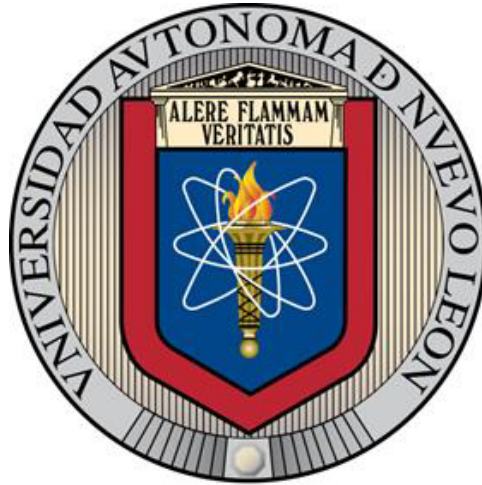


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**“MODIFICACIÓN EN LA SUPERFICIE DE ELECTRODOS DE CARBONO  
MEDIANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA (Ag) PARA  
SISTEMAS MICROELECTROMECÁNICOS”**

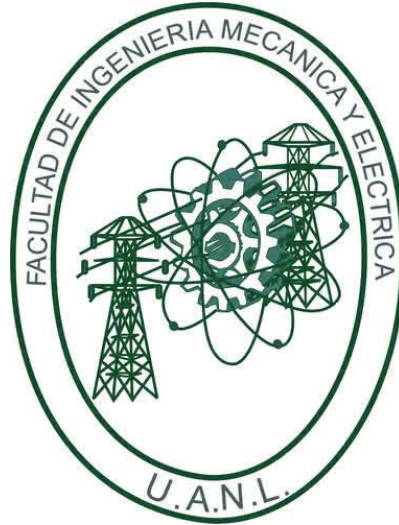
**PRESENTA**

**JOSÉ CARLOS LOZANO DE LEÓN**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON  
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**ABRIL, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**“MODIFICACIÓN EN LA SUPERFICIE DE ELECTRODOS DE CARBONO  
MEDIANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA (Ag) PARA  
SISTEMAS MICROELECTROMECÁNICOS”**

**PRESENTA**

**JOSÉ CARLOS LOZANO DE LEÓN**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON  
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**ABRIL, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de Tesis recomendamos que la tesis "Modificación en la superficie de electrodos de carbono mediante la síntesis de nanopartículas de plata (Ag) para sistemas microelectromecánicos" realizada por el alumno José Carlos Lozano De León con número de matrícula 1569951 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de Tesis



Dr. Alejandro Torres Castro

Director

  
\_\_\_\_\_

Dr. Juan Francisco Luna Martínez.

Secretario.

  
\_\_\_\_\_

Dr. Arnaldo Salazar Soto.

Vocal.

Vo. Bo.

  
\_\_\_\_\_

Dr. Simón Martínez Martínez



Subdirector de estudios de posgrado.

San Nicolás De Los Garza, Nuevo León, Abril del 2018.

DEDICATORIA:

*A Dios  
y a mi Familia.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

A la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), por darme la oportunidad de estudiar un posgrado de alta calidad y hacer uso de sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por haberme dado el apoyo económico durante 2 años de investigación mediante el programa becas nacionales.

Al Dr. Alejandro Torres Castro, por apoyarme con asesoría para llevar a cabo un proyecto integro de investigación, por su tiempo y dedicación en compartir conocimientos y consejos.

Al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) y a los doctores: Dr. Sergio Omar, Dr. Bidhan Pramanick y Dr. Arnoldo Salazar, por el apoyo brindado durante el proyecto y darme oportunidad de hacer uso de sus instalaciones.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT-UANL) por darme oportunidad de hacer uso de sus instalaciones.

Al Dr. Juan Francisco Luna, por las atenciones prestadas, apoyo, conocimientos compartidos, consejos brindados y por siempre recibirme en su oficina.

A mi compañero Diego, por el apoyo brindado, trabajo en conjunto y por haber hecho más ameno la realización del proyecto.

A Misael, por brindarme siempre consejos y ánimos durante este periodo.

Un agradecimiento especial a mis padres, hermanos y a Carolina, por el apoyo incondicional que siempre me dieron desde que tomé la decisión de estudiar la maestría. Por los consejos, ánimos y cariño brindado, que gracias a ellos termine mi objetivo personal y profesional.

## INDICE

	<b>Página</b>
<b>RESUMEN</b>	9
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.</b>	10
1.1. Introducción a los sistemas microelectromecánicos (MEMS).	10
1.2. Sistemas microelectromecánicos base carbono (C-MEMS).	14
1.2.1. Proceso de microfabricación de los C-MEMS.	15
1.2.1.1. Fotolitografía.	15
1.2.1.1.1. Fotoresina SU-8 2000.	16
1.2.1.2. Pirólisis.	18
1.2.1.2.1. Carbono vítreo.	19
1.3 Introducción a la nanotecnología.	21
1.4 Nanopartículas de plata (Ag).	24
1.4.1 Rutas de síntesis para la preparación de nanopartículas de plata (Ag).	25
1.4.2 Mecanismo de formación de nanopartículas de plata (Ag) por método de reducción química.	26
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES, MOTIVACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.</b>	30
2.1. Antecedentes.	30
2.2. Motivación del proyecto.	33
2.3. Hipótesis.	34
2.4. Objetivos generales.	34

2.4.1. Objetivos específicos.	34
<b>CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</b>	<b>36</b>
3.1 Proceso de fotolitografía.	36
3.2 Proceso de pirólisis.	44
3.3 Síntesis de nanopartículas de plata (Ag).	48
3.4 Elaboración del sistema electrodo dopado con nanopartículas de plata (matriz de experimentación).	51
3.5 Técnicas de caracterización.	53
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.</b>	<b>58</b>
4.1. Caracterización de nanopartículas mediante microscopio electrónico de transmisión (TEM).	58
4.1.1. Caracterización cristalográfica de nanopartículas por la técnica BF-TEM.	58
4.1.2. Composición química de nanopartículas por la técnica EDS-TEM.	61
4.1.3. Distribución de tamaño de nanopartículas por la técnica BF-TEM.	63
4.1.4. Morfología de nanopartículas por la técnica HAADF-STEM.	64
4.2. Caracterización del electrodo de carbono mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).	65
4.2.1. Micrografía superficial del electrodo sin nanopartículas por la técnica SE-SEM.	65

4.2.2. Espesor final del electrodo de carbono por la técnica SE-SEM.	66
4.2.3. Composición química del electrodo de carbono con nanopartículas de plata mediante la técnica de EDS-SEM.	67
4.3. Caracterización eléctrica mediante el sistema de 4 puntas.	70
4.3.1. Gráfica corriente vs voltaje (I-V) del electrodo de carbono.	71
4.3.2. Resistencia eléctrica del electrodo de carbono.	71
4.3.3. Resistividad del electrodo de carbono.	72
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</b>	75
5.1. Conclusiones	75
5.2. Recomendaciones.	76
<b>REFERENCIAS.</b>	77
<b>LISTA DE FIGURAS.</b>	85
<b>LISTA DE TABLAS.</b>	87



## RESUMEN.

En este trabajo, se presenta la síntesis de nanopartículas cuasiesféricas de plata con un diámetro promedio de 5.2 nm, esto con el fin de investigar el efecto que tienen en las propiedades eléctricas al realizar una deposición sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo. Las nanopartículas fueron sintetizadas mediante la técnica de reducción química; en la cual, se utilizó nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) como sal precursora metálica, borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor y ácido mercaptosuccínico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ ) como agente estabilizador. Por parte de la elaboración de los electrodos de carbono vítreo, se fabricaron por medio de la pirólisis de una fotoresina SU-8 2007 negativa, previamente moldeada mediante fotolitografía. El proceso de pirólisis se llevó a cabo en un horno de cuarzo, con una atmosfera inerte controlada mediante el uso de gas nitrógeno a un caudal de 5 ml/min. Durante la pirólisis se utilizó una rampa de calentamiento de 5 °C/min, una temperatura máxima de 900 °C y un tiempo de permanencia de 2 horas en la temperatura máxima de pirólisis. Se realizó un diseño experimental el cual consiste en la deposición de (20  $\mu\text{L}$ , 40  $\mu\text{L}$ , 60  $\mu\text{L}$ ) de la solución de nanopartículas de plata sobre la superficie de tres electrodos para cada tamaño de muestra. Para confirmar la composición química, tamaño, morfología y dispersión de las nanopartículas en la solución se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (TEM), haciendo uso de tres modalidades: espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS), campo brillante (BF) e imagen de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF). Para corroborar la presencia y dispersión de las nanopartículas en la superficie del carbono vítreo, las muestras se caracterizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), utilizando dos modalidades: espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS) y electrones secundarios (SE). Finalmente, para realizar las mediciones eléctricas se hizo uso de un equipo de 4 puntas mediante el método Kelvin. En el cual, al hacer la deposición de 20  $\mu\text{L}$  de la solución de nanopartículas de Ag se presentó la mayor disminución de resistividad eléctrica. Para el caso de los demás tamaños de muestra, también existió un decremento en la resistividad, pero, en menor magnitud.

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. Introducción a los sistemas microelectromecánicos (MEMS).

El término MEMS es un acrónimo por sus siglas en inglés (microelectromechanical system). La primera M (micro) se refiere al pequeño tamaño de los dispositivos con un rango desde un micrómetro ( $\mu\text{m}$ ) hasta un milímetro (mm), aunque algunos autores mencionan que pueden considerarse MEMS si al menos una de sus dimensiones está en el rango de micrómetros [1]. La E (electro) se refiere a la electricidad, generalmente en forma de fuerzas electroestáticas, la segunda M (mecánico) se refiere al hecho de que estos dispositivos tienen partes móviles. Finalmente, la S (sistemas) indica que “electro” y “mecánico” van juntos, que la electricidad y las partes móviles se integran en un solo sistema en un dispositivo MEMS. Muchos MEMS son exactamente eso, pequeñas máquinas, aunque algunos sistemas no cuentan con partes móviles, componentes eléctricos o ninguno de los dos (algunos canales microfluídicos son un buen ejemplo de MEMS que no contienen ninguno de los dos). De hecho, en gran parte de Europa el campo es conocido como microsistemas o tecnología de microsistemas [2]. La figura 1, es una hormiga que tiene un tamaño alrededor de 6 mm, mostrando una perspectiva de que tan pequeño puede ser un MEMS.

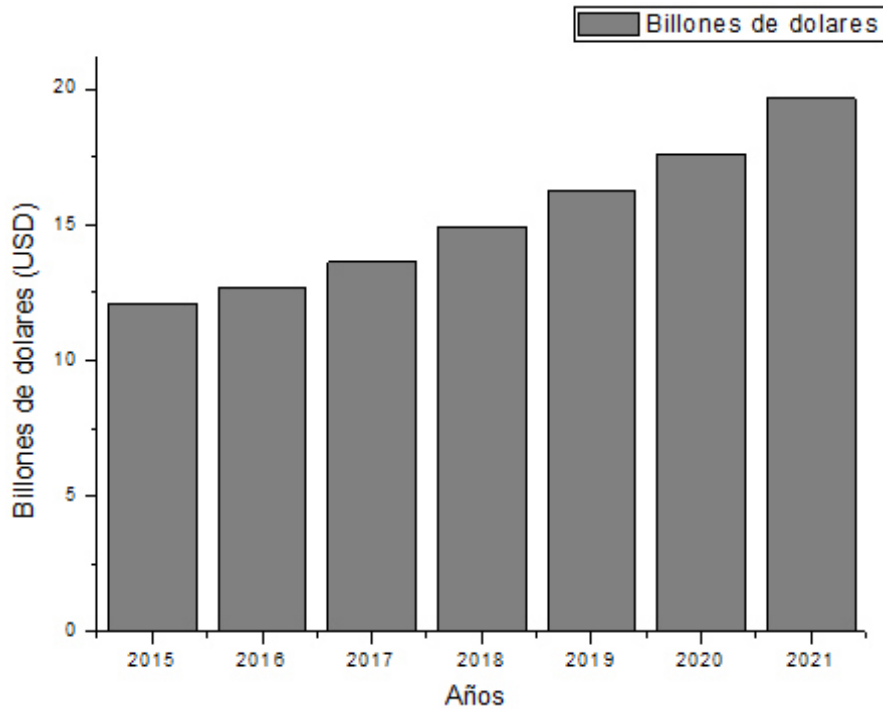


**Figura 1.** Microengrane en la punta de la pierna de una hormiga. [3]

Una pregunta que puede surgir es: ¿por qué ir a escala micro? La respuesta es que al ir a escala micro estos sistemas necesitan menos material para su fabricación, agotando así menos recursos y tendiendo a ser menos costosos que los sistemas a macroescala. Por lo tanto, la mayoría de los MEMS son fabricados en procesos por lotes, procesos en los cuales grandes cantidades de MEMS son resultado de una simple operación, haciendo a los MEMS más económicos todavía. Con el desarrollo de esta tecnología se ha logrado conseguir propiedades que son otorgadas por macrosistemas tales como: eléctricas, mecánicas, electroquímicas, térmicas, etc., también las otorgan sistemas miniaturizados, haciendo que los MEMS mejoren aplicaciones como sensores para despliegue de bolsas de aire en automóviles, sensores químicos y biológicos, giroscopios para aplicaciones aeroespaciales, cabezales de impresora de inyección de tinta, electrodos para microbaterías, microcapacitores y otras aplicaciones que tienen espacio en muchos campos más.

Es innegable que la historia de los MEMS está ligada con la historia de la microelectrónica, por eso un buen punto de partida para fijar el origen de los MEMS es la invención del transistor. Así, con la creación en 1947 del primer transistor y sus posteriores avances en la miniaturización de este, en 1964 se creó el primer MEMS, un transistor de compuerta resonante. No fue hasta 1979 que se creó el primer acelerómetro basado en tecnología MEMS en convertirse en un éxito comercial, para el año 2000, más de 30 millones de microacelerómetros basados en silicio habían sido vendidos en todo el mundo. [4].

La industria manufacturera de MEMS ha crecido anualmente, la figura 2, muestra una previsión del valor de mercado mundial de los MEMS del año 2015 al año 2021. De acuerdo con el estudio de Yole Développement, compañía francesa dedicada al estudio de mercado y consultoría estratégica, en el año 2015 y 2016 se obtuvo un valor de mercado de 12.08 y 12.7 billones de dólares respectivamente, para el año 2017 se prevé un valor de 13.6 billones de dólares y para el año del 2021 se prevé un gran incremento del valor de 19.65 billones de dólares. [5]



**Figura 2.** Previsión del mercado MEMS en USD.

Por otra parte, respecto a la presencia de los MEMS en México, la Fumec (Fundación México-Estados Unidos para la Ciencia) es la fundación que se encargó en los años del 2000 y 2001 de tener la iniciativa para desarrollar MEMS en México. En el año del 2002, mediante el programa de microsistemas de la Fumec, se logró la creación de 10 centros de diseño de MEMS, orientados al desarrollo de proyectos multidisciplinarios de innovación tecnológica basados en la aplicación de MEMS. En el año del 2008, mediante el mismo programa, se logró el establecimiento de la primera empresa de MEMS en México: Team Technologies. Para el año 2013 se consigue la formación de recursos humanos especializados en MEMS, con un promedio de 120 investigadores, profesores e ingenieros con conocimientos en el tema, ubicados en 17 universidades y centros de investigación en 7 estados de la república. Además, México ha desarrollado redes tecnológicas en México, Estados Unidos y con otros socios extranjeros; un logro impresionante, dado el hecho de que hace poco más de una década prácticamente no había nada de tecnología MEMS en el país. [6]

Dada la importancia de la tecnología MEMS a nivel mundial, es notorio que se necesita continuar con el desarrollo de esta, formando una mayor cantidad de recursos humanos con conocimientos en el tema y la creación de capacidades tecnológicas en el país.

Un aspecto importante para nuevas aplicaciones en los MEMS es considerar el material del cual están hechos, en la última década el silicio fue uno de los materiales de microfabricación más comúnmente utilizado, esto no es solamente debido a sus propiedades electrónicas y mecánicas, el increíble control del grado de dopaje de este material semiconductor y aislar su superficie con  $\text{SiO}_2$ , sino también porque ha sido el material dominante en los circuitos integrados desde principios de la década de 1950. Sin embargo, el silicio no es perfecto para todas las aplicaciones y hay muchas demandas que están cuestionando la continuidad de su dominio, esto hace que se requiera la introducción de nuevos materiales para una mayor miniaturización, disipación de calor, menor consumo de energía, procesos de fabricación más amigables al medioambiente, etc. Especialmente en MEMS muchos materiales prometedores se están utilizando incluyendo al carburo de silicio, arseniuro de galio, cuarzo, materiales poliméricos y metálicos, dependiendo de las necesidades específicas de la aplicación. Además, desde la última década, materiales de microfabricación basados en carbono están recibiendo mucha atención, tecnología que se conoce como C-MEMS, por sus siglas en inglés (carbon-microelectromechanical system). El carbono tiene muchas alotropías, desde el carbono tipo diamante hasta el grafito, nanotubos, nanofibras y carbono vítreo. Estos materiales son usados en una amplia variedad de aplicaciones, basándose en su diferente estructura cristalina y morfología, que habilita diferentes usos físicos, químicos, mecánicos, térmicos y eléctricos. Por ejemplo, los electrodos de carbono vítreo son utilizados comúnmente a causa de su estabilidad electroquímica y bajo costo. [7,8] Aunado a esto, actualmente los MEMS se están vinculando con la nanotecnología; sabemos que la materia a escala nanométrica tiene diferentes características químicas, físicas y mecánicas que los mismos elementos en escala macroscópica, por tanto, una vez que esas

ventajas se hacen evidentes, se utilizan materiales nanoestructurados para mejorar propiedades en los MEMS. [6]

Este proyecto de investigación está dirigido a la elaboración de un electrodo de carbono vítreo dopado en su superficie con nanopartículas cuasi-esféricas de plata, esto se realiza con el propósito de mejorar la conductividad eléctrica del material y pueda encontrar su utilidad en nuevas aplicaciones en la tecnología de los MEMS.

## **1.2. Sistemas microelectromecánicos base carbono (C-MEMS).**

La tecnología C-MEMS es un área de los MEMS en donde los sistemas microelectromecánicos están hechos de carbono. Esta tecnología puede proveer un material interesante y una solución de microfabricación para problemas de miniaturización de dispositivos. [9] Actualmente, el proceso más utilizado para elaborar un C-MEMS es moldear por fotolitografía un polímero precursor o también llamado fotoresina y subsecuente una carbonización por pirólisis a alta temperatura en un ambiente libre de oxígeno.

Algunas de las ventajas de los dispositivos fabricados con la tecnología C-MEMS es que tienen un gran potencial de elaboración de estructuras muy pequeñas, gran estabilidad electroquímica, gran reproducibilidad del material debido a la calidad de los polímeros precursores, cinéticas de electrodo muy rápidas para sistemas redox simples, excelente biocompatibilidad, inercia química, baja resistencia eléctrica, buena conductividad térmica, estabilidad dimensional y mecánica, bajo peso y bajo costo.

Las aplicaciones para los dispositivos C-MEMS pueden ser en gran parte divididos en dos categorías: mecánicas y eléctricas/electroquímicas. Las propiedades mecánicas de los C-MEMS están siendo estudiadas y son de gran interés, pero la mayoría de las aplicaciones actuales de los dispositivos C-MEMS han sido eléctricas/electroquímicas.

Se ha establecido que las propiedades del carbono derivado de la pirólisis de una fotoresina son comparables a la del carbono vítreo. La resistividad del carbono que es formado mediante el proceso de los C-MEMS es un importante parámetro para todos los usos eléctricos y electroquímicos de los dispositivos C-MEMS, por ejemplo: Si un proceso de microfabricación de C-MEMS es utilizado para crear interconectores o electrodos de carbono para una batería de iones de litio, la resistividad del carbono puede tener un gran impacto en la resistencia interna de la batería [10,11], por lo que hoy en día investigadores tienen gran interés en mejorar las propiedades eléctricas/electroquímicas de los electrodos de carbono y a la vez, resolver los problemas de miniaturización de los dispositivos electrónicos/electroquímicos como las microbaterías, microcapacitores, biosensores, etc.

### **1.2.1. Proceso de microfabricación de los C-MEMS.**

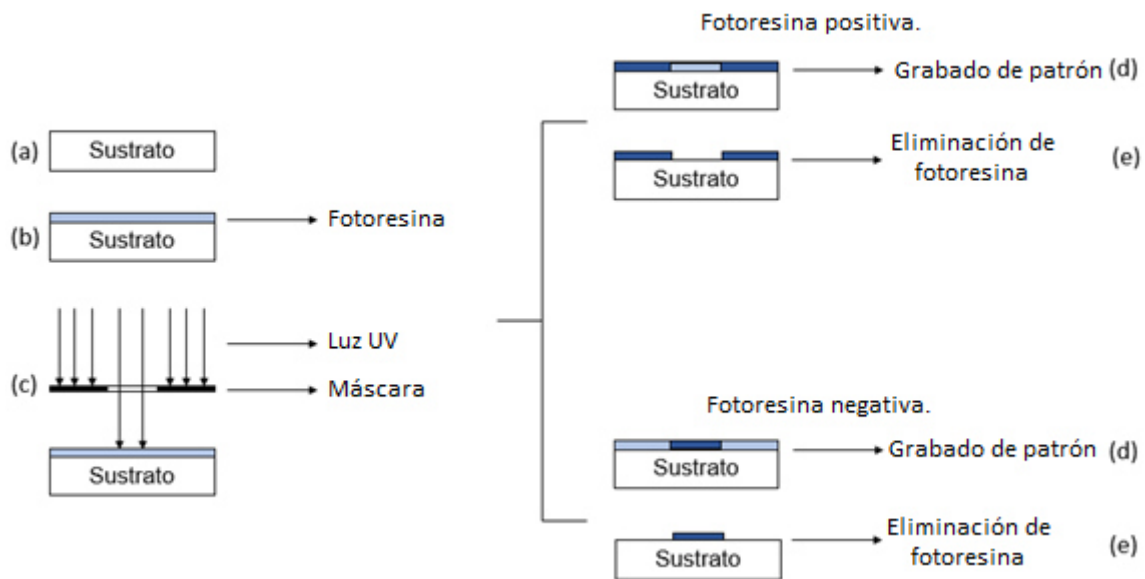
Para documentar el proceso de microfabricación de los C-MEMS se procederá a redactar primero la técnica de fotolitografía y posteriormente la técnica de pirólisis.

#### **1.2.1.1. Fotolitografía.**

Como se mencionó en la introducción del proyecto de investigación, es innegable relacionar a los MEMS con la tecnología de fabricación de la microelectrónica, muchos de los procesos utilizados para fabricar circuitos integrados han sido adaptados para la fabricación de MEMS. Una de las diferencias fundamentales entre estas dos tecnologías avanzadas es que los MEMS casi siempre involucran estructuras tridimensionales complejas a escala micro y moldear un patrón con una alta precisión es un gran reto para la fabricación de MEMS. La fotolitografía parece ser la tecnología más viable para producir patrones a escala micro con alta precisión sobre sustratos.

La fotolitografía es un proceso que involucra una imagen óptica y una película delgada fotosensible para producir un patrón sobre un sustrato. En la figura 3, se ilustra un esquema de la transferencia de patrones usando fotolitografía. Figura 3 (a), muestra un sustrato que puede ser una oblea de silicio, como en la

microelectrónica, u otros materiales como dióxido de silicio, nitruro de silicio o cuarzo. Figura 3 (b), se realiza un recubrimiento de una fotoresina sobre la superficie plana del sustrato. Figura 3 (c), el sustrato junto con una máscara opaca que cuenta con regiones transparentes, son expuestos a una serie de luz ultravioleta (UV), generalmente, las máscaras utilizadas para este propósito son hechas de cuarzo. Figura 3 (d), muestra el grabado del patrón, la solubilidad de la fotoresina cambia cuando es expuesta a luz UV. La fotoresina que se vuelve más soluble a la luz es clasificada como fotoresina positiva, mientras que se clasifica como fotoresina negativa la que se vuelve más soluble bajo la sombra. La Figura 3 (e), ilustra el patrón impreso después de eliminar la fotoresina no deseada mediante la ayuda de solventes químicos, el patrón tendrá efectos opuestos dependiendo de la fotoresina aplicada. [3]



**Figura 3.** Pasos de un proceso simple de fotolitografía.

### 1.2.1.1.1. Fotoresina SU-8 2000.

La fotoresina es un material importante en el proceso de fotolitografía y se debe conocer la naturaleza del material para saber su comportamiento durante los diferentes pasos del proceso. En general, la fotoresina está hecha de tres



componentes: una base de resina (polímero) que da resistencia a sus propiedades estructurales, un compuesto fotoactivo, que es un componente sensible a la luz UV, y un solvente. [2]

En el presente proyecto de investigación una fotoresina negativa SU-8 2007 perteneciente a la familia de fotoresina SU-8 2000 es utilizada como polímero precursor para realizar una película delgada y subsecuente una pirólisis, que posteriormente se menciona en el capítulo 3. Esta fotoresina es un polímero basado en resina epoxi utilizada en producciones de películas delgadas de hasta 500µm de espesor, obteniéndola en un solo paso. [1] Este tipo de fotoresina es ampliamente utilizada en la microfabricación y en estructuras de MEMS desde 1996. Es sensible a la luz UV en un rango de longitud de onda de 350 – 400 nm, la fotoresina SU-8 puede ser utilizada para producir la máscara que se usa en el proceso de fotolitografía, o para realizar estructuras permanentes de un microdispositivo. Es estable químicamente y tiene buenas propiedades ópticas y mecánicas. Con este material se han producido algunos componentes a microescala como: engranes, canales y válvulas para redes de microfluidica.

La popularidad de los polímeros SU-8 para aplicaciones de microsistemas y MEMS se debe a dos únicas ventajas: 1) los espesores funcionales de las películas delgadas pueden crear microestructuras con una alta relación de aspecto de 50 y 2) el bajo costo de producción del material y producción de microestructuras sobre silicio. [3]

Por otra parte, la viscosidad de la fotoresina es una propiedad importante a considerar ya que varía con la composición de la resina solida de SU-8 y el solvente. En la tabla 1, se muestran las propiedades físicas de la fotoresina SU-8. [3,12]

**Tabla 1.** Propiedades físicas de la resina SU-8 (valores aproximados).

Propiedad física	Magnitud
Viscosidad	$2.49 \times 10^{-6} \frac{m^2}{s}$
Fuerza de adhesión (al silicio)	38 mPa
Temperatura de transición vítrea	210 °C
Estabilidad térmica (5% pérdida de peso)	315 °C
Conductividad térmica	$0.3 \frac{W}{mK}$
Coefficiente de expansión térmica	52 ppm
Resistencia a la tracción	60 MPa
Elongación al quiebre	6.5 %
Módulo de Young	2.0 GPa
Constante dieléctrica (a 10 MHz)	3.2
Absorción de agua (a 85 °C/85RH)	0.65 %

### 1.2.1.2. Pirólisis.

Para finalizar con el proceso de microfabricación de los C-MEMS es necesario obtener la materia de carbono, para eso, el material precursor (fotoresina) que previamente fue moldeado para obtener un patrón deseado a través de fotolitografía es sometido a un proceso de pirólisis.

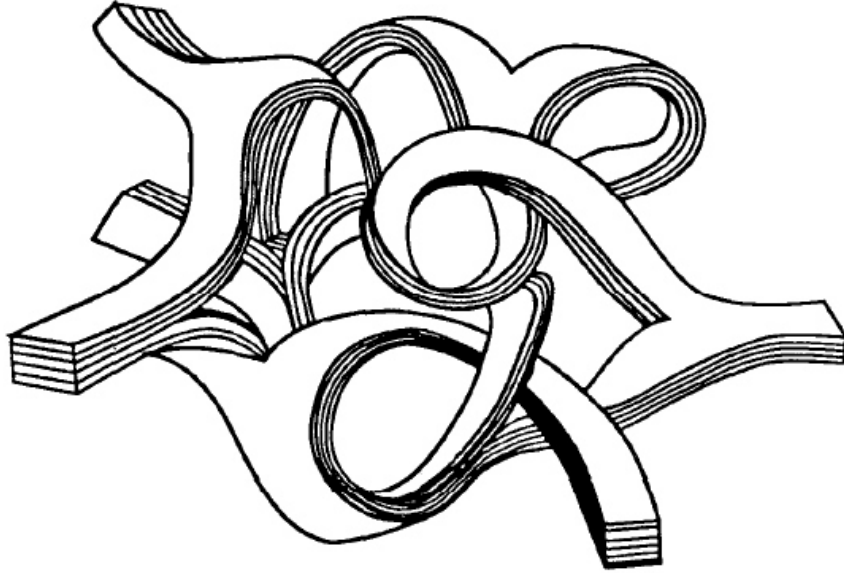
El proceso típico de pirólisis se lleva a cabo en un horno de cuarzo con un flujo de gas inerte, a una temperatura estándar de rampa de calentamiento alrededor de los 10 °C/min y con 1 hora de tiempo de permanencia a la máxima temperatura de pirólisis  $\geq 900$  °C, finalmente un enfriamiento natural dentro del horno. El carbono obtenido con este proceso es llamado carbono vítreo, debido a la similitud de propiedades. [13]

A diferencia de otros procesos de microfabricación de carbono como el haz de iones enfocado (FIB) y grabado con iones reactivos (RIE) (de sus siglas en inglés), el proceso de pirólisis se realiza en menos tiempo, es más económico, cuenta con una alta repetibilidad de la composición del carbono y se consigue poca variación de propiedades. Estos beneficios conllevan a obtener menos limitaciones en aplicaciones. [14]

#### **1.2.1.2.1. Carbono vítreo.**

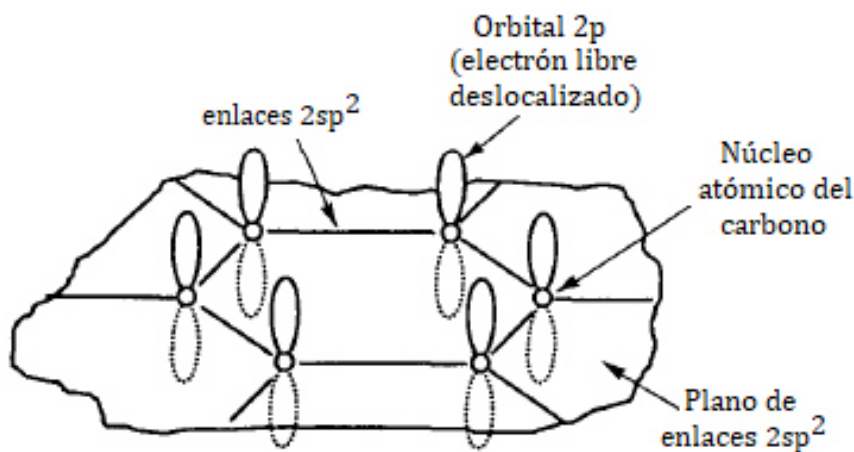
El carbono se puede encontrar en diferentes alotropías incluyendo: fullereno, diamante, grafeno, grafito, nanotubos, nanofibras, carbono amorfo, por mencionar algunas. Además, existe el carbono derivado de la pirolisis de materia orgánica, mejor conocido como carbono vítreo. El carbono vítreo fue preparado por primera vez por Yamada y Soto en 1962 al someter resinas fenólicas a un proceso de pirólisis de alta temperatura. [15] Hoy en día los diferentes materiales precursores para obtener carbono vítreo mediante pirólisis pueden ser: resina fenólica, alcohol polifurfurílico, celulosa, policloruro de vinilo, cloruro de polivinilideno, poliacrilonitrilo y poliamidas. [16,17]

La estructura del carbono vítreo es una combinación de zonas gráficas (hibridaciones de los orbitales del carbono  $sp^2$ ) y zonas de carbono amorfo (hibridaciones de los orbitales del carbono  $sp^3$ ) [18], formando microfibras o “cintillas” largas (15-50 Å de ancho), orientadas al azar que se doblan, giran y se entrelazan para formar nodos robustos de microfibras, esto significa que no tiene un orden cristalino de largo alcance de sus moléculas constituyentes. [15] La figura 4, muestra un modelo de la estructura del carbono vítreo propuesto por Jenkins y Kawamura. [19,20]



**Figura 4.** Modelo propuesto de la estructura del carbono vítreo.

Debido a que las zonas formadas por hibridaciones  $2sp^2$  controlan predominantemente las propiedades de transporte de electrones del material a causa de la presencia de un electrón libre deslocalizado en un orbital  $2p$  (figura 5), habilita su uso en aplicaciones que envuelven conductividad eléctrica y reacciones electroquímicas.



**Figura 5.** Esquema de la estructura de hibridaciones  $sp^2$  del grafito. [20]

Estudios previos han demostrado que, dependiendo de las condiciones de pirólisis aplicadas, el contenido u ordenamiento grafítico es modificado y en consecuencia

las propiedades eléctricas/electroquímicas del carbono pueden ser mejoradas; las condiciones a cambiar pueden ser temperatura máxima de pirólisis, rampa de calentamiento, número de pasos de temperaturas, tiempo de permanencia a la temperatura máxima de pirólisis y la composición del gas dentro del horno. [17,18,21] Otra de las cualidades que se consiguen gracias a la estructura del carbono vítreo es su baja densidad ( $1.4 - 1.5 \text{ g/cm}^3$ ) con respecto a la del grafito puro ( $2.27 \text{ g/cm}^3$ ) y diamante ( $3.52 \text{ g/cm}^3$ ), esto indica que el carbono vítreo es poroso, sin embargo, los poros no están conectados entre sí, como lo demuestra el hecho de que el carbono vítreo es impermeable a líquidos y gases. Además, agregando que el carbono vítreo tiene una fuerte propiedad de inercia química, estabilidad en medios ácidos y básicos, conductividad isotrópica, su bajo costo y fácil fabricación, lo vuelve un material atractivo para la deposición de películas delgadas de metales, nanopartículas metálicas y polímeros empleados para electroanálisis. Debido a estas propiedades y avances en el desarrollo del carbono vítreo obtenido de la pirólisis de una fotoresina ha encontrado su útil aplicación en microbaterías, microcapacitores, también por su biocompatibilidad en biosensores, cultivo y diferenciación celular y en otros campos más. [15,18]

### **1.3. Introducción a la nanotecnología.**

La palabra nanotecnología es relativamente nueva, aunque la existencia de dispositivos y estructuras funcionales de dimensiones nanométricas no lo es; tales estructuras han existido desde el origen de la vida. Una clara demostración son las conchas de mar que cuentan con fuertes unidades nanoestructuradas de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) unidas con un pegamento hecho de una mezcla de carbohidrato y proteína. Por otra parte, en 1857, Michael Faraday publicó un artículo en la revista Philosophical transactions (Transacciones filosóficas) [22] donde ya trataba de explicar cómo las nanopartículas metálicas influyen sobre el color de las ventanas de las iglesias. Tiempo después, en 1960, Richard Feynman publicó una conferencia visionaria titulada "There is a plenty of room at the bottom" (Hay bastante espacio en el fondo) [23] donde especuló sobre las posibilidades y

potencialidades de los materiales nanométricos y propuso manipular los átomos individualmente para poder construir pequeñas estructuras que poseyeran las más variadas propiedades. Aun así, la nanotecnología ha sido reconocida como una rama de la ciencia durante un poco más de 50 años, es una rama con muy poco tiempo de estudio comparada con la física y la biología, cuyos estudios llevan más de miles de años. A causa de su poco tiempo de estudio, el entendimiento de esta ciencia es un proceso que sigue en marcha. [24,25]

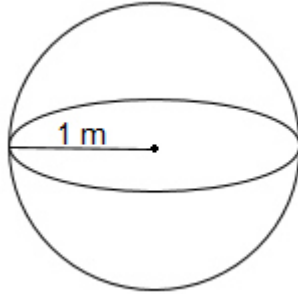
Actualmente existen muchas definiciones de lo que es la nanotecnología. Se sabe que la nanotecnología trata con la materia a escalas extremadamente pequeñas, pero a escalas más grandes que el tamaño de un átomo. Además, se sabe que la materia a nanoescala puede comportarse diferente que la materia a macroescala, por eso la siguiente definición es sencilla y muy aceptada para definir a esta ciencia e incluso, se mencionan algunos de los campos en donde la nanotecnología tiene alguna relación:

Nanotecnología es el estudio y uso de estructuras, dispositivos, y sistemas debido al arreglo de sus átomos que miden entre 1 a 100 nanómetros de tamaño. Donde muchos campos de trabajo contribuyen a la ciencia de la nanotecnología, incluyendo: física molecular, ciencia de los materiales, química, biología, ciencia de la computación, ingeniería eléctrica y mecánica, etc. [25]

La nanotecnología se basa en reconocer que las nanopartículas confieren nuevas propiedades y nuevos comportamientos a las nanoestructuras que con ellas se construyan. Esto sucede porque las partículas, que son menores que las longitudes características a un fenómeno particular, frecuentemente manifiestan una nueva química y física. Así, por ejemplo, se ha observado que la estructura electrónica, conductividad, reactividad, temperatura de fusión y las propiedades mecánicas varían cuando las nanopartículas alcanzan tamaños inferiores a cierto valor crítico. La dependencia del comportamiento con el tamaño de la partícula permite diseñar sus propiedades. [24]

Por otra parte, la relación de área superficial con respecto al volumen de una nanopartícula es muy importante a considerar, esta relación es la cantidad de área

superficial por unidad de volumen, que se abrevia  $SARV = \frac{A}{V}$  por sus siglas en inglés) ya que el incremento observado en esta relación proporciona distintas propiedades a este tipo de materiales a diferencia de los que se encuentran en tamaño macroscópico. A manera de ejemplo, se analiza una esfera de radio igual a 1 metro (figura 6):



**Figura 6.** Esfera de radio igual a 1 metro.

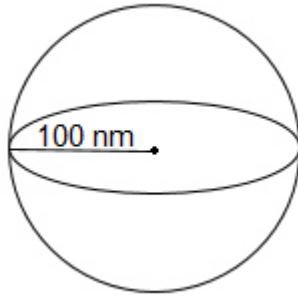
Considerando que el área de la superficie de una esfera se obtiene por  $A = 4\pi r^2$ , donde  $\pi$  es una constante conocida del círculo ( $\pi = 3.14159$ ), por lo tanto,  $A = (4)(3.1415)(1\text{m})^2 = 12.56\text{m}^2$ . El volumen de una esfera se calcula por  $V = \frac{4\pi r^3}{3}$ ,

por consiguiente,  $V = \frac{(4)(3.1415)(1\text{m})^3}{3} = 4.18\text{m}^3$ . De manera que si se divide el

área superficial con respecto al volumen de la esfera se obtiene el valor de

$$SARV = \frac{A}{V} = \frac{12.56\text{m}^2}{4.18\text{m}^3} = 3.0\text{m}^{-1}.$$

Para confirmar el incremento de esta relación, se analiza con el mismo procedimiento anterior una esfera de radio igual a 100 nm (figura 7):



**Figura 7.** Esfera de radio igual a 100 nm.

Considerando que  $1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{m}$ , por lo tanto,  $100\text{nm} = 1 \times 10^{-7}\text{m}$ . El área de la superficie de la esfera es  $A = (4)(3.1415)(1 \times 10^{-7}\text{m})^2 = 1.25 \times 10^{-13}\text{m}^2$ , el volumen de

la esfera es  $V = \frac{(4)(3.1415)(1 \times 10^{-7}\text{m})^3}{3} = 4.18 \times 10^{-21}\text{m}^3$ . Por tanto, el valor de

$\text{SARV} = \frac{1.25 \times 10^{-13}\text{m}^2}{4.18 \times 10^{-21}\text{m}^3} = 30,000,000.0\text{m}^{-1}$ . Este valor es extremadamente grande a

comparación del previo, es claro con este ejemplo, que al tener materia en escala nanométrica se obtiene un gran incremento en la relación de área superficial con respecto al volumen. [26] Principalmente al disminuir el tamaño de los materiales se logra obtener algunos de los átomos que estaban situados dentro de un material en tamaño macro ahora estén expuestos en la superficie de muchas nanopartículas. Por ejemplo, el oro estando en tamaño macro, cada átomo (excepto el pequeño porcentaje de ellos en la superficie) está rodeado por otros 12 átomos, incluso los que están en la superficie están rodeados por 6 átomos, en cambio, en una nanopartícula de oro los átomos de las esquinas de los cristales solo están rodeados por pocos átomos, logrando así tener mayor área para reaccionar a diferentes estímulos o aplicaciones. [25]

#### **1.4. Nanopartículas de plata (Ag).**

En años recientes las nanopartículas metálicas han recibido gran atención, principalmente debido a sus propiedades, tales como: excelente conductividad



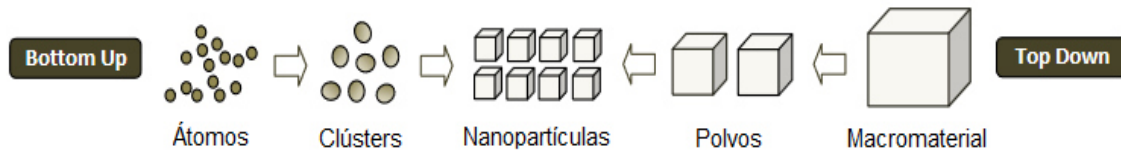
eléctrica y térmica, estabilidad química, actividad catalítica, etc., sin embargo, entre todos los metales, las nanopartículas de plata tienen la más alta conductividad eléctrica y térmica. [27,28] Además de estas propiedades, las nanopartículas de plata cuentan con buenas propiedades ópticas y se ha encontrado que son buenos agentes microbianos, teniendo así aplicaciones en diversas áreas, por ejemplo: óptica, catálisis, electrónica, cosmética, industria farmacéutica, industria alimenticia, campo médico y biotecnología, por mencionar solo algunas. [29,30] Estas propiedades y aplicaciones son fuertemente dependientes del tamaño y forma de las nanopartículas, debido a esto, síntesis controladas de nanopartículas metálicas de diferentes tamaños y formas se vuelven notablemente importantes en el desarrollo actual de la nanotecnología.

Las síntesis controladas de nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag) han sido estudiadas por muchos investigadores. El oro y la plata son metales nobles que poseen excelentes propiedades ópticas y eléctricas. Además, presentan una buena característica resistente a la corrosión. Estas síntesis pueden ser fácilmente logradas comparadas con otros metales que tienden a oxidarse durante la síntesis. El cobre es otro metal que tiene buenas propiedades ópticas, eléctricas y térmicas comparables con el oro y la plata, pero como se mencionó anteriormente, el único inconveniente es que sufre de oxidación durante el proceso de síntesis de nanopartículas, y esto se convierte en el mayor reto. Sin embargo, enfocados en estos tres metales, el oro es más caro que la plata y el cobre; haciendo que la síntesis de nanopartículas de plata se vuelva más favorable en las investigaciones actuales. [30]

#### **1.4.1. Rutas de síntesis para la preparación de nanopartículas de plata (Ag).**

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones top-down “de arriba hacia abajo” y bottom-top “de abajo hacia arriba”. En la nanociencia, el enfoque “de arriba hacia abajo” involucra el uso de materiales en tamaño macro y los reduce a nanopartículas mediante procesos físicos, químicos y mecánicos, mientras que el enfoque “de abajo hacia arriba”

requiere partir de átomos o moléculas para obtener nanopartículas. [31] En la figura 8, se muestra un esquema de ambos enfoques.



**Figura 8.** Tipos de enfoques de síntesis de nanopartículas. [32]

La aproximación “de arriba hacia abajo” puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. Existen varios métodos que utilizan este enfoque, los más representativos son: depósito físico en fase vapor [33], el depósito químico en fase vapor [34], pulverización [35] y evaporación térmica. [36] Sin embargo, varios métodos que utilizan esta aproximación requieren de instrumentación compleja y complicada, lo cual los hace costosos, por lo tanto, muchas veces se prefieren los métodos que utilizan la aproximación “de abajo hacia arriba”. Por lo general, en este enfoque inician con la reducción de los iones metálicos o átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos mismos para formar una nanopartícula. Existen diversos métodos que utilizan este enfoque para la síntesis de nanopartículas, los métodos más representativos son: el método de reducción química o método coloidal [37], reducción fotoquímica [38] y método sol-gel [39]. Aunque existen muchos métodos de síntesis de nanopartículas de plata, el más estudiado y empleado es el de reducción química. [40]

#### **1.4.2. Mecanismo de formación de nanopartículas de plata (Ag) por método de reducción química.**

La reducción química es uno de los métodos más simples utilizados para sintetizar nanopartículas metálicas en varias formas y tamaños. Este método de síntesis no es un proceso que lleve mucho tiempo y tiene un inmenso potencial de aumentar

la proporción cuando sea necesario satisfacer las necesidades de producción en masa.

Para proceder a explicar el mecanismo de formación primero se dan a conocer los elementos presentes en la síntesis por reducción química y posteriormente se habla del mecanismo de formación de nanopartículas de plata.

En general la síntesis de nanopartículas de plata por el método de reducción química consiste en tres elementos [30]:

**1. Sal precursora metálica:** principalmente utilizada para producir iones de plata que pueden ser reducidos y precipitados para formar átomos de plata, clusters y finalmente nanopartículas. Después de estudiar el tipo de sales precursoras que han sido utilizadas en la síntesis de nanopartículas de plata, Tolaymat y colaboradores [41] encontraron que la sal precursora metálica más utilizada es el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), debido a su bajo costo y estabilidad química. Cabe destacar que un buen agente reductor debe ser elegido para la reducción antes de que algunos precipitados puedan generarse durante la síntesis de nanopartículas.

**2. Agente reductor:** es un agente químico, extracto de planta, agente biológico o medios de irradiación que son utilizados para reducir los iones de plata durante la producción de nanopartículas de plata. De acuerdo con Creighton y colaboradores [42], el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) fue el primer agente estabilizador utilizado en 1979 para sintetizar nanopartículas de plata y hoy en día es el más utilizado para el mismo fin. [41]

**3. Agente estabilizador o surfactante:** es un agente químico utilizado en el proceso de síntesis para prevenir la aglomeración de las nanopartículas y controlar el tamaño de las partículas que están siendo formadas. La aglomeración es causada principalmente por una alta energía superficial e inestabilidad termodinámica de la superficie de las nanopartículas. Por lo tanto, el estabilizador sirve como barrera, es necesario para cubrir la superficie de la nanopartícula y evitar reacciones excesivas entre las superficies de las nanopartículas, así como reacciones entre productos químicos y las nanopartículas.

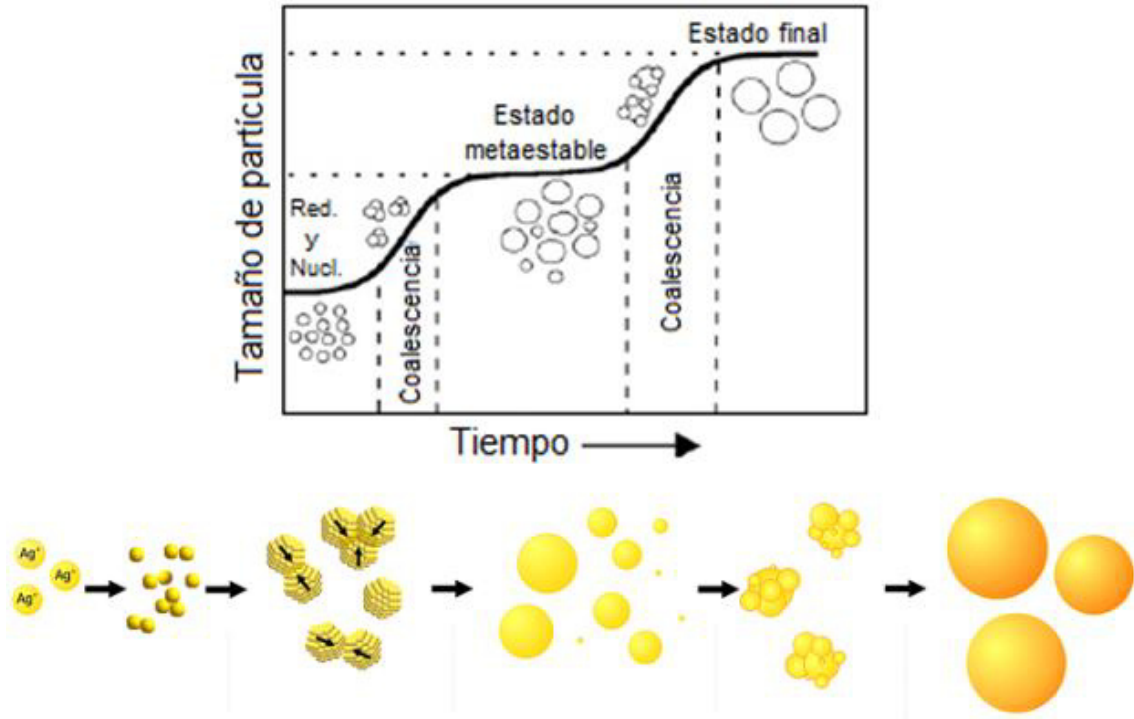
Adicionalmente de estos tres elementos, el solvente es utilizado para solubilizar la sal precursora metálica y otros reactivos que puedan estar involucrados en el proceso de síntesis, además, el solvente también actúa como medio interactivo para que ocurran las reacciones químicas.

Una vez mencionados los elementos que se utilizan en la síntesis por reducción química, se procede a documentar el mecanismo de formación de nanopartículas, en el cual, el método de reducción química presenta dos etapas: nucleación y crecimiento sucesivo:

**1. Nucleación:** los cationes de la solución de la sal metálica ( $\text{Ag}^+$ ) son reducidos para formar átomos metálicos ( $\text{Ag}^0$ ). Estos átomos metálicos están en movimiento aleatorio dentro de la solución y la colisión entre átomos y cationes tiene como resultado la formación de clusters. Un núcleo es formado a través de la colisión continua entre átomos, cationes y clusters.

**2. Crecimiento sucesivo:** una vez obtenidos los núcleos, estos se encuentran en un estado inestable o metaestable, por consecuencia, los núcleos presentan de nuevo una coalescencia entre ellos, creciendo a un tamaño crítico regularmente determinado por el agente estabilizador y finalmente, la formación de la nanopartícula está hecha. [30]

Para ejemplificar el mecanismo de crecimiento, la figura 9, ilustra un esquema del mecanismo de crecimiento de nanopartículas de plata propuesto por Polte y colaboradores [43,44], donde se puede observar el momento de nucleación, en el cual, primero los iones de plata son reducidos a átomos, y la coalescencia de estos forman clusters o partículas de tamaño de 2-3 nm (núcleos). Posteriormente, estas partículas se encuentran en un estado metaestable o inestable donde mantienen su tamaño por un tiempo constante de 5-10 min, después de este periodo un segundo momento de coalescencia toma lugar para que estos clusters o partículas vuelvan a colisionar entre ellas y así formar una nanopartícula de tamaño promedio de diámetro de 5-8 nm.



**Figura 9.** Mecanismo de crecimiento de nanopartículas de plata (Ag) por reducción química. [43,44]

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES, MOTIVACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

### 2.1. Antecedentes.

En base a la revisión de la literatura, este capítulo discute algunos trabajos que se han realizado para mejorar y estudiar la conducción eléctrica del carbono utilizado en C-MEMS.

En 1998, *J. Kim*, y colaboradores [11], utilizaron dos fotoresinas positivas: AZ-4330 y la OCG-825, para producir películas de carbono mediante pirólisis a diferentes temperaturas 600, 700, 800, 900, 100 y 1100 °C, y estudiar que efecto tiene el incremento de la temperatura en la resistencia eléctrica del carbono obtenido. Ellos concluyeron que la resistencia eléctrica de las películas de carbono elaboradas a 600 y 700 °C fue muy elevada, pero disminuyó bruscamente para las películas de carbono obtenidas a temperaturas mayores de 700 °C. Los investigadores lo atribuyen a los cambios de composición química (por ejemplo, la relación Hidrogeno/Carbono H/C) de la película al incrementarse la temperatura, la relación H/C disminuye debido a que existe una mayor cantidad de carbono en la muestra.

*B.Y. Park*, y colaboradores en 2005 [10], estudiaron los cambios de propiedades eléctricas y la contracción de una fotoresina positiva AZ-P4620 y una fotoresina negativa SU-8 carbonizadas a diferentes temperaturas 600 – 1000°C. Ellos concluyeron que la resistividad del carbono obtenido a bajas temperaturas depende mucho del espesor, a mayor espesor la resistividad aumenta, esto puede ser debido a los efectos del espesor sobre el grado de carbonización, a mayor espesor menor grado de carbonización. Además, ellos observaron que la resistividad eléctrica de las películas delgadas carbonizadas a alta temperatura (1000°C) parecen ser similares independientemente del tipo de fotoresina o espesor.

En 2009, *Rongbing Du* y colaboradores [45], realizaron nanoestructuras de carbono (50 nm de ancho) por medio de litografía de haz de electrones y después

pirólisis a 1000 °C de una fotoresina negativa SU-8, Los investigadores concluyeron que la microestructura y la resistividad de las nanoestructuras de carbono obtenido es similar a otras formas de carbono desordenado en tamaño macro, mostrando así, su capacidad para aplicaciones a nanoescala.

*S. Sharma*, y colaboradores en 2010 [46], elaboraron un método fácil, simple y eficiente de fabricar arreglos suspendidos de nanofibras de carbono derivadas de poliacrilonitrilo (PAN) y de una fotoresina negativa SU-8 mediante electrohilado, reticulación por radiación de luz UV y pirólisis sobre postes microfabricados de carbono derivado de resorcinol-formaldehído. Ellos llegaron a la conclusión que las nanofibras de PAN muestran una mayor conductividad eléctrica que las elaboradas con SU-8, esto se atribuye a que las nanofibras de carbono derivadas de PAN muestran una mayor naturaleza amorfa del carbono, en otras palabras, es más grafitico en naturaleza comparado con las nanofibras de SU-8.

Dos años después en 2012, nuevamente *S. Sharma*, y colaboradores [47], integraron nanofibras de carbono sobre estructuras de C-MEMS (electrodos cuadrados), ambos carbonos derivados de una fotoresina negativa SU-8. Las nanofibras de SU-8 se integraron a los electrodos de SU-8 mediante electrohilado, en el cual, fueron recolectadas mediante un tambor giratorio donde se encontraban los electrodos, posteriormente, sometidos a un proceso de fotolitografía y pirólisis para la obtención de carbono. Ellos concluyeron que la conductividad eléctrica de las nanofibras de carbono fue dos veces mayor que la del carbono vítreo, esto se atribuye a que el estiramiento de las nanofibras de SU-8 generado por varios parámetros durante el electrohilado ayudó a obtener nanofibras de carbono con un núcleo de carbono vítreo, pero con una mayor cantidad de grafito en su cubierta.

En 2012, *T. Maitra*, y colaboradores [48], realizaron mediciones eléctricas sobre arreglos suspendidos de nanofibras de carbono derivadas de un compuesto de poliacrilonitrilo (PAN) con nanotubos de carbono a diferentes concentraciones sobre micropostes de carbono previamente obtenidos mediante pirólisis, las nanofibras fueron suspendidas mediante electrohilado y posteriormente sometidas

a pirólisis, tras las mediciones los investigadores concluyeron que a mayor concentración de nanotubos de carbono en las nanofibras, mejora la conductividad eléctrica de estas. Esto lo atribuyen a que hay una mayor nucleación de estructuras cristalinas moldeadas por los nanotubos de carbono distribuidos en las nanofibras y esto puede ayudar a que durante la pirólisis se obtenga una estructura grafitica mayor.

*A. Mardegan*, y colaboradores en 2013 [13], optimizaron electrodos de carbono derivado de una fotoresina SU-8 negativa. Estudiaron tres temperaturas máximas de pirólisis 800, 900 y 1000°C con diferentes tiempos de permanencia en estas temperaturas 1, 4 y 8 horas. Ellos concluyeron que el carbono obtenido a 900 °C con un tiempo de permanencia de 1 hora presenta la menor resistividad, además, concluyen que no se consiguen cambios significativos en el contenido grafitico a mayores tiempos de permanencia.

En 2014, G. Canton, y colaboradores [49], fabricaron microfibras de carbono suspendidas en micromuros de soporte mediante la técnica de hilado electromecánico de un polímero precursor SU-8 y posteriormente, una pirólisis a 900°C. Determinaron que la conductividad eléctrica aumenta conforme las microfibras sufren una disminución de diámetro y, además, presentan una elongación, conduciendo a que durante la pirólisis se logre un mayor grado de grafitización.

Por otra parte, en 2014, Hwan-Jun Kim, y colaboradores [50], elaboraron un electrodo de nanofibras de carbono por medio de electrohilado de una fotoresina negativa SU-8 y subsecuente una pirólisis a diferentes temperaturas máximas de 700, 750, 800, 850 y 900 °C. Los investigadores concluyeron que la resistividad disminuye dramáticamente cuando la temperatura de pirólisis es incrementada. Este resultado se lo argumentan a que el grado de grafitización aumenta al ser incrementada la temperatura máxima de pirolisis.

En 2017, por parte de Y. M. Hassan, y colaboradores [18], un diseño experimental fue realizado para identificar como influye en las propiedades eléctricas y electroquímicas el cambio de algunos parámetros en el proceso de pirólisis de una



fotoresina negativa SU-8. Los parámetros que estudiaron fueron: rampa de calentamiento de 10, 30 y 50°C/min, y tiempo de permanencia de 1, 3 y 5 horas a la temperatura máxima de pirólisis (1100 °C). Ellos determinaron que el proceso que mostró mejores propiedades fue a una rampa de calentamiento de 50°C/min con un tiempo de permanencia de 5 horas. Esto se atribuye principalmente a que a mayor tiempo de permanencia se obtiene un mayor contenido grafítico en el carbono.

De la discusión de los antecedentes se puede concluir que los diversos grupos de investigación han desarrollado muchos estudios en donde han utilizado diferentes técnicas de microfabricación, parámetros, condiciones, fotoresinas tanto positivas como negativas para la obtención de carbono en forma de películas delgadas, microfibras, nanofibras y diferentes arreglos a micro y nanoescala. Es muy importante destacar los principales aspectos y parámetros influyentes sobre la conducción eléctrica del carbono utilizado en los C-MEMS como los son: polímeros precursores, espesor y forma de la fotoresina a someter a pirólisis, temperatura de rampa de calentamiento, temperatura máxima de pirólisis, tiempo de permanencia a la máxima temperatura; en donde todos estos aspectos y parámetros influyen principalmente en la obtención de mayor contenido de carbono, y que el carbono contenga un mayor contenido u ordenamiento grafítico en su naturaleza, demostrando así una mayor conducción eléctrica.

## **2.2. Motivación del proyecto.**

Dada la importancia que tienen los MEMS actualmente en el mercado a nivel mundial, por todas las aplicaciones en donde se está introduciendo esta tecnología gracias a la miniaturización del tamaño de macrosistemas a microsistemas, es evidente la necesidad de desarrollar recursos humanos y nuevo conocimiento a nivel científico y tecnológico en la manufactura de MEMS. Además, la demanda de nuevos materiales para suplir el silicio debido a que este material ya no puede cumplir con ciertas propiedades y características en algunas aplicaciones específicas, por ejemplo: una baja resistividad eléctrica; un

importante parámetro para todos los usos eléctricos y electroquímicos de los dispositivos C-MEMS. Tomando en cuenta los estudios discutidos anteriormente por los diversos grupos de investigación y con el apoyo de los conocimientos y uso de la nanotecnología, se ve la oportunidad de estudiar un electrodo de carbono vítreo derivado de una fotoresina negativa SU-8 con la incorporación de nanopartículas de plata (Ag) en su superficie para generar un nuevo conocimiento respecto a que efecto tienen las nanopartículas de plata en las propiedades eléctricas del carbono obtenido.

### **2.3. Hipótesis.**

Con la incorporación de nanopartículas de plata sobre la superficie de electrodos de carbono vítreo, se logra un incremento en las propiedades eléctricas. Esto debido al aprovechamiento del área superficial proporcionado por las nanopartículas, ya que existe un mayor número de átomos expuestos en la superficie de estas, logrando así una superficie con mayor interacción eléctrica al flujo de electrones.

### **2.4. Objetivo General.**

Modificar la superficie de electrodos de carbono vítreo con la adición de nanopartículas de plata para la mejora de propiedades eléctricas.

#### **2.4.1. Objetivos específicos.**

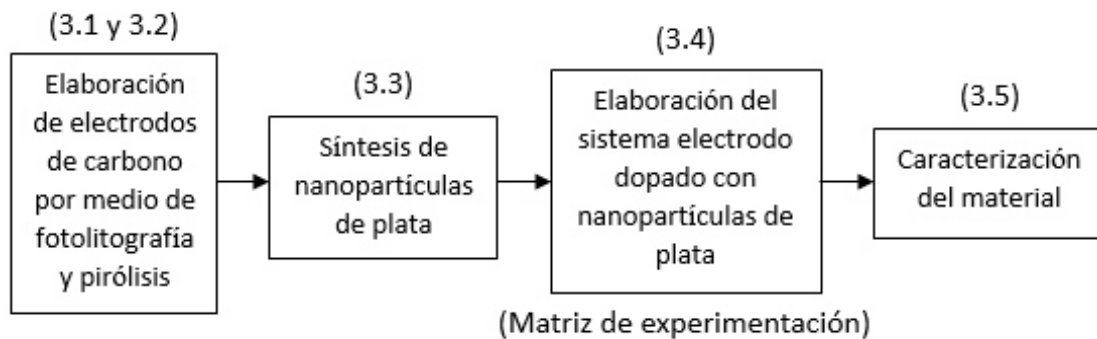
1. Elaborar los electrodos de carbono por las técnicas de fotolitografía y pirólisis.
2. Sintetizar las nanopartículas de plata (Ag) por el método de reducción química.
3. Elaborar el sistema del electrodo de carbono dopado con las nanopartículas

de plata (Ag) por el método de deposición por goteo.

4. Caracterizar las muestras por diferentes técnicas.

## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para lograr el objetivo del trabajo de investigación se desarrolló el procedimiento experimental el cual incluye la elaboración de los electrodos, la síntesis de las nanopartículas, la preparación del sistema del electrodo con nanopartículas y la caracterización mediante diferentes técnicas. A continuación, se muestra un diagrama de flujo de las actividades del procedimiento experimental (figura 10):

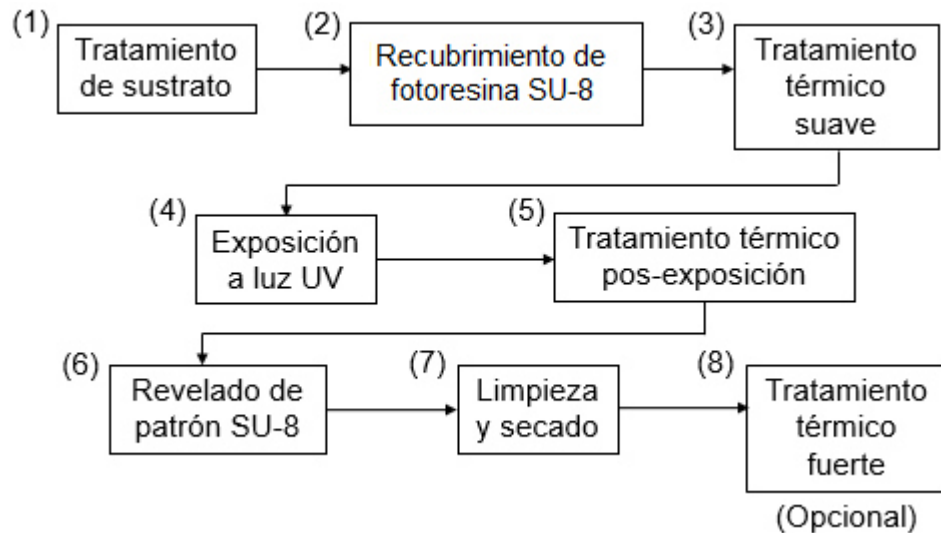


**Figura 10.** Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

### 3.1. Proceso de fotolitografía.

Como se mencionó en el capítulo 1 del proyecto, el proceso de fabricación de un C-MEMS comienza con el recubrimiento de la fotoresina sobre la oblea, posteriormente, el grabado del patrón mediante fotolitografía y subsecuente una pirólisis para obtener la estructura de carbono. La figura 11, muestra el diagrama de flujo del proceso para obtener el grabado del patrón por el método de fotolitografía. Cabe destacar que en el presente proyecto se utiliza una fotoresina SU-8 2007 negativa perteneciente a la familia de fotoresinas SU-8 2000 proveídas por MicroChem, los parámetros elegidos para realizar la fotolitografía los proporciona el proveedor de esta. [12] Además, los efectos de cada paso son descritos por las siguientes referencias. [1,3] Es importante mencionar que el proceso de fotolitografía y pirólisis fue realizado con los equipos ubicados en las

instalaciones de Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM).



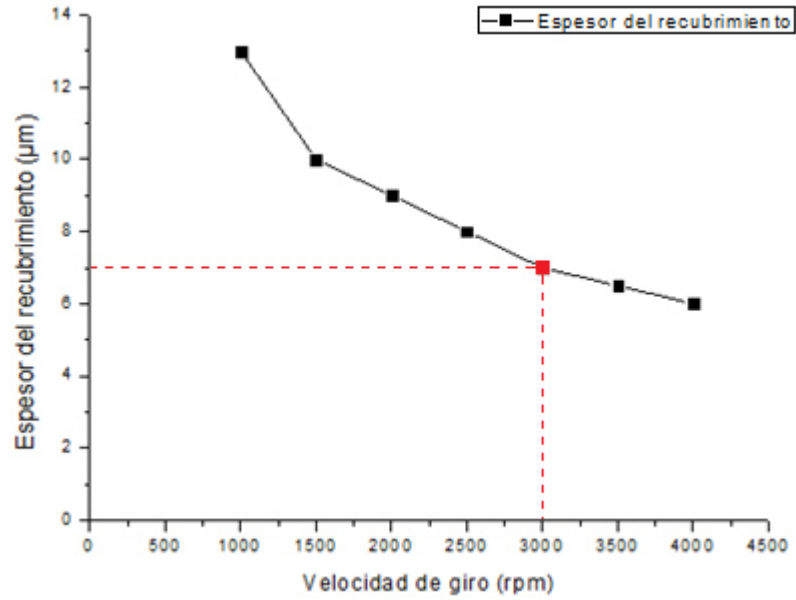
**Figura 11.** Diagrama de flujo para el grabado de patrón por el método de fotolitografía. [3]

**(1) Limpieza de sustrato:** el sustrato que es una oblea de Si/SiO<sub>2</sub> debe estar limpia y seca antes de recubrirla con la fotoresina SU-8 2007, para esto se hace con una mezcla de 75% ácido sulfúrico y 25% peróxido de hidrógeno. La oblea con la superficie limpia se coloca en una plancha de calentamiento a 200°C durante 5 min para que los solventes se evaporen y quede una superficie sin impurezas y/o polvo y así mejorar la adherencia de la fotoresina. La Figura 12, muestra el enjuague del sustrato.



**Figura 12.** Tratamiento de limpieza de sustrato.

**(2) Recubrimiento con la fotoresina SU-8 2007:** la oblea de Si/SiO<sub>2</sub> limpia y seca se acomoda en el equipo de recubrimiento por centrifugado, se genera un vacío entre la mesa giratoria y la oblea, lo cual es el mecanismo de sujeción, posteriormente, la fotoresina es vertida aproximadamente 1ml por pulgada del diámetro del sustrato. En la figura 13, se muestra una gráfica proporcionada por el proveedor acerca del comportamiento de la fotoresina a diversas velocidades de giro. Tomando en cuenta esta información, para obtener un espesor de 7  $\mu\text{m}$ , se hace girar la oblea a 500 rpm durante 10 segundos con una aceleración de 100 rpm, seguido un incremento a 3000 rpm durante 30 segundos con una aceleración de 300 rpm. A estas velocidades, la fuerza centrífuga causa que la fotoresina fluya hacia los límites de la oblea. La primera aceleración que se realiza durante 10 segundos es para obtener un mejor desplazamiento de la fotoresina y así, no obtener acumulaciones en los límites del sustrato. La figura 14, muestra el equipo de recubrimiento por centrifugación y el ajuste de la oblea para el recubrimiento de la fotoresina.



**Figura 13.** Grafica del espesor de fotoresina SU-8 2007 vs velocidad de giro.



**Figura 14.** Recubrimiento de la oblea de Si/SiO<sub>2</sub> con la fotoresina SU-8 2007.

**(3) Tratamiento térmico suave:** después del recubrimiento, la fotoresina sigue conteniendo hasta un 15% de solventes y puede tener material sometido a tensión, por lo tanto, la oblea es sometida a un tratamiento térmico suave. Donde

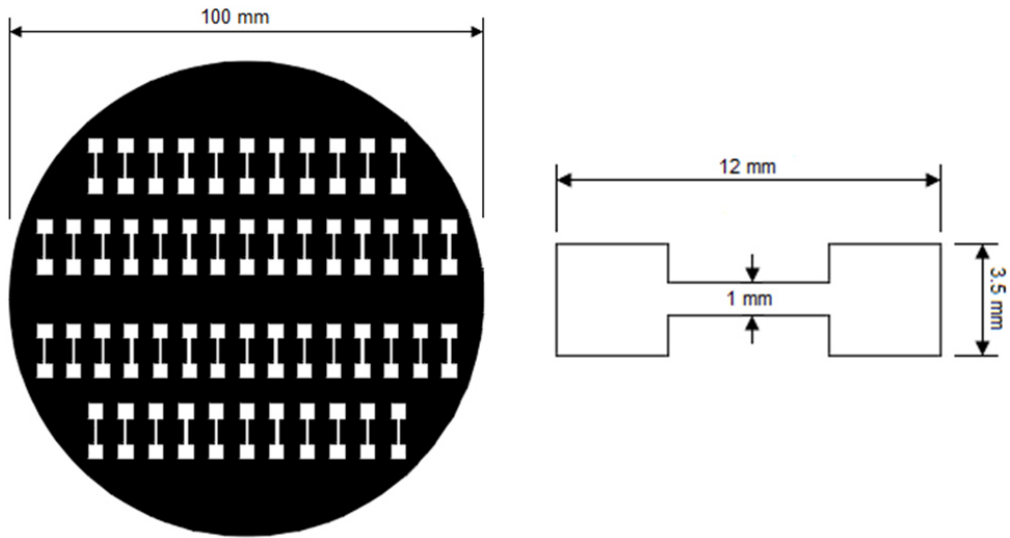
esta es colocada en una plancha a una temperatura 95°C durante 2.15 minutos para eliminar solventes, tensión y mejorar la adherencia del recubrimiento a la oblea. En la figura 15, es mostrado el sustrato sometido a tratamiento térmico suave.



**Figura 15.** Plancha de calentamiento donde se realiza el tratamiento térmico suave.

**(4) Exposición a luz ultravioleta (UV):** la máscara es colocada por encima del recubrimiento para ser expuestos durante 2 minutos a radiación UV. La figura 16, muestra un dibujo esquemático de la máscara con el diseño empleado para proporcionar el patrón deseado, se puede apreciar que por cada oblea se pueden obtener 52 electrodos, además, se muestra a su derecha las dimensiones del electrodo.





**Figura 16.** Diseño y dimensiones de la máscara y electrodo.

Durante la exposición, las zonas expuestas a la radiación UV forman una capa de patrón “negativo” más insoluble al liquido revelador. La insolubilización se obtiene debido a que la radiación UV activa a los fotoiniciadores (catalizadores) contenidos en la fotoresina, generando radicales libres que facilitan el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas o la fotopolimerización de monómeros, incrementando su peso molecular. En la figura 17, se muestra el equipo de radiación UV.



**Figura 17.** Equipo de radiación UV.

**(5) Tratamiento térmico pos-exposición:** después de haber expuesto la oblea a radiación UV, un tratamiento térmico es realizado en una plancha de calentamiento a 95°C durante 3.15 minutos. Esto es debido a que algunas reacciones de entrecruzamiento iniciadas durante la exposición de radiación UV aun no concluyen para obtener la menor solubilidad posible. Es por esto, que se necesita de temperatura para que los catalizadores iniciados anteriormente actúen con mayor rapidez. La figura 18, muestra el sustrato sometido al tratamiento térmico pos-exposición.



**Figura 18.** Tratamiento térmico pos-exposición.

**(6) Revelado de patrón SU-8:** Una vez que la fotoresina ha sido expuesta a UV esta lista para ser “revelada”. El solvente revelador llamado comercialmente: revelador de resina SU-8 MicroChem elimina las partes de la fotoresina que no fueron expuestas a la radiación UV (partes solubles) y de este modo solo se queda el patrón deseado de la fotoresina SU-8 2007 en la superficie de la oblea. En la siguiente figura 19, se observa el sustrato sumergido en el líquido revelador, donde la oblea es sumergida durante 1.45 minutos a temperatura ambiente con una agitación manual suave para el apoyo de la eliminación de la fotoresina no expuesta.



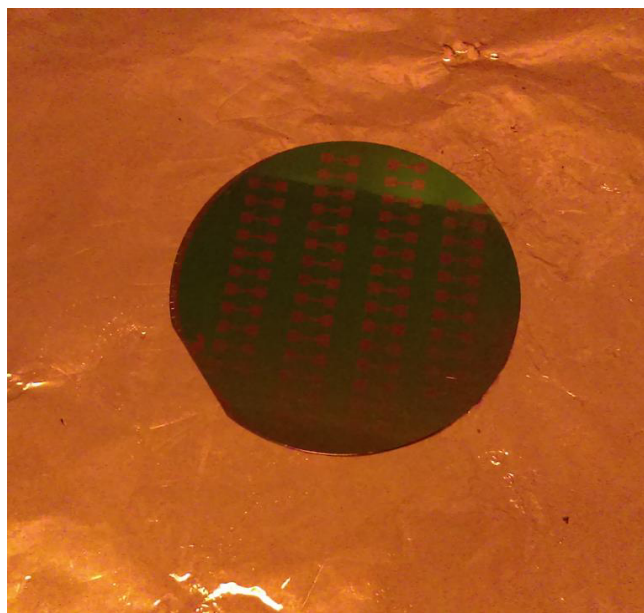
**Figura 19.** Revelado del patrón SU-8 2007.

**(7) Limpieza y secado:** posteriormente al revelado del patrón, se realiza un tratamiento de limpieza y secado; la oblea es brevemente enjuagada con alcohol isopropílico y es secada mediante corrientes suaves de aire caliente o gas inerte para eliminar totalmente cualquier impureza antes de someterla al proceso de pirólisis. La figura 20, muestra el enjuague de la oblea.



**Figura 20.** Limpieza y secado de los electrodos.

**(8) Tratamiento térmico fuerte:** Un curado final o un tratamiento fuerte es realizado al final para eliminar cualquiera de las grietas superficiales que pueden ser evidentes después del revelado. Para este último paso, la oblea se somete a 215 °C durante 2 horas en una plancha de calentamiento para obtener un curado homogéneo. La figura 21, muestra la oblea sometida al tratamiento térmico fuerte.



**Figura 21.** Tratamiento térmico fuerte de los electrodos.

### **3.2. Proceso de pirólisis.**

Para concluir con la elaboración del electrodo de carbono, una vez obtenido el patrón deseado por medio de la fotolitografía, es necesario someter el sustrato al proceso de pirólisis, en el cual, la materia orgánica precursora (fotoresina SU-8 2007) es expuesta a alta temperatura para obtener así un residuo con alto contenido de carbono. El proceso de pirólisis se lleva a cabo en un horno de cuarzo de resistencia eléctrica de marca alemana: ATV Technologie GmbH, modelo: PEO 601. Gas nitrógeno es empleado con un caudal de 5 ml/min para crear una atmosfera inerte, esto debido a que inclusive una pequeña cantidad de

oxígeno puede generar C-MEMS inutilizables. Las fuentes de O<sub>2</sub> pueden ser un defecto de la cámara, difusión de oxígeno o pueden provenir de la muestra en sí. Un balance se realiza entre la rampa de calentamiento, velocidad de reacción del polímero y velocidad de expulsión de los productos volátiles del polímero, debido a que rampas de calentamiento muy lentas o rápidas no concuerdan con el flujo de nitrógeno, pudiendo obtener como resultado poros grandes en el material. La figura 22, muestra el horno utilizado.



**Figura 22.** Horno de resistencia eléctrica con atmosfera controlada.

El protocolo de carbonización durante la pirolisis consta de tres pasos [16]:

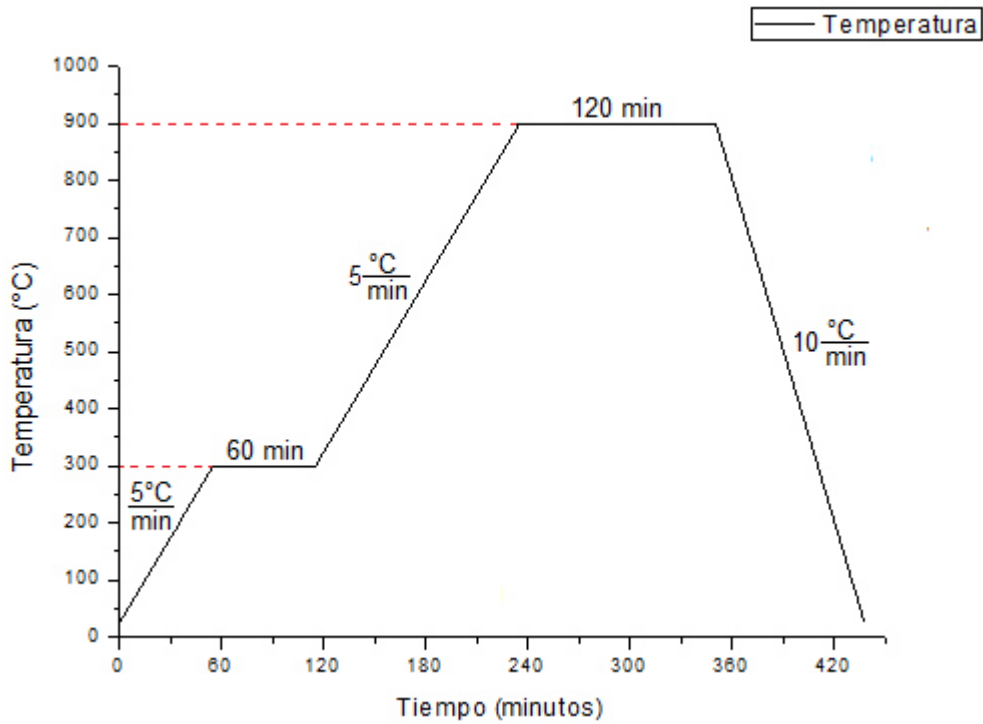
**(1) Pre-carbonización:** un incremento de temperatura ambiente a 300°C en una rampa de calentamiento de 5°C/min, seguido, un tiempo de permanencia de 60 minutos a temperatura isotérmica de 300°C. Este paso es para eliminar completamente las moléculas del solvente y monómeros no reaccionados aun contenidos en la fotoresina, además, permitir que cualquier residuo de oxígeno

sea evacuado del horno y evitar así la combustión del polímero a medida que se eleve la temperatura.

**(2) Carbonización:** un segundo incremento de temperatura de 300°C a 900°C en una rampa de calentamiento de 5°C/min, seguido, un tiempo de permanencia de 120 minutos a temperatura constante de 900°C. El paso de carbonización puede ser dividido en dos sub-pasos: a) temperatura de 300°C a 500°C, donde los heteroátomos tales como oxígeno y halógenos son eliminados, provocando una pérdida rápida de masa mientras se forma un sistema de carbono conjugado y comienzan a eliminarse los átomos de hidrógeno y b) temperatura de 500°C a 900°C, donde los átomos de oxígeno, hidrogeno y nitrógeno son eliminados casi completamente y la red aromática se ve obligada a interconectarse. A este punto la permeabilidad disminuye y la densidad, dureza, módulo de Young y la conductividad eléctrica incrementan.

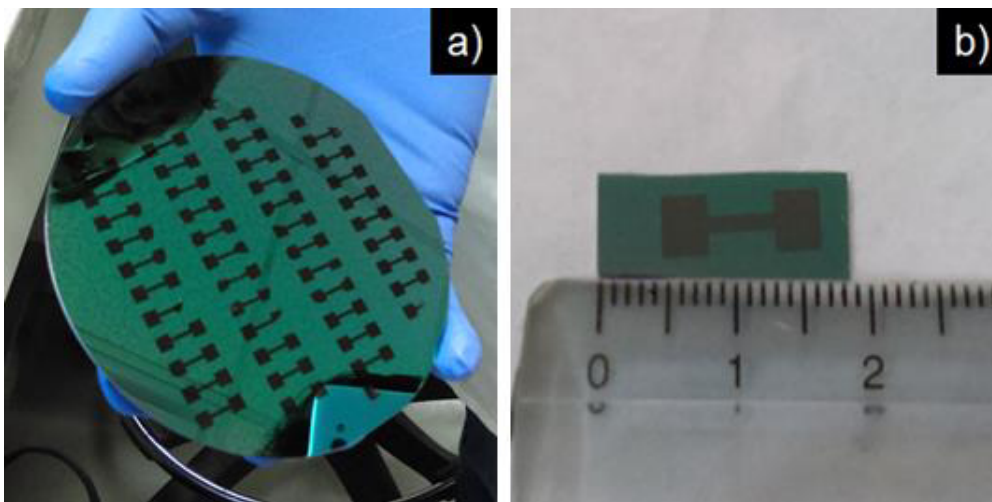
**(3) Enfriamiento:** se lleva a cabo una disminución de temperatura de 900°C a temperatura ambiente en una rampa de enfriamiento de 10°C/min.

La figura 23, muestra una gráfica del proceso de pirólisis donde se destacan las temperaturas y tiempos que se llevaron a cabo.



**Figura 23.** Gráfica de temperatura vs tiempo del proceso de pirólisis.

En la figura 24, se muestran los electrodos de carbono elaborados por fotolitografía y pirólisis. En la figura 24 a) se aprecia el sustrato con todos los electrodos de carbono obtenidos, y la figura 24 b) muestra un electrodo de carbono individual.



**Figura 24.** Electrodo de carbono elaborado por fotolitografía y pirólisis, a) Oblea de Si/SiO<sub>2</sub> con los electrodos de carbono vitreo y b) electrodo de carbono con 12mm de longitud.

### 3.3. Síntesis de nanopartículas de plata (Ag).

Para continuar con el procedimiento experimental, se sintetizan las nanopartículas de plata (Ag) por método de reducción química. Este método, es simple en donde se reduce la sal metálica precursora en presencia de un agente estabilizador. En la tabla 2, se mencionan los materiales utilizados para la síntesis de nanopartículas de plata (Ag). [51] Además, es importante mencionar que la síntesis se realizó con los equipos ubicados en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma De Nuevo León (CIIDIT-UANL).

**Tabla 2.** Materiales utilizados en la síntesis de nanopartículas de plata (Ag).

Nombre del compuesto químico	Uso	Fórmula química	Masa atómica	Proveedor
Nitrato de plata	Sal metálica precursora	AgNO <sub>3</sub>	169.87 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	CTR Scientific
Ácido mercaptosuccínico	Agente estabilizador	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	150.15 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Sigma Aldrich
Borohidruro de sodio	Agente reductor	NaBH <sub>4</sub>	37.83 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Sigma Aldrich

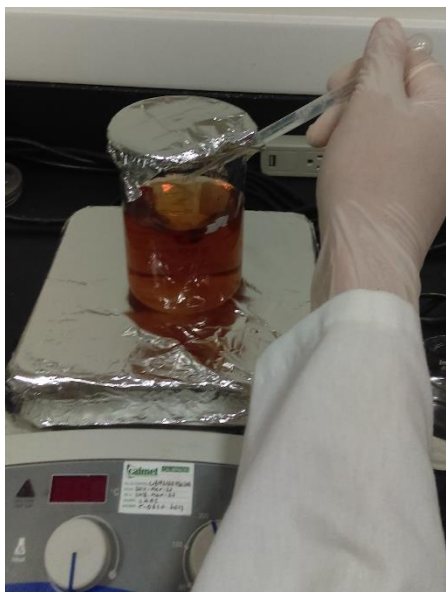
Para sintetizar las nanopartículas de plata (Ag), se mezcla a temperatura ambiente 100 ml de una solución 1.2mM de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) con 100ml de una solución 3mM de ácido mercaptosuccínico (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S), utilizando una barra magnética para crear agitación. En la figura 25, se ilustra cómo se realiza la mezcla de ambas soluciones.





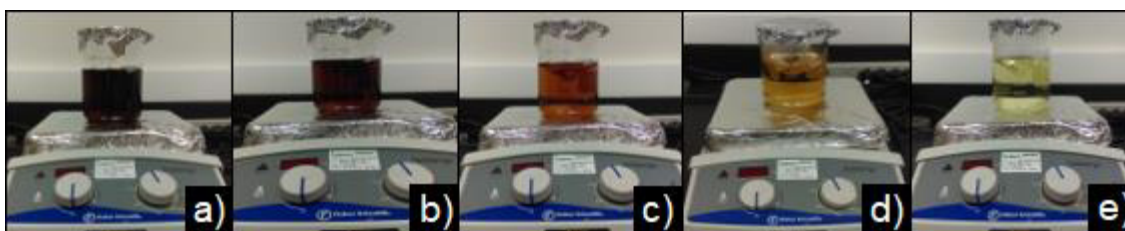
**Figura 25.** Mezcla de sal metálica precursora y agente estabilizador.

Una vez obtenida la mezcla de la sal metálica precursora y el agente estabilizador, se le agrega lentamente por goteo 25ml de una solución 2mM de borohidruro de sodio. Se realiza lentamente debido a que una adición rápida del agente reductor puede incrementar el pH de la solución y esto produce la creación de metales precipitados en la solución y evita la formación de nanopartículas. La figura 26, muestra la manera de aplicar el agente reductor a la sal metálica.



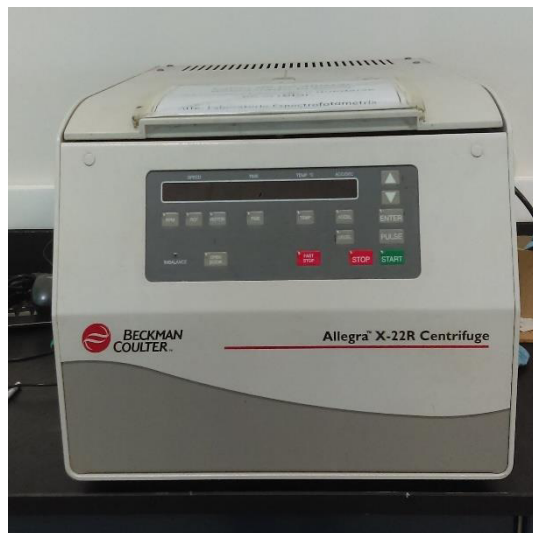
**Figura 26.** Reducción química de la sal metálica al adicionar el agente reductor.

Con la adición completa del borohidruro de sodio a la mezcla de reacción, el color de la solución cambia rápidamente. Este cambio de color está asociado con la formación de las nanopartículas de plata. La figura 27, muestra el cambio de color de la solución de reacción al ser agregado el borohidruro de sodio. Figura 27 a) presenta un tiempo de reacción de 7 minutos. Figura 27 b) exhibe un tercer cambio en el color y su tiempo de reacción es de 14 min. Figura 27 c) muestra un avance de 21 minutos de reacción. Figura 27 d) se aprecia la reacción a 28 minutos, finalmente, la figura 27 e) muestra el color de la solución asociado con la formación final de las nanopartículas de plata (Ag) a un tiempo de 40 minutos.



**Figura 27.** Cambio de color de la solución de reacción asociado con la formación de nanopartícula de plata.

Para finalizar con la síntesis de las nanopartículas, estas fueron lavadas en presencia de etanol ( $C_2H_6O$ ), proceso que consiste en someter una mezcla de la solución de nanopartículas y etanol a centrifugación dos veces durante 20 minutos a 8000 rpm, esto se realizó con la finalidad de eliminar algunos átomos de azufre provenientes del agente estabilizador. El equipo de centrifugación Beckman Coulter modelo: Allegra X-22R se muestra en la figura 28.



**Figura 28.** Equipo de centrifugación.

### **3.4. Elaboración del sistema electrodo dopado con nanopartículas de plata (Ag) (Matriz de experimentación).**

Para concluir con la elaboración del electrodo dopado con nanopartículas de plata (Ag), la superficie del electrodo es modificada por el método de deposición por goteo. Este método consiste en tres pasos mostrados en la figura 29. (Proceso realizado en el CIIDIT-UANL)

1.- Someter el electrodo en una plancha de calentamiento a una temperatura de  $80^{\circ}C$  durante 30 minutos, esto con la finalidad de alcanzar una temperatura homogénea en toda la superficie del electrodo. (Figura 29 a))

2.- Manteniendo la temperatura de 80 °C, con el apoyo de una micropipeta verter mediante goteo la solución de nanopartículas sobre la superficie de los electrodos los diferentes tamaños de muestras mostrados en la tabla 3:

**Tabla 3.** Matriz de experimentación.

Cantidad de solución	Cantidad de electrodos
Muestra blanco (sin solución)	3
20 µL	3
40 µL	3
60 µL	3

Esto se realiza en un periodo de 8 - 10 minutos. (Figura 29 b)).

3.- Mantener el electrodo en la plancha de calentamiento durante 30 minutos a 80 °C, esto con el fin de evaporar el solvente de la solución añadida y así obtener solamente las nanopartículas suspendidas en un medio solido (carbono vítreo). (Figura 29 c)).



**Figura 29.** Deposición por goteo de nanopartículas en los electrodos de carbono.

### **3.5. Técnicas de caracterización.**

Las técnicas empleadas para la caracterización de las muestras se describen a continuación:

#### **Microscopio electrónico de transmisión (TEM).**

Para conocer la estructura cristalina, la composición química y morfológica de las nanopartículas de plata (Ag), se realizó un análisis mediante un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) modelo: TEM FEI TITAN G<sup>2</sup> 80-300 KV (figura 30), el cual se encuentra en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma De Nuevo León (CIIDIT-UANL). El equipo se operó a 300 KeV, en tres diferentes modos.

El modo de espectroscopia de energía dispersa de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) nos permite cuantificar cuantitativamente la cantidad de elementos y materia contenida en cada nanopartícula.

Modo campo brillante (Bright Field, BF), nos permite conocer el tipo de estructura cristalina que tienen las nanopartículas de plata y corroborar si a tamaño nanométrico siguen manteniendo la misma distancia interplanar o esta se ve afectada por la energía superficial de las mismas. Así también, nos brinda información acerca del diámetro de las nanopartículas obteniendo de este modo un gráfico de la distribución de tamaño.

El modo STEM o HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy or High Annular Angular Dark Field) nos permite conocer la morfología de las NPs, la cual puede ser icosehedral, decahedral cuasiesférica, triangular; lo cual depende del método de síntesis empleado. La otra información que brinda este modo es conocer el diámetro y la dispersión de las nanopartículas en la rejilla y saber si están dispersas en toda la muestra o forman un aglomerado (clusters).

La muestra para TEM se preparó depositando una alícuota de la solución de nanopartículas suspendidas en agua sobre una rejilla de cobre de 200 mesh, el solvente se dejó evaporar por convección natural durante 24 horas.

El software empleado para el análisis de las imágenes obtenidas por TEM es un Gatan Microscopy Suite Software de la compañía Gatan Inc. versión GMS 3.0 el cual es libre y se puede conseguir en el siguiente link: [www.gatan.com](http://www.gatan.com)



**Figura 30.** Microscopio electrónico de transmisión (TEM).

### **Procedimiento de introducción de la muestra al TEM:**

La rejilla de cobre previamente preparada con la solución de nanopartículas se coloca en el porta muestras del TEM. La muestra debe estar en equilibrio con el alto vacío del microscopio, además, no debe tener un espesor mayor a 100 nm, esto con el fin de ser transparente a los electrones. Una vez obtenido el mismo

vacío, la muestra se introduce en la columna del haz de electrones, finalmente, se procede a la manipulación del equipo por parte del especialista.

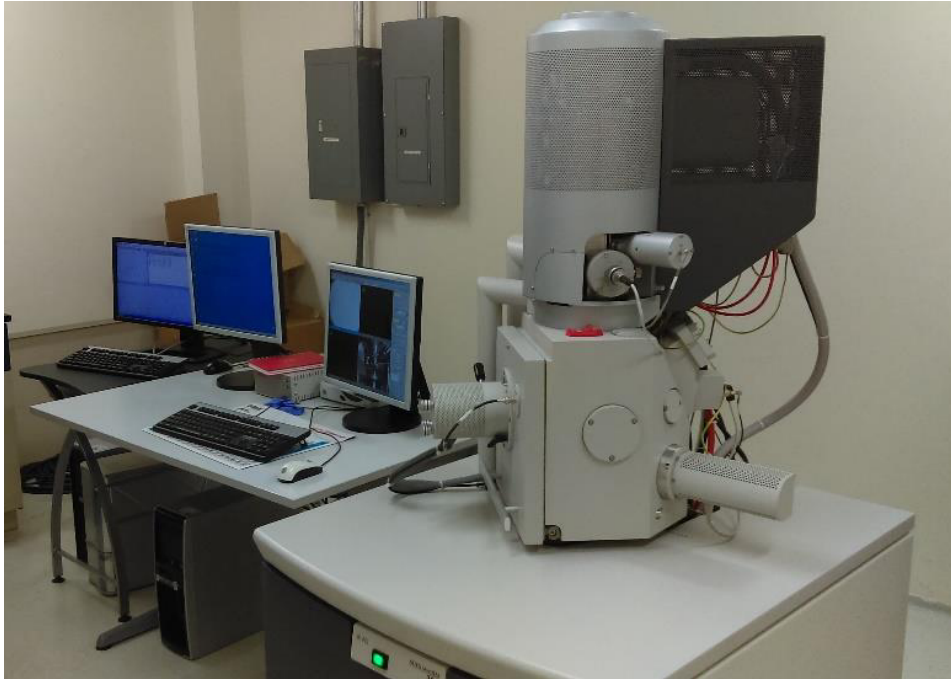
### **Microscopio electrónico de barrido (SEM).**

El SEM es otro de los equipos empleados para la caracterización de las muestras. Este microscopio nos da información complementaria al TEM, ya que las interacciones entre los electrones y la materia se lleva a cabo sobre la superficie de la muestra. En esta caracterización empleamos dos modos de operación.

Electrones secundarios (secondary electron, SE). Este modo nos brinda información de la topografía de la muestra si es lisa completamente o presenta alguna deformación o rotura sobre la superficie.

El modo EDS, es muy similar al empleado en el TEM, pero la diferencia radica en la resolución ya que este análisis es semicuantitativo, nos da un promedio de la composición química de la muestra, mientras en el TEM es cuantitativo, nos da exactamente la composición de la muestra.

El voltaje de aceleración empleado en esta caracterización fue de 20 KeV y se utilizó un microscopio de la marca FEI, modelo: Nanosem 200. En la figura 31, se aprecia una imagen del microscopio utilizado para la caracterización de la muestra, allí mismo se puede ver la columna de vacío y la cámara donde se lleva a cabo el análisis.



**Figura 31.** Microscopio electrónico de barrido.

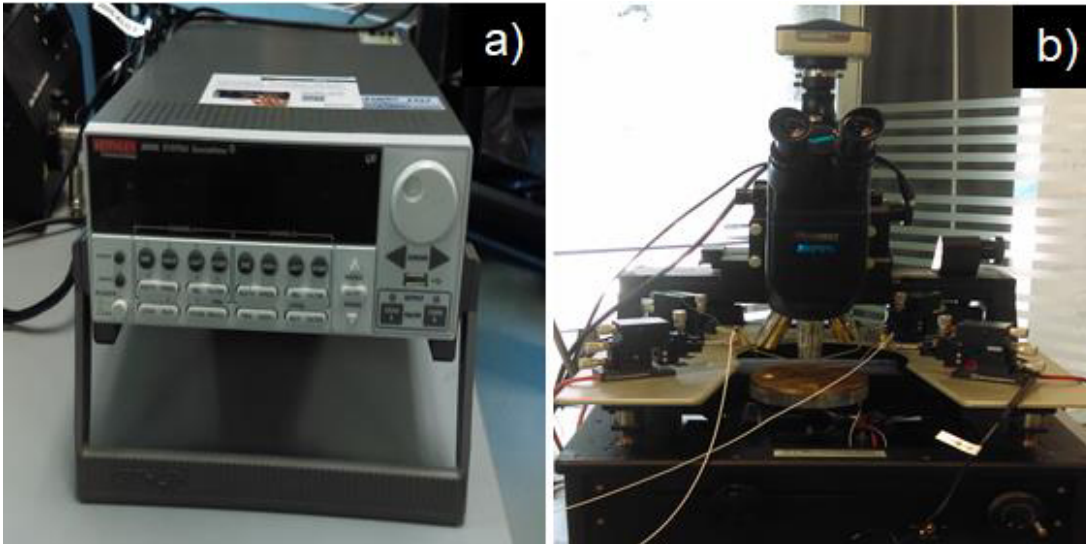
#### **Procedimiento de introducción de la muestra al SEM:**

El electrodo es colocado fijamente con el apoyo de una cinta adhesiva de carbono sobre un porta muestras tipo pin de aluminio, posteriormente, el porta muestras se monta en el soporte ubicado al interior de la cámara de análisis del microscopio, la cámara es cerrada para iniciar la obtención de un alto vacío en su interior. Una vez obtenido el alto vacío, se realiza la operación del microscopio por parte del especialista.

#### **Sistema de 4 puntas para mediciones eléctricas.**

Para realizar las mediciones eléctricas del material se utilizó una fuente de poder marca: Keithley, modelo: 2636B (figura 32 a)) y un micromanipulador modelo: Forrest way 1555 (figura 32 b)), ambos equipos ubicados en las instalaciones del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM).

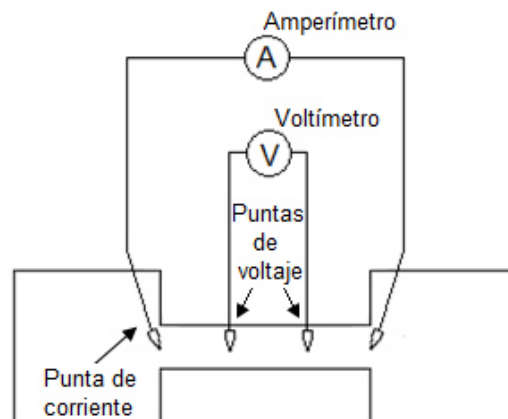




**Figura 32.** Equipos para mediciones eléctricas.

**Procedimiento:**

En la figura 33, se muestra un diagrama eléctrico el cual presenta la manera de ajustar las puntas para realizar la medición eléctrica de los electrodos. Principalmente consiste en dos circuitos vinculados (exterior e interior) que finalmente son ajustados en una línea recta a igual distancia entre si sobre la muestra de resistividad desconocida. Se origina una corriente conocida a través de la fuente hacia las dos puntas de los extremos y se mide la caída de voltaje en las dos puntas interiores. [52,53] En el presente proyecto se tomó en cuenta la parte central de la estructura de carbono con dimensiones de 5 mm de longitud y 1 mm de ancho.



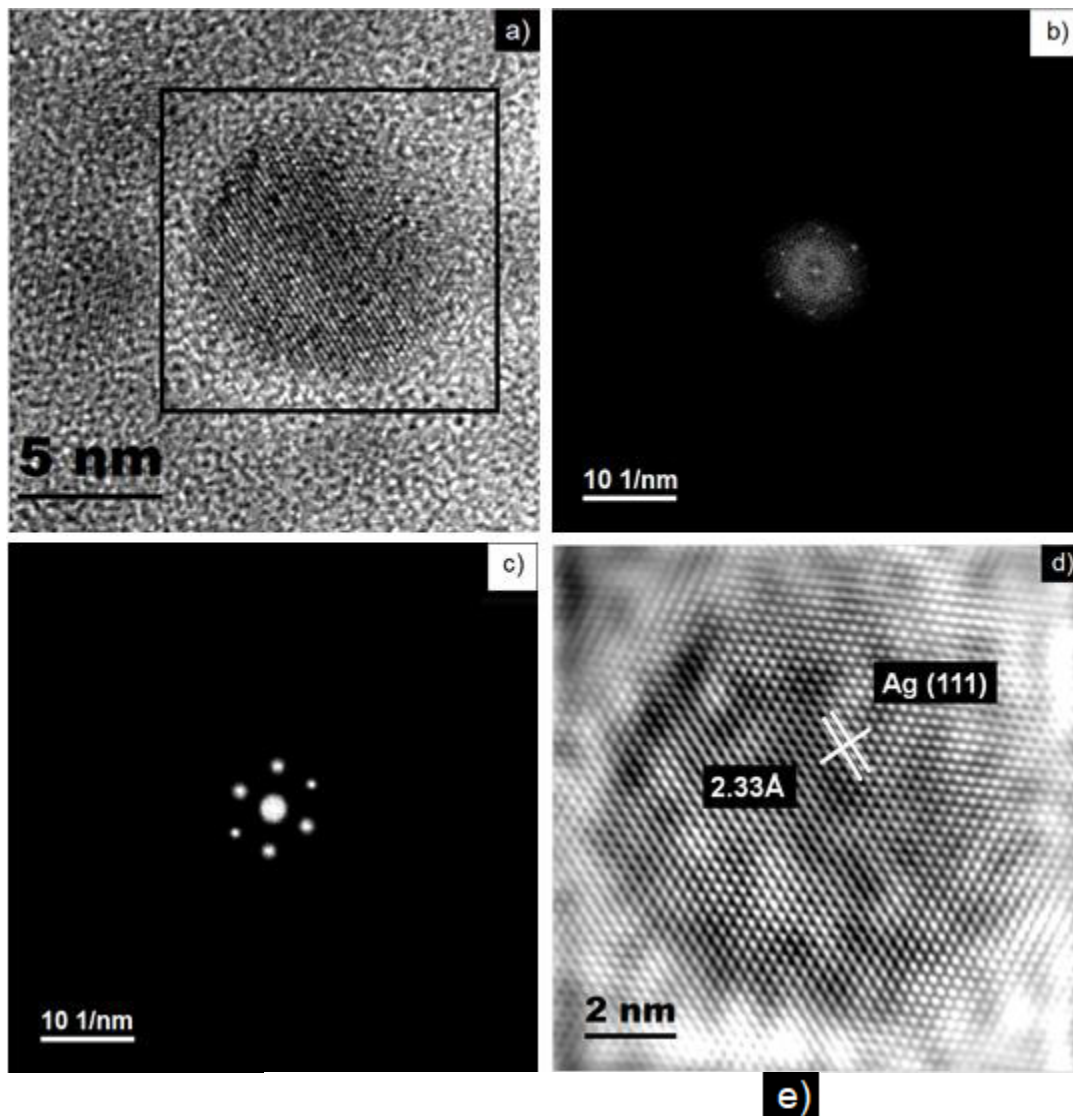
**Figura 33.** Diagrama eléctrico para la medición de cuatro puntas en un electrodo de carbono.

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.**

### **4.1. Caracterización de nanopartículas mediante microscopio electrónico de transmisión (TEM).**

#### **4.1.1. Caracterización cristalográfica de nanopartículas por la técnica BF-TEM.**

Como parte del análisis de las nanopartículas, la figura 34, muestra la caracterización cristalográfica de una imagen obtenida por medio de la técnica campo brillante mediante el microscopio electrónico de transmisión a una magnificación de 1,000,000X con un voltaje de aceleración de 300 KeV. En la figura 34 a) se aprecia una nanopartícula de plata con un ordenamiento cristalográfico de largo alcance, esta nanopartícula tiene un diámetro de 7.9 nm aproximadamente, además, se observa una morfología cuasiesférica, la figura 34 b) corresponde a la aplicación de la transformada de Fourier del recuadro de la figura 34 a), la figura 34 c) muestra la eliminación del ruido de la transformada de Fourier de la figura 34 b), la figura 34 d) representa la imagen sin ruido para lo cual se empleó Transformada Inversa de Fourier de la zona indicada en la figura 34 a). Figura 34 e) Así mismo se muestra la distancia interplanar del arreglo cristalográfico perteneciente al plano (111) de la plata que es aproximadamente 2.33 Å, muy similar a la distancia interplanar reportada en literatura para la familia de planos {111} de 2.35Å, de la plata, en base a la difracción de rayos-X de la referencia [54] (figura 34 e)) que corresponde a una estructura FCC, con parámetro de red de 4.085 Å. El ordenamiento de largo alcance de los átomos se aprecia muy claramente lo que lo define como una nanopartícula cristalina de estructura FCC.

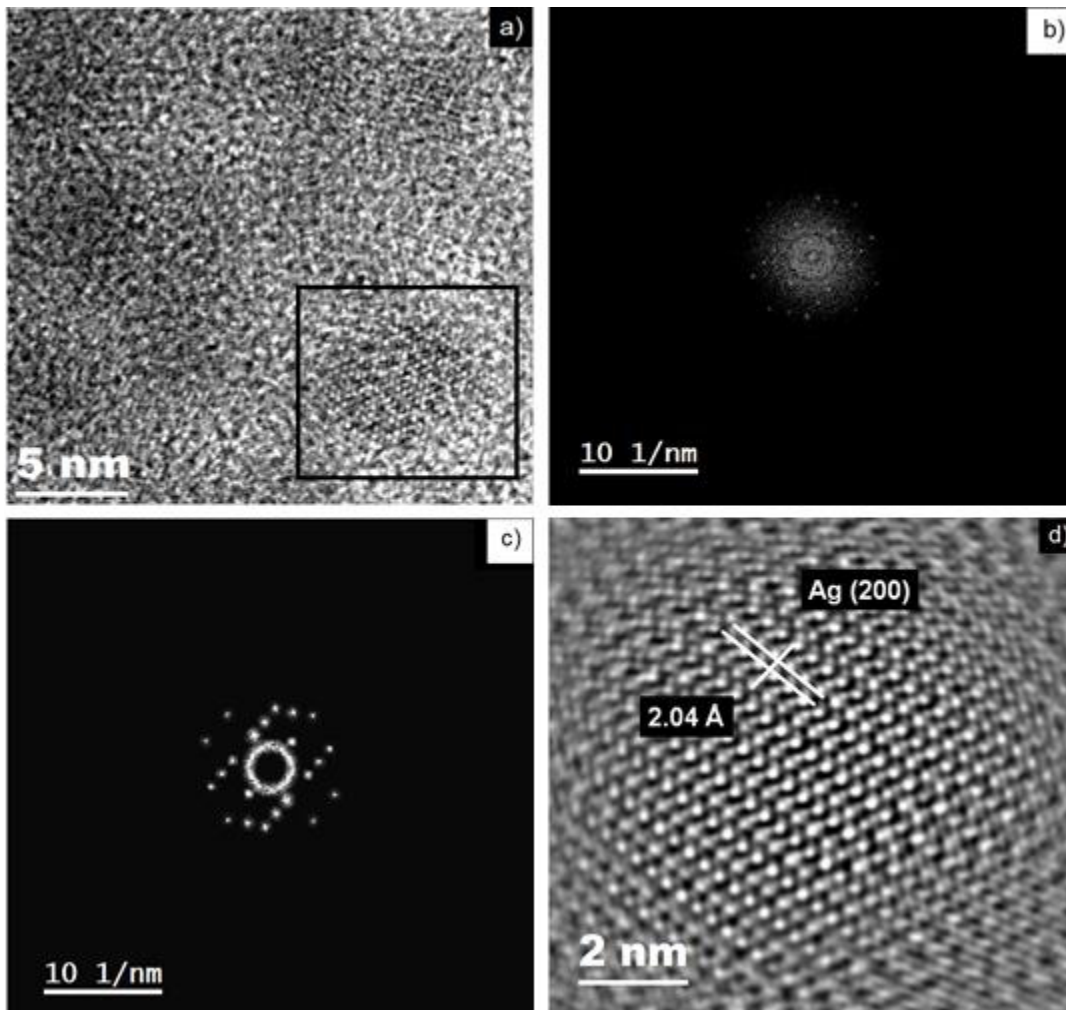


Distancia interplanar (Å)	Familia de planos {h k l}
2.3588	111

**Figura 34.** Imágenes de la caracterización cristalográfica de una nanopartícula de plata (Ag) de 7.9 nm.

En la siguiente figura 35, se presenta una segunda nanopartícula de plata obtenida mediante el microscopio electrónico de transmisión a una magnificación de 790,000X con un voltaje de aceleración de 300 KeV. La figura 35 a) exhibe la presencia de un arreglo cristalino de átomos de una nanopartícula con un diámetro

aproximado de 6.5 nm, además, se aprecia que su morfología es cuasiesférica. La figura 35 b) corresponde a la aplicación de la Transformada de Fourier que a estas dimensiones equivale a una difracción de electrones, en la figura 35 c) se aprecian unos spots de difracción sin ruido electrónico, este ruido es introducido en la imagen al momento de la adquisición de esta misma por la cámara digital. La figura 35 d) muestra la imagen filtrada y sin ruido para lo cual se utilizó la Transformación Inversa de Fourier de la zona indicada en la figura 35 a). También, se aprecia la distancia interplanar medida entre los planos del arreglo señalado que es aproximadamente de 2.04 Å, muy similar a la distancia interplanar reportada en la literatura para la familia de planos {200} de 2.04 Å, de la plata, en base a la difracción de rayos-X de la referencia [54] (figura 35 e)) que corresponde a una estructura FCC, con parámetro de red de 4.085 Å.

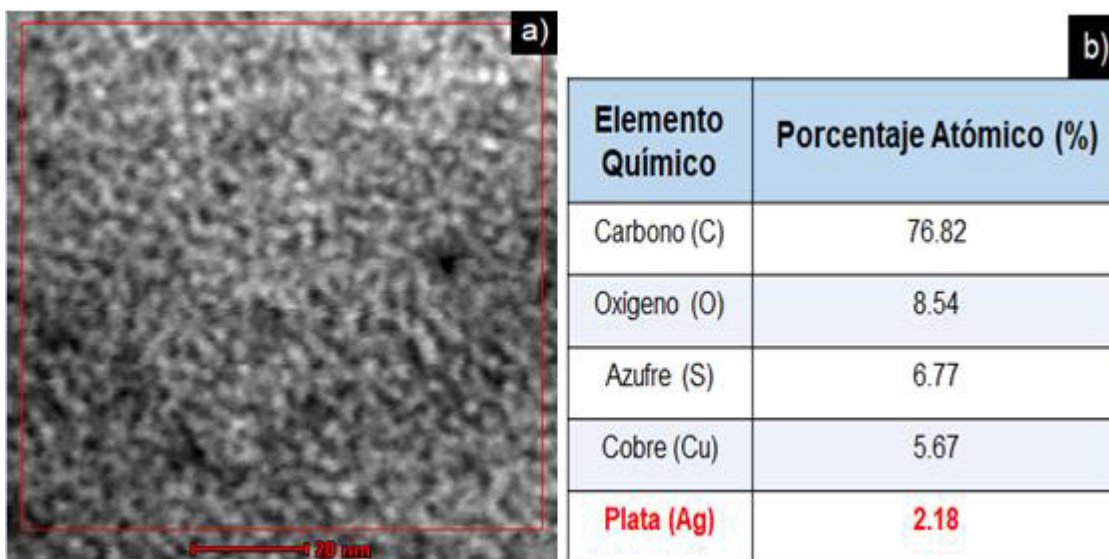


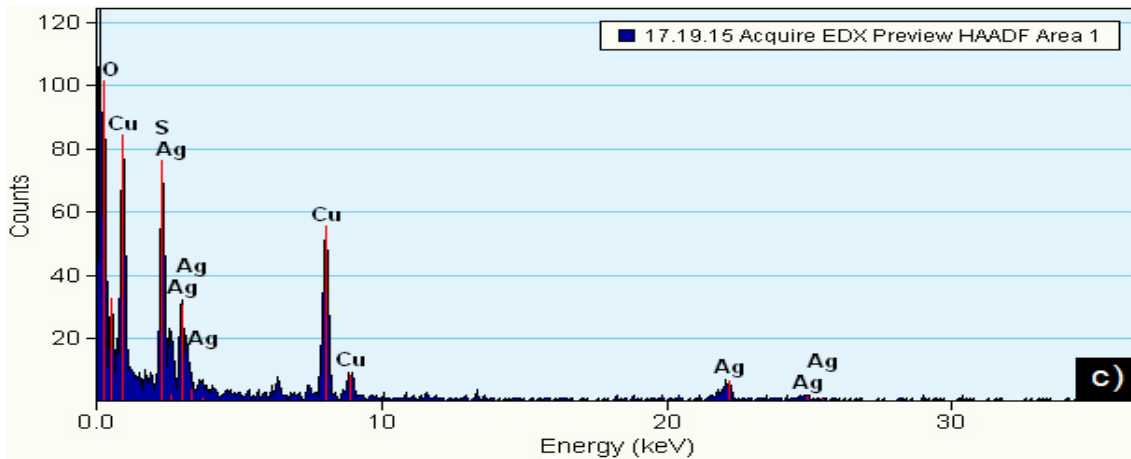
Distancia interplanar (Å)	Familia de planos {h k l}
2.0428	2 0 0

**Figura 35.** Imágenes de la caracterización cristalográfica de una nanopartícula de plata (Ag) de 6.5 nm.

#### 4.1.2. Composición química de nanopartículas por la técnica EDS-TEM.

En la figura 36, se presentan los resultados de un análisis de composición química obtenidos mediante el detector de EDS del TEM sobre un área donde se aprecia la existencia de nanopartículas de plata (Ag). En el inciso a) de la figura 36, se presenta la imagen de HAADF obtenida a una magnificación de 640,000X, el recuadro rojo muestra la zona donde se realizó el análisis de EDS, la figura 36 b) proporciona el porcentaje atómico obtenido de cada elemento del área analizada, donde se encontró que la cantidad de plata en esa zona corresponde al 2.18 % atómico de la materia analizada, además, así se puede ver la presencia de azufre, esto es debido al agente estabilizador empleado en la síntesis y la presencia del cobre, que proviene de la rejilla utilizada para el análisis. Finalmente, la figura 36 c), presenta el espectro de composición química correspondiente al área selecta.





**Figura 36.** Análisis elemental por medio de espectroscopia de rayos-X de energía dispersa.

Para corroborar nuevamente la existencia de plata en la muestra se realizó un segundo análisis químico elemental con la técnica EDS por medio del TEM que se muestra en la figura 37. En la figura 37 a) se presenta la imagen de HAADF obtenida a una magnificación de 40,000X, el recuadro rojo muestra la zona donde se realizó el análisis de EDS, apreciándose la presencia de nanopartículas. La figura 38 b) demuestra el porcentaje atómico obtenido de cada elemento del área analizada, donde se encontró que la composición química corresponde en un 1.74 % atómico a plata (Ag). Por último, el inciso c) de la figura 37, exhibe el espectro de composición química correspondiente al área selecta, aquí se observan las diferentes energías a las que emite la plata como lo es 3.4, 22 y 24 KeV. La presencia de azufre es debido al agente estabilizador y la señal del cobre proviene de la rejilla que se emplea para soportar las nanopartículas.

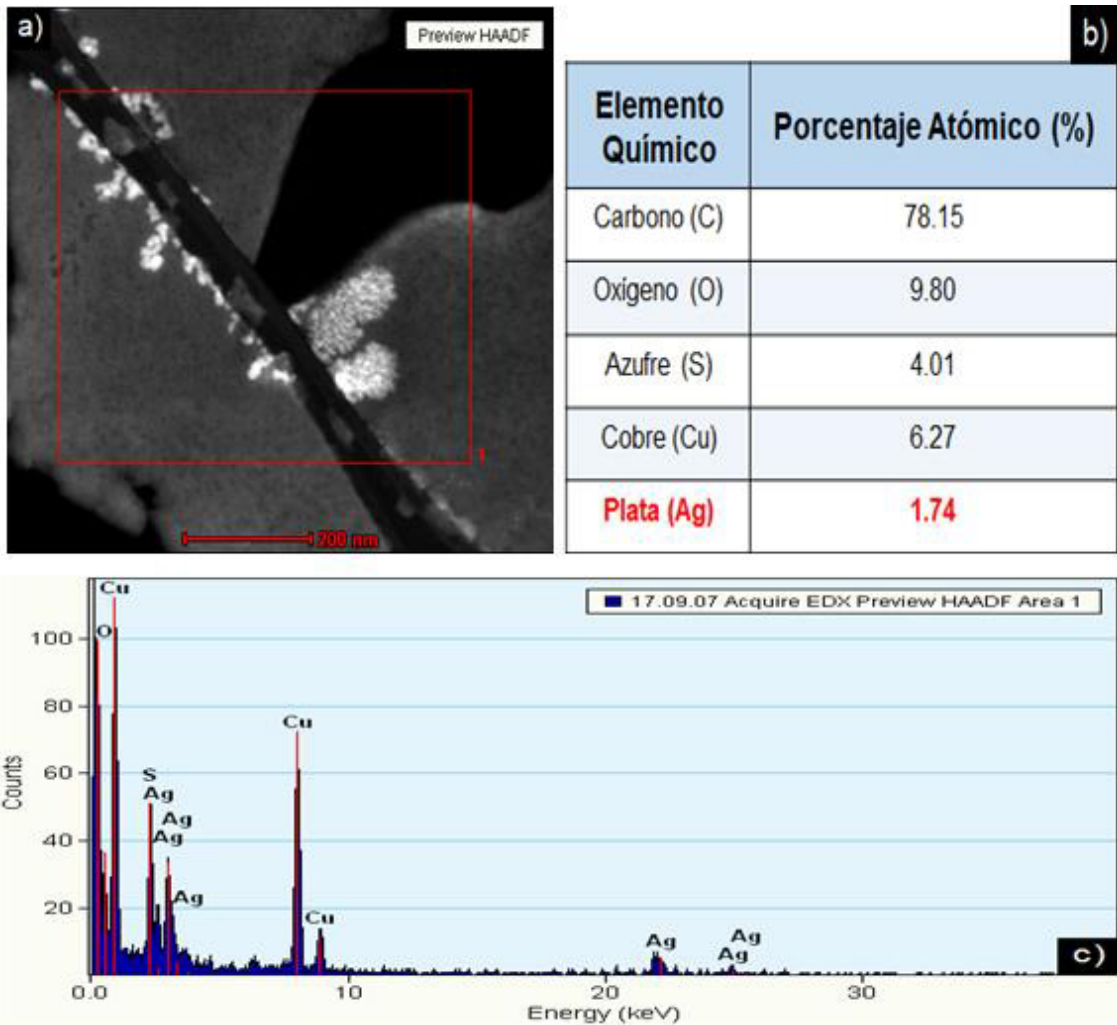
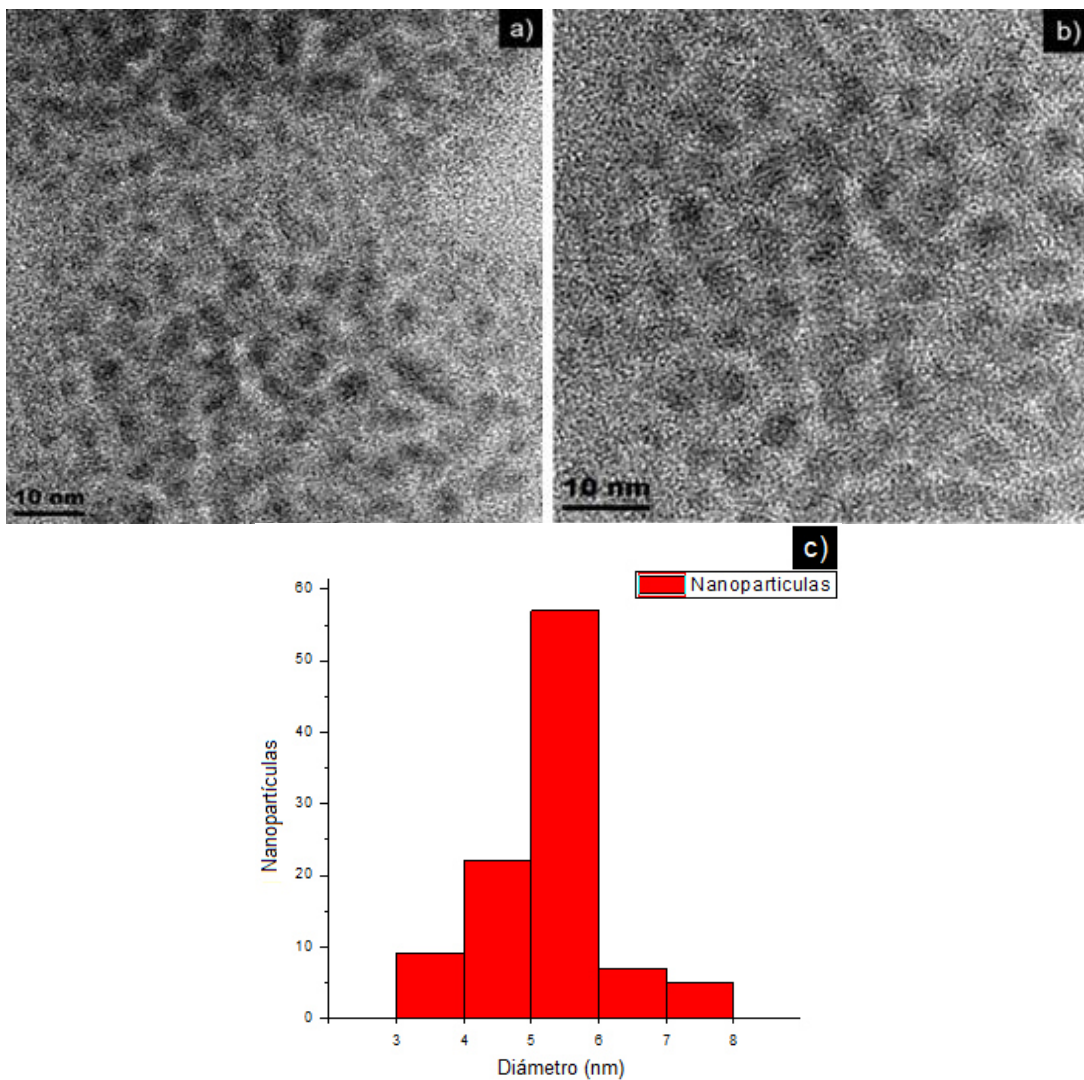


Figura 37. Análisis elemental por medio de espectroscopia de rayos-X de energía dispersa.

#### 4.1.3. Distribución de tamaño de nanopartículas por la técnica BF-TEM

La figura 38, muestra la distribución de tamaños de las nanopartículas de plata obtenidas de dos imágenes mediante la técnica de campo brillante por medio del microscopio electrónico de transmisión, donde la figura 38 a) fue obtenida a una magnificación de 245,000X y la figura 38 b) a una magnificación de 300,000X y un voltaje de aceleración de 300 KeV. Se calcularon los diámetros de 100 nanopartículas, se procesaron los datos obtenidos para poder así agruparlos en 5 columnas de tamaños y resumirlos en una gráfica de distribución de frecuencias (figura 38 c)), donde se puede concluir que la mayor parte de las nanopartículas cuentan con un diámetro promedio de 5.2 nm, además, se aprecian

nanopartículas cuasiesféricas y salvo algunas excepciones, la mayoría se encuentran dispersas.



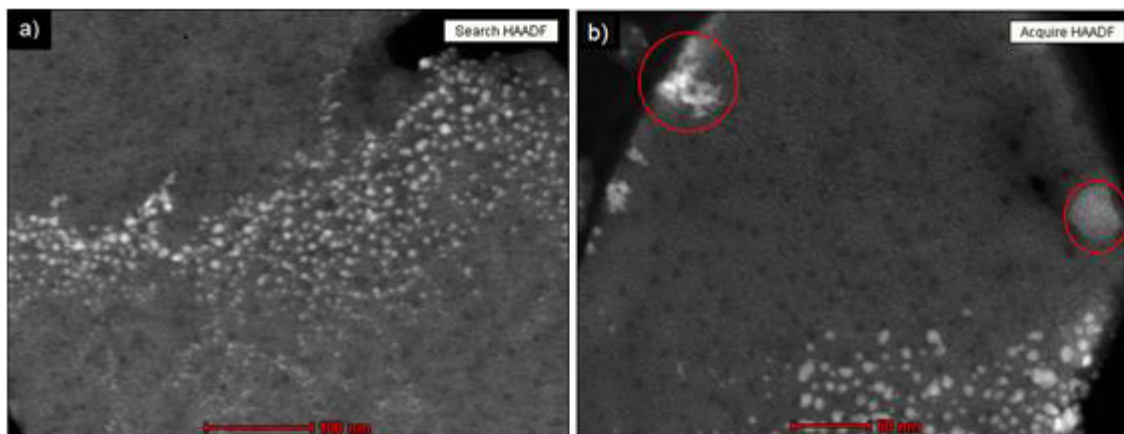
**Figura 38.** Distribución de tamaños de nanopartículas.

#### **4.1.4. Morfología de nanopartículas por la técnica HAADF-STEM.**

La figura 39, muestra una caracterización morfológica de las nanopartículas de plata por medio de HAADF mediante la modalidad de STEM. Las figuras 39 a) y b) fueron ambas tomadas a una magnificación de 115,000X y 80,000X respectivamente. En la figura 39 a) se observan nanopartículas de plata con una morfología cuasiesférica, adicionalmente, se presenta una buena dispersión de nanopartículas. En la figura 39 b) se aprecian algunas nanopartículas con



morfología cuasiesférica y, además, salvo algunas nanopartículas que se encuentran aglomeradas (señaladas en círculo rojo), se puede apreciar una buena dispersión.

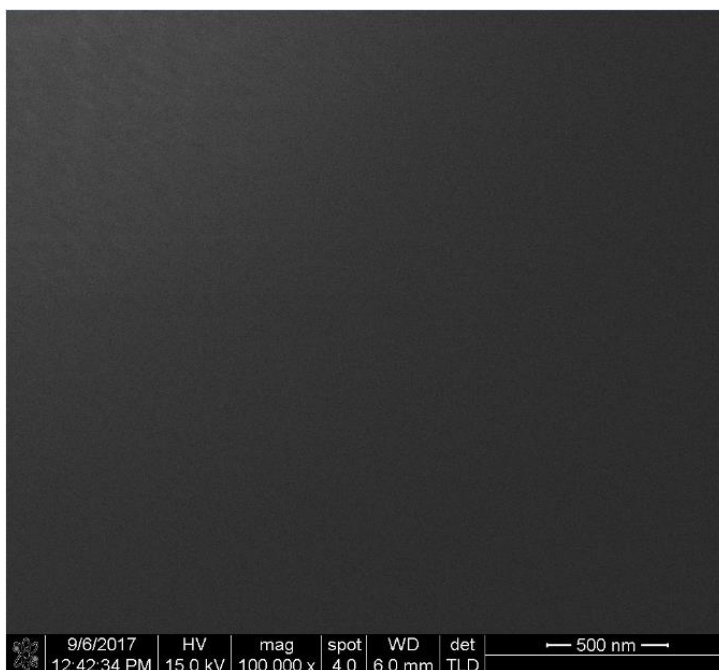


**Figura 39.** Caracterización morfológica de nanopartículas mediante HAADF-STEM.

## **4.2. Caracterización del electrodo de carbono mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).**

### **4.2.1. Micrografía superficial del electrodo sin nanopartículas por la técnica SE-SEM.**

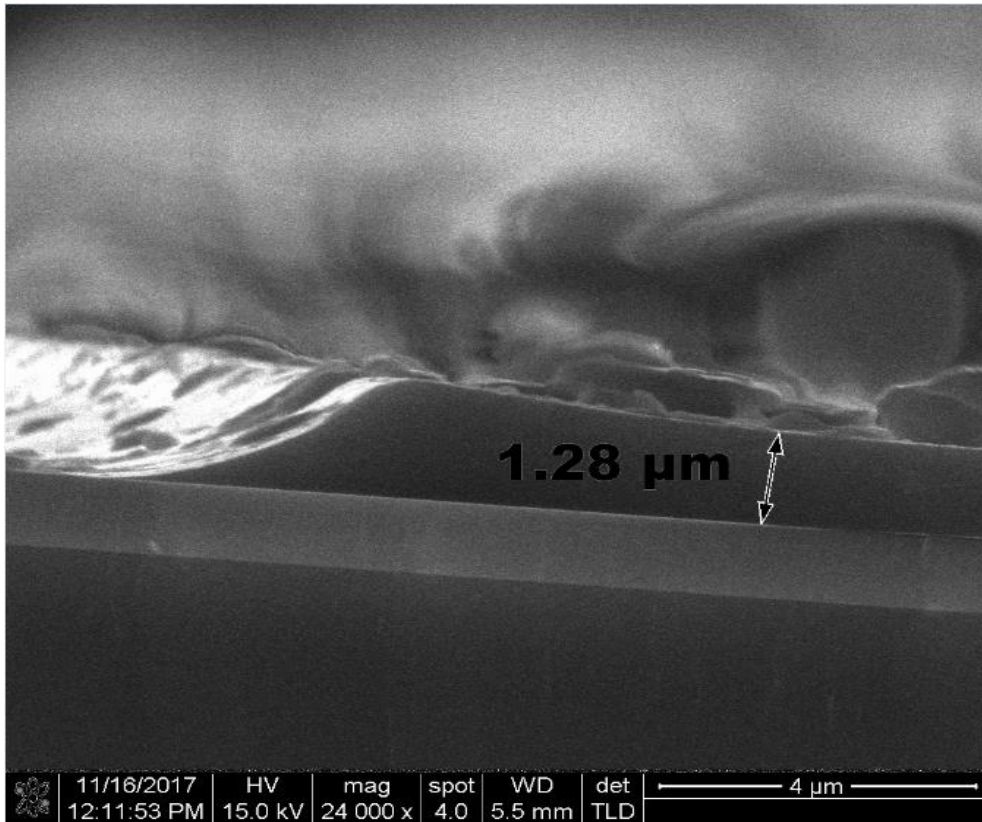
A continuación, se muestra una micrografía de la superficie del electrodo de carbono obtenido después del proceso de pirólisis (sin nanopartículas) para ver su morfología superficial. La figura 40, representa una imagen obtenida mediante la técnica de electrones secundarios a una magnificación de 100,000X con un voltaje de aceleración de 15 KeV, un detector de electrones secundarios y una distancia de trabajo de 6.0 mm. En la imagen se puede observar una superficie lisa y sin poros. La ausencia de poros en la imagen se puede justificar debido a que los poros que se obtienen en el carbono vítreo pueden ser de 0.35 nm de diámetro, de acuerdo con lo reportado en la literatura [20,55], y tales dimensiones no pueden ser apreciadas por el microscopio electrónico de barrido.



**Figura 40.** Micrografía de la superficie del electrodo de carbono (sin nanopartículas).

#### **4.2.2. Espesor final del electrodo de carbono por la técnica SE-SEM.**

Por otra parte, el espesor del electrodo de carbono es un valor importante para realizar el estudio de la resistividad eléctrica del material, sin embargo, debido a que durante el proceso de pirólisis hay un decremento en la cantidad de materia por la degradación de los compuestos orgánicos y volátiles, se obtuvo la figura 41 por medio de la técnica de electrones secundarios a una magnificación de 24,000X con un voltaje de aceleración de 15 KeV y una distancia de trabajo de 5.5 mm, esto con el objetivo de medir el espesor final del electrodo después de la pirólisis. El espesor del electrodo de SU-8 2007 antes de ser sometido a pirólisis es de 7  $\mu\text{m}$ ; por lo tanto, después de la medición se determina que hay un decremento de materia del 81.7%, obteniendo un espesor final de 1.28  $\mu\text{m}$ .

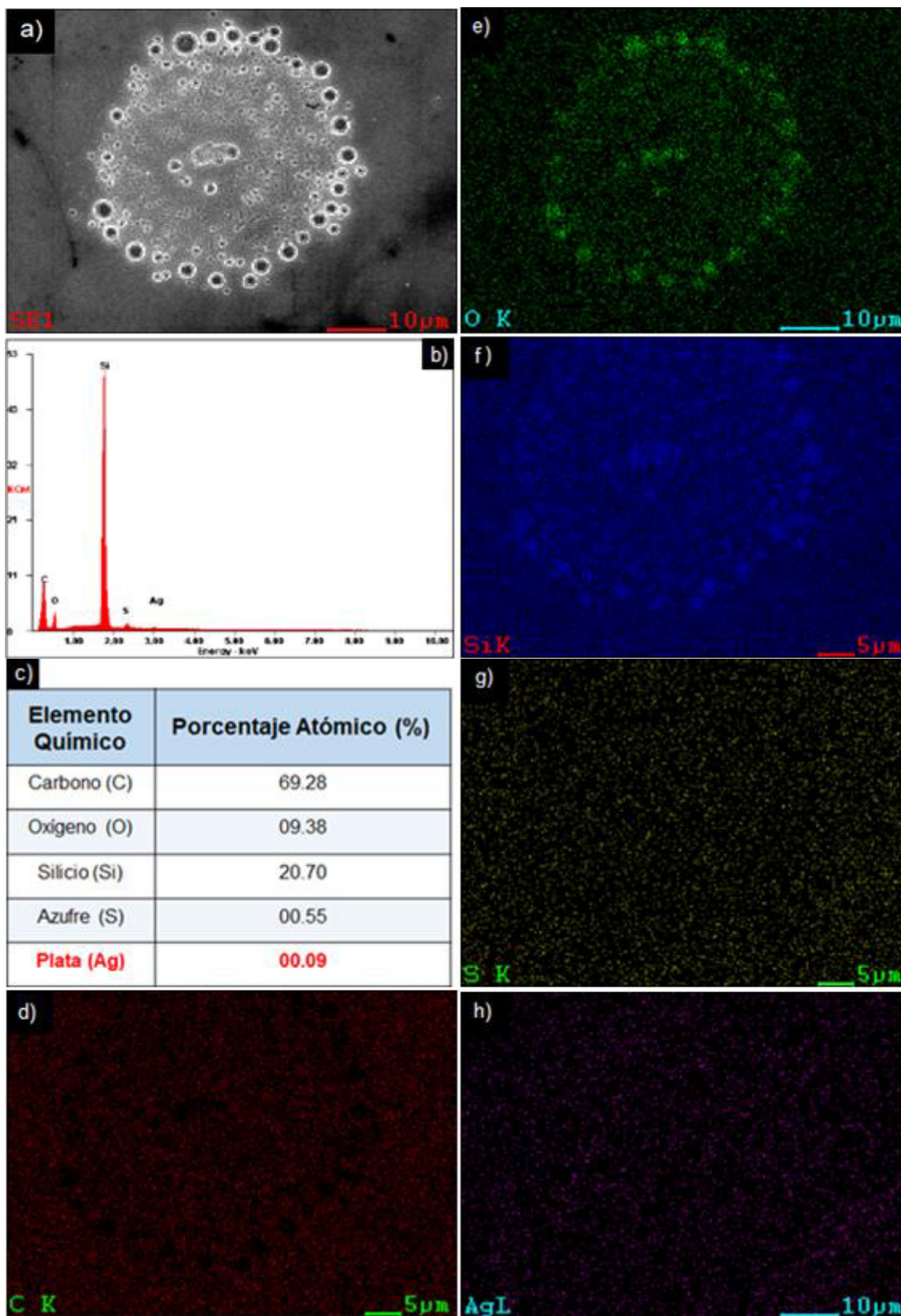


**Figura 41.** Espesor final del electrodo de carbono.

#### **4.2.3. Composición química del electrodo de carbono con nanopartículas de plata mediante la técnica de EDS-SEM.**

Para conocer la distribución de los elementos presentes después de realizar la deposición de las nanopartículas sobre la superficie de los electrodos de carbono, se analizó una muestra a la cual se le depositó 40  $\mu\text{L}$  de solución de nanopartículas de plata. La figura 42 a) muestra una imagen de SEM obtenida en el modo de electrones secundarios en la cual se aprecian poros de color negro con un contorno blanco y un fondo gris que corresponde al electrodo de carbono. Así también es el área señalada para hacer el mapeo químico. La presencia de estos poros podría deberse a una expulsión no homogénea de los productos volátiles de la muestra durante la pirólisis. La figura 42 b) muestra el espectro de señales obtenidas al momento del EDS, aquí se aprecia una gran señal de silicio el cual proviene del soporte del electrodo de carbono, en seguida se denota el pico del carbono que es el segundo elemento que más se contiene en la muestra, la

señal más débil son las nanopartículas de plata, esto es debido a que la cantidad de materia es muy poca y por lo que casi no emiten señal de rayos-X. En la figura 42 c), se muestra una tabla con el porcentaje atómico obtenido de cada elemento, donde se encontró que la composición química correspondiente a la plata es de un 0.09 % atómico, el porcentaje de azufre (S) presente en la muestra se le atribuye al agente estabilizador utilizado debido a que cada molécula del agente cuenta con un átomo de azufre. La figura 42 d), muestra al carbono, al cual se le atribuye el color rojo para su fácil detección, aquí se aprecia una distribución homogénea del carbono en toda la muestra, además, se puede ver en este mapeo que el carbono está presente en los contornos de los poros. En un color verde se muestra la distribución del oxígeno, figura 42 e), el cual proviene de la atmosfera y se comprueba la presencia del oxígeno en los poros. La figura 42 f), pertenece al silicio y está en color azul, se puede ver que está en toda la zona y se aprecia en los poros del electrodo por donde se emite más señal de rayos-X. La imagen 42 g), corresponde a la distribución homogénea del azufre el cual está en un color amarillo. Por último, la plata, figura 42 h), la cual tiene un color magenta y se denota su distribución homogénea en toda la superficie de la muestra, a la vez es la señal más débil captada por el detector. Observando los mapeos de los dos últimos elementos, se puede confirmar que tienen una mínima presencia en los poros ya que en las figuras 42 g) y h) no se aprecia intensamente la señal en los poros a diferencia de las demás figuras.



**Figura 42.** Análisis elemental y mapeo de la superficie de un electrodo de carbono dopado con nanopartículas de plata. 41 a) imagen de electrones secundarios del electrodo, b) espectro de

rayos-X de los elementos, c) tabla de la composición química de la muestra, d), e), f), g) y h) distribución de cada uno de los elementos que componen la muestra.

### 4.3. Caracterización eléctrica mediante sistema de 4 puntas.

La caracterización eléctrica fue realizada con un electrómetro el cual está equipado con 4 puntas anteriormente detallado, en donde se utiliza la ley de Ohm expresada en la ecuación (1) para conocer la resistencia del electrodo:

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ec (1)}$$

Donde “R” es la resistencia que el material presenta al flujo de la corriente eléctrica expresada en ohmios ( $\Omega$ ), “V” es voltaje expresada en voltios (V), “I” es la intensidad de la corriente expresada en amperios (A). La resistencia de un resistor (objeto a analizar) está en función del tamaño, forma y propiedades de los materiales utilizados,

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Ec (2)}$$

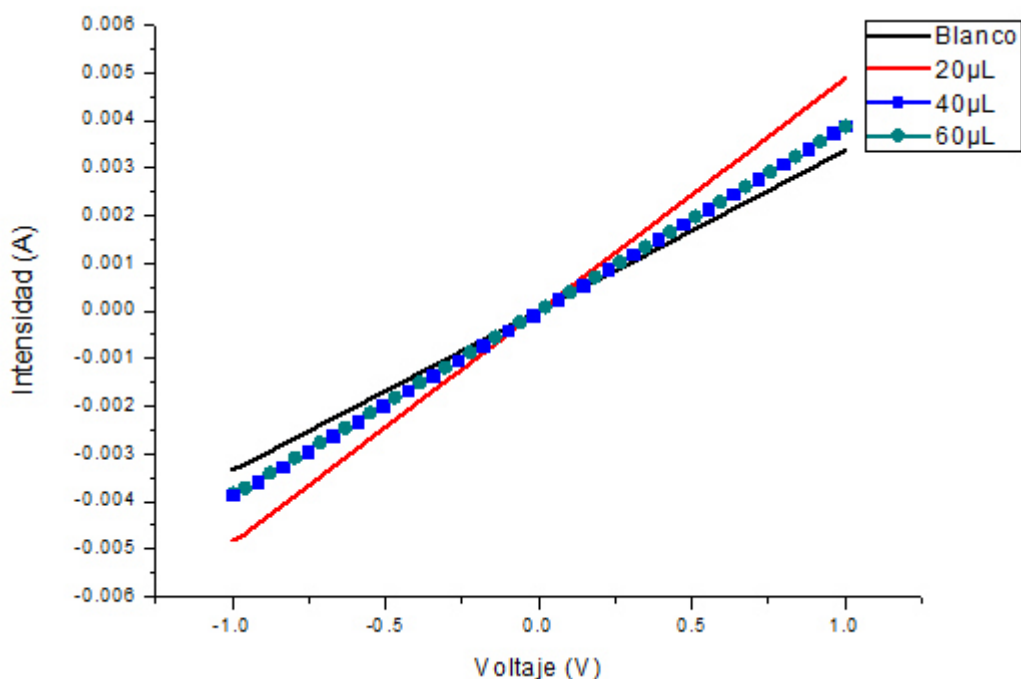
Donde “l” es la longitud en (m), “A” es el área transversal del objeto a medir en ( $\text{m}^2$ ), “ $\rho$ ” es la resistividad eléctrica expresada en ( $\Omega\text{-m}$ ). La magnitud de la resistencia depende de las dimensiones del resistor, así como de la microestructura y de la composición del material; por lo tanto, conociendo con precisión el espesor de la muestra podemos determinar el valor de resistividad del material, permitiendo así compararlo con diferentes materiales para conocer cual permite mayor flujo de corriente, en otras palabras, el flujo de electrones. Es por esto por lo que se procede a determinar la resistividad del material apoyándose de la ecuación (3):

$$\text{Ec (3)} \quad \rho = \frac{(R)(A)}{l} = \frac{(R)(b)(h)}{l} \quad \text{Ec (4)}$$

Donde en su igualdad en la ecuación (4) “b” es la base y “h” es la altura del área a medir, ambos expresados en (m). [56]

#### 4.3.1. Gráfica corriente vs voltaje (I-V) del electrodo de carbono.

La figura 43, muestra una gráfica de corriente vs voltaje (I-V), la cual se obtuvo al realizar un barrido de corriente en todas las muestras. Se puede observar que el voltaje tiene un incremento lineal creciente al aplicar la corriente, corroborando así que el material obedece la ley de ohm. La pendiente de color rojo es la muestra a la cual se le añadió 20  $\mu\text{L}$  de la concentración de nanopartículas de Ag, la cual es mayor comparado con las que no tienen nanopartículas.

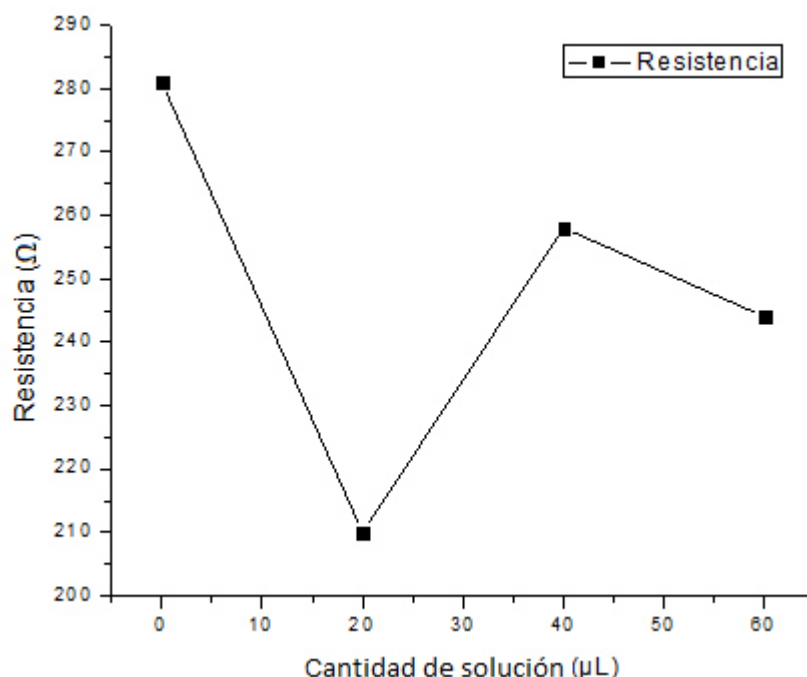


**Figura 43.** Gráfica de intensidad de la corriente vs voltaje (I-V) de los electrodos.

#### 4.3.2. Resistencia eléctrica del electrodo de carbono.

En la gráfica de la figura 44, se puede observar la tendencia de la resistencia eléctrica de los electrodos al ir aumentando el tamaño de muestra. Los valores de resistencia sirven como primera validación del sistema electrodo-nanopartículas, corroborándose en la gráfica una tendencia de disminución. Los valores de resistencia obtenidos son resumidos en la tabla 4, concluyendo que la menor

resistencia presentada es la de las muestras que se le añadieron 20  $\mu\text{L}$  de solución (210  $\Omega$ ), disminuyendo la resistencia del electrodo en un 25.26% comparándola con la muestra blanco (281  $\Omega$ ). Por otra parte, los siguientes dos tamaños de muestras: 40 y 60  $\mu\text{L}$ , disminuyeron un 8.18% y 13.16 % respectivamente.



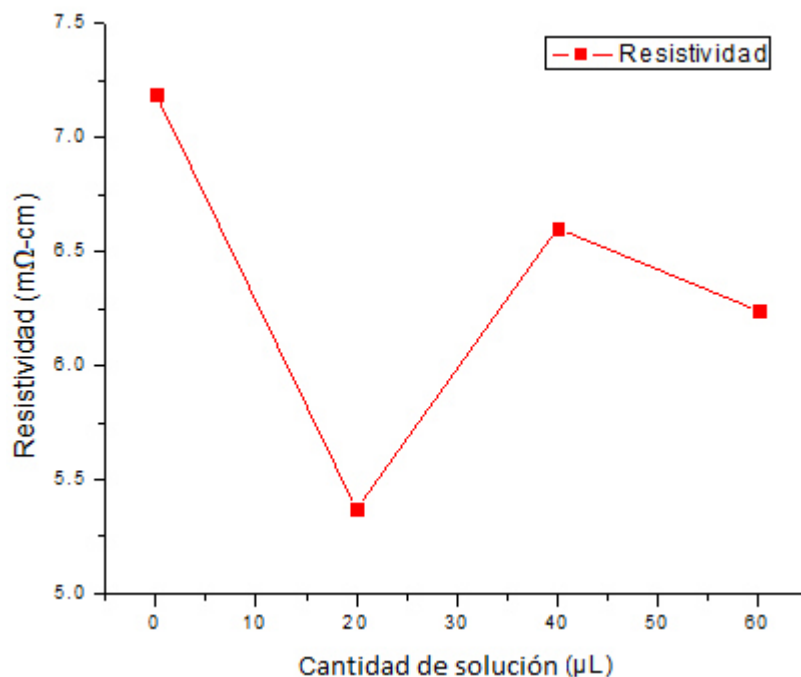
**Figura 44.** Gráfica de resistencia eléctrica de los electrodos de carbono.

#### 4.3.3. Resistividad del electrodo de carbono.

Los valores de resistividad son reportados en la gráfica de la figura 45, con la finalidad de estudiar la influencia que tienen las nanopartículas en las propiedades eléctricas del carbono vítreo obtenido, como se mencionó anteriormente. El valor de espesor utilizado para analizar la resistividad es de 1.28  $\mu\text{m}$ . La tabla 4, resume los resultados de las mediciones, en la cual se determina que hubo una disminución en la resistividad al incorporar las nanopartículas sobre la superficie del carbono vítreo. La cantidad de solución que menor resistividad presentó es la de 20  $\mu\text{L}$ , disminuyendo la resistividad en un 25.31 % (5.37  $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ) respecto a la del electrodo en blanco (7.19  $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ). Por otra parte, los siguientes dos tamaños



de muestras también presentaron un decremento en la resistividad, pero menor a la de 20  $\mu\text{L}$ , 8.2% (6.60  $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ) y 13.21% (6.24  $\text{m}\Omega\text{-cm}$ ) para las cantidades de solución de 40 y 60  $\mu\text{L}$  respectivamente. Estos dos últimos efectos se cree que pueden deberse a que durante el método de deposición por goteo se hizo una deposición de mayor cantidad de alícuotas en la parte interna del electrodo (área de mediciones eléctricas) pudiendo provocar el inicio de aglomeraciones de nanopartículas, formando aglomerados de mayor diámetro en donde se disminuye el área superficial y por ende, conlleva a una menor cantidad de átomos expuestos en la superficie de las nanopartículas, obteniendo así una menor cantidad de electrones para interactuar. Además, al tener aglomeraciones en la superficie del carbono podría presentarse una baja dispersión de nanopartículas, disminuyendo la posibilidad de que un portador de carga (electrón) encuentre una nanopartícula, mostrando así un flujo de electrones más lento.



**Figura 45.** Gráfica de resistividad eléctrica de los electrodos de carbono.

**Tabla 4.** Resistencia ( $\Omega$ ) y resistividad eléctrica ( $m\Omega\text{-cm}$ ) de los electrodos de carbono.

Cantidad de solución	Resistencia ( $\Omega$ )	Resistividad ( $m\Omega\text{-cm}$ )
Electrodo en blanco	281	7.19
<b>Electrodo con 20 <math>\mu\text{L}</math></b>	<b>210</b>	<b>5.37</b>
Electrodo con 40 $\mu\text{L}$	258	6.60
Electrodo con 60 $\mu\text{L}$	244	6.24

Comparando la menor resistividad obtenida en el presente estudio (5.37  $m\Omega\text{-cm}$ ) con las resistividades de carbono derivado de la pirólisis de SU-8 negativo ya reportado en la literatura, en donde utilizaron condiciones similares a las del presente proyecto, hay una disminución. Por ejemplo: para el carbono sometido a 900°C con 1 hora de permanencia a la temperatura máxima de pirólisis muestra una resistividad de 12.2  $m\Omega\text{-cm}$  [13], demostrando que la superficie del carbono vítreo modificado con nanopartículas de plata muestra una menor oposición al flujo de electrones.

## **CAPÍTULO 5. Conclusiones y recomendaciones.**

### **5.1. Conclusiones.**

Derivado de los diversos análisis de los resultados obtenidos en este proyecto de investigación, se mencionan las siguientes conclusiones:

1. De la síntesis química, se obtuvieron nanopartículas de plata (Ag), esto corroborado al encontrar dos distancias interplanares de 2.33 Å y 2.04 Å, pertenecientes a las familias de planos de la plata (111) y (200) respectivamente, además, confirmado por medio de los análisis químicos de EDS del microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Se puede decir que las nanopartículas de plata (Ag) presentan una morfología cuasiesférica, con un diámetro promedio de 5.2 nm. Salvo algunas nanopartículas, se puede concluir que se encuentran en su mayoría bien dispersas.

2. Se corrobora la presencia de nanopartículas de plata (Ag) sobre la superficie de los electrodos de carbono vítreo elaborados mediante fotolitografía y pirólisis. Además, las nanopartículas se distribuyen de una manera dispersa sobre la superficie de los mismos, sin embargo, al ir aumentando la cantidad del tamaño de muestra, podría presentarse el inicio de algunas aglomeraciones.

3. De las mediciones eléctricas, se concluye que la presencia de nanopartículas de plata sobre la superficie de los electrodos de carbono vítreo tienen un efecto positivo en las propiedades eléctricas del material, mostrando una disminución en la resistividad; En otras palabras, presenta menos oposición al flujo de electrones, logrando un incremento de la conductividad eléctrica del carbono vítreo en un 25.31 % para la muestra correspondiente de 20 µL de cantidad de solución de la síntesis de nanopartículas, lo que nos permite decir que la hipótesis del proyecto se cumplió.

## 5.2. Recomendaciones.

1. Se recomienda llevar a cabo una matriz de experimentos modificando el tamaño de muestras en el proceso de deposición por goteo de las nanopartículas, cambiando los tamaños de muestras a 5, 10 y 15  $\mu\text{L}$  de solución de nanopartículas sobre la superficie, esto con la intención de utilizar la menor cantidad de solución para obtener un proceso más rápido y sencillo, además, disminuir la probabilidad de formar aglomeraciones. Realizar caracterizaciones eléctricas y electroquímicas.
2. Se propone realizar un diseño de experimentación en donde se modifique la temperatura máxima de pirolisis de 900 a 1000, 1100 y 1200  $^{\circ}\text{C}$ , para obtener una mayor grafitización, un mayor ordenamiento de los cristales de grafito y, además, hacer deposición de nanopartículas de plata (Ag) sobre la superficie del material y caracterizar tanto propiedades eléctricas como electroquímicas del material.
3. Considerar la síntesis de nanopartículas bimetálicas. Una aleación que muestre un núcleo de cobre (Cu) y una cubierta de plata (Ag) con una morfología cuasiesférica, esto para aprovechar la baja densidad del cobre combinando con la resistencia a la corrosión y la conductividad eléctrica de la plata; nuevamente modificar la superficie del electrodo de carbono y analizar propiedades eléctricas y electroquímicas.
4. Realizar un electrohilado de la fotoresina negativa SU-8 sobre la superficie del electrodo de carbono, posteriormente, someterlo a fotolitografía y pirolisis para obtener así microfibras de carbono sobre la superficie. Esto con el fin de aprovechar el área superficial de las microfibras. Una vez obtenidas las microfibras de carbono, doparlas con nanopartículas metálicas y analizar las propiedades eléctricas y electroquímicas del material.

## Referencias.

1. Madou, M. J. (2002). Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization. CRC press.
2. Adams, T. M., & Layton, R. A. (2009). Introductory MEMS: fabrication and applications (Vol. 70). Springer Science & Business Media.
3. Hsu, T. R. (2008). MEMS and microsystems: design, manufacture, and nanoscale engineering. John Wiley & Sons.
4. Sistemas Microelectromecánicos (MEMS) Parte 1. (s.f). Repositorio digital de la Facultad de Ingeniería – UNAM. Recuperado de: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/jspui/bitstream/132.248.52.100/213/4/A4.pdf>
5. Mounier, E., Troadec, C., Girardin, G., Mouly, J. (2016). Status of the mems industry 2016. *I-micronews*. Recuperado de <https://www.i-micronews.com/reports/mems-sensors-report.html>
6. Foladori, G., y Záyago, E., Sandoval, R., Appelbaum, R., Parker, R. (2013). Colaboración México-Estados Unidos en MEMS/NEMS. *Estudios críticos del desarrollo*. 3(5), 51-81.
7. Wang, C., & Madou, M. (2005). From MEMS to NEMS with carbon. *Biosensors and bioelectronics*, 20(10), 2181-2187.
8. Ranganathan, S., Mccreery, R., Majji, S. M., & Madou, M. (2000). Photoresist-derived carbon for microelectromechanical systems and electrochemical applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(1), 277-282.

9. Wang, C., Taherabadi, L., Jia, G., Madou, M., Yeh, Y., & Dunn, B. (2004). C-MEMS for the manufacture of 3D microbatteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(11), A435-A438.
10. Park, B. Y., Taherabadi, L., Wang, C., Zoval, J., & Madou, M. J. (2005). Electrical properties and shrinkage of carbonized photoresist films and the implications for carbon microelectromechanical systems devices in conductive media. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(12), J136-J143.
11. Kim, J., Song, X., Kinoshita, K., Madou, M., & White, R. (1998). Electrochemical studies of carbon films from pyrolyzed photoresist. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(7), 2314-2319.
12. Microchem. SU-8 2000 Permanent Epoxy Negative Photoresist Processing guidelines for: SU-8 2000.5, SU-8 2002, SU-8 2005, SU-8 2007, SU-8 2010 and SU-8 2015. Recuperado de <http://www.microchem.com/Appl-MEMs-CMEMS.htm>
13. Mardegan, A., Kamath, R., Sharma, S., Scopece, P., Ugo, P., & Madou, M. (2013). Optimization of carbon electrodes derived from epoxy-based photoresist. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8), B132-B137.
14. Wang, C., Jia, G., Taherabadi, L. H., & Madou, M. J. (2005). A novel method for the fabrication of high-aspect ratio C-MEMS structures. *Journal of microelectromechanical systems*, 14(2), 348-358.

15. Pocard, N. L., Alsmeyer, D. C., McCreery, R. L., Neenan, T. X., & Callstrom, M. R. (1992). Feature articles. *Doped glassy carbon: a new material for electrocatalysis. Journal of Materials Chemistry*, 2(8), 771-784.
16. Bhushan, B. (Ed). (2016) *Encyclopedia of nanotechnology* (2<sup>nd</sup> ed., Vol.1). The Netherlands: Springer.
17. Schueller, O. J., Brittain, S. T., & Whitesides, G. M. (1999). Fabrication of glassy carbon microstructures by soft lithography. *Sensors and Actuators A: Physical*, 72(2), 125-139.
18. Hassan, Y. M., Caviglia, C., Hemanth, S., Mackenzie, D. M. A., Alstrøm, T. S., Petersen, D. H., & Keller, S. S. (2017). High temperature SU-8 pyrolysis for fabrication of carbon electrodes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 91-99.
19. Jenkins, G. M., & Kawamura, K. (1976). *Polymeric carbons: carbon fibre, glass and char*. Cambridge University Press.
20. Pierson, H. O. (2012). *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew.
21. Sharma, S., Kamath, R., & Madou, M. (2014). Porous glassy carbon formed by rapid pyrolysis of phenol-formaldehyde resins and its performance as electrode material for electrochemical double layer capacitors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 12-18.
22. Faraday, M. (1857). The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147, 145-181.

23. Feynman, R. P. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 23(5), 22-36.
24. Poole, C. P., & Owens, F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*. Reverté.
25. Booker, R. D., & Boysen, E. (2011). *Nanotechnology for dummies*. John Wiley & Sons.
26. Kattan, P. I., & Books, P. (2011). What is Nano? Surface Area and Volume Appendix: Mathematical Equations Used in This Article References. R.S. Jawaad, K.F. Ali, A.H. Al-Hamdani, "Synthesis of Silver Nano-particles," *ARPJ journal of Engineering and Applied Sciences*, vol.9, no. 4, pp. 586-592, 2014.
27. R.S. Jawaad, K.F. Ali, A.H. Al-Hamdani, "Synthesis of Silver Nano-particles," *ARPJ journal of Engineering and Applied Sciences*, vol.9, no. 4, pp. 586-592, 2014.
28. Al-Marhaby, F. A., & Seoudi, R. (2016). Preparation and characterization of silver nanoparticles and their use in catalytic reduction of 4-Nitrophenol. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 6(01), 29.
29. Zhang, X. F., Liu, Z. G., Shen, W., & Gurunathan, S. (2016). Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*, 17(9), 1534.
30. Tan, K. S., & Cheong, K. Y. (2013). Advances of Ag, Cu, and Ag–Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. *Journal of nanoparticle research*, 15(4), 1537.



31. Pacioni, N. L., Borsarelli, C. D., Rey, V., & Veglia, A. V. (2015). Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles. In *Silver Nanoparticle Applications* (pp. 13-46). Springer International Publishing.
32. La Rosa, A., Yan, M., Fernandez, R., Wang, X., & Zegarra, E. Top-down and Bottom-up approaches to nanotechnology.
33. Pandey, P. A., Bell, G. R., Rourke, J. P., Sanchez, A. M., Elkin, M. D., Hickey, B. J., & Wilson, N. R. (2011). Physical vapor deposition of metal nanoparticles on chemically modified graphene: observations on metal-graphene interactions. *Small*, 7(22), 3202-3210.
34. Coyle, J. P., Gordon, P. G., Wells, A. P., Mandia, D. J., Sirianni, E. R., Yap, G. P., & Barry, S. T. (2013). Thermally robust gold and silver iminopyrrolidates for chemical vapor deposition of metal films. *Chemistry of Materials*, 25(22), 4566-4573.
35. Okumu, J., Dahmen, C., Sprafke, A. N., Luysberg, M., Von Plessen, G., & Wuttig, M. (2005). Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition. *Journal of Applied Physics*, 97(9), 094305.
36. Kibis, L. S., Stadnichenko, A. I., Pajetnov, E. M., Koscheev, S. V., Zaykovskii, V. I., & Boronin, A. I. (2010). The investigation of oxidized silver nanoparticles prepared by thermal evaporation and radio-frequency sputtering of metallic silver under oxygen. *Applied Surface Science*, 257(2), 404-413.
37. Song, K. C., Lee, S. M., Park, T. S., & Lee, B. S. (2009). Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(1), 153-155.

38. Huang, H. H., Ni, X. P., Loy, G. L., Chew, C. H., Tan, K. L., Loh, F. C., ... & Xu, G. Q. (1996). Photochemical formation of silver nanoparticles in poly (N-vinylpyrrolidone). *Langmuir*, 12(4), 909-912.
39. Ahlawat, D. S., Kumari, R., Rachna, & Yadav, I. (2014). Synthesis and Characterization of Sol–Gel Prepared Silver Nanoparticles. *International Journal of Nanoscience*, 13(01), 1450004.
40. Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 5(1).
41. Tolaymat, T. M., El Badawy, A. M., Genaidy, A., Scheckel, K. G., Luxton, T. P., & Suidan, M. (2010). An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: a systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the Total Environment*, 408(5), 999-1006.
42. Creighton, J. A., Blatchford, C. G., & Albrecht, M. G. (1979). Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 75, 790-798.
43. Polte, J., Tuaeov, X., Wuthschick, M., Fischer, A., Thuenemann, A. F., Rademann, K., ... & Emmerling, F. (2012). Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: analogies and differences to the growth of gold nanoparticles.

44. Pacioni, N. L., Borsarelli, C. D., Rey, V., & Veglia, A. V. (2015). Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles. In *Silver Nanoparticle Applications* (pp. 13-46). Springer International Publishing.
45. Du, R., Ssenyange, S., Aktary, M., & McDermott, M. T. (2009). Fabrication and characterization of graphitic carbon nanostructures with controllable size, shape, and position. *Small*, *5*(10), 1162-1168.
46. Sharma, C. S., Katepalli, H., Sharma, A., & Madou, M. (2011). Fabrication and electrical conductivity of suspended carbon nanofiber arrays. *Carbon*, *49*(5), 1727-1732.
47. Sharma, S., Sharma, A., Cho, Y. K., & Madou, M. (2012). Increased graphitization in electrospun single suspended carbon nanowires integrated with carbon-MEMS and carbon-NEMS platforms. *ACS applied materials & interfaces*, *4*(1), 34-39.
48. Maitra, T., Sharma, S., Srivastava, A., Cho, Y. K., Madou, M., & Sharma, A. (2012). Improved graphitization and electrical conductivity of suspended carbon nanofibers derived from carbon nanotube/polyacrylonitrile composites by directed electrospinning. *Carbon*, *50*(5), 1753-1761.
49. Canton, G., Do, T., Kulinsky, L., & Madou, M. (2014). Improved conductivity of suspended carbon fibers through integration of C-MEMS and electro-mechanical spinning technologies. *Carbon*, *71*, 338-342.
50. Kim, H. J., Joo, Y. H., Lee, S. M., & Kim, C. (2014). Characteristics of photoresist-derived carbon nanofibers for Li-ion full cell electrode. *Trans. Electr. Electron. Mater*, *15*, 265-269.

51. Orbaek, A. W., McHale, M. M., & Barron, A. R. (2014). Synthesis and characterization of silver nanoparticles for an undergraduate laboratory. *Journal of Chemical Education*, 92(2), 339-344.
52. Hochberg, J., & Foster, P. (2006). Four point probe I–V electrical measurements using the Zyvex test system employing a Keithley 4200, Zyvex Corporation.
53. Rodriguez, E., & Cesar, J. (2016). Mediciones eléctricas por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaico.
54. Becherer, G., & Ifland, R. (1954). Über eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten von Silber nach dem Rückstrahlverfahren. *Naturwissenschaften*, 41(20), 471-471.
55. Dubgen, R. (1985). Glassy Carbon-A Material for Use in Analytical Chemistry. Sigri Corporation, 1-4.
56. Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (2006). *The science and engineering of materials*. Toronto: Thomson.

## Lista de Figuras.

1. Microengrane en la punta de la pierna de una hormiga.
2. Previsión del mercado MEMS en USD.
3. Pasos de un proceso simple de fotolitografía.
4. Modelo propuesto de la estructura del carbono vítreo.
5. Esquema de la estructura de hibridaciones  $sp^2$  del grafito.
6. Esfera de radio igual a 1 metro.
7. Esfera de radio igual a 100 nm.
8. Tipos de enfoques de síntesis de nanopartículas.
9. Mecanismo de crecimiento de nanopartículas de plata (Ag) por reducción química.
10. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.
11. Diagrama de flujo para el grabado de patrón por el método de fotolitografía.
12. Tratamiento de sustrato.
13. Grafica del espesor de fotoresina SU-8 2007 vs velocidad de giro.
14. Recubrimiento de la oblea de Si/SiO<sub>2</sub> con la fotoresina SU-8 2007.
15. Tratamiento térmico suave.
16. Diseño y dimensiones de la máscara y electrodo.
17. Equipo de radiación UV.
18. Tratamiento térmico pos-exposición.
19. Revelado del patrón SU-8 2007.
20. Limpieza y secado.

21. Tratamiento térmico fuerte.
22. Horno de pirolisis.
23. Gráfica de temperaturas y tiempos del proceso de pirolisis.
24. Electrodo de carbono elaborado por fotolitografía y pirolisis.
25. Mezcla de sal metálica precursora y agente estabilizador.
26. Reducción química de la sal metálica al adicionar el agente reductor.
27. Cambio de color de la solución de reacción asociado con la formación de nanopartícula de plata.
28. Equipo de centrifugación.
29. Deposición por goteo de nanopartículas en los electrodos de carbono.
30. Microscopio electrónico de transmisión.
31. Microscopio electrónico de barrido.
32. Equipos para mediciones eléctricas.
33. Diagrama eléctrico para la medición de cuatro puntas.
34. Imágenes de la caracterización cristalográfica de una nanopartícula de plata (Ag) de 7.9 nm.
35. Imágenes de la caracterización cristalográfica de una nanopartícula de plata (Ag) de 6.5 nm.
36. Análisis elemental por medio de espectroscopia de rayos-X de energía dispersa.
37. Análisis elemental por medio de espectroscopia de rayos-X de energía dispersa.
38. Distribución de tamaños de nanopartículas.

39. Caracterización morfológica de nanopartículas mediante HAADF-STEM.
40. Micrografía de la superficie del electrodo de carbono (sin nanopartículas).
41. Espesor final del electrodo.
42. Análisis elemental y mapas de rayos-X de la superficie del electrodo.
43. Gráfica de intensidad de la corriente vs voltaje (I-V) de los electrodos.
44. Gráfica de resistencia eléctrica de los electrodos de carbono.
45. Gráfica de resistividad eléctrica de los electrodos de carbono.

#### **Lista de tablas.**

1. Propiedades físicas de la resina SU-8 (valores aproximados).
2. Materiales utilizados en la síntesis de nanopartículas de plata (Ag).
3. Matriz de experimentación.
4. Resistencia ( $\Omega$ ) y resistividad eléctrica ( $\Omega\cdot m$ ) de los electrodos de carbono.