Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Telecomunicació de Barcelona

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

PROYECTO FINAL DE CARRERA

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS METAL-AISLANTE-METAL (MIM) UTILIZANDO LA TECNICA ELECTROSPRAY

DESIGN AND FABRICATION OF METAL-INSULATION-METAL (MIM) DEVICES USING ELECTROSPRAY TECHNIQUE

Estudios: Master en Ingeniería Electrónica

Autor: Bremnen Marino Véliz Noboa

Director/a: Alexandra Bermejo Broto

Año:2014

Contenido

Contenido 2
Colaboración 4
Agradecimientos. 5
Resum del Projecte 6
Resumen del Proyecto 7
Abstract 8
1. Introducción 9
1.1 Antecedentes 9
1.2 Objetivos 10
1.3 Revisión de Condensadores MIM 10
1.4 Revisión de Condensadores EDLC 19
1.5 Revisión Electrospray 37
2. Equipos 40
2.1 Spin Coater 40
2.2 Horno Digitheat 40
2.3 Alineadora 41
2.4 Evaporadora 41
2.5 Sputtering 42
2.6 Perfilometro 43
2.7 Microscopio Óptico 43
2.8 Microscopio de Barrido Electrónico 44
2.9 Electrospray 45
3. Diseño y Fabricación 48
3.1 Pasos de Fabricación 48
3.2 Fabricación de primeras muestras 50
3.3 Fabricación de muestra SiO_2 53
4. Test y Caracterización 56
4.1 Calibración de Medidor de Impedancia 56

4.2 Curvas de caracterización para muestra de SiO_2 59
5. Discusión 66
6. Conclusiones 72
Anexos 74
References 80

Colaboración

Departament d'Enginyeria Electrònica

Grup de Recerca en Micro i Nanotecnologies

Agradecimientos.

El trabajo presentado ha sido realizado gracias a la colaboración del Grupo de Investigación en Micro y Nanotecnologías.

Quisiera agradecer especialmente a Alexandra Bermejo por el soporte académico, confianza y paciencia depositada en mi persona. A Arnau Coll y Gema López quienes me ayudaron en tomo momento con los procesos de la fabricación y aclararon amablemente todas mis dudas.

También agradecer a Luis Castañer, por los conocimientos impartidos en sus clases de Sistemas Micro electromecánicos, que me hicieron inclinar por esta área de investigación.

Finalmente agradecer a mi familia: a mi esposa, a mi hijo, mis papas y hermanos, de los que siempre he tenido el apoyo incondicional.

Resum del Projecte

Actualment hi ha un gran auge per l'interès de la manipulació de la matèria a escala nanomètrica amb la intenció de desenvolupar nous nano- dispositius i aprofitant les propietats nanomètriques del material. El grup de recerca de Micro i Nano Tecnologies (MNT) de la UPC ha desenvolupat recentment una tècnica per dipositar nano - partícules, anomenada Electrospray, s'està aplicant a la fabricació de dispositius nanofotònics. En aquest projecte s'utilitza la tècnica Electrospray per dipositar nano-partícules de materials dielèctrics i fabricar un nou dispositiu Metall-Aïllant-Metall (MIM) .

Els condensadors fabricats en aquest projecte, constaran d'una capa de metall dipositada per Polvorització catòdica, una capa de nano-partícules de material aïllant dipositada per Electrospray i una altra capa de metall dipositada per Evaporació tèrmica. El material usat per a les nano-partícules és òxid de silici, el metall és alumini. Les àrees de treball seran de l'ordre de 7x10 -6 m2 i els gruixos de l'ordre de 10 micròmetres. Mitjançant el microscopi electrònic (SEM - FIB) del laboratori de CRNE s'han pres imatges un cop fabricat els dispositius. S'han realitzat mesures en funció de freqüència de capacitat, resistència sèrie equivalent, impedància, fase, també ha obtingut el diagrama de Nyquist per analitzar el comportament del MIM i contrastar els dispositius amb alguns existents a la literatura. Els resultats van indicar densitat capacitiva de 0.2mF/cm^2 a freqüències de 1kHz i 0V de polarització.

En aquest projecte es pretén analitzar les interessants característiques que es deriven de la utilització de nano-esferes per a la realització de l'aïllant. Proves preliminars suggereixen que l'efecte d'utilitzar aquestes nano- esferes provoca un augment de diversos ordres de magnitud la capacitat esperada, suggerint que aquests nous dispositius són prometedors en la seva utilització com "supercondensadores".

Resumen del Proyecto

Actualmente existe un gran auge por el interés de la manipulación de la materia a escala nanométrica con la intención de desarrollar nuevos nano-dispositivos y aprovechar las propiedades nanométricas del material. El grupo de investigación de Micro y Nano Tecnologías (MNT) de la UPC ha desarrollado recientemente una técnica para depositar nano-partículas, llamada Electrospray, se está aplicando a la fabricación de dispositivos Nanofotónicos. En este proyecto se utiliza la técnica Electrospray para depositar nano-partículas de materiales dieléctricos y fabricar un nuevo dispositivo Metal-Aislante-Metal (MIM).

Los condensadores fabricados en este proyecto, constarán de una capa de metal depositada por Pulverización Catódica, una capa de nano-partículas de material aislante depositada por Electrospray y otra capa de metal depositada por Evaporación térmica. El material usado para las nano-partículas es óxido de silicio (del orden de 250nm), el metal es aluminio. Las áreas de trabajo serán del orden de $7x10^{-6}$ m^2 y los espesores del orden de 10 micrómetros. Mediante el microscopio electrónico (SEM-FIB) del laboratorio de CRNE se han tomado imágenes una vez fabricado los dispositivos. Se han realizado medidas en función de frecuencia de capacidad, resistencia serie equivalente, impedancia, fase; también ha obtenido el diagrama de Nyquist para analizar el comportamiento del MIM y contrastar los dispositivos con algunos existentes en la literatura. Los resultados indicaron densidad capacitiva de $0.2mF/cm^2$ a frecuencias de 1kHz y 0V de polarización.

En este proyecto se pretende analizar las interesantes características que se derivan de la utilización de nano-esferas para la realización del aislante. Pruebas preliminares sugieren que el efecto de utilizar estas nano-esferas provoca un aumento de varios órdenes de magnitud la capacidad esperada, sugiriendo que estos nuevos dispositivos son prometedores en su utilización como “supercondensadores”.

Abstract

Nowadays there is an interesting grown of the manipulation of matter at the nanometric scale in order to develop new Nano-devices and to make use of theirs nanometric properties. The research group of Micro and Nano Technologies (MNT) of UPC has developed a technique for depositing Nano-particles, called electrospray, is being applied to the manufacture of Nanophotonic devices. In this project the electrospray technique is used to deposit Nano-particles of dielectric materials and manufacture a Metal- Insulator -Metal (MIM) device.

The capacitors fabricated in this project, consist of a metal layer deposited by sputtering, a layer of Nano-particles of insulating material deposited by electrospray and another metal layer deposited by thermal evaporation. The matter used for Nano-particles is silicon oxide nanospheres, the metal is aluminum. Work areas will be of the order of $7x10^{-6}$ m^2 and thicknesses of the order of 10 microns. By electron microscope (SEM -FIB) of the CRNE lab, pictures are taken once manufactured devices. Measures are made on function of frequency of capacity, equivalent series resistance, impedance, phase; the Nyquist plot is also obtained to analyze the behavior of the MIM devices and contrast with some capacitors in the literature. The results indicated capacitance density of $0.2mF/cm^2$ to 1kHz and 0V dc bias.

This project aims to analyze the interesting features arising from the use of nano-spheres for the performance of the insulation. Preliminary evidence suggests that the effect of using these nanospheres causes an increase of several orders of magnitude expected capacity, suggesting that these new devices are promising for use as "supercapacitors".

1. Introducción

1.1 Antecedentes

Los condensadores Metal Aislante Metal (MIM de sus siglas en inglés) son empleados con el fin de reducir los costos de la microelectrónica porque han permitido incrementar la densidad de los circuitos integrados debido a su alta densidad capacitiva ($\mu F/cm^2$). La reducción de dimensiones ha venido acompañada del uso de diferentes materiales dieléctricos High-k y buenos conductores, como componentes aislantes y electrodos respectivamente, mejorando así su densidad capacitiva ε/d.

Por otra parte, el grupo de investigación NMT del Departamento de Ingeniería Electrónica ha perfeccionado el procedimiento para depositar nano-partículas usando la técnica Electrospray y se ha aplicado a la fabricación de dispositivos fotónicos [1] (Ref. Publicación), [2] (Ref. Patente). Además, en algunos experimentos se ha detectado alta densidad capacitiva en los dispositivos mucho mayor de lo esperado comparado con lo que se supone de un condensador MIM convencional, consecuentemente se cree que se obtiene un "supercondensador". Entonces, esta tesis enfoca el diseño, fabricación e investigación de un condensador MIM formado al depositar nano-partículas usando Electrospray.

Los Electrodos superior e inferior serán de aluminio formado por evaporación térmica en capas del orden de los 100nm. Se probará materiales de nano-partículas como aislante que serán nanoesferas de SiO2, como se ha mencionado se depositaran por la innovadora técnica de Electrospray.

Para familiarizar al lector con el tema, primero que todo, se presentará un visión general acerca de los condensadores de interés MIM y supercondensadores. Luego se describirán los equipos utilizados tanto dentro de la sala blanca como fuera de ella; también se detalla el diseño y construcción de los dispositivos, test y caracterización, se conseguirán las curvas C-V e C-f y diagramas de Bode, para finalmente sacar las conclusiones del dispositivo MIM y que además sirvan en un próximo estudio a la formulación de un modelo matemático.

1.2 Objetivos

- Diseño y fabricación de un condensador MIM, donde el aislante son nanoesferas de SiO2 depositadas usando la técnica de Eletrospray.
- Test y caracterización de los condensadores MIM.

1.3 Revisión de Condensadores MIM

1.3.1 El Condensador MIM

Los condensadores MIM son construidos creando películas de metal, aislante y metal como un sanduche. Han sido ampliamente usados en circuitos integrados para aplicaciones de señales analógicas y mixtas tal como filtros, osciladores, radio frecuencia, convertidores ADC y DAC, circuitos de conmutación, amplificadores, memorias DRAM, etc.

Tradicionalmente, estructuras Metal-Aislante-Silicio (MIS), Polisilicio-Oxido-Polisilicio (double-poly) [3] y Metal-Oxido-Polisilicio eran usadas en circuitos integrados de silicio, sin embargo o tenían deficiencia de linealidad, más pequeños valores VCCs[1] o capacidades parásitas y grandes pérdidas resistivas. Entonces las estructuras MIM fueron propuestas debido a la alta conductividad de los electrodos y bajas capacidades parasitas [4]. Las investigaciones actuales buscan reducir el tamaño de los condensadores sin reducir la capacitancia.

Un MIM es un condensador de placas paralelas y su capacidad electrostática es la relación entra la carga almacenada *Q* en cada placa conductora y la diferencia de voltaje *V* entre las placas [5]. Un medio aislante hace que las cargas se almacenen, estas a su vez crea un campo eléctrico, el cual origina una diferencia de potencial. Si el medio aislante es el vacío la ecuación viene dada por:

$$C = \frac{Q}{V} = \varepsilon_o \frac{A}{d} \qquad (1.1)$$

[1] Voltage Coeficient Capacitance.- Coeficientes que indica la linealidad del condensador.

Para un medio aislante, amorfo (no cristalino)[2], la ecuación es dada por:

$$C = \frac{Q}{V} = \varepsilon \frac{A}{d} = \varepsilon_o k \frac{A}{d} \quad (1.2) \qquad \varepsilon = \varepsilon_o k = \varepsilon_o (1 + \chi_e) \quad (1.3)$$

Donde k es la constante dieléctrica relativa[3] del medio entre las dos placas.

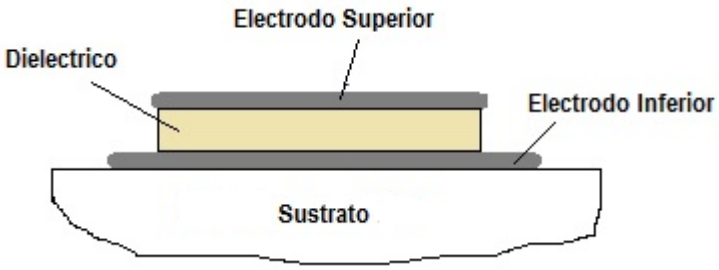


Fig. 1 ***Condensador MIM***

La constante $\boldsymbol{\varepsilon_o}$=8.85x10^{-12} F/m es la permitividad eléctrica del vacío.

A es el área de contacto de las placas.

El espesor del dieléctrico es **d**.

La susceptibilidad χ_e del material dieléctrico.

Un término muy usado en MIM es la **densidad capacitiva** y es la relación de capacitancia por unidad de superficie:

$$\frac{C}{A} = \varepsilon \frac{1}{d} \quad (1.4)$$

Por la ecuación (1.4) [5] concluimos que la presencia de un dieléctrico incrementa la capacidad de carga del MIM y que las propiedades del condensador MIM están directamente relacionadas con las **propiedades del material dieléctrico**.

[2] Las moléculas están desordenas y las propiedades tal como ε no depende de la dirección.

[3] También denotado como ε_r y no tiene unidades.

1.3.2 Características buscadas en un condensador MIM

Obtener mayor capacidad por unidad de superficie es importante para que un MIM pueda reducir el área de la celda en un circuito integrado y por lo tanto el costo de fabricación. Se puede reducir el espesor del dieléctrico, pero generalmente produce indeseadas corrientes de fuga debido al efecto [6] túnel (ej. d<20Å para SiO_2 resultan $J \approx 1A/cm^2$) y además se empeora la linealidad respecto al voltaje [7]. Entonces para lograr el propósito es necesario aplicar un aislante con alta constante dieléctrica, lo que se conoce **dieléctricos high-k**.

En los condensadores MIM, **la corriente de fuga,** es la pequeña corriente en continua a través de la resistencia de aislamiento. Se busca **baja** corrientes de fuga para que sea como un circuito abierto en DC y no hallan perdidas. Para este fin se buscan materiales dieléctricos de **alto valor del Band Gap**. En la Tabla 1., se presenta un listado de materiales dieléctricos high-k sus constante y el Band Gap [8].

	K	Gap (eV)
Si		1.1
SiO_2	3.9	9
Si_3N_4	7	5.3
Al_2O_3	9	8.8
Ta_2O_5	22	4.4
TiO_2	80	3.5
$SrTiO_3$	2000	3.2
ZrO_2	25	5.8
HfO_2	25	5.8
$HfSiO_4$	11	6.5
La_2O_3	30	6
Y_2O_3	15	6
a-$LaAlO_3$	30	5.6

Tabla 1 ***Constante Dielectrica (k) y Band Gap (eV) experimentales***

Vemos que existe una relación inversa entre la constante dieléctrica y el Band Gap. Lo que implica que existe un compromiso entre estas dos variable al momento de seleccionar un dieléctrico.

Por otro lado, un aumento de la constante dieléctrica produce la disminución de la caída de voltaje en el dieléctrico (debido al fenómeno de polarización que disminuye el campo eléctrico en el dieléctrico respecto a si estuviera en el vacío), por lo tanto hay que tener presente que dieléctricos High-k reducirán el valor de la **rigidez dieléctrica**[4] (E_{bk} Máximo campo eléctrico V/cm que puedo soportar un material antes de destruirse) o la **tensión máxima de trabajo**. Esto puede verse mediante las ecuaciones (1.5) y (1.6), donde Co es la capacidad en el vacío.

$$C = kC_o \quad (1.5) \qquad\qquad V = \frac{Q}{C} = \frac{1}{k}\frac{Q}{C_o} \quad (1.6)$$

Otros parámetros ya mencionados, son los **coeficientes de voltaje de capacitancia (VCC)** [9], que indican cuan constante o variable es la capacidad respecto el voltaje aplicado. La linealidad de un condensador MIM es expresado por una ecuación polinómica de 2do orden (1.7) y la capacitancia normalizada por (1.8):

$$C(V) = C_o(\alpha V^2 + \beta V + 1) \qquad (1.7)$$

$$\frac{\Delta C}{C_o} = \frac{C(V) - C_o}{C_o} = \alpha V^2 + \beta V \qquad (1.8)$$

Donde Co es la capacidad sin polarización, α [ppm/V2] y β [ppm/V] son los coeficientes de voltaje de capacitancia (VCC de sus siglas en inglés: Voltage Coefficient of Capacitance). Si el MIM tiene baja dependencia con el voltaje entonces estos coeficientes serán pequeños. Sin embargo el valor más crítico es el VCC cuadrático α en circuitos analógicos (debe ser α< β) y es conocido ser inversamente proporcional al espesor del dieléctrico (~$1/d^2$) [9][6].

Como un ejemplo, en la Fig. 2 se muestra la sección transversal de un condensador MIM y las características C-V usando dieléctricos Al_2O_3 y AlTiOx [10] a diferentes frecuencias, donde se obtienen densidades capacitivas de 0.5 y 1 uF/cm^2 respectivamente; aunque el AlTiOx tiene

[4] E_{bk} (Breakdown field streght)- Campo eléctrico de perforación divido para el grueso del material.

una mayor densidad capacitiva, esta muestra una rápida reducción de la capacitancia, en contraste el Al_2O_3 muestra menos cambios capacitivos.

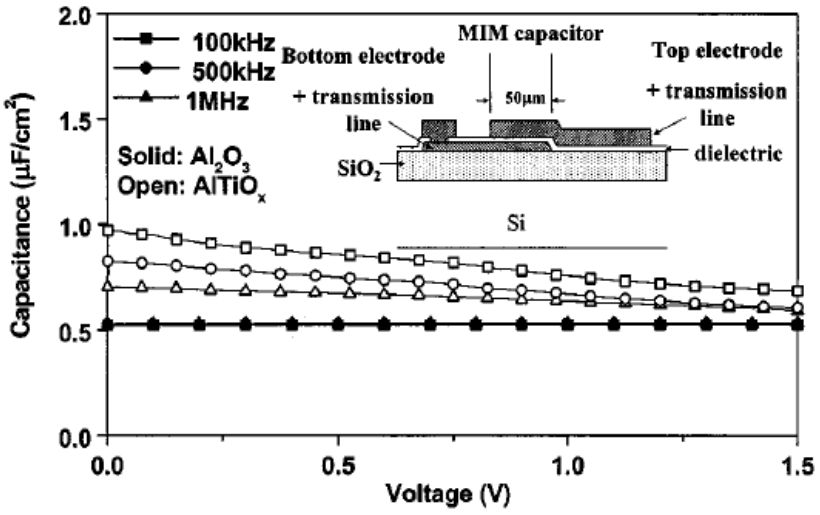


Fig. 2 ***Característica C-V de condensadores MIM (a) Al_2O_3 y (b) AlT_iO_x en las frecuencias de 100 kHz, 500 kHz y 1 Mhz. El área de medición es 50um x 50um.***

Otro ejemplo se muestra en la Fig. 3, de capacidad normalizada (al máximo valor de capacitancia mediada en cada frecuencia) versus voltaje para un condensador MIM hecho con películas de TiN como electrodos y dialéctico de 50nm a LPCVD Oxido de Silicio. Presenta un comportamiento casi independiente de la frecuencia y además coeficientes α=-9.4ppm/V^2 β=-2.4ppm/ a 1Mhz [11].

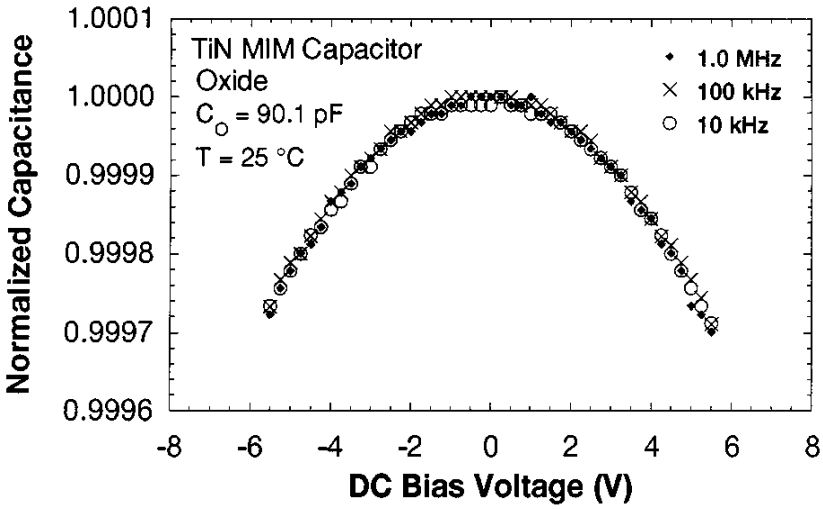


Fig. 3 ***Normalizada Capacidad mostrando la dependencia de voltaje de polarización dc de un oxido de silicio condensador MIM.***

El condensador MIM debe ser fácil de integrar con el proceso VLSI, por eso que los clásicos dieléctricos usados en condensadores MIM son Óxido de Silicio (SiO_2) y Nitruro de Silicio (Si_3N_4), porque se pueden depositar a **baja temperatura** (≤400 ºC). Además ambos materiales han proveído buena linealidad de voltaje y coeficientes de temperatura [12][13]. Sin embargo la densidad capacitiva es baja por sus bajas permitividades.

La **dispersión**, que se conoce como el desplazamiento de capacidad con diferentes frecuencias de operación. En los condensadores MIM es común que la capacitancia decrece al aumentar la frecuencia, pero depende mucho del material dieléctrico. Por ejemplo en Fig. 4, se observa dos condensadores MIM de área 2500um^2, para Al_2O_3 condensador MIM solo una pequeña cantidad de capacitancia se reduce en el rango de 100k a 20Ghz. En contraste una muy alta reducción del valor de la capacitancia es observada en el $AlTiO_x$, reduciendo gradualmente hasta alcanzar el mismo valor que el Al_2O_3 condensador MIM [10].

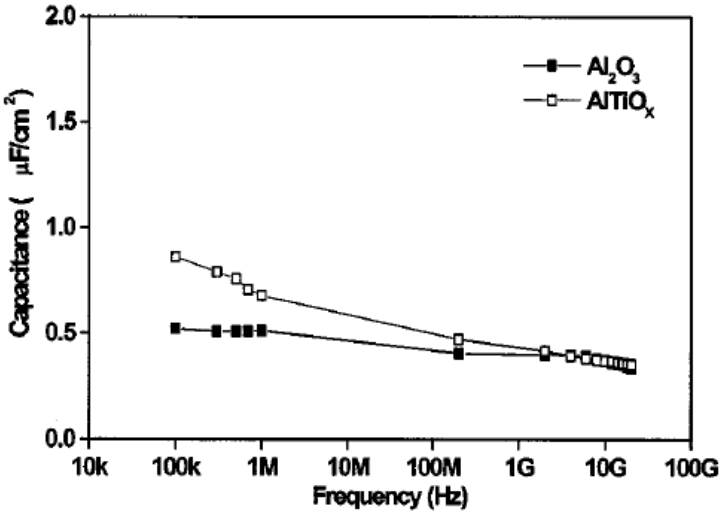


Fig. 4 ***Dependencia de la densidad capacitiva respecto a la frecuencia de condensadores MIM para dielectricos Al_2O_3 y $AlTiO_x$***

En la Fig. 5 [11], se tiene las capacitancias normalizadas como función de la frecuencia de condensadores MIM de dieléctricos de Nitruro de Silicio (30nm-PECVD Nitride Si_3N_4) y oxido de silicio (50-nm LPCVD Oxide –SiO_2). El nitruro exhibe una significante dependencia de frecuencia, mientras que la dispersión en el óxido no es observado. Los autores indican una densidad capacitiva del MIM de óxido de silicio 70uF/cm^2 (0.7fF/um^2).

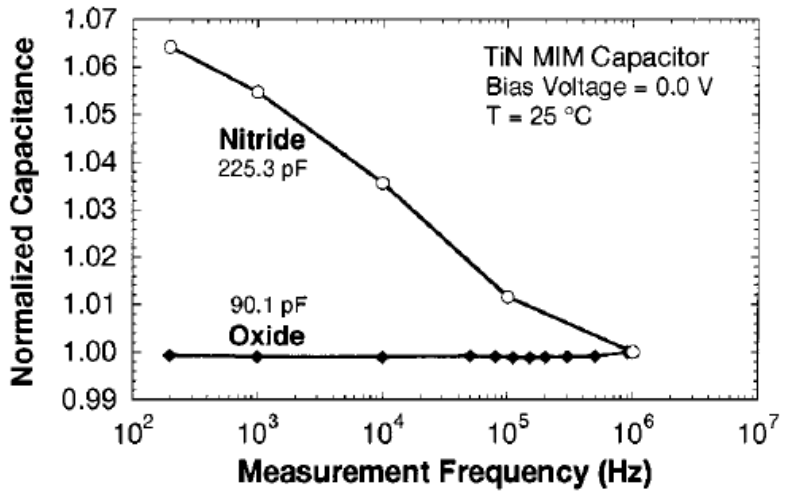


Fig. 5 ***Capacitancia normalizada muestra la dependencia de frecuencia del Nitruro y el óxido de condensadores MIM. La capacitancia ha sido normalizada al valor medido a 1Mhz con 0Vdc de polarización.***

Es importante que el condensador MIM tenga **baja tangente de pérdidas** (llamado también factor de disipación D [15]), que significa la potencia disipada en AC a una determinada frecuencia, y factor de calidad Q como el inverso del factor de disipación. Idealmente la corriente en el condensador debe adelantar al voltaje en 90º siendo la impedancia imaginaria pura [14], de esta forma la potencia media es cero, pero en realidad no están desfasados 90º sino que existe una parte real que produce las pérdidas. Las ecuaciones (1.9), (1.10), (1.11) y la Fig. 6, resumen el comportamiento ideal de la relación de voltaje, corriente e impedancia de un condensador.

$$Ic = C\frac{dVc}{dt} = C\,{}^{d}\!/_{dt}(|Vc|.Cos(wt)) = C.|Vc|.\cos(wt+90^{o}) \qquad (1.9)$$

$$Z_C = -\frac{1}{wC}j \qquad (1.10) \qquad\qquad P = |V_C|.|I_C|.Cos(90^{o}) = 0 \qquad (1.11)$$

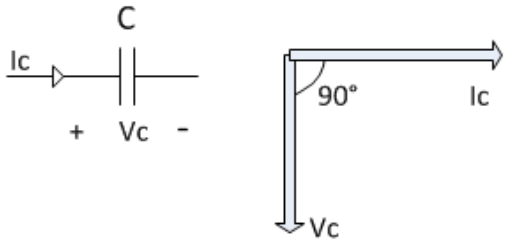


Fig. 6 ***Diagrama fasorial de un Condensador ideal (sin perdidas).***

Las pérdidas se determinan mediante el modelo de una resistencia en serie o una en paralelo. El condensador tendrá mayor perdidas cuando mayor sea la tangente de pérdidas.

Si se modela el condensador [15] con una resistencia en serie equivalente R_s, las pérdidas son proporcionales la resistencia serie equivalente R_S.

$$\tan\delta = \tan(90-\varphi) = \frac{|V_R|}{|V_C|} = \frac{R_s}{X_s} = R_s \varpi C_s = \frac{1}{Q} \qquad (1.12)$$

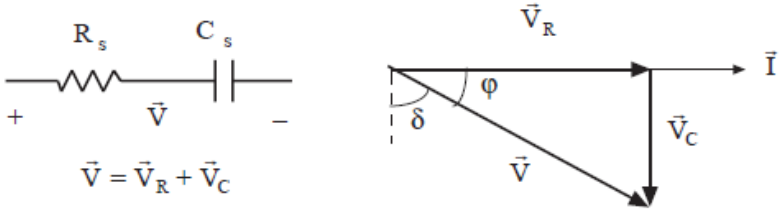


Fig. 7 ***Circuito equivalente y diagrama fasorial de condensador con pérdidas en serie.***

Si se modela el condensador con una resistencia de aislamiento R_p en paralelo, las pérdidas son inversamente proporcionales de la resistencia de aislamiento [15].

$$\tan\delta = \tan(90-\varphi) = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{1/R_p}{1/X_p} = \frac{1}{Rp\,\varpi C_p} = \frac{1}{Q} \qquad (1.13)$$

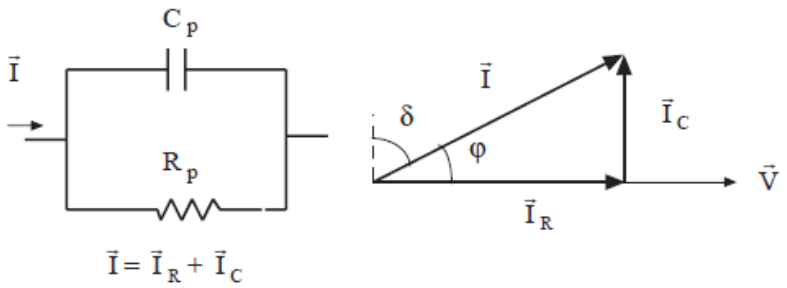


Fig. 8 ***Circuito equivalente y diagrama fasorial de condensador con pérdidas en paralelo.***

Un buen condensador MIM cumple:

$$\tan\delta << 1$$
$$R_P >> R_S$$
$$C_p \approx C_s = C$$

En la Fig. 9, se muestra las tangente de pérdidas de condensadores MIM de Oxido de Hafnio (un dieléctrico high-k) fabricado con tres diferentes electrodos superiores de Al, Ta y Cu; y Ta como electrodo inferior [16].

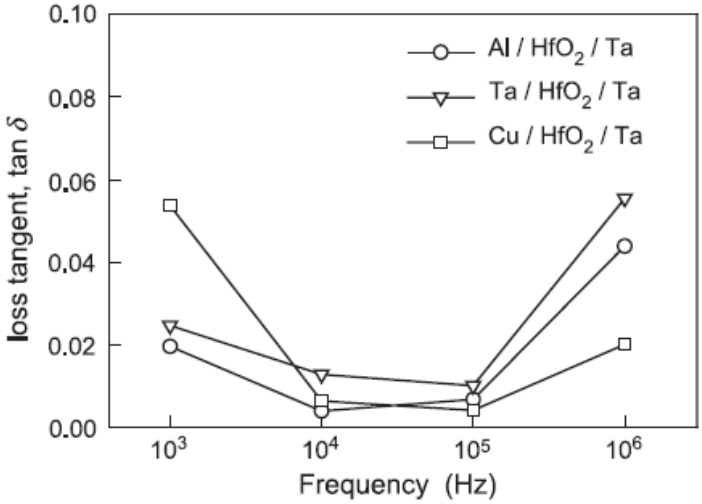


Fig. 9 ***Perdidas tangenciales como función de la frecuencia para condensadores MIM con Al, Ta y Cu como electrodos superiores.***

1.4 Revisión de Condensadores EDLC

1.4.1 Súper-condensadores

Conocidos también como ultra-condensadores o condensadores electroquímicos, el tipo mayormente comercializado es el Doble Capa Eléctrica (EDLC de sus siglas en inglés: Electrical Double Layer Condensador), son dispositivos electroquímicos que considerando el mismo tamaño de celda de condensadores electrolíticos de alta capacidad, poseen una magnitud de capacitancia miles de veces mayor [21]. Los principales fabricantes de condensadores EDLC son Panasonic, Maxwell Tecnologies, NEC, produciendo capacidades nominales de hasta miles de faradios, energía y potencia específica típicamente de 1-10Wh/Kg [22] y 1-10KW/Kg respectivamente. Son usados en numerosas industrias como dispositivos alternativos de almacenamiento de energía [23] por su alta densidad de potencia, largo ciclo de vida, relativamente alto densidad de energía y cortos tiempos cargas. Entre los sistemas empleados tenemos: redes de fuentes de poder de vehículos, sistemas de potencia DC, fuentes ininterrumpida de energía (UPS), fuentes de arranque de camiones a diesel, tractores y locomotoras de ferrocarril, luces de emergencias, autos híbridos, sistemas de energía fotovoltaica, sistemas eólicos, actuadores para control de flujo de submarinos, sistemas guiados de misiles, cámaras digitales, GPS, computadoras laptop, juguetes, etc. [24][25][26][27]. En la tabla 3., mostramos EDLCs disponibles en el mercado mundial [28][22].

Name of Company	Country	Name of Product	Capacitance Range (F)	Voltage Range (V)
AVX	USA	Bestcap	0.022−0.56	3.5−12
Cap-XX	Australia	Supercapacitor	0.09−2.8	2.25−4.5
Cooper	USA	Powerstore	0.47−50	2.3−5
ELNA	USA	Dynacap	0.033−100	2.5−6.3
ESMA	Russia	Capacitor modules	100−5000	12−52
Epcos	USA	Ultracapacitor	5−5000	2.3−2.5
Evans	USA	Capattery	0.01−1.5	5.5−11
Kold Ban	USA	KAPower	1000	12
Maxwell	USA	Bootcap	1.8−2000	2.5
NEC	Japan	Supercapacitor	0.01−6.5	3.5−12
Ness	Korea	EDLC	10−3500	3
Panasonic	Japan	Gold capacitor	0.1−2000	2.3−5.6
Tavrima	Canada	Supercapacitor	0.13−160	14−300

Tabla 2 ***Resumen de actuales EDLC comercialmente disponibles (Universidad de Tecnología, Sydney).***

En la Fig. 10, se puede ver que los supercondensadores ocupan un lugar intermedio entre las baterías y los condensadores convencionales. Los Supercondensadores tienen densidades de energía mayores que los condensadores electrolíticos, pero todavía no logran igualar a las baterías convencionales.

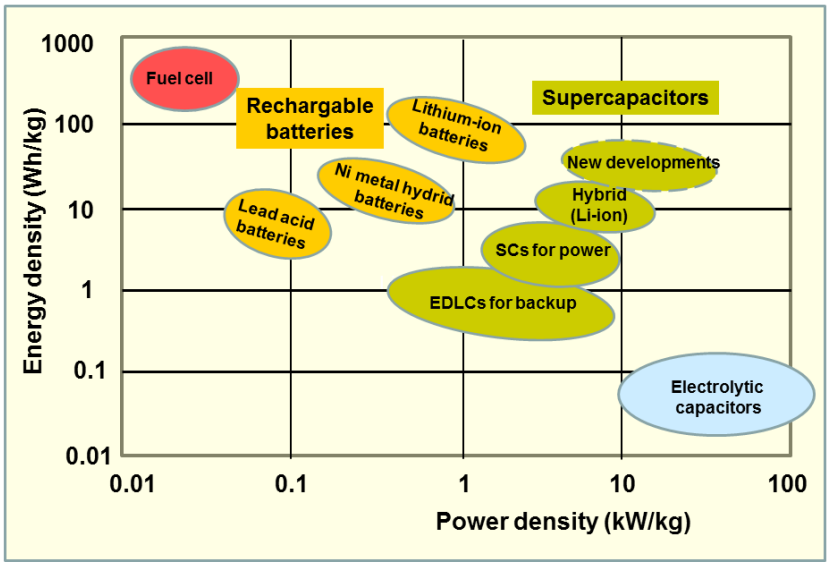


Fig. 10 ***Grafico Ragone: Densidad Energía vs Densidad de Potencia [*****Fuente: Wikipedia*****].***

Debido a la bondad del aumento de la densidad de energía, y a que los supercondensadores no sufren deterioro en comparación con las baterías las cuales deben su energía a reacciones químicas (supercondensadores tienen largo ciclo de vida), actualmente se los utiliza para operar complementariamente con baterías, incluso en algunas ocasiones se puede reemplazar una batería recargable de bajo voltaje por un súper-condensador.

Los supercondensadores son caracterizados por el tipo de almacenamiento de energía y son divididos en tres clases [22]: Condensadores de Doble Capa Electroquímica, Pseudo-condensadores, y Condensadores Híbridos. Siendo cada clase respectivamente no-farádicos[5], farádicos[6] y combinación de los dos.

[5] Los procesos no-farádicos no involucran reacciones químicas, sino procesos físicos, sin la creación o ruptura de enlaces químicos.

[6] Los procesos farádico involucran la transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito por reacciones redox.

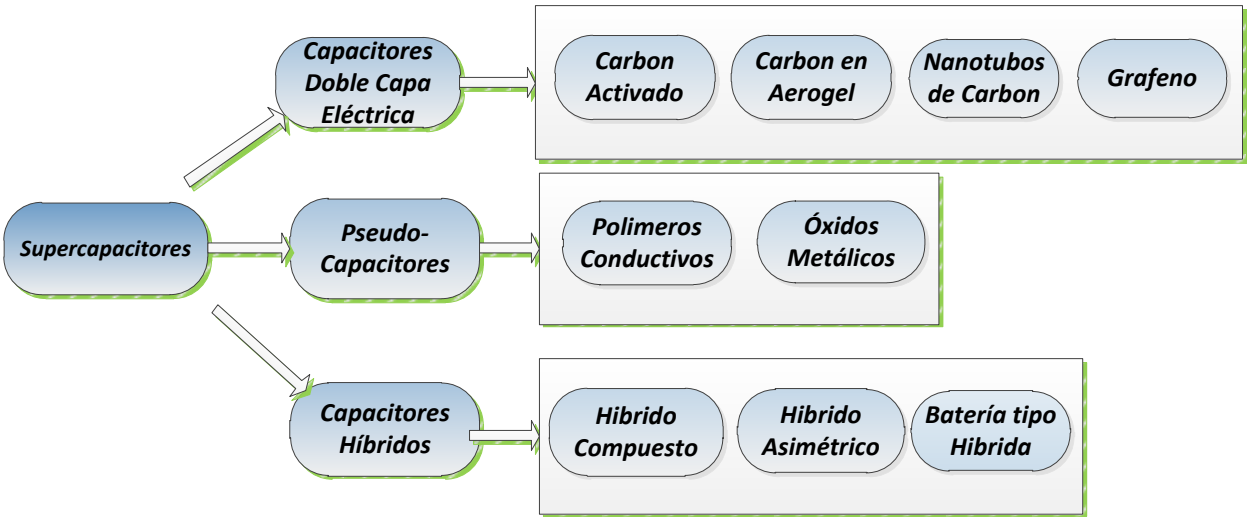


Fig. 11 ***Clasificación de supercondensadores.***

Los condensadores EDLC[7] son fabricados de dos electrodos basados en carbono, un electrolito y un separador. El principio de operación es similar a un condensador convencional, donde la capacidad es proporcional al área; al aplicarse un voltaje, se acumula carga en la superficie de los electrodos, los iones solvatados[8] en la solución electrolítica se difunden a través del separador y entran a los poros de los electrodos de carga opuesta [22], así la capa electroquímica se produce en la superficie de cada electrodo. Entonces la alta capacidad surge de la doble capa electroquímica en los electrodos de un material poroso parecido a una esponja con lo cual se obtiene una extremadamente alta superficie de contacto (más área de superficie de contacto de lo tiene un material liso). La doble capa electroquímica es un arreglo de carga eléctrica que se crea en la interface del electrodo con la solución acuosa (a veces no acuosa) del electrolito en forma de dipolos orientados, es decir una con carga idéntica y de signo contrario en el lado del electrodo y del electrolito, cuya distribución es debida difusión de los iones del electrolito.

[7] EDLC. El efecto de condensador de doble capa eléctrica se observó por primera vez en 1957 por los ingenieros de General Electric al experimentar con los dispositivos que usan electrodos de carbono poroso (H.E. Becker, U.S. Patente 2800616).

[8] Iones del soluto asociados con moléculas del disolvente.

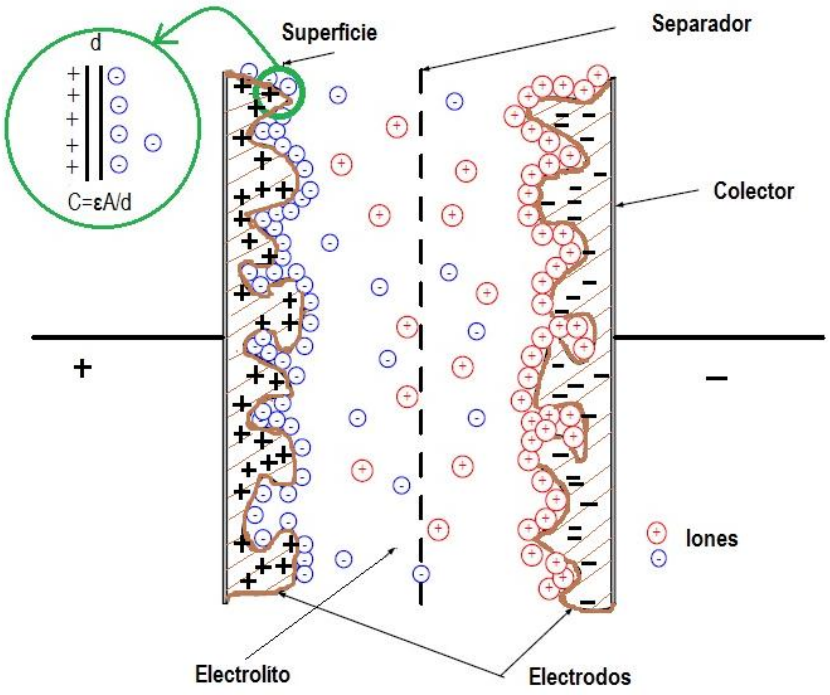


Fig. 12 ***Estructura de una célula del supercondensador EDLC y caída de potencial en la interface.***

En la Fig. 12 [29], se muestra una célula unitaria de un supercondensador EDLC, los colectores son sustratos de hojas metálicas, los electrodos son de carbón poroso conductivo (carbón activado, aerogel de carbón, nanotubos de carbón) que produce el efecto de un par de placas paralelas con una gran área de superficie. El gap entre los electrodos es llenado por un electrolito acuoso (ácido sulfúrico H2SO4, hidróxido de potasio KOH, sulfato de potasio K2SO4) [29] o soluciones orgánicas (carbonatos de propileno PC o acetonitrilo AN) con sales (tetraetilamonio tetrafluoroborato TEABF4) [30], donde los electrolitos acuosos tienen más bajo ESR que el orgánico, pero más bajo rango de voltaje de ruptura. El separador que puede ser una fibra de vidrio, papel o materiales de base celulosa que evita que puedan entran en contacto los electrodos.

A causa del bajo costo, su alta porosidad (alta área superficial) y muy estabilizada técnica de fabricación, los electrodos han sido usualmente compuestos de muchas capas de partículas de **carbón activado**[9], se han

[9] El Carbono activado se trata de materiales (cascara de nuez, madera, coco) que tras un proceso de carbonizado (500-800ºC) han sido sometidos a reacción con gases oxidantes (como CO2 o aire), o con vapor de agua; o bien a un tratamiento con adición de productos químicos. Es un material que se caracteriza por poseer una cantidad muy grande de micro-poros. (Fuente: Wikipedia)

medido área superficial mayor que 1000 m2/g [38]. Generalmente el carbón activado es un polvo, pero mediante algunos procesos se transforma este material en un electrodo sólido. Estos métodos incluye presión permanente, aditivos aglutinantes (binders) tal como PTFE, poly-metil-celulosa y acuosas dispersiones de poliestireno, estireno/butadieno copolímero y copolímero acido de etileno/acrílico [22].

Carbon	Specific capacity (F/g)	Specific capacity (F/cm^2)	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cc/g)	Average pore size (Å)
M-10	55.95	0.041	1370	0.500	9.12
M-14	57.20	0.0047	1223	0.561	9.60
M-15A	78.10	0.043	1800	0.629	9.17
M-15B	55.80	0.034	1624	0.563	9.37
M-15C	63.34	0.042	1518	0.600	9.79
M-20	100	0.046	2130	0.709	14.73
M-30	62.9	0.024	2571	1.230	14.95
A-10	35.3	0.031	1150	0.424	–
A-20	41.20	0.020	2012	0.902	14.23
SACF-20	48.8	0.027	1839	0.699	9.74
SACF-25	27.9	0.011	2371	0.977	11.93

Tabla 3 ***Comparación de capacidad específica, área superficial, volumen del poro y promedio de tamaño del poro del carbón activado.***

Los nanotubos de carbono (CNT[10]) es otro material recientemente usado como electrodo en los supercondensadores por sus propiedades mecánicas, alta área-superficial, conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, estabilidad a la temperatura y estructura de poros con mayor facilidad de acceso que en carbón activado [22]. Supercapacitores de MWCNT usando electrolito de KOH han alcanzado capacidades específicas en el rango de 4F/g a 135F/g.

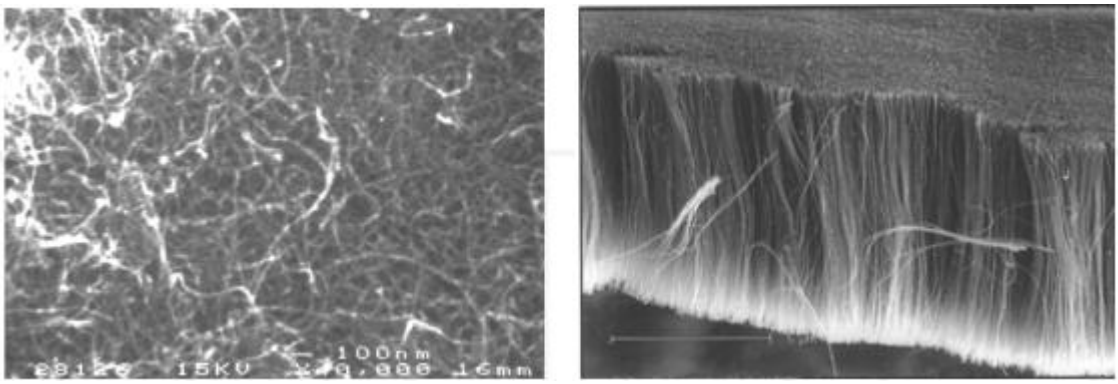


Fig. 13 ***Imagen de CNTs enredado (izquierda, Niu et al., 1997) y CNTs verticalmente alineado (Huang et al., 1999).***

[10] Los CNTs son una o múltiples capas atómicas de grafito enrollados en si mismo para formar tubos con una cavidad interna vacía, de diámetro de unos pocos nanómetros y de hasta varios milímetros de longitud.

En la tabla. 5 se presentan una comparación del desempeño de un supercondensador EDLC con una batería de litio.

El supercondensador puede ser cargado y descargado un millón de veces, no como una batería cuya vida útil se ve muy afectada por los ciclos de carga y descarga.

Function	Supercapacitor	Lithium-ion (general)
Charge time	1–10 seconds	10–60 minutes
Cycle life	1 million or 30,000h	500 and higher
Cell voltage	2.3 to 2.75V	3.6 to 3.7V
Specific energy (Wh/kg)	5 (typical)	100–200
Specific power (W/kg)	Up to 10,000	1,000 to 3,000
Cost per Wh	$20 (typical)	$0.50-$1.00 (large system)
Service life (in vehicle)	10 to 15 years	5 to 10 years
Charge temperature	–40 to 65°C (–40 to 149°F)	0 to 45°C (32°to 113°F)
Discharge temperature	–40 to 65°C (–40 to 149°F)	–20 to 60°C (–4 to 140°F)

Tabla 4 ***Características de un súper-condensador comparado con una batería de Litio. [Maxwell Technologies]***

El voltaje que cada célula soportará está limitado por el voltaje de descomposición del electrolito, esto conlleva una desventaja de que sólo puede soportar tensiones bajas (típico de 2.7V por célula), lo que significa que los condensadores de doble capa eléctrica, clasificados para voltajes más altos, deben estar hechos de iguales condensadores individuales conectados en serie para que tengas las mismas caídas de potencial, sin embargo la conexión en serie reduce la capacitancia total.

La energía especifica es mucho mayor que un condensador convencional, pero es baja comparada a una batería de litio, siendo esta una limitación.

La rápida transferencia de energía es una ventaja del EDLC, permitiendo adquirir o generar gran cantidad de energía en cortos periodos de tiempo, siendo su potencia específica superiores un orden de magnitud de las baterías de Litio.

Todavía los supercondensadores EDLC son más caros que las baterías en términos de costo/energía. Aunque también tienen a su favor que no son tóxicos siendo más seguros para la salud y el medio ambiente.

El supercondensador tiene un buen rango de temperatura de operación, puede trabajar muy bien a temperaturas bajo cero hasta -40 ºC.

1.4.2 Modelos de la Capacidad de la Doble Capa Eléctrica

El primer modelo en investigar las propiedades capacitivas de una interface entre un conductor sólido y un conductor acuoso fue el de **Helmholtz** [31][21] que supone una distribución superficial de carga en el conductor y los iones (hidratados[11]) (se asume una monocapa de moléculas de solvente entre el ion y el electrodo). La localización de la capa de cargas iónicas se le llama plano externo de Helmholz (OHP) y se debe a los iones con sus moléculas de solvatación [32], como se ve en Fig. 14.

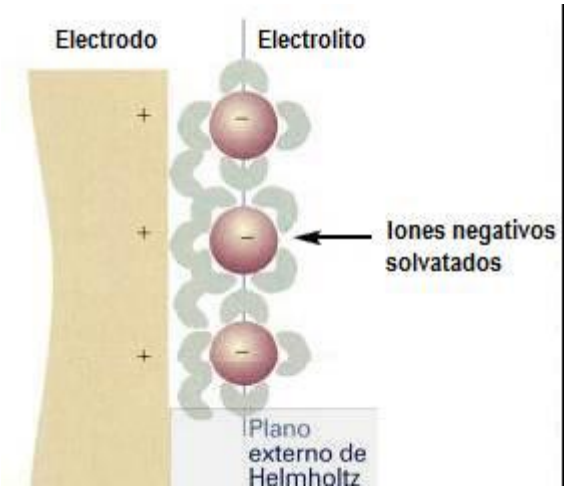


Fig. 14 ***Modelo de Helmholtz de una interface electrodo-solución, (sin absorción iónica).***

La variación de potencial es lineal entre el electrodo y el OHP; la relación de carga Q por unidad de área A es dada por la ecuación (1.14):

$$C_h = \frac{C}{A} = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} = \frac{Q}{A\psi} \qquad (1.14)$$

Dónde:

ψ es el potencial de la doble capa; ε es la constante dieléctrica del medio electrolítico (disolvente) ; δ es la distancia media entre la

11 Los iones pequeños positivos tienden a estar solvatados (hidratados), mientras lo iones grandes negativos suelen presentarse sin solvatar.

superficie del electrodo polarizado y el promedio de los centros de los iones hidratados, llamada longitud de Debye, que es del orden de Å (electrolito acuoso ε_r=78 y δ=0.2nm) [33].

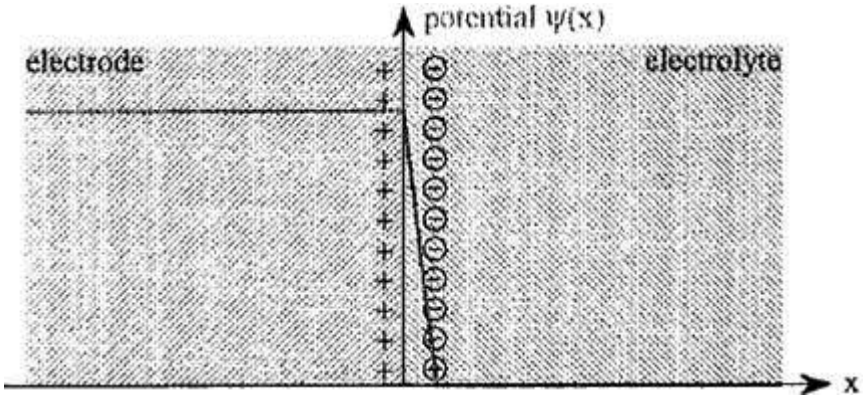


Fig. 15 ***Modelo EDL de Helmholtz.***

El **modelo de Gouy-Chapman** describe la dependencia de la capacitancia con el voltaje aplicado, introduce la concentración de iones, asume que los iones como cargas puntuales infinitamente pequeños y considera una distribución espacial de carga iónica en el electrolito [22]. Dice que las fuerzas entre los iones de la solución y la agitación térmica tienden a romper el orden creado por la interacción con el electrodo, esto conduce a que la carga iónica de la solución no se encuentre localizada en la inmediata vecindad de la superficie del electrodo sino que se distribuye gradualmente desde la superficie hasta el seno de la disolución. En otras palabras las cargas forman una nube iónica en la que coexisten iones de signos opuestos pero con predominio de iones de signo contrario al electrodo solido cuanta más pequeña fuera la distancia a esta [33][34][35]. El modelo se conoce como doble capa difusa.

$$C_g = \frac{C}{A} = z\sqrt{\frac{2qn_o\varepsilon}{u_t}}\cosh\left(\frac{z\psi_o}{2u_t}\right) \qquad (1.15)$$

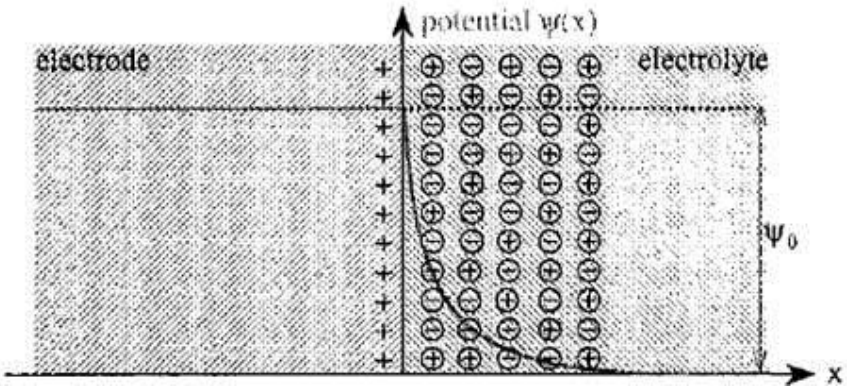


Fig. 16 ***Modelo EDL de Gouy Chapman.***

Donde z es la valencia de los iones del electrolito, n_o es la concentración de ambos cationes y aniones en equilibrio termodinámico, ε es la permitividad dieléctrica del electrolito, q carga eléctrica elemental, k constante de Boltzman, T temperatura, u_t potencial termodinámico unitario (kT/q), ψ_o es el potencial de superficie.

El modelo de Stern [22] Dividió el espacio en dos zonas distintas separadas por un plano llamado plano de Stern: una capa compacta, donde la caída de potencial es lineal hasta cierto valor en el plano de Helmhoktz (x= δ); y la capa difusa tal como se define por Gouy y Chapman donde el potencial caerá siguiendo una función exponencial. En se muestra el modelo la Fig. 17.

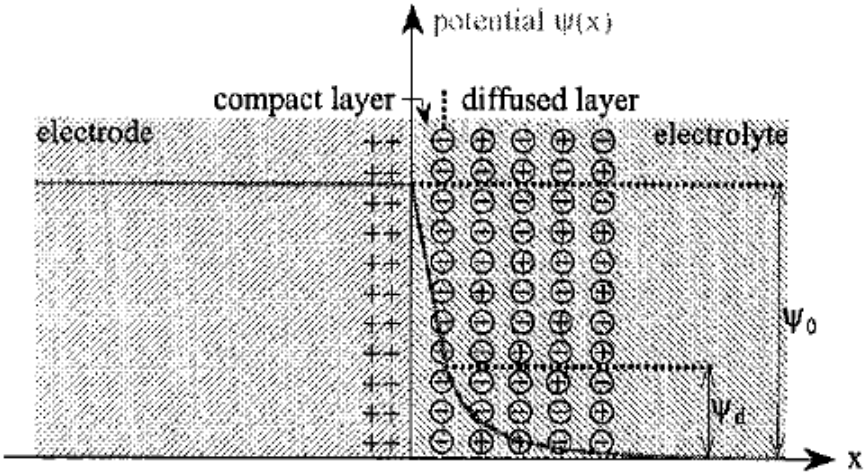


Fig. 17 ***Modelo EDL de Stern.***

La capacitancia de la Doble Capa Eléctrica resulta en la asociación en serie de una capacitancia C_h debida a la capacitancia de la capa compacta (modelo de Helmholtz) y a una capacitancia C_g debida a la capa difusa.

$$\frac{1}{C_{EDL}} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_g} \qquad (1.16)$$

Grahame propuso que cerca del electrodo también era posible encontrar algunas moléculas iónicas. Esto podía pasar si ion no poseía capa de solvatación o si la capa de solvatación se perdió cuando el ion se acercó al electrodo. Los Iones en contacto directo se llaman específicamente absorbidos. Grahame dijo que existían tres regiones separados por planos paralelos a la superficie y los denomino planos interior (IHP) y exterior (OHP). El plano exterior (Outer Helmholtz plane) está a la distancia de los iones solvatados, donde empieza la capa difusa, y el plano interior desde el electrodo hasta el centro de los iones absorbidos sin solvatar (specifically adsorbed ions) [22][32].

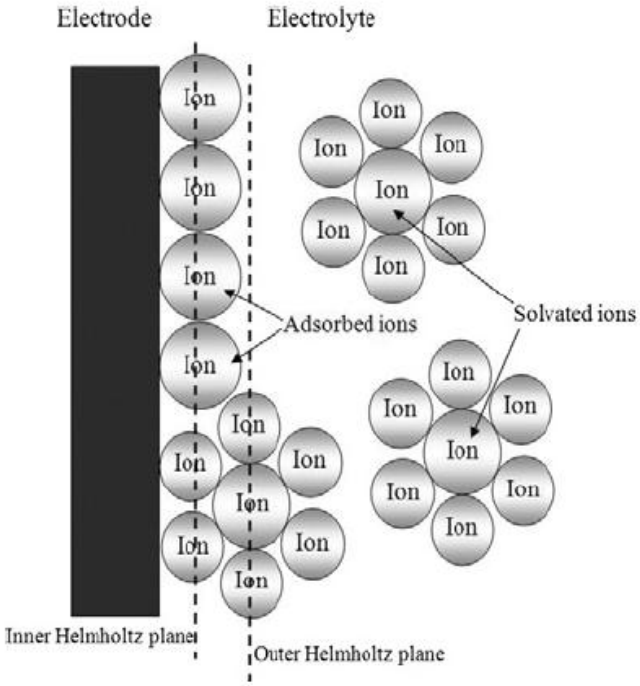


Fig. 18 ***Modelo de Stern-Grahame.***

La ecuación (22) es inválida si adsorción específica de iones ocurre, sin embargo si es el caso la capacitancia es dada por la ecuación (1.17)[22][36].

$$\frac{1}{C_{EDL}} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_g}\left(1 + \frac{\partial \sigma_A}{\partial \sigma}\right) \qquad (1.17)$$

Donde σ es la densidad de carga en el electrodo, y σ_A es la carga superficial de los iones absorbidos.

El actual modelo es el del **Bockris, Devanthan y Muller,** sugirieron un modelo que incluye la acción del solvente en la doble capa [22][37]. Ellos propusieron que una capa de agua está presente dentro del plano IHP en la superficie del electrodo. Los dipolos de agua deberán tener un estable alineamiento debido a la carga del electrodo. Algunas moléculas de agua pueden ser desplazadas por moléculas neutras específicamente adsorbidas en la superficie del electrodo. Los cationes solvatados no pueden remover las moléculas de agua superficiales y entonces no pueden ser considerados específicamente absorbidos.

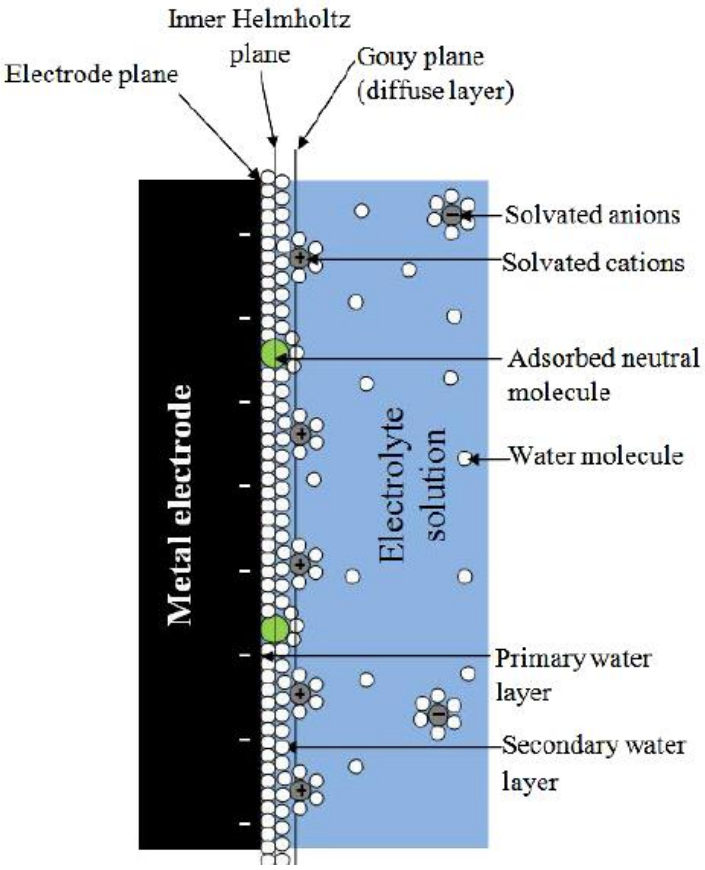


Fig. 19 ***Modelo de Doble capa formada en la interfase electrodo-electrolito.***

1.4.3 Características buscadas en un condensador EDLC

Como se dijo previamente los EDLC pueden acumular y proveer **gran cantidad de energía**, mucho mejor que los condensadores electrolíticos, en **cortos periodos de tiempo**. La **gran densidad de energía** se debe a su gran capacitancia por unidad de área superficial, lo que implica que los supercondensadores tienen gran capacidad específica, por ejemplo carbón activado M-20 ~100 F/g [38]. También poseen gran densidad de potencia que se debe a su **baja resistencia serie equivalente** (ESR ~mΩ).

Para comprender mejor el desempeño de los EDLC se definirán las siguientes características: Capacidad Nominal, Capacidad específica, Área superficial BET, Capacidad diferencial, Resistencia ESR. Por lo tanto añadiremos las siguientes definiciones [38][39][40]:

Capacidad.- es la capacitancia medida de las dos Doble Capa Eléctrica (C_A, C_C o C_1, C_2) de los electrodos que están en serie:

$$\frac{1}{C_{medida}} = \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_C} \qquad (1.18)$$

Si la capacitancia de la doble capa eléctrica de los electrodos ánodo y cátodo son iguales, se dice que el condensador es simétrico. Sea C_{2E} la capacidad nominal medida de un sistema de dos electrodos y C_{EDL} la capacidad de un individual electrodo [38]:

$$C_A = C_C = C_{EDL} = C_1 = C_2 \qquad (1.19)$$

$$C_{medida} = C_{2E} = \frac{C_{EDL}}{2} \qquad (1.20)$$

Capacidad específica.- Es la capacidad normalizada para la masa. Asumiendo m la masa de un electrodo individual y m_{cell} la suma de masa de ambos electrodos. La capacidad específica para un sistema de dos electrodos simétricos [38] es dada por la ecuación (1.21):

$$C_{sp-2E} = \frac{C_{2E}}{2m} = \frac{1}{4}\left(\frac{C_{EDL}}{m}\right) \qquad (1.21)$$

Si se utiliza la configuración de tres electrodos para medir un electrodo, la relación entre capacidad específica para la técnica de 2 y 3 electrodos es la ecuación (1.22):

$$C_{sp-1E} = \frac{C_{EDL}}{m} = 4C_{sp-2E} \qquad (1.22)$$

Si se mide la capacidad de dos electrodos [40] y se quiere pasar a un electrodo se puede resolver por la ecuación (1.23):

$$C_{sp-1E} = \frac{C_{EDL}}{m} = \frac{2C_{2E}}{1/2\, m_{cell}} = \frac{4C_{2E}}{m_{cell}} \qquad (1.23)$$

Área superficial.- Es la total área superficial no plana del electrodo de carbón, es medida usando la técnica conocida como método BET mediante el fenómeno de absorción de una gas en un sólido, se mide en m^2/g [39].

Capacidad diferencial.- también conocida como capacitancia área-especifica de electrodo o capacidad intrínseca, es el incremento de capacitancia de 1 cm^2 de la medición del área superficial BET del carbón. Es una función de la frecuencia y el voltaje de polarización [39].

$$C_D = \frac{\frac{dQ}{dV}(V_{bias}, f)}{1cm^2(BET)} \qquad (1.24)$$

Capacidad Volumétrica.- Es la capacidad de una $1cm^3$ de volumen de electrodo (F/cc).

Resistencia serie equivalente (ESR).- Es la resistencia interna de todos los materiales del condensador.

$$\begin{aligned} R_S &= ESR = R_{Anodo} + R_{Electrolito} + R_{Separador} + R_{Catodo} \\ ESR &= R_S \propto 1/Area(BET) \end{aligned} \qquad (1.25)$$

Resistencia serie equivalente en corriente alterna (ESR_{AC}).- Representa la resistencia serie equivalente a 1Khz. Representa una impedancia, pero no una resistencia pura.

Espectros de Impedancia.- Son los diagrama de bode de la magnitud de la impedancia y de la fase del condensador. A bajas frecuencias un supercondensador tiene alta impedancia y su fase está cerca de -90º. A medida que aumenta la frecuencia la magnitud de la impedancia disminuye y la fase se incrementa. Si la fase entre la corriente y el voltaje es próxima a 0º el cálculo de la resistencia serie equivalente es posible. La capacitancia puede ser determinada a bajas frecuencias siguiendo la ecuación (1.25):

$$C = \frac{1}{2\pi f |Z_{ima}|} \qquad (1.26)$$

Este método de test es llamado espectroscopia de impedancia, por ejemplo en una investigación [40] de caracterización de un condensador EDLC de carbón conductivo y electrolito basado en tetraetilamonio tetrafluoroborato y carbonato de propileno; se obtiene una resistencia serie equivalente de 0.032Ω (a f=2553 Hz, φ=-0.14º) y capacidad 21.9F (f=0.01Hz, φ=-85º). También se puede observar que a frecuencias de 1Hz a 1kHz la fase está muy próxima a 0º y a altas frecuencias entre 100kHz y 1kHz el EDLC muestra un comportamiento inductivo porque la fase se hace positiva. El diagrama de bode se muestra a continuación.

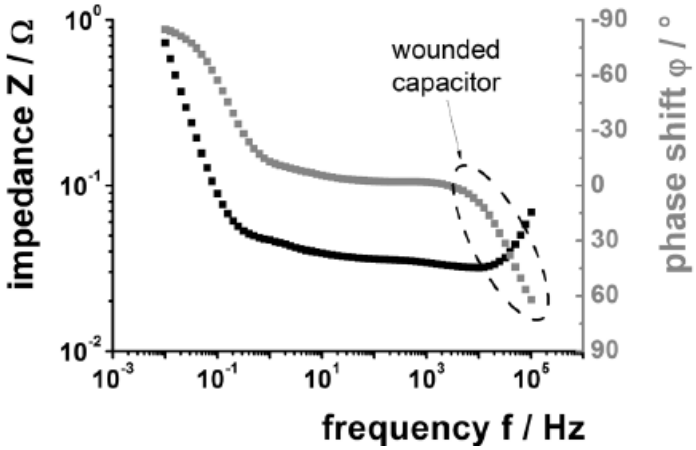


Fig. 20 ***Espectro impedancia de un condensador electroquímico doble capa comercial, DC 0V, AC 0.01V.***

Un EDLC fabricado con electrodos de nanotubos de carbón alineados verticalmente y electrolito de TEMA BF_4 en acetonitrilo [39] muestra un comportamiento similar. La magnitud de la impedancia disminuye con la frecuencia, la fase a 10Hz es aproximadamente a -45º y se próxima a 0º conforme aumenta hasta los 10kHz.

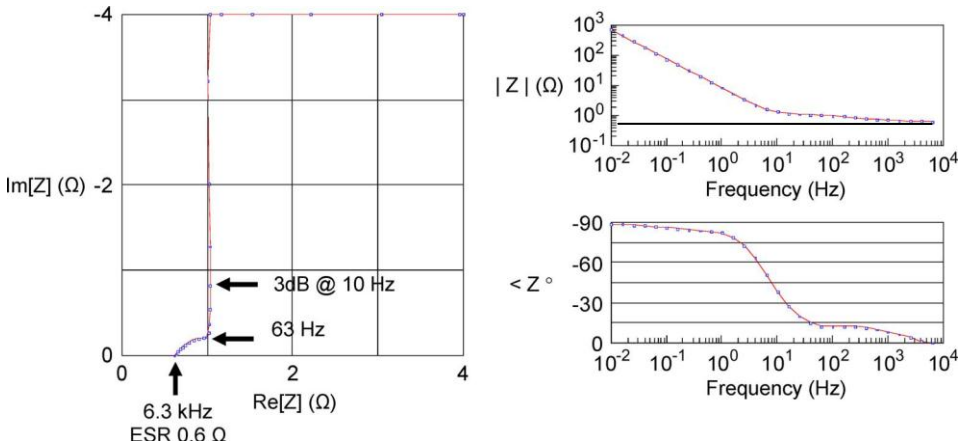


Fig. 21. ***Diagrama de Nyquist y Bode para un EDLC usando células de 1cm² de electrodos de nanotubos de carbono. Mediciones a 0V.***

También podemos ver en Fig. 21, de acuerdo al diagrama de Nyquist que la parte real de la impedancia es muy constante hasta los 63Hz y la Resistencia serie equivalente 0.6Ω a 6.3 kHz; además se ha indicado que hasta 10Hz el comportamiento es predominante capacitivo (punto llamado codo[12]). En un área de 1cm^2, se determinó 8mF en la capacidad de la célula de dos electrodos.

Un supercondensador compuesto de electrodo de Grafeno-Polipirrol (G/PPy) [41] y otro de PPy, con electrolito de H_2SO_4 y en células de 2cm^2; es estudiado con a una tensión de polarización de 0V con 100mV de amplitud de señal sinusoidal sobre un rango de frecuencia de 100mHz a 100kHz.

[12] La frecuencia de codo denota la máxima frecuencia a la cual el comportamiento capacitivo es dominante. Si la curva de impedancia intercepta el eje real en un ángulo de 45º es consistente con la naturaleza porosa de los electrodos cuando satura con el electrolito.

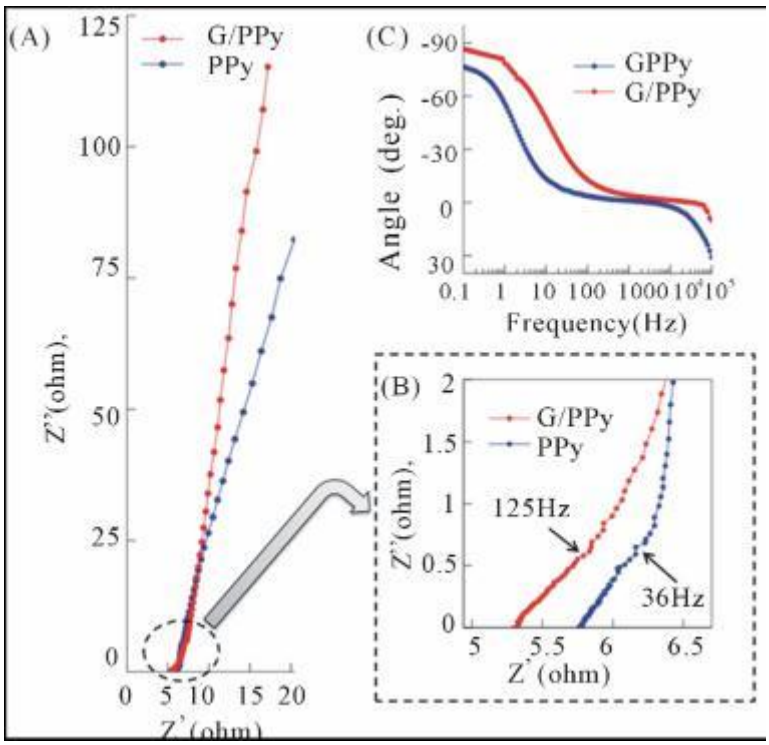


Fig. 22. ***Medición de Impedancia de supercondensador. Diagrama de Nyquist (A) sobre todo el rango de frecuencias, (B) sobre las frecuencias más altas, (C) Diagrama de Bode de la fase.***

Observamos que la parte real de la impedancia decrece con la frecuencia, y la impedancia corta el eje real aproximadamente en 5.35 ohm para G/PPy y 5.55 ohm para PPy. La frecuencia de codo está en 125Hz para electrodos de G/PPy y 36Hz para electrodos de PPy. Para la mayoría de los capacitores electroquímicos comerciales diseñados para aplicaciones de potencia el codo está a menos de 1Hz. También observamos que el ángulo de fase está muy próximo a -90º para frecuencias de hasta 1Hz para G/PPy sugiriendo el comportamiento de un ideal condensador a baja frecuencia. Mientras que el ángulo de fase del PPy alcanza -80º. La capacidad específica para supercondensador de G/PPy fue 270F/g a 0.1Hz y 112F/g a 125Hz.

Un supercondensador de electrodo de un conductor polímero llamado poli-anilina (PANI) [42] sobre sustrato de acero inoxidable es caracterizado y simulado como se muestra en Fig. 23. La intersección eje real de los espectros de impedancia corresponde a resistencia en serie equivalente de la célula supercondensador, que incluye la resistencia del electrolito, la resistencia intrínseca de activa el material y la resistencia en la interfaz electrodo de electrolito. El diámetro del semicírculo da un valor

aproximado de la resistencia de transferencia de carga en la interface electrodo-electrolito.

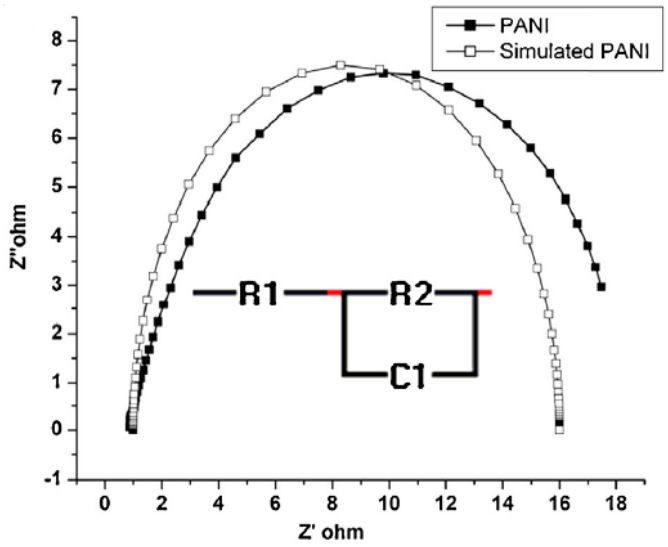


Fig. 23. ***Observada y simulada espectroscopia de impedancia (Nyquist) de una película delgada de PANI.***

En la Fig. 24 , se muestran las capacidades específicas de PANI, de MnO_2 y de un compuesto PANI/MnO_2 obtenidas en el mismo artículo.

Electrode in ES	Coulombic efficiency (%)	Specific capacitance ($F\,g^{-1}$)
MnO_2	90.000	220.00
PANI	40.000	33.00
PANI/MnO_2	98.000	210.00

Fig. 24. ***Capacidades Específicas de Sintetizados Electrodos de MnO_2, PANI y PANI/MnO_2***

Es interesante mencionar acerca de un ultrarrápido supercapacitor electroquímico publicado recientemente [51] fabricado con electrodo de Grafeno orientado perpendicularmente (POG) y crecido dentro de espuma de Nickel (NF). El espectro de impedancia exhibe una casi vertical línea a frecuencias menores de 9kHz, lo que sugiere una casi ideal capacitor con una resistencia en serie, pero en altas frecuencias, la intersección con el eje real alrededor de 45º sugiere un comportamiento típico de electrodo poroso [27]. La resistencias ESR es 70mΩ, este es uno de los valores más pequeños encontrado en la literatura. El ángulo de fase es comúnmente adoptado para evaluar el desempeño de velocidad por lo tanto se reporta

que a 4kHz se tiene un ángulo de fase de -45º.

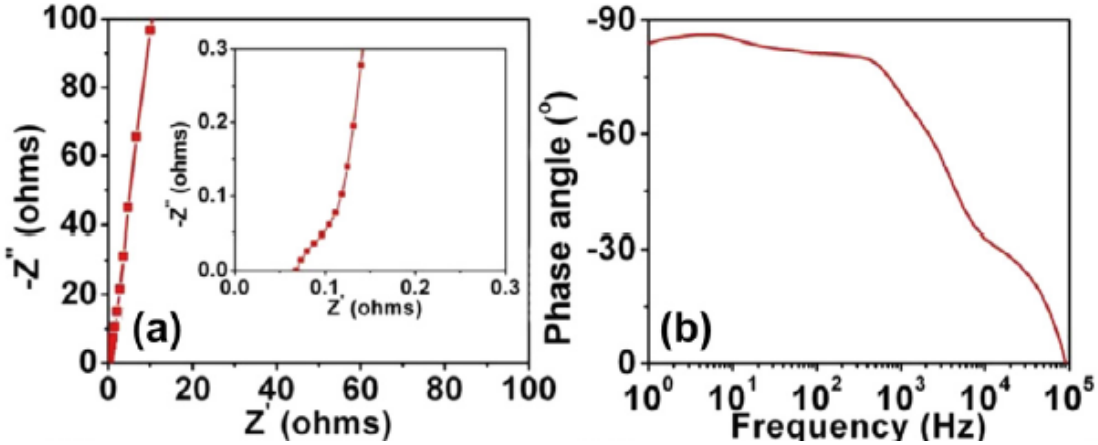


Fig. 25. Caracterización de una célula PON/NF. Diagrama de Nyquist (izquierda), y Diagrama de Bode de ángulo de fase (derecha).

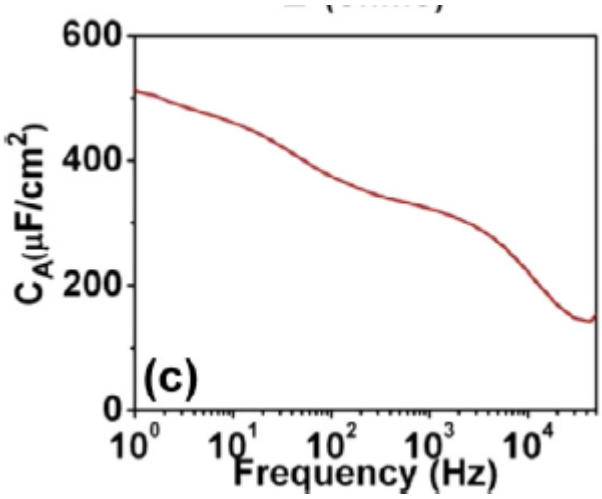


Fig. 26. Capacidad especifica calculada usando el modelo RC serie.

1.5 Revisión Electrospray

1.5.1 Marco Teórico

Electrospray [1] consiste en la producción de un aerosol fino debido a dispersión de un líquido por la aplicación de un campo electromagnético entre un emisor, usualmente une aguja fina (de donde sale el líquido); y un electrodo plano.

A medida que el líquido comienza a salir por la aguja, carga y asume una forma cónica, conocida como el cono de Taylor, en honor del Sr. G.I. Taylor, quien describió el fenómeno en 1964 [48]. La forma de cono se debe al alto campo eléctrico se ejerce una fuerza en el líquido similar a la tensión superficial, una forma cilíndrica puede tener más carga que una esfera. En la punta del cono el nuevo liquido cambia de forma en un chorro fino, continuación el chorro se vuelve inestable, rompiéndose en una nube de gotitas. Dado que las gotas están altamente cargadas con la misma carga eléctrica se repelen entre sí con mucha fuerza, por lo tanto las gotitas vuelan separadas unas de otras y cubren un área de superficie amplia [48].

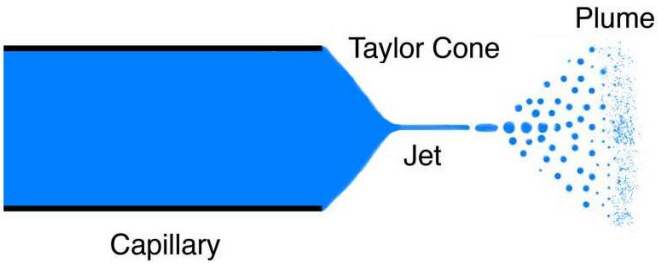
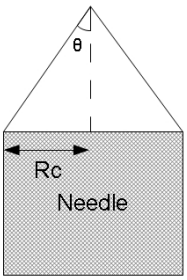


Fig. 27 ***Generación Electrospray: Cono de Taylot, Chorro, nube de gotas. [Fuente wikipedia]***

La etapa cuando el cono está listo para expulsar el líquido se llama Electrospray Onset [49] y se rige por la ecuación (1.26).

$$E_{onset} \approx \sqrt{\frac{2\gamma\cos(\theta_o)}{\varepsilon_o r_c}} \quad (1.27)$$



Donde γ es la tensión superficial del solvente, θ_o es el ángulo medio del cono y r_c es la radio de capilaridad.

La principal aplicación de Electrospray [1] se encuentra en la fuente de iones de espectrómetros de masas, ahora también se ha utilizado recientemente como un método de deposición de nano-partículas, polímero de deposición de película delgada, o para crear bolas de fotónicos.

1.5.2 Electrospray del Grupo de Investigación.

La estructura del Electrospray que ha sido desarrollado en el grupo de investigación de Micro y Nano-tecnologías [49], consta de:

- una aguja.
- una fuente de poder de alta tensión
- una bomba conectada a la aguja
- Solución de nano-partículas.

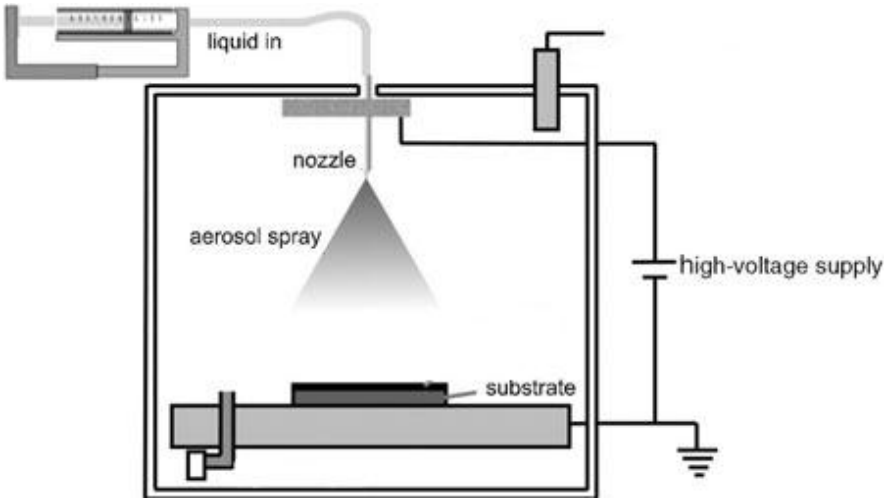


Fig. 28 ***Esquema Estructural del Electrospray***

Se utiliza para depositar soluciones de nano-partículas de poliestireno y oxido de silicio. Se debe tener una película metálica sobre la muestra para que las nano-partículas sean atraídas a la muestra por el campo magnético.
Las tensiones de aguja y muestra son del orden 6000V y -1300V.

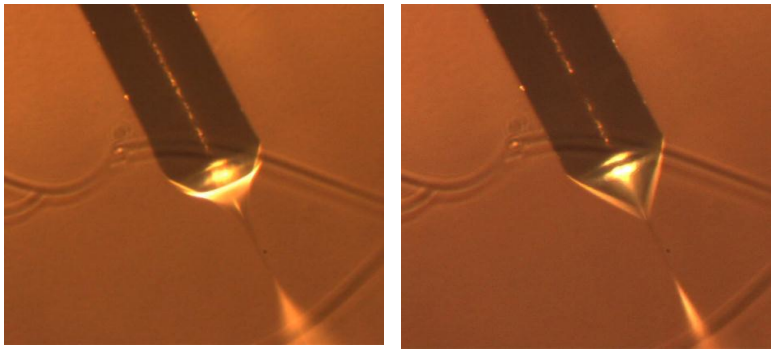


Fig. 29 ***Electrospray: (izquierda) solución de 1ml nano-partículas de poliestireno y 3ml de isopropanol, (derecha) misma solución incrementando tensión.***

2. Equipos

2.1 Spin Coater

El Spin Coater, modelo WS-650-23NPP Laureall, se encuentra en el cuarto de litografía de la sala blanca, sirve para esparcir uniformemente la resina sobre un sustrato mediante la acción de la fuerza centrípeta. Se pone la oblea sobre el chuck, se adhiere con vacío y se hace girar.

Fig. 30 ***Spin Coater***

2.2 Horno Digitheat

Se utiliza para secar y esterilizar los sustratos en el proceso de limpieza, también sirve para secar y endurecer la resina después del Spin Coater. Se encuentra en la sala de Litografía.

Fig. 31 ***Horno de secado y esterilización, panel y válvulas de entrada.***

2.3 Alineadora

La Alineadora SUSS MicroTec MJB4, ubicada en el cuarto de litografía, tiene una resolución 0.5um. Se utiliza para alinear la máscara de acetato o vidrio con la muestra, luego la exposición y transferencia de la imagen de la mascará a la resina de la muestra.

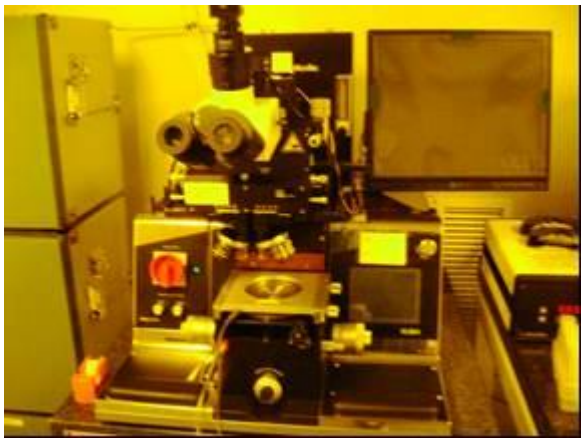


Fig. 32 ***Alineadora***

2.4 Evaporadora

La evaporadora Pfeiffer Single Gauge, está ubicada en la sala de metalización. Sirve para hacer depósito de películas de metales en condiciones alto vacío por evaporación térmica o por cañón de electrones. La situación inicial es de 1 presión atmosférica, se utiliza una bomba mecánica para hacer un vacío primario y cuando la presión alcanza $3x10^{-1}$ mbar se conecta automáticamente la bomba turbo-molecular.

Fig. 33 ***Evaporadora***

2.5 Sputtering

Ubicado en el cuarto de metalización, modelo UNINEX 350. Se utiliza para hacer el depósito de películas de metales sobre un sustrato (ánodo) a partir de un target que contiene el metal (cátodo) que desprende sus átomos al ser impactado por gas ionizado generalmente Argón. Se logra mejor adherencia del material. Se realiza en condiciones de alto vacío del orden 10^{-5} a 10^{-6} mbar. La fuente de energía puede ser DC, RF y por campo magnético.

Con Tensión DC entre los electrodos, solo una pequeña fracción del gas se convierte en iones. Las velocidades de depósito son lentas, tasas menores a 100Å/min; se puede emplear solo para materiales de resistividad menores de 10^6 Ω.cm.

A RF sobre 1Mhz, los iones pesados no reaccionan a los cambios de voltaje, en cambio los electrones livianos pueden fluir sin problemas, así la alta movilidad de los electrones los hace ser más energéticos e incrementa la densidad del plasma. El plasma RF permite operar a presiones más bajas; cualquier tipo de película puede ser depositada, pero la tasa de deposición es todavía baja.

En el sputtering asistido por campo magnético, los electrones libre son atrapados por el campo magnético justo por encima del cátodo recorriendo trayectorias helicoidales, aumentando la probabilidad de ionizar moléculas del gas por lo tanto mayor densidad del plasma y mayor tasa de deposición.

Fig. 34 ***Sputtering***

2.6 Perfilometro

El perfilómetro modelo KLATencor D-120 ubicado en el cuarto de medición de la sala blanca, sirve para trazar el perfil de una superficie y por lo tanto permite medir el promedio del espesor de un depósito. Usa una técnica mecánica en 2D, por medio del barrido de una aguja a una fuerza constante se mide el desplazamiento vertical. El perfil es guardo en un computar con el programa AlphaStep Developments.

Fig. 35 ***Perfilometro.***

2.7 Microscopio Óptico

Modelo 600 MET de Optika, situado en el cuarto de mediciones de la sala blanca. Nos permite ver una imagen de vista superior de las superficies de los materiales, las imágenes pueden ser guardadas en un computador.

Fig. 36 ***Microscopio Óptico***

2.8 Microscopio de Barrido Electrónico

Denominado SEM de las siglas en inglés scanning electrón microscope. Es un microscopio que utiliza un haz de electrones en vez de un haz de luz, aprovecha el comportamiento ondulatorio de los electrones al ser acelerados por una diferencia de voltaje. En los microscopios ópticos, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz violeta. Mientras que el SEM produce imágenes de alta resolución de hasta 1nanometro, tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Para hacer una imagen SEM, las muestras son recubiertas por una capa de material conductivo, como el carbón o cualquier otro metal.

Fig. 37 ***Microcopio SEM del laboratorio CRNE***

El microscopio SEM marca ZEIS, modelo NEON 40, se encuentra en el laboratorio CRNE en la ETSEIB. Se ha alcanzado obtener resoluciones de hasta 10nm. La evaporadora de carbón es EMITECH K950X.

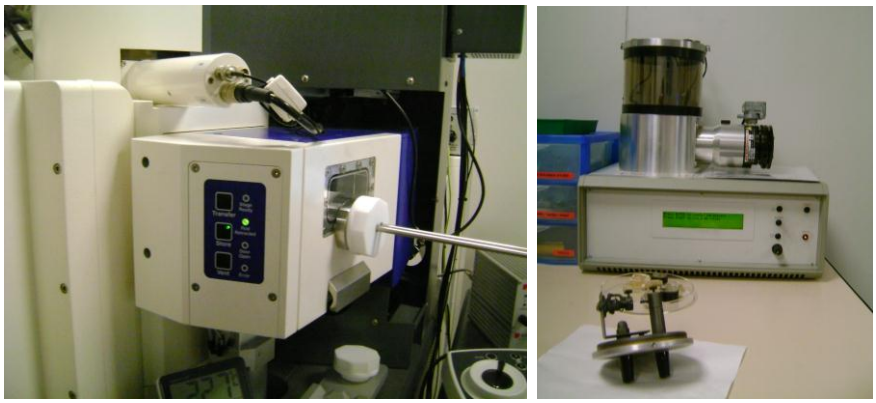


Fig. 38 ***Cámara del SEM (izquierda), Evaporadora de Carbón(derecha).***

2.9 Electrospray

2.9.1 Globe Box

Un antiguo Globe Box ha sido reparado y se encuentra instalado en el laboratorio de Sistema Fotovoltaico, donde se realiza la deposición de las nano-partículas por Electrospray. Dentro del Globe Box se encuentra una bomba de infusión conectada a una aguja metálica, una base para fijar la aguja y aplicar el Electrospray sobre la muestra, el cable ado proveniente de una fuente de poder de alta tensión externa. Se utiliza nitrógeno para limpiar en ambiente porque este laboratorio no tiene condiciones de una sala blanca.

Fig. 39 ***Globe Box para Electrospray***

2.9.2 Bomba de Infusión

Es una bomba de Infusión Precursor Space de la marca BBRAUN y utilizado en el Electrospray en el laboratorio de Sistemas Fotovoltaicos. Es un dispositivo medico programable que genera una presión para suministrar un fluido a través de un tubo a un flujo estable y controlable. Puede ser ajustada para presionar el líquido con una jeringa de tamaño estándar de 3 mililitros, esto facilita el uso conectores de jeringa normalizados Luer. Un tubo de pastico de 1/16 pulgada de diámetro exterior (175um de diámetro interior) se adapta con un conector Luer Tight Fitting a la jeringa, a su vez el tubo se adapta a una aguja KF también de conector Luer.

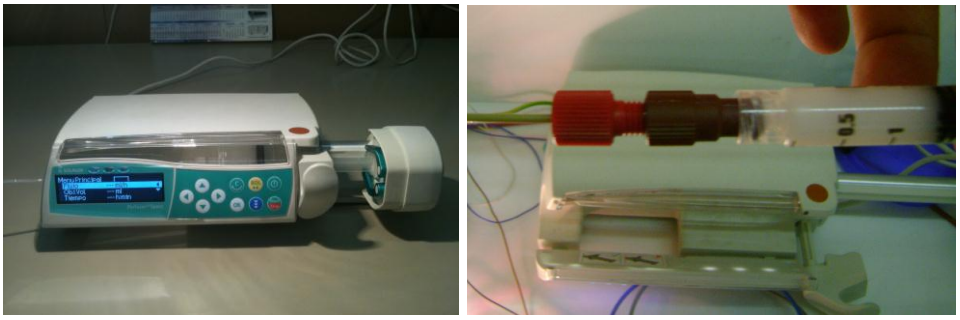


Fig. 40 ***Bomba de Infusión para Electrospray,) conexión de la jeringa con dispersión de nano-partículas.***

2.9.3 Fuente de alimentación de alto voltaje

Una fuente de alimentación de alto voltaje se encuentra en el laboratorio de Sistemas Fotovoltaicos. Esta fuente de marca ULTRAVOLT es utilizada en el Electrospray para polarizar la aguja respecto a la muestra. Las tensión van de 0 a +15kV en el canal 1 o de 0 a -15KV en el canal 2 y corriente máxima de 2mA.

Fig. 41 ***Fuente de poder de alto voltaje***

2.9.4 Nano-partículas

Las nano-partículas adquiridas son de la compañía microspheres-nanospheres. Son dispersiones de solido acuoso, fase dispersa solida son las nano-esferas. Se experimentos con 2 tipos de nano-partículas:

- SiO_2 de tamaño 252nm, 10ml y concentración 5% (contiene etilamina).
- SiO_2 de tamaño 290nm, 10ml, 25mg/ml.

Fig. 42 ***Nano-partículas***

En estudios previos [49] a esta tesis, se determinó que la nano-partículas de 252nm tienen adheridas otras partículas más pequeñas de etilamina. Mediante el microscopio de barrido electrónico se las puede observar.

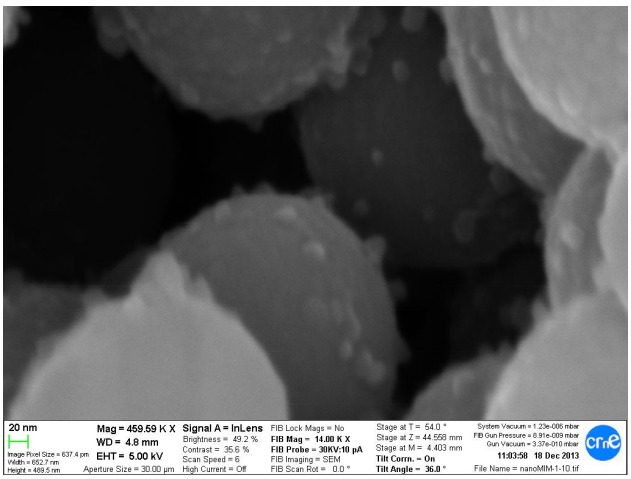


Fig. 43. Imagen de Nano-esferas de SiO_2 de 250nm que contiene etilamina.

3. Diseño y Fabricación

3.1 Pasos de Fabricación

Se fabrican dos dispositivos MIM Al/nano-SiO_2/Al, sobre una oblea de vidrio de 4 pulgadas de diámetro. Cada condensador tiene un área circular de 0.07cm^2 y 0.3cm de diámetro. Los pasos de Fabricación son los siguientes:

a) Diseño e impresión de las máscaras de acetato y mascara de sobra.

b) Limpieza de la oblea.

c) Depósito de foto-resina 7.0um

d) Litografía usando la máscara inferior y revelado de la foto-resina.

e) Sputtering para depositar 120nm aluminio.

f) Lift off para la formación del electrodo inferior de aluminio.

g) Electrospray de nano-partículas de óxido de silicio.

h) Evaporación térmica o Sputtering usando una mascará de sombra.

Las máscaras se las diseña con el programa freehand:

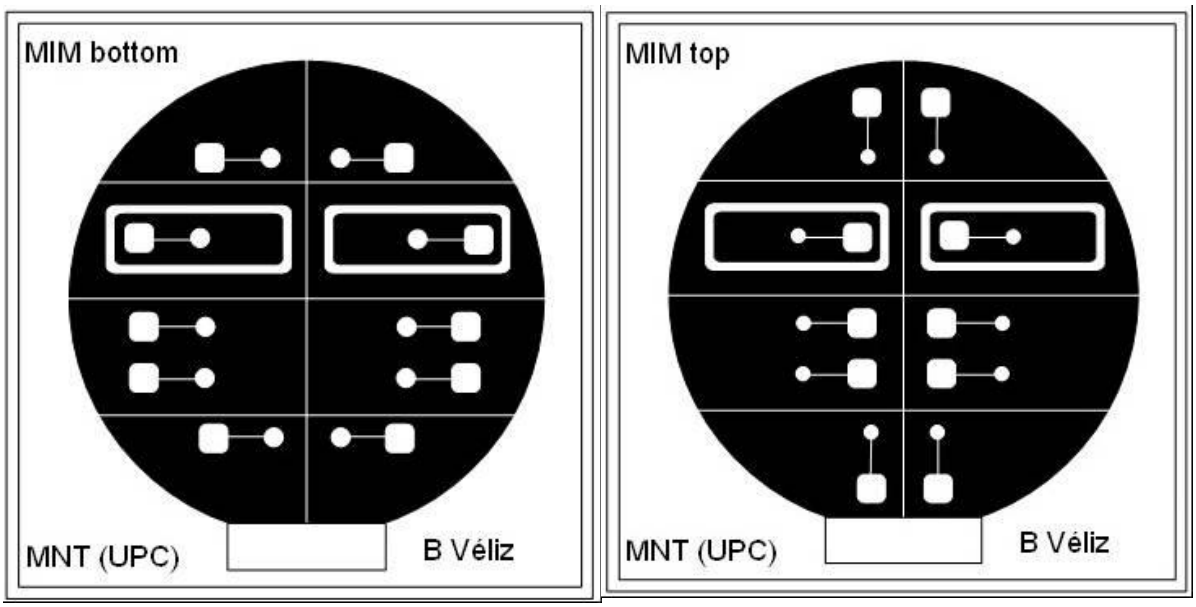


Fig. 44 ***(Izquierda) Mascara del Electrodo Inferior, (derecha) mascara de Electrodo Superior***

Los pasos b),c),d),e),f),h) se lo realiza en la sala blanca; y el paso g) se lo hace en el laboratorio de Sistemas fotovoltaicos.

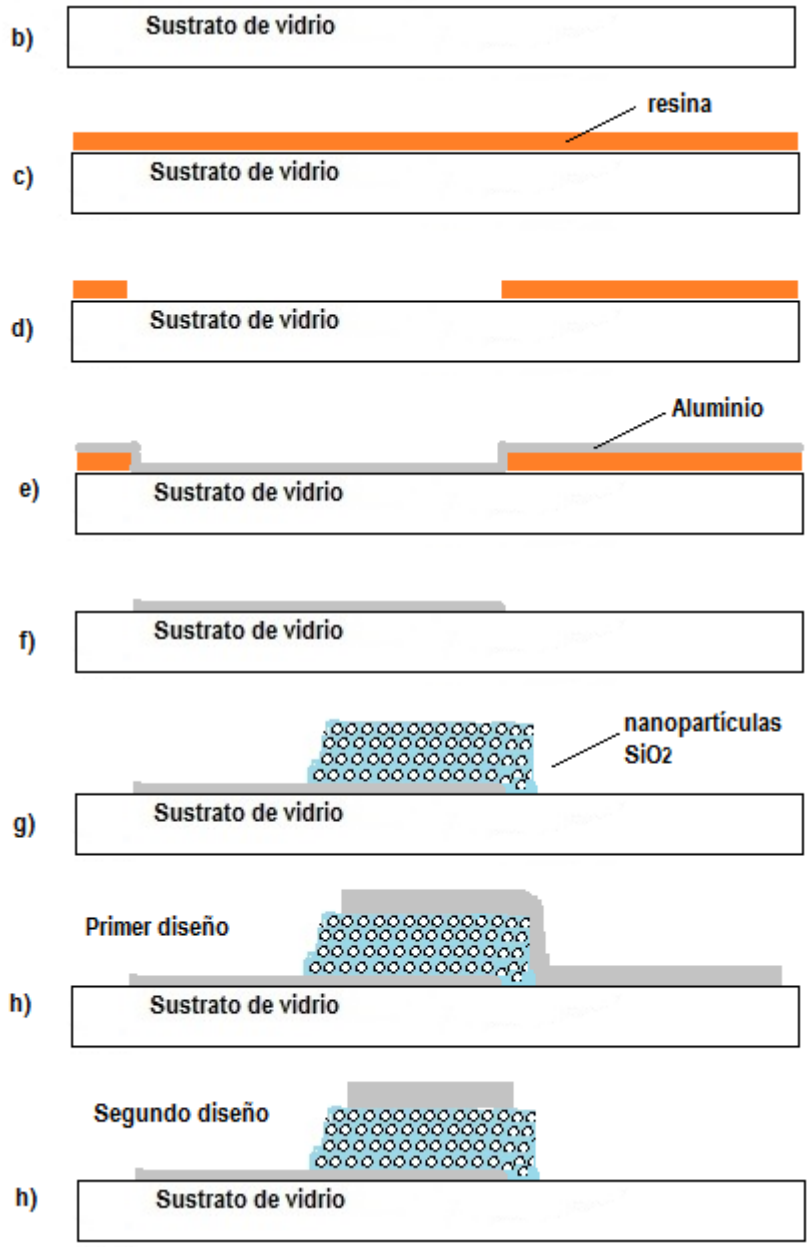


Fig. 45 ***Pasos de Fabricación de los condensadores MIM Al/nano-SiO_2/Al.***

Nota: El paso h) se repite dos veces debido a que se tuvo que rediseñar después de la caracterización de las primeras muestras, se encontró un cortocircuito.

El detalle de los procedimientos de fabricación de los equipos de la sala blanca puede verse en el ANEXO I.

3.2 Fabricación de primeras muestras

El primer diseño de una muestra de un MIM se realizó con los dos contactos del condensador descansando sobre el vidrio, de esta manera se tiene un base de contacto firme para las puntas de medición, además a través del vidrio no se producirá conducción eléctrica por ser un buen aislante.

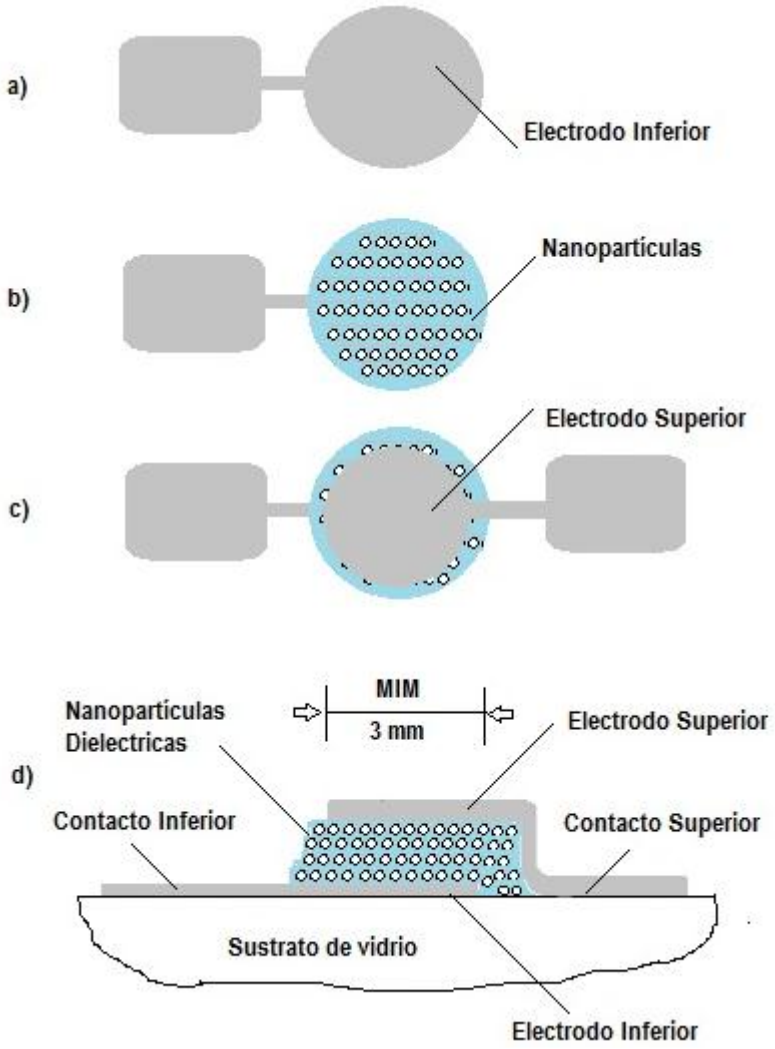


Fig. 46 ***Diseño 1. Vistas superiores de depósito de materiales y Corte transversal del Condensador MIM Al/nano-SiO_2/Al.***

Se fabrican dos muestras:

a) En la sala blanca se realiza una deposición de Aluminio de 110nm por Sputtering a 250W por 12 minutos.

b) En sistemas fotovoltaico depositan las nano-partículas por Electrospray tensiones de polarización de 6836V y -1048V:

- Una muestra con una solución de etilamina y nano-partículas SiO_2 252mm 5%. A un flujo controlado 2ml/h por la bomba de infusión.
- Otra muestra con una solución sin etilamina y nano-partículas SiO_2 290nm 25mg/ml. A un flujo controlado de 0.6ml/h por la bomba de infusión.

c) En la sala de metalización de la sala blanca se deposita Aluminio por Evaporación térmica, el espesor resultante es 1um.

Las primeras muestras de los condensadores MIM se observan en las siguientes fotos:

Fig. 47 ***(Izquierda) Condensador Al/nano(252nm)-SiO_2/Al, (derecha) Condensador Al/nano(290nm)-SiO_2/Al.***

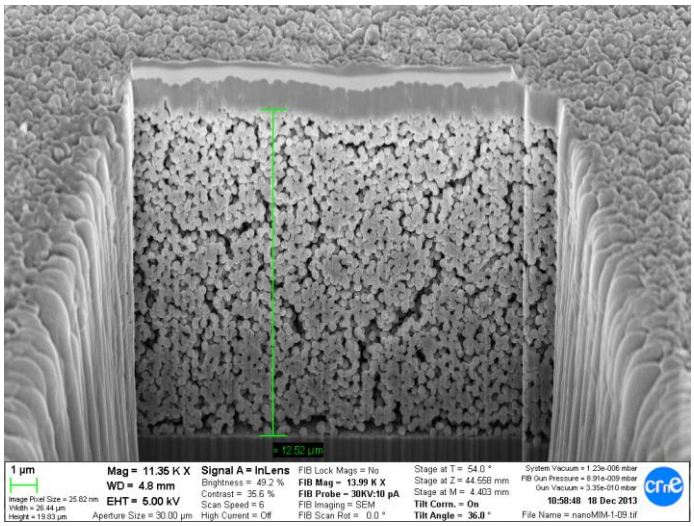


Fig. 48 ***Imagen del corte seccional de las capas del Condensador Al/nano(252nm)- SiO_2/A, tomados en el laboratorio CRNE.***

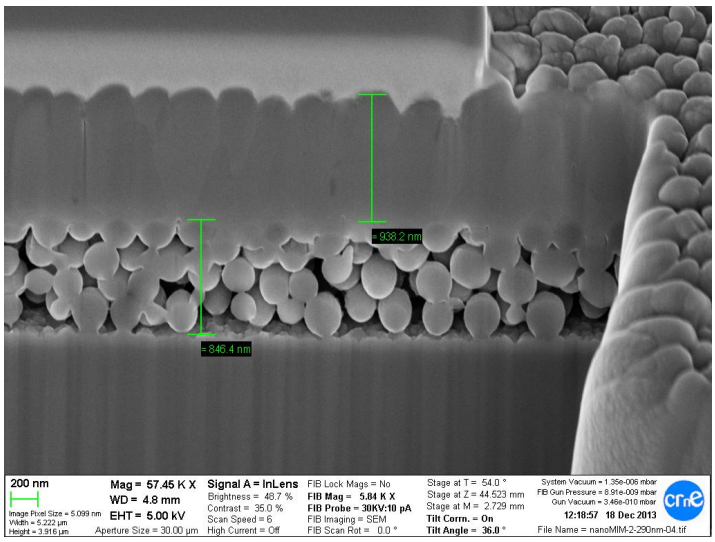


Fig. 49 ***Imagen del corte seccional de las capas del Condensador Al/nano(290nm)- SiO_2/A, tomados en el laboratorio CRNE.***

Ambas muestras resultaron defectuosas porque durante la caracterización se encontraron en cortocircuito, se consideran los siguientes factores de fabricación pueden haber producido el cortocircuito:

- El papel con que se cubrió las nano-partículas para guárdalas en las cajas de plástico pudieron haber arrancado algunas nano-partículas.
- Un exceso de corriente y tiempo de evaporación térmica que produjo un aluminio oscuro, posiblemente algo de aluminio se difundió través de las capas de nano-partículas y llego hasta la capa de aluminio inferior.
- En la Fig. 49 se observa que el Electrospray dio un estrecho espesor de 840nm de la capa las nano-partículas de diámetro 290nm, por lo que es más probable que en alguna parte el aluminio depositado haya atravesado las nano-partículas.

3.3 Fabricación de muestra SiO_2

El segundo diseño es similar al primero, pero el contacto superior del electrodo se lo deja encima de la nano-partículas. La desventaja es que se debe aplicar con mucho más precaución para que el esfuerzo mecánico de las puntas de medición no deforme las nano-partículas.

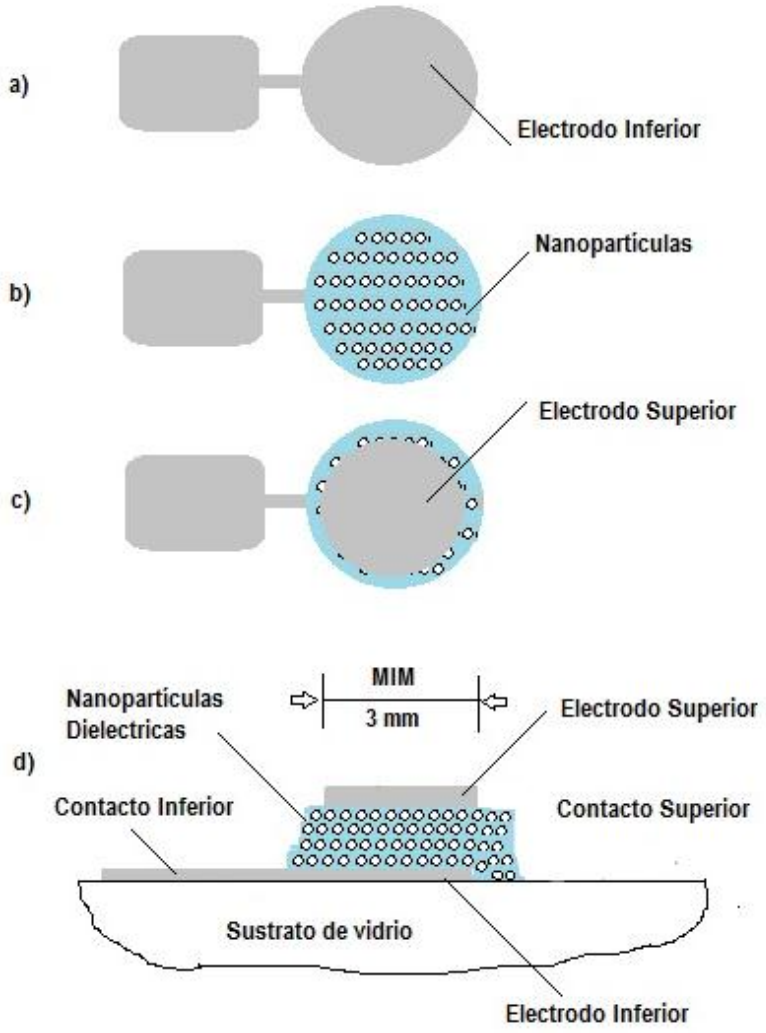


Fig. 50 ***Diseño 2. Vistas superiores de depósito de materiales y Corte transversal del Condensador MIM Al/nano-SiO_2/Al.***

Se fabrican una muestra:

a) En la sala blanca se realiza una deposición de Aluminio de 110nm por Sputtering a 250W por 12 minutos.

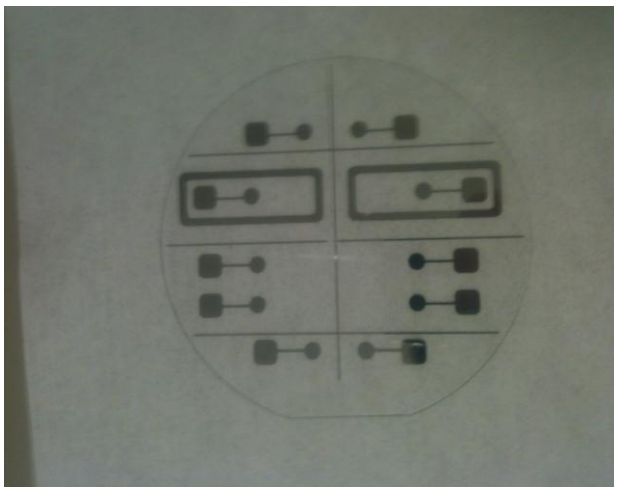


Fig. 51 ***Oblea después de litografía, revelado y depósito de Aluminio.***

b) En el laboratorio de sistemas fotovoltaico se realiza la deposición de nano-partículas por Electrospray, tensiones de polarización de 7051V y -1047V:

- Una muestra con una solución de etilamina y nano-partículas SiO_2 252mm 5%. A un flujo controlado 0.5ml/h por la bomba de infusión.

c) En la sala blanca se realiza un depósito de Aluminio por Sputtering durante 1 hora y a 125W, el espesor resultante es 310nm

En la Fig. 52, se muestra el condensador MIM, las nano-partículas se ven de color blanco rodeando el círculo de aluminio.

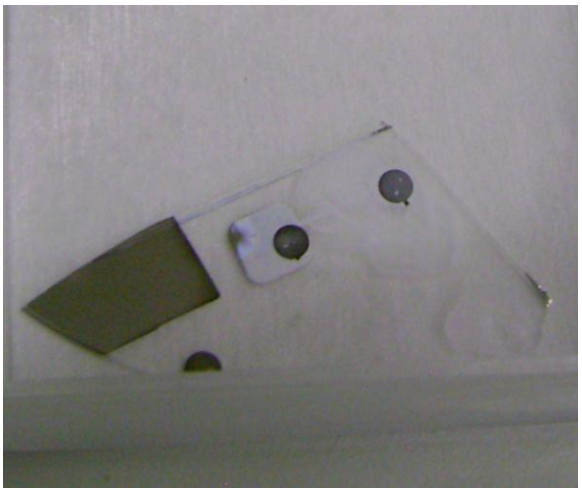


Fig. 52 ***Condensador Al/nano(252nm)-SiO_2/Al***

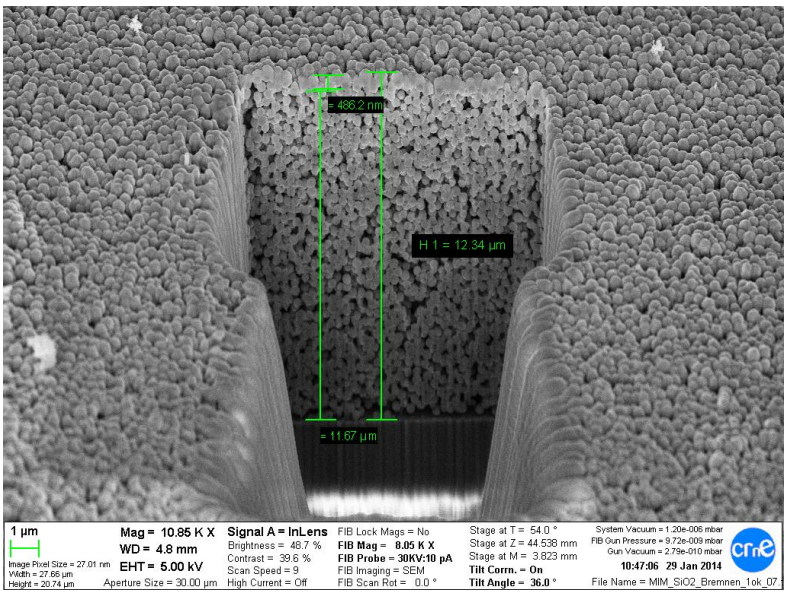


Fig. 53 ***Imagen del corte seccional de las capas del Condensador Al/nano(252nm)- SiO_2/A, tomados en el laboratorio CRNE***

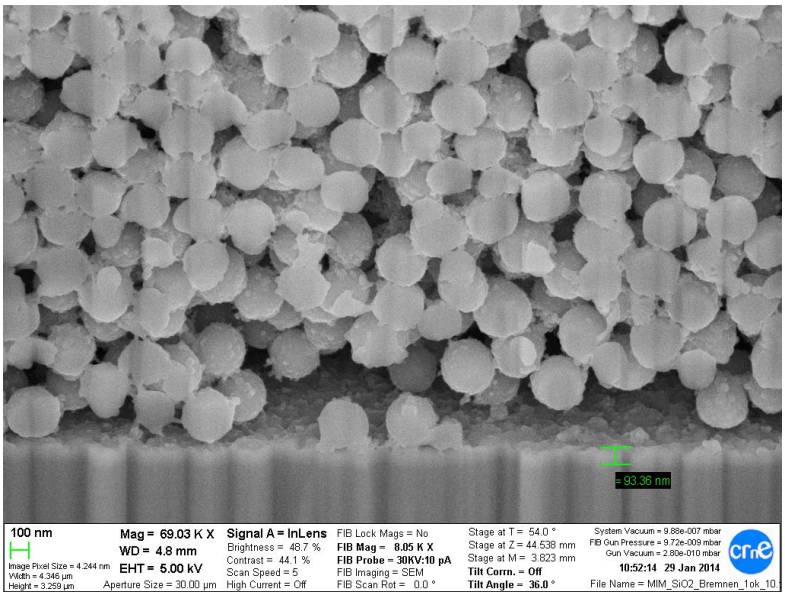


Fig. 54 ***Imagen del corte seccional de las capas del Condensador Al/nano(252nm)- SiO_2/A, tomados en el laboratorio CRNE***

El espesor de las capa de nano-partículas fue 12um.

4. Test y Caracterización

4.1 Comprobación de un Capacitor Comercial con el Medidor de Impedancia

La mediciones se las realiza con el analizador de impedancia de precisión Agilent 4294A y los datos son capturados con un bus GPIB en un ordenador.

De acuerdo a la ecuación (1.2) la capacidad MIM de SiO_2 es:

$$C = k\varepsilon_o \frac{A}{d} = 3.9x8.85x10^{-12} F/m \left(\frac{\pi \left(\frac{3x10^{-3} m}{2} \right)^2}{12x10^{-6} m} \right) = 20.3pF$$

Como la capacidad estimada está en el orden de los picofaradios, antes de realizar las medidas de las muestras se procede a verificar la exactitud del medidor de impedancia, colocando un condensador comercial cerámico de valor nominal 1pF de prueba y ver si el instrumento o el cableado añaden errores significativos en la medida.

Los parámetros configurados en el equipo son:

- Nivel de oscilación: 200mV
- Tipo de Barrido: Frecuencia logarítmico de 100hz a 10Mhz
- DC Bias: 0V
- Ningún accesorio adaptador.

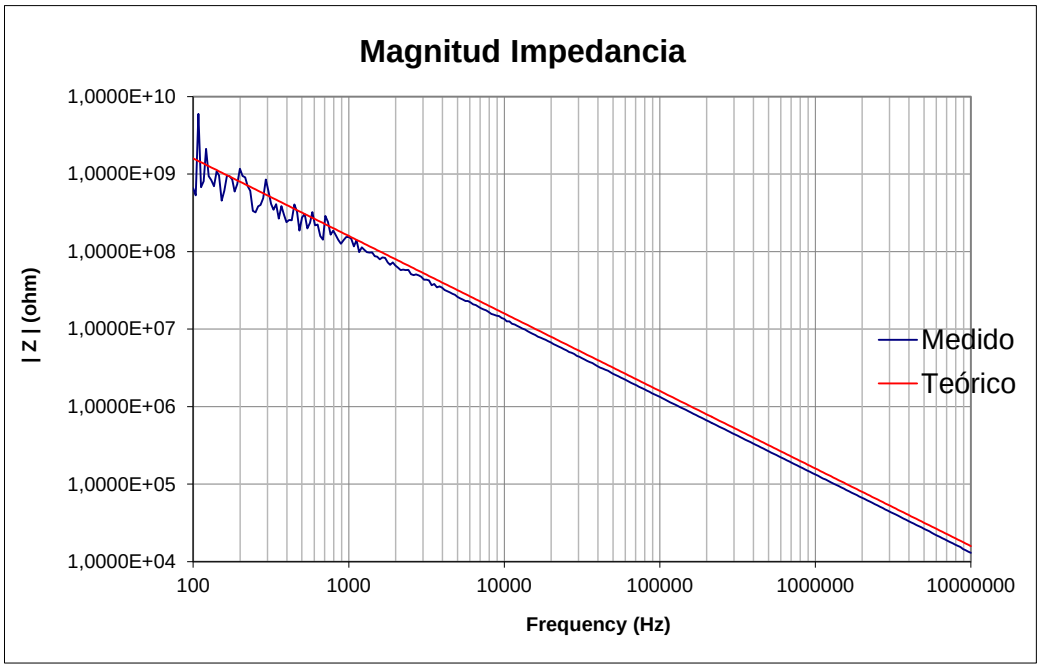


Fig. 55. ***Magnitud de Impedancia de condensador comercial 1pF***

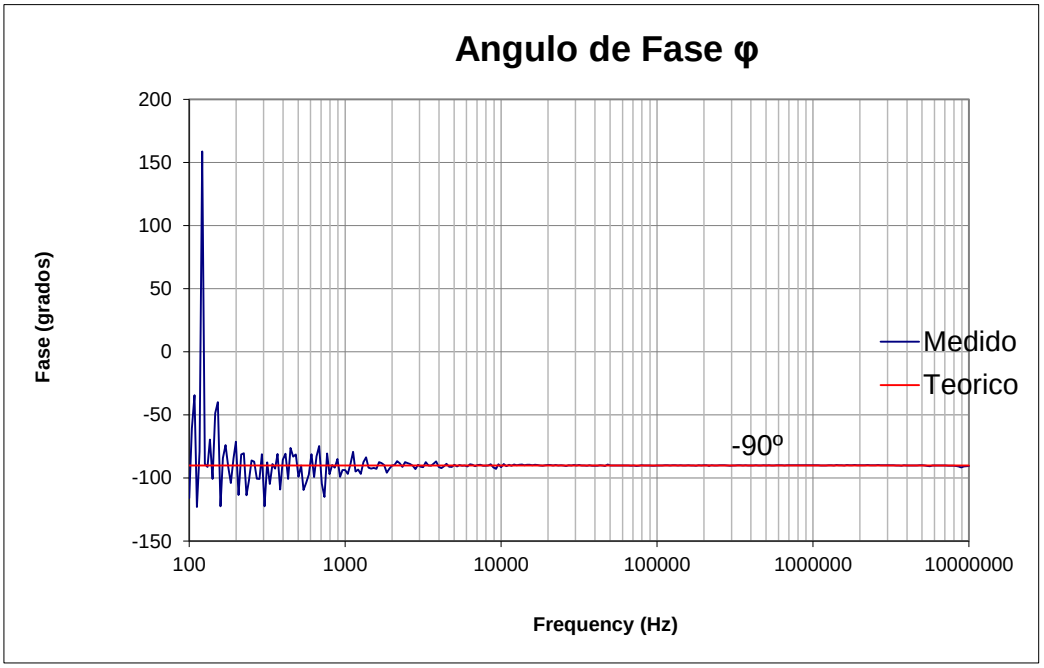


Fig. 56. ***Fase de Condensador comercial de 1pF.***

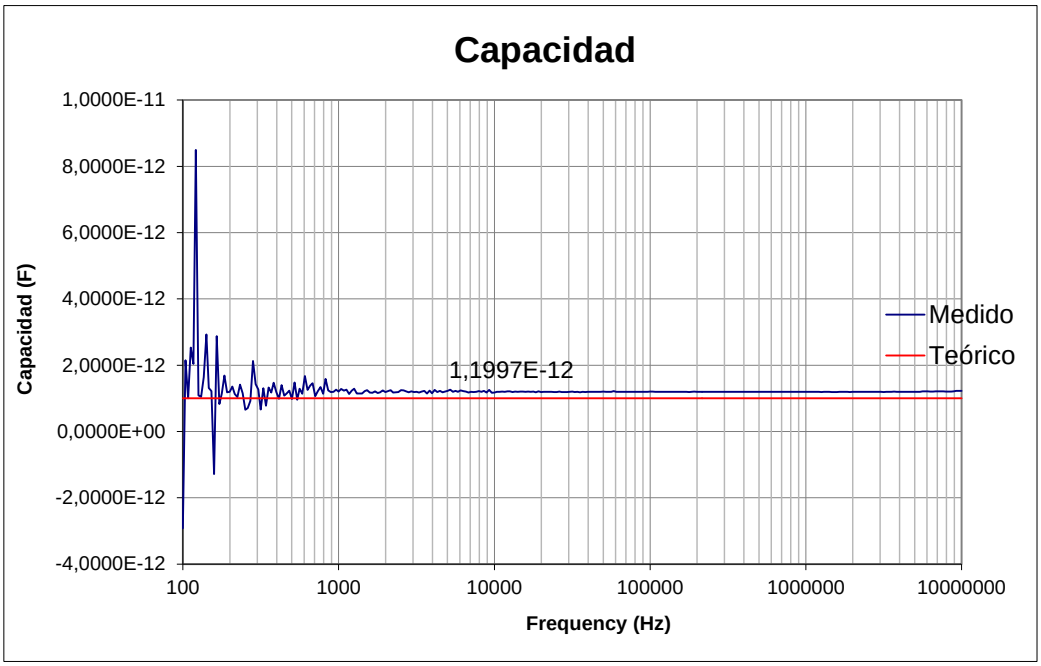


Fig. 57. ***Capacidad del condensador comercial 1pF medida en función de la frecuencia.***

Las curvas en Fig. 55y Fig. 56 corresponde al comportamiento de un condensador; y en Fig. 57 se ve una capacidad 1.19pF. Por lo tanto considerando además que el condensador cerámica introduce derivas, concluimos que la incertidumbre total no afectará significativamente la caracterización. Cabe indicar que para frecuencias alrededor de 100Hz, la incertidumbre si puede afectar la medida por los picos que se salen en la figuras.

4.2 Curvas de caracterización para muestra de SiO_2

4.2.1 Mediciones de la muestra SiO_2

La mediciones se las realiza con el analizador de impedancia de precisión Agilent 4294A y los datos son capturados con un bus GPIB en un ordenador.

Los parámetros configurados en el equipo son:

- Nivel de oscilación: 200mV
- Tipo de Barrido: Frecuencia lineal de 50hz a 10Mhz
- DC Bias: 0V
- Ningún accesorio adaptador.

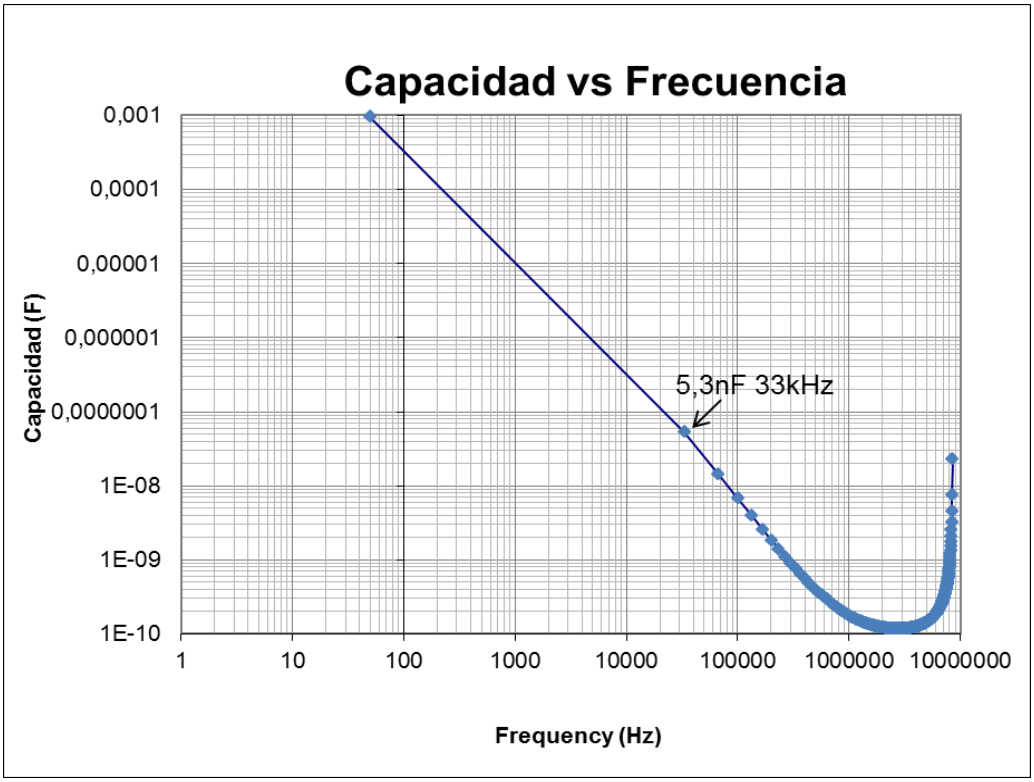


Fig. 58 ***Curva Dispersion C-f, Al/nano(252nm)-SiO_2/Al, 50Hz-10Mhz, Vdc=0v.***

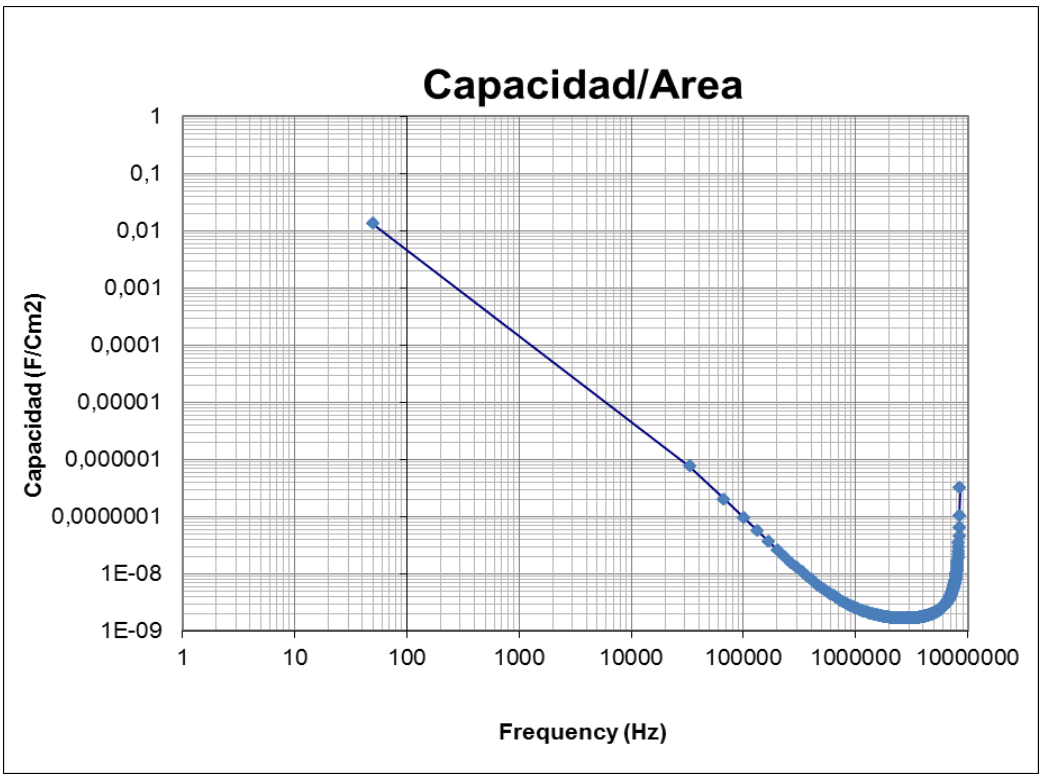


Fig. 59. ***Densidad Capacitiva (F/cm2), Al/nano(252nm)-SiO_2/Al, 50Hz-10Mhz, Vdc=0v. Area=$7x10^{-6}m^2$.***

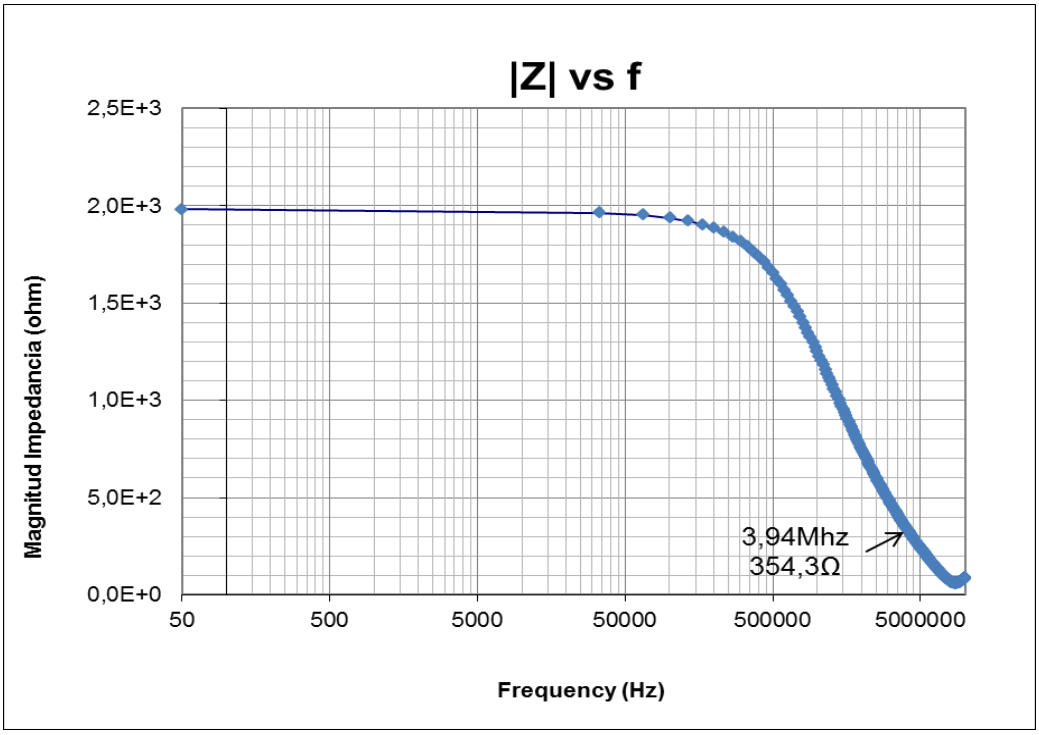


Fig. 60. ***Impedancia, Al/nano(252nm)-SiO_2/Al, 50Hz-10Mhz, Vdc=0v.***

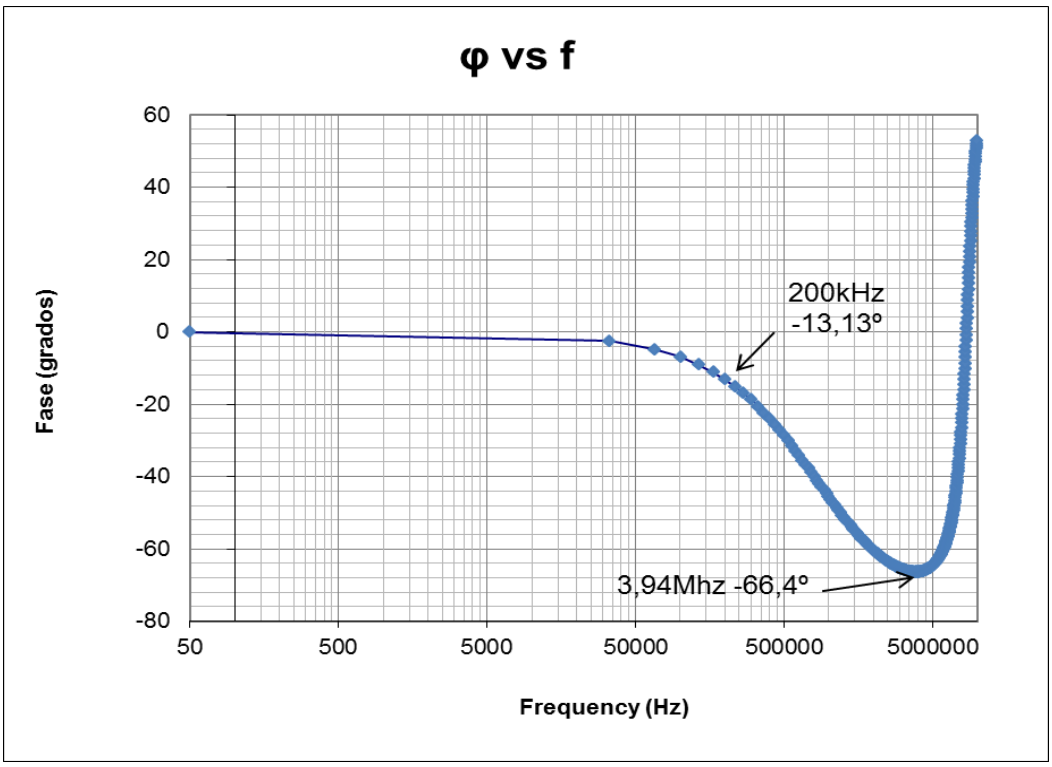


Fig. 61. ***Angulo de fase, Al/nano(252nm)-SiO_2/Al, 50Hz-1Mhz, Vdc=0v.***

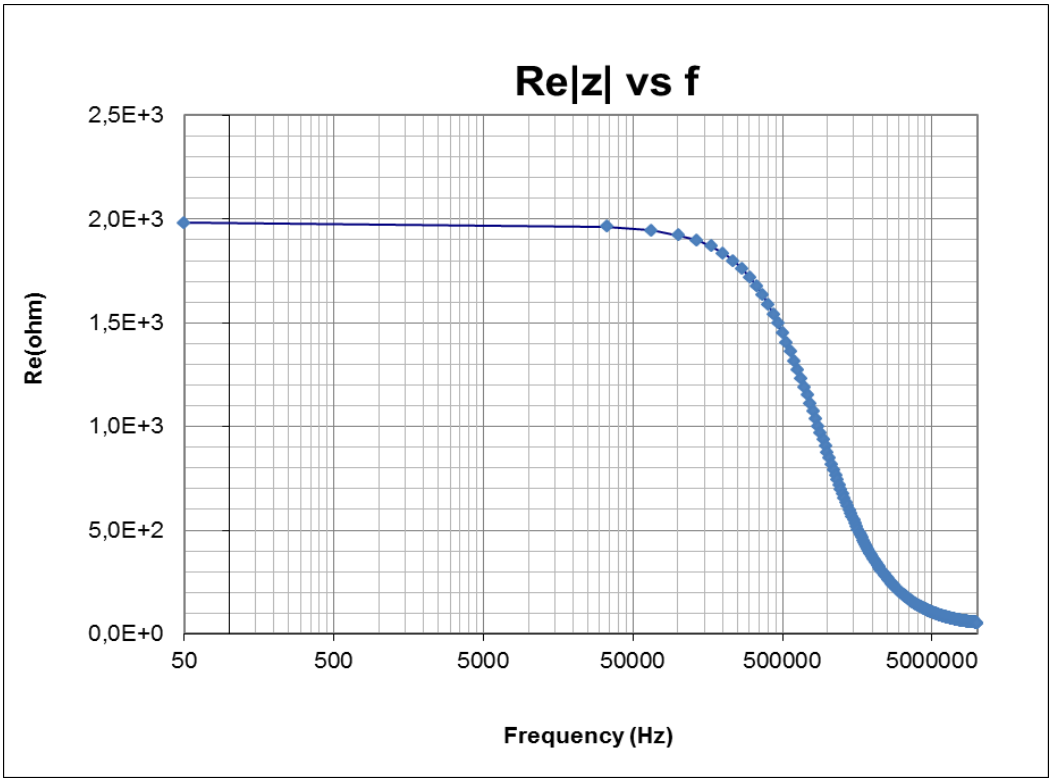


Fig. 62 ***Impedancia real, Al/nano(252nm)-SiO_2/Al, 50Hz-1Mhz, Vdc=0v.***

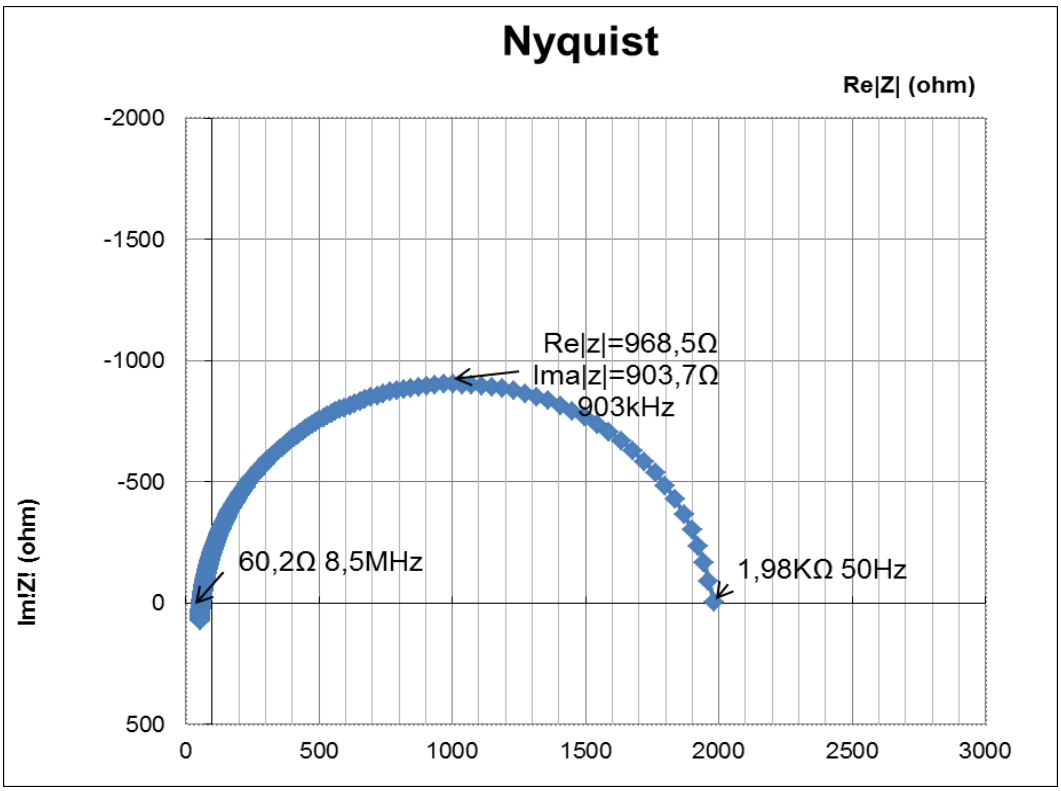


Fig. 63 ***Diagrama de Nyquist, Al/nano(252nm)-SiO_2/Al.***

La característica del diagrama Nyquist, revela que el circuito equivalente está conformado por tres componentes pasivos [50] cuyo circuito se muestra en la Fig. 64; tiene un parecido a la espectroscopia de impedancia del supercapacitor de película de PANI que se vio en Fig. 23.

Un circuito serie: Rs + Paralelo {R-C}.

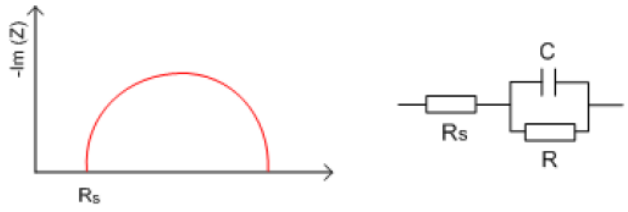


Fig. 64. ***Representación de elementos en el diagrama de Nyquist.***

Definimos:

$$Z(jw) = Rs + R\left|\right|\frac{1}{jwC} = Rs + \frac{1}{1/R + jwC} \quad \textbf{(4.1)}$$

Y se cumple:

$$\begin{aligned} &si \quad w \to \infty \Rightarrow Z \to Rs, \varphi \to 0^{o} \\ &si \quad w \to 0 \Rightarrow Z \to Rs + R \qquad \textbf{(4.2)} \\ &\max del\ semicirculo \Rightarrow w = RC \end{aligned}$$

A partir de las mediciones se modela con los siguientes datos:

Rs=60.2Ω: intersección de la curva con eje real.

R=1.98kΩ - 60.2Ω=1.91k Ω: radio de la semicircunferencia.

C=91.84pF: capacidad en el máximo valor absoluto de la componente imaginaria.

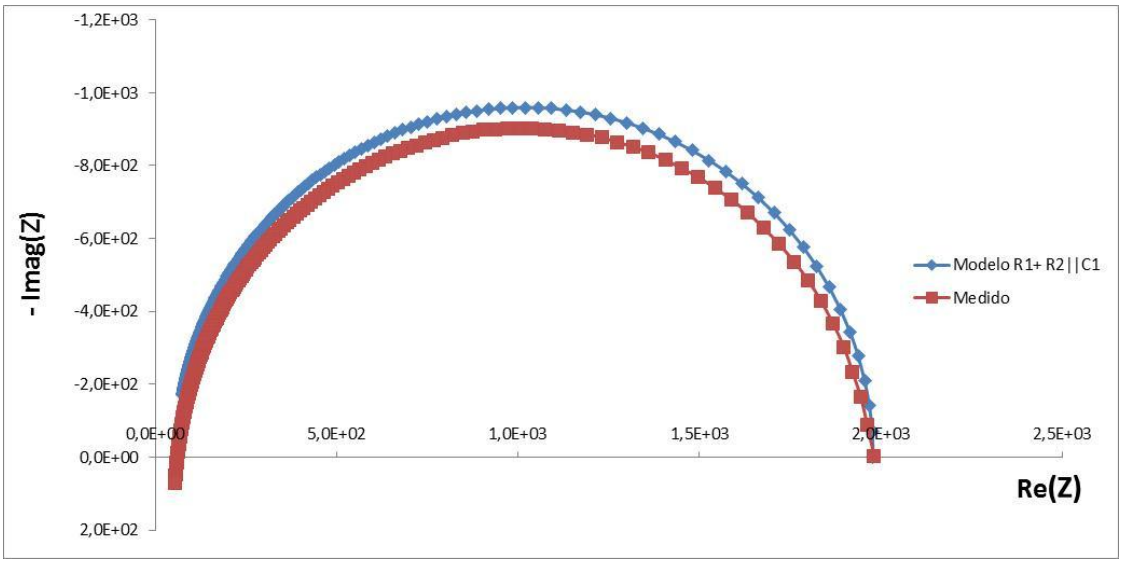


Fig. 65. ***Espectroscopia de impedancia del Condensador MIM SiO_2 medido y modelado.***

Observamos que si el modelo asumido se ajusta con los datos medidos.

También se realizaron mediciones en función de la tensión de polarización:

Los parámetros configurados en el equipo son:

- Nivel de oscilación: 200mV
- Tipo de Barrido: Lineal de -5V a +5V
- Ningún accesorio adaptador.
- Frecuencias: 100kHz, 1Mhz.

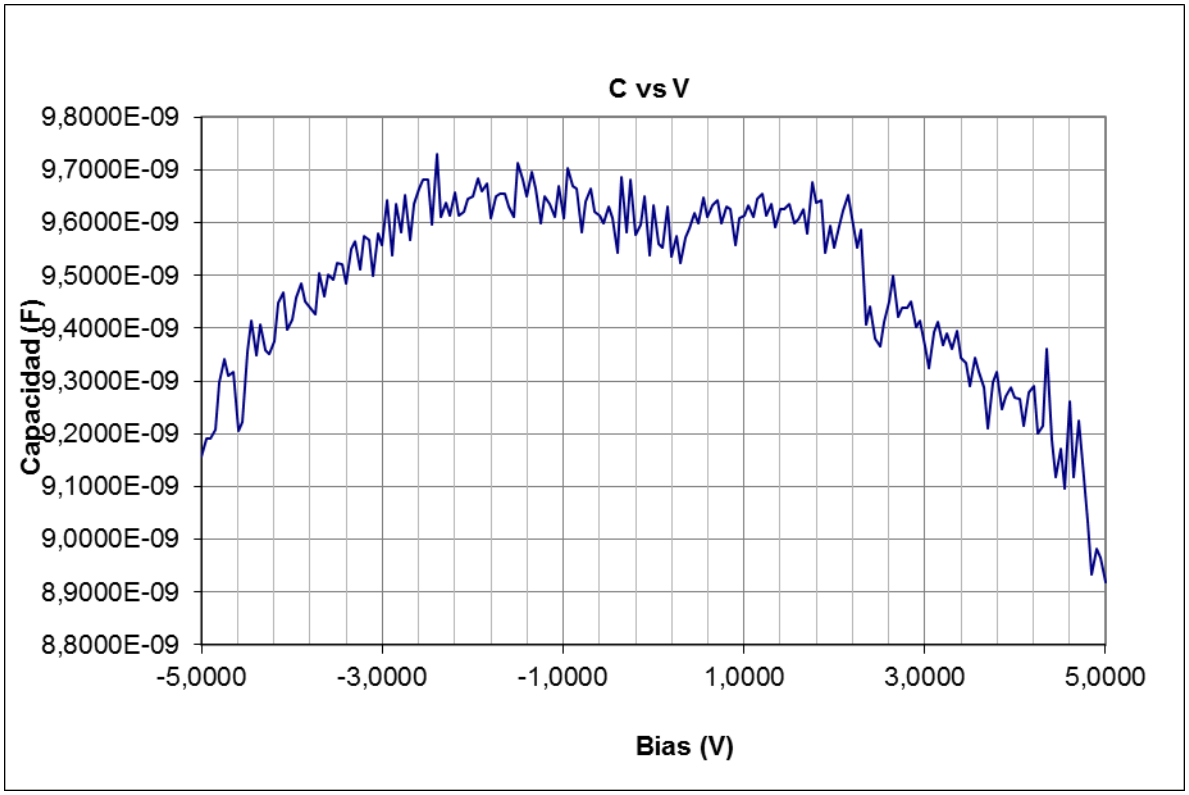


Fig. 66 ***Curva C-V, Al/nano(252nm)-SiO_2/Al, f=100 kHz.***

Vemos que se producen variaciones en la capacidad pero se mantienen dentro del orden de los nF, sin embargo la capacidad es alta porque se esperaría que los valores fueran en los pF.

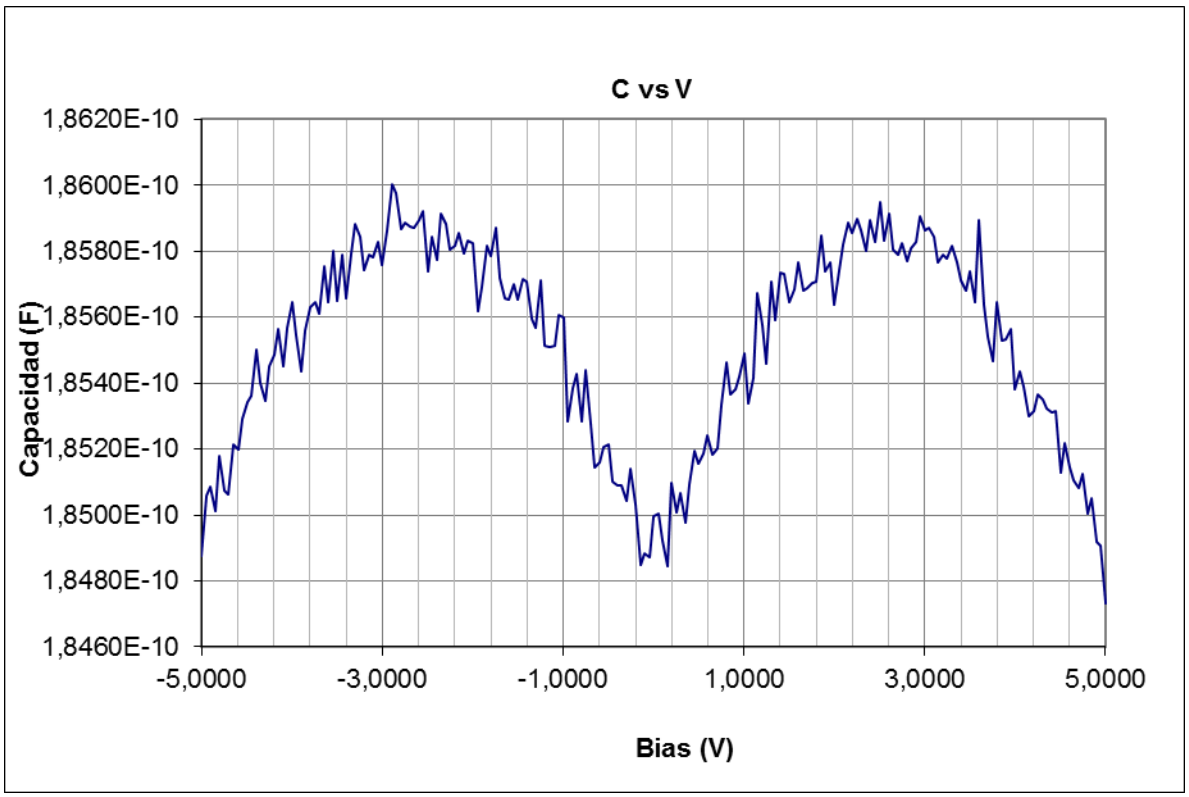


Fig. 67. ***Curva C-V, Al/nano(252nm)-SiO_2/Al, f=1 MHz.***

Los valores de capacidad medida a 1Mhz son menores que los encontrados a 100kHz. En el apartado final se repetirán algunas gráficas sobreponiéndolas con otros condensadores para contrata resultados.

5. Discusión

Se ha diseñado y fabricado un nuevo tipo de condensador MIM con nano-partículas como material aislante y empleando la técnica de Electrospray.

Característica C vs f:

Con el analizador de impedancia 4294A. Se hacen un barrido de frecuencia de 50Hz a 10Mhz y 0V de tensión de polarización.

Puede verse en Fig. 58 el gran decrecimiento de la capacidad en valores que van de 1mF a 0.9nF del condensador Al/nano(252nm)-SiO_2/Al a frecuencias de 50Hz y 8Mhz respectivamente. Tomando los valores reportado en otros MIMs de las en Fig. 4, Fig. 5, e incorporándolos a la curva densidad capacitiva de nuestro condensador; se puede notar un inusual comportamiento dispersivo si lo comparamos con el MIM de SiO_2 50-nm reportado en la literatura, cuya curva es muy plana. Además, la densidad capacitiva del condensador Al/nano(252nm)-SiO_2/Al es mayor que el resto de condensadores MIM a frecuencia menores de 1kHz, tiene incluso más alta capacidad que el supercapacitor de electrodo de POG/NF.

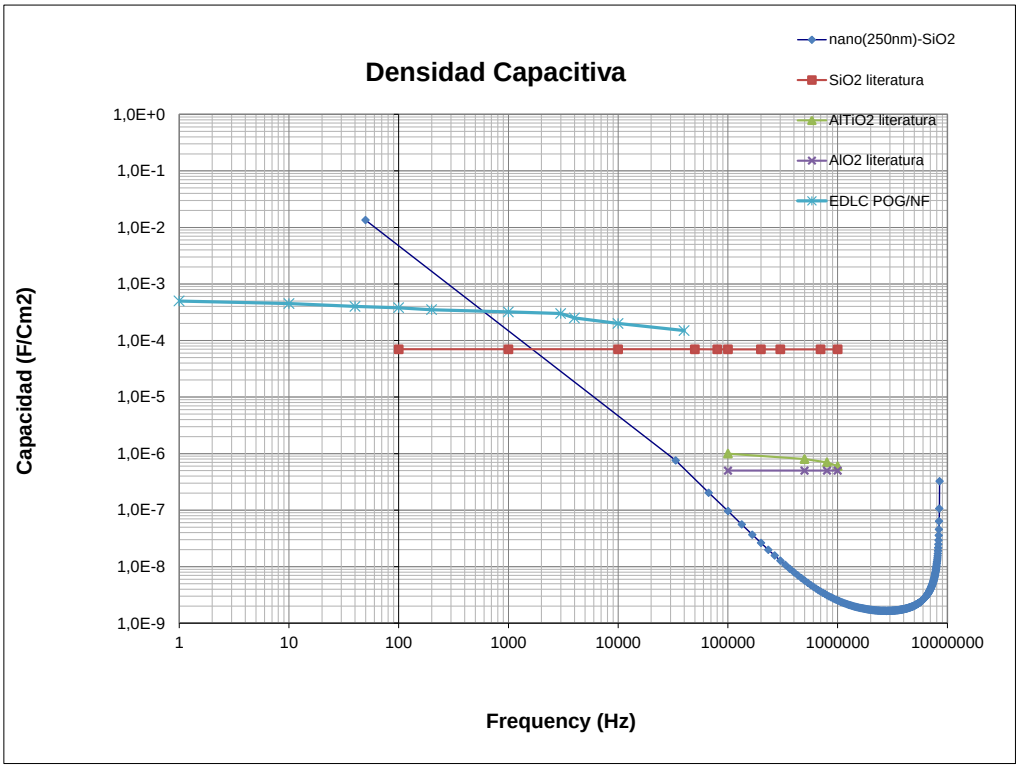


Fig. 68. ***Comparación de Densidad Capacitiva en función de la frecuencia.***

Podemos comparar la capacidad específica con valores tabulados de carbón activado que se mostró en un apartado anterior y cuya tabla la repetimos:

Carbon	Specific capacity (F/g)	Specific capacity (F/cm^2)
M-10	55.95	0.041
M-14	57.20	0.0047
M-15A	78.10	0.043
M-15B	55.80	0.034
M-15C	63.34	0.042
M-20	100	0.046
M-30	62.9	0.024
A-10	35.3	0.031
A-20	41.20	0.020
SACF-20	48.8	0.027
SACF-25	27.9	0.011

Fig. 69. ***Valores de Capacidad Específicas de varios Carbones Activados***

Podemos concluir que estamos dentro del rango para valores de frecuencia menores de 1Khz, pero a altas frecuencias el almacenamiento de carga es muy lento. Por otro lado, no está de más revelar en la mayoría de artículos sobre estudios de supercapacitores muy pocas veces se analiza la densidad capacitiva en función de la frecuencia, sino más bien busca determinar la capacidad específica expresada en F/g, es decir la capacidad dividida para la masa del o los electrodos, además que se utilizan distintos métodos de medida y muchas veces se limitan a representar impedancia en función de frecuencia.

De todos modos, la alta capacidad medida es lo sorpréndete porque a 1kHz se obtiene hasta seis ordenes de magnitud mayor que la capacidad MIM teórica de 20.3pF y una densidad capacitiva de $0.2mF/cm^2$. Por lo tanto las nano-partículas SiO_2 están produciendo un efecto desconocido, posiblemente las partículas de etilamina estas ayudando a la formación de zonas de carga espacial.

Característica C vs V:

En esta parte se hizo un barrido en tensión de -5v a +5v y se aplicó una señal alterna de 200mV a frecuencias de 100kHz y 1Mhz. Se grafica además el condensador MIM de AlO_2 de la Fig. 2 para comparar el resultado de la densidad capacitiva (F/cm2) aunque el barrido de tensión solo es de 0 a 1.5V. Entonces se concluye Al/nano(252nm)-SiO_2/Al tiene muy baja capacidad a estas frecuencia. Se observa una variación muy significativa y concuerda con el análisis de la característica C vs f.

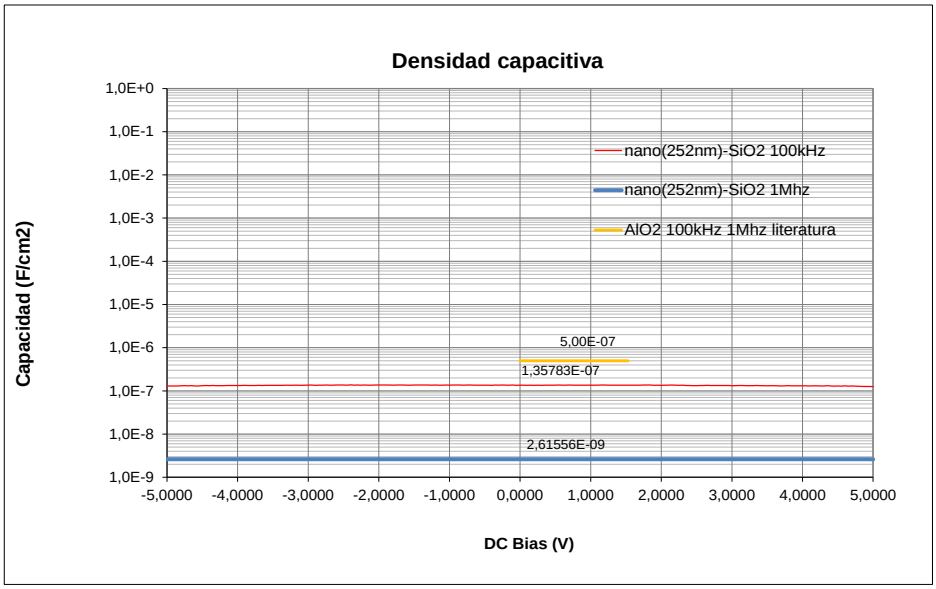


Fig. 70. ***Comparación de Densidad Capacitiva en función de la tensión.***

Diagramas de Bode:

Los diagrama de Bode de impedancia y fase del condensador son parecidas a los supercondensadores en el rango común de medidas encontrados en la literatura. Se bosquejan algunos puntos de los capacitores de carbón conductivo y nanotubos de las Fig. 20 y Fig. 21.

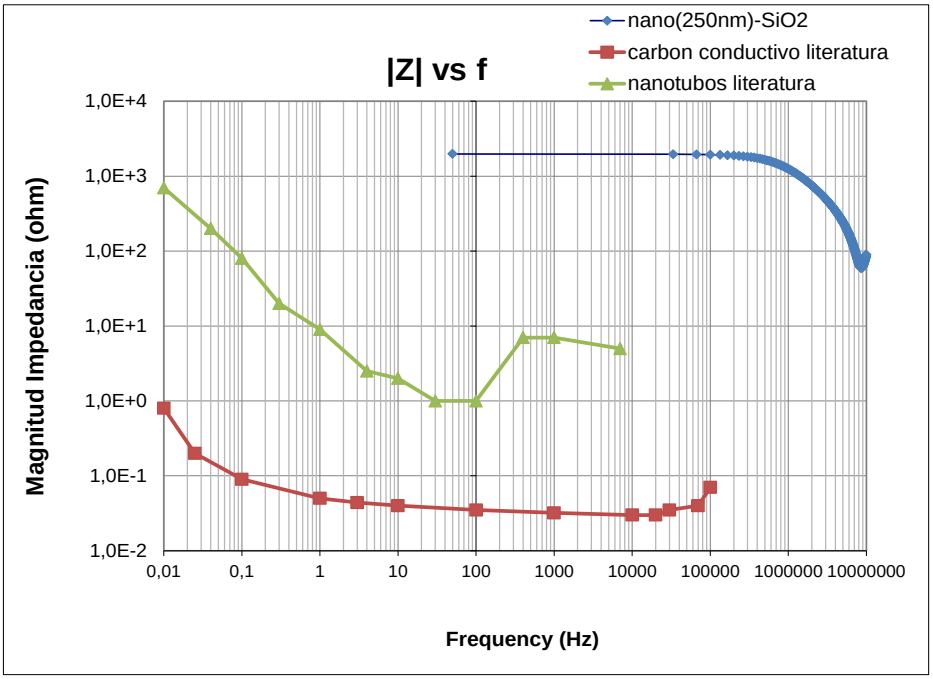


Fig. 71. ***Comparación del diagrama de Bode del Módulo de Impedancia.***

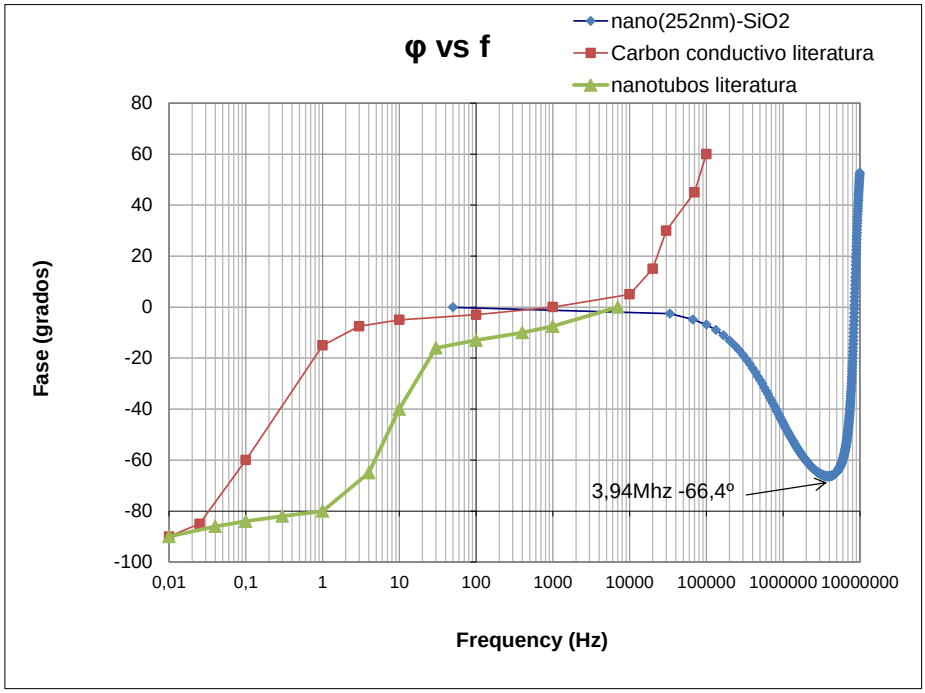


Fig. 72. ***Comparación del Diagrama de Bode del Angulo de fase***

En todos los condensadores el ángulo de fase se mantiene próximo a 0º hasta los 10kHz y la magnitud de la impedancia tiende a disminuir muy poco. Sin embargo notamos tres diferencias:

- No se mide frecuencias debajo de los 40Hz porque nuestro analizador de impedancia no permite. Y es realidad debajo de frecuencias de 1Hz donde los supercondensadores tienen ángulos de fase más próximos a -90º.

- La segunda diferencia es la muy elevada magnitud de impedancia cercana a 2kΩ y por lo tanto elevada ESR del MIM, posee un factor de 10^3 y 10^4 que un supercondensador. Esta es una desventaja de ya alta resistencia serie equivalente que es perjudicial por el exceso de disipación de potencia.

- Una ventaja es el efecto de la inductancia. La inductancia de los cables comienza afectar a altas frecuencias de 5Mhz. Esto se debe al desfasamiento de -60º antes que te tome valores positivos. Entonces se tiene un mayor rango de trabajo incluso que el supercondensador de electrodo de Grafeno-Polipirrol de la Fig. 22.

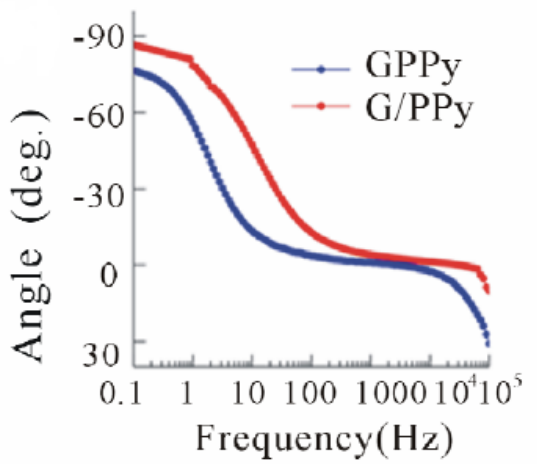


Fig. 73. ***Fase de supercapaciores supercondensador de electrodo de Grafeno-Polipirrol.***

Diagrama de Nyquist:

Mediante análisis de espectrometría de impedancia, se concluye el diagrama de Nyquist medido no concuerda con el circuito equivalente de una resistencia y capacidad en serie como la mayoría de supercapacitores. Tampoco se tiene el efecto de electrodo poroso que es una región con pendiente de 45º y que corta el eje real. Entonces se concluyó que el circuito equivalente es representado por la serie: Rs+ paralelo de R y C.

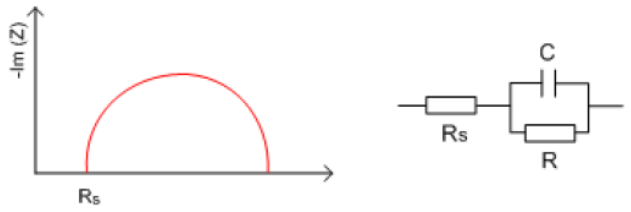


Fig. 74. ***Representación del diagrama de Nyquist.***

La parte real resistiva de la impedancia del circuito equivalente siempre decrece mientras la parte imaginaria aumenta en valor absoluto hasta un máximo y luego decrece. La resistencia serie equivalente Rs=60.2Ω, la resistencia en paralelo R=1.91k Ω y la capacidad en el máximo valor absoluto de la componente imaginaria C=91.84pF.

Será necesario hacer algunos experimentos más para determinar qué principio físico o químico está rigiendo en este nuevo capacitor. De todas

maneras, para mejorar las prestaciones se puede hacer lo mismo que la comunidad científica ha hecho con los MIM y es usar dieléctricos high-k e disminuir el espesor de la capa dieléctrica. Por lo tanto un paso siguiente a experimentar sería mejorar el control de la técnica del Electrospray para poder depositar una capa dieléctrica más fina y por lo tanto aumentar teóricamente la capacidad y al mismo tiempo disminuir la resistencia. También se puede probar con nano-partículas de menores diámetros y de mayor constante dieléctrica.

6. Conclusiones

En este trabajo se ha diseñado y fabricado un condensador MIM mediante el depósito de nanoesferas de SiO2. Esta es una aproximación nueva, que hasta la fecha, no hemos encontrado en la literatura.

El proceso de fabricación consiste en depositar un electrodo de metal, y a continuación se depositan las nanoesferas (del orden de 250 nm) mediante el método del Electrospray. Para finalizar el proceso se deposita el electrodo superior sobre las nanoesferas dieléctricas.

La caracterización muestra una capacidad equivalente hasta 6 órdenes de magnitud superior a la esperada teóricamente. El valor de la capacidad específica a 1 kHz es de aproximadamente 0.2 mF/cm2 que está en el orden de magnitud de los supercapacitores encontrados en la literatura. La limitación principal de nuestro diseño es la alta dependencia de la capacidad con la frecuencia comparada con los supercapacitores ya existentes en la literatura.

Futuras líneas de Trabajo:

- Depósito lateral del electrodo superior para mejorar el contacto, reduciendo el riesgo de destruir el dispositivo al contactarlo.
- Incluir un gel entre las nanoesferas para aumentar la robustez y, previsiblemente su comportamiento como EDLC.
- En la caracterización interesaría poder bajar en frecuencia para poder realizar un estudio más exhaustivo y compararlo con los supercapacitores existentes en la literatura.
- En general, es importante sistematizar la fabricación para obtener más información de este nuevo dispositivo, depositando diferentes materiales dieléctricos, diferentes áreas, etc. Con la intención principal de mejorar también su respuesta en frecuencia.

Anexos

ANEXO I: Procedimientos de trabajo en Sala Blanca

Preparación para litografía

- Es muy importante no contaminar la sala con partículas externas, por lo que al entrar a la sala blanca se debe poner gorra, overol, zapatos, guantes e ir a la sala de litografía.
- Si trabajará con resina fina 1.2um. Encender y poner a 115ºC el Hot-plate marca Plactronic.
- Si trabajará resina gruesa 7.0um. Poner en marcha interruptor y abrir válvulas, encender y poner el horno Digitheat a 105ºC.
- Las resinas se mantienen refrigeradas para su conservación. Por lo que primero debe tomar la resina y dejarla fuera del refrigerador por 15 minutos (usar guantes y mascara de protección). Mientras espera ese tiempo puede encender el Hot-plate y hacer la limpieza de la oblea.

Limpieza de la oblea

Tenemos dos líquidos para la limpieza: Acetona e Isopropanol (Propanol). Y los pasos son:

- Poner guantes químicos y cubrir el rostro con una máscara protectora.
- Sacar los recipientes de estos dos líquidos y verificar que estén llenos antes de empezar la limpieza ya que deben usarse seguidamente.
- No utilizar o confundir los petris que están a mano derecha que son para metales ya que pueden contaminar el proceso con partículas indeseadas.
- Tomar un Petri y lavar con agua des-ionizada, una vez lavado secar con pistola de nitrógeno.
- Poner acetona en un Petri, la punta del tubo por donde sale la acetona de preferencia hacia el lavadero.
- Poner la oblea en el Petri que contiene la acetona.
- Poner el Petri con cuidado para que flote en el generador de ultrasonido y dar un baño de ultrasonido.

- En otro Petri poner isopropanol.
- Sacar la oblea de un Petri y ponerlo en el otro que contiene el isopropanol.
- Poner el Petri que contiene la oblea y el isopropanol a un nuevo baño de ultrasonido.
- Para secar la oblea colocarla en una porta-oblea con cuidado de no tocar la oblea con las manos e ir a la centrifugadora. Presionar botón rojo, alzar la tapa y poner la porta-oblea dentro.
- Encender la centrifugadora, abrir el nitrógeno y poner Start (por defecto está en 3 minutos a 9000 rpm).
- Sacar oblea de centrifugado, poner 15 minutos en horno 105ºC y ya queda lista la oblea para la litografía.

Litografía

Se tienen dos tipos de foto-resinas serie SPR220 y el proceso varía según resina usada:

Litografía para 1.2um resina fina

- Encender con el botón de la parte de atrás el Spin Coater marca Laurell, modelo WS-650-23NPP.
- Poner la oblea en el Spin Coater y poner aproximadamente 1ml/pulgada.
- Presionar botón vacuum del run mode en el panel del Spin Coater.
- Escoger programa 4 (ya está puesto por defecto a una velocidad de rotación de 3000 rpm en 30 segundos).
- Poner en Hot-Plate Plactonic a 115ºC por 1.5 minutos (softbake) + 1.5 minutos para que se enfríe afuera.
- Tener presente si se utiliza la alineadora (nueva) MBJ4 y máscara de acetato se ilumina por 10 segundos (hasta 15 segundos) o si usar alineadora MA4 (vieja) y máscara de acetato se ilumina por 25 segundos.
- Después de exponer dejar 2 minutos al ambiente.
- Poner la oblea en el hot plate (post exposure bake) sin cambiar la temperatura.
- Dejar dos minutos mientras preparo el revelador.

Litografía para 7.0um resina gruesa

- Encender con el botón de la parte de atrás el Spin Coater marca Laurell, modelo WS-650-23NPP.
- Poner la oblea y presionar botón VACUUM en el panel del Spin Coater.
- Escoger programa 4 (ya está puesto por defecto a una velocidad de rotación de 3000 rpm en 30 segundos).
- Horno (105, 120,100ºC) escoger 105ºC por 15minutos.
- Si usar alineadora vieja y mascara de acetato se ilumina por 90 segundos. Si usar alineadora nueva y mascara de acetato se ilumina por 17 (hasta 20 segundos).
- Después de exponer esperamos 45 minutos (hold time) para dar suficiente tiempo a curar la resina por ser gruesa.

En caso de requerir mayor adherencia de la resina poner primero sobre la oblea HDMS.

Alineadora SUSS MicroTec MJB4 para mascara de 4 pulgadas.

Arrancar la Alineadora:

- Poner en marcha el interruptor de las válvulas.
- Abrir despacio la válvula de aire de la alineadora a utilizar (permite subir y bajar aire comprimido) para que no golpeen y estropeen los lentes. Se recomienda subir el microscopio antes de abrir la válvula de aire.
- Abrir el resto de válvulas siempre hasta el tope y dejamos retrocediendo un cuarto la perilla de la válvula.
- Presionar el botón ON/OFF del panel en la frontal derecho. Esto hace que aparezca la página de inicio del menú.
- Encender la fuente de poder de la lámpara presionando el botón ON.
- Cuando la fuente indique READY, presionar botón CP (para dar una potencia constante). De inmediato la fuente indicará WAIT.
- Cuando la fuente pasa a indicar START procedemos a presionar START y luego mostrará la potencia 270W con lo que se sabrá que esta lista la energía de la alineadora.

Configurar parámetros de exposición:

- Ir al menú del display a SETTING y luego a EXPOUSE SETTING.
- Ir a ALIGN EXPOSE y seleccionar HARD CONTACT.
- Ajustar el EXPOSURE TIME de acuerdo al tipo de foto-resina. Para sustrato de vidrio configurar a HARD CONTACT TIME =15 y EXPOUSE TIME=18 segundos (los tiempos contacto fuerte y exposición); y dejar en 1 ciclo de exposición.

Cargar mascara:

- Sacar hacia delante del bastidor el sostenedor de mascara aflojando los dos tornillos de la derecha, sin tocar el vidrio óptico para no contaminarlo.
- Quitar el vacío del sostenedor de mascara ya sea manual o con el menú del display táctil de la alineadora (presionando MASK VACUUM ON por 3 segundos y mostrará MASK VACUUM OFF). Coger la máscara desde las puntas y no de donde están las pistas.
- Poner la mascará. La parte más opaca (donde está la tinta) de la máscara debe estar hacia abajo para que quede frente a la oblea.
- Poner el vacío una vez puesta la máscara en el sostenedor (presionando MASK VACUUM OFF).
- Retornar el sostenedor de mascara al bastidor y ajustar los dos tornillos.

Cargar Sustrato:

- Deslizar hacia afuera el carro de oblea del bastidor y poner la oblea en el plato del carro usando los tornillos pequeños como guías para la muestra de la oblea.
- Retornar cuidadosamente el carro de oblea al bastidor presionando el botón del carro.

Ajustar espesor del sustrato:

- Subir los lentes con la perilla para asegurar no se golpeen.
- Ir al menú del display a SETTING y luego a WEC SETTING.
- Mover la oblea hacia la máscara empujando el CONTACT LEVER hacia arriba.
- Mover la perilla de mando WEC (que encuentra directamente debajo del marco de la máscara) empezando en sentido de las manecillas del reloj y luego en sentido contrario según indique el display hasta que salga WEC SETTING OK.

- Tirar la palanca CONTACT LEVER hacia atrás retornado a su posición de abajo.

Alinear mascara y sustrato:

- Si es la primera exposición, no se necesita alineamiento.
- Mover la palanca separador de nivel a GAP para poder alinear la oblea.
- Encender luz de objetivo.
- Utilizar las perillas de posición, separación de objetivos, enfoque y rotación para alinear la máscara mirando por el microscopio.
- Utilizar las perillas X (derecha), Y (izquierda) y Teta para alinear la oblea mirando por el microscopio.
- Mover la palanca separador de nivel a su posición de CONTACT una vez alineado. ***Nunca*** *se debe mover la oblea si la máscara y la oblea están en contacto.*

Exponer:

- Mover la palanca CONTACT LEVER hacia arriba hasta que escuche un clic.
- Presione en el menú el botón EXPOSURE, luego presionar el botón EXPOSUE y dar la vuelta para no ver la luz UV. Si usar gafas mantener la distancia para no golpearse puesto que durante la exposición el microscopio se mueve hacia delante.
- Apagar las luces de objetivos una vez terminada la exposición.

Extraer sustrato:

- Baja el sustrato usando la palanca CONTACT LEVER a su posición abajo.
- Mover el separador de nivel en GAP para sacar el sustrato.
- Deslizar hacia afuera el carro de la oblea presionando el botón y retirar la oblea.

Extraer mascara:

- Deslizar el sostenedor de máscara y romper el vacío del menú.
- Sacar la máscara y volver a deslizar el sostenedor de mascara en el bastidor.

Apagar Alienadora y fuente:

- Presionar el botón ON/OFF del panel en la frontal derecho de la alineadora. Empezará una secuencia descendente de 300segundos.

- Una vez termine la secuencia se apaga automáticamente la alineadora y la fuente de la lámpara.
- Cerrar el interruptor de la pared y válvulas de los gases.

Lift Off

Es la técnica para eliminar parte del metal no deseado después de la metalización de evaporación térmica o Sputtering. Se utiliza en banco químico de metales.

- Poner oblea después de metalización en horno a 115ºC por 15minutos. Esto hace que se agriete el metal que esta sobre la resina.
- Poner mascara y guantes químicos.
- Tomar dos petris para metales y llenarlos de acetona.
- Poner la muestra en uno de los petris y darle un baño de ultrasonido por 3 minutos.
- Sacar la muestra del Petri y ponerlo en el otro Petri para volver a dar otro baño de ultrasonido, aquí se eliminan los últimos residuos de metal indeseado.
- Lavar y secar la muestra.

References

Bibliografía

[1] Colloidal crystals by electrospraying polystyrene nanofluids, A. Coll, S. Bermejo, D. Hernandez, L. Castañer, Nanoscale Research Letters, 8(26), 2013.

[2] Patente: WO 2013001128 A1, "Procedimiento para el depósito ordenado de capas de metamateriales a partir de soluciones coloidales de micro o nano esferas p201131081", CASTAÑER MUÑOZ, LUIS, BERMEJO BROTO,Sandra, COLL VALENTI,Arnau, 27 Feb 2013.

[3] T. Iida, M. Nakahara, S. Gotoh, and H. Akiba, "Precise capacitor structure suitable for submicron mixed analog/digital ASICs," pp. 18.5/1-18.5/4, Custom Integrated Circuits Conference, 1990.

[4] Hu Hang , High-κ Dielectric MIM Capacitors for Silicon RF and Analog Applications, Electrical and Computer Engineering Department, National University of Singapore, December-2003.

[5] Boylestad, Introducción al análisis de circuitos, "Capacitores", décima edición, pg. 377-384.

[6] R. B. van Dover, R. M. Fleming, L. F. Schneemejrer, G. B. Alers, and D. J. Werder, Advanced dielectrics for gate oxide, DRAM and rf capacitors, Bell Laboratories, Lucent Technologies, 600 Mountain Avenue, Murray Hill, NJ 07974.

[7] A. Kar-Roy, C. Hu, M. Racanelli, C. A. Compton, P. Kempf, G. Jolly, P. N. Sherman, J. Zheng, Z. Zhang, and A. Yin, "High density metal insulator metal capacitors using PECVD nitride for mixed signal and RF circuits," in Proc. IITC, 1999, pp. 245–247.

[8] J. Robertson, Engineering Department, Cambridge University, "High dielectric constant oxides", Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28, 265–291 (2004).

[9] Sun Jung Kim, Student Member, IEEE, Byung Jin Cho, Senior ember, IEEE, Ming-Fu Li, Senior Member, IEEE, Shi-Jin Ding, Chunxiang Zhu, Member, IEEE, Ming Bin Yu, Babu Narayanan, Albert Chin, Senior Member, IEEE, and Dim-Lee Kwong, Senior Member, IEEE, "Improvement of Voltage Linearity in High-k MIM Capacitors Using HfO2–SiO2 Stacked Dielectric", IEEE Electro Device Letters, Vol. 25, No. 8, AUGUST 2004.

[10] S. B. Chen, C. H. Lai, Albert Chin, Senior Member, IEEE, J. C. Hsieh, and J. Liu, "High-Density MIM Capacitors Using Al2O3 and AlTiOx Dielectrics", IEEE Electron Device Letters, Vol. 23, No. 4, APRIL 2002.

[11] J. A. Babcock, S. G. Balster, A. Pinto, C. Dirnecker, P. Steinmann, R. Jumpertz, and B. El-Kareh, "Analog characteristics of metal–insulator–metal capacitors using PECVD nitride dielectrics," IEEE Electron Device Lett., vol. 22, pp. 230–232, May 2001.

[12] S. Van Huylenbroeck, S. Decoutere, R. Venegas, S. Jenei, and G. Wind-erickx, "Investigation of PECVD Dielectrics for Nondipersive Metal-Insulatior-Metal Capacitor". IEEE Electron Device Lett., vol. 23, pp. 191-193. Apr. 2002.

[13] Hang Hu, Chunxiang Zhu, Member, IEEE, Y. F. Lu, M. F. Li, Seior Member, IEEE, Byung Jin Cho, Senior Member, IEEE, and W. K. Choi, "A High Perfomance MIM Capacitor Using HfO2 Dielectrics, IEEE Electron Device, Vol. 23, No. 9, September 2002.

[14] Electrical and Electronic Principles and Technology, John Bird, Chapter 5, Single-phase series a.c. circuits, pg. 223, Third edition, 2007.

[15] Circuitos y dispositivos electrónicos, Lluis Prat Viñas, Capacitores, paginas 412-416, ediciones UPC, sexta edición, 1999.

[16] Tsu-Hsiu Perng, Chao-Hsin Chien, Ching Wei Chen, Peer Lehnen, Chun-Yen Chan, "High-density MIM capacitor with HfO2 dielectrics", Thin Solid Films, 2004.

[17] M. Armacost, A. Augustin, P. Felsner, Y. Feng, G. Friese, J. Heidenreich, G. Hueckel, O. Prigge, and K. Stein, "A high reliability metal insulator metal capacitor for 0.18 μm copper technology," in Proc. of IEDM, pp. 157-160, 2000.

[18] C. C. Lin, H. M. Hsu, Y. H. Chen, T. Shih, S. M. Jang, C. H. Yu, and M. S. Liang, "A full Cu damascene metallization process for sub-0.18 μm RF CMOS SoC high Q inductor and MIM capacitor application at 2.4 GHz and 5.3 GHz," Int. Interconnect Tech. Conference, pp. 113-115, 2001.

[19] C. H. Ng, K. W. Chew, and S. F. Chu, "Characterization and Comparison of PECVD Silicon Nitride and Silicon Oxynitride Dielectric for MIM Capacitors", IEEE Electron Device Letters, Vol. 24, No. 8, pp. 506-508, AUGUST 2003.

[20] Hang Hu, Chunxiang Zhu, Y. F. Lu, Y. H. Wu, T. Liew et al., "Physical and electrical characterization of HfO2 metal–insulator–metal capacitors for Si analog circuit applications", J. Appl. Phys. 94, 551 (2003).

[21] Alexandry Vasile, Paul Svasta, Andreea Brodeala, Cristina Marghescu, Ciprian Ionescu, Universidad POLITEHNICA of Bucharest, "EDLC Characterization Platform", 2010 IEEE 16th SIITME.

[22] Meisam Valizadeth Kiamahamelleh and Sharif Hussein Sharif Zein, "Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials", World Scientific Vol. 7, No. 2 (2012) 1230002 (27 pages).

[23] B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).

[24] "Ultracapacitor Applications" , John M. Miller, IET Power and Energy Series 59, The Institute of Engineering and Tecnology, Londonm United Kingdom, 2011, Chapters 4,5,6,7.

[25] Andrew F. Burke, "Batteries and Ultracapacitors for Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles", Proceedings of the IEEE | Vol. 95, No. 4, April 2007.

[26] Maxwell Technologies, "Ultracapacitores Industries", http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/industries/wind (Last access: December-2013).

[27] R. Kotz, MCarlen, "Principles and applications of electrochemical capacitors", Electrochimica Acta 45 (2000), pgs. 2483-2498.

[28] A. M. Namisnyk, A survey of electrochemical supercapacitor technology, Electrical Engineering, University of Technology, Sydney (2003).

[29] Laura Garvín Vidanes, Juan Angel Botas, Jesús Palma del Val, "Electrodos de Carbón Activo para la Fabricación de Supercapacitores", Universidad Rey Juan Carlos, 2009.

[30] John M. Miller, "Ultracapacitor Applications", IET Power and Energy Series 59, The Institute of Engineering and Tecnology, Londonm United Kingdom, 2011, pg. 17-24.

[31] G.L. Bullard, H.B. Sierra-Alcazar, H.L Lee, J.L Morris, "Operating Principles of the Ultracapcitor", Pinnicle Research Institute, IEEE Transactions On Magnetics, Vol. 25, No. 1, January 1989.

[32] Atikins Química Fisica, Peter Atikins, Julio De Paula, Capitulo 25.8, "La interfase electrode-solución", 8va edición, 2008, editorial medica paramericana, pags. 932,933.

[33] F.Belhachemi, S.Rael, B.Davat "A physical based model of power electric double-layer supercapacitors", GREEN-INPL-CNRS, Industry Applications Conference, 2000. Conference Record of the 2000 IEEE, vol 5, pgs. 3069-3076.

[34] Kun-Lin Yang, Sotira Yiacoumi, Costas Tsouris, "Electrical Double-Layer Formation", Marcel Dekker Inc., 2004.

[35] "Gouy-Chapman model", Simon Fraser University, 2006, http://www.sfu.ca/~aroudgar/Tutorials/lecture10.pdf (ultimo acceso: Diciembre 2013)

[36] M.J. Sparnaay, "The Electric Double Layer (Pergamon Press(Aust.) Pty. Ltd., Sydney, 1972).

[37] J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Muller, Proc. Roy. Soc., A 274 (1963).

[38] Deyang Qu, Hang Shi, "Studies of activated carbon used in doble-layer capacitors", Journal of Power Sources 74 (1998) 99-107.

[39] Riccardo Signorelli, Daniel C. Ku, John G. Kassakian and Joel E. Schindall, "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures", vol. 97, No. 11, November 2009, Proceeding of the IEEE.

[40] C. Lammel, M. Schneider, M. Weiser, A Michaelis, "Investigation of electrochemical double layer capacitor (EDLC) materials – a comparison of test methods", Mat-wiss. U. Werkstofftech. 2013, 44, No.7.

[41] Punya A. Basnayaka, Manoj K. Ram, Lee Stefanakos2,4, Ashok Kumar, "Graphene/Polypyrrole Nanocomposite as Electrochemical Supercapacitor Electrode: Electrochemical Impedance Studies", Scientific Research, Graphene, 2013, 2, 81-87

[42] P.M. Kharade b, S.G. Chavan b, D.J. Salunkhe b, P.B. Joshi b, S.M. Mane , S.B. Kulkarni, Synthesis and characterization of PANI/MnO2 bi-layered electrode and its electrochemical supercapacitor properties, Materials Research Bulletin 52 (2014) 37–41

[43] Advances in Lithium-Ion Batteries, "Electrochemical Supercapacitor", Walter A. van Schalkwijk and Bruno Scrosati, New York pgs. 481-483, 2002 Kluwer Academic / Plenum Publishers.

[44] H. Probstle, M. Wiener and J. Fricke, "Carbon Aerogels for Electrochemical Double Layer Capacitors", Journals of Porous Materials 10: 213-222, 2003.

[45] Elzbieta Frackowiak, Francois Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", Carbon 39 (2001) 937-950.

[46] Chunsheng Du and Ning Pan, "Carbon Nanotube-Based Supercapacitors", Nanotechnology Law & Business, March 2007.

[47] K.H. An, W. S. Kim, Y. S. Parck, J. m: Moon, D. J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee, and Y. H. Lee, "Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon"

[48] http://www.newobjective.com/electrospray/whatisESI.shtml, Last Access January 2014.

[49] Arnau Coll, "Characterization of nanoparticles deposition with Electrospray", Univesidad Politecnica de Cataluña, septiembre 2010.

[50]. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum, Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.

[51] Guofeng Ren a,b, Xuan Pan a,b, Stephen Bayne a,c, Zhaoyang Fan, "Kilohertz ultrafast electrochemical supercapacitors based on perpendicularly-oriented graphene grown inside of nickel foam", Carbon (2014).