



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

"SÍNTESIS DE MATERIALES NANOLAMINADOS BIOINSPIRADOS EN LA
ESTRUCTURA DE LA CONCHA DE ABULÓN"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

Ing. Sandra Ruth Payán Díaz

Tutor: Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Para hacer las cosas bien es necesario: primero, el amor, segundo, la técnica

ANTONI GAUDÍ

DEDICATORIAS

A Dios por permitirme emprender este reto y concluirlo con éxito.

A mi esposo y compañero de vida, quien me ha tomado de la mano para seguir el camino juntos.

A mis padres por apoyarme en cada decisión que he tomado, aun por difícil que haya sido para ellos, pero sobre todo por ser el mejor ejemplo que haya podido tener.

A mi hermana por ser la persona más maravillosa y mi modelo a seguir.

AGRADECIMIENTOS

De manera muy especial a mi director de tesis Dr. Gustavo Hirata por todo el apoyo brindado y la oportunidad de crecer personal y profesionalmente al ser parte de este gran proyecto.

A la Dra. Ma. Pilar Sánchez y Dr. Felipe Castellón, miembros de mi comité tutorial, por el aporte tan importante a mi tesis.

Al comité de tesis; Dr. Leonel Cota Araiza, Dr. Wencel De La Cruz, Dr. Mario Farías Sánchez y Dr. Ever Arenas Berumen, por revisar y enriquecer este trabajo, así como todo el apoyo brindado durante mi estancia.

A los técnicos y personal del Centro de Nanociencias y Nanotecnología - UNAM; M.C. Eloísa Aparicio, M.C. Pedro Casillas, Dr. Jesús Antonio Díaz Hernández, M.C. David Domínguez, Dr. Víctor García, Ing. Israel Gradilla, Alejandro Tiznado, Enrique Medina, Fis. Jorge Palomares, M.C. Juan Peralta, L.I. Margot Sáenz y Dr. Hugo Tiznado, por la incontable cantidad de veces que me brindaron su ayuda a lo largo de estos años.

A mis profesores; Dra. Guadalupe Moreno Armenta, Dr. Oscar Raymond Herrera, Dr. Oscar Contreras López, Dr. José Valenzuela Benavides y Dr. Gerardo Soto Herrera

A M.C. Carlos Ornelas Gutiérrez, M.C. Oscar Solís Canto y M.C. Wilber Antúnez Flores del Laboratorio Nacional de Nanotecnología (NaNoTech) por su gran ayuda en la preparación de muestras para TEM así como su observación en TEM y SEM.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Juan Muñoz Saldaña y M.C. Juan Manuel Alvarado del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (Cinvestav-Querétaro) por su extraordinaria ayuda durante la caracterización mecánica de las muestras.

Al CONACYT por el apoyo económico recibido para realizar mis estudios de maestría.

A los proyectos DGAPA 114010-3 y 114209 y CONACYT 100555 y 83275

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABLAS.....	vii
I. Introducción.....	1
I.1 Objetivo.....	10
II. Marco teórico.....	11
II.1 Técnicas de síntesis.....	11
II.1.1 Pulverización catódica.....	11
II.1.2 Pulverización catódica reactiva.....	13
II.1.3 Ablación láser.....	14
II.2 Técnicas de caracterización.....	17
II.2.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	17
II.2.2 Espectroscopia de electrones Auger (AES).....	18
II.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	20
II.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	21
II.2.5 Espectroscopía infrarroja (IR).....	22
II.2.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	24
II.2.7 Haz de iones enfocados (FIB).....	27
II.2.8 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	28
II.2.9 Nanoindentación.....	30
II.2.9.1 Errores en las medidas de nanoindentación.....	34
III. Materiales y desarrollo experimental.....	35
III.1 Materiales.....	35
III.2 Desarrollo experimental.....	36
II.2.1 Características del equipo.....	36
II.2.2 Síntesis de nanocompuestos multicapas ZrN/PMMA.....	37
II.2.3 Caracterización de nanocompuestos multicapas ZrN/PMMA.....	39
IV. Resultados y discusión.....	41
IV.1 Caracterización de las películas de PMMA.....	41
IV.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	41
IV.1.2 Análisis molecular por espectroscopía infrarroja (IR).....	43
IV.1.3 Estudio de la morfología por SEM y AFM.....	45

IV.2 Caracterización de las películas de ZrN.....	49
IV.2.1 Determinación de la cristalinidad por DRX.....	49
IV.2.2 Análisis de la composición química por AES.....	50
IV.2.3 Estudio de la topografía por SEM y AFM.....	51
IV.3 Caracterización de películas bioinspiradas multicapas ZrN/PMMA.....	54
IV.3.1 Estudio de la morfología de compósitos ZrN/PMMA por SEM, TEM y AFM.....	54
IV.3.2 Propiedades mecánicas por nanoindentación.....	61
V. Conclusiones.....	70
TRABAJO FUTURO.....	73
BIBLIOGRAFÍA.....	74
ANEXOS.....	80

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Estructura jerárquica de la concha de abulón. De izquierda a derecha; concha de abulón; mesoestructura con mesocapas y microestructura mostrando las tabletas de aragonita.....	4
2. Representación esquemática de algunas características de la microestructura del nácar.....	5
3. Representación esquemática de los ensayos de compresión y tensión de la concha de abulón en diferentes direcciones.....	6
4. a) Sección transversal de la concha de abulón mostrando la deflexión de la grieta, comienza a la izquierda y es deflectada por la capa orgánica que separa las capas cerámicas. b) Dibujo esquemático que muestra la propagación de la grieta dentro del arreglo de las tabletas cerámicas del nácar.....	7
5. Dibujo esquemático a) deslizamiento de las tabletas cerámicas a lo largo de la interface. b) fractura por el deslizamiento de las tabletas por esfuerzos de tensión.....	8
6. Esquema del proceso de evaporización catódica.....	12
7. Esquema del proceso de Ablación Láser.....	14
8. Representación esquemática de las interacciones del laser y el blanco durante el proceso de ablación láser.....	16
9. Esquema del fenómeno de difracción de rayos X de los átomos en un material cristalino.....	18
10. Esquema del proceso Auger: a) átomo ionizado de un electrón de la capa K, b) decaimiento del átomo al estado base al ocupar un electrón de mayor energía la vacancia de la capa K, emitiendo al mismo tiempo un electrón Auger KL_1L_3	19
11. Tipos de vibraciones moleculares. + y - se refieren a vibraciones perpendiculares al plano del papel.....	23
12. Esquema de la técnica de Espectroscopía Infrarrojo Transmisión-Absorción para análisis de superficies.....	24

LISTA DE FIGURAS (continuación)

	Página
13. Representación esquemática del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	25
14. Diferentes pasos del proceso de preparación de muestras para TEM. a) corte de los lados para formar la sección delgada. b) introducción de la aguja de tungsteno para mover la muestra hacia la rejilla. c) vista de la muestra durante el pulido fino.....	28
15. Representación esquemática del Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica (AFM).....	29
16. Representación esquemática de una huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material por medio de un indentador Berkovich.....	30
17. a) Representación esquemática de la Sección transversal de la huella producida por la indentación (durante y después de la aplicación de la carga). b) Curva de carga-desplazamiento producida durante el contacto, P_m y h_m	31
18. Deformación plástica inducida por el indentador.....	34
19. a) Cámara de vacío para síntesis de películas delgadas con las técnicas de evaporización catódica reactiva y ablación láser. b) dibujo esquemático del interior de la cámara de síntesis.....	36
20. Esquema representativo de la vista superior de la cámara de síntesis durante; a) síntesis de películas delgadas de ZrN por medio de evaporación catódica reactiva. b) síntesis de películas delgadas de PMMA por medio de ablación láser.....	38
21. Termograma del blanco de PMMA. La línea A (TG) indica el porcentaje de la pérdida de peso contra la temperatura. La línea B representa la derivada de la curva de TG e indica la desgasificación de las especies volátiles.....	42
22. Monómero del Polimetilmetacrilato, PMMA.....	43
23. Espectro de infrarrojo del PMMA, donde se ha identificado la estabilidad de los enlaces del PMMA a diferentes temperaturas. La línea A corresponde al blanco de PMMA. La línea B, C y D representa a las películas depositadas por PLD a 25, 110 y 200°C, respectivamente.....	44

LISTA DE FIGURAS (continuación)

	Página
24. Micrografías tomadas por AFM de películas delgadas de PMMA depositadas a diferentes temperaturas a) 25°C, b) 100°C y c) 200°C.....	46
25. Imágenes de AFM de la topografía y el perfil de alturas utilizado para el cálculo de la rugosidad de las películas de PMMA depositadas a diferentes temperaturas a) 25°C, b) 110°C y c) 200°C.....	47
26. Imagen tomada por SEM de la sección transversal de una película delgada de PMMA depositada a 200°C.....	48
27. Patrones de difracción de a) ZrN crecido sobre Si, b) ZrN crecido sobre PMMA (película multicapas). Las líneas indican las posiciones de las principales señales de difracción del ZrN cúbico.....	49
28. Espectro Auger típico de los depósitos de ZrN cúbico.....	51
29. Micrografías tomadas por nano-SEM de la superficie de las películas delgadas de ZrN a) 12,000 x, b) 100,000 x.....	52
30. Imágenes de AFM de la topografía de la superficie de las películas de ZrN.....	52
31. Imagen de AFM de la topografía y el perfil de alturas del ZrN utilizado para el cálculo de la rugosidad.....	53
32. Imagen tomada por SEM de la sección transversal de una película delgada de ZrN depositado sobre Si.....	53
33. Micrografías tomadas por SEM de la sección transversal de los composites multicapas ZrN/PMMA bioinspirados en la concha de abulón a) ZrN b) M-2/1-550 c) M-2/1-650 d) M-3/2-500 e) M-3/2-800 y f) M-3/2-1000	55
34. a), b), c) y d) Micrografías a diferentes ampliaciones tomadas por TEM de una muestra con dos capas de ZrN con una película de PMMA intercalada, relación ZrN/PMMA de 2/1.....	56
35. a), b), c) y d) Micrografías a diferentes ampliaciones tomadas por TEM de una muestra con tres capas de ZrN con dos películas de PMMA intercaladas, relación ZrN/PMMA de 3/2.....	57

LISTA DE FIGURAS (continuación)

	Página
36. Micrografía de alta resolución tomada por TEM de la interfase entre la fase cerámica y la orgánica.....	57
37. Imágenes de AFM de la superficie de a) ZrN, b) M-2/1-650 y c) M-3/2-1000....	59
38. Valores promedios del tamaño de grano de las diferentes muestras sintetizadas ZrN, (A) M-2/1-550, (B) M-2/1-650, (C) M-3/2-500, (D) M-3/2-800 (E) M-3/2-1000.....	60
39. Imágenes de la superficie de un compuesto ZrN/PMMA a) antes, b) después de las indentaciones.....	61
40. Curvas de carga-descarga para las diferentes películas delgadas sintetizadas a) ZrN, b) M-2/1-550, c) M-2/1-650, d) M-3/2-500, e) M-3/2-800, f) M-3/2-1000	62
41. Micrografía de una indentación en una película multicapa ZrN/PMMA.....	63
42. Curva carga-desplazamiento comparativa del comportamiento del ZrN (línea continua) con respecto a los compósitos ZrN/PMMA (líneas punteadas), con una carga máxima de 2500 μ N.....	64
43. Valores de dureza y modulo elástico reducido del ZrN comparado con los nanocompositos (A) M-2/1-550, (B) M-2/1-650, (C) M-3/2-500, (D) M-3/2-800, (E) M-3/2-1000.....	65
44. Gráficas de la dureza en función de la profundidad de contacto películas delgadas sintetizadas a) ZrN, b) M-2/1-550, c) M-2/1-650, d) M-3/2-500, e) M-3/2-800, f) M-3/2-1000.....	66
45. Gráficas del módulo elástico en función de la profundidad de contacto películas delgadas sintetizadas a) ZrN, b) M-2/1-550, c) M-2/1-650, d) M-3/2-500, e) M-3/2-800, f) M-3/2-1000.....	67

LISTA DE TABLAS

	Página
1. Rugosidad de las películas delgadas de PMMA depositadas a diferentes temperaturas.....	45
2. Nanocompuestos ZrN/PMMA sintetizados.....	54
3. Características de las compósitos ZrN/PMMA.....	60
4. Valores de la dureza (H) y módulo elástico reducido (Er) de los recubrimientos.....	64
5. Valores de la resistencia plástica (H^3/Er^2) y recuperación elástica (We) de los recubrimientos.....	68

CAPÍTULO I

I. INTRODUCCIÓN

Con el propósito de encontrar soluciones a problemas humanos, se ha desarrollado la biomimética, una nueva ciencia que tiene como fin examinar a la naturaleza. La biomimética es la ciencia que observa y estudia a la naturaleza (métodos y sistemas) como fuente de inspiración en la solución de problemas humanos. Propone hacer conclusiones para aprender de sus formas, comportamientos, procesos y estrategias. Esta ciencia ha sido aplicada en distintas áreas que van desde las ciencias políticas y la arquitectura hasta el diseño de un coche.

Este proceso no es una copia de la naturaleza, más bien, es un estudio de las cualidades de un modelo para entender algunas de sus relaciones geométricas usadas por el crecimiento de organismos, para después explotar de estas cualidades en nuevos usos, ya sea dentro de la ciencia o la ingeniería.

En un esfuerzo por desarrollar nuevos materiales orgánicos (como la emulación de células) e inorgánicos con estructuras complejas de tamaños nanométricos, se ha puesto la mirada en modelos biológicos para imitar sus características en el laboratorio, esto con el fin de mejorar y controlar la síntesis de materiales. Este acercamiento hacia los sistemas biológicos ha generado metodologías inspiradas en las estrategias que los organismos vivos utilizan para la construcción de materiales.

Un estudio biomimético consiste en tres pasos: Análisis, diseño y procesamiento (Zhou, 1996). La idea de estos experimentos es tomar un diseño como proyecto y someterlo a un proceso biomimético; en el que primero se observan formas y organismos naturales

buscando un modelo con potencial, para después investigar estas potencialidades para el desarrollo de un diseño y así llevarlo al procesamiento tecnológico de materiales complejos.

El velcro es uno de los materiales biomiméticos más exitosos y podría decirse que es pionero en esta rama de la ciencia. Su inventor George de Mestral encontró interesante saber porqué era tan difícil remover de sus pantalones una semilla espinosa, la cual se le había adherido y la estudió bajo el microscopio. Impresionado por la adhesión de los ganchos de las semillas espinosas, copió el diseño e ingenió un cierre de dos piezas. Una de las piezas tiene unas púas rígidas semejantes a las de la cubierta de la semilla espinosa, mientras que la otra pieza tiene suaves anillos que permiten que las púas se adhieran (Meyer et al. 2008).

Un material biomimético imita una o varias características de la naturaleza, por lo que el estudio de materiales biológicos duros como dientes, cuernos y huesos de animales, han generado fascinantes ideas para la síntesis de materiales nuevos imitando su micro/nanoestructura en el laboratorio.

La complejidad de los materiales biológicos es mucho mayor que la que se puede obtener en materiales sintéticos, debido a que los sistemas biológicos forman arreglos complejos y estructuras jerárquicas, además de tener la característica de ser multifuncionales; ya que tienen más de una función. Muchos materiales biológicos tienen propiedades mecánicas que superan a cualquier material sintético hecho con los mismos materiales primarios. Esto es un hecho sorprendente si consideramos que los polímeros y minerales usados en los sistemas biológicos son débiles, además de que están limitados por la disponibilidad de los elementos presentes en el medio ambiente en donde se formen, que son principalmente: C, H, O, N, P, Ca y Si (Meyer et al. 2008).

La composición y estructura de los materiales biológicos está configurada por una fase orgánica y otra inorgánica, las cuales están íntimamente conectadas a diferentes niveles estructurales; nano, micro y meso, creando así jerarquías que optimizan la resistencia y dureza, y disminuyen el peso (Chen et al. 2008). Lo anterior resulta atractivo para los diseños tecnológicos. Los materiales jerárquicamente estructurados aportan un mejor desempeño mecánico debido a que los cambios en dimensiones tienen un efecto directo sobre los mecanismos de deformación.

Algunos otros ejemplos de materiales biológicos biomiméticos que han inspirado el diseño de materiales son: las conchas marinas, el bambú, las raíces de árboles y plantas. Estos materiales tienen estructuras ordenadas que aportan altos valores de resistencia a la fractura (Wang et al. 2000). La resistencia a la fractura es una propiedad mecánica de los materiales, la cual describe la resistencia de un material agrietado a ser fracturado, y es una de las propiedades más importantes para, prácticamente, todas las aplicaciones ingenieriles de los materiales.

El bambú es un modelo biomimético sumamente estudiado para el diseño de compósitos. Tiene una excelente dureza y resistencia mecánica, las cuales son atribuidas a la estructura multiescala (nano y micro) de sus fibras. La estructura de las fibras de bambú consiste en varias capas gruesas y delgadas de microfibras que se alternan con diferentes ángulos de inclinación (Zou et al. 2009). Li et al. (1994) sintetizaron materiales imitando esta disposición, utilizaron fibras de vidrio asimétricas acomodadas en varias capas con diferentes ángulos de inclinación unidas por una resina epoxi. En sus experimentos, la resistencia a la compresión se mejoró, lo que indica que es una forma efectiva de endurecer materiales frágiles.

La estructura ramificada de las raíces también ha sido modelo para el diseño de nuevos materiales. Varias investigaciones inspiradas en una o varias características de éstas, han propuesto materiales compósitos reforzados con fibras ramificadas, imitando las interacciones que tienen las raíces con la tierra y los resultados han demostrado una mejora importante en la resistencia y dureza (Wang et al. 2005).

Otro extraordinario ejemplo es el diseño de las conchas marinas, el cual ha generado una gran expectación en la síntesis de nuevos materiales con propiedades mecánicas superiores. Este es el caso de la concha de abulón que se ha convertido en uno de los materiales biológicos más estudiados por la ciencia de los materiales, ya que cuenta con una estructura extremadamente atractiva, dando lugar a una intensiva actividad de investigación para desarrollar materiales complejos imitándola. El nácar, en particular, es un material compósito que se encuentra en las capas internas de algunas conchas marinas como las ostras o el abulón (Barthelat et al. 2006).

El nácar de la concha de abulón es un material que está formado por dos fases; una fase cerámica y otra orgánica. La fase cerámica consiste en CaCO_3 en estructura de aragonita (estructura ortorrómbica) y constituye el 95% del volumen del total del compósito,

mientras que la fase orgánica está formada por un biopolímero o proteína (Chen et al. 2008).

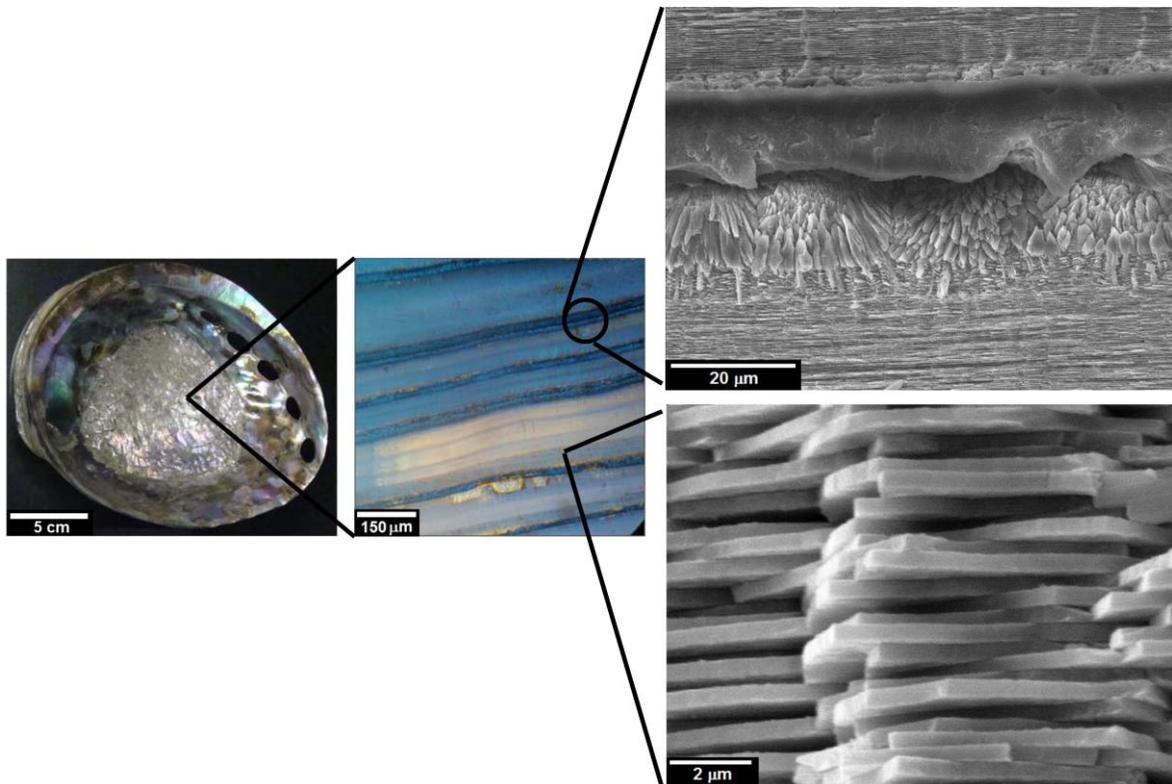


Figura 1. Estructura jerárquica de la concha de abulón. De izquierda a derecha; concha de abulón; mesoestructura con mesocapas y microestructura mostrando las tabletas de aragonita.

La jerarquía del nácar se compone por la mesoestructura y la microestructura; la principal característica de la mesoestructura es la formación de una capa intermedia o mesocapa orgánica que se produce por los ciclos interrumpidos durante el crecimiento del abulón. La microestructura, la cual es bastante compleja, está formada por un apilamiento de tabletas cerámicas de CaCO_3 con estructura de aragonita estrechamente pegadas unas con otras por la fase orgánica, en un arreglo orientado y bien organizado, figura 1. Estas tabletas tienen forma de hexágonos con diámetros de $\sim 8 \mu\text{m}$ y espesores de entre 0.4 y $0.5 \mu\text{m}$, como se muestra en la figura 2. El depósito de la capa orgánica es de 20 a 30 nm y está intercalada entre las tabletas de aragonita (Chen et al. 2008) (Barthelat et al. 2006).

Este arreglo hace que incremente la resistencia de la concha, pero no sólo se debe al arreglo cerámico/orgánico, sino también a las interacciones mecánicas y químicas entre las fases orgánicas e inorgánicas.

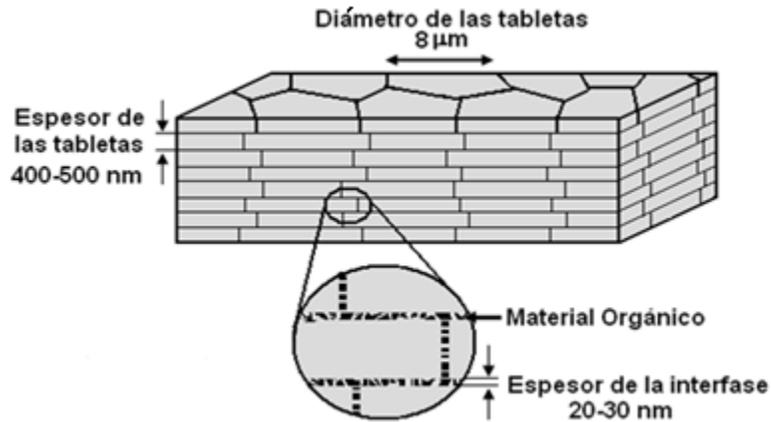


Figura 2. Representación esquemática de algunas características de la microestructura del nácar.

Como consecuencia del alto ordenamiento en su estructura jerárquica, el nácar ofrece propiedades mecánicas excelentes. Una vez que se han descrito las características de la estructura de la concha de abulón, ahora se describirán las propiedades mecánicas y cuál es el aporte de cada una de las escalas de la estructura a la resistencia y dureza.

Se ha reportado que el trabajo de fractura de la concha de abulón es 3000 veces mayor que la del CaCO_3 monolítico. Como se mencionó anteriormente, el nácar está compuesto por 95% cerámico y 5% orgánico, lo que hace sorprendente este valor, ya que su fase mayoritaria es frágil (Jackson et al. 1988) (Sarıkaya et al. 1990). El trabajo de fractura se describe como el área bajo la curva de esfuerzo-deformación y es afectado por el progreso gradual de la fractura, mientras que la resistencia a la fractura no está incorporada en este proceso.

El interés por determinar las propiedades mecánicas ha sido constante, y se han llevado a cabo múltiples investigaciones para definir las y enfatizar la contribución de la estructura jerárquica en materiales frágiles. Sarıkaya et al. (1990) determinaron la resistencia a la tensión de la concha de abulón por medio de ensayos de flexión. Los ensayos los realizaron sobre muestras orientadas en la dirección perpendicular al plano de crecimiento

y los resultados que obtuvieron fueron de una resistencia de 20-30 veces mayor que la resistencia del CaCO_3 monolítico, figura 3.

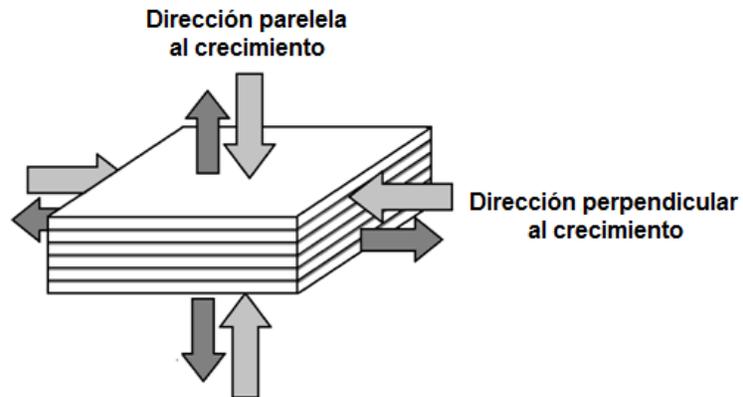


Figura 3. Representación esquemática de los ensayos de compresión y tensión de la concha de abulón en diferentes direcciones.

Por otro lado, ensayos de compresión y tensión realizados aplicando cargas de forma paralela y perpendicular a la dirección de crecimiento (figura 3) presentan resultados interesantes. En los ensayos donde la carga aplicada es paralela a la dirección de crecimiento se involucra directamente el rol de las capas orgánicas y se encontró una diferencia entre la resistencia a la compresión y tensión mucho mayor que la convencional para materiales frágiles. La relación entre la resistencia a la compresión y tensión es del orden de 100:1, mientras que para materiales frágiles la resistencia a la compresión normalmente es alrededor de 5 a 10 veces mayor que la resistencia a la tensión. Por otro lado, los ensayos donde la carga aplicada es perpendicular a la dirección de crecimiento la relación entre la resistencia a la compresión y tensión es de 3:1 (Chen et al. 2008). Dado lo anterior se puede concluir que la concha sacrifica resistencia a la tensión en la dirección paralela para utilizarla en la dirección perpendicular, ya que la razón es de 100:1 para la dirección paralela mientras que para la dirección perpendicular es de 3:1.

Pruebas de dureza realizadas con ensayos de nanoindentación también confirmaron el aporte del material orgánico a las propiedades mecánicas dentro del compuesto. Huang y Li (2009) midieron la dureza y módulo elástico de una serie de muestras de abulón con y

sin tratamiento térmico. Las muestras tratadas térmicamente exhibieron una fuerte disminución en el módulo elástico y dureza comparadas con el nácar sin tratamiento. Una parte importante de esta disminución se debe a la degradación de la fase orgánica (biopolímero).

Un mecanismo relevante que ocasiona el endurecimiento del nácar es la deflexión de las grietas en ambas escalas; mesoescala y microescala. El efecto se debe a las discontinuidades generadas por las capas de material orgánico entre las mesocapas o entre las tabletas individuales de aragonita, que producen un cambio en la dirección de la grieta, lo que resulta en una mayor dificultad para la propagación de la grieta a través del compuesto, figura 4 (Meyer et al. 2008). Esta es una justificación de por qué el nácar es superior que el CaCO_3 monolítico, en donde la propagación de grietas no tiene barreras. Este incremento en la trayectoria de las grietas es responsable del aumento del trabajo de fractura.

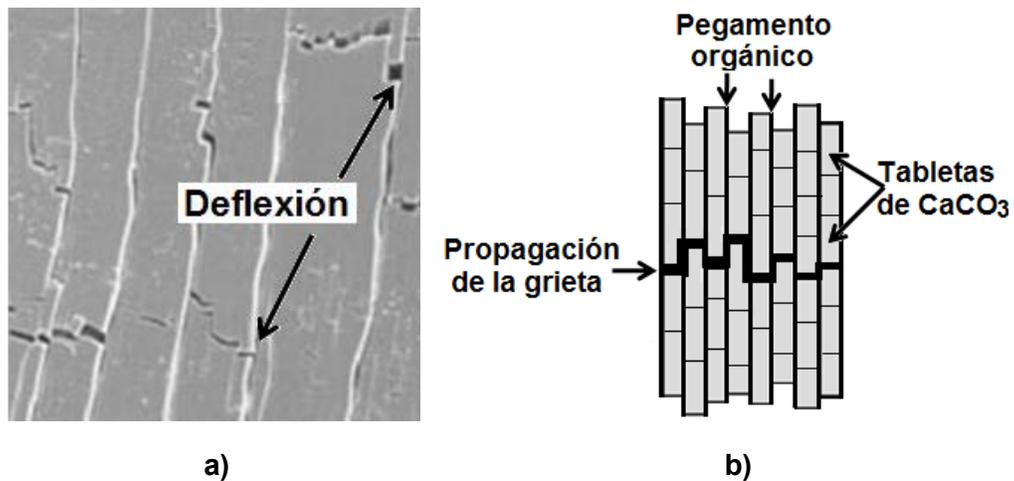


Figura 4. a) Sección transversal de la concha de abulón mostrando la deflexión de la grieta, comienza a la izquierda y es deflectada por la capa orgánica que separa las capas cerámicas. b) Dibujo esquemático que muestra la propagación de la grieta dentro del arreglo de las tabletas cerámicas del nácar.

Otras investigaciones (Sarykaya y Aksay, 1992) atribuyen parte del endurecimiento a los mecanismos de deslizamiento y ligamento que ocurren entre las tabletas cerámicas y el biopolímero. La resistencia a la tensión es tal que las tabletas de aragonita no se rompen, sino que se deslizan entre sí a lo largo de la interface. Esto se debe a la deformación

viscoelástica de la película orgánica. La resistencia a la tensión es la carga máxima que soporta un material sometido a un esfuerzo de tracción. Por otra parte, la interface entre las fases orgánica y cerámica juega un papel crítico para los esfuerzos cortantes de los componentes laminados, figura 5.

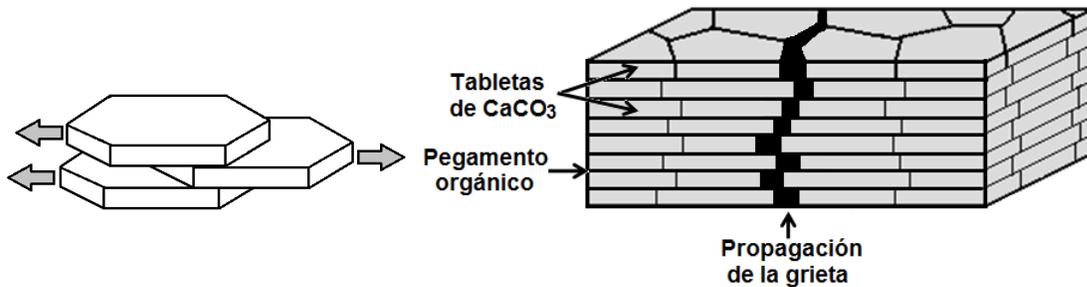


Figura 5. Dibujo esquemático a) deslizamiento de las tabletas cerámicas a lo largo de la interface. b) fractura por el deslizamiento de las tabletas por esfuerzos de tensión

De acuerdo al modelo del nácar del abulón se han sintetizado muchos tipos de compósitos laminados. La idea básica es el uso de películas delgadas duras alternadas con capas suaves y delgadas para mejorar la resistencia de los cerámicos. A continuación se mencionarán algunos trabajos relevantes:

Zhao et al. (2003) prepararon compósitos laminados de Al₂O₃/polímero con placas de Al₂O₃ que fueron sumergidas en una resina epóxica y pegadas unas con otras hasta conseguir conglomerados con 5 capas de espesor. El trabajo de fractura fue 6 veces mayor que laminados de Al₂O₃ pura. Además, Mayer (2005) demostró que si se pegaban tabletas de Al₂O₃ con polímero como adhesivo, el trabajo de fractura se incrementa conforme se disminuye el porcentaje de material adhesivo.

Munch et al. (2008) han fabricado compósitos de Al₂O₃/PMMA con una técnica muy novedosa llamada fundición en frío (*freeze casting*), que consiste en una solución basada en partículas cerámicas suspendidas en agua. Al realizar un templado a la suspensión se obtiene un cerámico poroso con estructura laminar y, como segunda fase, se infiltra un polímero entre los poros. Este tratamiento ocasiona una organización estructurada en las

partículas, tal como la estructura del nácar. La resistencia a la fractura se incrementó 10 veces más comparada con la resistencia de la Al_2O_3 pura.

Chen et al. (2008) desarrollaron un proceso biomimético para fabricar nanocompuestos inorgánico/orgánico con nanotabletas de arcilla como la fase inorgánica y poliamida como la fase orgánica. Los nanocompuestos se prepararon por un proceso de síntesis de depósito centrífugo. Este método de síntesis utiliza una fuerza centrífuga para la alineación de las nanotabletas, que a su vez se unen por la fase orgánica. El proceso es una simulación acelerada del desarrollo natural del crecimiento del nácar, incluida la formación de las fases inorgánicas y orgánicas. La similitud entre la estructura de los compósitos y el nácar natural también ofrece propiedades mecánicas similares.

Zlotnikov et al. (2010) sintetizaron nanocompuestos uniformes y bien ordenados de ZrO_2 /orgánico por medio de una técnica diferente de las expuestas anteriormente, la cual consiste en el depósito secuencial en solución, capa por capa. Al realizar ensayos de nanoindentación de los compósitos ZrO_2 /orgánico y compararlos una muestra de ZrO_2 preparada por el mismo método, se obtuvo un incremento, tanto en la dureza como en el módulo elástico de los compósitos. Resulta evidente que la incorporación de capas orgánicas, incrementó las propiedades mecánicas es estos materiales.

Estos son sólo algunos ejemplos de las muchas investigaciones que se han realizado alrededor de la estructura del nácar. El interés por fabricar materiales imitando la estructura de la concha de abulón ha llevado a muchos grupos de investigación a desarrollar novedosos métodos de síntesis. Aunque, igualar materiales biológicos representa un reto casi imposible de lograr debido a la alta complejidad que estos presentan, algunos de los materiales sintetizados han logrado capturar ciertas similitudes que han ayudado a obtener mejores propiedades.

Tal como se describió, el sintetizar materiales imitando la estructura de la concha de abulón tiene gran potencial en la ciencia de los materiales. Con esta motivación se plantea un método de síntesis diferente a los reportados en investigaciones anteriores, para desarrollar un material bioinspirado en el abulón. En vez de utilizar el número limitado de elementos disponibles en los ambientes naturales, se utilizarán materiales biocompatibles; por un lado un material cerámico duro como fase inorgánica y por otro un polímero como fase orgánica.

I.1 OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es sintetizar nanocompuestos laminados basados en la estructura de la concha de abulón.

La estructura de los compósitos propuesta constará de capas cerámicas intercaladas con capas orgánicas. La estructura planteada tendrá ciertas diferencias a la estructura de la concha de abulón, ya que en el abulón la fase cerámica está formada de tabletas cerámicas unidas por la fase orgánica, mientras que la estructura propuesta la fase cerámica constará de una capa continua. Se espera que los compósitos sintetizados, aun cuando sólo copien ciertas características de la estructura del abulón, mejoren las propiedades mecánicas, tal como sucede en la concha de abulón. Se evaluará el efecto de incorporar material orgánico dentro de un material cerámico, respecto al endurecimiento que ocurre en la concha de abulón. Además se determinará si al incorporar un porcentaje pequeño de un material orgánico dentro de un cerámico se ocasiona algún mecanismo de endurecimiento.

El método de síntesis se basa en dos técnicas diferentes para depósito de películas delgadas por métodos físicos; evaporación catódica reactiva y ablación láser. La fase cerámica se sintetizará por medio de evaporización catódica reactiva, mientras que la fase orgánica será por ablación láser.

Se seleccionó la técnica de evaporación catódica reactiva debido a que es muy utilizada para la síntesis de películas delgadas de óxidos y nitruros de metales. Esta técnica proporciona películas con las características deseadas por el usuario, tales como espesores y concentraciones. Por otro lado, se seleccionó la técnica de ablación láser para el depósito de la parte orgánica del compósito ya que se ha demostrado que es una técnica efectiva para el depósito de materiales biológicos. Una técnica efectiva debe de conservar la estequiometría, el arreglo molecular y la orientación para mantener la funcionalidad de los materiales, y la ablación láser lo logra (Norton, 2007).

CAPÍTULO II

II. MARCO TEÓRICO

II.1 TÉCNICAS DE SÍNTESIS

II.1.1 PULVERIZACIÓN CATÓDICA DC (SPUTTERING)

La pulverización catódica o erosión iónica es un proceso de evaporación en el que se remueven átomos de la superficie de un material llamado blanco por la transferencia de momento debido al bombardeo de partículas energéticas (Rohde, 1994).

El proceso de erosión iónica comienza con la evacuación del aire de la cámara de depósito por medio de bombas de vacío, alcanzando una presión base de 1×10^{-6} Torr, para que las especies viajen libremente, además de evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados. Enseguida se introduce un gas inerte de proceso, también llamado gas de trabajo, el cual no participa directamente en la formación de compuestos sino que se utiliza para la formación del plasma y la erosión del material del blanco. Comúnmente se utiliza argón, ya que su masa es suficiente para garantizar una pulverización catódica adecuada.

La pulverización catódica DC, es un proceso físico de bombardeo iónico, el cual se lleva a cabo por medio de un magnetrón donde están colocados un imán fuerte y el blanco. El blanco es el material que se va a depositar. El confinamiento del plasma se logra por la estabilización de los campos magnéticos del imán, por encima de la superficie del blanco.

El campo magnético ioniza el gas de proceso y reorganiza la trayectoria de los electrones secundarios expulsados de la superficie del blanco.

Dentro del plasma, los átomos de argón (Ar) se aceleran hacia el cátodo, es decir, hacia el blanco. Los átomos de argón se ionizan positivamente, quedando electrones secundarios libres. Estos iones son continuamente acelerados hacia la superficie del blanco, cargada negativamente, con la energía suficiente para remover átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Se produce, entonces, una colisión en cascada y las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él, formándose una película delgada. Este proceso de evaporización catódica se puede observar en la figura 6.

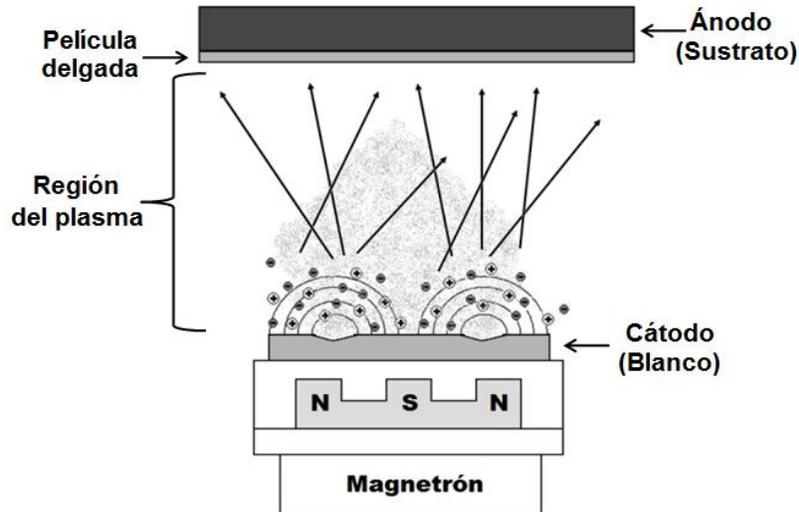


Figura 6. Esquema del proceso de evaporización catódica.

Parámetros del proceso de evaporación catódica DC:

- **Voltaje.** El voltaje aplicado determina la energía máxima con la que las partículas evaporadas salen del blanco.
- **Presión de trabajo.** La presión en la cámara de depósito determina la cantidad de especies libres y con esto la naturaleza del material depositado.
- **Distancia blanco-sustrato.** Junto con la presión controla la cantidad de colisiones de las partículas que ocurren entre ellas en el camino del blanco hacia el sustrato.

- **Mezcla de gases.** Puede controlar la estequiometría de las películas.
- **Temperatura del sustrato.** la temperatura del sustrato es un parámetro que tiene un impacto importante en el crecimiento de los depósitos ya que es un factor que puede determinar la densidad y la cristalinidad de las películas.

II.1.2 PULVERIZACIÓN CATÓDICA REACTIVA

La pulverización catódica reactiva se puede definir como la evaporación del material del blanco en presencia de gases químicamente reactivos (Safi, 2002.).

Si, además del gas inerte o gas de trabajo se introduce un gas reactivo (como el nitrógeno, el oxígeno o el metano entre otros) se favorece la reacción con el material erosionado del blanco, ocurriendo reacciones químicas que llevan a la formación de compuestos. Existen dos formas de evaporación catódica reactiva; modo compuesto y modo metálico. Para el modo compuesto se introduce en la cámara suficiente gas reactivo durante el proceso de pulverización, el compuesto se evapora y se deposita sobre el sustrato. Cuando los compuestos químicos formados por varios elementos con volatilidad diferente (como óxidos o nitruros) se depositan a partir de blancos de los mismos compuestos, la composición de las películas depositadas, con frecuencia, son diferentes de la composición del blanco ya que estos compuestos se descomponen durante el proceso de pulverización. Sin embargo, la situación varía de acuerdo a la resistencia de los enlaces químicos entre los elementos.

En el caso del modo metálico se forma un plasma que contenga gas reactivo en conjunto con un blanco metálico elemental. La formación de compuestos está limitada al material erosionado y los gases presentes. Es necesario un control cuidadoso durante todo el proceso, sobre todo se requiere una constante supervisión del gas reactivo para evitar la contaminación y estequiometrías no deseadas.

La composición química de los materiales depositados sobre el sustrato se pueden controlar cambiando la presión parcial de los gases reactivos adicionados junto con el gas inerte. La presión parcial de los gases reactivos como O_2 ó N_2 afecta tanto la tasa de depósito como las propiedades de las películas (Konuma, 1992).

II.1.3 ABLACIÓN LÁSER (PLD)

El depósito por láser pulsado (PLD, por sus siglas en inglés, de Pulsed Laser Deposition) es una técnica de depósito físico de vapor. Al igual que la técnica de pulverización catódica, la síntesis de películas delgadas por ablación láser requiere un sistema de vacío.

El proceso de PLD comienza cuando un láser pulsado se enfoca sobre un blanco. El láser se absorbe y aumenta súbitamente la temperatura de la superficie del blanco por encima de su temperatura de vaporización. Si el láser pulsado tiene una densidad de energía suficientemente alta, cada pulso vaporizará una pequeña cantidad del material del blanco, el cual se expulsa creando el plasma (Norton, 2007). Este plasma de ablación se forma por el flujo del material y se colecta en un sustrato para el crecimiento de la película delgada, figura 7.

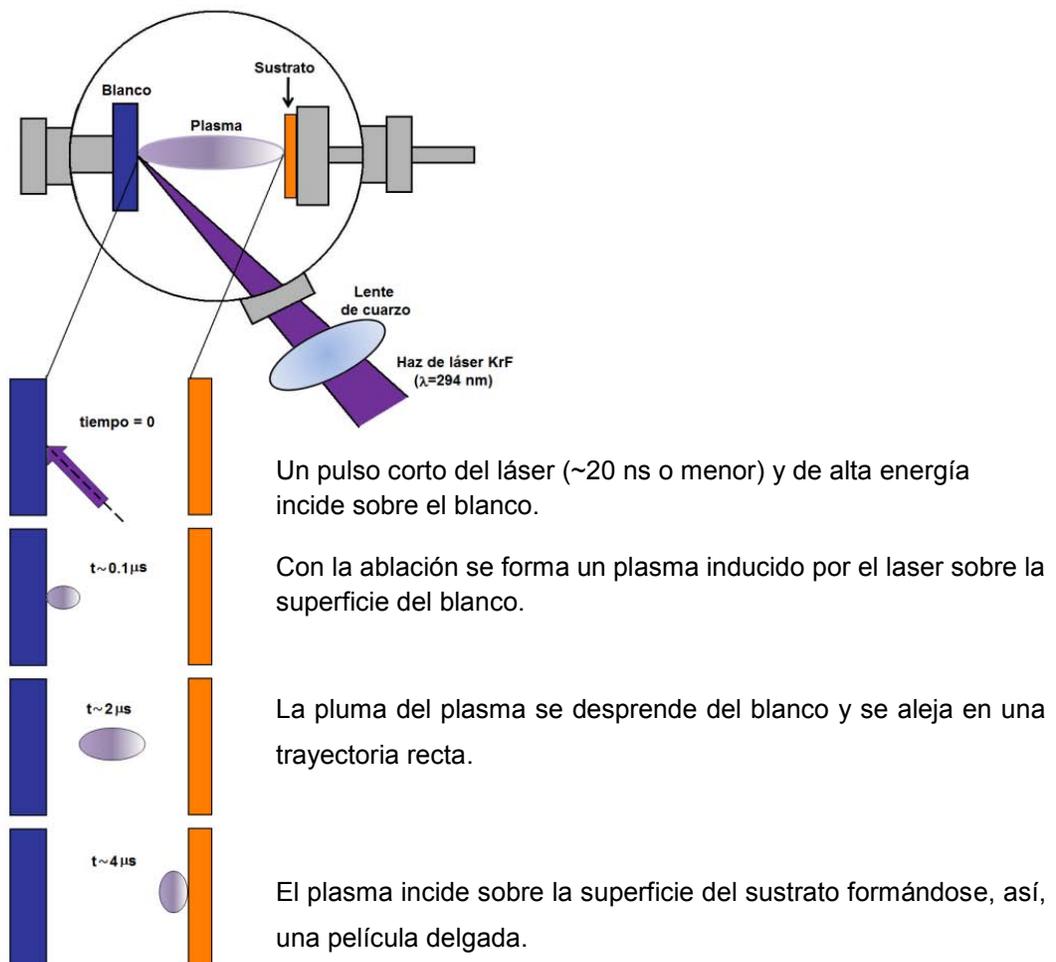


Figura 7. Esquema del proceso de ablación láser.

El plasma se produce seleccionando una radiación energética (rango de ultravioleta) y un pulso de nanosegundos. Una vez que el proceso de ablación laser comienza una parte de la energía con la que el láser incide sobre el blanco se absorbe por una pequeña cantidad del volumen, otra parte se absorbe por el material expulsado, el cual forma el plasma.

El proceso de ablación laser es determinado por tres interacciones (figura 8) (Singh y Narayan, 1990):

Interacción láser-blanco: cuando el haz del láser incide sobre la blanco los fotones se absorben por la superficie formando así, una capa de material fundido, la cual se vaporiza. La erosión del material de la superficie del blanco, depende del acoplamiento entre el haz y el sólido. El calentamiento intenso de las capas superficiales ocurre por la alta energía del laser pulsado, obteniendo así, una superficie fundida y/o evaporada.

Interacción del material evaporado y el haz del láser: el material evaporado se calienta nuevamente por los pulsos siguientes del láser que inciden, produciéndose así, colisiones electrón-ión y con esto la formación del plasma. La absorción del haz del láser en el plasma ocurre debido a un proceso de “Bremsstrahlung inverso” (la absorción de un fotón por un electrón libre). Las altas temperaturas generadas en la superficie del blanco ocasiona la emisión de muchas especies (iones, electrones, átomos neutros y moléculas) provenientes del blanco. Una vez formado, el plasma absorbe la radiación del láser por la dispersión de los electrones libres, lo que resulta en un mayor calentamiento del plasma y más interacciones entre el campo de radiación y el blanco.

Interacción plasma-sustrato: una vez formado el plasma, la energía térmica se convierte rápidamente en energía cinética, lo que resulta en velocidades altas de expansión. En consecuencia de esta expansión, el plasma genera las condiciones necesarias para lograr el depósito del material evaporado sobre el sustrato.

Para el depósito de materiales orgánicos macromoleculares, las condiciones se deben seleccionar de tal manera que la absorción sea mayor en el volumen y sólo una pequeña absorción, en el plasma. Esto permite que una mayor cantidad de material molecular se vaporice sin ningún cambio en su composición. Estas condiciones logran que, en materiales poliméricos, se transfieran las cadenas poliméricas intactas (Norton, 2007).

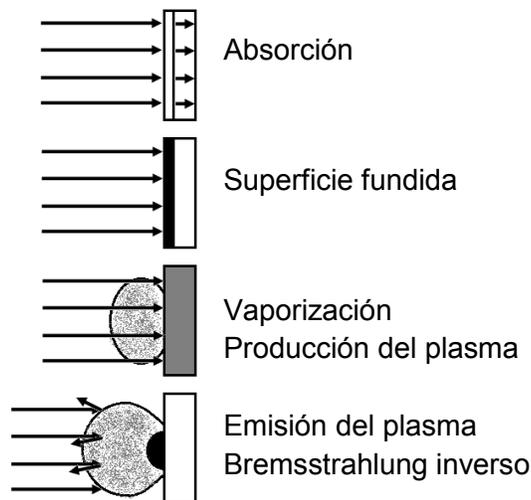


Figura 8. Representación esquemática de las interacciones del láser y el blanco durante el proceso de ablación láser.

En otras técnicas físicas, de depósito de vapor para síntesis de películas delgadas es difícil la obtención de vapor estequiométrico. Cuando se parte de elementos puros para la formación de compuestos, como sucede en otras técnicas, es necesario calibrar cada uno de ellos para conseguir la estequiometría deseada. Una de las principales ventajas de síntesis por PLD es que la composición del plasma es la misma que la del blanco, lo que facilita el depósito de películas delgadas con la estequiometría deseada. Además, en presencia de gases reactivos, promueve el crecimiento de materiales con características específicas, como composición o estructura, a través de reacciones entre el gas y el material vaporizado del blanco (Horwits, 1994). Entre las desventajas de esta técnica podemos resaltar el salpicado o “splashing”, que consiste en el depósito de gotas sobre la película y la dificultad de tener películas homogéneas en áreas grandes.

La técnica de ablación láser resulta atractiva para el depósito de materiales suaves como polímeros, materiales orgánicos e incluso materiales biológicos, ya que presenta ventajas como; la transferencia de la estequiometría del material del blanco, baja incorporación de impurezas, control de la tasa de depósito y espesores, además de poder obtener propiedades reproducibles. Una limitación en el depósito de estos materiales es la descomposición de las moléculas inducida por la luz, la que puede ocurrir durante la ablación. A pesar de esto, se ha demostrado que PLD es una técnica eficiente para obtener películas delgadas sin degradación de dichos materiales (Chrisey et al. 2003).

II.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)

Para la identificación de la fase cristalina de los materiales se utiliza, principalmente, la técnica de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés de X-Ray Diffraction), que consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos-X sobre un sólido cristalino o especie a analizar. Se utiliza una longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia entre los planos atómicos. Esto da lugar a que se generen picos de difracción, ya que los rayos-X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos-X inciden sobre ciertos planos cristalográficos a un ángulo específico, los haces dispersados se ven reforzados en vez de ser eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción (Askeland, 1998).

Los rayos-X se difractan, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg, ecuación 3. Para llegar a esta ecuación se considera el caso en donde un haz de rayos-X con longitud de onda λ incide sobre una superficie monocristalina a un ángulo θ , lo cual produce un haz difractado a un ángulo θ , ver figura 9. El haz del segundo plano de átomos viaja una distancia (ML-LN), la cual es mayor que la distancia del haz del plano superficial, como se puede observar en la figura 9. Estos dos rayos estarán en fase solamente si:

$$ML + LN = n\lambda \quad (1)$$

Ya que los dos planos de átomos están separados por una distancia interplanar d_{hkl} , se puede expresar con la ecuación:

$$ML = LN = d_{hkl} \sin\theta \quad (2)$$

Sólo se logrará la difracción cuando la diferencia de camino sea igual a un número entero de longitud de onda. Dado que tanto ML como LN son iguales a $d_{hkl} \sin\theta$, la condición para la difracción es:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

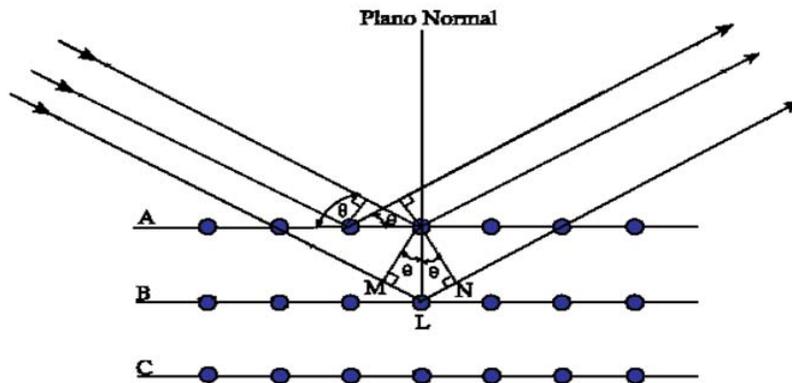


Figura 9. Esquema del fenómeno de difracción de rayos X de los átomos en un material cristalino.

La técnica de difracción de rayos X también nos permite determinar la distancia d_{hkl} , entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz, ya que θ y λ se conocen. Debido a esto es posible la identificación de la estructura observando los patrones de difracción y la composición del material. Existe una gran cantidad de patrones de difracción en las bases de datos, en donde se han identificado la mayoría de los compuestos en función del ángulo de los haces difractados y sus respectivas intensidades (Flewitt y Wild, 1994).

II.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES AUGER (AES)

La espectroscopía de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés de Auger Electron Spectroscopy) permite la identificación de la composición elemental de las superficies midiendo la energía de los electrones Auger.

El proceso inicial Auger comienza con la ionización de un átomo por medio del bombardeo de electrones. Cuando un electrón de una capa interna del átomo se expulsa deja una vacancia, esta vacancia interna se llena por un electrón secundario de una capa electrónica superior del átomo, y por la desexcitación se genera energía. Esta energía puede emitirse en forma de fotón o transferirse como energía cinética a un tercer electrón de un nivel superior. Si este electrón tiene la energía suficiente para vencer la energía de enlace y la función trabajo de la superficie, será expulsado del átomo, y es llamado electrón Auger, figura 10.

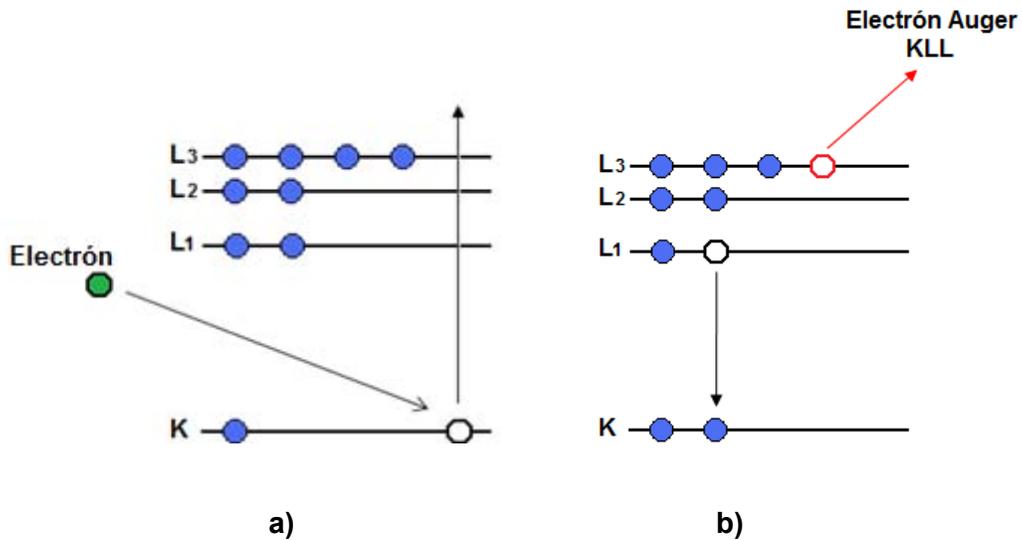


Figura 10. Esquema del proceso Auger: a) átomo ionizado de un electrón de la capa K, b) decaimiento del átomo al estado base al ocupar un electrón de mayor energía la vacancia de la capa K, emitiendo al mismo tiempo un electrón Auger KL_1L_3 .

Mientras que un fotón emitido tiene una energía exactamente igual a la diferencia de energías de los niveles entre los cuales se hace el salto del electrón, en el caso Auger el tercer electrón se lleva una diferencia de energía entre los niveles implicados, como energía cinética. Como la transferencia de energía se realizó entre niveles electrónicos bien definidos, los electrones Auger llevan esta información. Ya que los niveles energéticos son característicos para cada elemento, es posible la identificación de la composición elemental de las superficies. El análisis Auger es específico para superficies ya que electrones que provengan de capas internas de más de 5 nm tienen una mayor probabilidad de colisiones, perdiendo así sus energías características.

Como ya se mencionó, la energía del electrón Auger expulsado se determina por las energías de enlace de los electrones que toman parte en el proceso y está dada por la ecuación 4:

$$E_{Auger} = E_k(Z) - E_{L_1}(Z) - E_{L_{2,3}} - \Phi \quad (4)$$

Donde $E_{K_1}(Z)$, $E_{L_1}(Z)$ y $E_{L_{2,3}}(Z)$ son las energías de enlace de los electrones de las capas electrónicas K_1 , L_1 y $L_{2,3}$ en un átomo. Y Φ es la función trabajo. La ecuación es una simplificación ya que el átomo estará en un estado ionizado durante la transferencia de energía de las capas electrónicas externas (Flewitt y Wild, 1994).

La espectroscopia de electrones Auger, además de facilitar el análisis cualitativo de una muestra desconocida, permite la cuantificación de los elementos presentes. Para esto, se utilizan estándares conocidos para obtener factores de sensibilidad, ecuación 5.

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_j \frac{I_j}{S_j}} (100 \%) \quad (5)$$

Donde I_x es la intensidad de la transición Auger del elemento X y S_x es el factor de sensibilidad del mismo elemento de una muestra pura. La sumatoria de I_j y S_j se hace sobre todos los elementos detectados y las intensidades de estos en su estado puro respectivamente. La concentración atómica C_x se expresa en porcentaje atómico (Davis et al. 1976).

II.2.3 MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés de Scattering Electron Microscope), se utiliza para el estudio de la morfología de las superficies formando imágenes. Las imágenes se generan por la interacción de un haz de electrones con la superficie del material en estudio (Verhoeven, 1986).

Se utiliza un haz de electrones primarios, el haz se enfoca por medio de un sistema de lentes condensadores en un punto con un diámetro de 1-10 nm, el cual “barre” o recorre la superficie de la muestra.

Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales, las cuales se captan por diferentes detectores. Hay un detector que colecta los electrones emitidos y los amplifica en forma de señal de video, proporcionándonos así información acerca de la naturaleza de la muestra. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra; debido a la dependencia angular del camino recorrido de los electrones secundarios y efectos de sombreado. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV. Por otro lado, la señal de electrones retrodispersados proporciona una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico promedio. La señal de electrones retrodispersados proceden, en su mayoría, del haz incidente que rebota en el material

después de diferentes interacciones. Cuanto mayor sea el número atómico, mayor será la retrodispersión y, consecuentemente, corresponderá al área más brillante de la imagen.

II.2.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés de Termo-Gravimetric Analysis) consiste en medir la variación de la masa de una muestra por efecto del cambio de temperatura bajo una atmósfera controlada (Scoog et al. 1998). Esta variación puede ser tanto una pérdida como una ganancia en la masa. Las gráficas de los análisis TG o termogramas, generalmente, muestran el porcentaje de la pérdida de masa contra la temperatura. Estos termogramas revelan información relativa a la composición y grado de pureza, estabilidad térmica y velocidades de reacción.

El equipo para análisis termogravimétrico cuenta con cuatro partes principales; una balanza analítica, un horno, un sistema de gas de purga y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición de datos.

Las muestras se colocan en una cápsula de platino sobre la termobalanza y se suspende dentro del horno, asegurándose que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno, independientemente de los cambios de masa. El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500°C, y con velocidades de calentamiento o enfriamiento que pueden variar desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200°C/min. Las temperaturas registradas se miden, generalmente, con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Los ensayos TG se pueden realizar bajo una atmósfera inerte o reactiva, para la atmósfera reactiva se utilizan diversos gases como argón, nitrógeno u oxígeno, dependiendo el caso que se requiera y, con el sistema de gas de purga, se controla el ambiente deseado. Un microprocesador almacena, tanto los cambios de temperatura registrados por el termopar como los de masa, por la balanza, para la producción de los termogramas.

La técnica de análisis termogravimétrico es de gran importancia en la investigación de los materiales, para determinar características tales como; temperaturas de degradación, contenido de humedad absorbida en los materiales, nivel de componentes orgánicos e inorgánicos, puntos de descomposición de materiales explosivos y residuos solventes.

II.2.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La Espectroscopía Infrarroja (IR) es una técnica de caracterización de materiales, la cual permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto y, principalmente, se utiliza para compuestos orgánicos. Cuando una muestra se irradia con luz infrarroja (fotones) es capaz de transmitir, dispersar o absorber la radiación, excitando las moléculas en los estados vibracionales de alta-energía (Marcott, 1986). Esto ocurre cuando la frecuencia de vibración de las moléculas es igual a la frecuencia de vibración de la energía incidente. Ya que los fotones de luz infrarroja no tienen suficiente energía para producir transiciones electrónicas, estos pueden hacer que grupos de átomos vibren respecto a los enlaces que los unen. Estas transiciones vibracionales corresponden a distintas energías y las moléculas absorben radiación infrarroja sólo a ciertas longitudes de onda y frecuencia.

La información sobre la naturaleza de los compuestos se obtiene a partir del espectro de absorción de radiación infrarroja en el espectrofotómetro. La región del espectro IR para los análisis queda comprendida entre longitudes de onda de de 2.5 μm a 15 μm , que corresponde a 4000 cm^{-1} y 666 cm^{-1} respectivamente si se expresa en número de onda o número de ciclos (longitudes de onda) por centímetro. El espectro de infrarrojo es una representación gráfica de los valores de longitudes de onda (μm) o de frecuencia (cm^{-1}) contra los valores de porcentaje de transmitancia (%T). La absorción de la radiación IR por un compuesto a una longitud de onda dada origina un descenso en el porcentaje de transmitancia, lo que se pone en manifiesto en el espectro en forma de un pico o banda de absorción.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una gran cantidad de tipos de vibraciones. Las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos involucrados y de la fuerza de unión entre ellos. Estas vibraciones pueden ser de dos tipos; extensión y flexión. Las vibraciones por estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Mientras, las vibraciones por flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces y se dividen en cuatro tipos: de tijeras, de sacudida, de balanceo y de torsión, figura 11 (Skoog y West, 1985).

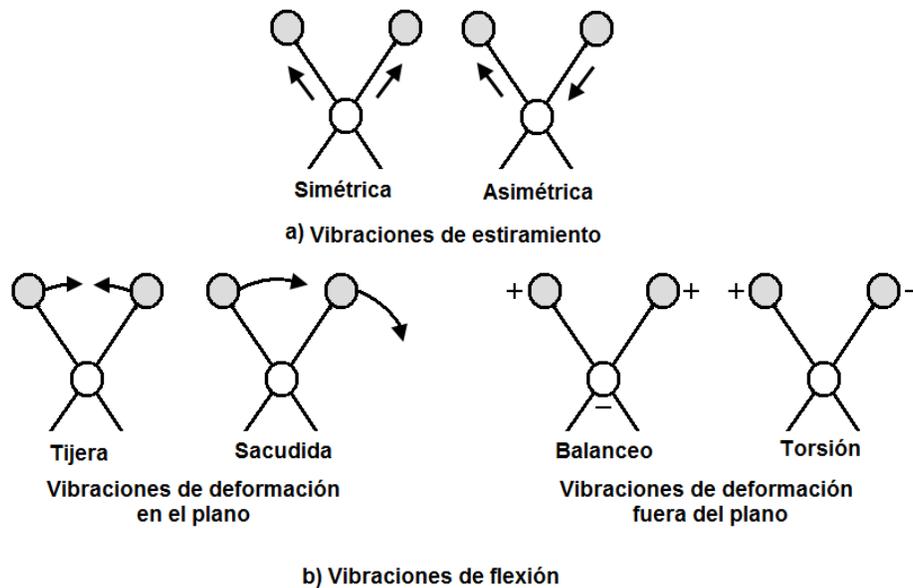


Figura 11. Tipos de vibraciones moleculares. + y - se refieren a vibraciones perpendiculares al plano del papel.

En una molécula que contiene más de dos átomos, pueden ser posibles todos los tipos de vibración mostrados en la figura 11. Además, puede haber interacción o acoplamiento de vibraciones si estas tienen enlaces con un átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones, lo que hace más difícil la interpretación de los espectros de IR.

Para que sea posible la absorción de la energía infrarroja por parte de una sustancia, es necesario que la energía que incide sobre ella sea del mismo valor que la energía de vibración que poseen las moléculas de dicha sustancia. Ya que en una molécula existen diferentes átomos que forman distintos enlaces, en el espectro de infrarrojo aparecerán bandas de absorción a distintos valores de frecuencia y longitud de onda.

La frecuencia de la vibración depende de las masas de los átomos y de la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más lentamente que los más ligeros. En un grupo de enlaces con energías de enlace similares, la frecuencia disminuye al aumentar la masa atómica. Los enlaces más fuertes, generalmente, son más rígidos, y es necesaria una mayor fuerza para alejarlos o comprimirlos. En un grupo de átomos que tengan masas similares, la frecuencia aumenta al aumentar la energía de enlace, los enlaces más fuertes, generalmente, vibran más de prisa que los enlaces más débiles. El espectro

de IR contiene muchas absorciones diferentes, no solamente una absorción por cada enlace, sino que muchas absorciones son debidas a las vibraciones de tensión de toda la molécula o a las vibraciones de flexión o deformación.

Los análisis de espectroscopía infrarroja se llevaron a cabo en el modo de transmisión, esto es, transmitiendo luz a través de la muestra, midiendo la intensidad de la luz por medio de un detector, y comparándolo con la intensidad del haz obtenido cuando no hay muestra, todo como función de la longitud de onda infrarroja, figura 12.

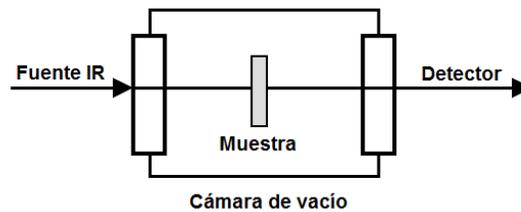


Figura 12. Esquema de la técnica de Espectroscopía Infrarroja Transmisión-Absorción para análisis de superficies.

II.2.6 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM)

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés de Transmission Electron Microscopy) está construido alrededor de la columna de electrones, la cual se divide en dos partes principales; el cañón de electrones o fuente de electrones de alta energía y las lentes electromagnéticas. Estas últimas se encargan de controlar el haz de electrones y generar la imagen (Romig, 1986).

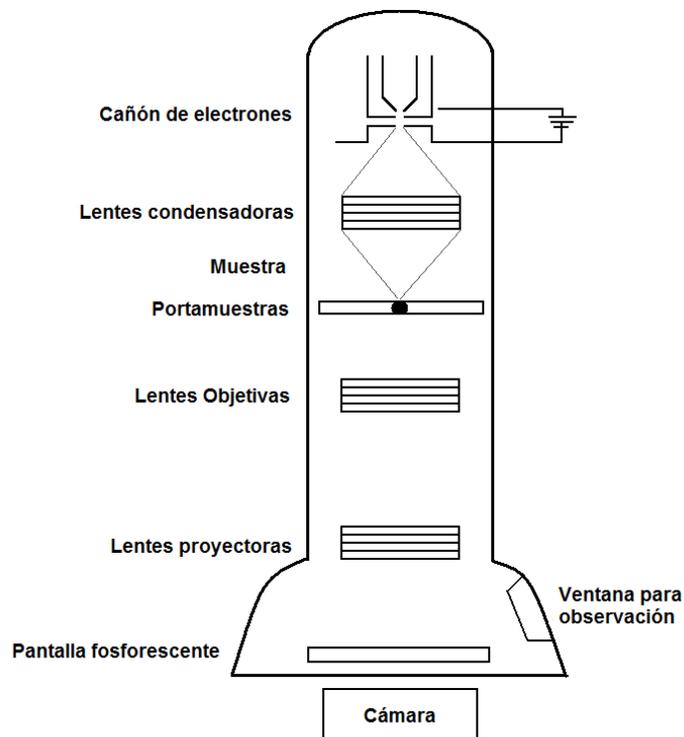


Figura 13. Representación esquemática del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

El cañón de electrones consiste de un filamento, usualmente de tungsteno o un cristal de hexaboruro de lantano, el cual se calienta por la aplicación de una corriente eléctrica para la producción de los electrones. Se producen, así, un haz de electrones que pasa a través de un sistema de lentes condensadoras para la formación del haz inicial, para enfocarse sobre la muestra. Los electrones que inciden sobre la muestra pueden experimentar cualquiera de varias interacciones. Una de estas interacciones es la difracción de los electrones debido al arreglo periódico de los planos atómicos en una muestra, lo que produce el contraste que permite la observación de los detalles estructurales en materiales cristalinos. Los electrones que pasan a través del cristal delgado sin ser difractados se llaman electrones transmitidos. Los electrones transmitidos se enfocan por un sistema de formación de imagen, el cual consiste en una serie de lentes objetivas que se encuentran después de la muestra. Las lentes objetivas enfocan el haz, los electrones se canalizan a través de una apertura y se proyectan sobre la pantalla fluorescente por la acción de los lentes proyectores para su visualización. La imagen se puede capturar por una cámara Polaroid o digital, figura 13.

El TEM tiene tres modos principales de operación (Heinrich, 2008):

1. En el modo normal de imágenes, un área de la muestra es irradiada con electrones para la formación de una imagen, la cual, a su vez, se amplifica por el sistema de formación de imagen. En este modo se proyecta una imagen directa de la estructura cristalina, la cual se llama microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Las imágenes formadas usando solamente electrones transmitidos se conocen como imágenes de campo claro, mientras que las imágenes formadas usando haces difractados se conocen como imágenes de campo oscuro.
2. En el modo de barrido del TEM (STEM) el haz de electrones, formado por el sistema condensador, barre una parte de la muestra, y se mide la intensidad de los electrones dispersos a diferentes ángulos en función de la posición del haz de electrones.
3. En el modo de difracción se obtienen patrones de difracción. El análisis de estos patrones proporcionan información de los parámetros de red, simetrías del cristal y arreglos de los átomos en una celda unitaria de un cristal.

Para la observación de imágenes por medio del TEM es necesario contar con muestras que sean transparentes a los electrones, por ello se requieren espesores menores de 100 nm (Hornyak et al. 2009), incluso menores de 10 nm cuando se quieren obtener micrografías de alta resolución. Debido a esto, la preparación de las muestras es muy importante para obtener imágenes de calidad, lo que a menudo representa un verdadero desafío ya que durante el proceso de preparación se enfrenta con diversos problemas como; desgaste heterogéneo de diferentes fases, contaminación en la superficie, daños por radiación y cambios químicos y estructurales.

Existen varios métodos para la preparación de las muestras, los cuales tienen en común el corte y adelgazamiento de muestras de un material en bulto que resultan de lugares arbitrarios del material. La técnica de Haz de Iones Enfocados (FIB, por sus siglas en inglés de Focused Ion Beam), permite preparar láminas delgadas para TEM de áreas específicas del material.

II.2.7 HAZ DE IONES ENFOCADOS (FIB)

La técnica de Haz de Iones Enfocados (FIB) es útil para obtener la sección transversal de muestras para observar mediante TEM. La gran ventaja de esta técnica es la preparación localizada, que permite un análisis selectivo de regiones específicas de dispositivos o de muestras con interfaces críticas y recubrimientos (Krivanek, 2003).

El sistema FIB opera de una forma muy similar al microscopio electrónico de barrido, pero utiliza iones de Ga en lugar de electrones. Una fuente de iones de metal líquido proporciona átomos de Ga. El Ga líquido está en contacto con un filamento de tungsteno, al mojarse la punta del filamento con el Ga líquido y al aplicarle un alto voltaje induce un campo eléctrico alto, formándose así, un cono de átomos de Ga sobre la punta, estos átomos se ionizan y emiten. Un conjunto de lentes magnéticas enfocan los iones permitiendo el barrido del haz de iones sobre un área específica. El haz de iones puede ser utilizado para la erosión o depósito localizado, o bien, para la formación de imágenes. Ya que los iones de Ga, además de remover los átomos de la superficie de la muestra, también emiten electrones secundarios, éstos pueden ser colectados por un detector, lo que permite obtener imágenes durante la exploración de la muestra y el proceso de desbaste (Heinrich, 2008).

Los iones de Ga con una energía de unas decenas de keV golpean la muestra y evaporan el material. De esta manera, el material se remueve de lugares específicos usando un haz de diferentes diámetros. Para proteger el área de interés de la muestra se deposita una capa de carbón mediante la inyección de un gas organometálico. La aguja de inyección se posiciona cerca de la región de muestra que se desea recubrir y, el haz de iones de Ga descompone el gas, depositándose una película de C.

El primer paso para la preparación de muestras para TEM consiste en cortar la muestra por medio del haz de iones de Ga con dimensiones de $3 \times 18 \mu\text{m}$ y $4 \mu\text{m}$ de espesor. Se realizan varios cortes dejando una pequeña parte de la muestra sujeta al resto del material. Se utiliza un nanomanipulador para aproximar una aguja de tungsteno a la región del corte. Con soldadura de C se pega la muestra a la punta de la aguja y se realiza el último corte, dejando a la muestra libre del resto del material. La aguja se retira y la muestra se coloca sobre la rejilla donde se pega nuevamente con soldadura de C y se corta por el extremo sujeta a la punta. Parte de este proceso, se puede observar en la figura 14.

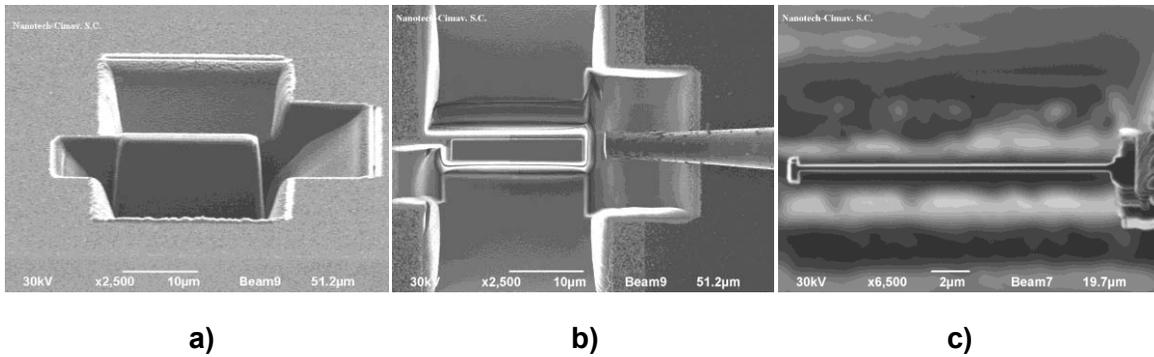


Figura 14. Diferentes pasos del proceso de preparación de muestras para TEM. a) corte de los lados para formar la sección delgada. b) introducción de la aguja de tungsteno para mover la muestra hacia la rejilla. c) vista de la muestra durante el pulido fino.

Una vez colocada la muestra en la rejilla comienza la primera etapa de adelgazamiento, con una corriente pequeña se pule la muestra hasta obtener una membrana de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de espesor, el cual es el espesor nominal recomendado para proceder al siguiente paso en la preparación. En la etapa de pulido fino la corriente del haz se reduce y la muestra se pule por ambos lados, en esta etapa la muestra puede alcanzar un espesor mínimo de hasta 50 nm .

II.2.8 MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés de Atomic Force Microscopy) permite estudiar la morfología de la superficie de diversos materiales. El principio de operación del AFM se basa en la interacción entre la punta y la superficie de la muestra. Para esto cuenta con dos componentes principales; una sonda, que consiste en una punta afilada con un radio de curvatura de unos cuantos nanómetros y un sistema de nanodesplazamiento que permitirá hacer un barrido sobre la superficie, posicionando la punta sobre la muestra, tanto lateral como verticalmente.

Al aproximar la punta a los átomos de la superficie, pueden aparecer varias fuerzas de interacción dependiendo de la distancia interatómica, como consecuencia de la proximidad a la que se encuentran ambos materiales, las cuales incluyen; fuerzas de Van der Waals, electrostáticas, magnéticas o fuerzas de repulsión iónicas (Bandyopadhyay et. al. 2008). Dichas fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver.

El cantiléver funciona como una micro-palanca; por un extremo está sujeto a una estructura y, por el otro, está libre, de forma que pueda oscilar. En el extremo libre del cantiléver está posicionada la punta que se utiliza como sonda, siguiendo cualquier cambio en la topografía. Si la punta está cerca, estas fuerzas serán repulsivas y, por lo tanto, habrá repulsión de las nubes electrónicas entre los átomos de la superficie y la punta, por esto depende intensamente de la distancia. Para poder observar esta deflexión y llevarlo a una imagen se hace incidir un rayo láser sobre la parte superior del cantiléver, con lo que veremos que el haz reflejado en la superficie de la palanca se mueve hacia un lado o hacia otro, según las fuerzas sean atractivas o repulsivas. Simultáneamente, un detector mide esta deflexión, generándose, así, imágenes topográficas de la superficie a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra (Martín et al. 2009), figura 15.

Además del cantiléver y la punta, una parte fundamental para este microscopio es el sistema de nanodesplazamiento. Este desplazamiento preciso se consigue mediante un piezoeléctrico. El material piezoeléctrico posee la propiedad de deformarse cuando se le aplica una diferencia de potencial, cambiando de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Al aplicarse un voltaje de corriente alterna en cierta dirección se produce un movimiento de “barrido”, lo que permite observar la imagen al momento de estudiarse la superficie.

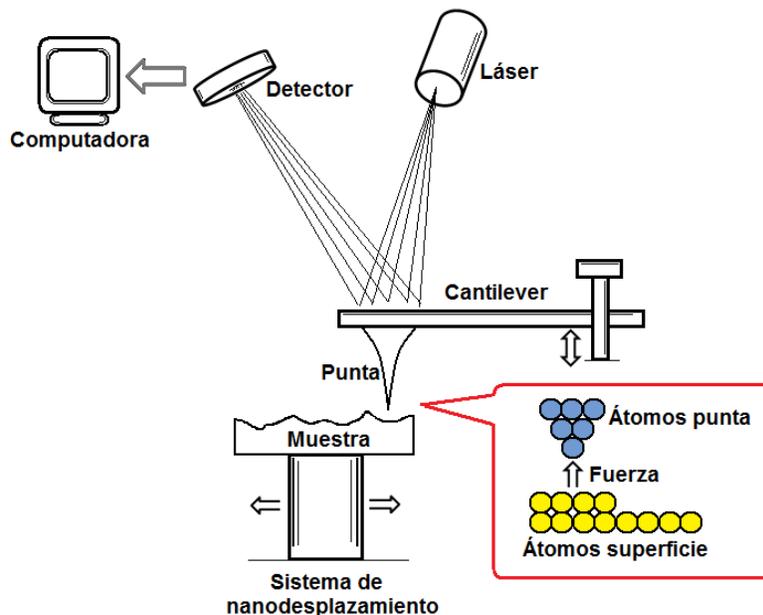


Figura 15. Representación esquemática del Microscopio Electrónico de Fuerza Atómica (AFM).

II.2.9 NANOINDENTACIÓN

El equipo de nanoindentación es similar al AFM. Utiliza un indentador o punta de diamante en forma piramidal de tres lados, llamada Berkovich, la cual está montada sobre un cantiléver. Al igual que en AFM, un piezoeléctrico mueve la muestra en tres direcciones para su análisis.

El ensayo de indentación consiste en presionar un indentador sobre un material, dejando una impresión sobre su superficie, como se muestra en la figura 16 (Meza et al. 2006). La punta penetra la superficie de la muestra bajo una carga y la variación correspondiente de la carga en función del desplazamiento monitorea durante la etapa de carga y descarga de la indentación. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella impresa, se pueden calcular dos propiedades de los materiales; dureza y módulo elástico.

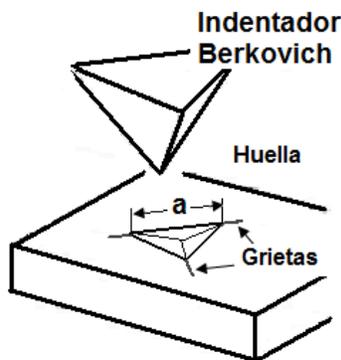


Figura 16. Representación esquemática de una huella en forma piramidal producida al aplicar una carga sobre un material por medio de un indentador Berkovich.

La teoría desarrollada para el cálculo de dureza (H) y módulo elástico (E) mediante ensayos de nanoindentación supone que el material es idealmente elastoplástico y que el material se hunde alrededor del indentador, como se muestra en la figura 17 (a) (Oliver y Pharr, 1992). Un material elastoplástico es aquel que tiene propiedades tanto elásticas como plásticas.

En la figura 17 (a) se muestra la sección transversal de una huella dejada por indentación y se identifican los parámetros utilizados para el análisis, donde h es el desplazamiento total de cualquier momento durante la indentación, h_c es la profundidad de contacto y h_s es el desplazamiento de la superficie alrededor del perímetro de contacto. Este desplazamiento se ocasiona por la deformación, formula 6.

$$h = h_c + h_s \quad (6)$$

Durante la carga máxima de indentación, la carga y la deformación son P_m y h_m , respectivamente. El radio de contacto del círculo, para una punta cónica, es a . La profundidad residual, h_f , es el desplazamiento permanente dejado por la impresión plástica después de remover completamente el indentador de la superficie.

Los parámetros necesarios para determinar la dureza y el modulo elástico se muestran en la figura 17 (b). Los tres parámetros fundamentales son; la carga máxima (P_m), la profundidad de penetración máxima (h_m) y la rigidez de contacto al inicio de la descarga (Oliver y Pharr, 1992).

En la figura 17 (b) se muestra una curva típica de indentación de carga, P , contra profundidad, h . Cuando el indentador se ha presionado contra la superficie, el material se deforma plásticamente, seguido por una deformación elástica (Freud et al. 2003). La deformación elástica deja una deformación permanente en el material, manifestándose en una impresión con la forma del indentador sobre la superficie, figura 17 (a). Cuando el indentador se retira de la carga máxima, P_m , solamente una porción elástica del desplazamiento es recuperado del valor máximo de h_m .

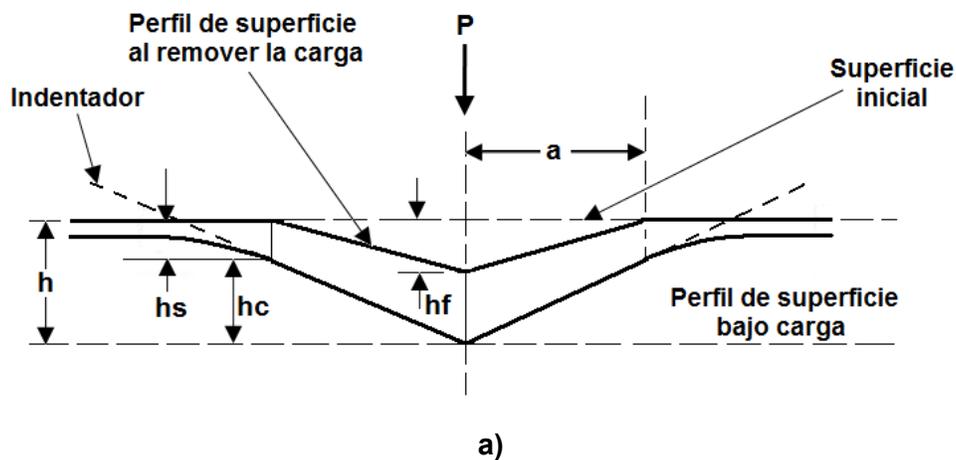
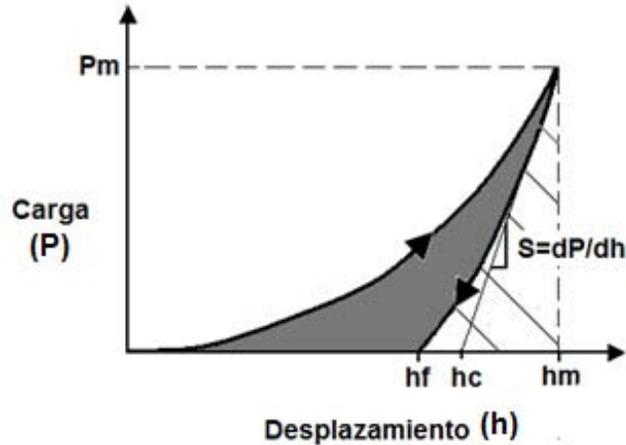


Figura 17. Continua



b)

Figura 17. a) Representación esquemática de la sección transversal de la huella producida por la indentación (durante y después de la aplicación de la carga). b) Curva de carga-desplazamiento producida durante el contacto, P_m y h_m .

A partir de esta curva carga-desplazamiento se obtiene la rigidez de contacto en la descarga definida por:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (7)$$

Midiendo la pendiente de la curva de descarga, si el área de contacto con la carga máxima se puede medir de forma independiente, es posible determinar el módulo elástico reducido, E_r . El módulo de elasticidad reducido del material indentado se puede calcular con la siguiente ecuación (Oliver y Pharr, 1992):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{dP}{dh} \frac{1}{A_c} \quad (8)$$

Simplificando la ecuación para E , tenemos:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{A_c} \quad (9)$$

Donde A_c es el área de contacto y se determina por la geometría del indentador y la profundidad de contacto, h_c .

La dureza de un material se define como la presión promedio que soporta un material al estar sometido a una carga. Por lo tanto, la dureza se calcula dividiendo la carga máxima entre en área proyectada de contacto, A. De la curva de carga-descarga, la dureza se puede obtener de la carga máxima como (Oliver y Pharr, 1992):

$$H = \frac{P_m}{A} \quad (10)$$

Después de retirar la carga durante el ensayo de indentación, una parte de la deformación se recupera, lo cual se conoce como recuperación elástica. Tal como se mencionó en las gráficas de carga-descarga se puede observar la penetración máxima durante la indentación (h_m) y la deformación remanente después de haber retirado la carga de indentación (h_f). Estos parámetros son necesarios para el cálculo de la recuperación elástica (We), como muestra la ecuación 11.

$$We = \frac{h_m + h_f}{h_m} * 100 \quad (11)$$

El porcentaje de recuperación elástica nos da una idea más directa del tipo de comportamiento, elástico o plástico, que tiene el material. Un valor alto de esta cantidad indica un comportamiento elástico, mientras que el comportamiento plástico se da en el caso contrario. Un porcentaje de recuperación elástica del 100% indica que el material se recupera totalmente de la deformación, y no quedaría huella visible. Mientras que una recuperación elástica del 0% indicaría un material en el que toda la deformación introducida es permanente pues la recuperación es nula.

Los valores de H y Er permiten calcular la relación H^3/Er^2 , que nos da información de la resistencia de los materiales a la deformación plástica (Tsui et al. 1995). Conforme aumenta la relación H^3/Er^2 aumenta la resistencia a la deformación plástica, lo que permitirá a un material estar bajo una mayor carga antes de sobrepasar su límite de cedencia. Lo anterior nos indica que la probabilidad de la deformación plástica se reduce en materiales con alta dureza y bajo módulo elástico.

II.2.9.1 ERRORES EN LAS MEDIDAS DE NANOINDENTACIÓN

Para ensayos de nanoindentación realizados en películas delgadas es necesario tener especial cuidado con los espesores de los recubrimientos, ya que los valores de dureza y módulo elástico dependen no sólo de las propiedades de los recubrimientos, sino que están afectados también por las propiedades del sustrato sobre el que se depositan. Si no se hace un análisis adecuado, los valores pueden ser erróneos.

No es necesario que la indentación penetre hasta alcanzar el sustrato para notar sus efectos en la medida. Se sabe empíricamente que la profundidad de indentación debe de ser entre el 10 y 20% del grosor del recubrimiento para obtener una medida de las propiedades verdaderas de la película y, de esta forma, esté libre de los efectos del sustrato. Esto se debe a que la deformación del material ocurre por debajo de la profundidad de contacto, en la región en la que las tensiones son mayores, figura 18 (Tabor, 1951). A medida que se aumenta la profundidad de penetración durante el ensayo, se van haciendo más evidentes los efectos del sustrato.

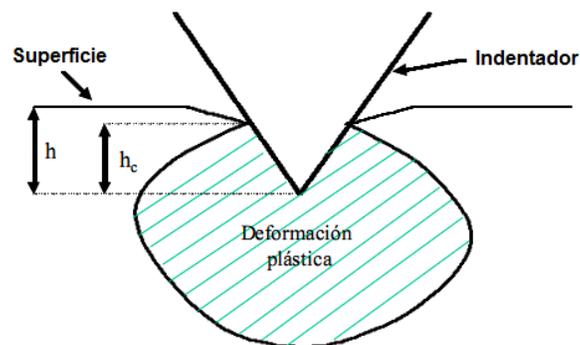


Figura 18. Deformación plástica inducida por el indentador.

Como se puede observar en la figura 18, la deformación plástica que se imprime dentro del material durante la indentación afecta no sólo el área en contacto con el indentador, sino que la profundidad de la región de la muestra afectada por la deformación plástica es unas tres veces superior al valor de la profundidad de contacto (Pharr y Oliver, 1992). Esto se debe a que las mayores tensiones inducidas durante el proceso de indentación, en contra de lo que se podría pensar, no ocurren en la región de contacto entre la punta y la muestra, sino por debajo de esta zona (Tabor, 1951).

CAPÍTULO III

III. MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 MATERIALES

Los biomateriales incluyen cualquier material natural o sintético que sea compatible con tejidos vivos o fluidos biológicos. Sin embargo, ciertas características físicas y químicas hacen que algunos materiales sean mejores que otros para aplicaciones biológicas. Para este trabajo se seleccionó el nitruro de zirconio (ZrN) como material cerámico y polimetilmetacrilato (PMMA) como material orgánico para la síntesis de los materiales compósitos bioinspirados.

El nitruro de zirconio ha atraído el interés por sus excelentes propiedades biocompatibles, además de que cuenta con otras propiedades importantes como; alta dureza, excelente resistencia a la corrosión, buena lubricidad y propiedades dúctiles, lo que lo hacen un material potencial para usos de ingeniería biomédica (Xin et al. 2009). Algunas de las aplicaciones más importantes del ZrN son para el recubrimiento de implantes y materiales de laboratorio. Por otro lado, un gran número de estudios han demostrado la exitosa síntesis de películas delgadas con propiedades específicas de ZrN por medio de evaporación catódica reactiva (Larijani et al. 2006) (Hu et al. 2003). Por estas dos razones se seleccionó el ZrN como el material cerámico para la síntesis de los nanocompósitos.

Por otra parte, el PMMA es un biopolímero con un gran número de aplicaciones, entre las más importantes se pueden mencionar; el uso del PMMA como cemento para huesos,

bombas y membranas de sangre, implantes oculares y lentes de contacto (Kalita. S.J., 2008). Una ventaja que ofrece el PMMA sobre otros polímeros es su exitosa síntesis en forma de películas delgadas por medio de la técnica de ablación láser. Aunque para algunos polímeros la estructura química cambia durante el proceso de ablación láser, se ha demostrado que el crecimiento de películas de PMMA se puede llevar a cabo sin ninguna degradación del polímero (Lösekrug et al. 2007) (Cristescu et al. 2003).

III.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.2.1 CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO

La síntesis de las películas de ZrN, PMMA y compósitos multicapas ZrN/PMMA se llevaron a cabo dentro de una cámara de vacío de acero inoxidable, en la cual se acoplaron dos técnicas de síntesis para películas delgadas por métodos físicos. Por un lado, el sistema cuenta con un magnetrón de corriente directa (DC) para evaporación catódica reactiva modelo mini-MAK de la compañía US Inc. de 3.3 cm de diámetro y, por otro lado, una ventana de cuarzo por donde entra el láser utilizado en la técnica de PLD. Para esto, se utilizó un laser excímero KrF, modelo LEXtra 200 de la compañía Lambda Physik. ($\lambda=248$ nm, duración del pulso de 20 ns), figura 19.

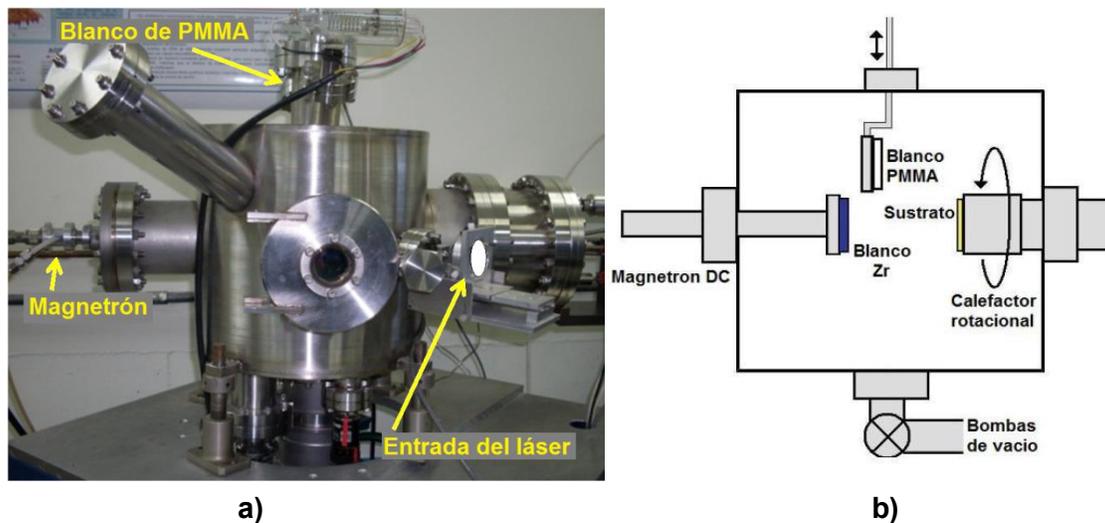


Figura 19. a) Cámara de vacío para síntesis de películas delgadas con las técnicas de evaporación catódica reactiva y ablación láser. b) dibujo esquemático del interior de la cámara de síntesis.

III.2.2 SÍNTESIS DE NANOCOMPÓSITOS MULTICAPAS ZrN/PMMA

La síntesis de los nanocompósitos multicapas ZrN/PMMA se llevó a cabo en 3 etapas: primero fue necesario estudiar el comportamiento de materiales orgánicos depositados por ablación láser. Ya que los polímeros se degradan fácilmente con el aumento de la temperatura, fue fundamental encontrar los parámetros adecuados para el crecimiento de las películas y la temperatura óptima de trabajo para el PMMA, sin ocasionar cambio químico alguno. El segundo paso fue obtener las condiciones óptimas para el crecimiento de las películas cerámicas de ZrN por evaporización catódica reactiva. Por último, se sintetizaron los nanocompósitos multicapas ZrN/PMMA combinando las condiciones encontradas previamente para ambos materiales.

Para la síntesis de las películas de PMMA se utilizó la técnica de ablación láser; donde el haz de láser pulsado se enfoca por medio de una lente y se introduce a la cámara de depósito a través de una ventana de cuarzo incidiendo sobre el blanco de PMMA, figura 20 (b). La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 5 cm, además se utilizó una energía de 80 mJ. Como blanco se utilizó una pastilla de PMMA de alta pureza (Goodfellow, medical grade). El material vaporizado se depositó sobre sustratos de Si (100). Durante el crecimiento se introdujo gas de argón dentro de la cámara para obtener una presión constante de 5 mTorr durante toda la síntesis. Se depositaron películas delgadas de PMMA a diferentes temperaturas con la finalidad de seleccionar las condiciones óptimas para el crecimiento de depósitos lisos, sin ocasionar cambios estructurales en el polímero. Esto se realizó haciendo un barrido de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 200°C.

El crecimiento de las películas delgadas de ZrN se realizó por medio de evaporación catódica reactiva, figura 20 (a). Para esto, se utilizó un blanco de Zr con una pureza de 99.98%. Se utilizó argón como gas de trabajo y nitrógeno como gas reactivo, ambos gases con una pureza del 99.99%. Las películas se depositaron sobre sustratos de Si (100) con una distancia entre el blanco y el sustrato de 7.5 cm, además de una potencia de 100 W, el tiempo de depósito vario dependiendo del espesor de cada muestra. Los gases se introdujeron por medio de controladores de flujo independientes para cada gas. Se trabajó con un flujo de gas de argón de $F(\text{Ar})= 3.8$ sccm y de nitrógeno de $F(\text{N}_2)= 0.8$ sccm, manteniendo una presión constante de 2 mTorr durante todo el crecimiento de las películas. Con estos flujos se consiguió una mezcla de los gases ($\text{Ar}+\text{N}_2$) de 83% Ar y 17% N_2 , los cuales favorecen el crecimiento de ZrN cúbico con una orientación cristalina

preferencial en el plano (111) (Larijani et al. 2006) y (Pelleg et al. 2007). Para ambos casos, los sustratos de Si se limpiaron previamente con alcohol y acetona por ultrasonido.

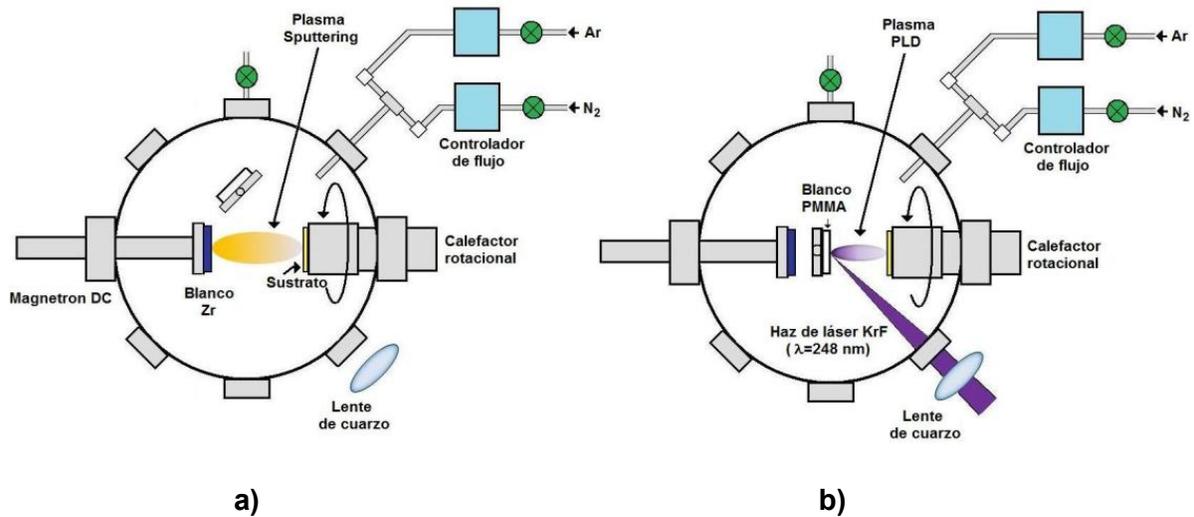


Figura 20. Esquema representativo de la vista superior de la cámara de síntesis durante; a) síntesis de películas delgadas de ZrN por medio de evaporación catódica reactiva. b) síntesis de películas delgadas de PMMA por medio de ablación láser.

Los depósitos de los compósitos multicapas ZrN/PMMA se realizaron simultáneamente dentro de la misma cámara de vacío sin pérdida de la presión base. Debido que el sistema de vacío consta de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular, se obtuvo una presión base de 1×10^{-5} Torr. Dentro de la cámara se colocaron ambos blancos; el blanco de Zr estaba fijo en el magnetrón, mientras que el blanco de PMMA se colocó en una barra retráctil para acercarlo durante el depósito del PMMA y ocultarlo durante el crecimiento de las películas de ZrN y, así, evitar su contaminación. La síntesis de los compósitos se hizo sobre sustratos de Si (100), los cuales se colocaron en un calefactor rotatorio a 200°C , con el fin de conseguir películas homogéneas (a discutir en la sección IV.1).

III.2.3 CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS MULTICAPAS ZrN/PMMA

Las propiedades térmicas del PMMA se obtuvieron mediante un análisis termogravimétrico, con el que se determinó la temperatura de descomposición del polímero y los intervalos de temperatura en que no se ocasiona ninguna degradación. Para el análisis se utilizó un fragmento del blanco de PMMA, el cual se calentó desde temperatura ambiente hasta 500°C, con un calentamiento constante de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno. Dicho análisis se realizó en un equipo TA Instruments QT 600.

El análisis molecular de las películas de PMMA se estudió por espectroscopía infrarroja en un equipo Bruker Tensor 27 por la técnica de Transmisión-Absorción.

La estructura cristalina y composición química de las películas de ZrN se determinaron por difracción de rayos-X y espectroscopía de electrones Auger, respectivamente. El análisis de difracción de rayos-X se llevo a cabo en un difractómetro marca Philips X'Pert, el cual emite radiación $K\alpha$ de Cu. Se realizaron barridos en 2θ de 20° a 80° utilizando la configuración Bragg-Brentano, que consiste en mantener el ángulo de incidencia igual al ángulo del haz difractado. Para el análisis por espectroscopía de electrones Auger se utilizó un equipo marca Perkin Elmer modelo SAM PHI-595.

La morfología de las películas delgadas de ambos materiales; ZrN y PMMA se estudió por medio de microscopía electrónica de barrido en un equipo marca JEOL JSM-5300 y microscopía de fuerza atómica en un equipo NanoScope-TriboScope de la marca Hysitron. La rugosidad se calculó a partir de imágenes tomadas por AFM con el software WSxM Image Browser. La rugosidad cuadrática media, RMS, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$Rq = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}|^2 \right]^{1/2} \quad (12)$$

Donde: N es el número de datos de alturas de la superficie, Z_i son los valores de alturas de la superficie y \bar{Z} es la altura media.

Por otro lado, la morfología de las películas multicapas ZrN/PMMA y la interface entre el cerámico y el polímero se estudió por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se utilizó un equipo TEM de la marca JEM-2200FS por el modo de barrido (STEM). Para la preparación de dichas muestras se utilizó el procedimiento descrito anteriormente (sección II.2.7) por FIB, en un equipo JEM-9320FIB.

La caracterización de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos sintetizados ZrN/PMMA se realizó por la técnica de nanoindentación en un equipo Hysitron-Ubil con una punta de diamante tipo Berkovich. Para cada muestra se hicieron 25 indentaciones aplicando cargas de 500 a 9,500 μN . De esta forma se obtuvieron curvas de carga-descarga, por medio de las cuales se calculó la dureza, el módulo elástico reducido y la recuperación elástica de los materiales sintetizados. El ensayo de nanoindentación resulta ser un método muy efectivo para el estudio del comportamiento mecánico de películas delgadas.

CAPÍTULO IV

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la sección III.2.2 se describió que la síntesis de los nanocompósitos multicapas ZrN/PMMA bioinspirados se realizó en tres etapas, por lo tanto este capítulo se divide de la misma forma. Primero se presentarán los resultados obtenidos durante el estudio independiente del PMMA, seguido por la caracterización de películas delgadas de ZrN y, por último, se mostrarán los resultados de las películas multicapas ZrN/PMMA.

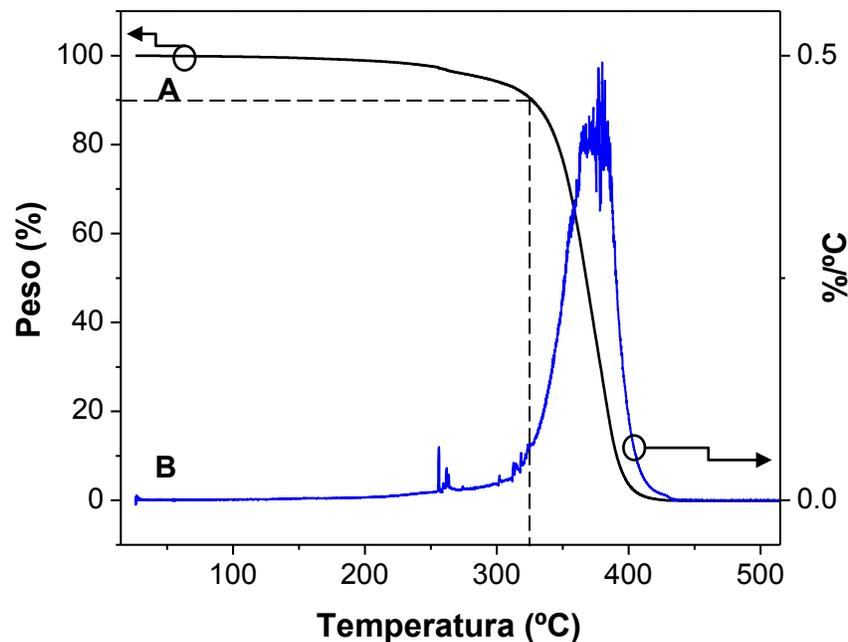
IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE PMMA

IV.1.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

La estabilidad térmica del PMMA se determinó por un análisis termogravimétrico. Los resultados se muestran en la figura 21, la línea A (TG) indica el porcentaje de la pérdida de peso contra la temperatura, mientras que la línea B representa la derivada de la curva de TG (%/°C) e indica la desgasificación de las especies volátiles.

El PMMA presenta dos reacciones principales de degradación, que se pueden analizar a partir de la derivada de TG en el termograma. La primera reacción, a bajas temperaturas, ocurre por el rompimiento de los enlaces dobles que finalizan las cadenas poliméricas. La segunda reacción, a altas temperaturas, ocurre por el rompimiento al azar de los enlaces que unen a las moléculas (Jellinek y Lunch, 1968). Los picos en la línea derivada indican las temperaturas de activación para las transformaciones químicas, como la desgasificación de hidrocarburos (Dubos et al. 2000).

En la figura 21 se observa que la pérdida de peso inicial ocurre a los 259°C por el rompimiento de los enlaces dobles inestables. Debido a esto, se puede determinar que el PMMA presenta alta estabilidad química hasta los 250°C, ya que por encima de esta temperatura el polímero se degrada bruscamente. Por lo tanto, se asegura que trabajando a temperaturas por debajo de los 250 °C no se afectarán las propiedades del polímero.



Deriv

Figura 21. Termograma del blanco de PMMA. La línea A (TG) indica el porcentaje de la pérdida de peso contra la temperatura. La línea B representa la derivada de la curva de TG e indica la desgasificación de las especies volátiles.

A partir del análisis termogravimétrico se seleccionaron 3 temperaturas de trabajo para el depósito de las películas delgadas de PMMA: 25, 110 y 200°C. Dichas temperaturas se seleccionaron por las siguientes razones: se tomó $T_S=25^\circ\text{C}$ ya que es la temperatura en donde el polímero sólo estará afectado por la interacción con el láser. $T_S=110^\circ\text{C}$ se eligió ya que la temperatura de transición vítrea (T_g) del PMMA es de 105°C (Wunderlich, 1999). Por lo tanto, se seleccionó una temperatura cercana a T_g en donde el polímero ha dejado de ser rígido y se ha reblandecido. Por otro lado, $T_S=200^\circ\text{C}$ se seleccionó ya que aunque es una temperatura alta, el polímero no ha sufrido transformación química alguna.

La síntesis de las películas a diferentes temperaturas se realizó con la finalidad de seleccionar las condiciones óptimas para el crecimiento de depósitos lisos, pero sin ocasionar cambios estructurales en las moléculas del polímero.

IV.1.2 ANÁLISIS MOLECULAR POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

Se empleó espectroscopía infrarroja para caracterizar las películas delgadas de PMMA, con la finalidad de estudiar el comportamiento de las moléculas después de haber sido sometidas a la acción de la temperatura y de la ablación láser.

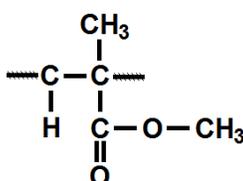
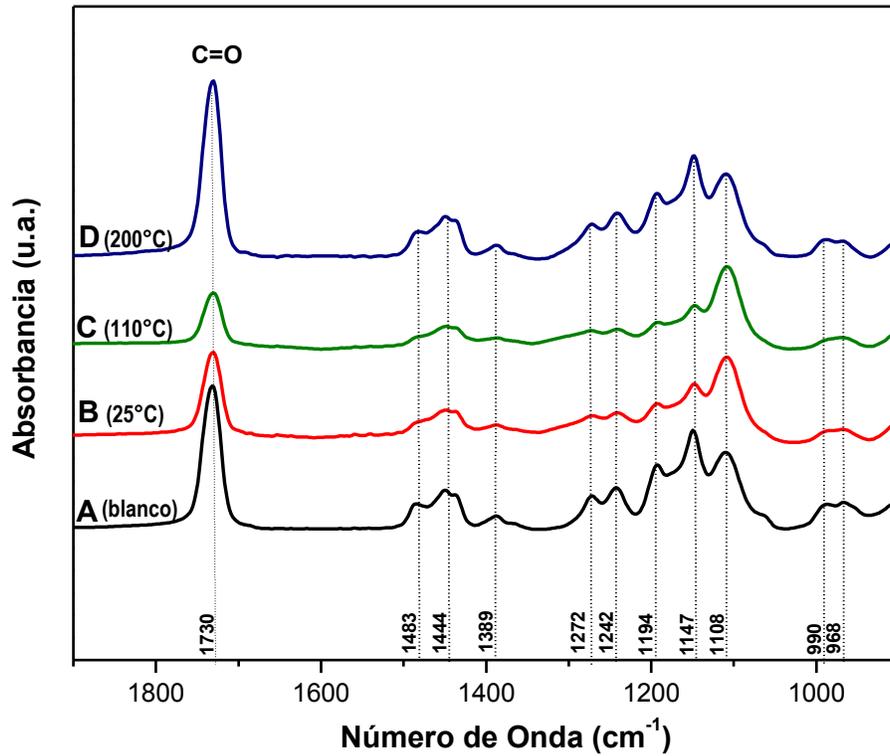


Figura 22. Monómero del Polimetilmetacrilato, PMMA.

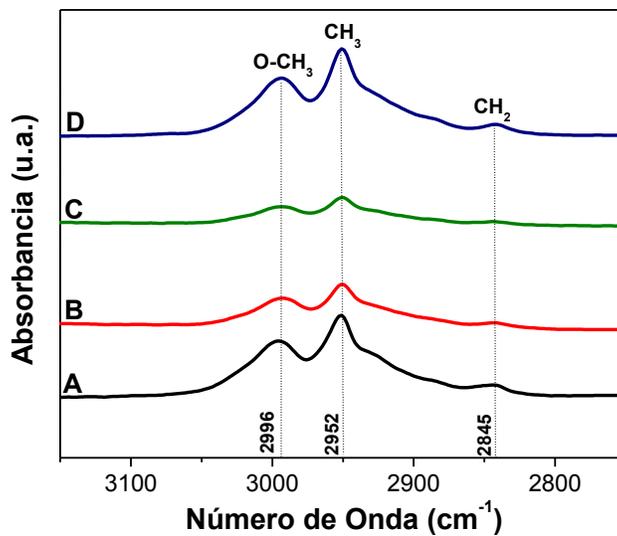
La estructura química del PMMA se representa en la figura 22, en donde se distinguen los enlaces químicos presentes en dicha molécula. En la figura 23 se presenta el espectro IR de las películas delgadas de PMMA, y se señalan las bandas de absorción de los grupos funcionales presentes en la muestras. La línea A representa al PMMA en bulto (blanco). Las líneas B, C y D representan a las películas delgadas depositadas a 25, 110 y 200°C, respectivamente. Se puede observar las bandas de absorción presentes en el PMMA; el grupo carbonilo C=O aparece alrededor de 1730 cm^{-1} , las bandas de absorción en 1272, 1242, 1194 y 1147 cm^{-1} corresponden al grupo C-O. Las absorciones alrededor de 1440 y 1480 cm^{-1} son características de las vibraciones de los enlaces C-CH₃ y C-CH₂, mientras que las vibraciones del enlace C-H se encuentran entre 970 y 1100 cm^{-1} , por otro lado, las vibraciones del enlace O-CH₃ aparece a 2996 cm^{-1} , tal como se muestra en la figura 23 (Namouchi et al. 2009) (Schulz et al. 2001).

Al comparar los espectros obtenidos del blanco de PMMA con respecto a los espectros de las películas delgadas sintetizadas, se observa que no existen diferencias entre las muestras depositadas por PLD y el blanco de PMMA. Aun cuando no es objetivo de este trabajo el análisis de las moléculas de PMMA dentro de los depósitos, se puede determinar que no existen cambios químicos importantes dentro de las moléculas del

polímero en las películas delgadas. Lo anterior indica que el PMMA ha conservado su estructura original aun cuando ha sido sometido a la ablación láser y al aumento de temperatura. La diferencia de intensidades de la absorbancia se debe a la rugosidad y al espesor de las muestras.



PMMA 110C m
PMMA 25C m
PMMA bulto m



PMMA 200C modificado
PMMA 110C modificado
PMMA 25C modificado
PMMA bulto modificado

Figura 23. Espectro de infrarrojo del PMMA, donde se ha identificado la estabilidad de los enlaces del PMMA a diferentes temperaturas. La línea A corresponde al blanco de PMMA. La línea B, C y D representa a las películas depositadas por PLD a 25, 110 y 200°C, respectivamente.

IV.1.3 ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA POR SEM Y AFM

Las imágenes de AFM muestran características interesantes de la morfología de las películas de PMMA depositadas a diferentes temperaturas, figura 24. En las películas depositadas a bajas temperaturas; 25°C y 110°C se observan superficies muy rugosas con partículas esféricas que tienen alturas de 950 y 400 nm, respectivamente. El origen de las partículas esféricas o gotas de PMMA se debe al proceso de ablación láser, en donde este tipo de defectos es característico.

La topografía de las películas revela que a $T_s = 110^\circ\text{C}$ (temperatura que está incluso por encima de la temperatura de transición vítrea) la morfología de la superficie sigue siendo afectada por las gotas, aunque se comienza a percibir que el aumento de la temperatura disminuye el tamaño de las partículas debido al incremento de la movilidad de las cadenas poliméricas.

Sin embargo, en las películas depositadas a altas temperaturas, $T_s = 200^\circ\text{C}$, se observan superficies lisas y con poca rugosidad ya que el aumento de la temperatura favorece la movilidad de las moléculas y un buen empaquetamiento de las cadenas del PMMA dentro de la película.

La rugosidad de las películas de PMMA se calculó mediante imágenes tomadas por AFM, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. El cálculo se realizó promediando las alturas a lo largo de una línea diagonal de 11 μm para las muestras PMMA_25 y PMMA_110 y de 1.4 μm para la muestra PMMA_200 a través de las micrografías (ver figura 25). Lo anterior de acuerdo a la ecuación 12.

Tabla 1. Rugosidad de las películas delgadas de PMMA depositadas a diferentes temperaturas

Muestra	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Rugosidad (nm)
PMMA_25	25	228
PMMA_110	110	67
PMMA_200	200	1.1

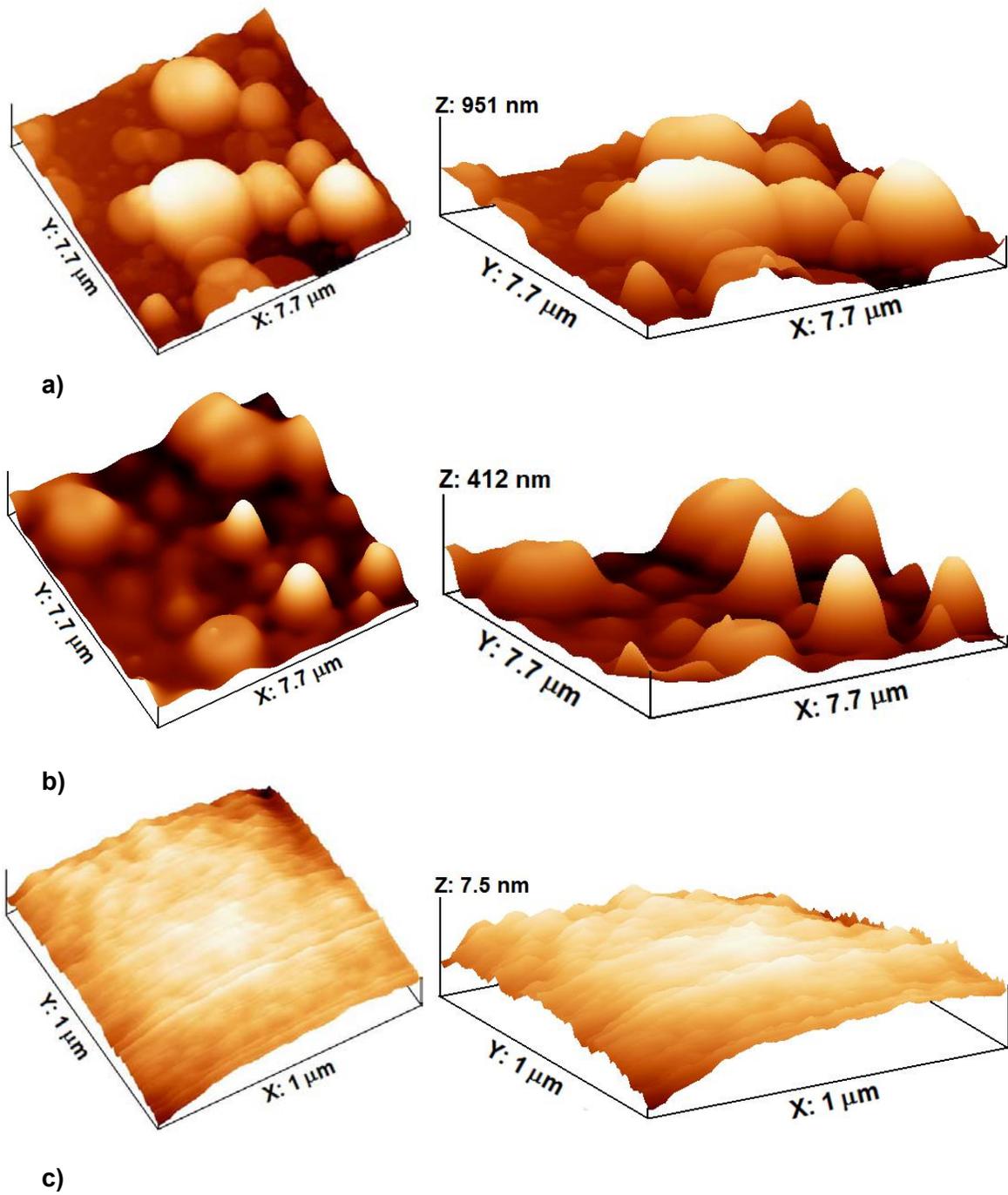


Figura 24. Micrografías tomadas por AFM de películas delgadas de PMMA depositadas a diferentes temperaturas a) 25°C, b) 110°C y c) 200°C

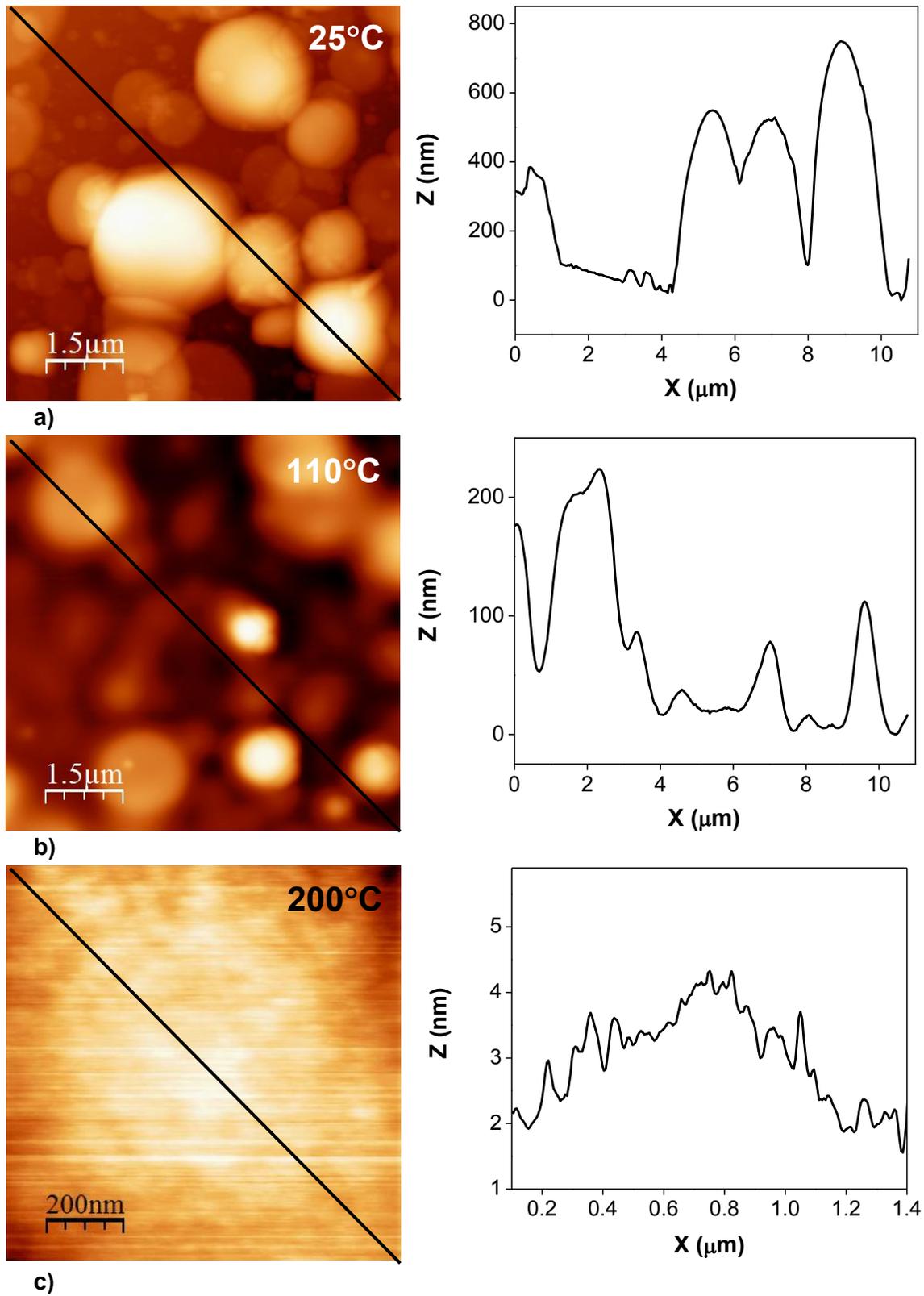


Figura 25. Imágenes de AFM de la topografía y el perfil de alturas utilizado para el cálculo de la rugosidad de las películas de PMMA depositadas a diferentes temperaturas a) 25°C, b) 110°C y c) 200°C.

Ya que las películas de PMMA depositadas a 200°C presentaron una morfología homogénea y poca rugosidad, además de que no tienen cambios químicos por el aumento de temperatura, se seleccionó dicha temperatura como la óptima para el crecimiento de los nanocompositos multicapas ZrN/PMMA.

Por medio de imágenes de la sección transversal de la muestra PMMA_200 tomadas por SEM, se calculó la tasa de crecimiento de las películas de PMMA a 200°C. De acuerdo al tiempo de duración del depósito y el espesor obtenido de la película, la tasa de depósito fue de 2.6 nm/s, figura 26.

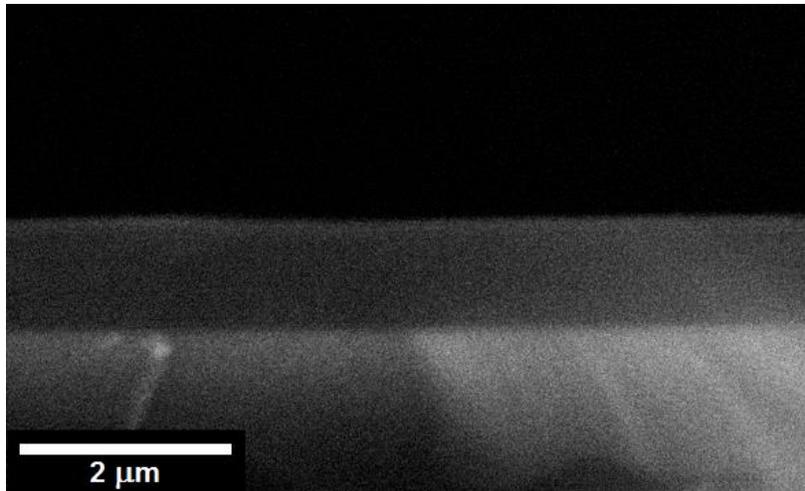


Figura 26. Imagen tomada por SEM de la sección transversal de una película delgada de PMMA depositada a 200°C.

IV.2 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE ZrN

IV.2.1 DETERMINACIÓN DE LA CRISTALINIDAD POR DRX

En la figura 27 se presentan los patrones de difracción de una película de ZrN y una película multicapas ZrN/PMMA, ambas crecidas sobre Si. En el difractograma de rayos-X se identificaron los picos de nitruro de zirconio cúbico (ZrN), a 33.8° , 39.3° y 56.7° , que corresponden a los planos cristalinos (111), (200) y (220), respectivamente. Lo anterior de acuerdo a la tarjeta 00-002-0956 de la base de datos Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) de la International Center of Diffraction Data (ICDD). Además de la presencia de los picos del ZrN en el difractograma se observa el pico principal del sustrato de Si (100).

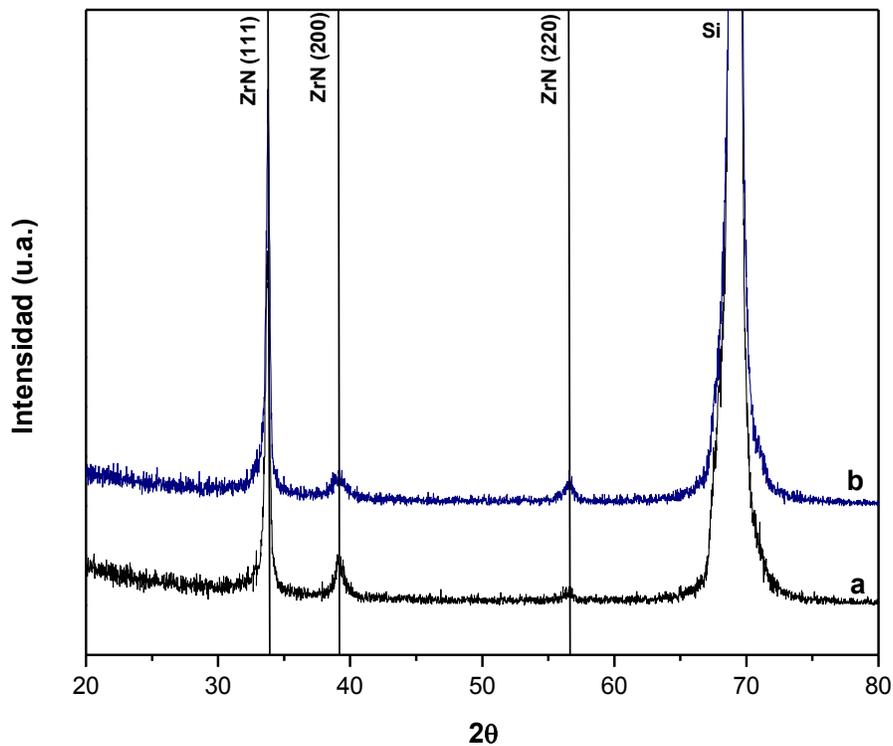


Figura 27. Patrones de difracción de a) ZrN crecido sobre Si, b) ZrN crecido sobre PMMA (película multicapas). Las líneas indican las posiciones de las principales señales de difracción del ZrN cúbico.

M3
ZrN

Debido a que las películas se crecieron a bajas temperaturas (200 °C), se observa un crecimiento en los planos (111). Sin embargo, a pesar de que es necesaria una alta temperatura (>200 °C) para el crecimiento en la orientación (200) se observa un crecimiento en los planos (200) y (220). Esto puede ser debido a la baja concentración de nitrógeno durante el crecimiento de las películas, ya que se ha reportado que al aumentar el porcentaje de N₂ durante los experimentos, se favorece el crecimiento en el plano (111) (Larijani et al. 2006, Hu et al. 2003 y Fragieli et al. 2008).

Aunque la orientación del sustrato de Si (100) podría influir en el crecimiento cristalino del nitruro, se ha comprobado que con las condiciones utilizadas se obtuvieron películas nanocristalinas de ZrN cúbico sobre los sustratos de Si, así como sobre las películas de PMMA. Las tres señales más intensas del difractograma corresponden a las principales líneas de difracción de ZrN cúbico. La película delgada de ZrN depositada sobre la película de PMMA no presenta ninguna diferencia con respecto a la crecida directamente sobre el silicio.

IV.2.2 ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA POR AES

Los resultados obtenidos por AES se muestran en la figura 28, donde aparece el espectro típico para nitruro de zirconio. Se identificaron los picos de las transiciones MNN del zirconio y KLL del nitrógeno, además de pequeñas trazas de oxígeno y carbono. La presencia de los picos de oxígeno y carbono se deben a contaminación ambiental ya que el análisis de AES no se realizó in-situ durante el depósito y las películas estuvieron expuestas al ambiente. Por lo tanto, solamente se tomaron en cuenta las señales de zirconio y nitrógeno para la cuantificación del porcentaje atómico, la cual se calculó de acuerdo a la ecuación 5. Los resultados indican una relación Zr:N de 49:51.

De acuerdo a los resultados obtenidos por DRX y AES se puede determinar que se obtuvieron recubrimientos de ZrN cúbico con composición 1:1.

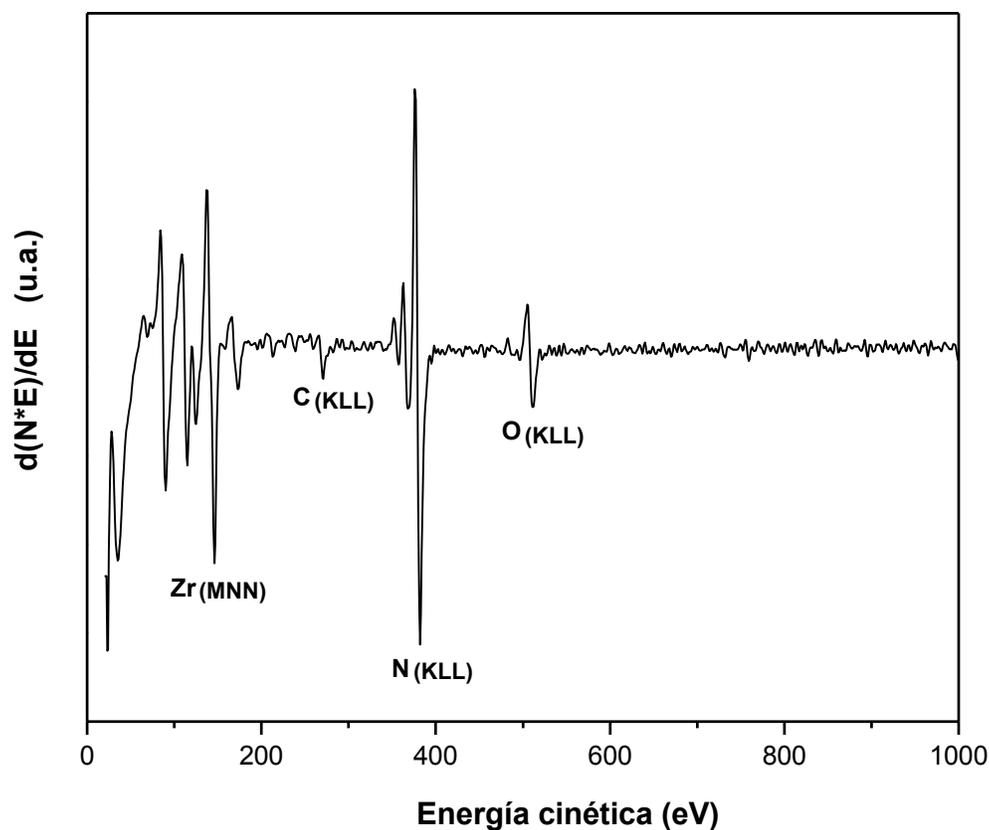
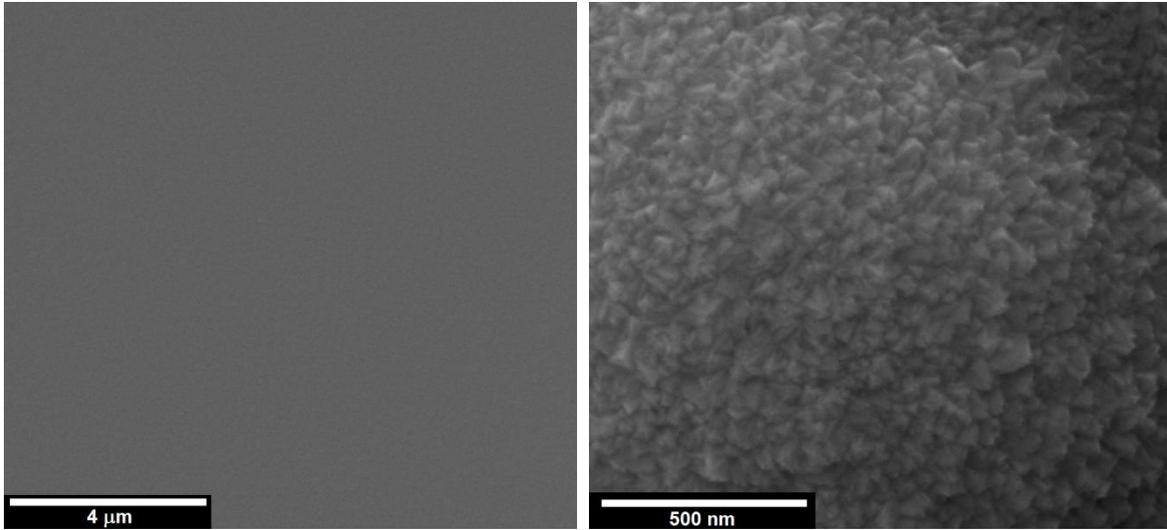


Figura 28. Espectro Auger típico de los depósitos de ZrN cúbico.

IV.2.3 ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA POR SEM Y AFM

Las imágenes tomadas por SEM (ver figura 29) revelan superficies lisas y homogéneas y no se observan defectos superficiales como; ondulaciones, fracturas o grietas. A bajas ampliaciones, figura 29 (a) no presente irregularidades y muestra una superficie homogénea, mientras que a altas ampliaciones, figura 29 (b), se observan granos regulares pequeños en forma piramidal. Las imágenes por AFM exhiben más detalles de la morfología de la superficie, en donde, al igual que las imágenes de SEM, se observan superficies lisas y homogéneas, (ver figura 30).



a)

b)

Figura 29. Micrografías tomadas por nano-SEM de la superficie de las películas delgadas de ZrN a) 12,000 x, b) 100,000 x.

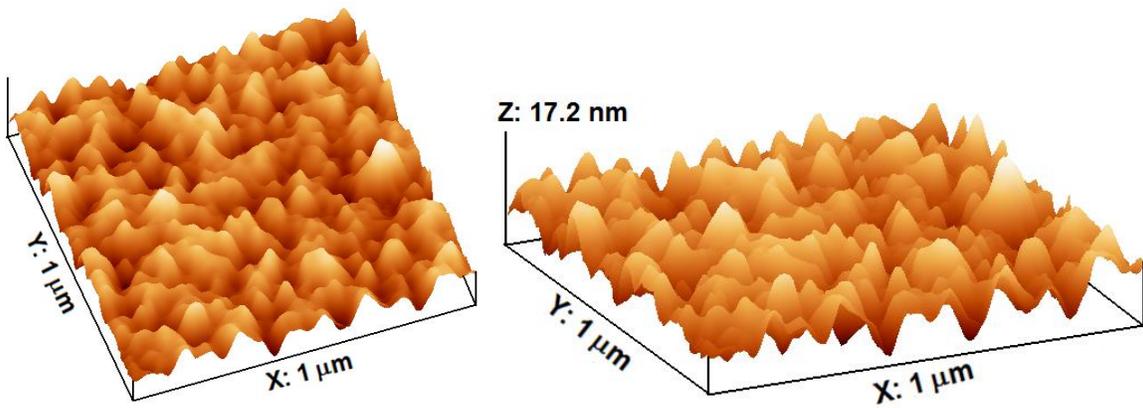


Figura 30. Imágenes de AFM de la topografía de la superficie de las películas de ZrN.

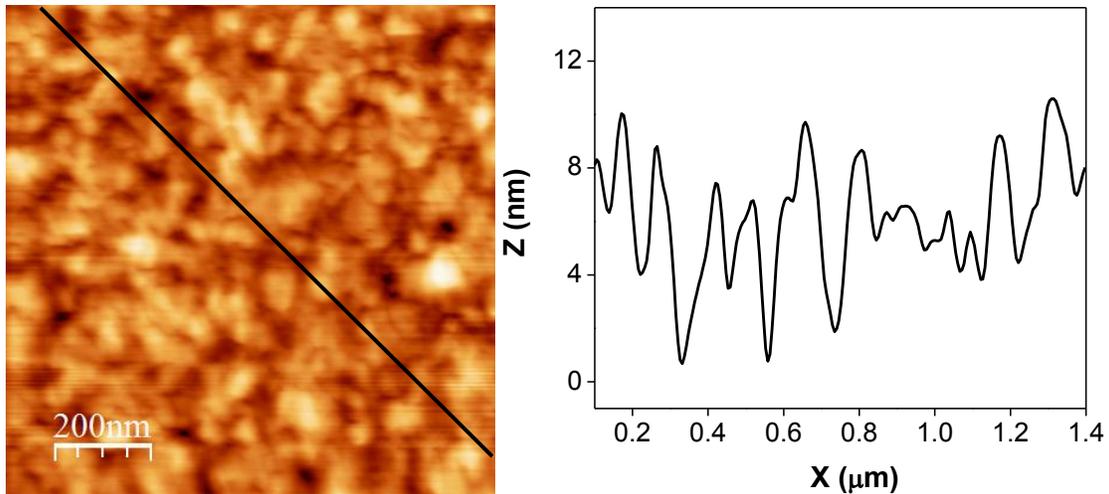


Figura 31. Imagen de AFM de la topografía y el perfil de alturas del ZrN utilizado para el cálculo de la rugosidad.

La rugosidad de las películas de ZrN se calculó mediante imágenes tomadas por AFM, en donde se obtuvo una rugosidad de 1.23 nm. El cálculo se realizó promediando las alturas a lo largo de una línea diagonal de 1.4 μm a través de las micrografías, lo cual se observa en la figura 31.

Por otro lado, por medio de imágenes tomadas por SEM de la sección transversal de las películas fue posible calcular la tasa de depósito para las películas de ZrN, figura 32. De acuerdo al tiempo de duración del depósito y el espesor obtenido, se calculó una tasa de depósito de 20 nm/s.

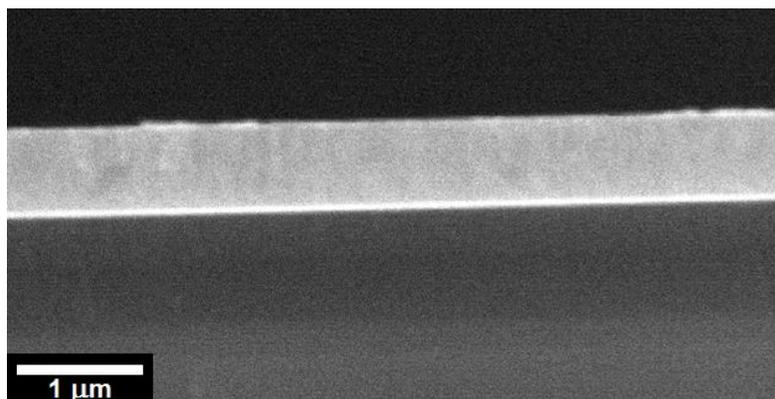


Figura 32. Imagen tomada por SEM de la sección transversal de una película delgada de ZrN depositada sobre Si.

IV.3 CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS BIOINSPIRADAS MULTICAPAS ZrN/PMMA

IV.3.1 ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE LOS NANOCOMPÓSITOS ZrN/PMMA POR SEM, TEM y AFM

La primera observación de la microestructura de las películas multicapas ZrN/PMMA sintetizadas se realizó por SEM. En la figura 33 aparecen micrografías de la sección transversal de los compósitos, con las cuales también se calculó el espesor de los sistemas multicapas. En las imágenes se distinguen capas homogéneas y bien formadas de la fase cerámica que están separadas por la fase orgánica. Aunque con estas imágenes no es posible distinguir la película de PMMA, se puede pronosticar la presencia de la fase orgánica debido a que existe una interrupción en el ZrN.

Las muestras fueron etiquetadas de acuerdo al número de capas de ZrN y PMMA además del espesor total del sistema, como se indica en la figura 33 y Tabla 2.

Tabla 2. Nanocompósitos ZrN/PMMA sintetizados.

Muestra ZrN/PMMA	Número de capas ZrN	Número de capas PMMA	Espesor (nm)
ZrN	1	0	700
M-2/1-550	2	1	550
M-2/1-650	2	1	650
M-3/2-500	3	2	500
M-3/2-800	3	2	800
M-3/2-1000	3	2	1000

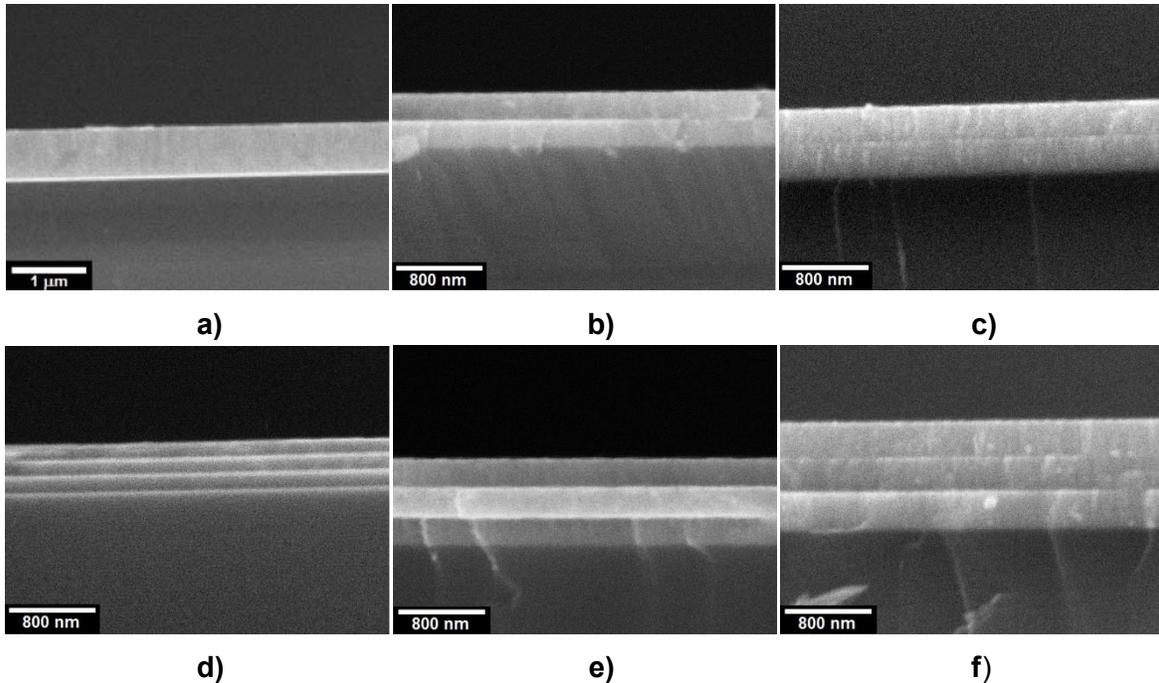


Figura 33. Micrografías tomadas por SEM de la sección transversal de los composites multicapas ZrN/PMMA bioinspirados en la concha de abulón a) ZrN b) M-2/1-550 c) M-2/1-650 d) M-3/2-500 e) M-3/2-800 y f) M-3/2-1000

La presencia de la fase orgánica se confirmó por medio de imágenes tomadas por TEM, figuras 34 y 35, donde se observan más detalles de la morfología de las capas de ZrN y PMMA, además es evidente que los compósitos están formados por películas lisas y homogéneas, tanto de ZrN como de PMMA. La fase orgánica consiste en una película homogénea de tamaño nanométrico, en la cual no se nota la presencia de partículas grandes como se vio en las películas de PMMA sintetizadas a 25 y 110°C, mostradas anteriormente (sección IV.1.3).

La capa de PMMA tiene un grosor homogéneo a lo largo de todo el compósito con espesor de aproximadamente 10 nm, el cual se puede observar con detalle en las figuras 34 (d) y 35 (d). En ambas imágenes se distinguen planos cristalinos del ZrN, que se ven interrumpidos por la fase orgánica. Aun cuando algunas capas de ZrN fueron depositadas sobre PMMA amorfo y no sobre el Si (100), se observa la cristalinidad del nitruro en todas las capas dentro del compósito. También se observa un crecimiento columnar del nitruro a lo largo de todo el compósito. Más detalle de esto se presenta en la figura 36, donde además se observa la interfase entre el cerámico y el polímero.

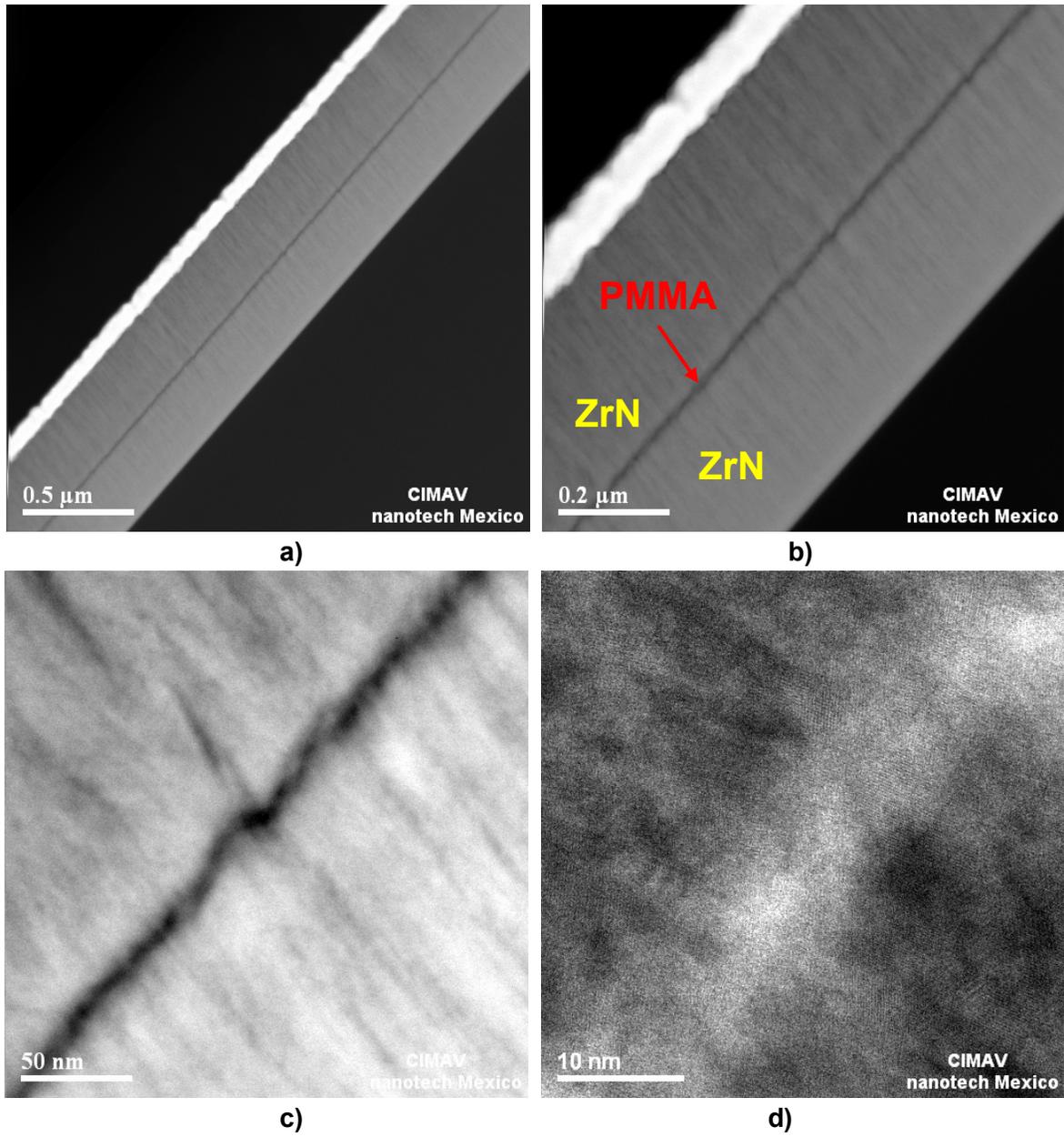


Figura 34. a), b), c) y d) Micrografías a diferentes ampliaciones tomadas por TEM de una muestra con dos capas de ZrN con una película de PMMA intercalada, relación ZrN/PMMA de 2/1.

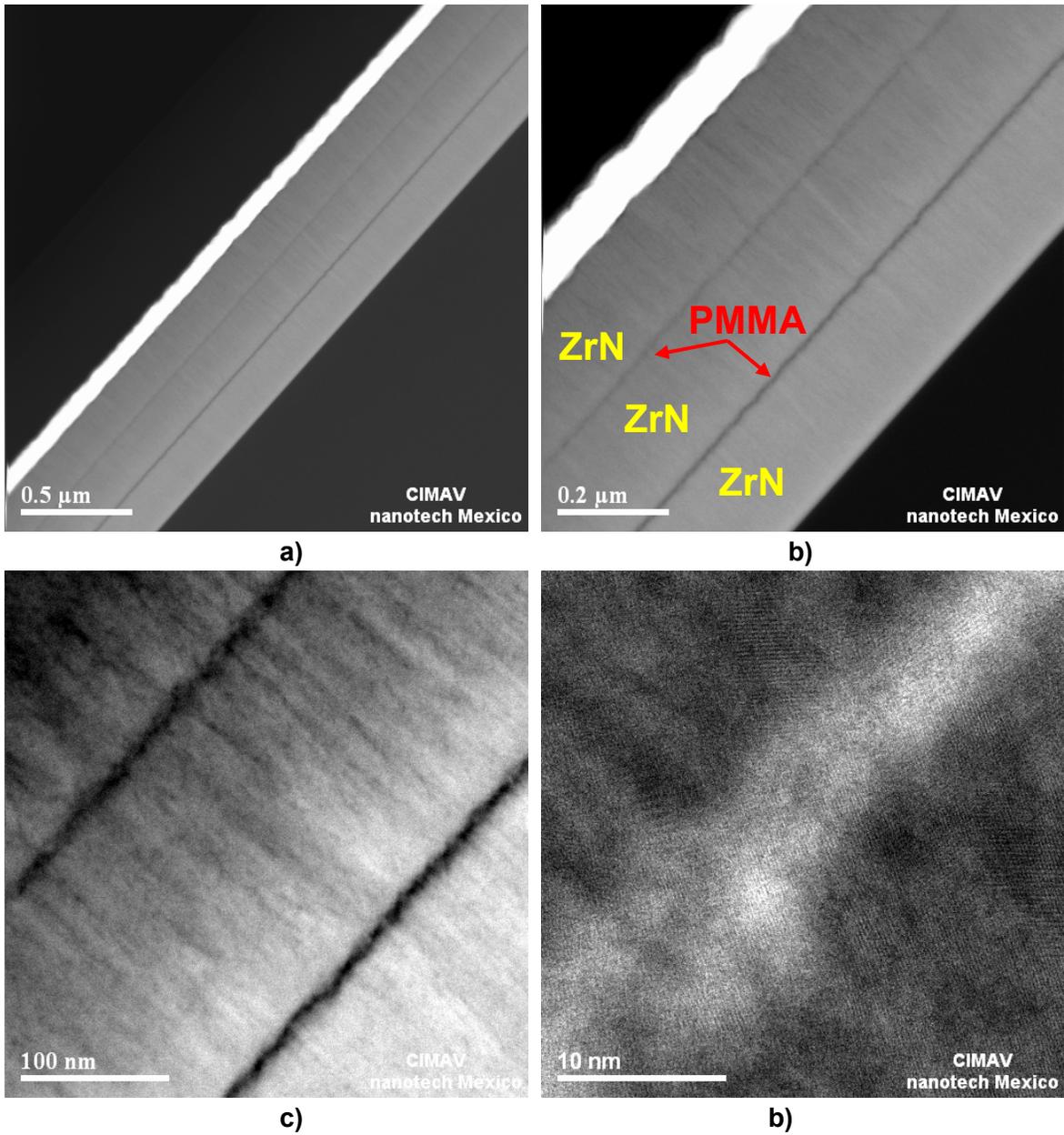


Figura 35. a), b), c) y d) Micrografías a diferentes ampliaciones tomadas por TEM de una muestra con tres capas de ZrN con dos películas de PMMA intercaladas, relación ZrN/PMMA de 3/2.

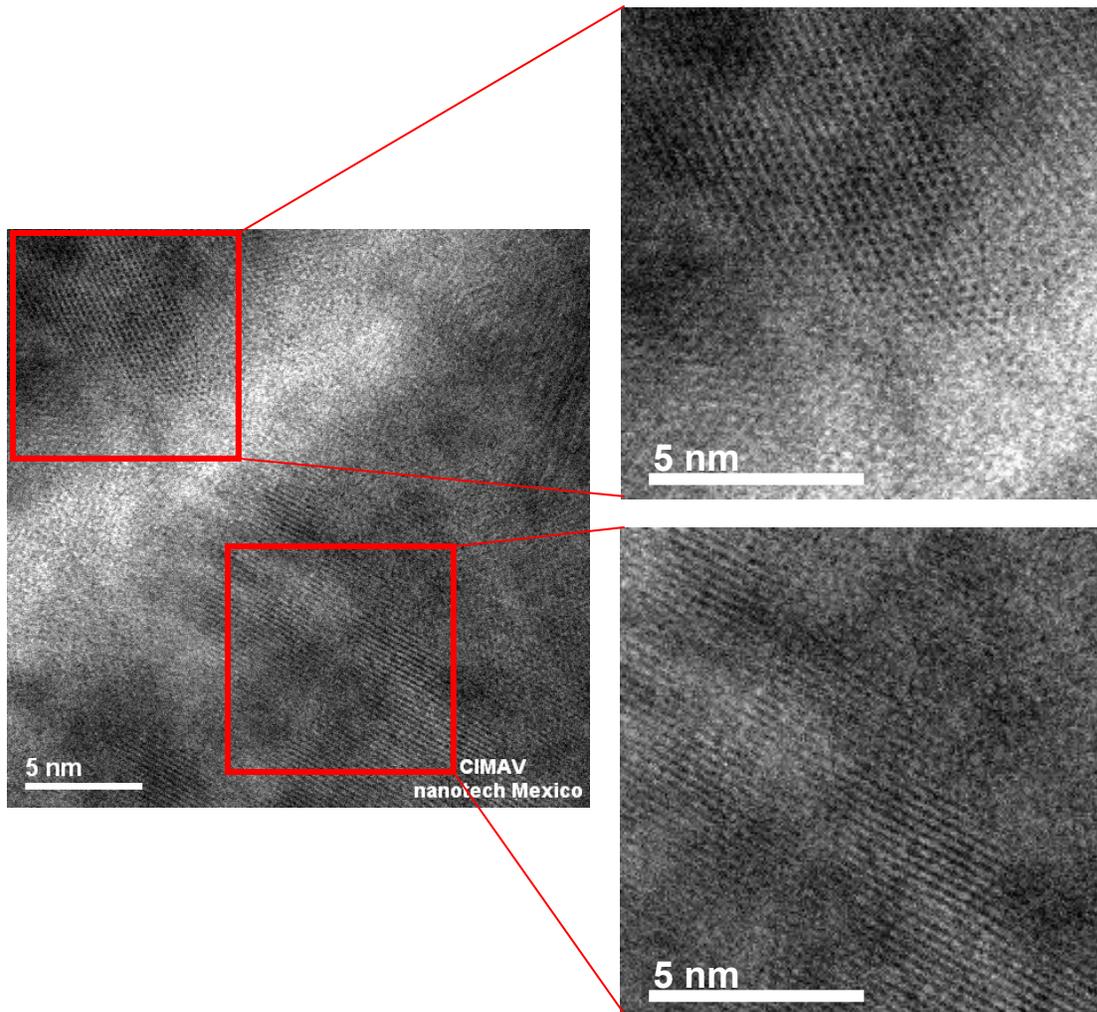


Figura 36. Micrografía de alta resolución tomada por TEM de la interfase entre la fase cerámica y la orgánica.

En la figura 37 se presentan imágenes de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ tomadas por AFM de la superficie del ZrN y compósitos de 2 y 3 capas de ZrN intercaladas con capas de PMMA. Con estas imágenes se calculó el tamaño de grano y rugosidad con el programa Hysitron triboView, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 2 y figura 38. Todas las películas manifiestan una superficie lisa y homogénea semejante, con lo que se determina que todas las muestras cuentan con la misma microestructura, aun que algunas de ellas tienen 1 o 2 películas de PMMA intercaladas entre el ZrN. Por lo tanto, podemos establecer que la fase orgánica no ocasiona ninguna modificación en el tamaño de grano y/o rugosidad de los recubrimientos.

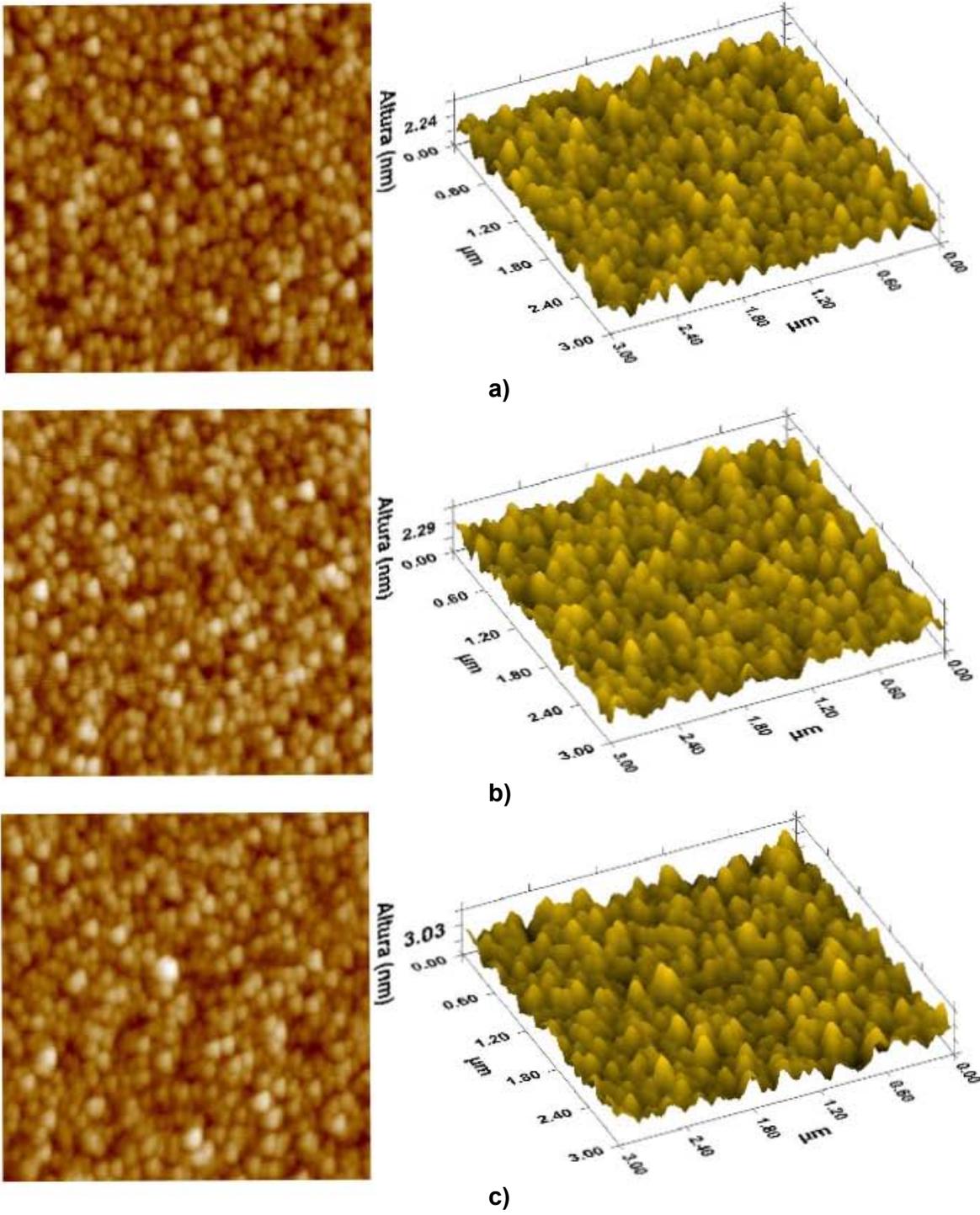


Figura 37. Imágenes de AFM de la superficie de a) ZrN, b) M-2/1-650 y c) M-3/2-1000

Tabla 3. Características de los compósitos ZrN/PMMA

Etiqueta	Muestra ZrN/PMMA	Número de capas ZrN	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Tamaño de grano (nm)
ZrN	ZrN	1	700	1.23	154.0
A	M-2/1-550	2	550	2.57	159.1
B	M-2/1-650	2	650	2.59	152.7
C	M-3/2-500	3	500	2.92	156.6
D	M-3/2-800	3	800	2.70	158.1
E	M-3/2-1000	3	1000	2.03	155.6

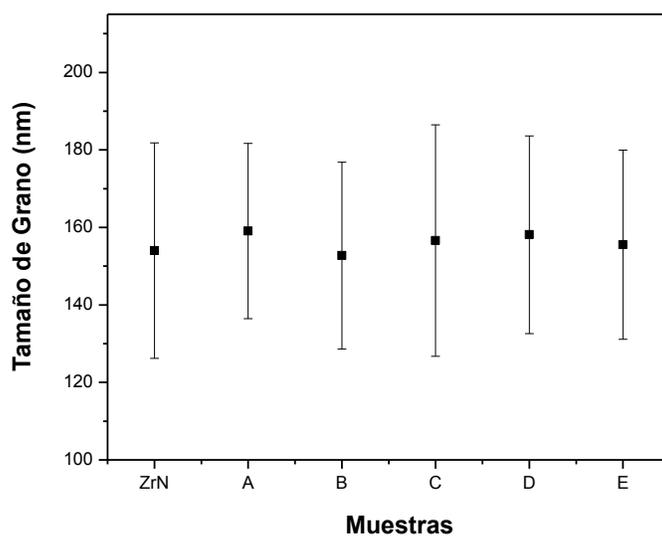


Figura 38. Valores promedios del tamaño de grano de las diferentes muestras sintetizadas ZrN, (A) M-2/1-550, (B) M-2/1-650, (C) M-3/2-500, (D) M-3/2-800, (E) M-3/2-1000.

IV.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS POR NANOINDENTACIÓN

Antes de realizar los ensayos de dureza se seleccionó el área adecuada para las indentaciones por medio de un microscopio. La figura 39 despliega imágenes de la superficie antes y después de las indentaciones en uno de los nanocompuestos ZrN/PMMA sintetizados.

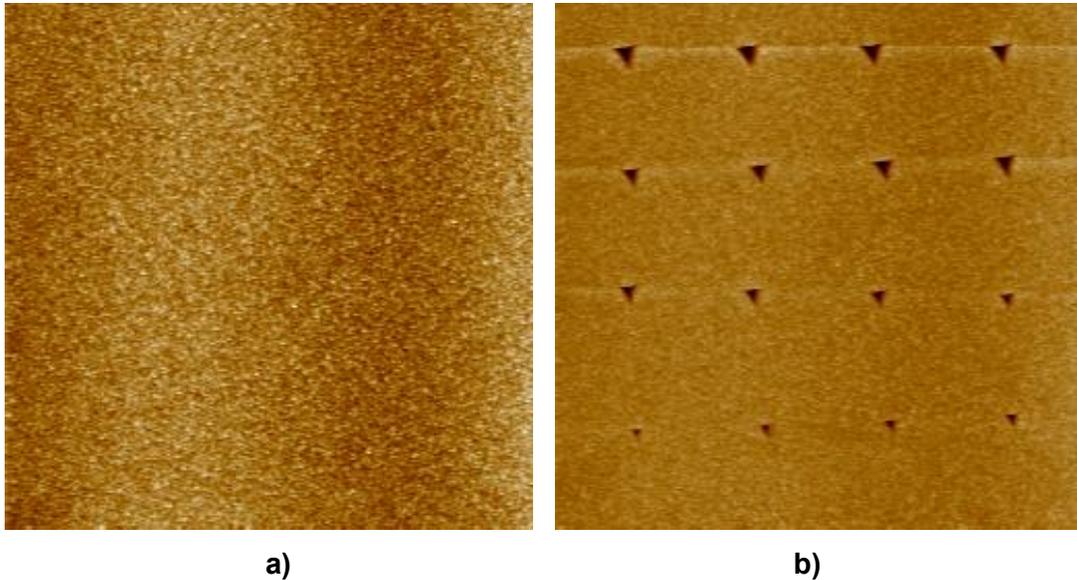


Figura 39. Imágenes de la superficie de un compuesto ZrN/PMMA a) antes, b) después de las indentaciones.

Por medio de los ensayos de nanoindentación se obtuvieron gráficas de carga-desplazamiento ($P-h$) con las que fue posible el cálculo de la dureza (H), módulo elástico reducido (E_r) y la recuperación elástica (W_e).

La figura 40 muestra las gráficas de carga-desplazamiento del ZrN y compósitos multicapas ZrN/PMMA. En todos los casos sólo se exhiben las curvas para las dos cargas más altas ($9,500 \mu\text{N}$ y $9,000 \mu\text{N}$) y la carga menor aplicada ($2500 \mu\text{N}$). Los resultados de dureza del ZrN y compósitos ZrN/PMMA enseñan valores de H y E_r diferentes.

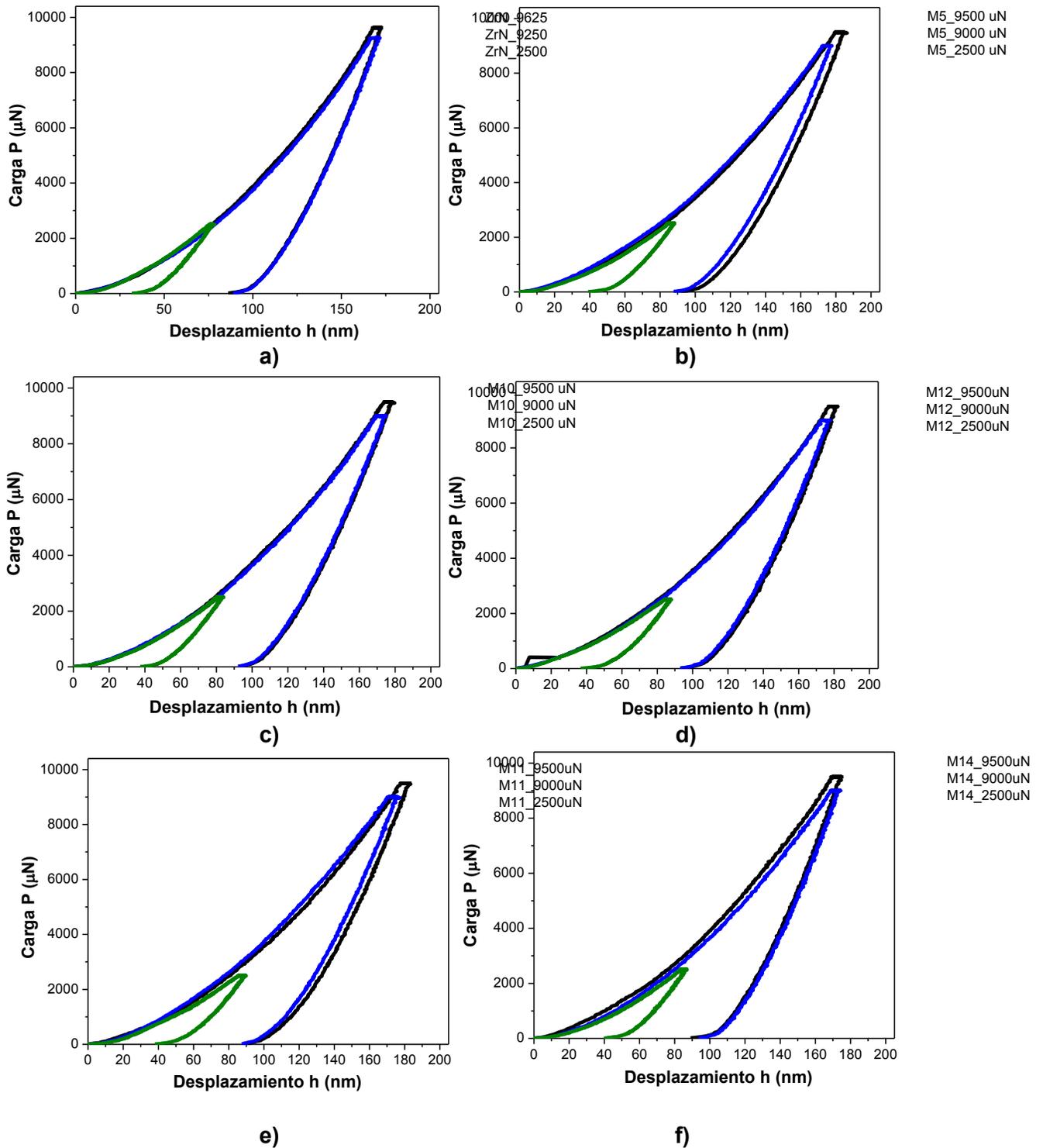


Figura 40. Curvas de carga-desplazamiento para las diferentes películas delgadas sintetizadas a) ZrN, b) M-2/1-550, c) M-2/1-650, d) M-3/2-500, e) M-3/2-800, f) M-3/2-1000.

La forma de las curvas es típica de la mayoría de los cerámicos. La continuidad de las curvas muestra la ausencia de fracturas en la zona de indentación. Esto se corroboró con observaciones de las indentaciones en el microscopio de fuerza atómica. La figura 41 se revela una imagen de una indentación a la mayor carga aplicada (9,500 μN), en la que se puede observar que la zona de indentación está libre de fracturas, incluso al hacerle un acercamiento.

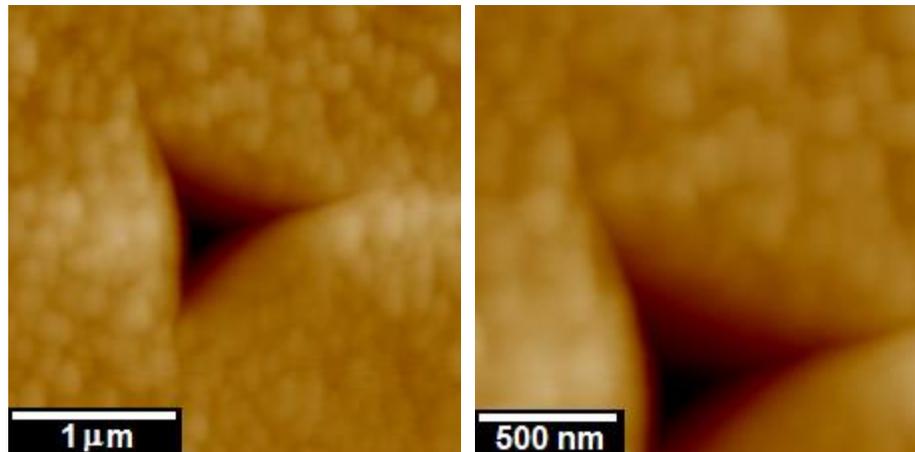


Figura 41. Imagen por AFM de una indentación en una película multicapa ZrN/PMMA.

En la figura 42 se presentan curvas de carga-desplazamiento comparativas entre el ZrN y las multicapas ZrN/PMMA. La línea continua corresponde al ZrN puro, mientras que las líneas punteadas representan a los diferentes nanocompositos ZrN/PMMA. Se puede apreciar que la carga máxima aplicada es la misma para todas las muestras, pero el desplazamiento máximo producido por esa carga no lo es. La curva carga-desplazamiento para el ZrN presenta un desplazamiento menor que en todas las multicapas ZrN/PMMA, lo que indica una mayor dureza en el nitruro. Esta diferencia se confirma con los valores numéricos obtenidos al aplicar las ecuaciones descritas en la sección II.2.9.

Se obtuvo una dureza de 16.2 ± 0.6 GPa en la película de ZrN puro. Por otro lado, los nanocompositos generaron durezas menores, en donde los valores de dureza disminuyeron del 5.6 al 13% con respecto a la dureza del ZrN puro. Al igual que la dureza, se detecta el mismo efecto en el módulo elástico, donde se observa un decremento en las películas multicapas con respecto al ZrN puro. El módulo elástico reducido del ZrN fue

de 213.7 ± 7.7 GPa, en cambio en los compósitos, Er disminuyó entre el 3.2 y 11.8%. Los valores de dureza, así como los de módulo elástico se despliegan en la tabla 4 y figura 43.

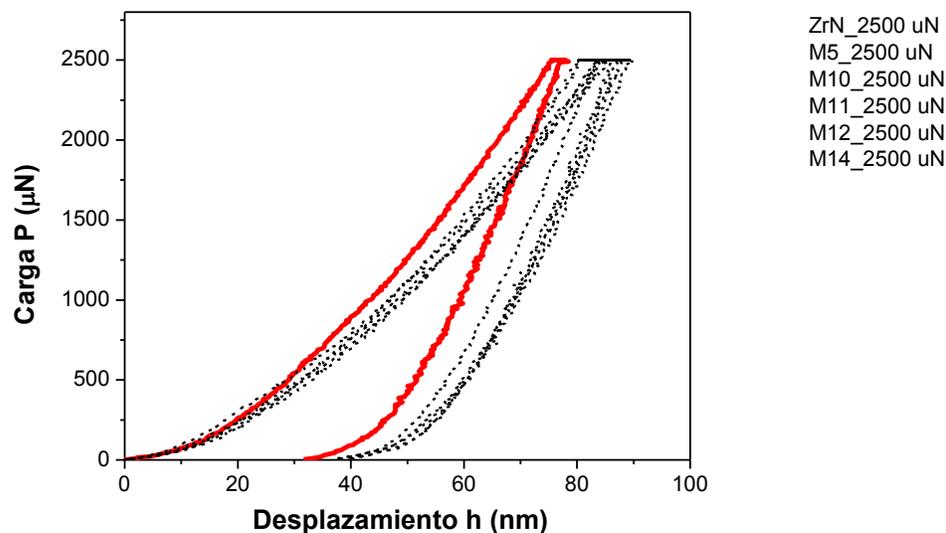


Figura 42. Curva carga-desplazamiento comparativa del comportamiento del ZrN (línea continua) con respecto a los compósitos ZrN/PMMA (líneas punteadas), con una carga máxima de 2500 μ N.

Tabla 4. Valores de la dureza (H) y módulo elástico reducido (Er) de los recubrimientos.

Etiqueta	Muestra ZrN/PMMA	H (GPa)	Er (GPa)
ZrN	ZrN	16.2 ± 0.6	213.7 ± 7.7
A	M-2/1-550	13.9 ± 0.6	186.6 ± 8.1
B	M-2/1-650	15.0 ± 0.7	201.0 ± 8.1
C	M-3/2-500	14.2 ± 0.6	196.2 ± 4.7
D	M-3/2-800	14.7 ± 0.9	196.0 ± 11.3
E	M-3/2-1000	15.1 ± 0.8	204.9 ± 6.0

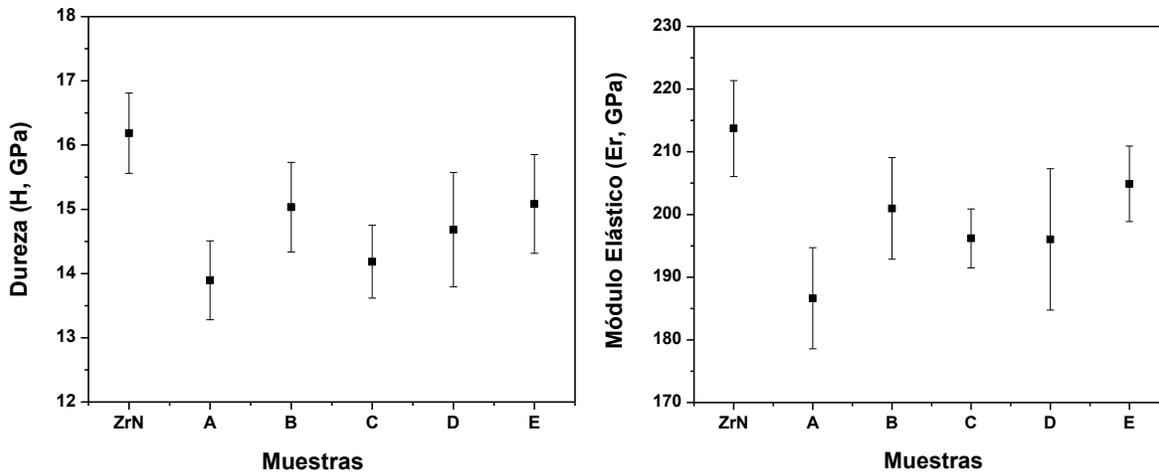


Figura 43. Valores de dureza y modulo elástico reducido del ZrN comparado con los nanocompositos (A) M-2/1-550, (B) M-2/1-650, (C) M-3/2-500, (D) M-3/2-800, (E) M-3/2-1000.

Tal como se mencionó anteriormente (sección II.2.9.1), el sustrato puede influir en las medidas de dureza y módulo elástico realizadas por nanoindentación. En este caso, para estudiar el efecto que el sustrato pudiera tener sobre las mediciones realizadas, se graficaron los resultados de nanoindentación correspondientes a la dureza y módulo elástico en función de la profundidad de contacto de la punta del indentador, figuras 44 y 45. Algo notable que se puede extraer de estas figuras es que los resultados son prácticamente constantes a lo largo del intervalo de profundidades estudiado. El sustrato de Si cuenta con una dureza de 10.6 ± 3.3 Gpa y un módulo elástico reducido de 160.9 ± 2.1 GPa. Estos valores son considerablemente menores que los de las multicapas, por lo tanto, si existiera algún efecto de sustrato habría una disminución importante en la H y el Er de los compositos. Lo anterior indica que el efecto del sustrato no ocasiona un cambio importante, ya que las películas cuentan con espesores adecuados para las indentaciones realizadas. Estos resultados indican que ni la dureza ni el modulo elástico varían de manera apreciable con la profundidad de contacto en los datos obtenidos.

Por otro lado, la dispersión de los datos obtenidos no permite estudiar en detalle la evolución de la dureza y módulo elástico en función de la profundidad de contacto, ya que no se observa ninguna tendencia en los datos ni es posible identificar la influencia que tiene la pelicular orgánica dentro del compósito. Dado que en la literatura no se han reportado materiales similares, no existe un punto de referencia para la comparación de

los nanocompuestos ZrN/PMMA, por esto se requiere un estudio más detallado de las propiedades mecánicas y la influencia que la película orgánica tiene sobre el compuesto.

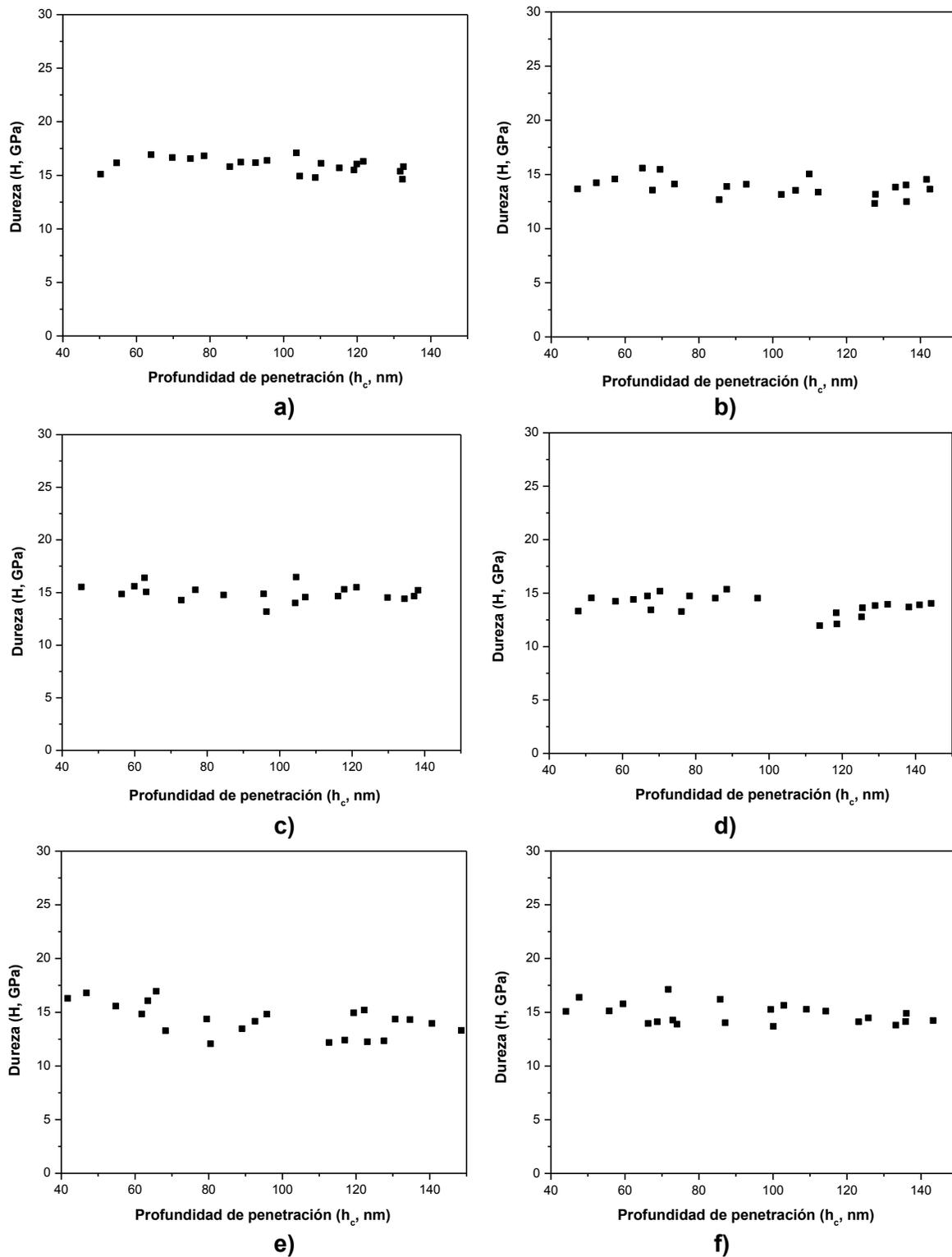


Figura 44. Gráficas de la dureza en función de la profundidad de contacto para las películas delgadas sintetizadas de: a) ZrN, b) M-2/1-550, c) M-2/1-650, d) M-3/2-500, e) M-3/2-800, f) M-3/2-1000

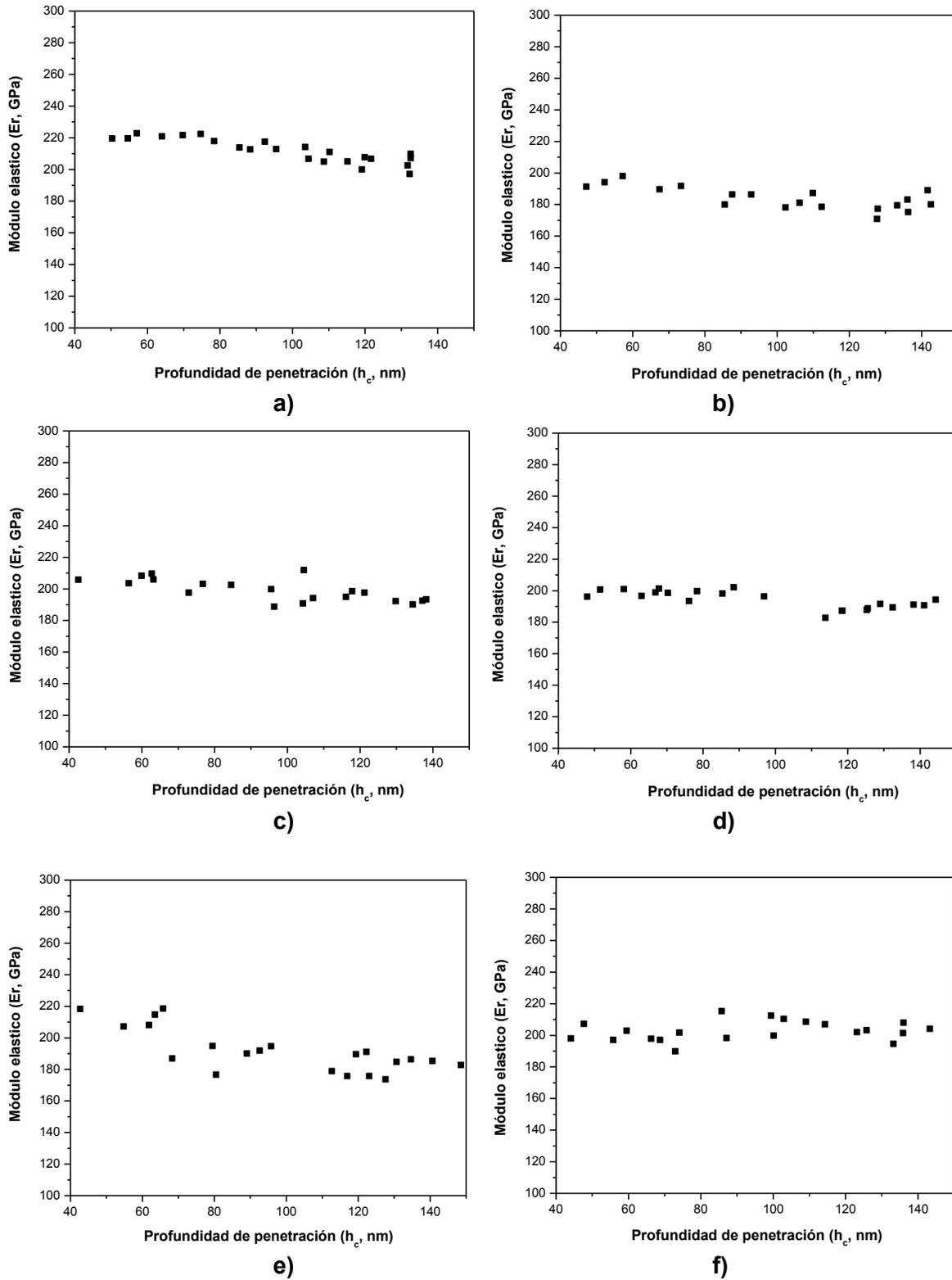


Figura 45. Gráficas del módulo elástico en función de la profundidad de contacto para las películas delgadas sintetizadas de: a) ZrN, b) M-2/1-550, c) M-2/1-650, d) M-3/2-500, e) M-3/2-800, f) M-3/2-1000

Por otro lado, en la tabla 5 se presentan los resultados de la resistencia plástica (H^3/Er^2) y recuperación elástica (We) de los recubrimientos. Los resultados indican que los compósitos también presentan una menor resistencia a la deformación plástica, ya que se disminuyó un 10-20%. Esto se puede traducir a que se requiere un menor esfuerzo para deformar los nanocompositos. Sin embargo, la recuperación elástica (We) presenta resultados contrarios, ya que el ZrN tiene una recuperación elástica del 47%, mientras que en los compósitos del 52 al 54%. Esto indica que a pesar que los nanocompositos ZrN/PMMA tuvieron una disminución de la resistencia a la deformación plástica, presentan una mejora del 5-7% de su recuperación elástica al ser comparados con el ZrN puro.

Tabla 5. Valores de la resistencia plástica (H^3/Er^2) y recuperación elástica (We) de los recubrimientos.

Muestra ZrN/PMMA	H^3/Er^2 (GPa)	We (%)
ZrN	0.093	47 ± 1.4
M-2/1-550	0.077	52 ± 1.5
M-2/1-650	0.084	53 ± 3.1
M-3/2-500	0.074	52 ± 2.9
M-3/2-800	0.083	53 ± 2.6
M-3/2-1000	0.082	54 ± 2.9

Los resultados indican que es evidente que al intercalar una o dos capas de PMMA dentro del ZrN la dureza, módulo elástico y resistencia plástica se ven disminuidos. La causa de esto puede ser debido posiblemente a la baja adherencia que existe entre la interfase de ambos materiales. Sin embargo, hay un incremento de hasta el 7% en la recuperación elástica de los nanocompósitos; este incremento es el resultado de la incorporación de la fase orgánica dentro del ZrN.

En los resultados por nanoindentación no se observa que exista algún comportamiento ordenado, por el contrario los valores de dureza y módulo elástico se ven afectados en diferente medida sin mostrar algún factor, ya sea el espesor o número de capas de

PMMA, que sea el culpable del decremento de las propiedades. Para lograr esto es necesario hacer ensayos más detallados.

La mala adhesión entre la fase cerámica y la orgánica de los compósitos se refleja en los valores obtenidos de H y E_r . Considerando que la región afectada por el indentador durante los ensayos es tres veces la profundidad de contacto, las interacciones que ocurren entre las interfaces ZrN-PMMA son transferidas e incluidas en los esfuerzos medidos por la punta. Además de esto, la capa de PMMA ayuda al movimiento de los cristales de ZrN dentro del compósito durante la deformación, lo que tiene como resultado el decremento de la dureza y módulo elástico.

Sin embargo, el incremento en W_e se puede atribuir a la presencia de la capas de PMMA en el compósito, esto porque los polímeros tienen una alta recuperación elástica, lo que ayuda al compósito a recuperarse después de haber sufrido la deformación.

La única diferencia destacable entre el ZrN y las multicapas ZrN/PMMA es la presencia de la capa orgánica intercalada. Ya que tanto el ZrN como las multicapas ZrN/PMMA presentan el mismo tamaño de grano, composición química, estructura y rugosidad, podemos establecer que la presencia de la capa orgánica es la que ocasiona el decremento de la H y E_r y el aumento en W_e .

CAPÍTULO V

V. CONCLUSIONES

Se diseñó una cámara de alto vacío que permite aplicar in situ dos técnicas para la producción de películas delgadas: pulverización catódica reactiva y ablación láser. Con este sistema fue posible producir recubrimientos bioinspirados en la concha de abulón, a base de multicapas de películas delgadas

Las películas multicapas consisten de una fase cerámica y otra orgánica. La fase cerámica es una película delgada de ZrN producida por evaporación catódica reactiva, mientras que, la fase orgánica es una película de PMMA, producida por ablación láser. Los depósitos ZrN/PMMA se realizaron alternando ambas técnicas dentro de la misma cámara de depósito, sin pérdida de la presión base.

De acuerdo a lo observado en la síntesis de películas delgadas de PMMA a diferentes temperaturas, se seleccionó $T_s = 200^\circ\text{C}$ como la temperatura óptima para el crecimiento de los compósitos, ya que a dicha temperatura se obtuvieron películas lisas, homogéneas y con baja rugosidad. A pesar de la alta temperatura y la transferencia de energía emitida por la ablación láser al PMMA durante la síntesis, los resultados del análisis por IR determinan que se obtuvieron películas sin cambios químicos en las moléculas del PMMA.

Por otro lado, la estructura y composición química del ZrN se estudio por XRD y espectroscopía Auger, respectivamente. Las películas de ZrN tienen una estructura cristalina cúbica con crecimiento en los planos (111), (200) y (220), además de una

composición química con una relación Zr:N de 49:51. De acuerdo a estos resultados se puede concluir que se obtuvieron recubrimientos de ZrN cúbico con composición 1:1.

La morfología de los nanocompuestos se caracterizó por las técnicas de SEM, AFM y TEM. La primera observación de la microestructura de las películas multicapas ZrN/PMMA se realizó por SEM. En las imágenes se distinguen capas homogéneas y bien formadas de la fase cerámica separadas por la fase orgánica.

Por medio de micrografías tomadas por TEM fue posible observar la presencia de las capas de PMMA, las cuales tienen un grosor homogéneo a lo largo de todo el compuesto con espesor de aproximadamente 10 nm. También, se distinguen los planos cristalinos del ZrN que se ven interrumpidos por la fase orgánica. Aun cuando algunas capas de ZrN fueron depositadas sobre PMMA amorfo y no sobre el Si (100), se observa la cristalinidad del nitruro en todas las capas dentro del compuesto. Las películas de ZrN presentan un crecimiento columnar y tienen espesores entre 150 y 400 nm.

Por AFM se observaron las superficies, tanto del ZrN puro como la de los compósitos multicapas. Todas las películas presentan una superficie lisa y homogénea semejante, la rugosidad promedio del ZrN puro fue de 1.23 nm, mientras que los compósitos tuvieron una rugosidad promedio que varía entre 2.03 a 2.92 nm. Se puede deducir que todas las muestras cuentan con la misma microestructura, aun cuando algunas de ellas tienen 1 o 2 películas de PMMA intercaladas entre el ZrN. Por lo tanto, la fase orgánica no ocasiona modificación alguna en el tamaño de grano y/o rugosidad de los recubrimientos.

Es bien conocido que las propiedades mecánicas de los materiales están íntimamente relacionadas con la estructura y composición química. En el caso de los nanocompuestos ZrN/PMMA que se sintetizaron en este trabajo, se demostró que todas las fases del ZrN cuentan con la misma composición química, así como la misma estructura. La única diferencia entre el ZrN y los compósitos, es la incorporación de una capa de PMMA intercalada entre las capas de ZrN. Por esto, podemos establecer que la películas de PMMA entre el ZrN ha disminuido la dureza, módulo elástico y resistencia plástica, sin embargo se ha aumentado la recuperación elástica.

Se obtuvo una dureza de 16.2 ± 0.6 GPa en la película de ZrN puro y, para los compósitos laminados ZrN/PMMA, los valores de dureza disminuyeron del 5.6 al 13% con respecto a la dureza del ZrN puro. Al igual que con la dureza se presenta el mismo efecto

en el módulo elástico. El módulo elástico del ZrN fue de 213.7 ± 7.7 GPa, en cambio para los compósitos Er disminuyó entre el 3.2 y 11.8%. Sin embargo, la recuperación elástica (We) presenta resultados contrarios, ya que el ZrN tiene una recuperación elástica del 47%, mientras que en los compósitos del 52 al 54%.

Aparentemente no existe una buena adhesión entre la fase cerámica y orgánica de compósitos, lo que se manifiesta en la disminución de los valores de H y Er. Por otro lado, la capa de PMMA ayuda al movimiento de los cristales de ZrN dentro del compósito durante la deformación, lo que tiene como resultado el decremento de la dureza y módulo elástico.

La única diferencia destacable entre el ZrN y las multicapas ZrN/PMMA es la presencia de la capa orgánica intercalada. Ya que tanto el ZrN como las multicapas ZrN/PMMA presentan el mismo tamaño de grano, composición química, estructura y rugosidad, podemos establecer que la presencia de la capa orgánica es la que ocasiona el decremento de la H y Er.

El ensayo de nanoindentación realizado tal vez no fue el indicado para observar mejoras de las propiedades mecánicas de los nanocompósitos sintetizados en este trabajo. Así como ocurre en el abulón, podríamos suponer que la resistencia a la fractura podría sufrir un importante incremento al incorporar la fase orgánica dentro del ZrN. Tomando como base los mecanismos del abulón, en donde la fase orgánica ocasiona una deflexión de las fracturas, esperamos que ocurra el mismo efecto en las multicapas ZrN/PMMA.

Sin embargo, no fue posible medir la resistencia a la fractura de los compósitos debido a las limitaciones del equipo con el que contamos, además de que los espesores de las capas no eran suficientemente grandes para poder hacer un estudio detallado.

TRABAJO FUTURO

Como ya se mencionó, se espera que, haciendo pruebas mecánicas distintas a las realizadas, se pueda estudiar con mayor detalle el efecto de la incorporación de la capa orgánica dentro del cerámico. Existen otros ensayos mecánicos como; pruebas de resistencia a la fractura o de resistencia al desgaste que, sin duda, aportaran más información a la caracterización mecánica de los nanocompuestos.

Se espera realizando pruebas tribológicas, determinen la adherencia que existe entre la fase cerámica y orgánica, lo que permitirá determinar si los materiales son adecuados y compatibles para la fabricación de este tipo de compósitos.

Por otro lado, es importante determinar la relación óptima entre los espesores de la fase cerámica y la orgánica. Esto se logrará haciendo una serie de muestras ZrN/PMMA manteniendo el espesor total constante y modificando la relación entre ZrN y PMMA.

Sin embargo, si no existe una buena adherencia entre el ZrN y el PMMA, se buscarán nuevos materiales, tanto cerámicos como orgánicos que sí cumplan con esta característica.

BIBLIOGRAFÍA

Askeland, D.R., 1998. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. International Thomson. Tercera edición. México. 790 p.

Bandyopadhyay S., Samudrala S.K., Bhowmick A.K y Gupta S.K., 2008. Applications of atomic force microscope (AFM) in the field of nanomaterials and nanocomposites. En: Lockwood, David J. Functional Nanostructures, Processing, Characterization and Applications. Sudipta Seal. Orlando, Florida, 504-568 p.

Barthelat, F., Li, C.-M., Comi, C. y Espinosa, H.D., 2006. Mechanical properties of nacre constituents and their impact on mechanical performance. *J. Mater. Res.*, 21 (8). 1977-1986 p.

Chen, P.Y., Lim, A.Y.-M., Stokes, A.G., Seki, Y., Bodde, S.G., McKittrick, J. M. y Meyers, M.A., 2008. Structural biological materials: overview of current research. *Biol. Mater. Sci. JOM*, 60 (6). 23-32 p.

Chen., R., Wang, C., Huang, Y., Le, H., 2008. An efficient biomimetic process for fabrication of artificial nacre with ordered-nanostructure. *Mater. Sci. Eng., C*, 28. 218-222 p.

Chrisey, D.B., Piqué, A., McGill, R.A., Horwitz, J.S., Ringeisen, B.R., Bubb, D.B. y Wu, P.K. 2003. Laser deposition of polymer and biomaterials films. *Chem. Rev.*, 103, 553-576 p.

Cristescu, R., Socol, G., Mihailescu, I.M., Popescu, M., Sava, F., Ion, E., Morosanu, C.O. y Stamatina, I., 2003. New results in pulsed laser deposition of poly-methyl-methacrylate thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 208-209. 645-650 p.

Davis, L.E., N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach y R.E. Weber, 1976, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Segunda edición, Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation. 1012 pp.

Dubos, P., Charlat, P., Crozes, Th., Paniez, P. and Pannetier, B. 2000. A thermostable tri-layer resist for niobium lift-off. *J. Vac. Sci. Technol B* 18 (1): 122-127 p.

Flewitt, P.E.J. y Wild, R.K. 1994. Physical Methods for Materials Characterization. B. CANTOR. Primera edición. Philadelphia, PA, 517 p.

Fragiel, A., Staia, M.H., Muñoz-Saldaña, J., Puchi-Cabrera, E.S., Cortes-Escobedo, C., Cota, L. 2008. Influence of the N₂ partial pressure on the mechanical properties and tribological behavior of zirconium nitride deposited by reactive magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology. 202: 3653-3660 p.

Freud, L.B. y Suresh, S. 2003. Thin Films Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution. Cambridge. New York, USA. Primera edición. 750 p.

Heinrich, H., 2008. High-Resolution Transmission Electron Microscopy for Nanocharacterization. En: Lockwood, David J. Functional Nanostructures, Processing, Characterization and Applications. Sudipta Seal. Orlando, Florida, 414-503 p.

Hornyak, G.L., Tibbals, H.F., Dutta J. y Moore, J.J. 2009. Introduction to Nanoscience and Nanotechnology. CRS Press, Boca Raton, FL. Primera edición. 1593 p.

Horwits, J.S., 1994. Pulsed-Laser Deposition. En: Cotell, C.M., Sprague, J.A. y Smidt, F.A. ASM Handbook Volume 5, Surface Ingeneering. ASM International, USA. Primera edición. 621-626 p.

Hu, L., Li, D. y Fang, G. 2003. Influence of N₂:(N₂+Ar) flow ratio and substrate temperature on the properties of zirconium nitride films prepared by reactive dc magnetron sputtering. Applied Surface Science 220: 367-371 p.

Huang, Z. y Li, X., 2009. Nanoscale structural and mechanical characterization of heat treated nacre. Mater. Sci. Eng., C, 29. 1803-1807 p.

Jackson, A.P., Vincent, J.F.V. y Turner, R.M., 1988. The mechanical design of nacre. Proc. Roy. Soc. London, B. 234. 415-440 p.

Jellinek, H.H.G. and Lunch, M.D. 1968. Thermal degradation of polymethylmethacrylate energies of activation. Makromol. Chem., 115: 89-102 p.

Kalita. S.J., 2008. Nanostructured Biomaterials. En: Lockwood, David J. Functional Nanostructures, Processing, Characterization and Applications. Sudipta Seal. Orlando, Florida, 168-219 p.

Konuma, Mitsuharu, 1992. *Film Deposition by Plasma Techniques*. Springer-Verlag. New York, USA. Primera edición. 224 p.

Krivanek, O.L., Nellist, P.D., Delby, N., Murfitt, M.F. y Szilagy, Z., 2003. Towards sub-0.5 Å electron beams. *Ultramicroscopy* 96. 229-237 p.

Larijani, M.M., Tabrizi, N., Norouzian, Sh., Jafari, A. y Lahouti, S. 2006. Structural and mechanical properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering with varying N₂/Ar ratio and substrate temperature. *Vacuum* 81: 550-555 p.

Li, S.H., Fu, S.Y., Zhou, B.L., Zeng, Q.Y. y Bao, X.R., 1994. Reformed bamboo and reformed bamboo/aluminium composite. *J. Mater. Sci.*, 29. 5990-5996 p.

Lösekrug, B., Meschede, A. y Krebs, H.-U., 2007. Pulsed laser deposition of smooth poly(methyl methacrylate) films at 248 nm. *Appl. Surf. Sci.*, 254. 1312-1315 p.

Marcott, C., 1986. Infrared Spectroscopy. En: Whan, E.R. *ASM Handbook*, volume 10, *Materials Characterization*. ASM International, USA. Novena edición. 110-125 p.

Martín-Gago, J. A., Briones-Llorente C., Casero-Junquera, E. y Serena-Domingo, P. A., 2009. *Nanociencia y Nanotecnología, Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro*. FECYT. Primera edición. Madrid, España, 247 p.

Mayer, G., 2005. Rigid biological system as model for synthetic composites. *Science*, 310. 1144-1147 p.

Meyer, M.A., Chen, P.Y., Yu-Min Li, A., y Seki, Y., 2008. Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progr. Mater. Sci.*, 53. 1-206 p.

Meza, J.M., Chavez, C.A. y Velez, J.M., 2006. Técnicas de Indentación: Medición de propiedades mecánicas en cerámicas. *DYNA*, julio, 73(149) 82-93 p.

Munch, E., Launey, M.E., Alsem, D.H., Saiz, E., Tomsia, A.P. y Ritchie, R.O., 2008. Tough, Bio-Inspired Hybrid Materials. *Science*, 322. 1516-1520 p.

Namouchi, F., Smaoui, H., Fourati, N., Zerrouki, C., Guerhazi, H., Bonnet, J.J. 2009. Investigation on electrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies. *J. Alloy Compd.* 469:197-202 p.

Norton, D.P., 2007. Pulsed Laser Deposition of Complex Materials: Progress Towards Applications. En: Eason, R. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials. WILEY, New Jersey, USA. Primera edición. 3-31 p.

Oliver, W.C. y G.M. Pharr., 1992, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Journal of materials research, Vol. 7, No.6.

Pelleg, J., Bibi, A., Sinder, M. 2007. Contact characterizations of ZrN thin films obtained by reactive sputtering. Physica B 393: 292–297 p.

Pharr, G.M. y Oliver, W.C. 1992. MRS Bull, 17. 28p.

Rohde, S.L., 1994. Sputter Deposition. En: Cotell, C.M., Sprague, J.A. y Smidt, F.A. ASM Handbook Volume 5, Surface Ingeneering. ASM International, USA. Primera edición. 573-581 p.

Romig, A.D., 1986. Analytical Transmission Electron Microscopy. En: Whan, E.R., Materials Characterization. . En: Whan, E.R. ASM Handbook, volume 10, Materials Characterization. ASM International, USA. Novena edición. 430-489 p.

Safi, I., 2002. *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering on thin films: a review*. Surface and Coatings Technology. 127. 203-219 p.

Sarikaya, M., Gunnison, K.E., Yasrebi, M., y Aksay, J.A., 1990. Mechanical property–microstructural relationships in abalone shell. Mater. Res. Soc., 174. 109-116 p.

Sarykaya, M. y Aksay, J.A., 1992. Nacre of Abalone Shell: A Natural Multi-Functional Nanolaminated Ceramic-Polymer Composite Material. En: Case, S. Results and Problems in Cell Differentiation in Biopolymers. Springer-Verlag, Amsterdam. Primera edición. 1-25 p.

Scoog, Holler y Hierman. 1998. Principles of Instrumental Analysis. Harcourt Brace and Company. Quinta edición. Orlando, Florida. 849 p.

Schulz, U., Munzert, P., Kaiser, N. 2001. Surface modification of PMMA by DC glow discharge and microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion. Surf Coating Tech. 142 (144): 507-511 p.

Skoog, D.A. y West, D.M., 1985. Análisis Instrumental. Interamericana. Segunda edición. México, D.F., 806 p.

Singh, R. K. y Narayan, J., 1990. Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model. Phys. Rev. B. 41, 8843-8859.

Tabor, D. 1951. Hardness of metals. Oxford at the Clarendon Press. Londres.

Tsui T.Y., Pharr, G.M., Oliver, W.C., Bhatia, C.S., White, R.L., Andres, S., Andres, A., Brown, I.G. 1995. Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings form magnetic disks. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 383. p.447-452.

Verhoeven, J.D., 1986. Scanning Electron Microscopy. En: Whan, E.R. ASM Handbook, volume 10, Materials Characterization. ASM International, USA. Novena edición. 490-515 p.

Wang, Ch., Huang, Y., Zan, Q., Guo, H. y Cai, S., 2000. Biomimetic structure design—a possible approach to change the brittles of ceramic in nature. Mater. Sci. Eng., C, 11. 9-12 p.

Wang, R., Zhang, W. y Guo, J., 2005. A branched material based on biomimetic design: Synthesis and electrochemical properties. Mater. Sci. Eng., C, 25. 486-489 p.

Xin, Y., Liu, C., Huo, K., Tang, G., Tian, X. y Chu, P.K., 2009. Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy. Surf Coating Tech., 203. 2554-2557 p.

Wunderlich, W. 1999. Physical Constantsof Poly(methylmethacrylate). En: Brandrup, J., Immergut, E.H. y Gulke, E.A., Polymer Handbook. John Wiley and Sons, Inc., USA. Cuarta edición. V/87-V91 p.

Zhao, S., Zhang, J., Zhao, S., Li, W. y Li, H., 2003. Effect of inorganic-organic interface adhesion on mechanical properties of Al₂O₃/polymer laminate composites. Compos. Sci. Tech., 63. 1009-1014 p.

Zhou, B.L., 1996. Some progress in the biomimetic study of composite materials. Mater. Chem. Phys. 45. 114-119 p.

Zlotnikov, I., Gotman, I., Burghard, Z., Bill, J. y Guatmanas, E.Y., 2010. Synthesis and mechanical behavior of bioinspired ZrO₂-organic nacre-like laminar composites. *Colloids Surf. A: Eng. Aspects.* 361. 138-142 p.

Zou, L., Jin, H., Lu, W.-Y. y Li, X., 2009. Nanoscale structural and mechanical characterization of the cell wall of bamboo fibers. *Mater. Sci. Eng., C*, 29. 1375-1379 p.

ANEXOS

00-002-0956

Sep 4, 2009

Status Primary **QM:** Blank (B) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Zr N **Weight %:** N13.31 Zr86.69 **Atomic %:** N50.00 Zr50.00
Compound Name: Zirconium Nitride

Radiation: CuK α **λ :** 1.542 **Reference:** General Electric Company, Wembley, England, UK. Private Communication

SYS: Cubic **SPGR:** Fm-3m (225) **AuthCellVol:** 94.82 **Z:** 4.000 **Author's Cell [AuthCell-a: 4.56 AuthCellVol: 94.82] Dcalc:** 7.371
SS/FOM: F 9.0 = 5(0.194; 9.0) **Reference:** The Structure of Crystals, 1st Ed.

Space Group: Fm-3m (225) **Z:** 4 **Molecular Weight:** 105.23
Crystal Cell [XtlCell-a: 4.56 XtlCell-b: 4.56 XtlCell-c: 4.56 XtlCell.a: 90 XtlCell.β: 90 XtlCell.γ: 90 XtlCellVol: 94.82]
Reduced Cell [RedCell-a: 3.224 RedCell-b: 3.224 RedCell-c: 3.224 RedCell.a: 60 RedCell.β: 60 RedCell.γ: 60 RedCellVol: 23.7]

Pearson: cF8.00 **Prototype Structure:** Na Cl **Subfile(s):** Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern **Last Modification Date:** 01/24/2006
Cross-Ref PDF #'s: 04-004-2860

Database Comments: General Comments: Indexed by NBS. Unit Cell: Becker, Ebert, Z. Phys., 31 269 (1925) report similar pattern, but with a=4.63. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-002-0956 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	2 θ	d(Å)	I	h	k	l						
33.9282	2.64	100	1	1	1	56.7814	1.62	80	2	2	0	71.4006	1.32	40	2	2	2	94.3781	1.05	40	3	3	1	111.8404	0.93	50	4	2	2
39.3113	2.29	100	2	0	0	67.8592	1.38	70	3	1	1	85.0146	1.14	20	4	0	0	98.0816	1.02	50	4	2	0						