turbidity of clean air, as calculated from standard formulas (see, for example, Ref. 19), is in the order of $\tau \approx 5 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$. Statistical local fluctuations of τ in clean air should be several orders of magnitude below. Thus, a closed and filtered atmosphere around the OB should reduce to negligible the turbidity fluctuations. However, if not enough precautions are taken to remove aerosols and dust, these could easily be the strongest noise in the system.

Air turbulence results in beam wander, displacing the light's spot in front of the sample or any of the optical components. This problem is equivalent to mechanical vibrations of the optical components and to pointing stability noise in lasers. With a gas laser propagating a short distance (e.g., less than 20 cm), the beam's deflection noise (a combination pointing stability noise and air turbulence), can be a few tens of $\text{mrad/Hz}^{-1/2}$ for frequencies below 10 Hz (e.g., see results in Ref. 7). If the distances in the OB are well below 1 m, and the optical components are spatially homogeneous in transmittance at a level of $10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$ (as required to eliminate vibration-induced noise), this noise is negligible.

The above estimations indicate that to attempt an electronic-noise limited system using low power optics (1 μW -1 mW), the bridge's internal length (L_i) should always

be as small as possible, mounted on a rigid frame, and the OB should be enclosed in a tight cell with a filtered atmosphere.

C. Drifts

Drifts can be understood as very low frequency noise, in a time scale comparable to the total time of the experiment, but large compared to a typical time of changes of the phenomena being studied. In our formulation drifts are included in the low frequency portion of the power spectral density function of the different noises. Some drifts in the electronics are due to the $1/f$ noises discussed above. However, many drifts may also come from temperature changes and mechanical relaxation of the setup. There is no general formulation for these drifts. However, since the OBs obtain differential measurements, drifts of the overall temperature are eliminated at the null point. Only when a relative temperature difference between the reference and sensing path occurs we will have problems. In most cases an active temperature control can keep the overall temperature within $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ and eliminate temperature drift problems. Mechanical relaxation of the setup can be dealt with using robust mechanical components, but this has to be considered for each particular setup.

VI. PRELIMINARY EXPERIMENTAL

We implemented a free-space version of each OB considered, and determined the signal to noise ratio when detecting the presence of a glass cover slide. We took no special care on atmospheric and vibration isolation. The purpose of these experiments was to determine, at least in an approximate way, which could be the starting point in resolution where either OB has to be improved to approach the theoretical detection limit. For the light source we used either a stabilized He-Ne laser of 1 mW of power (Coherent Mod. 200) or a cold white light fiber-optic illuminator (Fiber-Lite, 30 W Quartz-Halogen lamp). In all cases we used the same (mirror-type) beam splitters and mirrors in the same mounts. For the PDs we used two or one photodiodes (MRD500). For the AM- and Sw-OB we used a chopper (Mod. SR540) at a frequency $f_s = 2 \text{ kHz}$ and a lock-in amplifier (Mod. SR850). The time constant and filter rolloff in the lock-in were set to 1 s and 6 dB/oct in all cases, which resulted in an equivalent noise bandwidth of 0.25 Hz. For the dc-OB we used a digital multimeter and a computer. For each measurement, the multimeter averages the instantaneous voltage over a fraction of a second. Further averaging was done with the computer. The averaging process is a low pass filter and could be adjusted to an effective bandwidth roughly the same as for the ac-OBs. Due to the space limitations we had on mounting the AM- and Sw-OB using the chopper, together with the minimum space required by the optical mounts we had for the beam splitter, mirror, variable attenuators, and lenses, the lengths along the reference and sensing paths were nearly 0.8 m. For the dc-OB using white light, even though no chopper was used, the need to collimate the light, also resulted in a minimum length which we adjusted to 0.8 m.

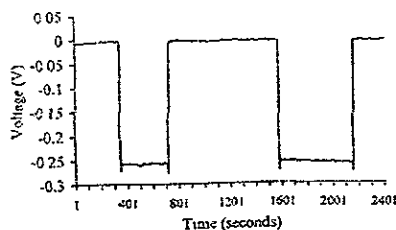


FIG. 3. Typical output voltage plot when a glass cover slide is introduced (normal incidence) and removed along the sensing arm of the optical bridge. This particular plot was obtained with the dc-OB and the white light source.

Introducing the glass cover slide (index of refraction of 1.51) along the sensing path reduces the transmittance approximately 0.08. In each case, the OB was initially balanced and the output signal was monitored over a period of several minutes. After a few minutes the cover slide was introduced, and removed. Figure 3 shows a typical plot of the signal versus time of an experiment after the optical setup was carefully aligned and brought to the null point. This particular plot was obtained for the dc-OB. By calculating the rms fluctuations (from the corresponding plot) of the output signal without the cover slide (this is at the null point) and comparing this with the output signal when the glass cover slide was introduced we calculated the signal to noise ratio (S/N). The experimental limit to the resolution corresponds to the inverse of the S/N times the transmittance change due to the cover slide. After the process of optimization, in each case, the experimental limit to the resolution we achieved with the different OBs were all above but close to $|\Delta T|_{\min} \approx 10^{-4}$.

Given the relatively large path lengths of the light on either OB and the fact that we did not have a filtered nor isolated atmosphere for the experiments, air turbidity fluctuations are a very plausible explanation of the limit resolution achieved with the OBs in our lab. (see estimations in Sec. V B). Of course much smaller distances can be achieved if specially designed components are used.

VII. DISCUSSION

Our theoretical considerations have shown that if background radiation and electromagnetic coupled noise into the detectors circuitry are negligible, then the ac-OB has no inherent advantages over the dc-OB. Whenever these two conditions are not difficult to meet, then one should clearly use the dc-OB and not the AM-OB, since it is simpler.

The Sw-OB is an interesting alternative, which we believe is not widely known. At the time, we may argue that the principal merit of this technique is to overcome noises induced along the propagation from the sensing point to the detector more efficiently. This is of particular importance in remote sensors using fiber optics. In this application, an attractive possibility could be to have a polarization dependent path and switch the polarization state of light at the source.

On the other hand, the Sw-OB is the only OB that can potentially overcome the $1/f$ noise of the PDs. However, imperfections of the switching device may contribute a first order noise term which can easily prevent the resolution to overcome the $1/f$ limit due to the PD. It should then be interesting to study different alternatives for a switching device (or switching configuration) and the noise characteristics introduced by the switch imperfections. The reward of finding an appropriate switching technique is clear. It would make it possible to measure small transmittance variations beyond other techniques. Many applications would benefit from these findings.

In view of our theoretical considerations, the experimental findings are not surprising. It is clear that in order to approach the limit imposed by the electronic noises strict conditions on atmospheric and mechanical isolation must be met. Unless such precautions are taken any OB will result in similar detection limits when considering a bench-top instrument. As shown, the dimensions of the OB are important parameters and should be reduced to a minimum in each case. This will in general require the use of specially fabricated components but this will be dictated by the particular application for which the OB is to be developed. This article also calls for a thorough experimental investigation of the different noises in the different OBs. This would evaluate how difficult it will be in practice to achieve an instrument or sensor limited by the $1/f$ or the shot noise for different applications.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Dr. J. M. Saniger for helpful discussions and suggestions. We acknowledge financial support from Project No. DGAPA-UNAM IN501297.

- ¹M. E. Lippitsch, S. Draxler, D. Kieslinger, H. Lebrmann, and B. H. Weigl, *Appl. Opt.* **35**, 3426 (1997).
- ²U. E. Sprichiger-Keller, *Sens. Actuators B* **38**, 68 (1997).
- ³D. K. Qng and I. Yamaguchi, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1359 (1999)
- ⁴T. Yanaka, A. Guilleux, T. Ohyama, Y. Y. Maruo, and T. Hayashi, *Sens. Actuators B* **56**, 247 (1999).
- ⁵R. J. Fronen and L. K. J. Vandamme, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 724 (1988).
- ⁶R. J. Fronen, *IEEE J. Quantum Electron.* **25**, 1653 (1989).
- ⁷J. D. Spear and R. E. Russo, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2481 (1996).
- ⁸D. Guidotti and J. G. Wilman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 3184 (1992).
- ⁹D. Guidotti, J. G. Wilman, and A. J. Ricci, *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **54**, 570 (1992).
- ¹⁰A. Voss, W. Plass, and A. Giesen, *Appl. Opt.* **33**, 8370 (1994).
- ¹¹V. Lorente, *J. Opt. (Paris)* **26**, 35 (1995).
- ¹²V. Lorente and R. Nahoum, *J. Opt.* **29**, 268 (1998)
- ¹³J. G. Graeme, *Photodiode Amplifiers. Op Amp Solutions* (McGraw-Hill, New York, 1996).
- ¹⁴F. N. Hooge, T. G. M. Kleinpenning, and L. K. J. Vandamme, *Rep. Prog. Phys.* **44**, 480 (1981)
- ¹⁵E. L. Dereniak and G. D. Boreman, *Infrared Detectors and Systems* (Wiley, New York, 1996), pp 264-265
- ¹⁶M. J. Weber, *CRC Handbook of Laser Science and Technology IV, Optical materials: Part 2* (CRC, Boca Raton, FL, 1986), pp. 70-71
- ¹⁷A. Flusberg and A. F. Fulghum, *Opt. Eng.* **35**, 1761 (1996).
- ¹⁸J. Ackermann, P. Volger, and M. Wiegner, *Appl. Opt.* **38**, 5193 (1999)
- ¹⁹M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (Academic, New York, 1969), pp 38-39.

Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas

*M.E.Nicho¹, M.Trejo², A. García-Valenzuela², J.M.Saniger², J.Palacios³
and H.Hu^{1*}*

¹Centro de Investigación en Energía,
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
Av.Xochicalco S/N, Temixco, 62580, Morelos, México
e-mail: hzh@mazatl.cie.unam.mx Of zhao@servidor.unam.mx

²Centro de Instrumentos, UNAM
Ciudad Universitaria, México D.F. 04510, México

³Facultad de Química (Edf.D), UNAM
Ciudad Universitaria, México D.F. 04510, México

*Corresponding author

Abstract

Polyaniline (PANI) is a π -conjugated polymer that shows electric and optical property changes when it is in contact with oxidant/reductor chemicals. In particular the interaction between the conductive form of PANI, the emeraldine salt (ES), and the NH_3 gas results in a decrease of the polaron densities inside the band gap of the organic material. In this work the optical transmittance changes detected in PANI coatings as a function of the sensing ammonia gas concentrations are studied by using a nulling optical transmittance bridge with a 632 nm Laser (He-Ne) source. It is observed that the conductive PANI- polymethyl methacrylate (PMMA) composite coatings are sensitive for very low concentrations of HN_3 (from ~10 to 4000 ppm, depending on the PANI films' electrical conductivity), and their optical response is reversible as the reduction gas is removed by N_2 .

Keywords. polyaniline composite coatings, nulling optical-transmittance bridge, optical gas sensor, ammonia gas.

1. Introduction

The intrinsically conducting polymers are π -conjugated macromolecules that show electrical and optical property changes when they are protonated/deprotonated by some chemical agents. These physical property changes can be observed at room temperature when they are exposed to lower concentrations of the chemicals, which make them attractive candidates for gas sensing elements. In effect, there is an extensive literature about conducting polymer based gas detection experiments, and a comprehensive review for chemical sensing based on molecular recognition by π -conjugated systems is offered [1]. Most of the widely studied conducting polymers have been tested in gas sensing applications, such as polythiophene and its derivatives [2-5], polypyrrole [2-4, 6-16] and polyaniline [2,17-19].

It is well known that in inorganic semiconductor based gas sensors, the interaction between the semiconductor surface and gas element causes an increase or decrease on surface electron density of the semiconductor. Consequently an increase or decrease of conductance is observed in the sensor [20]. The band structure of the semiconductor remains unchanged as it is in contact with the sensing gas, which implies that there is no optical property change in this material. However, in the case of π -conjugated systems, the interaction between the organic material and gas molecules results in an increase/decrease of polaron and/or bipolaron densities inside the band gap of the polymer. Since the polaron and bipolaron excitations fall in general in the visible range, their population modification implies both electrical and optical property changes in the conducting polymer.

The most of the literature about conducting polymer based gas detectors is concerned about electrical interrogation, and a few polymer based optical sensor works were found [21-27]. However, polyaniline has not been used in optical sensor studies according to our present knowledge. In this work we study the optical response of the single and composite polyaniline coatings when they are exposed to ammonia gas pulses. The results show that the conjugated polymer films are, upon optical interrogation, as sensitive as with electrical sensing [14]. In both cases a few ppm concentration of ammonia gas is detectable.

2. Experimental

Polyaniline single films were obtained by a chemical bath method [28]. 0.4 ml of aniline monomers was added drop wise into 30 ml of 2M HCl aqueous solution under stirring at room temperature (25°C). After the yellow drops of aniline were dissolved completely in the acidic solution, 60 ml of 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ aqueous solution was added into the stirring solution to initiate the polymerisation of the aniline monomers. Then polymethyl methacrylate (PMMA) substrates of 1.5 mm x 25 mm x 75 mm, cut from the commercially available PMMA sheets and cleaned with soap and deionized water, were introduced into the freshly prepared aniline solution. About 5 min later, blue thin films started to deposit on the substrates, and they become green at the end of the deposition time (about 1 hr). The PANI coated PMMA substrates were thoroughly washed with the 2M HCl aqueous solution and dried.

Polyaniline composite coatings were prepared as described in the previous works [29,30]. The small PMMA pieces were dissolved in a mixture of dioxane, toluene and tetrahydrofuran (1:1:0.2 volume proportion). Aniline (ANI) monomers were added into the polymeric solutions, and the resulting mixtures were cast or spin coated on glass substrates to form ANI-PMMA films. Then the dried films were exposed to an atmosphere saturated with the vapour of the aqueous HCl (2M) and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.1M) solution to polymerise the aniline monomers dispersed in the

insulated polymer (PMMA) matrix. The obtained polyaniline composite coatings are semiconductor and their electrical conductivity is a function of the PANI concentration when it is around the percolation threshold, a typical electrical behaviour of a composite material.

Optical transmittance spectra of the polyaniline films were recorded with a Shimadzu UV3101PC spectrophotometer in the wavelength range of 290-3100 nm. Electrical sheet resistance ($R_s = R \cdot l/s$) measurements of the PANI coatings were obtained by painting pairs of silver print electrodes (5 mm length, l , at 5 mm separation, s) on the film surface. The electrical conductivity ($\sigma = 1/(R_s \cdot d)$) of the samples was calculated knowing the film thickness (d). Atomic Force Microscopy was used for chemical bath deposited PANI film thickness measurement [28], and a micrometer was used for determining the free-standing PANI-PMMA composite coatings.

To measure the optical response (transmittance change) of the polyaniline films as exposed to different concentrations of ammonia in air we used a nulling optical bridge (OB). For this work we used a switching OB (Sw-OB) as shown in Fig.1 [31]. It consists of switching at a fixed frequency ($f_{sw} = 1.7$ kHz) a laser beam (He-Ne, Coherent Mod.200) between a sensing and a reference path. Along the sensing path the laser beam is transmitted through the polyaniline film, which is contained in an optically transparent sealed chamber having input and output valves. At the beginning of experiment, the OB is balanced by adjusting the variable attenuators (two polarizers in series) so that the compound transmittance on each arm of the OB are equal (the null point). At the null point the signal at the photodetector (PD) is a dc current. As the transmittance of the polyaniline film changes (due to the interaction with the ammonia gas) an ac signal at a frequency f_{sw} appears and is detected by the Lock-in amplifier and monitored through time. This technique can, in principle, reduce noise and drifts over long periods of time [31]. In particular, it cancels drifts and noise induced by the laser, $1/f$ noise of the PD, temperature fluctuations, and some mechanical instabilities and vibration of

the arrangement. Without a polyaniline sample we have determined a limit of detection (LOD) of $\Delta T/T \cong 10^{-4}$. In theory, by proper isolation of the system, the LOD could go down by three orders of magnitude [31]. We believe that the LOD in our arrangement is imposed by turbidity fluctuations of the air around sample chamber. However, introducing the polyaniline sample results additional noise which impose a much larger LOD as it can be appreciated in the figures below. It suggests that the additional noise caused by the film itself is due to the fact that we are using coherent radiation and that the films have large irregularities scattered over its surface. Speckle patterns appear after transmission through the sample which cannot be completely collected into the PD. These speckle patterns may vary more sensitively than the average transmittance of the sample causing the additional noise seen on the figures. The added noise depended on the polyaniline sample and the zone of the sample which was being sensed.

Calibration of the OB is done by measuring the Lock-in signal upon introducing a thick glass plate (a commercial optical flat). The transmittance change due to the optical flat is $\Delta T/T = 0.08$. This value is compared to any future change of transmittance of the polyaniline film exposed to NH_3 gas. After withdrawing the glass plate, a certain amount of ammonia gas is introduced into the sample cell by injection. The result of the interaction between the gas and the PANI film causes an optical transmittance change which is recorded in the Lock-in amplifier. As soon as the signal is constant with time, the sample cell is opened to purge the ammonia gas with N_2 gas. During the all sensing experiments the 632 nm laser (He-Ne) was used as the incident beam.

Finally to be sure that PMMA do not respond to the ammonia gas, a single spin-coated PMMA film was collocated in the sensing cell. The injection of NH_3 gas into the cell did not cause any observable optical transmittance change in the Lock-in, which implies that there is no interaction between the ammonia gas and the PMMA.

3. Results

As mentioned in Ref.32, polyaniline is one of the conjugated macromolecules whose electrical and optical properties can be varied by a redox process. The general formula of polyaniline can be described as $[(-B-NH-B-NH-)_y(-B-N=Q=N-)_x]$, in which B and Q denote C_6H_4 rings in the benzenoid and quinoid forms, respectively. The polyaniline obtained under the chemical conditions followed in this work corresponds to the case of $x=y=0.5$, which is called as emeraldine state of PANI. If the reaction medium is acidic, as is the case in this work, the polymer is in the protonated state called emeraldine salt (ES), which shows a relatively high electrical conductivity and a green colour in transmission. If ES is immersed in a basic solution such as ammonia, it will suffer the deprotonation process and convert to the emeraldine base (EB) state of PANI with a blue colour. The conductivity of EB is several orders of magnitude lower than that of its protonated state, ES.

The optical transmittance data of the EB and ES states of a chemically deposited polyaniline thin film on PMMA substrate were taken for the wavelength range from 290 to 3100 nm. PMMA has several absorption bands in the near and middle infrared range (1100-3100 nm) but it is totally transparent in the region of 400-1100 nm. Fig.2 shows this part of the optical transmittance spectra of the PANI thin film. The insert of the figure contains the absorption coefficient curves of the same film in the whole wavelength range (290-3100 nm) subtracting the influence of the PMMA substrate. We can see that around the wavelength of the laser used for optical sensing (632 nm, 1.96 eV) the EB and ES states of PANI have different optical transmittance: the ES has an optical transmittance of 63%, and the EB, around 54%.

The optical transitions of EB and ES at 1.96 eV correspond to different electronic origins [33]. In the case of the emeraldine base, the upper occupied

valence is split into four bands, and the highest one of these is empty and constitutes the lowest unoccupied band of emeraldine base. Therefore, the transition around 1.96 eV (632 nm) in EB belongs to the direct optical transition between its valence bands. In the case of emeraldine salt form, the electronic structure is different than that of EB. Starting from the emeraldine base form, protonation takes place on the imine nitrogen sites to produce a polaron (radical cation) lattice. Then it is expected that two interband transitions can be observed in the ES: 1) the direct optical transition from the upper occupied valence band to the polaron band (around 1.5 eV in the insert of Fig.2), and 2) the direct optical transition from the second upper occupied valence band to the polaron band (around 2.8 eV in the insert of Fig.2). Consequently, the transition around 1.96 eV (632 nm) in ES corresponds to that transition between the valence and defect (polaron) bands inside the band gap. Notice that the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of EB and ES (around 3.8-4.1 eV) cannot be observed in this sample due to the PMMA substrate absorption in the ultraviolet region.

Since the ammonia is a reductor gas, it can deprotonate the ES to convert to EB. When the deprotonation process occurred, it should be accompanied by a decrease of the optical transmittance in the sample at 632 nm according to the optical transmittance spectra of these two states of PANI at this wavelength, as showed in Fig.2, so that it is expected that the interaction between the PANI(ES) films and the ammonia gas will cause an optical transmittance change in the detector (Lock-in) of our sensing system. In order to observe this interaction, a chemically deposited PANI thin film on PMMA substrate was first placed in the sample cell. After calibration of the optical bridge was done, certain volume of the dried NH_3 gas, diluted in He gas, was injected into the sample cell. As the optical change due to the interaction of NH_3 with the PANI film tends to be constant with the course of time, which is about less than 1 minute (except in the case of 186 ppm of NH_3 , of which we couldn't give any reason), the N_2 inert gas was introduced to the sample cell to purge completely the NH_3 molecules in the sample cell.

Fig.3 shows the absolute optical transmittance change ($\Delta T/T$) measurements on two chemically deposited PANI thin film samples with the electrical conductivity of about 0.5 S cm^{-1} and a thickness of about 100 nm. The most notable phenomenon observed in these two experiments is that the desorption of NH_3 is not completely reversible. In sample 1 the total accumulated unrecoverable $\Delta T/T$ amount at the end of 1395 ppm pulse desorption process is about 0.8%, corresponding to about 15% of the total optical change occurred at that NH_3 absorption process. At the end of 1860 ppm pulse of NH_3 , in sample 2, it is about 1.5% of $\Delta T/T$, implying that about 19% of the total optical change cannot be reversed. So it seems that part of NH_3 molecules chemisorbed in the PANI thin films and cannot be liberated by nitrogen gas purging. This behaviour is unfavourable for sensor application.

With the PANI-PMMA composite coatings as NH_3 gas sensing elements, the situation is different. Fig.4 show the optical response of a PANI-PMMA spin-coated free standing film, with a conductivity of $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ and a thickness of about 21 μm , in contact with ammonia gas of different concentration. First of all, the sample was very sensitive even for a quite low concentration of ammonia gas (lower than 10 ppm). Second, there is a complete desorption of the NH_3 molecules from the PANI-PMMA composite coating for different ammonia gas concentration. These characteristics are also observed in a casting PANI-PMMA free standing coating (thickness of about 46 μm) with a lower electrical conductivity, $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, as seen from Fig.5. Furthermore, the reproducibility of the absolute $\Delta T/T$ values at different NH_3 gas concentration is confirmed for 465 and 930 ppm NH_3 concentration in the same figure. We think that the better characteristics of PANI-PMMA composite coatings as NH_3 gas detecting elements are attributed to their relatively higher chemical stability than single PANI film, as pointed in our previous work [29]. This last film loses its electrical conductivity as soon as it is in contact with solutions of pH greater than 6, and the conductive PANI-PMMA keeps its electrical conductivity in basic solutions (till pH12) for several minutes.

On the other hand, the difference on electrical conductivity of the above mentioned PANI composite films comes from the relative PANI concentration in the composite material. As mentioned in Ref.30 around the percolation point, the electrical conductivity of the PANI composite coatings increases with the relative concentration of the conductive phase (PANI) in the composite coatings. The PANI composite film with a higher electrical conductivity (Fig.4) contain a higher concentration of the emeraldine salt (ES) than that of the PANI film with a lower electrical conductivity (Fig.5). Therefore if these two coatings are in contact with the same NH_3 concentration, the film with the higher electrical conductivity would show a higher optical transmittance change than that with the lower one, as indicated in Fig.4 and Fig.5. Furthermore, the higher the electrical conductivity of the coating, the more sensitive to low concentrations of the gas. The more conductive PANI composite coating (Fig.4) is sensitive to a 3-10 ppm of NH_3 gas, whereas the less conductive one (Fig.5) can only detect a NH_3 gas with concentrations higher than 10 ppm.

It is also evident from the results in Figs.4 & 5 that the optical response of the PANI composite coatings is a function of the NH_3 gas concentration. The optical transmittance change increases with the NH_3 gas concentration. However, by the limitation of the calibration, the $\Delta T/T$ measurement is accurate only when its value is around and lower than the 8%. Namely, in the case of the more conductive PANI composite film (Fig.4) the $\Delta T/T$ signal is saturated for NH_3 gas of concentration equal or higher than 930 ppm. And the less conductive PANI film (Fig.5) is more suitable for measuring a NH_3 gas of concentration up to 2325 ppm.

From the same two figures it is observed that the total recovering time of the optical signals is also a function of the NH_3 gas concentration. For a NH_3 pressure lower than 100 ppm the desorption time is less than 10 min. When it is higher than 100 ppm this time arises to about 20-30 min. The low desorption process of the adsorbed NH_3 molecules on the PANI composite coatings could be due to the

room temperature operation of our optical sensing system, and also the relatively large thickness of the coatings. The diffusion of the gas should be faster in a thinner PANI single film (about 0.1 μm) than in a thicker PANI-PMMA composite coatings (20-40 μm). To reduce the recovering time, the sensing element temperature should be raised. But as reported in Ref.17, the sensitivity of PANI decreases as a consequence of elevating the operation temperature because the semiconductor ES state of PANI starts to convert to the non-conductive EB phase with heating [34], consequently its sensitivity for gas sensing will decrease. However, we have seen [30] that the polyaniline composite coatings are thermally more stable than the polyaniline single film. Therefore, with a sample temperature below than 100 $^{\circ}\text{C}$ the PANI composite coatings could be still sensitive enough to detect the NH_3 molecules and have a faster desorption process. Of course a thinner composite coating is also desirable for reducing recovering time.

If we just want to relate the maximum of the optical transmittance change observed in the PANI composite coatings with the corresponding NH_3 gas concentration, the desorption process could be shortened. Fig.6 shows a $\Delta T/T$ of a spin-coated PANI-PMMA composite coating with an electrical conductivity of $4.9 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$. In this case the desorption process was not taken completely between the subsequent NH_3 gas injections. It is clear that for NH_3 pressures equal to, or lower than 1395 ppm, the maximum $\Delta T/T$ values of the sample is similar as that of the sample in Fig.5 with complete desorption process. Namely, at low NH_3 gas pressures the maximums of the optical transmittance changes of the PANI-PMMA coatings are reproducible and independent of desorption time, which again confirm the total reversibility of the adsorption of the NH_3 molecules on the PANI composite coatings. Finally in the insert of the Fig.6 we draw the same maximum $\Delta T/T$ values as a function of the corresponding NH_3 gas concentration. The nonlinear sensing response vs. the detecting gas concentration is the well known phenomena in gas detection process [35].

4. Conclusions

It is shown that conductive polyaniline – polymethyl methacrylate composite coatings are optically sensitive to low concentrations of NH_3 gas (< 10 ppm). This is a competitive sensitivity when compared to previous works based on electrical interrogation. By using a null optical-transmittance bridge with a testing wavelength of 632 nm, an optical transmittance change is observed in the PANI conductive coatings as they are exposed to NH_3 gas, a consequence of the phase transition from the emeraldine salt (more transparent) to emeraldine base (less transparent) of the conductive PANI at the testing wavelength. The optical response is totally recoverable as the NH_3 molecules are removed from the PANI-PMMA composite coatings by purging an inert N_2 gas, a desirable characteristic for sensing gas application. The sensitivity of these composite coatings is a function of their electrical conductivity: a relatively high conductive coating can detect a lower concentration of NH_3 gas, but saturated with the gas pressure higher than several hundreds of ppm, whereas a lower conductive film shows a higher upper gas pressure detection limit.

The use of a simple dc-optical bridge [31] with the polyaniline films will be studied in the future. The limit of detection of these OBs can be as low as $\Delta T/T \cong 10^{-5}$. Such OB could be implemented with fibre optics resulting in a small, low cost, and practical device. Replacing the laser by a super-luminescent diode (quasi-monochromatic, non-coherent light) will help reduce the additional noise induced by the irregularities of the sample, and reduce the cost of the system.

Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. Mayo Villagran for providing some of the equipment. This work was financially supported by UNAM-DGAPA-IN501197 and IN501297, CONACyT 27840-U and FIES-96-03-III.

References

1. W.Göpel and K.-D. Schierbaum, in H.S. Nalwa (ed), Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol.4. Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications, John Wileys & Sons Ltd, 1997, p.621- 659 (Chapter 12).
2. P.N. Bartlett, S.K. Ling-Chung, Conducting polymer gas sensors Part III: Results for four different polymers and five different vapours, Sensors and Actuators 20 (1989) 287-292.
3. P. Bruschi, F. Cacialli, A. Nannini, B. Neri, Gas and vapour effects on the resistance fluctuation spectra of conducting polymer thin film resistors, Sensors and Actuators B 18-19 (1994) 421-425.
4. L. Torsi, M. Pezzuto, P. Siciliano, R. Rella, L. Sabbatini, L. Balli, P.G. Zambonin, Conducting polymers doped with metallic inclusions: new materials for gas sensors, Sensors and Actuators B 48 (1998) 362-367.
5. M.J. Marsella, P.J. Carroll, T.M. Swager, Design of chemoresistive sensory materials: polythiophene- based pseudopolyrotaxanes, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 9832-9841.
6. J.J. Miasik, A. Hooper, B.C. Tofield, Conducting polymer gas sensors, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1 82 (1986) 1117-1126.
7. T. Hanawa, S. Kuwabata, H. Yoneyama, Gas sensitivity of polypyrrole films to NO₂, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1 84 (1988) 1587-1592.

8. H.V. Shurmer, P. Corcoran, J.W. Gardner, Integrated arrays of gas sensors using conducting polymers with molecular sieves, *Sensors and Actuators B* 4 (1991) 29-33.
9. P. Bruschi, F. Cacialli, A. Nannini, Sensing properties of polypyrrole – polytetrafluoroethylene composite thin films from granular metal- polymer precursors, *Sensors and Actuators A* 32 (1992) 313-317.
10. F. Musio, M.E. H.Amrani, K.C. Persaud, High-frequency a.c.: investigation of conducting polymer gas sensors, *Sensors and Actuators B* 23(1995) 223-226.
11. J.W. Gardner, P.N. Bartlett, Application of conducting polymer technology in microsystems, *Sensors and Actuators A* 51 (1995) 57-66.
12. F. Selampinar, L. Toppare, U. Akbulut, T. Yalcin, S. Szer, A conducting composite of polypyrrole II. As a gas sensor, *Synthetic Metals* 68 (1995) 109-116.
13. M. Brie, R. Turcu, C. Neamtu, S. Pruneanu, The effect of initial conductivity and doping anions on gas sensitivity of conducting polypyrrole films to NH₃, *Sensors and Actuators B* 37 (1996) 119-122.
14. P.D. Harris, W.M. Arnold, M.K. Andrews, A.C. Partridge, Resistance characteristics of conducting polymer films used in gas sensors, *Sensors and Actuators B* 42 (1997) 177-184.
15. Le T.T. Tuyen, K. Potje-Karnlith, H.-D. Liess, Electrical properties of doped polypyrrole/ silicon heterojunction diodes and their response to NO_x gas, *Thin Solid Films* 292 (1997) 293-298.

16. J.W. Gardner, M. Vidic, P. Ingleby, A.C. Pike, J.E. Brignell, P. Scivier, P.N. Bartlett, A.J. Duke, J.M. Elliott, Response of a poly(pyrrole) resistive micro-bridge to ethanol vapour, *Sensors and Actuators B* 48 (1998) 289-295.
17. M. Hirata, L. Sun, Characteristics of an organic semiconductor polyaniline films as a sensor for NH₃ gas, *Sensors and Actuators* 40 (1994) 159-163.
18. S. Unde, J. Ganu, S. Radhakrishnan, Conducting polymer- based chemical sensor: characteristics and evaluation of polyaniline composite films, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6 (1996) 151-157.
19. K. Ogura, T. Saino, M. Nakayama, H. Shiigi, The humidity dependence of the electrical conductivity of a soluble polyaniline- poly(vinyl alcohol) composite film, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2363-2366
20. S.R. Morrison, Semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators* 2 (1982) 329-341.
21. M. Huag, K.D. Schierbaum, G. Gauglitz, W. Göpel, Chemical sensors based upon polysiloxanes: comparison between optical, quartz microbalance, calorimetric, and capacitance sensors, *Sensors and Actuators B* 11 (1993) 383-391.
22. D.N. Simon, R. Czolk, H.J. Ache, Doped sol-gel films for the development of optochemical ethanol sensors, *Thin Solid Films* 260 (1995) 107-110.
23. J. Watson, R. Tamadoni, N. McMurry, G.S.V. Coles, Gas monitoring instrument utilising fibre optic, piezoelectric and gas-sensitive polymer techniques, *Sensors and Actuators B* 34 (1996) 323-327.

24. K. Spaeth, G. Gauglitz, Characterisation of the optical properties of thin polymer films for their application in detection of volatile organic compounds, *Materials Science and Engineering C* 5 (1998) 187-191.
25. C. Malins, M. Landl, P. Simon, B.D. MacCraith, Fibre optic ammonia sensing employing novel near infrared dyes, *Sensors and Actuators B* 51(1998) 359-367.
26. T.E. Brook and R. Narayanaswamy, Polymeric films in optical gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 51(1998) 77-83.
27. A. Lobnik, O.S. Wolfbeis, Sol-gel based optical sensor for dissolved ammonia, *Sensors and Actuators B* 51 (1998) 203-207.
28. H. Hu, J.M. Saniger, J.G. Bañuelos, Thin films of polyaniline- polyacrylic acid composite by chemical bath deposition, *Thin Solid Films* 347 (1999) 241-247.
29. J.L. Cadenas, H. Hu, Chemically stable conducting polyaniline composite coatings, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 55 (1998) 105-112.
30. M.E. Nicho, L. Rivera, H. Hu, Polyaniline composite coatings with thermally stable electrical properties, *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 9(1999) 47-53.
31. V. Argueta-Diaz, M. Trejo, A. Garcia-Valenzuela, dc and ac optical nulling bridges for sensitive transmittance measurements, *Rev. Sci. Instrum.* (2000) in press.
32. (a) J.-C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 13 (1986) 193-205; (b) A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, *Synth. Met.* 18(1987) 285-290; (c) A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989) 317-332.

33. J.-L. Brédas, in: W.R. Salaneck, I. Lundström, B. Rånby (Eds.), *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*. Proceedings of the Eighty-first Nobel Symposium, Oxford University Press, Oxford, 1993, p.187-221 (Chapter 14).
34. H. Hu, J.L. Cadenas, J.M. Saniger, P.K. Nair, Electrical conducting polyaniline-poly(acrylic acid) blends, *Polymer International* 45 (1998) 262-270.
35. M.J. Madou and S.R. Morrison, *Chemical Sensing with solid state devices*, Academic Press, INC., Boston, 1989.

Figure Captions

Figure 1. Scheme of the switching null-optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas. The chopper blades cut alternately the sensing and reference beam at a frequency $f_{sw} = 1.7$ kHz.

Figure 2. Optical transmittance spectra of a chemically deposited polyaniline thin film in two states: green conductive polyaniline (emeraldine salt, ES) and blue non-conductive polyaniline (emeraldine base, EB).

Figure 3. Optical transmittance changes of chemically deposited polyaniline thin films observed as exposed to different concentration of NH_3 gas pulse. Film conductivity: 0.5 S cm^{-1} . Films thickness: $0.1 \text{ }\mu\text{m}$.

Figure 4. Optical transmittance changes of a spin-coated PANI-PMMA composite coating observed as exposed to different concentration of NH_3 gas pulse. Film conductivity: $2.6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Films thickness: $21 \mu\text{m}$.

Figure 5. Optical transmittance changes of a cast PANI-PMMA composite coating observed as exposed to different concentration of NH_3 gas pulse. Film conductivity: $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Films thickness: $46 \mu\text{m}$

Figure 6. Optical transmittance changes of a spin-coated PANI-PMMA composite coating observed as exposed to different concentration of NH_3 gas pulse. Film conductivity: $4.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Films thickness: $25 \mu\text{m}$.

Fig. 1

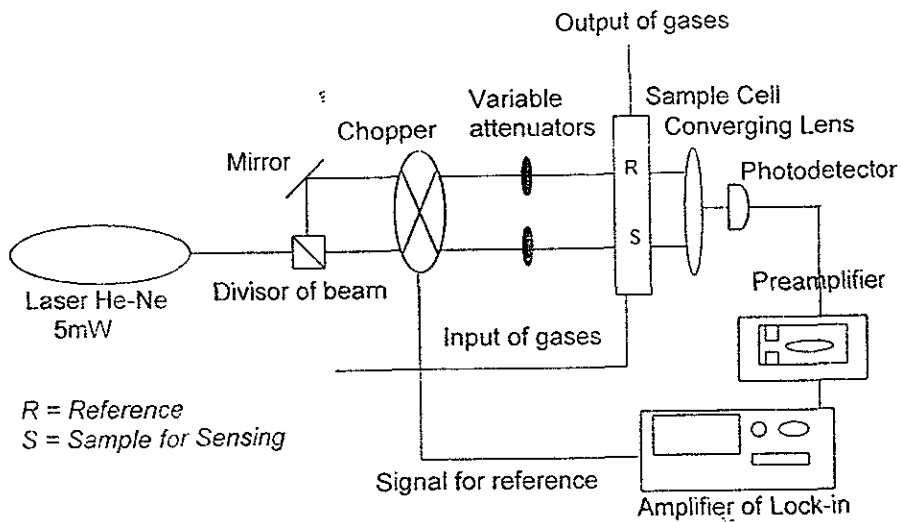


Fig. 2

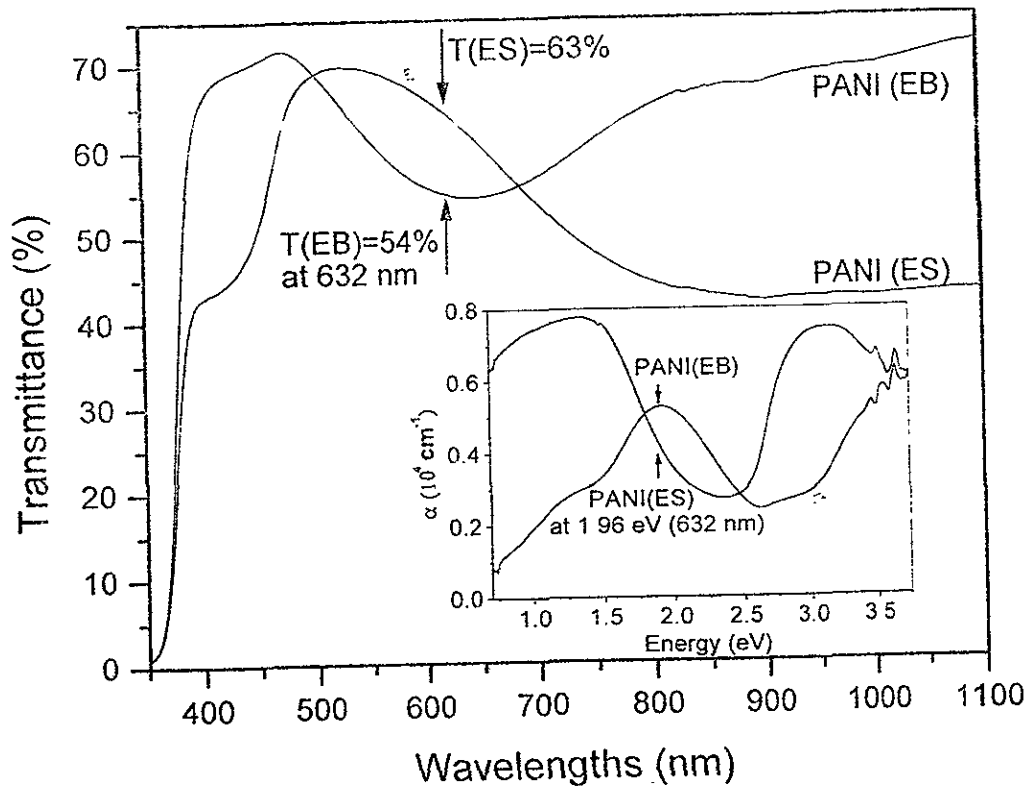


Fig. 3

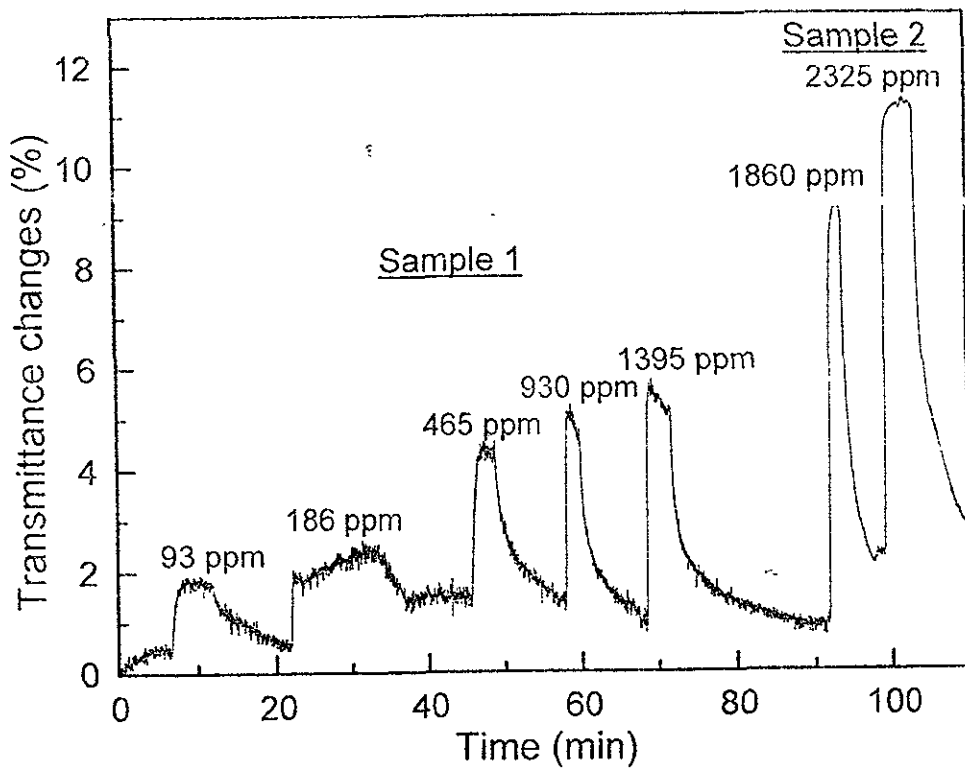


Fig. 4

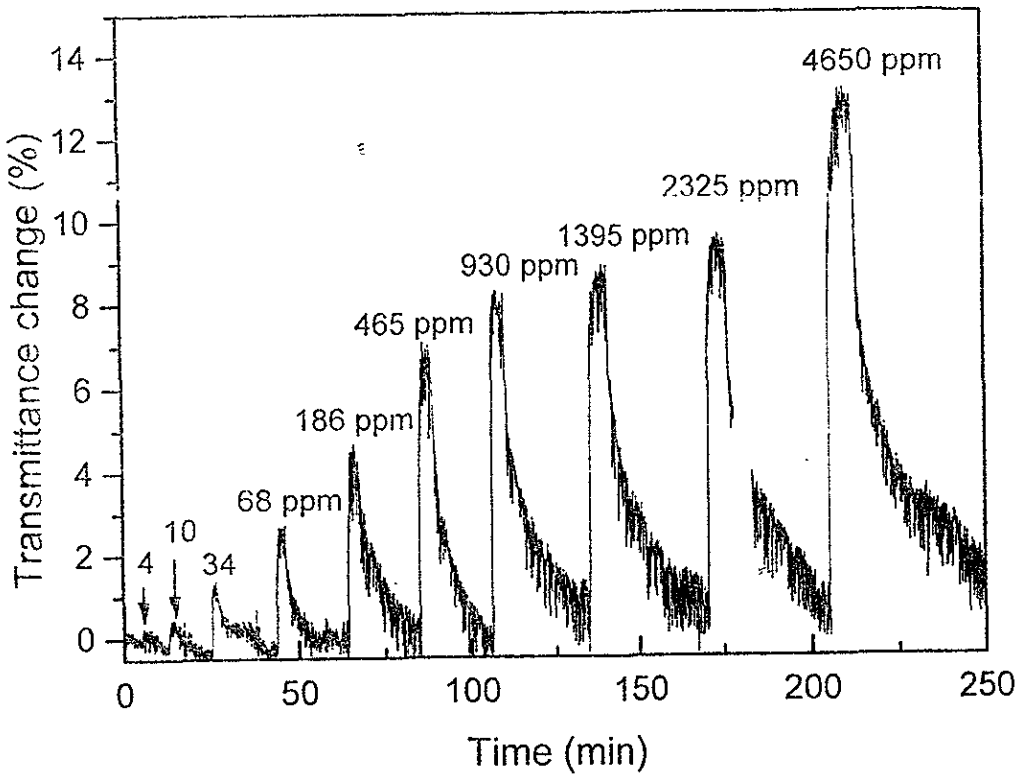


Fig. 5

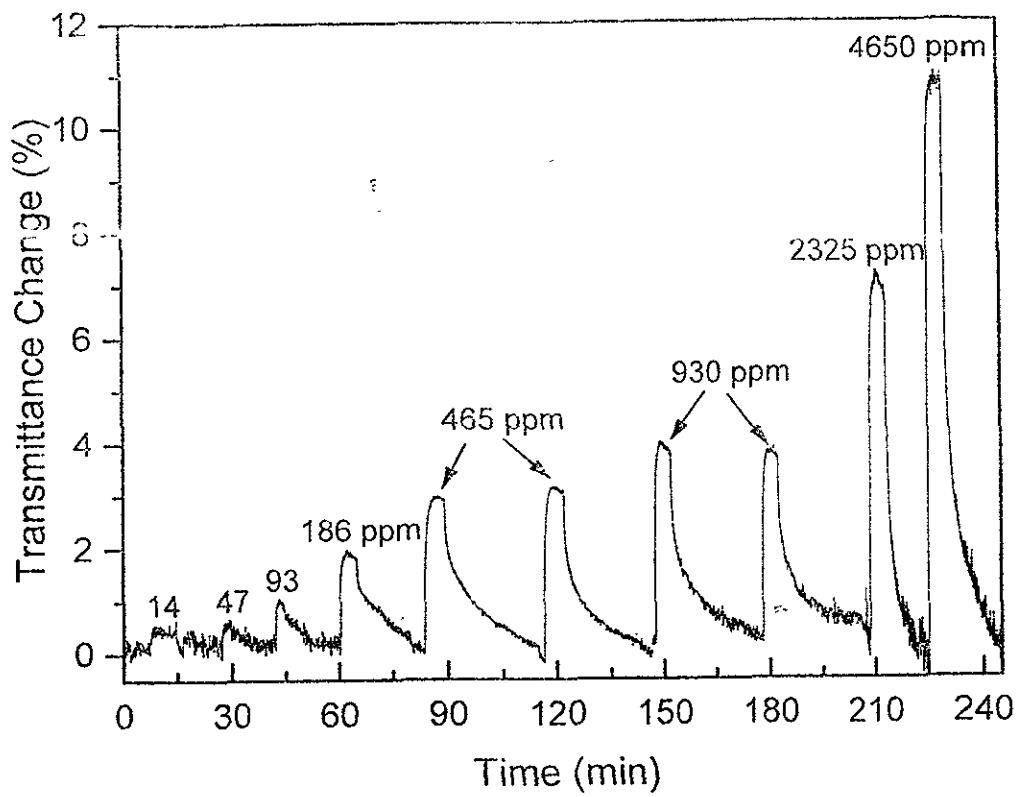


Fig. 6

