

Trabajo Fin de Máster en Física  
y Tecnologías Físicas

Caracterización física  
de un conjunto de  
micropalancas para su  
utilización como  
sensor de analitos en  
fase gas.

Autor:

**Alejandro Peralta Feltre**

Directores:

Javier Sesé Monclús  
María Pilar Pina Iritia



# Índice:

<b>1. Resumen y antecedentes</b>	1
1.1. Resumen	1
1.2. Antecedentes	1
1.2.1. Estado del arte	2
1.2.2. Cantiléver como microbalanza	3
1.2.3. Zeolita como material sensible	6
<b>2. Experimental: materiales y métodos</b>	7
2.1. Array de microcantilever	7
2.2. Celda para el alojamiento del array	10
2.3. Alimentación de gases	10
2.4. Actuación y detección del microcantilever	12
2.5. Experimento tipo para caracterización mecánica de un microcantilever	14
2.6. Experimento tipo de detección de analitos en fase gas	14
2.7. Sistema de medida de propiedades físicas PPMS	15
<b>3. Caracterización de las micropalancas en condiciones de operación</b>	17
3.1. Comportamiento con la temperatura	17
3.2. Análisis de robustez de las micropalancas	19
<b>4. Experimentos realizados con el equipo PPMS</b>	21
4.1: Experimentos realizados	21
4.2.1: Variación de la resistencia por cambios en la temperatura	21
4.2.2: Variación de la frecuencia de resonancia por cambio en la temperatura	23
4.2.3: Variación de la amplitud de movimiento por cambios en el campo magnético	25
<b>5. Experimentos de detección de analitos en fase gas</b>	26
<b>6. Caracterización del sensor frente a analitos en fase gas y ensayo de una red neuronal</b>	31
6.1. Caracterización de la respuesta del array de cantilever frente a la presencia de analitos en fase gas	31
6.2. Ensayo de una red neuronal	33
<b>7. Conclusiones y trabajo futuro</b>	38
<b>8. Bibliografía</b>	39



## **1. Resumen y antecedentes.**

### **1.1. Resumen.**

En el ámbito de la seguridad y defensa, la identificación y cuantificación de los explosivos es uno de los retos tecnológicos pendientes de resolver. En la actualidad, el método más eficaz y eficiente es el empleo de perros adiestrados, que adolecen de importantes limitaciones en cuanto a rendimiento con el tiempo y carga de trabajo. En teoría, cualquier esquema de análisis químico podría ser aplicable, y de hecho, casi todos los métodos instrumentales conocidos ya han sido investigados para la detección de materiales explosivos. Sin embargo, la gran mayoría de los análisis clásicos no son utilizables en este ámbito que demanda tiempos de respuesta de segundos.

Ninguna de las aproximaciones comercialmente disponibles para la detección de explosivos resuelve los problemas de sensibilidad, selectividad, fiabilidad, reproducibilidad y tiempo de respuesta de forma simultánea.

Este trabajo pretende contribuir al desarrollo de una plataforma multisensora basada en un array de microcantilever de silicio con calefacción integrada y modificados con adsorbentes inorgánicos microporosos tipo zeolita para la detección fiable de compuestos nitroderivados de forma rápida y reproducible. Cada microcantilever actuará como microbalanza ultrasensible a los cambios en el tipo y concentración de la fase gas gracias a la funcionalización con materiales sensibles selectivos.

En este contexto, las tareas realizadas en este Trabajo Fin de Máster han sido:

- Montaje de una plataforma donde desarrollar los experimentos y colaboración en el desarrollo de un prototipo electrónico y su software de medida.
- Estudio del comportamiento térmico de la calefacción integrada en el cantilever y de la robustez en condiciones ambientales y en condiciones de medida.
- Caracterización de un array de cantilever utilizando el equipo PPMS para conocer su comportamiento frente a variaciones de temperatura y campo magnético.
- Estudio de la repetitividad y la reproducibilidad del comportamiento de nuestro sensor.
- Parametrización de la respuesta de un array de cantilever y desarrollo de modelos de clasificación mediante la aplicación de una red neuronal.

### **1.2. Antecedentes.**

En este Trabajo Fin de Máster se va a realizar la caracterización física de un conjunto de micropalancas para su utilización como sensor de analitos en fase gas en el NFP (Nanoporous, Films and Particles), grupo de trabajo perteneciente al INA (Instituto de Nanociencia de Aragón) dentro de la Universidad de Zaragoza. Dicho grupo de trabajo tiene una marcada historia referente a la investigación en materiales micro y nano porosos, además del desarrollo de sensores de tipo micropalanca, los cuales han dado lugar a tres tesis doctorales [1, 2, 3] y múltiples publicaciones. Concretamente este trabajo es la continuación del proyecto de investigación: Diseño y desarrollo de arrays de sensores tipo microcantilever para la detección de explosivos entre mezclas gaseosas, ARAID Nanopartículas, ARAID (Jóvenes Investigadores

2010), 2010-2012, financiado por el MICINN. Para más información acerca del grupo de trabajo consultar la web: <http://www.unizar.es/nfp/nfp.php?s=10>.

### 1.2.1. Estado del arte.

Nuestro objetivo es la identificación y cuantificación de los explosivos con un sistema que resuelva los actuales problemas de sensibilidad, selectividad, fiabilidad, reproducibilidad y tiempo de respuesta de forma simultánea, además de los elevados costes de fabricación de todos los equipos necesarios para dicho fin.

En la actualidad, el método más utilizado es el uso de perros adiestrados para la detección de forma olfativa de explosivos [4], pero es conocido que no todas las razas son adecuadas para este trabajo [5], y presentan limitaciones a reentrenamientos cuando avanza su edad [6], además de las limitaciones conocidas en cuanto al rendimiento con el tiempo [7] y es necesario un largo y costoso entrenamiento.

Otros métodos que se utilizan para conocer los compuestos que componen una muestra se basan en el sensado de vapores o partículas emitidas por los explosivos, en la detección de explosivos disueltos o en suspensión y en la exploración de los materiales sólidos (rayos X, detector de captura de electrones, espectrometría de masas, espectrometría de campo de iones, la espectrometría de movilidad de iones (IMS) y la espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) entre otras). La mayoría de los métodos comentados presentan grandes inconvenientes, como el coste de los equipos que va desde 50.000 \$ para los detectores de IMS, 150.000 \$ para los LIBS, el gran tamaño que presentan los equipos y que para su manejo se requiere personal cualificado.

Todo esto está llevando a investigar en diferentes áreas para conseguir un sistema que sustituya a los perros adiestrados pero que además solvete los problemas citados anteriormente. Como ejemplo, en las siguientes referencias se puede ver el trabajo realizado por nuestro grupo de trabajo, empezando por el desarrollo de sensores de gases [8, 9] para continuar centrándose en la detección de explosivos en fase gas [10, 11, 12, 13].

Otros grupos de investigación también están detrás del objetivo del desarrollo de una nariz electrónica utilizando un array de cantilever [14], pero en este caso su equipo no es portátil ya que necesitan un equipo para medir la deflexión del cantilever, además de no poder regenerar el material sensible perdiendo mucha capacidad de respuesta del mismo al no integrar el elemento calefactor que si montan nuestros cantilever (ver apartado 2.1, figura 6).

Además de los cantilever, también están investigando con otro tipo de detectores como los films funcionalizados con diversos materiales afines al TNT [15], pero muy caros y difíciles de preparar, además de no ser portables y requerir equipos muy caros las medidas requieren mucho tiempo para realizarse.

Como hemos dicho anteriormente, nuestro sensor será un array de cantilever funcionalizados con materiales sensibles tipo zeolita. Partiendo de la definición de sensor según Tönshoff, un sensor es un sistema que percibe una señal de entrada (energía de entrada) y la convierte en una señal de salida (energía de salida). También, es un objeto "sensible" a un estímulo físico que transmite el impulso resultante para que sea interpretado o controlado. En nuestro caso, vamos a utilizar los cantilever como transductores, los cuales harán la función de microbalanzas de ultraprecisión, pero estos no presentan variaciones frente a analitos en fase gas, por lo que debemos funcionalizarlos con zeolitas que serán nuestro material sensible a dichos analitos. Dichas zeolitas modificarán su masa al adsorber o desorber los analitos a los que son afines y esta variación en la masa es la que será medida por nuestro array de cantilever.

### 1.2.2. Cantilever como microbalanza.

Nuestro array de cantilever queda enmarcado dentro del ámbito de los sistemas micro electromecánicos (MEMS) [16] los cuales se definen como la integración conjunta de sistemas o dispositivos que combinan componentes eléctricos, mecánicos, microfluídicos, ópticos y, en general, de cualquier dominio de la física, los cuales son fabricados utilizando técnicas y procesos compatibles con la fabricación de circuitos integrados, siendo la escala de estos dispositivos desde las décimas de micra hasta los cientos de micras.

Trabajar con estos sistemas proporciona unos tiempos de respuesta muy cortos (ms) y una alta sensibilidad en comparación con los que se obtendrían por técnicas tradicionales. Además, debido a su reducido tamaño, permite la fabricación de arrays de sensores de modo que es posible cubrir en un único dispositivo un amplio rango de sensores lo que supone multiplicar sus propiedades de detección. Otra ventaja, es la capacidad que tienen de operar en ambiente gaseoso, líquido e incluso vacío, y capacidad a soportar grandes fuerzas lo que los hace muy robustos frente a golpes, como ejemplo su utilización como acelerómetros [17] capaces de soportar grandes fuerzas sin perder sus propiedades ni romperse.

Uno de los MEMS más sencillos, sino el que más, es la palanca o cantilever. A continuación se muestran en la figura 1 diferentes aplicaciones para los cantilever.

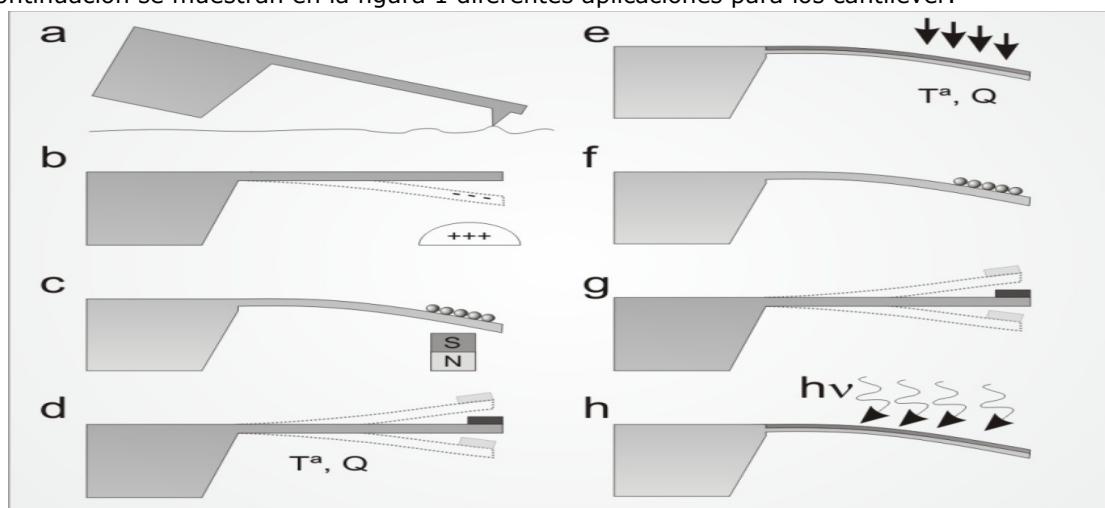


Figura 1: Esquema de los distintos modos de operación observados en estos dispositivos; a) Microscopio de fuerza atómica, b) sensor de carga, c) sensor magnético, d) termogravimetría, e) sensor de temperatura por cantilever bicapa, f) sensor por estrés superficial g) microbalanza y h) espectroscopía foto-térmica.

Con el sensor elegido podemos trabajar en dos modos, el estático o el dinámico:

- Modo estático o DC: el elemento a medir provoca una deflexión de la micropalanca, siendo este parámetro proporcional a la cantidad, naturaleza o fuerza aplicada. Es despreciable la deflexión producida por un aumento de masa, por lo que no nos sirve para nuestro objetivo, sin embargo es el más sencillo de los dos modos ya que no necesita excitación externa para sensar. Como ejemplos ver los modos a, b, c, e f, y h de la figura 1.

- Modo dinámico o AC: se hace vibrar la micropalanca en su estado fundamental. La frecuencia y sus variaciones se medirán continuamente en función de los cambios a los estímulos. Para este modo de trabajo se requiere de una forma de excitación externa. Como ejemplos ver los modos d y f de la figura 1.

En nuestro caso, como queremos medir diferencias en masa sobre el cantilever, utilizaremos el modo dinámico. Nuestro sensor se comportara como un resonador vibrando en su frecuencia natural y funcionara del modo que un aumento de la masa del sistema provocara un descenso en la frecuencia fundamental y este cambio en frecuencia permite detectar masa con una precisión de nanogramos. Como se ha dicho anteriormente, para trabajar en modo dinámico es necesaria una excitación externa que lleve al cantilever a vibrar en su frecuencia natural, para ello podemos utilizar los siguientes métodos, mostrados en la figura 2:

- Electrostática: aplicación de un campo eléctrico variable entre la palanca y el driver, éste puede ser el sustrato sobre el que se sitúa la palanca.

- Electrotérmica; se coloca una capa de material muy resistivo sobre la superficie de la palanca y se aplica una tensión variable entre ellas, provocando un calentamiento del material depositado, de forma que se comprime/expande creando el movimiento deseado.

- Piezoeléctrica: se aplica una tensión alterna sobre un material piezoeléctrico ocasionando un movimiento periódico por compresión/expansión del material. La excitación de la palanca se produce cuando coinciden la frecuencia de la señal incidente con la frecuencia de resonancia del sistema.

- Electromagnética: se produce cuando se actúa sobre la palanca un campo magnético. Para ello, es necesaria la presencia de un material magnético sensible al campo aplicado.

- Optotérmico: consiste en calentar la palanca con una fuente luminosa focalizada de potencia variable en el tiempo.

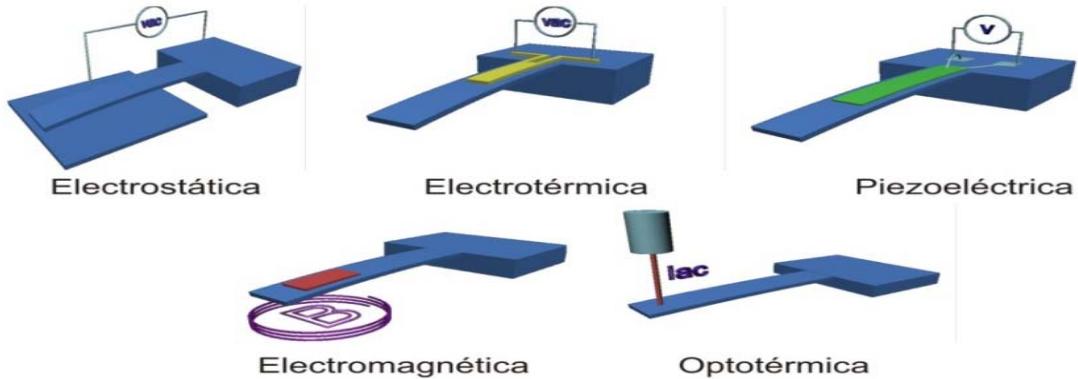


Figura 2: Métodos de excitación de cantilever.

Con los datos anteriormente expuestos, el método de excitación elegido ha sido el magnético, el cual se implementara con una pareja de imanes permanentes de neodimio enfrentados a una pista que recorrerá todo el perímetro del cantilever por la cual circulará una corriente alterna. Dichos imanes generan un fuerte campo magnético que atraerá o repulsará el cantilever dependiendo de la polaridad instantánea de la corriente aplicada a la espira de excitación. Esta corriente es variable en el tiempo y de la frecuencia de resonancia del cantilever, lo que provocara que dicho cantilever entre en resonancia y por consiguiente vibre a su frecuencia natural (ver figura 4). Se ha elegido este método porque es sencillo y económico, además de que con los imanes permanentes generan el campo magnético para todo el array de cantilever y variando mínimamente la longitud de los cantilever se trabaja a diferentes frecuencias lo que evita problemas de solapamiento e interferencias entre los cantilever y permite el montaje de un array.

En cuanto a los métodos de detección de los cambios producidos en el cantilever existen los siguientes tipos, los cuales se muestran en la figura 3:

- Inductivo: se mide la corriente inducida por un campo magnético variable con una espira conductora situada a lo largo del cantilever.

- Óptico: se hace incidir un láser sobre la superficie del cantilever. El haz reflejado se detecta con un fotodetector. Cuando la palanca se dobla, el haz cambia, siendo proporcionales ambos movimientos.

- Capacitivo: mide la variación de la capacidad de un condensador de placas planoparalelas. Dicha variación será proporcional al movimiento de la micropalanca.

- Piezoresistivo: este método utiliza un material piezoresistivo en el interior del cantilever, de forma que el movimiento de la palanca provoca un cambio en las propiedades eléctricas de dicho material.

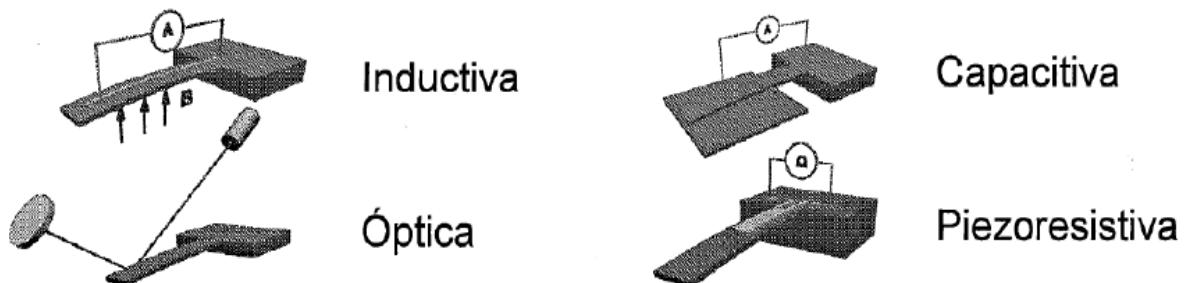


Figura 3: Métodos de detección en cantilever en modo dinámico.

Para la detección de la resonancia hemos elegido el método piezoresistivo, el cual se realiza mediante dos piezoresistencias que han sido fabricadas dopando con boro el silicio (Si) del sustrato. Las piezoresistencias se sitúan, por un lado en el anclaje de la micropalanca que es donde la variación proporcional del movimiento es mayor y por el otro, en una zona cercana a la matriz de Si, donde no se ve afectada por el movimiento, actuando ésta como referencia. El principio de funcionamiento del puente de resistencias formado se basa en medir la caída de voltaje entre las dos piezoresistencias las cuales están alimentadas con una fuente de DC. Si la micropalanca no presenta ningún movimiento, el valor de ambas resistencias será constante, y por lo tanto, la diferencia de voltaje medida entre ellas también constante. Pero, si por efecto de la oscilación la piezoresistencia alojada en la base de la micropalanca varía, en el punto central aparecerá un voltaje proporcional a este cambio de resistencia y fácilmente monitorizable.

Dicho voltaje varía con la frecuencia de resonancia de dicho cantilever y por lo tanto midiendo dicho voltaje obtenemos la frecuencia a la que esta oscilando. Siguiendo estos cambios en frecuencia podemos medir los cambios en masa producidos en la superficie del cantilever, tanto para conocer la cantidad de material sensible que se deposita cuando se functionalizan los cantilever como para utilizarlos como sensor una vez functionalizados y se producen cambios de masa cuando el material sensible es expuesto a analitos en fase gas.

Se ha elegido este modo de detección por ser muy sencillo de implementar y medir, no como los métodos ópticos que requieren un complejo y caro sistema, o el capacitivo o inductivo, que requieren de un complejo montaje bajo el cantilever y pueden crear perturbaciones en la medida de la resonancia al interactuar entre ellos si se montan en un array.

A continuación en la figura 5 se muestra un esquema completo del método de excitación-detección elegido, donde podemos observar el campo magnético generado por los

imanes (B), la pista de excitación por donde circulará la corriente alterna ( $\sim$ ), la tensión en DC que alimenta las piezoresistencias (pila) y el punto de medida de dichas piezoresistencias (V)

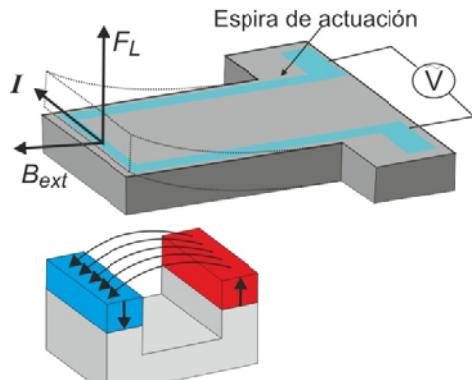


Figura 4: Método de excitación mediante imanes.

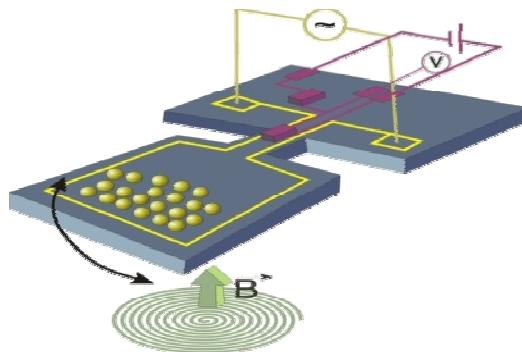


Figura 5: Método de excitación-detección elegido.

### 1.2.3. Zeolita como material sensible.

Una vez explicado nuestro transductor, queda por definir las propiedades de nuestro material sensible elegido, las zeolitas.

La definición propuesta por el subcomité en zeolitas de IMA CNMMN (International Mineralogical Association. Commission on New Minerals and Mineral Names) dice: "Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura caracterizada por una red de tetraedros constituidos por cuatro átomos de oxígeno alrededor de un catión. Esta estructura contiene cavidades abiertas en forma de jaulas y canales. Éstas se ocupan usualmente por moléculas de agua y cationes extra-estructurales que comúnmente son intercambiables. Los canales son suficientemente grandes para permitir el paso de otras especies. En las fases hidratadas, la deshidratación ocurre a temperaturas por debajo de los 400°C y es, en gran parte, reversible. La estructura puede ser alterada por grupos (OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>) que ocupan el vértice de un tetraedro no compartido con los tetraedros adyacentes"

Sus principales características son: Baja densidad (entre 1,9 y 2,3 g/cm<sup>3</sup>), gran volumen de vacíos cuando es deshidratada, dureza (entre 4 y 5 en la escala de Mohs), alta estabilidad térmica, habilidad de absorber gases y vapores, tamiz molecular y capacidad de adsorción. Con todo esto, las dos principales propiedades que vamos a aprovechar de estos materiales para nuestro sensor son:

- Tamaño de poro: se determina el tamaño máximo de las moléculas que pueden entrar en su interior. Con esta propiedad se pueden discriminar compuestos por tamaños, actuando como un tamiz molecular.

- Relación Si/Al: modifica la cantidad de cationes intercambiables. Cuantos más aluminios, más cationes de compensación, favoreciendo el intercambio iónico y, por tanto, la molécula es más hidrofílica. Reduciendo dicha relación la molécula se vuelve más hidrofílica. Esta propiedad nos permite diferenciar las moléculas que se adsorberán a nuestro material.

Con esto, podemos elegir una zeolita con el tamaño de poro adecuado y variando relación Si/Al potenciar la adsorción dependiendo de la hidroafinidad de nuestro analito objetivo.

## 2. Experimental: materiales y métodos.

En este apartado se van a detallar los elementos que componen nuestro montaje experimental que nos ha permitido llevar a cabo los ensayos necesarios durante este trabajo.

### 2.1. Array de microcantilever.

Como se expuso en antecedentes, la detección de los analitos en fase gas se realizó mediante cantilever funcionalizados con zeolitas. En nuestro caso particular se utiliza un chip formado por un array de 8 microcantilever de diseño propio y fabricado en el IMB-CNM (Instituto de Microelectrónica de Barcelona del Centro Nacional de Microelectrónica) con la siguiente disposición mostrada en la figura 6.

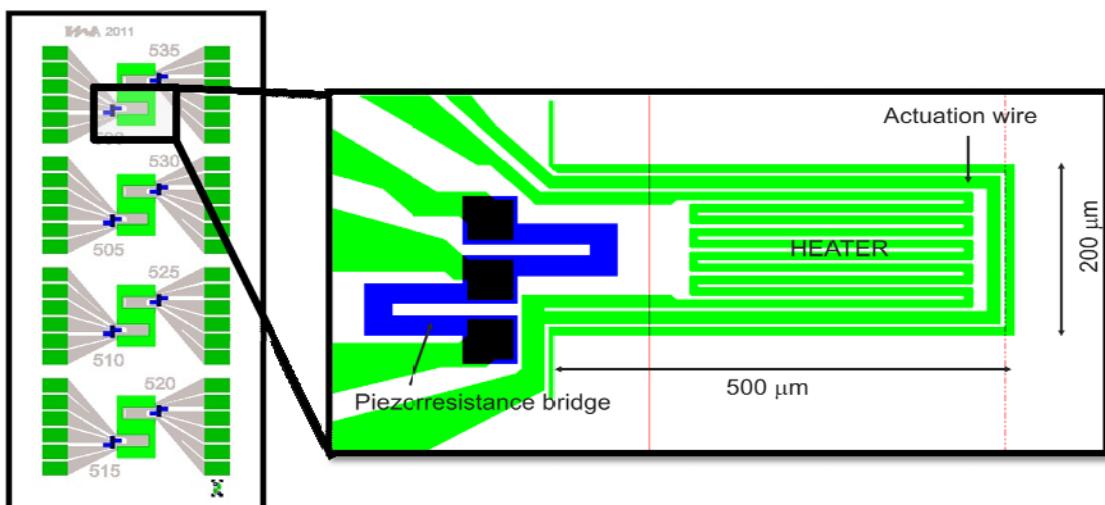


Figura 6: Diseño del array de microcantilever y detalle de uno de ellos.

Para evitar problemas de resonancias cuando el sistema funcione con los 8 cantilever simultáneamente, se han diseñado de diferentes longitudes, así cada uno de ellos tendrá una frecuencia de resonancia ( $F_0$ ) diferente ya que esta depende inversamente al cuadrado de su longitud según la ecuación E1, donde  $m$ =masa,  $w$ =anchura,  $l$ =longitud,  $\rho$ =densidad,  $E$ =módulo de Young.

$$F_0 = \frac{m}{4\pi * w * l^3 * \sqrt{\frac{\rho^3}{E}}} \quad (E1)$$

Durante el diseño se mantuvieron todos los componentes funcionales como heater y piezoresistencias iguales, solo alargando la longitud del cantilever y las pistas de aluminio para mantener el heater en la punta. Dicha longitud está grabada sobre el chip en micrómetros, siendo el más pequeño de 500μm y el más grande de 535μm, incrementándose en cada cantilever en 5μm. La nomenclatura utilizada para identificar los cantilever ha sido C1 para el de menor longitud situado arriba a la izquierda, C2 para el de su derecha, y así consecutivamente para acabar con el C8 situado abajo a la derecha.

El proceso de fabricación se detalla en la figura 7, el cual es partiendo de una oblea de silicio el primer paso es la oxidación y formación de las primeras capas, para seguir con la creación de las piezo-resistencias y más tarde sus contactos. La siguiente etapa es la de metalización donde conseguimos las pistas y el heater y terminamos definiendo y liberando el cantilever.

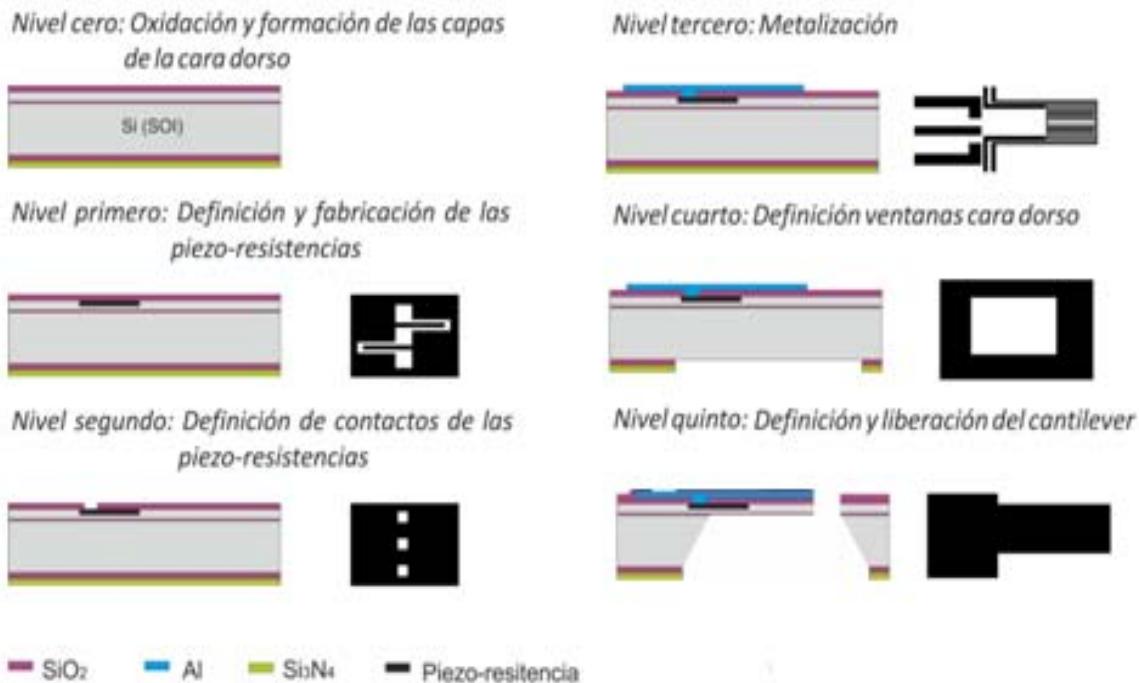


Figura 7: Etapas de la fabricación de un cantilever.

Se han fabricado 4 obleas de cuatro pulgadas, con 127 chips útiles por oblea como se muestra en la imagen 1 de la oblea 4. Para identificar los chips se han numerado las filas de 1 a 11 siendo 1 el chip más arriba y asignando letras desde la A hasta la W siendo el chip A el de más a la izquierda. Para identificar los cantilever se utiliza la nomenclatura: Oblea X (de 1 a 4), chip NL (N=número correspondiente a la fila, L=letra correspondiente a la columna), cantilever Y (de 1 a 8). Un ejemplo de un cantilever sería O2-5J-C7, que correspondería a la oblea 2, chip fila 5 y columna J, cantilever 5 correspondiente a una longitud de 510μm. A continuación se muestra una imagen de SEM de una pareja de cantilever en la imagen 2.

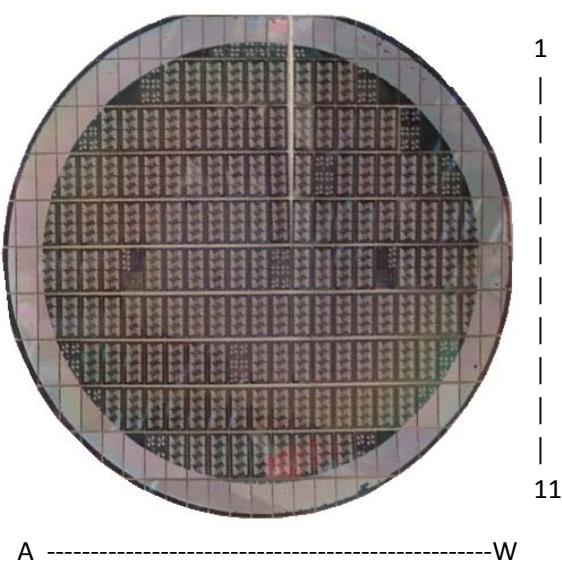


Imagen 1: Oblea 4.

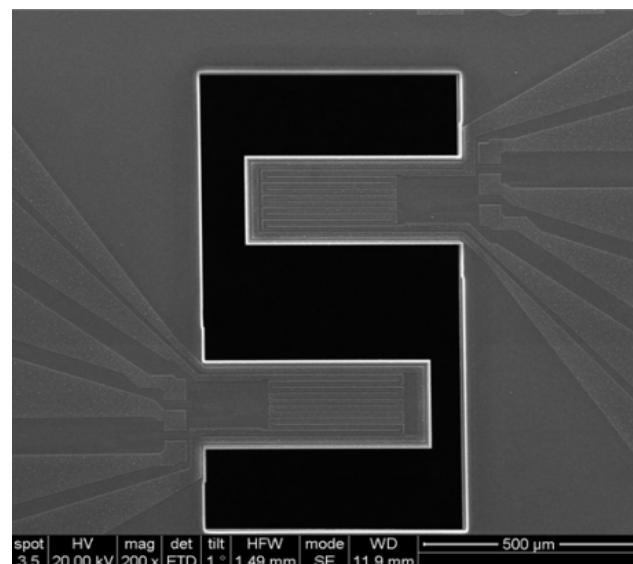


Imagen 2: Imagen de SEM de una pareja de cantilever.

Una vez fabricados los chips, estos se montan sobre PCB debido al tamaño milimétrico que presentan y es necesario adaptar estos a unas conexiones aptas para una utilización sencilla. Una vez pegados en las PCB se han microsoldado a estas con hilos de aluminio de 25 micras en la sala blanca del INA mediante su estación de microsoldadura por ultrasonidos del fabricante Kulicke & Soffa modelo K&S 4526. A su vez, dichas PCB llevan soldados manualmente unos conectores rápidos en el borde exterior donde podremos conectar el equipo de medida de forma rápida, fácil y sin falsos contactos. A continuación se muestra la imagen 3 donde se muestra una PCB donde se ha montado uno de los chips citados.

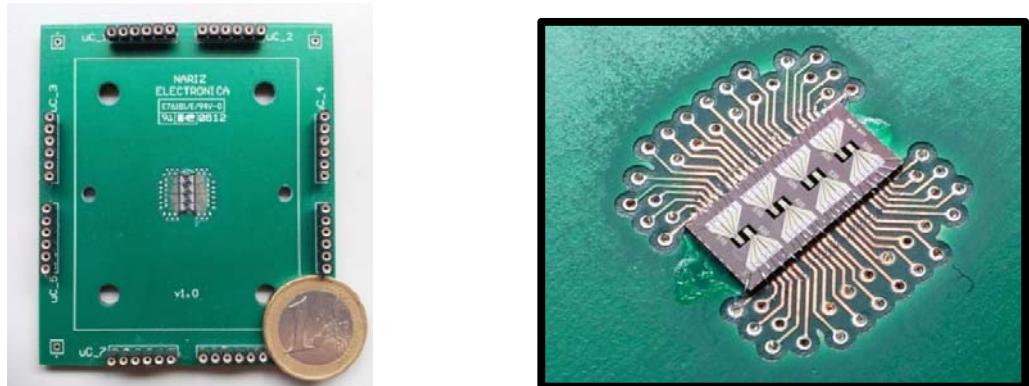


Imagen 3: Chip montado sobre una PCB con conexiones para los prototipos.

Una vez montadas las PCB con los chips que será nuestro elemento de medida, hemos de funcionalizarlos con zeolita como elemento sensible a los gases objetivo para completar nuestro sensor. Las zeolitas seleccionadas han sido dos, la CoHBEA Si/Al=12.5 (013C) y la ETS-10 funcionalizada con acrilato (ETS-10A). A continuación se muestra la tabla 1 con las propiedades y las imágenes de SEM 4 (013C) y 5 (ETS-10A) de dichos materiales:

Material	Nombre comercial base	Relación	Funcionalización
013C	Zeolyst CP814E	12,5 (Si/Al)	Cobalto intercambiado
ETS-10A	Sintetizado en INA	2,8 (Si/Ti)	Aminación superficial
Material	Micropore surface area	Limiting micropore volume	BET Surface Area
013C	436,9 (m <sup>2</sup> /g)	0,1611 (cm <sup>3</sup> /g)	479,4 (m <sup>2</sup> /g)
ETS-10A	204,4 (m <sup>2</sup> /g)	0,0953 (cm <sup>3</sup> /g)	223,0 (m <sup>2</sup> /g)

Tabla 1: Características de los materiales utilizados.

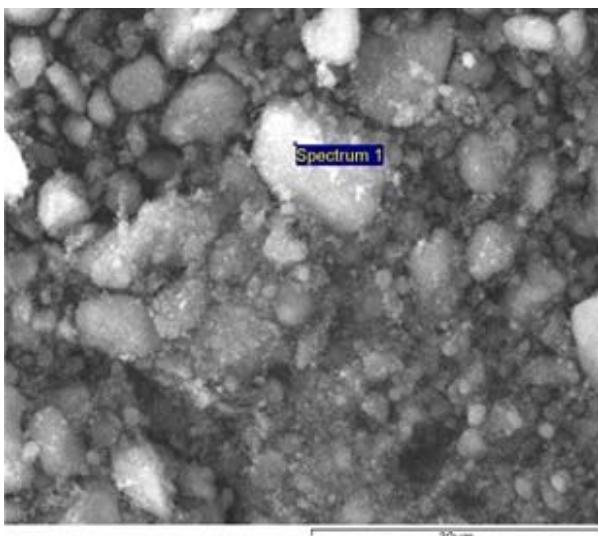


Imagen 4: Imagen de SEM de 013C.

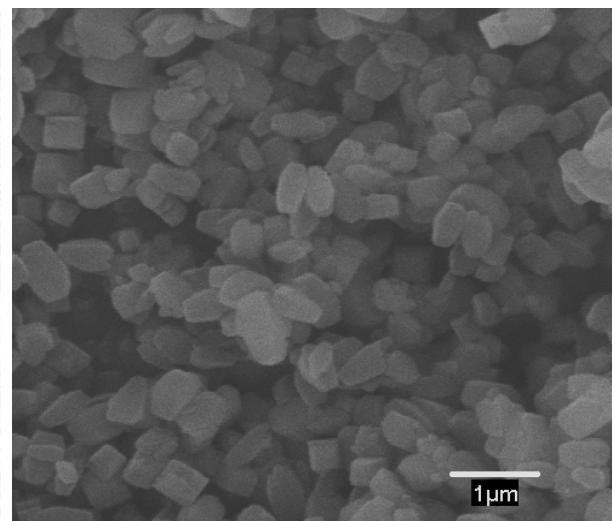
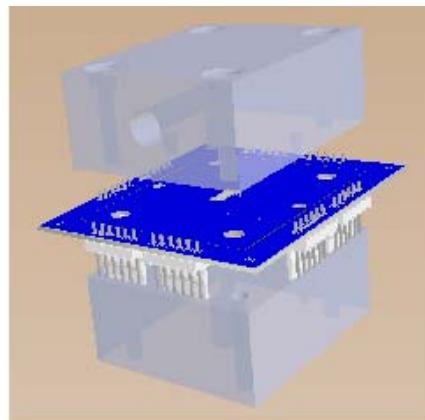
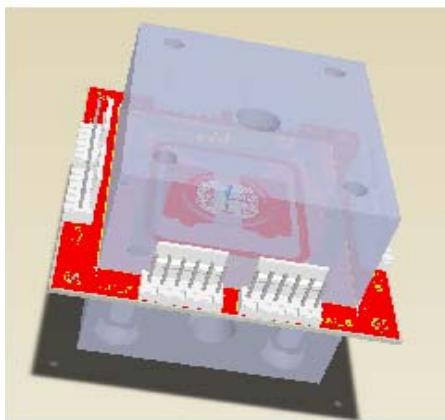


Imagen 5: Imagen de SEM de ETS-10A

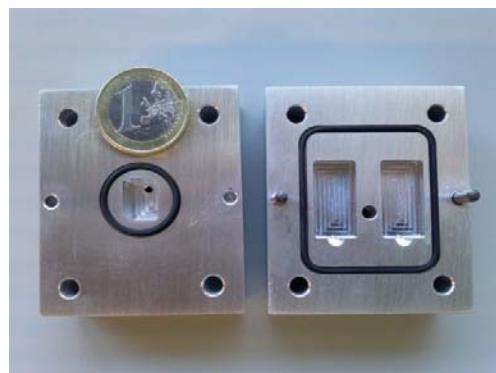
## 2.2 Celda para alojamiento del array.

Para poder realizar los experimentos con analitos en fase gas, utilizaremos una celda de gases de aluminio que contendrá nuestro chip, compuesta de dos partes, una superior con la entrada de gases y una cámara interna de 1 mililitro situada sobre el array de cantilever y una inferior que contiene los imanes para la actuación electromagnética del cantilever y la toma de salida de gases. En ambas caras de la celda se mecanizaron dos surcos para alojar juntas de vitón que aseguran la estanqueidad de la celda además de dos guías macho-hembra para facilitar el montaje de la misma sin dañar el chip. Entre ambas piezas de dicha celda se monta la PCB y se asegura todo el montaje con tornillería. A continuación se muestran las imágenes 6 (izquierda) donde se puede observar un diagrama de la celda de gases montada sobre la PCB vista desde arriba y la 7 (derecha) con la vista desde abajo.



Imágenes 6 y 7: Diagrama de la celda de gases vista desde arriba (izquierda) y desde abajo (derecha).

En la imagen 8 (izquierda) se muestra una imagen real de la celda de aluminio, con la PCB montada y asegurada con la tornillería correspondiente. En la imagen 9 (derecha) se puede ver con detalle el interior de dicha celda. Aquí se observa la cámara interna, el alojamiento de los imanes, las guías de montaje y el mecanizado con las juntas de vitón.



Imágenes 8 y 9: Celda de gases montada (izquierda) y detalle interno de la celda (derecha).

## 2.3 Alimentación de gases.

Para la realización de los experimentos es necesario un sistema para generar diferentes concentraciones de los analitos utilizados, que han sido Nitrotolueno (NT) y Agua ( $H_2O$ ). Dicho sistema se compone de una botella de nitrógeno con pureza del 99.999% conectada a unos controladores de flujo marca Alicat Scientific modelo MC-XSCCM-D, donde X indica el caudal de dichos controladores. En nuestro montaje tenemos uno de 80ml/min para diluciones y otros dos

de 80ml/min y 10ml/min que irán conectados a dos borboteadores que contienen NT y H<sub>2</sub>O respectivamente. Dichos borboteadores están sumergidos en un baño de aceite con control de temperatura, que dependiendo del caudal resultante del flujo por los borboteadores y el de dilución (que será constante en todas las concentraciones y de 80ml/min) y la temperatura del baño obtenemos a la entrada de la celda las ppm de NT o H<sub>2</sub>O deseadas. Además, se cubrirán todas las tuberías por las que circule NT con una manta calefactora para evitar la condensación de este analito en las tuberías. A continuación se muestra en la imagen 10 el sistema de controladores de flujo y en la imagen 11 los baños con los borboteadores, tuberías y llaves de corte. Con este sistema se pueden generar las ppm de NT que utilizaremos para nuestros experimentos desde 25 hasta 100 ppm y para el caso de H<sub>2</sub>O desde 5000 a 20000 ppm.



Imagenes 10 y 11: Controladores de flujo para determinar los caudales de nitrógeno (izquierda) y baños con los borboteadores contenedores de los analitos, llaves de corte y tuberías con calefacción (derecha).

Para evitar variaciones debido a la temperatura sobre el sistema, la celda de gases se utiliza dentro de una cámara incubadora para controlar la temperatura, que se establece a 303K para todos los experimentos. Para los procesos de limpieza del cantilever, se utiliza una microbomba para ayudar a la evacuación de los gases remanentes en la celda. En la imagen 12 (izquierda) se puede ver el contenido de la incubadora: celda de gases y microbomba con su controlador. En la figura 8 se muestra un esquema del sistema de generación de gases

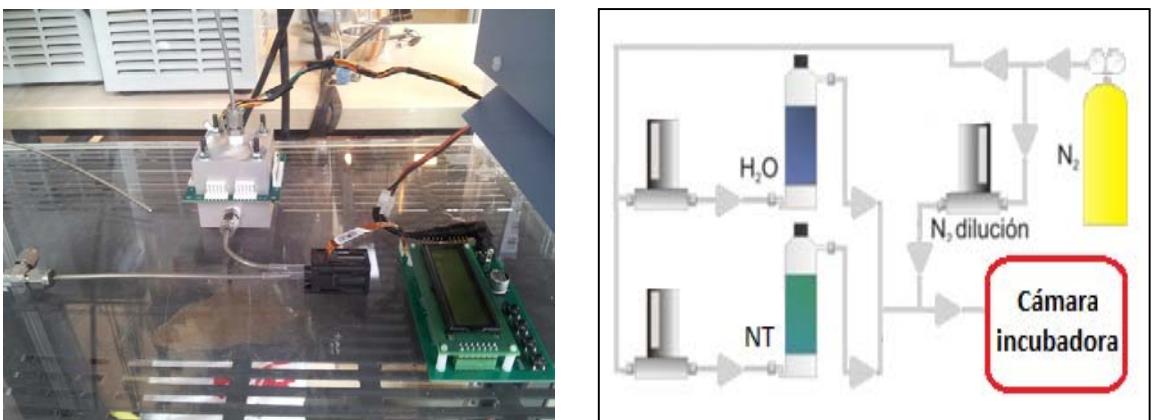


Imagen 12 y figura 8: Contenido de la incubadora (izquierda) y esquema del generador de gases (derecha).

Para evitar la acumulación de gases con analitos dentro de la cámara incubadora, se conectara la salida de gases de la microbomba mediante una tubería de teflón a una campana extractora.

## 2.4 Actuación y detección del microcantilever.

Como se expuso en antecedentes, la actuación del cantilever es mediante la combinación de un campo magnético fijo y una corriente alterna variable. Dicha corriente alterna circulará por la pista de excitación (ver Figura 6, actuation wire) y provocará que el cantilever entre en resonancia al aplicarse la frecuencia  $F_0$  (ver ecuación E1). La detección de la resonancia se realiza mediante unas piezoresistencias, que han sido fabricadas dopando con boro el silicio del sustrato (ver Figura 7). Las piezoresistencias están situadas una el anclaje de la micropalanca que será la que varíe con el movimiento del cantilever ( $R$ ) y la otra en una zona cercana a la matriz de silicio donde no se ve afectada por el movimiento para actuar como referencia ( $R_{ref}$ ). Del puente de resistencias formado por ambas resistencias se mide la caída de voltaje ( $V$ ) situado en el punto central. Si la micropalanca no presenta ningún movimiento (caso a1 y b1 de la figura 9), el valor de ambas resistencias será constante, y por lo tanto el voltaje ( $V$ ) medido también constante. Pero, si por efecto de la oscilación la piezoresistencia situada en el cantilever ( $R$ ) varía, en el punto central aparecerá un voltaje proporcional a este cambio de resistencia.

En la figura 9 se plantea el circuito que une las dos piezoresistencias y los tres puntos de conexiones.  $+V_0$  y  $-V_0$  representan los voltajes continuos que alimentan las piezoresistencias,  $v$  el voltaje a medir.

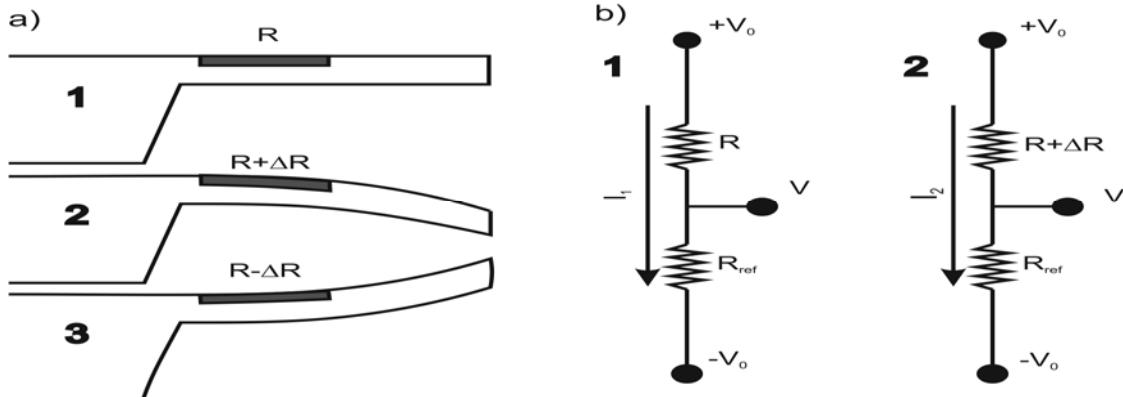


Figura 9: a) Esquema de la deflexión de la micropalanca y cómo afecta a la piezoresistencia próxima al anclaje.  
b) Esquema del circuito antes (1) y después (2) de la deflexión

En el caso 1 se presenta la situación en reposo, en ella el valor de resistencia no varían con el tiempo, por lo tanto el  $V=cte$ . Si suponemos que las dos piezoresistencias son idénticamente iguales ( $V=0$ ), la intensidad que circula por el sistema será la mostrada en la ecuación E2 y constante en el tiempo.

$$I_1 = \frac{2V_0}{2R} = \frac{V_0}{R} \quad (\text{E2})$$

Para el caso 2, la piezoresistencia de medida cambia de valor a  $R + \Delta R$ . En este caso la intensidad es la mostrada en la ecuación E3. Con este valor y usando la ley de Ohm, obtenemos la ecuación E4.

$$I_2 = \frac{2V_0}{2R + \Delta R} \quad (\text{E3})$$

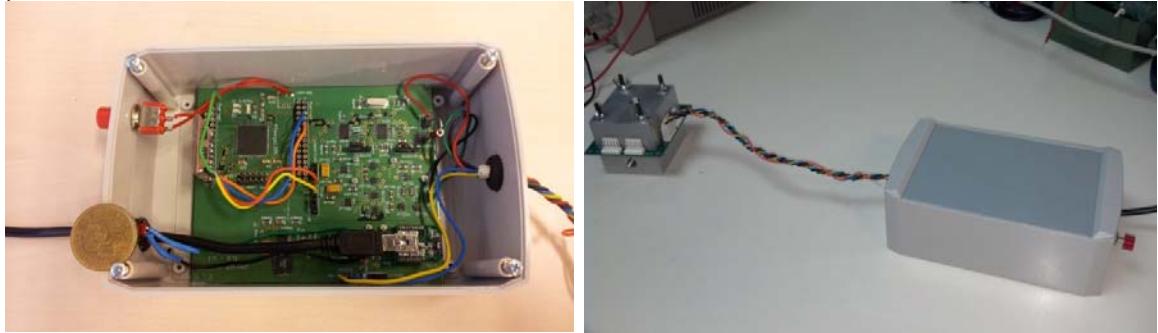
$$V = V_0 - I_2(R + \Delta R) = V_0 - \frac{2V_0 \cdot (R + \Delta R)}{2R + \Delta R} = V_0 \left[ \frac{-\Delta R / 2R}{1 + \Delta R / 2R} \right] \quad (\text{E4})$$

Si las variaciones de la resistencia son mucho menores al valor de esta, podemos aplicar la ecuación E5 y se puede simplificar el denominador obteniéndose que la variación del voltaje en el punto medio responde a la ecuación E6:

$$\frac{\Delta R}{2R} \ll 1 \quad (\text{E5})$$

$$V = V_0 \frac{\Delta R}{2R} \quad (\text{E6})$$

Se llega a una expresión en la que se relaciona el voltaje de salida con la variación de la resistencia de la piezoresistencia. Con este puente de resistencias se obtiene el voltaje que está relacionado con el movimiento oscilante de la micropalanca. Para la obtención y registro de dicha señal se utiliza un prototipo desarrollado en colaboración con el Grupo de Diseño Electrónico (Msc. D. García, Dr. N Medrano. Dra. B. Calvo) del departamento de Ingeniería Electrónica y Comunicaciones de la Universidad de Zaragoza. Dicho prototipo se muestra en las imágenes 13 y 14.



Imagenes 13 y 14 donde se puede ver el prototipo de medida. En la imagen de la derecha se ve conectado a la celda de gases.

Para controlar dicho prototipo se utiliza un programa Ad-Hoc desarrollado en Matlab para entorno Windows. Dicho prototipo debe estar conectado a un PC mediante un puerto USB y es capaz de obtener y almacenar los datos de frecuencia, fase y amplitud obtenidos del cantilever haciendo las veces de LOCK-IN portable, además de proporcionar las tensiones necesarias para el puente de piezoresistencias y las corrientes de excitación y calefacción. El programa permite trabajar en modo continuo de hasta cuatro cantilever simultáneamente utilizando cuatro prototipos para sus respectivos cantilever. En la imagen 15 se muestra dicho programa.

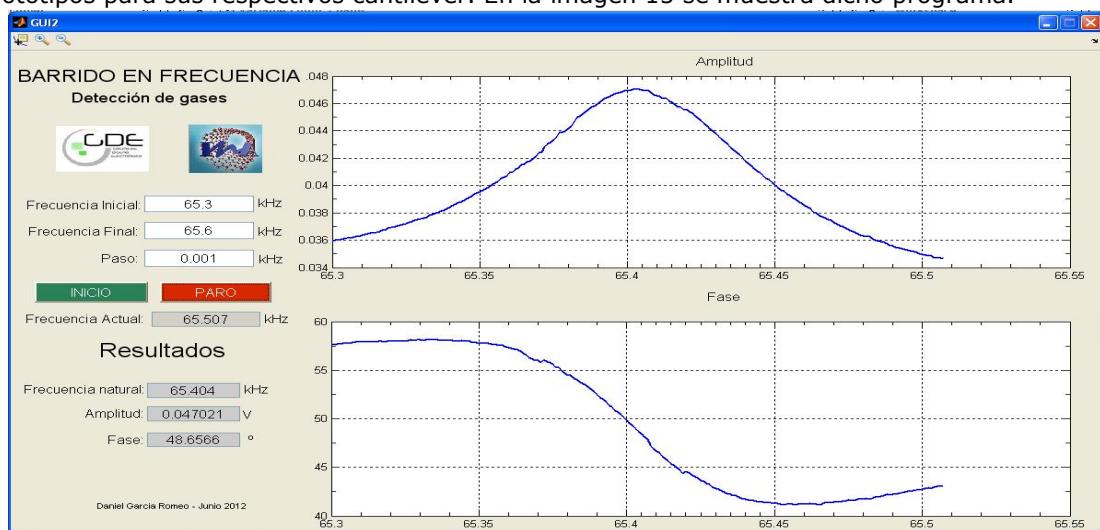


Imagen 15: Programa utilizado para la obtención de la frecuencia de resonancia y fase de un cantilever.

## **2.5 Experimento tipo para caracterización mecánica de un microcantilever.**

Para la realización de nuestros ensayos hemos elegido cinco cantilever y cuatro de ellos los hemos funcionalizado con zeolita. Para dicha funcionalización se ha depositado mediante paper-drop de forma manual una disolución en etanol sobre la punta de los cantilever elegidos, que han sido el O4-6K-C1, O4-6K-C5, O4-3L-C1 y el 4-3L-C7. Los dos primeros han sido funcionalizados con la zeolita 013C y los dos últimos con la ETS-10A. Además de estos cuatro se utilizó el cantilever O4-6K-C2 que se dejó sin funcionalizar. A continuación se muestra la tabla 2 con las dimensiones, cantidades depositadas y frecuencias antes y después de la deposición.

Cantilever	Material depositado	Longitud ( $\mu\text{m}$ )	Frecuencia inicial (Hz)	Frecuencia final (Hz)	Cantidad depositada (ng)
O4-6K-C1	013C	500	85.847	82.991	252
O4-6K-C2	-	535	74.234	74.234	0
O4-6K-C5	013C	510	82.445	78.723	349
O4-3L-C1	ETS-10A	500	84.694	81.789	256
O4-3L-C7	ETS-10A	515	80.780	77.861	241

Tabla 2.: Características de los cantilever utilizados.

Para la obtención de dichas frecuencias se ha realizado un experimento de caracterización del cantilever, expuesto a continuación:

- Frecuencia inicial: En flujo de 80ml/min de N2 y temperatura 303K constantes, se realiza una limpieza del cantilever (consistente en aplicar durante 30 segundos un pulso de 300mW tras el cual se cierra el N2 y se evaca con la microbomba durante 300 segundos, para volver a aplicar dicho pulso y de nuevo la evacuación). Tras la limpieza se esperan 120 segundos para que se estabilice la presión de la celda y térmicamente el cantilever. Despues de la estabilización se mide la frecuencia de resonancia. En la imagen 15 se muestra el entorno donde se mide la frecuencia de resonancia, donde se deben introducir los parámetros de frecuencia inicial y final del barrido en frecuencias y el paso. Como resultado aparecen las casillas de frecuencia natural, amplitud y fase.

- Frecuencia tras depositar: Se mide la frecuencia después de cada deposición de material con la celda abierta y a temperatura ambiente para seguir la evolución de dicha deposición.

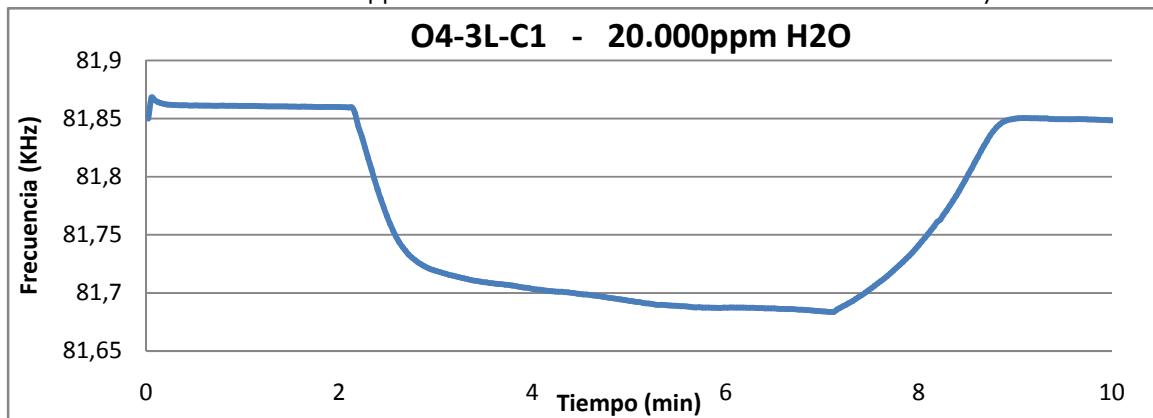
- Frecuencia final: Una vez hemos alcanzado un valor cercano al deseado en el paso anterior, se cierra la celda y se introduce en la cámara incubadora y se sigue el mismo procedimiento que en el de la obtención de la frecuencia inicial para obtener la frecuencia final.

## **2.6. Experimento tipo de detección de analitos en fase gas.**

Con el chip caracterizado podemos realizar los experimentos de detección de analitos. Para realizar dichos experimentos el programa de seguimiento de frecuencia necesita los parámetros de frecuencia natural y fase obtenidos en la caracterización, además de poder seleccionar uno de los cinco niveles de calefacción aplicable a la espira calefactora, siendo heater 0 para apagado y heater 5 para la máxima potencia de 300mW. Una vez introducidos, se inicia la medición y se representa y almacena en tiempo real de cada cantilever los valores de frecuencia, amplitud y fase para cada tiempo de muestreo. Durante los experimentos en modo continuo la temperatura es de 303K proporcionada por la incubadora y un flujo de 80ml/min, tanto en los pasos de estabilización donde solo circula N2 como en los que se añade analito.

El experimento tipo para cada una de las concentraciones analizadas consta de los siguientes pasos:

- Limpieza del cantilever.
- Inicio del programa de medida. El experimento tipo tiene una duración de 10 minutos consistentes en 2 minutos de estabilización, 5 minutos de exposición del cantilever a los analitos y por ultimo 3 minutos de estabilización. En la gráfica 1 se muestra un ejemplo de experimento de detección de 20.000 ppm de H<sub>2</sub>O con el cantilever 04-3L-C1 y heater 0.



Gráfica 1: Ejemplo de experimento de detección de analitos.

## 2.7. Sistema de medida de propiedades físicas PPMS.

Para los experimentos realizados en el apartado 4 de esta memoria, el equipo utilizado ha sido el PPMS (Physical Property Measurement System de la empresa Quantum Design) en el Servicio de Medidas Físicas de la Universidad de Zaragoza. Dicho equipo nos da la posibilidad de variar la temperatura de nuestro chip desde 4K hasta 400K y nos permite hacer variaciones en el campo magnético desde 0T hasta 9T. El equipo utilizado fue el que aparece en la imagen 16.



Imagen 16: Equipo PPMS.

Para poder realizar los experimentos fue necesario montar nuestro chip en el portamuestras del PPMS (imagen 17) y realizar una serie de microcontactos para acceder a nuestro chip. Este portamuestras a su vez va acoplado a un soporte (imagen 18) que nos asegura que el campo magnético será paralelo a nuestro cantilever. De esta forma la fuerza que aparece cuando circula una corriente por la espira de excitación tendrá la dirección adecuada para excitar el modo fundamental de oscilación.

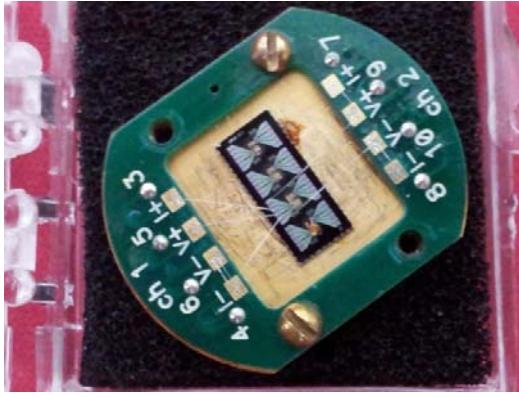


Imagen 17: Detalle de nuestro chip sobre el portamuestras del PPMS donde se pueden apreciar los microcontactos.



Imagen 18: Detalle de nuestro chip montado sobre el soporte que lo orientara de forma correcta dentro de la cámara y lo conectara con el exterior.

Dicho equipo consta de un criostato (izquierda) donde introducimos nuestra muestra ya montada sobre el soporte sirviéndonos de una varilla y la colocamos en el soporte interno que se encuentra rodeado de unos bobinados de material superconductor capaces de producir un campo magnético de hasta 9T. Además de las variaciones en campo magnético, dicha cámara esta refrigerada mediante helio líquido y nos permite alcanzar una temperatura mínima de 4K y mediante unos calefactores alcanzar una temperatura máxima de 400K. Nuestro chip se mantuvo limpio y no estuvo sometido a fluctuaciones de presión que nos podrían falsear los resultados gracias a que esta cámara incorpora una bomba de vacío capaz de alcanzar  $10^{-6}$  Torr. Durante todos nuestros experimentos mantendremos una presión de trabajo constante de  $10^{-4}$  Torr.

Para controlar todos estos parámetros de trabajo, el equipo necesita una serie de unidades de control, las podemos observar en el centro de la imagen 16 montadas sobre un rack.

Con todo lo anterior podemos controlar temperatura, campo magnético y presión dentro de dicha cámara, pero necesitaremos obtener nuestras medidas. Para ello en la base del soporte interno de la cámara donde colocamos nuestra muestra hay una serie de conexiones eléctricas que luego están accesibles desde el exterior. A dichas conexiones va conectado un PC que observamos a la parte derecha de la imagen 16, con el cual podemos controlar los parámetros actuando sobre el rack de los controladores y además obtener y registrar la información de nuestro chip.

### 3. Caracterización de las micropalancas en condiciones de operación.

#### 3.1. Comportamiento con la temperatura.

Una de las mayores ventajas que presentan nuestros cantilever es la pista de aluminio integrada en forma de espira que aplicando la corriente adecuada puede ser utilizada como calefacción. Esto nos abre dos nuevas posibilidades, poder regenerar nuestros sensores después de un análisis aplicando calor para poder desorber los analitos que se han quedado adsorbidos irreversiblemente dentro de la estructura microporosa de la zeolita [10] y otra no menos importante que nos permite trabajar a diferentes rangos de temperatura para potenciar o reducir la afinidad de nuestros materiales sensibles para un analito [12]. A continuación se muestran la imagen 19 donde se puede ver una pareja de cantilever y la imagen 20 donde se aprecia un detalle de la punta del mismo.

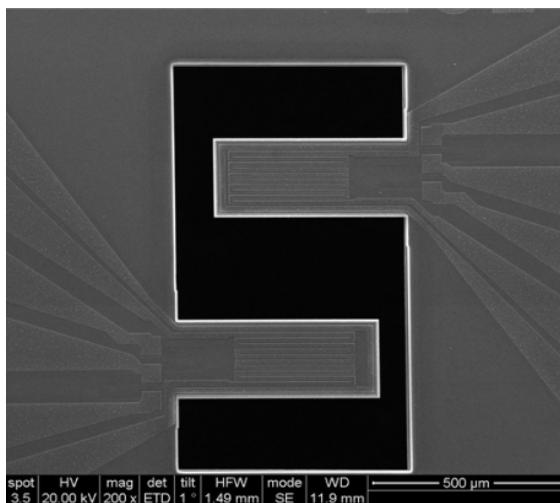


Imagen 19: Imagen de SEM de una pareja de cantilever.

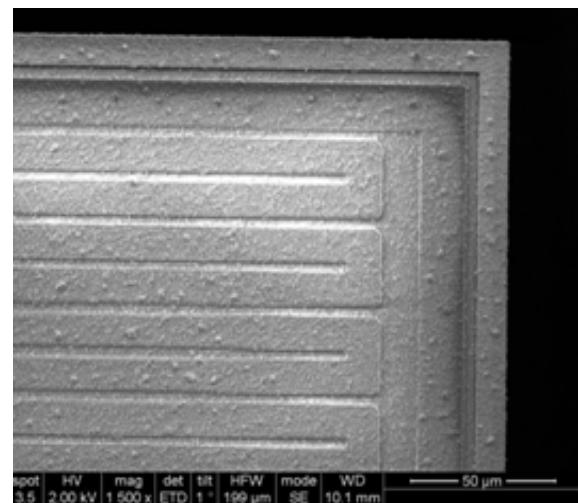


Imagen 20: Detalle de la punta del cantilever.

Midiendo la resistencia de nuestra pista y para un material conocido (aluminio en nuestro caso) podemos calcular la corriente máxima aplicable para no dañar nuestro dispositivo, pero desconocemos qué temperatura se alcanza. Este dato es importante porque dependiendo de las características del material a partir de 393-423K la estructura cristalina de las zeolitas se degrada si no está preparada para alcanzar altas temperaturas [18], y además si queremos trabajar a temperaturas variables debemos conocer la temperatura alcanzada.

Para ello, se ha realizado una caracterización de una de las espiras utilizando una cámara termográfica modelo Insatec Avio R300, con la cual pudimos sacar una serie de imágenes termográficas para diferentes corrientes aplicadas a la espira calefactora y así caracterizar su temperatura. En la tabla 3 se muestran sus principales características:

Rango temperatura	Sensibilidad (a 30°C)	Precisión	Resolución (pixeles)	Resolución espacial	Puntos de medida	Distancia enfoque	Tamaño min. detectable
-40 a 500°C	0,03°C	±1°C	640 x 480	1,2 mrad	1 a 10	10 cm a inf.	120 μm

Tabla 3: Características de la cámara termográfica.

Para esta caracterización se aplicó una serie de voltajes con una fuente de alimentación DC modelo ISO-TECH IPS 23-03 y una resistencia de potencia (para evitar derivas de la misma por calentamientos en la misma) en serie de 100 Ohmios y limitar la corriente que circulaba por

la espira calefactora que viene a ser del orden de 10 Ohmios con ligeras variaciones debido a los procesos de microfabricación.

Previamente a la toma de imágenes se hizo un ajuste del parámetro de emisividad del material a medir con la cámara, en este caso aluminio siendo de 0,15, que es el porcentaje de energía que emite el aluminio en el rango de infrarrojo y sin este parámetro la temperatura obtenida no sería correcta. Una vez calibrada, hay que definir los puntos de toma de datos, los cuales se muestran en la imagen 21.

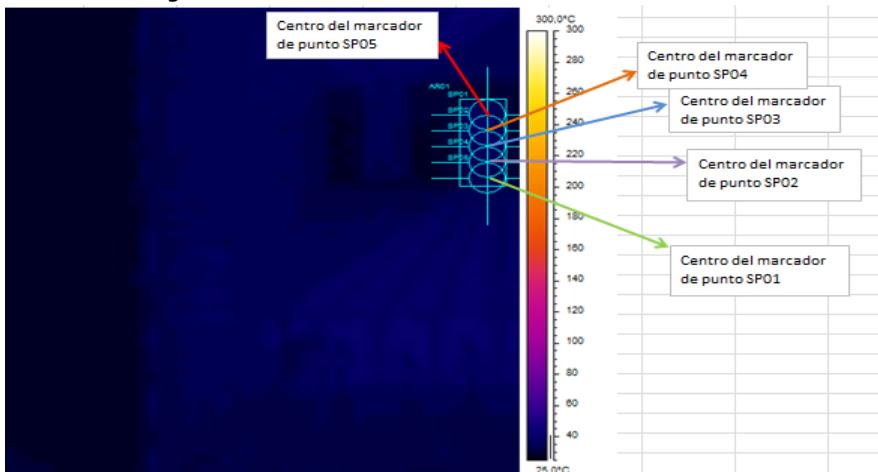


Imagen 21: Definición de los puntos para la cámara termográfica.

Una vez elegida la zona a medir, para cada una de las tensiones aplicadas se obtuvieron una serie de imágenes como la mostrada en la imagen 22 para la mínima tensión y la imagen 23 para la máxima, de las cuales se puede obtener su temperatura máxima, mínima y media.

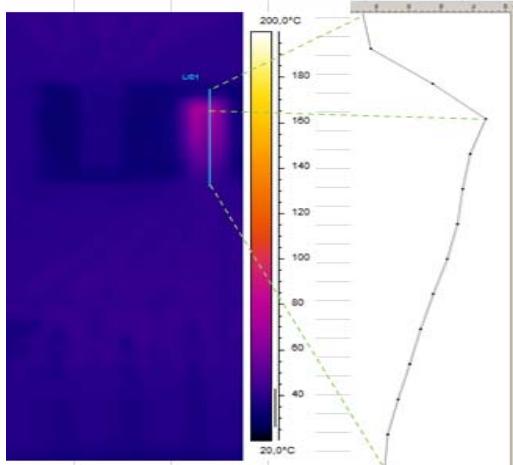


Imagen 22: termográfica para mínima tensión.

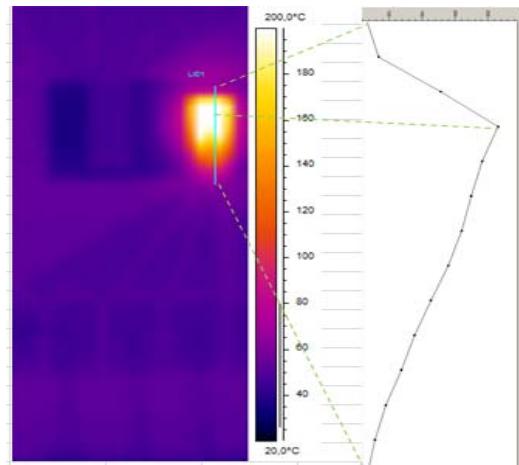
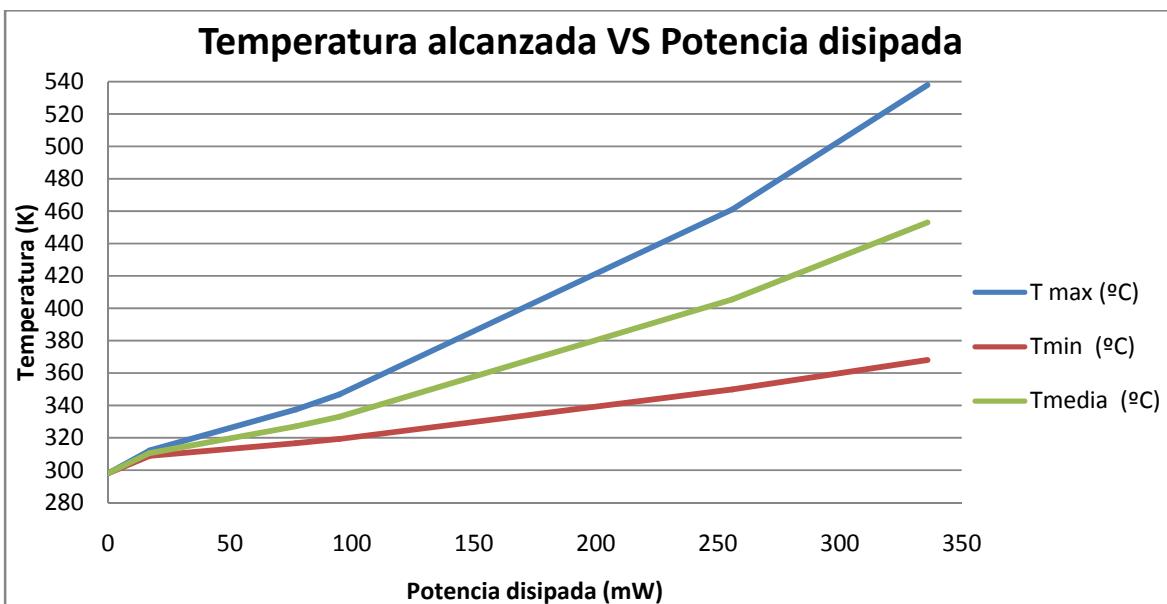


Imagen 23: termográfica para máxima tensión.

En la imagen 23 observamos como la temperatura no es constante a lo largo de todo el cantilever debido a que la espira calefactora solo se encuentra integrada en la punta del mismo como se observa en la imagen 19, por lo que se genera un punto caliente en el centro de dicha espira que va disipándose hasta casi no afectar a la base del cantilever.

Una vez realizadas todas las capturas de las imágenes se pudo realizar un calibrado del comportamiento del cantilever para diferentes corrientes aplicadas, dando como resultado la siguiente gráfica 2 donde se muestra la temperatura alcanzada en °C dependiendo de la potencia aplicada en mW.



Gráfica 2: Temperaturas alcanzadas dependiendo de la potencia aplicada.

Para aplicar los pulsos de limpieza se tomará la potencia de 300mW correspondientes a una temperatura media de 435K y una máxima de 505K, debido a que a mayor potencia aplicada se funde la pista calefactora al no poder disipar la potencia suministrada según se observó en diversas pruebas.

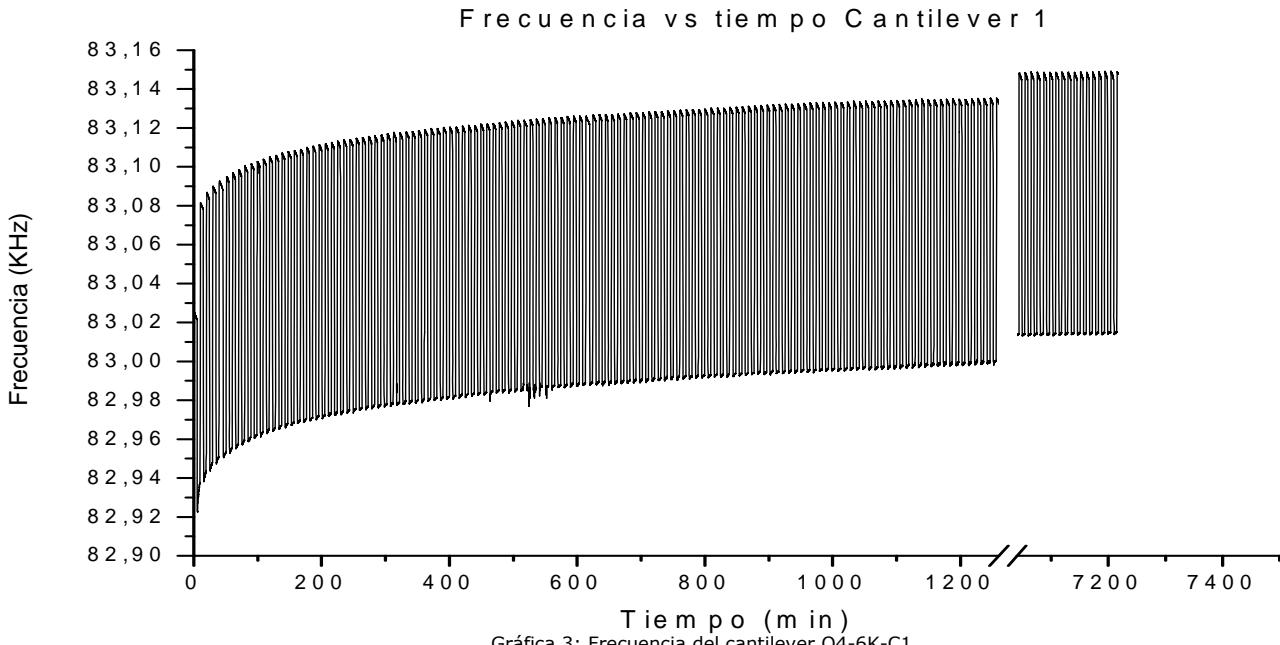
### 3.2. Análisis de robustez de las micropalancas.

Se ha llevado a cabo un experimento para comprobar la robustez de la respuesta mecánica de las micropalancas de Si utilizadas en este trabajo.

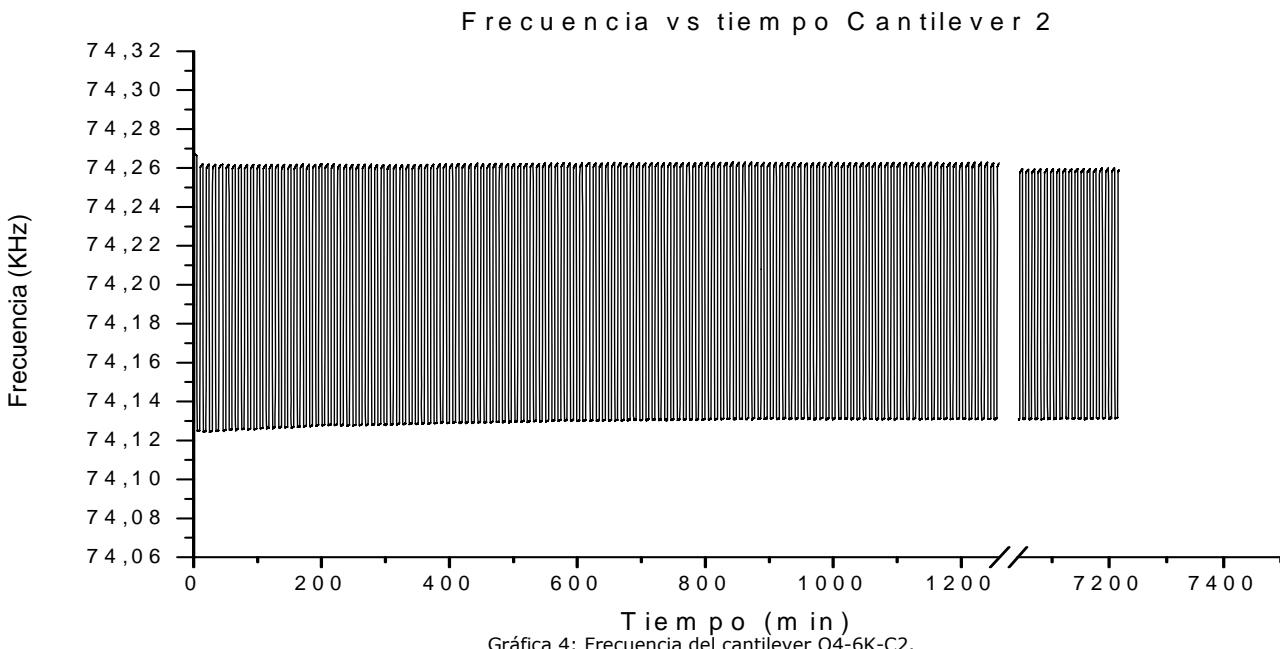
Dicho experimento consiste en aplicar una serie de pulsos de corriente a la espira de calefacción integrada en el cantilever cada 300 segundos, estando en un primer momento dicha espira sin corriente y por lo tanto a la temperatura de 303K controlada por la incubadora donde se encuentra y pasados 300 segundos se aplica la corriente máxima de 300mW que pone el cantilever a 505K, para pasado otra vez el mismo tiempo apagar la calefacción y así sucesivamente durante un periodo de 7200 minutos. Este experimento se ha realizado en flujo continuo de nitrógeno de 80ml/min con una pureza del Nitrógeno de 99.9%.

Más adelante se muestran los resultados obtenidos para los dos cantilever medidos, que fueron el O4-6K-C1 y el O4-6K-C2. En las gráficas 3 y 4 se puede observar la evolución de la frecuencia de ambos cantilever a lo largo del tiempo.

Después de realizar este experimento por triplicado podemos asegurar que nuestros chips tienen una buena robustez, ya que se mantuvieron en funcionamiento un total de 2160 minutos, correspondientes a 15 días de trabajo sin descanso durante los cuales se realizaron un total de 2160 ciclos de limpieza. Además de esta serie de experimentos, luego se ha seguido utilizando el mismo chip para los experimentos que se detallaran a continuación, siendo el uso total de este chip aproximadamente unos tres meses y no aparecieron signos de fatiga o desgaste del mismo al finalizar los experimentos con dicho chip.



Gráfica 3: Frecuencia del cantilever O4-6K-C1



Gráfica 4: Frecuencia del cantilever O4-6K-C2.

Además de comprobar la robustez de nuestros chips, estos experimentos nos han dado más información sobre el comportamiento de adsorción-desorción de nuestros cantilever. En la gráfica 3 se puede observar cómo se va eliminando el agua y demás suciedad que pueda contener la zeolita depositada sobre el cantilever y debido a eso la frecuencia de resonancia va aumentando al tener menos masa nuestro cantilever. Sin embargo, en la gráfica 4 no se observa dicha deriva ya que sobre este cantilever no se ha depositado ningún material y lo único que se elimina es el agua que puede haber sido fisisorbida por grupos silanoles superficiales, fulerenos u otros elementos con los que el silicio es propenso a interactuar [19, 20]. Con estos resultados y junto a otras pruebas realizadas para ver el comportamiento de nuestros cantilever antes de realizar experimentos de adsorción de analitos decidimos utilizar como gas portador nitrógeno con una pureza del 99.999%.

## 4. Experimentos realizados con el equipo PPMS.

### 4.1: Experimentos realizados.

Utilizando las posibilidades que nos brinda este equipo vamos a realizar tres experimentos, que consistirán en la medida de la variación de la resistencia eléctrica de la espira de excitación de un cantilever y de una de las piezoresistencias producida por la variación de la temperatura, un segundo experimento que consistirá en la variación de la frecuencia de resonancia del cantilever producida por la variación de la temperatura y un tercero en el que mediremos la variación de dicha frecuencia y la amplitud de oscilación variando el campo magnético.

#### 4.2.1: Variación de la resistencia por cambios en la temperatura.

La figura 10 muestra el esquema de conexiones que se realizaron en un cantilever para realizar medidas de resistencia eléctrica por 4 hilos. Se han microsoldado en el canal 1 las conexiones necesarias para medir la piezoresistencia que se encuentra fija en el chip y en el canal 2 se ha microsoldado la espira de excitación, en este caso no se ha podido realizar una conexión a 4 hilos completa por lo que tendremos que luego restar una pequeña aportación del cableado que es de 3,1 Ohmios.

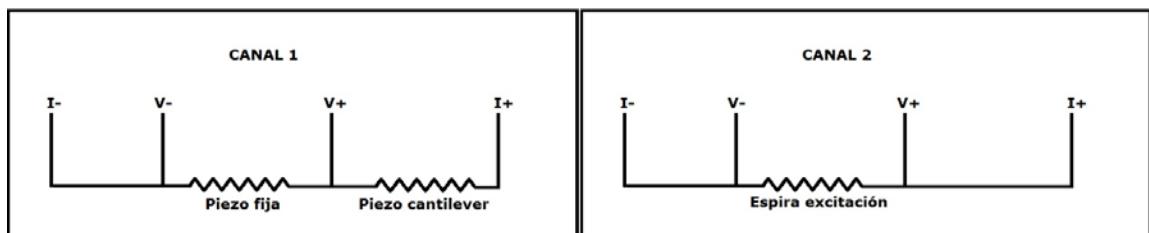


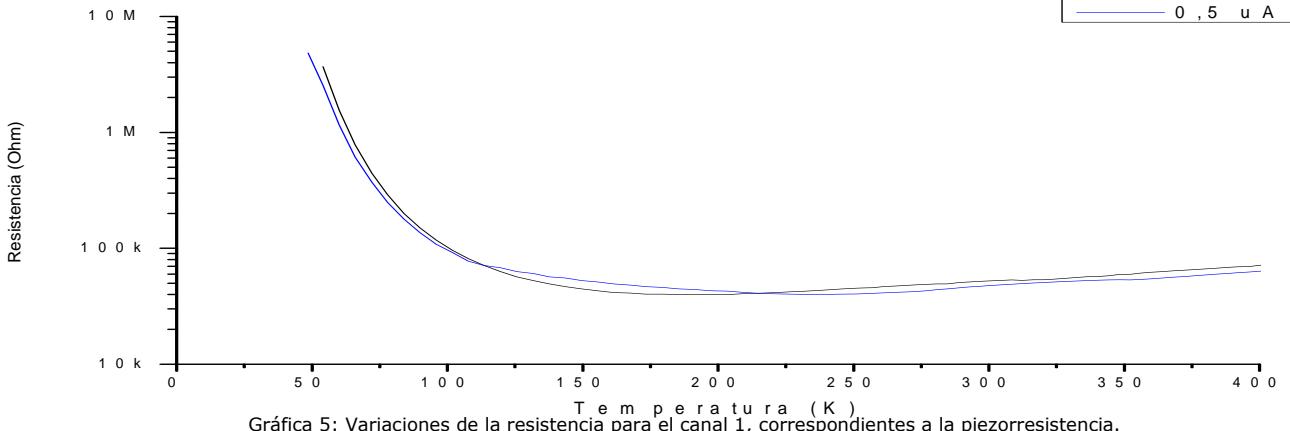
Figura 10: Esquema de conexionado del cantilever.

Una vez realizado esto se realizó un seguimiento de la resistencia de ambos canales utilizando el software del equipo PPMS. Para dicho seguimiento se llevó el equipo a una temperatura de 400K y una vez allí se inició una rampa descendente de 5K/min. Mientras se iba bajando la temperatura de forma lineal se medían las resistencias de ambos canales. Para poder medir la resistencia de dichos canales es necesario aplicar una corriente. Pero es posible que, dependiendo de la corriente aplicada a nuestras pistas de aluminio, este se calentara y se produjera una variación en el valor de la resistencia por el efecto Joule. Para comprobar si este era el caso, se realizaron las medidas por duplicado, primero aplicando una corriente y luego otra inferior.

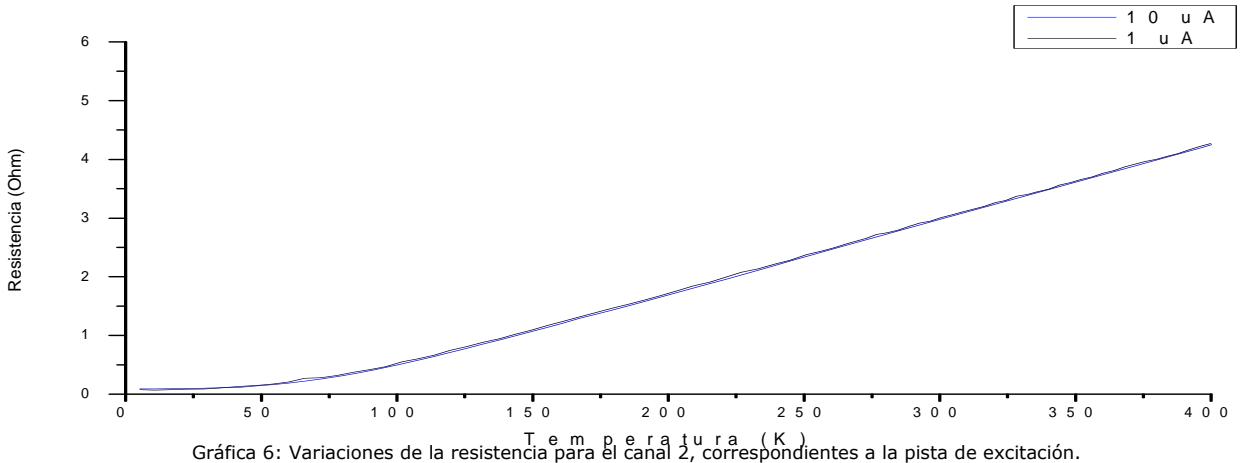
Para el caso del canal 1, las corrientes aplicadas fueron de 1  $\mu$ A y 0,5  $\mu$ A y de 10  $\mu$ A y 1  $\mu$ A para el canal 2. En la gráfica 5 se aprecia el comportamiento de la resistencia para las dos corrientes aplicadas al canal 1 y en la gráfica 6 para las del canal 2. En cuanto al campo magnético se fijó constante a 0T y la presión de trabajo fue de  $10^{-4}$  Torr durante todo el experimento. Podemos observar un ligero desfase entre ambas líneas, debido a que las muestras no pueden ser tomadas en el mismo instante y es necesario un pequeño tiempo para cambiar la corriente aplicada.

Observando dichas graficas llegamos a la conclusión de que la corriente aplicada no produce calentamiento en el caso del canal 2, pero si se observa una pequeña variación en el caso del canal 1 a partir de 240K y hasta los 120K, pudiéndose atribuir al desfase de tiempo que hay entre medidas, ya que se aplican ambas tensiones sobre la misma pista y transcurre un pequeño tiempo entre medidas. En caso de que se produjera dicho calentamiento, el

comportamiento que cabría esperar es que al aplicar mayor corriente que lograra un calentamiento del aluminio, este bajaría su resistencia, pero observamos que en ambas graficas 5 y 6 el comportamiento es prácticamente igual. Concluimos por tanto que la corriente de medida no produjo un autocalentamiento de las resistencias medidas.



Gráfica 5: Variaciones de la resistencia para el canal 1, correspondientes a la piezoresistencia.



Gráfica 6: Variaciones de la resistencia para el canal 2, correspondientes a la pista de excitación.

Analizando detenidamente la gráfica 5 podemos observar un comportamiento lineal descendente a altas temperaturas, que variara al acercarnos a bajas temperaturas y pasando a aumentar exponencialmente cuanto más nos acercamos al cero absoluto, saliéndose del rango de medida a una temperatura de 50K. Este comportamiento es debido a que el material que forma la piezoresistencia es un semiconductor, el cual a altas temperaturas se comporta como una resistencia y conforme vamos alcanzando baja temperatura los electrones que conducen la corriente aplicada por el equipo van perdiendo movilidad y va adquiriendo el comportamiento de un material aislante, aumentando exponencialmente cuanto más nos acercamos al cero absoluto [21].

En cuanto al comportamiento de la espira de excitación observado en la gráfica 6 se puede ver claramente el comportamiento resistivo lineal que ofrece la pista de aluminio. Por debajo de unos 50K la resistencia deja de disminuir con la temperatura y a alcanza una zona plana con un valor de resistividad cuyo origen se encuentra en los choques de los electrones con las impurezas y defectos internos del metal. En principio cabría esperar que al alcanzar la temperatura de 1K el aluminio pasara a estado de superconductor, pero en nuestro experimento no bajamos de 5K. Con los valores de resistencia a 300K y el valor de resistencia en la zona plana podemos calcular el ratio RRR (Residual Resistance Ratio), expresado en la ecuación E7:

$$RRR = \frac{R(300K)\Omega}{R(\text{zona lineal})\Omega} = \frac{2.9847\Omega}{0.0929\Omega} = 32 \quad (\text{E7})$$

La variación de la resistencia eléctrica es proporcional a la temperatura siguiendo la siguiente ecuación E8:

$$R_{Temp} = R_{ref} \cdot (1 + \alpha \cdot (T - T_{ref})) \quad (\text{E8})$$

Siendo  $\alpha$  el coeficiente que relaciona el aumento o disminución de resistencia con la temperatura. Para el aluminio puro,  $\alpha$  es de  $0,0039 \Omega/K$ . En el caso particular obtenido de la gráfica 6 este coeficiente es de,  $\alpha = 0,0042 \Omega/K$  en la zona lineal. Esta diferencia se puede deber al hecho de que el aluminio depositado es una aleación con cierto contenido en silicio para mejorar el contacto con el sustrato.

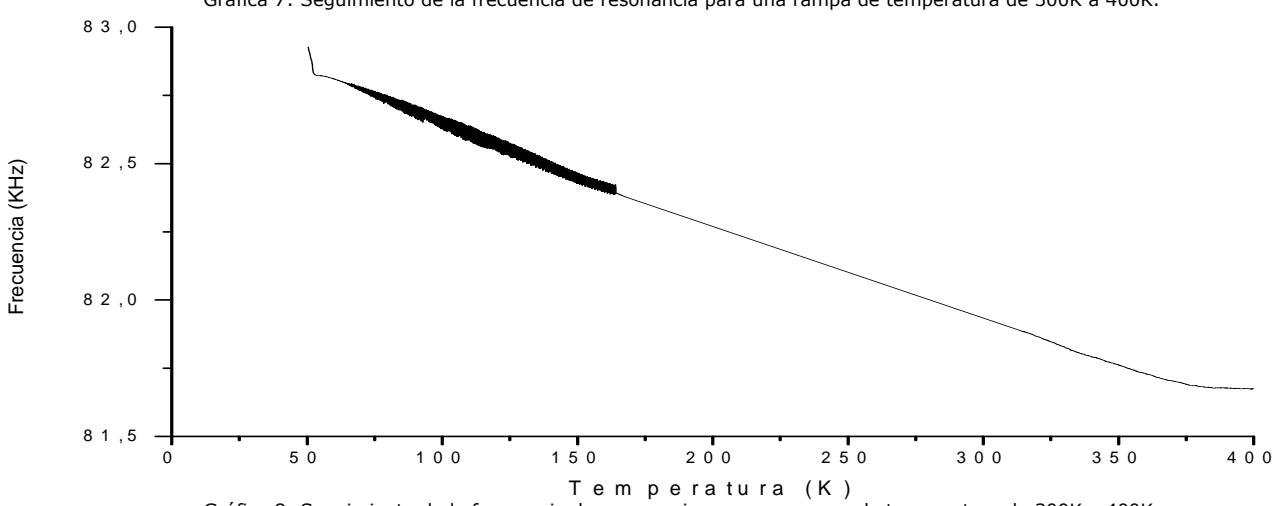
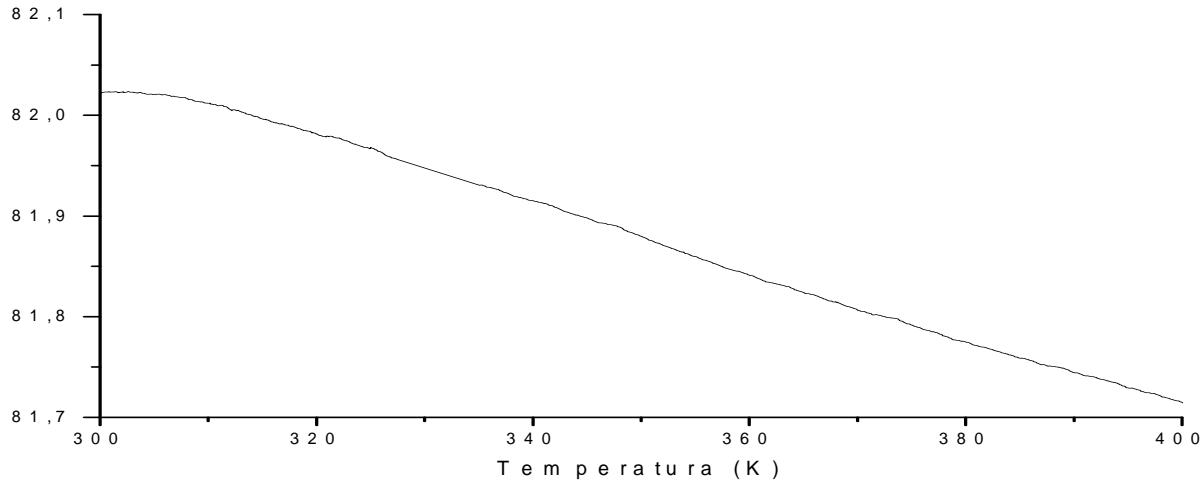
#### 4.2.2: Variación de la frecuencia de resonancia por cambios en la temperatura.

En este apartado vamos a estudiar el efecto que tiene la variación de la temperatura sobre la frecuencia de resonancia de nuestro cantilever. Para ello se va a utilizar el equipo PPMS que nos permite trabajar en un rango de temperaturas entre  $5K$  y  $400K$ . Para realizar las medidas se utilizará un circuito de seguimiento de frecuencia y el PC con el programa de seguimiento de frecuencia ya descritos en el apartado de montaje experimental. Se programaron dos rampas de temperatura, la primera de ellas desde  $300K$  hasta  $400K$  con una rampa de subida de  $5K/min$  y un campo magnético constante de  $1T$ , para observar el comportamiento de la frecuencia de resonancia frente a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta el máximo que nos permite el equipo. El resultado de dicho experimento se puede observar en la gráfica 7.

Analizando la gráfica 7 se observa un comportamiento lineal con un cierto retardo ya que el material del cantilever tarda un cierto tiempo en conseguir la temperatura impuesta por el equipo. Una vez estamos en zona lineal la pendiente tiene un valor de  $3.35Hz/K$ , por lo que destaca la importancia de realizar todos nuestros experimentos dentro de la cámara incubadora, trabajando en ella a una temperatura constante y por encima de la máxima que alcanzara la temperatura ambiente.

La segunda de las rampas programadas fue desde  $400K$  hasta  $5K$  con una rampa de bajada de  $5K/min$  y un campo magnético constante de  $1T$ , para observar el comportamiento de la frecuencia de resonancia frente a un enfriamiento desde temperatura máxima hasta la mínima que nos permite el equipo. El resultado de dicho experimento se puede observar en la gráfica 8.

Analizando la gráfica 8 también observamos en la zona de  $400K$  a  $350K$  la curva de estabilización de la temperatura debido al retardo entre la temperatura de la cámara y la de nuestro chip, pasando también a una zona lineal pero esta vez con una pendiente de  $3.38Hz/K$ , muy similar a los  $3.35Hz/K$  que obteníamos en la anterior. Esta variación es achacable a la variación del módulo de Young con la temperatura, que para el Si aumenta cuando la temperatura disminuye [22, 23], ya que todos los demás parámetros que pueden afectar a la frecuencia de resonancia del cantilever como son presión, aumento de la masa, dimensiones y materiales permanecen constantes y no son sensibles al cambio de temperatura, al contrario que el módulo de Young que si es dependiente. En realidad las dimensiones sí dependen de la temperatura a través de la dilatación térmica pero su contribución es despreciable en nuestro análisis.



A continuación se muestra la ecuación E9 de la cual podemos calcular la variación de la frecuencia, y vemos de qué modo afecta el módulo de Young.

$$\Delta f = \frac{\Delta m}{-4\pi * w * l^3 * \sqrt{\frac{\rho^3}{E}}} \quad (\text{E9})$$

Si además comparamos esta gráfica con la anterior gráfica 5 donde analizábamos la variación de la resistencia del elemento piezoresistivo de medida del cantilever frente a una rampa de temperatura de las mismas características, observamos que el ruido aparecido en la zona por debajo de 175K coincide con el comportamiento plano de la gráfica 5, y el último tramo entre 75K y 50K coincide con el aumento de forma exponencial del valor resistivo de dicha piezoresistencia, dejando de resonar a una temperatura aproximada de 50K coincidente con la salida de rango durante la medida de la resistencia.

Con estos datos también podemos deducir la variación del módulo de Young ( $E$ ) con la temperatura, según la ecuación E10:

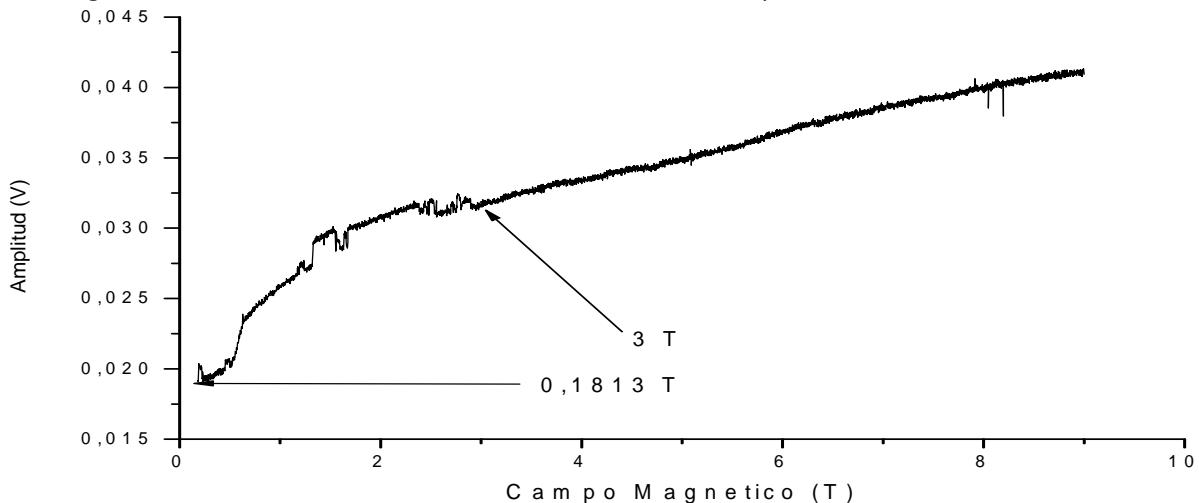
$$\frac{1}{E} \cdot \left( \frac{\Delta E}{\Delta T} \right) = \frac{2}{f} \cdot \left( \frac{\Delta f}{\Delta T} \right) \quad (\text{E10})$$

Para nuestro cantilever obtenemos un valor de  $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , que está cerca de los reportados para un cantilever de Si [24] de  $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Para explicar esta diferencia, hay que considerar que en nuestro caso particular el cantilever no es únicamente de Si sino que tiene una gruesa capa de Al depositado sobre él y además de forma no uniforme sino concentrada en la punta del mismo para formar el heater, así como las dos piezoresistencias integradas en su base, que modifican el material del anclaje del cantilever siendo en gran parte dichas piezoresistencias.

#### 4.2.3: Variación de la amplitud de movimiento por cambios en el campo magnético.

En este apartado vamos a estudiar el efecto que tiene la variación del campo magnético aplicado a nuestro cantilever frente a la amplitud de resonancia. Este experimento es interesante porque hasta ahora siempre se había utilizado una configuración determinada de imanes permanentes para crear el campo magnético. Por consiguiente únicamente teníamos datos del comportamiento para un valor concreto de campo que estimamos del orden de 0.1 T.

Para ello el experimento que se realizó fue programar el equipo PPMS para realizar una rampa que empezara en 9T, máximo que puede entregar el equipo, y terminara en 0T, con una pendiente descendente de 0.0025T/segundo. Para realizar el seguimiento de la frecuencia procederemos de la misma manera que en el apartado anterior, utilizando una PCB de seguimiento de frecuencia y el PC con el programa de seguimiento de frecuencia, que además de los datos de frecuencia y fase, también nos da la amplitud. A continuación se muestra la gráfica 9 con los resultados obtenidos al realizar dicho experimento:



Gráfica 9: Seguimiento de la amplitud de resonancia para una variación del campo magnético de 9T a 0T.

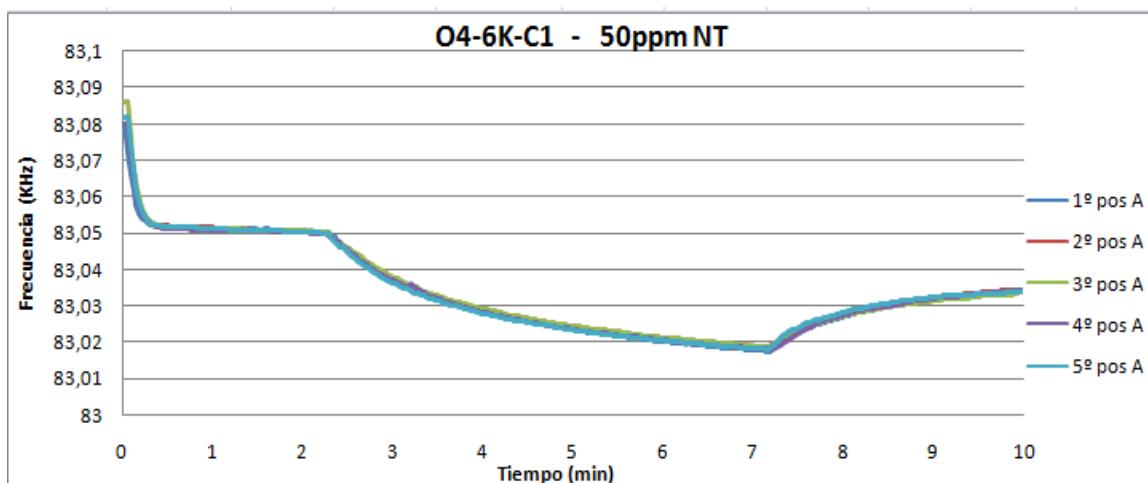
La fuerza que excita el movimiento del cantilever es proporcional al campo magnético y por consiguiente deberíamos esperar que la amplitud de movimiento también fuera proporcional al campo magnético. La gráfica muestra que para campos mayores de 3T la amplitud se comporta de una forma aproximadamente lineal con el campo, pero claramente la extrapolación a campo cero tiene un valor no despreciable. Esto es algo conocido en nuestros chips que incluso sin aplicar campo magnético existe una voltaje AC en las piezoresistencias cuyo origen no es mecánico y que se atribuye a algún acoplamiento parásito en el chip.

Por debajo de 3T el experimento no dio buenos resultados probablemente debido a que el circuito de seguimiento perdió la frecuencia de resonancia, estos datos por tanto no deben tenerse en cuenta.

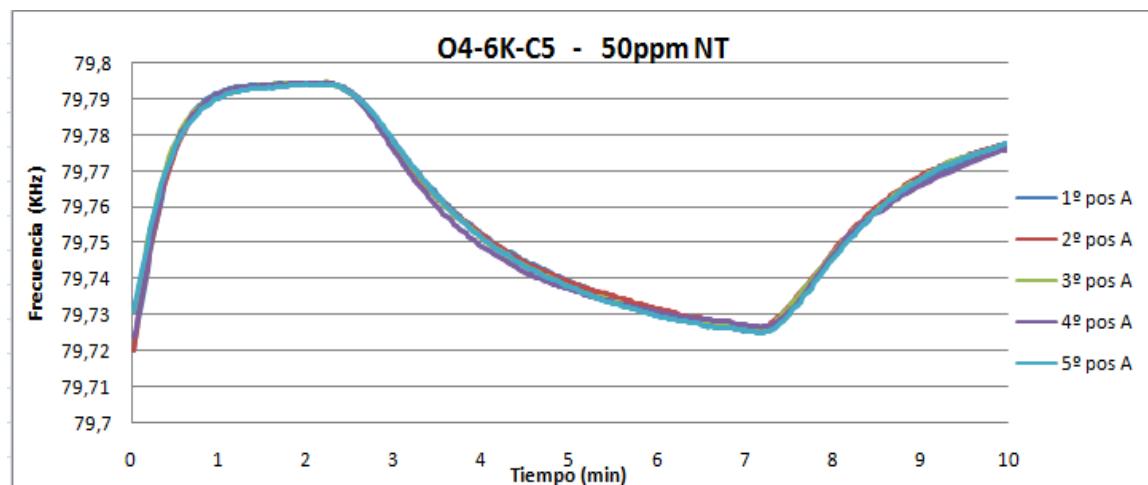
## 5. Experimentos de detección de analitos en fase gas.

En este apartado se han realizado una serie de experimentos para comprobar la repetitividad y la reproducibilidad del comportamiento de nuestros sensores frente a cambios en la concentración de analitos en fase gas. Se quiere analizar si depositando el mismo material en dos cantilever diferentes del mismo chip se obtiene la misma respuesta y además se realizaran una serie de cinco experimentos para comprobar la reproducibilidad de nuestras medidas.

Para esta serie de experimentos se han utilizado los cantilever O4-6K-C1 y O4-6K-C5, ambos con heater 0. Para analizar su comportamiento se realizó una serie de 5 experimentos tipo de detección de analitos en fase gas de 50ppm de Nitrotolueno (ver apartado 2.6). Dichos experimentos están numerados del 1º al 5º y la posición en la que estaba montada la celda de gases corresponde a la A (ver figura 11). Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la gráfica 10 para el cantilever O4-6K-C1 y en la gráfica 11 para el cantilever O4-6K-C5:



Gráfica 10: Serie de experimentos para el cantilever O4-6K-C1.



Gráfica 11: Serie de experimentos para el cantilever O4-6K-C5.

Como en los cantilever no se ha depositado la misma masa ni tampoco son de la misma longitud, se han normalizado las medidas para obtener la relación de analito adsorbido por la cantidad de zeolita depositada con los siguientes parámetros que aparecen en la tabla 4 y resultados mostrados en la tabla 5.

$R_0$ ( $kg/m^3$ )	E (Pa)	
2330	1,6E+11	
W (m)	L C1 (m)	
0,00020	0,00050	0,00051

Zeolita añadida al cantilever O4-6K-C1
252,1516 nanogramos

Zeolita añadida al cantilever O4-6K-C5
349,9409 nanogramos

O4-6K-C1	Salto Hz	Adsorbido / zeolita
1º pos A	32,58	1,14E-02
2º pos A	32,39	1,13E-02
3º pos A	31,59	1,11E-02
4º pos A	31,90	1,12E-02
5º pos A	31,80	1,11E-02
Promedio	32,05	1,12E-02
Desviación		1,30%

O4-6K-C1	Salto Hz	Adsorbido / zeolita
1º pos A	68,89	1,84E-02
2º pos A	67,66	1,81E-02
3º pos A	68,15	1,82E-02
4º pos A	67,68	1,81E-02
5º pos A	68,75	1,84E-02
Promedio	68,23	1,83E-02
Desviación		0,85%

Tabla 4: Parámetros para realizar la normalización, donde  $R_0$  es la densidad del silicio, E el módulo de Young, W la anchura y L la longitud de ambos cantilever.

Tabla 5: Se muestra el salto en Hz producido por la ganancia de masa al detectar el analito y el valor normalizado de cantidad de dicho analito por la masa depositada.

Podemos observar que nuestros experimentos son repetibles, ya que obtenemos una desviación en el valor normalizado de analito adsorbido por cantidad de zeolita depositada de los experimentos realizados en el cantilever O4-6K-C1 de 1,46E-04 y de 1,55E-04 para el cantilever O4-6K-C1. Lo que destaca es una diferencia notable del promedio de dicho valor entre ambos cantilever, siendo de 1.12E-02 para el cantilever O4-6K-C1 y 1.83E-02 para el cantilever O4-6K-C5. Tras varias pruebas, esto nos llevó a pensar que podría ser debido a que el material sensible no estuviera depositado sobre el heater en su totalidad ni de igual forma para ambos cantilever, para ello se realizaron una serie de fotografías con el microscopio óptico de la sala blanca 100 del INA, quedando demostrado en las imágenes 24 del cantilever O4-6K-C1 (derecha de la pareja) y 25 donde se aprecia un detalle del mismo y en las imágenes 26 donde observamos el cantilever O4-6K-C5 (derecha de la pareja) y en 27 su detalle.

Como se puede observar en las dichas imágenes la zeolita no ha sido depositada sobre los heater en su totalidad y esto provoca que parte de la zeolita no sea desgasificada en el proceso de limpieza (ver apartados 2.5 donde se detalla la limpieza y 3.1, concretamente imagen 23), sobretodo en el cantilever O4-6K-C1 donde aparecen grandes zonas del heater sin cubrir, quedando saturada previamente por la humedad ambiente y quedando inutilizada para la adsorción de los analitos durante los experimentos. Además de esto, la zeolita ha sido repartida de manera más homogénea superficie del cantilever O4-6K-C5 que sobre la del cantilever O4-6K-C1, donde se ha quedado más aglomerada, lo que limita el contacto gas-sólido y por lo tanto su respuesta normalizada respecto a la masa y las dimensiones del cantilever queda reducida, siendo mayor en el cantilever O4-6K-C5.

Tras estos resultados la duda que nos quedaba era que la distribución de los flujos de gas dentro de la cámara no fuera igual para todos los cantilever, y que la diferencia observada anteriormente se produjera en parte por este efecto y no solo fuera achacable a la deposición del material. Para ello se realizaron otros dos experimentos como el realizado anteriormente pero con otras dos disposiciones diferentes de la cámara de gases. A continuación se muestra la figura 11 donde se ven las tres posiciones utilizadas para dichos experimentos.

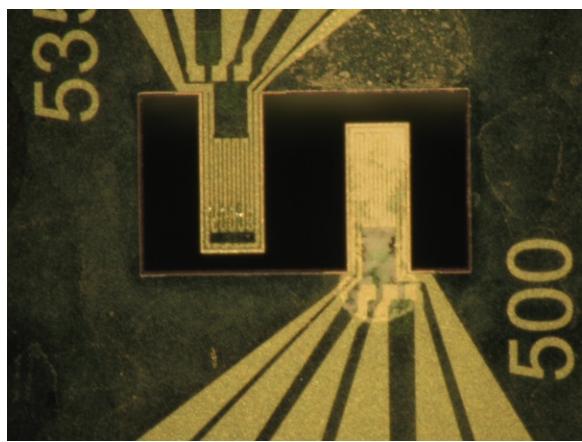


Imagen 24: Cantilever O4-6K-C1.

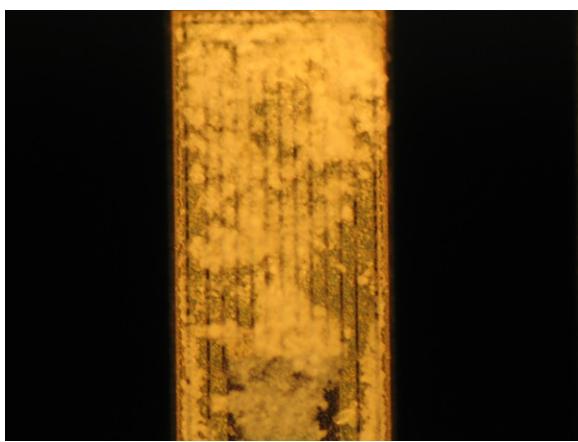


Imagen 25: Detalle del cantilever O4-6K-C1.



Imagen 26: Cantilever O4-6K-C5.

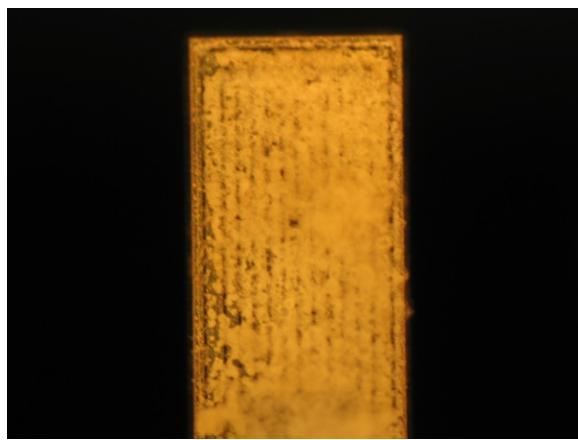


Imagen 27: Detalle del cantilever O4-6K-C5.

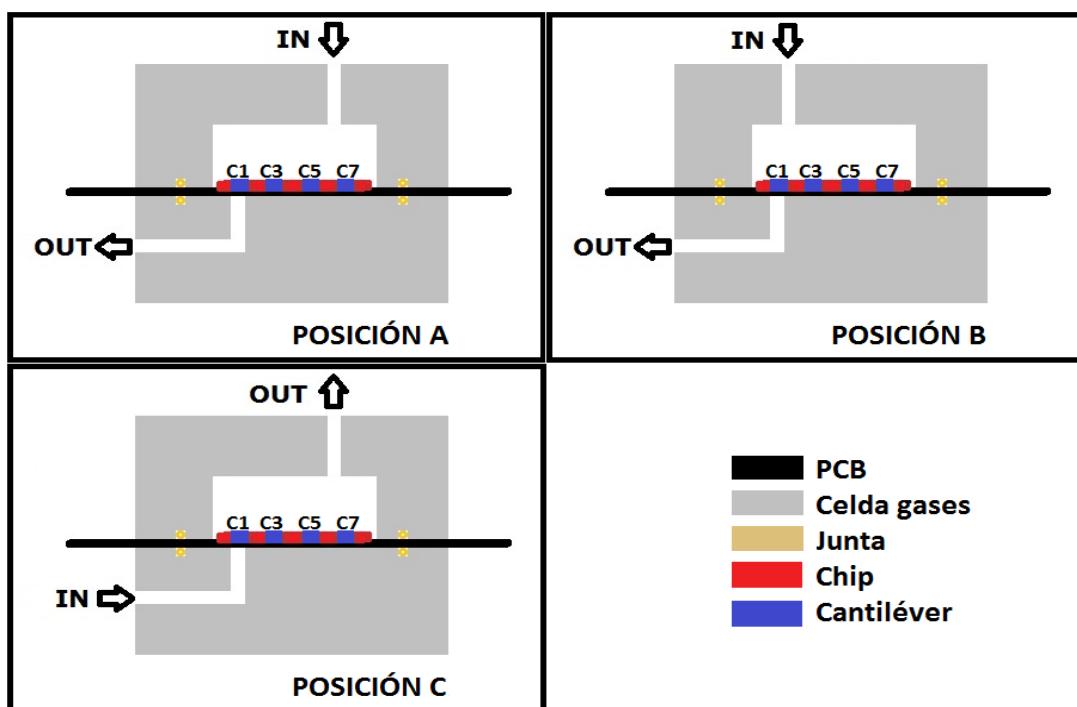
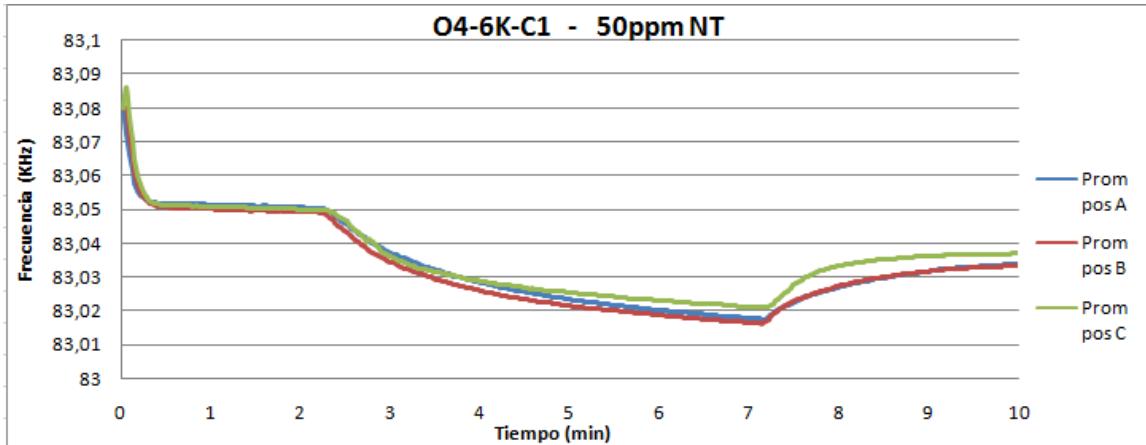
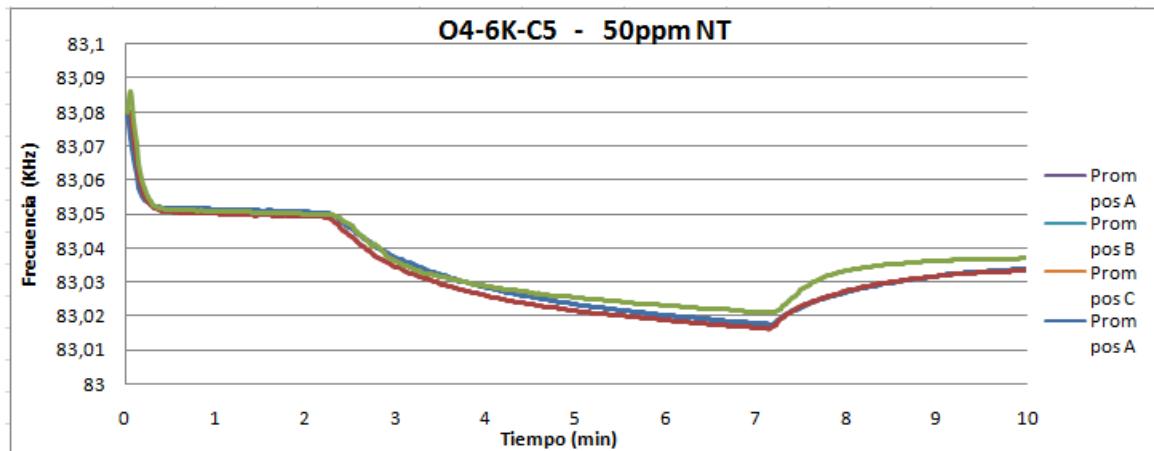


Figura 11: Posiciones de la celda para diferentes flujos de gases.

Los resultados mostrados anteriormente han sido para la posición A. Se ha realizado el mismo experimento con 5 repeticiones para las posiciones B y C. En la grafica 12 se muestran los valores promedio de los experimentos realizados para cada una de las posiciones A, B y C para el cantilever O4-6K-C1 y en la grafica 13 para el O4-6K-C5.



Gráfica 12: Valores promedio para el cantilever O4-6K-C1.



Gráfica 13: Serie de experimentos para el cantilever C.

O4-6K-C1	Salto Hz	Adsorbido / zeolita	O4-6K-C5	Salto Hz	Adsorbido / zeolita
1° pos B	32,77	1,15E-02	1° pos B	56,19	1,50E-02
2° pos B	32,34	1,13E-02	2° pos B	56,96	1,53E-02
3° pos B	31,10	1,16E-02	3° pos B	55,90	1,50E-02
4° pos B	32,49	1,14E-02	4° pos B	56,16	1,50E-02
5° pos B	32,59	1,14E-02	5° pos B	56,14	1,50E-02
Promedio	32,65	1,14E-02	Promedio	56,27	1,51E-02
Desviación	0,90%		Desviación	0,72%	
O4-6K-C1	Salto Hz	Adsorbido / zeolita	O4-6K-C5	Salto Hz	Adsorbido / zeolita
1° pos C	28,64	1,00E-02	1° pos C	58,61	1,57E-02
2° pos C	28,93	1,01E-02	2° pos C	58,98	1,58E-02
3° pos C	29,25	1,02E-02	3° pos C	58,56	1,57E-02
4° pos C	29,00	1,02E-02	4° pos C	57,45	1,54E-02
5° pos C	28,73	1,01E-02	5° pos C	57,79	1,55E-02
Promedio	28,91	1,01E-02	Promedio	58,28	1,56E-02
Desviación	0,83%		Desviación	1,09%	

Tabla 6: Valores de los experimentos para las posiciones B y C de los cantilever O4-6K-C1 y O4-6K-C5.

Aprovechamos también estos experimentos para ver la repetibilidad de nuestras medidas, obteniendo una desviación de los experimentos realizados en el cantilever O4-6K-C1 posición B de 1,02E-04 y de 0,89E-04 para posición C, y analizando el cantilever O4-6K-C5 obtenemos 1,55E-04 para la posición B y 1,70E-04 para la posición C. Con estos resultados queda comprobado que nuestro sistema es repetible en cuanto a las medidas y esta repetitividad es independiente de la posición de la celda utilizada y el sentido del flujo de gases.

Analizando los resultados del valor promedio obtenidos en conjunto, obtenemos que son similares para las posiciones A y B del cantilever O4-6K-C1 y diferente para la posición C. Fijándonos en los valores para el cantilever O4-6K-C5 se observa que son similares la posición B y C y diferente la A. Estos datos nos llevan a concluir que la posición en la que se monte la celda y la dirección del flujo de gases sí que nos afecta a nuestras medidas, existiendo un mejor flujo sobre el cantilever que se encuentra bajo la entrada y sobre la salida de gases, por lo que para todos los experimentos se utilizará la posición A.

Respecto a estos resultados, el grupo de trabajo donde se realizó este trabajo continua desarrollando una nueva celda de gases con nuevos materiales como el teflón que la hacen más inerte para poder trabajar con otros analitos como por ejemplo el mercurio y realizando simulaciones de fluidodinámica para obtener una nueva morfología interior donde los flujos sean iguales para todos los cantilever y sean independientes del montaje y de la dirección de los flujos de gas.

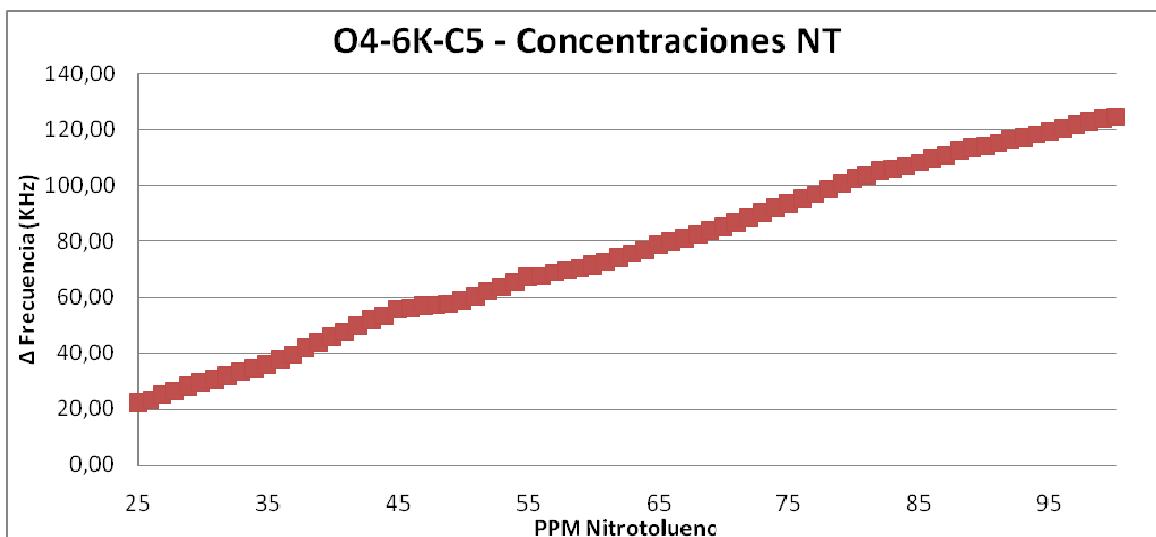
## **6. Caracterización del sensor frente a analitos en fase gas y ensayo de una red neuronal.**

En este apartado se va a realizar la caracterización de una serie de cantilever frente a diferentes concentraciones de analitos en fase gas y con los resultados obtenidos se procederá a abordar la programación de una red neuronal para determinar la presencia de nitrotolueno y/o agua en la medida realizada.

### **6.1. Caracterización de la respuesta del array de cantilever frente a la presencia de analitos en fase gas.**

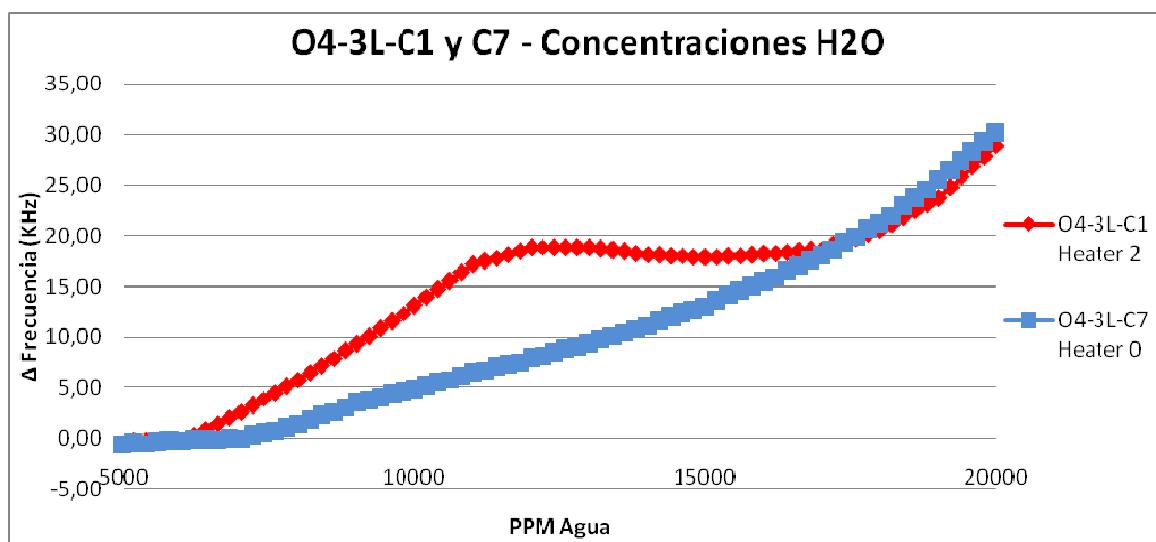
En este apartado se realiza para los cantilever 04-6K-C1 y C5, los cuales se funcionalizaron con la zeolita 013C y los cantilever O4-3L-C1 y C7 funcionalizados con EST-10A una serie de experimentos tipo como los descritos en el apartado 2.6. Estos experimentos se realizaron para unas concentraciones de NT comprendidos entre 25 y 100 ppm y para H<sub>2</sub>O comprendidos entre 5000 y 20000 ppm. Para ambos analitos y para los cuatro cantilever se realizaron las medidas a temperaturas, de 303K regulada por la incubadora y a 317K aprovechando la espira calefactora con la opción del programa heater=2.

La información que vamos a obtener de dicha caracterización va a ser la respuesta en hercios del escalón producido por la adsorción del material y otra respuesta también en hercios de la desorción en nitrógeno. Tras el estudio de los resultados, observamos que tenemos tres respuestas tipo en las que se pueden enmarcar todos los sensores, que corresponden a una respuesta lineal proporcional a la concentración como la mostrada en la gráfica 14 correspondiente al cantilever O4-6K-C5 con el heater=0 , una respuesta exponencial creciente o una respuesta polinómica con las formas mostradas en la gráfica 15.



Gráfica 14: Ejemplo de experimentos con respuesta lineal.

El comportamiento esperado sería el lineal debido a las elevadas concentraciones a las que se exponen los analitos, pero cuando la capacidad de adsorción del material llega a su límite inferior a bajas concentraciones la frecuencia tiende a cero y ocurre el comportamiento observado en la gráfica 15, donde debemos esperar un comportamiento exponencial creciente para el cantilever O4-3L-C7 con el heater=0 o dependiendo del material polinómico para el O4-3L-C1 con el heater=2.



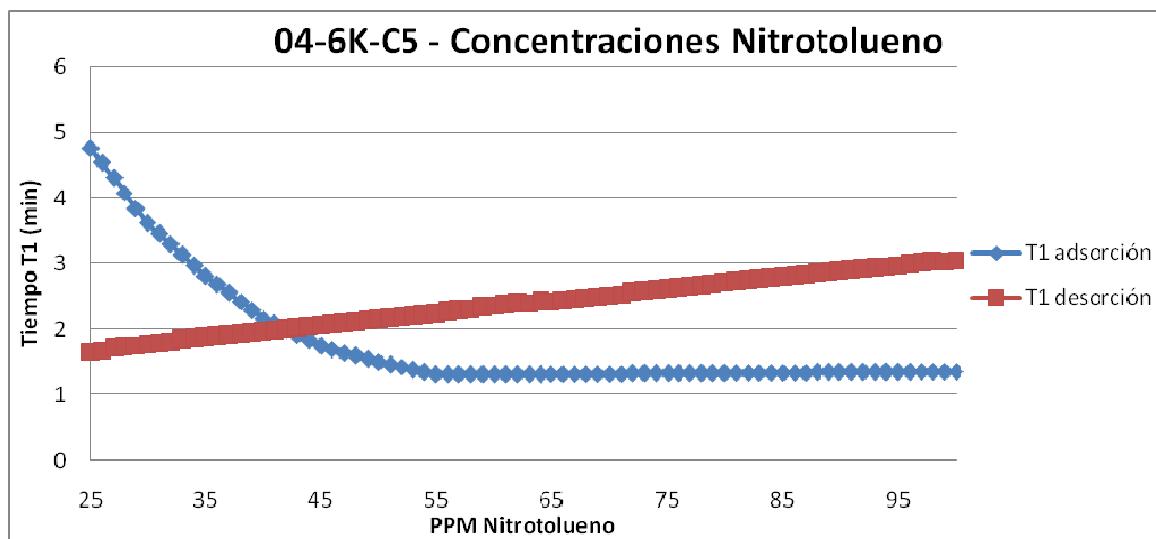
Gráfica 15: Ejemplo de experimentos con respuestas exponencial y polinómica.

Además de la información obtenida anteriormente, del mismo experimento tipo se puede obtener una información extra que será vital para diferenciar entre el comportamiento de un material u otro debido a que casi todas las respuestas obtenidas son lineales y lo único que cambia entre ellas es el valor a concentración cero y pendiente. Este dato es el tiempo de respuesta del material cuando ha llegado a un nivel del 66% de la señal, tanto en la parte del experimento donde se hace la adsorción como en la parte final de desorción, lo cual nos va a dar información de la velocidad a la que nuestro cantilever adsorbe-desorbe el analito.

La exponencial de ajuste que se ha utilizado para el cálculo de dichos tiempos es la mostrada en la ecuación E11 y de la cual tomaremos el valor de T1.

$$y = A1 * e^{-x/T1} + y0 \quad (\text{E11})$$

Los datos obtenidos se han graficado de la misma forma que los anteriores, y observando la respuesta obtenida se pueden clasificar en dos respuestas tipo, representadas en la gráfica 16, donde observamos un comportamiento exponencial tiendiendo a infinito para bajas concentraciones en el O4-6K-C5 heater=2 para la adsorción y lineal para la desorción.



Gráfica 16: Ejemplo de experimentos con respuesta lineal y exponencial de T1.

Con todos estos experimentos, al trabajar a dos temperaturas, es equivalente a obtener la respuesta de ocho sensores debido a que la respuesta de un sensor es diferente si variamos la temperatura de trabajo y de cada sensor hemos obtenido cuatro características que en conjunto definen la respuesta del sensor frente a concentraciones de NT y H<sub>2</sub>O. A continuación en la tabla 7 se muestra el tipo de respuesta obtenida por cada uno de los sensores, siendo Hz1 el escalón en hercios durante la adsorción y Ta su tiempo T<sub>1</sub>, Hz2 y Td los correspondientes para la desorción, y en cuanto al tipo de gráfica obtenida, L para lineal, P para polinómicas, E0 para exponenciales con tendencia a infinito para bajas concentraciones y EF para exponenciales con tendencia a infinito para altas concentraciones.

Cantilever	Nitrotolueno				Agua			
	Hz1	Ta	Hz2	Td	Hz1	Ta	Hz2	Td
O4-6K-C1 H=0	L	E0	L	L	L	L	L	L
O4-6K-C1 H=2	L	E0	L	L	L	L	L	L
O4-6K-C5 H=0	L	E0	L	L	L	L	L	L
O4-6K-C5 H=2	L	E0	L	L	L	L	L	L
O4-3L-C1 H=0	L	E0	L	L	P	P	P	P
O4-3L-C1 H=2	L	L	L	L	P	E	P	L
O4-3L-C7 H=0	L	E0	L	L	EF	L	EF	L
O4-3L-C7 H=2	L	L	L	L	L	E	L	L

Tabla 7: Resultados obtenidos de los experimentos a diferentes concentraciones.

Para el material 013C observamos una clara tendencia a comportamientos lineales, tanto a temperatura como sin ella, excepto para el valor de Ta que es exponencial. Esto es lo esperado debido a que dicho material es mucho más sensible a los analitos que el material ETS-10A, que para el NT tiene buena adsorción pero para el caso del H<sub>2</sub>O no, cosa que vemos en la respuesta exponencial y polinómica , ambas tiendiendo a cero para bajas concentraciones.

El comportamiento polinómico presente en el cantilever O4-3L-C1, el cual es independiente del heater, se justifica de igual modo que en el apartado 5.1 y es achacable a la no homogeneidad del material depositado, viendo un comportamiento a bajas concentraciones aportado por el material que está depositado sobre el heater y es desorbido completamente para a medias y altas concentraciones entrar en juego todo el material que a estas concentraciones aunque se encuentre parcialmente saturado si es capaz de adsorber analito.

## 6.2. Ensayo de una red neuronal.

Con los resultados obtenidos se plantea la duda de si podemos obtener un sistema capaz de reconocer la presencia de nitrotolueno en el ambiente y utilizarlo como detector de explosivos. Como hemos visto, nuestro array de cantilever combinando los cuatro parámetros obtenidos tiene una respuesta que es única y diferenciable entre ellos, por lo que nuestro array se convierte en un sensor con ocho entradas con diferentes respuestas para las concentraciones de NT y H<sub>2</sub>O estudiadas.

Con estos parámetros como entrada a nuestro dispositivo la mejor opción es la programación de una red neuronal artificial (RNA) [25], las cuales se definen como un paradigma de aprendizaje y procesamiento automático inspirado en la forma en que funciona el sistema nervioso de los animales. Es un dispositivo no lineal altamente paralelo, que es capaz de adquirir conocimiento a través de la experiencia, memorizando y asociando datos. Las RNA ya han sido utilizadas para este tipo de cometidos, como por ejemplo diferenciar entre varios tipos de cerveza [26] o características que presenta el vino [27].

Las RNA presentan las siguientes ventajas:

- Aprendizaje: Las RNA tienen la habilidad de aprender a partir de la experiencia (entrenamiento). Normalmente, para la elaboración de un programa informático es necesario un estudio detallado de la tarea a realizar para después codificarla en un lenguaje de programación. Las RNA pueden ser entrenadas para realizar una determinada tarea sin necesidad de un estudio a fondo ni programarla usando un lenguaje de programación. El punto más destacable del aprendizaje es que no es necesaria la simulación previa de todos los casos, para lo cual simplemente programando una tabla de valores serviría para nuestro caso. La red neuronal es capaz de con una serie limitada de ejemplos de entrada dar valores a la salida para entradas que no han sido programadas, pero son similares a las utilizadas para dicha programación.

- Reentrenamiento: las RNA pueden volver a entrenarse para ajustarse a nuevas necesidades de la tarea que realizan, sin tenerse que reescribir o revisar el código.

- Auto organización: Una RNA crea su propia representación de la información en su interior, descargando al usuario de esto.

-Tolerancia a fallos: Debido a que una RNA almacena la información de forma redundante, ésta puede seguir respondiendo de manera aceptable aun si se modifican parcialmente los datos de entrada.

-Flexibilidad: Una RNA puede manejar cambios no importantes en la información de entrada, como señales con ruido u otros cambios en la entrada.

-Tiempo real: La estructura de una RNA es paralela, por lo cual una vez entrenada si esto es implementado con computadoras o en dispositivos electrónicos especiales, se pueden obtener respuestas en tiempo real.

Lo primero que se debe elegir para programar una RNA es el número de entradas que esta tendrá. Si es un número elevado, tendremos información de entrada redundante que será innecesaria y hará muy grande a la hora de ser implementada, compleja y más lenta. Sin embargo si no introducimos los valores necesarios, frente a una entrada no presente en nuestro entrenamiento la red responderá de manera menos precisa.

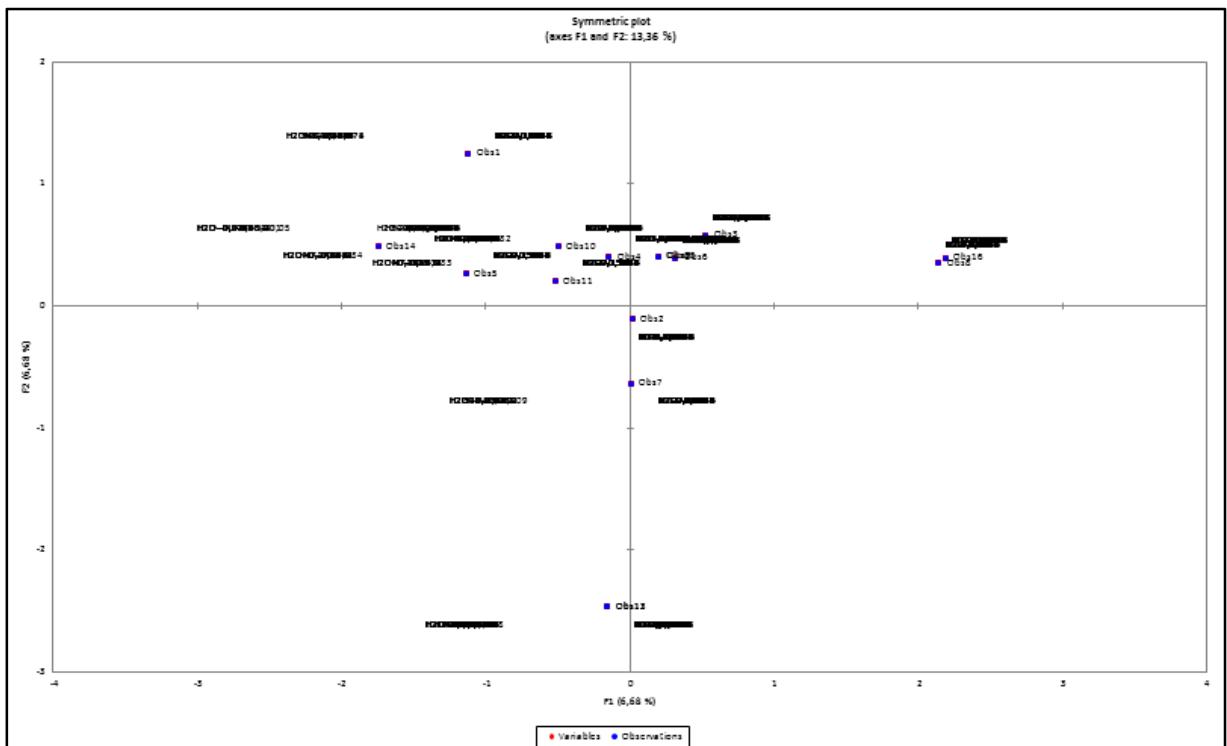
De nuestro trabajo de caracterización hemos obtenido de cada cantilever cuatro respuestas, siendo dos saltos en hercios y los dos tiempos, multiplicado por ocho sensores ya que cada cantilever tiene dos respuestas diferentes dependiendo de la temperatura, implica un total de 32 entradas a nuestra red neuronal.

Se realizó un estudio para acondicionar estos datos calculando el ratio obtenido de dividir ambos saltos en hercios y ambos tiempos para cada cantilever, con el resultado de obtener respuestas características de cada uno de la misma forma que sin hacer dicho ratio y además la ventaja de que los datos que van a ser introducidos en la red pasan a ser adimensionales. Por lo tanto en número de entradas para nuestra red será de 16 lo que disminuirá mucho su tamaño y complejidad.

Ahora que ya tenemos los datos para nuestra red neuronal para su entrenamiento agruparemos todos los datos obtenidos en una matriz de 16 filas por 150 columnas, de los cuales hemos obtenido 75 filas de los experimentos de nitrotolueno y otras 75 de experimentos de agua, para las 16 columnas que se corresponden con los ratios obtenidos para los ocho sensores. Además de esto debemos incluir otras dos columnas filas con los datos de salida, una para cada analito, que será del tipo 0 o 1 dependiendo de si hay o no presencia de nitrotolueno

(primera fila) o agua (segunda fila). Una vez agrupado de esta forma, se realizara una normalización de cada fila entre 0 y 1 para agilizar los cálculos de nuestra red neuronal, que se ajustara por el método de tangente hiperbólica.

Con todo lo preparado anteriormente ya estamos en posición de programar nuestra red neuronal, pero primero haremos un estudio de la red a programar. Para dicho estudio se va a realizar un ajuste de nuestros datos mediante un análisis de componentes principales, donde veremos de forma visual si nuestro problema se puede resolver de forma lineal o no, y dependiendo de esto tomaremos un camino u otro en la programación de la red neuronal. Para obtener dicho mapa se ha utilizado el complemento XLSTAT para Excel con el resultado mostrado en la gráfica 17.



Grafica 17: Mapa autoorganizado obtenido mediante XLSTAT.

Se puede observar que no hay una separación clara entre los ejemplos de nitrotolueno y agua, estando estos distribuidos de forma mezclada entre ellos, por lo que utilizar un ajuste lineal para resolver nuestro problema no es posible. Como ejemplo ver la publicación [28] donde se muestran las propiedades de los ajustes por componentes principales y de los mapas autoorganizados, donde en dicha publicación se observa claramente un agrupamiento por familias y se puede realizar un ajuste lineal que discrimine unos casos de otros.

Con este resultado vamos a realizar una programación de una red neuronal con Matlab. Previamente a esta programación se van a reservar 14 ejemplos de los 150 obtenidos, 7 de nitrotolueno y otros 7 de agua, elegidos aleatoriamente entre las diferentes concentraciones estudiadas. Al no entrenar utilizando dichos ejemplos, una vez programada la red se hará una simulación del comportamiento de la salida pero con todos los ejemplos y comprobar si la red ha sido correctamente programada. Para poder empezar a programar dicha red hemos preparado una matriz como la anterior para hacer nuestro mapa autoorganizado pero sin los ejemplos que luego nos valdrán como test.

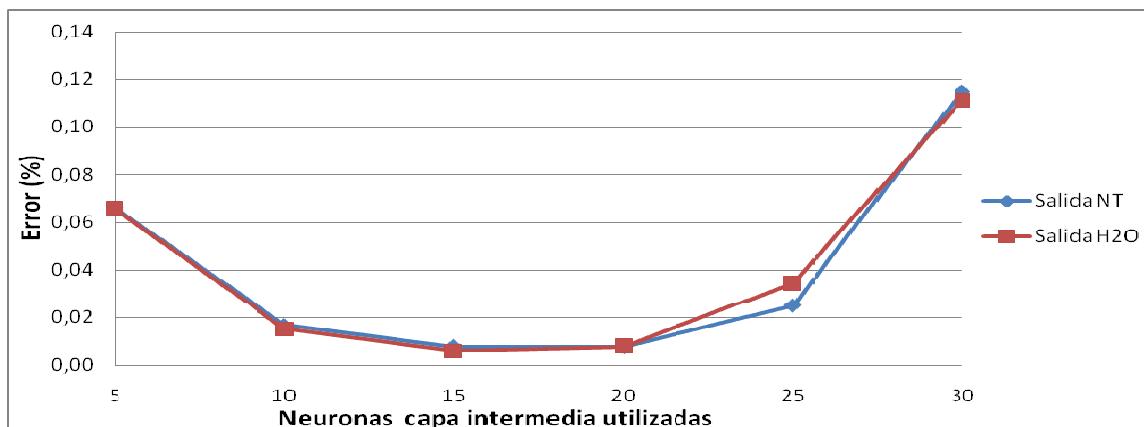
Una vez tenemos esto, sabemos que nuestra red tendrá 16 neuronas en la capa de entrada y dos en la capa de salida, lo único que nos falta por determinar es el número de neuronas de la capa intermedia. Para ello haremos un estudio del error obtenido dependiendo del número de neuronas utilizado en dicha capa.

Para programar la red neuronal se ha utilizado el siguiente comando C1:

```
newff([01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01; 01], [30,2], {'tansig', 'purelin'}, 'trainlm');
```

Donde en dicho comando newff tenemos que definir en el primer corchete para las 16 entradas los niveles donde se encuentran sus valores, en este caso 0 y 1, en el segundo tenemos las neuronas de la capa intermedia, en este ejemplo 30, y las neuronas de la capa de salida, que en nuestro caso siempre serán dos, una para nitrotolueno y otra para agua. Por último aparecen los comandos 'tansig' que nos realizará un ajuste por implementación de tangente hiperbólica en la capa intermedia, el comando 'purelin' que influye sobre como ajustar la capa de salida y en este caso será lineal y el comando 'trainlm', que será para definir el entrenamiento de la red neuronal por retropropagación del tipo Levenberg-Marquardt.

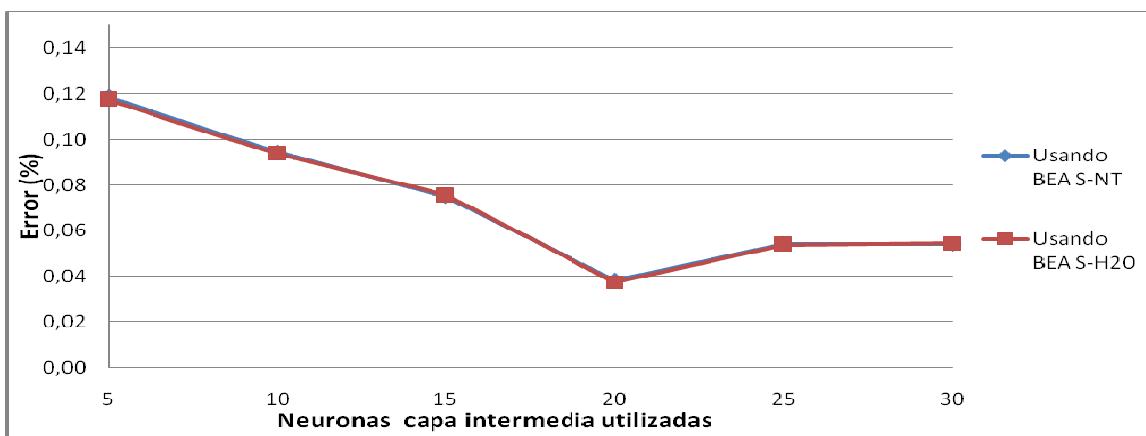
Utilizando este comando vamos a ir variando el número de neuronas de la capa intermedia desde 30 hasta 5, y para cada número de neuronas elegido se repetirá cinco veces para comprobar su repetitividad. Una vez entrenada la red se hará una simulación con todos los ejemplos (incluyendo los 14 reservados) y se representará el error máximo en tanto por ciento obtenido a salida para ambas neuronas. A continuación se muestra la gráfica 18 donde aparecen dichos errores:



Grafica 18: Errores en % de salida de la red neuronal.

Con estos resultados vemos que el menor error lo tenemos cerca de 15 neuronas. Una vez realizado esto nos cabe la duda de si una red más pequeña con la mitad de cantilever sería suficiente, por lo que vamos a realizar el mismo ensayo pero solo utilizaremos los cantilever 1 y 5 del chip 6K, que contienen el mismo material. En la gráfica 19 se muestran los resultados.

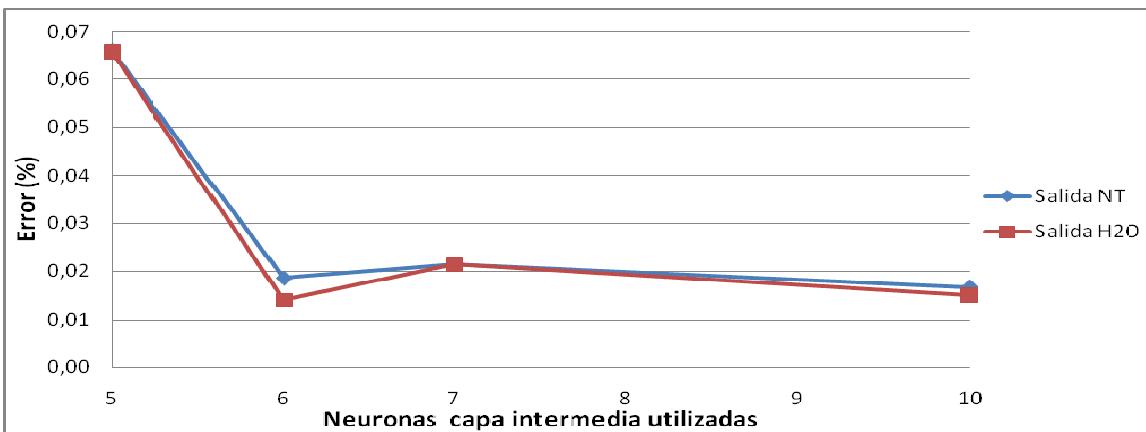
Con estos últimos resultados vemos que el mínimo error está en 20 neuronas, un número mayor que utilizando los cuatro cantilever, pero la entrada es la mitad que la anterior, así que nos queda la duda de cuál utilizar. Para ello vamos a analizar los datos de los que hemos obtenido ambas gráficas para decidir la mejor opción. Se ha tomado la decisión de poner un límite en el error de como mucho el 0.1%, el cual consideramos que será más que suficiente para evitar falsos positivos y lo más importante, falsos negativos.



Grafica 19: Errores en % de salida de la red neuronal para la mitad de sensores.

Con los datos citados anteriormente observamos que con el límite impuesto del 0.1% nos encontramos en una red con 16 entradas, entre 10 y 5 neuronas en la capa intermedia y dos neuronas de salida, y para el caso de utilizar la mitad de entradas, vemos que para cualquiera de los casos en alguna de las pruebas se supera el límite impuesto del 0.1%, por lo que este tipo de red la descartamos, por lo que nos quedamos con una red de 16 entradas.

Por último nos queda realizar un último estudio para ver cuántas neuronas compondrán nuestra red neuronal, sabemos que están entre 10 y 5, por lo que se realizó el estudio que aparece en la gráfica 20.



Grafica 20: Errores en % de salida de la red para valores entre 10 y 5 neuronas.

Primero hicimos una prueba para 7 neuronas que vimos que todos los valores se encuentran por debajo de nuestro límite de error, para más adelante realizar otro con 6 neuronas, el cual resultó también ser satisfactorio ya que ninguno de los ensayos dio valores de error por encima del 0.1%.

Con los datos obtenidos y con el criterio de un error máximo del 0.1% en la salida de ambas neuronas la red neuronal que necesitamos implementar constará de 16 neuronas en la capa de entrada, 6 neuronas en la capa intermedia y dos neuronas en la capa de salida.

La otra red que podría ser implementada sin tener en cuenta la complejidad que esta adquiere al aumentar la capa intermedia de neuronas sería la citada anteriormente compuesta por 16 neuronas de entrada, 15 en la capa intermedia y dos de salida obteniendo así una red con el menor error posible.

## **7. Conclusiones y trabajo futuro.**

Las conclusiones a las que se ha llegado tras la realización de este Trabajo Fin de Máster han sido las siguientes:

- La planta experimental funciona correctamente, pero existen limitaciones como solo poder trabajar con dos analitos y a no muy bajas concentraciones de los mismos a causa de la precisión de los controladores de flujo. En cuanto a la parte de la celda de gases, esta cumple su función de alojamiento del array de cantilever y contenedora de los imanes para generar el campo magnético sin observarse fugas, y aunque se demostró que los cantilever son capaces de realizar medidas repetibles si variamos la forma de montar dicha cámara o modificamos los flujos de entrada-salida de la misma no obtenemos reproducibilidad.

- Se ha desarrollado un primer prototipo electrónico de medida que sustituye el LOCK-IN con su correspondiente software, siendo este portátil y solo es necesario conectarlo a un PC con toma USB. Aun siendo funcional, después de realizar este trabajo se concluye que hay que mejorar los aspectos de velocidad de respuesta, límite de detección y número de cantilever que trabajan en paralelo para poder desarrollar una nariz electrónica en condiciones de trabajar frente a mezclas multicomponente en condiciones de trabajo exigentes. Mejorando los aspectos anteriormente citados podremos mejorar la red neuronal, la cual para el propósito que fue programada funciona con un error por debajo del 0.1%, pero está limitada a solo dos analitos.

- Después de la caracterización del funcionamiento del heater integrado en los cantilever y los ensayos realizados utilizando el equipo PPMS nuestro cantilever queda caracterizado frente a variaciones de temperatura (tanto externa como inducida mediante el heater) y campo magnético. También se realizó la caracterización frente a diferentes concentraciones de analitos en fase gas obteniendo los resultados esperados.

- Después de realizar un experimento de estrés sobre los cantilever y utilizarlos para la realización de varios experimentos, queda demostrado que nuestro array de cantilever es robusto frente a un uso continuado.

Como trabajo futuro queda pendiente:

- Mejorar la planta experimental para adaptarla a nuevos analitos, como por ejemplo el mercurio, y el diseño de una nueva celda de gases, la cual se ha observado que tiene diferentes flujos internos dependiendo de la posición de montaje produce variaciones en las medidas.

- Continuar con la colaboración en el desarrollo de un nuevo prototipo y software: Hay que seguir avanzando en mejorar los niveles de detección ajustando la electrónica de medida, ampliar el número de cantilever que nuestra nariz electrónica es capaz de leer simultáneamente (lo cual implica nuevos materiales a probar ya que un array puede contener hasta 8 o 4 trabajando a dos temperaturas diferentes) con lo que conseguiremos mejorar la discriminación y aumentaremos en número los gases analizables, y con los datos obtenidos podremos avanzar con el estudio de una red neuronal más compleja para mejorar la nariz electrónica.

- Conseguir un método de deposición del material sensible de manera repetible y localizada sobre el heater: se podrían utilizar técnicas de deposición similares a las de microfabricación de los cantilever mediante máscaras realizadas por litografía o bien diseñar un sistema de nanoimprinting siguiendo el ejemplo de los cabezales de impresora adaptándolos a los tamaños de las zeolitas y volúmenes utilizados.

## **8. Bibliografía.**

- [1] Vilaseca, M., Sensores de gas modificados mediante el uso de materiales zeolíticos. 2005, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza: Zaragoza.
- [2] Urbiztondo, M.Á., Microdispositivos basados en zeolitas: Sensores y otras aplicaciones, in Departamento de ingeniería química y tecnologías del medio ambiente. 2008, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza: Zaragoza.
- [3] Pellejero, I., Fabricación de microdispositivos basados en zeolitas y su aplicación en sensores y membranas. 2012, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza: Zaragoza.
- [4] Furton, K.G. and Myers, L.J. (2001). The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives. *Talanta*. p. 487-500.
- [5] Nathaniel J. Hall, David W. Smith, Clive D.L. Wynne. (2013). Training domestic dogs (*Canis lupus familiaris*) on a novel discrete trials odor-detection task. *Learning and Motivation*.
- [6] Hannah E. Salvin, Christopher McGrath, Paul D. McGreevy, Michael J. Valenzuela. (2012). Development of a novel paradigm for the measurement of olfactory discrimination in dogs (*Canis familiaris*): A pilot study. *Journal of Veterinary Behavior: Clinical Applications and Research*. p: 3-10.
- [7] Irit Gazit, Joseph Terkel. (2003). Explosives detection by sniffer dogs following strenuous physical activity. *Applied Animal Behaviour Science*. p: 149-161.
- [8] M. Vilaseca, C. Yagüe, J. Coronas, J. Santamaria. (2008). Development of QCM sensors modified by AlPO<sub>4</sub>-18 films. p: 143-150.
- [9] Montserrat Vilaseca, Joaquin Coronasa, Albert Cirera, Albert Cornet, Joan Ramon Morante, Jesus Santamaria. (2007). Gas detection with SnO<sub>2</sub> sensors modified by zeolite films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. p:99-110.
- [10] María P. Pina, Ismael Pellejero, Miguel Urbiztondo, Javier Sesé, J. Santamaría. (2011). Explosives detection using nanoporous solids. Proc. SPIE 8031, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications III.
- [11] I. Pellejero, J. Agustí, M.A. Urbiztondo, J. Sesé, M.P. Pina, J. Santamaría, G. Abadal. (2012). Nanoporous silicalite-only cantilevers as micromechanical sensors: Fabrication, resonance response and VOCs sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*. p:74-82.
- [12] M.A. Urbiztondo, A. Peralta, I. Pellejero, J. Sesé, M.P. Pina, I. Dufour, J. Santamaría. (2012). Detection of organic vapours with Si cantilevers coated with inorganic (zeolites) or organic (polymer) layers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. p: 822-831.
- [13] M.A. Urbiztondo, I. Pellejero, M. Villarroya, J. Sesé, M.P. Pina, I. Dufour, J. Santamaría. (2009). Zeolite-modified cantilevers for the sensing of nitrotoluene vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. p: 608-616.

- [14] M.K Ballera, H.P Langa, J Fritza, Ch Gerber, J.K Gimzewski, U Drechsler, H Rothuizen, M Despont, P Vettiger, F.M Battiston, J.P Ramseyer, P Fornaro, E Meyer, H.-J Güntherodt. (2000). A cantilever array-based artificial nose. *Ultramicroscopy*. p: 1-9.
- [15] Natalie R. Walker, Matthew J. Linman, Margaret M. Timmers, Stacey L. Dean, Colleen M. Burkett, Julie A. Lloyd, Joel D. Keelor, Brandi M. Baughman, Paul L. Edmiston. (2007). Selective detection of gas-phase TNT by integrated optical waveguide spectrometry using molecularly imprinted sol-gel sensing films. *Analytica Chimica Acta*. p: 82-91.
- [16] D. Berman, J. Krim. (2013). Surface science, MEMS and NEMS: Progress and opportunities for surface science research performed on, or by, microdevices. *Progress in Surface Science*. p: 171-211.
- [17] A. Ravi Sankar, S. Das. (2013). A very-low cross-axis sensitivity piezoresistive accelerometer with an electroplated gold layer atop a thickness reduced proof mass. *Sensors and Actuators A: Physical*. p: 125-133.
- [18] Paula A. Zapata, Jimmy Faria, M. Pilar Ruiz, Rolf E. Jentoft, and Daniel E. Resasco. (2012). Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid–Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. *J. Am. Chem. Soc.* p: 8570-8578.
- [19] Dong Chen, Dror Sarid. (1995). An STM study of C<sub>60</sub> adsorption on Si(100)-(2 × 1) surfaces: from physisorption to chemisorptions. *Surface Science*. p: 206-218.
- [20] T. Sakuraia, X.D. Wanga, T. Hashizumea, Y. Nishinaa, H. Shinoharab, Y. Saito. (1993). Fullerene (C<sub>60</sub>) adsorption on Si surfaces. *Applied Surface Science*. p: 281-285.
- [21] Ö.F. Yüksel, N. Tuğluoğlu, B. Gülderen, H. Şafak, M. Kuş. (2013). Electrical properties of Au/perylene-monoimide/p-Si Schottky diode. *Journal of Alloys and Compounds*. p: 30-36.
- [22] Chun-Hyung Cho. Characterization of Young's modulus of silicon versus temperature using a "beam deflection" method with a four-point bending fixture. *Current Applied Physics*. p: 538-545.
- [23] H. J. McSkimin, W. L. Bond, E. Buehler, G. K. Teal. (1951). Measurement of the Elastic Constants of Silicon Single Crystals and Their Thermal Coefficients. *Physical Review*. p: 1080.
- [24] U Gysin, S Rast, P Ruff, E Meyer, D W Lee, P Vettiger, C Gerber. (2004). Temperature dependence of the force sensitivity of silicon cantilevers. *Physical Review B*.
- [25] I.A Basheer, M Hajmeer. (2000). Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. *Journal of Microbiological Methods*. p: 3-31.
- [26] Juan Manuel Gutiérrez, Zouhair Haddi, Aziz Amari, Benachir Bouchikhi, Aitor Mimendia, Xavier Cetó, Manel del Valle. (2013). Hybrid electronic tongue based on multisensor data fusion for discrimination of beers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. p: 989-996.
- [27] Dasa Kruzlicova, Jan Mocák, Branko Balla, Jan Petka, Marta Farková, Josef Havel. (2009). Classification of Slovak white wines using artificial neural networks and discriminant techniques. *Food Chemistry*. p: 1046-1052.
- [28] Jouko Lampinen , Erkki Oja. (1992). Clustering Properties of Hierarchical Self-Organizing Maps. *Journal of Mathematical Imaging and Vision*. p: 261-272.