

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Instituto de Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias en Ingeniería



Tesis:

*“Diseño y simulación de dispositivos MEMS basados en películas delgadas semiconductoras y aislantes nanoestructuradas”*

Que para obtener el grado de:

**Maestro en ingeniería**

Presenta:

**Alan Alejandro García Gallegos**

Director de Tesis

**Dr. Oscar Manuel Pérez Landeros**

Codirector

**Dr. Nicola Radnev Nedev**

Mexicali, B.C.

junio de 2024

# Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a mi familia; mis padres, Raymundo García y Eloisa Gallegos; mi hermano Daniel García, por brindarme siempre su apoyo incondicional en toda mi vida y siempre brindarme ánimos en mis proyectos personales y profesionales, los amo.

A mi hermosa novia, Betzabeth García, por siempre apoyarme en todos los aspectos desde que nos conocimos hasta la fecha y por todo el amor que nos compartimos todos los días, eres la mejor, te amo muchísimo.

Quiero agradecer a mis colega y directores de tesis, Dr. Oscar Manuel Pérez Landeros y Dr. Nicola Radnev Nedev por brindarme su sabiduría y un espacio seguro dentro del laboratorio de semiconductores, microelectrónica y nanotecnología, en el instituto de ingeniería, por siempre creer en mi y darme cuenta de mi potencial, les agradezco mucho por todo lo que me han enseñado tanto académicamente como enseñanzas de la vida.

Al Dr. Mario Alberto Curiel por brindarme las herramientas necesarias, integrarme al excelente equipo de trabajo en el laboratorio, y canalizarme para realizar mi estancia de investigación la cual fortaleció mucho mi conocimiento.

A mis amigos más reales; Lorena García, Zhijian Tan, Ricardo Acosta, Mario Rojas, Arturo Zhou, Vidal Payan, Eduardo Veliz, Aisses Linares, Miguel Rojas, Benjamín Ontiveros y Emilio Bravo, por siempre creer en mi y brindarme su compañía incondicional por tantos años y darme tantos ánimos durante mi maestría, los quiero mucho.

Al Dr. Francisco David Mateos Anzaldo por compartirme su conocimiento como docente en mis clases durante el posgrado y brindarme confianza en mis proyectos y siempre dándome consejo tanto en mi trayectoria profesional como personal, lo aprecio mucho Dr.

Agradezco a mis compañeros de laboratorio por brindarme su confianza para apoyarlos en cualquier cuestión y viceversa, por las risas en la hora de comida y por demostrarme que el trabajo en equipo vale oro.

A la Dra. Margarita Sánchez Domínguez por aceptarme de manera cálida y amable en su laboratorio durante mi estancia en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV),

unidad Monterrey, Nuevo León, le agradezco eternamente por estar al pendiente de mi durante mi estancia y con mis avances de investigación, la admiro mucho Dra.

A mi amiga y tutora, Dra. María Edith Navarro Segura por darme en todo momento guía durante mi estancia en el CIMAV a pesar de la distancia existente al principio de la estancia y por brindarme todo el apoyo habido y por haber durante mi estancia y todavía en la actualidad, te quiero y admiro mucho Edith.

A mi maestra de Japonés, Mtra. María Elena Dolores Cervantes Barriga por tenerme paciencia cuando se me complicaba estar de manera presencial en clase y por brindarme mucho apoyo y ánimos durante el curso, la quiero mucho sensei.

A todas las demás personas que estuvieron involucrados de alguna manera durante mi posgrado les agradezco mucho por su apoyo.

# Dedicatoria

*Quiero dedicar este trabajo a mi familia, pareja, maestros y amigos; sin ellos no me habría sido posible llegar hasta este punto en mi carrera profesional, les debo todo en la vida, y sobre todo quiero dedicarlo a mí mismo como un recordatorio que es posible cumplir los sueños y metas que uno se proponga*

# Contenido

|  |    |
|--|----|
| Agradecimientos .....  | 2  |
| Dedicatoria .....  | 4  |
| Contenido .....  | 5  |
| Índice de figuras .....                                      | 7  |
| Índice de tablas.....  | 9  |
| Capítulo 1 .....   | 10 |
| INTRODUCCIÓN .....   | 10 |
| 1.1. Planteamiento del problema.....                         | 10 |
| 1.2. Justificación .....                                     | 11 |
| 1.3. Objetivos .....   | 12 |
| Capítulo 2.....  | 13 |
| MARCO TEÓRICO.....   | 13 |
| 2.1. Simulación por método de elementos finitos (FEM).....   | 13 |
| 2.2. COMSOL Multiphysics .....                               | 15 |
| 2.3. Cantiléver .....  | 17 |
| 2.4. Microfluídica.....                                      | 21 |
| 2.5. Deposición física de vapor.....                         | 22 |
| 2.6. Reemplazo galvánico y electrodeposición.....            | 23 |
| 2.7. Resonancia plasmónica.....                              | 26 |
| Capítulo 3.....  | 27 |
| FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....          | 27 |
| 3.1. Dispersión de luz dinámica (DLS).....                   | 27 |
| 3.2. Espectroscopía por ultravioleta-visible (UV-Vis) .....  | 28 |
| 3.3. Microscopía por fuerzas atómica (AFM).....              | 29 |
| 3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....           | 30 |
| 3.5. Espectroscopía dispersiva por rayos X (EDS) .....       | 31 |
| 3.6. Espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS)..... | 32 |

|   |    |
|---|----|
| Capítulo 4.....   | 34 |
| MÉTODOLOGÍA Y DETALLES EXPERIMENTALES.....  | 34 |
| 4.1.    Diseño de cantilévers de SiO <sub>2</sub> .....   | 34 |
| 4.2.    Diseño de dispositivo tipo puente generador de energía .....                                      | 38 |
| 4.3.    Diseño y fabricación de dispositivo “válvula de pez” .....  | 40 |
| 4.4.    Síntesis de nanopartículas de Ag .....  | 41 |
| 4.5.    Síntesis de nanodendritas de Ag sobre sustrato de ITO.....  | 43 |
| 4.6.    Decorado de AgNDs con nanopartículas de Au y Ag .....   | 46 |
| 4.7.    Diseño de AgNDs con y sin nanopartículas de Au/Ag.....  | 48 |
| Capítulo 5.....   | 50 |
| RESULTADOS.....   | 50 |
| 5.1.    Simulación de cantilévers de SiO <sub>2</sub> .....   | 50 |
| 5.2.    Simulación de dispositivo tipo puente generador de energía.....                                   | 53 |
| 5.3.    Simulación de dispositivo microfluídico “válvula de pez”.....                                     | 54 |
| 5.4.    Caracterización por espectroscopías .....   | 57 |
| 5.4.1.    Espectroscopía por dispersión dinámica de luz (DLS).....  | 57 |
| 5.4.2.    Espectroscopía por ultravioleta-visible (UV-Vis) .....  | 59 |
| 5.4.3.    Espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS).....   | 61 |
| 5.3.    Caracterización estructural.....  | 62 |
| 5.3.1.    Microscopía por fuerzas atómicas (AFM) .....  | 62 |
| 5.3.2.    Microscopía por barrido de electrones (SEM) y espectroscopía dispersiva por rayos<br>X (EDS) 63 |    |
| 5.4.    Simulación de AgNDs con y sin nanopartículas de Au o Ag.....                                      | 71 |
| Capítulo 6.....   | 74 |
| CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....   | 74 |
| 6.1.    Conclusiones generales.....   | 74 |
| 6.2.    Trabajo futuro .....  | 75 |
| Referencias.....  | 76 |

# Índice de figuras

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| Figura 2- 1. Representación esquemática del proceso que compromete el método de FEM [2].  | 13                                   |
| Figura 2- 2. a) Mallado fino y b) mallado grueso. ....  | 14                                   |
| Figura 2- 3. Módulos de física disponibles en COMSOL. ....  | 15                                   |
| Figura 2- 4. Selección de espacio dimensional en COMSOL. ....   | 16                                   |
| Figura 2- 5. Estudios disponibles dentro de COMSOL. ....  | 16                                   |
| Figura 2- 6. Modo de operación dinámico de un cantiléver [7]. ....  | 17                                   |
| Figura 2- 7. Modos vibracionales de un cantiléver, a) primer modo resonante, b) segundo modo, c) tercer modo. ....  | 19                                   |
| Figura 2- 8. Modo de operación estático de un cantiléver. Proceso esquemático de quimio absorción de moléculas tiol en un cantiléver de oro [8]. ....   | 20                                   |
| Figura 2- 9. Perfil de flujo laminar de un fluido a través de un canal [15]. ....   | 22                                   |
| Figura 2- 10. Esquema de evaporación térmica [55]. ....   | 23                                   |
| Figura 2- 11. Proceso de reemplazo galvánico. En a) la solución de $\text{AgNO}_3$ se sumerge la vara de Cu, después de 10 min b) se presenta la reacción redox entre la superficie de Cu y los iones de $\text{Ag}^+$ . .... | 24                                   |
| Figura 2- 12. Configuración y mecanismo de electrodeposición. ....  | 25                                   |
| Figura 2- 13. a) Plasmón superficial resonante (LSP) y b) plasmón superficial propagante (SPP) [46]. ....   | 26                                   |
| <br>  |                                      |
| Figura 3-1. Esquema de funcionamiento de dispersión dinámica de luz (DLS). ....   | 28                                   |
| Figura 3- 2. Esquema de funcionamiento de espectroscopía por ultravioleta-visible. ....   | 29                                   |
| Figura 3- 5. a) Modo tapping de AFM, b) Principio de funcionamiento de AFM, c) Modo de contacto de AFM. ....  | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| Figura 3-3. Esquema de microscopio electrónico de barrido (SEM). ....   | 31                                   |
| Figura 3-4. Esquema energético de generación de rayos X. ....   | 32                                   |
| Figura 3- 6. Esquema de funcionamiento de un espectrometro por fotoelectrones (XPS) [33]. ...   | 33                                   |
| <br>  |                                      |
| Figura 4-1. Geometría, dimensiones y propiedades del cantiléver de $\text{SiO}_2$ . ....  | 35                                   |
| Figura 4-2. Sección fija de los cantilévers. ....   | 36                                   |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4-3. Mallado de la serie de cantilévers.....   | 37 |
| Figura 4- 4. Diseño de dispositivo tipo puente bimorfo con interfaz de PZT-5H/Ag/PZH-5H...  | 38 |
| Figura 4- 5. Grosor de capas de dispositivo tipo puente. ....   | 39 |
| Figura 4- 6. a) Diseño 3D de dispositivo "válvula de pez", b) impresión 3D de dispositivo con película delgada de Cu .....                      | 40 |
| Figura 4- 7. Diseño 3D de dispositivo "válvula de pez" para simulación. ....  | 41 |
| Figura 4- 8. Síntesis de nanopartículas de Ag. ....   | 42 |
| Figura 4- 9. a) Precipitado de nanopartículas de Ag, b) solución de 10 mM de nanopartículas de Ag en agua desionizada .....                     | 43 |
| Figura 4- 10. a) Diseño 3D de celda electrolítica, b) Impresión 3D de celda electrolítica.....  | 43 |
| Figura 4- 11. Configuración de electrodeposito (derecha) y producto final de AgNDS (izquierda).<br>.....  | 46 |
| Figura 4- 12. Fuente de poder Dynatronix DuPR10-3-6.....  | 46 |
| Figura 4- 13. Mediciones a escala de AgNDS con nanopartículas de Au.....  | 49 |
| <br>  |    |
| Figura 5- 1. Primer modo de resonancia de dispositivo tipo puente, frecuencia natural de 32 Hz.<br>.....  | 53 |
| Figura 5- 2. Frecuencia vs Voltaje, respuesta a la frecuencia del dispositivo tipo puente. ....   | 54 |
| Figura 5- 3. Perfil de flujo de dispositivo "válvula de pez".....   | 55 |
| Figura 5- 4. Esfuerzo cortante superficial en dispositivo "válvula de pez". ....  | 56 |
| Figura 5- 5. Equipo de espectroscopía para realizar DLS, Zetasizer Nano Series.....   | 57 |
| Figura 5- 6. Equipo de espectroscopía UV-Vis, OPTIZEN POP.....  | 59 |
| Figura 5- 7. Imágenes AFM de AgNDS con resolución de 30 x 30 $\mu\text{m}$ , 14 x 14 $\mu\text{m}$ y 10 x 10 $\mu\text{m}$ ,<br>.....           | 62 |
| Figura 5-8. Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM).....   | 63 |
| Figura 5- 9. Imagen de SEM de dispositivo válvula de pez. ....  | 64 |
| Figura 5- 10. Nanoestructura de Ag en dispositivo válvula de pez. ....  | 64 |
| Figura 5- 11. Imágenes SEM de crecimiento de AgNDS aplicando 1 V con tiempos de a) 60 s, b) 90 s, c) 120 s, d) 600 s, e) 900 s, f) 1200 s. .... | 66 |
| Figura 5- 12. Imágenes SEM de crecimiento de AgNDS aplicando 5 V con tiempo de a) 2 s, b) 20 s y c) 60 s.....                                   | 67 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 5- 13. Mapeo de puntos en EDS de AgNDs con nanopartículas de Au. ....                            | 68 |
| Figura 5- 14. Imagen de SEM de AgNDs con nanopartículas de Au. ....                                     | 69 |
| Figura 5- 15. Imagen de SEM de AgNDs con nanopartículas de Ag. ....                                     | 70 |
| Figura 5- 16. Modelo 3D de AgNDs sin nanopartículas (Izquierda), con nanopartículas (derecha).<br>..... | 71 |

## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 4-1. Dimensiones de serie de cantilévers.....  | 35 |
| Tabla 4- 2. Propiedades de SiO <sub>2</sub> .....  | 35 |
| Tabla 4- 3. Propiedades mecánicas y eléctricas de Ag. ....   | 39 |
| Tabla 4- 4. Propiedades mecánicas y eléctricas de PZT-5H .....   | 39 |
| Tabla 4- 5. Diseño de experimentos para obtención de AgNDs sobre ITO a 1 V con tiempo variable.....  | 44 |
| Tabla 4- 6. Diseño de experimentos para obtención de AgNDs sobre ITO a 5 V con tiempo variable.....  | 44 |
| Tabla 4- 7. Diseño de experimentos para obtención de nucleación y crecimiento de AgNDs sobre sustrato de ITO a 5 V con tiempo variable. .... | 45 |
| Tabla 4- 8. Diseño de experimentos de decorados de Au y Ag sobre AgNDs.....  | 47 |
| Tabla 4- 9. Datos dimensionales de AgNDs con nanopartículas de Au. ....  | 49 |

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Planteamiento del problema

La industria semiconductora tiene como reto la fabricación de transistores cada vez a menor escala que sus dispositivos anteriores con el paso de los años. La ley de Moore predice la cantidad de transistores que pueden ser colocados en una sola oblea de silicio; sin embargo, actualmente, la industria está alcanzando un límite con la cantidad de transistores que pueden ser fabricados en una oblea de silicio, debido a problemáticas cuánticas como el efecto túnel, lo cual representa un efecto inevitable cuando el óxido de compuerta es con grosor menor de 2 nm.

Actualmente, en la industria se buscan obtener dispositivos a nano escala o materiales nanoestructurados; estos dispositivos pueden ser como: nanoestructuras metálicas en sustratos semiconductores/conductores, dispositivos de sistemas microelectromecánicos (Micro Electro Mechanical Systems, MEMS por sus siglas en inglés) como cantilévers, nanoestructuras generadas por medio de microfluídica o electrodeposición, y generadores de energía a partir de movimientos mecánicos de baja frecuencia. Todos los dispositivos antes mencionados, son fabricados por métodos de bajo costo y bajo consumo de energía; sin embargo, para corroborar su eficiencia, se someten a simulaciones para obtener una comparativa aproximada del comportamiento del dispositivo, para así, obtener una metodología semántica del diseño de estos dispositivos sin necesidad de utilizar materia prima en experimentos.

## 1.2. Justificación

La necesidad de fabricar y diseñar dispositivos a escala nanométrica y de bajo costo ha resaltado bastante últimamente, ya que las necesidades tanto de los seres humanos como de la industria están en constante cambio, y estas apuntan a dispositivos nanométricos que operen en tiempo real. La simulación ofrece una gran ventaja en el diseño y experimentación de los dispositivos antes de su fabricación. Históricamente, la simulación se ha utilizado para replicar comportamientos en la vida cotidiana, y no es una excepción en el ámbito de la investigación e industria, ya que lo único requerido para realizar una simulación, no es solamente ni únicamente un ordenador de gama alta, sino realizar cálculos en base a un modelo matemático que pueda explicar un sistema para obtener la información necesaria y busque erradicar errores obtenidos en dispositivos previos, por ende, encontrando una oportunidad de mejora. Varios softwares de simulación ofrecen una gran variedad de opciones para trabajar adecuadamente con distintos sistemas y modelos científicos, entre uno de los softwares más destacados y que se utilizarán en el presente trabajo, será COMSOL Multiphysics, cuyo software es caracterizado por realizar simulaciones de física múltiple de manera simultánea, acoplando las ecuaciones y condiciones de una rama de la física, en otra rama para obtener una solución al sistema que estamos evaluando.

### 1.3. Objetivos

#### Objetivo general:

Diseñar y simular dispositivos MEMS a base de nanoestructuras metálicas sobre sustratos semiconductores o metálicos, tales como SiO<sub>2</sub>, ITO, Au, Ag.

#### Objetivos específicos:

- Diseñar y simular sistemas electromecánicos monolíticos.
- Diseñar y simular dispositivos rígidos a base de materiales piezoeléctricos y conductores.
- Diseñar y simular microcanales sobre óxido de silicio y resinas fotosensibles.
- Sintetizar y simular nanoestructuras jerárquicas metálicas sobre sustratos metálicos y óxidos semiconductores.

# Capítulo 2

## MARCO TEÓRICO

### 2.1. Simulación por método de elementos finitos (FEM)

La simulación por método de elementos finitos (Finite element mesh, por sus siglas en inglés, FEM) es una herramienta muy versátil y poderosa, ya que permite obtener una solución aproximada de un sistema por medio de modelos matemáticos y métodos numéricos [1]. El método FEM permite explorar de manera aproximada el comportamiento real de un sistema, por medio de elementos geométricos que lo constituyen, los cuales varían según la complejidad de la geometría y de la física que se incluirá en el estudio. En este caso, los elementos más utilizados para modelos 3D, son elementos tetraédricos, y para los 2D son los elementos triangulares. El método se basa en la construcción de elementos geométricos que componen al sistema a simular, los cuales están conectados mediante nodos, localizados en las esquinas del elemento [3].

Al realizar una simulación por medio de FEM, se debe tener establecido un proceso general para obtener la solución, estableciendo el problema a definir, discretizar los dominios del sistema e identificar las ecuaciones necesarias para el sistema [2]. El diagrama en la Figura 2-1, muestra de manera específica los pasos necesarios para realizar una simulación.

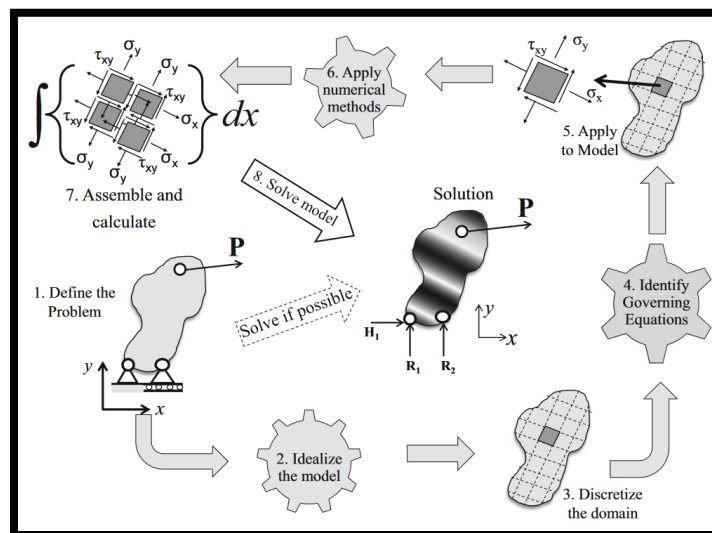
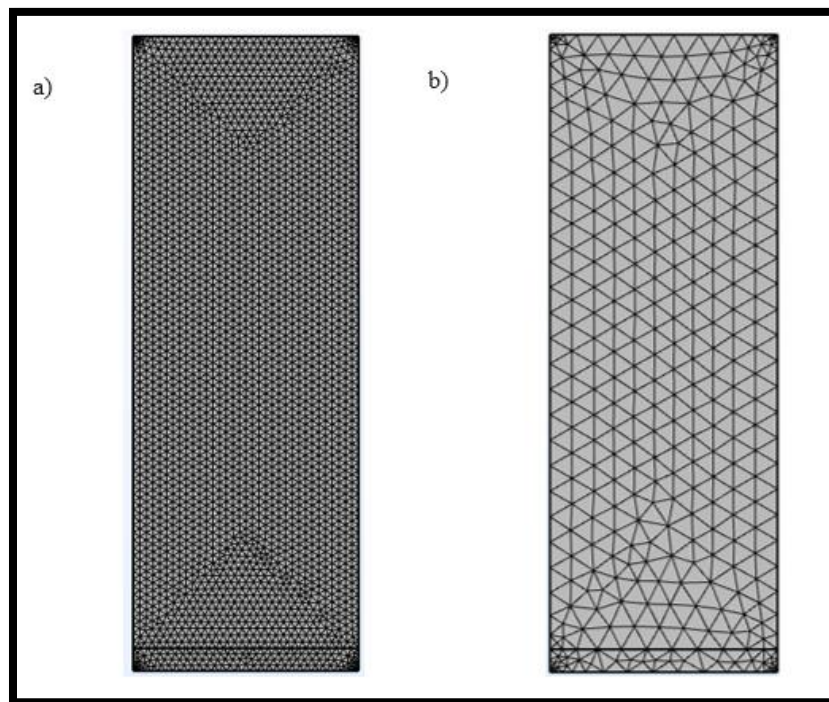


Figura 2- 1. Representación esquemática del proceso que compromete el método de FEM [2].

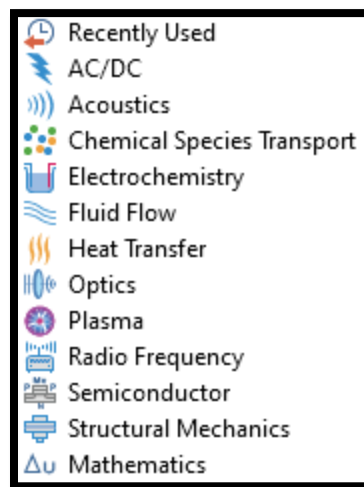
Existen diversas formas de construir el mallado en un modelado, pero lo más importante es considerar la cantidad de elementos que se construirán dentro del modelo, ya que una gran cantidad de elementos se traduce a un mayor tiempo de cómputo y precisión en la solución que no es real; por el contrario, una menor cantidad de elementos se traduce a una imprecisión mayor en la solución, pero un menor tiempo de cómputo. Al momento de construir un mallado de una geometría, debe considerarse el alcance de la solución, por ejemplo; si se evaluará un sistema el cual es sometido a estrés mecánico, se deberán generar elementos más finos (pequeños) en la zona de interés, en este caso, en donde está sufriendo el estrés el sistema, y, por otro lado, se requieren elementos de menor calidad (grandes) en la zona donde no sufrirá un estrés mayor, ilustrados en la Figura 2-2. Situaciones como las antes mencionadas, pueden presentar un consumo de tiempo valioso, por lo que, los más recientes softwares de simulación tienen integrada la construcción del mallado en la geometría del modelo; entre los softwares más destacados están COMSOL Multiphysics, ANSYS, SolidWorks y MATLAB.



*Figura 2- 2. a) Mallado fino y b) mallado grueso.*

## 2.2. COMSOL Multiphysics

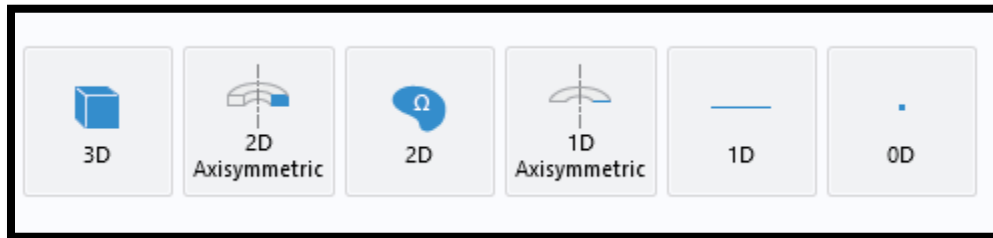
COMSOL Multiphysics es un software de simulación interactivo, utilizado para modelar y resolver problemas en base a un modelo, teniendo como posibilidad acoplar simultáneamente diferentes ramas de la física al modelo, permitiendo dar soluciones aproximadas a problemas de índole científica o de ingeniería. COMSOL tiene una gran variedad de recursos disponibles, además de su alta accesibilidad al usuario, el espacio de trabajo que el software es intuitivo para cualquier nuevo aprendiz. Dentro del software, cuenta con una biblioteca extensa de módulos de física, teniendo al alcance desde la física del estado sólido de un material semiconductor y poder observar el comportamiento de los electrones y huecos aplicando un voltaje, hasta diseños grandes y complejos tridimensionales. En este trabajo, se exploraron y utilizaron diferentes módulos de física para los dispositivos diseñados y fabricados, en este caso se utilizaron módulos de física de ondas electromagnéticas, flujo laminar, mecánica de sólidos, frecuencia natural y electrostática, ilustrados en la Figura 2-3.



*Figura 2- 3. Módulos de física disponibles en COMSOL.*

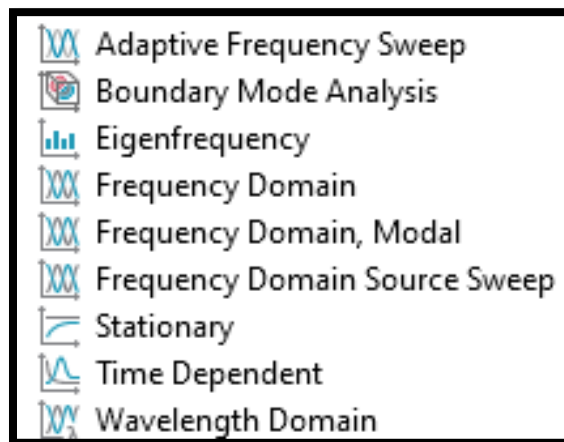
Dentro del programa, se encuentran las herramientas necesarias para realizar tanto el modelado en la dimensión que uno requiera, los módulos de física disponibles, definición de variables de entrada y de salida, definición de parámetros, entre otros. COMSOL no solo permite generar modelos en 2D y 3D, abarca también las dimensiones 1D y 0D, lo cual extiende el alcance de las problemáticas que pueden ser asistidas por medio de este software, mostradas en la Figura 2-4. Una de las ventajas de COMSOL, es su versatilidad computacional; al no utilizar una unidad

de procesador de gráficos (GPU), el usuario en el su ordenador personal y/o profesional, solamente requiere un CPU de cualquier generación y una cantidad de RAM estándar (actualmente ronda entre 8 y 16 Gb), claro está que, si se tiene un mejor equipo, menor tiempo será requerido para completar la simulación.



*Figura 2- 4. Selección de espacio dimensional en COMSOL.*

Después de haber seleccionado la dimensión y el módulo de física, se selecciona la clase de estudio en la que se correrá la simulación. Cada módulo de física tiene su estudio predeterminado, ilustrado en la Figura 2-5, para poder realizar de manera adecuada la simulación. Entre los estudios más comunes, se encuentra el estudio estacionario (es decir, que el sistema se encuentra en estado estable) y el dependiente del tiempo.



*Figura 2- 5. Estudios disponibles dentro de COMSOL.*

Ambos estudios tienen su finalidad, en el caso del estado estacionario, se realiza cuando se supone que el sistema está en equilibrio a través del tiempo, es decir, que no sufre cambios por consecuencia del tiempo, mientras que el dependiente del tiempo muestra los efectos antes descartados; sin embargo, esto solo aplica para módulos de física en especial, como el de mecánica

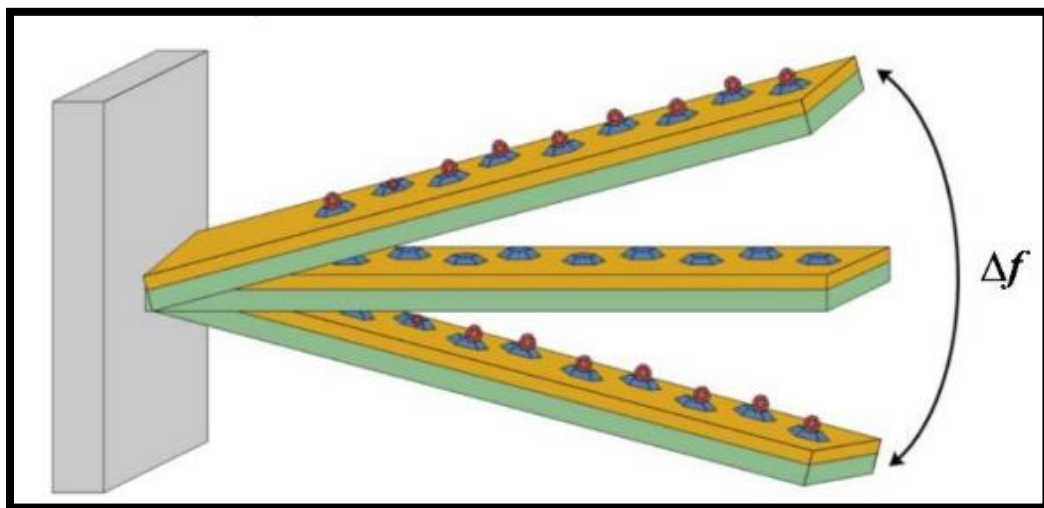
de fluidos, en donde normalmente se utiliza un estudio dependiente del tiempo, al igual como se utiliza el estacionario para corroborar la información y tener una predicción más eficiente con respecto al desarrollo del flujo a través del canal.

### 2.3. Cantiléver

La estructura más simple de un dispositivo MEMS es el cantiléver, el cual es una estructura que en uno de sus lados está fija completamente, y libre en el otro extremo, generalmente fabricados con la geometría de una viga [4]. El alcance de las aplicaciones de este dispositivo se extiende desde el mapeo y obtención de la imagen de partículas en una superficie por medio de microscopía de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy, AFM por sus siglas en inglés) [5], hasta la detección de moléculas biológicas como cáncer de próstata [6].

El cantiléver consta de varios modos de operación para poder censar partículas, de los cuales solamente hablaremos de dos tipos: el modo dinámico y estático.

Comenzando con el modo de operación dinámico, ilustrado en la Figura 2-6, el cantiléver es sometido a una frecuencia, la cual provoca que este, oscile en su frecuencia natural [6]. Este modo de operación es asistido a través de películas delgadas metálicas y/o orgánicas para poder adherir con mayor facilidad la molécula deseada al cantiléver, de esta manera, la masa total del dispositivo aumentará y se observará un decremento en la frecuencia de oscilación del dispositivo [7].



*Figura 2- 6. Modo de operación dinámico de un cantiléver [7].*

El diferencial de frecuencia dará información como puede ser interpretado dependiendo de la sensibilidad del cantiléver, el cual involucra factores importantes como el módulo de Young, la tasa de Poisson y las dimensiones del dispositivo; las primeras dos son propiedades intrínsecas del material. Como punto de partida en estimar la sensibilidad de masa en el cantiléver en resonancia, se utiliza la siguiente ecuación:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0}} \quad (1)$$

En donde  $k$  es la constante de resorte,  $m_0$  es la masa efectiva suspendida en el cantiléver, y  $f_0$  es la frecuencia natural [8].

La frecuencia natural es la tasa a la que un sistema oscilatorio tenderá a oscilar, sin necesidad de una perturbación externa [18]. Por el otro lado, la resonancia es un fenómeno que ocurre cuando un sistema es sometido a una perturbación con una frecuencia que sea cercana o idéntica a la frecuencia natural del sistema, provocando que este se deforme y presente un modo de vibración fundamental [19].

Dependiendo de la geometría, masa, módulo de Young, y momento de inercia del sistema, este oscilará en su primer modo de frecuencia natural (Hz), esto significa que tenderá a deformarse de cierta forma en particular dependiendo de la geometría cuando se aplique una frecuencia cercana o igual a la frecuencia natural. En el caso de los cantilévers, se tiene documentado diferentes modos de frecuencia natural, en los cuales el cantiléver tenderá a oscilar a lo largo del eje  $x$  en una forma en específico dependiendo de la frecuencia a la que se someta el cantiléver. Los modos de frecuencia natural son calculados en base a la teoría de la viga de Euler Bernoulli [20], la cual predice los movimientos armónicos de la estructura básica de una viga sujeta en un extremo y completamente libre en el otro. Los primeros tres modos de resonancia, como se muestra en la Figura 2-7, son las deformaciones que el cantiléver adopta al estar sometido a una frecuencia cerca o exacta a su frecuencia natural. Las ecuaciones que predicen la frecuencia natural de un cantiléver son las siguientes, en donde el subíndice representa el número del modo:

$$f_1 = \frac{(1.875)^2}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{mL^4}} \quad (2)$$

$$f_2 = \frac{(4.694)^2}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{mL^4}} \quad (3)$$

$$f_3 = \frac{(7.855)^2}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{mL^4}} \quad (4)$$

En donde  $f_n$  es la frecuencia natural (Hz), E el módulo de Young (GPa), I el momento de inercia del cantiléver ( $m^4$ ), m la masa longitudinal (kg/m), y L la longitud total del sistema.

La siguiente ecuación demuestra el tipo de oscilación que sufrirá cuando se encuentre en uno de sus modos resonantes:

$$Y_n(x) = \frac{C_n}{(\sin(\beta L) - \sinh(\beta L))} [(\sin(\beta L) - \sinh(\beta L))(\sin(\beta x) - \sinh(\beta x)) + (\cos(\beta L) + \cosh(\beta L))(\cos(\beta x) - \cosh(\beta x))] \quad (5)$$

En donde  $Y_n(x)$  es el autovalor de deformación asignado al comportamiento del cantiléver en cada modo de resonancia, ilustrados en la Figura 2-7, denotado por el subíndice n ( $n=1, 2, 3\dots$ ), en donde  $C_n$  es un valor constante (1), y  $\beta$  es una constante en función al modo de frecuencia, L es la longitud máxima del cantiléver (m) y x es la posición del cantiléver (m).

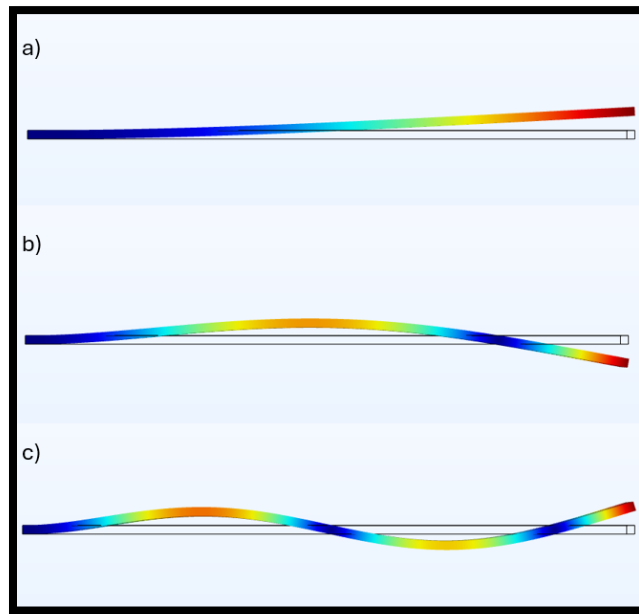
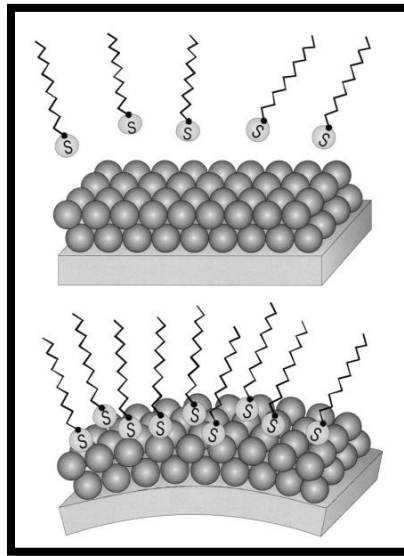


Figura 2- 7. Modos vibracionales de un cantiléver, a) primer modo resonante, b) segundo modo, c) tercer modo.

El modo estático, ilustrado en la Figura 2-8, consiste en la detección de moléculas al causar una deflexión en el cantiléver, provocado por una fuerza perpendicular a la superficie [9]. Normalmente, en este modo, se utiliza un cantiléver compuesto por dos capas delgadas de diferente material y con diferentes coeficientes de expansión térmica, para aplicar un estrés térmicamente inducido y observar la deformación del cantiléver [8]. Cuando el cantiléver sufre una deformación a lo largo del eje z, indica la presencia de una carga másica o un estrés intrínseco, el cual proporciona la información necesaria para poder detectar la molécula de interés. Al utilizar un cantiléver mediante el modo estático, este puede aumentar su sensibilidad a través de películas delgadas suplementarias, un ejemplo de esto es cubrir la superficie del cantiléver con un recubrimiento sensible a la adsorción de moléculas, produciendo una deflexión en la estructura y generando una señal por el diferencial de desplazamiento, observado en la Figura 2-4. De la misma manera puede ocurrir con una capa metálica sensible a la adsorción, produciendo una deflexión en el cantiléver por la liberación de energía ocasionada por la reacción.



*Figura 2- 8. Modo de operación estático de un cantiléver. Proceso esquemático de quimio absorción de moléculas tiol en un cantiléver de oro [8].*

Además de la aplicabilidad del cantiléver para detección de moléculas, también tiene alto alcance y futuro como recolector de energía si a este se le agregan capas de un material piezoeléctrico [10], cuya tecnología se ha extendido con la finalidad de recolectar la energía residual del ambiente en forma de vibración mecánica de baja frecuencia [11].

La piezoelectricidad es una propiedad de los materiales que, al aplicar presión sobre el material, ocasionará una deformación en la polaridad de la red cristalina del material, separando la parte negativa de la positiva, lo que ocasionará una distribución de carga eléctrica debido a la polarización eléctrica generada por la energía mecánica aplicada [41].

En los cantilévers, es común que su material base sean películas delgadas piezoeléctricas como transductores de señal en el cantiléver operacional en la microscopía por fuerzas atómicas (AFM, por sus siglas en inglés), como en su caso, películas delgadas basadas en óxidos semiconductores, como el ZnO [25]; nitratos metálicos como el AlN [26].

## 2.4. Microfluídica

La microfluídica es una subrama de mecánica de fluidos, la cual se encarga de estudiar el desarrollo de un flujo a través de un canal a escala micrométrica. Esta rama ha ganado interés dentro de la ingeniería y medicina, ya que el régimen de flujo del fluido dependerá en gran parte al diseño de los micro canales por donde pasará el flujo, y la clase de estructuras que tendrá como obstáculo.

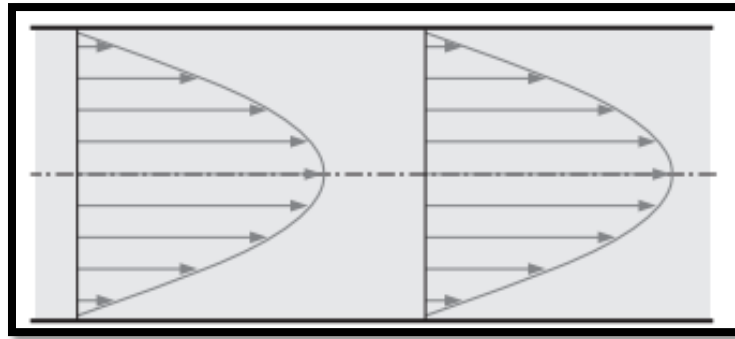
Las aplicaciones para la microfluídica van desde la mezcla de reactivos para análisis bioquímicos [12], hasta la síntesis de nanoestructuras en la superficie del micro canal como dispositivo para realizar espectroscopía Raman por superficie mejorada (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS, por sus siglas en inglés) [13]. La finalidad de la microfluídica es poder realizar las tareas que normalmente se harían en un laboratorio, solo que a una escala micro o nanométrica; a esto se le llama Lab-on-Chip (LOC) [14].

En mecánica de fluidos, de la manera que se define el perfil de flujo de un fluido a través de un canal, es a través del número de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho UL}{\mu} \quad (5)$$

En donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $U$  la velocidad promedio a través del canal,  $L$  la longitud característica del canal, y  $\mu$  es la viscosidad dinámica del fluido. Esta ecuación es de gran importancia en mecánica de fluidos, ya que permite conocer y predecir el comportamiento de un fluido y su perfil de flujo, el factor  $L$  y la velocidad promedio  $U$  juegan un rol importante, por la necesidad de mantener un flujo completamente laminar, es decir, que independientemente en qué

posición se evalúe el fluido en movimiento, ya sea en la superficie del canal o en medio de todo el perfil, tendrá exactamente el mismo movimiento y en la misma dirección, como se ilustra en la Figura 2-9.



*Figura 2- 9. Perfil de flujo laminar de un fluido a través de un canal [15].*

Típicamente, en un sistema microfluídico, el régimen de flujo se pretende que sea cercano a números de Reynolds cercanos a  $Re < 1$ , esto significa que existe una tasa de flujo moderado, y la fuerza viscosa es dominante en la fórmula de Reynolds [13]. Dicho esto, para conseguir la mezcla de dos soluciones con diferente viscosidad y densidad, se deben de diseñar micro canales con diferentes estructuras en el interior, dado que el flujo volumétrico es a escala de  $\times 10^{-3} \mu\text{l}/\text{min}$ , significando que la mezcla de las dos soluciones tardaría en cuestión de minutos hasta llenar el micro canal [16].

## 2.5. Deposición física de vapor

Esta técnica de deposición de películas delgadas consiste en ocasionar un cambio de fase en el material que se desee depositar, con el fin de realizar el cambio de fase a vapor del material blanco mediante evaporación térmica, dentro de una cámara en la cual se realiza un alto vacío ( $\sim 10^{-5}$  o  $10^{-9}$  Pa) para eliminar los contaminantes presentes y descartar la posibilidad de efectos no deseados en el momento de realizar el depósito [56]. Esta técnica, ilustrada en la Figura 2-10, normalmente se realiza mediante un filamento de tungsteno (W) o en un crisol, y el material a depositar se coloca justo en medio del filamento o crisol, el cual se somete a una corriente y voltajes altos para ocasionar un incremento en la temperatura de este por medio del efecto Joule; estas condiciones antes mencionadas son determinantes al momento de observar el depósito final, añadiendo el

tiempo de depósito. El equipo de deposición física de vapor cuenta con una microbalanza de cuarzo, la cual sirve como sensor en tiempo real sobre el espesor de la película que se está depositando sobre el sustrato.

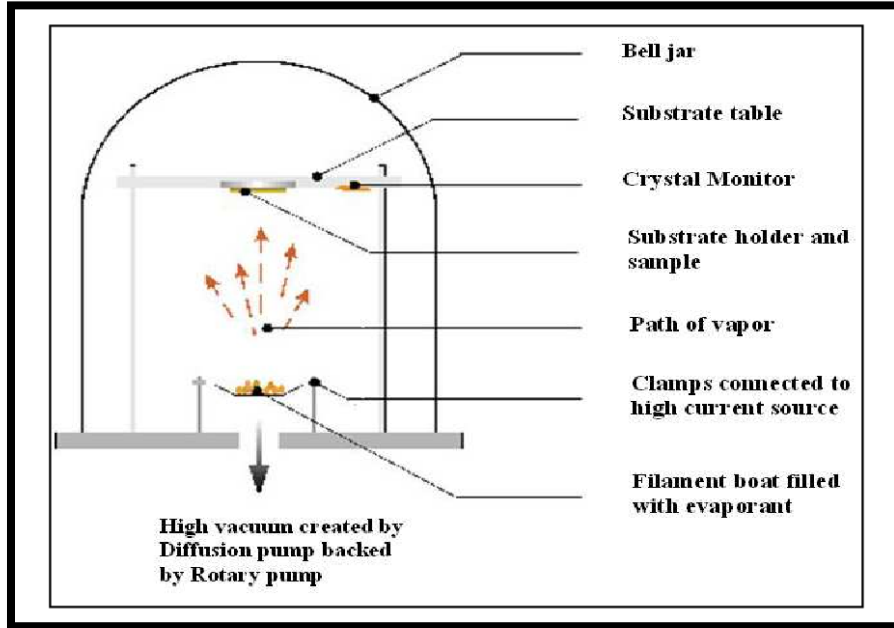


Figura 2- 10. Esquema de evaporación térmica [55].

## 2.6. Reemplazo galvánico y electrodeposición

Actualmente, la microfluídica ha sido utilizada no solo para obtener una mezcla de soluciones, sino también para generar nanoestructuras en la superficie de un dispositivo, asistido por medio de un mecanismo químico llamado “reemplazo galvánico”. El proceso consiste en la reducción y oxidación entre una solución (normalmente una sal, como el nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$ ) y un sustrato metálico, en donde el motor del proceso es la diferencia de potencial entre el sustrato y la solución [17]. El proceso es dependiente de la temperatura, concentración, precursor utilizado, sustrato metálico y del tiempo.

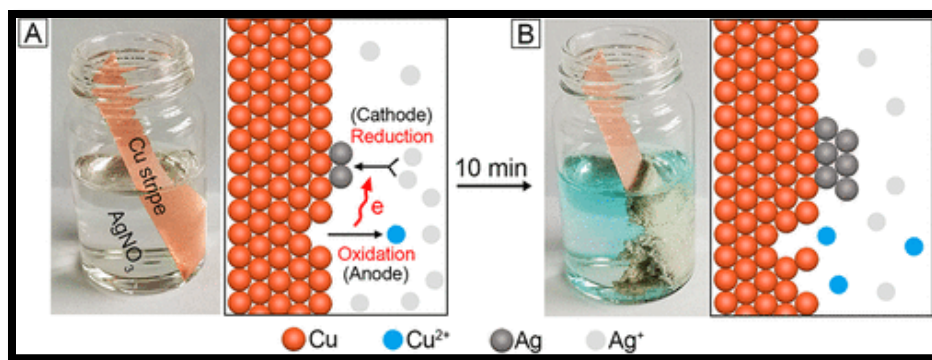
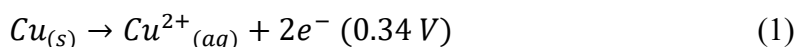


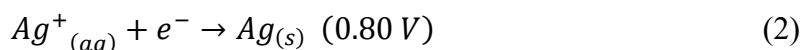
Figura 2- 11. Proceso de reemplazo galvánico. En a) la solución de  $\text{AgNO}_3$  se sumerge la vara de Cu, después de 10 min b) se presenta la reacción redox entre la superficie de Cu y los iones de  $\text{Ag}^+$ .

El ejemplo más común de este proceso químico es la reacción de una vara metálica de Cu dentro de una solución de  $\text{AgNO}_3$ . En el proceso, ilustrado en la Figura 2-11, cuando el  $\text{AgNO}_3$  está en solución acuosa, la molécula se disocia en sus respectivos elementos, en donde se tienen iones de  $\text{Ag}^+$  a través de toda la solución, y cuando esta solución entra en contacto con una superficie metálica, en donde el potencial electroquímico entre la solución de  $\text{AgNO}_3$  y la superficie de Cu es negativo, se lleva a cabo una reacción redox entre los iones  $\text{Ag}^+$  y los de Cu; los átomos de  $\text{Ag}^+$  se depositan directamente por medio de la oxidación de los átomos de Cu, los cuales en el proceso se convierten en iones  $\text{Cu}^{2+}$ , y el ion de  $\text{Ag}^+$  pasa a ser reducido a un átomo de Ag.

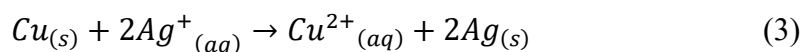
Reacción en el ánodo:



Reacción en el cátodo:



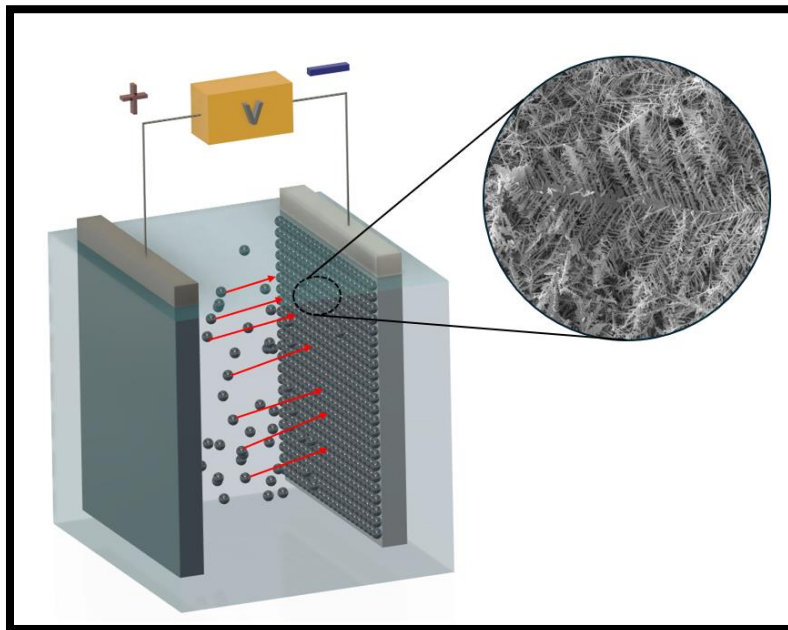
Reacción combinada:



En la reacción 3 indica que, por cada átomo disponible de Cu en la superficie, reaccionará con dos iones de  $\text{Ag}^+$ , cediendo dos electrones de valencia (reducción) a dos iones de  $\text{Ag}^+$  y produciendo en el proceso (oxidación) dos átomos de Ag con su nivel de valencia completo, el

cual es de 1 electrón de valencia para el Ag. Este mecanismo es fundamental en el recubrimiento de metales o para la generación de nanoestructuras metálicas sobre un sustrato metálico o conductor, ya que cualquier metal nunca se presentará en su forma pura, si no en forma de un nitrato o de un óxido, y para poder retirar los elementos que vuelven estable al metal en el ambiente, comúnmente son N y O, se necesita suministrar energía externa por medio de un potencial eléctrico o en forma de calor, o llevar a cabo la reacción antes vista.

Por otro lado, la electrodeposición es un proceso químico en el cual se genera un movimiento forzado en las partículas en suspensión por medio de un campo eléctrico aplicado a la suspensión a través de un par de electrodos, ilustrado en la Figura 2-12 [21]. Consta generalmente de dos pasos; el primer paso consiste en suspender partículas en un medio acuoso en el cual se aplicará un potencial eléctrico para ocasionar un movimiento, y el segundo paso consiste en recuperar las partículas en el electrodo en forma de un depósito coherente y uniforme [21]. Las partículas suspendidas en la solución (generalmente iones o coloides metálicos), forman en el proceso nanoestructuras dependiendo del voltaje aplicado en la celda, concentración del electrolito, distancia entre electrodos y del tiempo de depósito. El mecanismo de electrodeposición se presenta en la Figura 2-12.



*Figura 2- 12. Configuración y mecanismo de electrodeposición.*

## 2.7. Resonancia plasmónica

Los materiales metálicos son característicos por poseer electrones libres de valencia a lo largo de su volumen, y estos, cuando presentan un movimiento colectivo oscilante a lo largo de la superficie del material metálico, genera una oscilación plasmónica, lo cual produce un cuanto de oscilación del plasma, llamado plasmón; y esta oscilación es conocida como la frecuencia de plasma [45]. Este efecto, ilustrado en la Figura 2-13, se puede separar en dos categorías; en plasmones superficiales localizados (LSP), en donde los electrones oscilan colectivamente en una nanoestructura y en plasmones superficiales propagados (SPP), en donde la oscilación de electrones se propaga longitudinalmente en la superficie del metal [46].

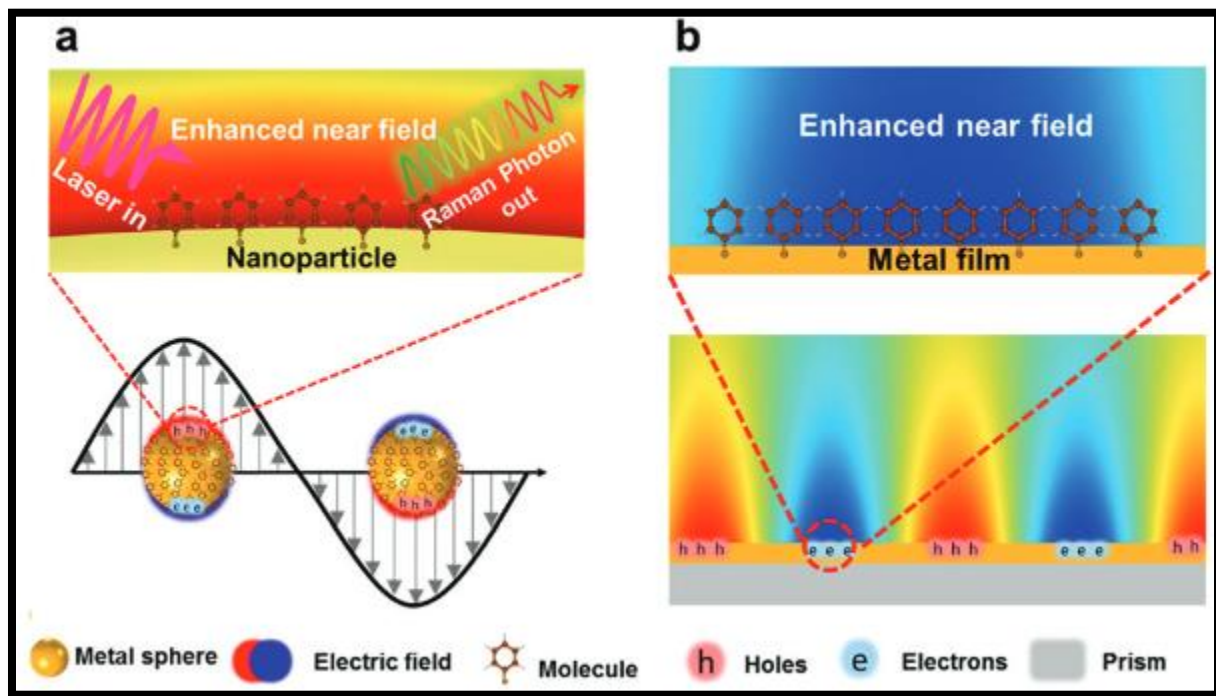


Figura 2- 13. a) Plasmón superficial resonante (LSP) y b) plasmón superficial propagante (SPP) [46].

Actualmente, el objetivo es aprovechar este efecto para diseñar y crear dispositivos que sean sensibles a la detección de analitos de baja concentración en la medición de espectros Raman por medio de SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy, por sus siglas en inglés) [47], mediante nanoestructuras compuestas de metales que posean una frecuencia de plasma cercana a los láseres con los que operan estos equipos, y así obtener un incremento en el campo eléctrico

dado a la transición superficial inducida por los plasmones en la superficie de la nanoestructura [48].

Este efecto es altamente sensible al índice de refracción del medio que rodea las nanoestructuras o la superficie de un material metálico en el estudio de las propiedades ópticas de estos, ya que la frecuencia del plasma suele estar en el rango del ultravioleta [45], de tal manera que, cuando un plasmón superficial es excitado y se obtiene una reflectancia mínima, implica que existe una gran absorción en la superficie del metal debido al acoplarse la energía de la onda electromagnética con el plasmón superficial entrando en resonancia; este efecto también está presente al momento de realizar espectroscopia UV-Vis [49].

## Capítulo 3

### FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.1. Dispersión de luz dinámica (DLS)

La espectroscopia por DLS, es una técnica de caracterización estructural que se encarga de determinar el diámetro hidrodinámico y potencial electrostático de una partícula o molécula en suspensión acuosa, por medio de la dispersión de luz a través de esta [34]. Consiste en la medición de luz coherente dispersada a través de macromoléculas o partículas finas (en el orden de los nm), en donde el resultado es una distribución de tamaño de partículas o moléculas en una solución. Esta técnica evalúa fluctuaciones de alta frecuencia en la luz dispersada, la cual refleja la dinámica de procesos microestructurales, tales como vibraciones elásticas, o aglomeración de partículas [34].

El análisis se basa en el movimiento browniano de las partículas, en donde las partículas grandes tienden a moverse más lento y dispersan en más direcciones la luz cuando se incide el láser, en comparación de las partículas pequeñas, como se ilustra en la Figura 3-1. Además, nanopartículas o coloides en suspensión, tendrán una carga eléctrica superficial alrededor de la partícula, causada por el diferencial de potencial entre los iones existentes en la capa de fluido y el fluido de bulto en el que la partícula está suspendida, se le atribuye como potencial zeta [35].

El potencial zeta de una partícula en suspensión, brinda información sobre la estabilidad de la molécula y la dirección de movimiento cuando se aplique un potencial eléctrico a la suspensión. Partículas con potencial zeta entre 0-5 mV tienden a agregarse entre sí; entre 5-20 mV presentan una estabilidad mínima; entre 20 y 40 mV presentan una estabilidad moderada, y cuando superan los 40 mV son altamente estables [35].

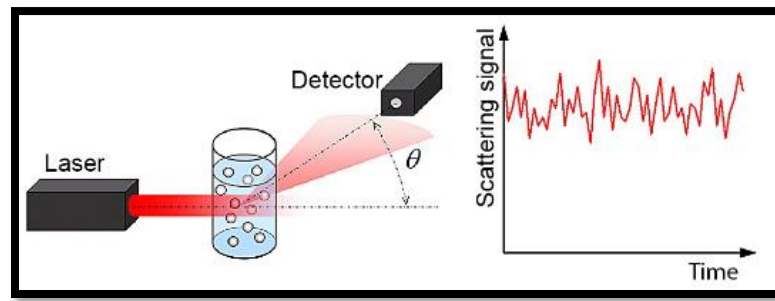


Figura 3-1. Esquema de funcionamiento de dispersión dinámica de luz (DLS).

### 3.2. Espectroscopía por ultravioleta-visible (UV-Vis)

La técnica de caracterización por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis), es una técnica utilizada para obtener propiedades ópticas de la muestra, tales como la absorbancia, e igual capaz de medir la concentración de un analito en un fluido transparente. Generalmente, en esta técnica de caracterización, se opera con una longitud de onda en vacío con rango de 190-1100 nm [36]. Entre estos valores, la frontera entre la luz UV y la luz visible, es a los 380 nm, y la frontera entre la luz visible y cercano al infrarrojo es a los 780 nm [36]. Esta técnica opera analíticamente bajo la ley de Beer-Lambert, mostrada en la Ecuación, indica que la absorbancia medida es proporcional a la concentración de la especie absorbente:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon Cl$$

En donde I es la intensidad medida de la luz transmitida,  $I_0$  es la intensidad inicial de referencia de luz sin el analito,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción, C es la concentración de la solución y l es la longitud recorrida por el haz [37]. Esta espectroscopía es una de las más utilizadas para caracterizar nanopartículas metálicas con propiedades plasmónicas, tales como el Ag, Au, Pt y Al [39], ya que la absorbancia de nanopartículas metálicas se atribuye por la resonancia superficial

plasomónica, la cual depende del tamaño de la partícula [38], por lo tanto, la técnica de UV-Vis, funciona como técnica complementaria del DLS para identificar las propiedades de nanopartículas en suspensión con tamaño o diámetro determinado. En práctica, como se ilustra en la Figura 3-2, la preparación de muestras para realizar UV-Vis de nanopartículas metálicas o un analito, se utilizan celdas con alta transparencia a la luz UV, para posteriormente ser medidas por medio de un barrido de longitudes de onda. Además, se utilizan diferentes concentraciones para comprobar que la tendencia de la absorción del analito es invariable a la concentración.

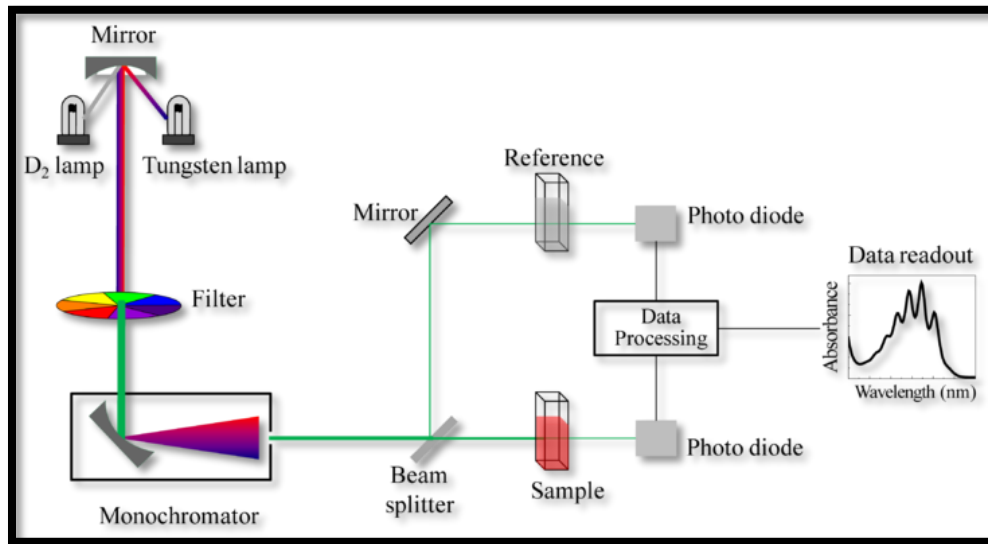


Figura 3-2. Esquema de funcionamiento de espectroscopía por ultravioleta-visible.

### 3.3. Microscopía por fuerzas atómica (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas (AFM) es un microscopio mecánico que traduce la interacción entre una punta afilada y la superficie de la muestra que se desea analizar mediante el desfase de un transductor basado en la geometría de un cantiléver [27]. Esta técnica de caracterización estructural proporciona información superficial mediante la interacción entre la punta del cantiléver y la energía de repulsión o atracción de la muestra [28].

En el proceso, el cantiléver realiza un escaneo de la muestra mediante líneas continuas a lo largo de la muestra, y la detección de la superficie sucede mediante la deflexión del cantiléver con punta de silicio monocristalino o nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [29], el cual el movimiento de este es registrado mediante un láser óptico e incide directa y paralelamente en la posición que se encuentra

la punta del cantiléver escaneando la muestra, y en el momento que el cantiléver sufre una deflexión, el láser se desvía y es capturado por un fotodiodo, en donde dependiendo de la posición. Los modos de operación, ilustrados en la Figura 3-3, más utilizados en el AFM son el modo de contacto y el modo tapping; en el primer modo mencionado, opera por medio del diferencial de fuerza repulsiva (manteniendo una distancia entre 1 y 2 Å) ocasionado entre la punta del cantiléver y la superficie de la muestra, y esto provoca que el cantiléver sufra una deflexión, lo cual brinda información topográfica y se utiliza en muestras que posean una dureza alta; por otro lado, el modo tapping, consiste en escanear la muestra por medio de la excitación dinámica del cantiléver por medio de un resonador piezoeléctrico, el cual provoca que el cantiléver entre en un modo resonante de frecuencia natural y la punta de este entre en contacto con la muestra, ocasionando que la amplitud de oscilación del cantiléver disminuya, este efecto se registra como cambio en la posición en el eje Z.

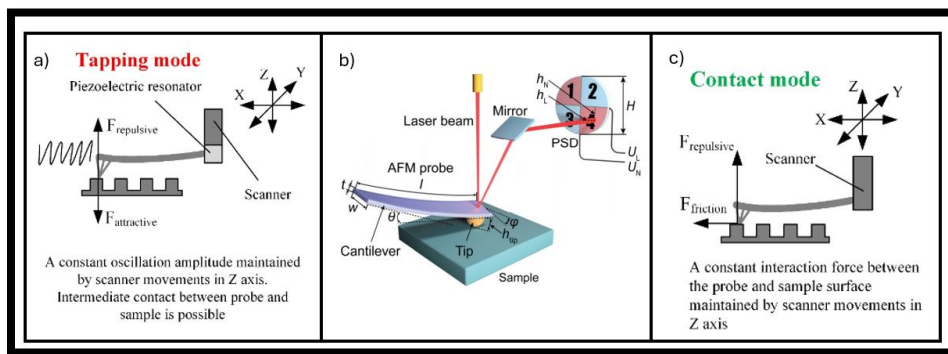


Figura 3- 3. a) Modo tapping de AFM, b) Principio de funcionamiento de AFM, c) Modo de contacto de AFM.

### 3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), dentro de una cámara de vacío, se realiza un barrido con una alta concentración de electrones sobre la muestra. Como se ilustra en la Figura 3-4, cuando el electrón primario (de la fuente) impacta sobre la muestra, cede la energía suficiente para generar electrones secundarios y retro dispersados. Los electrones secundarios son aquellos que se generan a partir de una dispersión inelástica a consecuencia de colisiones con electrones de enlaces débiles en la superficie de la muestra [23]. Los electrones retro dispersados son generados por interacciones inelásticas entre el haz y el núcleo

del átomo, brindando información en base al número atómico con el átomo que colisionó [24]. A partir de los electrones secundarios, se puede obtener una imagen que es determinada por la intensidad, la cual está representada en una escala a blanco y negro de acuerdo con esta.

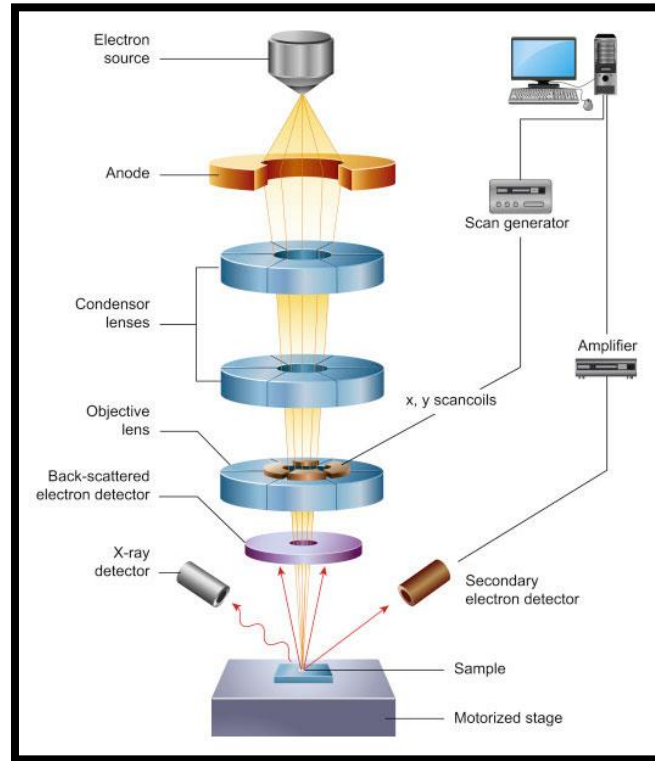


Figura 3-4. Esquema de microscopio electrónico de barrido (SEM).

### 3.5. Espectroscopía dispersiva por rayos X (EDS)

Esta técnica proporciona información característica de cada elemento que contiene una muestra al ser irradiada por una fuente de electrones que contengan una energía entre 1-30 keV y en el proceso, generar rayos X que son detectados y procesados. Durante el proceso, ilustrado en la Figura 3-5, cuando un electrón primario impacta en el nivel más energético del átomo, expulsa un electrón, lo cual provoca que exista una vacancia en el orbital y que el átomo quede ionizado e inestable, de tal manera que, un electrón con menor energía de enlace de un orbital superior y tome el lugar del electrón expulsado [44]; este proceso se denomina “relajación energética” y en este paso, la transición energética provoca la generación de un fotón en forma de rayos X que, permite identificar y determinar los elementos presentes ya que a cada elemento presente en una muestra le una longitud de onda o energía característica. Esta técnica normalmente está acoplada a

instrumentos dedicados a microscopías electrónicas que utilicen electrones de alto contenido energético, tales como SEM o TEM (Microscopía de transmisión de electrones, por sus siglas en inglés), lo cual lo convierte en una excelente técnica gracias a la versatilidad en el análisis morfológico y elemental de muestras en tiempo real.

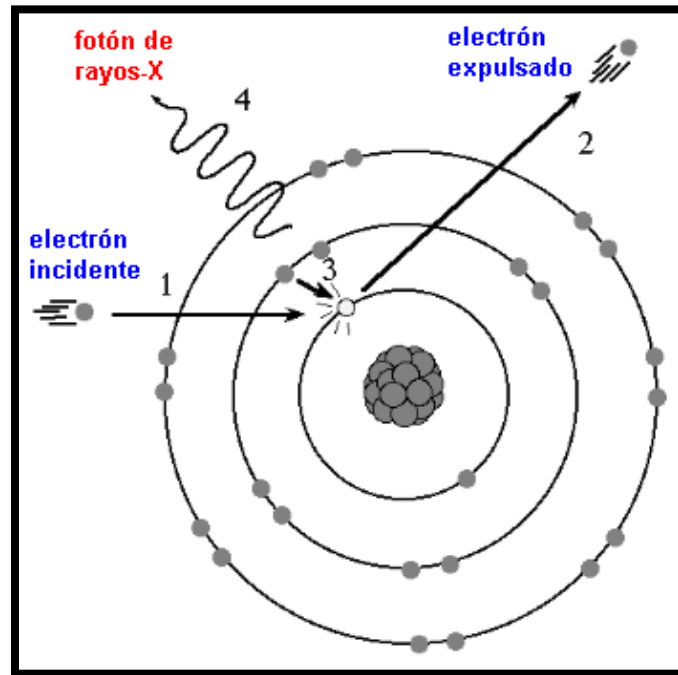


Figura 3-5. Esquema energético de generación de rayos X.

### 3.6. Espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS), es una técnica de espectroscopía superficial, el cual se lleva a cabo bombardeando una muestra con rayos X y la energía dinámica de los fotoelectrones desprendidos por los rayos X es analizada [32]. Se basa en el efecto fotoeléctrico, descubierto por Heinrich Hertz en 1887, quien notó que electrones pueden ser emitidos de la superficie cuando son irradiados por un haz de luz. En el proceso, como se muestra en la Figura 3-6. la energía del fotoelectrón emitido por la transferencia de energía de los rayos X, es la misma que su energía de enlace entre el electrón y el átomo al que pertenece. Esto se expresa mediante la siguiente expresión:

$$BE = hv - KE - \Phi_{spec}$$

En donde BE es la energía de enlace del electrón,  $hv$  es la energía del fotón por rayos X, KE es la energía cinética del electrón emitido y  $\Phi_{spec}$  es la función de trabajo del espectrómetro. Las fuentes de rayos X más comunes, son fuentes monocromáticas de Al (Al K $\alpha$ , 1486.6 eV), Mg (Mg K $\alpha$ , 1253.6 eV), Ag (Ag K $\alpha$ , 2984.4 eV), entre otros [32]. Evidentemente, entre mayor sea la proporción de energía de la fuente, obtendremos información a nivel más profundo de la muestra, hasta el orden de las micras de profundidad. Cuando se recolecta el fotoelectrón, la energía que lleva después de recibir la energía de los rayos X, es la misma energía con la que está enlazado a nivel electrónico en el átomo, entonces esto brinda información para poder detectar diferentes especies químicas en la superficie, tanto en materiales de una sola especie, como la mezcla o composición de diferentes materiales.

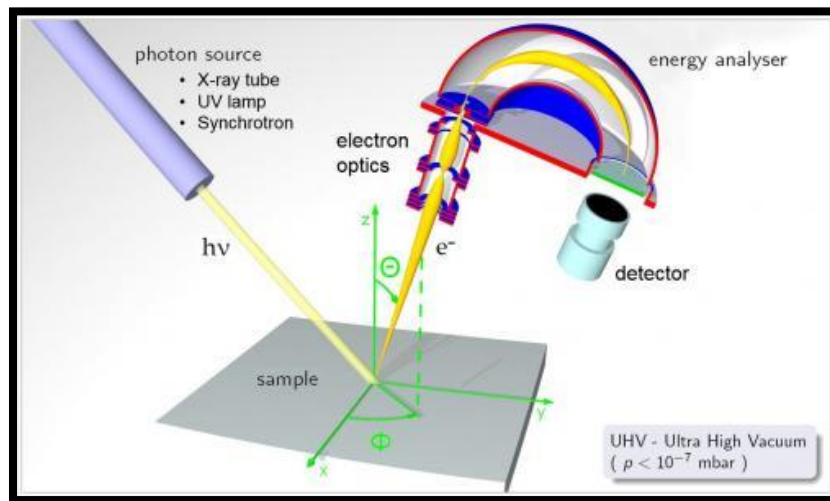


Figura 3- 6. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro por fotoelectrones (XPS) [33].

# Capítulo 4

## MÉTODOLOGÍA Y DETALLES EXPERIMENTALES

En esta sección, se describirán los pasos realizados para la simulación de cantilévers. Como primera instancia, el modelado 3D y la simulación se llevó a cabo por medio del software COMSOL Multiphysics. La metodología para realizar las simulaciones fue mediante un proceso, el cual está sujeto a constantes cambios, de tal manera que el resultado obtenido de la simulación esté de acuerdo con los resultados obtenidos mediante experimentación. Posteriormente, se presentarán diseños de microcanales para aplicaciones en microfluídica, la simulación de flujo dentro de los dispositivos y la fabricación de estos dispositivos. Además, se presentará la metodología utilizada para la síntesis de nanopartículas de Ag para su aplicación en electrodeósitos y generar nanodendritas de Ag (AgNDs) sobre sustratos de película delgada ITO/Corning Glass, así como la simulación por medio de ondas electromagnéticas de las AgNDs sintetizadas. Paralelo a lo antes mencionado, se presentará de igual manera la decoración de la AgNDs por medio de electroforesis de nanopartículas de Au y Ag.

### 4.1. Diseño de cantilévers de SiO<sub>2</sub>

Dentro de esta sección, se analizará el modelo teórico y el diseño de cantilévers de SiO<sub>2</sub> por medio de COMSOL Multiphysics, con el módulo de mecánica de sólidos, realizando una simulación mediante un estudio de frecuencia natural y modos de frecuencia. Comenzando con la teoría de Bernoulli-Euler sobre un cantiléver con un extremo fijo y otro extremo libre, dada su geometría, módulo de Young y momento de inercia, como primera instancia, se propone una serie de cantilévers, en donde se evaluará su frecuencia natural, la deflexión máxima en sus modos vibracionales y la sensibilidad de estos al agregar masa sobre el cantiléver. En esta sección, el material del cual estará compuesto el cantiléver será de SiO<sub>2</sub>, ya que este material es altamente utilizado como sensor en microbalanzas de partículas en distintas técnicas de deposición químicas o físicas [40]. Las propiedades se muestran en la Tabla 4-2, y la geometría se muestran en la Figura 4-1.

Tabla 4-1. Dimensiones de serie de cantilévers.

| Dimensión ( $\mu\text{m}$ )<br>/Cantiléver | L1  | L2  | L3  | L4  | L5  |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| Longitud                                   | 700 | 600 | 500 | 400 | 300 |
| Ancho                                      | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Grosor                                     | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  |

Tabla 4- 2. Propiedades de SiO<sub>2</sub>

|                 |                        |
|-----------------|------------------------|
| Módulo de Young | 70 GPa                 |
| Tasa de Poisson | 0.17                   |
| Densidad        | 2200 kg/m <sup>3</sup> |

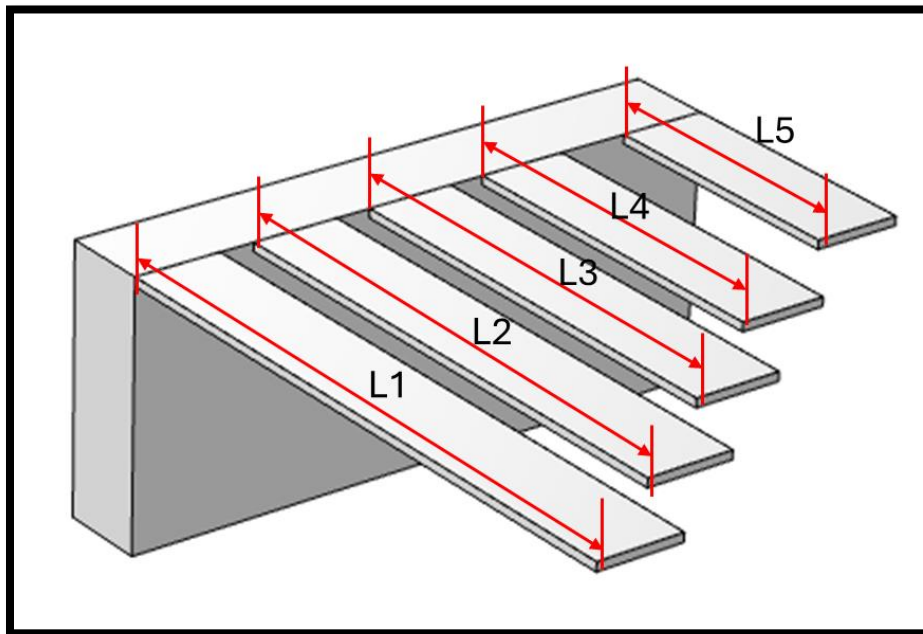
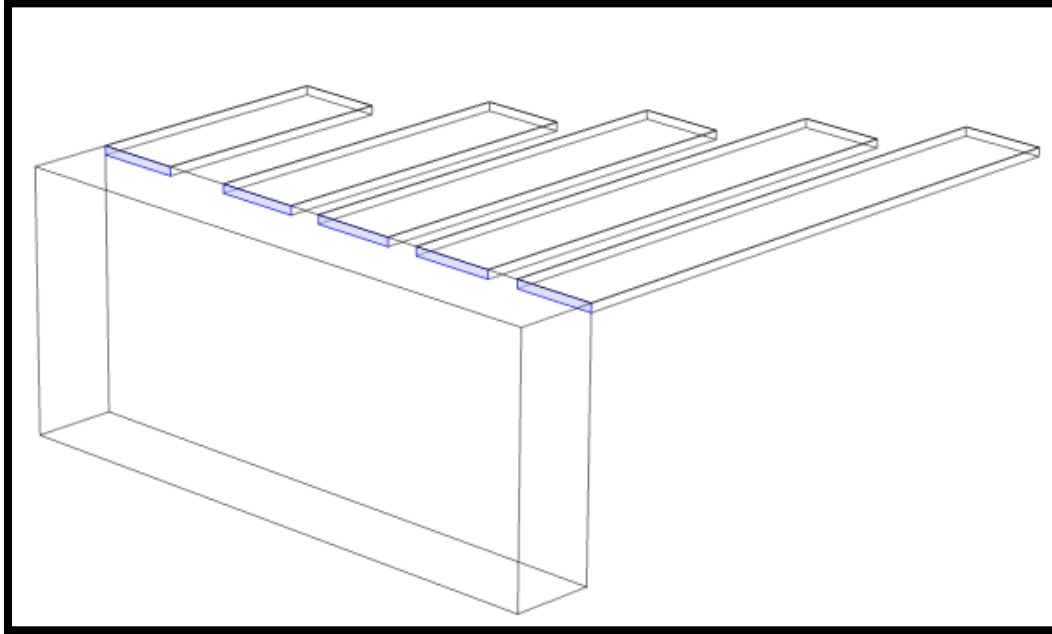


Figura 4-1. Geometría, dimensiones y propiedades del cantiléver de SiO<sub>2</sub>.

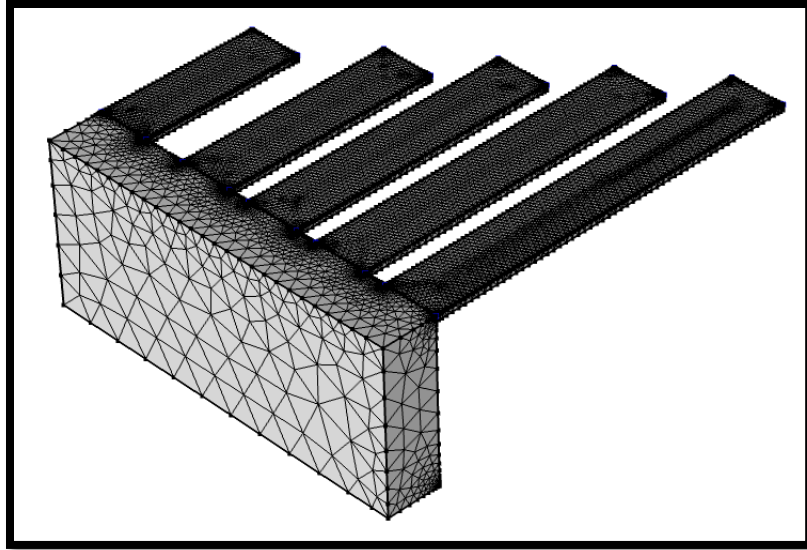
Una de las condiciones para que la estructura sea considerada como cantiléver, es seleccionar un extremo de este para que esté fijo, y en otro extremo que esté libre. Las zonas marcadas en azul son los extremos restringidos de los cantiléver mostrados en la Figura 4-2.



*Figura 4-2. Sección fija de los cantilévers.*

Dadas las propiedades y geometría de cada cantiléver, antes de realizar el cálculo teórico para resolver el movimiento de los cantilévers, se determina la constante  $\beta$  de la ecuación (5) para el primer modo de resonancia, dado que el término  $\beta L = 1.875$  para este modo. En el caso del primer cantiléver con longitud  $L_1$ , realizando un simple despeje obtenemos el valor de  $\beta$  y obtenemos que  $\beta = 2678.57$ ; este valor es vital para la resolución de la ecuación (5), y se aplicará de igual forma para los cantilévers consecuentes, ya que esta constante toma en cuenta la geometría del cantiléver que se está analizando.

Dentro de la interfaz de COMSOL, en el módulo de mecánica de sólidos, este permite agregar de manera numérica masa agregada al sistema y de esta manera, observar el cambio en la frecuencia natural con cada iteración de masa que se agrega al cantiléver y determinar la sensibilidad de este. Asimismo, se realizó un mallado con elementos tetraédricos para su utilización en la simulación, mostrado en la Figura 4-3.

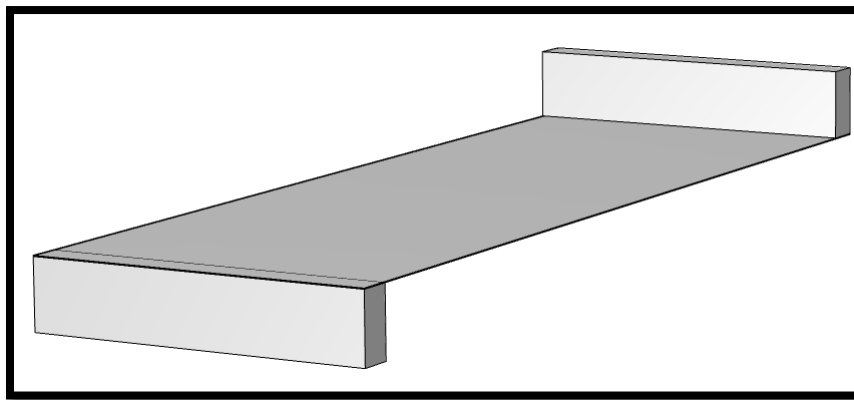


*Figura 4-3. Mallado de la serie de cantilévers.*

Se definió de la misma manera el estudio que será ejecutado para la solución del modelo, un estudio de frecuencias modales, y se buscaron 5 modos de frecuencias (uno para cada cantiléver) y el modo de frecuencia al que corresponde es al primero modo de resonancia. Además, para complementar de especificar los parámetros para encontrar la solución al problema, se añadió un barrido paramétrico de datos, el cual se definió como un rango de datos a tomar con incrementos específicos que se agregarán al cantiléver; en el rango de datos, la masa inicial es de 5 ng y la masa final es de 200 ng, con incrementos de 5 ng en cada iteración.

## 4.2. Diseño de dispositivo tipo puente generador de energía

Similar a un cantiléver, cuando una estructura tipo viga está sujeta en sus dos extremos, entra en resonancia cuando se una frecuencia cercana a su frecuencia natural, la oscilación y movimiento que exhibirá el dispositivo es aprovechado en áreas de detección de moléculas, sin embargo, se ha explorado la aplicación de estas estructuras con materiales piezoeléctricos para recolección de energía residual en sistemas de baja frecuencia, tales como el cuerpo humano, maquinaria industrial, tareas básicas cotidianas, entre otros [50]. En esta sección, se diseñó una viga con películas delgadas piezoeléctricas y metálicas, de PZT-5H/Ag/PZT-5H de tal manera que, por medio de la resonancia del, obtener un potencial eléctrico. El diseño del propuesto fue el siguiente:



*Figura 4- 4. Diseño de dispositivo tipo puente bimorfo con interfaz de PZT-5H/Ag/PZH-5H*

La distribución de las películas se muestra en la Figura 4-4, así como sus dimensiones y propiedades. Se diseñó de tal manera que este dispositivo fuera bimorfo; es decir, que la película superior e inferior sean capas activas de tal manera que, cuando el dispositivo sufra una deformación, el potencial eléctrico se distribuya a través de la capa metálica que se encuentra en la unión de las dos capas activas y de esta manera obtener un voltaje.

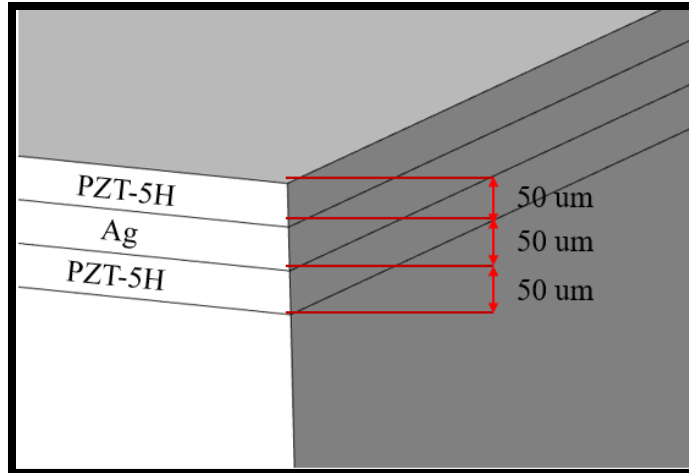


Figura 4- 5. Grosor de capas de dispositivo tipo puente.

Tabla 4- 3. Propiedades mecánicas y eléctricas de Ag.

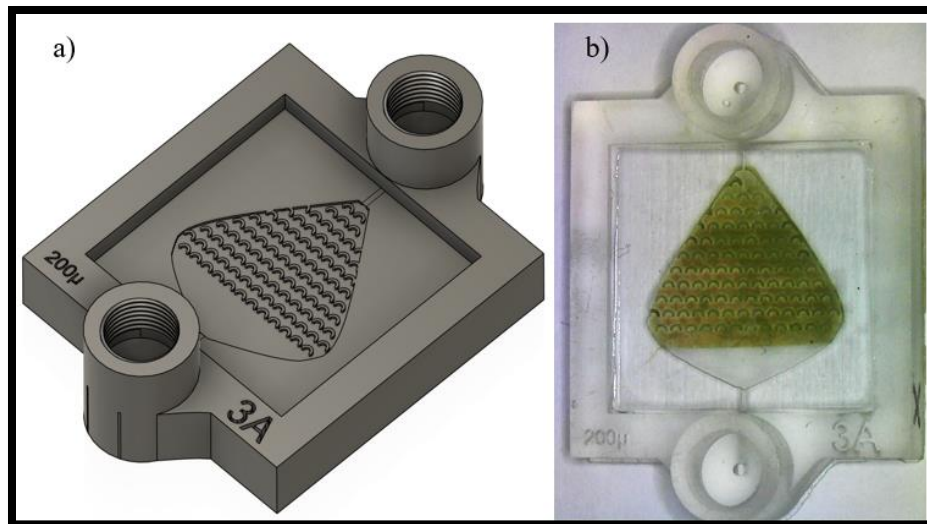
|                                |                          |
|--------------------------------|--------------------------|
| <b>Módulo de Young</b>         | 83 GPa                   |
| <b>Tasa de Poisson</b>         | 0.37                     |
| <b>Densidad</b>                | 10500 kg/m <sup>3</sup>  |
| <b>Permitividad Relativa</b>   | -18.295                  |
| <b>Conductividad eléctrica</b> | 61.6x10 <sup>6</sup> S/m |

Tabla 4- 4. Propiedades mecánicas y eléctricas de PZT-5H

|   |  |
|---|--|
| <b>Módulo de Young</b>                  | 52 GPa   |
| <b>Tasa de Poisson</b>                  | 0.34   |
| <b>Densidad</b>                         | 7750 kg/m <sup>3</sup>   |
| <b>Permitividad Relativa</b>            | 1700   |
| <b>Matriz de acoplamiento eléctrico</b> | $\begin{bmatrix} 0 & 0 & -5.35 \frac{C}{m^2} & 0 & 0 & -5.35 \frac{C}{m^2} \\ 0 & 0 & 15.78 \frac{C}{m^2} & 0 & 12 \frac{C}{m^2} & 0 \\ 12.29 \frac{C}{m^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ |

### 4.3. Diseño y fabricación de dispositivo “válvula de pez”

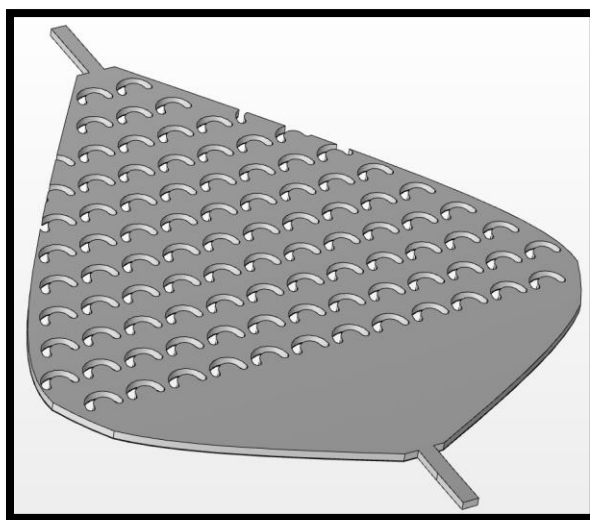
En este apartado, se muestra la fabricación y diseño de un dispositivo microfluídico con geometría semejante a un pez, fabricado a partir de métodos de manufactura avanzada, con la intención de obtener microvórtices en el momento que el fluido pase a través de las geometrías internas (semejantes a una escama), con el objetivo de analizar el número de Reynolds en el momento cuando el flujo pasa a través de las geometrías antes mencionadas. El modelo 3D del dispositivo se muestra en la Figura 4-6 a).



*Figura 4- 6. a) Diseño 3D de dispositivo "válvula de pez", b) impresión 3D de dispositivo con película delgada de Cu*

La fabricación del dispositivo fue mediante impresión 3D de resina fotosensible, en donde fue impresa por medio de una ANYCUBIC Photon mono 4k, con una resolución de capa de 10  $\mu\text{m}$  y con una pantalla que cuenta con resolución de 3840 x 2400 pixeles. En el diseño del dispositivo, se cuenta con una entrada y una salida, cada una posicionada en donde la parte inferior y superior respectivamente, como se muestra en la Figura. Posterior a la impresión, se realiza un depósito de película delgada de Cu, con un espesor de 200 nm, en la superficie del dispositivo, por medio de la técnica de deposición física de vapor. Posterior al recubrimiento realizado en el dispositivo, se preparó una solución de 2 mM de  $\text{HAuCl}_4$  y de  $\text{AgNO}_3$ , en donde cada uno se mezcló individualmente por medio de un flujo volumétrico de 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  durante 10 min; el flujo fue controlado por medio de una microbomba Flow EZ. El dispositivo final con la película delgada de 200 nm se muestra en la Figura 4-6 b).

En el diseño del dispositivo, ilustrado en la Figura 4-7, se analizó el perfil de flujo del dispositivo al introducir un flujo volumétrico de 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ , además de analizar el número de Reynolds en las diferentes zonas del dispositivo; en la zona inicial, intermedia y final tomando como referencia la fila de escamas más próximas a la entrada del flujo. El modelo utilizado para realizar la simulación se muestra en la Figura 4-7.



*Figura 4- 7. Diseño 3D de dispositivo "válvula de pez" para simulación.*

#### 4.4. Síntesis de nanopartículas de Ag

Para realizar electrodepositos de nanoestructuras metálicas (Ag en este caso) sobre diferentes sustratos como ITO, Au y Al, se empleó una metodología modificada de Tollens de síntesis de nanopartículas de Ag concentradas, desarrollada por Moreno-Trejo, M., & Sánchez-Domínguez, M. [42]. La metodología consiste en sintetizar nanopartículas de Ag, empleando goma de mesquite como agente reductor y estabilizante, lo que proporciona una dispersión coloidal de nanopartículas de Ag altamente estables que supera los meses después de su síntesis para su aplicación sin efectos de aglomeramiento y una distribución pequeña de tamaño de las nanopartículas.

En primera instancia, en una báscula analítica se pesan 0.085 g de  $\text{AgNO}_3$  (Nitrato de plata, 99%, Sigma Aldrich) y se disuelven en 4.9150 g de agua desionizada ( $\Omega = 18.3 \text{ M}\Omega$ ). Posteriormente, se coloca la solución en una parrilla magnética de agitación constante, durante el proceso, se agregan 0.2 g de NaOH con concentración del 10% a la solución de  $\text{AgNO}_3$ . En esta etapa de la

síntesis, en la solución se genera un precipitado color marrón de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , el cual es disuelto con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  acuoso (28-30%, Sigma Aldrich) se añaden entre 6 y 8 gotas (0.4881 g aproximadamente) en agitación continua, hasta que la solución torne a un color transparente en su totalidad, indicando la presencia de un complejo diamina-Ag  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Posteriormente, aplicando una agitación constante de 500 rpm a la solución con temperatura ambiente, se añade 0.085 g de goma de mesquite disueltos en 1 g de agua desionizada. Consecuentemente, la reacción se mantiene bajo agitación constante durante 15 min a 80 °C en un baño María; durante esta etapa, se observa que la solución torna a un color pardo-amarillo, indicando la formación de nanopartículas de Ag, mostradas en la Figura 4-8.



*Figura 4- 8. Síntesis de nanopartículas de Ag.*

Finalmente, mediante un equipo centrifugador, se realiza un lavado en un volumen idéntico de isopropanol de las nanopartículas de Ag, y se procede a realizar el proceso de lavado a 8000 rpm por 15 min. Con una pipeta, retiramos el residuo líquido dentro del vial, para finalmente obtener un concentrado precipitado de nanopartículas de Ag, mostrado en la Figura, al cual se agrega 50 ml de agua desionizada, para obtener una concentración final de 10 mM de nanopartículas de Ag, ilustrado en la Figura. Las nanopartículas de Ag obtenidas se utilizarán como solución para realizar electrodeósitos en sustratos de ITO, Au y Al.

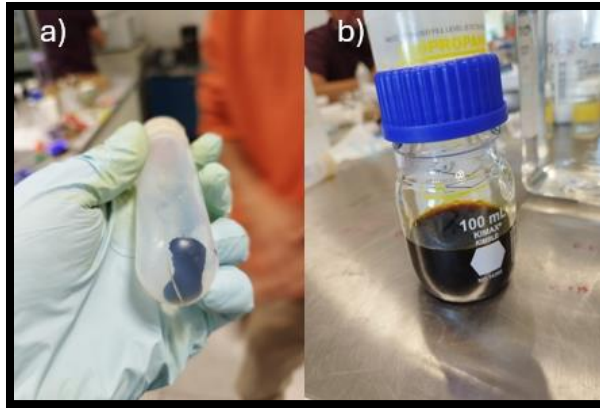


Figura 4- 9. a) Precipitado de nanopartículas de Ag, b) solución de 10 mM de nanopartículas de Ag en agua desionizada

#### 4.5. Síntesis de nanodendritas de Ag sobre sustrato de ITO

En esta sección, se explorará la metodología utilizada para encontrar las condiciones óptimas de electrodepositos de nanodendritas de Ag (AgNDs) sobre sustratos de ITO. Se realizó un diseño de experimentos para observar y analizar el mecanismo de crecimiento de estas nanoestructuras y determinar variables importantes, entre ellas está el tiempo, potencial eléctrico aplicado, concentración de nanopartículas de Ag y concentración de  $\text{AgNO}_3$  como electrolito. En primera instancia, se realizó una celda electrolítica impresa en 3D con las siguientes dimensiones, mostradas en la Figura 4-10.

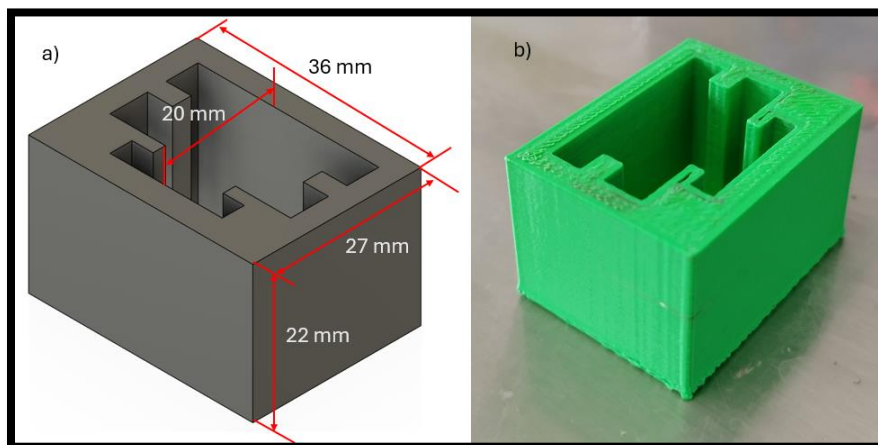


Figura 4- 10. a) Diseño 3D de celda electrolítica, b) Impresión 3D de celda electrolítica.

La distancia interna de extremo a extremo, de 20 mm es la distancia óptima de trabajo para realizar electrodepósitos de nanoestructuras dendríticas; sin embargo, las variables antes mencionadas se investigaron arduamente mediante un diseño de experimentos implementado, el cual tiene como objetivo investigar:

1. La nucleación de la AgNDs en el sustrato.
2. El crecimiento de la AgNDs.
3. Variación entre el potencial eléctrico aplicado y el tiempo de depósito.

En las siguientes tablas, muestra el diseño de experimentos implementado, en donde se establecen las condiciones a las que se realizan los diferentes electrodepósitos en donde el tiempo y voltaje son variables con cada iteración. En la Tabla 4-5, se estudia el crecimiento de las AgNDs con tiempo variable y voltaje constante de 1 V. En la Tabla 4-6, se estudia la formación de las AgNDs con tiempo variable y voltaje constante de 5 V. En la Tabla 4-7, se estudia el mecanismo de crecimiento con tiempo variable y aplicando un voltaje constante de 5 V.

*Tabla 4- 5. Diseño de experimentos para obtención de AgNDs sobre ITO a 1 V con tiempo variable.*

| <b>Experimento<br/>(Voltaje-Tiempo)</b> | <b>Voltaje (V)</b> | <b>Tiempo (s)</b> | <b>Condiciones de<br/>celda</b> |
|---|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| E-1-1                                   | 1                  | 60                | 1.02                            |
| E-1-1.5                                 | 1                  | 90                | 1.53                            |
| E-1-1.75                                | 1                  | 105               | 1.785                           |
| E-1-2                                   | 1                  | 120               | 2.04                            |
| E-1-10                                  | 1                  | 600               | 10.2                            |
| E-1-20                                  | 1                  | 1200              | 20.4                            |

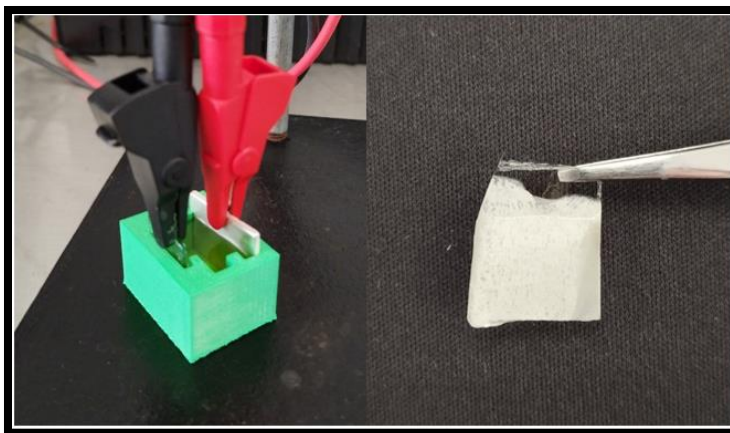
*Tabla 4- 6. Diseño de experimentos para obtención de AgNDs sobre ITO a 5 V con tiempo variable.*

| <b>Experimento<br/>(Voltaje-Tiempo)</b> | <b>Voltaje (V)</b> | <b>Tiempo (s)</b> | <b>Condiciones de<br/>celda</b> |
|---|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| E-5-0.34                                | 5                  | 20                | 0.34                            |
| E-5-0.68                                | 5                  | 40                | 0.68                            |
| E-5-1                                   | 5                  | 60                | 1.02                            |
| E-5-5                                   | 5                  | 300               | 5.1                             |

*Tabla 4- 7. Diseño de experimentos para obtención de nucleación y crecimiento de AgNDs sobre sustrato de ITO a 5 V con tiempo variable.*

| <b>Experimento<br/>(Voltaje-Tiempo)</b> | <b>Voltaje (V)</b> | <b>Tiempo (s)</b> | <b>Condiciones de<br/>celda</b> |
|---|--------------------|-------------------|---------------------------------|
| E-5-0.01                                | 5                  | 0.5               | 0.01                            |
| E-5-0.02                                | 5                  | 1                 | 0.2                             |
| E-5-0.04                                | 5                  | 2.5               | 0.0425                          |
| E-5-0.09                                | 5                  | 5                 | 0.085                           |
| E-5-0.13                                | 5                  | 7.5               | 0.127                           |
| E-5-0.17                                | 5                  | 10                | 0.17                            |
| E-5-0.21                                | 5                  | 12.5              | 0.212                           |
| E-5-0.26                                | 5                  | 15                | 0.255                           |
| E-5-0.30                                | 5                  | 17.5              | 0.2975                          |
| E-5-0.42                                | 5                  | 25                | 0.425                           |
| E-5-0.51                                | 5                  | 30                | 0.51                            |

La configuración para realizar los experimentos establecidos en las tablas antes mostradas, se realizó con un par de electrodos, en donde el ánodo fue el sustrato de ITO con dimensiones de 1.5 x 2 cm, el cual será el sustrato por depositar, y el cátodo fue una placa de Ag de 2.5 x 2.5 cm, como se muestra en la Figura 4-11. Como electrolito, se utilizó una relación de solución para el electrolito dentro de la celda, la cual es de 1:100, es decir que, utilizar 1 ml de AgNO<sub>3</sub> le corresponde añadir 10 µL de nanopartículas de Ag con una concentración de 10mM previamente sintetizadas, y la preparación de esta solución es llevada a cabo en un ultrasonicador durante 1 min para obtener una solución homogénea, y las nanopartículas de Ag sintetizadas funcionarán como semilla para el depósito.



*Figura 4- 11. Configuración de electrodeposito (derecha) y producto final de AgNDS (izquierda).*

Los electrodeósitos se llevaron a cabo mediante una fuente de poder Dynatronix DuPR10-3-6, mostrado en la Figura la cual tiene la capacidad de insertar valores de tiempo desde 1 s hasta 1 hr y 30 min, de igual manera opera con un voltaje hasta 10 V con incrementos de 0.01 V.



*Figura 4- 12. Fuente de poder Dynatronix DuPR10-3-6.*

Al obtener el sustrato de ITO con las AgNDS, se introducen dentro de un horno con una temperatura de 60 °C por 1 min.

#### 4.6. Decorado de AgNDS con nanopartículas de Au y Ag

Posteriormente de realizar los electrodeósitos de AgNDS sobre sustratos de ITO, se realiza un recubrimiento parcial de nanopartículas de Au y Ag a las AgNDS por medio de electrodeposición.

Se elaboró un diseño de experimentos para analizar el recubrimiento sobre la AgNDs y el tamaño de la nanopartícula, mostrados en la Tabla 4.

*Tabla 4- 8. Diseño de experimentos de decorados de Au y Ag sobre AgNDs.*

| <b>Experimento (sustrato-voltaje-tiempo)</b> | <b>Concentración de precursores</b> | <b>Voltaje (V)</b> | <b>Tiempo (S)</b> | <b>Condiciones en la celda</b> |
|--|-------------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|
| AgD-Au-1                                     | [HAuCl <sub>4</sub> ] =10 mM        | 4                  | 15                | 0.255                          |
| AgD-Au-2                                     | [HAuCl <sub>4</sub> ] = 10 mM       | 4                  | 30                | 0.51                           |
| AgD-Au-3                                     | [HAuCl <sub>4</sub> ] =10 mM        | 4                  | 60                | 1.02                           |
| AgD-Au-4                                     | [HAuCl <sub>4</sub> ] = 1 mM        | 4                  | 30                | 0.51                           |
| AgD-Au-5                                     | [HAuCl <sub>4</sub> ] =1 mM         | 4                  | 60                | 1.02                           |
| AgD-Ag-1                                     | [AgNO <sub>3</sub> ] =10 mM         | 4                  | 1                 | 0.02                           |
| AgD-Ag-2                                     | [AgNO <sub>3</sub> ] =10 mM         | 4                  | 5                 | 0.085                          |
| AgD-Ag-3                                     | [AgNO <sub>3</sub> ] =10 mM         | 4                  | 30                | 0.51                           |
| AgD-Ag-5-1.5                                 | [AgNO <sub>3</sub> ] =10 mM         | 4                  | 90                | 1.54                           |
| AgD-Ag-4                                     | [AgNO <sub>3</sub> ] =10 mM         | 4                  | 120               | 2.04                           |

De los experimentos propuestos en la Tabla 4, para realizar los decorados de Au sobre las AgNDs, se preparan dos diferentes soluciones de HAuCl<sub>4</sub> a 10 mM y 1 mM en agua desionizada para observar la diferencia en el decorado después del depósito con diferentes tiempos; paralelo a esto, se preparó de igual manera una solución de AgNO<sub>3</sub> a 10 mM con diferentes tiempos. Las condiciones de potencial eléctrico aplicado a la celda fueron de 4 V para ambas especies químicas. De la misma manera que los experimentos antes realizados, los electrodos utilizados fue una placa de Ag como cátodo y el sustrato de ITO el ánodo.

#### 4.7. Diseño de AgNDs con y sin nanopartículas de Au/Ag

De los resultados obtenidos por las imágenes SEM de las AgNDs con nanopartículas de Au, se tomaron las dimensiones tanto de las ramificaciones como de las nanopartículas incrustadas en la AgNDs, para realizar un modelo 3D que será utilizado en la simulación de ondas electromagnéticas dentro del software COMSOL. Dentro del módulo de física, se debe de especificar las condiciones de frontera, dirección de propagación de la onda electromagnética y la polarización de esta. Como primera instancia, se utiliza la siguiente ecuación:

$$E = E_0 * e^{(-\frac{2\pi i}{\lambda} * \hat{j})}$$

La cual describe el campo eléctrico resultante de una onda electromagnética con determinada longitud de onda  $\lambda$  con una amplitud de onda  $E_0$  y con una polarización  $\hat{j}$ . Esta ecuación resaltará las zonas de mayor intensidad de campo eléctrico, lo cual será un indicativo visual de las zonas en donde la resonancia plasmónica contrastará más, ya que la longitud de onda incidente en la AgNDs será  $\lambda = 633$  nm dado que esta es la frecuencia del plasma para la Ag.

Se realizó un modelado de las AgNDs con y sin nanopartículas incrustadas, tomando como referencia las imágenes obtenidas de SEM, específicamente las AgNDs a las que se le incrustaron nanopartículas de Au con nombre AgD-Au-5, dentro del diseño de experimentos en la Tabla 4. Para la recolección de dimensiones del sustrato en cuestión, se utilizó un post-procesador de imágenes llamado ImageJ, en donde se utilizó como referencia la escala proporcionada por la imagen de SEM. Se tomaron medida de las ramificaciones primarias y secundarias, así como el tamaño de las nanopartículas en la AgNDs y se extrajeron los datos, mostrados en la Tabla 5, para determinar el tamaño mínimo y máximo de las nanopartículas de Au presentes en la imagen.

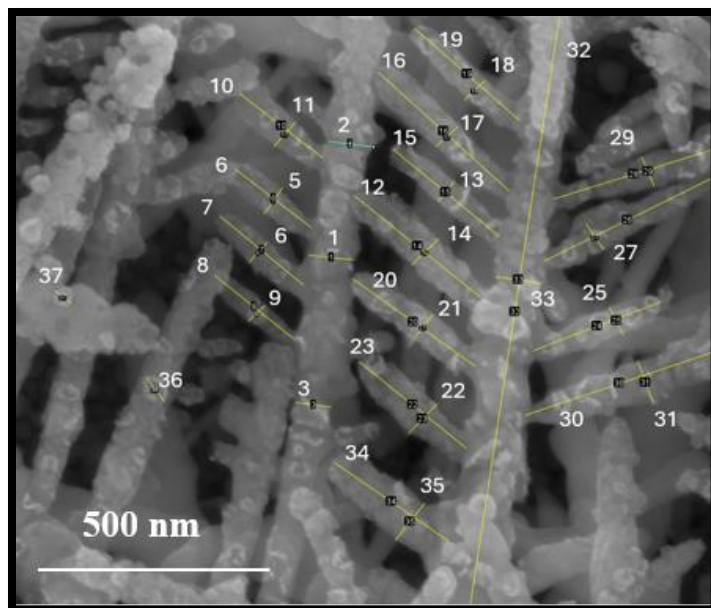


Figura 4- 13. Mediciones a escala de AgNDs con nanopartículas de Au.

Tabla 4- 9. Datos dimensionales de AgNDs con nanopartículas de Au.

| Label number image | Length (nm) |    |         |    |         |    |          |
|--------------------|-------------|----|---------|----|---------|----|----------|
| 1                  | 97.445      | 11 | 70.278  | 21 | 68.64   | 31 | 95.926   |
| 2                  | 100.736     | 12 | 79.497  | 22 | 296.228 | 32 | 1305.443 |
| 3                  | 76.151      | 13 | 55.92   | 23 | 86.876  | 33 | 98.747   |
| 4                  | 57.616      | 14 | 347.746 | 24 | 295.58  | 34 | 297.157  |
| 5                  | 68.112      | 15 | 296.043 | 25 | 65.508  | 35 | 102.371  |
| 6                  | 207.465     | 16 | 382.038 | 26 | 394.959 | 36 | 66.894   |
| 7                  | 232.978     | 17 | 62.796  | 27 | 67.287  | 37 | 58.894   |
| 8                  | 218.575     | 18 | 60.669  | 28 | 355.553 |    |          |
| 9                  | 48.117      | 19 | 300.616 | 29 | 67.027  |    |          |
| 10                 | 225.251     | 20 | 324.868 | 30 | 425.717 |    |          |

# Capítulo 5

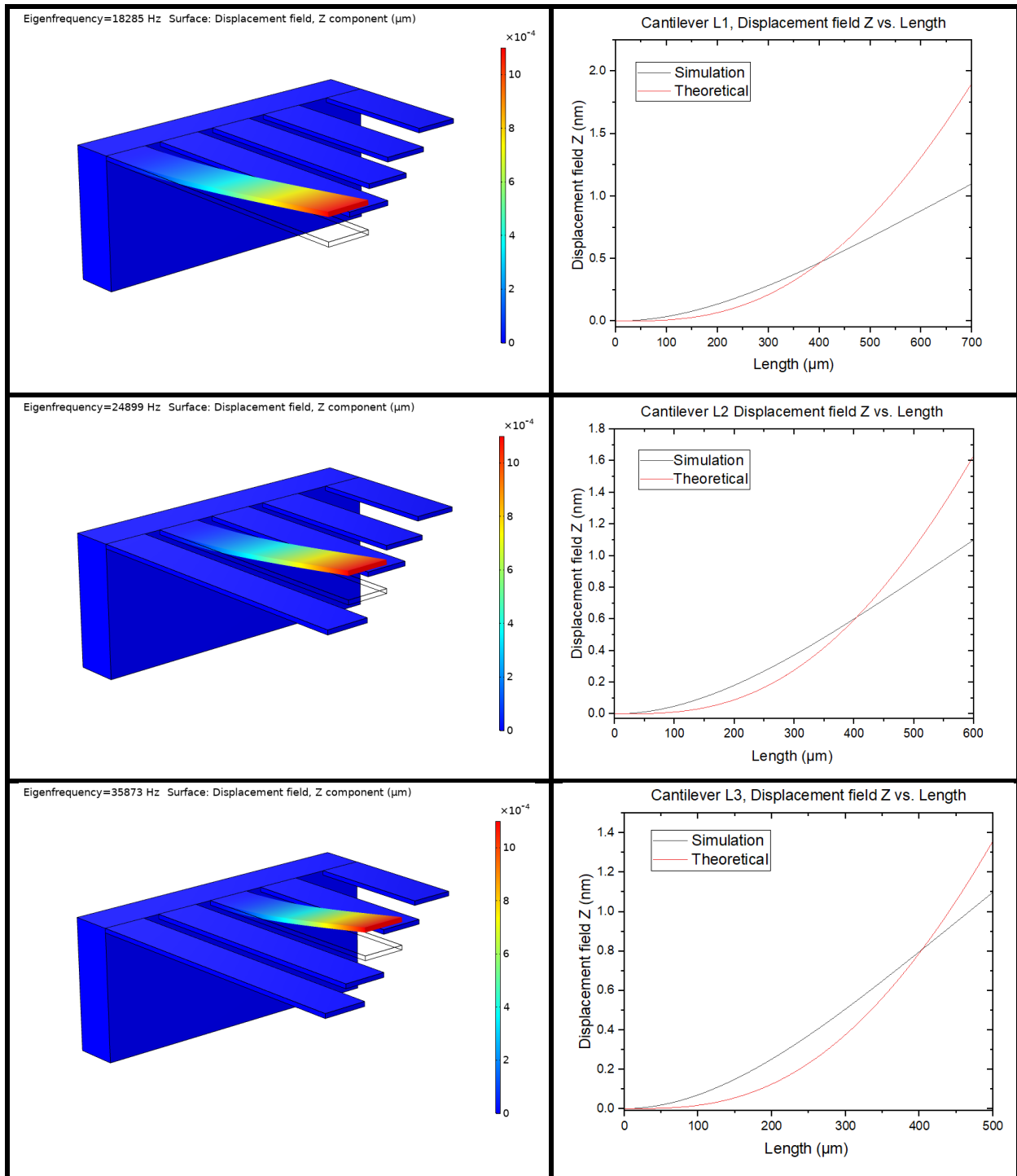
## RESULTADOS

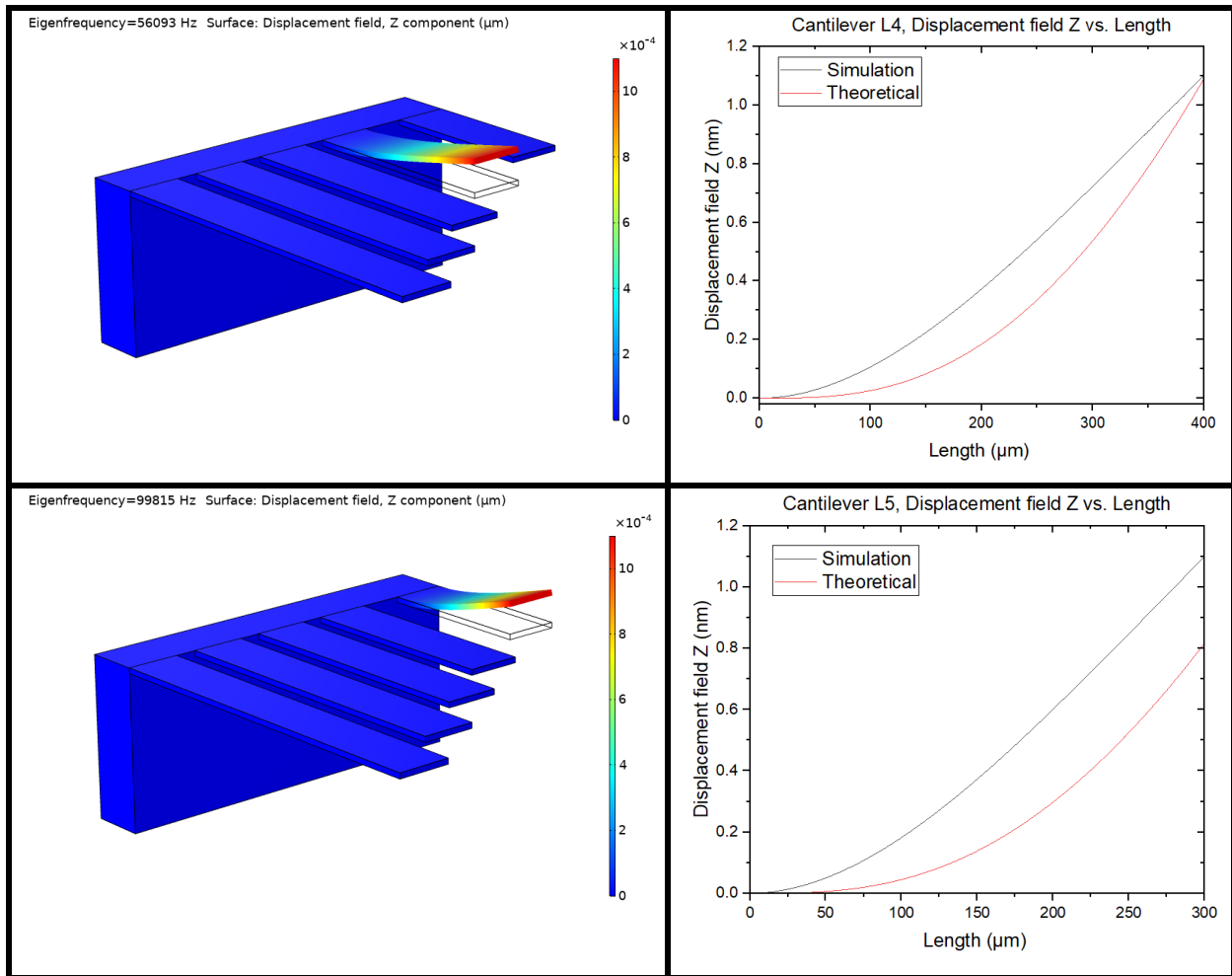
### 5.1. Simulación de cantilévers de SiO<sub>2</sub>

Los resultados obtenidos en la simulación realizada en el software COMSOL, se analizó el cambio de frecuencia natural en el cantiléver añadiendo iteraciones de masa; además, los valores de frecuencia natural fueron comparados de manera teórica por medio del modelo de cantiléver Bernoulli-Euler. Dado que los cantilévers fueron diseñados a una escala microscópica, para poder obtener la sensibilidad de estos cantilévers se agregaron iteraciones de masa en una escala nanométrica, obteniendo como resultado una simulación de adherencia de nanopartículas sobre los cantilévers en cuestión.

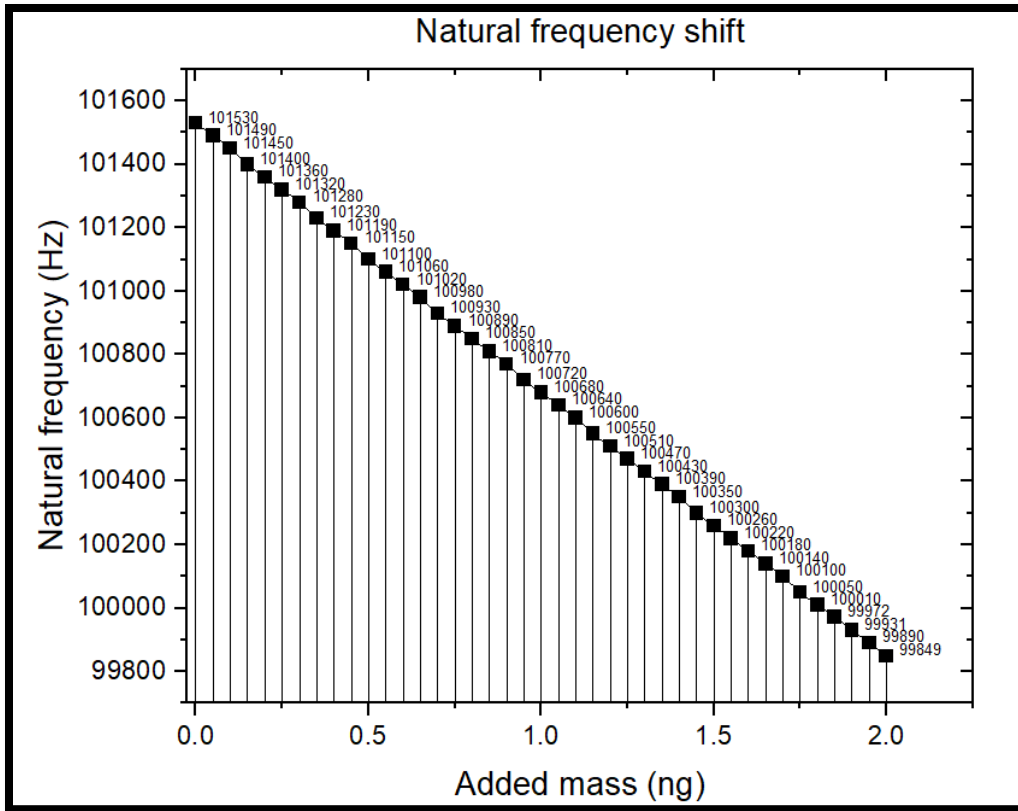
La Tabla 5-1 muestra el primer modo de frecuencia natural resonante de cada cantiléver, en donde se comparó de manera teórica la deflexión resultante vs. el modelo de Bernoulli-Euler, el cual, si bien cumple con la tendencia del primer modo resonante, se obtiene un desfase entre los datos resultantes de la simulación vs. los teóricos cuando el cantiléver supera la relación entre longitud y ancho, el cual es de 1:4, es decir, que por cada unidad de anchura del cantiléver diseñado, la longitud deberá ser 4 veces mayor a esta dimensión para que el modelo sea consistente con las simulaciones. Cabe resaltar que, el modelo de Bernoulli-Euler, no toma en consideración esfuerzos transversales y este modelo supone que cuando el área de sección transversal es menor que la longitud, los efectos de esfuerzo cortante se anulan [18], por lo que el resultado de deflexión tenderá a inflarse si esta suposición no se aplica. Sin embargo, es una buena aproximación comparar este modelo vs. los datos obtenidos por el software.

Tabla 5- 1. Simulación de cantilévers vs modelo teórico Bernoulli-Euler.





La sensibilidad de los cantilévares se determinó obteniendo el diferencial de frecuencia natural; dicho parámetro es utilizado comúnmente con cantilévares que tengan en su interfaz un material piezoeléctrico para utilizarlo como transductor y obtener una señal eléctrica que interprete el cambio de frecuencia natural. El cantiléver más sensible fue el cantiléver con longitud de 300 μm ya que en cada iteración de masa agregada, ilustrada en la Gráfica, el diferencial de frecuencia natural fue en promedio de 40 Hz, lo cual indica una alta sensibilidad al cambio debido a estímulos externos.



Gráfica 5- 1. Cambio de frecuencia natural en cantiléver de 300µm vs. masa agregada.

### 5.2. Simulación de dispositivo tipo puente generador de energía

Se obtuvo la frecuencia natural del dispositivo tipo puente, y de esta manera determinar a la frecuencia que debe ser sometido el dispositivo para obtener un potencial eléctrico por medio de la deflexión ocasionado por la resonancia del dispositivo en su primer modo de frecuencia natural, mostrado en la Figura.

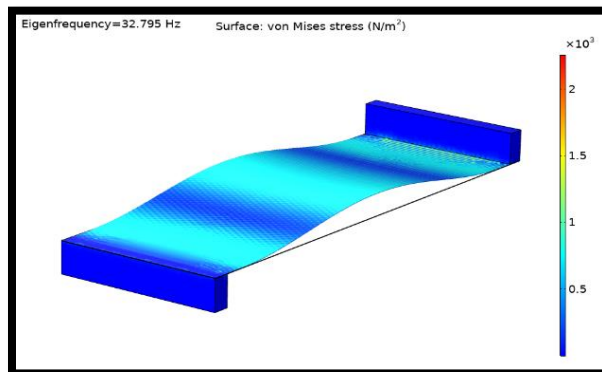
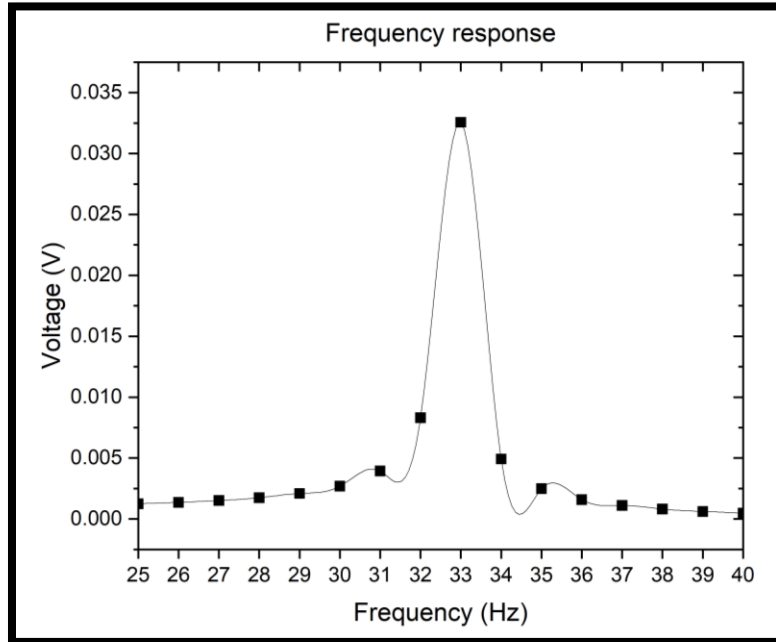


Figura 5- 1. Primer modo de resonancia de dispositivo tipo puente, frecuencia natural de 32 Hz.

La frecuencia con la que oscilará el dispositivo en el primer modo de resonancia es cuando es sometido a 32 Hz de frecuencia aproximadamente. Posteriormente, dentro del software, se realiza un estudio paramétrico en donde se introduce una serie de valores de frecuencia, que oscila desde los 25 hasta los 40 Hz con pasos de 1 Hz. En la Gráfica se observa el pico de voltaje máximo cuando el dispositivo es sometido a su primer modo de resonancia, el cual es de 32 Hz y el voltaje obtenido es de 32 mV.

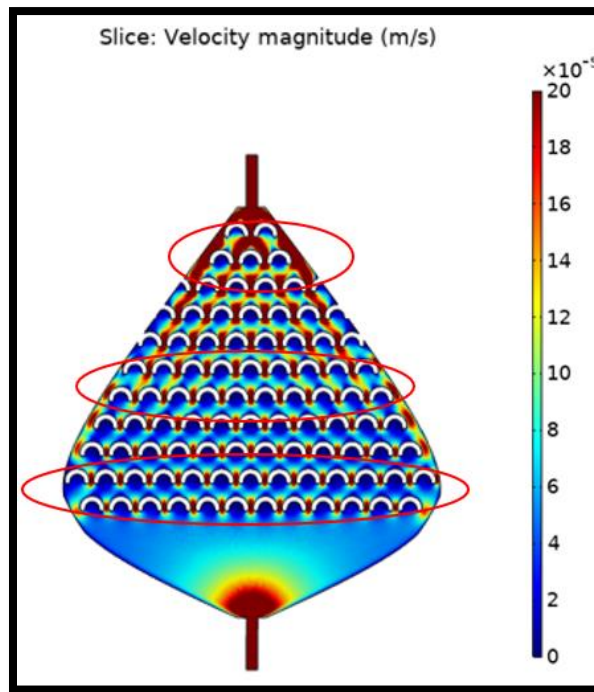


*Figura 5- 2. Frecuencia vs Voltaje, respuesta a la frecuencia del dispositivo tipo puente.*

### 5.3. Simulación de dispositivo microfluídico “válvula de pez”

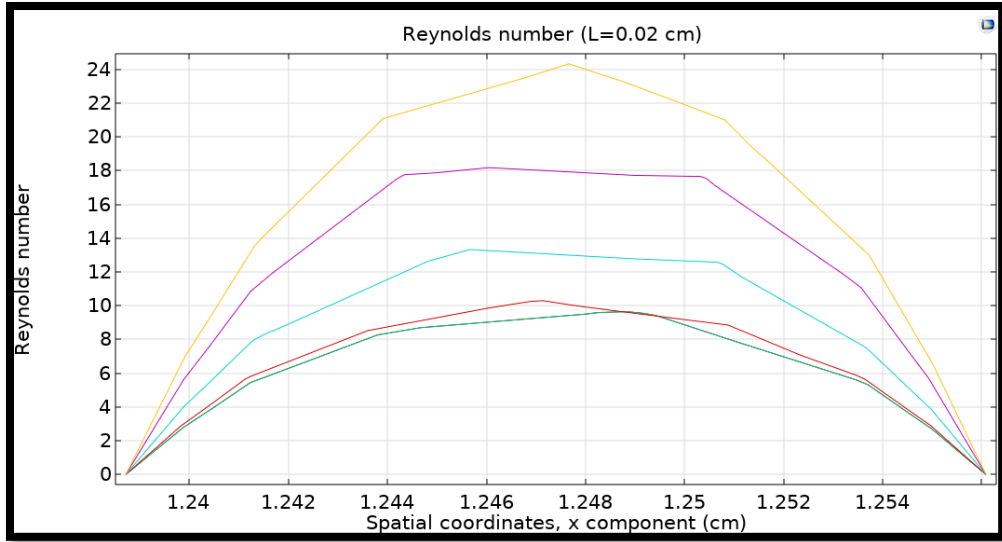
Se obtuvo y analizó el régimen de flujo del dispositivo a lo largo del canal cuando este tiene un flujo volumétrico de entrada de 10  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Para este estudio, se asume que el flujo es incompresible a lo largo del dispositivo, y el flujo volumétrico de entrada se define como un flujo completamente desarrollado; se define de esta manera ya que el flujo volumétrico es dado por la microbomba Fluigent Flow Ez al realizar la experimentación. Variables como el esfuerzo cortante fueron calculados a partir del producto de la tasa cortante y la viscosidad dinámica, variables calculadas en la simulación.

Se seleccionaron algunas zonas de interés a través del dispositivo y se evaluaron para relacionar el comportamiento de flujo con la formación de nanopartículas. Se seleccionaron zonas en donde ocurren efectos aproximados de recirculación y microturbulencia que pueden ser ocasionados por las escamas dentro del dispositivo, desde la zona inferior cercana a la entrada del flujo, hasta la zona superior cerca de la salida, mostradas en la Figura.



*Figura 5- 3. Perfil de flujo de dispositivo "válvula de pez".*

De las zonas seleccionadas anteriormente, se calculó el número de Reynolds en la zona intermedia de las escamas. Dadas las dimensiones y el flujo volumétrico de entrada en el dispositivo, se espera un fluido altamente laminar a través del dispositivo, que en términos del número de Reynolds en microfluídica, se pueden obtener hasta números menores a  $\leq 1$ , ya que el término de la fuerza viscosa es dominante en el número de Reynolds [14]. Determinando el número de Reynolds con una longitud característica de canal de 0.02 cm, la cual corresponde a la zona intermedia de las escamas, se obtienen números de Reynolds en 5 zonas diferentes mostradas en la Gráfica.



Gráfica 5- 2. Número de Reynolds de zonas seleccionadas del dispositivo "válvula de pez"

Cada color en la Gráfica representa la posición analizada en el dispositivo, en donde la línea amarilla y morada representan el número de Reynolds en la zona superior cerca de la salida del dispositivo. Este comportamiento es esperado gracias al diseño de las escamas. En el momento que el fluido pasa a través de las escamas, el ímpetu del fluido incrementa cuando la distancia entre las paredes se vuelve más pequeña, posteriormente el ímpetu baja cuando la distancia aumenta, lo cual aumenta el número de Reynolds  $\geq 1$ . Se analizó el esfuerzo cortante en las fronteras del dispositivo, mostrado en la Figura.

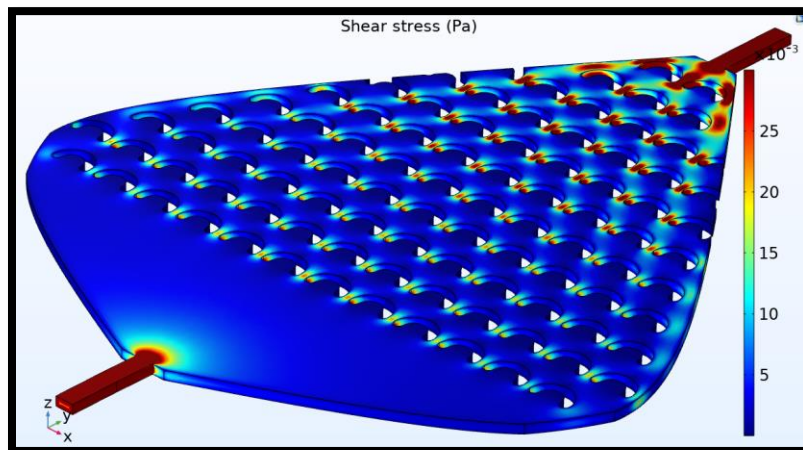


Figura 5- 4. Esfuerzo cortante superficial en dispositivo "válvula de pez".

La tendencia del esfuerzo cortante empata con el perfil de flujo mostrado en la Figura y de igual forma nos brinda información sobre el comportamiento de la solución en movimiento. El rol del esfuerzo cortante es importante cuando se utilizan bajos números de Reynolds y al mismo tiempo, realizar la reacción de reemplazo galvánico en la capa delgada depositada en el dispositivo.

#### 5.4. Caracterización por espectroscopías

##### 5.4.1. Espectroscopía por dispersión dinámica de luz (DLS)

Esta espectroscopía se realizó en un Zetasizer Nano Series, el cual tiene un rango de medición de partícula desde 0.3 nm hasta 10  $\mu\text{m}$  de tamaño, y es capaz de determinar el potencial zeta de las partículas en suspensión acuosa.

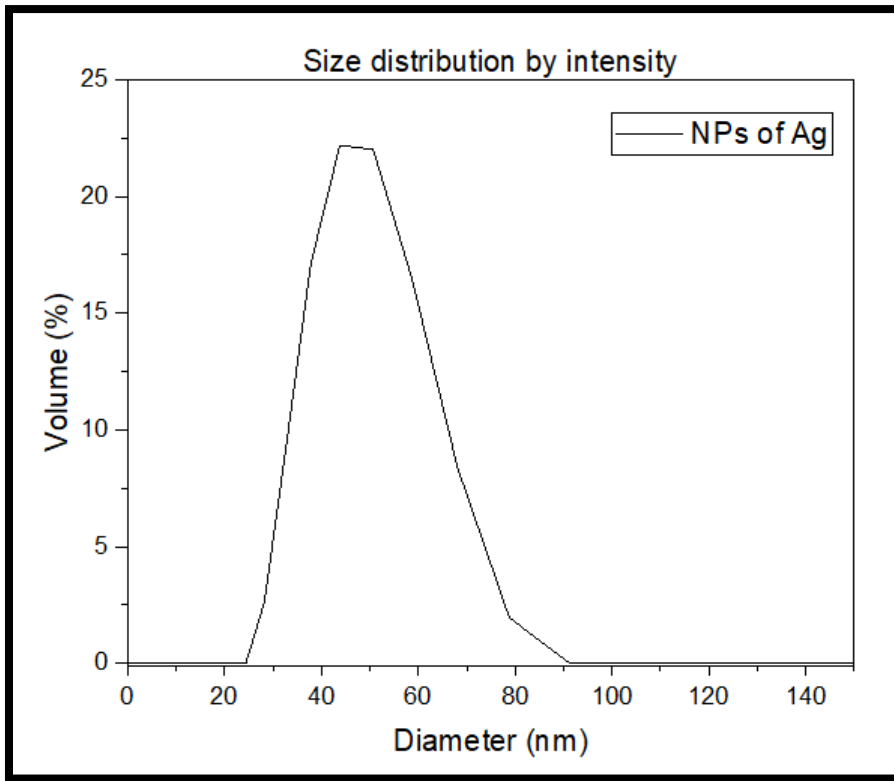


*Figura 5- 5. Equipo de espectroscopía para realizar DLS, Zetasizer Nano Series.*

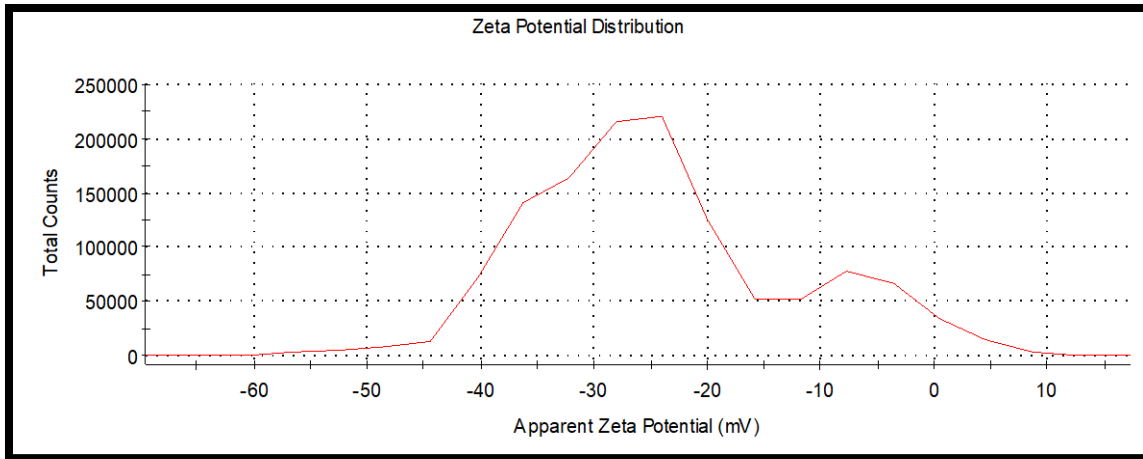
Se prepararon 0.5 ml de nanopartículas de plata en 10 ml de agua desionizada en una celda de cuarzo específica para este equipo. Esta técnica no es destructiva, por lo tanto, permite la reutilización la muestra tanto antes como después de las mediciones. Al realizar las mediciones, se obtuvieron los siguientes resultados, mostrados en la siguiente gráfica, la cual presenta la distribución de tamaño de partícula en la muestra analizada. De esta manera, en la gráfica, se observa que el tamaño de partícula que tiene la mayor distribución (alrededor de 22%) son nanopartículas con un diámetro de 48 nm.

De la misma manera, con la misma muestra, se analizó el potencial zeta de las nanopartículas en suspensión, del cual se obtuvo un potencial eléctrico promedio de -28.8 mV. Este potencial no solo proporciona información sobre el sentido del campo eléctrico que rodean la

nanopartículas de Ag en suspensión, si no que indica la estabilidad química de esta, por lo tanto, observar un potencial zeta de  $-28.8$  mV indica que tiene una alta estabilidad química; ósea no tenderá a aglomerarse entre las nanopartículas presentes en la suspensión y tampoco se oxidará con facilidad debido a la reducción de electrones por la participación de goma de mesquite en la síntesis de estas nanopartículas.



*Gráfica 5-3. Distribución de tamaños por intensidad, diámetro (nm) vs intensidad.*



*Gráfica 5- 4. Distribución de potencial zeta.*

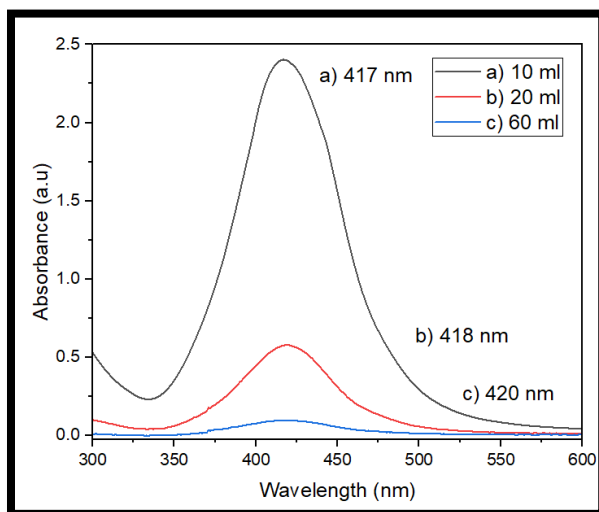
#### 5.4.2. Espectroscopía por ultravioleta-visible (UV-Vis)

En este apartado, se muestra la curva de absorción de las nanopartículas de Ag por medio de la técnica espectroscopía por UV-Vis, el cual fue realizado mediante un espectrofotómetro OPTIZEN POP, fabricado por la empresa MECASYS, el cual cuenta con una configuración para colocar hasta 7 muestras y 1 blanco. El equipo solo admite muestras acuosas.



*Figura 5- 6. Equipo de espectroscopía UV-Vis, OPTIZEN POP.*

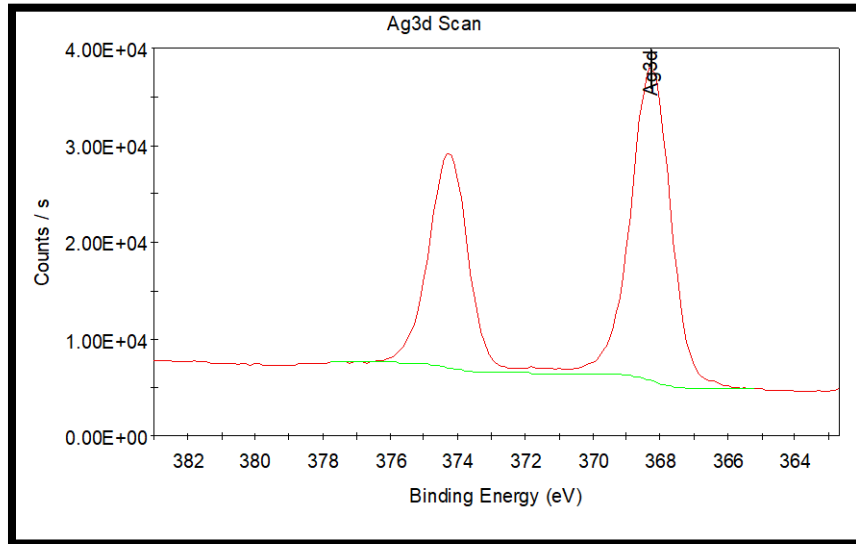
Para la preparación de muestras en el equipo, se realizaron una serie de concentraciones de nanopartículas de plata con diferentes volúmenes de agua desionizada: en 10, 20 y 60 ml. El blanco fue una muestra de agua desionizada para calibrar el equipo antes de realizar mediciones. La absorción de una muestra es directamente proporcional a la concentración de la especie absorbente en la solución [52]. La Gráfica muestra las curvas de absorción de las nanopartículas en diferentes volúmenes de agua desionizada, en donde cada una de las soluciones presenta diferentes picos de absorbancia en la muestra; en la solución de 10 ml, la cual es la solución con mayor concentración, es la que presenta la mayor absorbancia en contraste con las 2 soluciones, con un pico de absorbancia ubicado en 417 nm. Los picos de absorbancia de b) y c) se presentan en la misma ubicación en el espectro como la solución a), sin embargo, la absorbancia es menor ya que la concentración de las soluciones es menor a comparación de a). Este pico representa la localización de la resonancia plasmónica superficial por la interacción que existe entre los enlaces no covalentes de la estabilización conferido por la goma de mesquite [53]. Además, la presencia de un solo pico de absorbancia se traduce a una morfología esférica de nanopartículas de Ag, dado que, si incrementan los picos significa que las nanopartículas pierden su simetría [54].



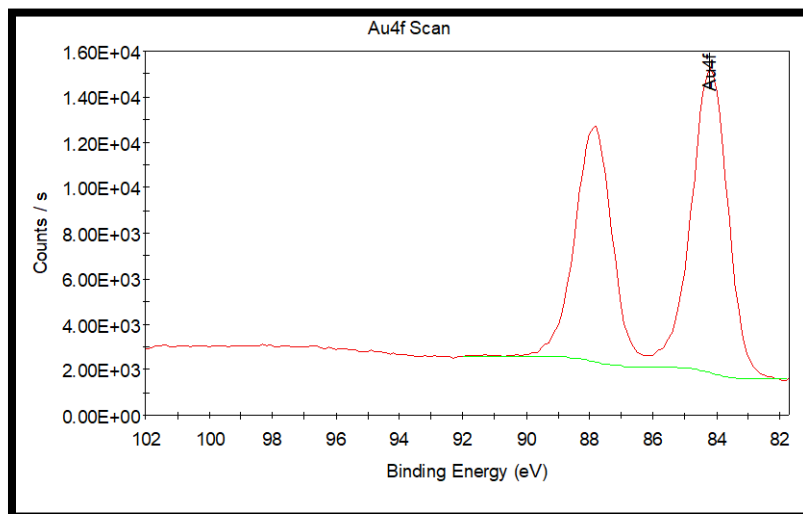
Gráfica 5- 5. Espectro UV-Vis de nanopartículas de Ag con diferentes concentraciones.

### 5.4.3. Espectroscopía por fotoelectrones de rayos X (XPS)

Se caracterizaron los sustratos de AgNDs con y sin nanopartículas de Au para determinar la presencia de Ag y Au en la muestra. Las mediciones fueron realizadas mediante un haz de rayos X monocromático de Al K $\alpha$  (1487 eV), con pasos de energía de 0.1 eV para realizar las mediciones. En la Gráfica, se observan los picos característicos de Ag, los cuales pertenecen a los niveles de energía en el orbital 3d con picos de 368.3 y 374 eV respectivamente.



En la Gráfica, se observan los picos característicos de Au en donde la energía de enlace en el orbital 4f tiene picos característicos de 84 y 88 eV.



### 5.3. Caracterización estructural

#### 5.3.1. Microscopía por fuerzas atómicas (AFM)

La Figura, muestra imágenes por AFM de las AgNDs sobre sustratos de ITO en un área de 30 x 30  $\mu\text{m}$ , en donde se obtuvieron diferentes profundidades de las AgNDs que oscilan entre el rango desde los 500 nm de profundidad mínima hasta 1  $\mu\text{m}$  de profundidad máxima. Las imágenes revelan la presencia de AgNDs, las cuales abarcan en su totalidad el área del sustrato de ITO en la que se encuentran depositadas. Se obtuvo una raíz media cuadrada de rugosidad de 122 nm. La

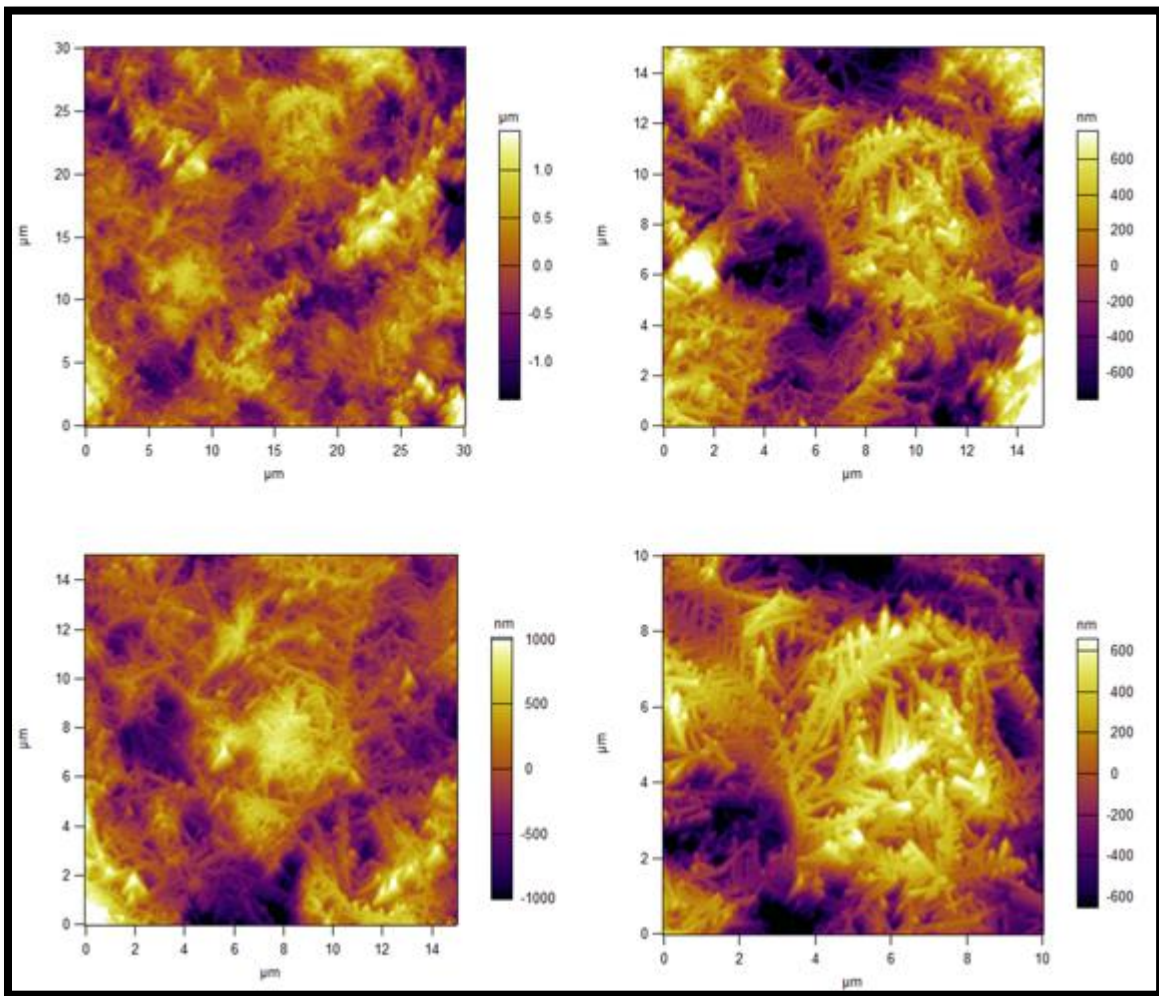


Figura 5- 7. Imágenes AFM de AgNDs con resolución de 30 x 30  $\mu\text{m}$ , 14 x 14  $\mu\text{m}$  y 10 x 10  $\mu\text{m}$ ,

### 5.3.2. Microscopía por barrido de electrones (SEM) y espectroscopía dispersiva por rayos X (EDS)

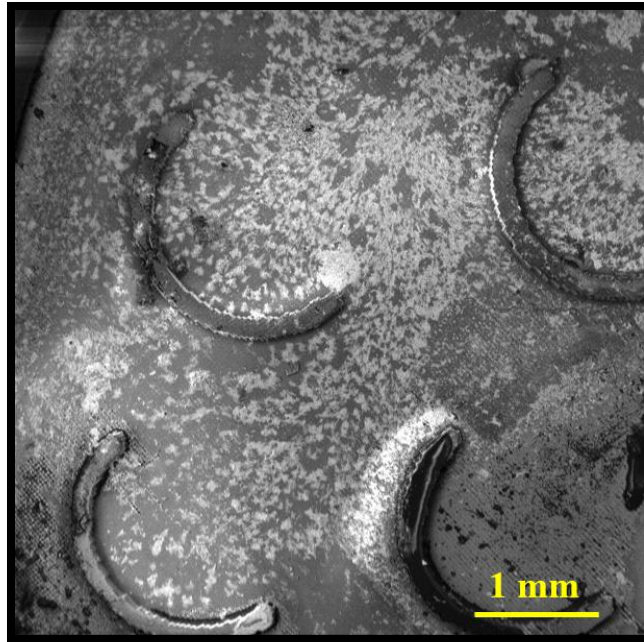
El análisis estructural y de composición química de los sustratos de ITO con depósitos de AgNDs con nanopartículas de Au o Ag y sin estas, fueron realizados mediante un equipo de microscopía electrónica de barrido modelo JEOL-JSM60LA el cual tiene acoplado un sistema de EDS, el cual brinda la información elemental y química de las sustancias presentes en el sustrato analizado.



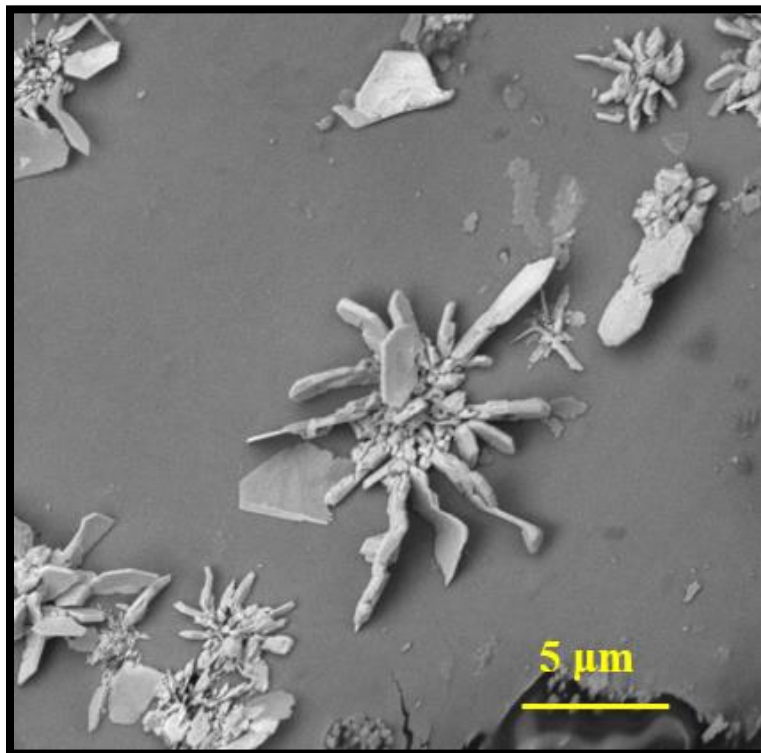
*Figura 5- 8. Equipo de microscopía por barrido de electrones JEOL-JSM60LA.*

#### 5.3.2.1. Imágenes de SEM de dispositivo microfluídico “válvula de pez”

Del dispositivo microfluídico “válvula de pez” se observaron las nanoestructuras sintetizadas de Ag por medio de la reacción reemplazo galvánico sobre la película delgada de Cu. En la Figura 5- 9, se observa el resultado del camino preferencial de la solución de  $\text{AgNO}_3$  en el dispositivo. En las diferentes zonas del dispositivo se obtuvieron diferentes nanoestructuras de Ag y de diferentes dimensiones, como se ilustra en la Figura 5-10. Estas imágenes de SEM revelan el camino preferencial del dispositivo de microfluídica antes simulado mediante COMSOL, en donde se obtuvo el perfil de flujo en el dispositivo dadas las condiciones de entrada que fueron las mismas en la experimentación con el dispositivo.



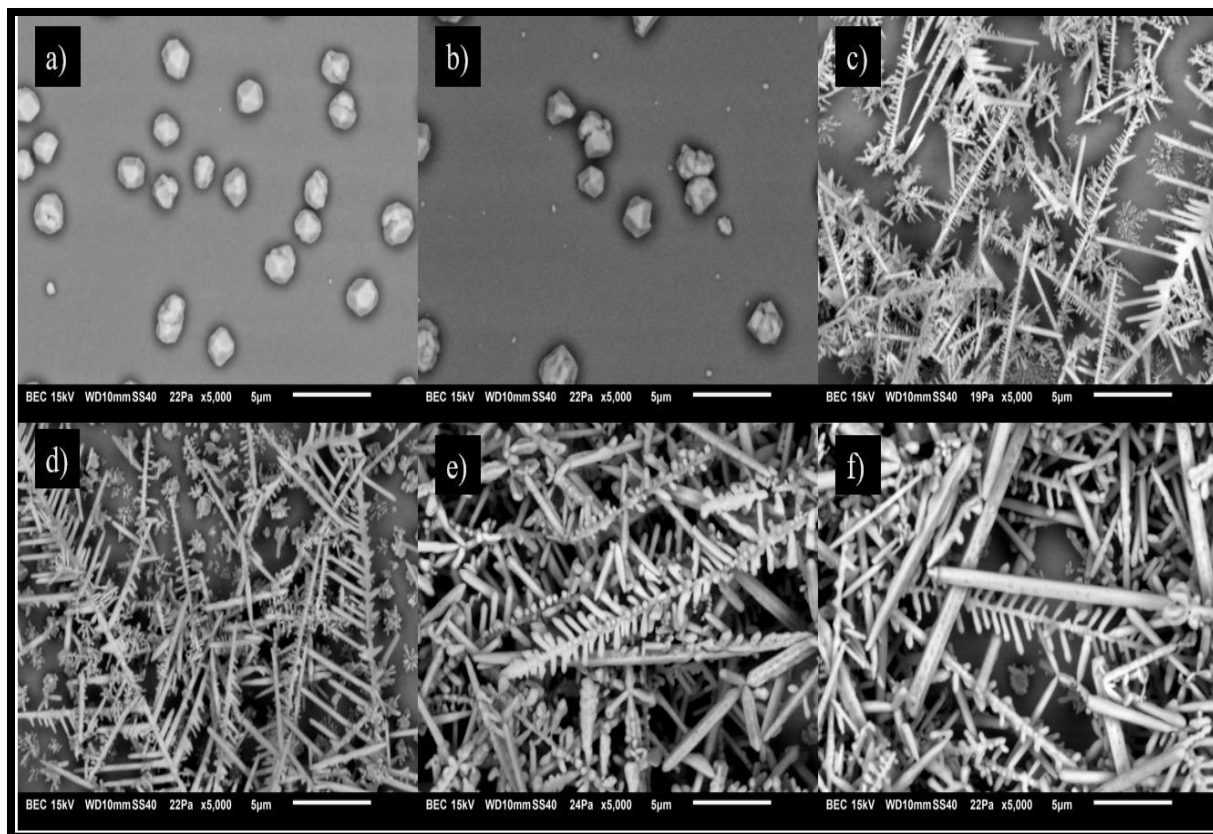
*Figura 5- 9. Imagen de SEM de dispositivo válvula de pez.*



*Figura 5- 10. Nanoestructura de Ag en dispositivo válvula de pez.*

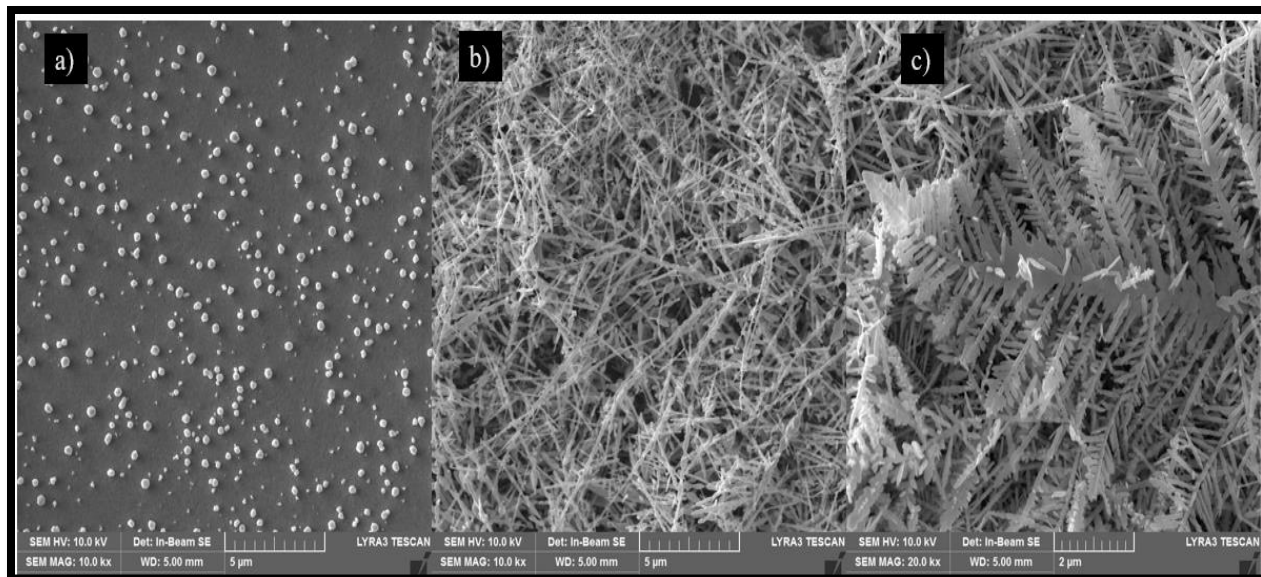
### 5.3.2.2. SEM y EDS de AgNDs con y sin nanopartículas de Au y Ag

De la serie de experimentos realizados, se estudió y observó el crecimiento de AgNDs y determinó la calidad de estas dependiendo del experimento. En la Figura 5-11, se muestra el mecanismo de crecimiento en el depósito de AgNDs aplicando 1 V con tiempo variable. En la Figura 5-11 a), se pueden observar partículas con geometría semejante a un poliedro, los cuales crecen en forma de islas a lo largo del sustrato; este crecimiento se asemeja de igual manera al modelo de crecimiento de Volmer-Weber [43], el cual establece que, la interacción de los átomos adsorbidos es mucho más dominante que la de la superficie del sustrato en donde se depositan, lo que conlleva a tener un crecimiento sobre las propias islas, excediendo el grosor de la película delgada que actúa como sustrato, además de presentar una superficie rugosa como producto final. Cuando se realiza un depósito de 120 s como se observa en la Figura 5-11 b), se puede apreciar cómo la ramificación de la AgNDs va teniendo su orden que lo caracteriza como tal, en donde se puede apreciar una ramificación principal que, a lo largo de esta crecen otras ramas denominadas como ramificaciones secundarias; el mismo caso sucede si crecen ramificaciones a lo largo de las secundarias, que serían denominadas ramificaciones terciarias, y así sucesivamente. Además, en la misma Figura 5-11 c), se aprecia el crecimiento de la AgNDs sobre la isla que se generó en las primeras instancias de tiempo de comenzar el electrodeposición, lo cual indica que el crecimiento de esta corresponde al modelo Volmer-Weber. Al continuar con el electrodeposición por más de 600 s, se obtienen AgNDs con un espesor que supera los 500 nm, como se muestra en la Figura 5-11 f) y la longitud de las ramificaciones secundarias son mucho menor que la longitud de la ramificación primaria, lo cual indica que, durante el electrodeposición, las nanopartículas de Ag comienzan a recubrir la superficie de la AgNDs sin obtener un control del crecimiento de las ramificaciones de la AgNDs.



*Figura 5- 11. Imágenes SEM de crecimiento de AgNDs aplicando 1 V con tiempos de a) 60 s, b) 90 s, c) 120 s, d) 600 s, e) 900 s, f) 1200 s.*

Por otro lado, analizando la siguiente ronda experimental aplicando un voltaje de 5 V con tiempo variable, se obtuvo una mejor morfología y geometría definida de la AgNDs, mostrado en la Figura 5-11 a), se observa la morfología semejante a un poliedro, similar a la Figura 5.1.1. a) con la diferencia de que las nanopartículas que actuarán como islas en el crecimiento de AgNDs en el sustrato, presentan un tamaño promedio entre 100 y 80 nm, y en la Figura 5-11 b), se observa una morfología en desarrollo para formar una AgNDs, en donde se presentan ramificaciones primarias y secundarias, cuando se realiza un electrodeposición con duración de 20 s, y en la Figura 5-11 c) se muestra la AgNDs completamente desarrollada, en donde se puede observar además de ramificaciones secundarias, también terciarias. Estas condiciones se utilizaron para replicar el experimento y realizar decoraciones de nanopartículas de Au y Ag en los siguientes sustratos.



*Figura 5- 12. Imágenes SEM de crecimiento de AgNDs aplicando 5 V con tiempo de a) 2 s, b) 20 s y c) 60 s.*

Las decoraciones de nanopartículas de Ag y Au fueron realizadas mediante el diseño de experimentos mostrado en la Tabla 2. Se utilizó como ánodo sustratos de AgNDs del experimento aplicando 5 V durante 1 min. La morfología de las nanoestructuras decoradas por las nanopartículas de Au muestra un recubrimiento parcial en las AgNDs, lo que indica una alta presencia de nanopartículas de Au en las AgNDs, la morfología de las nanopartículas es semejante a las de un poliedro dado que, en las imágenes de la Figura, muestran tener múltiples caras en cada nanopartícula depositada en la AgNDs. El espectro obtenido por el EDS, muestra la presencia de agentes químicos en el sustrato; el espectro de la Figura 5-11, dadas las zonas establecidas, se obtiene picos característicos de el Ag y Au, en donde la proporción de peso molecular permanece constante a lo largo del mapeo de puntos,

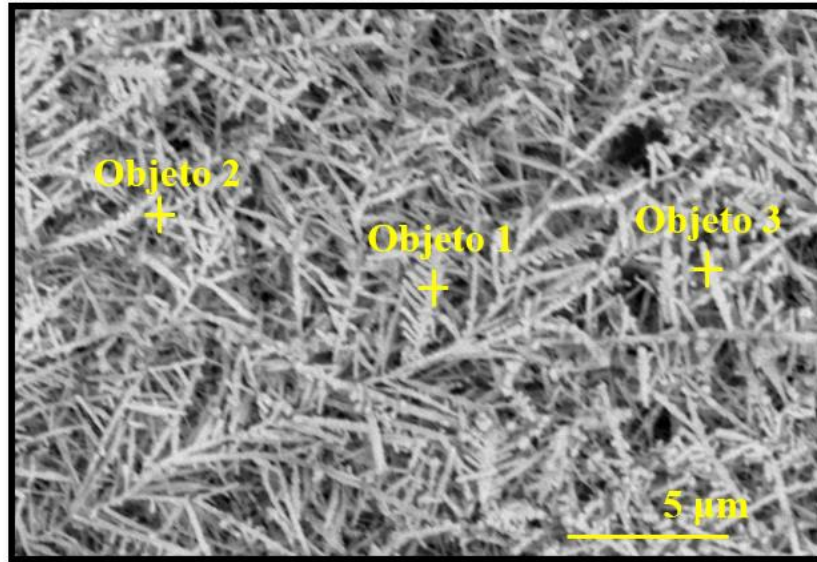
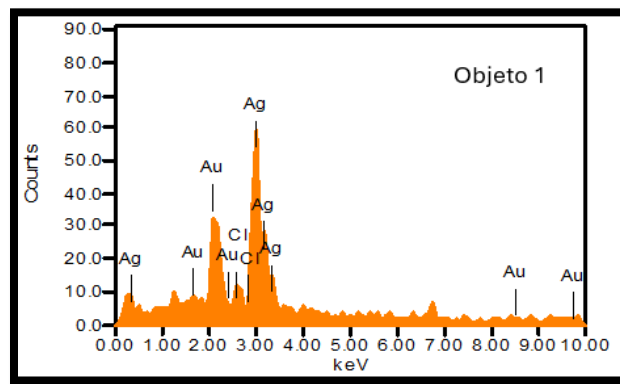
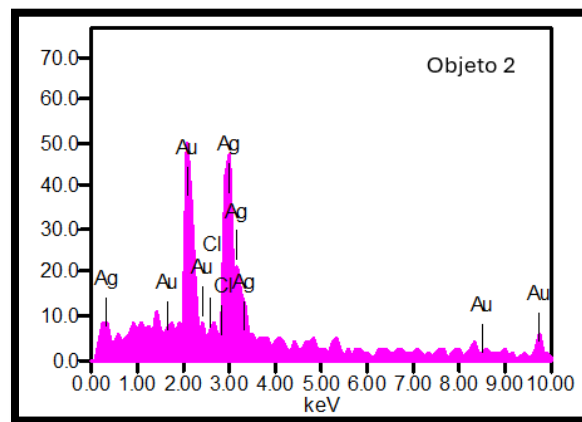


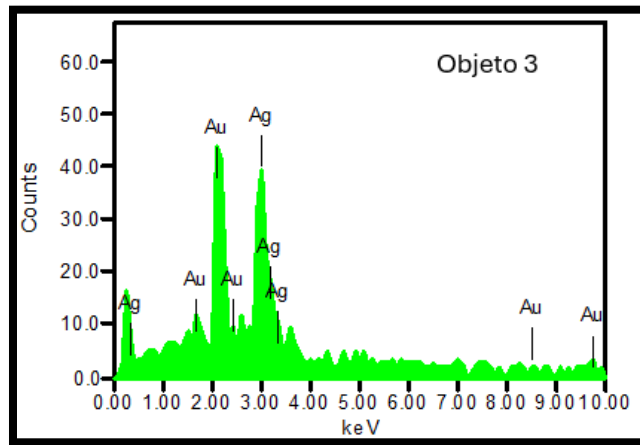
Figura 5- 13. Análisis químico EDS por puntos sobre AgNDs con nanopartículas de Au.



Gráfica 5- 6. Espectro EDS de Objeto 1.

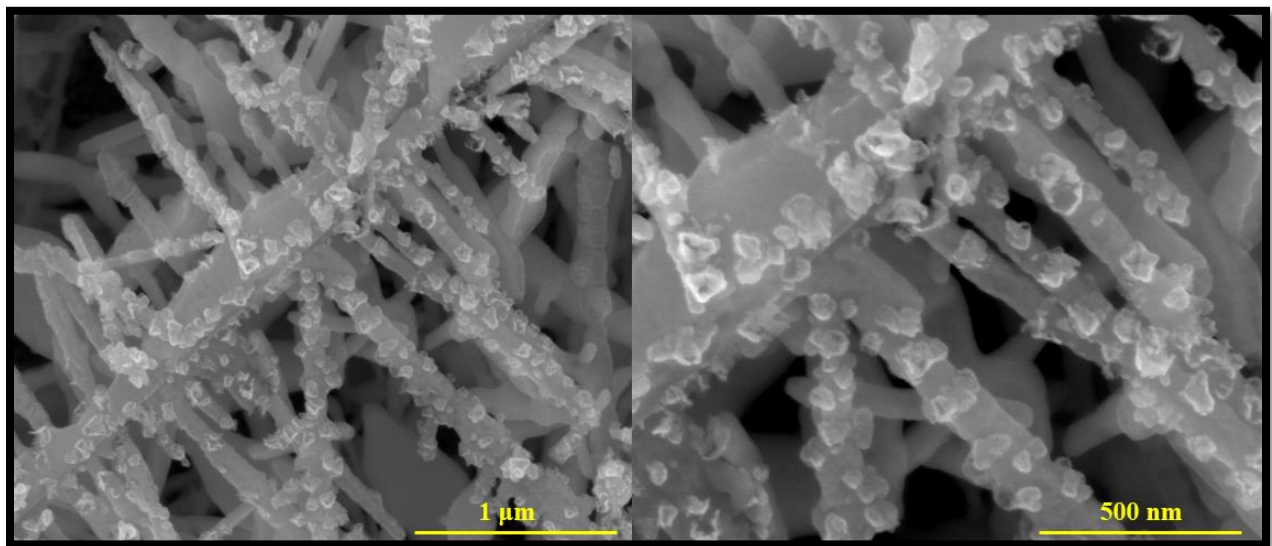


Gráfica 5- 7. Espectro EDS de Objeto 2.



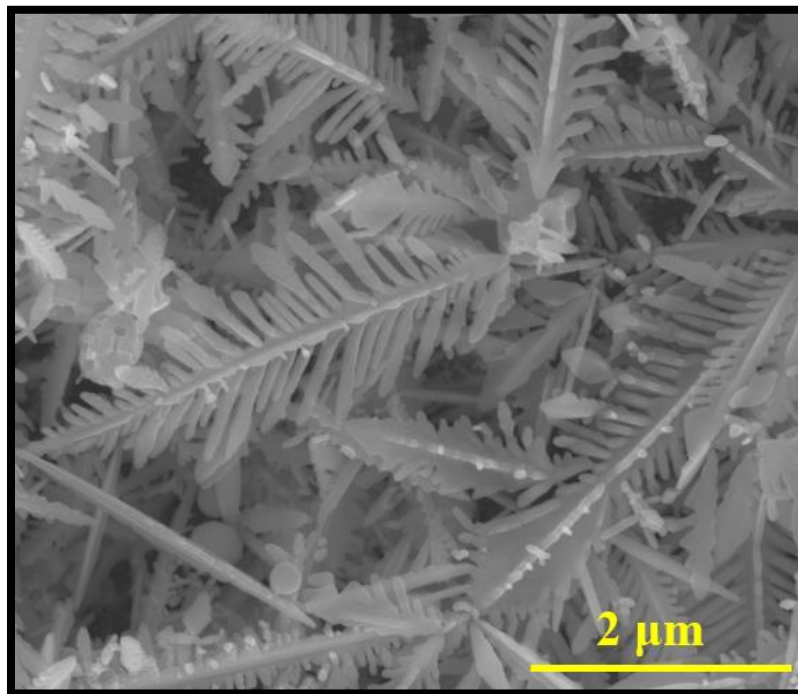
*Gráfica 5- 8. Espectro EDS de Objeto 3.*

La morfología obtenida de las AgNDs con nanopartículas de Au se muestra en la Figura. En este experimento ilustrado se utilizó una concentración de  $\text{HAuCl}_4$  a 1 mM, creando un decorado de nanopartículas visibles alrededor de la AgNDs. La proporción de peso molecular se analizó por EDS, en donde se obtuvo que para la especie de Au en el sustrato, el peso molecular es entre 7-10% y el de Ag es de 90% aproximadamente. Esto revela que la concentración utilizada de  $\text{HAuCl}_4$  fue la adecuada a comparación de los espectros anteriores en donde el peso molecular es de 50/50 ya que se utilizó una concentración de 10 mM de  $\text{HAuCl}_4$ .



*Figura 5- 14. Imagen de SEM de AgNDs con nanopartículas de Au.*

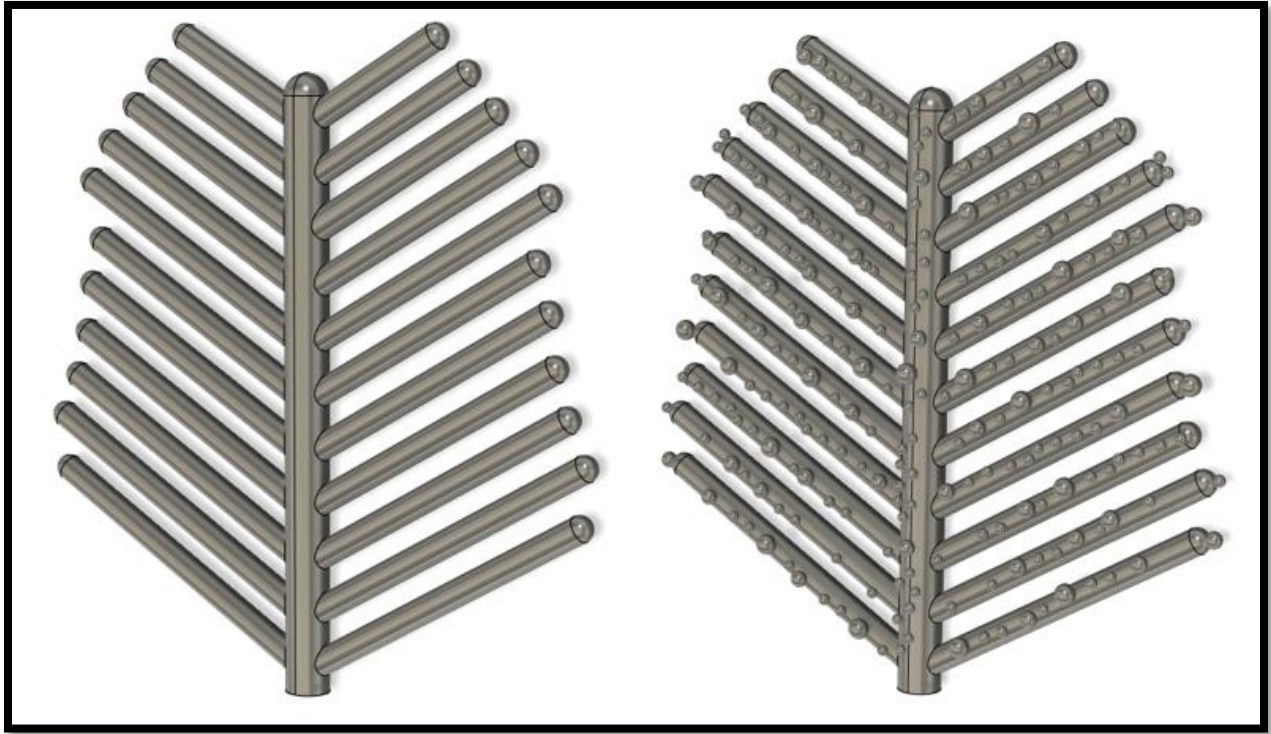
En los decorados de Ag sobre las AgNDs, se observó la presencia de nanopartículas de Ag en menor proporción a comparación de los decorados con nanopartículas de Au. La diferencia entre los experimentos se debe a que, al momento de realizar un electrodepósito con un complejo Diamin Ag, sucede que las nanopartículas de Diamin Ag provocan que la AgNDs se recubra y crezca más a comparación del tamaño inicial de las AgNDs aplicando 5 V durante 1 min. Esto se puede apreciar en la Figura, en donde la proporción de nanopartículas de Ag presentes en la AgNDs es por mucho, menor que la presencia de nanopartículas de Au en la AgNDs.



*Figura 5- 15. Imagen de SEM de AgNDs con nanopartículas de Ag.*

#### 5.4. Simulación de AgNDs con y sin nanopartículas de Au o Ag

Tomando en consideración las medidas obtenidas de las AgNDs con decorado de nanopartículas de Au, se realizó un modelo 3D en base a las mediciones de la AgNDs. En la Figura se muestra el modelo 3D de la AgNDs con y sin nanopartículas.



*Figura 5- 16. Modelo 3D de AgNDs sin nanopartículas (Izquierda), con nanopartículas (derecha).*

El campo eléctrico que exhiben las AgNDs cuando una longitud de onda de 633 nm índice sobre estas, demuestra las zonas en donde el campo eléctrico es más grande, el cual depende de la geometría de la nanoestructura. En este caso, la geometría ramificada de la AgNDs provoca que el campo eléctrico resultante en la superficie de esta aumente en la punta de las ramificaciones; además, se utiliza la longitud de onda de 633 ya que en ese valor se encuentra la frecuencia de plasma del Ag. Estructuralmente, las AgNDs exhiben un incremento de campo eléctrico en la punta de las ramificaciones, sin embargo, el efecto de resonancia plasmónica está presente en la superficie de toda la AgNDs, tomando en consideración que el llamado “Hot spot” se encuentra en el extremo de la ramificación, ilustrado en la Figura. Por otro lado, el decorado con nanopartículas de Au presenta una mayor presencia de hot spots, los cuales son las propias

nanopartículas, además de asistir en el aumento de campo eléctrico de la AgNDs, en donde se puede observar de manera visual, en la Figura, el aumento en la superficie de la AgNDs, sucede de la misma manera con el decorado de nanopartículas de Ag en las AgNDs solo en menor proporción comparado con el aumento de campo eléctrico con nanopartículas de Au.

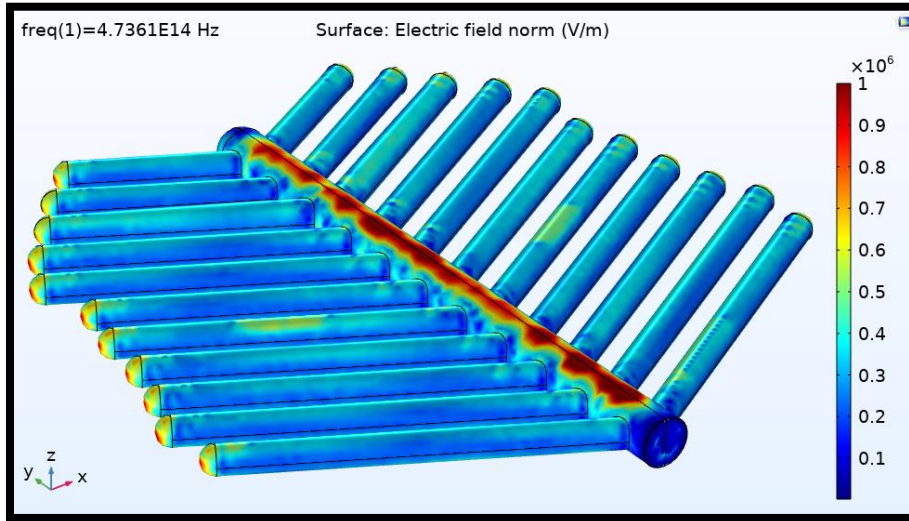


Figura 5- 17. Campo eléctrico superficial de AgNDs.

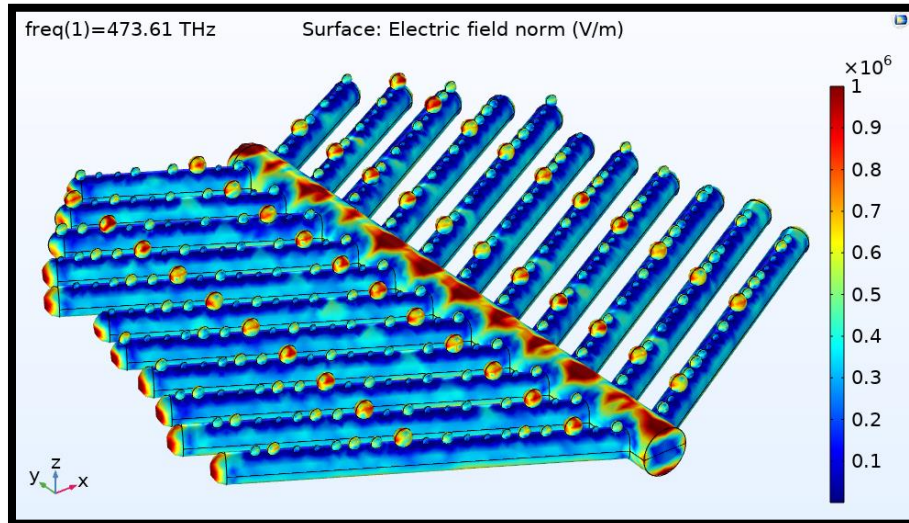
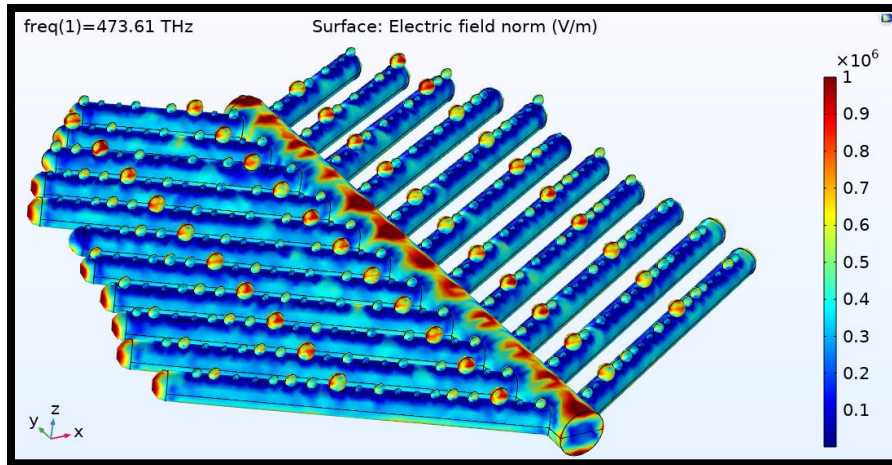


Figura 5- 18. Campo eléctrico superficial de AgNDs con nanopartículas de Au.



*Figura 5- 19. Campo eléctrico superficial de AgNDs con nanopartículas de Ag.*

# Capítulo 6

## CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

### 6.1. Conclusiones generales

Se diseñó y simuló el comportamiento mecánico de cantilévers, evaluando su primer modo de frecuencia natural, así como el cambio de este cuando se agrega masa al sistema; además de corroborar los datos obtenidos, comparando el resultado de deflexión del cantiléver por simulación vs. el valor teórico mediante la teoría de viga de Bernoulli-Euler.

Se diseñó y simuló un dispositivo tipo puente generador de energía, empleando una interfaz de capas piezoeléctricas y metálicas (PZT-5H/Ag/PZT-5H) en donde se relacionó el movimiento de deflexión en el primer modo de resonancia del dispositivo con la generación de energía, obteniendo un pico máximo de voltaje de 38 mV a una frecuencia de 32 Hz, lo cual tiene alta aplicabilidad como dispositivo generador de energía en sistemas de baja frecuencia.

Se fabricó y diseñó un dispositivo de microfluídica “válvula de pez” obteniendo una metodología para el diseño de microcanales en aplicaciones de síntesis de nanopartículas metálicas por medio de reemplazo galvánico, en donde se sintetizaron nanoestructuras de Ag en la superficie del dispositivo con alta aplicabilidad como sensor para realizar espectroscopía Raman por superficie mejorada (SERS, por sus siglas en inglés, Surface Enhanced Raman Spectroscopy), obteniendo una metodología de bajo costo, tiempo y recurso económico).

Se sintetizaron y simularon nanodendritas de Ag (AgNDs) con/sin decorados de nanopartículas de Au y Ag, sobre sustratos de ITO/Corning Glass por medio de electrodeposición, obteniendo AgNDs con una morfología deseable verificada por imágenes de AFM y SEM, y comprobar la presencia química elemental de las AgNDs y sus decorados de Au por medio de las técnicas espectroscópicas EDS y XPS, obteniendo una metodología replicable para la obtención de estas nanoestructuras metálicas. Se obtuvo el campo eléctrico de las AgNDs por medio de simulación en donde se comparó el aumento de campo eléctrico entre los decorados de Au y Ag. Se determinó que campo eléctrico resultante es ligeramente mayor cuando se decora con nanopartículas de Ag sobre las AgNDs.

## 6.2. Trabajo futuro

- De los diseños antes simulados, fabricar micro/nano cantilévers con materiales semiconductores con nanopartículas metálicas; entre los materiales para los cantilévers están el  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{ZnO}_x$  e ITO, y nanopartículas metálicas están Au, Ag y Al.
- Relacionar la influencia del número de Reynolds en la generación de nanopartículas en los microcanales diseñados.
- Realizar SERS de las AgNDs antes sintetizadas, junto con sus decorados.
- Fabricar dispositivos de microfluídica para la síntesis de nanoestructuras por medio de flujo continuo.
- Sintetizar nanoestructuras con sustratos semiconductores y evaluar su desempeño por medio de simulación.
- Redactar y producir textos científicos del trabajo antes realizado.
- Establecer una metodología sistemática para el laboratorio y verificar los experimentos por medio de simulación previo a la experimentación.
- Realizar y diseñar aplicaciones de simulación en las áreas de interés antes mencionadas.

# Referencias

- [1] Okereke, M., & Keates, S. (2018). *Finite Element Applications*. Springer International Publishing. 14-16.
- [2] Ho-Le, K. (1988). Finite element mesh generation methods: A review and classification. *Computer-Aided Design*, 20(1), 27–38. 1-4.
- [3] Bathe, K. J. (2007). Finite element method. *Wiley encyclopedia of computer science and engineering*, 1-12.
- [4] Hashim, A. A., Mahmoud, K. I., & Ridha, H. M. (2021). Geometry and shape optimization of piezoelectric cantilever energy harvester using COMSOL multiphysics software. *International Review of Applied Sciences and Engineering*, 12(2), 103–110.
- [5] Cao, G.-Z., & Cao, G. (2006). *Nanostructures & nanomaterials: Synthesis, properties & applications* (Reprinted). Imperial College Press. 294-295.
- [6] Wu, G., Datar, R. H., Hansen, K. M., Thundat, T., Cote, R. J., & Majumdar, A. (2001). Bioassay of prostate-specific antigen (PSA) using microcantilevers. *Nature Biotechnology*, 19(9), 856–860.
- [7] Lang, H. P., Hegner, M., & Gerber, C. (2005). Cantilever array sensors. *Materials Today*, 8(4), 30–36.
- [8] Lavrik, N. V., Sepaniak, M. J., & Datskos, P. G. (2004). Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors. *Review of Scientific Instruments*, 75(7), 2229–2253.
- [9] Ruz, J. J., Malvar, O., Gil-Santos, E., Ramos, D., Calleja, M., & Tamayo, J. (2021). A Review on Theory and Modelling of Nanomechanical Sensors for Biological Applications. *Processes*, 9(1), 164.
- [10] Erturk, A., & Inman, D. J. (2009). An experimentally validated bimorph cantilever model for piezoelectric energy harvesting from base excitations. *Smart Materials and Structures*, 18(2), 025009.
- [11] Erturk, A., Tarazaga, P. A., Farmer, J. R., & Inman, D. J. (2009). Effect of Strain Nodes and Electrode Configuration on Piezoelectric Energy Harvesting From Cantilevered Beams. *Journal of Vibration and Acoustics*, 131(1), 011010.

- [12] Liu, R. H., Stremler, M. A., Sharp, K. V., Olsen, M. G., Santiago, J. G., Adrian, R. J., Aref, H., & Beebe, D. J. (2000). Passive mixing in a three-dimensional serpentine microchannel. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9(2), 190–197.
- [13] Yan, S., Chu, F., Zhang, H., Yuan, Y., Huang, Y., Liu, A., Wang, S., Li, W., Li, S., & Wen, W. (2019). Rapid, one-step preparation of SERS substrate in microfluidic channel for detection of molecules and heavy metal ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 220, 117113.
- [14] Su, R., Wang, F., & McAlpine, M. C. (2023). 3D printed microfluidics: Advances in strategies, integration, and applications. *Lab on a Chip*, 23(5), 1279–1299.
- [15] Çengel, Y. A., & Cimbala, J. M. (2012). *Mecánica de fluidos: Fundamentos y aplicaciones* (2a. ed). McGraw Hill. 341-354.
- [16] Nie, Y., Jin, C., & Zhang, J. X. J. (2021). Microfluidic *In Situ* Patterning of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Sensing of Biomolecules. *ACS Sensors*, 6(7), 2584–2592.
- [17] Cheng, H., Wang, C., Qin, D., & Xia, Y. (2023). Galvanic Replacement Synthesis of Metal Nanostructures: Bridging the Gap between Chemical and Electrochemical Approaches. *Accounts of Chemical Research*, 56(7), 900–909.
- [18] Benaroya, H., Nagurka, M., & Han, S. (2017). *Mechanical vibration: analysis, uncertainties, and control*. CRC Press.
- [19] Landa, P. S., & McClintock, P. V. E. (2000). Vibrational resonance. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 33(45), L433–L438.
- [20] Bauchau, O. A., Craig, J. I., & Bauchau, O. A. (2009). *Structural analysis: With applications to aerospace structures*. Springer.
- [21] Van Der Biest, O. O., & Vandeperre, L. J. (1999). ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF MATERIALS. *Annual Review of Materials Science*, 29(1), 327–352.
- [22] Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. En *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 17–43). Elsevier.
- [23] Farr, N. T. H., Hamad, S. F., Gray, E., Magazzeni, C. M., Longman, F., Armstrong, D. E. J., Foreman, J. P., Claeysens, F., Green, N. H., & Rodenburg, C.

- (2021). Identifying and mapping chemical bonding within phenolic resin using secondary electron hyperspectral imaging. *Polymer Chemistry*, 12(2), 177–182.
- [24] El Abed, S. (2012). *Scanning Electron Microscopy (Sem) and Environmental Sem Suitable Tools For Study of Adhesion Stage and Biofilm Formation*. IntechOpen. 464-465.
- [25] Mahdavi, M., Coskun, M. B., & Moheimani, S. O. R. (2020). High Dynamic Range AFM Cantilever With a Collocated Piezoelectric Actuator-Sensor Pair. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 29(2), 260–267.
- [26] Mahdavi, M., Coskun, M. B., Nasrabadi, H. M., & Moheimani, S. O. R. (2020). A High Dynamic Range AFM Probe with Collocated Piezoelectric Transducer Pairs. *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 50–53.
- [27] Garcia, R. (2020). Nanomechanical mapping of soft materials with the atomic force microscope: Methods, theory and applications. *Chemical Society Reviews*, 49(16), 5850–5884.
- [28] Sasaki, N., & Tsukada, M. (1997). Theory of atomic-force microscopy. *SCIENCE REPORTS-RESEARCH INSTITUTES TOHOKU UNIVERSITY SERIES A*, 44, 1-16.
- [29] Dzedzickis, A., Rožėnė, J., Bučinskas, V., Viržonis, D., & Morkvėnaitė-Vilkončienė, I. (2023). Characteristics and Functionality of Cantilevers and Scanners in Atomic Force Microscopy. *Materials*, 16(19), 6379.
- [30] E. T. Herruzo, A. P. Perrino, and R. Garcia, “Fast nanomechanical spectroscopy of soft matter,” *Nature Commun.*, vol. 5, no. 3126, pp. 1–8, 2014.
- [31] Moore, S. I., Ruppert, M. G., & Yong, Y. K. (2020). AFM Cantilever Design for Multimode  $Q$  Control: Arbitrary Placement of Higher Order Modes. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 25(3), 1389–1397.
- [32] Stevie, F. A., & Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 38(6), 063204.
- [33] Yale University (2024), “X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)”, West Campus Materials Characterization Core,

- [34] Babick, F. (2020). Dynamic light scattering (DLS). En *Characterization of Nanoparticles* (pp. 137–172). Elsevier.
- [35] Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E., & Roopan, S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. En *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (pp. 303–319). Elsevier.
- [36] Shard, A. G., Schofield, R. C., & Minelli, C. (2020). Ultraviolet–visible spectrophotometry. En *Characterization of Nanoparticles* (pp. 185–196). Elsevier.
- [37] Förster, H. (2004). UV/vis spectroscopy. Characterization I: -/-, 337-426.
- [38] Brause, R., Möltgen, H., & Kleinermanns, K. (2002). Characterization of laser-ablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 75(6–7), 711–716.
- [39] Wang, L., Hasanzadeh Kafshgari, M., & Meunier, M. (2020). Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 30(51), 2005400.
- [40] Bratek-Skicki, A., Sadowska, M., Maciejewska-Prończuk, J., & Adamczyk, Z. (2021). Nanoparticle and Bioparticle Deposition Kinetics: Quartz Microbalance Measurements. *Nanomaterials*, 11(1), 145.
- [41] Arnau, A., & Soares, D. (2008). Fundamentals of Piezoelectricity. En A. A. Vives (Ed.), *Piezoelectric Transducers and Applications* (pp. 1–38). Springer Berlin Heidelberg.
- [42] Moreno-Trejo, M., & Sánchez-Domínguez, M. (2016). Mesquite Gum as a Novel Reducing and Stabilizing Agent for Modified Tollens Synthesis of Highly Concentrated Ag Nanoparticles. *Materials*, 9(10), 817.
- [43] Fornari, C. I., Fornari, G., Rappl, P. H. D. O., Abramof, E., & Travelho, J. D. S. (2018). Monte Carlo Simulation of Epitaxial Growth. En M. Zhong (Ed.), *Epitaxy*. InTech.
- [44] Hodoroaba, V.-D. (2020). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). En *Characterization of Nanoparticles* (pp. 397–417). Elsevier.
- [45] Zhang, Z. M. (2020). *Nano/Microscale Heat Transfer* (pp. 549). Springer International Publishing.

- [46] Ding, S.-Y., You, E.-M., Tian, Z.-Q., & Moskovits, M. (2017). Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, 46(13), 4042–4076.
- [47] Otto, A. (1991). Surface-enhanced Raman scattering of adsorbates. *Journal of Raman Spectroscopy*, 22(12), 743–752.
- [48] Fang, Y., Wei, H., Hao, F., Nordlander, P., & Xu, H. (2009). Remote-Excitation Surface-Enhanced Raman Scattering Using Propagating Ag Nanowire Plasmons. *Nano Letters*, 9(5), 2049–2053.
- [49] Adrianto, N., Panre, A. M., Istiqomah, N. I., Riswan, M., Apriliani, F., & Suharyadi, E. (2022). Localized surface plasmon resonance properties of green synthesized silver nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 31, 100895.
- [50] Li, H., Tian, C., & Deng, Z. D. (2014). Energy harvesting from low frequency applications using piezoelectric materials. *Applied physics reviews*, 1(4).
- [51] Nivedita, N., Ligrani, P., & Papautsky, I. (2017). Dean Flow Dynamics in Low-Aspect Ratio Spiral Microchannels. *Scientific Reports*, 7(1), 44072.
- [52] Skoog, D.A.; Crouch, S.R.; Holler, F.J.; Anzures, M.B. Principles of Instrumental Analysis; Cengage Learning: San Francisco, CA, USA, 2008.
- [53] Vertelov, G.K.; Krutyakov, Y.A.; Efremenkova, O.V.; Olenin, A.Y.; Lisichkin, G.V. A versatile synthesis of highly bactericidal Myramistin® stabilized silver nanoparticles. *Nanotechnology* 2008, 19, 355707.
- [54] Mie, G. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. *Ann. Phys. (Leipzig)* 1976, 1, 377–445.
- [55] Savale, P.A. (2016). Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of Thin Films: A Comparative Study. *Archives of Applied Science Research*, 8, 1-8.
- [56] Rockett, A. (2008). Physical vapor deposition. *The materials science of semiconductors*, 505-572.