



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIAPAS

FACULTAD DE CIENCIAS EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS
CAMPUS I, TUXTLA GUTIÉRREZ

DISPOSITIVO DE FIBRA ÓPTICA PARA EL MONITOREO DE PH DEL AGUA USANDO GRAFENO COMO MATERIAL SENSIBLE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA:

ALONDRA JAQUELINE SÁNCHEZ MARTÍNEZ X150077

DIRECTOR:

DR. DANIEL LÓPEZ CORTÉS

CO-DIRECTOR:

DR. VÍCTOR IVÁN RUIZ PÉREZ

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS; OCTUBRE DE 2023





Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
19 de Septiembre de 2023
Oficio No. FCFM/0392/23

Dr. Daniel López Cortés
Dr. Víctor Iván Ruíz Pérez
Director de Tesis
Co-Asesor de Tesis
Presente

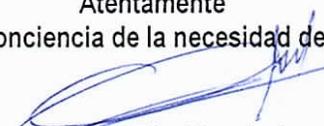
Por este medio me permito informarle que una vez efectuada la revisión de la tesis denominada:

“DISPOSITIVO DE FIBRA ÓPTICA PARA EL MONITOREO DE pH DEL AGUA USANDO GRAFENO COMO MATERIAL SENSIBLE”.

Ha sido aceptado para sustentar el Examen de Grado de Maestría en Ciencias Físicas de la Lic. Alondra Jaqueline Sánchez Martínez con matrícula escolar X150077.

Se autoriza su impresión en virtud de cumplir con los requisitos correspondientes.

Atentamente
“Por la conciencia de la necesidad de servir”


Dr. Orlando Díaz Hernández
Director



DIRECCIÓN
FCFM

C. c. p. Dr. Florencio Corona Vázquez, Secretario Académico de la FCFM
Lic. Juan Manuel Aguiar Gámez, Encargado del Control Escolar Posgrado de la FCFM
Archivo
ODH/jmag



Código: FO-113-05-05

Revisión: 0

CARTA DE AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DE LA TESIS DE TÍTULO Y/O GRADO.

El (la) suscrito (a) Alondra Jaqueline Sánchez Martínez, Autor (a) de la tesis bajo el título de "Dispositivo de fibra óptica para el monitoreo de pH del agua usando grafeno como material sensible", presentada y aprobada en el año 2023 como requisito para obtener el título o grado de Maestra en Ciencias Físicas, autorizo licencia a la Dirección del Sistema de Bibliotecas Universidad Autónoma de Chiapas (SIBI-UNACH), para que realice la difusión de la creación intelectual mencionada, con fines académicos para su consulta, reproducción parcial y/o total, citando la fuente, que contribuya a la divulgación del conocimiento humanístico, científico, tecnológico y de innovación que se produce en la Universidad, mediante la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Consulta del trabajo de título o de grado a través de la Biblioteca Digital de Tesis (BIDITE) del Sistema de Bibliotecas de la Universidad Autónoma de Chiapas (SIBI-UNACH) que incluye tesis de pregrado de todos los programas educativos de la Universidad, así como de los posgrados no registrados ni reconocidos en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad del CONACYT.
- En el caso de tratarse de tesis de maestría y/o doctorado de programas educativos que sí se encuentren registrados y reconocidos en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional del Ciencia y Tecnología (CONACYT), podrán consultarse en el Repositorio Institucional de la Universidad Autónoma de Chiapas (RIUNACH).

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; a los 22 días del mes de Septiembre del año 2023.


Alondra Jaqueline Sánchez Martínez

Nombre y firma del Tesista o Tesistas

”La alegría de ver y entender
es el más perfecto don de la
naturaleza”

Albert Einstein

Agradecimientos

A mi familia por el apoyo que siempre me brindaron día a día en el transcurso de mis estudios.

A mi asesor, Dr. Daniel López Cortés, por la orientación, tiempo y consejos, pero sobre todo por siempre brindarme su apoyo incondicional y por contagiarme su alegría y vitalidad en momentos complicados durante todo este proyecto de investigación.

A mi Co-asesor, Dr. Víctor Iván Ruiz Pérez, por su aportación, paciencia y tiempo en el proceso de este trabajo.

A la comisión revisora, por sus comentarios, sugerencias y por el tiempo dedicado a la revisión.

A todos y cada uno de mis profesores que con su paciencia y dedicación nos guiaron por el mejor camino, por compartir todos sus conocimientos y experiencias profesionales.

A todos mis compañeros de clase, por brindarme sus conocimientos y por hacer de la universidad una estancia maravillosa.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias Y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada durante mis estudios de posgrado.

Al Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación de Chiapas (ICTI) por el apoyo otorgado “Beca Tesis Posgrado 2023”.

Índice general

Índice general	III
1. Introducción	1
1.1. Introducción General	1
1.2. Antecedentes	2
1.3. Objetivos	4
1.4. Hipótesis	4
1.5. Justificación	5
2. Sensores	6
2.1. Definición de sensor	6
2.2. Tipos de sensores	7
2.3. Sensores convencionales de pH	7
2.3.1. Electroquímicos	8
2.3.2. Ópticos	10
2.4. Sensores de Fibra Óptica	11
2.4.1. Conceptos básicos de fibra óptica	13
2.4.2. Reflexión total interna	14
2.4.3. Apertura numérica	16

2.4.4.	Tipos de fibra óptica	18
2.5.	Interferometría	20
2.6.	Sistemas interferométricos	23
2.6.1.	Interferómetro Fabry-Perot	24
2.6.2.	Interferómetro de Sagnac	24
2.6.3.	Interferómetro de Mach-Zehnder	25
2.6.4.	Interferómetro de Michelson	26
3.	Grafeno	30
3.1.	Estructura	30
3.2.	Propiedades	31
3.3.	Métodos de obtención	33
3.3.1.	bottom-up	33
3.3.2.	top-down	36
3.4.	Dispositivos a base de grafeno	39
3.5.	Métodos de transferencia	41
4.	Sensor de pH interferométrico basado en fibra óptica convencional	43
4.1.	Metodología experimental	43
4.2.	Estructura y Fabricación del Interferómetro de Michelson	46
4.3.	Caracterización del desalineamiento y Longitud	48
4.3.1.	Interferómetro con $2 \mu m$ y $7 mm$	52
4.4.	Arreglo experimental	54
4.5.	Transferencia húmeda de Grafeno	55
4.6.	Resultados	57

4.6.1. Caracterización del sensor sin recubrimiento	57
4.6.2. Caracterización fibra-polímero	60
4.6.3. Caracterización fibra-grafeno-polímero	65
4.6.4. Caracterización del sensor con grafeno	67
4.6.5. Tiempo de respuesta	69
4.6.6. Histéresis	70
5. Conclusiones y Trabajo a futuro	72
A. Caracterización del sensor al parámetro salinidad	75

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción General

En las últimas décadas los sensores de fibra óptica también conocidos como FOS (del inglés “fiber optic sensors”), han tomado importancia debido a las grandes ventajas que ofrecen frente a los sensores convencionales. Desde principios de los años 70´s se han publicado técnicas nuevas y perfeccionando las ya existentes para la fabricación de sensores basados en fibra óptica. Hoy en día, es primordial el desarrollo de dispositivos que cuenten con diversas características, tales como: bajo costo, tamaño diminuto, confiabilidad, portabilidad, sean selectivos, estables y sobre todo, para aplicaciones biológicas o químicas se requiere que la cantidad de muestra requerida para diferentes análisis sea del orden de microlitros.

Con el paso de los años, la calidad del agua se ha ido deteriorando por diversas causas, entre ellas el aumento exponencial de fábricas, la sobrepoblación humana, entre otras. Un parámetro fundamental para determinar la potabilidad es el pH,

el cual mide el grado de alcalinidad o acidez de un líquido. Además la medición y seguimiento del pH no solo puede ser aplicable para monitorear la calidad del agua, ya que también es un parámetro fundamental para comprender procesos biológicos, químicos, industriales y ambientales. En los últimos años se han desarrollado diversos dispositivos para la medición de este indicador, llamados pH-metros con características específicas dependiendo de su aplicación. Aunque las tiras reactivas de papel y los sensores convencionales de electrodos siguen siendo de los más conocidos y usados, aunque no siempre son los mejores para el monitoreo continuo y remoto. Ante esta limitante, las fibras ópticas emergen como una alternativa para la solución de estos inconvenientes, ya que gracias a sus numerosas cualidades, tales como: tamaño diminuto, bajo costo, inmunidad a la interferencia electromagnética, alta sensibilidad y la posibilidad de realizar detección en tiempo real y de manera remota, son los candidatos ideales para la fabricación de pH-metros tanto para fines industriales como de laboratorio.

1.2. Antecedentes

Las tecnologías convencionales para el monitoreo del agua basadas en la medición del pH, dependen principalmente de dispositivos que utilizan electrodos de vidrio, que fueron inventados por Arnold Beckman en 1934 y comercializados en 1936 [1]. El primer medidor de pH incluía un electrodo indicador de vidrio que fue desarrollado por F. Haber y Z. Klemensiewicz en 1909 e integrado con un amplificador de tubo de vacío. En las próximas décadas, surgieron diferentes tipos de sensores de pH, y podrían clasificarse principalmente en sensores electroquímicos y sensores ópticos. Incluso hoy, los sensores de pH más utilizados siguen siendo los electrodos electroquímicos basados en membranas de vidrio [2].

El agua es un factor vital para el ser humano, pero en las últimas décadas su calidad se ha ido deteriorando debido a diversos factores, es por ello que surge la necesidad de establecer programas de control que faciliten la detección temprana de contaminantes, para de esta manera generar alertas y medidas correctivas.

La mala calidad del agua es un problema de salud pública, por lo que un monitoreo continuo, eficiente, económico y en tiempo real del nivel de pH en el agua potable es fundamental para la seguridad y salud del ser humano, pues desde las regiones más industrializadas (zonas urbanas) hasta las regiones con recursos limitados (zonas rurales) dependen de este vital líquido.

Ante esta problemática surge la necesidad de establecer sistemas de monitoreo que sean confiables, pero también de bajo costo, por lo cual la fibra óptica es el candidato ideal para la detección de parámetros físico-químicos, debido a su tamaño compacto y ligero, además de que permiten un monitoreo continuo sin contacto físico a grandes distancias. Cabe mencionar que su uso se ha extendido en el sensado de diversos factores (humedad, temperatura, salinidad, pH, color, turbidez, etc.).

Los sensores de pH basados en fibra óptica han reportado gran sensibilidad del orden 0.53 dB/pH [3] en comparación con los sensores electroquímicos. En la literatura se han descrito diversos sensores de fibra óptica para la detección de pH; los cuales se basan en fenómenos ópticos como la absorbancia [4] y fluorescencia [5], también en donde el indicador de pH está inmovilizado en materiales de matriz [6], uno de los mas actuales son aquellos que utilizan la tecnología Sol-Gel [7].

Los sensores basados en absorbancia y fluorescencia poseen ciertas desventajas, una de las mas importantes es que no son confiables, ya que presentan fluctuaciones en sus datos ante parámetros que no son controlados (temperatura, la intensidad de la luz, etc). Una alternativa para lograr respuestas confiables de pH son aque-

llos basados en rejillas de Bragg [8] e interferómetros modales [9, 10]. Más aún, los interferómetros modales poseen alta repetibilidad, bajo costo y facilidad de fabricación. Por esta razón, se pretende desarrollar un sensor interferométrico para medir variaciones de pH del agua.

1.3. Objetivos

Desarrollar un sensor de fibra óptica basado en el interferómetro de Michelson, para mediciones de pH utilizando una película de grafeno como elemento sensible.

- Estudiar el marco teórico de sensores de fibras ópticas y propiedades del grafeno como elemento sensible.
- Diseñar, fabricar y caracterizar un dispositivo de fibra óptica usando interferencia intermodal para la detección de pH.
- Publicar los resultados en medios de divulgación como congresos o revistas especializadas.

1.4. Hipótesis

Un campo óptico viajando dentro de una fibra óptica, es capaz de detectar variaciones de pH del agua dependiendo de la reflectancia obtenida al interactuar con una película de grafeno en contacto con el líquido bajo prueba. Mediante este principio, se desarrollará un sensor de pH de fibra óptica altamente sensible y especializado en el monitoreo de la calidad del agua.

1.5. Justificación

La contaminación del agua para su consumo ha ido aumentando con el paso de los años, una de las principales es el crecimiento poblacional e industrial, que ha impactado gravemente a los cuerpos de agua vertiendo sobre éstos distintos tóxicos. Ante la creciente contaminación de afluentes de agua surge la necesidad de obtener información sobre los parámetros de campo (pH, temperatura, salinidad, etc.) que modifican las propiedades del agua, es por ello que es indispensable obtener datos en tiempo real que posibiliten la elaboración de planes y perfiles de calidad de agua. Se plantea diseñar y desarrollar un dispositivo sensible a variaciones de pH, con una estructura simple, a bajo costo y que posibilite un monitoreo remoto.

Capítulo 2

Sensores

2.1. Definición de sensor

Un sensor es un dispositivo con capacidad de detectar y cuantificar, en tiempo real e *in situ* un parámetro físico (temperatura, presión, posición, movimiento, etc.) o químico (pH, dióxido de nitrógeno (NO_2), dióxido de azufre (SO_2), dinitrógeno (N_2), amoníaco (NH_3), ácido sulfhídrico (H_2S)) [11].

La estructura de estos dispositivos consisten en tres bloques fundamentales:

1. Terminal sensible: Origina una señal (eléctrica, óptica o térmica).
2. Transductor: Transforma la señal recibida en una señal eléctrica.
3. Sistema de procesamiento: Amplifica la señal detectada y proporciona los resultados en las unidades de interés (salinidad, presión, pH, etc.).

Se define un sensor ideal como aquel dispositivo compacto, sensible, altamente preciso, con larga durabilidad, respuesta rápida, escaso mantenimiento, bajo costo y con monitoreo *in situ*.

2.2. Tipos de sensores

Los sensores se pueden clasificar considerando una amplia gama de criterios, por ejemplo; según el parámetro medible el sensor puede ser físico, químico o bioquímico, según el tipo de transductor empleado, el sensor puede ser eléctrico, electroquímico, óptico, térmico, etc.

Cada uno de ellos cuenta con propiedades y características únicas que hacen que sean muy útiles en escenarios específicos. Hoy en día, existe una gran diversidad de sensores para cubrir distintas necesidades, entre los cuales podemos enlistar:

- Sensores de humedad

- Sensores de luz

- Sensores de sonido

- Sensores de temperatura

- Sensores magnéticos

- Sensores de pH

Dentro de esta amplia gama podemos situar a los sensores de pH, los cuales se han especializado en diversos procesos químicos, que van desde la elaboración de alimentos hasta la calidad del agua.

2.3. Sensores convencionales de pH

El pH es una variable de gran interés en diversas disciplinas donde intervienen procesos biológicos o químicos (medicina, biología, química, agronomía, ecología,

industria alimenticia, etc.). Es por ello que surge la necesidad de conocer el valor exacto para ciertos analitos dependiendo de su aplicación.

Las tecnologías convencionales para la medición del pH (pH-metros) para el monitoreo de la calidad del agua dependen principalmente de medidores basados en electrodos de vidrio. El primer medidor de pH incluía un electrodo indicador de vidrio que fue desarrollado por F. Haber y Z. Klemensiewicz en 1909 e integrado con un amplificador de tubo de vacío. En las décadas subsecuentes, surgieron diferentes tipos de sensores de pH, y podrían clasificarse principalmente en dos grandes grupos; sensores electroquímicos y sensores ópticos [2].

2.3.1. Electroquímicos

Son aquellos que utilizan dispositivos que convierten la actividad química del ión de hidrógeno en una señal eléctrica. Dentro de esta categoría podemos encontrar:

ISE: Electroodos de Ion Selectivo

Este tipo de sensores se pueden pensar como una “celda electroquímica,” el cual posee un par de electrodos, uno de ellos es la referencia mientras que el otro es el sensor, el cual se introduce en la muestra a medir. El electrodo sensor cuenta con una membrana sensible al ión hidrógeno, que al entrar en contacto con la muestra genera una diferencia de potencial entre los dos electrodos. Una desventaja de este tipo de sensores de pH es que requieren de una calibración y limpieza periódica, por lo regular de una semana para que puedan mantener una precisión de 0.1 unidades de pH. Los mas comunes pueden ser;

- De vidrio: Uno de los más populares a nivel industrial y de laboratorio. Este tipo de sensores cuentan con una membrana de vidrio sensible al ión hidrógeno,

dicha membrana aporta sensibilidad y a su vez una alta resistencia de salida (decenas o centenas de $M\Omega$), por lo cual es necesario mantenerlo húmedo. Dada su configuración logran una precisión muy buena y estable, sin embargo poseen tiempos de vidas relativamente cortos de aproximadamente 1 año. Los costos varían entre 30 y 300 dólares [12].

- De electrodos de membrana líquida: Son similares al electrodo de vidrio excepto que la membrana es un polímero orgánico saturado con un intercambiador iónico líquido. El componente principal de la membrana electroactiva es un compuesto neutro o cargado, que es capaz de limitar los iones de forma reversible y transferirlos a través de una membrana orgánica por translocación de portadores. Las membranas poliméricas típicas se basan en poli (cloruro de vinilo) (PVC) plastificado y contienen aproximadamente el 66 % de un plastificante y el 33 % de PVC [13].
- De electrodos de estado sólido: Este tipo de sensores consisten en metales recubiertos por una película de óxido del mismo metal en cuestión. Uno de los mas utilizados es el electrodo de antimonio (*Sb*), el cual reportó ser muy resistente y apropiado para el registro continuo de control en un intervalo de 2 a 8 unidades de pH. También se ha reportado el empleo de otros metales como lo son de telurio (*Te*), wolframio (*W*), y molibdeno (*Mo*) [14].

ISFET: Transistor de efecto de campo selectivo de iones

Este tipo de sensores utilizan como base la modulación del canal del transistor mediante la diferencia de tensión que se establece entre el analito y la puerta del dispositivo. La tensión de salida del transistor es función del pH de la disolución. El sensor de ISFET en contraposición con el de vidrio es mucho más chico, por

algunos mm^2 . Algunas de sus principales características es que son sensibles a la luz, presentan una inestabilidad térmica, requieren de una temperatura constante, además de su tardía señal de respuesta. Cabe mencionar que el rango de medición es mayor, pero la fluctuación de los datos es alta, otro punto a considerar es el costo de adquisición, mayor de 500 dólares, el cual es más elevado que los de vidrio.

2.3.2. Ópticos

Estos sensores se basan en “indicadores ópticos” de pH que cambian sus propiedades ópticas en función del analito. Dependiendo de la propiedad que cambia, los sensores pueden clasificarse en: sensores de absorbancia o luminiscencia. En los sensores de absorbancia la relación entre intensidad de la luz incidente y la luz reflejada están en directa relación con el valor del pH de la muestra, mientras que en los sensores de luminiscencia la dependencia con el pH viene dada por el cambio en la longitud de onda entre la luz incidente y la reflejada [13].

Estos sensores poseen numerosas ventajas frente a los electroquímicos ya que no requieren de una señal de referencia, pueden ser dispositivos muy sensibles, permiten un monitoreo sin contacto físico, además del empleo de terminales sensibles intercambiables [15].

Sin embargo, este tipo de sensores presentan algunos inconvenientes, entre los que destacan: la posible interferencia de la luz ambiental, la degradación de los indicadores, elevados tiempos de respuesta y recuperación, así como una alta fragilidad, por mencionar algunos. Sin embargo, los sensores de fibra óptica se han mostrado prometedores ya que por su tamaño diminuto y alta velocidad en el transporte de información, han ganado popularidad en el mundo de las telecomunicaciones.

2.4. Sensores de Fibra Óptica

La tecnología de sensores de fibra óptica se ha desarrollado e impactado en diversos campos de aplicación, muestra de ellos es el sinnúmero de artículos de investigación y libros de texto especializados que tratan en detalle todas estas aplicaciones y desarrollos tecnológicos. [16, 17].

Los sensores de fibra óptica se pueden clasificar dependiendo del papel que juega la fibra óptica como; extrínsecos e intrínsecos.

- **Extrínsecos:** La fibra es el medio que guía el haz de luz hacia el elemento sensor, el cual es externo a la fibra y donde se modula dependiendo de la variación del entorno. Típicamente las configuraciones de los sensores extrínsecos se muestran en la figura 2.1.

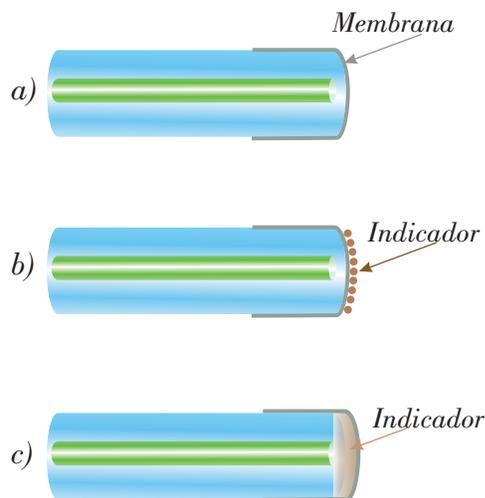


Figura 2.1: Configuraciones convencionales de sensores extrínsecos. a) Fibra con membrana b) Fibra con membrana/indicador c) Fibra con indicador/membrana.

En el extremo de la fibra puede ser montada una membrana, la cual la envuelve total o parcialmente, como se muestra en la figura 2.1a. Alternativamente, se puede añadir algún indicador, puede ser un polvo el cual de alguna manera

se sujeta a una membrana montada en el extremo de la fibra como se observa en la figura 2.1b. También, el indicador se puede montar en el extremo de la fibra, rodeado por una membrana como se muestra en la figura 2.1c. Además de mantener el indicador en el lugar, la membrana puede servir para otros propósitos.

- **Intrínsecos:** La fibra actúa como guía de luz y al mismo tiempo es el elemento sensor, en donde internamente se modula el haz de luz ante cambios en su entorno. Son sensores basados en parámetros ópticos (Fase, amplitud, color y polarización) [18].

Estos sensores poseen numerosas ventajas sobre los sensores convencionales, algunas de ellas son: no portan señales eléctricas, solo luz, por lo cual no hay peligro de algún corto circuito y se pueden instalar en zonas de riesgo, como en ambientes explosivos, también presentan una baja atenuación por lo cual puede ser empleado a grandes distancias sin necesidad de intermediarios, incluso poseen la posibilidad de combinar dos o más sensores en una misma fibra óptica, también su bajo costo, tamaño compacto y fácil instalación en cualquier entorno.

Cabe mencionar que también presentan algunos inconvenientes, que aunque mínimos, influyen en su uso como sensor, dentro de estos inconvenientes se encuentran su fragilidad debido a su tamaño y por ende su difícil manipulación, además de que requieren una conversión electroóptica para la lectura de datos, lo cual podría elevar el costo. Hay que considerar todas estas ventajas y desventajas para determinar si una fibra óptica es el elemento ideal para la aplicación de un sensor.

Con lo antes mencionado, hay que abordar mas a fondo las características propias de la fibra, para esto, es importante conocer su funcionamiento y los parámetros que rigen el guiado de la luz.

2.4.1. Conceptos básicos de fibra óptica

El concepto de conducir la luz dentro de un dieléctrico largo y estrecho se conoce desde el siglo XIX cuando John Tyndall (1870) demostró que una fina corriente de agua podía contener y guiar la luz [19]. Después de la invención del láser en 1960, se puntualizó el desarrollo de transmitir información de un lugar a otro recurriendo a la luz. En 1970, los investigadores de *Corning Glass Works* produjeron una fibra de silicio con un poder de transmisión de las señales del 1% en una distancia de 1 km (20 dB/km de atenuación), que era comparable con los sistemas eléctricos de cobre de esa época. En las próximas dos décadas la transmisión alcanzó aproximadamente 96% en 1 km, es decir, una atenuación de aproximadamente 0.16 dB/km [19].

La fibra óptica es un filamento de material transparente ya sea de vidrio o plástico que es utilizado como medio de transmisión de luz. En su forma más simple, consta de un núcleo central de vidrio (región interior) rodeado por una capa de revestimiento (región exterior) cuyo índice de refracción n_2 es ligeramente inferior al índice del núcleo n_1 ($n_2 < n_1$) [20].

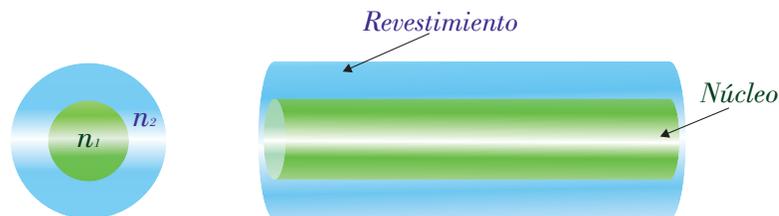


Figura 2.2: Estructura de fibra óptica, vista desde sección frontal y longitudinal.

En la Figura 2.2 se muestra esquemáticamente la sección frontal y longitudinal de una fibra óptica universal. Las dimensiones varían dependiendo el tipo de fibra, usualmente el diámetro del revestimiento es alrededor de 125 μm , mientras que el diámetro del núcleo puede variar desde 8-50 μm .

Dos parámetros que caracterizan una fibra óptica son la diferencia relativa de índices

de refracción del núcleo y revestimiento

$$\Delta = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \quad (2.1)$$

Y el parámetro V definido como

$$V = k_0 a (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \quad (2.2)$$

Donde $k_0 = 2\pi/\lambda$, a es el radio del núcleo y λ es la longitud de onda de la luz. El parámetro V determina el número de modos admitidos por la fibra [20].

Existe una amplia gama de fibras ópticas las cuales se pueden etiquetar dependiendo de las siguientes características:

1. Perfil de índice de refracción: variable, constante.
2. Transmisión de modos: monomodo, multimodo.
3. Material de que están fabricadas: vidrio, dopadas con tierras raras (Erbio, Iterbio, etc.)

Dada la geometría cilíndrica de la fibra, el principio de funcionamiento consiste en un haz de luz viajando en el interior y reflejándose internamente, debido a la reflexión total interna, en el límite entre el núcleo y el revestimiento.

2.4.2. Reflexión total interna

El fenómeno físico responsable de guiar la luz en las fibras ópticas y guías de onda es la reflexión total interna. Cuando un haz de luz es guiado, ocurren dos fenómenos; la reflexión y la refracción. La reflexión es simplemente el cambio de dirección del haz

de luz al incidir en una interfaz, mientras que la refracción es el desvío del camino del haz, cambiando su dirección y velocidad al incidir en una interfaz. En la figura 2.3 se pueden apreciar dichos fenómenos

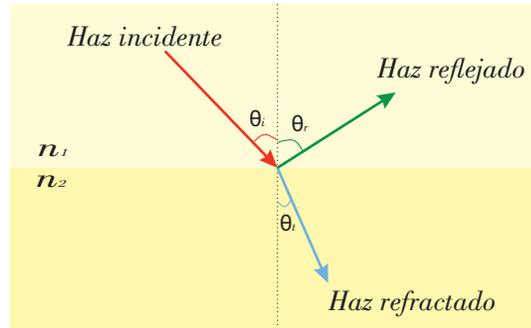


Figura 2.3: Fenómeno de refracción y reflexión de la luz.

El índice de refracción de un material es el cociente de la velocidad de la onda en el vacío y la velocidad de la onda propagada en el medio, es decir, es la medida para conocer cuanto se reduce la velocidad de la luz al pasar por un medio, además determina el ángulo de refracción y reflexión de la luz, el cual está determinado por [21]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.3)$$

Donde n es el índice de refracción del material, c es la velocidad de la luz en el vacío y v es la velocidad de la luz en el material. Como se muestra en la figura 2.3 el ángulo de incidencia (θ_i) está relacionado con el ángulo de refracción y reflexión de la luz. Se conoce como ángulo crítico (θ_c) al ángulo mínimo de incidencia para el cual se produce la reflexión total interna. A partir de este, podemos tener los siguientes casos

- $\theta_i = \theta_c$: El haz viajará sobre límite de la interfaz de los dos medios (Figura 2.4a).

- $\theta_i < \theta_c$: El haz se dividirá en dos partes, donde una se reflejará y otra se refractará (Figura 2.4b).
- $\theta_i > \theta_c$: Se produce la Reflexión Total Interna. La refracción se origina a partir de la Ley de Snell, cuando $n_1 > n_2$. [19]

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.4)$$

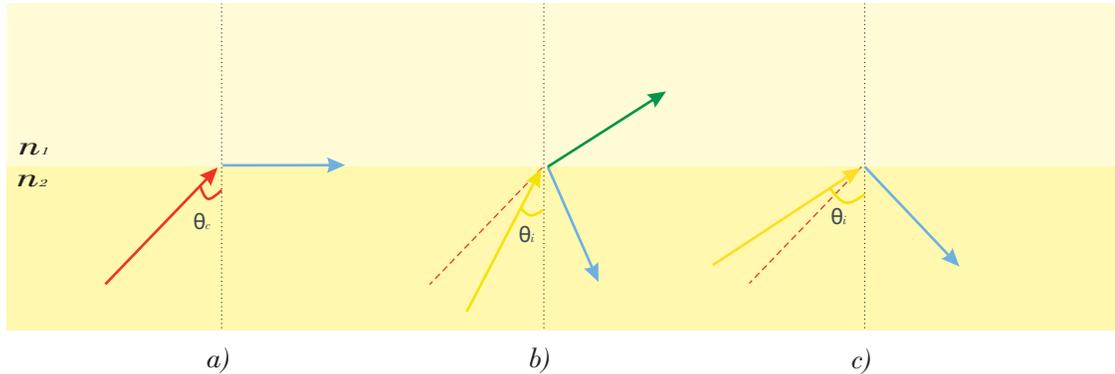


Figura 2.4: Fenómenos de reflexión y refracción dependiendo del ángulo crítico: a) $\theta_i = \theta_c$ b) $\theta_i < \theta_c$ c) $\theta_i > \theta_c$

2.4.3. Apertura numérica

Cuando un haz de luz incide en la fibra óptica, este será propagado gracias a la reflexión total interna, siempre y cuando incida con un ángulo menor al ángulo crítico. Al parámetro que delimita el paso de los modos capaces de ser propagados por el núcleo es conocido como apertura numérica o NA (del inglés “numerical aperture”) que representa en pocas palabras, la capacidad de una fibra óptica de captar la luz [22]. De acuerdo a la estructura de la fibra, donde $n_1 > n_2$, el ángulo

crítico está determinado por

$$\sin \theta_c = \frac{n_1}{n_2} \quad (2.5)$$

Supongamos que un haz incide desde un medio con índice de refracción n_a y un ángulo θ_a desde un extremo de la fibra, por la Ley de Snell tenemos que

$$n_a \sin \theta_a = n_1 \sin \alpha_c \quad (2.6)$$

Donde θ_c es el ángulo formado por el haz al incidir en límite de la interfaz núcleo-revestimiento. Si consideremos que el medio es el aire, entonces $n_a = 1$, tal que

$$\sin \theta_a = n_1 \sin \alpha_c \quad (2.7)$$

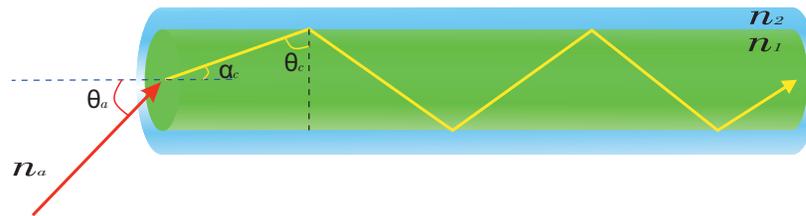


Figura 2.5: Haz incidente en una fibra óptica y geometría de la Reflexión Total Interna.

Dada la geometría del haz incidente (Figura 2.5) se escribe

$$\sin \theta_a = n_1 \cos \theta_c \quad (2.8)$$

Es decir

$$\sin \theta_a = n_1 (1 - \sin^2 \theta_c)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Sustituyendo la relación de la ecuación 2.5, en la ecuación anterior tenemos que

$$\sin \theta_a = n_1 \left(1 - \frac{n_2^2}{n_1^2} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

$$\sin \theta_a = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \quad (2.11)$$

Concluimos que

$$NA = \sin \theta_a = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \quad (2.12)$$

Esta cantidad se define como **Apertura Numérica**, el término al cuadrado es una medida de la capacidad colectora de la luz del sistema, es decir, es la capacidad de la fibra para recolectar luz de una fuente y guiarla [19].

El lado izquierdo de la ecuación 2.12 no puede ser mayor de 1, esto significa que el valor mas grande de NA es igual a 1. En este caso se llevará a cabo la reflexión total interna dentro de la fibra.

2.4.4. Tipos de fibra óptica

Debido a la gran popularidad de las fibras ópticas para diversas aplicaciones, surge la inquietud de clasificarlas dependiendo de sus características, esta clasificación puede ser de acuerdo al perfil de índice de refracción, por los materiales en que se fabrican o por el número de modos que transmiten.

Una de las clasificaciones fundamentales son precisamente estas últimas, por modos de propagación. El análisis geométrico de luz en forma de rayos genera resultados válidos, ya que una descripción precisa de propagación de luz requiere su tratamiento como fenómeno ondulatorio, para esto, se examina la distribución transversal del campo eléctrico y su intensidad al viajar por el núcleo. El concepto de “modo” describe esta distribución de campo, el número de modos y la distribución de campo

eléctrico en los que puede transmitirse una señal por fibra dependen en gran parte a su frecuencia óptica. En general, las fibras ópticas se pueden clasificar por la cantidad de modos que se pueden propagar en ella.

Monomodo

Conocida como SMF (Single Mode Fiber) por sus siglas en inglés, fabricada con un núcleo pequeño de aproximadamente $10 \mu m$, al poseer un núcleo tan reducido (Figura 2.6) los modos solo pueden viajar de manera paralela al eje de la fibra, más aún, cuenta con un único modo guiado.

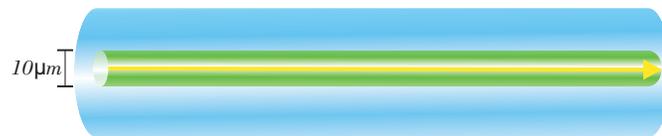


Figura 2.6: Tipo de fibra monomodo.

Multimodo

Conocida como MMF (Multimode Fiber) por sus siglas en inglés, fabricada con un núcleo de aproximadamente $50 \mu m$. Al poseer un núcleo mas grande, se pueden propagar miles de modos diferentes. En la Figura 2.7 se observa la propagación de diversos modos, cuando los modos viajan a lo largo del núcleo éstos se desplazan en caminos cortos o más largos dependiendo de su ángulo de incidencia [19].

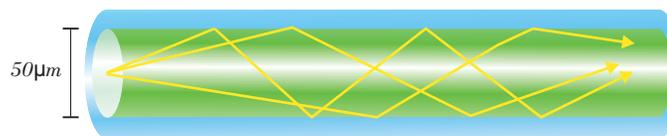


Figura 2.7: Tipo de fibra multimodo.

2.5. Interferometría

La interferometría es el fenómeno que resulta de la interferencia que tienen dos o más ondas de luz, la cual da como resultado una perturbación que es la suma de las contribuciones de las ondas superpuestas [19]. Cuando dos ondas de luz se encuentran en un mismo espacio, éstas se suman o se restan punto a punto de la zona de superposición, dando lugar a la interferencia constructiva (suma) o interferencia destructiva (resta).

La luz es, por supuesto, un fenómeno vectorial y los campos eléctricos y magnéticos son campos vectoriales. Supongamos una onda de luz incidente plana, por lo tanto tiene la forma

$$E_i = E_{0i} e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} \quad (2.13)$$

Ó también

$$E_i = E_{0i} \cos(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (2.14)$$

Donde E es el vector espacial del campo eléctrico, k es la constante de propagación, r es el vector posición y ω es la frecuencia angular.

Sin hacer suposiciones acerca de sus direcciones, frecuencia, longitudes de onda, fases o amplitudes, se puede denotar las ondas reflejadas y transmitidas como

$$E_r = E_{0r} \cos(\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r} - \omega_r t + \varepsilon_r) \quad (2.15)$$

y

$$E_t = E_{0t} \cos(\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r} - \omega_t t + \varepsilon_t) \quad (2.16)$$

Donde ε_r y ε_t son constantes de fase relativas a E_i . Las leyes de teoría electromagnética exigen ciertos requerimientos que se deben de cumplir, conocidos como

condiciones de frontera.

Una condición es que la componente del campo eléctrico E , que es tangente a la interfaz, debe ser continua a través de él, y dado que la onda incidente y reflejada están en el mismo medio, tenemos que

$$k_i \sin \theta_i = k_r \sin \theta_r \quad (2.17)$$

Dado que las componentes tangenciales de k_i y k_t deben ser iguales, por lo tanto

$$k_i \sin \theta_i = k_t \sin \theta_t \quad (2.18)$$

Pero como $\omega_i = \omega_t$, podemos multiplicar ambos lados por c/ω_i , para obtener

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (2.19)$$

Que es la llamada “**Ley de Snell**”.

Al aplicar dichas condiciones se encuentra la relación que existe entre las fases de $E_i(r, t)$, $E_r(r, t)$ y $E_t(r, t)$ en la frontera.

Ahora, supongamos que una onda monocromática incide sobre una superficie plana que separa dos medios isótropos, entonces resolvemos sus campos \vec{E} y \vec{B} en componentes paralelas y perpendiculares al plano de incidencia.

Por simetría y por condiciones de frontera llegamos a las siguientes ecuaciones, llamadas **Ecuaciones de Fresnel**

$$r \cong \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (2.20)$$

$$t \cong \frac{2n_i \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \quad (2.21)$$

Donde r denota el coeficiente de reflexión para la amplitud, mientras que t representa el coeficiente de transmisión para la amplitud.

En el límite, cuando θ_i se aproxima a 0, $\cos \theta_i$ y $\cos \theta_t$ se aproximan ambos a la unidad y, por lo tanto

$$[r]_{\theta_i=0} = \frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \quad (2.22)$$

$$[t]_{\theta_i=0} = \frac{2n_i}{n_i + n_t} \quad (2.23)$$

Hemos simplificado ambos coeficientes de reflexión y transmisión, respectivamente.

Ahora consideremos un haz que incide en una superficie, tal y como se muestra en la Figura 2.8, de esta manera producirá una zona iluminada cuya área será A .

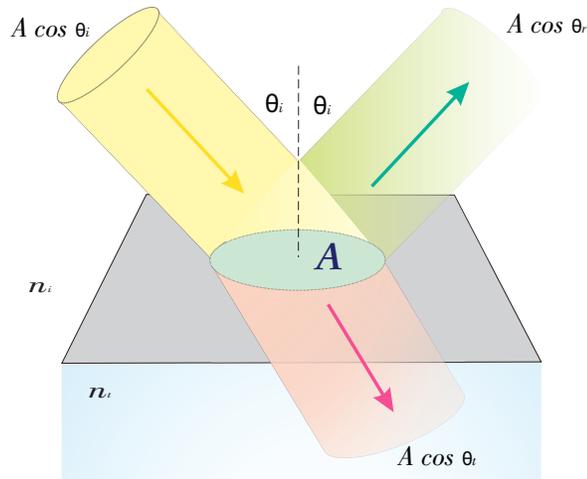


Figura 2.8: Fenómeno de reflexión y transmisión de un haz incidente en una superficie.

La potencia que entra a la superficie se puede considerar como la energía por unidad de tiempo que fluye en el rayo incidente, por ende, $I_r A \cos \theta_r$ será la potencia en el rayo reflejado e $I_t A \cos \theta_t$ es la potencia que se transmite a través de A .

De este modo, definimos la **Reflectancia** (R) como el cociente entre la potencia reflejada e incidente

$$R = \frac{I_r A \cos \theta_r}{I_i A \cos \theta_i} \quad (2.24)$$

Mientras que la **Transmitancia** (T) se define como el cociente entre el flujo transmitido y el flujo incidente

$$T = \frac{I_t A \cos \theta_t}{I_i A \cos \theta_i} \quad (2.25)$$

Tomando en cuenta que la onda reflejada y la onda incidente se encuentran en el mismo medio

$$R = r^2 \quad T = \left(\frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right)^2 t^2 \quad (2.26)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.22 y 2.23, además que, a incidencia normal $\theta_t = \theta_i = 0$, obtenemos

$$R = \left(\frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right)^2 \quad (2.27)$$

$$T = \frac{4n_t n_i}{(n_t + n_i)^2} \quad (2.28)$$

De este modo, para una fibra óptica (vidrio) la interfaz aire-vidrio, con índices de refracción de $n_a = 1$ y $n_v = 1.5$, respectivamente, únicamente el 4% de la luz que incide normalmente será reflejada tanto interna como externamente.

2.6. Sistemas interferométricos

Los sistemas interferométricos de división de amplitud son aquellos donde la onda que proviene de una fuente se divide en al menos dos fracciones que viajan por caminos diferentes antes de volverse a combinar e interferir [19]. Existen una gran cantidad de interferómetros de división de amplitud los cuales utilizan espejos y

divisores de haz, entre los mas populares y estudiados se encuentran: Interferómetro Mach-Zehnder, Fabry Perot, Sagnac, Michelson, entre otros.

2.6.1. Interferómetro Fabry-Perot

Es un dispositivo de haces múltiples, el cual es de gran importancia en la óptica moderna ya que también sirve como cavidad resonante básica para el láser. Su funcionamiento consiste en dos espejos casi totalmente reflejantes, cuando el haz de luz incide sobre el espejo 1, una parte se refleja y otra se transmite, tal y como se muestra en la Figura 2.9. El haz transmitido llega hasta el espejo 2 en donde nuevamente ocurre una división de haz, una parte se refleja hacia el espejo 1 y la otra parte se transmite, la parte reflejada se vuelve a dividir al llegar al espejo 1. Este comportamiento sucede de manera infinita, lo que provoca que se obtenga un patrón de interferencia [19].

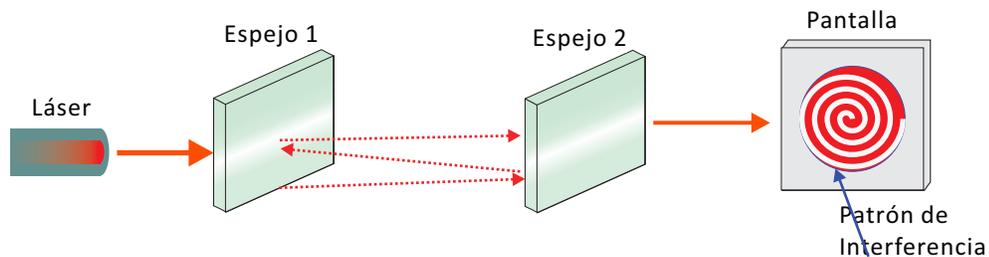


Figura 2.9: Interferómetro Fabry-Perot.

2.6.2. Interferómetro de Sagnac

Es un dispositivo de división de amplitud bastante estable y fácil de alinear, los haces de luz toman dos caminos iguales pero en direcciones opuestas, con la peculiaridad de que estos caminos son cerrados antes de unirse para crear una interferencia

(Figura 2.10). Un pequeño desalineamiento en la orientación de alguno de los espejos producirá una diferencia en el camino óptico y de esta manera se obtendrá un patrón de interferencia [19].

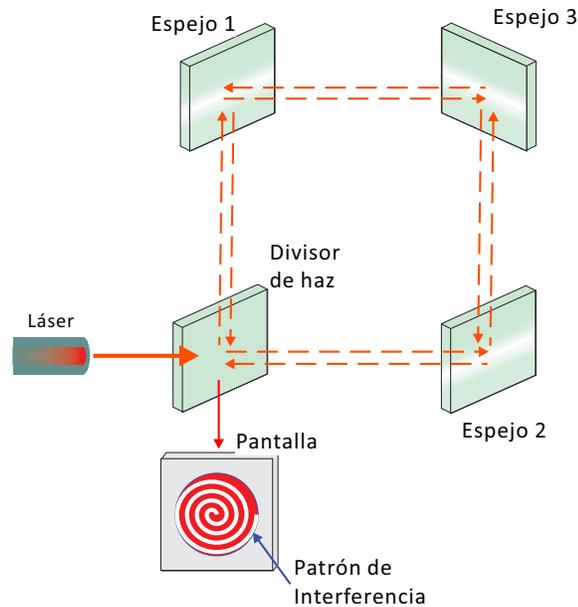


Figura 2.10: Interferómetro de Sagnac.

2.6.3. Interferómetro de Mach-Zehnder

Es un dispositivo de división de amplitud. Tal y como se muestra en la Figura 2.11, consta de dos divisores de haz y de dos espejos totalmente reflectores, esto permite que las ondas viajen a lo largo de caminos separados. Puede introducirse una pequeña diferencia entre los caminos por una ligera inclinación de uno de los divisores de haz, de esta manera pueden obtenerse diferentes franjas de interferencia. Uno de los inconvenientes que presenta este interferómetro es su difícil alineación, pero aun así posee diversas ramas de aplicación [19].

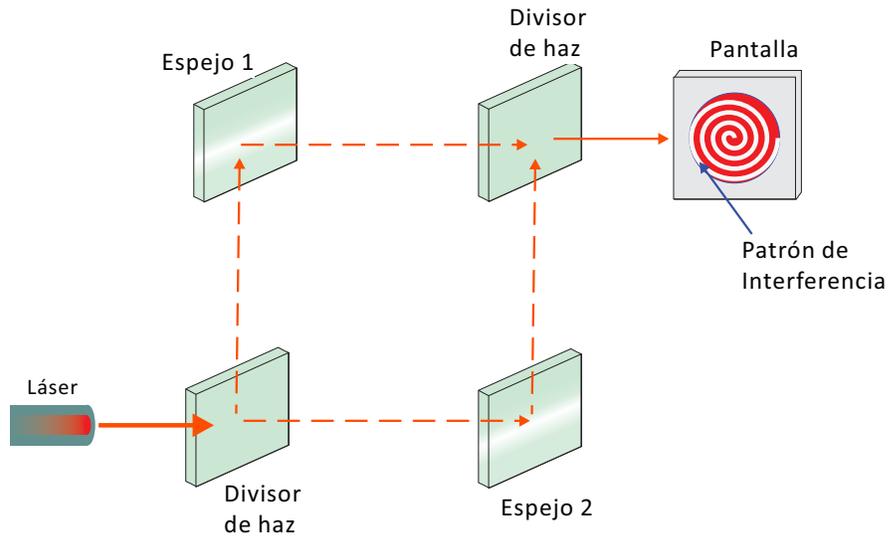


Figura 2.11: Interferómetro Mach-Zehnder.

2.6.4. Interferómetro de Michelson

Es un dispositivo de división de amplitud (Figura 2.12) el cual consta de un divisor de haz y dos espejos reflectantes. El haz de luz se divide en dos partes al entrar en contacto con el divisor, de tal manera que ambas partes se desplazarán de manera perpendicular hasta llegar a los espejos en donde se reflejan y regresan nuevamente al divisor, al llegar al divisor una parte del haz proveniente del espejo 1 y viajará hacia el detector, mientras que parte del haz proveniente del espejo 2 será desviada hacia el detector en donde se unen y forman las franjas de interferencia [19].

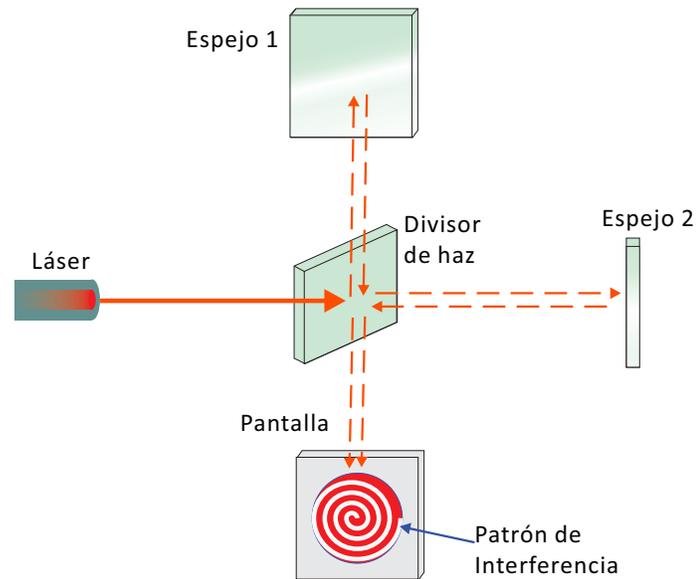


Figura 2.12: Interferómetro de Michelson.

En el presente trabajo de tesis se propone trabajar con el Interferómetro de Michelson (IM) debido a su estructura simple pero con una gran sensibilidad, aunado a su fácil implementación y fabricación. Por esta razón se analizará mas a detalle la analogía del interferómetro en espacio libre a fibra óptica.

Interferómetro de Michelson en Fibra óptica

Como vimos anteriormente el interferómetro de Michelson esta constituido por un divisor de haz y dos espejos, esto en el espacio libre, pero su analogía en fibra óptica se muestra en la Figura 2.13 en donde el divisor de haz fue reemplazado por un acoplador y los caminos ópticos en el espacio libre fueron reemplazados por guías de fibra óptica [23].

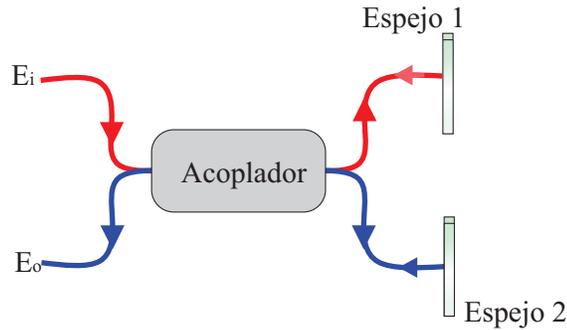


Figura 2.13: Equivalencia de Interferómetro Michelson en fibra óptica.

El acoplador que hará el papel del divisor de haz se puede sustituir por algunas técnicas especiales; empalme core-offset, empalme de burbuja o usando fibra de dos núcleos. De estas tres configuraciones, la de core offset no requiere de fibras especiales o de complejos métodos de fabricación, por lo que es más simple y de bajo costo, en la cual un par de fibras monomodo se empalman fuera de eje.

Por lo tanto el empalme core-offset actuará como acoplador entre los segmentos de fibra monomodo, mientras que los dos caminos ópticos del interferómetro equivalen a los caminos formados por el núcleo y el revestimiento, finalmente los espejos puede ser un corte normal en la cara del segmento final del interferómetro.

El IM basado en fibra óptica se usa ampliamente para la detección de diversos parámetros físico-químicos, en la que uno de los brazos (camino óptico) del interferómetro se usa como referencia y el otro se acopla mecánicamente a la estructura bajo prueba.

En la Figura 2.14 se muestra la estructura del IM basado en fibra óptica, en donde se puede apreciar el empalme core-offset, es decir, la desalineación (d) entre las dos fibras SMF. El funcionamiento de este sensor es el siguiente; la parte sensora del dispositivo será el segmento SMF (2) con una determinada longitud (L). Al incidir

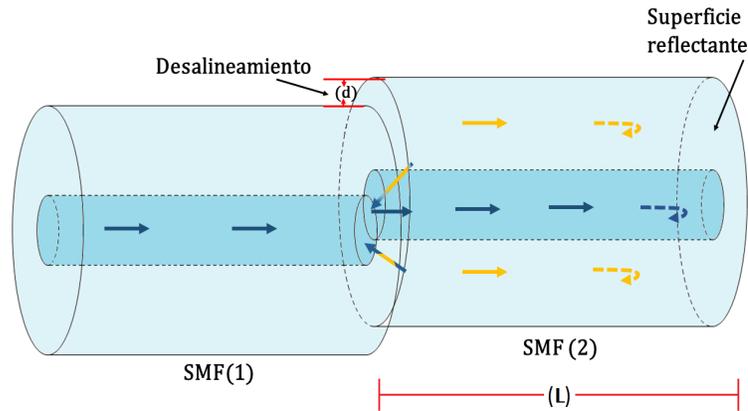


Figura 2.14: Diagrama esquemático de la estructura en fibra óptica del IM mediante empalme core-offset.

una fuente de luz en el segmento SMF (1) ésta se va a propagar por el núcleo hasta llegar al empalme core-offset (flechas azules), dado que el empalme funciona como divisor de haz, este va a provocar que una cierta cantidad de luz se acople al núcleo y otra al revestimiento del segmento SMF (2). La luz seguirá su camino hasta el final del IM, es decir, hasta la superficie reflectante, en donde una cantidad de luz va a regresar gracias al fenómeno de la reflexión de Fresnel. Una vez que la luz viaje de regreso (Flechas amarillas) y llegue nuevamente al empalme core-offset, este funcionará como reacoplador y la luz se acoplará de nuevo al segmento SMF (1). La interacción entre el haz entrante y la reflejada propiciará los patrones de interferencia.

Capítulo 3

Grafeno

Desde el descubrimiento del Grafeno en el año 2004 su auge ha ido en aumento, ya que es el único material constituido por una sola capa de átomos que puede ser sintetizado y estudiado en detalle. Hoy en día se utiliza como base para dispositivos electrónicos, debido a su excelente flexibilidad, resistencia mecánica, alta movilidad electrónica, etc.

Gracias a las excelentes propiedades de los materiales grafénicos, se puede emplear en el desarrollo de sensores de pH los cuales satisfacen la demanda de manufactura ligera, compacta y sobre todo, rentable.

3.1. Estructura

El grafeno es un material bidimensional, el más delgado de la naturaleza donde cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres átomos de carbono mediante enlaces para formar una lámina plana (Figura 3.1) con una estructura similar a la de un panal de abeja [24].

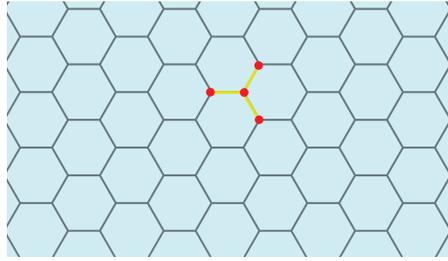


Figura 3.1: Estructura plana del Grafeno.

Su espesor, de un átomo, hace que no se pueda definir su anchura de una forma inequívoca (se considera de 3 ángstrom, que es la fluctuación observada en medidas de barrido electrónico) [25]. Entre sus características principales destacan su gran rigidez y la posibilidad de expansión, se ha demostrado que la red del grafeno puede estirarse, de forma reversible, hasta un diez por ciento, mientras que la mayoría de los sólidos dejan de ser estables para deformaciones inferiores al tres por ciento. Además, las membranas de grafeno pueden soportar átomos de metales pesados, como el oro o el níquel, prácticamente sin deformarse. Sin embargo, las muestras de grafeno nunca son completamente planas; presentan rugosidades a escala nanoscópica cuyo origen se desconoce [26].

Algunas configuraciones en que se puede encontrar es suspendido en algún líquido [27, 28], depositado sobre un sustrato no cristalino [29, 30], y como membranas [31].

3.2. Propiedades

El grafeno es un material fuera de lo común que presenta numerosas y atractivas propiedades, las cuales pueden ser aprovechadas en infinidad de aplicaciones. Puede ser sintetizado en diversas presentaciones, dependiendo de las características del elemento empleado las propiedades del producto final pueden variar [32]

A continuación se enlistará algunas de las propiedades mas importantes;

1. Eléctricas: Su estructura de red hexagonal permite la libertad y movilidad de electrones por toda la lamina, recordemos que estos son los encargados de conducir la electricidad, además no se ve afectado y soporta elevadas temperaturas, por lo cual posee una gran ventaja ante otros dispositivos electrónicos [32]. Se ha usado en aparatos optoelectrónicos debido a su alta conductividad y gran flexibilidad, estas características lo sitúan como sustituto ideal de las películas de oxido de indio y estaño (ITO), las cuales son empleadas en la producción de pantallas OLED Y LCD.
2. Mecánicas: El valor del módulo de Young del grafeno es 0.5 TPa [33] que es el doble que el acero (0.19 Tpa), es decir, posee una gran resistencia a la ruptura sin deformarse. Además a pesar de ser un material muy ligero, propicia una alta resistencia mecánica cuando se utiliza como aditivo en polímeros, es decir, posee un gran potencial como refuerzo de polímeros y por ende su ventana de aplicaciones aumenta principalmente en el sector aeronáutico, electrónica, nanotecnología, medicina, etc.
3. Térmicas: Posee una elevada capacidad de transmisión de calor, más aún, la conductividad térmica a temperatura ambiente de láminas de grafeno suspendidas y depositadas sobre sustrato de Si/SiO₂, se encuentra entre las mas altas de los materiales conocidos, con un valor aproximado de 5000 W/mK [34]. Debido a esta propiedad se pretende usar para la fabricación de disipadores térmicos.
4. Ópticas: Las películas delgadas de grafeno tienen una alta transparencia en todo el rango del visible hasta el ultravioleta, alrededor del 97 %, esto se debe

a que cuenta con una capa de un único átomo de espesor. Esta propiedad ha popularizado al grafeno como conductor transparente, por ende puede ser empleado en pantallas táctiles, LED's, etc.

5. Permeabilidad: Permite el paso de agua, a pesar de ello, impide el paso de diminutos elementos como el helio [35].
6. Capacidad de reacción con otros compuestos: Es un material que puede reaccionar químicamente con otras sustancias. Esta propiedad permite poder combinar el grafeno con otros materiales con objeto de obtener otros nuevos compuestos que tengan diferentes y mejoradas propiedades.

3.3. Métodos de obtención

Desde finales del siglo XX se tiene indicios de la formación de grafito monocapa, pero no fue hasta el año 2004 cuando se retomó e inició la investigación de obtención de grafeno.

Hoy en día existe una amplia gamma de métodos para la síntesis y fabricación del grafeno, cada uno de ellos con diferencias en la composición, tamaño y número de capas. Los diferentes métodos de obtención se pueden agrupar en dos grandes grupos que se caracterizan por su punto de partida.

3.3.1. bottom-up

Consisten en obtener grafeno a partir de entes menores, regularmente de moléculas, en otras palabras, estos métodos se basan en sintetizar láminas de grafeno de tamaño controlado por deposición de átomos de carbono, o por unión entre moléculas más

pequeñas [36]. De esta manera, se tiene un mayor control sobre el tamaño y espesor de las láminas.

Deposición química de vapor (CVD)

En este método se descomponen gases de hidrocarburos como metano (CH_4), acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4) y hexano (C_6H_{14}), entre otros, para hacer crecer láminas de grafeno sobre catalizadores metálicos (como películas de Cu y Ni) a temperaturas elevadas ($650\text{--}1000^\circ C$). Como se observa en la Figura 3.2 se requiere de un horno de tubo, una cámara de vacío de cuarzo, un sistema de control de vacío y presión, entre otros, para ajustar las condiciones de crecimiento [37].

Con esta técnica se puede producir una gran superficie de grafeno de alta calidad con pocos defectos. A pesar de tener estas ventajas, posee ciertos inconvenientes; alto costo de producción, purificación adicional y la transferencia de grafeno a otros sustratos.

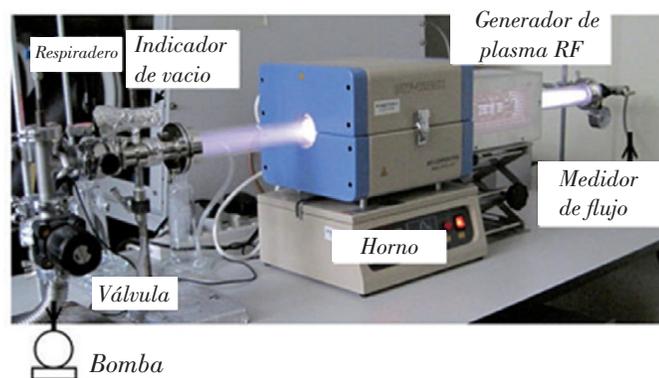


Figura 3.2: Técnica de CVD para la obtención de grafeno [38].

Fase gaseosa sin sustrato

Este método consiste en la transferencia de una mezcla de aerosol de etanol líquido y gas Argón a un plasma generado por microondas en condiciones atmosféricas, el grafeno se forma cuando las gotas de etanol se vaporizan y se disocian en la región del plasma durante una escala de tiempo de $1s$ [39]. Se puede decir que es una técnica novedosa ya que no requiere de la presencia de ningún sustrato, en general, tiene un gran potencial para escalar a nivel comercial debido a que ofrece grafeno de alta calidad [40].

Ruta de plantilla

Este método consiste en el crecimiento de la plantilla de CVD a partir de la deposición física de vapor (PVD) para producir una cinta de sulfuro de zinc (ZnS) como plantilla para el crecimiento de grafeno con metano (CH_4) como fuente de carbono, posteriormente la cinta de ZnS se graba con ácido clorhídrico (HCl). Otra ruta de plantilla para la síntesis de grafeno es el autoensamblaje de grafeno en una plantilla de sílice mesoestructurada [41]. Con esta técnica se produce un derivado de grafeno con alto rendimiento, buena calidad y estructura bien definida.

Síntesis química (síntesis orgánica)

En este método el grafeno se fabrica sobre la base de las propiedades únicas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), los cuales son un grupo de más de 100 sustancias químicas diferentes que se forman durante la combustión incompleta del carbón, a menudo se representan como un segmento de grafeno 2D [42].

Los PAH se pueden modificar fácilmente con cadenas alifáticas adecuadas para adaptar la solubilidad del producto, el paso clave de esta técnica es seleccionar los pre-

cursores adecuados para producir grafeno de calidad y alto rendimiento a través de una ruta de reacción simple [43].

3.3.2. top-down

Consisten en obtener grafeno a partir de un ente que lo contenga, como por ejemplo grafito, en otras palabras, es la separación, exfoliación o aislamiento de láminas de grafeno a partir de materiales que las contienen en sus estructuras. Los primeros métodos empleados para la obtención de grafeno fueron basados en estas técnicas [27].

Exfoliación mecánica

Es el mismo método que utilizaron Novoselov et al. [27] en su trabajo pionero de aislamiento de monocapas de grafeno, consiste en vencer las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las capas del grafito aplicando fuerzas laterales que emplean la capacidad autolubrificante del grafeno, esto significa la utilización de cinta adhesiva para exfoliar repetidamente capas de un cristal de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, por sus siglas en inglés). Posteriormente, la cinta adhesiva cargada con grafeno se presiona contra un sustrato objetivo y el grosor del grafeno se juzga por el contraste óptico entre el grafeno y el sustrato bajo un microscopio óptico (Figura 3.3). La absorción óptica del grafeno aumenta linealmente con el número de capas y, por ende, se puede determinar el grosor dividiendo la opacidad por 2.3 %, absorbancia de una sola capa [44].

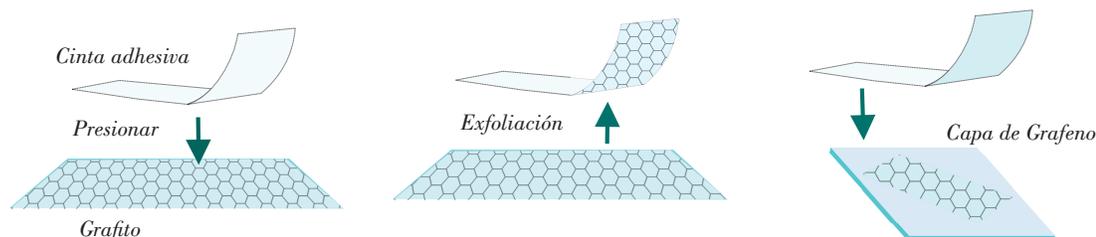


Figura 3.3: Técnica de exfoliación mecánica.

Descarga de arco

Consiste en una cámara de reacción la cual consta de un ánodo (precursor de carbono) y un cátodo (barra de grafito) que están sumergidos en un medio gaseoso o líquido. La corriente eléctrica aplicada disocia el medio para generar un plasma de alta temperatura que alcanza valores en un rango de 3727–5727 °C, suficiente para sublimar el precursor [45]. Se ha investigado la síntesis de grafeno bajo diferentes condiciones, lo que generalmente es costoso debido al uso de equipos de vacío. Para reducir los costos de producción se utiliza aire como medio de descarga de arco, con el cual se obtuvieron varias decenas de gramos que variaban entre 2 y 10 monocapas. Alternativamente también se produjo grafeno a partir de asfalto de petróleo en un sistema de descarga de arco en agua [46].

Exfoliación oxidativa con posterior reducción

La mayoría de Óxido de grafeno se sintetiza por exfoliación oxidativa de grafito seguida de reducción a láminas de grafeno u óxido de grafeno reducido. La temperatura de síntesis relativamente baja es deseable para mantener un bajo costo de producción. Sin embargo, estos métodos generan gases tóxicos como el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Por lo tanto, la seguridad del proceso y los costos ambientales deben tenerse en cuenta durante la ampliación

del proceso. Hoy en día el método Hummers [47] se usa comúnmente ya que ha eliminado el uso de nitrato de sodio ($NaNO_3$) para sintetizar óxido de grafeno, lo que reduce el costo de producción y el costo de protección ambiental. Por lo tanto el costo de producción es bajo y posee un alto rendimiento.

Exfoliación en fase líquida

Este método es uno de los más utilizados para la producción de grafeno de alta calidad, se introdujo por primera vez en 2008 [48]. Consta de tres pasos a seguir; primeramente dispersar el grafito en un solvente adecuado, después realizar la exfoliación y finalmente purificar los productos resultantes. En este método se exfolia al grafito superando la fuerza de Van der Waals, la selección de un disolvente adecuado será de suma relevancia, otro parámetro a considerar es la modulación de la sonicación ya que este proporciona ciertos efectos de cavitación los cuales deben ser propicios para la exfoliación del grafito para generar grafeno de una sola capa [49].

Apertura de nanotubos de carbono

Este método consiste en desenrollar nanotubos de carbono, lo cual implica cortar la estructura cilíndrica para aplanar la lámina de carbono en grafeno de una o dos capas. En general, la descompresión de nanotubos requiere una velocidad de deformación alta ($10^{8-10}/s$) para romper la pared interna del tubo y de esta manera dar lugar a las capas de grafeno. Otra alternativa para descomprimir los nanotubos es introducirlos en un medio químico (ácido oxálico). A pesar de lo novedoso y del gran interés que ha tomado este método, la descompresión de la estructura del nanotubo utiliza productos químicos de alto costo [50].

3.4. Dispositivos a base de grafeno

Las características excepcionales del grafeno lo han situado como el material del siglo XXI, a su vez, durante la última década el empleo de este material en dispositivos de detección ha ido en aumento. Se ha reportado que al implementarse grafeno en sensores la respuesta es altamente sensible. Además, la funcionalización ¹ del grafeno es necesaria para mejorar la sensibilidad, la afinidad química y la selectividad de los sensores [51]. Entre las aplicaciones mas sustanciales, destacan:

- Sensores basados en grafeno para la detección de gases: Debido a su densidad, el grafeno exhibe una relación de superficie-volumen muy superior a cualquier otro material, lo cual hace que sea un candidato prometedor para el desarrollo de sensores con alta sensibilidad para la detección de gases o moléculas orgánicas [52].
- Sensores de presión y deformación: Los sensores de presión basados en grafeno pueden ser aplicados en integración de dispositivos, monitorización de la salud, movilidad humana o en la inteligencia artificial. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas puede ser empleado en la robótica, automatización, dispositivos de monitorización de la salud humana, etc. [53].
- Celdas solares y fotodetectores: El grafeno se ha empleado exitosamente en la fabricación de celdas solares, para esto, se emplea una hoja de una capa de grafeno de alta conductividad que se combina con una fina malla de nanocables metálicos, los cuales servirán para transportar la corriente eléctrica que se genera entre las celdas que conforman el panel fotovoltaico [54]. De esta

¹Proceso químico que inserta grupos funcionales que pueden facilitar la incorporación de otras moléculas en un elemento, con la intención de producir una nueva sustancia con nuevas cualidades.

manera se obtienen celdas más ligeras, flexibles y baratas. En el campo de los fotodetectores también es muy popular debido a su gran sensibilidad a la luz ya que puede reaccionar en un amplio rango de energía, desde el visible hasta el infrarrojo.

- Biosensores: Este campo de aplicación es uno de los más prometedores del grafeno debido a su biocompatibilidad, según la literatura, se ha reportado un dispositivo FET (transistor de efecto de campo) a base de grafeno para el desarrollo de biosensores capaces de detectar biomoléculas (ácidos nucleicos, proteínas y factores de crecimiento), también ha sido posible la detección de bioseñales en células vivas, como glóbulos rojos infectados con malaria [55].
- Tratamiento de aguas: El incremento en la contaminación de vertientes de agua han requerido de exploración de diversos materiales para monitorear o contrarrestar los efectos de ésta. Ante esto, el grafeno y el óxido de grafeno son los candidatos ideales para la generación de membranas de filtración. Estas membranas de purificación de agua deben poseer alta selectividad y excelente permeabilidad de moléculas/iones deseados. También deben ser altamente rentables, fáciles de maniobrar y deben tener buena estabilidad química y mecánica [56].

3.5. Métodos de transferencia

Como se vio en la sección anterior, el grafeno es uno de los materiales mas prometedores en el campo de sensado debido a sus propiedades únicas. También se establecieron los diversos métodos de obtención, los cuales tienen ventajas y desventajas dependiendo la aplicación en cuestión. Un método de síntesis que nos brinda grafeno de la mas alta calidad e integridad estructural es la deposición química de vapor (CVD) la cual consiste en crecer grafeno sobre un sustrato metálico, regularmente de cobre (*Cu*). Sin embargo, diversas aplicaciones necesitan sustratos específicos, como semiconductores y óxidos metálicos; por lo tanto, a menudo se requiere un proceso posterior para transferir el grafeno CVD al sustrato tecnológico deseado [57].

Para eliminar este sustrato metálico regularmente se utilizan ciertos grabadores líquidos (persulfato de amonio (APS)) y para proteger el grafeno se utiliza una capa de soporte (generalmente polímeros orgánicos como el polimetilmetacrilato (PMMA) o polidimetilsiloxano (PDMS)), que finalmente se eliminan después de la transferencia. Durante el proceso de transferencia se llevan a cabo diversos pasos: limpieza, eliminación del sustrato de crecimiento y la capa protectora, los cuales pueden dañar la estructura del grafeno y ocasionar la introducción de grietas, dopaje no deseado y arrugas [58, 59].

En la tabla 3.1 se abordarán algunos métodos de transferencia de grafeno CVD, así como sus ventajas y desventajas.

Métodos de Transferencia	Ventajas	Desventajas	Referencias
Húmeda	No destructivo, exitoso, hasta escala de laboratorio.	Alta probabilidad de contaminación, lento y costoso.	[60–64]
En seco	Alta calidad, repetibilidad del sustrato de crecimiento, tiempo de procesamiento corto.	Aparición de grietas debido a la interacción con superficies duras.	[65–69]
De burbujas electroquímicas	Repetibilidad del sustrato de crecimiento, escalable, uso mínimo de productos de grabado/limpieza, eliminación rápida y eficiente de contaminantes.	Limitado a sustratos conductores, optimización de voltaje complicada.	[70–72]
De burbujas no electroquímicas	Se puede aplicar a sustratos metálicos y no metálicos.	Relativamente lento.	[73, 74]
De rollo a rollo	Compatible con aplicaciones, bajo costo, corto tiempo de procesamiento.	Limitado a sustratos flexibles, aparición de grietas.	[75–77]
Sin soporte	Sin residuos orgánicos, bajo costo, corto tiempo de procesamiento.	Sustrato de crecimiento/residuos de grabador, alto riesgo de daño.	[78–80]

Tabla 3.1: Ventajas y desventajas de técnicas de Transferencia de Grafeno CVD [81].

Para este trabajo de tesis se optó por el método de transferencia húmeda, ya que es un método que se encuentra bien caracterizado y se adapta exitosamente para la transferencia del grafeno a la punta de nuestro sensor (IM). Se describirá el proceso de transferencia en la sección 4.5

Capítulo 4

Sensor de pH interferométrico basado en fibra óptica convencional

En este capítulo se abordará la parte experimental desarrollada en el presente trabajo.

Se explicará el funcionamiento del Interferómetro de Michelson de manera experimental, así como su comportamiento al ser recubierto por una película de grafeno. Finalmente, se explicarán cuales son las condiciones requeridas para implementar el sensor de pH para el monitoreo de la calidad de agua desarrollado en este trabajo de tesis, con base en los experimentos realizados.

4.1. Metodología experimental

El objetivo principal de este trabajo de tesis es fabricar un sensor de pH para el monitoreo de la calidad del agua usando grafeno como material sensible. Como se

mencionó en el capítulo 2, la estructura elegida fue el Interferómetro de Michelson basado en fibra óptica, el cual consta de una configuración simple y de bajo costo de fabricación. El principio de funcionamiento de este sensor es el divisor de haz, en donde al propagarse por dos caminos ópticos diferentes, se genera un desfase entre ellos, lo cual propicia un patrón de interferencia cuando vuelven a recombinarse.

Una medida fundamental de la calidad del patrón de interferencia es el contraste (C) [82], el cual se define como la diferencia entre el máximo y el mínimo de intensidad de una franja en el patrón de interferencia, entre mejor sea el contraste de franjas, será más precisa la medición de señales de interferencia [23]. Dicho parámetro se define como

$$C = 1 + \frac{4R}{(1 - R)^2} \quad (4.1)$$

Donde R es la reflectancia y puede ser expresada como [83]:

$$R = \frac{(n_{núcleo} - n)^2}{(n_{núcleo} + n)^2} \quad (4.2)$$

donde $n_{núcleo}$ y n son el índice de refracción del núcleo de la fibra y el medio circundante, respectivamente.

Otro parámetro de igual importancia es el *Rango Espectral Libre* (FSR) por sus siglas en inglés, el cual es la diferencia de longitud de onda entre dos máximos o mínimos de intensidad, el cual determina el rango de medición del interferómetro [43]. Por lo que al diseñar un dispositivo interferométrico, lo que se pretende es obtener un patrón de interferencia en donde se pueda detectar un pico o valle el cual podamos rastrear al momento de aplicar cambios en su medio exterior.

La intensidad del patrón de interferencia esta dada por

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\phi \quad (4.3)$$

Donde I_1 e I_2 son las intensidades del núcleo y del revestimiento respectivamente, ϕ es el desfase entre los modos del núcleo y del revestimiento, la cual está dada de la siguiente manera

$$\phi = k\Delta nL \quad (4.4)$$

con k el número de onda, Δn la diferencia de índices de refracción entre el núcleo y el revestimiento y L la longitud de la fibra sensora. Recordemos que podemos expresar el número de onda como $k = 2\pi/\lambda$, reescribimos la ecuación 4.4 como

$$\phi = \frac{2\pi\Delta nL}{\lambda} \quad (4.5)$$

Dado que al propagarse un haz de luz se propagan m modos en el revestimiento, definimos a la diferencia de índice efectivo del modo fundamental con el m -ésimo modo del revestimiento tal que

$$\Delta^m n_{eff} = n_1^m - n_2^m \quad (4.6)$$

Para cada λ es un índice de refracción efectivo, por lo cual expresamos

$$\Delta\lambda = \lambda_o - \lambda \quad (4.7)$$

Donde λ_o es la longitud de onda central. Teniendo esto en cuenta, expresamos la fase en términos de la longitud de onda central y la desviación de la misma, $\Delta\lambda$.

Haciendo una expansión de Taylor del número de onda k en la longitud de onda central y tomando solo el término de primer orden, obtenemos

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\Delta n_{eff} L} \quad (4.8)$$

Esta ecuación es la forma matemática del FSR (Rango espectral libre) en la cual se puede observar que es inversamente proporcional a la longitud.

4.2. Estructura y Fabricación del Interferómetro de Michelson

El proceso de fabricación del Interferómetro de Michelson se lleva a cabo empalmando un par de fibras monomodo estándar *SMF 28E*, fuera de eje de manera manual con una empalmadora de fusión comercial *Fujikura 70S+*. La técnica empleada para la fabricación del interferómetro es la conocida como **core-offset (desalineamiento de núcleos)**.

Esta técnica consiste en empalmar dos fibras monomodo con una desalineación entre ellas respecto al eje de sus núcleos [84], de esta manera se formará un pequeño escalón, el cual propiciará la interacción de los modos (fundamental y de revestimiento) formándose así, el patrón de interferencia. Esto se lleva a cabo con la ayuda de los motores “X” y “Y” de la empalmadora, usándola en modo manual. Los pasos a seguir para la elaboración de un interferómetro de Michelson con la estructura core-offset en fibra óptica se enumeran a continuación;

1. Primero se tienen que cortar las fibras monomodo usando una cortadora de alta precisión. El corte de fibra es un paso muy importante ya que la calidad

del empalme dependerá de la calidad del corte.

2. Una vez teniendo las fibras debidamente cortadas, éstas se colocan en la empalmadora y se alinean de manera manual respecto a “X” y “Y” (Figura 4.1a).
3. Después, para comenzar a desalinear los ejes de la fibra, tenemos que establecer alguno de los dos segmentos como referencia, por comodidad se eligió el segmento SMF-2, por lo que se comienza a desplazar el otro segmento SMF-1 una distancia d en dirección perpendicular a lo largo de la fibra (Figura 4.1b).
4. Una vez que se obtuvo el desalineamiento deseado se procede a realizar un empalme por fusión de arco para unir ambas fibras (Figura 4.1c).
5. Posteriormente, se procede a cortar a cierta longitud la SMF-2.

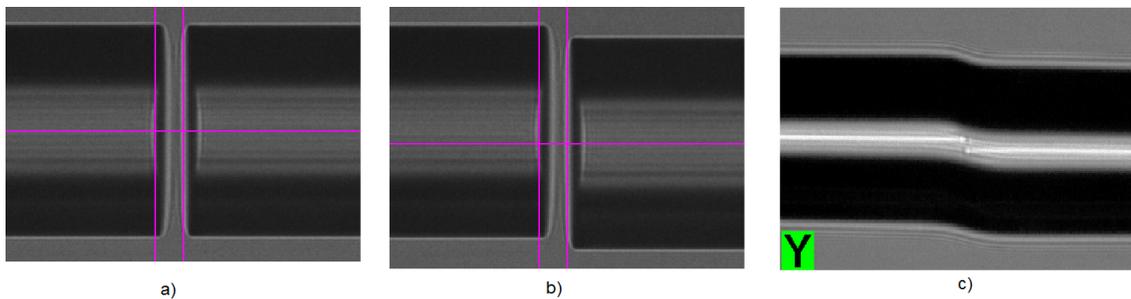


Figura 4.1: Proceso de fabricación del IM con empalme core-offset. a) Alineación manual b) Desalineamiento entre fibras c) Empalme por fusión.

Siguiendo los pasos anteriores se puede lograr la fabricación de un Interferómetro tipo Michelson. Tal como se vio en la sección anterior los parámetros fundamentales en la fabricación de este dispositivo es el desalineamiento (d) y la longitud (L), tal y como se aprecia en la figura 2.14, es por ello que se hará una caracterización basada en estos parámetros, con el fin de encontrar los valores óptimos para nuestra aplicación.

4.3. Caracterización del desalineamiento y Longitud

Sabemos que el diámetro del núcleo de una fibra óptica monomodo diseñada para una longitud de onda de 1550 nm es de alrededor de $8.2\ \mu\text{m}$, por lo cual el desalineamiento máximo será de $4.1\ \mu\text{m}$. La empalmadora *Fujikura 70S+* nos da el valor de desalineamiento de núcleos una vez que la fusión por arco fue realizada, es por ello que se realizó un análisis gráfico por píxeles para estimar el valor del desalineamiento antes de fusionar el par de fibras.

Para este propósito, se conectó la empalmadora *Fujikura 70S+* a un equipo de cómputo en el cual se proyectó la pantalla de dicha empalmadora mediante un software gráfico, luego, se procedió a realizar una extensión de la fibra, tal y como se muestra en la Figura 4.2.

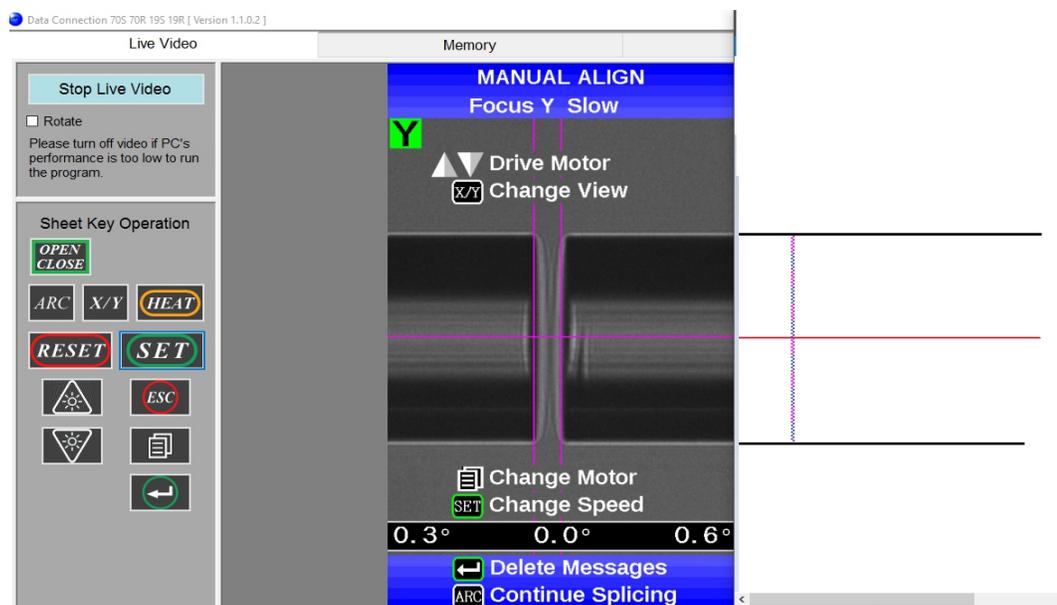


Figura 4.2: Análisis gráfico para caracterización de offset.

Después, se contabilizó la cantidad de píxeles entre las líneas de la fibra, el valor obtenido fue de 237 píxeles.

Por otro lado, sabemos que el diámetro de la fibra óptica monomodo es de $125 \mu m$, mediante una regla de tres es fácil saber que; 1 micra ≈ 1.9 píxeles. Pero, para fines prácticos eso no es posible ya que el píxel es la unidad mínima de una imagen digital y no se podría obtener 1.9 píxeles, por lo tanto, se redondeó el valor de una micra al entero mas próximo;

$$1 \text{ micra} = 2 \text{ píxeles}$$

A partir de estos datos, elegimos valores para el desalineamiento de 2, 3, 6 y $9 \mu m$, dichos valores se establecieron en función del valor del diámetro del núcleo de la fibra.

En la tabla 4.1 se observa cuantos píxeles hay que desplazarse para obtener el desalineamiento deseado

offset (μm)	Píxeles
2	4
3	6
6	12
9	18

Tabla 4.1: Desalineamiento en píxeles.

Estos valores de píxeles se señalan con unas pequeñas líneas rojas (Figura 4.3), de esta manera se anticipará el valor del desalineamiento.

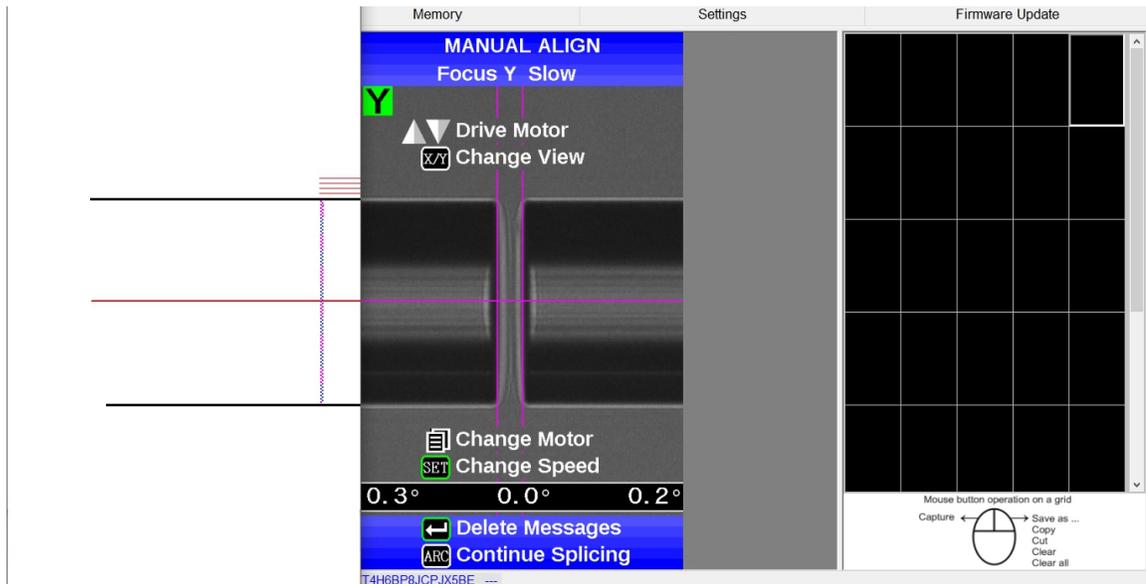


Figura 4.3: Análisis gráfico para desalineamiento.

Una vez que se establecieron dichos parámetros, el siguiente paso fue la fabricación de los dispositivos propuestos anteriormente. Para el sensor con $2 \mu\text{m}$ de desalineamiento, el valor se estimó mediante la primer línea roja (Figura 4.3). Después de realizar la fusión por arco, se pudo observar en la pantalla de la empalmadora el valor real del desalineamiento (Figura 4.4).

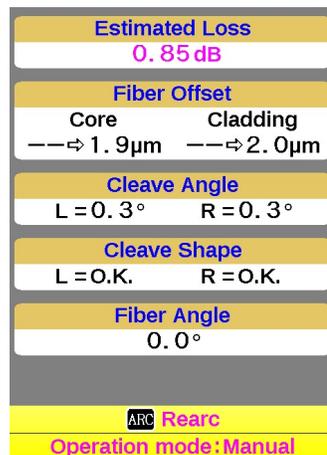


Figura 4.4: Valor exacto de offset mostrado en pantalla de la empalmadora.

Siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, se fabricaron los sensores establecidos en la Tabla 4.1, con longitudes de 3, 5, 7, 10 y 15 mm .

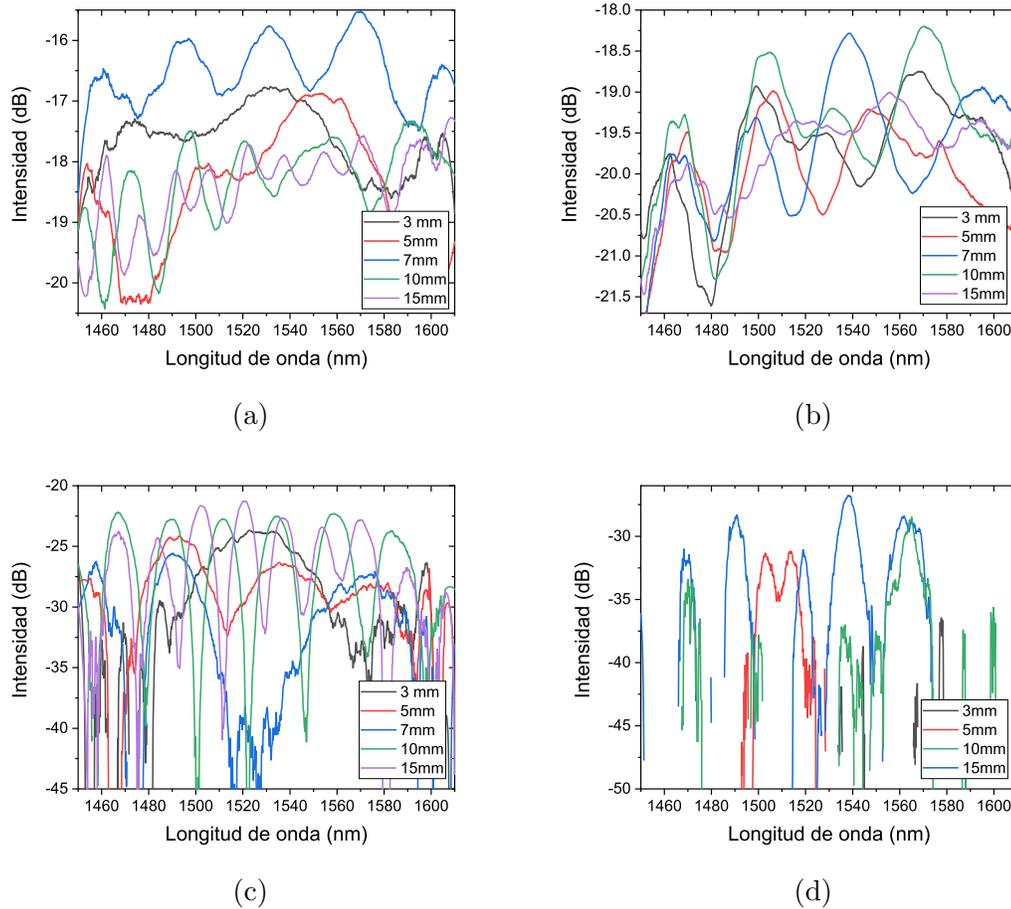


Figura 4.5: Caracterización del sensor en offset y longitud. a) Espectros resultantes con un offset de 2 μm . b) Espectros resultantes con un offset de 3 μm . c) Espectros resultantes con un offset de 6 μm . d) Espectros resultantes con un offset de 9 μm .

Se puede observar que, en las Figuras 4.5b, 4.5c y 4.5d los espectros de los dispositivos presentan una señal con gran cantidad de ruido y no tienen un buen comportamiento, es decir, no tienen un buen contraste ni tampoco un máximo o mínimo bien definido que se pueda rastrear. Esto se debe a que entre más grande sea el offset, la potencia de entrada se va desvaneciendo ya que la interacción de los modos de

núcleo y revestimiento cada vez es menor. Por otro lado, si observamos la figura 4.5a se puede notar que algunos espectros tienen un buen contraste, es decir, máximos y mínimos bien definidos, para ser exactos, en una longitud de 7 mm se tiene un máximo cerca de 1550 nm con una intensidad mayor que los demás.

Por esta razón se determinó que las características óptimas para nuestro sensor son; 7 mm de longitud y $2\text{ }\mu\text{m}$ de offset (desalineamiento).

4.3.1. Interferómetro con $2\text{ }\mu\text{m}$ y 7 mm

Una vez que se definieron los parámetros óptimos del sensor se llevó a cabo el proceso de fabricación, es por ello que se buscó la manera de fabricarlos con mayor rapidez y exactitud. Un método alternativo de fabricación es utilizando como forma de medida la magnitud de intensidad que pasa a través de las fibras cuando se están alineando (desalineando). Para esto, necesitamos un medidor de potencia a la salida de la fibra para monitorear los cambios en la potencia de entrada en función del desalineamiento.

En la figura 4.6 se observa el arreglo experimental, el cual consiste en colocar en la empalmadora un par de fibras monomodo, una de ellas conectada al diodo superluminiscente, mientras que la otra conectada a un fotodetector el cual va a medir la potencia transmitida y a redireccionar este valor hasta el medidor de potencia *PM100D* de la marca *THORLABS*. Después se seguirá el procedimiento descrito al inicio de la sección, hasta llegar al paso 2, en ese paso se tomó nota de la potencia que había entre ellas, la cual tuvo un valor de 0.740 mW , esto tiene sentido ya que al estar alineadas hay una pequeña separación entre ellas del orden de micras, así que no puede haber la potencia máxima (la cual es de 1 mW para nuestro caso).

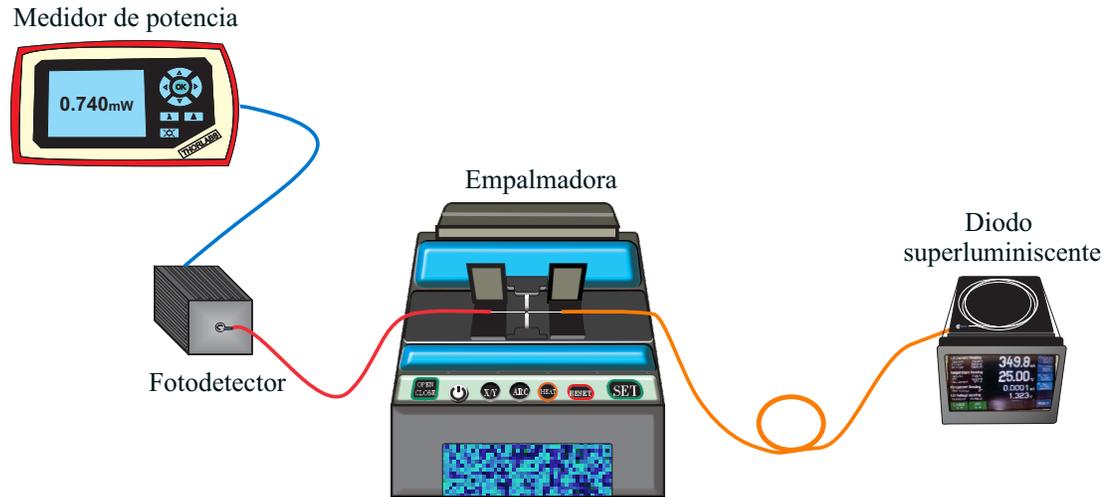


Figura 4.6: Arreglo experimental para fabricación de IM con $2\ \mu\text{m}$ de desalineamiento y longitud de $7\ \text{mm}$.

Después, se procedió a desalinear los $2\ \mu\text{m}$ tal y como se describió en el apartado anterior. Al tener el desalineamiento deseado la potencia había disminuido hasta un valor de $0.550\ \text{mW}$, posteriormente se realizaron las descargas eléctricas para fusionar ambas fibras y la empalmadora arrojó el valor exacto del desalineamiento, el cual fue de $2.0\ \mu\text{m}$. Finalmente se llevó a la cortadora para lograr la longitud deseada del sensor, $7\ \text{mm}$.

Se repitió el proceso de fabricación tomando únicamente los datos obtenidos, para una referencia de $0.740\ \text{mW}$ se tendrá que desalinear hasta un valor de aproximadamente $0.550\ \text{mW} \pm 0.010\ \text{mW}$.

Con esta forma alterna de fabricación se logró mejorar y optimizar el proceso.

4.4. Arreglo experimental

Después de la fabricación del sensor con los parámetros que se definieron, se analizó la respuesta ante cambios de pH. Para llevar a cabo estas pruebas se montó el siguiente arreglo experimental;

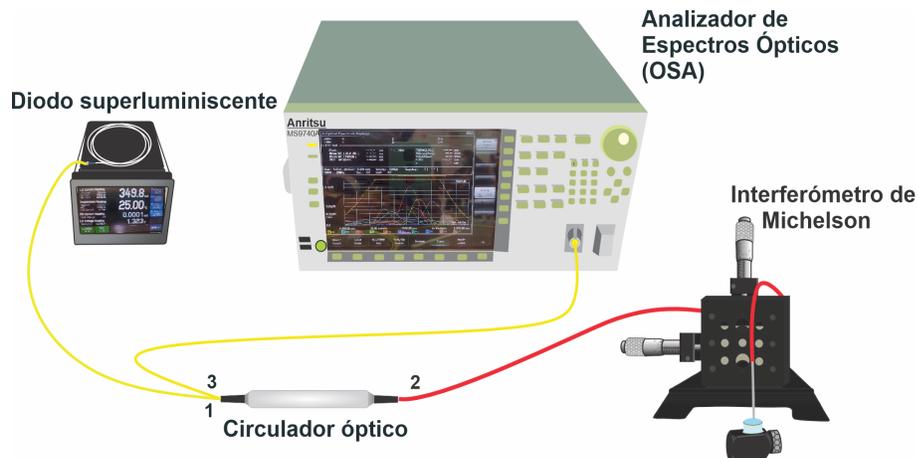


Figura 4.7: Arreglo experimental para la caracterización del sensor.

En la Figura 4.7 se puede apreciar un diodo láser superluminiscente de la marca *Thorlabs* con un espectro amplio centrado en 1530 nm , el cual está conectado al puerto 1 de un circulator óptico de tres puertos, dicho circulator divide las señales en dos caminos diferentes, el primero es el puerto 1 y otro es el puerto 3 (señal reflejada) el cual es muy importante ya que nos interesa precisamente la potencia reflejada, además evita que las reflexiones originadas dañen el diodo láser. El puerto 2 está conectado al sensor y este a su vez montado sobre una base micrométrica. Finalmente, el puerto 3 está conectado a un analizador de espectros ópticos *ANRITSU MS9740A* (OSA por sus siglas en inglés) para monitorear la respuesta espectral del dispositivo.

4.5. Transferencia húmeda de Grafeno

El uso de elementos externos en los sensores de fibra óptica tales como los polímeros, es una práctica cada vez más usada para obtener dispositivos ópticos con características mejoradas, en este contexto el PMMA fue descubierto a inicios de la década de 1930, es ampliamente empleado para aplicaciones biomédicas, en dispositivos ópticos, nanotecnología, etc. esto debido a su uso como sustituto del vidrio inorgánico, entre sus propiedades destacan su estabilidad térmica, biocompatibilidad, resistencia a la intemperie, por mencionar algunas, vale la pena mencionar que este polímero es ampliamente usado para hacer transferencia de grafeno crecido por CVD (Chemical Vapor Deposition) a sustratos duros.

Para llevar a cabo esta deposición se empleó grafeno comercial de la empresa *Graphene supermarket* obtenido mediante técnicas de deposición química de vapor (CVD). El grafeno CVD se obtiene en superficies metálicas, en este caso, sobre cobre (*Cu*). El método empleado para la transferencia a la fibra es el llamado “**método de transferencia húmeda**”, el cual consiste en depositar sobre el grafeno una película de aproximadamente 289 *nm* de grosor de polimetilmetacrilato (PMMA).

Los pasos a seguir para llevar a cabo correctamente esta técnica son los siguientes:

1. De la lámina de Grafeno CDV seleccionar y recortar una muestra de tamaño apropiado (aproximadamente de $7mm^2$).
2. Colocar y fijar dicha muestra sobre un portaobjetos
3. Depositar un par de gotas de PMMA sobre la cara en donde se encuentra el grafeno hasta cubrir completamente la región deseada.
4. Llevar a cabo el recubrimiento por rotación (spin coating), para un grosor de 300 *nm* se necesita realizar 2000 *Rev/min*.

5. Retirar la muestra con PMMA del portaobjetos y realizar el proceso de exfoliación de la parte inferior donde se encuentra el cobre, esto para eliminar la mayor cantidad de impurezas.
6. Colocar el apilamiento PMMM/Grafeno/Cobre sobre persulfato de amonio durante aproximadamente 6 horas.
7. Diluir con agua desionizada hasta eliminar los residuos de cobre que dejó el persulfato de amonio. De esta manera tendremos PMMA/Grafeno
8. Finalmente, capturar la muestra con la punta del sensor de manera vertical.
9. Dejar reposar al menos un mínimo de 2 horas para que se evapore el agua retenida durante el proceso y así garantizar una mejor adherencia.

Dicho proceso se ilustra en la Figura 4.8

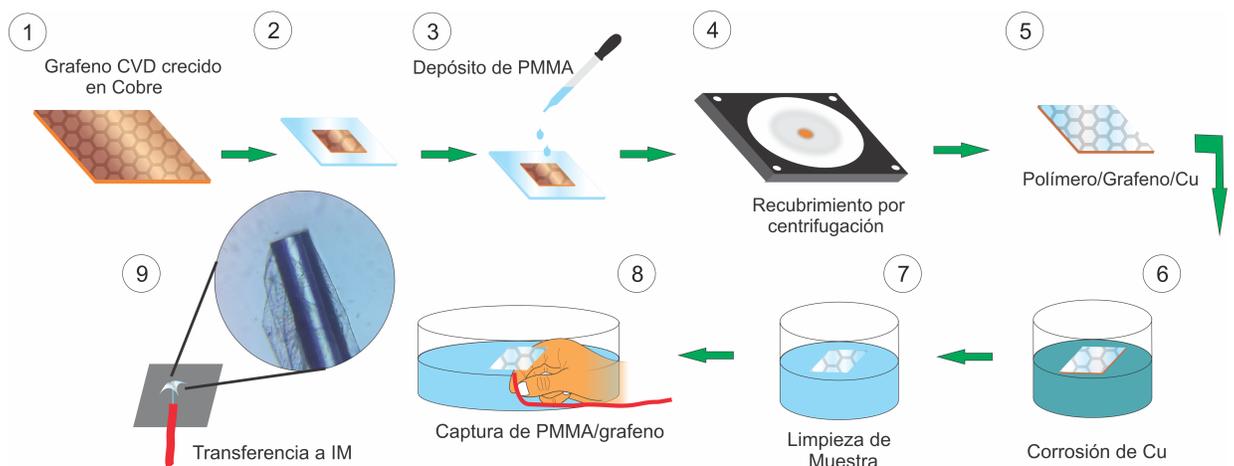


Figura 4.8: Proceso de transferencia húmeda.

4.6. Resultados

Una vez fabricado el dispositivo con base en los parámetros obtenidos en la caracterización y, siguiendo el procedimiento mostrado en las secciones 4.3.1 y 4.5, el sensor quedó constituido por una longitud de 7 mm en el brazo sensor y un desalineamiento de $2\text{ }\mu\text{m}$ respecto a sus núcleos. Una vez que el objetivo es implementar un sensor con grafeno como elemento sensible y habiendo descrito el proceso de transferencia de este material hacia sustratos duros, en nuestro caso la cara reflectante del segmento de fibra que actúa como elemento clave del sensado, se hará una caracterización del dispositivo con cada uno de los elementos que intervienen en el proceso de transferencia, por lo tanto obtendremos diferentes configuraciones a analizar.

4.6.1. Caracterización del sensor sin recubrimiento

Para esta caracterización se realizaron pruebas de pH con el sensor sin ningún tipo de recubrimiento, es decir, únicamente en la fibra. El espectro de interferencia en aire del sensor se muestra en la Figura 4.9

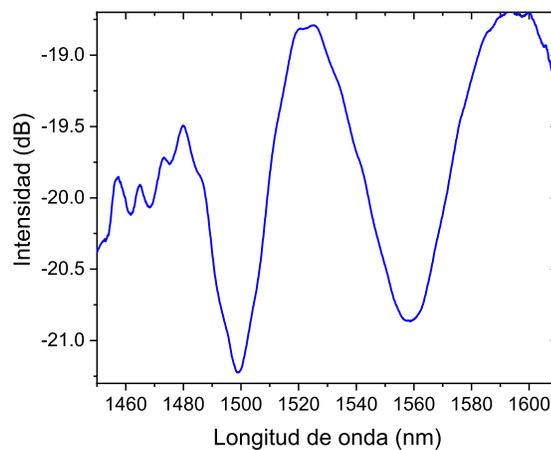


Figura 4.9: Espectro de interferencia del interferómetro de Michelson en aire.

El valor de la intensidad del sensor se obtiene a partir de la reflectancia (ecuación 4.2), en donde, $n_{núcleo} = 1.44$ y $n_{aire} = 1$, por lo tanto

$$R_{fibra-aire} = 3.5\%$$

Lo cual indica que únicamente el 3.5% de la potencia entrante se vera reflejada.

Cabe mencionar que todos los espectros fueron obtenidos en el OSA (optical spectrum analyzer) con los parámetros siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Resolución} &= 1 \text{ nm} \\ \text{VBW(Video Bandwidth)} &= 200 \text{ Hz} \\ \text{puntos de muestreo} &= 2001 \end{aligned}$$

Ya que tenemos el espectro del sensor se procederá a realizar las pruebas a diferentes valores de pH, siguiendo el montaje experimental mostrado en la sección 4.4, se sumergirá la punta del sensor en valores que van desde 4 pH hasta 12 pH, cabe resaltar que las muestras de pH's se fabricaron mezclando en diferente proporción hidróxido de Sodio ($NaOH$) y vinagre, de esta manera se obtuvieron todos los valores de las muestras y se verificaron los valores con un pH-metro convencional tipo pluma de la marca *Conductronic*.

Los espectros obtenidos para distintos valores de pH se muestran en la Figura 4.10a. Mientras que en la Figura 4.10b se muestra la respuesta en intensidad conforme varía el pH. Para obtener esta gráfica se fijo la longitud de onda y se monitoreo como cambiaba la intensidad del espectro en ese punto, podemos observar un máximo bien definido que se puede rastrear en $\lambda = 1535 \text{ nm}$, el cual se usó en este análisis.

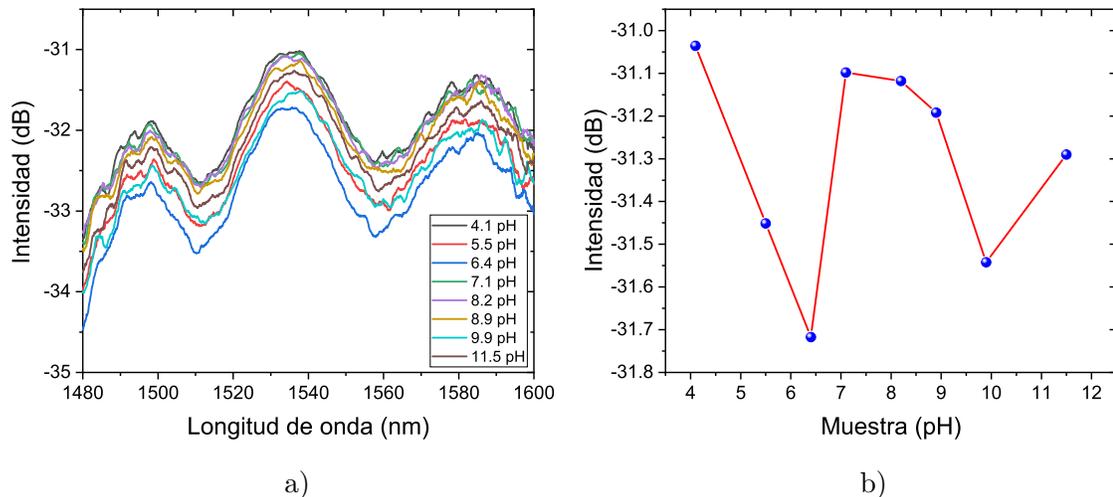


Figura 4.10: a) Espectros obtenidos ante variaciones de pH. b) Respuesta no lineal.

En los resultados se observa un comportamiento aleatorio ante cambios de pH en la fibra sin recubrimiento, en la Figura 4.10a se observa que los espectros están superpuestos uno del otro y no se puede diferenciar cual corresponde a cada valor de pH, así mismo, no se puede estimar un valor de sensibilidad ya que el comportamiento no es lineal y tampoco se puede realizar algún ajuste. Ante estos resultados se puede descartar que la fibra sin recubrimiento sea sensible ante variaciones de pH en el rango en el que se realizaron las pruebas.

Como prueba complementaria se analizó la respuesta del sensor sin recubrimiento ante variaciones de sal, es decir, se caracterizó el parámetro de salinidad, el cual también es un indicador importante para la calidad del agua, los resultados muestran un comportamiento lineal ante concentraciones que varían del 5% hasta 25% de *NaCl*, lo cual equivale en términos de pH a un rango de 5 a 6 unidades de pH, el cual es bastante reducido y se encuentra en la región de los ácidos, pero puede encontrar aplicaciones en situaciones donde este rango de pH sea requerido, en el Apéndice A se muestran los resultados obtenidos.

4.6.2. Caracterización fibra-polímero

La fibra por sí sola (sin recubrimiento) no presenta una sensibilidad ante variaciones de pH en un rango amplio, por lo que será necesario funcionalizarla con algún material para incrementar su respuesta ante cambios en el pH en un intervalo mayor. Para realizar exitosamente la deposición del grafeno al sensor se debe emplear un medio de transferencia, por lo regular polímeros, llamados coloquialmente como “polímeros de sacrificio” ya que su única función será el transporte del grafeno hasta el sensor. Tal como se vió en la sección 4.5 el polímero que se empleará en el proceso de transferencia húmeda es el PMMA, el cual posee cierta resistencia ante arañazos y a la intemperie, además de estabilidad térmica [85].

Por estas razones se tiene que asegurar que el efecto en el dispositivo no es debido al polímero por lo que se realizará una caracterización recubriendo la punta del sensor con una capa de PMMA, para esto, se siguió tal cual con la técnica de transferencia húmeda, pero como primer paso se realizó la exfoliación de ambos lados de una lamina de cobre, esto para lograr eliminar el grafeno y de esta manera obtener únicamente una capa de polímero. Al realizarse esta exfoliación se asegura que no habrá restos de grafeno, ya que este se encuentra adherido a la lámina de cobre únicamente por la fuerza de Van der Waals, por lo cual es sencillo de remover.

Una vez que se depositó el polímero en la punta del sensor se pudo observar que el espectro se modificó en comparación con el espectro en aire, de tal manera que la forma se mantiene (ligeramente) pero la intensidad se incrementó de manera considerable, de -20 dB a -17.64 dB, como se aprecia en la Figura 4.11

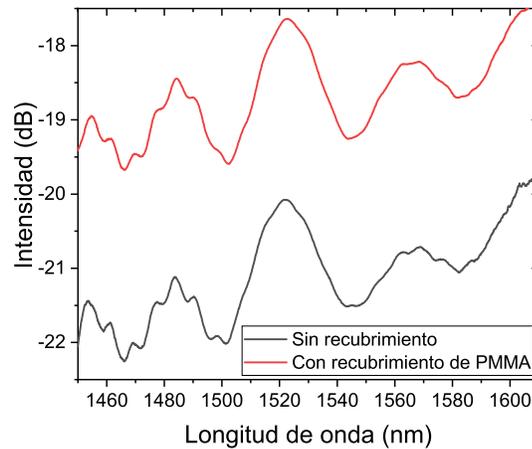


Figura 4.11: Espectro obtenido después de la deposición del polímero.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en un rango de 7 a 12 unidades de pH, dichos resultados se obtuvieron siguiendo el montaje experimental descrito en la sección 4.4

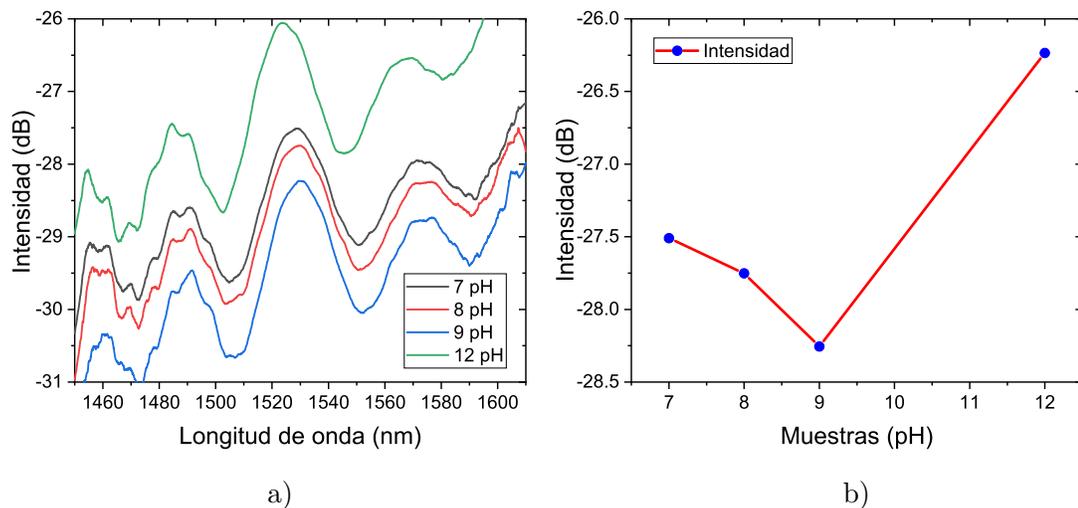


Figura 4.12: a) Espectros obtenidos ante variaciones de pH del sensor con una capa de polímero. b) Respuesta en intensidad de dicho sensor.

En la Figura 4.12a se observa una tendencia del sensor a cambios de pH, debido a

que hay una atenuación en comparación con el caso sin recubrimiento en los valores de 7, 8, y 9 pH, por otro lado en el caso de 12 pH se puede notar que no se atenuó como debería de ser, sino todo lo contrario, aumentó en intensidad como se aprecia en la Figura 4.12b, por lo que se decidió hacer más pruebas.

Para retirar el polímero de la punta del sensor, esta se sumergió por algunas horas dentro de acetona y se monitoreó hasta verificar que en la punta ya no hubiera rastros de PMMA. Luego se repitió el procedimiento anteriormente descrito y se depositó nuevamente el polímero en la punta de la fibra, el nuevo espectro se muestra en la Figura 4.13

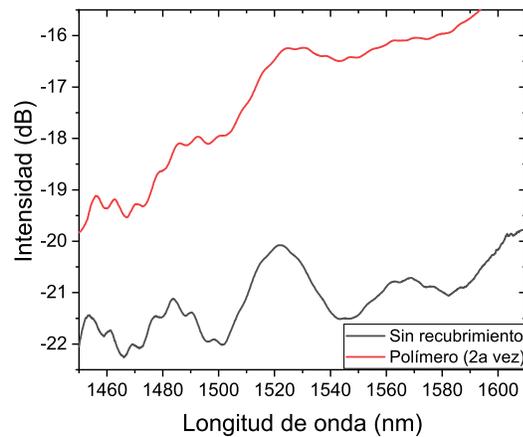


Figura 4.13: Espectro obtenido después de la segunda deposición del polímero.

Se puede observar que el espectro cambió considerablemente en intensidad. Después se realizaron las mismas pruebas de pH, los espectros se muestran en la figura 4.14a.

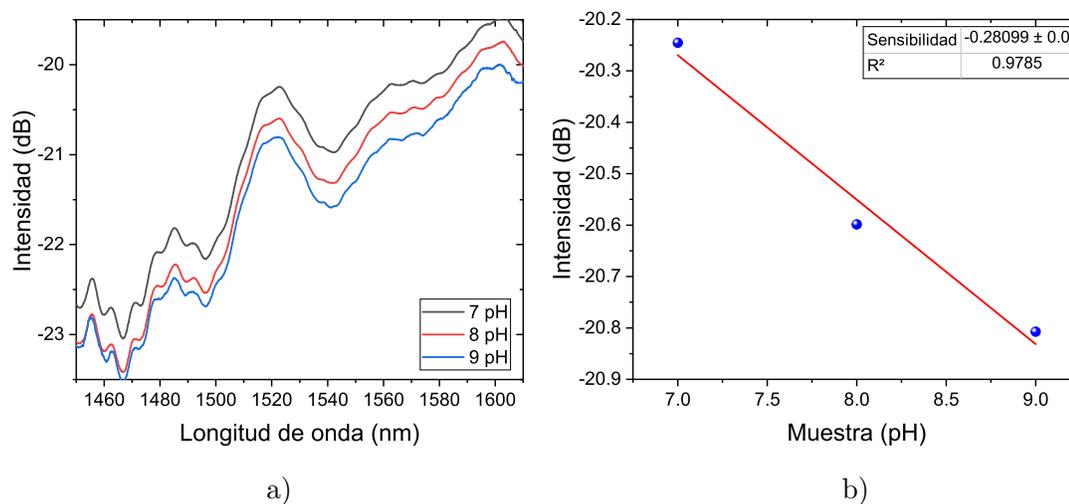


Figura 4.14: a) Espectros obtenidos ante variaciones de pH del sensor con una capa de polímero (2a vez). b) Respuesta en intensidad.

Se observa nuevamente cierta tendencia del sensor ante cambios en el pH (Figura 4.14b), ya que nuevamente hay una atenuación en comparación con el caso sin recubrimiento, pero para el valor de 12 pH, se tuvieron inconvenientes y no fue posible realizar la prueba para este valor en específico. En este punto, el espectro cambió su forma y no se podría garantizar la veracidad de la medida para este valor de pH ya que la referencia había cambiado. Se realizaron más pruebas y cada una de ellas después de cierto tiempo daba un comportamiento distinto. Dado que se obtuvo el mismo problema en todas las pruebas realizadas, a partir de la segunda deposición se observó continuamente la punta del sensor en el microscopio y se pudieron ver ciertas variaciones en la punta, donde se encontraba depositado el polímero.

En la Figura 4.15b se observa una pequeña diferencia sobre la punta del sensor en comparación con la Figura 4.15a, donde se observa al polímero ligeramente despegado de la punta del sensor. Se llegó a la conclusión que después de cierto tiempo

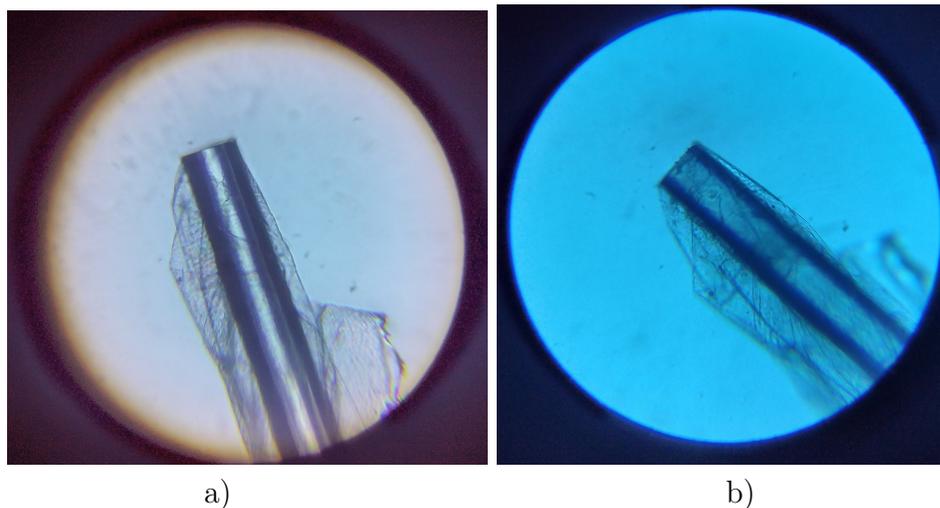


Figura 4.15: Imágenes de la punta del sensor obtenidas con el microscopio. a) Imagen tomada del microscopio después de la deposición del polímero en la punta de la fibra. b) Imagen tomada después de realizar la prueba de 12 pH.

en que la punta del sensor estaba expuesto a algún líquido, el polímero se vuelve maleable y por la tensión superficial que ejerce el líquido sobre él al introducir o retirarse de éste, en algunas regiones de la punta el polímero se desprende, esto debido a las débiles interacciones electrostáticas que ocurre entre el polímero y la fibra, es decir, no hay una buena adherencia, es por ello que el espectro cambia y por más que se limpie no vuelve a su forma original. Para resolver este problema se puede funcionalizar la fibra para inducir una mejor adherencia entre el polímero y la fibra, lo cual queda fuera de los objetivos de la tesis, además que la respuesta del sensor con polímero no es prometedora en ese intervalo de valores de pH.

Los resultados mostrados son únicamente para valores alcalinos, ya que al hacer pruebas con otros dispositivos cubiertos con PMMA, se observó una degradación del polímero con las soluciones ácidas y no se pudieron tener resultados concluyentes. Además las aplicaciones de medir el pH en el rango alcalino son extensas, por ejemplo; en la agricultura el pH de los suelos es de vital importancia ya que muchas

plantas crecen mejor dentro de un rango bien definido (alcalinos), también en la industria de alimentos y productos es fundamental controlar el pH en un rango por encima del valor neutro, por mencionar algunas. Una aplicación sobresaliente es la protección del medio ambiente y el control de su calidad, los valores permitidos de pH para consumo humano están en el rango entre 6.5 y 8.5 unidades de pH, según la Norma Oficial Mexicana, NOM-127-SSA1-1994 [86].

Por lo tanto, para tener un punto de comparación en el mismo rango, de ahora en adelante sólo se considerarán los valores alcalinos en nuestras pruebas.

4.6.3. Caracterización fibra-grafeno-polímero

En la sección anterior se estudió el comportamiento del sensor con una capa de polímero, la cual arrojó una inestabilidad en la adhesión a la fibra. Antes de realizar la caracterización con grafeno, se va a aprovechar la composición grafeno/polímero proveniente del proceso de transferencia, para analizar su respuesta ante cambios de pH. Siguiendo el procedimiento de transferencia húmeda descrito en la sección 4.5 se depositó en la cara reflectante del sensor la composición grafeno/polímero.

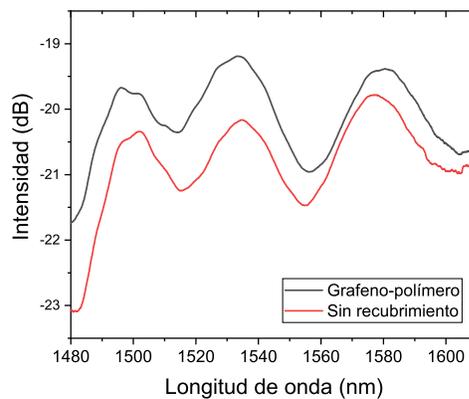


Figura 4.16: Espectro obtenido después de depositar en la cara reflectora una capa de PMMA funcionalizado con grafeno.

En la figura 4.16 se puede observar el cambio en el espectro del sensor con esta deposición, además la intensidad del sensor con la capa de grafeno/polímero es bastante similar a la intensidad de fibra sin recubrimiento, lo que resta es analizar la respuesta del sensor ante variaciones de pH. Por lo tanto, se procedió a realizar la caracterización siguiendo el mismo montaje experimental y variando las muestras desde 7 hasta 12 pH.

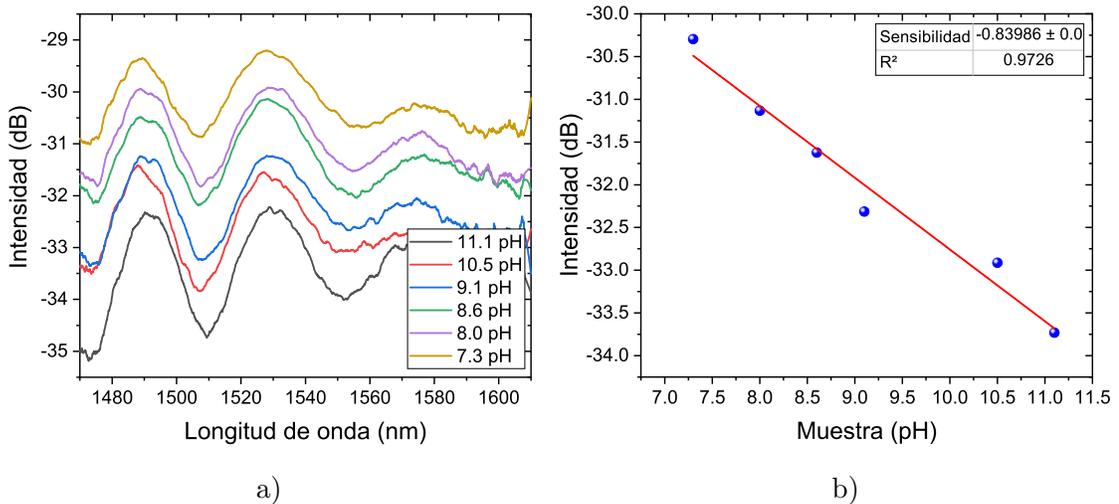


Figura 4.17: a) Espectros obtenidos ante variaciones de pH con una película de grafeno/polímero. b) Respuesta lineal del sensor.

Los espectros muestran una disminución en intensidad conforme el pH va aumentando (Figura 4.17a), esto se debe a que cambios de pH pueden causar protonación/desprotonación que dependen del pK_a , la cual es la medida de acidez o alcalinidad del elemento sensible a pH (grafeno/polímero). La combinación grafeno/polímero aumentó la sensibilidad del sensor a 0.83 dB/pH (Figura 4.17b), debido a que de esta manera se alcanza un índice de refracción más alto, el cual está estrechamente relacionado con la potencia de reflexión en la punta de la fibra.

Dado que en la caracterización anterior el PMMA no tenía buena respuesta ante cambios de pH, presentando una baja sensibilidad, mala adherencia y degradación del mismo, se funcionalizó con grafeno y estos problemas fueron disminuidos notablemente, lo cual se tradujo en una mejora en la respuesta del sensor. Se puede concluir que la presencia del grafeno ayuda a la adherencia de la composición a la fibra y además aumenta la sensibilidad del dispositivo a cambios de pH en un rango de 7 a 12 pH.

4.6.4. Caracterización del sensor con grafeno

Finalmente se realizó la caracterización del sensor recubriendo la cara reflectante con una película de grafeno. Para esto, se llevó a cabo la deposición de grafeno-polímero siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 4.5, después de llevar a cabo dicha técnica se procedió a sumergir el sensor en acetona, para eliminar la capa de polímero, quedando únicamente la capa de grafeno expuesta en la punta de la fibra. Posteriormente, una vez que se corroboró la remoción del polímero mediante inspección en el microscopio, se empleó el mismo montaje experimental, es decir, se sumergirá la punta del sensor en diversos valores de pH.

En la Figura 4.18a se observan los espectros para valores alcalinos, en donde la sensibilidad mostró una notable mejoría de -2.06 dB/pH (Figura 4.18), presentando una respuesta lineal y un aumento en su sensibilidad comparado con el caso de fibra/polímero, dicho incremento en la sensibilidad le es atribuida a las grandes ventajas del grafeno como sensor de pH, ya que depende de los grupos hidroxilo (OH) que protonan/desprotonan cuando cambia el valor de pH, es decir, debido a la propiedad de absorción en su red cristalina, los iones de hidrógeno se pueden

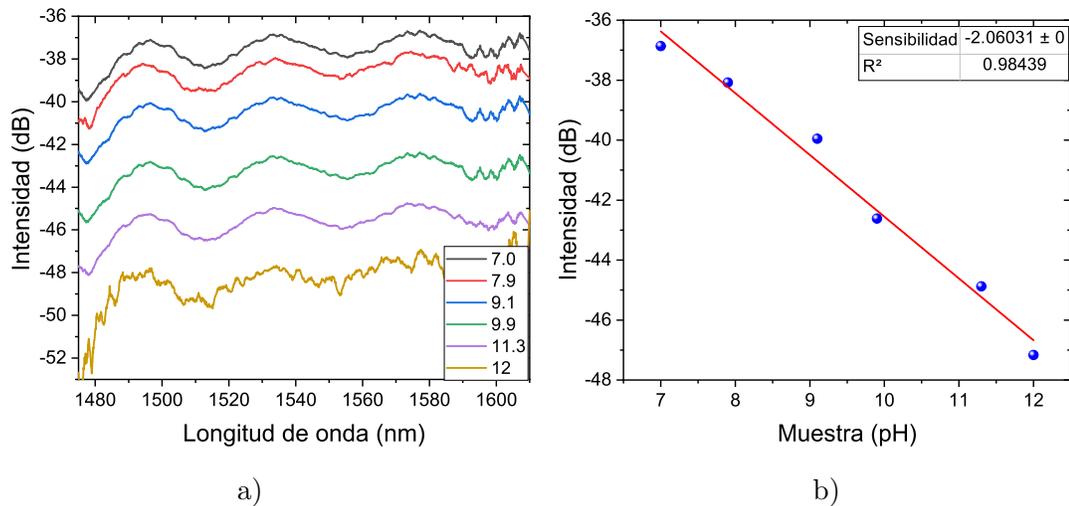


Figura 4.18: a) Espectros obtenidos ante variaciones de pH del sensor con una capa de grafeno. b) Respuesta lineal.

agregar o eliminar de ella y de esta manera saber si el pH aumenta (protonación) o disminuye (desprotonación).

Se puede concluir que al agregar una película de grafeno en la punta del sensor la sensibilidad aumenta considerablemente, además de no presentar ningún tipo de inconveniente en la adherencia a la fibra, estos resultados se muestran competentes con los reportados en la literatura [3] respecto a modulación de intensidad y hacen de este tipo de dispositivos excelentes candidatos para diversas aplicaciones en lo biológico, químico, industrial o cualquier otra aplicación en la que se requiera medir este rango de pH, ya que se cuenta con un dispositivo compacto, de bajo costo, fácil de fabricar, diminuto y sobre todo con capacidad de sensado remoto.

4.6.5. Tiempo de respuesta

Se obtuvo el tiempo de respuesta del sensor monitoreando la potencia de salida al introducir la punta del IM en una muestra con un valor de 7 pH, posteriormente se retiró y dejó en aire. Para esto, se utilizó el software *Thorlabs Optical Power Monitor* del modelo *PM100D*, el cual permitió establecer el tiempo requerido para esta caracterización y además el intervalo de tiempo en que se tomaría un dato. Se estableció un tiempo de 260 segundos, y se tomó un dato cada 0.1 segundos.

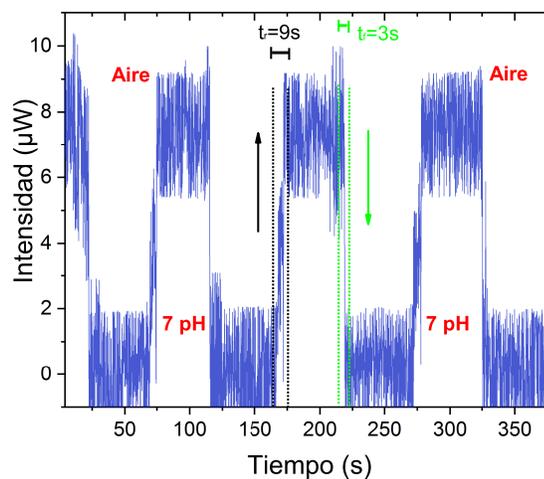


Figura 4.19: Tiempo de respuesta del sensor de pH.

La Figura 4.19 muestra el tiempo de respuesta del sensor recubierto con una capa de grafeno, el tiempo de subida o recuperación ($t_r = 9\text{s}$) y el tiempo de caída o respuesta ($t_f = 3\text{s}$) se obtiene durante el cambio de 7 pH a aire y viceversa.

El tiempo de recuperación obtenido es bastante prometedor, ya que la mayoría de dispositivos usados para la medición de pH presentan valores superiores, lo cual hace al sensor propuesto, todavía mucho más atractivo para diversas aplicaciones.

4.6.6. Histéresis

Se obtuvo el valor de histéresis, el cual representa las fluctuaciones del sensor cuando es sometido a cambios de pH de manera ascendente y descendente. Este valor se obtiene de la siguiente ecuación;

$$\%Histéresis = \left| \frac{Y_{mn} - Y_{mp}}{Y_{max} - Y_{min}} \right| \times 100 \% \quad (4.9)$$

donde Y_{mn} y Y_{mp} son los valores de la dispersión máxima, mientras que Y_{max} y Y_{min} son los valores máximos y mínimos de la prueba realizada.

Un valor de 0 % significa que no hay fluctuaciones en el análisis de manera ascendente y descendente, es decir, un sensor ideal, mientras que un valor de 100 % representa un comportamiento totalmente distinto de forma ascendente, como descendente, ya que los valores Y_{mn} y Y_{mp} serían del orden de Y_{max} y Y_{min} respectivamente, por lo tanto un mismo valor de pH cambiaría por completo en el análisis, además no se podría hablar de repetibilidad.

Como se puede observar en la Figura 4.20 el sensor presenta la mayor fluctuación en el valor de 9 pH (mayor dispersión de manera ascendente y descendente), de aquí que $Y_{mn} - Y_{mp} = 0.76421$, mientras que $Y_{max} - Y_{min} = 9.05715$, entonces

$$\%Histéresis = \left| \frac{0.76421}{9.05715} \right| \times 100 \% = 8.4 \% \quad (4.10)$$

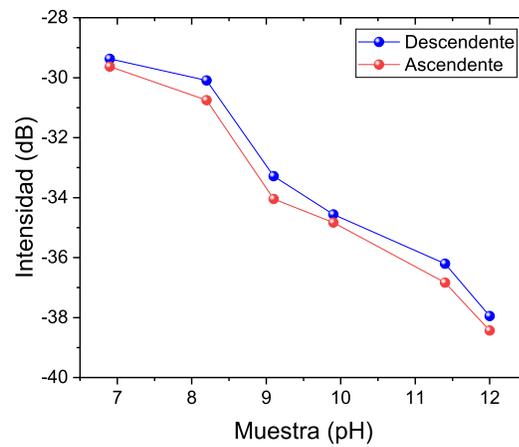


Figura 4.20: Histéresis realizada al sensor.

Se puede concluir que el sensor responde invariablemente con un pequeño y tolerable porcentaje de histéresis con un valor de 8.4 %, por lo tanto la sensibilidad del sensor es repetible y además se puede utilizar reversiblemente sin depender de los cambios de pH.

Capítulo 5

Conclusiones y Trabajo a futuro

En conclusión, se diseñó, construyó y caracterizó un sensor de fibra óptica para medición de pH compacto, basado en un interferómetro de Michelson con grafeno como elemento sensible. Los parámetros de longitud y desalineamiento se determinaron experimentalmente, con valores de 7mm y $2\mu\text{m}$, respectivamente. El sensor sin recubrimiento alguno presenta una baja sensibilidad a cambios de pH, pero una gran sensibilidad ante cambios de concentraciones de sal, se mostró que si se le añade una película de PMMA la sensibilidad aumenta, pero la adherencia a la fibra es débil, ocasionando inestabilidad en las medidas, también, si se añade la composición de grafeno/PMMA la adherencia es más fuerte y se obtiene un incremento en la sensibilidad a pH de -0.83 dB/pH para alcalinos. Sin embargo cuando se le deposita una película de grafeno la sensibilidad aumenta considerablemente a -2.06 dB/pH además se elimina el problema de adherencia y presenta una respuesta lineal. El sensor anteriormente descrito es de bajo costo, estructura simple y con un desempeño estable, lo que lo hace candidato a incursionar en diversas aplicaciones donde su rango de medición sea requerido.

De los resultados obtenidos en la presente tesis se han derivado los siguientes trabajos;

Participación en Congresos:

- *XX Congreso de Participación de la mujer en la ciencia* (Centro de Investigaciones en Óptica).
- *LXV Congreso Nacional de Física* (Sociedad Mexicana de Física).

Extensos:

- Trabajo en extenso titulado “*Sensor de pH basado en fibra óptica usando la composición de PMMA/Grafeno como elemento sensible*” aceptado para su publicación en el libro “Investigaciones y Desarrollos Tecnológicos en México”.

Premios:

- “*Beca Tesis Posgrado 2023*” otorgada por el Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación de Chiapas (ICTI).

Trabajo a Futuro

1. Realizar un caracterización exhaustiva de los parámetros d y L , variando el desalineamiento en pasos aún más pequeños.
2. Optimizar los parámetros de empalme para la fabricación de la estructura core-offset, es decir, la potencia de arco, su duración, la brecha entre las fibras, etc. Eso con el fin de suavizar el escalón que se forma entre las dos fibras.
3. Añadir capas extras de grafeno al sensor para medir su respuesta.
4. Examinar diversos polímeros sensibles a pH y emplearlos como recubrimiento en diferentes configuraciones.
5. Publicación de un artículo de divulgación científica.

Apéndice A

Caracterización del sensor al parámetro salinidad

Otro parámetro fundamental para determinar la calidad del agua es la concentración de sal, es decir, la salinidad. La cual puede variar de un lugar a otro, pero para agua dulce se considera contaminada si el valor excede el 25 ‰. La mayoría de las sales inorgánicas disueltas en el agua de mar son cloruro de sodio (*NaCl*), cloruro de potasio (*KCl*), etc.

Para esta caracterización se tomó como sal al cloruro de sodio, es por ello que la solución salina se preparó a partir de agua destilada y NaCl, en concentraciones que varían del 5 ‰ hasta 25 ‰, teniendo un total de 5 muestras cada una de 10 gr. Posteriormente se sumergió la punta del IM en todas las muestras siguiendo el mismo arreglo experimental de la sección 4.4.

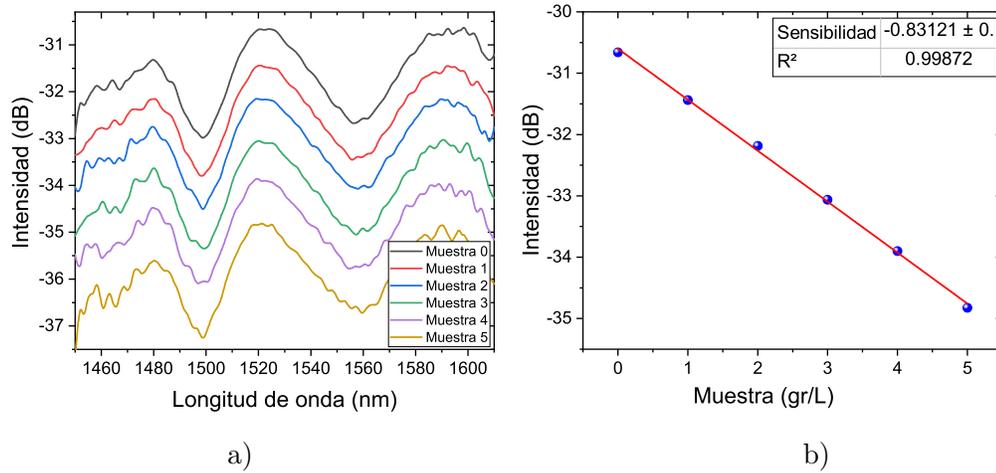


Figura A.1: a) Resultados del sensor ante variaciones de concentración de sal. b) Ajuste lineal con una sensibilidad de $-0.831 \text{ dB}/(\text{gr}/\text{L})$.

Se puede observar que la fibra sin recubrimiento presenta una disminución en su intensidad conforme la concentración de sal va aumentando (Figura A.1a), dicha disminución se mantiene constante entre cada muestra, y por lo tanto se obtiene un comportamiento lineal, con una sensibilidad de $-0.831 \text{ dB}/(\text{gr}/\text{L})$ (Figura A.1b).

Bibliografía

- [1] Fritz Haber and Z Hlemensiewicz. About electrical phase boundary forces. *Journal for physical chemistry*, 67(1):385–431, 1909.
- [2] D. S. Tarbell and A. T. Tarbell. The development of the ph meter. *Journal of Chemical Education*, 57(2):133, 1980.
- [3] JM Corres, FJ Arregui, IR Matias, and Y Rodriguez. High sensitivity optical fiber ph sensor using poly (acrylic acid) nanofibers. In *SENSORS, 2013 IEEE*, pages 1–4. IEEE, 2013.
- [4] Bastien Schyrr, Stéphanie Pasche, Emmanuel Scolan, Réal Ischer, Damien Ferrario, Jacques-André Porchet, and Guy Voirin. Development of a polymer optical fiber ph sensor for on-body monitoring application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 194:238–248, 2014.
- [5] Sarah G Stratton, Grace H Taumoefolau, Grace E Purnell, Mona Rasooly, William L Czaplyski, and Elizabeth J Harbron. Tuning the pka of fluorescent rhodamine ph probes through substituent effects. *Chemistry–A European Journal*, 23(56):14064–14072, 2017.
- [6] Fuad Mohamad, Michael G Tanner, Debaditya Choudhury, Tushar R Choudhary, Harry AC Wood, Kerriane Harrington, and Mark Bradley. Con-

- trolled core-to-core photo-polymerisation–fabrication of an optical fibre-based ph sensor. *Analyst*, 142(19):3569–3572, 2017.
- [7] Yangzi Zheng, Xinyong Dong, Kai Ni, Chi Chiu Chan, and Perry Ping Shum. Miniature ph sensor based on optical fiber fabry-perot interferometer. In *The 7th IEEE/International Conference on Advanced Infocomm Technology*, pages 192–197. IEEE, 2014.
- [8] A Lopez Aldaba, Á González-Vila, M Debliquy, M Lopez-Amo, C Caucheteur, and D Lahem. Polyaniline-coated tilted fiber bragg gratings for ph sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254:1087–1093, 2018.
- [9] Mingjie Yin, Bobo Gu, Qiang Zhao, Jinwen Qian, Aping Zhang, Quanfu An, and Sailing He. Highly sensitive and fast responsive fiber-optic modal interferometric ph sensor based on polyelectrolyte complex and polyelectrolyte self-assembled nanocoating. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399:3623–3631, 2011.
- [10] Qiang Zhao, Mingjie Yin, A Ping Zhang, Simon Prescher, Markus Antonietti, and Jiayin Yuan. Hierarchically structured nanoporous poly (ionic liquid) membranes: Facile preparation and application in fiber-optic ph sensing. *Journal of the American Chemical Society*, 135(15):5549–5552, 2013.
- [11] Otto S Wolfbeis. Probes, sensors, and labels: why is real progress slow?, 2013.
- [12] Mariano Cebey, Juan Curto, and Julián Oreggioni. Monitoreo del rumen bovino. 2006.

- [13] Julián Oreggioni. Métodos de medida del ph para estudios invasivos prolongados: Isfet y fibra óptica. *XV Seminario de Ingeniería Biomédica–Facultades de Medicina e Ingeniería*, 2006.
- [14] Soumendu Sinha and Tapas Pal. A comprehensive review of fet-based ph sensors: materials, fabrication technologies, and modeling. *Electrochemical Science Advances*, 2(5):e2100147, 2022.
- [15] JOW Norris. Optical fiber chemical sensors: Fundamentals and applications. In *Optical Fiber Sensor Technology*, pages 337–378. Springer, 2000.
- [16] Alan D Kersey. A review of recent developments in fiber optic sensor technology. *Optical fiber technology*, 2(3):291–317, 1996.
- [17] KTV Grattan and T Sun. Fiber optic sensor technology: an overview. *Sensors and Actuators A: Physical*, 82(1-3):40–61, 2000.
- [18] Jesus Castellon-Urbe. *Optical fiber sensors: an overview*. IntechOpen London, UK:, 2012.
- [19] E Hecht. *Optics* addison-wesley iberoamericana, 2000.
- [20] Govind P Agrawal. Nonlinear fiber optics. In *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*, pages 195–211. Springer, 2000.
- [21] Michael Bass et al. *Fiber optics handbook fiber, devices, and systems for optical communications*. 2021.
- [22] La fibra óptica como medio de transmisión. *Fibra óptica; Conceptos básicos*. Lafibraoptica peru.com, 2012.

- [23] Rongqing Hui and Maurice O'Sullivan. *Fiber optic measurement techniques*. Academic Press, 2009.
- [24] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [25] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [26] José González Carmona, María AH Vozmediano, and Francisco Guinea. *Electrónica del grafeno*. 2010.
- [27] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [28] Sasha Stankovich, Dmitriy A Dikin, Geoffrey HB Dommett, Kevin M Kohlhaas, Eric J Zimney, Eric A Stach, Richard D Piner, SonBinh T Nguyen, and Rodney S Ruoff. Graphene-based composite materials. *nature*, 442(7100):282–286, 2006.
- [29] TE Thompson, ER Falardeau, and LR Hanlon. The electrical conductivity and optical reflectance of graphite-sbf5 compounds. *Carbon*, 15(1):39–43, 1977.
- [30] Kostya S Novoselov, Da Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and Andre K Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005.

- [31] Jannik C Meyer, Andre K Geim, Mikhail I Katsnelson, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, and Siegmur Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131):60–63, 2007.
- [32] Claramaría Rodríguez González and Oxana Vasilievna Kharissova. Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*, 11(38):17–23, 2008.
- [33] IW Frank, David M Tanenbaum, Arend M van der Zande, and Paul L McEuen. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 25(6):2558–2561, 2007.
- [34] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3):902–907, 2008.
- [35] Ballesteros Yolanda Alcoeda Carmen. Obtención de grafeno mediante métodos químicos de exfoliación. *Universidad Pontificia ICAI ICADE Comillas*, 2013.
- [36] Roberto Urcuyo, Diego González-Flores, and Karla Cordero-Solano. Perspectivas y aplicaciones reales del grafeno después de 16 años de su descubrimiento. *Revista Colombiana de Química*, 50(1):51–85, 2021.
- [37] Ajay Kumar and Chee Huei Lee. Synthesis and biomedical applications of graphene: present and future trends. *Advances in graphene science*, pages 5772–5578, 2013.
- [38] Dacheng Wei, Yunhao Lu, Cheng Han, Tianchao Niu, Wei Chen, and Andrew Thye Shen Wee. Critical crystal growth of graphene on dielectric substrates

- at low temperature for electronic devices. *Angewandte Chemie*, 125(52):14371–14376, 2013.
- [39] Albert Dato, Zonghoon Lee, Ki-Joon Jeon, Rolf Erni, Velimir Radmilovic, Thomas J Richardson, and Michael Frenklach. Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase. *Chemical Communications*, (40):6095–6097, 2009.
- [40] Xin Jiat Lee, Billie Yan Zhang Hiew, Kar Chiew Lai, Lai Yee Lee, Suyin Gan, Suchithra Thangalazhy-Gopakumar, and Sean Rigby. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 98:163–180, 2019.
- [41] Weixia Zhang, Jiecheng Cui, Cheng-an Tao, Yiguang Wu, Zhanping Li, Li Ma, Yuquan Wen, and Guangtao Li. A strategy for producing pure single-layer graphene sheets based on a confined self-assembly approach. *Angewandte Chemie*, 121(32):5978–5982, 2009.
- [42] Wonbong Choi and Jo-won Lee. *Graphene: synthesis and applications*. CRC press, 2011.
- [43] Jiangtao Zhou, Yiping Wang, Changrui Liao, Bing Sun, Jun He, Guolu Yin, Shen Liu, Zhengyong Li, Guanjun Wang, Xiaoyong Zhong, et al. Intensity modulated refractive index sensor based on optical fiber michelson interferometer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208:315–319, 2015.
- [44] Rahul Raveendran Nair, Peter Blake, Alexander N Grigorenko, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, Tobias Stauber, Nuno MR Peres, and Andre K Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *science*, 320(5881):1308–1308, 2008.

- [45] Neha Arora and NN Sharma. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond and related materials*, 50:135–150, 2014.
- [46] Yongfeng Li, Qiang Chen, Kai Xu, Toshiro Kaneko, and Rikizo Hatakeyama. Synthesis of graphene nanosheets from petroleum asphalt by pulsed arc discharge in water. *Chemical Engineering Journal*, 215:45–49, 2013.
- [47] Huitao Yu, Bangwen Zhang, Chaoke Bulin, Ruihong Li, and Ruiguang Xing. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. *Scientific reports*, 6(1):36143, 2016.
- [48] Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, Ignatius T McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yuri K Gun'Ko, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology*, 3(9):563–568, 2008.
- [49] Szymon Łoś, Laurent Duclaux, Laurent Alvarez, Lukasz Hawełek, Stanisław Duber, and Wojciech Kempniński. Cleavage and size reduction of graphite crystal using ultrasound radiation. *Carbon*, 55:53–61, 2013.
- [50] CS Tiwary, B Javvaji, C Kumar, DR Mahapatra, S Ozden, PM Ajayan, and K Chattopadhyay. Chemical-free graphene by unzipping carbon nanotubes using cryo-milling. *Carbon*, 89:217–224, 2015.
- [51] Caterina Soldano, Ather Mahmood, and Erik Dujardin. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8):2127–2150, 2010.
- [52] Iván Esteve-Adell, Mayte Gil-Agustí, Leire Zubizarreta Saenz de Zaitegui, Alfredo Quijano-López, and Marta García-Pellicer. Grafeno: obtención, tipos y

- su aplicación como sensor para detección de gases y sensor de presión. *Avances en Química*, 15(2):57–72, 2020.
- [53] Chaoyi Yan, Jiangxin Wang, Wenbin Kang, Mengqi Cui, Xu Wang, Ce Yao Foo, Kenji Jianzhi Chee, and Pooi See Lee. Highly stretchable piezoresistive graphene–nanocellulose nanopaper for strain sensors. *Advanced materials*, 26(13):2022–2027, 2014.
- [54] Eric Singh and Hari Singh Nalwa. Graphene-based bulk-heterojunction solar cells: a review. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 15(9):6237–6278, 2015.
- [55] Priscilla Kailian Ang, Ang Li, Manu Jaiswal, Yu Wang, Han Wei Hou, John TL Thong, Chwee Teck Lim, and Kian Ping Loh. Flow sensing of single cell by graphene transistor in a microfluidic channel. *Nano letters*, 11(12):5240–5246, 2011.
- [56] P Jayakaran, GS Nirmala, and L Govindarajan. Qualitative and quantitative analysis of graphene-based adsorbents in wastewater treatment. *International Journal of Chemical Engineering*, 2019, 2019.
- [57] Xiaojian Yang and Mingdi Yan. Removing contaminants from transferred cvd graphene. *Nano Research*, 13:599–610, 2020.
- [58] Jingyi Qu, Bao-Wen Li, Yongtao Shen, Shuchun Huo, Ying Xu, Shiyuan Liu, Baokun Song, Hao Wang, Chunguang Hu, and Wei Feng. Evaporable glass-state molecule-assisted transfer of clean and intact graphene onto arbitrary substrates. *ACS applied materials & interfaces*, 11(18):16272–16279, 2019.

- [59] DL Mafra, T Ming, and J Kong. Facile graphene transfer directly to target substrates with a reusable metal catalyst. *Nanoscale*, 7(36):14807–14812, 2015.
- [60] Adriano Ambrosi and Martin Pumera. The cvd graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties. *Nanoscale*, 6(1):472–476, 2014.
- [61] Wei Sun Leong, Haozhe Wang, Jingjie Yeo, Francisco J Martin-Martinez, Ahmad Zubair, Pin-Chun Shen, Yunwei Mao, Tomas Palacios, Markus J Buehler, Jin-Yong Hong, et al. Paraffin-enabled graphene transfer. *Nature communications*, 10(1):867, 2019.
- [62] Bin Wang, Da Luo, Zhancheng Li, Youngwoo Kwon, Meihui Wang, Min Goo, Sunghwan Jin, Ming Huang, Yongtao Shen, Haofei Shi, et al. Camphor-enabled transfer and mechanical testing of centimeter-scale ultrathin films. *Advanced Materials*, 30(28):1800888, 2018.
- [63] Pengwei Qi, Yinan Huang, Yuanzhou Yao, Qin Li, Yuebin Lian, Ling Lin, Xuebin Wang, Yindong Gu, Liqiang Li, Zhao Deng, et al. Wax-assisted crack-free transfer of monolayer cvd graphene: Extending from standalone to supported copper substrates. *Applied Surface Science*, 493:81–86, 2019.
- [64] Xuewei Zhang, Chen Xu, Zhenxing Zou, Zehao Wu, Shaoqian Yin, Zilong Zhang, Jinglan Liu, Yang Xia, Cheng-Te Lin, Pei Zhao, et al. A scalable polymer-free method for transferring graphene onto arbitrary surfaces. *Carbon*, 161:479–485, 2020.
- [65] Sumin Kang, Taeshik Yoon, Seunghwan Kim, and Taek-Soo Kim. Role of crack deflection on rate dependent mechanical transfer of multilayer graphene and its

- application to transparent electrodes. *ACS Applied Nano Materials*, 2(4):1980–1985, 2019.
- [66] Ji-Weon Kim, Ju Yeon Woo, Sunghwan Jo, Jun Ho Oh, Woonggi Hong, Byung Chul Lee, Hyun-June Jung, Jae-Hyun Kim, Sung-Cheoul Roh, and Chang-Soo Han. Clean and less defective transfer of monolayer graphene by floatation in hot water. *Applied Surface Science*, 508:145057, 2020.
- [67] Guilhermino JM Fechine, Inigo Martin-Fernandez, George Yiapanis, Ricardo Bentini, Eeshan Sandeep Kulkarni, Ricardo V Bof de Oliveira, Xiao Hu, Irene Yarovsky, Antônio H Castro Neto, and Barbaros Özyilmaz. Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates. *Carbon*, 83:224–231, 2015.
- [68] Abhay Shivayogimath, Patrick Rebsdorf Whelan, David MA Mackenzie, Birong Luo, Deping Huang, Da Luo, Meihui Wang, Lene Gammelgaard, Haofei Shi, Rodney S Ruoff, et al. Do-it-yourself transfer of large-area graphene using an office laminator and water. *Chemistry of Materials*, 31(7):2328–2336, 2019.
- [69] Ji-Yun Moon, Seung-Il Kim, Seok-Kyun Son, Seog-Gyun Kang, Jae-Young Lim, Dong Kyu Lee, Byungmin Ahn, Dongmok Whang, Hak Ki Yu, and Jae-Hyun Lee. An eco-friendly, cmos-compatible transfer process for large-scale cvd-graphene. *Advanced Materials Interfaces*, 6(13):1900084, 2019.
- [70] Raed Abdalrheem, FK Yam, Abdul Razak Ibrahim, KP Beh, YZ Ng, FHA Suhaimi, HS Lim, MZ Mat Jafri, and Ammar A Oglat. Comparative studies on the transfer of chemical vapor deposition grown graphene using either electrochemical delamination or chemical etching method. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 1083, page 012038. IOP Publishing, 2018.

- [71] Lihui Liu, Wenjuan Shang, Chao Han, Qing Zhang, Yao Yao, Xiaoqian Ma, Minghao Wang, Hongtao Yu, Yu Duan, Jie Sun, et al. Two-in-one method for graphene transfer: simplified fabrication process for organic light-emitting diodes. *ACS applied materials & interfaces*, 10(8):7289–7295, 2018.
- [72] Ken Verguts, João Coroa, Cedric Huyghebaert, Stefan De Gendt, and Steven Brems. Graphene delamination using ‘electrochemical methods’: An ion intercalation effect. *Nanoscale*, 10(12):5515–5521, 2018.
- [73] Sandeep Gorantla, Alicja Bachmatiuk, Jeonghyun Hwang, Hussain A Alsalman, Joon Young Kwak, Thomas Seyller, Jürgen Eckert, Michael G Spencer, and Mark H Rümmeli. A universal transfer route for graphene. *Nanoscale*, 6(2):889–896, 2014.
- [74] Libo Gao, Guang-Xin Ni, Yanpeng Liu, Bo Liu, Antonio H Castro Neto, and Kian Ping Loh. Face-to-face transfer of wafer-scale graphene films. *Nature*, 505(7482):190–194, 2014.
- [75] Bananakere Nanjegowda Chandrashekar, Bing Deng, Ankanahalli Shankaregowda Smitha, Yubin Chen, Congwei Tan, Haixia Zhang, Hailin Peng, and Zhongfan Liu. Roll-to-roll green transfer of cvd graphene onto plastic for a transparent and flexible triboelectric nanogenerator. *Advanced materials*, 27(35):5210–5216, 2015.
- [76] Marek Hempel, A-Y Lu, Fei Hui, Tewa Kpulun, Mario Lanza, Gary Harris, Tomas Palacios, and Jing Kong. Repeated roll-to-roll transfer of two-dimensional materials by electrochemical delamination. *Nanoscale*, 10(12):5522–5531, 2018.

- [77] Bongkyun Jang, Chang-Hyun Kim, Seung Tae Choi, Kyung-Shik Kim, Kwang-Seop Kim, Hak-Joo Lee, Seungmin Cho, Jong-Hyun Ahn, and Jae-Hyun Kim. Damage mitigation in roll-to-roll transfer of cvd-graphene to flexible substrates. *2D Materials*, 4(2):024002, 2017.
- [78] A Ballesio, M Parmeggiani, A Verna, F Frascella, M Cocuzza, CF Pirri, and SL Marasso. A novel hot embossing graphene transfer process for flexible electronics. *Microelectronic Engineering*, 209:16–19, 2019.
- [79] Arne Quellmalz, Xiaojing Wang, Stefan Wagner, Max Lemme, Kristinn B Gylfason, Niclas Roxhed, Göran Stemme, and Frank Niklaus. Wafer-scale transfer of graphene by adhesive wafer bonding. In *2019 IEEE 32nd international conference on micro electro mechanical systems (MEMS)*, pages 257–259. IEEE, 2019.
- [80] C Bautista-Flores, RY Sato-Berrú, and D Mendoza. Raman spectroscopy of cvd graphene during transfer process from copper to sio₂/si substrates. *Materials Research Express*, 6(1):015601, 2018.
- [81] Sami Ullah, Xiaoqin Yang, Huy Q Ta, Maria Hasan, Alicja Bachmatiuk, Klaudia Tokarska, Barbara Trzebicka, Lei Fu, and Mark H Rummeli. Graphene transfer methods: A review. *Nano Research*, pages 1–17, 2021.
- [82] Marlen A Gonzalez-Reyna, Edgar Alvarado-Mendez, Julian M Estudillo-Ayala, Everardo Vargas-Rodriguez, Maria E Sosa-Morales, Juan M Sierra-Hernandez, Daniel Jauregui-Vazquez, and Roberto Rojas-Laguna. Laser temperature sensor based on a fiber bragg grating. *IEEE Photonics Technology Letters*, 27(11):1141–1144, 2015.

- [83] Chang-Bong Kim and Chin B Su. Measurement of the refractive index of liquids at 1.3 and 1.5 micron using a fibre optic fresnel ratio meter. *Measurement Science and Technology*, 15(9):1683, 2004.
- [84] Haonan Sun, Min Shao, Liang Han, Junjun Liang, Rong Zhang, and Haiwei Fu. Large core-offset based in-fiber michelson interferometer for humidity sensing. *Optical Fiber Technology*, 55:102153, 2020.
- [85] Umar Ali, Khairil Juhanni Bt Abd Karim, and Nor Aziah Buang. A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(pmma). *Polymer Reviews*, 55(4):678–705, 2015.
- [86] Calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994, “salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilizacion”. introducción, 1994.