

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Junio 2014, Vol. 12, N°1, pp. 2101-2112

BOMBAS A NANOESCALA – DISPOSITIVOS DE LA TECNOLOGÍA NANOFLUÍDICA

A. Ramírez[#], A.Thomas^{*}, E.Torres-Tapia[§], A. Zehe[#]

[#]Laboratorio de Nanotrónica, Facultad de Ciencias de la Electrónica
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Pue., **México**

^{*}MedTronic **Germany**; [§]UNMSM Universidad Nacional Mayor de San Marco de Lima, **Perú**

recibido: 26.06.14

publicado: 31.07.14

Citation of the article;

A. Ramírez, A.Thomas, E.Torres-Tapia, A. Zehe, Bombas a nanoescala – dispositivos de la tecnología nanofluídica, Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón. 2014, Vol. 12, N° 1, pp 2101-2112

Copyright © BUAP 2014

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

BOMBAS A NANOESCALA – DISPOSITIVOS DE LA TECNOLOGÍA NANOFLUÍDICA

A. Ramírez[#], A.Thomas^{*}, E.Torres-Tapia^{\$}, A. Zehe[#]

[#]Laboratorio de Nanotrónica, Facultad de Ciencias de la Electrónica
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Pue., **México**

^{*}MedTronic **Germany**; ^{\$}UNMSM Universidad Nacional Mayor de San Marco de Lima, **Perú**

RESUMEN

La miniaturización de dispositivos electromecánicos lleva la promesa de ser tan revolucionario en las décadas venideras como ha sido la miniaturización de dispositivos microelectrónicos hasta en el presente. Dispositivos entre resonadores a nanoescala, válvulas, bombas y switches encuentran aplicaciones en el procesamiento de información, el sensorio y la manipulación de moléculas y fluidos, entre otras áreas más. Nanofluídica implica el estudio de un flujo de líquidos dentro y alrededor de estructuras nanométricas. Tales sistemas penetran, desde la fase de investigación, el nivel comercial y aplicaciones de laboratorio entre ingeniería química, energía, usos biológicos y biomédicos. La mayoría de las microbombas desarrolladas hasta ahora usan MEMS, cuyos métodos de acción mayormente son magnéticos, eléctricos, térmicos y piezoeléctricos.

En el presente trabajo discutimos la opción de una nanobomba, es decir, la viabilidad de un dispositivo, que empuja un fluido a través de un nanocanal aprovechando el fenómeno de oscilaciones de una lámina, donde el líquido es movido por vibraciones forzadas de una hoja de Grafeno como membrana dentro de un canal nanofluídico.

1. INTRODUCCIÓN

La microfluídica e incluso la nanofluídica tiene implicaciones extensas en aplicaciones, que cubren campos como biotecnología, tecnologías del ambiente e incluso la nanotecnología [1]. La combinación de la nanotecnología y la tecnología de microfluidos necesita abordar además cuestiones de investigación, tales como el montaje de chips, el coste, la precisión, y la integración en micro- y nanoescala. Esta fusión de la nanotecnología con microfluidos permite aplicaciones prometedoras biomédicas, tales como sistema de administración de fármacos (DDS), lab-on-a-chip (LOC) o sistemas de microanálisis total (μ TAS). La miniaturización de los tamaños característicos de elementos de construcción en general, dispositivos y componentes

cualesquiera, ha sido en toda la historia de la técnica la fuerza motriz más significativa para el siempre más acelerado desarrollo de tecnologías nuevas. Como tal fue un elemento revelador del desarrollo técnico absolutamente. La nanotecnología conlleva en este contexto un cambio del paradigma. El prototipo de un sistema nanoelectromecánico es formado por un resonador a nanoescala y una palanquita que vibra en respuesta a una fuerza externa (NEMS) [2,3]. Sin embargo, resulta la miniaturización no solamente en dispositivos y componentes más pequeños, sino en nuevas propiedades de materiales desconocidos hasta ahora. Grafeno como 'material milagro' es un buen ejemplo. Aplica la causalidad entre tamaño estructural y funcionalidad con el objetivo de generar propiedades novedosas para la formación reproducible de nanoestructuras.

El inicio de la nanotecnología como primera revolución del siglo 21 es resultado de avances previos no solamente en una sino en diferentes ramas del saber, de las que destacan la Electrónica, Física de Estado Sólido, la Química y la Biología. Observando las dimensiones geométricas de los objetos en estudio sobre el eje de tiempo, son estas ramas las que al inicio del actual siglo se están uniendo en la escala de los nanómetros, borrando incluso sus fronteras. Estrategias de miniaturización han producido una micromecatrónica y una microelectrónica con enormes efectos sobre la sociedad humana durante las últimas décadas. El desenvolvimiento de las promesas de la microelectrónica en la emergente sociedad del saber es por tanto una fuerza motriz considerable de la nanotecnología [4,5].

Su último nivel de desarrollo será una microelectrónica a nivel molecular, que llamamos Moletrónica por estar construida por moléculas, o Nanotrónica por su escala nanométrica relacionada con las dimensiones de supramoléculas. Sin embargo ha sido la microelectrónica no la única rama de empuje en el avance de la nanotecnología. Desarrollos esenciales analíticos y preparativos de la Química supramolecular y la Bioquímica tanto como la Biofísica molecular, entre otras más, la están fundamentando.

La micromecatrónica comprende el diseño y la fabricación de componentes y dispositivos en la escala de micro- y/o nanómetros, que sinérgicamente integran funciones electrónicas y mecánicas junto con la tecnología informática, que ninguno de las herramientas tradicionales (Robots industriales, máquinas CNC) pudo haber producido. Su campo de acción en ciertas funcionalidades es la sofisticada tecnología de la micromecánica, la microóptica, microfluídica [6] y microelectrónica, relacionado con tecnologías de fabricación físico-químicas conocidas de la fabricación de IC's. Sistemas Microelectromecánicos (MEMS) pueden realizar funciones inteligentes.

Desde la introducción de la primera bomba microfluídica a inicio de los años ochenta se ha visto un enorme progreso en el desarrollo y análisis de microbombas. El actuador piezoeléctrico [7] para forzar el movimiento de membranas en microbombas por desplazamiento, donde (se) actúa con fuerza de presión a través de una pared móvil, había encontrado particular atención, hasta (ya) obtener (llegar a) un avance mercantil hoy en día.

2. PRINCIPIOS DE OPERACIÓN

La mayoría de las microbombas desarrolladas hasta ahora usan MEMS, cuyos métodos de acción mayormente son magnéticos, eléctricos, térmicos y piezoeléctricos. Microbombas dinámicas basadas en campos electromagnéticos, como electroosmosis [8], electrohidrodinámica [9] y magnetohidrodinámica [10] se caracterizan por adicionar continuamente energía al fluido de trabajo de la manera que, se aumenta su momento o su presión interna directamente.

2.1. MICROBOMBA ELECTROHIDRODINÁMICA (EHD)

Una microbomba electrohidrodinámica (EHD) es capaz de mover un líquido polar sin una unidad de accionamiento mecánico. El líquido polar puede ser por ej. un disolvente polar tal como etanol, propanol, o acetona. La EHD-microbomba induce el flujo de un líquido polar mediante la formación de un campo eléctrico en el líquido polar, y el líquido polar fluye a lo largo de una dirección de un campo eléctrico. Microbombas electrohidrodinámicas o electrocinéticas se basan a la interacción de fuerzas electroestáticas con iones en líquidos dieléctricos [11, 12, 13]. La densidad de fuerza F_e que surge de un campo eléctrico E aplicado es

$$F_e = qE + P \text{grad} E - \frac{1}{2} E^2 \text{grad} \epsilon + \frac{1}{2} \text{grad} [E^2 (\delta\epsilon / \delta\rho)_T \rho] \quad (1)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del líquido, q es la densidad de carga eléctrica, ρ es la densidad del fluido, T es la temperatura del líquido y P es el vector de polarización [14]. El término qE representa la fuerza colombiana ejercida por las cargas libres dentro del líquido. La operación de estas bombas requiere entonces de la existencia de carga eléctrica espacial dentro del medio, que puede ser proveído, entre otras técnicas, por inyección directamente de electrones desde un emisor de cargas. En un trabajo anterior hemos discutido emisores nanométricos de electrones fríos [15]. Será objetivo de nuevas investigaciones, si este tipo de nanoestructuras podría servir para su integración en una nanobomba.

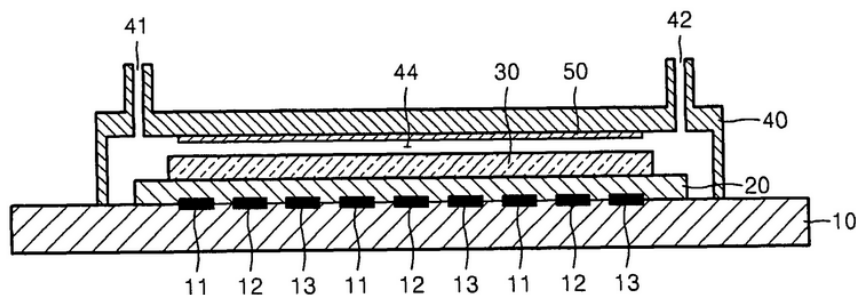


Fig. 1: Vista en sección transversal que ilustra una microbomba electro-hidrodinámica (según US Pat. Zoukarneev et al. [13]). Significan los números en el dibujo: 10-sustrato, 11 a 13 contactos eléctricos, 20-capa de aislante, 30-capa de nanotubos, 40-cubierta, 41 y 42 entrada y salida del líquido, 44-canal de flujo del líquido, 50-electrodo superior.

La microbomba EHD en Fig. 1 incluye una serie de electrodos dispuestos alternativamente sobre un sustrato, una capa aislante que cubre los electrodos sobre el sustrato, de una capa de nanotubos de carbono (CNT) formada sobre la capa aislante, una cubierta que forma una cámara con el sustrato para acomodar la serie de electrodos sobre el sustrato, donde la cubierta incluye una entrada de fluido y una salida de fluido, un electrodo superior formado sobre una superficie interior de la cubierta frente a la serie de electrodos, y una fuente de voltaje conectada a la serie de electrodos.

2.2. NANOBOMBA DE MEMBRANA "VIRTUAL"

Una reciente propuesta de una micro/nanobomba [18] hace uso de un efecto novedoso, llamado *electrowetting* (electro-humectación de dieléctricos), que expresamente tiene lugar dentro de microsistemas técnicos con la integración de micro- y nanoestructuras. Este efecto sucede, cuando se aplica entre un líquido y ciertos materiales un potencial eléctrico. Entonces se modifica la humectación del material a través de un líquido dependiendo del potencial eléctrico aplicado. Si la superficie del material no es plana sino dotada con nanoestructuras, en semejanza a un "nano-bosque", entonces se hunde el líquido más o menos profundo dentro de los espacios entre los nanopicos, o bien capilares. La interfaz del líquido se mueve hacia arriba o hacia abajo dentro de los huecos del "nano-bosque" dependiendo del voltaje eléctrico aplicado. Si tal segmento es introducido entre válvulas pasivas de un microsistema (ver figura), tal membrana "virtual" es capaz de bombear un fluido sin que existan partes mecánicas móviles. Solamente el voltaje eléctrico entre las nanoestructuras causa el movimiento del líquido. Una descripción teórica del efecto de humectación eléctrico se encuentra en [19]. En superficies nanoestructurados se encuentra dos diferentes estados de la interfaz líquida [20]. En el llamado estado Wenzel el líquido (llena todas las irregularidades completamente y sigue la topografía de la superficie [21]. El otro estado, llamado Cassie-Baxter, se caracteriza por el hecho, que el líquido penetra solamente en parte los espacios entre las irregularidades y mantiene cavidades intactas abajo [22]. De importancia esencial resulta, que a través de un voltaje aplicado entre el líquido y la superficie irregular la interfaz del líquido puede ser movida e incluso cambiar los dos estados entre Wenzel y Cassie-Baxter.

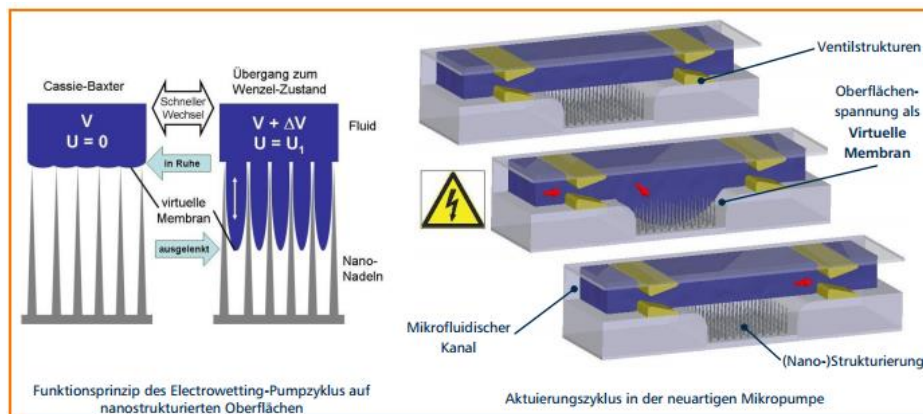


Fig. 2 Microbomba con válvulas pasivas y una zona de nano"bosque". El movimiento hacia arriba y hacia abajo bombea el líquido. (Tomado de [18])

3. NANOBOMBA POR "TRANSPIRACIÓN TÉRMICA"

El principio de operación hace uso del efecto, que un líquido se pone en movimiento por un gradiente de temperatura a lo largo de la interface líquido-sólido [23]. En la escala de nanómetros, a nivel atómico, las fluctuaciones térmicas son relativamente grandes y comparables en tamaño con la energía de translación o rotación. Wang and Lee [24] describen un sistema de nanobomba, en base a un gradiente de temperatura, formado por un nanotubito de carbono (CNT) con un grupo de fullerenos como medio de movimiento. La fuerza térmica origina de la transferencia de momento de fonones del CNT hacia las moléculas C_{60} . No se entra aquí a detalles de la simulación de dinámica molecular en no-equilibrio (NEMD), que está dado en [24]. El modelo de bomba usado se muestra en la siguiente figura.

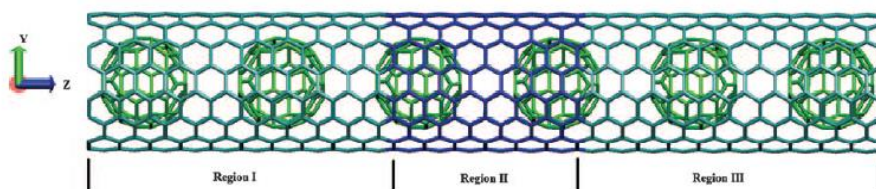


Fig. 3: Modelo computacional para una termobomba formado de un nanotubito de 6.35 nm de longitud, y seis fullerenos. Son marcados tres diferentes regiones de temperatura (según [24])

Solamente un *snapshot*, una vista instantánea para diferentes momentos y temperaturas de operación muestra ya el efecto de bombeo buscado (Fig. 4).

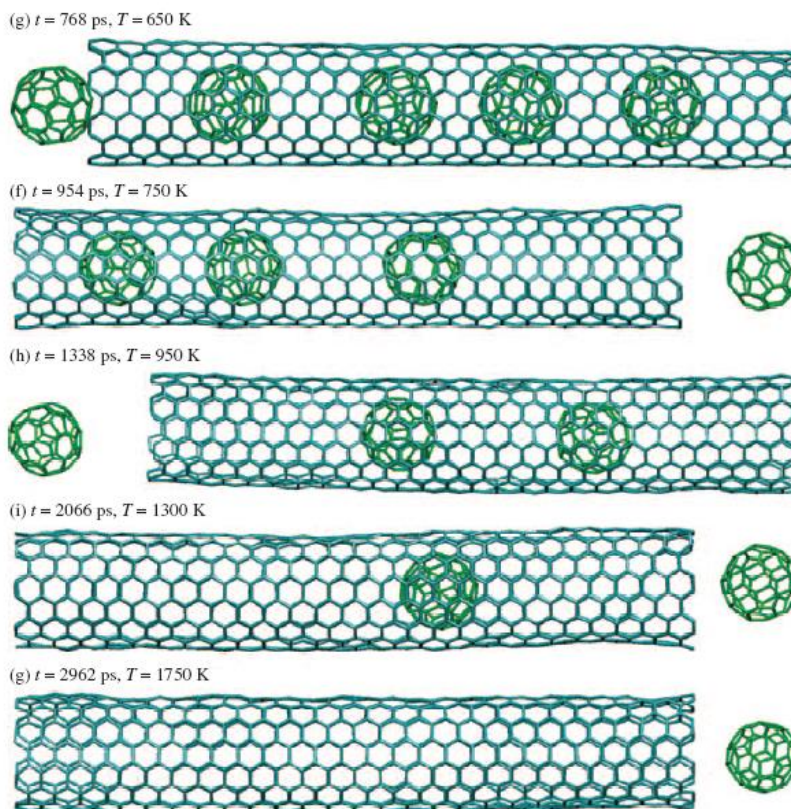


Fig. 4: Una vista instantánea (*snapshot*) para diferentes momentos y temperaturas de operación de la nanobomba. El bombeo de los fullerenos es claramente visible (según [24]).

Obviamente no se puede tratar de una nanobomba eficiente para usos técnicos. Más bien se muestra con tal simulación, que el concepto de bombeo en un gradiente de temperatura puede funcionar también a nivel atómico. Sin embargo, se tienen dificultades técnicas.

4. EFECTO DE VIBRACIÓN LIBRE DE HOJAS DE GRAFENO

El Grafito consiste de capas apiladas de hojas de Grafeno, que a una separación de 0.3 nm una de la otra se mantienen unidas por la fuerza Van der Waals. Grafeno tiene muchas propiedades inusuales, que hace que sea interesante tanto para la investigación básica y para numerosas aplicaciones técnicas. Aunque con costos altos, se puede producir actualmente hojas de grafeno de hasta 20 metros cuadrados. A lo largo de la hoja, el Grafeno es extremadamente rígido y fuerte. El Módulo de Young es con $E \approx 1$ TPa tan grande como el del diamante. La Relación de Poisson es 0.21 (*Poisson's Ratio* se determina por la división de valores del estrés transversal sobre estrés axial). Su resistencia a la tracción de 1.25×10^{11} Pa es 125 veces mayor que la del acero, siendo el resultado más alto nunca antes determinado. Su conducción eléctrica y térmica supera la del cobre [25,26].

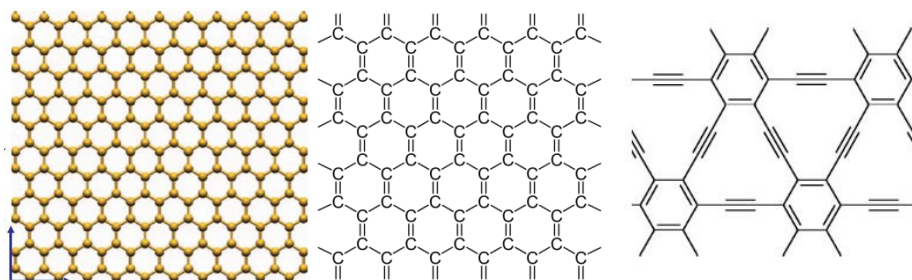


Fig. 5. Segmento de una tira de Grafeno con sus enlaces sencillos y dobles (izqu.), y de Grafino (der.) con enlaces triples

Aplicaciones estructurales del Grafeno requieren del conocimiento de propiedades macroscópicas. En un estudio reciente, Gupta y Batra [27] llevan a cabo simulaciones molecular-mecánicas con el objetivo de relacionar propiedades elásticas con frecuencias de vibraciones libres de hojas de monocapas de Grafeno. Tales resultados sirven en el diseño de resonadores nanomecánicos, pero también de membranas oscilatorias. Para detalles de la simulación se recomienda ver su publicación extensa [27]. Aquí solamente escogemos unos resultados de propiedades, que a lo mejor pueden servir en el diseño de membranas [28] para nanobombas de fluidos. La siguiente Fig. 4 deja ver diferentes modos de oscilacion con notable amplitud perpendicular al plano de la hoja. Se trata de una lámina de Grafeno con espesor monoatómico (0.3 nm) y dimensiones de *largo x ancho* igual a 26.224 nm x 2.353 nm. Dada la alta rigidez plana basal (*in-plane stiffness*) de 340 N/m, que el Grafeno tiene, sorprende este resultado. Sin embargo, Grafeno tiene una estructura cristalina muy elástica. Hasta el 20% de sus dimensiones planares puede ser estirado sin desgarrarse.

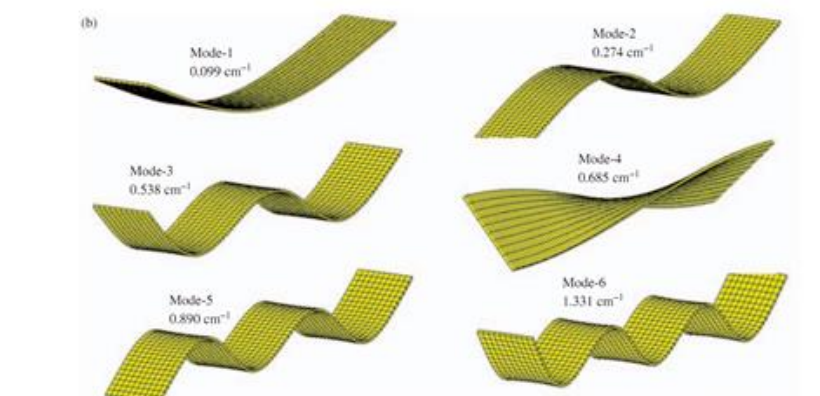


Fig. 6. Frecuencias de vibraciones libres de una hoja con espesor monoatómico de Grafeno con dimensiones largo x ancho igual a 26.224 nm x 2.353 nm (según Gupta et al. [27])

5. MEMBRANA DE VIBRACIÓN FORZADA DE HOJAS DE GRAFENO

El prototipo de un sistema nanoelectromecánico (NEMS) en base a Grafeno es un resonador a nanoescala, es decir, una estructura que vibra en respuesta a una fuerza externa aplicada [29, 30].

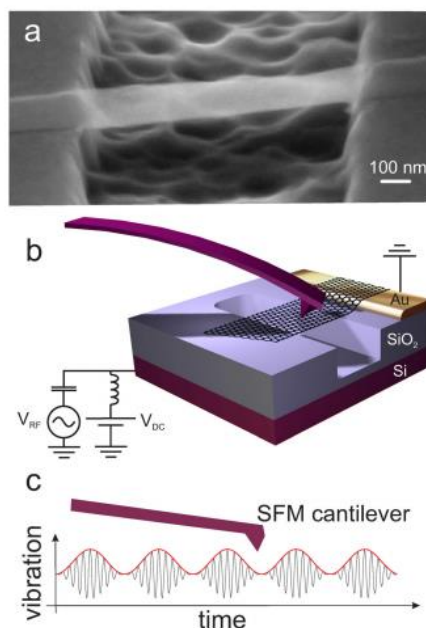


Fig. 7. (a,b) Dispositivo real y esquemático de un resonador con hoja de Grafeno suspendida sobre una zanja de 5 μm de ancho. (c) Vibración de la hoja de Grafeno como función de tiempo bajo modulación con un voltaje de radiofrecuencia V_{RF} (según Bunch et al. [30], García [29])

La excitación óptica con laser, enfocado sobre la superficie de la hoja de Grafeno y modulado con una frecuencia f causa una expansión/contracción periódica de la capa, que resulta en su oscilación mecánica. Bunch et al. dan para una capa de 15 nm de espesor una frecuencia de resonancia en el primer modo de $f_0 = 70.5$ MHz. De igual forma es posible la excitación a través de un voltaje eléctrico externo, donde encima de un voltaje constante V_g (por ej. 2 V d.c.) se superimpone un voltaje δV_g (hasta varios cientos de mV) de una radiofrecuencia f . La amplitud de la oscilación fundamental llega hasta a valores de nanómetros.

CONCLUSIONES

Un objetivo en el contexto del presente trabajo es encontrar principios de operación y efectos físicos adecuados para el diseño de una bomba a nanoescala, que permite mover nanofluidos. El Grafeno en forma de hojas monoatómicas o rollos del mismo abre una potencial posibilidad para tal fin, tanto debido a sus dimensiones geométricas como a sus propiedades físicas extraordinarias.

Agradecimiento

Por su apoyo financiero en la realización de este proyecto se agradece a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Eijkel, J.C.T., Berg, A.: "Nanofluidics: What is it and what can we expect from it" *Microfluidics and Nanofluidics* vol.1, 249-267 (2005)
- [2] James E. Hughes Jr; Massimiliano Di Ventra; Stephane Evoy (2004). *Introduction to Nanoscale Science and Technology (Nanostructure Science and Technology)*. Berlin: Springer. ISBN 1-4020-7720-3.(2004)
- Rechten, A.W.: "*Fluidik: Grundlagen, Bauelemente, Schaltungen*", Springer Verlag Berlin 2012
- [3] Despont, M; Brugger, J.; Drechsler, U.; Dürig, U.; Häberle, W.; Lutwyche, M.; Rothuizen, H.; Stutz, R.; Widmer, R. (2000). "VLSI-NEMS chip for parallel AFM data storage". *Sensors and Actuators A: Physical* **80** (2): 100–107.
- [4] Zehe, A. y A. Ramírez, 2009, "La Sociedad del Conocimiento y los Retos de la Nanotecnología en la Investigación" *Internet Electron J. Nanoc. Moletrón*, Vol. 7, N°2, pp 1403-1432. (2009)
- [5] Zehe, A., Thomas, A.: "*Tecnología Epitaxial de Silicio*", Editorial LIBRIS, www.bol.de, Alemania, ISBN 3-8311-1438-2, Norderstedt 2000
- [6] Chang, H.C., Yeo, L.: *Electrokinetically Driven Microfluidics and Nanofluidics*. Cambridge Univ. Press. 2009;
- [7] Smits, J.G.: "Piezoelectric micropump with three valves working peristaltically", *Sensors and Actuators A21-A23*, 203-206 (1990)
- [8] Shoji, S. Esashi, M.: "Microdevices and Systems", *J. Micromech. Microeng.* 4, 157-171 (1994)
- [9] Barth, F., Tavrov, M., Mehregany, J.H.: "Microfabricated Electrohydrodynamic Pumps", *Sensors and Actuators A21-A23*, 193-197 (1990)
- [10] Jang, J. and S.S. Lee, "Theoretical and Experimental Study of MHD (Magnetohydrodynamic) Micropump", *Sensors and Actuators A*, vol. 80, pp. 84–89, 2000.
- [11] Chang, H.C., Yeo, L.: *Electrokinetically Driven Microfluidics and Nanofluidics*. Cambridge University Press. 2009
- [12] Kirby, B.J.: *Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices*. Cambridge University Press. 2010
- [13] Zoukarneev, A., Choi, J.H. "Electro-hydrodynamic micro-pump and method of operating the same" US Patent 7887301 B2 (2011); Pearson, M. R. and Seyed-Yagoobi, J. "Experimental Study of EHD Conduction: Pumping at the Meso- and Micro-Scale." *Journal of Electrostatics*, Vol. 69, No. 6, pp. 479-485 (2011)
- [14] Melcher, *Continuum Electromechanics*, MIT Press, Cambridge 1981
- [15] Ramírez, A., Gómez, R., Zehe, A.: Field Electron Emitter of SiC, Mex. Pat. enviado (2012)
- [16] Nguyen, N.T. and Woroley, S.: *Fundamentals and Applications of Microfluidic* Artech House Int., Boston 2002
- [17] Pearson, M. R. and Seyed-Yagoobi, J. "Experimental Study of EHD Conduction: Pumping at the Meso- and Micro-Scale." *Journal of Electrostatics*, Vol. 69, No. 6, pp. 479-485 (2011)
- [18] Bertko, M., Lars, D., Hoffmann, M.: "Mikropumpe sowie Vorrichtung und Verfahren zur Erzeugung einer Fluidströmung" Patente DE 10201115622 A1
- [19] Krupenkin, T.N., Taylor, J.A., Ashley, J., Schneider, T.M., Yang, S.: "From rolling ball to complete wetting: The dynamic tuning of liquids on nanostructured surfaces", *Langmuir* 20, 3824-3827 (2004)

- [20] Callies, M., Queré, D.: "On water repellency", *J. Soft Matter*, 1, 55-56 (2005)
- [21] Wenzel R.: "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *J. Ind. and Engng. Chemistry*, 28, 8, 988-994 (1936)
- [22] Cassie, A.B.D., Baxter, S.: "Wettability of porous surfaces" *Trans. Faraday Soc.* 40, 546-551 (1944)
- [23] Minsub Nan: "Thermally driven nanoscale pump by molecular dynamics simulation", *J. Mechanical Science and Technology* 22, 157-165 (2008)
- [24] Wang, X., Lee, J.D. "Temperature-driven nanopump: Non-equilibrium molecular dynamics simulation", *J. Computational and Theoretical Nanoscience* 9, 1-5 (2012)
- [25] Raza Hassan (ed.) "*Graphen Nanoelectronics*", Springer Verlag Berlin 2012
- [26] Katsnelson, M.I. "*Graphene: Carbon in two dimensions*" Cambridge Univ. Press 2012
- [27] Gupta, S.S., Batra, R.C., "Elastic properties and frequencies of free vibrations of single-layer Graphene sheets", *J. Computational and Theoretical Nanoscience* vol. 7, 1-10 (2010)
- [28] Booth, Tim J., Peter Blake, Rahul R. Nair, Da Jiang, Ernie W. Hill, UrselBangert, Andrew Blelochk, MhairiGassk, Kostya S. Novoselov, M. I. Katsnelsonand A. K. Geim: "Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness" *Nano Lett* vol. 8 (8), 2442-6 (2008)
- [29] Garcia-Sanchez,D. A. M. van der Zande, A. San Paulo, B. Lassagne, P. L. McEuen, and A. Bachtold: "Imaging Mechanical Vibrations in Suspended Graphene Sheets " *Nano Lett* vol.8, N°5, 1399-1403 (2008)
- [30] Bunch, J. Scott, Arend M. van der Zande, Scott S. Verbridge, Ian W. Frank, David M.Tanenbaum, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead, Paul L. McEuen "Electromechanical Resonators from Graphene Sheets" *Science* vol. 315, pp.490-493, Jan. (2007).

