

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO PARA MEJORAR
PROPIEDAD DE CONDUCCIÓN ELÉCTRICA DE UN ELECTRODO
BASE CARBONO VÍTREO FABRICADO POR PIRÓLISIS**

PRESENTA

ING. RAÚL DE JESÚS REYES MONTES

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

FEBRERO, 2020

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



TESIS

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO PARA MEJORAR
PROPIEDAD DE CONDUCCIÓN ELÉCTRICA DE UN ELECTRODO
BASE CARBONO VÍTREO FABRICADO POR PIRÓLISIS**

PRESENTA
ING. RAÚL DE JESÚS REYES MONTES

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

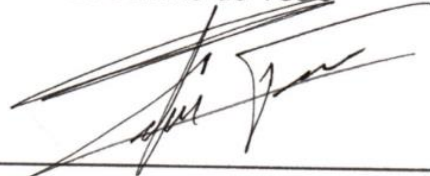
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO,

FEBRERO, 2019

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis de Nanopartículas de Oro para Mejorar Propiedad de Conducción Eléctrica de un Electrodo Base Carbono Vítreo Fabricado por Pirólisis" realizada por el alumno Raúl de Jesús Reyes Montes, con número de matrícula 1559661, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales.

El Comité de Tesis



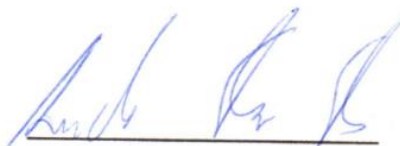
Dr. Alejandro Torres Castro

Director



Dr. Antonio Garcia Loera


Revisor



Dr. Arnoldo Salazar Soto

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado



SIME

DEDICATORIA:

A MI FAMILIA, A MI NOVIA Y A MIS
AMIGOS.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico y social brindado durante los 2 años de la beca nacional para el estudio de posgrado.

Al Dr. Alejandro Torres Castro por todo el conocimiento compartido, su tiempo invertido y sobre todo su apoyo durante los dos años de esta investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de ingeniería Mecánica y Eléctrica, en las cuales tuve la oportunidad de estudiar el posgrado y donde siempre se brindó apoyo para el uso de equipos e instalaciones para concluir el proyecto de investigación.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por el apoyo para el uso de sus instalaciones.

Al Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) por darme la oportunidad de utilizar sus equipos e instalaciones.

Al Dr. Arnoldo Salazar, Dr. Sergio Omar y Dr. Antonio García Loera por el apoyo brindado, sus consejos y el conocimiento transmitido durante la realización del proyecto.

A mis maestros del programa del posgrado por todo su apoyo y por compartir sus conocimientos.

A mis compañeros, por su apoyo y comprensión durante la maestría.

Agradecimientos especiales a mi familia, a mis padres, a mis hermanos, a mis abuelos, a mi novia Arizbeth, y a todas las personas que siempre me apoyaron en el trayecto de esta maestría, gracias por sus consejos y sus enseñanzas y sobre todo el cariño y la fuerza que me han dado para terminar este proyecto.

INDICE

	Página
RESUMEN	9
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES, MOTIVACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	12
1.1 Antecedentes.....	12
1.2 Motivación del proyecto	17
1.3 Hipótesis.....	17
1.4 Objetivos.....	18
1.4.1 Objetivo general.	18
1.4.2 Objetivos específicos.	18
CAPÍTULO 2 MARCO TEORICO.	19
2.1 Nanotecnología y conceptos básicos.....	19
2.2 Clasificación y características de los nanomateriales.....	20
2.3 Aplicaciones principales de los nanomateriales	21
2.4 Nanopartículas de Oro (AuNP's).....	22
2.4.1 La copa de Lycurgus	24
2.5 Métodos de Síntesis para las nanopartículas de oro.....	25

2.6 Sistemas microelectromecánicos (MEMS).....	27
2.7 Sistemas microelectromecánicos base carbono (C-MEMS).....	30
2.7.1 Carbono Vítreo	32
2.7.2 Proceso de fabricación estándar de los C-MEMS.	34
2.7.2.1 Fotolitografía	34
2.7.2.2 Fotoresina SU-8	36
2.7.2.3 Pirólisis.....	37
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	38
3.1 Síntesis de nanopartículas de oro (Au).	38
3.2 Fotolitografía.....	40
3.3 Pirólisis	48
3.4 Modificación de los electrodos de carbono	51
3.5 Técnicas de Caracterización.....	55
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES	63
4.1 Fabricación de electrodos de carbono	63
4.2 Caracterización de nanopartículas de oro mediante el microscopio electrónico de transmisión TEM.....	65
4.3 Caracterización de electrodos de carbono con nanopartículas de oro en su superficie	72

4.4 Caracterización de electrodos fabricados con nanocomposito (SU-8 + AuNP's)	76
4.5 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS).....	79
4.6 Caracterización eléctrica de los electrodos de carbono vítreo.....	80
4.6.1 Resistencia eléctrica de electrodos de carbono vítreo con nanopartículas de oro en su superficie.....	80
4.6.2 Resistencia eléctrica de electrodo de carbono vítreo fabricado con el nanocomposito (SU8+ AuNP's)	82
CAPÍTULO 5 Conclusiones y Recomendaciones.....	87
5.1 Conclusiones	87
5.2 Recomendaciones	88
REFERENCIAS	89
Lista de Figuras.....	95
Lista de Tablas	98

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo de tesis es la síntesis de nanopartículas (NPs) de oro (Au) en forma cuasiesférica y con tamaño aproximado de 20 nanómetros (nm) de diámetro, para realizar su deposición en la superficie de electrodos de carbono vítreo, y así mejorar la conductividad eléctrica de los electrodos. Las nanopartículas se sintetizaron mediante el método de reducción química más específicamente con el método de Turkevich, que consiste en la reducción de iones de Au^{+3} a iones Au^0 por medio de un agente reductor como el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) y un agente precursor como el ácido tetracloráurico (HAuCl_4). Los electrodos de carbono vítreo fueron fabricados mediante dos procesos, el primer proceso es el de fotolitografía el cual consta de 7 pasos principales como lo es: la limpieza del sustrato, el recubrimiento del sustrato con la fotoresina SU-8, tratamiento térmico suave, exposición a la radiación UV, tratamiento térmico post-exposición, revelado y tratamiento térmico final. El segundo proceso es el de pirólisis en el que se realiza un tratamiento termoquímico a un producto orgánico que está basado en carbono, en este caso la fuente precursora de carbono es la fotoresina SU-8 2007, la cual es muy utilizada en los procesos de fotolitografía de películas con espesores muy delgados y además con la cual se pueden crear estructuras de una alta relación de aspecto sin perder resolución. Una vez sintetizadas las nanopartículas de oro y fabricados los electrodos de carbono vítreo se realizaron dos procesos de incorporación de las nanopartículas de oro a los electrodos de carbono vítreo, el primer proceso para depositar las nanopartículas en la superficie del electrodo y el segundo proceso para incorporar las nanopartículas en el interior del electrodo. Para la deposición en la superficie de los electrodos se utilizó el método de drop casting que consiste en calentar el target o el electrodo de carbono vítreo y agregar las nanopartículas por goteo a la superficie y dejar que se evapore el solvente para que se tenga una buena dispersión de las nanopartículas sobre la superficie. La deposición en la superficie de los electrodos se llevó a cabo en las cantidades de $5 \mu\text{l}$, $10 \mu\text{l}$, $15 \mu\text{l}$ y $20 \mu\text{l}$. En el diseño

experimental para la incorporación de nanopartículas en el interior de los electrodos se optó por realizar un nanocomposito de nanopartículas de oro mezclado con la fotoresina SU-8 2007 y fabricar electrodos con este nanocomposito para medir su conductividad eléctrica. Para la realización del nanocomposito se mezclaron directamente nanopartículas de oro de diámetro 20 nm aproximadamente con la fotoresina SU-8 en un porcentaje en volumen de 50-50 %. Una vez obtenida la mezcla se le realizó un baño ultrasónico para mejorar la dispersión de las nanopartículas en el medio y después se sometió al proceso de fotolitografía y pirólisis para finalmente obtener el electrodo de carbono con nanopartículas de oro. Estas NPs se caracterizaron mediante microscopia electrónica de transmisión por el modo STEM por sus siglas en inglés (Scanning Transmission Electron Microscopy), con lo cual se determinó que las NPs presentan una morfología cuasi esférica, en el mismo análisis se empleó el modo de campo brillante para observar la estructura cristalina de las nanopartículas, su diámetro y mediante software GATAN de procesamiento de imágenes conocer las distancias interplanares de los cristales. Los electrodos de carbono se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido mediante el modo de electrones secundarios (SE) el cual nos permite obtener información de la superficie del electrodo. Además se utilizó el modo de espectroscopia de energía dispersa (EDS) para hacer un análisis semi-cuantitativo de la composición química del electrodo. La conductividad eléctrica de los electrodos se calcula empleando la ecuación matemática de la conductividad eléctrica $\sigma = \frac{1}{\rho}$ obteniendo el valor de ρ (resistividad eléctrica) de la ecuación matemática de la resistividad eléctrica $R = \rho \frac{l}{A}$ donde la R (resistencia eléctrica) se obtendrá de las mediciones eléctricas realizadas. Las mediciones eléctricas se obtuvieron con un óhmetro y se confirmaron con un análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica. El resultado de la síntesis de nanopartículas es favorable ya que se lograron obtener partículas de oro con una distribución estrecha entre 19 y 21 nm y con una morfología cuasi-esférica, en las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de transmisión se puede apreciar el ordenamiento de alto alcance de los átomos en las nanopartículas y se calcularon

sus distancias interplanares las cuales coinciden con las ya reportadas en la literatura para el Au con una distancia interplanar de 2.03 Angstrom (\AA) para el plano (100) y de 2.35 \AA para el plano (111). Las nanopartículas presentan el efecto óptico de absorción plasmónica y se corrobora mediante un análisis de espectroscopia UV-VIS, donde el espectro generado se compara con los ya reportados para nanopartículas de morfología esférica y de rangos similares.

Los electrodos de carbono vítreo fueron fabricados de manera satisfactoria con una longitud aproximada de 17 mm y un espesor de 2.55 micrómetros (μm) el cual se midió mediante la técnica de electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido (SEM), además este dato sirvió para realizar los cálculos de resistividad eléctrica de los electrodos. Los electrodos de carbono vítreo obtenidos mediante el nanocomposito SU-8 + AuNP's tienen una longitud de 12 milímetro (mm) aproximadamente y el espesor que se obtuvo en la medición fue de 6.61 μm . La dispersión de las nanopartículas en la superficie de los electrodos de carbono se analizó mediante SEM en el modo de electrones secundarios, las imágenes obtenidas muestran una correcta dispersión de las nanopartículas de oro aunque se pueden presentar algunas aglomeraciones puede afectar la conductividad eléctrica del electrodo. Finalmente se concluye con los cálculos y mediciones eléctricas realizadas en los electrodos de carbono, que las nanopartículas de Au mejoran la conductividad eléctrica, sin embargo las aglomeraciones de nanopartículas no permiten que concentraciones de 15 μL y 20 μL tengan una mejora notable en comparación de las cantidades de 5 μL y 10 μL en la cual si se presenta una mejora notable y se alcanzan valores de resistividad eléctrica de aproximadamente 5.44 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ que comparada con el blanco que tiene una resistividad eléctrica de 7.79 $\text{m}\Omega\text{-cm}$ se comprueba una disminución del 30.17 %.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES, MOTIVACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

1.1 Antecedentes

El estudio de los electrodos de carbono y su constante mejora es un tema de gran interés para la comunidad de la microelectrónica, en este capítulo se presentan algunos trabajos en los cuales se estudiaron las mejoras de las propiedades del carbono para aplicaciones en C-MEMS.

J. Kim y sus colaboradores [1], estudiaron en 1998 las propiedades eléctricas y electroquímicas de películas de carbono, obtenidas mediante fotoresistencias positivas las cuales por medio de procesos de fotolitografía pueden generar microestructuras y por pirólisis convertirlas a microestructuras de carbono que pueden servir como microelectrodos para baterías, capacitores y MEMS. Los resultados obtenidos en su trabajo y los reportados por Schueller y colaboradores [2] indicaron que las propiedades eléctricas de las películas de carbono se pueden controlar variando las temperaturas de la pirólisis. Las propiedades electroquímicas de las películas de carbono obtenidas presentaron un rango de potencial similar a electrodos de carbono vítreo en las mismas condiciones, por lo tanto concluyeron que las películas obtenidas tienen la misma respuesta electroquímica que el carbono vítreo.

S. Ranganathan en el año 2000 [3], realizó una investigación similar a la ya reportada por Kim para las películas de carbono agregando el encogimiento del espesor de la película antes y después de la pirólisis. Los resultados obtenidos y estudios ya reportados indicaron que el encogimiento del espesor de la película de carbono se debía por la temperatura de pirólisis y la atmósfera de curado, obteniendo el mayor encogimiento a 1100 °C en una atmósfera de nitrógeno.

En 2004 Chunlei Wang y colaboradores [4], demostraron que los sistemas micro electromecánicos C-MEMS, en los cuales fotorresistencias con patrones son pirolizadas en un ambiente inerte a altas temperaturas, constituyen un fuerte enfoque para construir matrices de microelectrodos de carbono 3D para aplicaciones de micro baterías. En su trabajo lograron obtener con éxito postes de electrodos con una relación de aspecto de 10:1 utilizando la fotorresistencia SU-8.

En 2005 B.Y. Park y sus colaboradores [5], utilizaron las fotoresinas SU-8 (negativa) y AZ P4620 (positiva) para fabricar las películas de carbono, su principal objetivo era estudiar la resistividad de las películas variando la temperatura y el espesor. Los resultados indican que la resistividad de las películas de carbono tiene una fuerte dependencia con su espesor a temperaturas bajas pero a temperaturas altas por arriba de los 1000 °C no se presenta esa dependencia.

En 2005 Chung Wang en colaboración con M. Madou y Kartikeya Malladi [6] desarrollaron un proceso de fabricación de C-MEMS utilizando litografía por haz de electrones con el objetivo de tener una mayor uniformidad en las estructuras de carbono obtenidas. Entre las estructuras que pudieron crear de una manera satisfactoria se encuentran puentes, redes y cilindros. Estas estructuras tienen un enorme potencial en el desarrollo de nuevos biosensores, ya que pueden funcionalizarse para interactuar con diferentes biomoléculas para detectar la unión molecular, por ejemplo, ADN, proteínas con alta sensibilidad y selectividad.

En 2006 G. Turon Teixidor, Ch. Wang y M. Madou [7], presentan la fabricación de microelectrodos de carbono para aplicaciones en baterías de ión litio. En su trabajo proponen nuevas geometrías que se comportan más estables durante el encogimiento que se da por la pirólisis. Además proponen el crecimiento de las estructuras de carbono sobre láminas de cobre sustituyendo a los wafers de silicio ya reportados.

En 2008 Teixidor [8] continúa su investigación en microelectrodos para baterías, en este trabajo propone nuevos arreglos de los electrodos y además propone la

fabricación de un electrodo híbrido con la adición de microperlas de meso-carbono, o MCMB a los electrodos obtenidos por pirólisis. La hipótesis planteada era que el electrodo mejoraría su capacidad total y se mejoraría la cinética de la reacción de intercalación de los electrodos. Finalmente concluyeron que la adición de las partículas MCMB mejora notablemente la capacidad reversible de los electrodos pero tiene un bajo rendimiento en la velocidad de reacción de intercalación de los electrodos.

En 2009, *Rongbing Du* y colaboradores [9], 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. En el estudio 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 [10] en 2010, proponen un nuevo método para la fabricación de C-MEMS y dispositivos microfluidicos de carbono. La técnica consiste en la miniaturización de un patrón maestro mediante un micromoldeo repetido y su posterior secado de un gel de resorcinol-formaldehído (RF) el cual es un material precursor para las estructuras de carbono obtenidas por pirólisis y para la creación de moldes se utilizó el elastómero termo curable (PDMS), el cual se divide en 2 partes, la base y el agente de curado, los cuales se mezclan en una relación molar de 10:1. Concluyen que a partir de un patrón maestro en PDMS, el método propuesto replica la geometría de la estructura maestra en una escala que de aproximadamente un 60% más pequeña que la estructura original, lo que permite la miniaturización de un orden de magnitud aproximadamente en tres ciclos de replicación en gel y secado.

En 2013 A. Mardegan y col. [11], presentaron la optimización de electrodos de carbono derivados de una fotoresina negativa (SU-8). Su principal objetivo era obtener un electrodo con una menor resistividad modificando los parámetros de fabricación entre ellos la temperatura máxima de pirólisis en un rango desde 800 °C hasta 1000°C, el tiempo de permanencia en el horno a la temperatura máxima

en 1, 4 y 8 horas. Los resultados demuestran que la menor resistividad se obtiene a 1000°C en un tiempo de 1hr y a 900°C en un tiempo de permanencia de 4 horas presenta un comportamiento electroquímico casi ideal.

En 2013 Shuang Xi y colaboradores [12] desarrollaron un biosensor amperométrico de glucosa con un electrodo de carbono (C-MEMS) modificando su superficie con nanotubos de carbono. Para la fabricación de este, utilizaron la metodología por fotolitografía de la fotoresina SU-8 y emplearon la pirólisis para la modificación de la superficie. En este estudio el líquido revelador se mezcló con los nanotubos de carbono, esto con la finalidad de que los nanotubos se adhieran al patrón y después realizar la etapa de pirólisis. Los resultados experimentales demuestran que la sensibilidad del C-MEMS modificado con nanotubos de carbono es 50 veces mayor comparada al sensor C-MEMS. Esto se explicaría por la gran área superficial de los nanotubos que da lugar a una mayor área de reacción la cual incrementa la sensibilidad del electrodo.

En 2017 Hassan y colaboradores [13] presentan un desarrollo experimental para evaluar las propiedades eléctricas y electroquímicas de electrodos de carbono fabricados por pirólisis a alta temperatura. Para la fotolitografía utilizó la fotoresina SU-8, para la pirólisis se utilizaron dos variables principales: la rampa de calentamiento, y el tiempo de permanencia a su máxima temperatura. La temperatura fue de 1100°C la cual es considerada de alta temperatura comparadas a las ya utilizadas en metodologías similares. Los resultados demuestran que las mejores propiedades se obtuvieron empleando una rampa de calentamiento de 50 °C/min en un tiempo de 5 horas a 1100 °C, con esto se asegura una estructura de carbono de alto grado grafitico.

En 2017 Pramanick [14], presenta un método simple y económico para fabricar microfibras de carbono huecas a partir de cabello humano utilizando tecnología C-MEMS. En su trabajo detalla proceso C-MEMS basado en la fotorresistencia SU-8 y el procedimiento de fabricación para sólidos de alta relación de aspecto y estructuras SU-8 huecas y los parámetros para su pirólisis. Con este método

utilizando el cabello humano abre una variedad de aplicaciones con un bajo costo de fabricación.

Para el 2018 Pramanick y colaboradores [15], estudian los parámetros y condiciones principales del proceso de pirólisis para la fabricación de electrodos de carbono, en cuyo trabajo reporta la temperatura óptima máxima de pirólisis, velocidad de calentamiento y flujo de nitrógeno, para mantener un ambiente inerte y no destruir las microestructuras generadas. Pramanick propone que los parámetros óptimos para obtener una estructura de carbono de buena calidad son: temperatura máxima de pirólisis de 900°C, velocidad de rampa de temperatura de 5°C / min y velocidad de flujo de nitrógeno de 6 l / min.

Del análisis de los antecedentes aquí presentados podemos concluir que las propiedades eléctricas y electroquímicas de los electrodos fabricados por fotolitografía y pirólisis tienen una gran dependencia en el proceso de pirólisis, en donde los parámetros principales que podemos encontrar son la temperatura máxima, la velocidad de la rampa de calentamiento y el tiempo de permanencia en la temperatura máxima. Otros parámetros que afectan estas propiedades son el espesor del electrodo obtenido y el precursor utilizado, esto es debido a la estructura que se obtiene ya que puede ser una estructura grafitica y con esto incrementar su conductividad eléctrica.

1.2 Motivación del proyecto

Desde la miniaturización del transistor y con el paso del tiempo las de los demás componentes electrónicos se han logrado grandes avances tecnológicos, que benefician el sector científico, industrial y finalmente a la sociedad. Recientemente se ha encontrado que la fabricación de sistemas micro electromecánicos base carbono, también llamados C-MEMS, otorgan buenas propiedades eléctricas y mecánicas, además, tiene un potente enfoque a la micro fabricación a gran escala. A su vez la nanotecnología y su desarrollo, donde nuevas propiedades de materiales a escala nanométrica que cambian con respecto a los materiales en masa siguen surgiendo, abriendo muchos campos de investigación tales como las nanopartículas de oro de las cuales se han descubierto propiedades ópticas y fototérmicas que son intrínsecas a su tamaño nanométrico y que no se presentan en el estado macroscópico, por cual en este trabajo se busca estudiar las propiedades eléctricas del oro en estado nanométrico y combinarlo con los sistemas microelectromecánicos para obtener electrodos de base carbono con propiedades eléctricas mejoradas y así crear una posible aplicación en micro y nanocomponentes electrónicos.

1.3 Hipótesis

Las partículas de oro en la escala nanoscópica en el rango de 18 a 22 nm mantienen sus propiedades eléctricas y cuando están dispersas en una película delgada de carbono vítreo mejoran la conducción eléctrica de la película delgada.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general.

Obtener películas delgadas de carbono vítreo mediante el proceso C-MEMS y mejorar su conductividad eléctrica con la dispersión de nanopartículas de oro de 20 nm dentro y sobre la superficie de la película delgada para que permita un incremento en el transporte de electrones.

1.4.2 Objetivos específicos.

- 1.- Sintetizar nanopartículas de oro con el método de Turkevich para controlar la forma y tamaño de las nanopartículas de oro.
- 2.- Caracterizar las nanopartículas de Au por microscopía electrónica de transmisión.
- 3.- Lograr una dispersión sin aglomeraciones de las nanopartículas en la superficie y dentro de los electrodos de carbono.
- 4.- Caracterizar las nanopartículas y electrodos de carbono vítreo por microscopía electrónica barrido.
- 5.- Caracterización eléctrica de los electrodos con las nanopartículas de oro dispersas a través de un óhmetro y mediante la técnica de espectroscopía de impedancia.
- 6.- Analizar y correlacionar los resultados de la caracterización para generar un nuevo conocimiento de las propiedades obtenidas.

CAPÍTULO 2 MARCO TEORICO.

2.1 Nanotecnología y conceptos básicos.

La nanotecnología es un término sobre el cual existen muchas definiciones, una de las más empleadas versa sobre: la ciencia que aborda el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas de control de forma y tamaño nanométricos, donde el tamaño nanométrico se puede establecer que va desde 1 nanómetro (nm) hasta 100 nm en cualquier dimensión de cualquier estructura.[16,17] En los últimos años se busca reconocer las propiedades de los materiales a escala nanométrica y entender el mecanismo de funcionamiento de estas. Se han reportado diversas propiedades que cambian con respecto a los materiales en bulto, algunos ejemplos de ellas son las temperaturas de fusión, la conductividad eléctrica y térmica, las propiedades mecánicas, químicas y físicas principalmente.

Estos cambios en las propiedades se deben principalmente a la una gran cantidad de átomos en la superficie por unidad de volumen, la relación de átomos de la superficie y átomos interiores puede cambiar drásticamente si el objeto macroscópico se divide en partes pequeñas, esto quiere decir que un número mayor de átomos se situaran en la superficie del material, por lo cual se esperaran cambios importantes en las propiedades de la nanoestructura.

Lo anterior se puede resumir en la figura 1.1 donde se demuestra que mientras más pequeño es el diámetro del clúster, el porcentaje de átomos en la superficie aumenta considerablemente, para un clúster de diámetro de 7 nm el porcentaje

de átomos en la superficie es de 35%, y para un clúster de 1.2 nm su porcentaje de átomos en la superficie es de 76%.

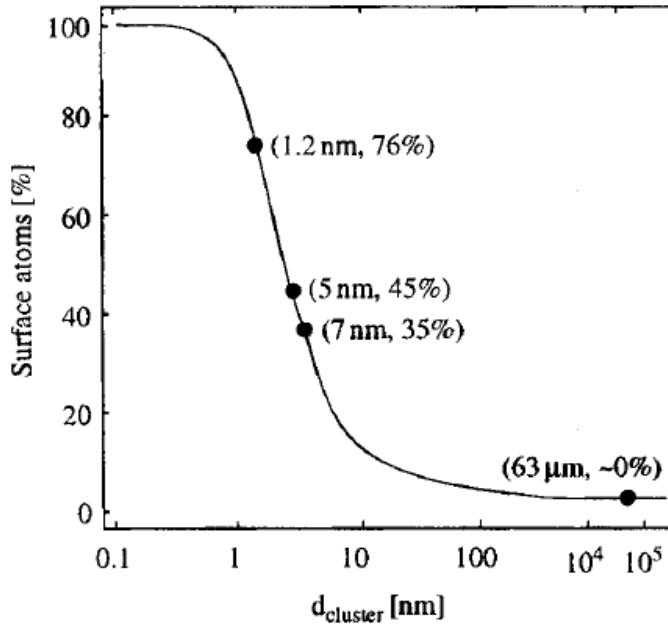


Figura 2.1 Porcentaje de cambio de los átomos de la superficie de un clúster de paladio con respecto a su diámetro [17].

2.2 Clasificación y características de los nanomateriales

Dentro de los nanomateriales existen diversas clasificaciones de la cual destacamos la clasificación por sus dimensiones espaciales. Atendiendo a su aspecto dimensional, se clasifican en cuatro grupos: Cero dimensional (0D), Uni-dimensional (1D), Bi-dimensional (2D) y nanomateriales especiales.

Un ejemplo muy claro de la dimensionalidad y de lo que influye a la hora de determinar las propiedades del material son los materiales basados en carbono sp^2 , donde los fullerenos son cero-dimensional, los nanotubos de carbono son uni-dimensional, el grafeno es bi-dimensional y el grafito es 3D ya que sus 3 dimensiones son mayores a los 100 nm.

En los nanomateriales 0D básicamente las 3 dimensiones (x,y,z) se encuentran por debajo de los 100 nm, y son conocidos como nanomateriales puntuales o

nanopartículas. En este grupo se encuentran las nanopartículas, nanocristales y nanoclusters [18].

El término nanopartícula se utiliza generalmente para definir todas las nanoestructuras 0D (sin importar la morfología). Las nanopartículas pueden ser de origen natural, semiconductoras, metálicas, óxidos, fulerenos o puntos cuánticos. Sin embargo, una definición más exacta de nanopartícula es la de una nanoestructura amorfa o semicristalina, cuyo tamaño oscila de 1 nm a 100 nm.

Las nanopartículas pueden ser clasificadas como orgánicas e inorgánicas, en la figura 1.2 se muestra la clasificación y algunos ejemplos de las NPs más estudiadas actualmente. Se dice que son orgánicas ya que están formadas por moléculas a base de carbono, estas moléculas suelen ser grandes, complejas y muy diversas [19].

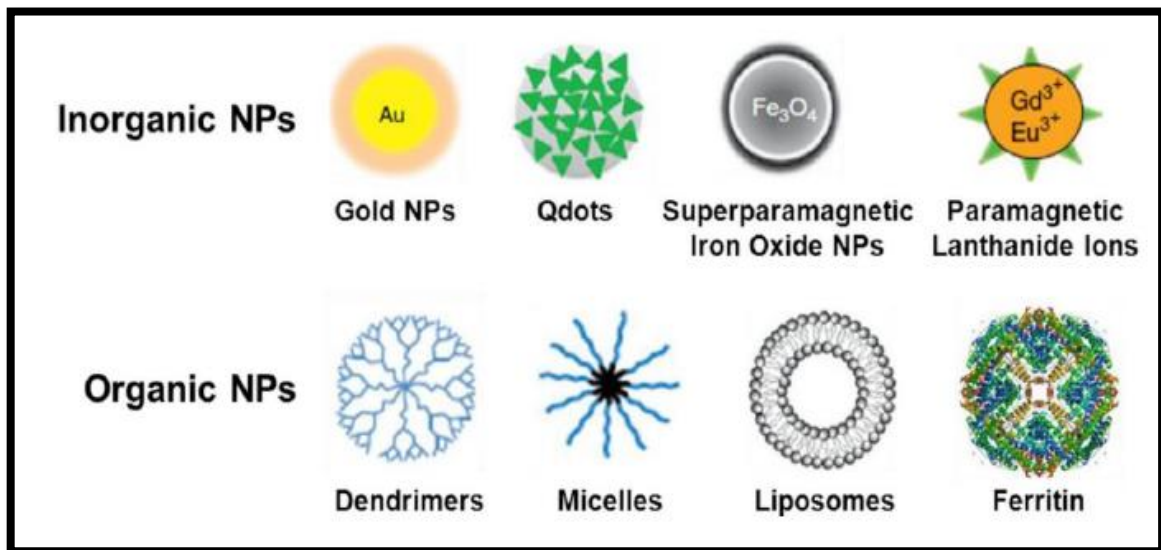


Figura 2.2 Clasificación Orgánica e Inorgánica de las nanopartículas [20]

2.3 Aplicaciones principales de los nanomateriales

Como lo definimos en la sección 1.1 la nanotecnología trata con el diseño y el desarrollo de nanomateriales, que serán utilizados en múltiples aplicaciones.

Actualmente los nanomateriales se están aplicando en muchas áreas tales como la medicina, la industria, la electrónica, el medio ambiente y en la ropa principalmente.

En este proyecto se trabaja con un material nanométrico: nanopartículas de oro. Estas NPs metálicas han sido muy estudiadas y tienen muy buenas propiedades eléctricas y tienen un comportamiento muy diferente con respecto al material en bulto, como por ejemplo su comportamiento semiconductor por debajo de los 5 nanómetros de diámetro y sus propiedades de absorción óptica. Con el objetivo de mejorar la conductividad eléctrica de un electrodo de carbono vítreo se sintetizan nanopartículas de oro con un método de reducción química ya reportado en la literatura. Los electrodos serán fabricados con una tecnología muy reciente la cual es la fotolitografía y pirólisis de resinas fotosensibles para crear patrones 2D y 3D.

2.4 Nanopartículas de Oro (AuNP's)

El oro en su estado macroscópico posee una combinación de propiedades físicas y químicas, que dan lugar a su color amarillo brillante muy conocido, su gran estabilidad química y su alto potencial de reducción, las cuales son consecuencia de la estructura electrónica. En la escala nanométrica se combinan la estructura electrónica y otros efectos debidos a su diminuto tamaño como lo son: la alta relación de átomos superficiales con respecto a los átomos interiores, el confinamiento electromagnético cuando una onda óptica interactúa con la nanopartícula la cual da lugar a colores muy específicos dependiendo su tamaño, a la vez presenta una resonancia de plasmon localizada y finalmente el efecto de confinamiento cuántico el cual se genera en nanopartículas de diámetro de 2 a 5 nanómetros [21].

La consecuencia más significativa del decremento en el tamaño de las nanopartículas es el incremento de la relación superficie/volumen, en el cual el aumento de átomos superficiales da lugar a los cambios estructurales. Aproximadamente una nanopartícula de 2 nm se constituye de 60% de átomos

superficiales, entre los cambios más notables encontramos: una disminución de la temperatura de fusión, una separación interatómica de aproximadamente 0.245 nm [21].

Destacan especialmente sus propiedades fototérmicas, que al ser activadas en presencia de luz láser, desprenden calor, actuando relativamente como «nanocalentadores». Las AuNP's pueden ser producidas con distintos tamaños y morfologías y ser fácilmente funcionalizadas con un amplio abanico de ligandos (anticuerpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material genético...). Por todo ello, las AuNP's despiertan un gran interés en el campo de la biomedicina.

Aunque el interés científico y tecnológico de las nanopartículas es relativamente reciente, el primer uso de estas se relaciona con la fabricación de vidrio rojizo el cual data de los años 1300 A.C., este se fabricaba añadiendo partículas de cobre, el cual da un tono rojizo, lo que abre un debate sobre el tema, ya que hay autores que afirman que este tono se debe a la adición de nanopartículas de óxido de cobre. Otra forma de fabricar vidrio rojizo es con el uso de nanopartículas de oro, este fue un descubrimiento muy importante a finales del siglo XVII. Las enciclopedias atribuyen este descubrimiento a Johann Kunckel quien en 1716 publicó "Collegium Physico-Chymicum Experimentale, oder Laboratorium Chymicum" en Hamburgo Alemania [22], y que en el pasado se adjudicaba a Andreas Cassius quien en 1685 en su trabajo llamado "El Auro" añadió nanopartículas de oro al vidrio fundido para crear lo que se conoce como Purpura de Cassius [23].

Estos fueron las primeras producciones de vidrio rojizo a gran escala pero se han reportado que el uso de las nanopartículas se remonta a muchos años atrás [24].

2.4.1 La copa de Lycurgus

El primer objeto en el cual se cree que se utilizaron las nanopartículas de oro para obtener la coloración rojiza es una copa de vidrio del siglo IV la cual lleva por nombre la copa de Lycurgus, su nombre deriva de los detalles sobre la mitología romana. Actualmente es exhibida en el museo británico en Londres [25].

Esta copa ha sido estudiada durante años, debido a su comportamiento cuando interactúa con la luz, que al ser iluminada desde el exterior muestra un color verde jade (Figura 1.3.a) y cuando es iluminada desde el interior emite un color rojizo (Figura 1.3.b) [26].

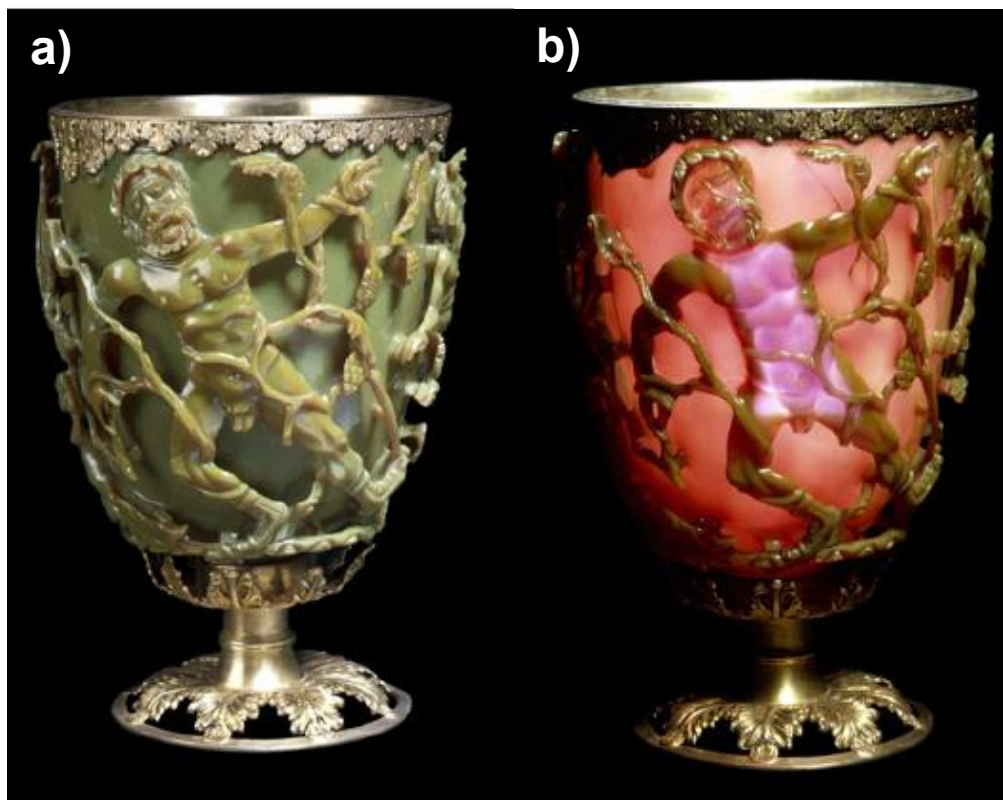


Figura 2.3. Copa de Lycurgus a) iluminada desde el exterior, b) iluminada desde el interior.

Un estudio detallado de la copa que fue publicado en 1965 por Brill, el cual demuestra la presencia de diminutas cantidades de oro (40 ppm aproximadamente) y de plata (300 ppm) en el vidrio [27].

Años después en 1980, otro análisis a la copa por Barber y Freestone, revelaron la presencia de nanopartículas de aproximadamente 50 a 100 nm compuestas principalmente de la aleación plata-oro con una relación de 70:30 respectivamente, el análisis fue utilizando la técnica de microscopia electrónica [28].

Posteriormente Hornyak y colaboradores confirmaron a través de un estudio teórico que el color rojizo de la copa era debido a la absorción de la luz en longitud de onda de los 515 nm, la cual demuestra la presencia de la aleación plata-oro en 70:30 [29].

La historia de las nanopartículas de oro esta enlazada directamente con la fabricación de vidrio rojizo y actualmente existen compañías que siguen utilizando estas propiedades para crear productos con este aspecto.

2.5 Métodos de Síntesis para las nanopartículas de oro

Actualmente existen diversos métodos de síntesis de nanopartículas de oro que se han ido desarrollando progresivamente, entre ellos se encuentran los métodos electroquímicos, en fase gaseosa y en fase líquida. Se destacan los métodos de síntesis en fase líquida, debido a que ofrecen grandes ventajas tales como la producción a gran escala y un gran control de calidad para obtener nanopartículas monodispersas y uniformes [26,30].

Dependiendo el tamaño y la forma de las nanopartículas a sintetizar existen diferentes métodos de fase líquida.

El método Baiker se utiliza para preparar clusters de oro con diámetro de 2 nm en solución acuosa, la síntesis se realiza a partir de la reducción de iones de oro (III) mediante cloruro de tetrakis (hidroximetil) fosfonio (THPC) [31].

El método de Turkevich da como resultado nanopartículas de oro monodispersas de diámetros de 10 hasta 20 nm en solución acuosa. Este método utiliza el ácido tetracloráurico como agente precursor de los iones de oro y citrato de sodio como agente reductor. Este método fue reportado en 1951 por Turkevich y colaboradores [32]. El método de Perrault reportado en 2009 utiliza hidroquinina para reducir ácido tetracloráurico en solución acuosa dando como resultado nanopartículas altamente uniformes y monodispersas, ampliando el rango de tamaño de diámetros desde 50 hasta 200 nm [33].

Además de métodos en solución acuosa se han desarrollado nuevos métodos en solución orgánica, uno de ellos es el método de Brust y Schiffrin quienes en los principios de los 90's sintetizaron nanopartículas de oro en soluciones orgánicas, mediante la reacción de ácido tetracloráurico en tolueno y bromuro de tetraoctilamonio como anticuagulante y borohidruro de sodio como agente reductor. Las nanopartículas resultantes serán aproximadamente de 5 a 10 nm [34].

En la tabla 1, se resumen los métodos de síntesis en fase líquida que más se utilizan para la síntesis de nanopartículas de oro.

Tabla 1. Métodos de síntesis para nanopartículas de oro en fase líquida.

Método	Medio de reducción	Reductor	Agente estabilizador	Diámetro de NP
Baiker	acuoso	THPC	THPC	2 nm

Turkevich	acuoso	Citrato	citrato	10-20 nm
Perrault	acuoso	Hidroquinina	citrato	50-200 nm
Brust-Schiffrin	organico	NaBH ₄	organotiol	5-10 nm

2.6 Sistemas microelectromecánicos (MEMS)

Actualmente hablar de MEMS es involucrar a la mayoría de los aparatos electrónicos que utilizamos diariamente. La palabra MEMS deriva del acrónimo de sistemas microelectromecánicos de su traducción del inglés. Aunque existen muchas formas de definir a los MEMS según el Consorcio Mexicano de Microsistemas los MEMS son una tecnología que, en su forma más general puede ser definida como elementos mecánicos y electromecánicos miniaturizados que se realizan con técnicas de microfabricación [35]. El tamaño de estos dispositivos según diversos autores es menor a 1 mm pero mayor a 1 μm , aunque otros mencionan que estos dispositivos pueden variar desde tamaños por debajo de 1 μm hasta algunos cuantos milímetros. Aunque su definición habla de una conjunción de elementos móviles (mecánicos) y elementos electromecánicos, existen MEMS que no contienen partes móviles o que no contienen partes electromecánicas y que por su tamaño y por su forma de fabricación siguen siendo denominados MEMS. En Europa los MEMS son conocidos como MST (Tecnología de Microsistemas) y son definidos como sistemas con un alto nivel de integración y miniaturización, que emplean diferentes tecnologías y materiales para fabricar componentes que son combinados en una sola unidad funcional.

En la figura 1.4 se muestra una escala que va de los femtómetros hasta los metros, lo cual nos puede dar una perspectiva de la diferencia de tamaños de un dispositivo común (macro), de los MEMS que se encuentran en la escala de 10^4 en la escala de los micrometros muy proximo al grosor de un cabello humano y de los nanodispositivos.

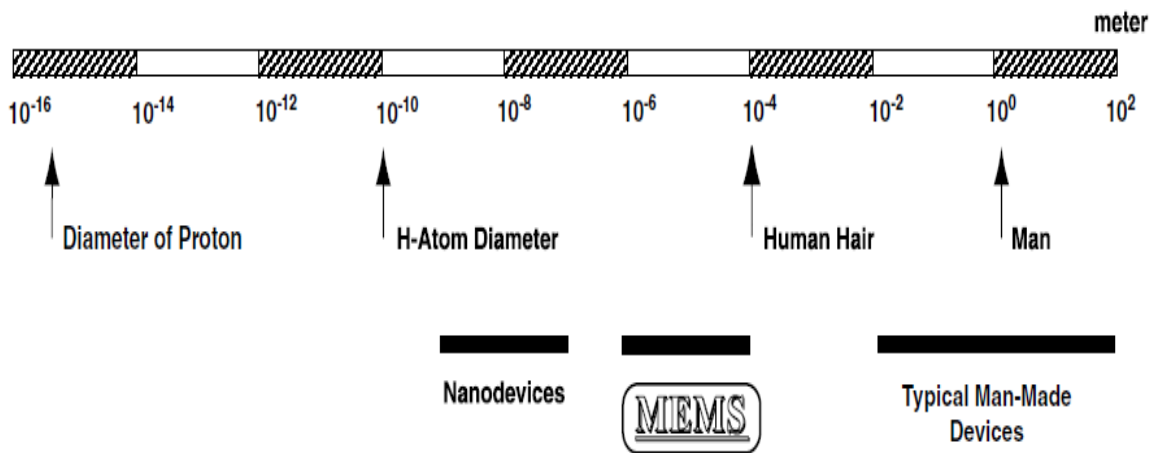


Figura 2.4 Perspectiva de los tamaños de diversos elementos en la escala nano, micro y macro.[36]

La historia de los MEMS se ha ligado a múltiples hechos históricos, tales como la invención del transistor de punto de contacto en 1947, seguido por el transistor de efecto de campo inventado por Shockley en 1952, este hecho fue el punto de inflexión para la microelectrónica que hoy conocemos debido a que fue un gran avance en la reducción de tamaño, consumo de energía, producción de calor y portabilidad en los aparatos electrónicos. En 1957 Jean Hoerni creó la técnica de fabricación planar para transistores, la cual es conocida como la innovación más importante en la industria de los semiconductores. Este proceso de fabricación planar con silicio abrió brecha para integrar un gran número de transistores y crear diferentes dispositivos electrónicos y, a través del continuo avance técnico de las herramientas de fabricación (litografía, socavado, difusión e implantación) en la que actualmente se suman esfuerzos para seguir logrando una continua reducción en el tamaño de los transistores [37].

La aparición de los microprocesadores en 1970 evidencio de gran manera el desarrollo de estas técnicas y el impacto que tuvo la catapulto como una de las tecnologías de mayor producción a nivel mundial [38].

Otro hecho histórico que impulso al desarrollo de los MEMS fue la Conferencia del Dr. Richard Feynman la cual se llevó a cabo un 29 de diciembre de 1959 en California, E.U. En su conferencia Titulada “There is plenty of room at the bottom” el Dr. Feynman destaco las grandes ventajas de la miniaturización y el gran campo de investigación y desarrollo que había en ella [39].

El primer MEMS reportado se dio en 1964, cinco años después de la conferencia del Dr. Feynman, sus creadores fueron H.Nathanson y colaboradores quienes desarrollaron un sistema microelectromecánico el cual consistía en un transistor de efecto de campo integrado con una viga voladiza de oro que vibra a una frecuencia de entre 1 a 100 khz, este dispositivo se fabricó empleando procedimientos de microelectrónica con silicio [40].

En 1965 Gordon Moore público su investigación, en la cual explica el rápido desarrollo de la microelectrónica y sus procesos de fabricación, donde el silicio toma un papel muy importante como el material por excelencia para la producción de transistores. Gordon establece lo que se conoce hoy en día como la Ley de Moore la cual dice que aproximadamente cada dos años se duplica el número de transistores por área superficial en un microprocesador. Hasta el dia de hoy la Ley se sigue cumpliendo [41].

El acrónimo MEMS fue oficialmente adoptado durante la realización del Microteleoperated Robotics Workshop en 1989 donde el Dr. Roger Howe propuso el nombre que debía adoptar este nuevo campo de investigación [42].

La constante búsqueda de miniaturización y optimización de dispositivos electromecánicos, responde a las grandes ventajas que otorga su fabricación a esta escala. La principal ventaja es la minimización de la materia prima y la reducción del consumo energético durante su fabricación además de la reproducibilidad que se alcanza y con una mayor precisión y fiabilidad.

2.7 Sistemas microelectromecánicos base carbono (C-MEMS)

Actualmente los materiales para la fabricación de MEMS son un grupo muy selecto, los cuales cumplen con los requerimientos específicos para su fabricación. El silicio es de los materiales más usados para la fabricación de microdispositivos, ya que presenta excelentes propiedades electrónicas y mecánicas además el control que se tiene sobre el dopaje del silicio y la facilidad de aislamiento en su superficie con el SiO_2 lo hacen el material dominante en el mundo de los circuitos integrados desde sus inicios. Sin embargo hoy en día se han encontrado distintos materiales que se adecuan a ciertas aplicaciones específicas donde el silicio no sería la mejor opción. Entre los materiales que ya se utilizan para desarrollar MEMS se encuentran el arseniuro de galio (GaAs), aleaciones de silicio-germanio (SiGe), seleniuro de cadmio (CdSe), carburo de silicio (SiC), óxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO) y nanotubos de carbono [43].

Recientemente, se han desarrollado nuevos métodos de fabricación para materiales carbonosos, especialmente como microelectrodos para sensores electroquímicos y dispositivos miniaturizados de almacenamiento de energía.

Los sistemas microelectromecánicos a base carbono son llamados C-MEMS y se ha vuelto un tema de investigación de gran trascendencia, que promete ser un material de gran importancia para las futuras tecnologías.

Tabla 2. Ventajas del carbono sobre el silicio en aplicaciones microelectrónicas

Ventajas del carbono sobre el silicio en aplicaciones microelectrónicas
Inercia química
Biocompatibilidad
Bajo costo de producción
Gran variedad de estructuras del carbono : grafito, vítreo, nanotubos etc.
Estabilidad electroquímica
Baja resistencia eléctrica

El carbono posee algunas ventajas que lo ponen por arriba del silicio para diversas aplicaciones por ejemplo que presenta una mejor polimerización comparada al silicio, tiene diferentes estructuras tales como el grafito, el carbono amorfo, nanotubos de carbono, entre otros, es químicamente inerte, de bajo costo, de gran abundancia, en la tabla 2 se presenta un resumen de las ventajas del carbono sobre silicio para aplicaciones en tecnología MEMS [44].

El proceso básico de fabricación de un C-MEMS es generar un patrón en un polímero fotosensible mediante el proceso de fotolitografía y después carbonizarlo mediante pirólisis para obtener el patrón deseado. En la literatura reportada el carbono generado mediante procesos de pirólisis es muy comparable con el carbono vítreo [46]. El polímero fotosensible utilizado es especialmente diseñado para aplicaciones de fotolitografía ya que no todos los polímeros fotosensibles son carbonizables.

2.7.1 Carbono Vítreo

El carbono es el elemento más abundante de la naturaleza y tiene la capacidad de enlazarse químicamente con otro carbono y con otros elementos para formar enlaces covalentes. Esta propiedad puede dar lugar a una gran variedad de estructuras y con esto una gran variedad de propiedades que van desde materiales sumamente duros tal es el caso del diamante, materiales que son conductores eléctricos como en el caso del grafito, o materiales con propiedades mecánicas altas tales como las nanofibras de carbono [44].

El carbono es el único elemento que presenta diferentes alotropías tales como: el diamante, el grafeno, el grafito, el carbono amorfo, los nanotubos de carbono, los fullerenos, el carbono vítreo, entre otras más. El hecho de que los materiales de carbono se puedan obtener a partir de diversos precursores, además de variar sus medios y las condiciones, que determinan una gran variedad de materiales de base carbono. Cuando se utiliza un medio líquido o sólido como fuente precursora, la estructura del material de carbono resultante depende fundamentalmente de la temperatura utilizada para su preparación y de la composición química del precursor [44,45].

El carbono vítreo se obtiene mediante el proceso de pirólisis de la materia orgánica, la cual se carboniza a elevadas temperaturas en una atmósfera inerte. Actualmente existen diferentes precursores de materia orgánica tales como resinas fenólicas, poliamidas, celulosa por mencionar algunas. Cuando la fuente precursora de materia es pirolizada, esta cambia directamente a su forma carbonizada, pero no pierde la morfología original de la fuente precursora.

El carbono tiene una configuración electrónica fundamental $(1s^2)(2s^2 2p_x 2p_y)$ y puede combinarse consigo mismo de diferentes maneras, resultando en distintas hibridaciones las cuales son sp , sp^2 , sp^3 , las cuales dan lugar a estructuras muy bien estudiadas como lo son el grafito y el diamante. La mayoría de los materiales de carbono se engloban dentro de la familia de los carbonos grafiticos, todos a partir de átomos de carbono con una hibridación sp^2 mayoritaria, pero con distintos

grados de ordenamiento [46]. El carbono vítreo presenta una estructura resultante de la combinación de hibridaciones de los orbitales sp^2 e hibridaciones de los orbitales sp^3 , las cuales dan lugar a una estructura de micro cintillas, que se entrecruzan aleatoriamente y están consideradas dentro de la familia del grafito debido a que la hibridación sp^2 es la que se presentan con mayor frecuencia. En la figura 1.5 se puede ver un modelo de la estructura que fue planteado por Jenkins y Kawamura en 1971 [47]. Modelos más recientes (Harris y Tsang 1997) [48] relacionan la estructura del carbono vítreo con la estructura de los fullerenos, ya que encontraron que la estructura de los carbonos no grafitizables como la del carbono vítreo consiste en fragmentos de láminas de carbono curvas, que contienen pentágonos, heptagones y hexágonos.

Los materiales de carbono presentan distintas propiedades consecuencia de las distintas estructuras accesibles para el carbono, como por ejemplo existen materiales con propiedades muy específicas para sus aplicaciones como propiedades mecánicas altas, conductividad eléctrica, expansión térmica, determinada porosidad, área superficial o alta resistencia química. El carbono vítreo al ser un material con predominancia de hibridaciones de orbitales sp^2 tiene un fenómeno de conducción eléctrica similar al del grafito, ya que el electrón libre deslocalizado del orbital permite su transporte y da lugar a la conducción eléctrica.

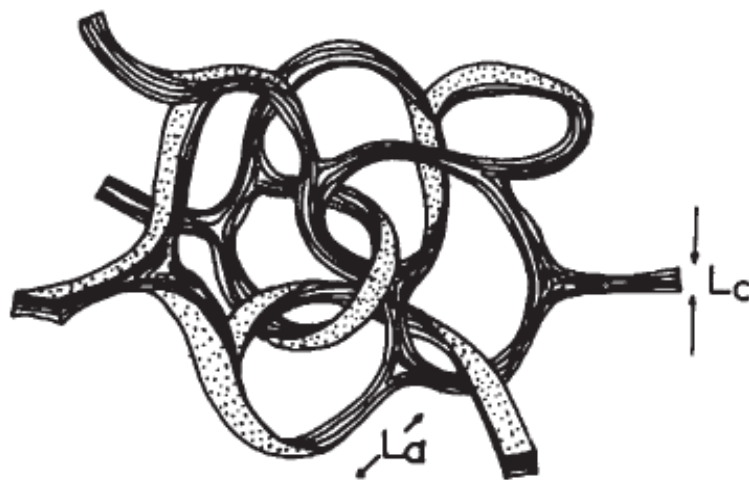


Figura 2.5 Modelo de estructura del carbón vítreo planteado por Jenkins y Kawamura.

El carbono vítreo es considerado un estándar de oro en la electroquímica gracias a las propiedades de baja resistencia eléctrica, impermeabilidad a los gases y alta resistencia química. En la siguiente tabla 3 se resumen algunos valores de las propiedades más importantes del carbono vítreo.

Tabla 3. Propiedades del carbono vítreo [49]

Propiedades	Carbono vítreo
Densidad	1.54 g/cm ³
Conductividad térmica	4.6 W/m·K
Resistencia eléctrica específica (30°C)	50 Ω·μm
Potencial electroquímico	1.2 to -1.0 V vs. SCE

2.7.2 Proceso de fabricación estándar de los C-MEMS.

El proceso de fabricación estándar de un C-MEMS se realiza mediante dos técnicas primero la de fotolitografía y después la de pirólisis.

2.7.2.1 Fotolitografía

La fotolitografía es el proceso con el cual se fabrican los semiconductores y los circuitos integrados actualmente y consiste en la transferencia de un patrón o una forma geométrica específica a un sustrato mediante uso de la radiación de la luz.

El proceso de fotolitografía consta de una serie de pasos para obtener un patrón con alta precisión sobre el sustrato. Los pasos involucrados en el proceso fotolitográfico son la limpieza de la superficie del sustrato donde se transferirá el patrón, la aplicación de la fotoresina sobre el sustrato, tratamiento térmico suave, alineación de la máscara que contendrá el patrón deseado, exposición a la

radiación con luz ultravioleta (UV), el revelado de la fotoresina y un tratamiento térmico final.

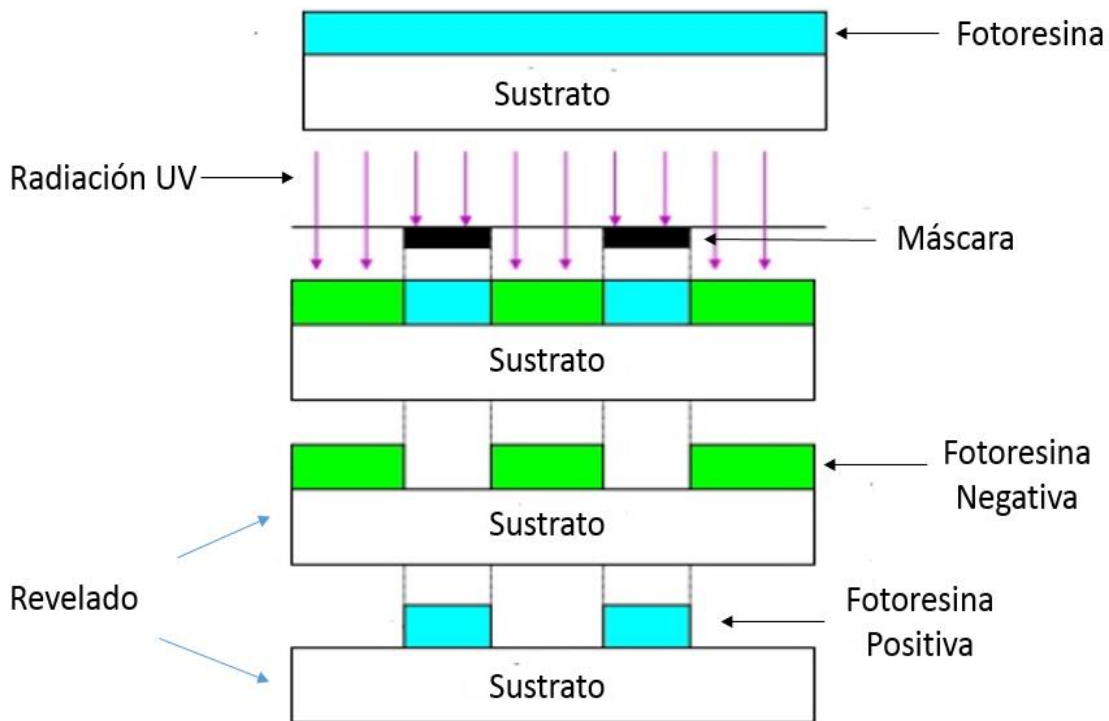


Figura 1.6 Proceso básico de fotolitografía

La limpieza del sustrato es un proceso importante en la fabricación de circuitos integrados y de MEMS, cualquier contaminante como polvo o manchas de solvente pueden llegar a ocasionar efectos adversos en el procesado de las obleas, por lo tanto el proceso se lleva a cabo dentro de cuartos limpios que cumplan con requerimientos de cantidad de partículas que se encuentran en el aire en un área determinada. En la Figura 1.6 se puede observar el proceso de fotolitografía, el tipo de fotoresina seleccionada definirá el resultado final, ya que podemos tener fotoresinas positivas o fotoresinas negativas. Una fotoresina es un material fotosensible que se convierte en soluble (positiva) o insoluble (negativa) cuando se expone a la luz ultravioleta (UV). El revelado de la oblea se hace con ayuda de un agente revelador el cual elimina las partes de la resina que no se solubilizaron para finalmente obtener el patrón deseado en la superficie de la oblea.

2.7.2.2 Fotoresina SU-8

En los procesos de fabricación de dispositivos a escalas miniaturizadas se requiere de materiales especializados para obtener estructuras 2D y 3D, que tengan una alta resolución y una alta relación de aspecto, para esto con el paso de los años se han desarrollado diferentes fotoresinas. Actualmente la más utilizada es la fotoresina SU-8 2000 la cual es la fotoresina ideal para fabricación de microcomponentes ya que esta alcanza una relación de aspecto de hasta 10 a 1. La fotoresina SU-8 2000 es una formula mejorada de la resina SU-8 la cual se ha utilizado durante muchos años para la fabricación de MEMS, esta tiene 3 principales componentes, 1.- la base de la resina epoxy, son los grupos funcionales los cuales le brindan la estructura de entrecruzamiento a la fotoresina, 2.- sal de triarisilsulfonio hexafluoroantimonato el cual funciona como agente fotosensible y 3.- un solvente organico que puede ser ciclopentanona o butirolactona (gamma) [50].

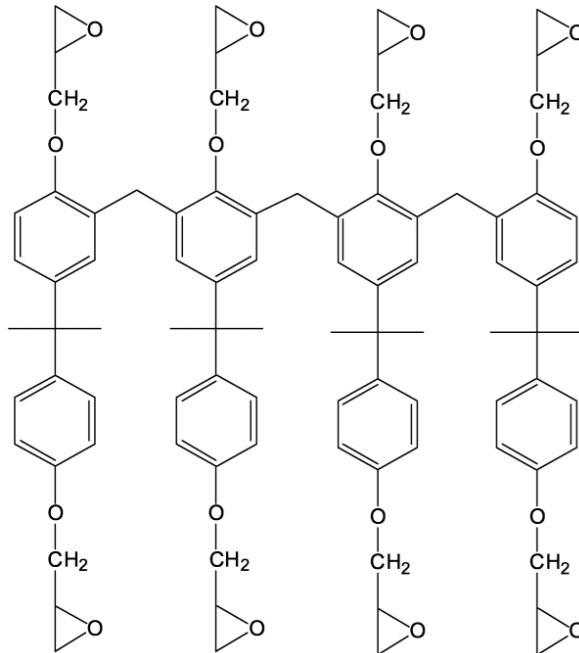


Figura 2.7 Formula química de una molécula de SU8

En la figura 2.7 aprecia la formula química de la fotoresina SU-8, donde se destacan los 8 grupos funcionales epoxy presentes en su formulación, del cual proviene el nombre que se le da a la fotoresina.

El rango de aplicación para la fotoresina SU-2000 va desde películas delgadas de 10 μm hasta películas delgadas de 100 μm , aunque dependiendo del espesor final que se desee existen otras familias de fotoresinas SU-8 que van desde 0.5 μm hasta 200 μm [51].

La fotosensibilidad que presenta la resina se encuentra en el rango de 350 nm hasta 450 nm, aunque el fabricante recomienda una longitud de onda de 365 nm para un mejor resultado.

2.7.2.3 Pirólisis

El proceso de pirólisis es un proceso en el que se realiza un tratamiento termoquímico a un producto orgánico que está basado en carbono. Este material es expuesto a altas temperaturas en ausencia de oxígeno, para que pase por las etapas de separación química y física de sus diferentes moléculas y así obtener un material carbonoso puro. Por lo tanto en el proceso de fabricación de C-MEMS es el último paso y este se debe realizar con una serie de parámetros ya definidos en la literatura para obtener un carbono vítreo con una buena estructura.

El proceso de pirólisis se lleva a cabo en hornos de cuarzo con aditamentos para el flujo de gases inertes. Los parámetros básicos para que una pirólisis se lleve de una manera correcta son: Una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente (25°C) hasta una temperatura de promedio 900 ° C dependiendo la aplicación puede variar la temperatura máxima, a una velocidad de calentamiento (estándar) de 10°C por minuto y manteniendo una isoterma de 1 hora a la temperatura máxima.

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente desarrollo experimental incluye la síntesis de nanopartículas de oro, la fabricación de los electrodos de carbono vítreo, la modificación superficial de los electrodos, la creación de un nanocomposito para fabricar un electrodo híbrido y la caracterización de los electrodos.

3.1 Síntesis de nanopartículas de oro (Au).

Las nanopartículas de oro se sintetizan por el método de reducción química, el cual consiste en la reducción de una sal metálica precursora de oro en presencia de un agente reductor y un agente estabilizador.

Para la síntesis de las nanopartículas de oro se utilizaron los siguientes materiales: ácido tetracloráurico HAuCl_4 (sal precursora metálica) y citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (agente estabilizador y precursor).

En un matraz bola con fondo redondo de 100 ml, se le añaden 50 ml de agua destilada, en seguida se le agregan 0.25mM de ácido tetracloráurico HAuCl_4 y se mantiene bajo agitación magnética de 250 rpm por un tiempo de 5 minutos a temperatura ambiente. En un vaso de precipitado de 50 ml se añaden 5 ml de agua destilada y se mezcla con 17 mM de citrato de sodio y se mantiene en agitación magnética por 10 minutos a 250 rpm a temperatura ambiente. Una vez que la mezcla del citrato de sodio sea homogénea se pone la solución de ácido tetracloráurico en un crisol con aceite mineral a 80°C , una vez que la solución alcanza la temperatura deseada se agrega la solución de citrato de sodio por goteo a la solución de ácido tetracloráurico y se somete a agitación magnética de 500 rpm, con volumen constante por aproximadamente 20 min. La reacción produce un cambio de color de blanco transparente a rojo lo cual indica la formación de nanopartículas de oro. En la Figura 3.1 se muestra el arreglo

experimental de la síntesis de nanopartículas de oro, la placa de calentamiento, el crisol con aceite mineral, el matraz bola de 100 ml y el tubo condensador.

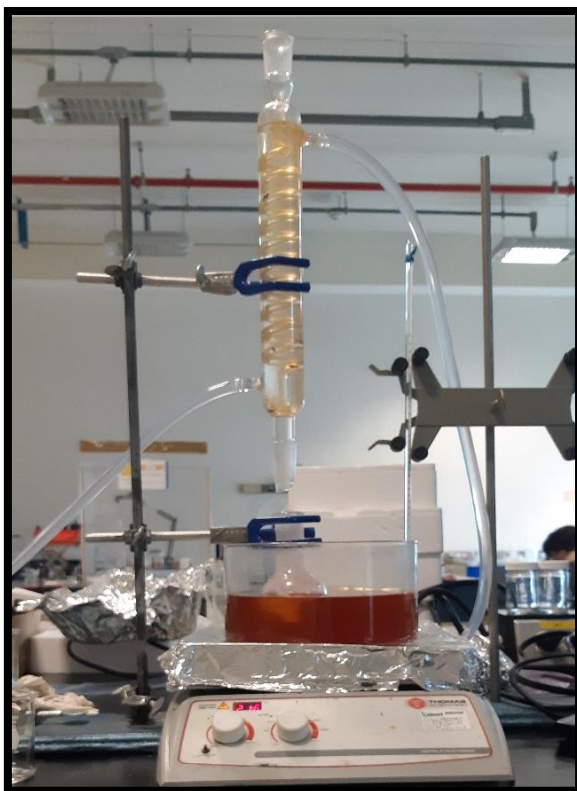


Figura 3.1 Arreglo experimental para llevar a cabo la síntesis química de las nanopartículas de oro.

Una vez obtenidas las nanopartículas de Au estas son lavadas, esto con el objetivo de eliminar los residuos de citrato de sodio que pudieron quedar sin reaccionar después de la síntesis. Para llevar a cabo este proceso se emplea una ultracentrífugadora Beckman Coulter Allegra X-22R (figura 3.2) la cual se programa a 20 min, 7000 rpm a temperatura ambiente, una vez terminado el proceso las partículas precipitan al fondo del contenedor y el líquido es vertido por decantación. Este procedimiento se repite de 2 a 3 veces para asegurar la eliminación de las trazas de citrato. Posteriormente las partículas son sometidas a un baño de ultrasonido por 20 min, esto para lograr una mayor dispersión en la solución de agua destilada después del proceso de lavado, para este procedimiento se utiliza un equipo de limpieza por ultrasonido marca Symphony.



Figura 3.2 Centrifugadora marca Beckman Coulter modelo Allegra X-22R

3.2 Fotolitografía

Los electrodos de carbono se fabrican mediante un proceso de fotolitografía y pirólisis. El proceso de fotolitografía consiste en obtener un patrón geométrico deseado a partir de un molde y una fotoresina posteriormente se piroliza y se obtienen las estructuras de carbono vítreo. En este trabajo se utiliza la fotoresina SU-8 2007, esta resina como lo pudimos ver en los antecedentes es empleada para la fabricación de C-MEMS. La serie de la fotoresina se elige por los espesores que se desean obtener y estos datos son proporcionados por el proveedor en tablas de velocidad de trabajo y espesores. Se fabricaron 2 tipos de electrodos diferentes, unos de 12 mm y otros de 17 mm de longitud total. A continuación, se detalla el procedimiento de obtención de los electrodos de carbono vítreo.

Limpieza e inspección del sustrato:

El sustrato empleado es una oblea de Si/SiO₂, la cual debe estar completamente limpia y sin ningún detalle superficial para poder lograr una buena adherencia y recubrimiento total de la superficie con la fotoresina. Para lograr el objetivo de la adherencia de la fotoresina la oblea de silicio es sumergida en una solución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en una concentración de 10 %, después la

oblea es enjuagada con abundante agua destilada para eliminar cualquier traza de ácido, por último esta es colocada en una plancha de calentamiento a 200 °C por 10 min, con el fin de evaporar los solventes de la superficie y obtener una oblea sin residuos y con buena adherencia de la fotoresina.

Spin coating (Recubrimiento con fotoresina)

Después del proceso de limpieza de la oblea, sigue la etapa de recubrimiento en la cual se desea tener una superficie homogénea de la fotoresina con una buena adherencia en la oblea. Para lograr esto se utiliza un spin coater, el cual básicamente consiste en una centrifuga que sujeta la oblea mediante un sistema de vacío. Una vez sujeta la oblea, se vierte aproximadamente 4 ml de fotoresina y se espera a que el líquido se extienda homogéneamente en el sustrato formando una película delgada. Para seleccionar la velocidad de giro del spin coating se toman en cuenta los parámetros proporcionados por el fabricante de la resina, ya que se desea obtener un espesor de aproximadamente 7 micrómetros.

La oblea se hace girar a 500 rpm durante 10 segundos, seguido de un incremento de velocidad a 3000 rpm por 30 segundos. El equipo empleado cuenta con una interfaz para poder programar los cambios de velocidad y el tiempo deseado. Los cambios de velocidad y el tiempo son de importancia para lograr un buen recubrimiento del sustrato. En la figura 3.4 se muestra la imagen de la oblea de SiO₂ montada sobre el spin coating.



Figura 3.3 Spin Coater WS 650 marca Laurell utilizado para recubrir la oblea con la fotorresistencia. **41**

El resultado final de la oblea se puede ver en la figura 3.5 con la fotoresina homogéneamente recubierta en la superficie de la oblea.



Figura 3.4 Fotoresina SU-8 recubriendo una oblea de silicio.

Tratamiento Térmico Suave

En seguida se le aplica un tratamiento térmico a la fotoresina con el objetivo de eliminar solventes, mejorar la adherencia de la resina al sustrato y eliminar algunas grietas superficiales que se forman en el proceso. El tratamiento es consiste simplemente en colocar la oblea sobre una plancha de calentamiento a 95°C durante 3 min aproximadamente. En la figura 3.6 se observa la oblea sobre la placa de calentamiento expuesta a la atmosfera.



Figura 3.5 Tratamiento térmico suave a la oblea recubierta.

Radiación UV

Para darle el patrón deseado a la fotoresina se utiliza una máscara que contiene el diseño del patrón que en este caso será el de electrodos de 17 mm de largo, esta máscara se coloca encima de la oblea y con ayuda de un acrílico transparente protector es sujeta con 4 pinzas para hacer presión sobre ella (Figura 3.7).

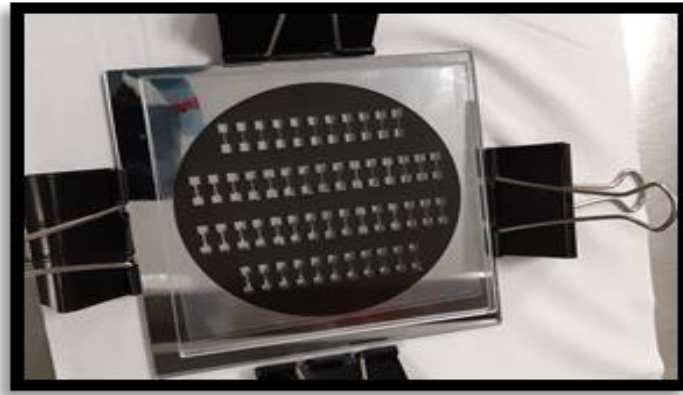


Figura 3.6 Preparación para radiación de la máscara con el diseño de los electrodos.

Una vez que estén bien acopladas y alineadas la oblea y la máscara se someten a radiación de luz ultravioleta, para esto se utiliza una lámpara de curado Model 2000 Flood (DYMAX) el cual tiene una intensidad de 105 mW/cm^2 . En la figura 3.8 se aprecia el equipo empleado para el curado de la foto resina.



Figura 3.7 Lámpara de curado marca DYMAX modelo 2000 Flood.

La máscara se deja por aproximadamente 3-4 segundos a la exposición de la luz ultravioleta, en este proceso el patrón negativo se volverá insoluble al líquido revelador, el endurecimiento o insolubilización se obtiene debido a que la fotorresistencia contiene fotoiniciadores que con la radiación generan radicales libres que ayudan al entrecruzamiento de cadenas poliméricas las cuales incrementan el peso molecular de las zonas expuestas.

Terminada la fotoactivación podemos apreciar el diseño de los electrodos ya en la superficie de la oblea de silicio lo que nos indica que la luz incidió de forma correcta por la máscara y dejó pasar el diseño correctamente (Figura 3.9).

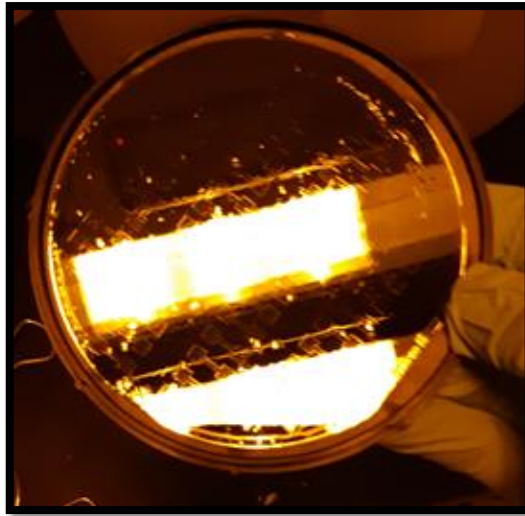


Figura 3.8 Oblea después de la fotoactivación con el diseño de los electrodos

Tratamiento térmico post-exposición

Además de que la fotoresina es activada con radiación UV, para continuar la reacción se necesita temperatura para continuar con el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que fueron previamente activadas. Para esto se pone la oblea en una plancha caliente a 95°C durante 4 minutos. Con esto se asegura que las zonas fotoactivadas tendrán una insolubilidad completa al líquido revelador que se utilizara en el siguiente paso.



Figura 3.9 Tratamiento térmico post exposición

Revelado de la fotoresina

Después de haber hecho insoluble el patrón deseado, la oblea se somete a un proceso de revelado. En el revelado se utiliza el solvente SU-8 Developer, que se compró con el mismo proveedor de la fotoresina. Este líquido revelador disolverá las partes solubles de la fotoresina, dejando las partes insolubles, con lo cual se obtiene el patrón deseado sobre la oblea.

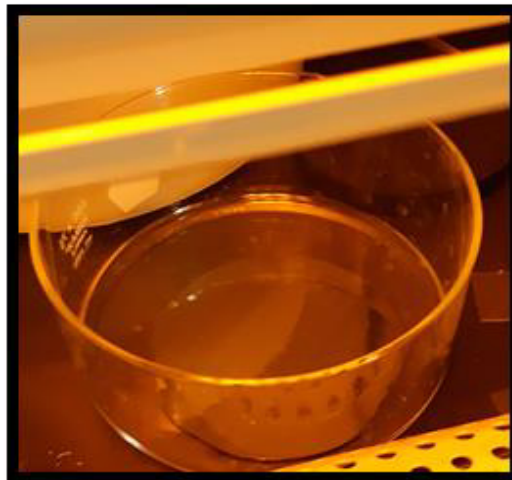


Figura 3.10 Oblea sumergida en Revelador SU-8

Para llevar a cabo este procedimiento se vierte en un contenedor suficiente líquido revelador para cubrir la superficie de la oblea y se sugiere un agitación manual

para facilitar el proceso de eliminación de las partes solubles, en la figura 3.11 se aprecia la oblea de silicio sumergida en el revelador. El resultado final del revelado se puede observar en la siguiente figura 3.12, el patron deseado fue correctamente plasmado en la oblea.

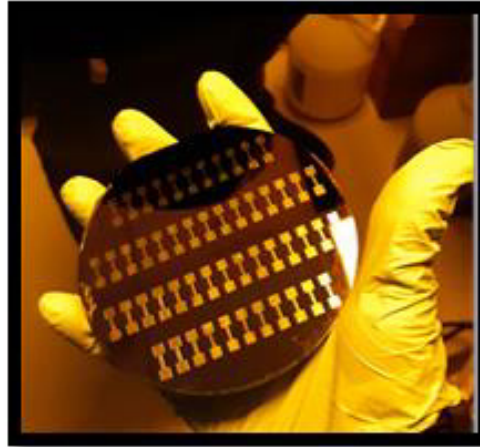


Figura 3.11 Proceso de Revelado finalizado con diseño de los electrodos sobre la oblea

Para el proceso de revelado es recomendable utilizar un tapabocas y realizarlo dentro de una campana con extractor de aire (figura 3.13) ya que el líquido revelador es toxico.

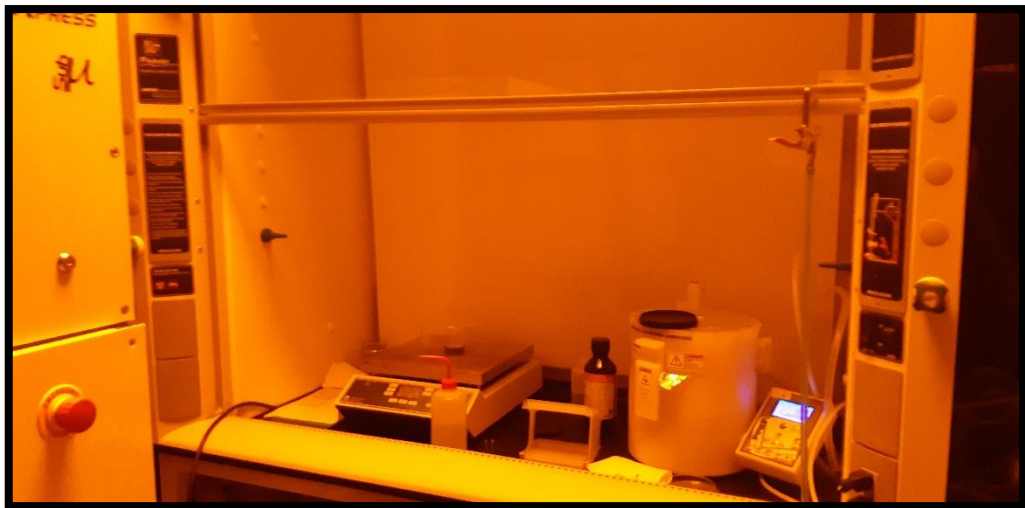


Figura 3.12 Campana de extracción de gases del laboratorio de fotolitografía.

Limpieza del sustrato

Una vez ya obtenido el patrón deseado, la oblea nuevamente se limpiara, esto para eliminar el líquido revelador de la superficie y eliminar cualquier partícula que pudiera tener la superficie. La oblea se enjuaga con alcohol isopropilico y/o acetona, y es secada con aire caliente filtrado.

Tratamiento térmico final

Es recomendado dar un tratamiento térmico final a la fotoresina, esto es debido grietas superficiales que se forman durante el proceso. Para este tratamiento se pondrá la oblea en una plancha caliente a 215°C durante 2 horas aproximadamente. En la siguiente figura se muestran patrones realizados por fotolitografía antes y después del tratamiento térmico final, donde es notable que con este tratamiento se eliminan las grietas superficiales.

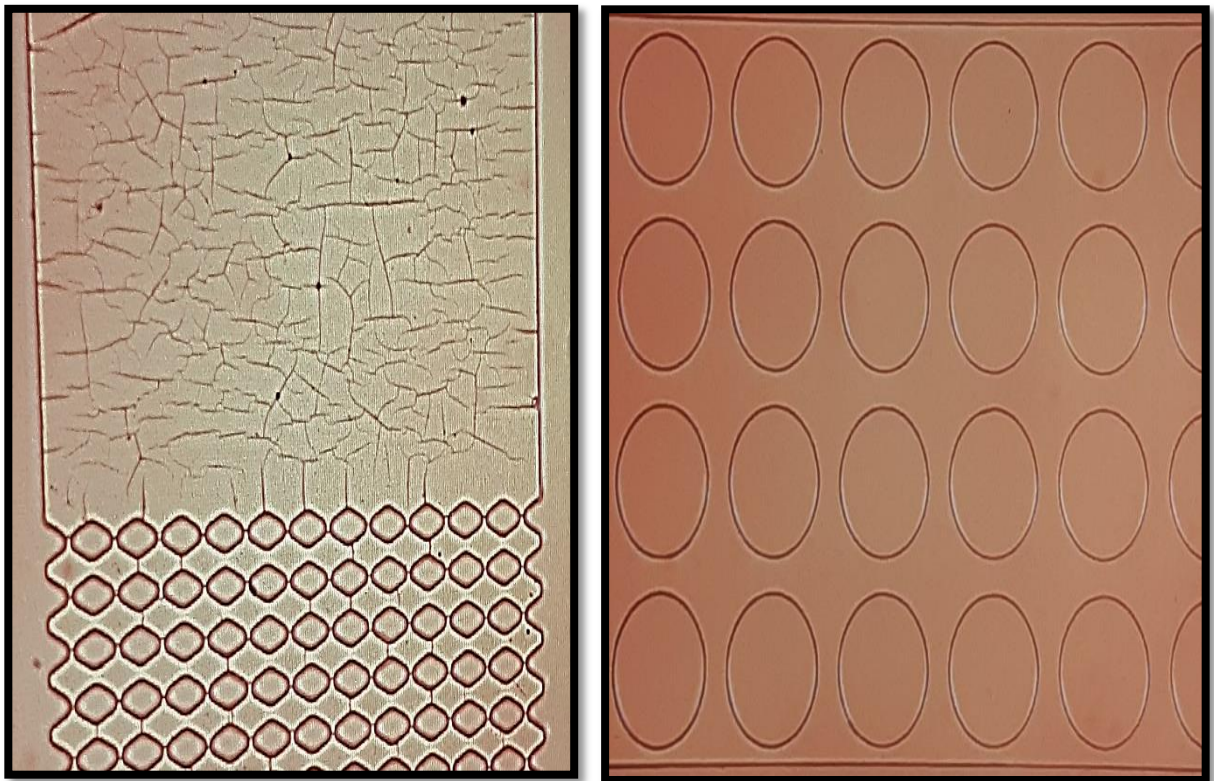


Figura 3.13 Patrones antes y después del tratamiento térmico final

En la figura 3.3 podemos observar un diagrama del proceso de fabricación de los electrodos de carbono en su etapa de fotolitografía que termina con un tratamiento térmico final para continuar con la etapa de la pirólisis.

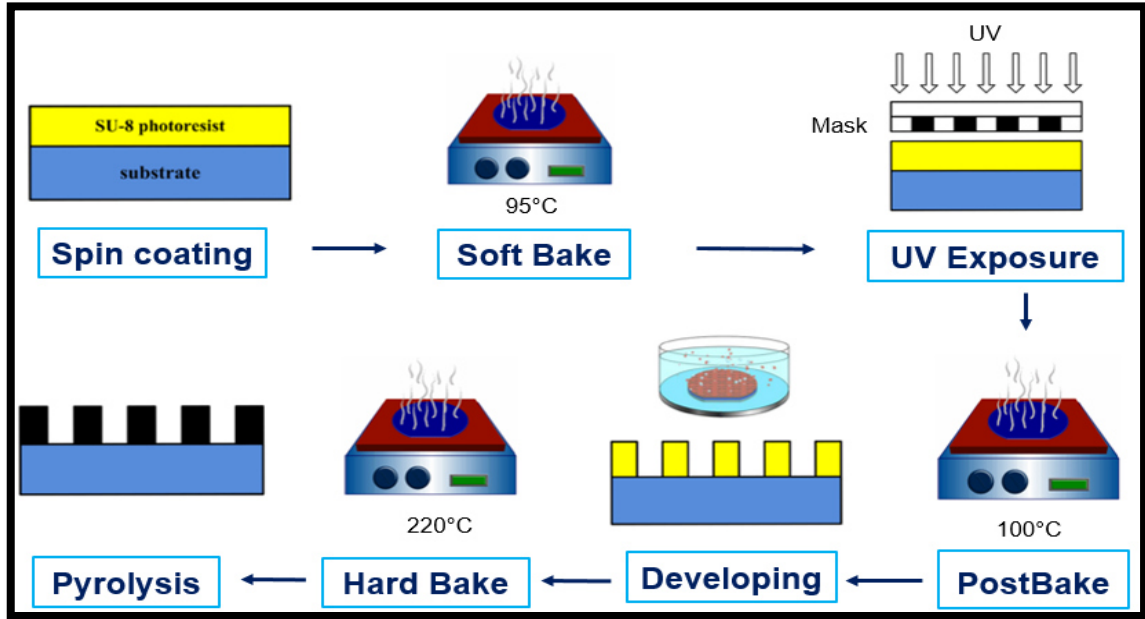


Figura 3.14 Diagrama del proceso de fabricación de electrodos de carbono por fotolitografía.

3.3 Pirólisis

Una vez terminado el proceso de fotolitografía, la oblea de silicio se somete a un proceso de pirólisis, donde se obtendrán finalmente los electrodos de carbono vítreo.

El proceso de pirólisis se lleva a cabo en un horno de resistencia eléctrica marca ATV Technologie GmbH, modelo PEO 601 el cual está ubicado en las instalaciones del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (figura 3.15).



Figura 3.15 Horno de resistencia eléctrica ATV Technologie GmbH, modelo PEO 601.

La pirólisis es necesaria llevarla a cabo en un ambiente inerte libre de oxígeno, ya que se podrían generar estructuras de carbono inservibles. Para esto se utiliza un flujo de gas nitrógeno a 5 ml/min, con el que se asegura un ambiente completamente inerte. La literatura encontrada reporta que la velocidad de la rampa de calentamiento y la temperatura máxima son parámetros muy importantes por lo cual se emplean valores ya preestablecidos y reportados como los óptimos en procesos similares [51]. En la tabla 4 se muestran los parámetros utilizados para cada etapa de la pirólisis y en la figura 3.16 se grafica la temperatura vs el tiempo para visualizar las rampas de calentamiento utilizada y el tiempo total del proceso.

Tabla 4 Parámetros utilizados para el proceso de pirólisis

Step (Pyrolysis)	Temperature	Time	Heating ramp
A	300 °C	60 min	5 °C/min
B	900 °C	120 min	5 °C/min
C	25 °C	90 min	10 °C/min

Etapa 1 de pirólisis: Pre-carbonización

La primera rampa de calentamiento se llevara desde temperatura ambiente hasta 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto. Se mantendrá en la isotérmica de 300°C durante 60 minutos, con eso se logra homogenizar la temperatura en toda la superficie y eliminar cualquier molécula de solvente que permanezca en la oblea y asegurar que el horno eliminara los residuos de oxígeno que pudieron entrar al sistema.

Etapa 2 de pirólisis: Carbonización

Después de la pre-carbonización se somete a un segundo cambio de temperatura, donde se incrementará desde 300°C hasta 900°C a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto. Al llegar a 900°C se mantendrá la temperatura isotérmica por 2 horas.

La literatura consultada [15] reporta que en el intervalo de 300 a 500°C se eliminan los heteroátomos y halógenos presentes. A 900°C los átomos de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno son prácticamente eliminados y la red aromática comienza a conectarse formando la estructura gráfica que deseamos. En este punto el material pasa de ser un no conductor eléctrico a un material conductor eléctrico.

Etapa 3 de pirólisis: Enfriamiento

Al completar las 2 horas en su temperatura máxima, se lleva a cabo un tercer cambio de temperatura de 900°C hasta temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 10°C por minuto.

Una vez se alcanza la temperatura ambiente se retira la oblea del horno y los electrodos estarán completamente carbonizados. Después de esto será necesario cortar la oblea para obtener los electrodos individualmente y poder trabajar con ellos.

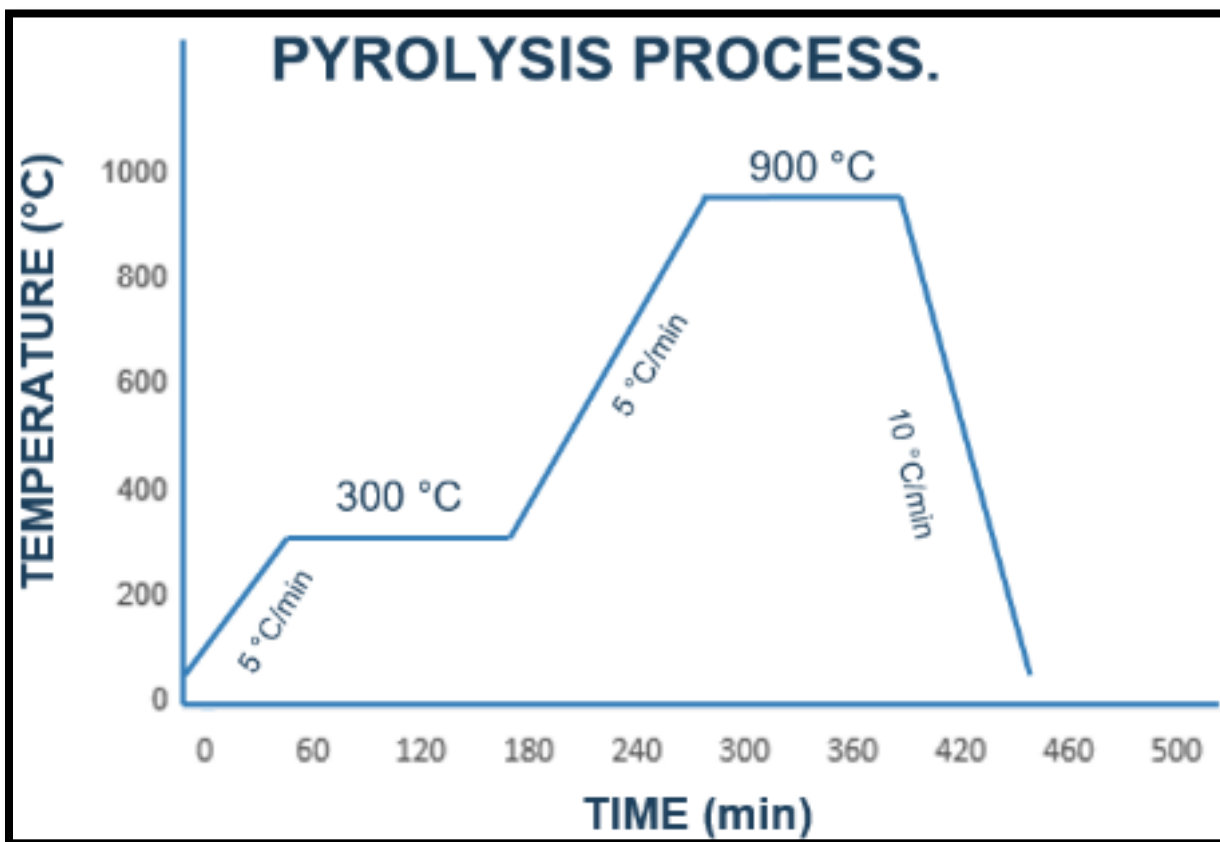


Figura 3.16 Grafico de Temperatura vs Tiempo en el proceso de pirólisis

3.4 Modificación de los electrodos de carbono

3.4.1 Método de drop casting para deposición de las nanopartículas de oro en la superficie de los electrodos.

Se utilizará el método de drop casting para la deposición de las nanopartículas de oro en la superficie de los electrodos.

En la figura 3.17 se muestra un diagrama del método drop casting en el cual se hace calentar el electrodo a una temperatura suficiente para evaporar el medio en el que estén dispersas las nanopartículas que son agregadas por goteo.

Se hará un set de experimentos variando la cantidad en μL que se pondrá en la superficie del electrodo con una micro-pipeta. Las cantidades serán 5, 10, 15 y 20 μL , cada una para 5 electrodos.

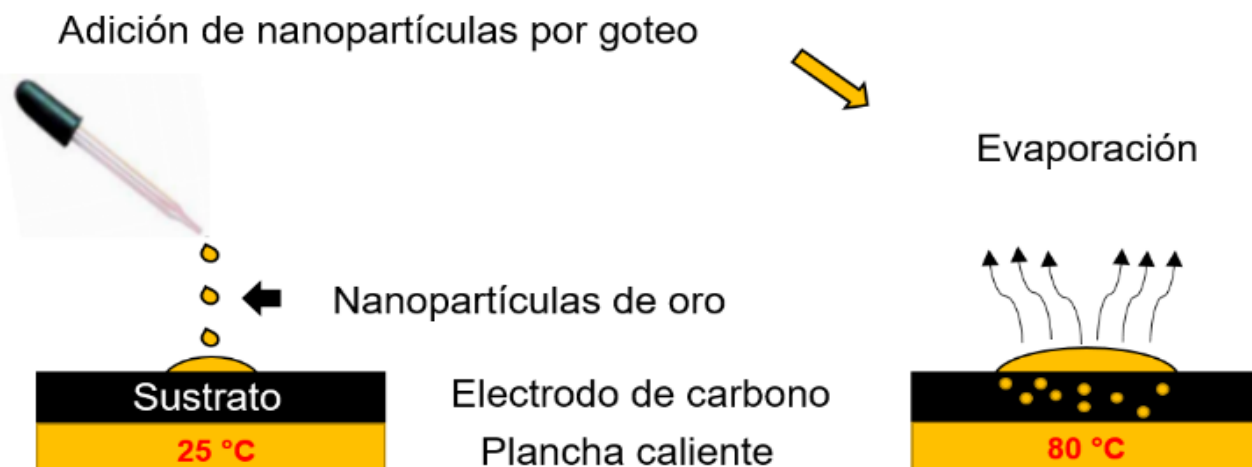


Figura 3.17 Drop casting para modificación superficial de los electrodos

3.4.2 Modificación interna de los electrodos de carbono vítreo

Para la modificación interna de los electrodos se hará una mezcla de la suspensión de las nanopartículas y la fotoresina SU-8 para al carbonizar el nanocomposito obtener nanopartículas dentro del electrodo de carbono vítreo.

El primer paso fue mezclar una suspensión de nanopartículas de oro en agua destilada con la fotoresina SU-8 con un %V/V de 50/50, con agitación magnética a temperatura ambiente.

El segundo paso fue llevar la solución a un baño de ultrasonido por alrededor de 2 horas aproximadamente para realizar una homogenización de las partículas en la fotoresina.

El tercer paso fue realizar el proceso de fotolitografía para la fabricación de los electrodos de carbono vítreo con la mezcla obtenida, el proceso de fotolitografía fue similar al de los electrodos de carbono en blanco ya antes mencionado, y las especificaciones fueron las siguientes:

Limpieza e inspección del sustrato: Abundante agua destilada y 10 min en plancha de calentamiento a 200 °C

Spin Coating: 500 rpm por 10 segundos y cambio de velocidad hasta 3000 rpm por 30 seg.

Tratamiento Térmico Suave: Calentar oblea a 95 °C por aproximadamente 3 minutos.

Radiación UV: Exposición de la oblea por aproximadamente 4 segundos a la radiación UV con el patrón de electrodos de 12 mm de largo.

Tratamiento Térmico Post-exposición: Calentar oblea a 95 °C por aproximadamente 4 minutos.

Revelado: Se sumerge la oblea en líquido revelador hasta que las partes solubles de la oblea se disuelvan.

Limpieza post-revelado: La oblea se enjuaga con alcohol isopropílico y/o acetona, y es secada con aire caliente filtrado.

Tratamiento térmico final: Calentar oblea a 215 °C por aproximadamente 2 horas.

Finalmente el proceso de pirólisis igualmente siguió el mismo protocolo que los electrodos en blanco y se realizó con el mismo perfil de temperaturas.

Etapas 1 de pirólisis: Pre-carbonización

La primera rampa de calentamiento se lleva desde temperatura ambiente hasta 300 °C, con una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto. Se mantendrá en la isotérmica de 300°C durante 60 minutos.

Etapas 2 de pirólisis: Carbonización

Después de la pre-carbonización se somete a un segundo cambio de temperatura, donde se incrementará desde 300°C hasta 900°C a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto. Al llegar a 900°C se mantendrá la temperatura isotérmica por 2 horas.

Etapas 3 de pirólisis: Enfriamiento

Al completar las 2 horas en su temperatura máxima, se lleva a cabo un tercer cambio de temperatura de 900°C hasta temperatura ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 10°C por minuto.

Una vez se alcanza la temperatura ambiente se retira la oblea del horno y los electrodos estarán completamente carbonizados. Después de esto será necesario cortar la oblea para obtener los electrodos individualmente y poder trabajar con ellos.

Es importante mencionar que la viscosidad de la fotoresina cambio cuando se mezcló con las nanopartículas por lo cual se espera un resultado diferente en el espesor del electrodo final debido a que se utilizaron los mismos parámetros fotolitografía y la pirolisis para dos distintas viscosidades.

3.5 Técnicas de Caracterización

A continuación se hablara de las técnicas de caracterización que se utilizaran para los electrodos de carbono y las nanopartículas de oro.

Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión se utilizara para conocer la morfología de las nanopartículas de oro, su composición química y su estructura cristalina, en el cual se emplean diferentes modos los cuales nos ayudan a obtener diferentes características de la muestra a analizar.

En la siguiente imagen se muestra el microscopio utilizado el cual se encuentra en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación Y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIDIIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). El modelo del microscopio es un TEM de alta resolución TITAN G² 80-300 kV (Figura 3.18).



Figura 3.18 Microscopio electrónico de transmisión (TEM) de alta resolución TITAN G2 80-300 kV.

Para analizar las nanopartículas en el TEM se utiliza una rejilla de cobre con forma circular de aproximadamente 3 mm de diámetro, la cual tiene un mallado del tipo 200, y tiene dos pequeñas películas para darle soporte a la muestra, una película de Formvar cubierta con una capa "ligera" de carbono, las propiedades conductoras eléctricas del carbono ayudan a estabilizar las películas de Formvar cuando se exponen al haz de electrones. En la figura 3.19 se observa el diseño de la rejilla de cobre proporcionada por el proveedor en su sitio web [53].

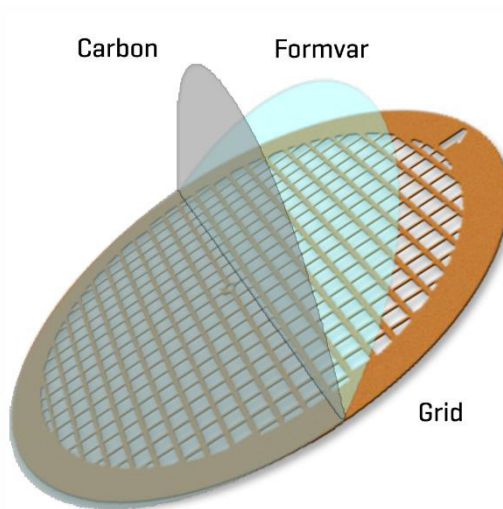


Figura 3.19 Rejilla de cobre (formvar-carbono) con mallado de 200

Las nanopartículas se añadirán depositando una alícuota de 5 μL de la solución de nanopartículas sobre la rejilla de cobre, donde serán soportadas una vez que el solvente se evapore por convección natural. Una vez seca la rejilla es importante guardarla en un portamuestras debido a que se contaminan fácilmente.

Una vez preparada la rejilla de cobre con la solución de nanopartículas de cobre, esta se coloca en el portamuestras del TEM mediante un sistema de sujeción con el cual se genera un vacío que permite manipular la rejilla de cobre y colocarla en el portamuestras.

La rejilla se introduce dentro de la cámara de haz de electrones con aditamento que funciona como portamuestras, y mediante el software del equipo se inicia el análisis de las nanopartículas.

Como se dijo anteriormente se utilizaron 3 modos diferentes para analizar las distintas características de las nanopartículas:

El primer modo de fue el modo de campo brillante o Bright Field (BF), el cual nos permite conocer la estructura cristalina de las nanopartículas de oro y calcular el tamaño de las nanopartículas y además mediante software de análisis de imágenes se puede obtener la distancia interplanar de los átomos de las nanopartículas y ver el su comportamiento en la escala nanométrica.

El segundo modo utilizado fue el modo de STEM o Microscopia electrónica de transmisión de barrido la cual es una técnica que utiliza los principios fundamentales del TEM y del SEM para generar un imagen de mayor resolución espacial, este modo utiliza un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (High Annular Angular Dark Field, HAADF), con este modo podremos obtener qué tipo de morfología tienen las nanopartículas de oro, el tamaño de las nanopartículas y la dispersión general sobre la rejilla.

El tercer modo de empleo del TEM es el modo de espectroscopia de energía dispersa de rayos-X, EDS por sus siglas en inglés, el cual nos permite cuantificar la cantidad de elementos presentes en la muestra y el porcentaje de materia contenida de cada elemento en la muestra.

Para el análisis de las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión se utilizaron dos softwares principales, 1. Gatan Microscopy Suite Software, Gatan Inc., ese software es de licencia libre y se descargó de la página oficial www.gatan.com.

El segundo es el software TIA de la compañía FEI el cual está integrado en el equipo en este caso en el microscopio electrónico de transmisión y se utilizó para generar datos cualitativos del tamaño y la distribución de las nanopartículas de oro.

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido se utilizó para analizar la superficie de los electrodos de carbono a los cuales se le añadieron nanopartículas mediante drop casting. El equipo utilizado es un SEM Modelo: Nanosem 200 de la marca FEI (Figura 3.20) , el cual se encuentra en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación Y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIDIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) en la siguiente imagen se aprecia el equipo utilizado y sus diferentes componentes.



Figura 3.20 Microscopio electrónico de barrido (SEM) Modelo: Nanosem 200 de la marca FEI

Para la preparación de la muestra se utilizara una cinta adhesiva de grafito de doble cara que se colocara en un porta muestras de aluminio, el electrodo de carbono se colocara sobre la cinta y se coloca el portamuestras dentro de la cámara de vacío del SEM.

Se determinará la composición química semicuantitativa de las muestras por medio del método de espectroscopia de energía dispersa y además se confirmará la dispersión de las nanopartículas en el electrodo por modo de electrones secundarios. Además por el modo de espectroscopia de energía dispersa de rayos-X, EDS al igual que en el TEM se conocerá la composición química de la muestra, aunque con una menor resolución que la obtenida en el TEM.

Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS)

Las nanopartículas de oro tienen propiedades de absorción óptica que dan lugar a los colores ya característicos de tales suspensiones, para identificar el espectro de absorción se realizara una espectrofotometría de luz ultravioleta-visible la cual nos permitirá comparar la radiación adsorbida o transmitida por la solución que contiene las nanopartículas y así obtener el espectro en el cual las nanopartículas absorben o transmiten la luz y a que longitud de onda lo hacen. En esta espectrofotometría se utiliza un rango de radiaciones que va desde el campo UV de 80 a 400 nm y en lo visible de 400 a 800 nm.

El equipo a utilizar es un espectrofotómetro el cual se encuentra en las instalaciones del Centro de Innovación, Investigación Y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIDIIT) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). El cual es un modelo Cary 4000 de la marca Agilent (Figura 3.21).



Figura 3.21 Espectrofotómetro modelo Cary 4000 de la marca Agilent

Medición de la resistividad eléctrica de los electrodos

Se le denomina resistencia eléctrica a la oposición del flujo de los electrones a través de un material. La resistencia se denota con la letra R y su unidad en el Sistema Internacional es el ohmio, que se representa con la letra griega omega Ω . La resistencia eléctrica se puede definir en función de las propiedades del material, la forma y el tamaño, la siguiente ecuación define la resistencia eléctrica de un material:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Ecuación No.1}$$

Donde " ρ " es una propiedad intrínseca del material (resistividad eléctrica) la cual se expresa en unidades de ohm-metro ($\Omega\cdot m$), " A " es el área transversal del material en metros cuadrados (m^2) y " l " es la longitud del material expresado en metros (m) y R la resistencia eléctrica del material en ohmios (Ω). Por lo tanto conociendo el área transversal, la longitud y la resistencia del material podemos calcular la

resistividad eléctrica del electrodo despejando la incógnita de la ecuación 1 la cual resulta en la siguiente ecuación.

$$\rho = \frac{(R)(A)}{l} \quad \text{Ecuación No.2}$$

La resistencia eléctrica de los electrodos se obtendrá mediante el método de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) la cual se tratará en el siguiente subtema. El área del electrodo se puede calcular multiplicando el largo y ancho por el espesor final del electrodo. Para obtener el espesor del electrodo de carbono vítreo utilizaremos el microscopio electrónico de barrido para realizar la medición de una manera muy exacta. En el espesor solo se considera la parte del electrodo de carbono y no se considera el sustrato de silicio.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Se harán pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica para conocer la resistencia eléctrica de los electrodos y el comportamiento electroquímico de los electrodos. La impedancia electroquímica usualmente se obtiene aplicando un potencial de corriente alterna a una celda electroquímica y midiendo la corriente a través de la celda. La respuesta a este potencial sinusoidal de excitación es una señal de corriente alterna que puede ser analizada como la suma de funciones sinusoidales (series de Fourier). Para la realización de esta prueba se utilizará un potenciostato de la Marca Solatron del laboratorio de corrosión de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Para la prueba se a cabo un ensayo con una celda electroquímica configurada con 3 electrodos, el electrodo de trabajo que serán los electrodos de carbono con nanopartículas, el contra electrodo que será un electrodo de platino y un electrodo de referencia el cual será un electrodo de plata/cloruro de plata los cuales serán conectados a los puertos correspondientes del potenciostato.

Tabla 6 Condiciones de Prueba Electroquímica

Medio electrolítico	0.1 M H₂SO₄.
Material de probeta	Electrodo de carbono
Área de exposición	100 mm ²
Electrodo de referencia	Ag/AgCl
Contra electrodo	Platino
Velocidad de escaneo	0.2 m/s
Rango de frecuencia	1 MHz – 10 mHz

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se presenta el análisis y los resultados obtenidos de las mediciones realizadas a las diferentes muestras así como una discusión detallada.

4.1 Fabricación de electrodos de carbono

En la figura 4.1 se aprecian las dimensiones de los electrodos de carbono fabricados por fotolitografía y pirólisis, estos tienen una longitud de 17 mm y estos electrodos se sometieron posteriormente al proceso de drop casting para la deposición de las nanopartículas de oro. De la oblea fabricada, 3 electrodos se tomaron como blanco y los demás fueron utilizados para la deposición de nanopartículas de oro. La oblea de electrodos de 12 mm de longitud se utilizó como blanco para comparar los electrodos que se fabricaron con el nanocomposito (SU-8 + AuNP's) y con una longitud de 12 mm igualmente.

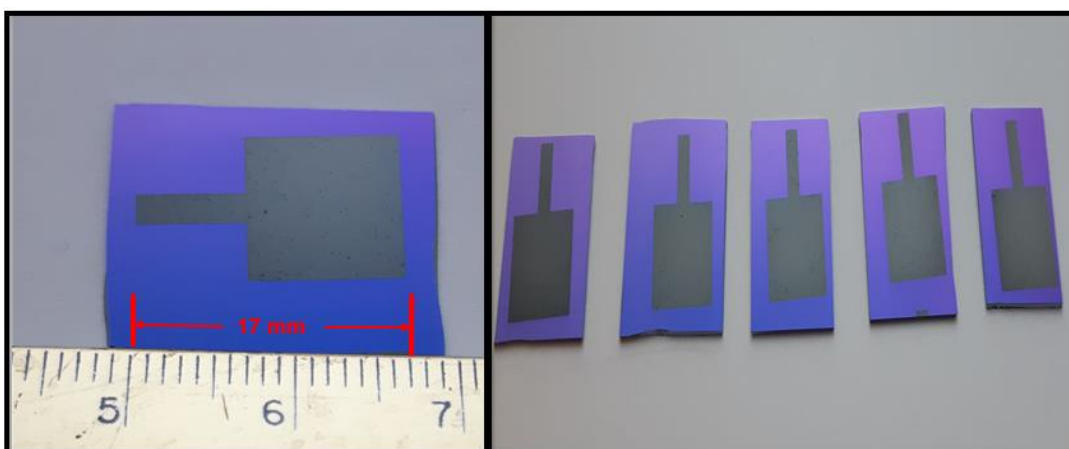


Figura 4.1 Electrodos de carbono de longitud de 17 mm.

El espesor de los electrodos de carbono fabricados se midió mediante la técnica de electrones secundarios en el microscopio electrónico de barrido (SEM), cabe destacar que el espesor de la película de fotoresina SU-8 antes de la pirólisis es de 7 μm aproximadamente, por lo cual se espera un decremento en el espesor final.

En la figura 4.2 se aprecia el espesor del electrodo, la cual se obtuvo a una magnificación de 12,000X, con un voltaje de aceleración de 18 kV. La reducción en el grosor de la película fue del 64% dando un espesor de 2.5 μm . Esta reducción es debida a que la fotoresina se degrada en el proceso de pirólisis, los átomos de hidrogeno, nitrógeno y oxígeno son prácticamente eliminados y la red aromática comienza a conectarse formando la estructura gráfica que se desea. La medición que se realizó a este electrodo se utilizó como muestra representativa para todas las muestras de la misma oblea.

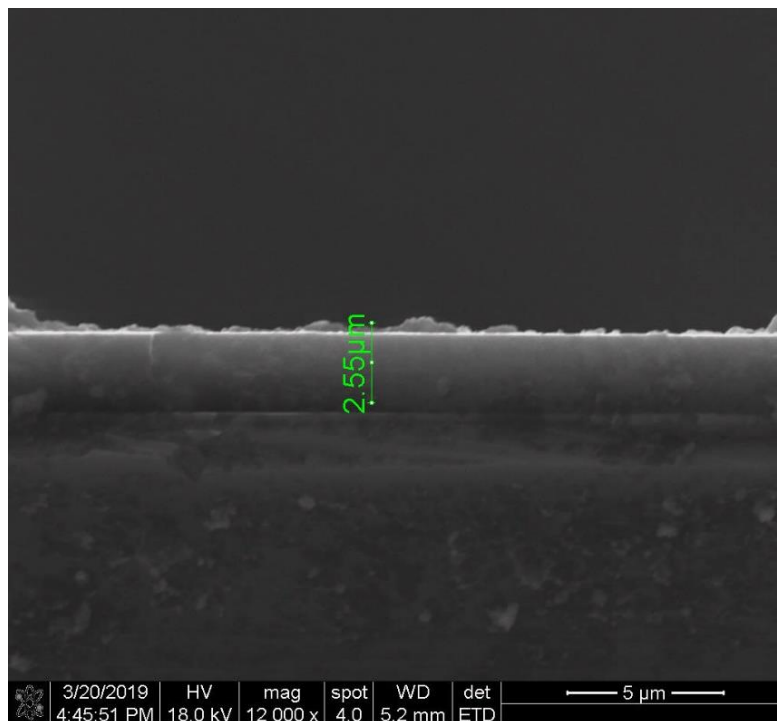


Figura 4.2 Espesor final del electrodo de carbono

4.2 Caracterización de nanopartículas de oro mediante el microscopio electrónico de transmisión TEM

La (Figura 4.3) fue obtenida con el microscopio electrónico de transmisión en modo de campo brillante o Bright Field (BF) a 640,000X. En ella se puede apreciar el ordenamiento de largo alcance característico de los materiales cristalinos, así también se observan unos dobleces (twins) y además de su morfología circular, su diámetro es de aproximadamente 20 nm.

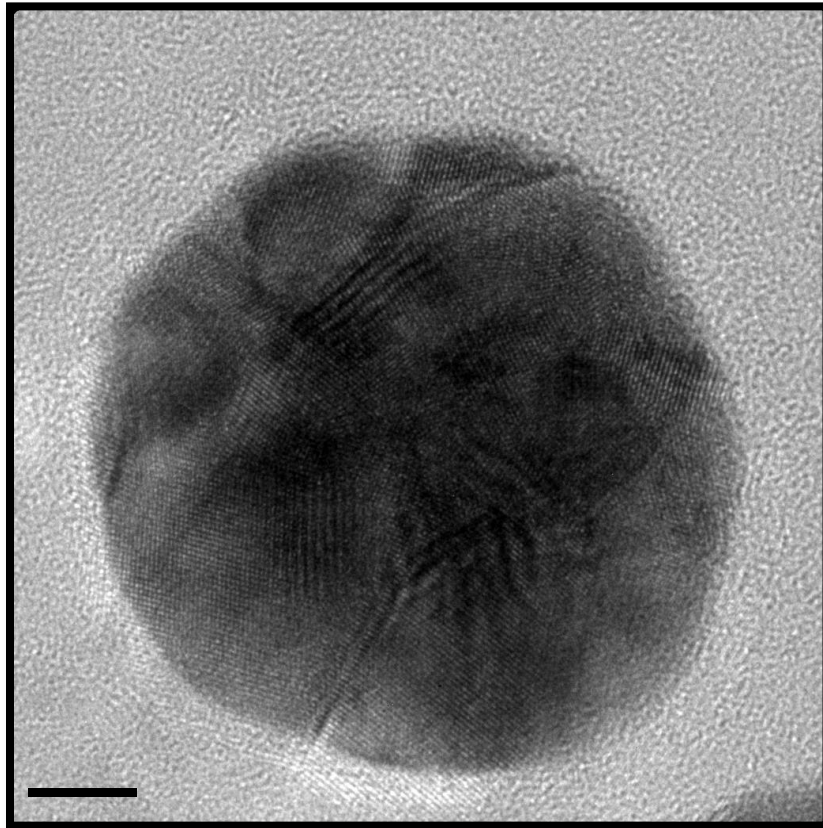


Figura 4.3 Nanopartículas de oro suspendidas en agua destilada.

Con objetivo de conocer las distancias interplanares entre átomos de la nanopartícula y los planos presentes en estas, se emplean en las imágenes de alta resolución un procesamiento de imagen mediante el software GATAN. En la figura (4.4) se puede observar en el inciso a) la imagen de una nanopartícula de oro de

aproximadamente 20 nm de diámetro, obtenida a una magnificación de 790,000 X y un voltaje de aceleración de 300kV, la cual fue procesada mediante el software GATAN para conocer el arreglo cristalografico de la NP, en el inciso b) Se aprecia la Transformada Rapida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) del recuadro marcado en la imagen de la figura 4.4a, en el inciso c) Se creó una máscara para eliminación del ruido de la figura 4.4b y finalmente el inciso d) muestra la imagen obtenida de la transformada inversa de la figura 4.4c la cual fue procesada sin ruido para hacer las mediciones correspondientes, la distancia interplanar aquí medida es de 2.03 Å (Amstrong) que corresponde al plano 200 del oro.

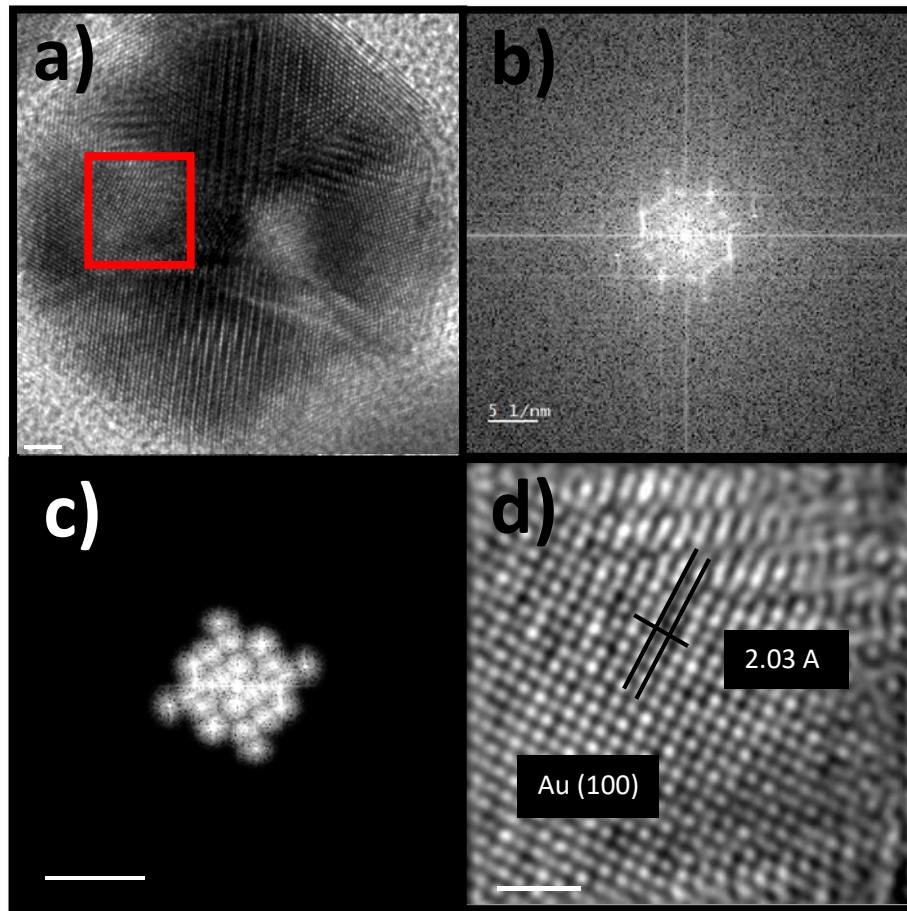


Figura 4.4 Caracterización de una nanopartícula de oro a) imagen obtenida mediante TEM, b) Transformada de Fourier del inciso a), c) Mascara para filtrado de ruido del inciso b), d) Transformada inversa de la imagen filtrada.

En la figura 4.5 se aprecia en el inciso **a)** la imagen de una nanopartícula de Au, a una magnificación de 620,000X, la NP es de aproximadamente 20 nm de diámetro, en la fig. **b)** se observa la FFT del recuadro de la imagen marcado en **a)** y el procesamiento mediante spots para la generación de una máscara, **c)** Se aplica la máscara para eliminación del ruido de la imagen del inciso y en el **d)** se muestra la imagen obtenida por la inversa de la transformada de la figura 4.5c de la cual se realizaran las mediciones correspondientes y se aprecia al plano 111 el cual tiene una distancia de 2.33 Å, esta un poco inferior a lo reportado en la literatura de 2.35Å.

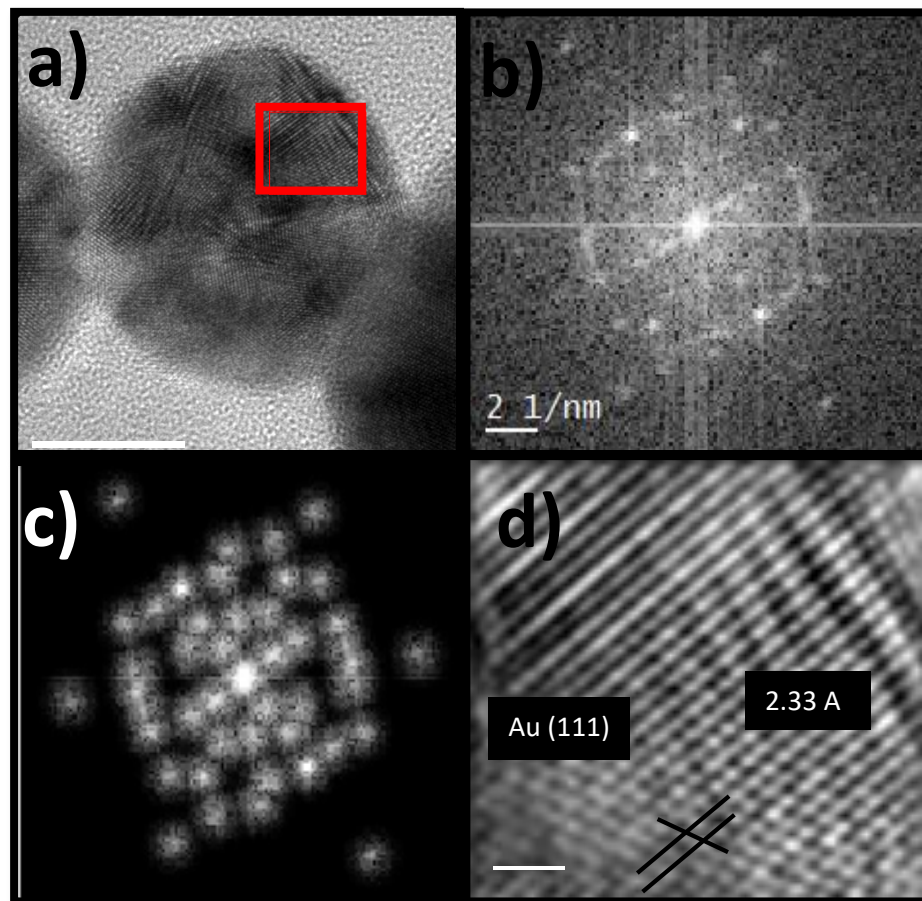


Figura 4.5 Caracterización cristalográfica de una nanopartícula de oro, a) imagen obtenida mediante el TEM, b) Transformada de Fourier del inciso a), c) Mascara para filtrado de ruido del inciso b), d) Transformada inversa de la imagen filtrada.

La distancia interplanar resultante en la figura 4.4 es de 2.03 Å, la cual es igual a la ya reportada en la literatura según Davey y colaboradores [54] en sus estudios a diferentes metales con difracción de rayos X, el oro presenta una distancia interplanar de 2.03 Å para el plano (200). La distancia interplanar resultante en la figura 4.5 es de 2.33 Å, la cual es muy similar a la ya reportada, el oro presenta una distancia interplanar de 2.35 Å para el plano (111) [54].

En la figura 4.6 se aprecia la imagen obtenida en modo de Alto Ángulo Anular en Campo Brillante (HAABF por sus siglas en inglés) o mejor conocido como STEM, esto es debido a que los electrones con los que se forma la imagen son dispersados en altos ángulos, la morfología se puede considerar como cuasiesférica con un diámetro aproximado de 20 nm, en ella se aprecian unos dobleces (TWINS) lo que indica un cambio en la orientación de los átomos.

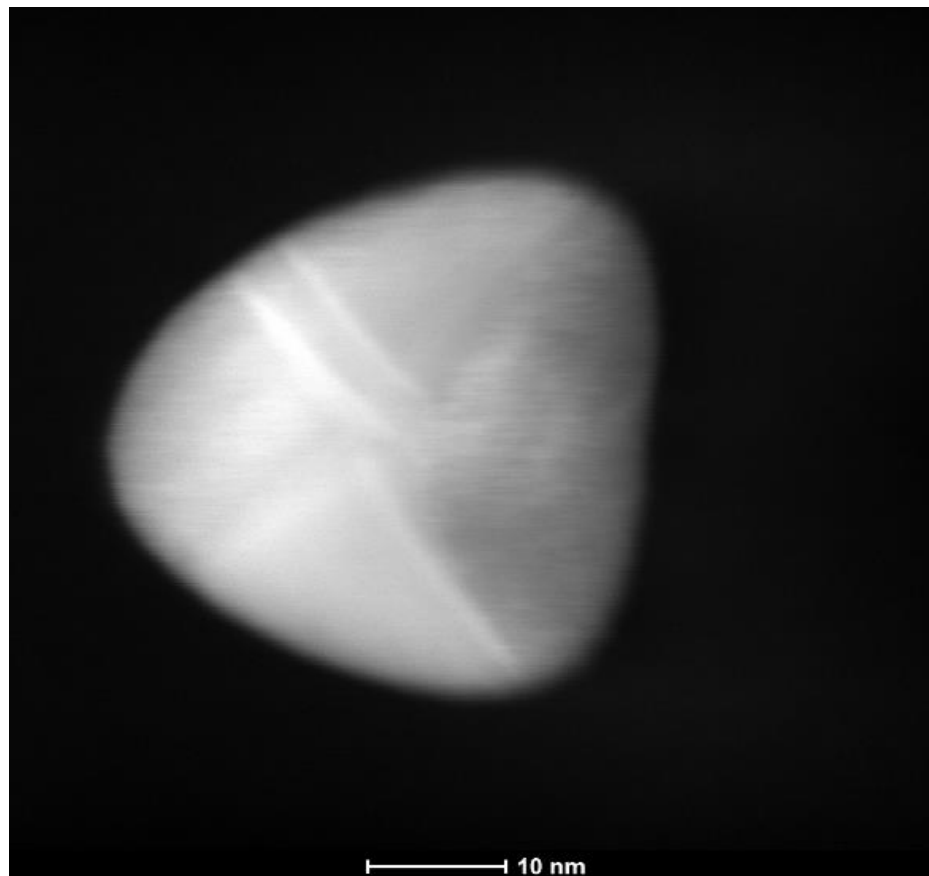


Figura 4.6 Nanopartícula de oro de 20 nm de diámetro, obtenida en modo STEM a 640,000X.

En la figura 4.7 se muestra una dispersión en el tamaño de las nanopartículas, diámetros de 100, 50, 20 y 10 nm son apreciados en la imagen, pero en todos los tamaños la morfología se mantiene cuasiesférica a la vez se observa una coalición de las NPs en la parte superior derecha.

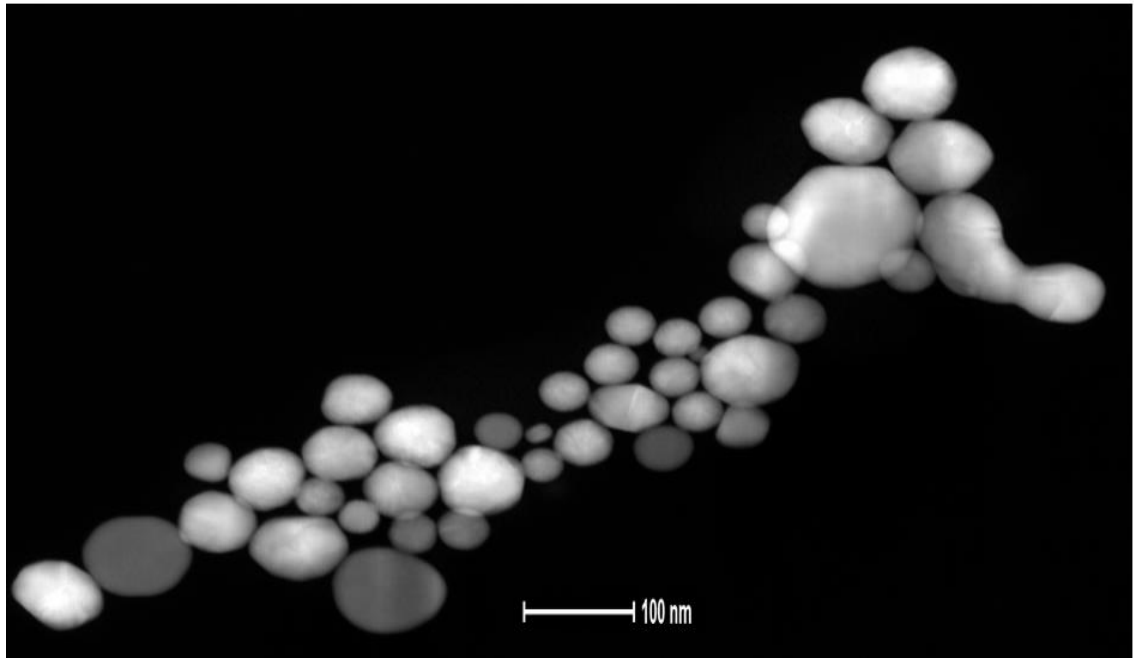


Figura 4.7 Nanopartículas de oro con morfología cuasiesférica

A continuación en la figura 4.8 se muestran un análisis químico puntual de una nanopartícula empleando el espectrómetro de energía dispersa (EDS) el punto rojo es la zona del centro es donde se efectuó la medición, en la figura 4.9 se muestra el espectro elemental obtenido.

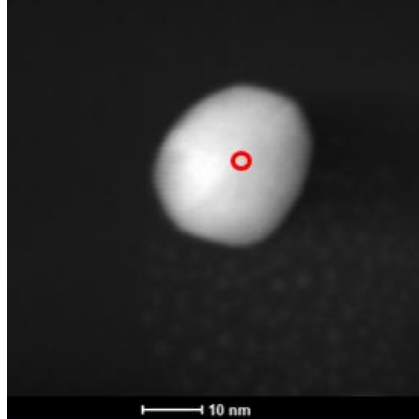


Figura 4.8 Nanopartícula de oro analizada puntualmente por EDS/TEM

Como se puede apreciar en la figura 4.9 los elementos presentes son: el carbono, cobre y oro del cual se le pueden observar sus dos diferentes energías de ionización en las cuales emite: 2.92 keV del orbital M y 9.71 keV del orbital $K\alpha$, en la tabla 4 se muestra el porcentaje atómico y el porcentaje en peso de la nanopartícula. El oro tiene un porcentaje atómico de 4.15 %, el carbono de 93.92 % y el cobre de 1.91%. El Cu y el C provienen de la rejilla utilizada como soporte para realizar el análisis de la muestra.

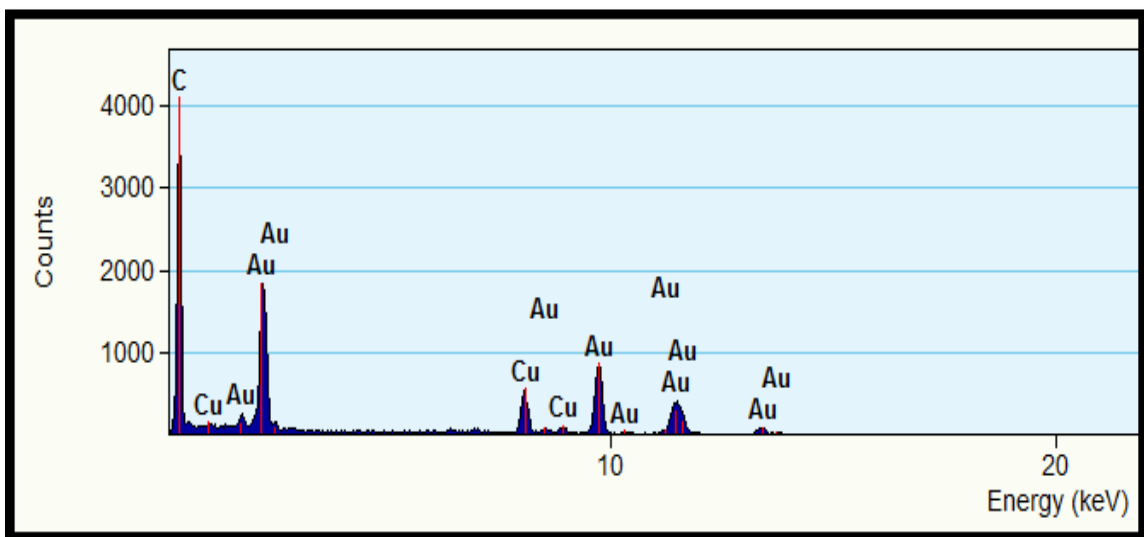


Figura 4.9 Análisis elemental obtenido por EDS/TEM

Tabla 7 Análisis Elemental obtenido por EDS.

Elemento	Peso %	% Atómico
Carbono (C)	54.53	93.92
Cobre (Cu)	5.89	1.91
Oro (Au)	39.56	4.15

En la figura 4.10 se muestra la distribución de tamaños de las nanopartículas de oro, se midió el diámetro a 100 AuNP's mediante el software de Gatan. El tamaño de nanopartícula medio es de 19.69 nm y el conjunto de datos tiene una desviación estándar de 2.57 y un error estándar de 0.36. En la figura 4.11 se aprecian 2 imágenes de las que se obtuvieron algunos datos de los diámetros de nanopartículas de oro, las imágenes se obtuvieron con la técnica de Bright Field en TEM a 245,000X.

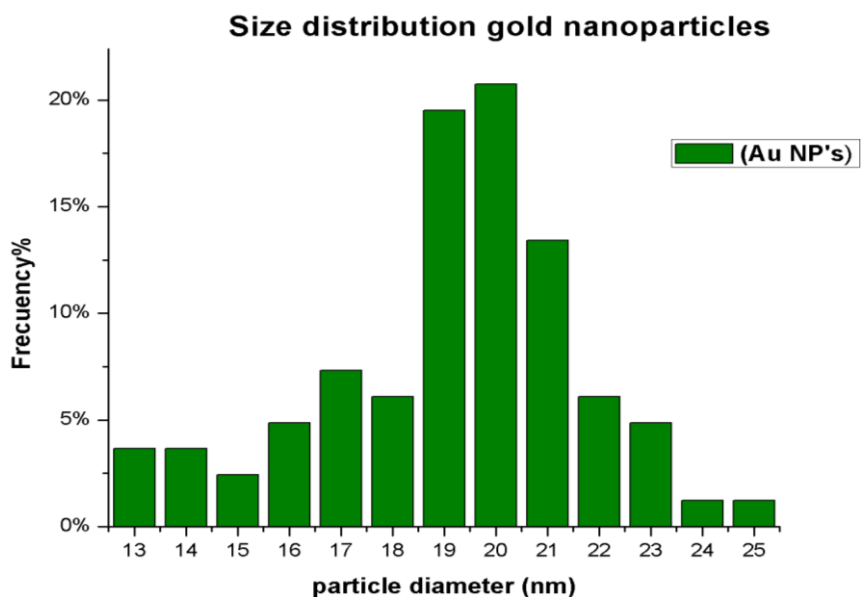


Figura 4.10 Grafica de distribución del tamaño de nanopartículas de oro

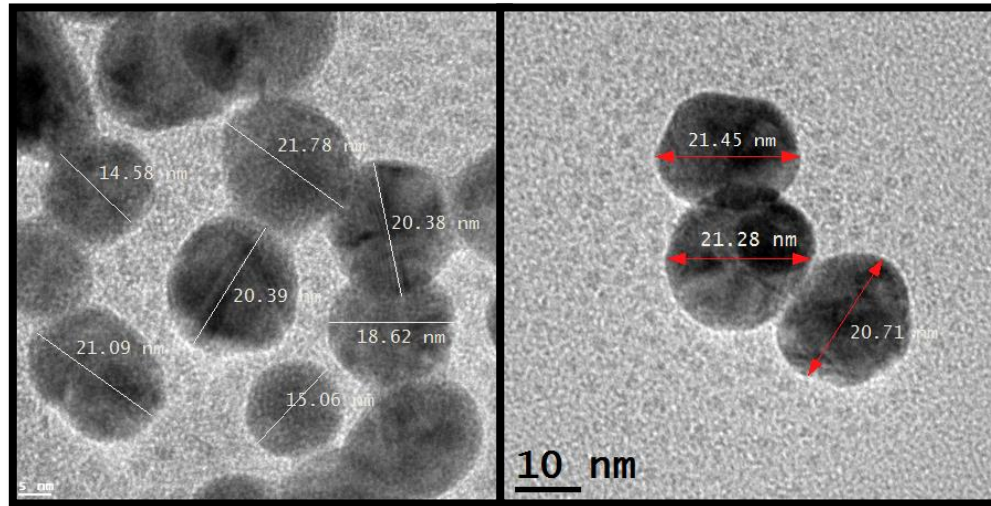


Figura 4.11 Medición de las NP'S mediante GATAN.

4.3 Caracterización de electrodos de carbono con nanopartículas de oro en su superficie

La figura 4.12 muestra la superficie de los electrodos de carbono dopados con nanopartículas de oro, estas imagenes fueron obtenidas mediante SEM con el detector de electrones secundarios (ES) a un voltaje de aceleración de 15 KeV y 30 KeV , a una magnificación de 40,000X y 50,000X, con una distancia de trabajo de 6.8 mm y de 5.4 mm respectivamente. En la imagen se puede apreciar que la muestra de 10 μ L presenta una dispersión uniforme sobre toda el área presentada y la muestra de 15 μ L se aprecia una dispersión no uniforme que contiene aglomeraciones de nanopartículas de oro en una zona específica.

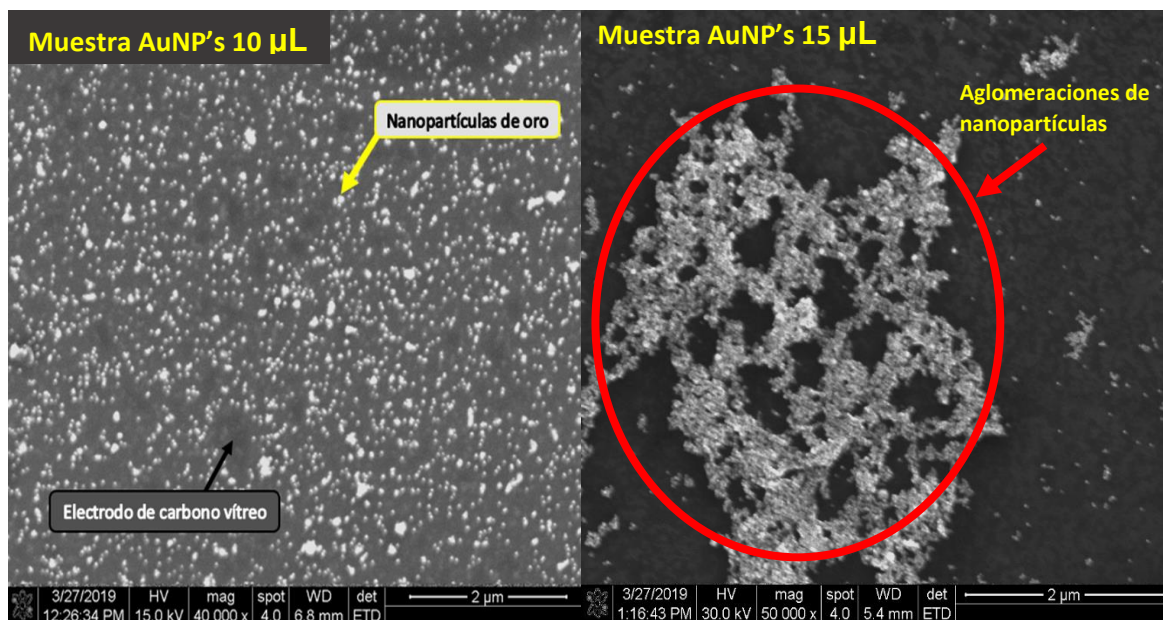


Figura 4.12 Dispersión de nanopartículas de oro en la superficie de electrodo de carbono para las muestras de 10 y 15 μL .

A continuación, se presenta un análisis químico semicuantitativo de la muestra EC10 la cual tiene una dispersión de 10 μL de solución de nanopartículas de oro, en la fig 4.13 en el espectro se aprecian diferentes intensidades en las señales de elementos que componen la muestra como el silicio el cual actúa como sustrato del electrodo y tiene la intensidad más alta a 1.7 KeV y más de 700,000 cuentas, le sigue el carbono que proviene directamente del electrodo con una energía de 0.27 KeV y una intensidad de 165,000 cuentas, después tenemos al O_2 que proviene de la atmósfera y que queda atrapado dentro de los poros de la muestra, y por último tenemos una señal muy débil a 9.71 KeV con menos de 100,000 cuentas proveniente de las nanopartículas de oro que comparándola con los demás elementos que existen en grandes cantidades, hacen que la intensidad de la señal casi no se aprecie en el número de cuentas.

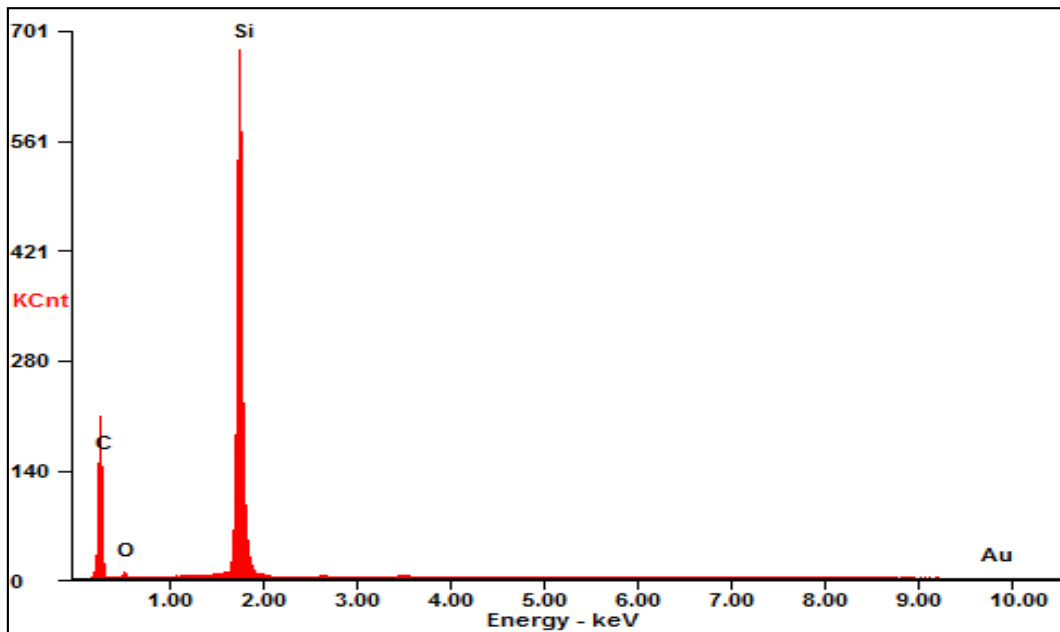


Figura 4.13 Espectro de análisis elemental

En la siguiente tabla encontramos el porcentaje atómico de los elementos presentes, donde podemos ver que las nanopartículas de oro tienen un 0.05 % atómico, el cual es muy pequeño comparado con el del carbono el cual tiene 84.69 %, pero se confirma la presencia del elemento oro en la superficie del electrodo. El oxígeno tiene un 2.04 % atómico lo cual indica una presencia superior a la del Au.

Tabla 8 Composición química en porcentaje atómico

Elemento	Peso %	% Atómico
Carbono (C)	70.96	84.69
Oxígeno(O)	02.04	1.82
Oro (Au)	0.69	00.05
Silicio(Si)	26.32	13.43

En la figura 4.14 se observa un mapeo químico del electrodo de carbono dopado con Au, la distribución de elementos se representa con diferentes colores, **a)** el carbono el cual se aprecia con el color rojo, **b)** el silicio en color azul, **c)** el oro en color amarillo y **d)** el oxígeno en color verde **e)** la sumatoria de todas las señales e inciso F) Imagen original tomada en el SEM.

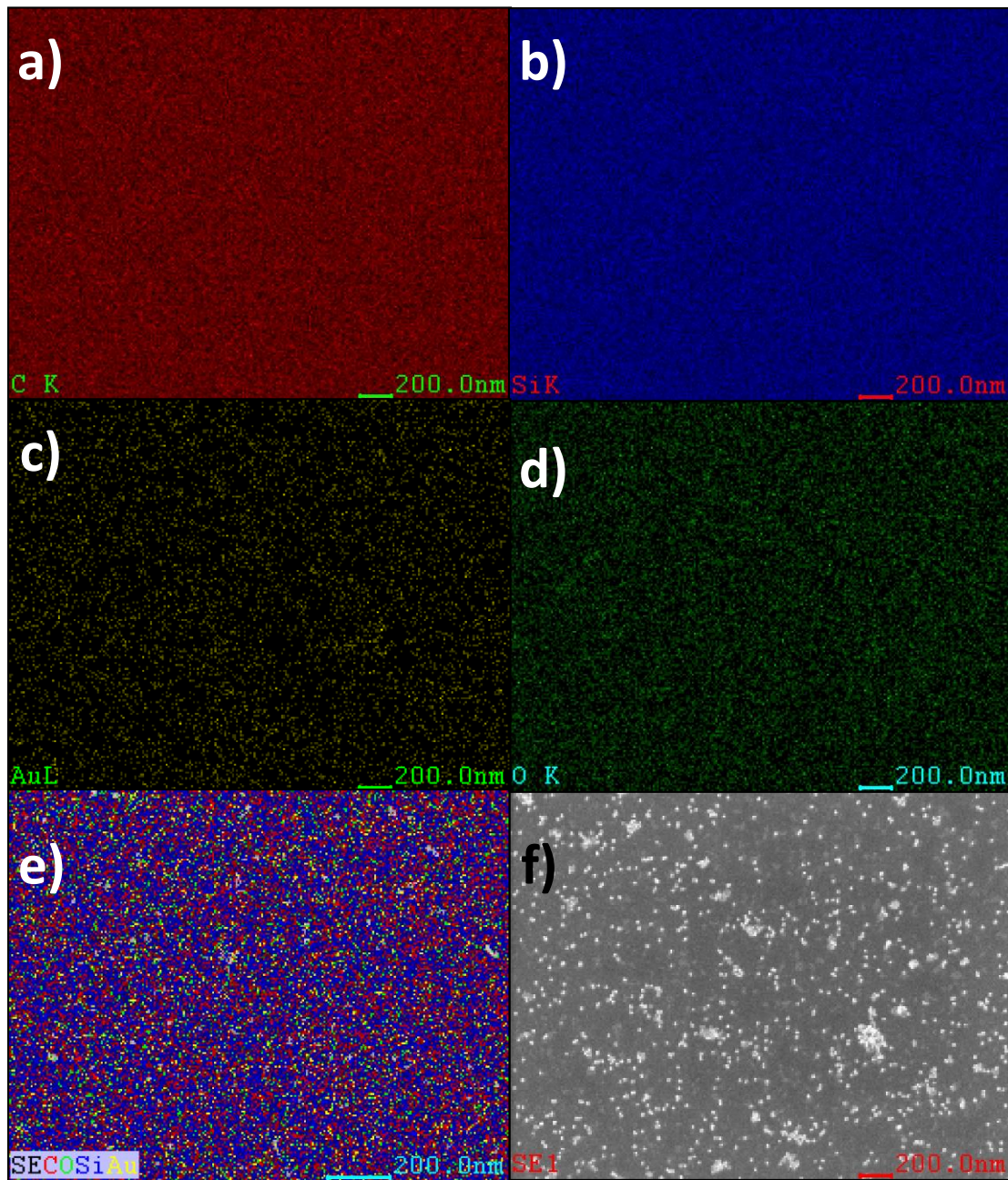


Figura 4.14 Distribución de los elementos presentes en la imagen.

4.4 Caracterización de electrodos fabricados con nanocomposito (SU-8 + AuNP's)

A continuación se presentan los resultados de los electrodos de carbono vítreo caracterizados por SEM. En la siguiente figura 4.16 se observa la micrografía de la superficie del electrodo de carbono que fue fabricado con la muestra de nanocomposito (50% SU-8 y 50% AuNP's). La imagen fue obtenida mediante la técnica de electrones secundarios con una voltaje de aceleración de 15 kV y una magnificación de 400,000X y una distancia de trabajo de 4.9 mm. Aquí se puede apreciar como las nanopartículas se encuentran incrustadas dentro del carbono vítreo y no en la superficie además, se aprecian una superficie porosa típica de un grafito.

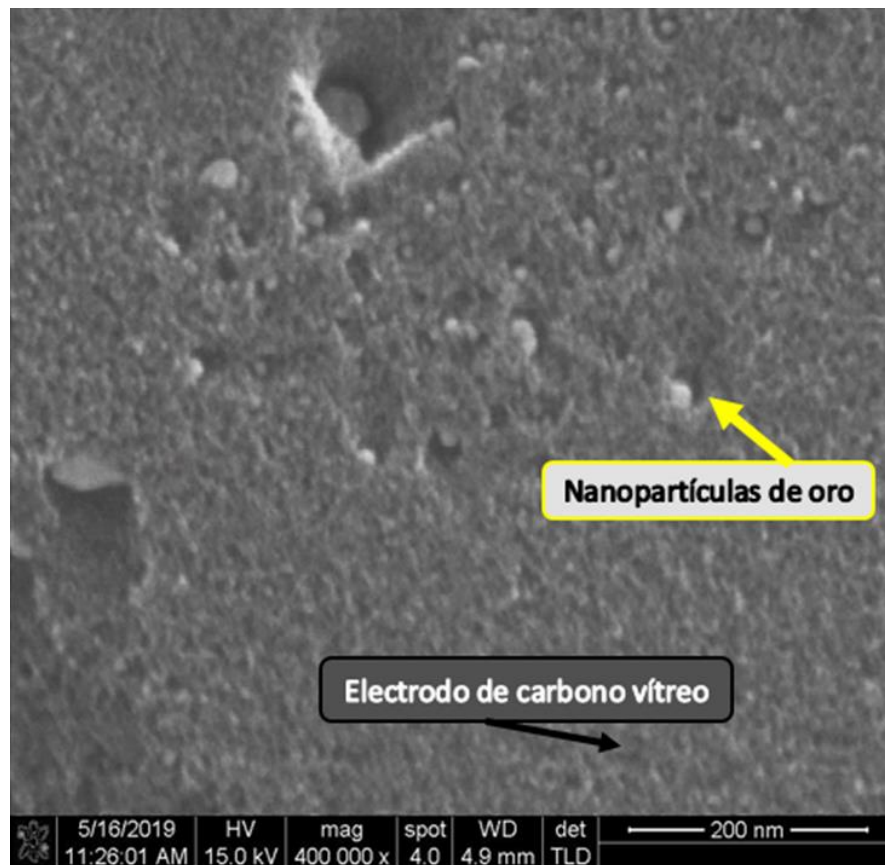


Figura 4.15 Electrodo de carbono fabricado con (SU8+AuNP's)

La siguiente micrografía muestra nanopartículas en la superficie del electrodo. La imagen fue obtenida a una magnificación de 100,000X y una distancia de trabajo de 6.9 mm. A bajos aumentos la superficie se aprecia lisa y una distribución homogénea de las nanopartículas en toda la superficie.

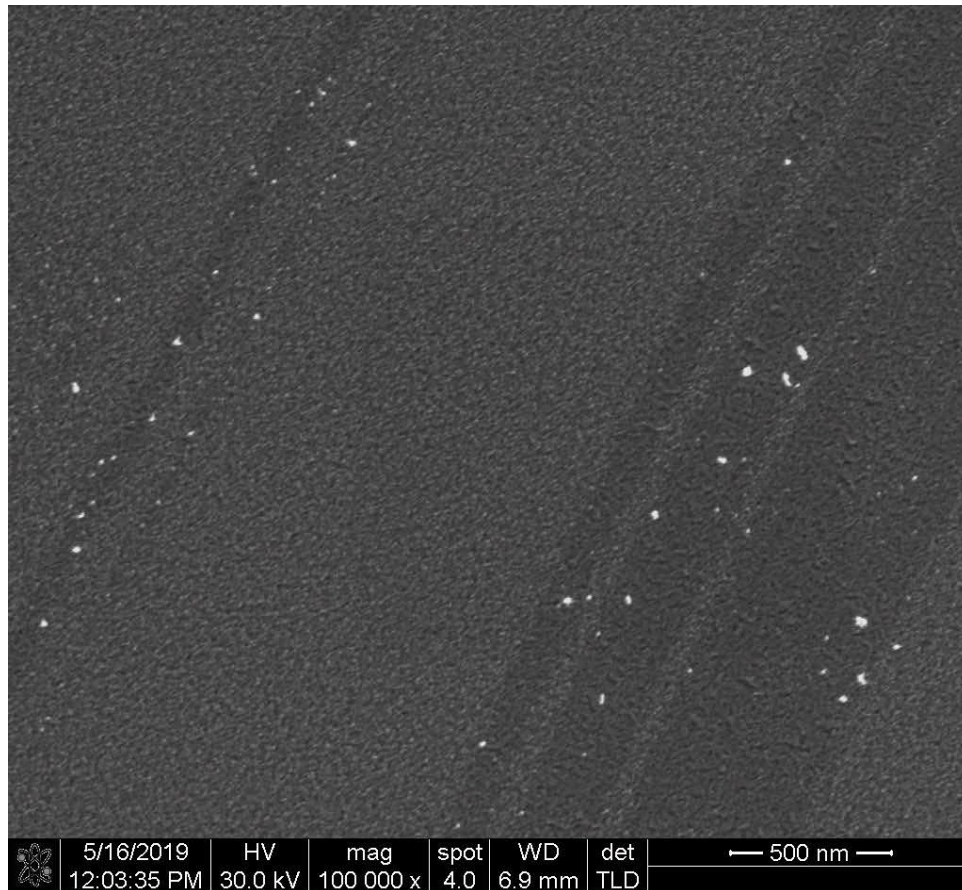


Figura 4.16 Electrodo de carbono fabricado con nanocomposito (SU-8+AuNP's)

Nuevamente el espesor de los electrodos de carbono fabricados con el nanocomposito se mide con la técnica de SE. En la figura 4.18 se observa el espesor final del electrodo, la cual se obtuvo con una magnificación de 6,000 aumentos, con un voltaje de aceleración de 30 kV.

El espesor final es de 6.6 μm , como podemos ver a comparación de los electrodos fabricados con la fotoresina SU-8 tuvieron un espesor menor de aproximadamente 2.5 μm y los fabricados con el nanocomposito tuvieron casi el triple de espesor final,

esto se puede deber a que se utilizó la misma velocidad y tiempos especificados para la fotoresina en la etapa de spin coating y debido a que se modificó el la viscosidad fotoresina, esto pudo ocasionar que se produjera un espesor mayor desde la etapa de recubrimiento y que en la etapa de carbonización no hubiera el mismo rendimiento de encogimiento con respecto a los primeros electrodos fabricados. La medición que se realizó a este electrodo se utilizó como muestra representativa para todas las muestras de la misma oblea.

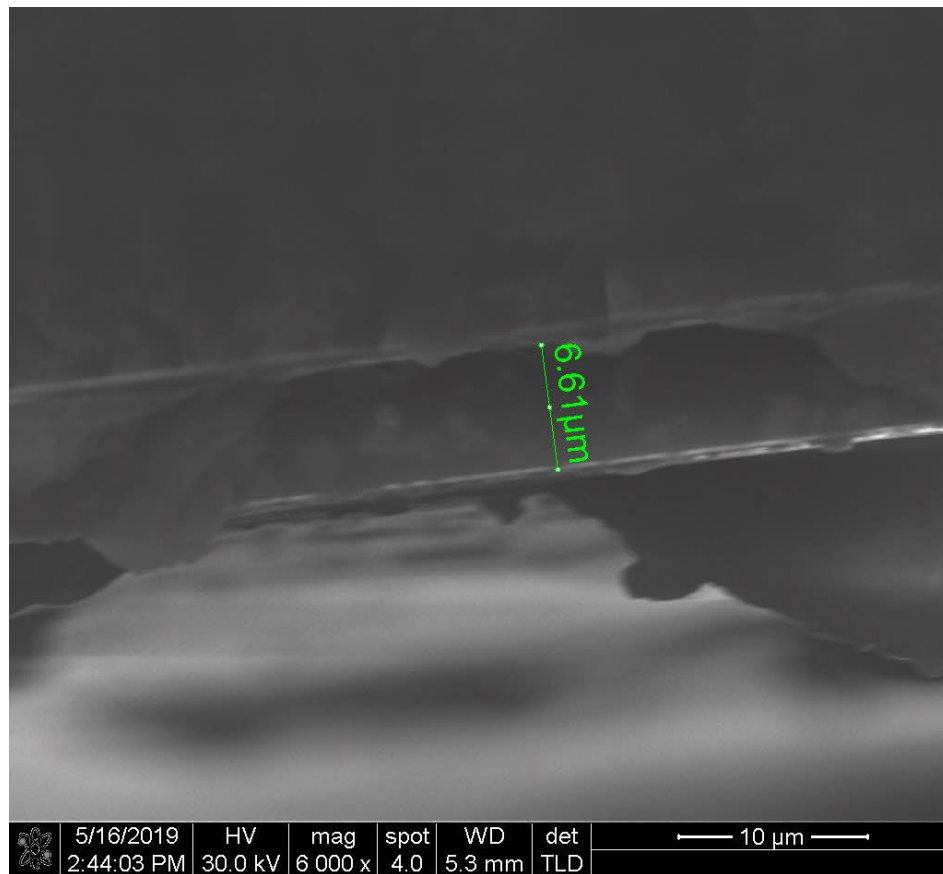


Figura 4.17 Espesor de electrodo de carbono fabricado con (SU8+AuNP's)

4.5 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS)

Las nanopartículas de oro sintetizadas por el método químico son caracterizadas con espectroscopia UV-Visible, el resultado del análisis de muestra SAu1 que se aprecia en la siguiente figura.

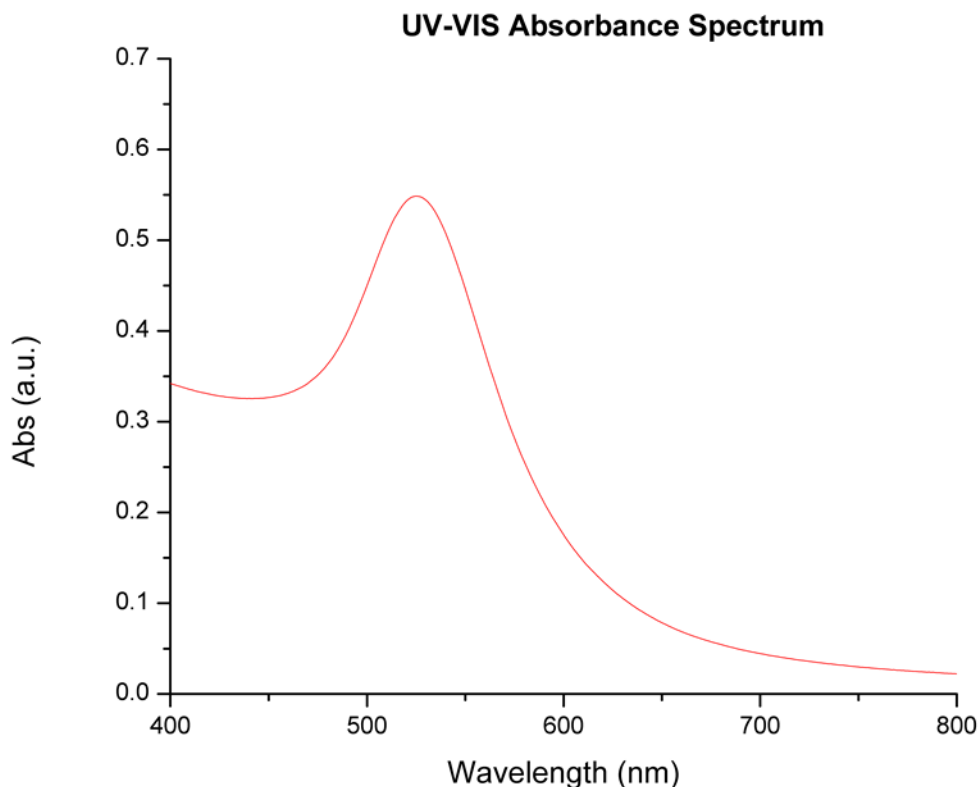


Figura 4.18 Espectro de absorbancia de nanopartículas de oro

El espectro UV-Visible muestra la banda del plasmón de resonancia que corresponde a la resonancia característica de las nanopartículas de oro en aproximadamente 525 nm. Lo cual nos indica que las nanopartículas de oro que fueron sintetizadas están absorbiendo radiación en una longitud de onda de 525 nm. En la síntesis de las nanopartículas de oro se obtuvieron diferentes colores de la suspensión final, esto se puede atribuir a que las NPs tienen diferente tamaño y por consiguiente un pico de absorción de la luz diferente. Variando la relación molar entre el ácido tetracloráurico y el citrato de sodio se pueden obtener diferentes diámetros para las nanopartículas.

4.6 Caracterización eléctrica de los electrodos de carbono vítreo

La caracterización eléctrica se realizó con un ohmímetro digital con el cual se mide la resistencia eléctrica del electrodo y se calcula la resistividad eléctrica con la ayuda de las ecuaciones 1 y 2. La resistencia eléctrica se comprobó mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

4.6.1 Resistencia eléctrica de electrodos de carbono vítreo con nanopartículas de oro en su superficie.

En la siguiente grafica se muestra en el eje de las ordenadas la resistencia eléctrica de los electrodos de carbono y en el eje de las abscisas se muestra la cantidad de la solución de nanopartículas de oro que se agregaron a la superficie de los electrodos expresado en μL . Como podemos observar va aumentando desde 0 hasta 20 μL con aumentos de 5 μL la cantidad de Nps de Au añadido, los electrodos con cantidades de 5 y 10 μL (línea verde y roja) tienen una resistencia eléctrica mucho menor comparada con el electrodo en blanco y electrodos con cantidades de solución de nanopartículas de 15 y 20 μL (línea azul y morada) tienen una resistencia eléctrica muy comparable con la de los electrodos en blanco.

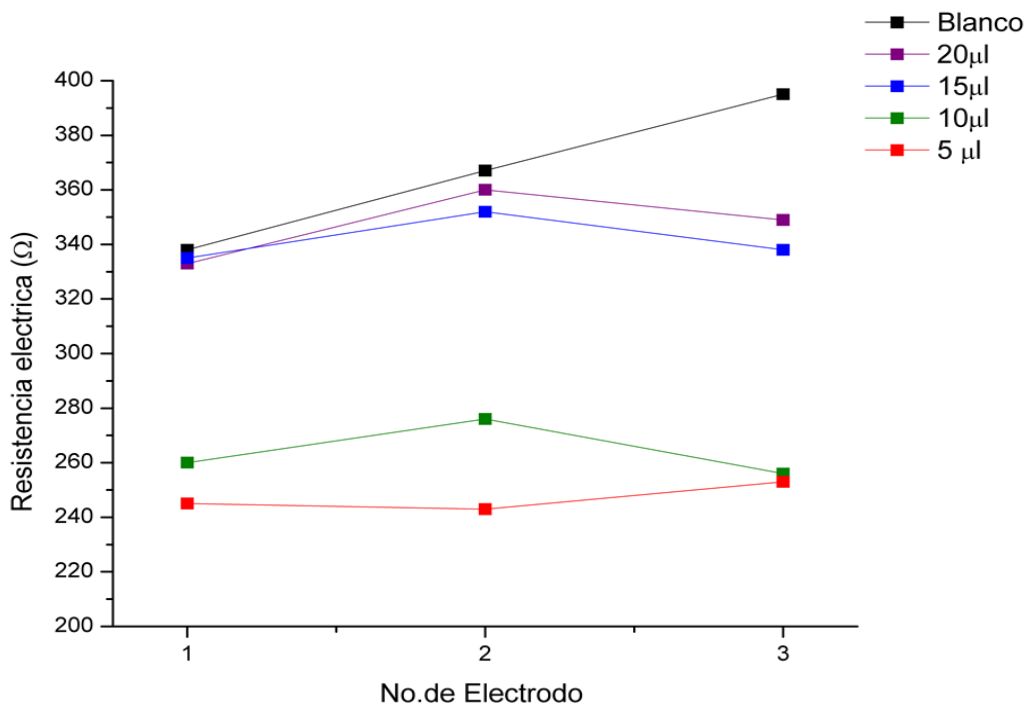


Figura 4.19 Grafico de resistencia eléctrica de electrodo de carbono con nanopartículas de oro

Con los valores de resistencia eléctrica que se obtuvieron y el espesor del electrodo de carbono se calculó la resistividad eléctrica. En la siguiente tabla se muestra un resumen de los electrodos mejorados con nanopartículas de oro y la resistividad eléctrica de cada electrodo.

Tabla 9 Resistencia eléctrica y Resistividad eléctrica de electrodo de carbono con nanopartículas de oro en su superficie.

Electrodo	Resistencia eléctrica	Resistividad eléctrica
Blanco	367 Ω	7.79 m Ω -cm
20 μL.	360 Ω	7.65 m Ω -cm
15 μL.	352 Ω	7.48 m Ω -cm
10 μL.	256 Ω	5.44 m Ω -cm
5 μL.	258 Ω	5.48 m Ω -cm

4.6.2 Resistencia eléctrica de electrodo de carbono vítreo fabricado con el nanocomposito (SU8+ AuNP's)

En la siguiente grafica se muestra la resistencia eléctrica de los electrodos que se fabricaron con el nanocomposito (nanopartículas de oro + SU8).

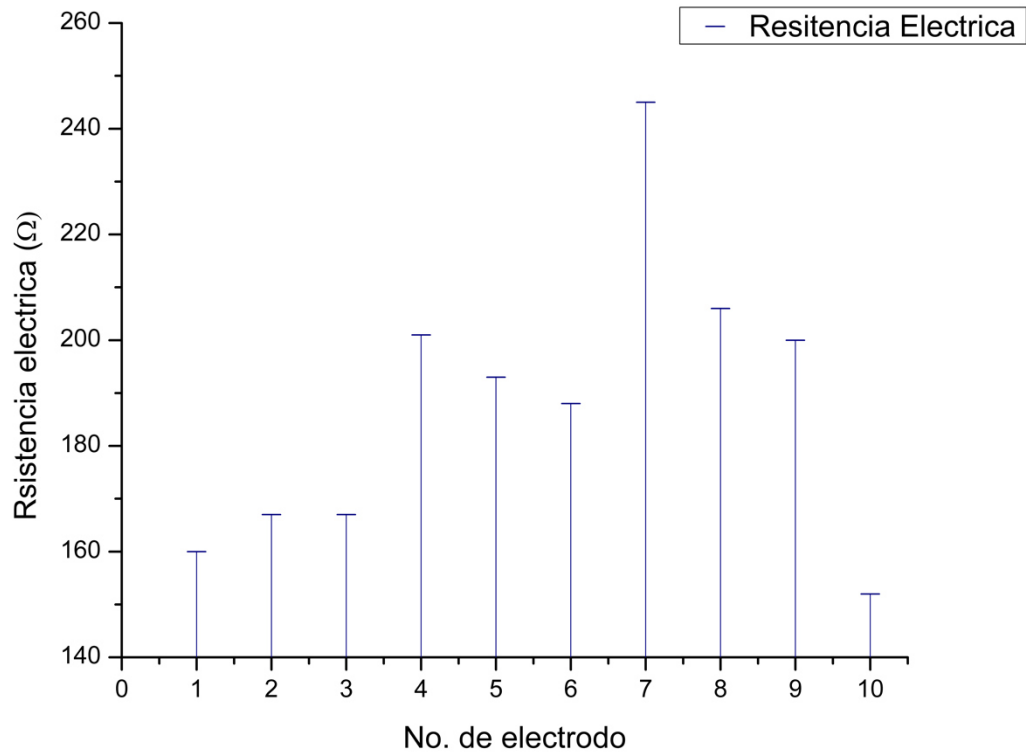


Figura 4.20 Resistencia eléctrica de electrodos de carbono fabricados con el nacomposito (SU-8 + AuNP's)

Los valores máximos y mínimos de resistencia eléctrica son de 245 Ω y 152 Ω respectivamente. Comparándolos con el electrodo puro de base carbono de 12 mm tiene una resistencia eléctrica de 280 Ω aproximadamente, lo que indica un porcentaje de disminución de la resistencia eléctrica es de 16.07% y 45.71 %.

Para calcular la resistividad de los electrodos se utilizó el espesor resultante de las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido el cual fue un espesor de 6.6 μm , los resultados se muestran en la siguiente tabla la cual indica la resistencia eléctrica medida y la resistividad eléctrica calculada.

Tabla 10 Resistencia eléctrica y resistividad eléctrica de electrodos de carbono fabricados con (SU-8 + AuNP's)

No. Electrodo	Resistencia eléctrica	Resistividad
1	160 Ω	21.152 m Ω -cm
2	167 Ω	22.077 m Ω -cm
3	167 Ω	22.077 m Ω -cm
4	201 Ω	26.572 m Ω -cm
5	193 Ω	25.514 m Ω -cm
6	188 Ω	24.853 m Ω -cm
7	245 Ω	32.389 m Ω -cm
8	206 Ω	27.233 m Ω -cm
9	200 Ω	26.440 m Ω -cm
10	152 Ω	20.094 m Ω -cm

En la figura 4.21 podemos observar una comparación de la resistividad eléctrica entre el electrodo blanco y los electrodos de carbono a los cuales se le añadieron nanopartículas de oro en la superficie y a los que se fabricaron con el nanocomposito (SU-8 + AuNP's), el electrodo de carbono con 5 microlitros en su superficie fue el que obtuvo la mayor disminución de resistividad eléctrica y los electrodos fabricados mediante el nanocomposito tuvieron un mal desempeño ya que la resistividad eléctrica aumento considerablemente hasta 24.84 m Ω -cm, esto se puede deber a que la resistividad eléctrica de un material es directamente proporcional a la sección transversal de dicho material, por lo cual en este caso el espesor del material aumento y por lo tanto la resistividad aumento.

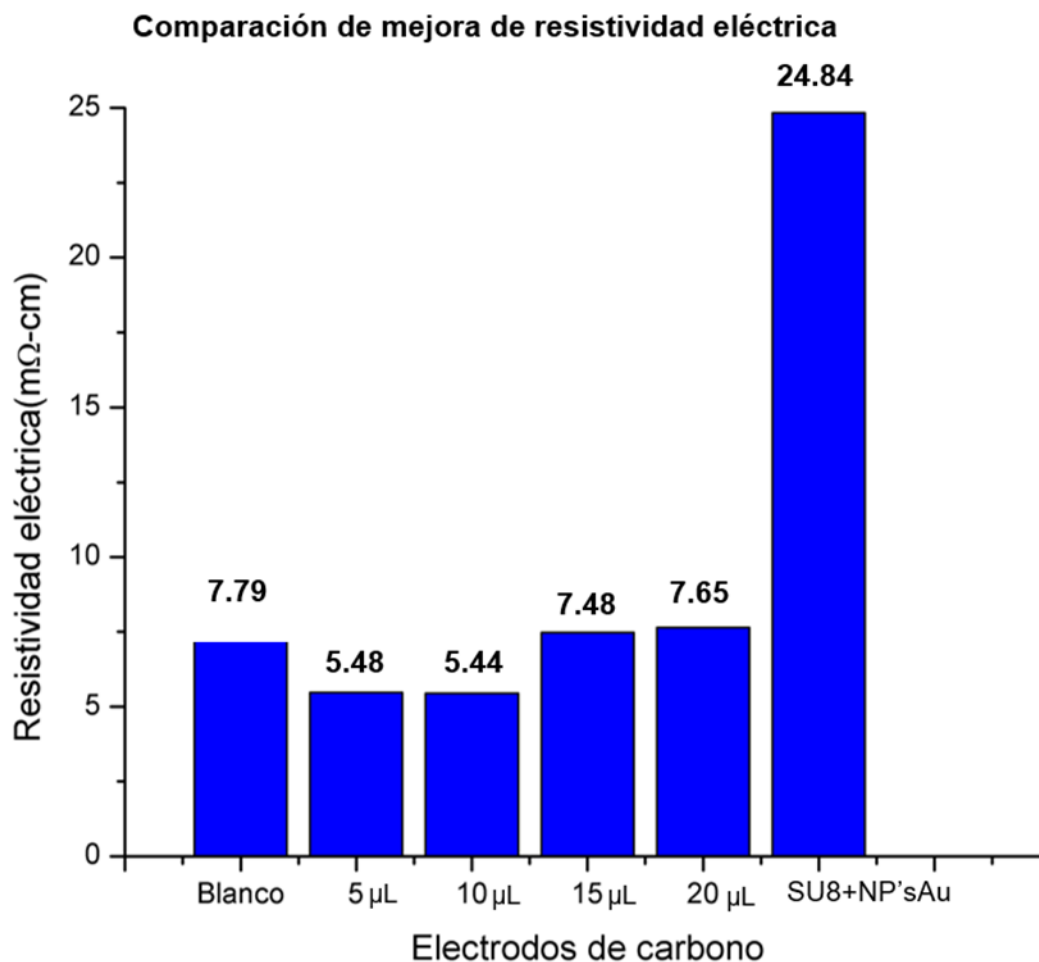


Figura 4.21 Comparación de la resistividad eléctrica de electrodos de carbono

A continuación se muestra la gráfica de Nyquist obtenida mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, con la que se obtiene el valor de la resistencia eléctrica del electrodo de carbono vítreo en blanco de 12 mm conociendo el valor de la impedancia de la celda electroquímica y que se compara con la resistencia eléctrica previamente medida con el ohmímetro. Se puede apreciar que el semicírculo que se forma es proporcional a la interacción entre el electrolito y el material, que indica una carga en su superficie y que se registra el valor en el analizador de impedancia.

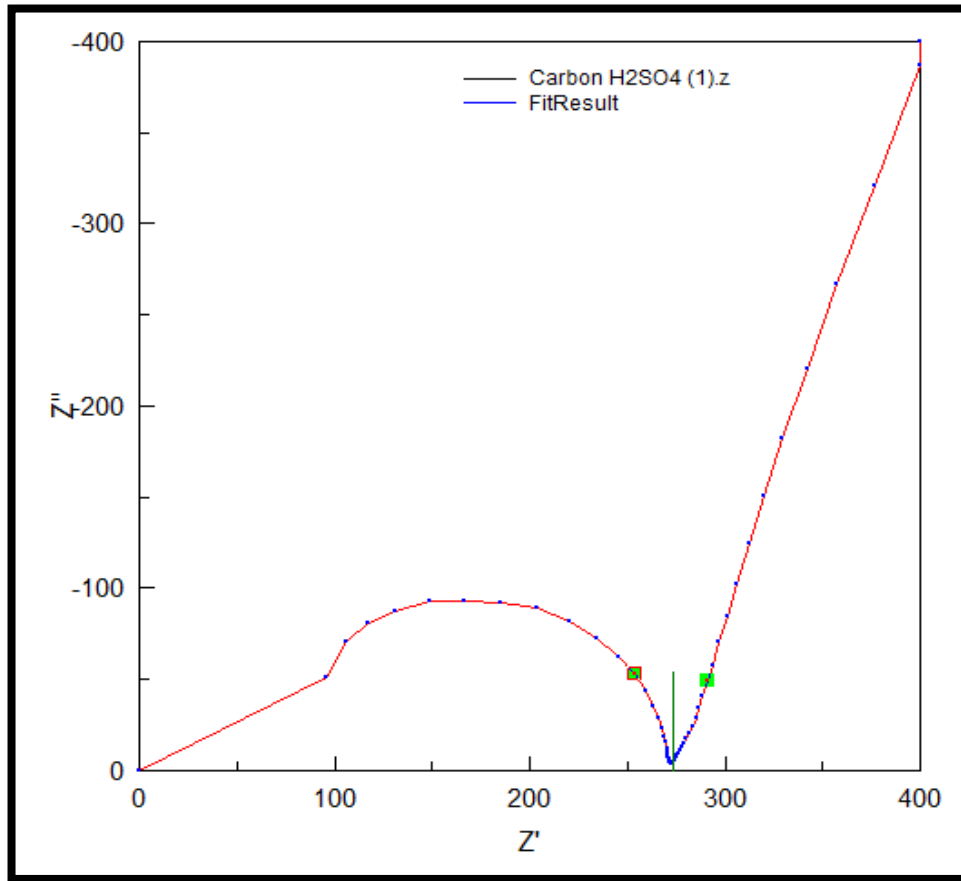


Figura 4.22 Grafica de Nyquist de impedancia electroquímica

La grafica de Nyquist muestra dos comportamientos uno capacitivo y un comportamiento lineal, cuya intersección se representa con el valor de la resistencia eléctrica del material. El eje real e imaginario de impedancia tiene la particularidad de mostrar la resistencia de la solución, que indica el flujo de iones en la celda electroquímica

El software ZView nos permite analizar de los resultados obtenidos y transformarlos a un circuito equivalente de tipo RsC para calcular posteriormente la resistencia eléctrica. La elección de este tipo de circuito recae en la característica de que el carbono es muy estable por lo cual ofrece una linealidad.

En la siguiente figura muestra el cálculo de capacitancia y resistencia eléctrica del electrodo en blanco.

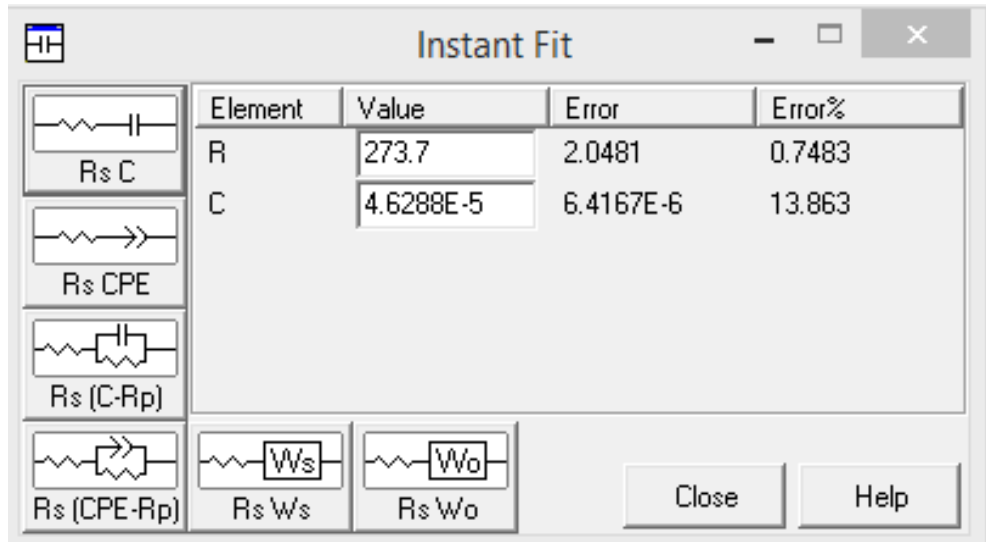


Figura 4.23 Resistencia eléctrica del electrodo en blanco.

El valor de capacitancia es de 4.62×10^{-5} F. y el valor de la resistencia eléctrica del electrodo en blanco fue de 273.7Ω . Lo cual indica que la medición del óhmetro es de 280Ω muy cercano al valor medido mediante la técnica de espectroscopía de impedancia. La diferencia recae principalmente en que la técnica se realizó en un medio acuoso de ácido sulfúrico H_2SO_4 en contraste con el óhmetro que se realizó en un ambiente seco donde puede haber elementos que contribuyan a la resistencia del material.

CAPÍTULO 5 Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

Del análisis de los resultados previamente presentados en este trabajo de investigación podemos concluir los siguientes enunciados:

1. La síntesis de nanopartículas de oro sintetizadas mediante el método de Turkevich tienen una morfología cuasi-esférica y tienen un tamaño medio de nanopartícula de 19.69 nm.

La obtención de las nanopartículas de oro se confirmó mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión y análisis químicos.

2. Los electrodos de carbono vítreo se fabricaron mediante fotolitografía y pirólisis obteniendo estructuras gráficas con un espesor de 2.5 μm . La resistencia eléctrica de los electrodos testigo fue de 360 Ω .
3. Se evitó la aglomeración de nanopartículas de oro en la superficie de los electrodos de carbono vítreo para las muestras de 5 y 10 μL , sin embargo se concluye que con las cantidades de solución de 15 y 20 μL de AuNP's existen aglomeraciones sobre la superficie del electrodo lo cual disminuye la posibilidad de que un electrón pueda tener un flujo a través de las nanopartículas de oro facilitando su conducción eléctrica.
4. Las mediciones eléctricas indican que las nanopartículas de oro si incrementan la conductividad eléctrica del electrodo cuando están correctamente dispersas sobre el material ya que permiten el correcto flujo de electrones sin embargo cuando existen aglomeraciones de nanopartículas existe una oposición generando así una mayor resistividad eléctrica. La mayor disminución de resistividad eléctrica alcanzada fue de 30% con respecto al testigo (electrodo de carbono vítreo).

5.2 Recomendaciones

Se recomienda la fabricación de un nanocapacitor con el fin de estudiar las propiedades dieléctricas de las nanopartículas de oro y obtener su constante dieléctrica.

Recomiendo el estudio de las propiedades mecánicas y eléctricas del nanocomposito de nanopartículas metálicas de oro y el polímero SU8, dado a los buenos resultados obtenidos con su realización y con las pruebas de resistencia eléctrica.

Recomiendo realizar una síntesis de nanopartículas bimetálicas de núcleo-coraza oro y plata y estudiar sus propiedades electrónicas en un sistema de electrodo de carbono vítreo.

REFERENCIAS

[1] Kim, J. (1998). Electrochemical Studies of Carbon Films from Pyrolyzed Photoresist. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(7), 2314. <https://doi.org/10.1149/1.1838636>.

[2] Schueller, O. J. A., Brittain, S. T., Marzolin, C., & Whitesides, G. M. (1997). Fabrication and Characterization of Glassy Carbon MEMS. *Chemistry of Materials*, 9(6), 1399–1406. <https://doi.org/10.1021/cm960639v>.

[3] 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. <https://doi.org/10.1149/1.1393188>.

[4] 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. <https://doi.org/10.1149/1.1798151>.

[5] 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. <https://doi.org/10.1149/1.2116707>.

[6] Teixidor, G. T., Wang, C., & Madou, M. (2006). Fabrication of 3D carbon microelectrodes for Li-Ion battery applications Department of Mechanical and Aerospace Engineering 4200 Engineering Gateway Building Pyrolysis process, 3, 221–224.

[7] 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*. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2004.839312>.

[8] Teixidor, G. T., Zaouk, R. B., Park, B. Y., & Madou, M. J. (2008). Fabrication and characterization of three-dimensional carbon electrodes for lithium-ion batteries.

Journal of Power Sources, 183(2), 730–740.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.065>.

[9] Du, R., Ssenyange, S., Aktary, M., & Mcdermott, M. T. (2009). Fabrication and Characterization of Graphitic Carbon Nanostructures with Controllable Size , Shape , and Position, (10), 1162–1168. <https://doi.org/10.1002/sml.200801357>.

[10] Sharma, C. S., Verma, A., Kulkarni, M. M., Upadhyay, D. K., & Sharma, A. (2010). Microfabrication of carbon structures by pattern miniaturization in resorcinol-formaldehyde gel. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(8), 2193–2197. <https://doi.org/10.1021/am100512c>.

[11] 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. <https://doi.org/10.1149/2.107308jes>.

[12] Xi, S., Shi, T., Liu, D., Xu, L., Long, H., Lai, W., & Tang, Z. (2013). Integration of carbon nanotubes to three-dimensional C-MEMS for glucose sensors. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 198, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.04.004>.

[13] 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(April), 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.015>.

[14] Pramanick, B., Martinez-Chapa, S. O., Madou, M., & Hwang, H. (2017). Fabrication of 3D Carbon Microelectromechanical Systems (C-MEMS). *Journal of Visualized Experiments*, (124), 1–10. <https://doi.org/10.3791/55649>.

[15] Pramanick, B., Vazquez-Pinon, M., Torres-Castro, A., Martinez-Chapaa, S. O., & Madou, M. (2018). Effect of pyrolysis process parameters on electrical, physical, chemical and electro-chemical properties of SU-8-derived carbon structures fabricated using the C-MEMS process. *Materials Today: Proceedings*, 5(3), 9669–9682. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.153>.

- [16] Guozahong Cao (2004) Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties, and Applications. Imperial College Press.
- [17] Booker R., Boysen E. (2005) Nanotechnology for Dummies, Wiley Publishing, Inc.
- [18] C. Niitzenadel, A. Ziittel, D. Chartouni, G. Schmid, and L. Schlapbach, Eur. Phys. J. DS, 245 (2000)
- [19] Berlanga I., (2013), Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D, Universidad Autónoma de Madrid.
- [20] Organic and Inorganic Particles,(2015) Nanoshel<https://www.nanoshel.com/organic-and-inorganic-nanoparticles>
- [21] Geoffrey C. Bond (2012). "Introduction to the Physical and Chemical Properties of Gold" p.29. Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology.
- [22]J. Kunckel, "Collegium Physico-Chymicum Experimentale, oder Laboratorium Chymicum", Hamburg, 1716,p. 650.
- [23] L.B. Hunt, (1976). The true story of Purple of Cassius, The Gold Bulletin, Volume 9.
- [24] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax and C. Higgitt, "The Lycurgus Cup A Roman Nanotechnology", Gold Bull. 40 (2007) 270.
- [25] Sitio web del Museo Británico, Accesado (18/09/2019)
https://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=61219&partId=1&searchText=lycurgus+cup&page=1
- [26] Louis, C., & Pluchery, O. (2012). "Gold Nanoparticles in the Past: Before the Nanotechnology Era" p. 20, Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology.
- [27] R.H. Brill, Proc 7th Internat. Cong. Glass, Bruxelles, Section B, Paper 223, (1965)

- [28] D.J. Barber and I.C. Freestone, *Archaeometry* 32 (1990) 33.
- [29] G.L. Hornyak, C.J. Patrissi, E.B. Oberhauser, C.R. Martin, J.-C. Valmalette, L.Lemaire, J. Dutta and H. Hofmann, EFFECTIVE MEDIUM THEORY CHARACTERIZATION OF Au/Ag NANOALLOY-POROUS ALUMINA COMPOSITES, *NanoStruct. Mater.* 9 (1997) 571.
- [30] Michael F. Ashby, Daniel L. Schodek, in *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, 2009.
- [31] D.G. Duff, A. Baiker and P. Edwards, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 96.
- [32] J. Turkevich, P.C. Stevenson and J. Hillier, *Discuss. Faraday. Soc.* 11 (1951) 55.
- [33] S.D. Perrault and W.C.W. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17042.
- [34] M. Brust, J. Fink, D.Bethell, D.J. Schiffrin and C. Kiely, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*(1995) 1655.
- [35] Consorcio Mexicano de Microsistemas, (2012), Tecnología MEMS <http://www.cmm.org.mx/index.php/microsistemas/tecnologia-mems>.
- [36] G. Mohamed, *The MEMS Handbook (Applications)*, (2005) CRC Press.
- [37] Sistemas Microelectromecanicos (MEMS) Parte 1. Repositorio Digital de la Facultad de Ingenieria. UNAM. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/jspui/bitstream/132.248.52.100/213/4/A4.pdf>
- [38] Intel Company “History of Intel 4004” <https://www.intel.la/content/www/xl/es/history/museum-story-of-intel-4004.html>
- [39] Richard P. Feynman, Transcript of the “Plenty of Room at the Bottom” (1959), https://web.pa.msu.edu/people/yang/RFeynman_plentySpace.pdf

- [40] H. C. Nathanson and R. A. Wickstrom (1965), A resonant-gate silicon surface transistor with high-Q band-pass properties, *Appl. Phys. Lett.* 7, 84; <https://doi.org/10.1063/1.1754323>
- [41] Gordon E. Moore, (1965), Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, Volume 38, Number 8.
- [42] N. Maluf, K. Williams, (2004) *An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering*, 2nd ed., Artech House Inc.
- [43] Marc. J. Madou, (2011) *From MEMS to Bio-NEMS: Manufacturing Techniques and Applications*, CRC Press.
- [44] 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. <https://doi.org/10.1149/1.1798151>.
- [45] T.D. Burchell,(1999), *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Oak Ridge, pp 540.
- [46] A. Borell, D. Moya, (2015), *Materiales de carbono del grafito al grafeno*, Editorial Reverte.
- [47] Jenkins G., Kawamura K. (1971) Structure of the glassy carbon, *Nature*, Vol. 231.
- [48] P. J. F. Harris, Fullerene-related structure of commercial glassy carbons,(2004) *Philosophical Magazine*, Vol. 84, No. 29, 3159–3167
- [49] Sharma, S. (2018). Glassy Carbon: A Promising Material for Micro- and Nanomanufacturing. *Materials*, 11(10), 1857. doi:10.3390/ma11101857
- [50] D. Ludim, (2010), *Fotolitografía lineal a escalas sub-micrométricas*, Universidad Autónoma de México.

[51] Microchem. SU-8 Permanent Epoxy Negative Photoresist Processing guidelines for SU-8 2000. http://microchem.com/pdf/SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf

[52] Bholá N. Mehrotra, R.H. Bragg, and A.S. Rao. (1982) EFFECT OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE (HTT) ON DENSITY, WEIGHT AND VOLUME OF GLASS-LIKE CARBON (GC). Accesado 22 de Agosto de 2019. <https://escholarship.org/content/qt5m0504fg/qt5m0504fg.pdf>

[53] Electron Microscopy Sciences, Grids for Electron Microscopy, Accesado 27 de Agosto de 2019. https://www.emsdiasum.com/microscopy/products/grids/formvar_carbon.aspx

[54] Q. /Heeler P. Davey. Precision Measurements of the lattice constants of twelve common metals.

Lista de Figuras

Figura 2.1 Porcentaje de cambio de los átomos de la superficie de un cluster de paladio.

Figura 2.2 Clasificación Orgánica e Inorgánica de las nanopartículas.

Figura 2.3. Copa de Lycurgus a) iluminada desde el exterior, b) iluminada desde el interior.

Figura 2.4 Perspectiva de los tamaños de diversos elementos en la escala nano, micro y macro.

Figura 2.5 Modelo de estructura del carbón vítreo.

Figura 2.6 Proceso básico de fotolitografía.

Figura 2.7 Formula química de una molécula de SU8.

Figura 3.1 Baño de aceite y tubo condensador para la síntesis de nanopartículas de oro.

Figura 3.2 Centrifugadora marca Beckman Coulter modelo Allegra X-22R.

Figura 3.3 Spin Coater WS 650 marca Laurell utilizado para recubrir la oblea con la fotorresistencia.

Figura 3.4 Spin Coating de Fotorresina SU-8 sobre una oblea de silicio.

Figura 3.5 Tratamiento térmico suave a la oblea recubierta.

Figura 3.6 Preparación para radiación de la máscara con el diseño de los electrodos.

Figura 3.7 Lámpara de curado marca DYMAX modelo 2000 Flood.

Figura 3.8 Oblea después de la fotoactivación con el diseño de los electrodos.

Figura 3.9 Tratamiento térmico post exposición.

Figura 3.10 Oblea sumergida en Revelador SU-8.

Figura 3.11 Proceso de Revelado finalizado con diseño de los electrodos sobre la oblea.

Figura 3.12 Campana de extracción de gases del laboratorio de fotolitografía.

Figura 3.13 Patrones antes y después del tratamiento térmico final

Figura 3.14 Diagrama del proceso de fabricación de electrodos de carbono por fotolitografía.

Figura 3.15 Horno de resistencia eléctrica ATV Technologie GmbH, modelo PEO 601.

Figura 3.16 Grafico de Temperatura vs Tiempo en el proceso de pirólisis.

Figura 3.17 Drop casting para modificación superficial de los electrodos.

Figura 3.18 Microscopio electrónico de transmisión (TEM) de alta resolución TITAN G2 80-300 kV.

Figura 3.19 Rejilla de cobre (formvar-carbono) con mallado de 200.

Figura 3.20 Microscopio electrónico de barrido (SEM) Modelo: Nanosem 200 de la marca FEI.

Figura 3.21 Espectrofotómetro modelo Cary 4000 de la marca Agilent.

Figura 4.1 Electrodo de carbono de longitud de 17 mm.

Figura 4.2 Espesor final del electrodo de carbono.

Figura 4.3 Nanopartículas de oro suspendidas en agua destilada.

Figura 4.4 Caracterización cristalográfica de una nanopartícula de oro.

Figura 4.5 Caracterización cristalográfica de una nanopartícula de oro.

Figura 4.6 Nanopartícula de oro de 20 nm de diámetro, imagen obtenida en Modo Campo Brillante del TEM a 640,000 aumentos.

Figura 4.7 Nanopartículas de oro con morfología cuasi-esférica.

Figura 4.8 Nanopartícula de oro analizada puntualmente por EDS/TEM.

Figura 4.9 Análisis elemental obtenido por EDS/TEM.

Figura 4.10 Distribución del tamaño de nano partículas de oro.

Figura 4.11 Medición de las NP'S mediante GATAN.

Figura 4.12 Dispersión de nanopartículas de oro en la superficie de electrodo de carbono para las muestras de 10 y 15 μL .

Figura 4.13 Espectro de análisis elemental.

Figura 4.14 Distribución de los elementos presentes en la imagen.

Figura 4.15 Electrodo de carbono fabricado con (SU8+AuNP's).

Figura 4.16 Electrodo de carbono fabricado con (SU8+AuNP's).

Figura 4.17 Espesor de electrodo de carbono fabricado con (SU8+AuNP's)

Figura 4.18 Espectro de absorbancia de nanopartículas de oro.

Figura 4.19 Grafico de resistencia eléctrica de electrodo de carbono con nanopartículas de oro.

Figura 4.20 Resistencia eléctrica de electrodos de carbono fabricados con (SU8+AuNP's).

Figura 4.21 Comparación de la resistividad eléctrica de electrodos de carbono

Figura 4.22 Grafica de Nyquist de impedancia electroquímica.

Figura 4.23 Resistencia eléctrica del electrodo en blanco.

Lista de Tablas

Tabla 1. Métodos de síntesis para nanopartículas de oro en fase líquida.

Tabla 2. Ventajas del carbono sobre el silicio en aplicaciones microelectrónicas.

Tabla 3. Propiedades del carbono vítreo.

Tabla 4 Parámetros utilizados para el proceso de pirólisis.

Tabla 5 Nanocomposito (SU-8+ Nanopartículas de oro).

Tabla 6 Condiciones de Prueba Electroquímica.

Tabla 7 Análisis Elemental obtenido por EDS.

Tabla 8 Composición química en porcentaje atómico.

Tabla 9 Resistencia eléctrica y Resistividad eléctrica de electrodo de carbono con nanopartículas de oro.

Tabla 10 Resistencia eléctrica y resistividad eléctrica de electrodos de carbono fabricados con (SU8+AuNP's).