



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores
Unidad Morelia

Fabricación de ópalos inversos 3-D para
aplicaciones en absorción de micro-ondas

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

P R E S E N T A

Hiram Eli Torres Soto

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Joaquín de la Torre Medina

MORELIA, MICHOACÁN

Agosto, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE
DIRECTORA
DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 06** del **H. Consejo Técnico** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **19 de junio del 2019**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno (a) **Hiram Eli Torres Soto** de la **Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta 415070108, con la tesis titulada: "Fabricación de ópalos inversos 3-D para aplicaciones en absorción de micro-ondas." bajo la dirección como **tutor** del Dr. Joaquín de la Torre Medina.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dr. Ismeli Alfonso López
Vocal:	Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes
Secretario:	Dr. Joaquín de la Torre Medina
Suplente 1:	Dr. Rigoberto López Juárez
Suplente 2:	Dr. José Núñez González

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a, 26 de julio del 2019.



DR. VÍCTOR HUGO ANAYA MUÑOZ
SECRETARIO GENERAL

Agradecimientos Institucionales

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia por haberme dado la oportunidad de estudiar una carrera universitaria. A la Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables por proporcionarme el conocimiento necesario para culminar esta etapa de mi vida.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales Unidad Morelia, por permitirme elaborar mi trabajo de tesis en sus instalaciones. A el apoyo del proyecto UNAM IN106619 y a la Beca para Titulación - Alto Rendimiento 2018 - 2019.

Agradezco a los miembros del Jurado de Examen, constituido por el Dr. Ismeli Alfonso López, la Dra. Bertha Oliva Aguilar Reyes, el Dr. Joaquín de la Torre Medina, el Dr. Rigoberto López Juárez y el Dr. José Núñez González por la atención brindada a este trabajo.

A mi asesor de tesis, el Dr. Joaquín de la Torre Medina por compartirme su conocimiento, la confianza depositada y los medios necesarios para poder realizar este trabajo.

A el Dr. Ismeli Alfonso López por facilitarme el acceso a los equipos para el pulido de sustratos.

Mi total agradecimiento a el Dr. Orlando Hernández Cristóbal y a la Lic. Mariana Molina Torres del Laboratorio de Microscopía de la ENES Morelia por las atenciones y facilidades brindadas durante las sesiones de caracterización.

A el Mtro. Neftalí Razo Pérez por permitirme el uso de equipo en el Laboratorio de Química General de la ENES Morelia.

A la Dra. Rossana Ramírez Villegas por enseñarme los procesos experimentales con los cuales se logró el desarrollo de este trabajo.

A el Lic. Alejandro Rebollar Villagómez, a la M.V.Z. Miriam E. Lara Morales y a el Lic. Agustín Martínez Morales del Departamento de Servicios Escolares por estar siempre pendientes ante las dudas e inquietudes de los estudiantes.

Agradecimientos personales

Agradezco a Michael Faraday, James Clerk Maxwell y Carl Friedrich Gauss, quienes dedicaron su vida al entendimiento de los fenómenos electromagnéticos.

Agradezco a mi familia. Mi padre Gabriel y madre Ma. de la Luz por el apoyo incondicional que me han dado a lo largo de mi vida. A mi hermano Jonathan por siempre aconsejarme seguir mi propio camino.

A Mariana, por ser la persona más extraordinaria y fomentar lo mejor de mí cada día. Asimismo a la familia Molina Torres, por considerarme como uno más.

Finalmente, a Momo, Cucharita, Charlie y Lola por el amor y ternura que me dieron cada día de su vida.

A Lola.

Índice general

1. Antecedentes y marco teórico	5
1.1. Nanocompósitos y redes tridimensionales magnéticas	5
1.2. Electrodeposición	7
1.3. Absorción de micro-ondas	10
1.3.1. Analizador vectorial de redes	10
2. Metodología experimental	14
2.1. Pulido mecánico	14
2.2. Electropulido	15
2.3. Síntesis coloidal	16
2.4. Auto-ensamblado de partículas coloidales	19
2.5. Electrodeposición en membranas porosas	21
2.6. Microscopía electrónica de barrido	23
2.7. Caracterización de señales: líneas de transmisión	26
3. Resultados y discusión	28
3.1. Reducción de rugosidad de sustratos por pulido mecánico y electroquímico	28
3.2. Fabricación de sustratos poliméricos	31
3.2.1. Reducción de tensión superficial	33
3.2.2. Reducción de cargas superficiales	34
3.3. Síntesis de redes 3-D de ópalos inversos por electrodeposición	40

3.4. Fabricación de líneas de transmisión sobre sustratos de baquelita	43
3.5. Absorción de micro-ondas en nanocompuestos de ópalo inversos	44
4. Conclusiones y perspectivas	49
4.1. Conclusiones	49
4.2. Perspectivas para trabajo futuro	50
Referencias	51

Índice de tablas

2-1. Distintos tipos de tenso-activos utilizados para la síntesis de nanopartículas poliméricas.	20
2-2. Reactivos utilizados para la síntesis de partículas de poli(metacrilato de metilo).	21
2-3. Soluciones electrolíticas utilizadas en la fabricación de nanoestructuras de ópalos inversos. Relaciones estequiométricas y potenciales de equilibrio. . .	23
3-1. Concentraciones de soluciones PMMA-Etanol preparadas para <i>drop-casting</i>	34
3-2. Cantidades de ácido itacónico ($C_5H_6O_4$) e iniciador (V-50) utilizados en el proceso de síntesis de nanopartículas de PMMA.	35

Índice de figuras

1-1. Establecimiento espontáneo de cargas en interfase de un metal inmerso en una solución electrolítica.	8
1-2. Representación esquemática de una celda electroquímica.	9
1-3. Representación esquemática del funcionamiento de un equipo VNA [1].	11
1-4. Representación esquemática de arreglos en VNA de dos puertos.	12
2-1. Representación esquemática de equipo para pulido de metales mediante desbaste por partículas en disco rotatorio.	15
2-2. Representación esquemática de celda electroquímica para electropulido de metales. . . .	16
2-3. Imágenes por microscopía electrónica de barrido de la rugosidad superficial de aleaciones de NiTi (a) antes y (b) después de proceso de electropulido. Figura adaptada de [2]. . . .	17
2-4. Formas más comunes de estructuras obtenidas mediante síntesis coloidal.	18
2-5. Reactor químico típico para síntesis de nanopartículas.	19
2-6. Clasificación de tipos de auto-ensamblado. ΔE representa la energía necesaria para sacar de su estado de equilibrio a un sistema con auto-ensamblado estático. Por otro lado, ΔE_1 representa la energía para mantener a un sistema de auto-ensamblado dinámico en equilibrio, si esta cambia de ΔE_1 a ΔE_2 el auto-ensamblado termina.	22
2-7. Distintas rutas de auto-ensamblado de partículas coloidales.	23
2-8. a) Representación esquemática del experimento de electrodeposición que consta de una celda electrolítica que contiene la membrana porosa opalina en contacto con su cátodo y el electrolito, el SMU para la aplicación del potencial y una computadora para el control de este instrumento. b) Representación esquemática de las etapas de llenado por electrodeposición (1-4) de los intersticios opalinos con la estructura metálica.	24

2-9. Componentes y principios de funcionamiento básicos de un microscopio electrónico de barrido.	25
2-10. Representación esquemática de equipo de evaporación de oro para generación de recubrimientos.	26
2-11. Representación esquemática de una red 3-D de ópalos inversos dentro de una membrana de nanopartículas de PMMA con una línea de transmisión colocada sobre el lado libre de la membrana, opuesto al plano de masa. Las dimensiones de la línea de transmisión son tales que $Ws \gg h$	27
3-1. Proceso de pulido electroquímico en sustrato de cobre a 1.5 V por 120 minutos.	29
3-2. Sustratos de cobre con distintos acabados superficiales. Las muestras se observan de izquierda a derecha: sin tratamiento superficial, pulido mecánico y electropulido.	30
3-3. Vista superficial de los acabados en sustratos de cobre; a) sin acabado, b) sustrato con pulido mecánico por nanopartículas de alúmina, c) sustrato con pulido electroquímico por 15 minutos y d) sustrato con pulido electroquímico por 120 minutos.	31
3-4. a) Arreglo de matraz de tres bocas para la síntesis de nanopartículas y b) deposición de partículas poliméricas por <i>drop-casting</i> sobre sustrato de cobre pulido.	32
3-5. Imagen obtenida mediante electrones secundarios por SEM donde se observa el tamaño y forma de partículas poliméricas obtenidas a partir de polimerización por emulsión con iniciador catiónico. El recuadro muestra un acercamiento de una región del arreglo de nanopartículas de PMMA.	33
3-6. Comparación de muestras con 400 μL PMMA y distintos volúmenes de etanol; a) 0 , b) 400 c) 800 y d) 1200 μL	35
3-7. Proceso de evaporación de nanopartículas coloidales sobre sustrato de cobre pulido en parrilla a 45°C.	36
3-8. Sustratos de cobre cubiertos por <i>drop-casting</i> con partículas coloidales con distintas relaciones de ácido itacónico e iniciador; a) y d) [1:0.5] , b) [1:0.6] y c) [1:0.7]	37

3-9. Imágenes SEM de una membrana polimérica a base de un ópalo de partículas de PMMA fabricada mediante <i>drop-casting</i> con 700 μm , en donde se observa (a) algunos de sus pedazos macroscópicos, (b) una vista de su sección transversal y (c) un acercamiento de la vista en (b). (d) Variación del espesor de membranas poliméricas como función del volumen de suspensión de partículas utilizadas en el proceso de <i>drop-casting</i>	38
3-10. Imágenes SEM del ordenamiento de partículas poliméricas en: a) auto-ensamblado cerca de sustrato metálico, sección transversal, b) auto-ensamblado alejado de sustrato metálico, sección transversal, c) auto-ensamblado cerca de sustrato metálico, paralelo al sustrato y d) auto-ensamblado lejos de sustrato metálico, paralelo al sustrato.	39
3-11. a) Montaje de celda electroquímica usada en la electrodeposición de iones metálicos dentro de los poros de membranas opalinas, b) programa Labview utilizado para la recolección de datos.	40
3-12. Etapas de crecimiento en el proceso de electrodeposición.	41
3-13. Curvas de crono-amperometría correspondientes a la deposición de ópalos inversos de Ni y Co.	42
3-14. Comparación de dos muestras después de electrodeposición (a) con membrana polimérica y (b) sin membrana polimérica.	43
3-15. Imagen SEM de una red 3-D a base de ópalos inversos de Co. El recuadro muestra una magnificación de la misma estructura.	44
3-16. Líneas de transmisión (a) de cinta de cobre sobre un nanocompósito de ópalo inverso en membrana polimérica en sustrato de baquelita y (b) fabricada mediante ataque químico con cloruro férrico directamente sobre el sustrato de baquelita (imágenes superiores). Las imágenes inferiores en cada inciso muestran los montajes con conectores de radiofrecuencia correspondientes, las cuales son acoplados a las terminales del VNA. En el caso del método de (b), la muestra se coloca directamente sobre la línea de transmisión prediseñada sobre la baquelita.	45

3-17. (a) Espectro de transmisión obtenido utilizando el diseño No. 1 de línea de transmisión donde la cinta metálica de cobre es pegada directamente sobre el material compuesto (ver recuadro). (b) Espectros de transmisión obtenidos utilizando la línea de transmisión fabricada mediante el diseño No. 2 (ver recuadro). (c) Espectros de transmisión medidos bajo la aplicación de los valores de campo magnético de cero (curva azul), 4 kOe (curva roja) y 8 kOe (curva verde). (d) Variación de la frecuencia de absorción (mínimo del pico) conforme el campo magnético aplicado. El recuadro muestra un acercamiento de la variación de frecuencia con respecto al campo magnético de esta figura. 47

Resumen

Las redes magnéticas de ópalos inversos (MIO) son arquitecturas tridimensionales, con alta relación superficie-volumen y dimensiones de poro controladas con precisión. La peculiar morfología de estos materiales los hace útiles para una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas como catálisis, bio-sensores y cristales fotónicos. En este trabajo, se reporta sobre una fabricación de bajo costo de redes MIO compuestas, basadas en el uso de ópalos de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) auto-ensamblados y adecuados para aplicaciones de absorción de micro-ondas o hiperfrecuencias. Antes de la fabricación de las redes MIO, se sintetizaron partículas de PMMA con un diámetro de 230 nm a través de una polimerización por emulsión a pH controlado con iniciador catiónico y se prepararon moldes por deposición horizontal o *drop-casting* de las partículas coloidales en sustratos de cobre pre-pulidos a temperatura ambiente. El calentamiento de los ópalos porosos en atmósfera de aire fue necesario para lograr la coalescencia parcial entre las esferas poliméricas vecinas y una cohesión superior con el sustrato. Los nanocompuestos MIO se obtuvieron rellenando los huecos intersticiales de ópalos con materiales ferromagnéticos como Co y Ni mediante electrodeposición de tres sondas en modo potencioestático. Los espectros de absorción de micro-ondas se han registrado en el modo de barrido de frecuencia en el rango de 40 MHz a 40 GHz, mientras se aplica un campo magnético constante. La eliminación de la plantilla polimérica con cloruro de metileno se realizó para llevar a cabo la caracterización estructural por microscopía electrónica de barrido del MIO estudiado en este trabajo.

Abstract

Magnetic inverse opal (MIO) networks are 3-D architectures, which has high surface-to-volume and precisely controlled pore dimensions. The peculiar morphology of these materials makes them useful for a wide variety of technological applications like in catalysis, bio-sensors and photonic crystals. In this work, we report on a low cost fabrication of composite MIO networks, based on the use of self arranged poly (methyl methacrylate) (PMMA) opals and suitable for microwave absorption applications. Prior to fabrication of MIO networks, 230 nm diameter PMMA particles were synthesized via soap-free emulsion polymerization and templates were prepared by a horizontal deposition or *drop-casting* technique of the colloidal particles on a pre-polished copper substrate at room temperature. Heating of the porous opals in air atmosphere was necessary in order to achieve partial coalescence between neighboring polymer spheres and superior substrate cohesion. MIO nanocomposites were obtained by filling the opal interstitial voids with ferromagnetic materials like Co and Ni by 3-probe electrodeposition in the potentiostatic mode. Microwave absorption spectra have been recorded in the frequency sweep mode in the range 40 MHz to 40 GHz, while applying a constant magnetic field. Removal of the microsphere polymer template with dichloromethane has been done in order to carry out the microstructural characterization by SEM of the MIO studied in this work.

Introducción

Actualmente la nanociencia y nanotecnología abarcan una amplia variedad de disciplinas científicas en procesos decisivos para manipular, controlar, fabricar y caracterizar estructuras artificiales [3,4] debido a la necesidad de conjugarlas para atacar problemas novedosos de mayor complejidad y para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas en escalas cada vez más reducidas [5]. Los materiales a escala nanométrica son del interés científico debido a la posibilidad de manipular exitosamente su estructura, dando como resultado propiedades físicas y químicas interesantes, inherentes a su reducido tamaño. Además, estas estructuras generalmente presentan un comportamiento intermedio entre su sistema atómico y macroscópico [3].

La producción de materiales nanoestructurados se puede lograr mediante dos enfoques distintos. El primero de ellos se conoce como *Top-Down* o de arriba-hacia-abajo, en este enfoque mediante procesos de molienda y/o gravado se obtiene una nanoestructura debido a la remoción de material. Por otro lado, el segundo enfoque toma el nombre de *Bottom-Up* o de abajo-hacia-arriba, refiriéndose a la construcción de estructuras átomo por átomo o molécula por molécula, las cuales se obtienen por síntesis química, auto-ensamblado o ensamble posicional [6]. Particularmente, dentro del enfoque *Bottom-Up*, la técnica de electrodeposición ha tomado gran importancia para la fabricación de nanoestructuras. En esta técnica, metales son depositados de manera ordenada en micro y nanoestructuras a partir de electrolitos acuosos a temperatura ambiente, por lo que no requiere de equipo sofisticado para la preparación de nanomateriales metálicos. Por lo tanto, la electrodeposición es una opción económicamente viable para la fabricación de nanoalambres, nanotubos, estructuras corazón/coraza, películas y nanoredes. En este proceso, las estructuras tienen una tasa de deposición del orden de varios micrómetros por hora, de manera que el espesor puede ser controlado de manera precisa al monitorear la cantidad de carga y composición del electrolito. Además, la electrodeposición ha demostrado ser una técnica caracterizada por su alto grado de reproducibilidad así como la facilidad de fabricación [7].

Dentro de este orden de ideas, las nanoredes tridimensionales (3-D) de materiales magnéticos son de gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas, su gran área superficial y la capacidad de dar respuesta a estímulos externos. Esto las convierte en estructuras apropia-

das para aplicaciones en celdas solares, sistemas de recolección y almacenamiento energético, censado electrónico y catálisis [8–10]. Además de hacer posible la fabricación de redes con configuraciones complejas, las propiedades magnéticas y de magneto-transporte ofrecen el desarrollo de la nueva generación de dispositivos multifuncionales con anisotropía magnética y propiedades de absorción de micro-ondas. Específicamente, las redes de ópalos inversos son materiales de interés en base a los beneficios derivados de su estructura periódica, gran área superficial, espacio de llenado y poros interconectados [11, 12]. Por lo tanto son estructuras disponibles para aplicaciones en la protección de dispositivos inalámbricos y sistemas biológicos utilizando propiedades físicas en la absorción de micro-ondas [13].

En este trabajo se utiliza la técnica de electrodeposición para la fabricación de redes magnéticas 3-D a base de elementos nanométricos de materiales magnéticos. La fabricación de estos materiales consiste en la electrodeposición de metales de interés dentro de los poros de membranas de poli(metacrilato de metilo) o PMMA, las cuales están organizadas en estructuras de ópalos de partículas esféricas con empaquetamiento hexagonal compacto. La técnica de electrodeposición, combinada con el uso de membranas nanoposadas soportadas sobre sustratos de bajo costo e integrables en circuitos electrónicos, representa una metodología novedosa y original para la síntesis de redes nanoestructuradas 3-D para aplicaciones en la absorción de señales hiperfrecuencias.

Esta tesis está constituida por cuatro capítulos, donde el primero contiene, tanto los antecedentes generales de los nanocompuestos basados en redes 3-D de nanoestructuras interconectadas, como el marco teórico de la problemática del presente trabajo. En el segundo capítulo se detalla la metodología experimental utilizada para la fabricación de los nanocompuestos basados en ópalos inversos y las técnicas experimentales de caracterización. El tercer capítulo está orientado a la discusión y al análisis de los resultados obtenidos en la investigación. En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones de la investigación realizada y se discuten sus perspectivas para trabajos futuros. Al final de esta tesis se cuenta con las referencias bibliográficas que la sustentan.

Objetivos

Objetivo General

- Sintetizar nanocompósitos de redes interconectadas de cobalto y níquel a base de estructuras opalinas para aplicaciones en absorción de micro-ondas ó señales hiperfrecuencias.

Objetivos Particulares

- Preparar soportes metálicos libres de rugosidades para futuro auto-ensamblado de nanopartículas.
- Sintetizar membranas nanoporosas con estructura opalina mediante ensambles de nanopartículas poliméricas por técnicas de auto-ensamblado.
- Realizar depósitos electroquímicos de cobalto y níquel dentro de las estructuras tridimensionales con forma opalina a base de nanopartículas poliméricas.
- Obtener las estructuras de ópalos inversos mediante la disolución de las membranas poliméricas, para su posterior caracterización por microscopía electrónica de barrido.
- Analizar las propiedades de absorción de micro-ondas mediante el uso de un analizador vectorial de redes.

Justificación

Actualmente los materiales nanoestructurados 3-D ofrecen la posibilidad de ser utilizados en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas, tales como en el sector energético, la electrónica flexible, el sensado químico-resistivo, la medicina, así como en aplicaciones para el procesamiento y absorción de señales de alta frecuencia. Particularmente, el desarrollo de dispositivos para este último tipo de aplicaciones requiere de materiales a gran escala que sean capaces de procesar señales en un rango específico de frecuencias. Para este fin es necesario que tales estructuras cuenten con fibras interconectadas en el rango de los nanómetros y del orden de la longitud de penetración de piel del material, de manera que las pérdidas de la señal debido a su condición eléctrica sean mínimas. El interés en las redes 3-D interconectadas reside en la posibilidad de fabricación a gran escala y a bajo costo. Además, la fabricación de este tipo de nanoestructuras interconectadas puede llevarse a cabo por medio de la electrodeposición, la cual es una técnica de especial interés para la síntesis de materiales en la nanoescala debido a su simpleza, reproducibilidad y versatilidad en el uso de una amplia gama de materiales magnéticos y aleaciones que pueden ser utilizados. Por consiguiente, el uso de estas técnicas experimentales en conjunto con los materiales en cuestión representan una opción viable para la fabricación de redes 3-D interconectadas de materiales ferromagnéticos, con un menor consumo energético, y capaces de presentar propiedades para el sensado magnético y la absorción de señales hiperfrecuencias.

Hipótesis

La síntesis por electrodeposición de nanocompuestos basados en redes 3-D interconectadas con estructura tipo ópalo inverso, será posible mediante el uso de ensambles de nanopartículas poliméricas sobre sustratos de bajo costo usados en la industria de la electrónica. Mediante el uso de técnicas de pulido mecánico y electropulido será posible reducir drásticamente la rugosidad de las películas metálicas sobre estos sustratos comerciales, para así obtener redes interconectadas metálicas de mejor calidad y con espesores de varias decenas de micrómetros. Este tipo de materiales nanocompuestos son convenientes para su uso en aplicaciones de absorción de señales hiperfrecuencias.

Capítulo 1

Antecedentes y marco teórico

1.1. Nanocompuestos y redes tridimensionales magnéticas

El desarrollo de nuevos materiales con propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas novedosas y multifuncionales implica la habilidad de producir estructuras complejas que puedan cumplir tareas de formas más eficientes. Para esto, materiales definidos como nanocompuestos, emplean las propiedades combinadas de su construcción individual y su interacción mutua. Entre estas se destacan los materiales con una mayor tasa de descomposición de contaminantes, materiales sensitivos, así como selectivos y aquellos que logren mejorar los sistemas de almacenamiento y transporte energético [14–16]. Por otro lado, nuevas líneas de investigación están desarrollando estudios con el fin de obtener nanomateriales en tres dimensiones (3-D).

Los nanocompuestos son estructuras sólidas con dimensiones macroscópicas que pueden estar constituidos de dos o más fases orgánicas/inorgánicas en donde al menos una de estas es del rango nanométrico y se clasifican en tres categorías dependiendo de su matriz, como nanocompuestos metálicos, cerámicos o poliméricos [17]. De manera general, los nanocompuestos demuestran tener propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, electroquímicas, catalíticas y estructurales distintas a aquellas constituidas por sus componentes individuales [18], en donde cada una de estas propiedades presenta un incremento. Además, las interfases entre los distintos materiales desempeñan un papel fundamental en la mejora o limitación de las propiedades generales del sistema [19].

En el caso de los nanocompuestos de ópalo inversos, estos tienen como matrices redes po-

liméricas de partículas esféricas en arreglos hexagonales compactos, conocidos como cristales coloidales [14], en donde se llenan los espacios intersticiales con materiales metálicos [16,20]. De manera general, las arquitecturas 3-D interconectadas son de gran importancia pues tienen la capacidad de ser utilizadas en un gran rango de aplicaciones, por ejemplo, para sistemas de cosecha y almacenamiento energético, dispositivos de sensado electrónico, actuadores, instrumentos computacionales, estructuras catalíticas y dispositivos bio-analíticos [9, 21, 22]. Algunas de las estructuras 3-D útiles para estas aplicaciones son los arreglos interconectados de nanoalambres, nanotubos y nanofibras [21, 23] y, recientemente, una geometría novedosa y de gran interés son los materiales nanoestructurados en forma de ópalos inversos [15,24]. Estas estructuras, además de contar con periodicidad, alta difracción de luz, permeabilidad de fluidos, baja densidad y gran relación área superficial/volumen [25, 26] también cuentan con propiedades magnéticas atípicas, las cuales dependen fundamentalmente de su dimensión, morfología y ordenamiento, lo que proporciona a los sistemas de ópalos inversos comportamientos magnéticos únicos, reportados principalmente con materiales de Ni y Fe [23, 27] en donde, los campos de saturación y coercitivos aumentan al reducir el tamaño de los poros hasta llegar a una medida crítica en la que estos campos comienzan a decrecer. Por otro lado, el estudio de las propiedades de absorción de estas estructuras se ha enfocado, en su mayoría, a materiales de Ni, y NiFe_2O_4 [13, 28] en donde la pérdida de reflexión aumenta de acuerdo al espesor de los sustratos de ópalos inversos. Cabe mencionar que este tipo de estructuras ya han sido utilizadas para aplicaciones en la fabricación de electrodos de Ni-NiO de súper capacitores (ultra capacitores) que sirven como fuentes de energía primarias o secundarias en vehículos eléctricos y equipos industriales [29, 30]. También nanocompuestos modificados de $\text{CoSO}_4\text{-TiO}_2/\text{BiVO}_4$ han logrado separar moléculas de agua de contaminantes mediante procesos adsorbentes y catalíticos [31, 32].

Actualmente, la fabricación de nanoredes 3-D y algunas estructuras complejas se lleva a cabo mediante dos técnicas distintas, una de ellas es la nanolitografía mientras que la otra es el auto-ensamblado de cristales coloidales. La nanolitografía ha sido utilizada para grabar sobre sustratos sólidos a escalas pequeñas con alta precisión, sin embargo, este método es lento, costoso y capaz de producir estructuras delgadas de algunas pocas capas nanométricas [9, 21]. Por otro lado, el auto-ensamblado de cristales coloidales para la fabricación de nanoestructuras de ópalo inverso, es simple, económico y capaz de producir cientos de capas estructurales. Por este

motivo, grupos de investigación científica han utilizado este procedimiento para la fabricación de estructuras por medio de la monodispersión de partículas esféricas de silicio, poliestireno y poli(metacrilato de metilo) con diámetros menores de cien nanómetros hasta algunos pocos micrómetros y llenando los espacios intersticiales mediante procesos de electrodeposición con materiales metálicos de cobre, titanio, níquel y óxidos de níquel-hierro [33–36], aunque también existen técnicas de llenado de los intersticios por medio de procesos de cavitación capilar a alto vacío de materiales en condiciones de sol-gel y métodos hidrotermales [3].

Por otro lado, la reciente necesidad de proteger dispositivos electrónicos y sistemas biológicos ha llamado la atención de la investigación científica y se han desarrollado materiales absorbentes de ondas electromagnéticas [28,37,38]. Estos materiales, además de ser ligeros y delgados deben contar con una alta capacidad de absorción y ser adaptables a distintas frecuencias para hacerlos materiales multifuncionales, por lo que deben cumplir dos requisitos fundamentales. El primero de ellos es la coincidencia de impedancia entre el espacio libre y la superficie del material, para evitar que una onda incidente sea totalmente reflejada, mientras que el segundo requiere que los materiales exhiban una fuerte y rápida pérdida magnética y/o dieléctrica para que estos absorban tanta señal como les sea posible. De manera general, los materiales magnéticos con distintos tipos de estructuras han logrado generar un comportamiento absorbente de señales. Entre estas se destacan los arreglos de nanoesferas de CdSe [38], nanopartículas corazón/coraza de Ni/Cu, estructuras hexagonales de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ [39], dendritas jerárquicas de Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y Fe [40] y nanocompuestos de $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -Paraffin [41], $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [42]. Asimismo, estructuras de ópalos inversos magnéticos tienen la capacidad de absorber señales hiperfrecuencias utilizando ferritas de níquel (NiFe_2O_4) [13,28,41].

1.2. Electrodeposición

La electrodeposición es una técnica simple y económica para la fabricación de materiales nanoestructurados. Consiste en la reducción de cationes metálicos en solución acuosa sobre una superficie conductora. La reducción de los cationes tiene lugar mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre un ánodo y un cátodo inmersos en un electrolito.

En la Figura 1-1, se puede observar el comportamiento de un metal que ha sido sumergido

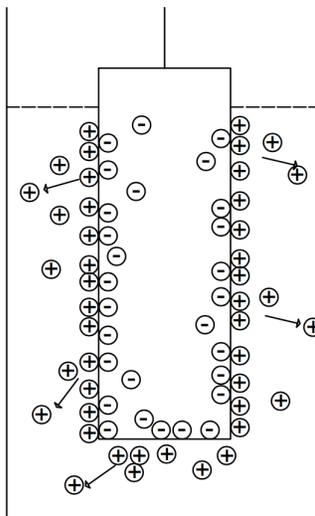


Figura 1-1: Establecimiento espontáneo de cargas en interfase de un metal inmerso en una solución electrolítica.

en una solución electrolítica, en donde las cargas del electrólito establecen una interfase con el metal. Este fenómeno es aprovechado para realizar el proceso de electrodeposición en donde se experimenta un intercambio de iones metálicos cargados positivamente (M^{z+}) en solución, con una fase metálica de iones (M). El proceso de intercambio puede ocurrir a distintas velocidades, por lo que se asume que las condiciones son tales que más iones M^{z+} abandonan la fase metálica y migran hacia el electrólito a mayor velocidad.

Este fenómeno genera una carga negativa ($-Q_M$) en la fase metálica debido al exceso de electrones y como resultado esta carga negativa atrae a los iones positivos de la solución generando una carga opuesta de igual magnitud (Q_S) en la interfase solución-metal. Esta carga Q_S frena la tasa en que los iones de la fase metálica migran hacia el electrólito y acelera la manera en la que los iones M^{z+} contenidos en la solución entran a la estructura cristalina del metal. Una vez pasado cierto tiempo se produce un equilibrio dinámico entre los iones del metal y la solución, entendiéndose como



en donde z es el número de electrones involucrados en la reacción. En este caso, la ecuación 1.2.1 vista de izquierda a derecha es llamada reducción ya que consume electrones, mientras que vista de manera inversa, la reacción libera electrones considerándose entonces como una oxidación.

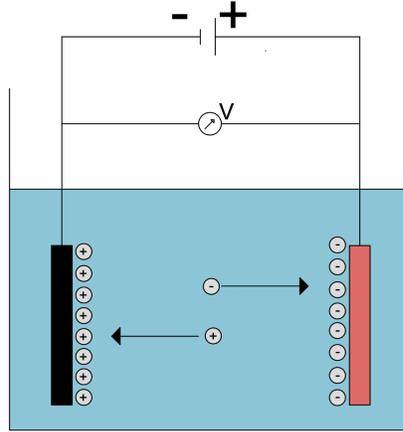


Figura 1-2: Representación esquemática de una celda electroquímica.

En el equilibrio dinámico, el número de iones M^{z+} que entran a la estructura cristalina es igual al número de iones que salen hacia la solución. De esta manera en la interfase la carga es neutral ($Q_S = -Q_M$), lo que genera una diferencia de potencial $\Delta\phi$ entre el potencial del metal (ϕ_M) y el potencial de la solución (ϕ_S). Esta diferencia de potencial tiene un valor fijo para cada metal (a temperatura y pH controlado) [43]. Por lo anterior, bajo condiciones de equilibrio no ocurrirá reacción alguna a menos que el sistema sea sometido a un potencial eléctrico negativo, en donde los electrones comenzarán a fluir desde el metal hacia la solución, lo que atraerá a los iones positivos a esta estructura y ocurrirá la electrodeposición. En caso contrario, si el sistema se conecta a un potencial eléctrico positivo, se generará una carga positiva en el metal y se dará una repulsión de los iones positivos de la solución con el metal. En la Figura 1-2 se puede observar como las cargas positivas y negativas, al estar inmersas en una celda electroquímica y aplicar una diferencia de potencial, se dirigen a los electrodos con carga opuesta.

Para conocer la cantidad exacta de material que ha sido depositado se utilizan las dos leyes para la electrólisis, descritas por Michael Faraday en 1834. La primera ley menciona la relación directamente proporcional entre la masa depositada sobre un electrodo y la cantidad de corriente eléctrica que pasa a través del electrólito, mientras que la segunda ley establece la equivalencia que hay entre el peso molecular de las sustancias liberadas y la cantidad de corriente eléctrica aplicada [44]. Esto se expresa de forma matemática como:

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \left(\frac{M}{z}\right) \quad (1.2.2)$$

en donde m representa la cantidad de masa que se adhiere a la superficie del electrodo, Q es la cantidad de carga total que pasa a través de la solución electrolítica, M la masa molar de la sustancia depositada y F la constante de Faraday, la cual representa la cantidad de carga eléctrica llevada por un mol ($F= 96.485$ C/mol).

En el caso simple en que la corriente aplicada sea una constante, la carga total se puede representar como $Q = I \cdot t$, de manera que la ecuación 1.2.2 se convierte en

$$m = \left(\frac{I \cdot t}{F} \right) \left(\frac{M}{z} \right) \quad (1.2.3)$$

en donde I es la corriente eléctrica aplicada y t el tiempo total en que se aplicó la corriente. Por otra lado, si la corriente en el proceso de electrodeposición no es constante, se puede determinar la carga integrando al área bajo la curva, es decir:

$$Q = \int I dt \quad (1.2.4)$$

1.3. Absorción de micro-ondas

La capacidad de un material para presentar absorción de micro-ondas, consiste en un proceso que determina el rendimiento eléctrico de un componente al medir su corriente y voltaje. Algunos sistemas son diseñados específicamente para la transmisión de señales con contenido informático, en donde la señal transmitida de un punto a otro debe presentar una eficiencia máxima así como una mínima distorsión.

1.3.1. Analizador vectorial de redes

En el área de las hiperfrecuencias, el análisis de redes es una de las pruebas más comunes e importantes para la caracterización de dispositivos usados en comunicaciones satelitales o, en su defecto, para aplicaciones de dispositivos más simples como la amplificación o filtrado de señales electromagnéticas [1]. Los dispositivos designados a estas mediciones se conocen como analizadores vectoriales de redes (vector network analyzer) o VNA por sus siglas en inglés. Estos equipos ejecutan mediciones con una gran eficiencia y precisión en la amplitud y fase de señales en modos de frecuencia y barrido de potencia de materiales a escala industrial y de

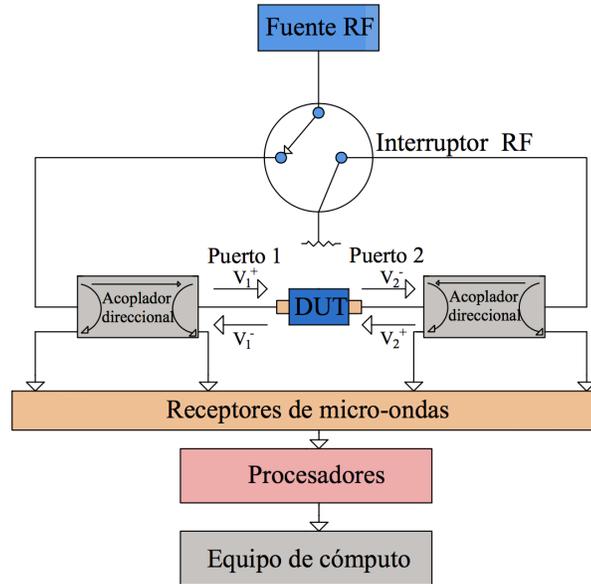


Figura 1-3: Representación esquemática del funcionamiento de un equipo VNA [1].

laboratorio, en donde las mediciones son utilizadas para estudiar propiedades de los materiales. En la Figura 1-3 se puede observar el modelo básico de un VNA, en donde la fuente de radio frecuencias (RF) genera la señal que es aplicada al dispositivo de prueba y el interruptor de RF permite el paso de señal a uno de los puertos. Los acopladores se utilizan para la separación de señales y miden la señal incidente que será usada como referencia. En algunos casos, los receptores de micro-ondas son utilizados para convertir la señal de RF a una frecuencia más baja y la información de magnitud y fase de la señal se extrae utilizando un convertidor analógico a digital. Posteriormente, se realiza la corrección de errores y se muestran los datos de medición.

Un equipo VNA puede ser utilizado para caracterizar redes de uno, dos o multi-puertos. En los arreglos de un solo puerto se puede describir al sistema de manera que A^+ es la amplitud de la onda incidente y A^- la amplitud de la onda reflejada. La relación entre la onda de voltaje incidente V^+ que se propaga desde el VNA al dispositivo de prueba (device under test) o DUT, por sus siglas en inglés, hasta la onda de voltaje reflejada V^- desde el DUT al VNA se denomina coeficiente de reflexión (Γ). Entonces Γ proporciona información de respuesta de la red [1] y se describe como se ve en la ecuación 1.3.1

$$\Gamma = \frac{A^+}{A^-} \quad (1.3.1)$$

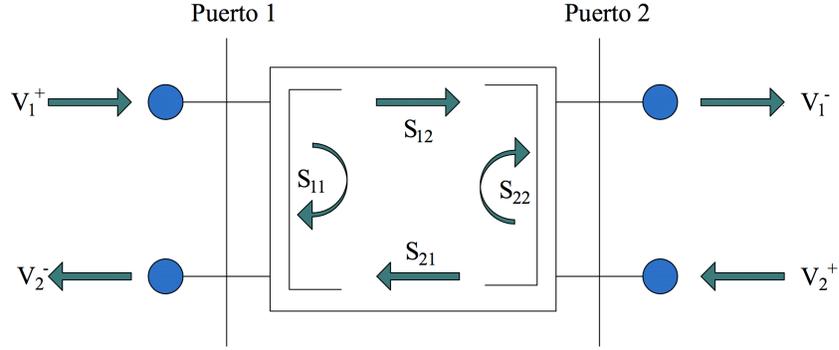


Figura 1-4: Representación esquemática de arreglos en VNA de dos puertos.

De igual manera ocurre en redes de dos puertos, como se muestra en la Figura 1-4 en donde existe una transmisión entre los puertos 1 y 2, además de las reflexiones en cada puerto. Estos parámetros están definidos como las relaciones de las cantidades de onda incidentes y transmitidas y en el caso de dos puertos existen cuatro parámetros de dispersión S_{11} , S_{12} , S_{21} , y S_{22} , necesarios para la completa caracterización de la red. En donde S_{11} y S_{22} son los coeficiente de reflexión en los puertos 1 y 2, respectivamente. Mientras que S_{12} y S_{21} representan los coeficientes de transmisión entre los puertos 1 y 2. Estos parámetros pueden ser escritos en una matriz de dispersión como [1]:

$$\begin{pmatrix} V_1^- \\ V_2^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1^+ \\ V_2^+ \end{pmatrix} \quad (1.3.2)$$

En donde V_1^- y V_2^- son las ondas reflejadas y V_1^+ y V_2^+ son las ondas incidentes en los puertos 1 y 2, respectivamente.

En el caso en que no exista reflexión de los puertos 1 y 2 ($S_{11}=S_{22} = 0$), la matriz de dispersión sera:

$$\begin{pmatrix} V_1^- \\ V_2^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & S_{12} \\ S_{21} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1^+ \\ V_2^+ \end{pmatrix}, \quad (1.3.3)$$

de donde se podrán obtener los parámetros de dispersión para la transmisión de los puertos 1 a 2 y 2 a 1, como:

$$S_{12} = \frac{V_1^-}{V_2^+}, \quad S_{21} = \frac{V_2^-}{V_1^+}. \quad (1.3.4)$$

De manera general estos parámetros en multi-puertos, con coeficientes de reflexión iguales a cero, pueden ser escritos como [1]:

$$S_{mn} = \left. \frac{V_m^-}{V_n^+} \right|_{V_{m \neq n}^+}. \quad (1.3.5)$$

Capítulo 2

Metodología experimental

En este capítulo, se detalla la metodología y técnicas utilizadas en la fabricación de los nanocompuestos con forma de ópalo inverso. Se inicia describiendo los procesos experimentales para la preparación de los sustratos de cobre mediante técnicas de pulido mecánico y electropulido. Enseguida, se describen los métodos necesarios para llevar a cabo la polimerización de las nanopartículas coloidales así como el auto-ensamblado de las mismas. Posteriormente, se explica el proceso de electrodeposición y crecimiento de estructuras dentro de membranas nanoporosas. Por último, se describen los métodos utilizados para la caracterización estructural y de absorción de micro-ondas de los nanocompuestos mediante microscopía electrónica de barrido y análisis vectorial de redes, respectivamente.

2.1. Pulido mecánico

El pulido mecánico es un proceso de remoción de material de una superficie de forma controlada por medio de un dispositivo compuesto por una matriz bidimensional de pequeñas partículas duras de forma regulares e irregulares, conocidas como abrasivos. Estos componentes deben presentar mayor dureza comparada con la pieza de trabajo, de lo contrario no se podrá remover material alguno de la cara metálica [45]. En este proceso, piezas metálicas se someten al contacto contra paños rotatorios (Figura 2-1), impregnados con suspensiones de agua o alcohol con partículas abrasivas. Algunos de los abrasivos más utilizados son el carburo de silicio (SiC), el óxido de aluminio (Al_2O_3) y las pastas de diamante.

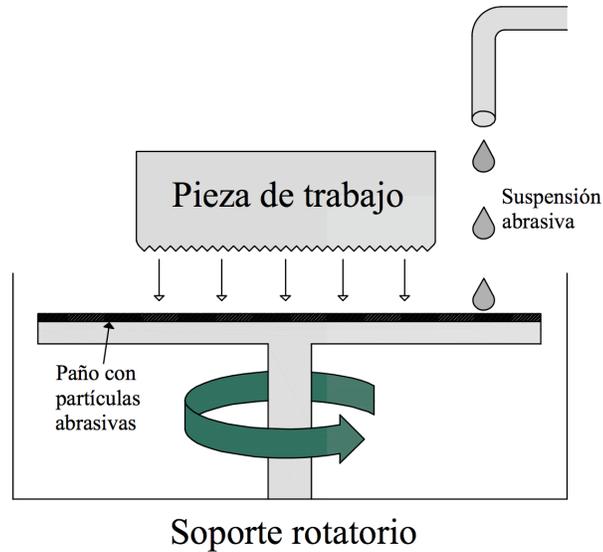


Figura 2-1: Representación esquemática de equipo para pulido de metales mediante desbaste por partículas en disco rotatorio.

2.2. Electropulido

El electropulido es un proceso electroquímico para metales y aleaciones que proporciona un acabado brillante con baja rugosidad superficial. Además, elimina las tensiones residuales y las líneas de desbaste [46]. Este proceso puede ser empleado en grandes áreas, utilizando celdas electroquímicas simples, como se muestra en la Figura 2-2, sin la necesidad de abrasivos o partículas coloidales como en los procesos de pulido mecánico, por lo que no existe el riesgo de contaminar las superficies de las muestras con partículas residuales [47].

Con el objetivo de eliminar la diferencia de altura de las zonas elevadas (picos) y bajas (valles) del sustrato, la superficie de los metales se somete a un proceso de difusión controlada en donde, dependiendo del gradiente de concentración, se forma una disolución electroquímica selectiva. La eficiencia del electropulido se determina mediante el valor de corriente límite, este valor establece la tasa de transferencia de masa de la capa metálica a la solución electrolítica. Además, la transferencia iónica está relacionada directamente con la geometría del ánodo, la temperatura de reacción y movimiento iónico relativo.

En esta técnica se utilizan electrólitos a distintas concentraciones como el ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido crómico (H_2CrO_4) [46, 48], con lo cual se ha logrado un pulido suave en materiales metálicos de aluminio, cobalto, oro, cobre, plata, paladio,

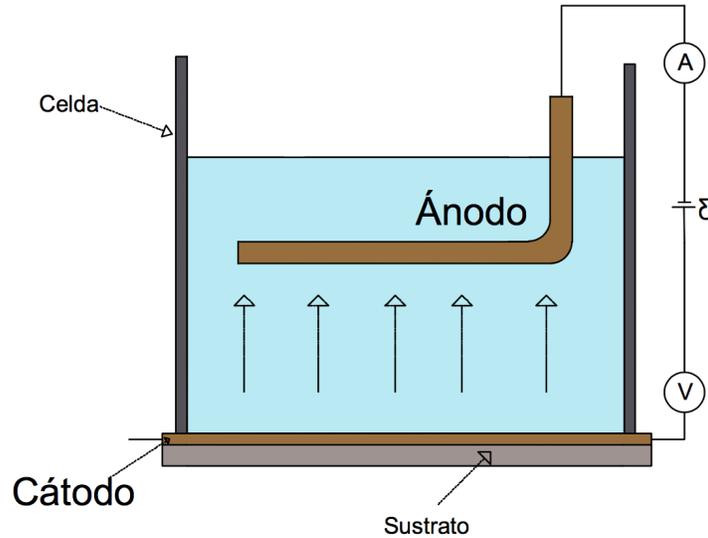


Figura 2-2: Representación esquemática de celda electroquímica para electropulido de metales.

platino, titanio, así como hierro, incluyendo aceros aleados, aceros al carbono, hierro fundido, ferrosilicios y aceros inoxidable, por mencionar algunos [49]. Por otro lado, existen procesos en donde se realiza el electropulido utilizando H_3PO_4 en un rango de temperaturas de 65 a 80 °C. En el caso del cobre, algunas veces se añaden componentes como metanol o etilenglicol que reducen los defectos entre la interfase de la solución de ácido fosfórico y la cara metálica [50, 51]. En el caso de la Figura 2-3 se puede ver la superficie de una aleación de NiTi antes y después de ser electropulida mediante el paso de una diferencia de potencial de 0 – 20 V con incrementos de 0.05 V/s en un electrolito de H_2CrO_4 [2], en donde la rugosidad inicial es eliminada casi por completo.

2.3. Síntesis coloidal

El proceso de síntesis coloidal es una técnica considerada desde del enfoque *Bottom-Up* para la síntesis de nanopartículas. Realizada por primera vez en el siglo XIX cuando Michael Faraday la utilizó para la elaboración de nanopartículas coloidales de oro. Hoy en día este proceso se usa para elaborar distintos tipos de nanopartículas en medios acuosos y no acuosos [52]. Cabe mencionar que este procedimiento es uno de los métodos de síntesis química con requerimientos menos sofisticados, bajas temperaturas de operación, versatilidad en los procedimientos,

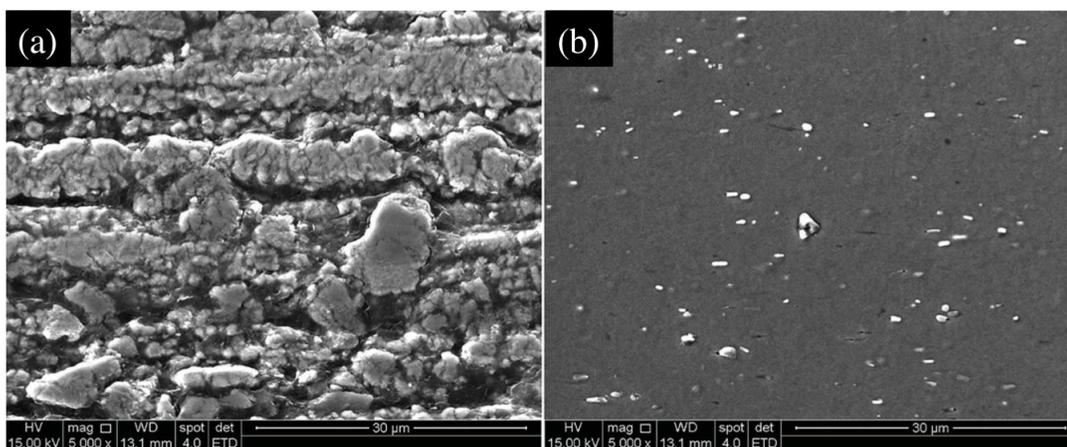


Figura 2-3: Imágenes por microscopía electrónica de barrido de la rugosidad superficial de aleaciones de NiTi (a) antes y (b) después de proceso de electropulido. Figura adaptada de [2].

auto-ensamblado de nanoestructuras, otorga una mayor cantidad de producto terminado y, en general, rutas de síntesis más sencillas y económicas. Esta es por consiguiente, la técnica utilizada en este trabajo para la síntesis de nanopartículas poliméricas para su posterior auto-ensamblado en forma de membranas nanoporosas, convenientes para su uso en la fabricación de nanocompuestos a base de ópalo.

Existen diversas formas y tamaños de estructuras como se ve en la Figura 2-4. Entre estas se destacan las esféricas, tubulares, de fibras, rodillos y placas, aunque también pueden ser encontradas en formas regulares e irregulares [53]. La síntesis ocurre, generalmente, dentro de reactores cristalinos de tres ó más bocas como se muestra en la Figura 2-5, en donde se introducen los precursores a temperatura, pH y agitación controlada. En algunos casos es necesario la presencia de atmósferas de gases inertes, como nitrógeno o argón, para evitar la oxidación de los precursores; la temperatura se alcanza mediante hornos o parrillas y se monitorea por termómetros de mercurio, alcohol o electrónicos mientras que la agitación se genera por dispositivos magnéticos o aspas de teflón. Una vez que se mezclan todos los componentes necesarios y la reacción comienza, se da origen a un proceso de nucleación, en el que átomos y/o moléculas se unen con el objetivo de formar un sólido, en donde la concentración del soluto y la temperatura son variables que afectan directamente la nucleación y crecimiento de las partículas [53, 54].

De este modo sistemas conocidos como emulsiones son utilizados para la síntesis de partículas poliméricas. Las emulsiones constan de dos fases líquidas parcialmente miscibles entre ellas;

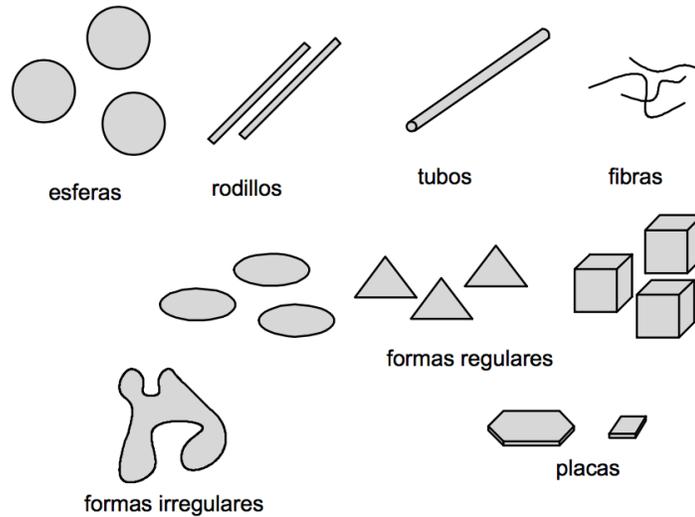


Figura 2-4: Formas más comunes de estructuras obtenidas mediante síntesis coloidal.

una de estas fases es dispersada en la otra, formando glóbulos con tamaños desde 100 nm hasta algunos pocos micrómetros. Al líquido atrapado en los glóbulos se le conoce como fase dispersa, mientras que el líquido que atrapó dichos glóbulos es la fase continua [53].

En el caso en que los glóbulos dispersados tengan tamaños menores a los 100 nm, se tiene entonces una microemulsión. Estas son utilizadas como la ruta de síntesis para nanopartículas dentro de los glóbulos de la emulsión [55]. También se debe mencionar que en los procesos de síntesis coloidal, en la mayoría de los casos, los líquidos precursores se estabilizan mediante el uso de surfactantes o tenso-activos. Estos reducen la tensión superficial existente entre un fluido y otro. De manera general, existen cuatro tipos de surfactantes [56]. Estos se pueden ver en la Tabla 2-1, en donde todos ellos, han sido utilizados para la síntesis de nanopartículas poliméricas de latex. En el caso de los tenso-activos catiónicos y aniónicos, estos se ionizan una vez inmersos en solución y cuentan con grupos hidrófobos cargados de forma positiva y negativa, respectivamente. En el caso de los tenso-activos anfóteros, estos poseen grupos cargados tanto positivamente como negativamente y actúan dependiendo del medio en el que se encuentren. Por ejemplo, en medio básico son aniónicos y en medio ácido son catiónicos. Por último, los surfactantes no iónicos se solubilizan mediante un efecto combinado de grupos hidrófilos y producen una ionización que estabiliza la emulsión.

Cabe mencionar que la obtención de estructuras de poliestireno, policarbonato y poli (meta-

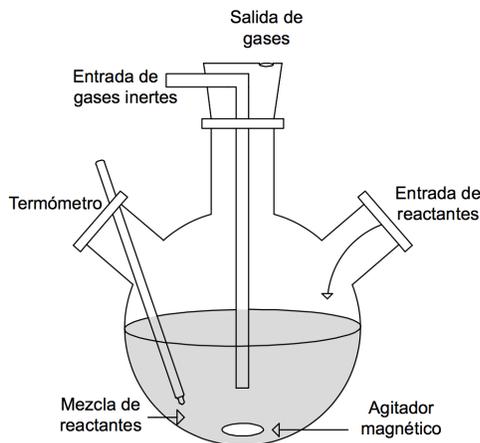


Figura 2-5: Reactor químico típico para síntesis de nanopartículas.

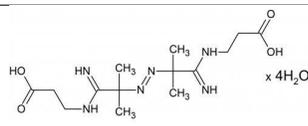
crilato de metilo) es mediante un mecanismo de reacción por radicales libres. Este es el método más antiguo de síntesis polimérica e implica la adición continua de unidades monoméricas a una cadena en crecimiento. Los radicales libres que intervienen en la reacción pueden formarse por medio de diferentes mecanismos que, generalmente, involucran la adición de moléculas iniciadoras [57]. En el caso particular del PMMA, los iniciadores más adecuados son los componentes azo como el V-50, VA-057, azobis isobutironitrilo (AIBN) o en su defecto persulfato de potasio (KPS) [58, 59] y las temperaturas de síntesis varían desde los 55 a 85 °C [60].

Los reactivos utilizados en este trabajo se muestran en la Tabla 2-2, mientras que los detalles experimentales se discutirán en la sección 3.2 del siguiente capítulo.

2.4. Auto-ensamblado de partículas coloidales

En las últimas dos décadas el auto-ensamblado de partículas coloidales ha sido ampliamente estudiado para la fabricación de plantillas de dos y tres dimensiones. Las partículas coloidales más utilizadas son esferas monodispersadas de polímeros como poliestireno y poli(metacrilato de metilo) o, en algunos casos, nanopartículas inorgánicas de óxido de silicio [61]. En nanotecnología, el auto-ensamblado juega un rol importante debido a la capacidad de formar arreglos compactos de moléculas orgánicas y/o nanopartículas, necesarias para la fabricación de dispositivos novedosos [53]. Como su nombre lo indica es la formación espontánea ordenada y termodinámicamente estable, en donde los componentes son de igual forma y tamaño. Este

Tabla 2-1: Distintos tipos de tenso-activos utilizados para la síntesis de nanopartículas poliméricas.

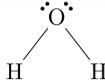
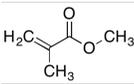
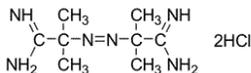
Surfactante	Subgrupos	Ejemplo	Estructura
Aniónico	Sulfatos Sulfanatos Fosfatos	Dodecilsulfato sódico(SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{ONa}$
Catiónico	Nitrógenados Heterocíclicos Aminas	2,2'-azobis (2-metilpropionamidina) dihidrocloreuro (V-50)	$\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3/\text{NH} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{C}-\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array} \quad 2\text{HCl}$
Anfótero	Imidazolinas Sulfobetainas Fosfátidos	2,2'-azobis [N-(2-carboxietil)- 2-metilpropionamidina] (VA-057)	
No iónico	Polioxietilenos Poligliceroles	2,2'-Azobis [2-metil-N-(2-hidroxietyl) propionamida] (VA-086)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3/\text{O} \\ \parallel \quad \quad \diagup \\ \text{C}-\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

proceso se produce por fuerzas de interacción débiles, como lo son las fuerzas de Van de Waals, coloidales y capilares, además de existir contribuciones eléctricas y magnéticas [62]. A causa de estas interacciones débiles, un sistema puede volver rápidamente a un estado en desorden si se ve afectado por el entorno. No obstante, en algunos casos la presencia de alteraciones externas como temperatura, presión, campos magnéticos y eléctricos, por mencionar algunas, pueden influir de manera positiva en el proceso de auto-ensamblado, permitiendo la fabricación de materiales orgánicos e inorgánicos con propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas y ópticas interesantes.

Como se muestra en la Figura 2-6, los procesos de auto-ensamblado se pueden clasificar, de manera general, en dos tipos, estáticos y dinámicos. Los procesos estáticos se refieren a la capacidad de un sistema para adquirir su estado de menor energía y, poder salir de este, únicamente cuando se vea sometido a una afectación externa (ΔE). En este proceso, los componentes siguen el orden de los sustratos, llenando poros o espacios entre partículas (auto-ensamblado directo), ordenamiento en forma de patrones (auto-ensamblado jerárquico) u ordenándose en estructuras compuestas por dos o más constituyentes (co-ensamblado). Por otro lado, el auto-ensamblado dinámico involucra la influencia constante de un agente externo (ΔE_1) proveniente del ambiente. Si esta energía cesa o cambia (ΔE_2), el auto-ensamblado se pierde [53].

Entre los distintos procesos para el auto-ensamblado, el más sencillo es la sedimentación

Tabla 2-2: Reactivos utilizados para la síntesis de partículas de poli(metacrilato de metilo).

Reactivo	Forma lineal	Estructura molecular	Peso molecular (g/mol)
Agua	H ₂ O		18.01
Metil metacrilato MMA	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃		100.12
V-50	[=NC(CH ₃) ₂ C(=NH)NH ₂] ₂ · 2HCl		271.19

gravitacional, técnica que consiste en esperar que un coloide se precipite a lo largo del tiempo. Este proceso puede resultar impráctico ya que la sedimentación puede ocurrir en largos lapsos de tiempo (días o semanas). En cambio, existen procesos en donde, con ayuda de un agente externo, se acelera la tasa de ordenamiento y se reduce drásticamente el tiempo de auto-ensamblado. Por ejemplo, métodos de centrifugación, *spin-coating*, confinamiento físico, técnicas de evaporación y procesos de interferencia agua-aire; siguiendo la ruta de Langmuir-Blodgett [62], como se ve en la Figura 2-7, entre las cuales, las técnicas de evaporación requieren de una menor instrumentación para poder llevarlas a cabo y ofrecen rutas variantes como el *drop-casting* [62], en donde se agregan las partículas coloidales gota a gota sobre sustratos y, mediante calentamiento térmico, se obtiene el cristal coloidal.

2.5. Electrodeposición en membranas porosas

Las membranas porosas son utilizadas como medio contenedor en la fabricación de materiales por medio de electrodeposición de metales (Figura 2-8:a). Existen diversos tipos de membranas, entre ellas se encuentran las de policarbonato, poliéster, poliamida y óxido de aluminio anodizado (AAO) [14, 16, 20], por sus siglas en inglés. Estas son capaces de generar arreglos de nanoalambres y nanotubos debido al diseño interno de los poros [63]; de igual manera membranas de poliestireno y poli(metacrilato de metilo) son utilizadas para fabricar redes 3-D nanoestructuradas con forma de ópalo inverso [23, 24, 27].

Por otra parte, el proceso de crecimiento típico por electrodeposición puede monitorearse

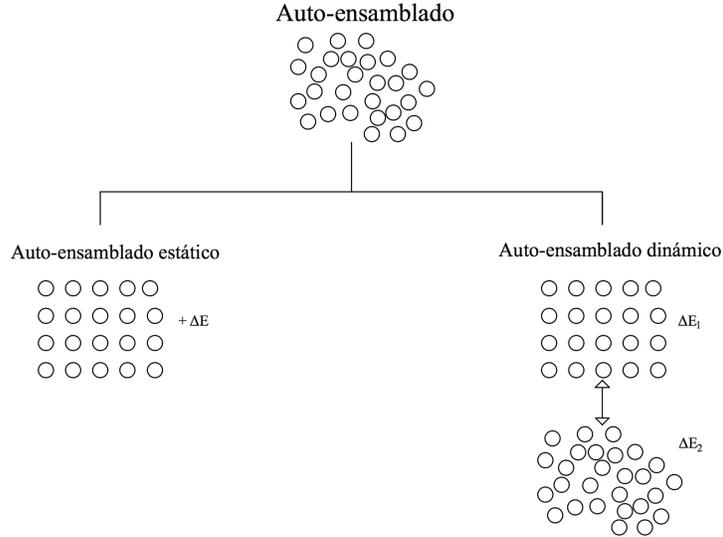


Figura 2-6: Clasificación de tipos de auto-ensamblado. ΔE representa la energía necesaria para sacar de su estado de equilibrio a un sistema con auto-ensamblado estático. Por otro lado, ΔE_1 representa la energía para mantener a un sistema de auto-ensamblado dinámico en equilibrio, si esta cambia de ΔE_1 a ΔE_2 el auto-ensamblado termina.

en tiempo real a partir de la medición de la curva de la corriente transferida al electrodo de trabajo en función del tiempo. Como se observa en la Figura 2-8:b, la primera etapa consiste en la nucleación de la parte inicial de la estructura metálica dentro de los intersticios de la estructura opalina, de manera que los iones en solución experimentan una fuerza de atracción hacia el electrodo de trabajo situado por debajo de la membrana polimérica. Esta etapa se caracteriza por tener un valor máximo en la corriente debido a la alta concentración de iones metálicos al iniciar la electrodeposición. Después, en la segunda etapa se da el crecimiento de las estructuras de ópalos inversos, en este caso la corriente se mantiene relativamente constante conforme pasa el tiempo. Cabe mencionar que la corriente depende de la superficie efectiva de llenado y mientras avanza el tiempo los poros de la membrana van reduciendo su volumen. La etapa tres se da cuando los poros de la membrana se han llenado por completo, lo cual origina un aumento abrupto en la corriente por causa de que el electrodepósito superó la altura de los poros en la membrana, aumentando el área de la superficie conductora efectiva en contacto con la solución electrolítica. En caso de que la electrodeposición continúe, se logra una cuarta etapa en donde los iones son atraídos a la estructura sobresaliente, formando una película metálica y la corriente se estabiliza en su valor máximo.

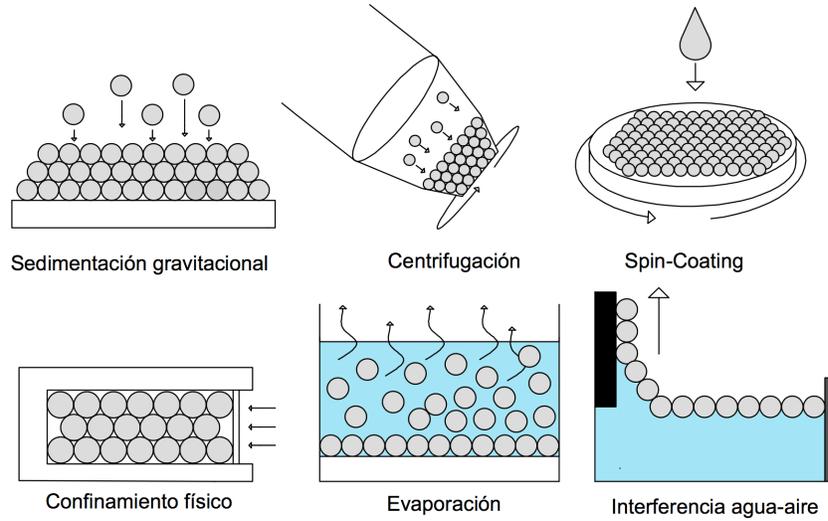


Figura 2-7: Distintas rutas de auto-ensamblado de partículas coloidales.

En este trabajo, las soluciones electrolíticas utilizadas para el crecimiento de nanoredes 3-D interconectadas se pueden observar en la Tabla 2-3. En donde, los iones presentes en los electrolitos se mueven al aplicar potenciales de reducción desde -0.9 a -0.95 V, potenciales que han demostrado ser capaces de depositar materiales metálicos de Co y Ni en la fabricación de estructuras de nanoalambres dentro de membranas de AAO [64].

Tabla 2-3: Soluciones electrolíticas utilizadas en la fabricación de nanoestructuras de ópa-los inversos. Relaciones estequiométricas y potenciales de equilibrio.

Electrólito	Componentes	Potencial de Equilibrio
Cobalto	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (281.1 g/L) + H_3BO_3 (30 g/L)	-0.28 V
Níquel	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (262.8 g/L) + H_3BO_3 (30 g/L)	-0.25 V

2.6. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido o SEM (por sus siglas en inglés), es una técnica inventada en 1937 por Von Ardenne útil para el estudio morfológico a escalas micro y nanométricas, capaz de producir imágenes magnificadas de un sistema en estudio y proporcionar información del tamaño. El principio de funcionamiento de un equipo SEM, como se observa en la Figura 2-9, involucra la generación de un haz de electrones provenientes de un cañón

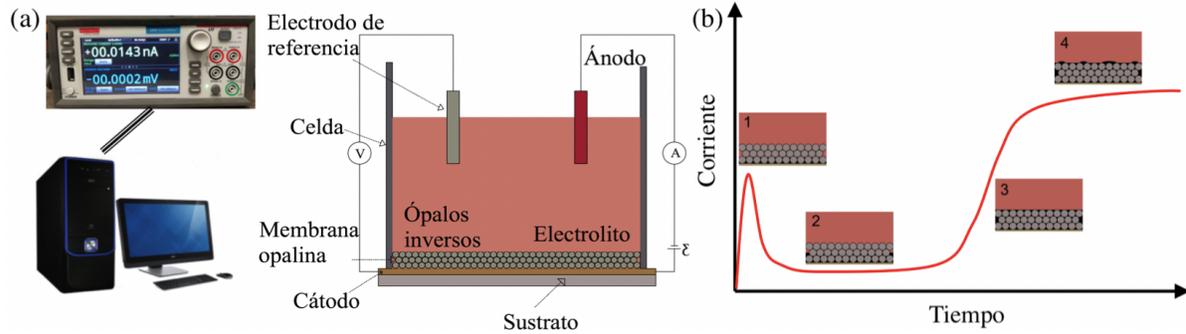


Figura 2-8: a) Representación esquemática del experimento de electrodeposición que consta de una celda electrolítica que contiene la membrana porosa opalina en contacto con su cátodo y el electrolito, el SMU para la aplicación del potencial y una computadora para el control de este instrumento. b) Representación esquemática de las etapas de llenado por electrodeposición (1-4) de los intersticios opalinos con la estructura metálica.

electrónico, generalmente de un filamento de tungsteno (W). Después de la emisión, el haz de electrones es acelerado y modificado por lentes electromagnéticas y aperturas mecánicas que actúan en conjunto para reducir el diámetro del haz y, con las bobinas de barrido, escanear un patrón en los ejes X-Y. En cada locación, la interacción de los electrones sobre la muestra produce, de manera general, dos tipos de dispersión electrónica. El primer tipo se conoce como electrones retrodispersados (backscattered electrons, BSE) que emergen después de experimentar la dispersión y desviación por los campos eléctricos de los átomos en la muestra con una gran fracción de la energía incidente intacta.

La intensidad de la señal de estos electrones aumenta con el número atómico, lo que permite distinguir fases entre un material con distintos elementos químicos. Por otra parte, el segundo tipo de electrones se conocen como secundarios (secondary electrons, SE), estos son electrones que escapan de la superficie de la muestra después de que el haz los haya expulsado de los átomos. Generalmente los electrones secundarios experimentan menor transferencia de energía cinética antes de salir de la muestra en comparación con los electrones retrodispersados [65,66]. Estos electrones generan señales que son recopiladas por detectores particulares que miden de manera individual las señales y los usan para determinar la locación X-Y en un sistema de computo utilizando un nivel de tonalidad de color gris al generar la imagen.

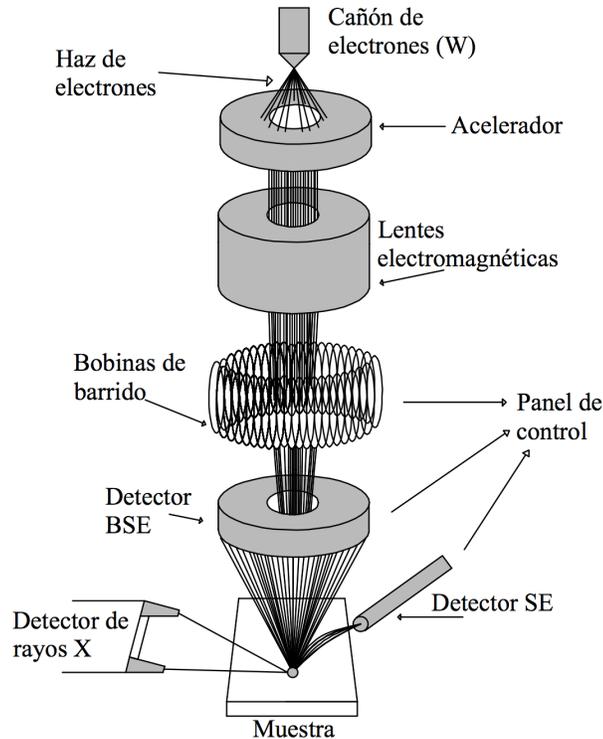


Figura 2-9: Componentes y principios de funcionamiento básicos de un microscopio electrónico de barrido.

Técnica de recubrimiento con oro

En algunos casos la obtención de imágenes claras mediante microscopía electrónica de barrido genera problemas debido al comportamiento no conductor de las muestras, provocando que la superficie de la muestra se cargue por la acción del haz de electrones. Por este motivo, se utiliza una técnica de recubrimiento con oro por evaporación sobre el objeto de estudio dentro de una cámara con vacío, como se muestra en la Figura 2-10. Esto genera una superficie conductora gracias al recubrimiento, permitiendo obtener imágenes detalladas. En este proceso, el tiempo y corriente de deposición de la película fina de oro es fundamental, el recubrimiento debe ser lo suficientemente grueso para permitir la conducción sin cubrir por completo los detalles superficiales de las muestras.

En este trabajo, la caracterización estructural se realizó en el Laboratorio de Microscopía (LAMIC) de la Escuela Nacional de Estudios Superiores, Unidad Morelia con un equipo marca JEOL modelo IT300 y en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) de la

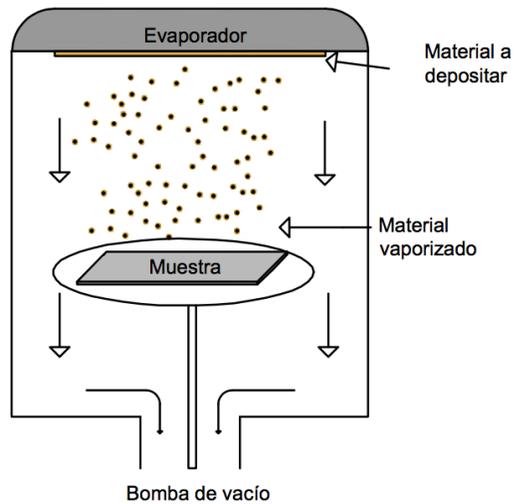


Figura 2-10: Representación esquemática de equipo de evaporación de oro para generación de recubrimientos.

UNAM con un equipo marca JEOL modelo 7600F. Además, en este trabajo se utilizó la técnica de recubrimiento con oro para hacer conductora la superficie de las membranas poliméricas y de esta manera observar el tamaño y acomodo de las partículas de PMMA así como las nanoestructuras de ópalos inversos. Para obtener un recubrimiento delgado y uniforme ha sido necesario aplicar una corriente 20 mA para la evaporación de la placa de oro, por un tiempo de 20 segundos con lo que se agregó un espesor neto de 4 nm en la superficie de la muestra.

2.7. Caracterización de señales: líneas de transmisión

Para el análisis de absorción de señales de los materiales, se han empleado metodologías como la medición de los parámetros de dispersión S con líneas de transmisión de distintas geometrías. Entre ellas, la geometría más simple es la geometría *stripline*. Esta fue desarrollada por primera vez en los años 50 como una alternativa en circuitos para guías de onda y cables coaxiales [1]. Consiste en un conductor central rodeado de material dieléctrico, con planos de tierra metálicos superiores e inferiores.

Actualmente, la miniaturización de los dispositivos ha dado origen a una geometría conocida como *microstrip*. Esta es una estructura aún más simple, con un solo plano a tierra, una línea

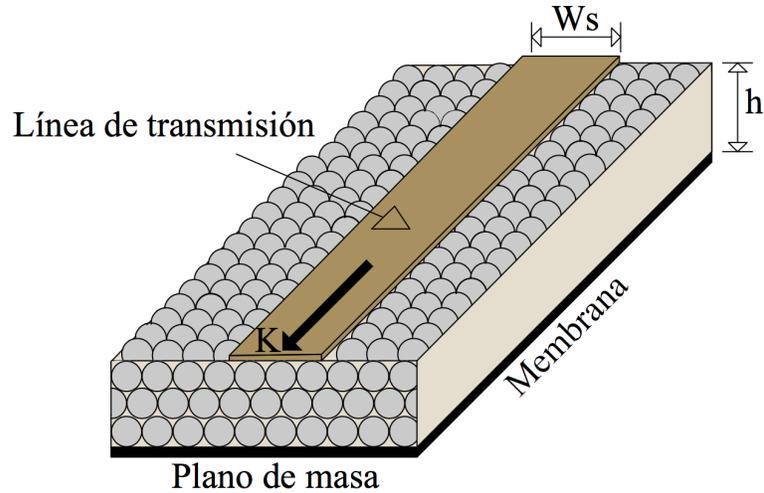


Figura 2-11: Representación esquemática de una red 3-D de ópalos inversos dentro de una membrana de nanopartículas de PMMA con una línea de transmisión colocada sobre el lado libre de la membrana, opuesto al plano de masa. Las dimensiones de la línea de transmisión son tales que $W_s \gg h$.

conductora y una capa dieléctrica que separa al conductor. De esta manera, los conductores están aislados por el material dieléctrico circundante, y se describen como sistemas no-dispersivos que se prestan para el estudio de las hiperfrecuencias. Generalmente, estas líneas se obtienen por procesos de evaporación de oro sobre sustratos nanoporosos, por ejemplo de arreglos de nanoalambres [13].

En este trabajo se ha llevado a cabo una adaptación de la técnica con *microstrip* para los materiales nanocompuestos metálicos con estructura de ópalos inversos y embebidos en su correspondiente matriz polimérica. La Figura 2-11 muestra el diagrama esquemático de un sustrato nanoporoso conteniendo nanopartículas esféricas con una línea de transmisión evaporada sobre su superficie, por donde la señal de hiperfrecuencia es inyectada. En este caso, el ancho de la línea (W_s) es mucho mayor que el espesor del sustrato (h), es decir ($W_s \gg h$), por lo que la energía de la señal se concentra mayormente entre la línea de transmisión y el plano de masa. El vector \vec{k} indica el sentido de propagación de la onda electromagnética, compuesta por un campo eléctrico y uno magnético, que viaja a lo largo de la línea de transmisión.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se describen los procedimientos y resultados obtenidos en cada una de las etapas de fabricación de los nanocompuestos. Se inicia describiendo los procesos de pulido realizados en las placas de baquelita con cobre. Enseguida se detalla la información pertinente a los procesos de construcción de membranas poliméricas. Después, se discuten los datos y características principales de los electrodepósitos. Por último, se determinan las propiedades físicas de las redes 3-D para la absorción de señales.

3.1. Reducción de rugosidad de sustratos por pulido mecánico y electroquímico

Para la síntesis de las membranas porosas, se han preparado sustratos que sirven como cátodo en el proceso de electrodeposición. En este trabajo se han utilizado placas de baquelita como sustratos, por tener en una de sus caras una placa delgada de cobre.

La placas se cortaron con dimensiones de 3 cm de largo por 2.5 cm de ancho, conservando únicamente la cara de cobre de 30 μm aproximadamente. Una vez con las dimensiones adecuadas, los sustratos han sido sometidos a un pulido mecánico en una pulidora marca Dace Technologies modelo Nano 1000T, con el objetivo de eliminar imperfecciones superficiales de gran tamaño como rayaduras y zonas de deformidad plástica, sobre la película de cobre. Esto se realizó con un abrasivo de partículas de alúmina (Al_2O_3 de 500 nm) suspendidas en agua, girando a 300 rpm, en donde al hacer presión de los sustratos contra el paño, la cara de cobre

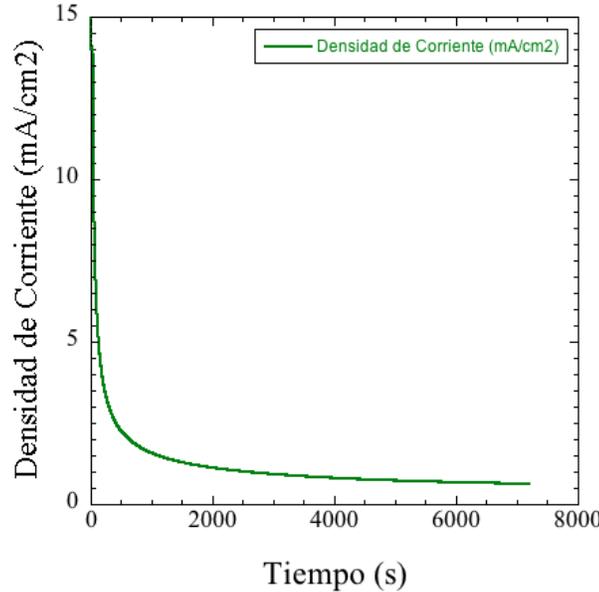


Figura 3-1: Proceso de pulido electroquímico en sustrato de cobre a 1.5 V por 120 minutos.

fue pulida suavemente, obteniendo una superficie análoga a un espejo.

Posteriormente, los sustratos han sido montados en una celda electroquímica y mediante un arreglo a dos puntas, se ha aplicado una diferencia de potencial de 1.5 V que fluye desde el cátodo hasta el ánodo a través de un electrólito de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85% en peso por 120 minutos. Por último, los sustratos han sido limpiados con agua destilada y bidestilada, garantizando su limpieza antes de ser cubiertos con el coloide. El tratamiento de pulido mecánico en la superficie de la cara de cobre elimina imperfecciones comparado con una muestra sin alteración alguna. En este caso, al ser un pulido mediante partículas de alúmina se generan líneas de desbaste de hasta $50 \mu m$ de largo. Por esta razón, los sustratos se han sometido a un segundo tratamiento.

El proceso de pulido electroquímico con ácido fosfórico arranca átomos de las partes rugosas de la cara metálica. Mediante este procedimiento se ha obtenido una superficie lisa, con imperfecciones menores a los $5 \mu m$ de largo. La Figura 3-1, representa el proceso de pulido electroquímico, lo que ocasionó la migración de los iones del cobre en los puntos más altos del sustrato (picos) a causa de una mayor densidad de corriente en comparación a las zonas más bajas (valles). Al remover los picos, se observa la disminución en la corriente, dando inicio a la pasivación del cobre [48]. En esta etapa, la tasa de disolución del material iguala la tasa de



Figura 3-2: Sustratos de cobre con distintos acabados superficiales. Las muestras se observan de izquierda a derecha: sin tratamiento superficial, pulido mecánico y electropulido.

difusión de los iones, limitando la transferencia de material a la solución y dando lugar a una remoción uniforme en toda la superficie del sustrato.

De acuerdo con la Figura 3-2 se pueden observar tres muestras de cobre con distintos acabados superficiales. La primera de ellas, vistas de izquierda a derecha, es una placa de baquelita con cobre que únicamente ha sido cortada con las dimensiones mencionadas anteriormente, y no presenta brillo alguno. La placa central es una muestra en donde se ha aplicado pulido mecánico, en este caso algunas muestras aún presentan rayaduras. Por último, en la muestra ubicada del lado derecho se ha realizado un pulido electroquímico. En este caso se puede observar que la muestra presenta un brillo superior comparada con las muestras anteriores. Además, presenta una marca de forma rectangular en donde se ha realizado el pulido electroquímico, esta zona tiene una menor rugosidad causada por el contacto del ácido fosfórico dentro de la celda electroquímica con el sustrato.

En contraste con lo mencionado anteriormente, en la Figura 3-3, se puede observar la diferencia entre los acabados de las caras metálicas de los sustratos mediante microscopía electrónica de barrido. Para los sustratos que no recibieron acabado alguno (Figura 3-3:a) se notan zonas irregulares con picos y valles. En cambio, los sustratos con un pulido mecánico (Figura 3-3:b) presentan rayaduras causadas por la acción de las partículas coloidales de alúmina con la muestra. En el caso de los sustratos expuestos a un segundo tratamiento (Figura 3-3:c y Figura 3-3:d), el electropulido elimina de manera efectiva las líneas causadas por desgaste, permite una superficie libre de rugosidades y, en general, una superficie uniforme.

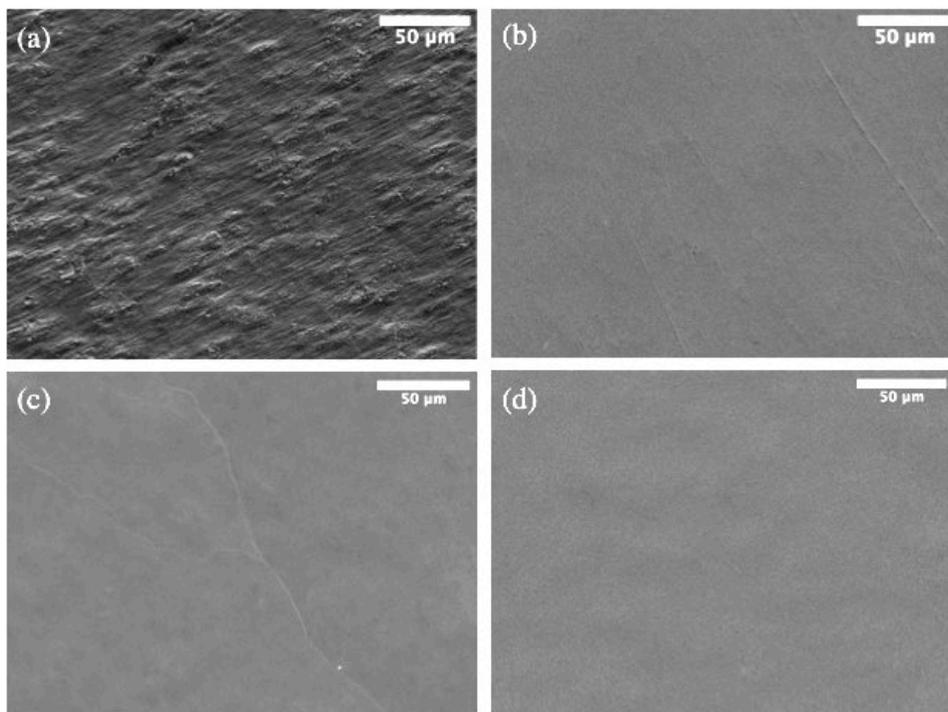


Figura 3-3: Vista superficial de los acabados en sustratos de cobre; a) sin acabado, b) sustrato con pulido mecánico por nanopartículas de alúmina, c) sustrato con pulido electroquímico por 15 minutos y d) sustrato con pulido electroquímico por 120 minutos.

3.2. Fabricación de sustratos poliméricos

En el caso particular de PMMA, la síntesis de nanopartículas se ha llevado a cabo por medio de una polimerización por emulsión a pH controlado, siendo los iniciadores más adecuados los de tipo anfótero y catiónico [59, 60]. Este proceso consiste en la dispersión del monómero en un medio líquido no compatible para formar micelas y, mediante un iniciador catiónico soluble, polimerizar la emulsión hasta formar un coloide de micro y nanopartículas poliméricas. Las partículas resultantes por esta técnica generalmente poseen una baja viscosidad, alto peso molecular y un alto grado de pureza.

Para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas coloidales de PMMA, se han utilizado los precursores enlistados en la Tabla 2-2 del capítulo anterior. Además, se debe contar con un matraz de tres bocas inmerso en un baño térmico, un agitador electrónico con aspas de teflón, un termómetro y una pipeta conectada a un suministro de nitrógeno gaseoso como sistema de burbujeo. Como primer paso se prepara el matraz de tres bocas (Figura 3-4:a). En este

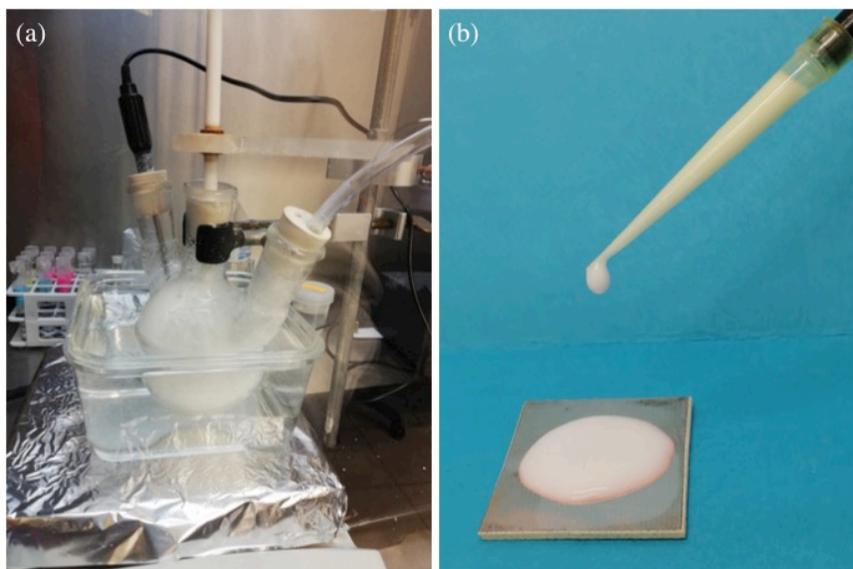


Figura 3-4: a) Arreglo de matraz de tres bocas para la síntesis de nanopartículas y b) deposición de partículas poliméricas por *drop-casting* sobre sustrato de cobre pulido.

se introduce el termómetro en uno de sus orificios externos y se utiliza el orificio ubicado en la parte central para insertar el sistema de agitación con aspas de teflón, mientras que el orificio restante sirve para agregar los reactivos, así como aplicar la atmósfera de nitrógeno. Enseguida se agregan 125 ml de agua desionizada con 28.3 g de MMA dentro del matraz de tres bocas, generando una microemulsión. Esta debe aumentar su temperatura hasta alcanzar el equilibrio térmico entre 70 – 75°C mientras se esta inyectando la atmósfera de nitrógeno y agitando a 185 rpm. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se agregan 0.034 g de iniciador (V-50) a la emulsión, comenzando así la polimerización mientras se continua con el burbujeo con nitrógeno. Posteriormente, la reacción comienza a elevar su temperatura hasta cinco grados Celsius adicionales y aproximadamente 30 minutos después la temperatura baja y se estabiliza nuevamente, esta es la señal para retirar la atmósfera de nitrógeno. Se deja que la reacción continúe por cinco horas más a temperatura y agitación constante. Por último, la solución pasa a través de un papel filtro marca Whatman #4 con tamaño de poro de 20 μm . Por otro lado, para conocer el tamaño final de las partículas coloidales se utiliza el software para procesamiento de imágenes digitales ImageJ, calculando de esta manera los diámetros de las nanoesferas poliméricas dentro del rango de 200-220 nm, como se ve en la Figura 3-5.

Antes de la deposición de las partículas sobre cobre, los sustratos de baquelita deben estar a

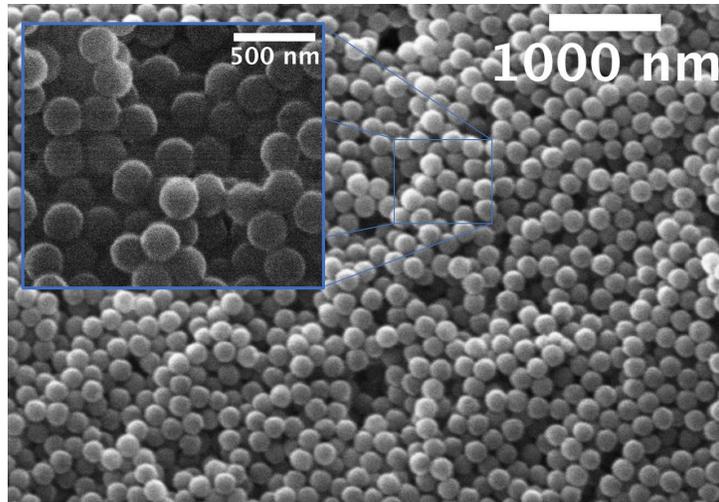


Figura 3-5: Imagen obtenida mediante electrones secundarios por SEM donde se observa el tamaño y forma de partículas poliméricas obtenidas a partir de polimerización por emulsión con iniciador catiónico. El recuadro muestra un acercamiento de una región del arreglo de nanopartículas de PMMA.

45°C, esta se ha reportado como la temperatura óptima para la generación de cristales coloidales [61], en donde las partículas son depositadas gota a gota por la técnica de evaporación con la variante *drop-casting* en posición horizontal (Figura 3-4:b). Con este método se produce el auto-ensamblado de las nanopartículas debido a la evaporación del solvente. Al cabo de una hora, el solvente presente en el coloide se ha evaporado por completo. En el caso particular de la síntesis realizada, las membranas poliméricas presentan grietas desde los extremos hasta la parte central de los sustratos, causadas por la tensión superficial que tiene el agua en el momento de su evaporación. Dichas fracturas representan un problema en la construcción de una red 3-D ordenada a gran escala.

En este trabajo se tomaron dos rutas para mejorar el auto-ensamblado de los cristales coloidales. La primera de ellas fue la adición de un agente capaz de reducir la tensión superficial del agua, mientras que en la segunda ruta se agrega un componente ácido para la disminución de la carga superficial presente en las nanopartículas poliméricas.

3.2.1. Reducción de tensión superficial

Como se mencionó anteriormente, una de las medidas tomadas para el correcto auto-ensamblado de partículas coloidales de PMMA sobre los sustratos de cobre fue la adición de un

Tabla 3-1: Concentraciones de soluciones PMMA-Etanol preparadas para *drop-casting*.

Muestra	PMMA (mL)	Etanol (mL)	Relación	Tiempo (min _{prom})
a	0.4	0	[1:0]	60
b	0.4	0.4	[1:1]	35
c	0.4	0.8	[1:2]	25
d	0.4	1.2	[1:3]	17

componente que redujo la tensión superficial del agua, evitando de esta manera la generación de fracturas a lo largo del sustrato, facilitando la formación de películas continuas y uniformes. En este caso, se utilizó etanol en distintas relaciones conforme la cantidad de PMMA (Tabla 3-1) y una vez mezcladas ambas fases, se realizó *drop-casting* sobre los sustratos. Cabe mencionar que la adición de este compuesto, también aceleró la tasa de evaporación del solvente, disminuyendo los tiempos de espera a fracciones de hora, para el auto-ensamblado de las muestras.

Al comparar las muestras sin presencia de etanol con aquellas en donde se agregaron distintas cantidades, se puede observar una disminución de fracturas en aquellas con bajo contenido. Sin embargo, uno de los objetivos de este trabajo es la construcción de membranas poliméricas ordenadas a gran escala, razón por la cual se agregó una mayor cantidad de etanol con el fin de recubrir la mayor cantidad de área posible de los sustratos. En este caso, la Figura 3-6, muestra el incremento de la superficie de esparcimiento de las partículas coloidales, en donde la Figura 3-6:a al no tener presencia de etanol, se generan fracturas a lo largo de toda su superficie. En la Figura 3-6:b, las partículas se extienden en una mayor área, sin embargo la superficie de la película no es del todo uniforme. Por otro lado, en la Figura 3-6:c y Figura 3-6:d la diferencia de densidades, generó una separación de la mezcla PMMA-etanol, de manera que la fase de etanol se evaporó en menor tiempo que el coloide de PMMA, dando origen a cúmulos de partículas a lo largo del sustrato.

3.2.2. Reducción de cargas superficiales

La segunda ruta para la construcción de cristales coloidales consistió en la preparación de una disolución de agua desionizada junto con ácido itacónico ($C_5H_6O_4$), la cual se agregó durante el proceso de síntesis. Esto disminuyó el pH de la reacción de 4 a 3 con respecto a la escala de acidez. Cabe mencionar que la concentración del iniciador (V-50) y monómero (MMA) está



Figura 3-6: Comparación de muestras con 400 μL PMMA y distintos volúmenes de etanol; a) 0 , b) 400 c) 800 y d) 1200 μL .

directamente ligada con la capacidad de crecimiento de las nanopartículas. Asimismo, se logró observar que la presencia de un ácido débil, como lo es el ácido itacónico, favoreció el proceso de crecimiento de las esferas debido a la reducción de la carga superficial de las nanopartículas minimizando el efecto de repulsión originado por la doble capa [60]. Por consecuencia, los procesos de nucleación y crecimiento se experimentan con mayor facilidad.

Por otra parte, como se observa en la Figura 3-7 a partir de los anillos alrededor de los depósitos por *drop-casting*, la síntesis de cristales coloidales generalmente ocurre desde los extremos hacia el centro de los sustratos, en donde intervienen factores de capilaridad, repulsión electrostática y el flujo convectivo [54,62]. Por consiguiente, en los extremos se tiene una mayor

Tabla 3-2: Cantidades de ácido itacónico ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$) e iniciador (V-50) utilizados en el proceso de síntesis de nanopartículas de PMMA.

Muestra	Ac. Itacónico (g)	Iniciador (g)	Relación
a	0.068	0.0345	[1:0.5]
b	0.068	0.0425	[1:0.6]
c	0.068	0.0515	[1:0.7]
d	0.1258	0.0595	[1:0.5]

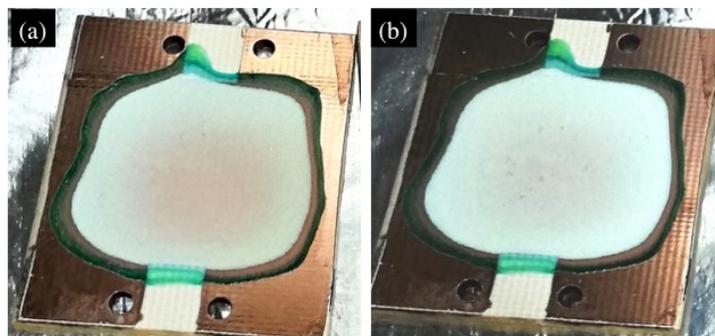


Figura 3-7: Proceso de evaporación de nanopartículas coloidales sobre sustrato de cobre pulido en parrilla a 45°C.

dificultad para el auto-ensamblado de partículas coloidales. En este trabajo, las concentraciones de ácido se seleccionan en relación al iniciador V-50 como se puede observar en la Tabla 3-2. Las distintas concentraciones de ácido e iniciador comprenden un proceso fundamental para el crecimiento de las partículas al momento de la síntesis, además de la capacidad para la formación de una membrana polimérica libre de grietas.

En la Figura 3-8:a y Figura 3-8:b, se representa la formación de películas delgadas libres de grietas con nanopartículas poliméricas sintetizadas en medio ácido al ser depositadas vía *drop-casting*. En cambio, la Figura 3-8:c muestra un fenómeno en donde la cantidad de ácido e iniciador no son suficientes para la formación de un cristal coloidal. No obstante, esta cantidad de ácido itacónico e iniciador son capaces de generar una síntesis de nanopartículas poliméricas. Por este motivo, en la Figura 3-8:d al aumentar la cantidad de ácido e iniciador en una relación [1:0.5] se obtiene nuevamente una membrana homogénea, con tamaño promedio de partícula de 230 nm y una desviación estándar de 13 nm. En el proceso de auto-ensamblado de nanopartículas, se observa un comportamiento en donde la altura de la membrana desempeña un papel fundamental para el acomodo adecuado de las esferas poliméricas.

Para este fin, se ha depositado partículas coloidales a volúmenes desde 600 hasta 1200 μL de suspensión de partículas, restringiendo el área de esparcimiento del coloide a 5.75 cm^2 mediante una máscara polimérica de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno, marca Viton™. La Figura 3-9:a muestra porciones de una membrana depositada por *drop-casting*, en donde se puede observar que el espesor es uniforme a gran escala. Al observar la sección transversal de la membrana a una mayor magnificación (ver Figura 3-9:b) ha sido posible determinar

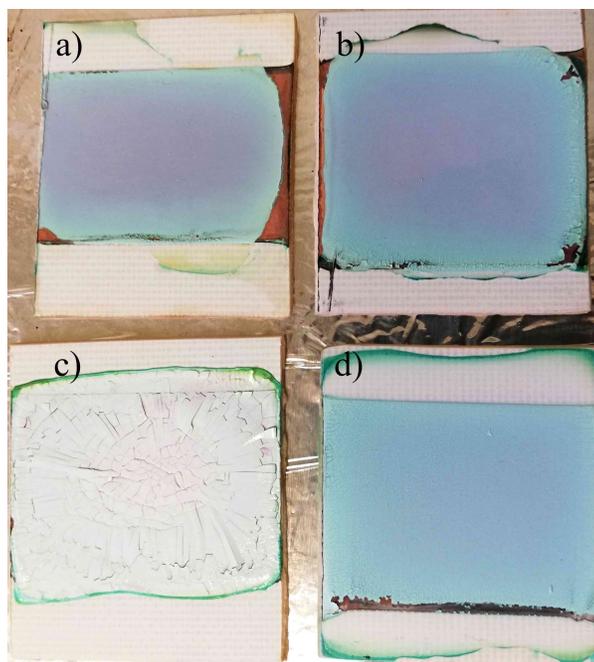


Figura 3-8: Sustratos de cobre cubiertos por *drop-casting* con partículas coloidales con distintas relaciones de ácido itacónico e iniciador; a) y d) [1:0.5] , b) [1:0.6] y c) [1:0.7]

la altura correspondiente para cada volumen de suspensión de partículas. Otra característica interesante de estas membranas a base de partículas de PMMA fusionadas es que presentan un empaquetamiento significativo en su interior, como se puede observar en la Figura 3-9:c. Adicionalmente, como es de esperarse y como se demuestra en la Figura 3-9:d, el espesor de las membranas es proporcional al volumen depositado de suspensión de partículas por *drop-casting*. En esta figura se grafican los espesores correspondientes a los volúmenes especificados anteriormente, a los cuales se ha aplicado un ajuste lineal con la finalidad de determinar la razón entre espesor sobre volumen de suspensión de partículas, igual a $0.006299 \mu\text{m}/\mu\text{L}$.

De igual manera, en este trabajo se demuestra la relación entre el auto-ensamblado de las nanopartículas y las superficies libres de rugosidades de los sustratos, en donde a medida que aumenta la altura de las membranas, véase la Figura 3-10:a y Figura 3-10:b, los defectos en el auto-ensamblado comienzan a ser mayores, causados por la propagación gradual de uno o varios defectos en el empaquetamiento compacto de las nanoesferas poliméricas. Otra manera de demostrar lo antes mencionado es a través de la observación de las caras inferiores y superiores de la membrana.

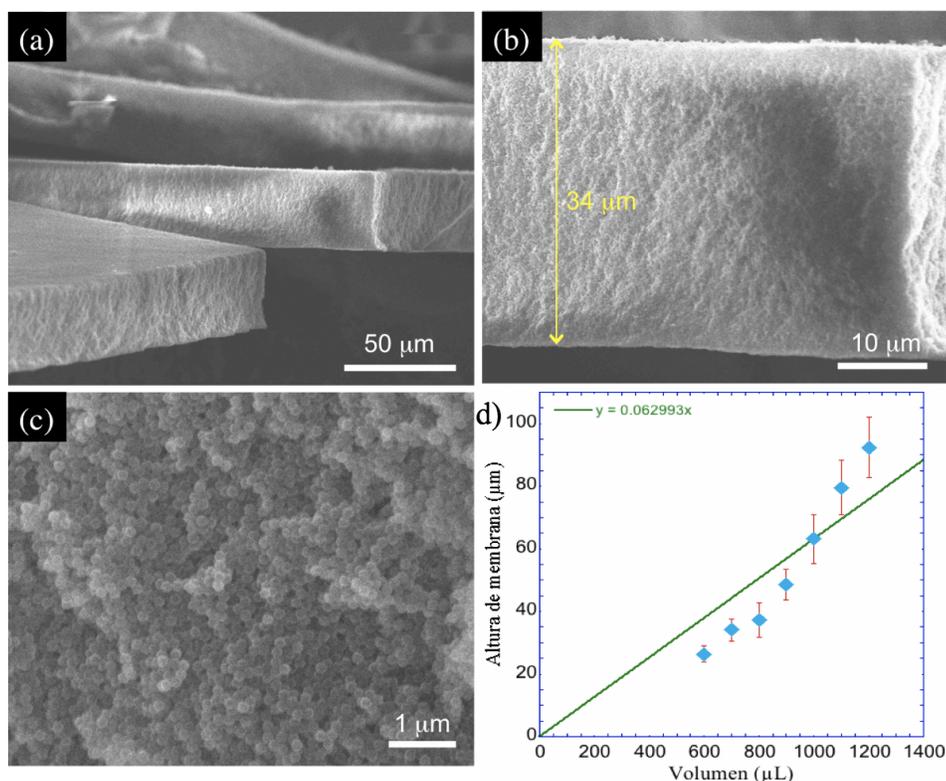


Figura 3-9: Imágenes SEM de una membrana polimérica a base de un ópalo de partículas de PMMA fabricada mediante *drop-casting* con $700 \mu\text{m}$, en donde se observa (a) algunos de sus pedazos macroscópicos, (b) una vista de su sección transversal y (c) un acercamiento de la vista en (b). (d) Variación del espesor de membranas poliméricas como función del volumen de suspensión de partículas utilizadas en el proceso de *drop-casting*.

En la Figura 3-10:c y la Figura 3-10:d, se observa el acomodo en la parte inferior y superior, respectivamente. En este caso, la cara inferior, que ha estado en contacto con la superficie metálica de cobre, presenta un empaquetamiento hexagonal compacto a causa del área lisa en donde ha tenido lugar la primera etapa del auto-ensamblado de las nanopartículas. No obstante, a medida que las capas poliméricas aumentan con el objetivo de fabricar membranas de mayor espesor, la propagación de defectos también aumenta. Por este motivo, la vista de la cara superior de la membrana presenta menor acomodo en comparación con las primeras capas cercanas a la cara inferior de nanopartículas. En este caso, la densidad superficial se puede calcular en ambas caras de modo que $\sigma_{inferior} > \sigma_{superior}$, con valores de 72.58 % y 65.32 %, respectivamente. Por esta razón, la fabricación de cristales coloidales a gran escala comprende una competencia entre la altura de la membrana y el acomodo final de las partículas,

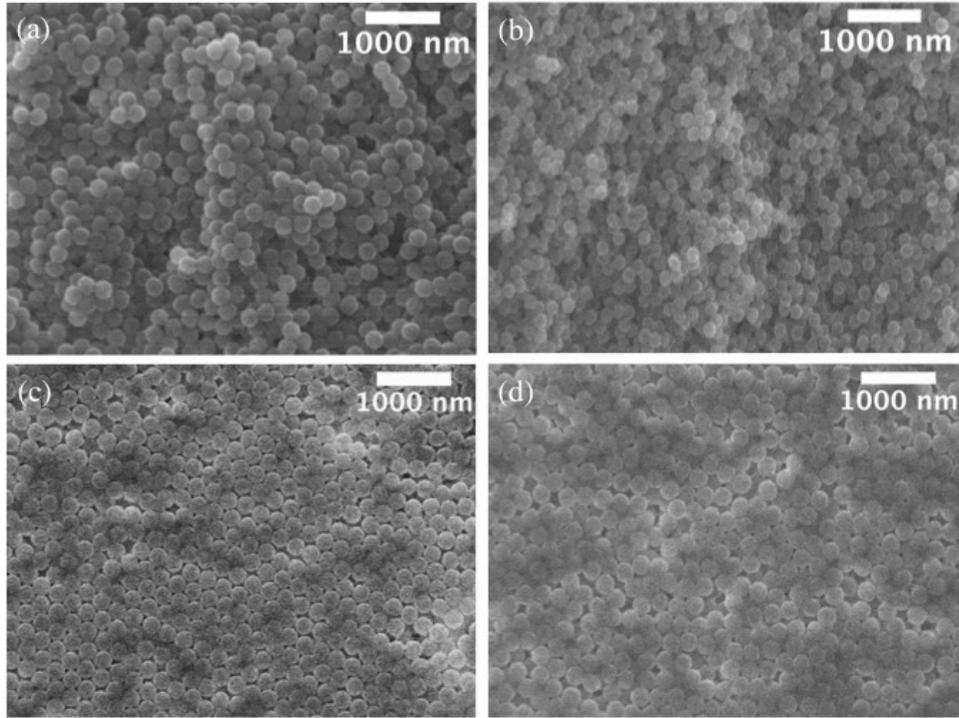


Figura 3-10: Imágenes SEM del ordenamiento de partículas poliméricas en: a) auto-ensamblado cerca de sustrato metálico, sección transversal, b) auto-ensamblado alejado de sustrato metálico, sección transversal, c) auto-ensamblado cerca de sustrato metálico, paralelo al sustrato y d) auto-ensamblado lejos de sustrato metálico, paralelo al sustrato.

comportamiento que no se ha reportado dado que trabajos existentes en la fabricación de cristales coloidales abarcan espesores desde pocos nanómetros hasta algunos pocos micrómetros y en su gran mayoría el auto-ensamblado se ha hecho sobre sustratos de silicio o vidrio [14, 20, 24, 27]. Una vez que las partículas coloidales han formado una capa sobre el sustrato de cobre es necesario darles un tratamiento térmico para asegurar que las partículas tengan fusión incipiente con sus vecinos cercanos y resistan el proceso de electrodeposición que se verá en la siguiente sección. Por este motivo, las partículas son calentadas por arriba de su temperatura de transición vítrea (114.5°C) [67] a 130°C dentro de un horno marca Thermo Electron Corporation, modelo 6522, durante periodos de tiempo de 30 minutos. Esto beneficia la unión de las partículas con sus vecinas más cercana y mejora las propiedades mecánicas.

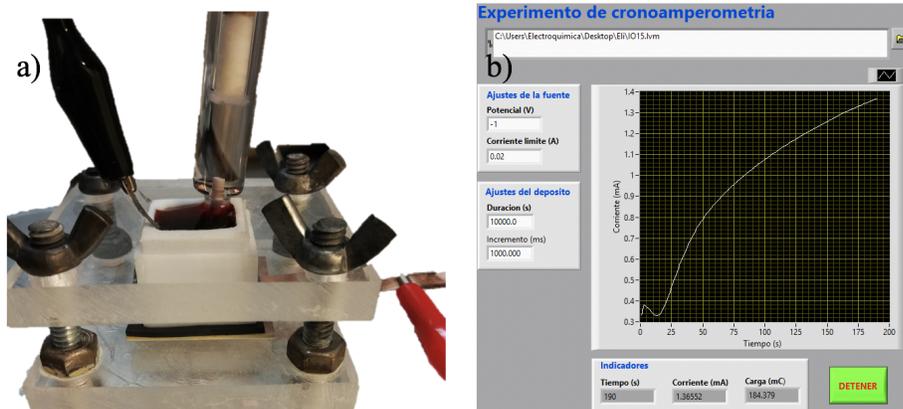


Figura 3-11: a) Montaje de celda electroquímica usada en la electrodeposición de iones metálicos dentro de los poros de membranas opalinas, b) programa Labview utilizado para la recolección de datos.

3.3. Síntesis de redes 3-D de ópalos inversos por electrodeposición

El proceso de fabricación de nanoestructuras con forma de ópalo inverso se ha llevado a cabo mediante la técnica de electrodeposición. En este trabajo se han utilizado membranas de PMMA sintetizadas en laboratorio como medio de soporte para el crecimiento de las estructuras. Estas membranas están sujetas en la parte inferior a sustratos de cobre pulidos, los cuales se han utilizado como electrodo de trabajo en los procesos de electrodeposición. Estos procedimientos se han realizado con la técnica de tres puntas dentro de una celda de teflón, como se muestra en la Figura 3-11:a, en donde se controla la diferencia de potencial entre el cátodo de cobre, un ánodo de platino y se monitorea el crecimiento de la estructura utilizando un electrodo de referencia de cloruro de plata (Ag/AgCl). En este proceso se ha empleado un equipo Source Meter Unit (SMU) marca Keithley, modelo 2450, programado para funcionar como un potencióstato controlado mediante equipo de cómputo, como se ve en la Figura 3-11:b.

En la Figura 3-12 se muestra una curva de crono-amperometría típica del proceso de crecimiento de una red 3-D de ópalo inverso de Ni. En la etapa inicial (Figura 3-12:a) los iones en la solución electrolítica son inducidos a migrar debido al potencial aplicado, acumulándose sobre el electrodo de trabajo, dando como resultado un incremento en el valor de la corriente. En esta etapa, el metal comienza a crecer en el fondo de la celda. En la segunda etapa (Figura

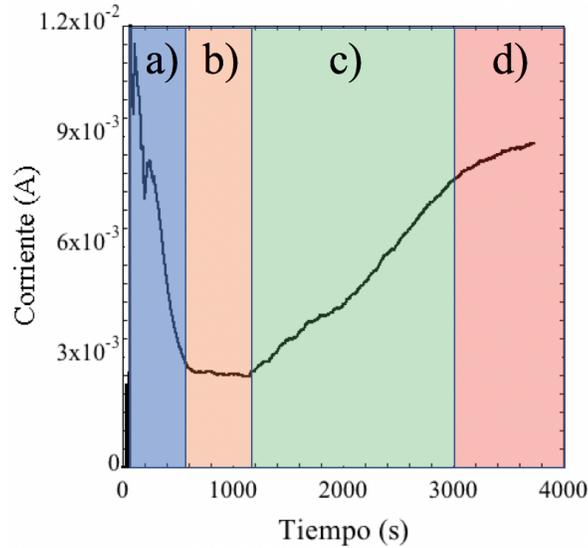


Figura 3-12: Etapas de crecimiento en el proceso de electrodeposición.

3-12:b) la capa metálica aumenta su espesor y se infiltra en los espacios intersticiales de la plantilla pegada al electrodo de trabajo; en este momento la corriente se estabiliza, fenómeno que suaviza la curva de corriente con pequeñas oscilaciones como describe [24].

En la tercera etapa (Figura 3-12:c) la altura del metal dentro de los espacios intersticiales está cercana a la superficie del cristal coloidal. Una vez que se supera esta altura se pasa a la cuarta etapa (Figura 3-12:d) en donde el área cambia, de intersticios a una película metálica delgada, por lo que la corriente se eleva gradualmente debido al incremento de área superficial como se vio en la sección 2.5 del Capítulo 2. El crecimiento de los ópalos inversos se mantuvo entre la segunda y tercer etapa para no superar el espesor de la membrana polimérica.

Como se muestra en la Figura 3-13, las curvas de crono-amperometría con los distintos electrolitos presentan comportamientos similares. Sin embargo, la capacidad de movimiento y migración de los iones presentes en los electrolitos, radican en sus potenciales de reducción. Dado que los potenciales de reducción para el Co y Ni son respectivamente iguales a -0.28 V y -0.25 V [58], es necesario aplicar un potencial de reducción mayor para forzar la migración iónica dentro de los intersticios entre las partículas de PMMA [68]. Al comparar las curvas, el electrolito de cobalto presenta un llenado de los intersticios más rápido, mientras que el electrolito con níquel presenta un proceso más lento.

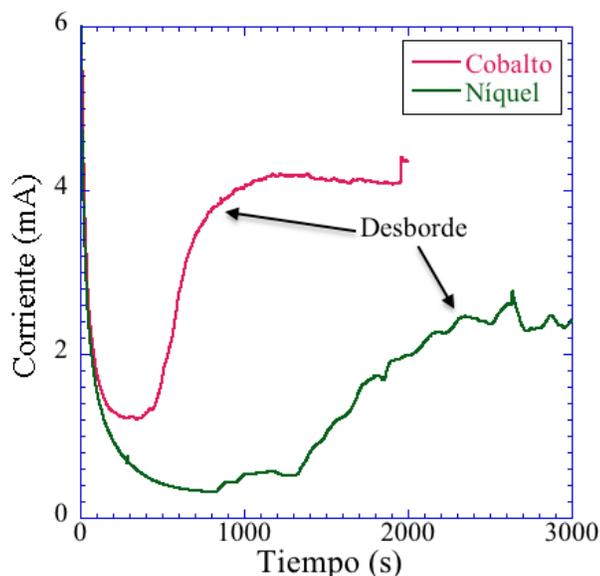


Figura 3-13: Curvas de crono-amperometría correspondientes a la deposición de ópalos inversos de Ni y Co.

Una vez realizada la electrodeposición, se obtiene un nanocompuesto que consiste en una red 3-D metálica conocida como ópalo inverso, el cual se encuentra embebido en una matriz formada por un ópalo de nanopartículas poliméricas. La Figura 3-14:a muestra un sustrato de baquelita sobre el cual se ha realizado el proceso completo de electropulido, seguido por *drop-casting* de nanopartículas de PMMA y electrodeposición de ópalos inversos de Co. Posteriormente se ha retirado la matriz polimérica, dejando descubierta la estructura 3-D metálica, como se observa en la Figura 3-14:b. Esto último se ha realizado con la finalidad de llevar a cabo la caracterización estructural por medio de microscopía electrónica de barrido. La preparación de las muestras para caracterización SEM se ha realizado de dos maneras distintas. La primera antes del proceso de electrodeposición para observar únicamente la membrana polimérica de PMMA, a la cual ha sido necesario adherir un trozo de cinta de cobre para generar una conexión a tierra entre el sustrato no conductor de baquelita, la cara de cobre y el porta muestras del microscopio. En el segundo proceso, es necesario disolver la membrana polimérica agregando gotas de cloruro de metileno (CH_2Cl_2) sobre esta y dejando únicamente la estructura de ópalo inverso anclada a la película de cobre de los sustratos. En este caso también ha sido necesario generar la conexión a tierra con la cinta de cobre entre la baquelita y el porta muertas.

La Figura 3-15 muestra el acomodo correspondiente a los huecos dejados entre las partí-

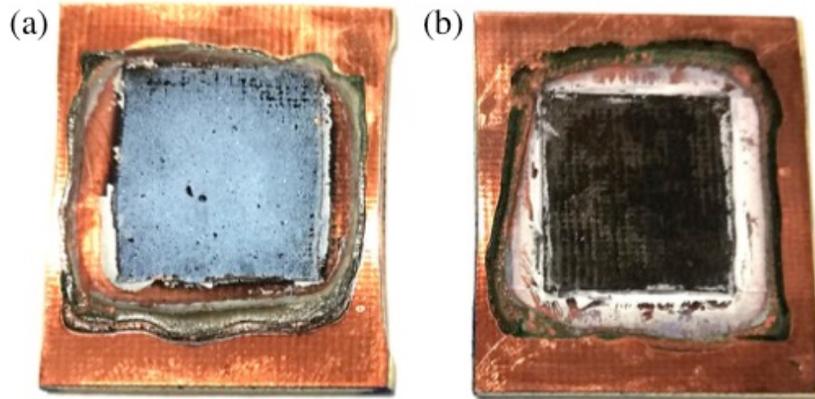


Figura 3-14: Comparación de dos muestras después de electrodeposición (a) con membrana polimérica y (b) sin membrana polimérica.

culas, tomados por el metal al realizarse el proceso de electrodeposición. Se puede observar la forma y tamaño de los poros una vez que ha sido removido el polímero, en donde la red conserva su forma original aún después de los procesos de tratamiento térmico de las membranas y la remoción de material polimérico, indicando la consistencia del proceso de electrodeposición.

3.4. Fabricación de líneas de transmisión sobre sustratos de baquelita

Para llevar a cabo las mediciones de absorción de señales propuestas en este trabajo se han realizado dos rutas. En la primera de ellas se ha utilizado cinta de cobre con un espesor de $100\ \mu\text{m}$ adherida sobre los sustratos con ópalos inversos para la fabricación de las línea de transmisión. En este caso, fue necesaria la remoción del material de cobre en la parte central del sustrato para evitar la interferencia entre la línea de transmisión y el plano de masa, como se ve en la Figura 3-16:a.

Por otro lado, la segunda ruta ha sido la construcción de soportes a base de placas de baquelita y cobre, los cuales han sido fabricados imitando el diseño de una línea *microstrip*. Para esto, las placas se han sometido a un ataque químico con cloruro férrico (FeCl_3), en donde el diseño deseado se protege mediante tintas permanentes. De esta manera, se han obtenido soportes conductores y se han acoplado a las terminales de un equipo VNA, como se ve en la

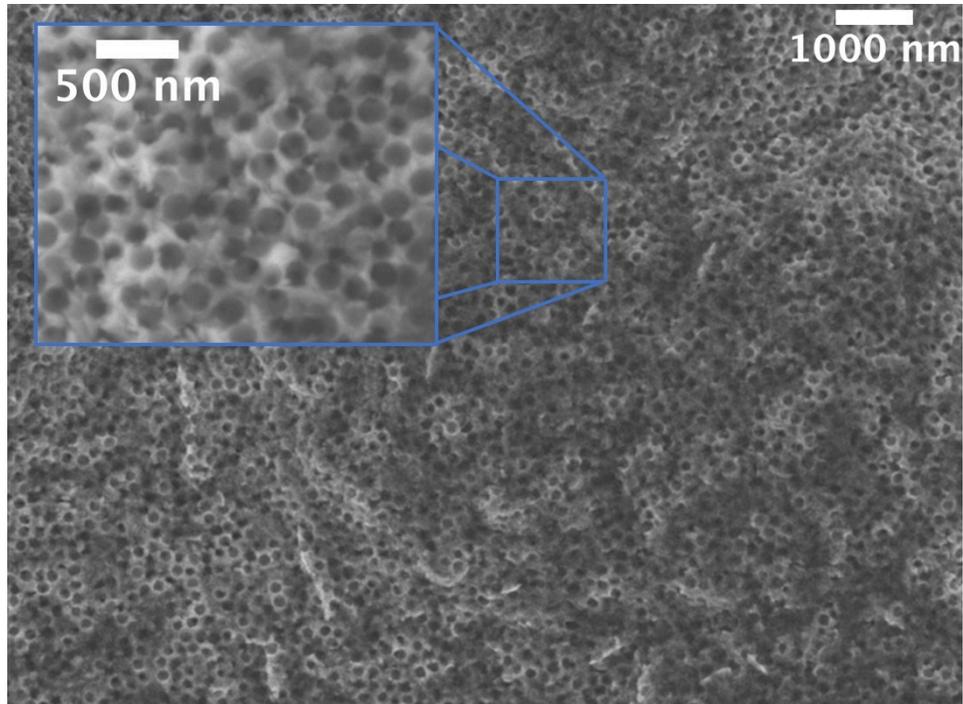


Figura 3-15: Imagen SEM de una red 3-D a base de ópalos inversos de Co. El recuadro muestra una magnificación de la misma estructura.

Figura 3-16:b, en donde las muestras a caracterizar son colocadas con la cara de ópalos inversos sobre las líneas de transmisión. En ambos casos, las mediciones se han realizado mediante un equipo marca Teledyne Technologies modelo SPARQ-4002E, con un barrido de frecuencias hasta 40 GHz.

3.5. Absorción de micro-ondas en nanocompuestos de ópalos inversos

La caracterización de la absorción/propagación de micro-ondas en nanocompuestos de ópalos inversos se ha llevado a cabo mediante el uso de las dos líneas de transmisión descritas en la sección anterior. El objetivo de utilizar ambos métodos es el de comparar sus modos de operación y determinar cual de los dos proporciona mejores resultados en términos de reducción de pérdidas de señales debido al arreglo experimental contra la observación de picos de absorción debidos al material magnético. Como se ha discutido en la sección 1.3 del Capítulo 1,

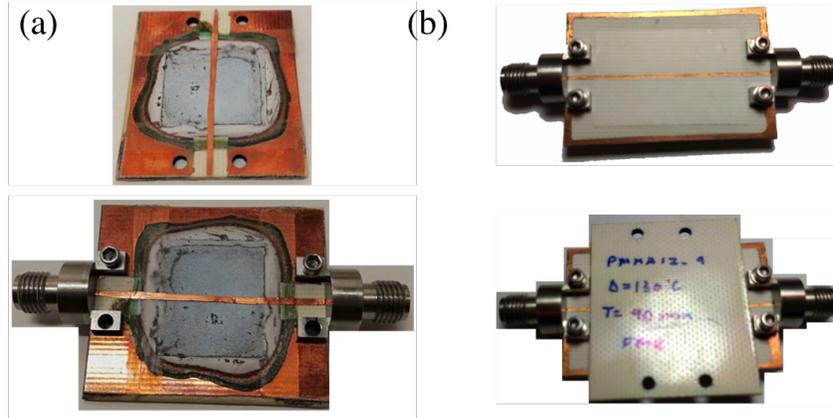


Figura 3-16: Líneas de transmisión (a) de cinta de cobre sobre un nanocompósito de ópalo inverso en membrana polimérica en sustrato de baquelita y (b) fabricada mediante ataque químico con cloruro férrico directamente sobre el sustrato de baquelita (imágenes superiores). Las imágenes inferiores en cada inciso muestran los montajes con conectores de radio-frecuencia correspondientes, las cuales son acoplados a las terminales del VNA. En el caso del método de (b), la muestra se coloca directamente sobre la línea de transmisión prediseñada sobre la baquelita.

las variables que proporcionan información acerca de la absorción de señales hiperfrecuencias por parte del material o dispositivo bajo estudio (DUT) son los coeficientes de transmisión, o comúnmente conocidos como “*parámetros S_{mn}* ”, donde m y n representan distintos puertos del equipo VNA que produce y registra las señales. Estos parámetros indican qué cantidad de señal es transmitida de un puerto a otro y qué tanto son alteradas por el DUT. Es decir, cuando el DUT absorbe una fracción de dicha señal a cierta frecuencia de excitación, entonces existe un mínimo de transmisión en el espectro correspondiente. Adicionalmente, la calidad de la señal transmitida depende fuertemente del diseño de la línea de transmisión. Particularmente, el espectro de transmisión obtenido utilizando el diseño No. 1 de línea de transmisión, en el que la cinta metálica de cobre es pegada directamente sobre el material compuesto (ver Figura 3-16:a), presenta caídas abruptas en la mayor parte del rango de frecuencias entre DC y 40 GHz, tal como se observa en la Figura 3-17:a. En este caso, las pérdidas en la señal son muy importantes y pueden enmascarar o no permitir que se registren adecuadamente picos de absorción debido al material magnético del cual está hecho la red con estructura ópalo inverso. Estas pérdidas pueden estar relacionadas a los defectos de la misma línea de transmisión y a espacios vacíos entre la línea y el nanocompósito.

Con la finalidad de evaluar este rendimiento, en la Figura 3-17:b se muestran dos espectros

de transmisión obtenidos utilizando la línea de transmisión fabricada mediante el diseño No. 2 (ver Figura 3-16:b). En este caso la línea de transmisión no presenta tantos defectos como la del diseño No. 1, ya que su rugosidad es menor y se encuentra adherida directamente al sustrato de baquelita. Además, el ancho de la línea es tal que su impedancia es alrededor de 30Ω , valor cercano a 50Ω presentes en los puertos del VNA, de manera que las reflexiones de señal debido a una discordancia grande entre estos valores es menor al de la línea por el diseño No. 1 que presenta variaciones en su ancho. Una ventaja adicional del diseño No. 2 es la posibilidad de obtener el espectro de transmisión sin la muestra colocada encima de la línea (curva roja punteada), el cual representa la curva de referencia a partir de la cual pueden cuantificarse las pérdidas de señal debidas a las esferas poliméricas y al material magnético del ópalo inverso. Así como se observa en la Figura 3-17:b, el espectro obtenido usando esta línea de transmisión con la muestra colocada encima de ella (curva azul continua) presenta un comportamiento muy distinto al de la línea de la Figura 3-17:b, en el que las pérdidas debido a defectos han sido reducidas. Por otra parte, con la finalidad de determinar la contribución magnética al espectro de transmisión ha sido necesario la aplicación de un campo magnético a lo largo de la dirección fuera del plano ó perpendicular al DUT. La Figura 3-17:c muestra tres espectros de transmisión medidos bajo la aplicación de tres valores de campo magnético con campo cero (curva azul), 4 kOe (curva roja) y 8 kOe (curva verde). De esta figura se observa que el pico de absorción ubicado alrededor de 25 GHz presenta un desplazamiento total de alrededor de 300 MHz hacia valores mayores de frecuencia (ver recuadro en esta figura). Contrario a un desplazamiento significativo esperado del pico de absorción, en este caso el desplazamiento observado es muy pequeño y consistente al comportamiento observado previamente en arreglos de nanoalambres cuyo diámetro supera los 100 nm ó cuando el campo de interacción dipolar es muy grande [69]. La Figura 3-17:d muestra la curva de la frecuencia de absorción (mínimo del pico) contra el campo magnético aplicado, donde puede apreciarse un comportamiento casi constante. No obstante, el recuadro revela que esta variación es creciente y del orden de algunos cientos de MHz. Cabe mencionar que las redes 3-D con estructura tipo ópalo inverso de este trabajo (veáse la Figura 3-15) presenta zonas con dimensiones mayores a 100 nm y un empaquetamiento de alrededor del 30 %. Estas características son responsables de la generación de dominios magnéticos y campos internos en el material que impiden lograr su saturación magnética y por consiguiente observar

adecuadamente una variación significativa de la frecuencia de absorción con el campo.

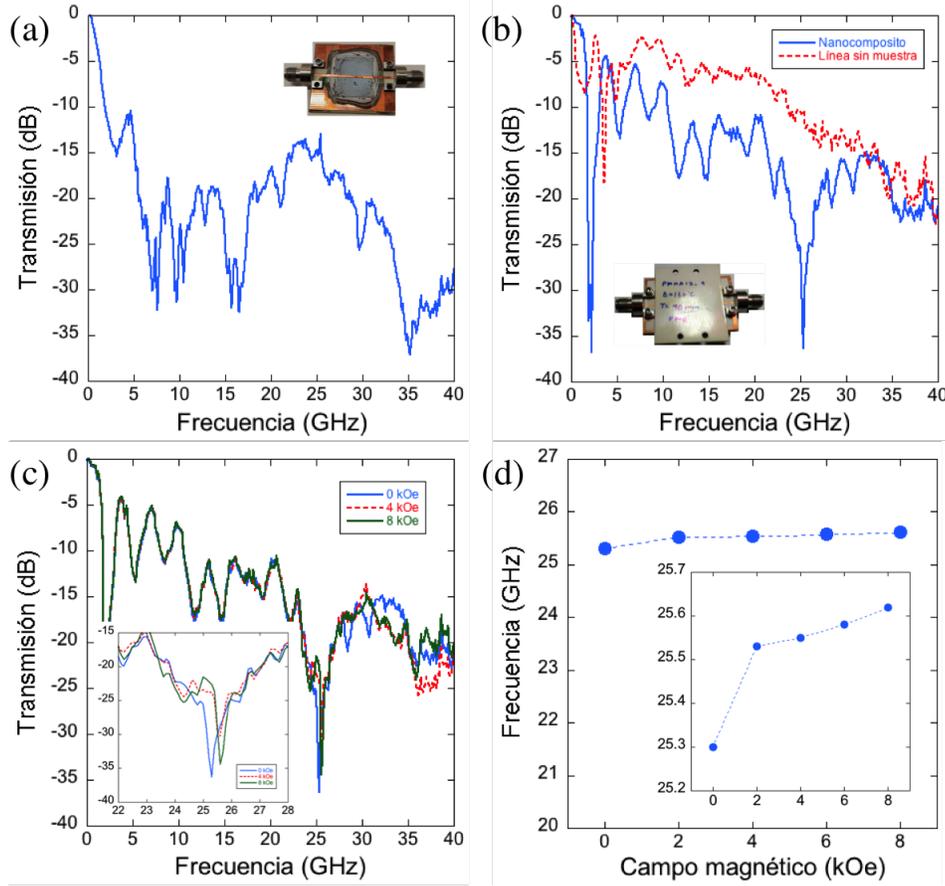


Figura 3-17: (a) Espectro de transmisión obtenido utilizando el diseño No. 1 de línea de transmisión donde la cinta metálica de cobre es pegada directamente sobre el material compuesto (ver recuadro). (b) Espectros de transmisión obtenidos utilizando la línea de transmisión fabricada mediante el diseño No. 2 (ver recuadro). (c) Espectros de transmisión medidos bajo la aplicación de los valores de campo magnético de cero (curva azul), 4 kOe (curva roja) y 8 kOe (curva verde). (d) Variación de la frecuencia de absorción (mínimo del pico) conforme el campo magnético aplicado. El recuadro muestra un acercamiento de la variación de frecuencia con respecto al campo magnético de esta figura.

Este comportamiento es consistente con el reportado previamente en otros arreglos de partículas magnéticas cuya interacción dipolar es significativa [69]. Adicionalmente, trabajos previos sugieren que una condición necesaria para observar una dependencia lineal importante entre la frecuencia de absorción y el campo aplicado, es el auto-ensamblado ordenado de las partículas poliméricas con la finalidad de generar ópalo inverso con estructuras tipo hcp con empaqueta-

mientos menores al 30 % [70,71]. Por su cuenta, estas estructuras ordenadas permiten favorecer que la magnetización del material se oriente a lo largo de direcciones preferenciales, logrando así un material magnéticamente anisotrópico capaz de ser saturado magnéticamente con mayor facilidad a lo largo de una de ellas.

Capítulo 4

Conclusiones y perspectivas

4.1. Conclusiones

En este trabajo se han propuesto metodologías sencillas y económicamente viables para la fabricación de nanoestructuras en tres dimensiones (3-D). Estas metodologías en su mayoría se han basado en el enfoque Bottom-Up ya que se utilizaron técnicas de polimerización por emulsión a pH controlado y electrodeposición para rellenar los huecos de membranas porosas. Un aspecto de gran relevancia en el presente estudio ha sido el uso de sustratos de bajo costo hechos de películas de cobre sobre baquelita, los cuales son ampliamente usados en el desarrollo de circuitos electrónicos impresos. En general se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El uso de la técnica de electropulido ha demostrado la posibilidad de reducir drásticamente la rugosidad inicial de los sustratos de baquelita, condición indispensable para lograr un mejor ordenamiento de partículas esféricas en estructuras cristalinas hexagonales.
- Se logró la fabricación de membranas poliméricas con formas opalinas, asequibles a gran escala mediante la técnica de *drop-casting* de partículas de PMMA utilizando una polimerización por emulsión a pH controlado e iniciador catiónico.
- Se logró la fabricación de redes magnéticas 3-D a gran escala y espesor, interconectadas y con estructura de ópalo inverso. Estos materiales se obtuvieron al llenar los intersticios, dejados por el acomodo de nanopartículas esféricas de PMMA, con estructuras metálicas crecidas por electrodeposición directamente sobre cobre y haciendo uso de soluciones

electrolíticas de cobalto y níquel, cuando las plantillas han recibido un pre-sinterizado a 130 °C en intervalos de tiempo de 30 minutos.

- La caracterización por microscopía electrónica de barrido de las estructuras de ópalo inversos de Co y Ni se llevo a cabo mediante la disolución de la matriz polimérica utilizando cloruro de metileno, en donde la estructura resultante ocupó los intersticios dejados por los arreglos de nanopartículas esféricas.
- Se demostró que los nanocompósitos magnéticos fabricados son materiales convenientes para la absorción de señales de alta frecuencia en el rango de los GHz mediante un equipo de análisis vectorial de redes. Particularmente, los resultados obtenidos muestran la posibilidad de obtener bandas de absorción en valores de frecuencia de alrededor de 25 GHz, mayores que en dispositivos convencionales a base de materiales ferrimagnéticos que operan en la banda X (≈ 9 GHz).

4.2. Perspectivas para trabajo futuro

Como perspectiva de trabajo futuro en esta temática se prevé obtener redes 3-D con acomodos de nanopartículas mejoradas y de distintas dimensiones con la finalidad de tener un control preciso de su anisotropía magnética. En este sentido se contempla llevar a cabo estudios adicionales en los que sea posible fabricar redes de materiales y controlar la estructura cristalina, responsable de otros efectos magnéticos como la anisotropía magnetocristalina y magnetoelástica.

De igual manera se considera la fabricación de líneas de transmisión con menores imperfecciones, ya sea por evaporación de oro o mediante la mejora de las metodologías planteadas en este trabajo, en donde la impedancia sea acorde al equipo de caracterización utilizado para el análisis de redes vectoriales.

Finalmente, las redes 3-D tienen el potencial de desarrollar nuevos dispositivos multifuncionales que aprovechen propiedades de absorción de señales de alta frecuencia, respuestas magneto-resistivas moduladas y comportamientos espín-caloritronics. Las aleaciones CoNi son materiales ferromagnéticos muy atractivos para todas estas aplicaciones tecnológicas debido

a su amplio rango de valores de magnetización en saturación, máxima relación de magneto-resistencia anisotrópica alcanzable y coeficientes de Seebeck y de potencia magnetotérmica muy grandes a temperatura ambiente. Como consecuencia, la comprensión de las propiedades magnéticas de las redes interconectadas es primordial para el desarrollo de potenciales aplicaciones tecnológicas con resolución 3-D, capacidades mecánicas mejoradas y la posibilidad de su producción a gran escala.

Bibliografía

- [1] Shoaib Noshawan. *Vector Network Analyzer (VNA) Measurements and Uncertainty Assessment*. PoliTO Springers Series, 10 2016.
- [2] Natalia Isabel de Azevedo Lopes, Laís Ávila de Oliveira Silva, Leandro de Arruda Santos, and Vicente Tadeu Lopes Bueno. Surface characterization of niti superelastic and shape memory alloys after electrolytic polishing. *Materials Research*, 20:572–579, 2017.
- [3] Günter Schmid. Nanoparticles: From theory to applications. *Materials and Manufacturing Processes*, 27(12):1462–1463, 2012.
- [4] I.S. Dubitskiy, A.A. Mistonov, N.A. Grigoryeva, and S.V. Grigoriev. Dependence of the inverse opal magnetic form-factor on the degree of sintering: Micromagnetic study. *Physica B: Condensed Matter*, 549:107 – 112, 2018. 11th International Symposium on Hysteresis Modeling and Micromagnetics (HMM 2017).
- [5] Tristan da Câmara Santa Clara Gomes, Joaquín De La Torre Medina, Matthieu Lemaître, and Luc Piraux. Magnetic and magnetoresistive properties of 3d interconnected nico nanowire networks. *Nanoscale Research Letters*, 11(1):466, 2016.
- [6] Guadalupe Mendoza Uribe and José Luis Rodríguez López. La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles latinoamericanos*, 14:161–186, 2007.
- [7] Luisa Peraldo Bicelli, Benedetto Bozzini, and Claudio Mele. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *International Journal of Electrochemical Science*, 3(4):356–408, 2008.

- [8] T. da Câmara Santa Clara Gomes, J. De La Torre Medina, Y. G. Velázquez-Galván, J. M. Martínez-Huerta, A. Encinas, and L. Piraux. 3-d interconnected magnetic nanofiber networks with multifunctional properties. *IEEE Transactions on Magnetics*, 53(11):1–6, Nov 2017.
- [9] Amalio Fernández-Pacheco, Robert Streubel, Olivier Fruchart, Riccardo Hertel, Peter Fischer, and Russell P. Cowburn. Three-dimensional nanomagnetism. *Nature Communications*, 8:15756 EP –, 06 2017.
- [10] Jong-Chul Yoon, Jung-Soo Lee, Sun-I Kim, Kwang-Hyun Kim, and Ji-Hyun Jang. Three-dimensional graphene nano-networks with high quality and mass production capability via precursor-assisted chemical vapor deposition. *Scientific Reports*, 3:1788 EP –, 05 2013.
- [11] Ok-Hee Kim, Yong-Hun Cho, Soon Hyung Kang, Hee-Young Park, Minhyoung Kim, Ju Wan Lim, Dong Young Chung, Myeong Jae Lee, Heeman Choe, and Yung-Eun Sung. Ordered macroporous platinum electrode and enhanced mass transfer in fuel cells using inverse opal structure. *Nature Communications*, 4:2473 EP –, 09 2013.
- [12] Tianshuang Wang, Sufang Zhang, Qi Yu, Xueying Kou, Peng Sun, Fangmeng Liu, Huiying Lu, Xu Yan, and Geyu Lu. 3d inverse opal nanostructured multilayer films of two-component heterostructure composites: A new-generation synthetic route and potential application as high-performance acetone detector. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 276:262 – 270, 2018.
- [13] Fen Wang, Xing Wang, Jianfeng Zhu, Haibo Yang, Xingang Kong, and Xiao Liu. Lightweight NiFe_2O_4 with controllable 3d network structure and enhanced microwave absorbing properties. *Scientific Reports*, 6:37892 EP –, 11 2016.
- [14] Yi-Jui Huang, Chun-Han Lai, Pu-Wei Wu, and Li-Yin Chen. A facile approach to fabricate Ni inverse opals at controlled thickness. *Materials Letters*, 63(27):2393–2395, 2009.
- [15] Kirill Napolskii, Alexander Sinitskii, Sergei V. Grigoriev, N Grigoryeva, H Eckerlebe, Andrei Eliseev, Alexei V. Lukashin, and Yuri Tretyakov. Topology constrained magnetic structure of Ni photonic crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 397:23–26, 07 2007.

- [16] Michael T. Barako, Aditya Sood, Chi Zhang, Junjie Wang, Takashi Kodama, Mehdi Asheghi, Xiaolin Zheng, Paul V. Braun, and Kenneth E. Goodson. Quasi-ballistic electronic thermal conduction in metal inverse opals. *Nano Letters*, 16(4):2754–2761, 04 2016.
- [17] Pedro Henrique Cury Camargo, Kestur Gundappa Satyanarayana, and Fernando Wypych. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, 12:1–39, 2009.
- [18] Ajayan Pulickel M., Schadler Linda S., and Braun Paul V. *Wiley Online Books*. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2019/05/07 2004.
- [19] Kirk M. Cantor, Patrick Watts, and Myer Kutz. *1 - Plastics Materials*, pages 3–5. William Andrew Publishing, Oxford, 2011.
- [20] Tom S. Eagleton and Peter C. Searson. Electrochemical synthesis of 3d ordered ferromagnetic nickel replicas using self-assembled colloidal crystal templates. *Chemistry of Materials*, 16(24):5027–5032, 11 2004.
- [21] Tristan da Câmara Santa Clara Gomes, Joaquín De La Torre Medina, Yenni G. Velázquez-Galván, Juan Manuel Martínez-Huerta, Armando Encinas, and Luc Piraux. Interplay between the magnetic and magneto-transport properties of 3d interconnected nanowire networks. *Journal of Applied Physics*, 120(4):043904, 2016.
- [22] Yunzhi Liu, Susan Kempinger, Rongrui He, Todd D Day, Parivash Moradifar, Shih-Ying Yu, Jennifer L Russell, Vincent M Torres, Pengtao Xu, Thomas E Mallouk, Suzanne E Mohney, Nasim Alem, Nitin Samarth, and John V Badding. Confined chemical fluid deposition of ferromagnetic metalattices. *Nano Lett*, 18(1):546–552, Jan 2018.
- [23] Jinling Yang, Guotao Duan, and Weiping Cai. Controllable fabrication and tunable magnetism of nickel nanostructured ordered porous arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(10):3973–3977, 03 2009.
- [24] Yi-Wen Chung, Ing-Chi Leu, Jian-Hang Lee, Jung-Hsien Yen, and Min-Hsiung Hon. Fabrication of various nickel nanostructures by manipulating the one-step electrodeposition process. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6):E77–E83, 2007.

- [25] Tianshuang Wang, Sufang Zhang, Qi Yu, Xueying Kou, Peng Sun, Fangmeng Liu, Huiying Lu, Xu Yan, and Geyu Lu. 3d inverse opal nanostructured multilayer films of two-component heterostructure composites: A new-generation synthetic route and potential application as high-performance acetone detector. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 276:262–270, 2018.
- [26] Chul-Soon Lee, Zhengfei Dai, Do Hong Kim, Hua-Yao Li, Young-Moo Jo, Bo-Young Kim, Hyung-Gi Byun, Insung Hwang, and Jong-Heun Lee. Highly discriminative and sensitive detection of volatile organic compounds for monitoring indoor air quality using pure and au-loaded 2d in₂o₃ inverse opal thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 273:1–8, 2018.
- [27] Yaowu Hao, F. Q. Zhu, C. L. Chien, and Peter C. Searson. Fabrication and magnetic properties of ordered macroporous nickel structures. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2):D65–D69, 2007.
- [28] Xin Gu, Weimo Zhu, Chunjiang Jia, Rui Zhao, Wolfgang Schmidt, and Yanqin Wang. Synthesis and microwave absorbing properties of highly ordered mesoporous crystalline nife₂o₄. *Chem. Commun.*, 47:5337–5339, 2011.
- [29] Jae-Hun Kim, Soon Hyung Kang, Kai Zhu, Jin Young Kim, Nathan R. Neale, and Arthur J. Frank. Ni–nio core–shell inverse opal electrodes for supercapacitors. *Chem. Commun.*, 47:5214–5216, 2011.
- [30] Cheng Li, Xiuting Zhu, Haifeng Zhang, Zhichao Zhu, Bo Liu, and Chuanwei Cheng. 3d zno/au/cds sandwich structured inverse opal as photoelectrochemical anode with improved performance. *Advanced Materials Interfaces*, 2(18):1500428, 2019/05/07 2015.
- [31] Quan Liu, Rong Mo, Xiaoli Li, Sui Yang, Jianxin Zhong, and Hongxing Li. Cobalt phosphate modified 3d tio₂/bivo₄ composite inverse opals photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, 464:544 – 551, 2019.
- [32] Yun Song, Najun Li, Dongyun Chen, Qingfeng Xu, Hua Li, Jinghui He, and Jianmei Lu. 3d ordered mop inverse opals deposited with cds quantum dots for enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 238:255 – 262, 2018.

- [33] Geoffrey I. N. Waterhouse and Mark R. Waterland. Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization. *Polyhedron*, 26(2):356–368, 2007.
- [34] Pia Ruckdeschel, Alexandra Philipp, and Markus Retsch. Understanding thermal insulation in porous, particulate materials. *Advanced Functional Materials*, 27(38):1702256, 2019/05/07 2017.
- [35] Chi Zhang, James W. Palko, Michael T. Barako, Mehdi Asheghi, Juan G. Santiago, and Kenneth E. Goodson. Enhanced capillary-fed boiling in copper inverse opals via template sintering. *Advanced Functional Materials*, 28(41):1803689, 2019/05/07 2018.
- [36] Mariano Curti, Germán López Robledo, Paula Cecilia dos Santos Claro, Joaquín H. Ubo-gui, and Cecilia B. Mendive. Characterization of titania inverse opals prepared by two distinct infiltration approaches. *Materials Research Bulletin*, 101:12 – 19, 2018.
- [37] Jia Huo, li Wang, and Haojie Yu. *Polymeric Nanocomposites for Electromagnetic Wave Absorption*, volume 44. Springer, 08 2009.
- [38] Minhua Cao, Huiqin Lian, and Changwen Hu. Ligand-assisted fabrication of hollow cdse nanospheres via ostwald ripening and their microwave absorption properties. *Nanoscale*, 2:2619–2623, 2010.
- [39] Genban Sun, Bingxiang Dong, Minhua Cao, Bingqing Wei, and Changwen Hu. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of fe₃o₄, fe₂o₃, and fe with high performance of microwave absorption. *Chemistry of Materials*, 23(6):1587–1593, 03 2011.
- [40] Hualiang Lv, Haiqian Zhang, Jun Zhao, Guangbin Ji, and Youwei Du. Achieving excellent bandwidth absorption by a mirror growth process of magnetic porous polyhedron structures. *Nano Research*, 9(6):1813–1822, 2016.
- [41] Weimo Zhu, Lei Wang, Rui Zhao, Jiawen Ren, Guanzhong Lu, and Yanqin Wang. Electromagnetic and microwave-absorbing properties of magnetic nickel ferrite nanocrystals. *Nanoscale*, 3:2862–2864, 2011.

- [42] Sachin Tyagi, V. S. Pandey, Shivanshu Goel, and Avesh Garg. Synthesis and characterization of radar absorbing bafe12o19/nife2o4 magnetic nanocomposite. *Integrated Ferroelectrics*, 186(1):25–31, 01 2018.
- [43] Victoria Bernardo, Judith Martín de León, Ester Laguna-Gutiérrez, and Miguel Ángel Rodríguez-Pérez. Pmma-sepiolite nanocomposites as new promising materials for the production of nanocellular polymers. *European Polymer Journal*, 96:10 – 26, 2017.
- [44] Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic. *Modern Electroplating*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 5 th edition edition, 2010.
- [45] Leonard E. Samuels. *Metallographic Polishing by Mechanical Methods*. ASM International, United States of America, fourth ed. edition, 05 2003.
- [46] P.J. Núñez, E. García-Plaza, M. Hernando, and R. Trujillo. Characterization of surface finish of electropolished stainless steel aisi 316l with varying electrolyte concentrations. *Procedia Engineering*, 63:771 – 778, 2013. The Manufacturing Engineering Society International Conference, MESIC 2013.
- [47] Gi Duk Kwon, Young Woo Kim, Eric Moyon, Dong Hoon Keum, Young Hee Lee, Seunghyun Baik, and Didier Privat. Controlled electropolishing of copper foils at elevated temperature. *Applied Surface Science*, 307:731 – 735, 2014.
- [48] Deyu Li, Ning Li, GuoFeng Xia, Zhen Zheng, Jialin Wang, Ning Xiao, Wenjie Zhai, and Gang Wu. An in-situ study of copper electropolishing in phosphoric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 8:1041–1046, 01 2013.
- [49] Florence Irene Metz. *Electropolishing of metals*, volume 2622. Physical Chemistry Commons, 1960.
- [50] Gi Duk Kwon, Young Woo Kim, Eric Moyon, Dong Hoon Keum, Young Hee Lee, Seunghyun Baik, and Didier Privat. Controlled electropolishing of copper foils at elevated temperature. *Applied Surface Science*, 307:731–735, 2014.

- [51] A. M. Awad, N. A. Abdel Ghany, and T. M. Dahy. Removal of tarnishing and roughness of copper surface by electropolishing treatment. *Applied Surface Science*, 256(13):4370–4375, 2010.
- [52] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, and C. R. Kagan. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):47–56, Jan 2001.
- [53] Robert Vajtai. *Springer Handbook of Nanomaterials*. 10.1007/978-3-642-20595-8. Springer, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [54] Wei-Fang Su. *Principles of Polymer Design and Synthesis*, volume 82. Springer, 01 2013.
- [55] D. G. Shchukin and G. B. Sukhorukov. Nanoparticle synthesis in engineered organic nanoscale reactors. *Advanced Materials*, 16(8):671–682, 2019/05/07 2004.
- [56] Drew Myers. *Surfactant Science And Technology*. Wiley- Interscience, third edition edition, 2006.
- [57] F.J. Davis. *Polymer chemistry: a practical approach.*, volume 54. Oxford University Press, Oxford, 08 2005.
- [58] Tetsuya Yamamoto and Ko Higashitani. Size control of polymeric particle in soap-free emulsion polymerization. *KONA Powder and Particle Journal*, 35:66–79, 2018.
- [59] Shunchao Gu, Hiromitsu Akama, Daisuke Nagao, Yoshio Kobayashi, and Mikio Konno. Preparation of micrometer-sized poly(methyl methacrylate) particles with amphoteric initiator in aqueous media. *Langmuir*, 20(19):7948–7951, Sep 2004.
- [60] Tetsuya Yamamoto and Ko Higashitani. Growth processes of poly methylmethacrylate particles investigated by atomic force microscopy. *Advanced Powder Technology*, 18(5):567 – 577, 2007.
- [61] S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, and O O. Park. Three-dimensional self-assembly of colloids at a water-air interface: A novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals. *Advanced Materials*, 14(19):1367–1369, 2019/05/07 2002.

- [62] Seon Ju Yeo, Gwan H. Choi, and Pil J. Yoo. Multiscale-architected functional membranes utilizing inverse opal structures. *J. Mater. Chem. A*, 5:17111–17134, 2017.
- [63] Bijoy Bhattacharyya. *Chapter 2 - Electrochemical Machining: Macro to Micro*, pages 25–52. William Andrew Publishing, 2015.
- [64] M Darques, J De la Torre Medina, L Piraux, L Cagnon, and I Huynen. Microwave circulator based on ferromagnetic nanowires in an alumina template. *Nanotechnology*, 21(14):145208, 2010.
- [65] Patrick Echlin. *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Patrick Echlin. Springer, New York; 2009, 330 pages. ISBN 978-0-387-85730-5(Hardcover).*, volume 16. Cambridge University Press, 2010.
- [66] J Goldstein, Dale E. Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, and Joseph Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis ISBN: 0306472929*, volume XIX. Springer, 01 2003.
- [67] Sang Hyuk Im and O Ok Park. Effect of evaporation temperature on the quality of colloidal crystals at the water-air interface. *Langmuir*, 18(25):9642–9646, 12 2002.
- [68] Raymond Chang. *Química*. 978-007-351109-2. Mc Graw Hill, Méxic, DF, 10 ed edition, 2010.
- [69] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, U. Ebels, and I. Huynen. Effect of dipolar interactions on the ferromagnetic resonance properties in arrays of magnetic nanowires. *Journal of Applied Physics*, 89(11):6704–6706, 2001.
- [70] M. Kostylev, A. A. Stashkevich, Y. Roussigné, N. A. Grigoryeva, A. A. Mistonov, D. Menzel, N. A. Sapoletova, K. S. Napolskii, A. A. Eliseev, A. V. Lukashin, S. V. Grigoriev, and S. N. Samarin. Microwave properties of ni-based ferromagnetic inverse opals. *Phys. Rev. B*, 86:184431, Nov 2012.
- [71] Fen Wang, Xing Wang, Jianfeng Zhu, Haibo Yang, Xingang Kong, and Xiao Liu. Lightweight nife₂o₄ with controllable 3d network structure and enhanced microwave absorbing properties. *Scientific Reports*, 6:37892 EP –, 11 2016.