



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Caracterización de las propiedades
mecánicas de microestructuras de
carbono pirolítico obtenidas mediante la
pirólisis de resinas fotosensibles**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Víctor Hugo García Arroyo

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Oscar Pilloni Choreño



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

*A mi amada familia, quienes son mi vida y motivo para seguir adelante:
Hugo, María y Mariana*

Declaración de autenticidad

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

Víctor Hugo García Arroyo. Ciudad Universitaria, CD. MX., 2021

Reconocimientos

Agradecimientos personales

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Oscar Piloni Choreño por haberme dado la oportunidad de realizar el presente trabajo escrito bajo su dirección, pero más que eso, quiero agradecerle por haber visto en mí a un alumno con la capacidad de resolver problemas que son latentes en la Academia, por mostrarme cómo realizar un trabajo de investigación, por fomentar en mí habilidades y competencias útiles para mi porvenir como ingeniero, por mostrarme que soy capaz de escribir un trabajo de tesis que resulte provechoso para generaciones venideras, por el integrarme a un equipo de investigación multidisciplinario y despertar en mí el interés en áreas complementarias a la ingeniería. Finalmente, quiero agradecerle por haber sido un apoyo durante esta última etapa como estudiante de licenciatura, siempre con la calidad humana que lo caracteriza.

Agradezco a mis compañeros y amigos del grupo de BioMEMS IINGEN, quienes me brindaron un espacio para presentarles mi trabajo y la oportunidad de mejorar con sus siempre valiosos comentarios. También, quiero hacer especial mención a quien fue mi compañero tesista durante gran parte de este proceso, el físico Carlos Borja, por sus invaluable observaciones y aportaciones a este trabajo.

Finalmente, quiero agradecer a quienes son las personas más importantes de mi vida: a mi papá Hugo, mi mamá María y mi hermana Mariana; las personas que siempre han creído y confiado en mí aún cuando incluso yo he dudado, quienes me han dado su apoyo incondicional en cada una de mis decisiones y convicciones. A ustedes que me han aguantado durante esta última etapa, todo esto a pesar de las circunstancias que nos apremian, muchas gracias. Es para mi familia todo lo que coseche con mi trabajo y dedicación.

Agradecimientos institucionales

Entrego mi completo agradecimiento a las siguientes personas e instituciones por haber ayudado y contribuido en la elaboración del presente trabajo:

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-PAPIIT TA100321.

A los programas UNAM-PAPIIT número IN116019 e IT100922 que han contribuido al desarrollo de este trabajo.

Al laboratorio de micro-dispositivos BioMEMS y Lab on a Chip de la Facultad de Ingeniería de la UNAM y al laboratorio de BioMEMS del Instituto de Ingeniería de la UNAM por haber proporcionado las instalaciones, el equipo y material necesario para llevar a cabo este trabajo.

A la Dra. Laura Adriana Oropeza Ramos de la Facultad de Ingeniería de la UNAM por facilitar el acceso al equipo de fotolitografía dentro del laboratorio Lab on a Chip, así como proveer de la resina fotosensible SU-8.

A la M. I. Sveidy Vanessa Vaca López del laboratorio de micro-dispositivos BioMEMS y Lab on a Chip de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, por su contribución con las imágenes TEM pertenecientes a su publicación *Photolithographically-patterned C-MEMS graphene by carbon diffusion through nickel*.

A la Dra. Sandra Elizabeth Rodil y al Dr. Stephen Muhl Saunders del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por permitirnos realizar mediciones en los equipos de perfilometría óptica, microindentación y nanoindentación, pertenecientes al Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad.

Resumen

Los dispositivos MEMS se han aplicado a una gran cantidad de áreas del conocimiento e industrias, como son el área automotriz o en la manufactura de periféricos de computadoras y electrónica de consumo. Es en estas aplicaciones donde las dimensiones micrométricas de los MEMS brindan múltiples características ventajosas, como lo son el ahorro de energía durante su operación, bajos costos de fabricación y alta precisión. Estas ventajas colocan a estos dispositivos como una mejor opción que otras tecnologías tradicionales. Asimismo, cuando se emplean estos dispositivos en la medicina y biotecnología adquieren la denominación de BioMEMS.

De forma particular, un grupo de dispositivos BioMEMS específico que requiere mayor desarrollo es el de los dispositivos implantables, los cuales tienen retos especiales en su desarrollo, asociados a su exposición directa al interior de un cuerpo vivo, como los es requerir de materiales biocompatibles para su fabricación, por ejemplo. Es ahí donde los dispositivos BioMEMS basados en materiales de carbono para su fabricación: los dispositivos C-MEMS, resultan especialmente atractivos, debido a que explotan las propiedades biocompatibles de ciertos alótropos del carbono para utilizarlos como material estructural, pero además, porque es posible modificar las propiedades físicas, químicas y mecánicas a través de los parámetros con los que se sintetiza el material de carbono, en particular el carbono pirolítico.

El proceso convencional con el que se fabrican los dispositivos C-MEMS consta de dos subprocesos: primero, la fotolitografía y, segundo, la pirólisis de una resina fotosensible, siendo el carbono pirolítico el material resultante. Debido a la popularidad de este proceso de fabricación, se ha derivado la necesidad de caracterización de las propiedades de este material, por lo cual ha sido el objetivo de gran número de grupos de investigación. No obstante, se ha identificado que la mayoría de la documentación generada de este material se enfoca, principalmente, en la morfología del material y en sus propiedades electroquímicas, abordándose en menor medida sus propiedades mecánicas. De las propiedades mecánicas se resalta la necesidad de caracterizar aquellas que son de especial interés para las aplicaciones C-MEMS implantables, como lo son: módulo de Young, resistencia a la falla, resistencia a la corrosión, tenacidad y fuerza de adhesión

con la superficie con la que se encuentre en contacto.

En este trabajo se presenta una metodología para generar películas delgadas de carbono pirolítico adheridas a un sustrato de sílica fundida. Se utilizó tal metodología para generar una película de carbono pirolítico con la cual, y junto a otras muestras de carbono generadas por el grupo de trabajo, se realizó el estudio de sus características morfológicas y mecánicas. Para la caracterización morfológica se describieron aspectos como espesor de la película pospirólisis, contracción vertical, rugosidad, distancia promedio interplanar de los planos basales de carbono y orden de apilamiento. A su vez, con esto último se obtuvo un indicador que señalara la naturaleza isotrópica del material.

Además de la caracterización morfológica, se cuantificaron los esfuerzos residuales en la película y se caracterizó el módulo de Young del carbono pirolítico y su energía de adhesión al sustrato, cantidad directamente relacionada con la fuerza de adhesión. Los esfuerzos residuales se calcularon a partir de la curvatura manifestada en el material, resultando en 89.02 ± 0.66 MPa actuando a compresión. Para la constante elástica se realizaron dos ensayos de forma complementaria, la técnica de excitación por impulso y la nanoindentación, resultando en un módulo de Young de $E_f = 34.61 \pm 2.41$ GPa para una razón de Poisson tomada de la literatura de $\nu_f = 0.223$. Por su parte, la energía de adhesión fue determinada a partir de los datos de ensayos de raspado de microestructuras de carbono y su análisis mediante el método de elementos finitos, encontrando una energía de adhesión por unidad de área de $W_i = 542.89$ J/m².

Finalmente, se analizan los resultados obtenidos, se abordan los aspectos a mejorar en el diseño de las pruebas realizadas y se mencionan algunas sugerencias para trabajos futuros.

Índice de figuras

2.1. Distribución espacial de los orbitales electrónicos s y p . (a) Orbital s con forma esférica. (b) Tres orbitales p con forma de lóbulos y colineales a cada eje coordenado. (c) Designación de cada orbital p según su alineación con los ejes coordenados.	7
2.2. Distribución espacial de los orbitales híbridos obtenidos de la combinación de s y p . (a) Dos orbitales p con dos orbitales híbridos sp que surgen de la combinación del orbital s con un orbital p . (b) Un orbital p con tres orbitales híbridos sp^2 coplanares y a una separación de 120° que surgen de la combinación del orbital s con dos orbitales p . (c) Cuatro orbitales híbridos sp^3 distribuidos a 109.5° entre sí que surgen de la combinación de un orbital s con tres orbitales p	8
2.3. Celda unitaria de la microestructura del diamante. Celda cúbica conformada por ocho átomos de carbono con hibridación sp^3	9
2.4. Secuencia de apilamiento de los planos de carbono que conforman al grafito. (a) Los átomos de carbono que conforman un mismo plano encuentran a un carbono superpuesto cada dos planos. (b) Vista superior del plano A y la proyección del plano B.	10
2.5. Celda unitaria de la microestructura del grafito. Celda conformada por átomos de carbono con hibridación sp^2	11
2.6. Modelo de la estructura del carbono vítreo, similar a una cinta enredada. Imagen tomada de la literatura [24].	12
2.7. Relación entre el ordenamiento estructural de los materiales de carbono y su grado de anisotropía. Imagen adaptada de la literatura [26]	13
2.8. Secuencia del proceso de fotolitografía para dispositivos C-MEMS empleando una resina fotosensible de tipo negativo. (a) Preparación del sustrato. (b) Depósito y distribución por revolución de la resina. (c) Horneado suave. (d) Exposición UV. (e) Revelado por inmersión. (f) Horneado fuerte.	16
2.9. Deformación transversal y hundimiento en microestructuras de carbono con distintas alturas [18].	18
2.10. Cuerpo sólido visualizado como un conjunto de elementos de volumen con forma y orientación arbitrarias.	19

2.11. Elemento cúbico de volumen con sus superficies orientadas perpendicularmente a los vectores del sistema coordenado rectangular.	20
2.12. Esfuerzos en un elemento diferencial cúbico de volumen que encierra a un punto de interés dentro de un cuerpo sujeto a cargas.	21
2.13. Proyección plana de las deformaciones infinitesimales experimentadas por un cuerpo. (a)Deformación uniaxial. (b)Deformación cortante.	23
2.14. Relación entre los esfuerzos normales y cortantes con las deformaciones uniaxiales y cortantes. (a)Deformación uniaxial a causa de un esfuerzo normal. (b)Deformación cortante a causa de un esfuerzo cortante	25
2.15. Diagramas esfuerzo-deformación típicos de materiales dúctiles y frágiles. En ambos casos, el comienzo y fin de la región plástica y elástica, respectivamente, está determinado por el esfuerzo de cedencia σ_y . Imagen adaptada de la literatura [33].	26
2.16. Diagrama de las curvas de esfuerzo deformación de un polímero típico probado a cuatro diferentes temperaturas y mostrando comportamientos mecánicos. (a) Comportamiento frágil hasta la fractura. (b) Falla dúctil. (c) Estiramiento en frío y formación de cuello. (d) Deformación homogénea. Imagen adaptada de la literatura [39].	29
2.17. Formación de la imagen de dispersión y secundaria. Imagen adaptada de la literatura [42].	33
2.18. Imagen secundaria que muestra el patrón de difracción (en el espacio recíproco) de una estructura atómica particular. Imagen adaptada de la literatura [32]	34
2.19. Micrografía electrónica de transmisión en las superficies de fractura de dos materiales de carbono junto con sus patrones de difracción. Estructuras clasificadas como medianamente orientada (a) y altamente orientada (b) según su valor de OA. Imagen adaptada de la literatura [26].	35
2.20. Espectro Raman característico de un material de carbono altamente orientado. Imagen adaptada de la literatura [42]	36
2.21. Pruebas de nanoindentación con distintas geometrías de indentador. (a) Prueba de nanoindentación utilizando un indentador tipo Vickers. (b) Prueba de nanoindentación utilizando un indentador esférico.	39
2.22. Ubicación de los nodos flexurales de una viga con longitud l en su primer modo de vibración ($n=1$).	43
2.23. Frecuencias de vibración natural requeridas para la obtención del módulo de Young de una película depositada sobre un sustrato a través de la teoría de vigas. (a) Frecuencia de vibración del sustrato aislado. (b) Frecuencia de vibración del material compuesto.	44
2.24. Material película-sustrato sometido a flexión pura debido a incompatibilidad en los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales y que da lugar a la presencia de esfuerzos residuales. (a) Geometría del material sin deformación por flexión. (b) Esquema del material deformado por flexión pura.	47

2.25. Prueba de raspado de un material depositado como película sobre un sustrato.	50
2.26. Fracturas curvas en una película de nitruro de titanio depositada sobre un sustrato de acero inoxidable, generadas por el abultamiento de la película. Imagen adaptada de la literatura [36, 54].	51
2.27. Distintos mecanismos de la espalación. (a) Espalación gruesa, donde una sección de anchura constante es removida conforme avanza el identador. (b) Espalación por compresión, provocada por la fractura de la película en la sección delante del identador y el desprendimiento del área fracturada al ser deformada. (c) Espalación por recuperación, provocada por la deformación plástica del sustrato en una región donde ya ha surcado el identador, manifestándose como fracturas en el borde del trazo del raspado. Imagen adaptada de la literatura [54].	53
2.28. Espalación por compresión conformada por dos fenómenos: (a) Fractura de la película al alcanzar un valor de esfuerzo σ_w en la interfase. (b) Desprendimiento del área fracturada una vez se ha alcanzado un valor de esfuerzo σ_{sp} . (c) Espalación por compresión de una región de la película. Imagen adaptada de la literatura [36].	54
3.1. Perfiles de calentamiento durante el proceso de pirólisis de los conjuntos de muestras. La temperatura ambiente fue considerada de 20 °C	57
3.2. Medición de la altura y rugosidad de la muestra de carbono pirolítico mediante perfilometría óptica. (a) Esquema del perfilómetro óptico con medición sobre la película de carbono. (b) Perfil de medición definido mediante la intersección del plano rojo y la película de carbono.	59
3.3. Medición de la curvatura presente en el sustrato mediante perfilometría óptica. (a) Esquema del perfilómetro óptico con medición sobre el sustrato. (b) Perfil de medición definido mediante la intersección del plano rojo y el sustrato.	62
3.4. Componentes del sistema de análisis de excitación por impacto: (a) Soporte de cuerdas paralelas y distancia variable. (b) Impulsor formado por una esfera de acero de 4.5 mm. (c) Transductor de las vibraciones mecánicas; micrófono de condensador de perfil cardioide y respuesta plana. (d) Elemento acondicionador de señales eléctricas y conversor digital; interfaz de audio configurada a una frecuencia de muestreo de 44.1 kHz y 24 bits de profundidad.	65
3.5. Configuración del sistema de análisis de excitación por impacto. (a) Ubicación de las cuerdas de soporte en los nodos flexurales de la muestra, ubicados a 0.224 veces su longitud l medida desde ambos extremos. (b) Ubicación del micrófono y zona de impacto de la muestra; el micrófono es colocado en cualquiera de los extremos longitudinales de la muestra, mientras que el impacto es proporcionado en el centro de la superficie superior.	65

3.6. Revisión del material sometido a la prueba de raspado posterior a su ejecución. Falla provocada por espalación asociada a los esfuerzos de compresión.	66
4.1. Perfil de altura de una medición representativa al borde de una película de carbono. Se muestra la formación de un menisco en el borde de la estructura de carbono y su transición a una altura constante hacia el centro de la muestra.	70
4.2. Perfil de altura de una medición representativa en la región central de una película de carbono. La altura promedio del es ajustada a 0 nm para posteriormente calcular la rugosidad de la muestra a través del valor cuadrático medio (RMS) del perfil.	71
4.3. Espectros Raman y ajustes a dos Lorentzianas correspondientes a dos muestras de carbono pirolítico; la muestra de la izquierda pirolizada en una atmósfera de vacío y la muestra de la derecha pirolizada en gas de formado. Se observa que ambas muestras presentan picos D y G muy parecidos, correspondientes a al carbono 'Vitreo' (Glassy carbon)	73
4.4. Imágenes de muestras de carbono pirolítico obtenidas de estructuras de SU-8 3035 pirolizadas con el mismo protocolo que el presente trabajo, facilitadas por Vaca et al. (a) Micrografía utilizada para generar digitalmente la imagen del espacio recíproco. (b) Imagen del espacio recíproco donde el patrón de difracción consta de un halo, propio de una estructura desordenada, en vez de un patrón de puntos, propio de una estructura gráfica.	76
4.5. Distribución de intensidad del halo 002 como función de su ángulo azimutal. (a) En la imagen del espacio recíproco se establece una región de análisis delimitada por dos circunferencias amarillas y que contiene al halo 002, a través de la cual se realizó un barrido para el registro de intensidades. (b) La distribución de intensidad promedio es graficada y ajustada a dos curvas Gaussianas para su evaluación del ángulo de orientación.	77
4.6. Perfil de altura extraído de una medición representativa en la superficie del sustrato de sílica fundida. Se añade el ajuste a una circunferencia de dicho perfil.	79
4.7. Ensayo representativo en sustrato de sílica fundida: Señal de audio en el dominio del tiempo y frecuencia. En la gráfica superior se muestra la grabación del sustrato de sílica fundida impactado a los 0.25 s, así como su disminución en amplitud a través del tiempo. La gráfica inferior izquierda muestra la amplitud de los valores propios de frecuencias (frecuencias amortiguadas) presentes en la señal de audio en un espectro de 0 a 12000 Hz. La gráfica inferior derecha muestra la posición de la frecuencia amortiguada asociada a la frecuencia fundamental, la cual se ubica en el intervalo previsto por los valores máximo y mínimo reportados del módulo de Young.	80

<p>4.8. Ensayo representativo en sustrato de sílica fundida: Amortiguamiento de la frecuencia fundamental y de los valores propios de frecuencias. La gráfica superior, correspondiente con el espectrograma de la señal de audio, muestra la presencia y el aporte de los distintos valores propios de frecuencias amortiguadas en el audio resultante a través del tiempo; se aprecia como la frecuencia amortiguada asociada a la frecuencia fundamental prevalece por más tiempo en comparación con las otras frecuencias. La gráfica inferior, correspondiente con la señal de audio con un filtro pasa bandas alrededor de la frecuencia fundamental (amortiguada), ilustra el decaimiento en amplitud de dicho modo vibracional a lo largo del tiempo; también se ilustran las curvas envolventes ajustadas a la señal filtrada. A partir del ajuste a función exponencial de las envolventes se determinó el factor de amortiguamiento para la frecuencia fundamental.</p>	82
<p>4.9. Ensayo representativo en película de carbono pirolítico sobre sílica fundida: Señal de audio en el dominio del tiempo y frecuencia. En la gráfica superior se muestra la grabación del material película sustrato impactado a los 0.25 s, así como su disminución en amplitud a través del tiempo. La gráfica inferior izquierda muestra la amplitud de los valores propios de frecuencias (amortiguadas) presentes en la señal de audio en un espectro de 0 a 15000 Hz, además de los indicadores de las frecuencias de resonancia teóricas para el sustrato aislado. La gráfica inferior derecha muestra la posición de la frecuencia amortiguada asociada a la frecuencia fundamental del sistema película-sustrato, la cual corresponde con una frecuencia menor a que sería la frecuencia fundamental del sustrato aislado.</p>	83
<p>4.10. Ensayo representativo en película de carbono pirolítico sobre sílica fundida: Amortiguamiento de la frecuencia fundamental y de los valores propios de frecuencias. La gráfica superior, correspondiente con el espectrograma de la señal de audio, muestra la presencia y el aporte de los distintos valores propios de frecuencias amortiguadas en el audio resultante a través del tiempo; se aprecia que, a diferencia del sustrato aislado, las frecuencias amortiguadas de resonancia perduran por un intervalo similar de tiempo. La gráfica inferior, correspondiente con la señal de audio con un filtro pasa bandas alrededor de la frecuencia fundamental (amortiguada), ilustra el decaimiento en amplitud de dicho modo vibracional a lo largo del tiempo; también se ilustran las curvas envolventes ajustadas a la señal filtrada. A partir del ajuste a función exponencial de las envolventes se determinó el factor de amortiguamiento para la frecuencia fundamental.</p>	84
<p>4.11. Fotografía de la película de carbono generada. En ella se aprecian regiones de sustrato expuesto donde no se consiguió recubrir con carbono pirolítico. La región más oscura en la película es resultado de una sombra sobre el material causada por la iluminación.</p>	85

4.12. Ensayo representativo en sustrato cuadrado de sílica fundida ($l = b = 50.8$ mm): Señal de audio en el dominio de la frecuencia. En la gráfica se muestra la posición y amplitud del posible primer valor propio de frecuencia (amortiguada). También se añade un marcador con el valor propio de frecuencia calculado mediante la teoría de vigas.	86
4.13. Ensayo de carga-penetración representativo de nanoindentación en una película de carbono pirolítico depositada sobre un sustrato de sílica fundida. En la gráfica de la izquierda se muestra el ajuste de la curva de carga bajo la teoría de Hertz con la forma $P = ah^{3/2}$. En la gráfica de la derecha se muestra la curva de descarga bajo el modelo de Oliver-Pharr, extrayendo la rigidez de contacto S en el inicio de la descarga (evaluada en h_{max}). Notese que ambas curvas (carga y descarga) se superponen, lo que indica una deformación elástica.	88
4.14. Dependencia del módulo de Young y su tasa de cambio con la temperatura de pirólisis. Datos tomados de Lee et al. [9].	90
4.15. Distribución de los esfuerzos máximos de compresión en la superficie inferior de la película de carbono. Los esfuerzos máximos de compresión correspondieron con el segundo esfuerzo principal o esfuerzo mínimo, y fueron calculados a partir de los resultados con el análisis de elementos finitos.	92
A.1. Diseño de las microestructuras de los conjuntos 1 y 2, dimensiones en [mm]. Tomado de la literatura [22]	98
A.4. Proceso de fotolitografía. Imagen adaptada de la literatura [22].	100
A.5. Fotografía de horno OTF-1200X-80-SL de MTI Corporation.	102
A.6. Perfil de calentamiento del proceso de pirólisis. Imagen adaptada de la literatura [22]	104
C.1. Diagramas esfuerzo-deformación típicos de dos materiales frágiles: óxido de aluminio y vidrio. La fractura de ambos materiales ocurre antes de alcanzar sus respectivos esfuerzos de cedencia. La deformación está contenida en la región elástica de cada material. Imagen tomada de la literatura [72].	115
C.2. Diagramas de frecuencia de fractura ante un valor de esfuerzo para materiales dúctiles y frágiles. Los materiales dúctiles siguen una distribución normal, mientras que los materiales frágiles una distribución de Weibull. Imagen adaptada de la literatura [15].	116
E.1. Mallado del modelo del sustrato de sílica fundida para el análisis de frecuencias de resonancia.	138
E.2. Resultados del análisis de frecuencias de resonancia de los modos de vibración flexural del sustrato de sílica fundida. Los valores de frecuencia son mostrados (Hz).	139

ÍNDICE DE FIGURAS

E.3. Resultado del análisis de frecuencias de resonancia de uno de los modos de vibración rotacional del sustrato de sílica fundida. Los valores de frecuencia son mostrados (Hz).	140
E.4. Mallado del modelo del sustrato de sílica fundida para el análisis de la prueba de raspado.	141
E.5. Mallado del modelo de la película de carbono pirolítico para el análisis de la prueba de raspado.	142
E.6. Modelo del indentador para el análisis de la prueba de raspado.	142
E.7. Representación del sistema película-sustrato con sus condiciones de frontera (<i>encastre</i>) y restricciones (<i>atadura</i>), junto con sus interacciones con el indentador esférico (<i>contacto superficie a superficie</i>).	143
E.8. Resultados de la simulación de la prueba de raspado mediante FEM. Se muestran las componentes de esfuerzos (MPa) en la película de carbono utilizadas para determinar el esfuerzo de falla por espalación.	144

Índice de tablas

2.1. Selección del método para la medición de la adhesión práctica en función de la naturaleza dúctil 'D' o frágil 'F' del sistema película-sustrato. . . .	28
2.2. Clasificación morfológica de los materiales de carbono con base en su ángulo de orientación.	34
2.3. Clasificación morfológica de los materiales de carbono con base en su anchura a media altura del pico D.	37
3.1. Parámetros del proceso de pirólisis asignados a cada conjunto de muestras.	57
3.2. Descripción de los conjuntos de muestras de carbono pirolítico.	58
3.3. Materiales utilizados en cada conjunto de muestras de carbono pirolítico.	58
3.4. Parámetros de la prueba de raspado.	66
3.5. Resultados de la prueba de raspado.	67
4.1. Resultados de la caracterización morfológica geométrica.	69
4.2. Parámetros de ajuste de los espectros Raman a curvas Lorentzianas. . .	73
4.3. Resultados de los ensayos de excitación por impulso en sustratos de sílica fundida.	79
4.4. Resultados de las pruebas de raspado y análisis por elementos finitos . .	91
B.1. Parámetros del proceso de pirólisis de distintos grupos de trabajo. . . .	106
B.2. Caracterización morfológica del carbono pirolítico.	107
B.3. Composición atómica del carbono pirolítico.	108
B.4. Caracterización electro-química del carbono pirolítico.	109
B.5. Caracterización de las propiedades mecánicas del carbono pirolítico. . . .	110

Índice general

Índice de figuras	X
Índice de tablas	XVII
1. Introducción	1
1.1. Justificación	3
1.2. Hipótesis	5
1.3. Objetivos	5
2. Marco teórico	6
2.1. El carbono y su diversidad alotrópica	6
2.2. Obtención de carbono pirolítico para la fabricación de C-MEMS	14
2.3. Propiedades mecánicas	18
2.4. Técnicas de caracterización para materiales en forma de película	30
3. Metodología experimental	55
3.1. Fabricación de las muestras de carbono pirolítico	55
3.2. Caracterización morfológica	58
3.3. Caracterización de las propiedades mecánicas	61
4. Resultados y análisis	68
4.1. Morfología	69
4.2. Propiedades mecánicas	78
5. Conclusiones	93
A. Esquemas de diseño y protocolos de fabricación de las microestructuras de carbono	98
A.1. Esquemas de diseño de las microestructuras	98
A.2. Fabricación: fotolitografía	100
A.3. Fabricación: pirólisis	102
B. Revisión bibliográfica de los parámetros del proceso de pirólisis y su efecto en las propiedades del material de carbono	105

C. Dureza y resistencia a la falla	112
D. Códigos Matlab (R2021b)	117
D.1. Morfología geométrica	117
D.2. Ángulo de orientación	119
D.3. Esfuerzos residuales	123
D.4. Excitación por impulso	125
D.5. Nanoindentación	130
E. Análisis por elementos finitos	137
E.1. Frecuencias de resonancia: sustrato de sílica fundida	137
E.2. Ensayo de raspado	140
Bibliografía	145

Introducción

Los avances tecnológicos han permitido la miniaturización de componentes electrónicos, logrando circuitos integrados más complejos para un mismo tamaño y a un menor precio. Por ejemplo, la Ley de Moore describe un crecimiento exponencial en la cantidad de transistores que componen un circuito integrado, por lo que, de mantenerse este ritmo, para el año 2030 se esperaría contar con chips de memoria con una capacidad de almacenamiento equiparable a la del cerebro humano [1]. De manera similar, el reducir el tamaño de dispositivos completos a la micro escala presenta varias ventajas: la reducción de materiales de fabricación, menor consumo energético, dispositivos más precisos, confiables y con una mejor relación costo/beneficio [2], lo que ha llevado a la innovación de distintas áreas como la espacial, médica, automotriz, control de procesos industriales y en las telecomunicaciones.

Dentro del conjunto de herramientas y tecnologías destinadas al proceso de manufactura de dispositivos miniatura se encuentran los sistemas micro electromecánicos, o MEMS, por sus siglas en inglés. Los dispositivos MEMS son sistemas de dimensiones micrométricas, encapsulados y particionados en componentes electrónicos y mecánicos, los cuales desempeñan funciones de adquisición, procesamiento, visualización y control de señales, además de usualmente poseer diversos actuadores según la tarea a realizar [3]. Así, estas tecnologías MEMS han alcanzado diversas áreas de aplicación, teniendo presencia en los periféricos de computadora, donde se destacan los cabezales y sistemas de inyección de tinta de las impresoras, en la electrónica de consumo como pantallas de alta definición y sistemas de almacenamiento de dispositivos digitales, la industria automotriz las incorpora en los sistemas de presión de los neumáticos y bolsas de aire y, por último, en la medicina y aspectos biológicos como sensores y dispositivos de diagnóstico *in vitro*. Estos últimos forman parte de un área denominada BioMEMS; área enfocada al desarrollo de dispositivos MEMS para aplicaciones biomédicas [2].

Uno de los retos del diseño de los dispositivos BioMEMS es el cambio de paradigma del mundo macroscópico o de grandes escalas, entendiéndose por grandes escalas a aquellas mayores a algunas unidades de milímetros, hacia el mundo microscópico o

de escalas pequeñas, contemplando desde unidades hasta centenas de micrómetros. Por ejemplo, al generar microestructuras con grandes relaciones de aspecto H:D, donde H es la altura de la microestructura y D su longitud característica en la dirección transversal, las fuerzas superficiales adquieren una gran relevancia, mientras que las fuerzas de volumen llegan a ser despreciables. De igual forma, la selección del material de fabricación de los BioMEMS es un aspecto de especial interés durante su proceso de diseño, pues se debe asegurar que las propiedades físicas, mecánicas y químicas del material sean aptas para cada labor específica; esto mientras se garantiza la biocompatibilidad del material mismo.

Un elemento que ha mostrado su potencial para la fabricación de BioMEMS es el carbono. Este tiene la facultad de formar diversos materiales cuyas diferencias derivan de cómo están ordenados estructuralmente sus átomos. Estos materiales, conocidos como alótropos del carbono, permiten obtener una diversidad de propiedades que incluso pueden llegar a contrastar entre sí. Por ejemplo, comparando el grafito con el carbono vítreo o amorfo; el primero es un material anisotrópico, sus propiedades varían según la dirección en que se mida, por otra parte, el segundo presenta un comportamiento isotrópico, sus propiedades son iguales para todas las direcciones. De igual forma, el módulo de Young del grafito en la dirección de sus planos basales ($E \approx 1000 \text{ GPa}$) llega a ser dos órdenes de magnitud mayor al del carbono amorfo ($E \approx 30 \text{ GPa}$) [4]. En consecuencia, el carbono y sus alótropos tienen una gran versatilidad para la fabricación de microestructuras con aplicaciones biomédicas.

Existe evidencia de propiedades útiles para la fabricación de BioMEMS de algunos de estos alótropos, como es el caso del carbono pirolítico, nanodiamantes y nanotubos de carbono, los cuales han demostrado ser materiales biocompatibles [5, 6], además de encontrarse para el carbono pirolítico una respuesta inflamatoria leve y comparable a la producida por aleaciones de titanio [7]. Asimismo, y continuando la comparación con las aleaciones de titanio, las aleaciones de titanio tipo β (utilizadas en múltiples aplicaciones biomédicas) presentan un módulo de Young bajo (rondando entre $E = 55 \text{ GPa}$ y $E = 70 \text{ GPa}$) en comparación con las aleaciones tipo α y $\alpha + \beta$ (entre $E = 105 \text{ GPa}$ y $E = 110 \text{ GPa}$) [8], asemejándose a los valores reportados para el carbono pirolítico cuando se genera a una temperatura máxima de pirólisis de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ($E = 54 \text{ GPa}$) [9]. Lo anterior posiciona a los materiales de carbono como alternativas viables para la fabricación de MEMS y ha conducido a su respectiva incorporación en estos dispositivos, dando lugar a los Carbon-MEMS o simplemente C-MEMS.

El proceso de fabricación de los C-MEMS típicamente consta de dos subprocesos: el primero basado en la transferencia de un patrón o grabado a una resina fotosensible que reposa sobre un sustrato para obtener micro estructuras, usualmente empleando técnicas de fotolitografía; el segundo consiste en la carbonización de las microestructuras de resina mediante un proceso conocido como pirólisis, el cual radica en una descomposición termoquímica llevada a cabo en una atmósfera inerte [10]. El carbono resultante

de este proceso recibe el nombre de carbono pirolítico, y sus propiedades dependen directamente de los parámetros involucrados durante la fotolitografía y la pirólisis [11].

Referente los parámetros que gobiernan la pirólisis, algunos grupos de trabajo han encontrado que la tasa de cambio de la temperatura, el gas empleado para mantener la atmósfera inerte, la temperatura máxima y el tiempo en el que esta se mantiene, influyen en mayor o menor medida en las propiedades físicas, químicas y eléctricas del carbono pirolítico obtenido. Sin embargo, las propiedades mecánicas no han recibido la misma atención, sobre todo cuando las microestructuras se fabrican al vacío.

En cuanto a las propiedades mecánicas del carbono pirolítico, y tomando en cuenta el rol que este material posee en la fabricación de dispositivos C-MEMS, se destacan tanto su módulo de Young como su adhesión al sustrato. Para ilustrar lo mencionado se señala el uso histórico de las películas de carbono pirolítico utilizadas como revestimiento de prótesis pequeñas sometidas a cargas leves (prótesis metacarpofalángicas e implantes del hueso escafoides) [12]. Para tales escenarios se tomó ventaja de la similitud del módulo de Young del carbono pirolítico, considerándolo de aproximadamente 25 GPa , con el módulo de Young típico del hueso, entre 10 y 30 GPa [8]. La razón es que, cuando los módulos de ambos materiales se asemeja, existe una mejora en la transferencia de cargas entre la prótesis/implante y el hueso, del mismo modo en que transferiría las cargas un hueso sano [8, 12]. En cuanto a la importancia de la adhesión del carbono pirolítico a su sustrato, se retoman las aplicaciones de las películas de carbono pirolítico como recubrimiento de prótesis, además de su uso como revestimiento de válvulas cardiacas. En ambos casos, se discute la provocación de osteólisis a causa del desprendimiento del material de carbono [6, 12].

1.1. Justificación

Las condiciones del proceso de fabricación de carbono pirolítico empleado en la generación de dispositivos C-MEMS definen las propiedades del material de carbono resultante, siendo la fotolitografía y la pirólisis de una resina fotosensible los pasos que conforman dicho proceso. Para tales subprocesos, se ha propuesto a la pirólisis como la principal determinante de las características morfológicas, propiedades electroquímicas y mecánicas del carbono pirolítico [13]. Dependiendo la aplicación de los dispositivos C-MEMS, resulta conveniente promover algunas características o propiedades sobre otras. Por ejemplo, el carbono pirolítico destinado a formar electrodos en capacitores se puede ver beneficiado de incentivar un acabado superficial mayormente poroso, aumentando el área superficial del material y su capacitancia [14]. Cuando se promueve la generación de micro estructuras con altas relaciones de aspecto y anchas ventanas electroquímicas, el carbono pirolítico puede ser aprovechado en aplicaciones de microfluídica participando como electrodos, donde se recurre a la dielectroforesis para la manipulación de células y bacterias [13]. Por otra parte, el promover un acabado superficial con mínima

1. INTRODUCCIÓN

rugosidad (aproximadamente una rugosidad rms $R_a = 30 \text{ nm}$) resulta beneficioso para el carbono pirolítico destinado a recubrir trasplantes de válvulas cardíacas, aplicación donde se busca mitigar el desgaste superficial del material no-trombogénico [12]. En el caso del carbono pirolítico empleado como recubrimiento de prótesis implantables, una propiedad mecánica deseable es que su módulo de Young coincida con el del hueso con el que tiene contacto [12], propiedad que para los huesos ronda entre los 10 y 30 GPa [8], esto para evitar dolor en el paciente con materiales más rígidos y reducir el riesgo de sufrir daño en los huesos.

Considerando la amplia gama de propiedades que el carbono pirolítico puede adoptar según su proceso de fabricación particular, resulta necesario realizar las mediciones de estas propiedades y así crear la documentación de las mismas, recopilando información útil y confiable del desempeño del material considerando su proceso de fabricación. La labor de caracterización de las propiedades del carbono pirolítico requiere de métodos novedosos para poder sobrellevar las limitaciones que el tamaño pequeño de las muestras representa. Además, el hecho de que este material se encuentre depositado sobre un sustrato como una película delgada podría repercutir en sus propiedades mecánicas y diferir a las del mismo material en bulto [3, 15]. En este sentido, ha habido avances caracterizando las distintas propiedades del material de carbono resultante de la pirólisis e identificado algunos de los diversos factores que las afectan. Por ejemplo, se han documentado las propiedades físicas, químicas y eléctricas del carbono pirolítico y cómo estas se modifican tras variar los parámetros de proceso de la pirólisis, tales como la temperatura máxima, la tasa de cambio de la temperatura y el caudal de gas inerte suministrado [16]. Se ha mostrado que las propiedades eléctricas y electroquímicas están fuertemente influenciadas por el tiempo que se mantiene la máxima temperatura de pirólisis [17]. Se encontró una conexión entre los cambios morfológicos de las microestructuras de carbono, sus relaciones de aspecto y el gas inerte utilizado como atmósfera [18], así como con la tasa de cambio de la temperatura [14, 17]. En cuanto al uso del vacío como atmósfera inerte, existe evidencia que se contraponen; tanto ha favorecido el acabado superficial de las microestructuras e incrementado la relación carbono:oxígeno en ellas [19], como significado un factor que conlleva a la aparición de fracturas [20]. De igual forma, algunos mecanismos de falla en la adhesión de las microestructuras de carbono a sus respectivos sustratos han sido identificados [21, 22].

Con respecto a la caracterización de las propiedades mecánicas, se destaca el trabajo de Lee et al. [9], donde se caracterizaron los módulos de Young de diferentes películas de carbono generadas a distintas temperaturas máximas en gas N_2 . Sus resultados indican una dependencia entre el módulo de la película de carbono y su temperatura máxima de pirólisis, sin embargo, no se ha ahondado en las diversas condiciones de fabricación posible y su repercusión sobre el módulo de Young y otras propiedades mecánicas de interés (como la adhesión a su sustrato). Además, se enfatiza la falta de información de las propiedades del material de carbono cuando la pirólisis se lleva a cabo en una atmósfera al vacío, debido a que se suele emplear gas N_2 o una mezcla de N_2 con H_2 .

1.2. Hipótesis

Las propiedades mecánicas, adhesión al sustrato y morfología estructural del carbono pirolítico derivado de resinas fotosensibles son determinables a partir de los parámetros de proceso de la pirólisis.

1.3. Objetivos

Objetivo general:

El objetivo principal del presente trabajo es caracterizar las propiedades mecánicas de microestructuras de carbono pirolítico, derivado de una resina fotosensible, generadas por medio de descomposición termoquímica en una atmósfera inerte en un proceso de fabricación tradicional de dispositivos C-MEMS.

Objetivos particulares:

- Establecer la metodología experimental para realizar la fabricación de microestructuras de carbono pirolítico basado en pirólisis de una resina fotosensible.
- Caracterizar la morfología de las microestructuras al variar los parámetros del proceso de descomposición termoquímica.
- Caracterizar el módulo de Young de las microestructuras fabricadas con carbono pirolítico.
- Caracterizar la fuerza de adhesión entre microestructuras de carbono y el sustrato empleado para fabricarlas.

Marco teórico

2.1. El carbono y su diversidad alotrópica

Para abordar la descripción atómica del carbono, resulta útil definir primero el concepto de orbitales electrónicos. Los orbitales son regiones del átomo con probabilidad de encontrar electrones en ellas. Dichas regiones son denotadas por las siglas s , p , d y f , las cuales representan los cuatro tipos de orbitales electrónicos básicos. En particular, para el estudio del átomo del carbono se requieren los orbitales s (forma esférica) y p (forma de dos lóbulos idénticos y simétricos sobre un eje), ilustrados en la figura 2.1.

El átomo de carbono tiene seis protones, confiriéndole el número atómico seis, además de seis electrones ubicados en orbitales con un estado basal correspondiente a la distribución $1s^2 2s^2 2p^2$. Al poseer dos electrones en su último orbital $2p$, tiene un número de valencia igual a dos, indicando que cada átomo puede formar dos enlaces atómicos.

En la naturaleza se puede presentar el carbono divalente (con dos electrones de valencia) el cual es inestable y se encuentra de manera transitoria en diversas reacciones intermedias. Por otra parte, el carbono tetravalente (con cuatro electrones de valencia) sí es estable y puede formar cuatro enlaces covalentes con distinta distribución espacial según su tipo de hibridación orbital, ya sea sp , sp^2 o sp^3 .

La hibridación orbital consiste en la combinación de orbitales electrónicos básicos que generan nuevas distribuciones electrónicas. Por ejemplo, los orbitales híbridos sp , sp^2 y sp^3 emergen de la combinación de orbitales tipo s con uno, dos y tres orbitales p , respectivamente. Los orbitales resultantes de cada tipo de hibridación tienen su propia forma y distribución espacial (fig. 2.2). Para el tipo sp^3 se crean cuatro orbitales híbridos iguales con diferente orientación, adquiriendo una geometría de tetraedro regular con ángulos de $109^\circ 28'$. En cuanto al tipo sp^2 , se obtienen tres nuevos orbitales idénticos que forman un ángulo de 120° de separación contenidos en un mismo plano, sumado a un orbital no híbrido p perpendicular a los anteriores. Finalmente, para la hibridación sp

se obtienen dos orbitales híbridos colineales e iguales, más los dos orbitales no híbridos p perpendiculares a estos en las dos direcciones restantes.

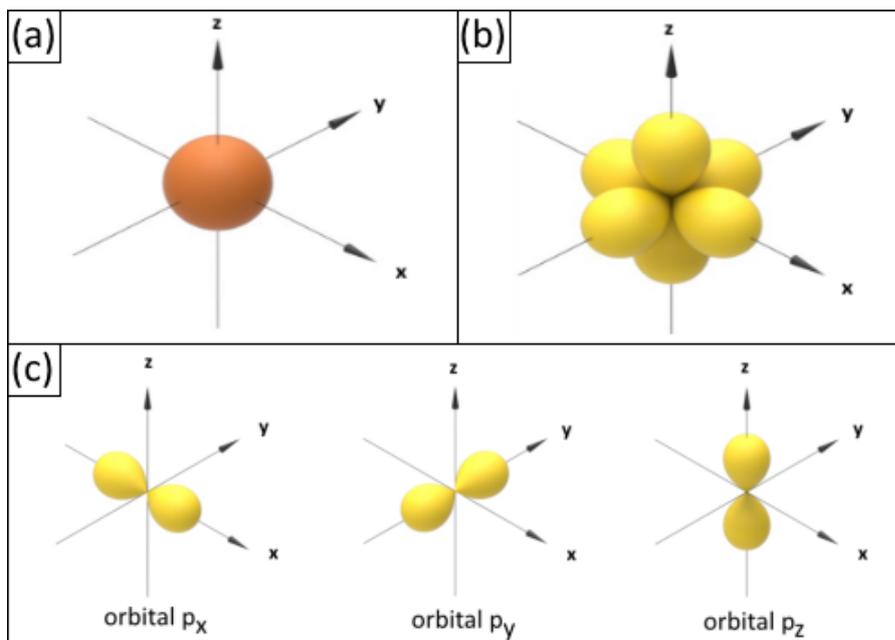


Figura 2.1: Distribución espacial de los orbitales electrónicos s y p . (a) Orbital s con forma esférica. (b) Tres orbitales p con forma de lóbulos y colineales a cada eje coordenado. (c) Designación de cada orbital p según su alineación con los ejes coordenados.

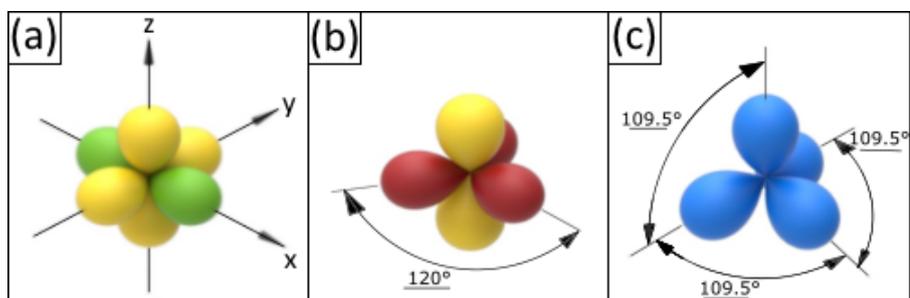


Figura 2.2: Distribución espacial de los orbitales híbridos obtenidos de la combinación de s y p . (a) Dos orbitales p con dos orbitales híbridos sp que surgen de la combinación del orbital s con un orbital p . (b) Un orbital p con tres orbitales híbridos sp^2 coplanares y a una separación de 120° que surgen de la combinación del orbital s con dos orbitales p . (c) Cuatro orbitales híbridos sp^3 distribuidos a 109.5° entre sí que surgen de la combinación de un orbital s con tres orbitales p .

Alótropos de carbono

El carbono es un elemento muy versátil debido a su capacidad de formar diversos alótropos. Estos son materiales constituidos por carbono, cuyas diferencias en propiedades radican en los distintos arreglos de sus microestructuras, consecuencia de los múltiples estados de hibridación de sus átomos [23]. Ante esto, tres alótropos de carbono resultan de espacial importancia por definir: el diamante, el grafito y el carbono vítreo.

El diamante es un material formado por átomos de carbono con hibridación sp^3 . La disposición tetraédrica conferida por este tipo de hibridación le otorga al diamante una estructura atómica cristalina; lo que quiere decir que su arreglo estructural obedece a un patrón periódico y cuya unidad básica de repetición recibe el nombre de celda unitaria. La celda unitaria del diamante, ilustrada en la figura 2.3, es una celda cúbica y consta de ocho átomos de carbono localizados de la siguiente manera: $1/8 \times 8$ en los vértices, $1/2 \times 6$ en los centros de las caras y 4 contenidos en el cubo. Resultado del arreglo estructural del diamante, sus propiedades adquieren un comportamiento isotrópico [4], significando que estas son iguales para cualquier dirección en que sean medidas. El acomodo compacto de los átomos de carbono en la estructura del diamante le confiere al material una densidad de $\rho = 3515 \text{ kg/m}^3$, siendo más denso que el grafito y el carbono vítreo. En cuanto al módulo de Young, propiedad mecánica explicada a detalle más adelante, el diamante es el material natural con el valor más alto de esta propiedad, siendo de $E = 1100 \text{ GPa}$ [15].

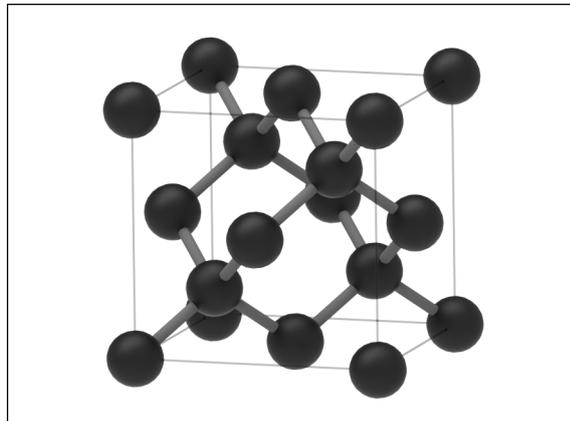


Figura 2.3: Celda unitaria de la microestructura del diamante. Celda cúbica conformada por ocho átomos de carbono con hibridación sp^3 .

El grafito es un material formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 . La distribución espacial de estos orbitales híbridos le permite a los átomos de carbono enlazarse en un mismo plano, conocido como plano basal. Cuando esto sucede, los orbitales híbridos sp^2 de los átomos adyacentes se solapan, confiriéndole al plano basal

una estructura de red hexagonal. Cada átomo de dicha red aún cuenta con un orbital no híbrido p ubicado de manera perpendicular al plano formado. Es a través de este orbital que se consiguen enlazar dos planos distintos, dando lugar a un apilamiento de estos. Así, el grafito es un material formado por el apilamiento de planos de carbono con estructura de red hexagonal y que, de manera ideal, se extienden infinitamente. El apilamiento de los planos del grafito sigue una alternancia ABAB, lo que significa que la posición de los átomos de carbono que conforman un plano está superpuesta cada dos planos y, a la vez, desfasada en el plano intermedio existente, como se ilustra en la figura 2.4. En este sentido, la estructura del grafito se considera como una estructura cristalina, cuya celda unitaria es mostrada en la figura 2.5. Además, el grafito al contar con direcciones preferenciales en el ordenamiento de su microestructura (dirección de apilamiento de sus planos) adquiere un comportamiento anisotrópico, esto es, que sus propiedades se ven afectadas por la dirección en que sean medidas, ya sea a lo largo de los planos basales o en dirección perpendicular a ellos. Como se anticipó anteriormente, la densidad del grafito es menor que la del diamante, siendo de $\rho = 2260 \text{ kg/m}^3$ [4]. Referente a su módulo de Young, el valor de esta propiedad varía dependiendo de la dirección en que es medida; cuando se mide en la dirección con la que se extienden los planos basales, su valor es $E = 1060 \text{ GPa}$, más, cuando se mide en dirección perpendicular a los planos, su valor es $E = 36.5 \text{ GPa}$ [4].

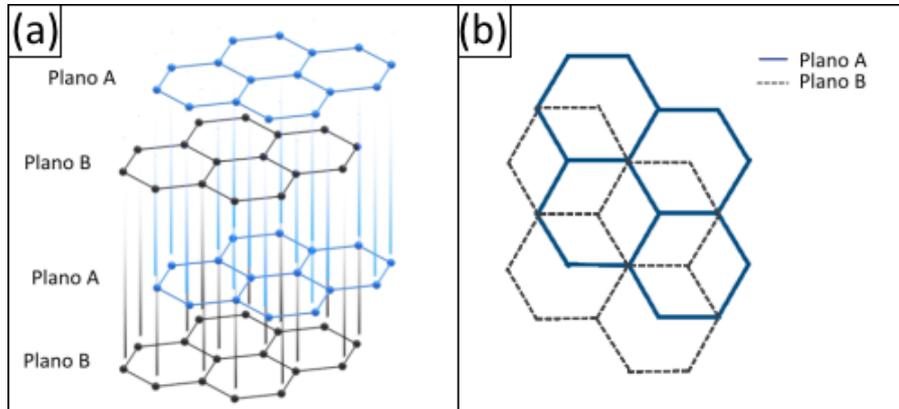


Figura 2.4: Secuencia de apilamiento de los planos de carbono que conforman al grafito.

(a) Los átomos de carbono que conforman un mismo plano encuentran a un carbono superpuesto cada dos planos. (b) Vista superior del plano A y la proyección del plano B.

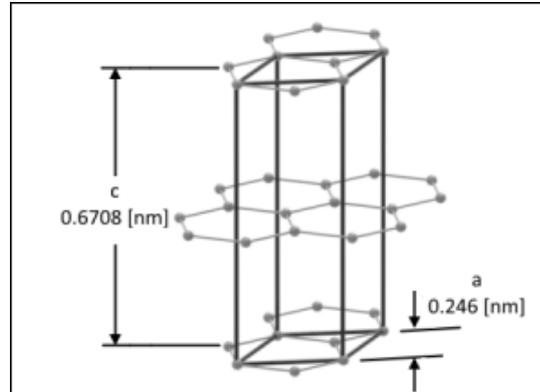


Figura 2.5: Celda unitaria de la microestructura del grafito. Celda conformada por átomos de carbono con hibridación sp^2 .

El carbono vítreo es un material formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 en su mayoría y una fracción menor, pero significativa, con hibridación sp^3 [23]. A diferencia del grafito, este material carece de una estructura cristalina. Su estructura consta de planos con una red hexagonal, los cuales se encuentran rotados y apilados aleatoriamente debido a la formación de enlaces cruzados. Se suele representar a esta estructura como una serie de planos apilados, generalmente dos o tres, que se extienden como si se tratara de una cinta larga y enredada consigo misma, lo que dificulta el movimiento de los planos de carbono [24], como se muestra en la figura 2.6. El carbono vítreo presenta pequeños dominios de planos apilados de manera congruente con una dirección preferencial, sin embargo, el tamaño con el que se extienden tales dominios varía entre los 1.5 y 3 nm, mientras que su distancia interplanar es mayor que la del grafito (0.335 nm), manteniéndose entre los 0.36 y 0.349 nm [4]. Con esto, se puede decir que no existe una dirección preferencial en la microestructura global del material, de aquí que presente un comportamiento isotrópico de sus propiedades. Hablando de la densidad del carbono vítreo, esta tiene un valor de $\rho = 1400 \text{ kg/m}^3$ [9], notablemente menor que la densidad del grafito y la cual se explica a través de su distancia interplanar mayor, así como de la formación de poros. Con respecto a su módulo de Young, su valor aproximado es $E \approx 35 \text{ GPa}$ [4].

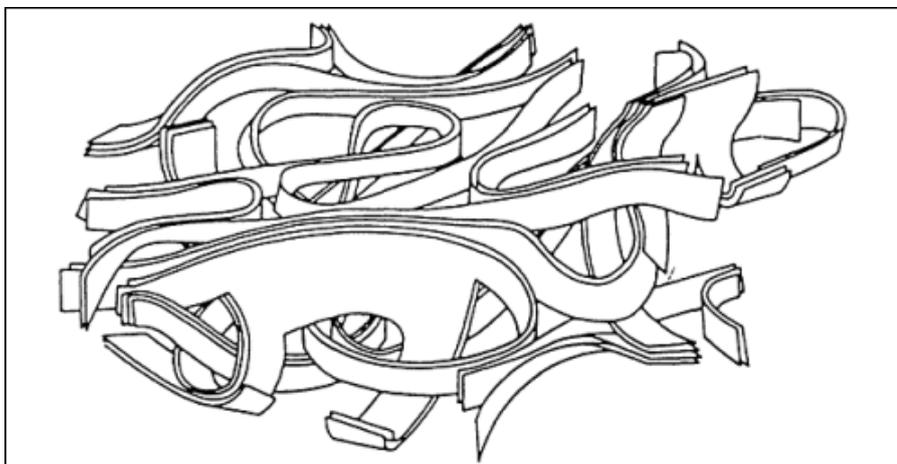


Figura 2.6: Modelo de la estructura del carbono vítreo, similar a una cinta enredada.

Imagen tomada de la literatura [24].

Si bien, se ha hablado del grafito y del carbono vítreo como dos materiales cuyo acomodo estructural los vuelve mutuamente excluyentes, existen materiales con características de ambos alótropos. Los materiales con una estructura 'turboestrática', por ejemplo, son aquellos que presentan regiones grafiticas (o dominios), las cuales se ven discontinuadas o interrumpidas por otras regiones igualmente grafiticas, pero con distinta dirección de apilamiento de los planos basales. De igual forma, las secciones con estructuras grafiticas pueden verse discontinuadas o aisladas por regiones amorfas. En ambos casos, las secciones grafiticas con una misma dirección de apilamiento presentan un comportamiento anisótropo, sin embargo, este comportamiento se da de manera localizada y no se puede extrapolar para todo el material. No obstante, se puede hablar de distintos grados de anisotropía global dependiendo del grado de ordenamiento estructural del material (fig. 2.7). De esta manera, los materiales de carbono con un mayor comportamiento anisótropo son aquellos con microestructuras altamente orientada y que tienden a la estructura del grafito. El grado de anisotropía decrece conforme disminuye el ordenamiento microestructural de estos materiales, desde los carbonos medianamente orientados, levemente orientados y hasta los carbonos isótropos, como aquellos que carecen de una dirección preferencial de apilamiento y con tendencia a la estructura del carbono vítreo [25].

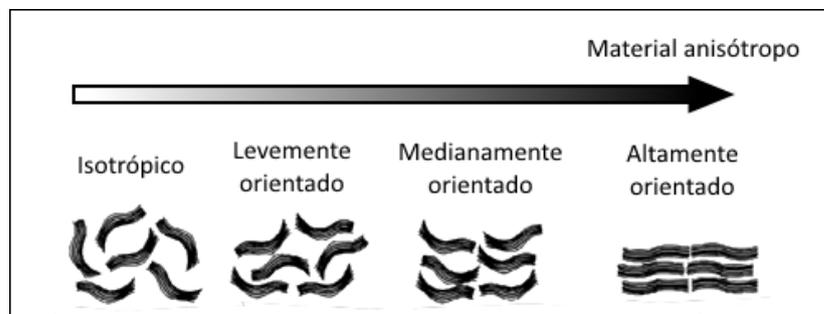


Figura 2.7: Relación entre el ordenamiento estructural de los materiales de carbono y su grado de anisotropía. Imagen adaptada de la literatura [26]

Precusores de carbono

Los alótropos de carbono pueden ser sintetizados artificialmente a partir de compuestos orgánicos con alto contenido de carbono, denominados "precusores de carbono". Estos precusores son sometidos a un proceso de descomposición termoquímica llamado pirólisis, proceso detallado más adelante, con el que se provoca la emisión de los elementos volátiles del compuesto orgánico hacia la atmósfera, permaneciendo un material residual sólido esencialmente de carbono.

Cada precursor impacta de distinta manera en el arreglo estructural del material de carbono obtenido. Algunos de estos tienen mayor tendencia a formar materiales de carbono con estructuras similares a las del grafito (carbonos altamente orientados), razón por la cual los materiales obtenidos a partir de estos precusores son nombrados como "carbonos grafiticos". En cambio, otros precusores tienden a generar materiales con estructuras medianamente orientadas, levemente orientadas o amorfas; a estos materiales se les confiere el nombre de carbonos "no grafiticos". Dentro de los carbonos no grafiticos se pueden encontrar dos clasificaciones: los carbonos grafitizables y los no grafitizables. Un material de carbono es grafitizable si presenta la cualidad de adquirir un ordenamiento estructural altamente orientado tras un tratamiento térmico a altas presiones. Por otra parte, un material de carbono es no grafitizable si la estructura del material se preserva como la de un carbono no grafitico aún después de los tratamientos térmicos convencionales. Así, la cualidad de un material de carbono no grafitico de ser grafitizable (o no grafitizable) depende tanto de la misma propiedad intrínseca del precursor de carbono en formar estructuras grafiticas, como del proceso de formación o fabricación del cual se deriva dicho material [27].

En general, si el precursor está conformado por anillos de benceno como en el caso de los hidrocarburos aromáticos o si atraviesa una fase de fusión durante la carbonización, el material de carbono será grafitico [24, 28, 29]. Mientras tanto, los polímeros con enlaces cruzados tridimensionales y que no atraviesan una fase de fusión durante sus

tratamientos térmicos proveen de materiales de carbono no grafiticos [4], de aquí que se utilicen polímeros termoestables con la finalidad de producir este tipo de materiales. Cabe mencionar que los polímeros termoestables suelen iniciarse como cadenas lineales, ya sea como una resina sólida o líquida y, mediante luz, calor o presión comienza el proceso de polimerización y formación de enlaces cruzados [15].

2.2. Obtención de carbono pirolítico para la fabricación de C-MEMS

Para la fabricación de dispositivos C-MEMS, lo más utilizado es el emplear dos técnicas en forma secuencial: la fotolitografía de una resina fotosensible y la posterior pirólisis de dicha resina [14]. El resultado es un material conocido como ‘‘carbono pirolítico’’, el cual tiene por características una gran pureza en cuanto a su composición, propiedades manipulables según las condiciones de sus procesos de producción, sumado a una fácil transferencia de patrones finos con gran fidelidad, siendo esto último una labor difícil de conseguir a través de procesos de maquinado convencionales [2]. Debido a la repercusión que tiene la fotolitografía y, principalmente, la pirólisis en las propiedades del material final, es importante describir la secuencia de pasos que componen ambos procesos para su obtención.

Fotolitografía

El proceso de fotolitografía consiste en la transferencia de un patrón maestro a una resina fotosensible que descansa sobre un sustrato. Estas resinas poliméricas están constituidas por un compuesto fotoactivo, solventes y algunos aditivos, como promotores de adhesión o surfactantes, y se clasifican de acuerdo a su tipo, ya sea positivo o negativo, el cual indica el comportamiento de la resina al ser expuesta a radiación UV, como se explicará a continuación. Así, un proceso típico de fotolitografía para la fabricación de dispositivos C-MEMS queda descrito por los siguientes pasos:

1. Preparación del sustrato (fig. 2.8 a). Una oblea de silicio, cuarzo o safiro, la cual funcionará como sustrato, es sometida a un proceso de limpieza usando alcohol isopropílico y acetona con el fin de eliminar partículas o sustancias contaminantes, seguido de un proceso de deshidratación haciendo uso de una placa calefactora para eliminar algún residuo de humedad en la oblea.
2. Depósito de la resina (fig. 2.8 b). La resina fotosensible se deposita sobre la oblea de silicio, ahora sustrato, en un proceso conocido como ‘‘revestimiento por revolución’’. Aquí, la resina se dispensa sobre el sustrato mientras este se encuentra fijado mediante vacío a un chuck giratorio. Durante la etapa de dispensado usualmente se mantiene una velocidad angular constante de 500 rpm hasta que la resina se esparce por toda la superficie del sustrato para, posteriormente, aumentar la

velocidad angular en función del espesor t_f de resina deseado. El depósito de resina tiene una duración de por lo menos 30 segundos con el fin de asegurar un revestimiento uniforme [10]. La expresión empírica del espesor t_f es enunciada en la ecuación 2.1:

$$t_f = \frac{KC^\beta\eta^\gamma}{\omega^\alpha} \quad (2.1)$$

donde

K : constante global de calibración;

C : concentración polimérica en la solución de la resina;

η : viscosidad de la resina;

α , β y γ : factores exponenciales para cualquier peso molecular y concentración de la solución para el sistema polímero-solvente utilizado;

3. Horneado suave o pre-horneado (fig. 2.8 c). Durante el horneado suave se busca eliminar cualquier rastro de solventes en la resina antes de la exposición UV, liberar esfuerzos internos generados durante el depósito de la misma y mejorar la adhesión al sustrato [1, 30]. El horneado suave se lleva a cabo en un horno por inducción a $90 - 100^\circ\text{C}$ por 20 minutos o en una placa calefactora al vacío a $75 - 85^\circ\text{C}$ durante 1 – 3 minutos [10]. Ciertas resinas son más sensibles al equipo utilizado para el horneado. En el caso particular de las resinas negativas SU-8, el horneado suave en horno tiende a generar una “cáscara” dura en la superficie expuesta de la misma, dificultando la evaporación de solventes y disminuyendo la sensibilidad al revelado. Con el fin de evitar esta situación, resulta conveniente la utilización de una placa calefactora [20].
4. Exposición (fig. 2.8 d). Una vez pre-horneada, la resina es llevada a un sistema de exposición compuesto por una lámpara UV y una máscara o estencil. La lámpara emite una longitud de onda que depende directamente de la resolución del patrón a transferir en la resina. En cuanto a la máscara, esta puede ser con una forma fija, usualmente compuesta por una placa de cuarzo con un patrón metálico en ella, o variable, mediante una matriz de microespejos controlados por software para bloquear o permitir el paso de luz, siendo este sistema de estencil conocido como “sin máscara”. La resina es alineada con la máscara según la posición deseada para realizar sobre ella el grabado. Alineados ambos elementos, la luz UV pasa a través de las regiones no ocultas por la máscara, incidiendo sobre la resina y repitiendo al patrón de la máscara. Dependiendo del tipo de la resina, esta reaccionará de maneras distintas a la exposición. En aquellas del tipo positivo comienza una reacción que rompe las cadenas poliméricas, en contraparte, con las del tipo negativo se promueve la polimerización y formación de enlaces cruzados. Con el fin de asegurar una reacción completa en la resina, en ocasiones es necesario repetir el proceso de exposición o incrementar la energía de radiación a la recomendada para cada formulación [17, 18, 21].

5. Revelado (fig. 2.8 e). El revelado es la remoción por disolución de las regiones con menor peso molecular de la resina, haciendo uso de una sustancia llamada "revelador". Entonces, cuando el tipo de la resina es positivo, la región expuesta es removida del resto, caso contrario con las de tipo negativo, donde sólo la región expuesta prevalece. Así, el revelador también depende del tipo de la resina. En general, para tipos positivos el revelador es una solución alcalina, a su vez, para tipos negativos el revelado es una solución orgánica. Las principales formas de aplicación del revelador son a través de la inmersión de la resina en este o atomizándolo en ella. El tiempo necesario para conseguir un revelado completo depende de la solución utilizada.
6. Horneado fuerte o post-horneado (fig. 2.8 f). El horneado fuerte tiene por objetivo eliminar cualquier rastro de solventes y/o revelador en la resina. También, algunas propiedades como la dureza y adhesión al sustrato aumentan en la resina, sin embargo, se pueden provocar esfuerzos internos y la contracción de las dimensiones finales de la misma [10].

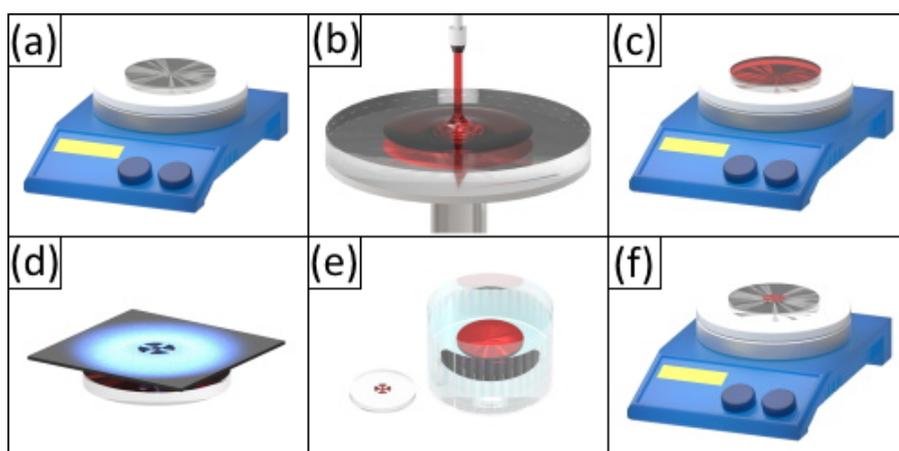


Figura 2.8: Secuencia del proceso de fotolitografía para dispositivos C-MEMS empleando una resina fotosensible de tipo negativo. (a) Preparación del sustrato. (b) Depósito y distribución por revolución de la resina. (c) Horneado suave. (d) Exposición UV. (e) Revelado por inmersión. (f) Horneado fuerte.

Pirólisis

Después del proceso de fotolitografía, la resina atraviesa un proceso de pirólisis para conseguir su carbonización. La pirólisis se logra mediante la descomposición termoquímica de la resina, que ahora adquiere el rol de precursor de carbono. La resina se somete en una atmósfera inerte o reductora a temperaturas tales que provoquen el rompimiento de los enlaces químicos más débiles de su microestructura, conduciendo a la

fragmentación de moléculas más pequeñas de la cadena principal del polímero [31]. Estas moléculas salen del material como gases de desecho, permaneciendo sólo los elementos cuyos enlaces han soportado la alta temperatura. Para el caso de la pirólisis de resinas fotosensibles, idealmente sólo quedan estructuras de carbono.

Durante la pirólisis es posible controlar distintos parámetros bajo los cuales se lleva a cabo este proceso. Algunos de estos son: la tasa de cambio de la temperatura, la temperatura máxima, el tiempo de pirólisis a la máxima temperatura y el tipo de atmósfera inerte. No obstante, la configuración típica de este proceso suele ser a una temperatura de 900 °C, con una duración de 2 horas y un calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de N₂ [17].

Retomando las múltiples configuraciones que puede adoptar el proceso de pirólisis, en la bibliografía se ha documentado que la selección de los parámetros del proceso de pirólisis repercute en las propiedades del material resultante. Es en el apéndice B donde se sintetizan los resultados de diez grupos de trabajo que generaron carbono pirolítico en un proceso de fabricación de C-MEMS. Para tal apéndice se recopilieron los parámetros del proceso de pirólisis y los tipos de resinas fotosensibles empleados, a su vez que se enuncian las principales características morfológicas de sus materiales de carbono fabricados. También, se muestran los resultados de la caracterización de las propiedades electroquímicas y mecánicas de dichos materiales.

En adición a los aspectos considerados en el apéndice B referentes a la caracterización morfológica, algunos grupos de trabajo describieron la deformación en las direcciones transversales y el hundimiento de la cara superior de las microestructuras generadas, deformaciones visibles en la fig. 2.9. Por ejemplo, el grupo de Singh et al. [21] reportó que, para el caso de la poliamida fotosensible pirolizada a 1100 °C, un patrón de agujeros generado en la resina se veía reducido un 80 % al finalizar la pirólisis. A su vez, Natu et al. [18] formularon una expresión para calcular el porcentaje de reducción de la sección transversal de las microestructuras generadas con SU-8, válida para relaciones de área superficial SAR (SAR=Área superficial lateral/Área superficial en la cara superior) de hasta 18:1, temperatura de pirólisis entre los 650 y 1150 °C y una atmósfera de N₂ (ec. 2.2). Además de formular una expresión para el factor de corrección añadido al calcular el porcentaje de reducción en una atmósfera de vacío: +5.37 ± 1.24 %. Por último, obtuvieron una expresión para calcular el hundimiento en la cara superior de las microestructuras como porcentaje de su altura nominal (ec. 2.3).

$$\begin{aligned} \% \text{Contracción transversal} = & (16.61 \mp 2.14) \exp[\log(SAR) / - (0.46 \pm 0.07)] \\ & + (51.28 \mp 1.32) - 0.01(T_{max} - 900^\circ C) \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\% \text{Hundimiento} = (56.92) \exp[-\log(SAR)/0.6] - 21.22 - 0.01(T_{max} - 900^\circ C) \quad (2.3)$$

2. MARCO TEÓRICO

Asimismo, y en suma a los aspectos considerados en caracterización electroquímica del apéndice B, la capacitancia específica de las muestras pirolizadas también fue objeto de estudio de otros grupos de trabajo, haciendo énfasis en la relación de esta propiedad con el área superficial de las muestras. Por ejemplo, Ranganathan et al. [19] obtuvieron que, para una temperatura de 1000 °C y empleando como atmósfera una mezcla de gases conocida como “gas de formado” (porcentaje volumétrico de 95 % N_2 y 5 % H_2), la capacitancia específica del material de carbono resultante era de $8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Por su parte, Sharma et al. [14] encontraron que la capacitancia específica de sus muestras pirolizadas a una tasa de cambio de la temperatura de 50 °C/min fue de $3.48 \times 10^{-3} \text{ F}/\text{cm}^2$, aproximadamente 5 veces a la de sus muestras obtenidas a 2 °C/min.

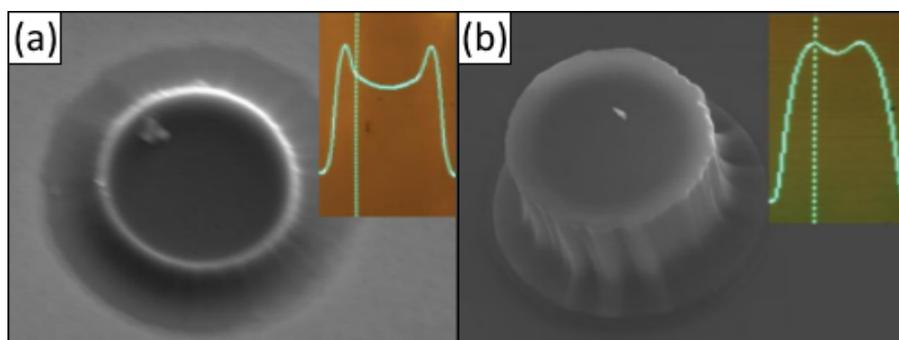


Figura 2.9: Deformación transversal y hundimiento en microestructuras de carbono con distintas alturas [18].

2.3. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas son aquellas que caracterizan la respuesta de un material al estar sometido a distintas cargas, ya sean estáticas o dinámicas, según su aplicación o propósito. Los efectos mesoscópicos de una carga actuando sobre un cuerpo dependen de su microestructura; si las fuerzas de cohesión intermolecular del material que compone al cuerpo son mayores que las cargas externas, el cuerpo no presentará cambio alguno en su forma, por el contrario, de superarse estas fuerzas, se producirá un cambio estructural reflejado en una deformación con el potencial de generar la fractura o rompimiento de este, habiendo fallado mecánicamente. Las propiedades mecánicas brindan información sobre la estabilidad estructural de un material frente a cargas externas, siendo de especial importancia en el diseño de elementos de máquinas y componentes de sistemas mecánicos. La caracterización mecánica de los materiales da lugar a la selección informada de los mismos, lo que conduce a evitar fallas mecánicas de un componente fabricado con el material seleccionado, asegurando su integridad y correcto funcionamiento. En el caso de los biomateriales, de manera general, las propiedades mecánicas a destacar son el módulo de Young, dureza, resistencia a la fatiga, tenacidad, resistencia a la corrosión [8] y, de manera particularmente importante para los C-MEMS, la fuerza

de adhesión de la película a su sustrato.

Antes de definir a las propiedades mecánicas, primero es necesario introducir los conceptos de *esfuerzo* y *deformación* bajo la perspectiva de los medios continuos. También, en el apéndice C se define a la dureza y la resistencia a la falla de un material, propiedades que son mencionadas en un rol secundario cuando se habla de la técnica de caracterización de la adhesión de un material en forma de película a su sustrato y los efectos de los esfuerzos residuales en la película.

Esfuerzo

Cuando un cuerpo es sometido a cargas o fuerzas externas, existe en su interior una respuesta ante ellas; diversas fuerzas se establecen dentro de él actuando en múltiples regiones. Suponiendo que todo cuerpo se conforma de pequeños elementos sólidos con forma y orientación arbitrarias, denominados elementos de volumen (fig 2.10), se puede pensar que las fuerzas internas tienen acción en las superficies de estos elementos. De esta forma, los esfuerzos se pueden definir como la magnitud de las fuerzas internas del material por unidad de área asociada a la superficie en la que están siendo aplicadas.

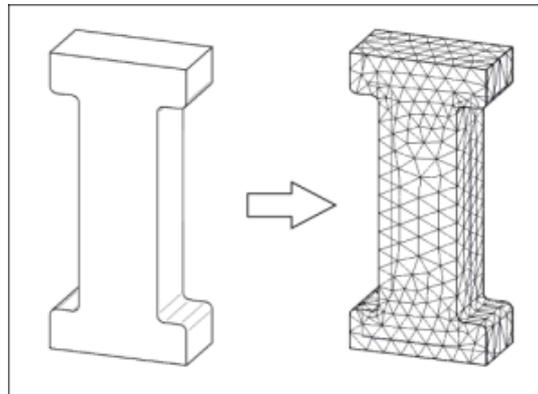


Figura 2.10: Cuerpo sólido visualizado como un conjunto de elementos de volumen con forma y orientación arbitrarias.

Para analizar un cuerpo formado por múltiples elementos de volumen, partimos por definir un sistema coordenado rectangular y establecer una forma cúbica para cada elemento de volumen. Además, conviene definir una orientación tal que cada superficie del elemento de volumen tenga por vector normal a los vectores base $\hat{\mathbf{i}}$, $\hat{\mathbf{j}}$, $\hat{\mathbf{k}}$; es decir, que cada superficie sea perpendicular a uno de los ejes coordenados x , y , z (fig 2.11). De esta manera, sin importar la dirección que tengan las fuerzas que actúan sobre las superficies, estas se expresen en sus componentes normales y tangenciales con respecto a su respectiva superficie de acción y, al ser estas superficies normales y tangenciales

2. MARCO TEÓRICO

con cada eje coordenado, el cálculo de las componentes resulte de la proyección de las fuerzas en cada eje.

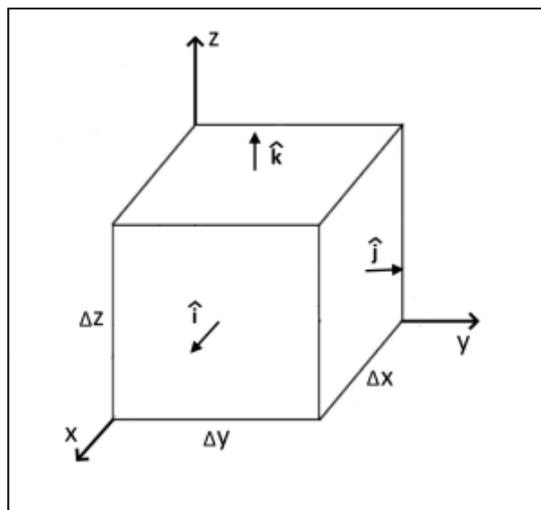


Figura 2.11: Elemento cúbico de volumen con sus superficies orientadas perpendicularmente a los vectores del sistema coordenado rectangular.

Ya que toda fuerza actuando en una superficie puede expresarse en sus componentes normales y tangenciales, los esfuerzos en un elemento de volumen se clasifican conforme a estos dos tipos de componentes. De esta forma surgen los esfuerzos normales σ_{ij} y cortantes τ_{ij} . Los esfuerzos normales, como su nombre sugiere, son aquellos que consideran la componente de la fuerza que es normal a su superficie de acción. Por otra parte, los esfuerzos cortantes consideran una de las dos componentes tangenciales posibles con respecto a su superficie de acción. En este caso, los subíndices i y j utilizados para la notación de ambos tipos de esfuerzos indican, apoyados de los ejes coordenados 'x', 'y' y 'z', la superficie en la que son partícipes los esfuerzos, así como la dirección de la componente que los provoca. El primer subíndice hace referencia a la superficie, refiriéndose a ella a través de su eje coordenado normal asociado. El segundo subíndice hace referencia a la dirección de la componente que provoca el esfuerzo, indicándola a través del eje coordenado que comparta dicha dirección. Es de resaltar que en el caso de los esfuerzos normales σ_{ij} ambos subíndices son iguales ($i = j$), pues tanto la superficie como la dirección de la componente normal están definidas por un mismo eje coordenado. Por otra parte, cuando se trata de esfuerzos cortantes τ_{ij} , los subíndices son distintos entre sí $i \neq j$, ya que los ejes que los definen son perpendiculares y, por consiguiente, se requiere especificar ambas direcciones para definirlos.

Para la descripción del estado de esfuerzos de cualquier punto de un cuerpo sujeto a cargas es necesario utilizar un elemento de volumen diferencial que contenga a di-

cho punto. Este elemento diferencial de volumen mantiene su orientación con los ejes coordenados, así como su forma cúbica, pero con longitudes infinitesimales dx , dy y dz . La representación general de los esfuerzos que actúan en cada superficie del elemento diferencial de volumen se obtiene empleando al tensor de esfuerzos \mathbf{T} de cuarto orden. Si bien, este tensor considera a los esfuerzos de cada una de las seis superficies del elemento diferencial de volumen, su construcción consta únicamente de los esfuerzos normales σ_{ij} y cortantes τ_{ij} que actúan en las superficies cuyos vectores normales son los vectores base $\hat{\mathbf{i}}$, $\hat{\mathbf{j}}$ y $\hat{\mathbf{k}}$ (fig 2.12). La justificación para omitir las demás superficies, aquellas definidas por los vectores base con signo negativo, parte de suponer una condición de equilibrio estático en el cuerpo, esto es, que no existen fuerzas resultantes o momentos internos distintos de cero y, por lo tanto, la información de dichas superficies resulta redundante.

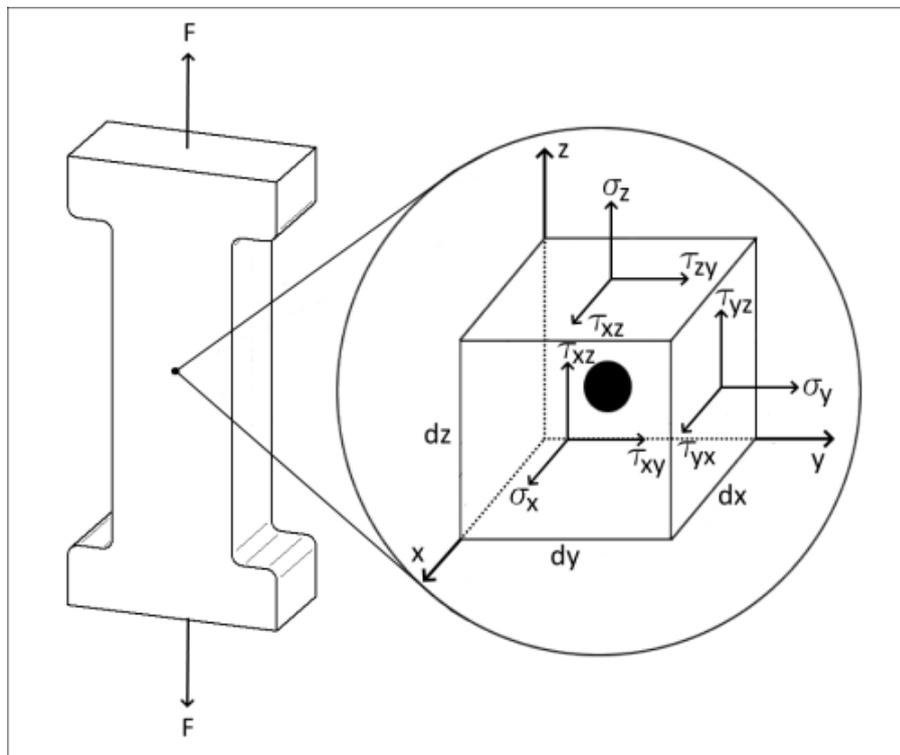


Figura 2.12: Esfuerzos en un elemento diferencial cúbico de volumen que encierra a un punto de interés dentro de un cuerpo sujeto a cargas.

El tensor de esfuerzos en su forma matricial se expresa conforme a la ecuación 2.4. Esta es una matriz cuadrada cuyos elementos son σ_{ij} y τ_{ij} , donde el primer subíndice indica la fila y el segundo la columna. De este modo, la diagonal principal queda formada por los esfuerzos normales σ_{ij} , situando a los esfuerzos cortantes τ_{ij} por encima y debajo de la diagonal principal.

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Algunos aspectos a considerar en la construcción del tensor de esfuerzos son los signos de los esfuerzos normales y la simetría del tensor mismo. Por convención, aquellos esfuerzos normales con un sentido hacia afuera del elemento diferencial de volumen conllevan un signo positivo. De manera contraria, si el sentido es hacia adentro, el esfuerzo conlleva un signo negativo. Con respecto a la simetría del tensor de esfuerzos, la condición de equilibrio estático niega la existencia de momentos en el interior del material, esto es cierto si $\tau_{ij} = \tau_{ji}$, tal como se expresa en las ecuaciones 2.5.

$$\begin{aligned} \tau_{xy} &= \tau_{yx} \\ \tau_{xz} &= \tau_{zx} \\ \tau_{yz} &= \tau_{zy} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Entonces, al sustituir 2.5 en 2.4, se logran reducir las componentes independientes que lo conforman a seis de nueve iniciales. Esto mostrado en la ecuación 2.6

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Deformación

La deformación hace alusión al desplazamiento relativo de los puntos de un cuerpo con respecto a su posición inicial bajo la influencia de una fuerza externa. Este cambio de posición es expresado mediante un vector de desplazamiento \mathbf{u} , el cual parte de la posición inicial del punto de interés y se extiende hasta la posición final de dicho punto una vez haya existido deformación (fig. 2.13). En función de los desplazamientos experimentados por los puntos de un cuerpo se logran identificar dos tipos de deformación: la deformación uniaxial ε_{kl} y la deformación cortante γ_{kl} .

Retomando el concepto de elemento diferencial de volumen, este experimenta una deformación uniaxial ε_{kl} si una de sus longitudes es elongada o contraída en dirección del eje coordenado que la define. Es decir, el desplazamiento \mathbf{u} es paralelo al eje coordenado que da la métrica de la longitud en cuestión (fig. 2.13 a). Por su parte, la deformación cortante γ_{kl} sucede cuando una de las longitudes del elemento diferencial se distorsiona en dirección perpendicular al eje coordenado que la define, implicando un desplazamiento \mathbf{u} perpendicular al eje coordenado que da la métrica a la longitud (fig. 2.13 b). En ambos tipos de deformación, los subíndices k y l especifican la longitud que es deformada y la dirección en la que se desplace. El primer subíndice referencia

a la longitud, apoyándose en el eje coordenado que le da métrica. El segundo subíndice indica la dirección del desplazamiento de los puntos contenidos en la longitud de interés, expresándose a través del eje coordenado que tenga la misma dirección que el desplazamiento \mathbf{u} . Cabe recalcar que los subíndices para definir a un esfuerzo uniaxial son iguales ($k = l$), ya que tanto la longitud deformada como la dirección de su desplazamiento son indicados por un mismo eje coordenado. Siguiendo este razonamiento, los subíndices que definen a una deformación cortante deben ser diferentes entre sí ($k \neq l$), pues se necesita de dos ejes coordenados para describir dicha deformación.

Cuando las deformaciones que experimenta un cuerpo son infinitesimales, estas pueden ser calculadas a través de las ecuaciones 2.7, para el caso uniaxial, y 2.8, para el caso cortante.

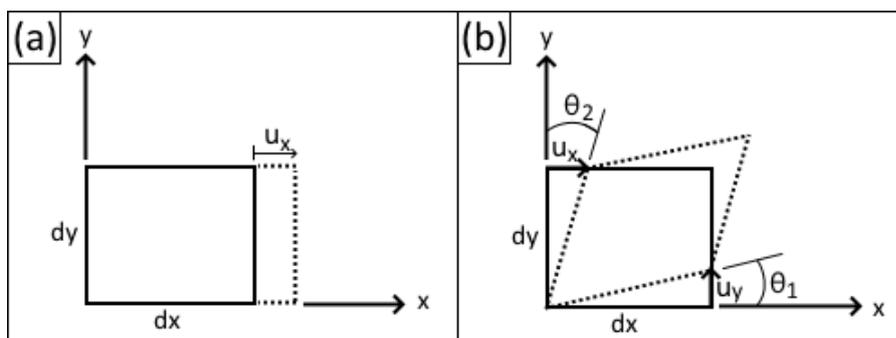


Figura 2.13: Proyección plana de las deformaciones infinitesimales experimentadas por un cuerpo. (a) Deformación uniaxial. (b) Deformación cortante.

$$\varepsilon_{kl} = \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \quad (2.7)$$

$$\gamma_{kl} = \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (2.8)$$

La representación general de las deformaciones infinitesimales que toman lugar en un elemento diferencial de volumen se consigue a través de un tensor de deformaciones de segundo orden \mathbf{D} y, al igual que el tensor de esfuerzos \mathbf{T} , puede ser expresado en su forma matricial, descrita por la ecuación 2.9. Esta se trata de una matriz cuadrada construida por las deformaciones cortantes ε_{kl} en la diagonal principal y las deformaciones cortantes γ_{kl} encima y debajo de ella.

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

De esta manera, el tensor de deformaciones está constituido por nueve componentes independientes, sin embargo, la ecuación 2.8 deja entrever que los esfuerzos cortantes con subíndices cruzados son iguales ($\tau_{kl} = \tau_{lk}$), lo que le otorga al tensor la propiedad de ser simétrico, reduciendo sus componentes independientes a seis, como se expresa en la ecuación 2.10.

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} & \epsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} & \gamma_{yz} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Propiedades elásticas

Los tensores de esfuerzos y deformaciones están relacionados entre sí a través de un tensor de rigidez \mathbf{C} de cuarto orden, según la ley de Hooke (ec. 2.11). Al ser de cuarto orden, para definir las componentes de este tensor es necesario el uso de cuatro subíndices, denotados como i, j, k y l , donde cada uno de ellos hace alusión los ejes coordenados 'x', 'y' o 'z'.

$$T_{ij} = C_{ijkl}D_{kl} \quad (2.11)$$

De este modo, el tensor de rigidez consta de ochenta y un constantes, también llamadas constantes elásticas, sin embargo, una vez desarrollada la suma de cada uno de los componentes de la ecuación 2.11 y sabiendo que tanto el tensor de esfuerzos y de deformaciones se conforman de seis componentes independientes cada uno, sólo treinta y seis de estas ochenta y un constantes elásticas permanecen independientes. Un análisis posterior de deformación-energía permite demostrar que el tensor de rigidez es simétrico, lo que implica que sus componentes C_{ijkl} y C_{klij} son iguales, reduciéndose las componentes independientes a veintinueve; más aún, considerando las distintas simetrías existentes en el material, se pueden simplificar a tres constantes independientes. Finalmente, de tratarse de un material isótropo, las constantes elásticas independientes se reducen a dos [32]. Aún así, las constantes elásticas en cuestión para materiales isótropos son tres: el módulo de Young E , el módulo cortante G y la razón de Poisson ν , siendo dos de estas independientes.

Conforme a la ley de Hooke, las deformaciones que sufre un material provocan en él distintos esfuerzos (fig. 2.14). Las deformaciones uniaxiales están asociadas con los esfuerzos normales, ambos definidos por los mismos ejes coordenados ($\sigma_{ii} \propto \epsilon_{ii}$). A su vez, las deformaciones cortantes se relacionan con los esfuerzos cortantes, igualmente definidos por los mismos ejes coordenados ($\tau_{ij} \propto \gamma_{ij}$). En este sentido, el módulo de Young es la constante de proporcionalidad entre un esfuerzo normal y su consecuente deformación uniaxial (ec. 2.12). Esta relación lineal esfuerzo-deformación es válida para deformaciones elásticas infinitesimales; esto es, que el cuerpo deformado regrese a sus dimensiones originales una vez es liberado de cargas externas. De manera análoga al

módulo de Young, el módulo cortante es la constante de proporcionalidad entre los esfuerzos y deformaciones cortantes (ec. 2.13).

$$\sigma_{ii} = E\varepsilon_{ii} \quad (2.12)$$

$$\tau_{ij} = G\gamma_{ij} \quad (2.13)$$

Un deformación uniaxial tiene la capacidad de provocar deformaciones uniaxiales en las dos direcciones restantes de un cuerpo. Es decir, si un cuerpo se ve elongado en una de sus longitudes, la sección transversal de dicho cuerpo disminuye de tamaño (fig. 2.14 a). La constantes elástica nombrada como razón de Poisson es el cociente entre la deformación uniaxial primaria y la deformación uniaxial derivada (ec. 2.14), y cuyo valor ronda en el intervalo de (0 , 0.5).

$$\nu = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \quad (2.14)$$

Finalmente, las tres contantes elásticas E, G y ν se relacionan entre sí a través de la ec. 2.15.

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (2.15)$$

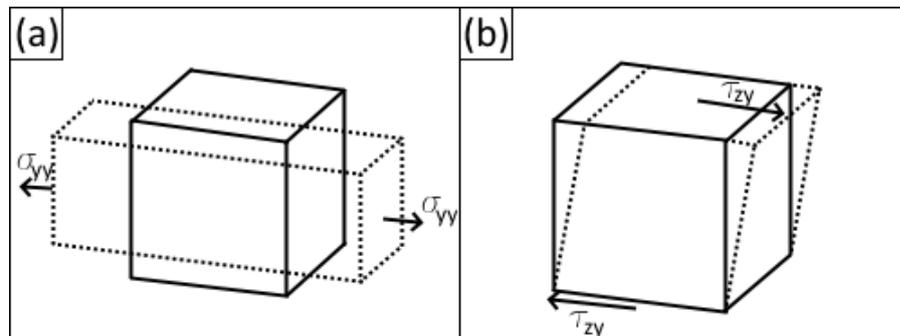


Figura 2.14: Relación entre los esfuerzos normales y cortantes con las deformaciones uniaxiales y cortantes. (a)Deformación uniaxial a causa de un esfuerzo normal. (b)Deformación cortante a causa de un esfuerzo cortante

Deformación plástica

Se ha mencionado que un cuerpo sufre una deformación elástica cuando el cambio en sus dimensiones es infinitesimal, de tal modo que su deformación obedece a la ley de

2. MARCO TEÓRICO

Hooke. Particularmente, cuando una carga provoca la deformación elástica de un cuerpo, este vuelve a sus dimensiones originales una vez la carga no tiene acción sobre él. No obstante, si un cuerpo sufre una deformación lo suficientemente grande, tal que no pueda ser modelada a través de la ley de Hooke, la deformación deja de ser elástica para considerarse plástica. A diferencia del comportamiento elástico, la deformación plástica que sufre un cuerpo no es reversible por completo; una vez se liberan las cargas que provocan la deformación, el cuerpo atraviesa una recuperación parcial que no es capaz de llevarlo a su forma original, yaciendo en él una deformación permanente.

En un diagrama esfuerzo-deformación (fig. 2.15), el cual muestra los esfuerzos normales en un material como función de su elongación uniaxial, las deformaciones elásticas se encuentran ubicadas en la primera región de este, donde la relación entre el esfuerzo y la deformación sigue un comportamiento lineal. La región elástica llega a su fin cuando existe un cambio en la pendiente de la curva esfuerzo-deformación. Así, el esfuerzo ante el cual sucede este cambio en la pendiente recibe el nombre de esfuerzo de cedencia σ_y . Este valor de esfuerzo es intrínseco del material y marca el inicio de la región plástica. Una vez sobrepasado este valor de esfuerzo, las expresiones derivadas de la ley de Hooke no pueden ser utilizadas para conocer el estado de esfuerzos del material. Sin embargo, cuando el material es liberado de cargas externas, la recuperación que experimenta sí está gobernada por dicha ley. Es decir, la recuperación del material es representada por una línea recta en el diagrama esfuerzo-deformación, la cual parte del esfuerzo alcanzado cuando el material está sometido a carga, hasta un valor nulo de esfuerzo, intersectando un punto del eje de deformación y con una pendiente correspondiente al módulo de Young. El valor en el que se intersecta al eje de deformación corresponde a la deformación permanente que yace en el material aún libre de cargas externas.

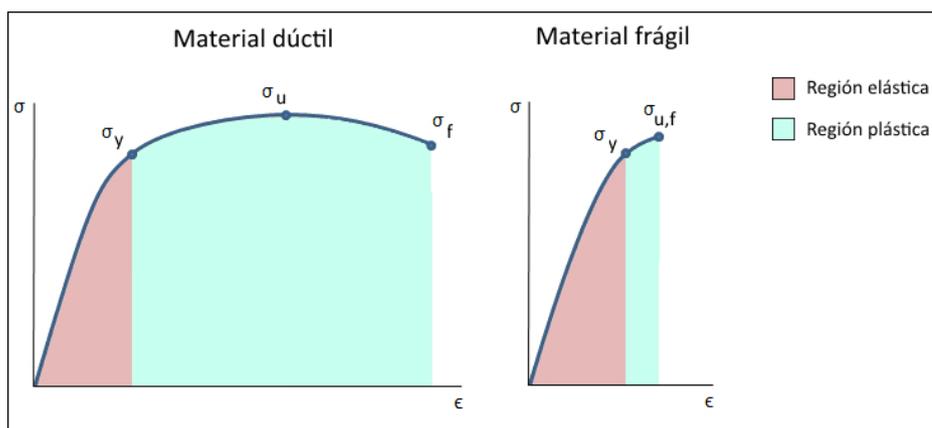


Figura 2.15: Diagramas esfuerzo-deformación típicos de materiales dúctiles y frágiles. En ambos casos, el comienzo y fin de la región plástica y elástica, respectivamente, está determinado por el esfuerzo de cedencia σ_y . Imagen adaptada de la literatura [33].

Adhesión al sustrato

Se entiende por adhesión a la naturaleza de dos materiales en contacto de permanecer unidos [34]. Gran parte de los materiales en ingeniería son en realidad materiales compuestos adheridos en sus interfases. El desempeño de estos materiales depende fuertemente de la fuerza de adhesión que mantiene en contacto cada fase, ya que es la responsable de darle una cohesión global al material. La adhesión es un aspecto de especial cuidado cuando se traslada al campo de los micro y nano dispositivos [32]. Un ejemplo de estos materiales compuestos es cuando se tiene un sistema de película delgada (o revestimiento) sobre un sustrato, como es el caso de los microcircuitos electrónicos, donde la correcta adhesión es un factor crucial para su fácil manipulación, mantenimiento y amplia durabilidad.

La adhesión entre dos materiales está determinada por las condiciones físicas y químicas existentes en su interfase, fundamentalmente las fuerzas interatómicas y la superficie efectiva de contacto (exenta de imperfecciones), por lo que, en principio, la fuerza de adhesión puede saberse entendiendo el mecanismo y las condiciones por las cuales se lleva a cabo el enlace entre ambas fases [32]. Por otra parte, se sabe que la falla en la adhesión de dos materiales es resultado de distintas fuerzas que provocan esfuerzos en el material compuesto [35]. Usualmente, estas fallas son un proceso lento que se desarrolla a lo largo del tiempo en servicio de estos materiales, por lo que, si se desea probar una correcta adhesión, es razonable acelerar este proceso con métodos que promuevan la falla a través de esfuerzos. Por lo anterior, cuantificar la adhesión entre dos materiales puede abordarse desde dos frentes: a través de la adhesión básica, entendiendo el principio físico-químico de los enlaces presentes en la interfase, y de la adhesión práctica, caracterizando la energía de deformación capaz de provocar una falla en la adhesión [36].

En el caso concreto de la adhesión del carbono pirolítico como revestimiento, se ha visto una influencia por la previa adhesión del precursor de carbono del que se deriva el material y el sustrato utilizado [22]. Aparentemente, cuando hay una correcta adhesión entre las resinas fotosensibles y el sustrato, esta misma condición es heredada al material de carbono producido. Aún así, la adhesión básica entre el carbono pirolítico y su sustrato mantiene muchas interrogantes en cuanto a su mecanismo de acción que impiden cuantificarla. Como alternativa a este inconveniente está la adhesión práctica. La medición de este tipo de adhesión depende del método utilizado para provocar la falla de ambos materiales. Los resultados obtenidos, cuando son de carácter cuantitativo, por sí mismos sólo tienen sentido para el método particular empleado [34]. Esto, más allá de ser una limitante, puede ser corregido si se conocen los aspectos extrínsecos (relacionados con las condiciones de los materiales adheridos) como intrínsecos (relacionados al instrumental) que rodean al experimento, consiguiendo mediciones comparables con las que cada método disponible puede brindar [36]. Entre los principales métodos o técnicas de caracterización de la adhesión práctica se encuentran las pruebas de indentación, de raspado o *scratch* con una punta, raspado con láser, abultamiento de la película me-

Tabla 2.1: Selección del método para la medición de la adhesión práctica en función de la naturaleza dúctil 'D' o frágil 'F' del sistema película-sustrato.

Método	Espesor de película < 20 [μm]			
	D-F	D-D	F-F	F-D
Indentación	✓		✓	✓
Raspado (con punta)	✓		✓	✓
Abultamiento	✓	✓		
Espalación por láser	✓	✓		

diante un gradiente de presión, un cuerpo atrapado entre los dos materiales o por una reacción electroquímica y, finalmente, la espalación inducida por láser. La selección del método depende de los tipos de materiales involucrados, tanto para el sustrato como para la película, sin embargo, las principales discriminantes para la selección del método son el espesor de la película y la naturaleza dúctil o frágil de ambos materiales implicados. En la tabla 2.1, construida conforme a la literatura [35], se muestran las técnicas aplicables para una espesor de película menor a los 20 μm según el comportamiento del sustrato-película.

Comportamiento mecánico de la resina SU-8

La resina SU-8 es una resina fotosensible a base de epoxi diseñada para el micro-maquinado y otras aplicaciones microelectrónicas [37]. Debido a sus grupos funcionales y su matriz conformada por una gran cantidad de enlaces cruzados, la resina SU-8 es clasificada como un polímero termoestable [10]. Este tipo de polímeros se caracteriza por formar estructuras de red tridimensionales rígidas y, a diferencia de otro tipo de polímeros, estos no se funden con la temperatura, sino que comienzan a descomponerse. Los enlaces cruzados presentes en los polímeros termoestables imposibilitan el deslizamiento o rotación de las cadenas poliméricas, lo que les otorga a estos materiales una dureza y rigidez alta en comparación con los otros tipos de polímeros, sin embargo, también se ve disminuida su ductilidad y resistencia al impacto citepAskeland.

Como previamente se ha mencionado, distintos factores como la temperatura, presión y mezcla de resinas pueden iniciar el proceso de enlaces cruzados en los polímeros termoestables. En el caso de la resina SU-8, parámetros del proceso de fotolitografía como el tiempo y temperatura de horneado determinan la cantidad de enlaces cruzados formados, los cuales, a su vez, controlan la respuesta mecánica de la resina. En particular, se ha encontrado que la temperatura del horneado fuerte repercute significa-

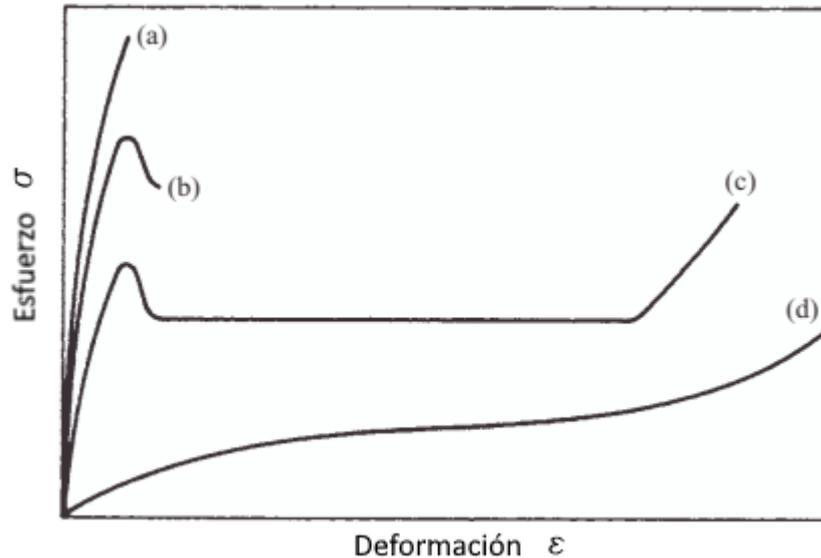


Figura 2.16: Diagrama de las curvas de esfuerzo deformación de un polímero típico probado a cuatro diferentes temperaturas y mostrando comportamientos mecánicos. (a) Comportamiento frágil hasta la fractura. (b) Falla dúctil. (c) Estiramiento en frío y formación de cuello. (d) Deformación homogénea. Imagen adaptada de la literatura [39].

tivamente en el esfuerzo de cedencia y de fractura. Más no sólo esto, sino que la rapidez con la que se deforma la resina también modifica las propiedades elásticas de la misma [38].

En este punto, resulta importante describir el comportamiento viscoelástico de los polímeros amorfos a temperatura ambiente (por debajo de su temperatura de transición vítrea). Se dice que un polímero tiene un comportamiento viscoelástico si al aplicarle una carga, este sufre deformaciones elásticas como plásticas (viscosas), pero, además, la deformación depende del tiempo y de la rapidez con que se aplica la carga [15]. En la figura 2.16 se ilustra el diagrama de esfuerzo-deformación de un polímero viscoelástico. El comportamiento elástico lineal aparece como consecuencia de la distorsión de los enlaces covalentes en las cadenas poliméricas del material, distorsión que es reversible casi inmediatamente al dejar de aplicarse la carga. No obstante, el comportamiento elástico no lineal se manifiesta cuando se distorsionan segmentos completos en la estructura del polímero, donde la recuperación de estos segmentos puede tomar desde horas hasta meses. Cuando se ha superado el esfuerzo de cedencia y ha comenzado la deformación plástica, las cadenas poliméricas (las cuales tenían una disposición amorfa) comienzan a deslizar, desenmarañarse y enderezarse mientras se estiran, alineándose paralelamente.

Retomando el enfoque en la resina SU-8, Robin et al. [38] encontraron un comportamiento viscoelástico de la resina en sus curvas de esfuerzo-deformación una vez ha sido depositada sobre su sustrato y expuesta a luz UV, resaltándose el comportamiento típico de los polímeros amorfos: la presencia de una región elástica lineal (utilizada para calcular el módulo de Young) y una región elástica no lineal. A su vez, se reportó un incremento en el módulo de Young al incrementar la rapidez de deformación; esto tanto para resinas a las que se les aplicó el horneado fuerte como para la que no. Para las resinas sin horneado fuerte, sus módulos de Young partió de $E = 2.36 \text{ GPa}$ a una rapidez de deformación $\delta = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, hasta un módulo $E = 3.48 \text{ GPa}$ a una $\delta = 2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Lo mismo para sus esfuerzos de fractura, yendo desde $\sigma_f = 49.4 \text{ MPa}$, hasta $\sigma_f = 64.7 \text{ MPa}$, mientras que la deformación de fractura disminuyó de $\epsilon_f = 0.03$ a $\epsilon_f = 0.017$. El incremento del módulo de Young y esfuerzo de fractura, así como la disminución de la deformación de fractura al aumentar la rapidez de deformación se relaciona con las restricciones de movimiento que tienen las cadenas moleculares de la resina; es decir, con altas rapidez de deformación, las cadenas poliméricas no tienen el tiempo suficiente para deslizarse y deformarse plásticamente, lo que reduce el comportamiento viscoelástico del material [15].

El grupo de Robin et al [38] también identificó que al aplicar el proceso de horneado fuerte en las resinas de SU-8 con una temperatura de $230 \text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 15 min, el módulo de Young promedio para las distintas rapidez de deformación aumentó un 19.17 % con respecto a las resinas que no recibieron este tratamiento. Tal comportamiento es explicado por el mismo grupo a través de la formación de enlaces cruzados que desemboca del horneado fuerte. Con una mayor densidad de enlaces cruzados que restringe el movimiento de las cadenas, la rigidez de la resina aumenta mientras que, a la vez, disminuye el efecto viscoelástico.

2.4. Técnicas de caracterización para materiales en forma de película

La caracterización de un material requiere la realización de pruebas experimentales donde se somete una muestra de material a distintos tipos de estímulos. La respuesta particular para cada estímulo es documentada como información de carácter cuantitativo o cualitativo. Las pruebas de caracterización de un material se dividen en destructivas y no destructivas, dependiendo del estado estructural de la muestra ensayada una vez terminada la prueba. Se considera a una prueba como destructiva si esta causa la falla o fractura del material durante su desarrollo, volviendo a la muestra inutilizable para futuros ensayos. En cambio, una prueba es considerada como no destructiva si después de realizarse, el material conserva su integridad estructural, aunque bien pueda generarse algún daño menor de manera localizada que no comprometa su desempeño en futuras pruebas.

Debido al proceso para generar carbono pirolítico en la fabricación de C-MEMS, donde se tiene un revestimiento de carbono sobre un sustrato, resulta conveniente ahondar en las pruebas potencialmente aplicables a materiales en forma de película. Además, teniendo presente que las propiedades de los materiales, incluyendo las propiedades mecánicas, dependen fuertemente del acomodo de su estructura atómica, es deseable abordar las técnicas de caracterización morfológica en una primera instancia, sirviendo como punto de partida para las subsecuentes técnicas de caracterización de las propiedades mecánicas.

Caracterización del arreglo de la estructura atómica

Al clasificar a un material de carbono con estructura de red hexagonal con base en su ordenamiento estructural, los dos casos bien definidos son el grafito y el carbono vítreo o amorfo; el primero presenta un apilamiento paralelo de sus planos basales, tal que dicho apilamiento posee una dirección preferencial uniforme y constante en todo el material. En el extremo opuesto se encuentra el carbono vítreo, puesto que en cada región del material la dirección preferencial de apilamiento es aleatoria o inexistente. No obstante, la clasificación de un material con estructura turboestrática según su dirección preferencial de apilamiento no es tan directa, pues depende del tamaño de los dominios con estructura grafitica presentes en él. Ante esto, ha sido necesario establecer un criterio que permita distinguir los distintos grados de ordenamiento estructural en los materiales de carbono. Uno de estos criterios se basa en la relación entre las propiedades ópticas de estos materiales, en concreto su reflectancia con luz polarizada, y en la dirección preferencial de sus microestructuras [40]. De este criterio se derivan cuatro grupos: los carbonos altamente orientados o laminares fuertes, los medianamente orientados o laminares suaves, los levemente orientados o laminares oscuros y los isótropos. Dicha clasificación parte de los materiales con un mayor grado de ordenamiento estructural, ubicándolos dentro de los carbonos altamente orientados, cuya microestructura tiende a la del grafito. Conforme la dirección preferencial de apilamiento es menos clara, los materiales son ubicados como mediana o levemente orientados. En el último grupo, los carbonos isótropos, se encuentran los materiales en los que la dirección preferencial es aleatoria y que se pueden considerar como carbonos amorfos. Aún cuando esta clasificación parte de los resultados de reflectancia del material, es posible obtener un resultado equivalente haciendo uso de la microscopía electrónica de transmisión [40] y con la espectroscopía Raman [25].

Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión consiste en hacer coincidir un haz de electrones sobre una muestra sólida de material, obteniendo información útil sobre su morfología a partir de los electrones que han traspasado la muestra. Estos electrones transmitidos se clasifican como no desviados, desviados elásticamente y desviados

inelásticamente, siendo los pertenecientes a los primeros dos grupos los responsables de contribuir constructivamente a la formación de la imagen. Según la teoría de Abbe (fig 2.17), las interferencias que se producen en un frente de onda transmitido por una muestra y que a continuación se ha hecho refractar por una lente, originan en el plano focal posterior una imagen de difracción y a continuación una segunda imagen, también llamada imagen secundaria, que representa al objeto y que define el plano de imagen de la lente [41]. La imagen formada o imagen secundaria corresponde a la doble transformada de Fourier del objeto muestra: El espacio real (la muestra) brinda el espacio recíproco en el rango disponible, es decir, la imagen de difracción, a partir de una primera transformada de Fourier, a su vez, la transformada de Fourier de la imagen de difracción tiene por resultado la imagen secundaria [42]. El microscopio electrónico permite visualizar tanto la imagen de difracción como la imagen secundaria.

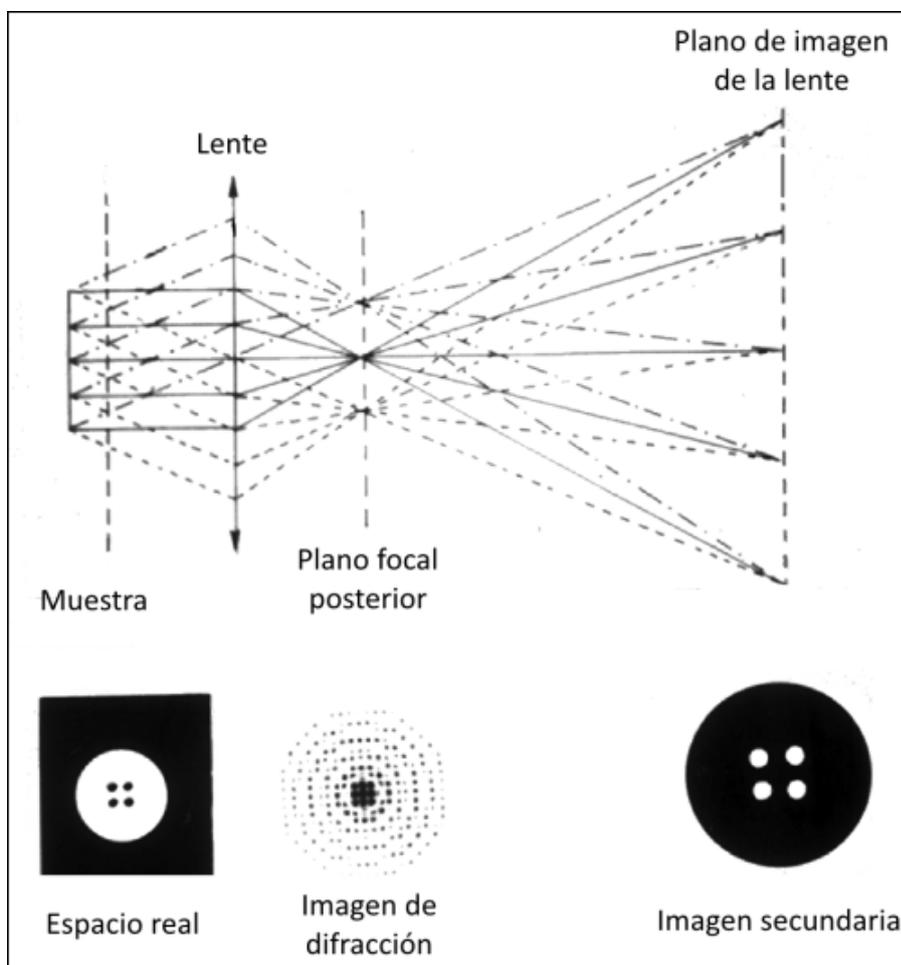


Figura 2.17: Formación de la imagen de dispersión y secundaria. Imagen adaptada de la literatura [42].

El modo común de operar el microscopio electrónico consiste en visualizar la imagen secundaria de una muestra. No obstante, la imagen de difracción puede ser una herramienta útil para conocer la disposición geométrica de los átomos de la muestra, siendo esta una proyección aproximada del arreglo atómico perpendicular al haz de electrones [32] (fig. 2.18).

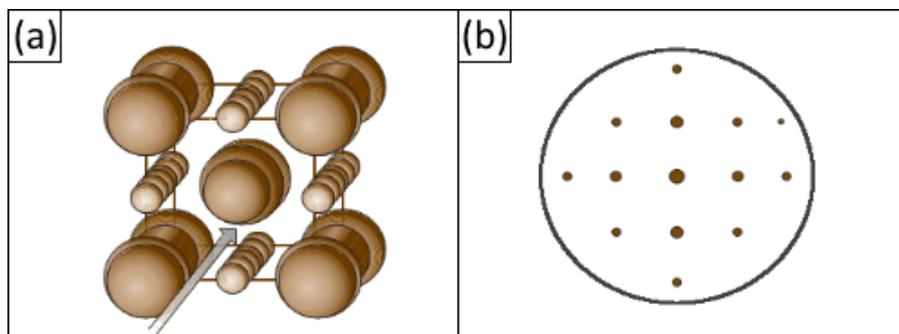


Figura 2.18: Imagen secundaria que muestra el patrón de difracción (en el espacio recíproco) de una estructura atómica particular. Imagen adaptada de la literatura [32]

En el caso del grafito, cuando el haz electrónico es perpendicular a los planos basales, su imagen de difracción consta de un patrón de puntos colineales y separados a una distancia igual al recíproco de la distancia entre planos. Conforme aumenta el grado de desorden en las microestructuras de los materiales de carbono, la imagen del espacio recíproco muestra un incremento en la distribución polar del patrón de puntos antes descrito. De esta manera, el patrón de difracción forma dos arcos perpendiculares a la que sería la dirección preferencial de apilamiento, los cuales pueden extenderse hasta forma un anillo o halo, típicamente llamado halo 002 (haciendo alusión a la distancia interplanar). Midiendo el ángulo azimutal al que abren estos arcos, también llamado ángulo de orientación (OA por sus siglas en inglés), es posible clasificar cualquier material de carbono según los intervalos de la tabla 2.2:

Tabla 2.2: Clasificación morfológica de los materiales de carbono con base en su ángulo de orientación.

	Morfología (textura)			
	Altamente orientado	Medianamente orientado	Levemente orientado	Isótropo
OA [°]	< 50	50 - 80	80 - 180	180

Valores de OA según las características morfológicas obtenidos de la literatura [26].

Tal clasificación busca describir la textura del material y surge de las distintas orientaciones de apilamiento de los planos basales presentes en él. La clasificación con base en la textura consigue cuantificar el grado de anisotropía de la matriz de carbono [43].

Siguiendo el criterio del ángulo de orientación, en la figura 2.19 se consiguen distinguir dos tipos de microestructuras con diferentes texturas: un carbono medianamente orientado (fig. 2.19 a) y uno altamente orientado (fig. 2.19 b).

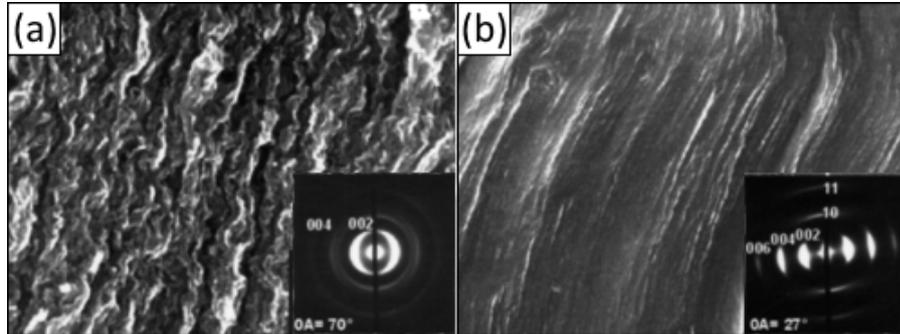


Figura 2.19: Micrografía electrónica de transmisión en las superficies de fractura de dos materiales de carbono junto con sus patrones de difracción. Estructuras clasificadas como medianamente orientada (a) y altamente orientada (b) según su valor de OA. Imagen adaptada de la literatura [26].

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite obtener información sobre la composición y estructura de una muestra sólida de material, irradiando en ella un haz de luz monocromática. La luz emitida con una frecuencia inicial μ_0 es reflejada al colisionar e interactuar sus fotones con los átomos de la muestra, derivando en dos tipos de dispersión: elástica e inelástica. En el caso de la dispersión elástica, la luz reflejada mantiene la misma frecuencia con la que fue incidida, μ_0 . Por otra parte, en la dispersión inelástica, la frecuencia de la luz reflejada adquiere un aporte μ_1 tanto positivo como negativo a la frecuencia inicial μ_0 , expresando su frecuencia como $\mu_0 \pm \mu_1$. A la luz dispersada inelásticamente con una disminución en su frecuencia ($\mu_0 - \mu_1$) se le conoce como dispersión Stokes, mientras que la que experimenta un incremento en su frecuencia ($\mu_0 + \mu_1$) se le conoce como dispersión anti-Stokes. El corrimiento μ_1 es característico de la muestra analizada y está relacionado a los modos de vibración molecular del material que la compone. Así, las mediciones de intensidad de dispersión son registradas como un espectro a lo largo de un barrido Raman o número de onda normalizado [cm^{-1}], definido como el cociente de la frecuencia μ_1 [seg^{-1}] entre la velocidad de la luz c [cm/s].

Los espectros Raman para los materiales de carbono suelen realizarse a partir de la dispersión Stokes, aún cuando existe una discrepancia en frecuencias con la anti-Stokes [42]. En adición, los espectros Raman de estos materiales son conocidos por ser un reflejo de su microestructura, siendo especialmente sensible a sus imperfecciones (fig 2.20). Una región de especial interés en el espectro es la llamada banda G, típicamente empleada para evaluar el desarrollo de estructuras gráficas y localizada a un barrido Raman alrededor de los 1582 cm^{-1} . En contraparte a la banda G se encuentra la banda D, la cual aparece como consecuencia de un desorden estructural y a la existencia de regiones gráficas pequeñas. La ubicación de la banda D, a diferencia de la G que se

2. MARCO TEÓRICO

mantiene constante, varía linealmente con la energía del láser empleado para la prueba. De utilizarse una energía de excitación de 2.42 eV, el barrido Raman donde se encuentra la banda D es aproximadamente 1360 cm^{-1} [42]. A barridos Raman más altos, en el espectro aparecen algunas otras bandas características correspondientes a los armónicos de las bandas D y G, así como la combinación de estas dos. La banda 2D, también conocida como G', se destaca por ser sensible a la falta de una dirección preferencial en el apilamiento de los planos basales de carbono, por lo que tiene un comportamiento opuesto al de la banda D, apareciendo particularmente en carbonos grafiticos como dos picos asimétricos alrededor de los números de onda de 2680 y 2730 cm^{-1} .

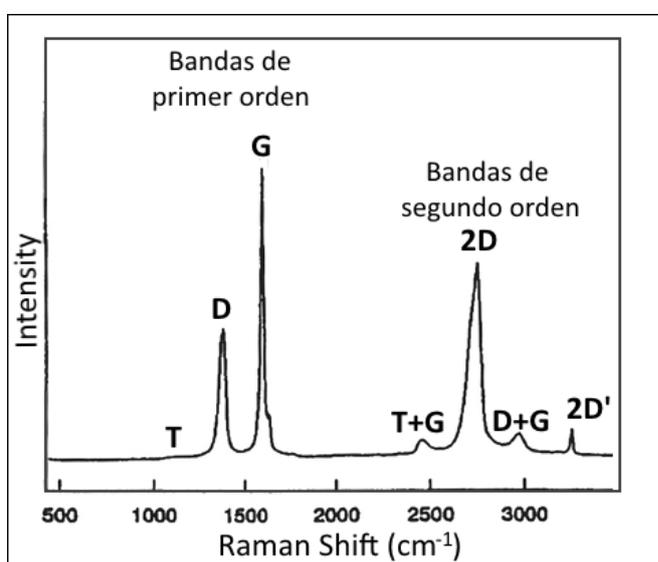


Figura 2.20: Espectro Raman característico de un material de carbono altamente orientado. Imagen adaptada de la literatura [42]

Típicamente, del espectro Raman de un material de carbono se obtienen distintos parámetros para cuantificar el grado de grafitización en la estructura del material, como son la ubicación y anchura a media altura de los picos asociados a las bandas G y D (pico G y pico D), además de sus razones de intensidades I_D/I_G . En aras de obtener valores bien definidos de los parámetros mencionados, los picos manifestados en el espectro son ajustados haciendo uso de distintas funciones de densidad. Aunque no hay razones a priori para ajustar el espectro a una función determinada, los ajustes más básicos son aquellos que consisten en dos Gaussianas o dos Lorentzianas, ajustando sólo los picos D y G por ser los más prominentes. Sin embargo, no siempre los ajustes con curvas simétricas son apropiados, como sería el caso de presentarse multipicos (mayormente en la banda G). En tales circunstancias, la alternativa mayormente adoptada es el ajuste por curvas Breit-Wigner-Fano (BWF). De cualquier forma, el ajuste por Lorentzianas se suele utilizar en materiales de carbono con cierto grado de desorden en su microes-

estructura [44]. La intensidad I de un pico del espectro Raman ajustado a una función Lorentziana es enunciada en la ecuación 2.16.

$$I(\omega) = I_0 \left[1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\gamma} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.16)$$

donde

I_0 : intensidad del pico;

ω_0 : valor del barrido Raman u valor de onda normalizado donde se ubica el pico;

γ : anchura a media altura del pico.

En cuanto a la información que proveen los datos asociados al pico D, se ha empleado su anchura a media altura para sugerir una clasificación de estos materiales de carbono complementaria a la asignada conforme al orden de apilamiento de sus planos basales, la cual busca describir la cantidad de defectos contenidos en los planos basales. Se ha mencionado que la banda D del espectro Raman está asociada a defectos estructurales en el material de carbono, los cuales se asumen a una distorsión en la red hexagonal o a dislocaciones en el plano (cuando el material no ha sido tratado arriba de los 2000 °C) [43]. En el caso de los materiales de carbono sintetizados a partir de un precursor, la banda D suele ser muy fuerte y fácil de ajustar, pues la influencia de otros picos sobre ella es pequeña [43]. De aquí, la anchura a media altura del pico D (γ_D) surge como un parámetro para evaluar el nivel de defectos contenidos en los planos y del que se desprende la siguiente clasificación: materiales altamente laminares, medianamente laminares y levemente laminares. Esta clasificación no guarda relación con el posible grado de anisotropía del material y, conforme fue presentada, parte de una pequeña cantidad de defectos, los cuales aumentan mientras más cerca se esté a la clasificación de levemente laminares. Los valores de la anchura a media altura del pico D para cada clasificación son mostrados en la tabla 2.3:

Tabla 2.3: Clasificación morfológica de los materiales de carbono con base en su anchura a media altura del pico D.

	Morfología (in-plane)		
	Altamente laminares	Medianamente laminares	Levemente laminares
γ_D [cm^{-1}]	80 - 90	170 - 200	90 - 130

Valores de γ_D según las características morfológicas obtenidos de la literatura [43].

Pese la clasificación previamente descrita, se recuerda al lector que existe una dependencia entre los parámetros experimentales de la espectroscopía Raman y el pico D. En consecuencia de esta dependencia, se ha incluso llegado a considerar tanto a la posición como a la anchura a media altura del pico D como 2 parámetros que no son

útiles para describir el grado de grafitización de un material carbonáceo [42].

Los parámetros individuales del pico G, por otro lado, suelen utilizarse en mayor medida para describir el arreglo de la estructura atómica de estos materiales. La posición del pico G, por ejemplo, si bien se ha mencionado se encuentra alrededor de los 1582 cm^{-1} de forma casi constante, esto es válido siempre y cuando la distancia interplanar se mantenga por debajo de los 0.339 nm . No obstante, cuando la distancia interplanar es superior a los 0.342 nm , la estructura del material es más bien turboestrática y la ubicación del pico G se recorre súbitamente hacia la derecha. Del mismo modo, se ha vinculado a la anchura a media altura del pico G con la distancia interplanar. Tres escenarios son los que se han distinguido con 4 distintos tipos de materiales de carbono [42]: distinguen para los distintos valores de este parámetro: la distancia interplanar ronda entre los 0.342 y 0.343 nm cuando $\gamma_G \approx 40 \text{ cm}^{-1}$, después, la distancia disminuye rápidamente hacia los 0.3415 nm cuando $\gamma_G \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ y, por último, la distancia disminuye linealmente hacia los 0.3354 nm cuando $\gamma_G \approx 13 \text{ cm}^{-1}$.

Por último en cuanto a la caracterización morfológica mediante espectroscopía Raman, se tiene a la razón de intensidades I_D/I_G . Referente a esta razón, se ha formulado una expresión (ec. 2.17) que la asocia con el tamaño o extensión de los dominio grafíticos existentes en el material de carbono.

$$L_a = \frac{4.4}{I_D/I_G} \quad (2.17)$$

Este mismo parámetro también se ha utilizado para obtener una medida de la distancia interplanar. Se encontró que para 3 distintos materiales de carbono, la razón de intensidades aumentaba de igual modo que la distancia interplanar: Para razones que tendían a cero, la distancia interplanar era de 0.336 nm , aproximadamente, al aumentar la razón a 0.3 , la distancia aumentaba a 0.338 nm y, cuando la razón de intensidades adquiría el valor de 0.4 , la distancia interplanar alcanzaba los 0.343 nm .

Cerrando la caracterización por espectroscopía Raman, se ha documentado que también es posible clasificar a un material de carbono con base en el orden de apilamiento de sus planos basales mediante ésta misma técnica. Bajo ciertas condiciones en la configuración del experimento, donde se requiere de la implementación de placas polarizadas, la espectroscopía Raman es capaz de proveer de resultados equivalentes a los obtenidos por el ángulo de orientación OA de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión [25].

Caracterización de propiedades mecánicas

Entre los métodos más utilizados para la medición de las constante elásticas de películas o revestimientos están la nano/microindentación, los ensayos de flexión pura, la emisión de ondas acústicas y emisión de ondas supersónicas superficiales [45]. Cada uno

de estos métodos es potencialmente aplicable en la caracterización del carbono pirolítico y se consideran como métodos tentativos a utilizar. El equipo de laboratorio disponible para la elaboración de este trabajo ha permitido seleccionar la nanoindentación y la emisión de ondas acústicas como técnicas de caracterización de las constantes elásticas de este alótropo de carbono, razón por la cual se abordarán únicamente los principios de estas dos técnicas.

Nanoindentación

Durante la técnica de nanoindentación el material de interés, en este caso, aquel en forma de película, es penetrado progresivamente por un indentador conforme se aplica una carga (fig. 2.21). Cuando se conocen las variables involucradas en una prueba de nanoindentación, como lo son la carga máxima, profundidad de penetración, dimensiones del indentador, entre otras, se pueden calcular las constantes elásticas del material ensayado a través de alguna expresión derivada de una teoría que describa el fenómeno de indentación. Existen distintos modelos para interpretar y abordar los datos obtenidos durante la ejecución de la nanoindentación. Los modelos a destacar para el cálculo del módulo de Young están basados en las teorías de Hertz y Oliver-Pharr.

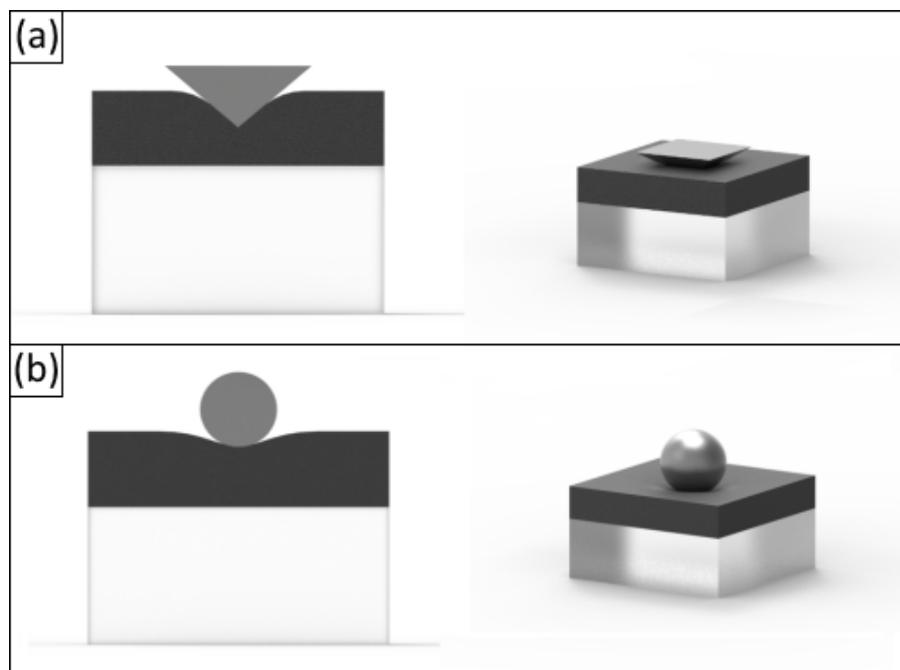


Figura 2.21: Pruebas de nanoindentación con distintas geometrías de indentador. (a) Prueba de nanoindentación utilizando un indentador tipo Vickers. (b) Prueba de nanoindentación utilizando un indentador esférico.

2. MARCO TEÓRICO

La teoría de contacto de Hertz presenta una solución analítica exacta para la presión, desplazamiento y área de contacto entre dos sólidos elásticos, isotrópicos y homogéneos [45]. Esta teoría se ajusta al comportamiento carga-penetración manifestado por un material en forma de película durante una prueba de nanoindentación cuando se emplea un indentador esférico y la profundidad de penetración es tal que no genera una deformación plástica y en la que el efecto del sustrato es nulo. En tales casos, la ecuación de Hertz (ec. 2.18) relaciona a las constantes elásticas de la muestra ensayada con los datos carga-penetración obtenidos durante la prueba:

$$E_r = \frac{3P}{4\sqrt{Rh^3}} \quad (2.18)$$

donde

- E_r : módulo de Young reducido;
- P : carga aplicada por el indentador;
- R : radio del indentador;
- h : profundidad de penetración;

El módulo de Young reducido E_r , presente en la ecuación de Hertz (2.18), es aquel que toma en consideración el aporte del módulo de Young modificado del material del indentador E_i^* y el de la muestra en forma de película E_f^* ; el recíproco del módulo de Young reducido es igual a la suma de los recíprocos de ambos módulos modificados. Esto es (ec. 2.19):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1}{E_i^*} + \frac{1}{E_f^*} \quad (2.19)$$

Asimismo, el módulo de Young modificado de cualquier material homogéneo se calcula conforme a la ecuación 2.20:

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (2.20)$$

donde

- E : módulo de Young del material;
- ν : razón de Poisson del material;

Por otra parte, el modelo de Oliver-Pharr toma como base la solución de Sneddon, la cual describe la penetración de un cuerpo elástico semi-infinito por un indentador axisimétrico y cuya geometría es la de un sólido de revolución. Partiendo de un cuerpo cilíndrico como indentador, la solución de Sneddon queda expresada conforme a la ecuación 2.21:

$$P = \frac{2E_r\sqrt{A_c}h}{\sqrt{\pi}} \quad (2.21)$$

donde

A_c : área de contacto del indentador en el material;

El modelo de Oliver-Pharr calcula la tasa de cambio de la carga aplicada P con respecto a la profundidad de penetración h en la solución de Sneddon, igualando dicho cambio a una nueva variable S , llamada rigidez de contacto. La rigidez de contacto es entonces expresada como (ec. 2.22):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} E_r \quad (2.22)$$

En un ensayo de nanoindentación, la rigidez de contacto puede ser fácilmente obtenida de los puntos carga-penetración. Si asume una recuperación elástica del material, la rigidez de contacto corresponde con la pendiente instantánea de la curva carga-penetración al descargar el indentador una vez se ha alcanzado la profundidad máxima de penetración admisible (en la que no hay interferencia del sustrato). cuando se conoce el área de contacto A_c del indentador en el material, el módulo de Young se calcula a partir de la ecuación 2.22. Al resolver dicha ecuación para el módulo de Young reducido, se obtiene la ecuación 2.23:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (2.23)$$

Reiterando, esta expresión (ec. 2.23) parte de la solución de Sneddon, lo que implica que fue formulada para un indentador con geometría cilíndrica. Pese a esto, su aplicación se ha extendido hacia distintas geometrías de indentador. Para ello, es necesario calcular la profundidad de contacto h_c , definida como la profundidad a carga máxima en la que existe un contacto real entre el indentador y la muestra, y cuya expresión empírica es enunciada en la ecuación 2.24:

$$h_c = h_{max} - 0.75 \frac{P_{max}}{S} \quad (2.24)$$

Al escribir el área de contacto A_c como una función de la profundidad de contacto h_c , la aplicación del modelo de Oliver-Pharr se puede extender a indentadores tipo Berkovich y Vickers, entre otros. La función de área para un indentador tipo Berkovich es expresada en la ecuación 2.25 [46]:

$$A_c = 24.5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + C_4h_c^{1/8} + C_5h_c^{1/16} \quad (2.25)$$

donde

C_{1-5} : constantes de ajuste a determinar.

Indistintamente del modelo empleado, ya sea el de contacto de Hertz o de Oliver-Pharr, las mediciones independientes obtenidas con cada modelo se espera que sean aproximadamente iguales entre sí cuando se cumplen dos condiciones [47]: la profundidad de penetración no sobrepasa el límite elástico del material y no existe un aporte

del sustrato en las mediciones. Usualmente, la segunda condición se consigue acotando la profundidad máxima admisible de penetración al 10 % del espesor de la película t_f . No obstante, para el ensayo de muestras consideradas como duras, la mejor opción a utilizar es el modelo de Oliver-Pharr, puesto a que se requieren cargas lo suficientemente elevadas para conseguir una deformación cuantificable del material, lo que típicamente conduce a una deformación permanente de la muestra [47].

Los protocolos estandarizados para la realización de las pruebas de nano y microindentación están establecidos en la norma ASTM E2546.

Excitación por impulso

La excitación provocada por un impulso o impacto de un material homogéneo, isotropo y no recubierto, es una técnica bien establecida para la medición de sus constantes elásticas; la vibración en el espécimen emite una señal acústica que depende de dichas propiedades mecánicas, su masa y geometría particular. Cuando el cuerpo de estudio presenta una geometría similar al de una viga, es decir, forma prismática o de barra, la técnica de excitación por impulso toma como base la teoría de vigas de Euler-Bernoulli, la cual considera una flexión pura del material referido como "viga". La derivación de la expresión para el cálculo del módulo Young parte de suponer una viga con longitud l coincidente con el eje coordenado 'x' y hacer un análisis de fuerzas y momentos que actúan en cada elemento de viga con longitud dx ; con este análisis se consigue construir la ecuación de movimiento para la vibración libre de una viga no uniforme [48] (ec. 2.26):

$$\rho A \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \right) = 0 \quad (2.26)$$

donde

- ρ : densidad de la viga;
- A : área de la sección transversal;
- u : desplazamiento de un punto de la viga;
- E : módulo de Young de la viga;
- I : momento de inercia de la sección transversal;

Al resolver esta ecuación diferencial, se encuentra la forma y frecuencia natural de los modos de vibración de la viga. Para toda viga existe una infinidad de modos de vibración, donde cada modo tiene una frecuencia natural asociada. Además, los modos de vibración dependen de las condiciones de frontera (o condiciones de apoyo) a las que se encuentra la viga. Las frecuencias naturales son determinadas a partir de la siguiente expresión [49] (ec. 2.27).

$$f_n = \frac{\beta_n^2}{l^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (2.27)$$

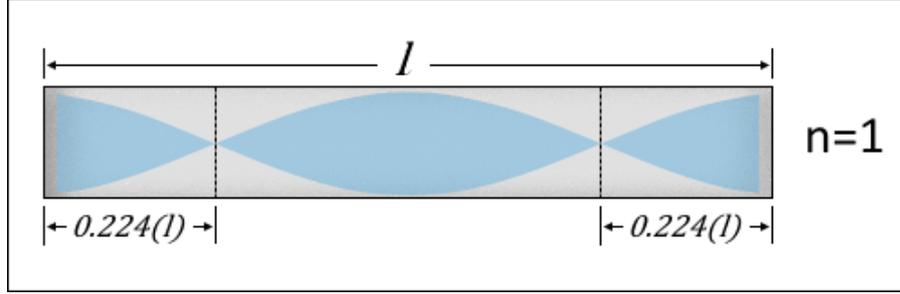


Figura 2.22: Ubicación de los nodos flexurales de una viga con longitud l en su primer modo de vibración ($n=1$).

donde

f_n : frecuencia natural de la viga asociada al modo " n " de vibración;

β_n : constante dependiente de las condiciones de frontera asociada al modo " n " de vibración.

En el caso particular de una viga con ambos extremos libres (sin apoyos), la constante β_n queda expresada según la ecuación 2.28. A su vez, sus modos de vibración U_n quedan descritos por la ecuación 2.29:

$$\beta_n = (2n + 1) \frac{\pi}{2} \quad (2.28)$$

$$U_n = C_n \left[\text{sen} \left(\frac{\beta_n x}{l} \right) + \text{senh} \left(\frac{\beta_n x}{l} \right) + \alpha_n \left(\text{cos} \left(\frac{\beta_n x}{l} \right) + \text{cosh} \left(\frac{\beta_n x}{l} \right) \right) \right] \quad (2.29)$$

donde

C_n : constante asociada al modo " n " de vibración;

$$\alpha_n = \frac{\text{sen}(\beta) - \text{senh}(\beta)}{\text{cosh}(\beta) - \text{cos}(\beta)}.$$

La ecuación 2.29 permite conocer los nodos flexurales de la viga para cualquiera de sus modos. Dichos nodos son aquellos puntos de la viga donde el desplazamiento es nulo durante su vibración. La ubicación de los nodos flexurales es importante porque indican donde pueden colocarse apoyos para la viga sin perturbar el comportamiento propio de una vibración con extremos libres. Para el primer modo de vibración de la viga (subíndice $n=1$), los nodos flexurales están ubicados en $x = 0.224l$ y $x = 0.776l$, como se ilustra en la figura 2.22.

Por su parte, la ecuación 2.27 permite conocer el módulo de Young del material de la viga conociendo cualquiera de sus frecuencias naturales. Haciendo uso de la frecuencia fundamental (subíndice $n = 1$), el módulo de Young de una viga E_s con sección

2. MARCO TEÓRICO

transversal rectangular, anchura b , espesor t_s , y en vibración libre se expresa conforme a la ecuación 2.30 [50].

$$E_s = k_1 f^2 \rho \frac{l^4}{t_s^2} T_f \quad (2.30)$$

donde

k_1 : constante con valor aproximado a 0.9465;

T_f : factor de corrección geométrico.

De esta ecuación se destaca la presencia del factor T_f que toma en consideración los efectos cortantes y rotatorios en la viga. De tratarse de una viga cuyas dimensiones cumplen que $l/t_s \geq 20$, el cálculo del factor T_f se simplifica a la expresión 2.31 [50]:

$$T_f = 1 + k_2 \left(\frac{t_s}{l} \right)^2 \quad (2.31)$$

donde

k_2 : constante con valor aproximado a 6.585;

Este método puede extenderse a materiales depositados como película sobre un sustrato con forma de barra rectangular [49], donde ambos materiales poseen la misma longitud y anchura, pero con distinto espesor, denotado como t_s para el del sustrato y t_f para el de la película. Para esto, es necesario llevar a cabo la medición de dos frecuencias de vibración; la frecuencia del sustrato aislado y la frecuencia del sistema película-sustrato (fig. 2.23).

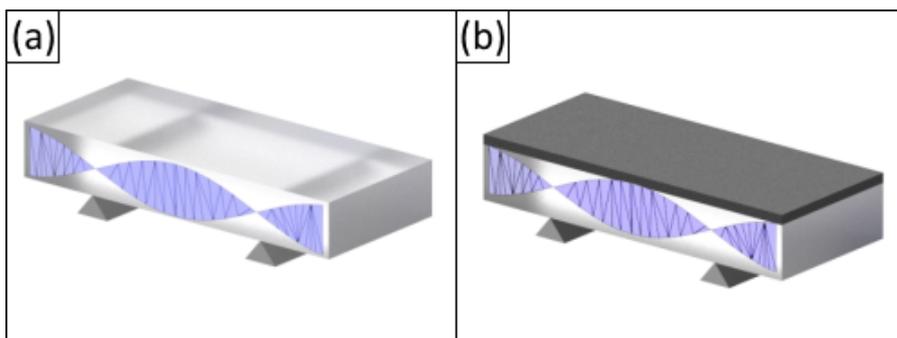


Figura 2.23: Frecuencias de vibración natural requeridas para la obtención del módulo de Young de una película depositada sobre un sustrato a través de la teoría de vigas. (a) Frecuencia de vibración del sustrato aislado. (b) Frecuencia de vibración del material compuesto.

Conociendo el módulo de Young del sustrato, las densidades de ambos materiales (película y sustrato) y sus frecuencias naturales, se desarrolla una expresión analítica

que permite obtener el módulo de Young de la película. El desarrollo de esta expresión considera que no hay un desplazamiento del eje neutro en el sustrato antes y después del depósito de la película. Con esto en cuenta, principalmente en el cálculo del momento de inercia de la película, se toma la rigidez a la flexión EI y a la densidad por unidad de área ρA de una viga compuesta como la suma de las rigideces y densidades de cada uno de sus materiales. La expresión para calcular la rigidez a la flexión del material compuesto es enunciada en la ecuación 2.32, mientras que la expresión de la densidad por unidad de área en la ecuación 2.33:

$$E_c I_c = E_s I_s + E_f I_f \quad (2.32)$$

$$\rho_c A_c = \rho_s A_s + \rho_f A_f \quad (2.33)$$

donde los subíndices c , s y f hacen alusión al material compuesto, el sustrato y la película, respectivamente.

Sustituyendo las ecuaciones 2.32 y 2.33 en 2.27, se consigue una expresión para el cálculo de las frecuencias naturales de una viga compuesta. Tras definir las siguientes razones:

$$R_t = \frac{t_f}{t_s} \quad (2.34)$$

$$R_\rho = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (2.35)$$

$$R_f = \frac{f_c}{f_s} \quad (2.36)$$

$$R_E = \frac{E_f}{E_s} \quad (2.37)$$

el módulo de Young puede ser obtenido a partir de la ecuación de los valores propios de frecuencias de la viga compuesta, como se describe en la expresión 2.38.

$$E_f = \frac{E_s}{3R_t + 6R_t^2 + 4R_t^3} [(R_f^2)(1 + R_t R_\rho) - 1] \quad (2.38)$$

Debe destacarse que para la implementación de esta técnica, es necesario hacer las mediciones de frecuencia del material. A su vez, se ha establecido una expresión para el cálculo de la frecuencia natural de vibración (ec. 2.27), expresión de la cual deriva aquella para el cálculo del módulo de Young del material en forma de película (ec. 2.38). Ambos tipos de frecuencias, las medidas y calculadas, no son iguales, a no ser que se trate de un sistema conservativo en el que no hay disipación de energía. De otra forma, el material nunca dejaría de vibrar una vez es excitado. Cuando el material se encuentra vibrando en un medio fluido, como lo es el aire, la disipación de energía puede ser modelada como un amortiguamiento viscoso [48]. Bajo este contexto, el comportamiento vibratorio del material corresponde al de un sistema subamortiguado, ya que este manifiesta más de

un ciclo al vibrar antes de detenerse. Por consiguiente, la frecuencia medida es conocida como la frecuencia amortiguada, cuya relación con la frecuencia natural está dada por la ecuación 2.39:

$$f_D = f \sqrt{1 - \zeta^2} \quad (2.39)$$

donde

- f_D : frecuencia amortiguada;
- ζ : factor de amortiguamiento (< 1).

Con esto presente, la medición de frecuencia debe ser complementada con un análisis de amortiguamiento, lo que da lugar a establecer su correcta relación con la frecuencia natural del material y por consiguiente un cálculo de su módulo de Young más preciso.

La metodología estandarizada para la realización de la técnica de excitación por impulso para un material elástico, homogéneo e isotrópico queda expresada por la norma ASTM E1876 [50]. Tal norma advierte en el apartado *Interferencias* que la técnica puede ser aplicable en materiales compuestos, esto bajo la consideración de que la no homogeneidad del material tendrá un efecto directo en las propiedades elásticas del material global, por lo que los resultados deben ser interpretados. Se advierte también que, en el caso de materiales con recubrimiento en alguna de sus superficies, dichos materiales exhibirán un cambio de sus propiedades elásticas en la regiones cercanas al recubrimiento, efecto que se verá acentuado en los resultados obtenidos a través de la vibración flexural. En adición a estos puntos, se señala que la técnica no es adecuada si el material presenta discontinuidades, como sería el caso de fracturas o cavidades.

Esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales, aún no siendo una propiedad mecánica de los materiales, vale la pena incluirlos en esta sección de caracterización, pues estos tienen el potencial de repercutir en aspectos como la adhesión entre una película y su sustrato, así como la resistencia a la fractura de un material. En el caso de los revestimientos, los esfuerzos residuales se forman durante el depósito de la película sobre el sustrato, almacenándose en el material compuesto. Estos son resultado de imperfecciones en el proceso de depositado o incompatibilidad en los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales involucrados [3]. Su presencia tiene la capacidad de comprometer el desempeño y durabilidad de los dispositivos constituidos por estos materiales compuestos. Por ejemplo, altos esfuerzos residuales de tensión pueden conducir a la fractura de la película, mientras que los esfuerzos de compresión son capaces de provocar el desprendimiento de ambas fases [51]. Es menester, entonces, cuantificarlos como medida de control de fallas, resaltando su impacto en la adhesión práctica de películas y sustratos.

La ecuación de Stoney ha sido ampliamente utilizada para cuantificar los esfuerzos residuales promedio existentes en una película. La formulación original de esta ecuación

parte de considerar el depósito de película sobre un sustrato con forma de viga de longitud l y sección transversal rectangular b , para su anchura, y t_s , para su altura o espesor, además de suponer que la curvatura del material se manifiesta a través de su lado más largo, la longitud l , como se ilustra en la figura 2.24. En adición de los parámetros de forma, también se considera un depositado homogéneo de la película y un comportamiento isotrópico para ambos materiales.

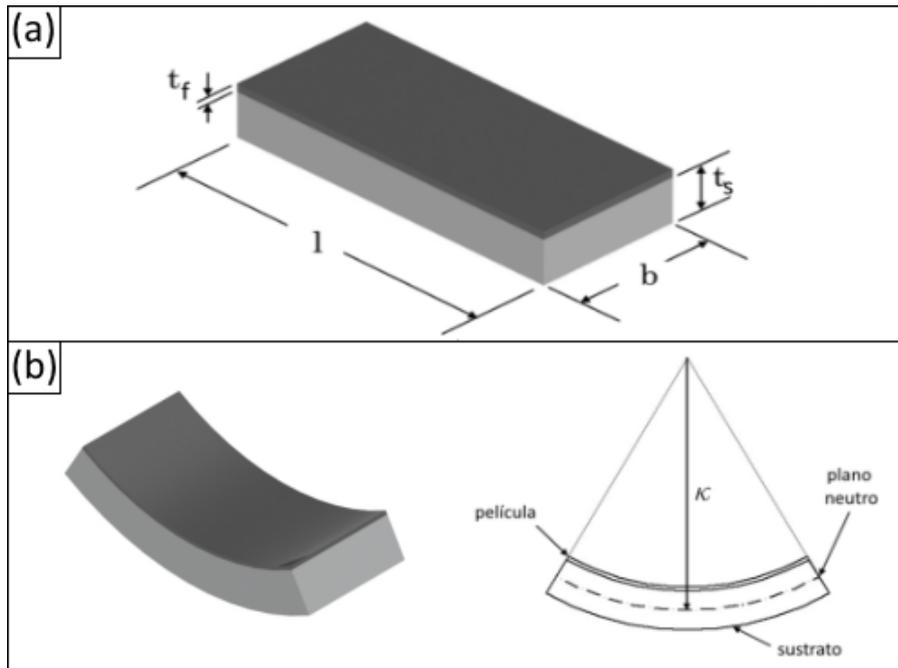


Figura 2.24: Material película-sustrato sometido a flexión pura debido a incompatibilidad en los coeficientes de expansión térmica de ambos materiales y que da lugar a la presencia de esfuerzos residuales. (a) Geometría del material sin deformación por flexión. (b) Esquema del material deformado por flexión pura.

Al ubicar el origen del sistema coordenado en la base o superficie inferior del sustrato, justo en el centro del material, hacer coincidir al eje 'x' con la dirección en que crece la longitud l , al eje 'y' con la dirección en que crece la anchura b y al eje 'z' con la dirección con que aumenta el espesor t , la ubicación del plano neutro ($z = \alpha$) (ec. 2.40), al igual que la ecuación de Stoney (ec. 2.41), quedan enunciadas conforme se expresa a continuación:

$$\alpha = \frac{t_s(3t_f + 2t_s)}{6(t_f + h_s)} \quad (2.40)$$

$$\sigma_{xx}^R = E_s \frac{t_s^2}{6t_f \kappa} \quad (2.41)$$

donde

- σ_{xx}^R : esfuerzo residual normal en dirección del eje 'x';
- E_s : módulo de Young del sustrato;
- t_f : espesor de la película;
- t_s : espesor del sustrato;
- κ : radio de curvatura en el plano neutro.

Cuando se requiere extender el uso de la ecuación de Stoney original a sustratos con forma de disco, también llamados obleas, es necesario tomar en consideración el módulo biaxial M en vez del módulo de Young E en la ecuación 2.41. Con tal cambio se contempla que la forma final de la oblea deformada es similar a la de un tazón, a su vez, se considera que la distribución de esfuerzos es axisimétrica con respecto al eje coordenado 'z'. Entonces, al utilizar el módulo biaxial en la expresión original, tal que $M = E/(1 - \nu)$, se obtiene a la ecuación típicamente conocida como "ecuación de Stoney" [52] (ec. 2.42):

$$\sigma_{xx}^R = \sigma_{yy}^R = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s) t_f \kappa} \quad (2.42)$$

donde

- σ_{yy}^R : esfuerzo residual normal en dirección del eje 'y';
- ν_s : razón de Poisson del sustrato.

Retomando el caso cuando el sustrato tiene forma de viga con sección transversal rectangular, resulta plausible pensar que existe una curvatura a través de su longitud b en adición a la curvatura a lo largo de l . Comparaciones entre los resultados que brinda la ecuación de Stoney (con el módulo biaxial M) con respecto a soluciones numéricas en cuerpos modelados en 3-D, se ha mostrado que la ecuación 2.42 provee de resultados aproximados al cuantificar esfuerzos residuales en películas sobre sustratos de perfil rectangular [52]; tal que la desviación entre ambos resultados se mantiene por debajo del 5% cuando se cumple que: $b/(t_s + t_f) \geq 11$ y $t_f \ll t_s$.

La ecuación 2.42 requiere conocer las constantes elásticas del sustrato para su implementación, además de asumir que los esfuerzos en la película son biaxiales y lateralmente uniformes. Sin embargo, aún asumiendo esfuerzos lateralmente uniformes, es posible que haya variación de estos esfuerzos a lo largo del espesor de la película. Esto se modela como un valor de esfuerzo en cada plano de la película, paralelo a la superficie libre y ubicado en cada valor de espesor contenido en ella, esto es, $\sigma_{xx}(z)$. Entonces, el valor de esfuerzos residuales promedio es expresado conforme a la ecuación 2.43

$$\sigma_{xx}^R = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} \sigma_{xx}(z) dz \quad (2.43)$$

La dependencia de los esfuerzos residuales con el espesor de la película es cuantificada si se considera la evolución del esfuerzo promedio conforme la película esta siendo

depositada y asumiendo que los esfuerzos en los planos contenidos dentro del espesor de película ($\sigma_{xx}(z)$, tal que $z \in (t_s, t_s + t_f)$) no cambian conforme se deposita más material. La importancia de cuantificar los esfuerzos en los distintos planos comprendidos en el espesor de película radica en que, aún cuando no haya una curvatura en el material, no se garantiza la ausencia de esfuerzos residuales, pues el valor calculado a partir de la curvatura no deja de ser un promedio de los esfuerzos en cada plano. Desafortunadamente, no todos los procesos de fabricación de este tipo de materiales permite monitorear la evolución de la curvatura conforme aumenta el espesor de película, lo que limita el cálculo de los esfuerzos residuales a un promedio de estos.

Prueba de raspado

La prueba de raspado con una punta o stylus es una metodología que permite estimar la adhesión práctica entre una película y su sustrato. En la determinación de la adhesión se encuentran involucrados el componente de la fuerza de adhesión del plano normal y la adhesión que existe a esfuerzos cortantes. En este sentido, la prueba de raspado ayuda a estimar la componente normal de esta fuerza, sin embargo se ha identificado que la componente rotacional no se puede determinar con esta técnica.

La prueba de raspado es una prueba destructiva, ilustrada en la figura 2.25, y consiste en aplicar una carga normal a la superficie de la película mediante un indentador, generalmente esférico en el caso de películas constituidas por un material frágil [35]. La carga que ejerce el indentador aumenta gradualmente, a la vez que la superficie en contacto de la muestra adquiere un desplazamiento unidireccional y tangencial al indentador, lo que deriva, por medio de la fuerza de fricción, en una fuerza incremental en la interfaz. Conforme aumenta la carga aplicada en el material, los esfuerzos internos van en ascenso hasta desembocar en un modo de falla, como puede ser el desprendimiento de la película del sustrato, la fractura de la película o la fractura del sustrato. La carga ante la cual sucede la falla se conoce como 'carga crítica' (Lc). En adición a esto, se pueden definir tres tipos de carga crítica (Lc_1 , Lc_2 y Lc_3) con base en los eventos regulares de falla suscitados durante esta prueba; la primer carga crítica (Lc_1) es registrada cuando comienza la aparición de grietas en la película a lo largo del camino del indentador, la segunda carga crítica (Lc_2) es tomada cuando se presenta el desprendimiento local de la película (espalmación), y la tercer carga crítica (Lc_3) es tomada cuando se presenta el desprendimiento de la película a lo largo del camino del indentador (espalmación gruesa), formándose a su vez grietas con forma de concha [53]. Muchas veces, distintos modos de falla están involucrados al mismo tiempo cuando se alcanza cierta carga crítica, volviendo a la prueba de raspado difícil de interpretar y, en algunas ocasiones, de carácter semi-cuantitativo.

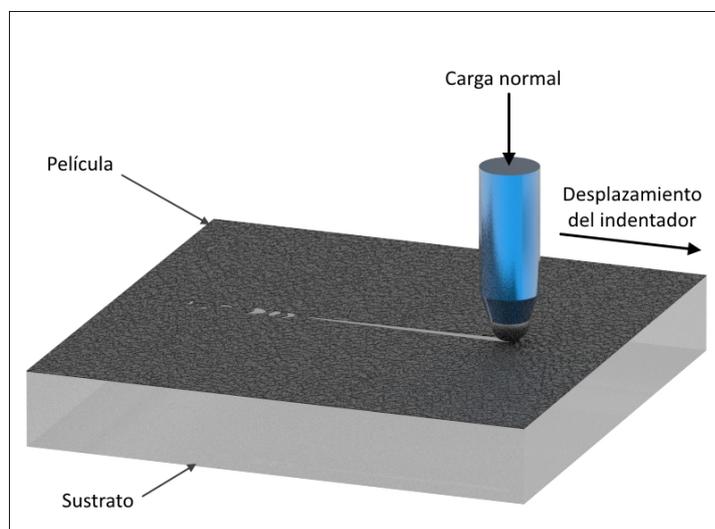


Figura 2.25: Prueba de raspado de un material depositado como película sobre un sustrato.

Para conseguir una prueba de raspado cuantitativa en toda regla son necesarios los siguientes puntos:

1. Un modo de falla relacionado a la adhesión.
2. Un mecanismo de falla bien definido.
3. Un método para identificar cuando ha ocurrido una falla de adhesión, además de la ubicación y tamaño de la falla.
4. Un método para cuantificar los esfuerzos que causan la falla.

En general, cuando la falla es producida por una deformación plástica de la película, la prueba de raspado brinda mediciones semi-cuantitativas únicamente. La falla puede ser de otra naturaleza cuando la película tiene una dureza aproximada a 5 GPa o superior [36]. Si la dureza de la película se ubica dentro de este rango, el modo de falla esperado recae en las siguientes categorías.

- Fractura a través del espesor de la película. Fractura que se extiende atravesando la película y que usualmente se detiene en la interfase, aunque bien puede extenderse al sustrato en caso de ser lo suficientemente frágil.
- Desprendimiento de la película. Este modo incluye toda espalación de la película, la cual puede ser inducida por esfuerzos de compresión en la película justo delante del camino que sigue el indentador y la recuperación elástica por detrás de éste. También está incluido el abultamiento que pueden provocar los esfuerzos de compresión.

- Astillado. Falla relacionada a la cohesión de la película y no a la adhesión. Aparece cuando la prueba de raspado no consigue generar los esfuerzos para el desprendimiento de película sin astillar antes el material.

De los puntos anteriores se tiene que el abultamiento y la espalación de la película son fallas con información sobre la adhesión de la película y el sustrato, sin perder de vista que la espalación está acompañada de una fractura a través de la película, la cual no está relacionada con la adhesión.

En el caso de películas con comportamiento dúctil, el abultamiento es un modo de falla común, principalmente en aquellas con espesores menores a los $10\ \mu\text{m}$ [54]. Estas fallas se hacen presentes como fracturas con forma curva que se extienden hasta el borde del camino trazado por el indentador, como se muestra en la figura 2.26. El abultamiento típicamente conduce a una deformación plástica que se observa como un apilamiento de material de la película justo delante de la ubicación del indentador.

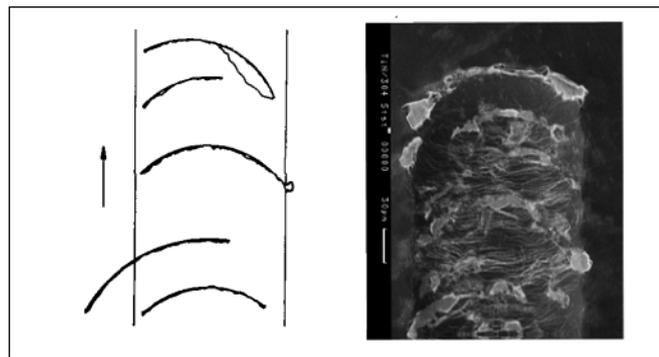


Figura 2.26: Fracturas curvas en una película de nitruro de titanio depositada sobre un sustrato de acero inoxidable, generadas por el abultamiento de la película. Imagen adaptada de la literatura [36, 54].

Las películas de comportamiento frágil tienden a fallar por espalación, tendencia que aumenta conforme mayor es el espesor de película [36]. Tres son las formas en que se puede hacer presenta la espalación (fig. 2.27); esto es, la espalación gruesa, la espalación por compresión o en forma de cuña y la espalación por recuperación. La espalación gruesa es resultado de una adhesión pobre o de altos esfuerzos residuales almacenados en el material. Se caracteriza por remover el material a lo largo del recorrido del indentador, dejando un trazo de espesor constante en el que se ha expuesto el sustrato [54]. La espalación por compresión es aquella que produce fracturas semicirculares de la película y que se extienden hacia afuera del camino trazado por el indentador durante su recorrido. Las secciones de película fracturada ubicadas delante del indentador son desprendidas para minimizar la energía de compresión almacenada. Cuando el indentador ha alcanzado la región descubierta (libre de película), este puede tanto volver a hacer contacto con la

película presionándola contra el sustrato, o removerla durante su recorrido, provocando más fracturas durante el proceso [54]. La espalación por recuperación se manifiesta en los bordes del recorrido trazado por el identador. Es consecuencia de la deformación plástica sufrida por el sustrato ubicado detrás del identador y, por lo tanto, sometido a esfuerzos de tensión. En caso de formarse alguna fractura en la película, la deformación remanente en el sustrato es capaz de provocar este tipo de espalación en la película [55].

Se han formulado dos expresiones analíticas para cuantificar los esfuerzos causantes de la espalación por compresión [36]. La primera (eq. 2.44) cuantifica el esfuerzo biaxial en la interfase requerido para provocar la fractura de la película (fig. 2.28a), denotado como σ_w . La segunda (eq. 2.45) cuantifica el esfuerzo biaxial ante el cual se desprende de la película una vez producida la fractura de la misma (fig. 2.28b), denotado como σ_{sp} .

$$\sigma_w = \left(\frac{4E_f W_f}{(1 - \nu_f)\lambda} \right)^{-1/2} \quad (2.44)$$

$$\sigma_{sp} = \left(\frac{E_f W_i}{(1 - \nu_f)t_f} \right)^{-1/2} \quad (2.45)$$

donde

E_f : módulo de Young de la película;

ν_f : razón de Poisson de la película;

λ : anchura de la región que ha sufrido espalación;

t_f : espesor de la película;

W_f : energía (por unidad de área) de fractura de la película;

W_i : energía (por unidad de área) de deformación de la película con la que se desprende la sección previamente fracturada.

Ambos esfuerzos, σ_w y σ_{sp} , son necesarios para describir el fenómeno completo de espalación por compresión (ec. 2.46). Es de resaltar que la energía de desprendimiento W_i , en un caso ideal, corresponde con la adhesión básica. Sin embargo, distintos mecanismos de disipación de energía presentes impiden esta igualdad, por lo que W_i queda establecida como una medida de adhesión práctica [36].

$$\sigma_f = \sigma_w + \sigma_{sp} \quad (2.46)$$

donde

σ_f : esfuerzo de falla por espalación;

Cuando se conoce el estado de esfuerzos en la interfase del material tras el paso del identador en la prueba de raspado, además del esfuerzo residual en la interfase, el esfuerzo de falla por espalación puede ser calculado como se expresa en la ecuación 2.47.

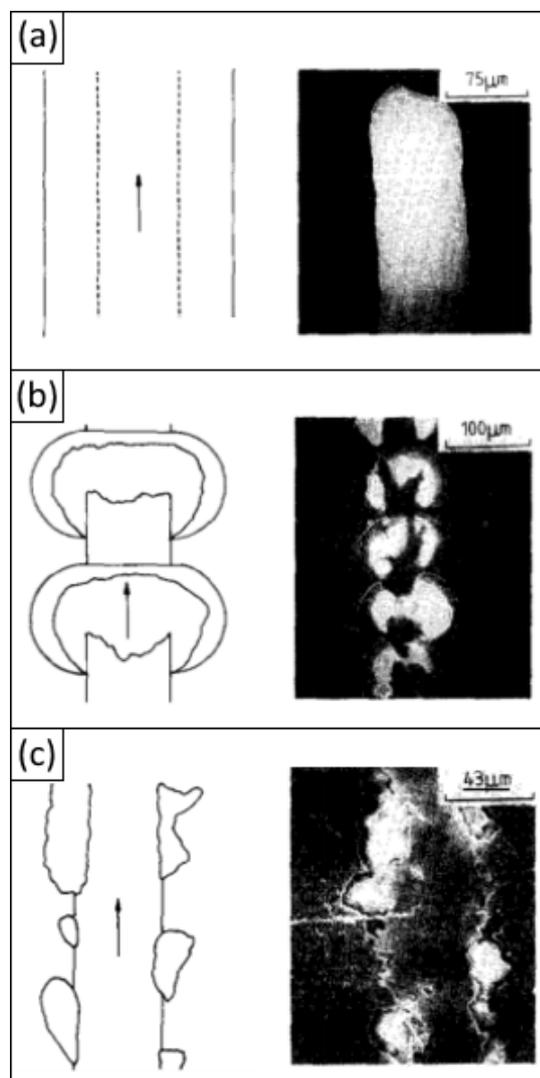


Figura 2.27: Distintos mecanismos de la espalación. (a) Espalación gruesa, donde una sección de anchura constante es removida conforme avanza el identador. (b) Espalación por compresión, provocada por la fractura de la película en la sección delante del identador y el desprendimiento del área fracturada al ser deformada. (c) Espalación por recuperación, provocada por la deformación plástica del sustrato en una región donde ya ha surcado el identador, manifestándose como fracturas en el borde del trazo del raspado. Imagen adaptada de la literatura [54].

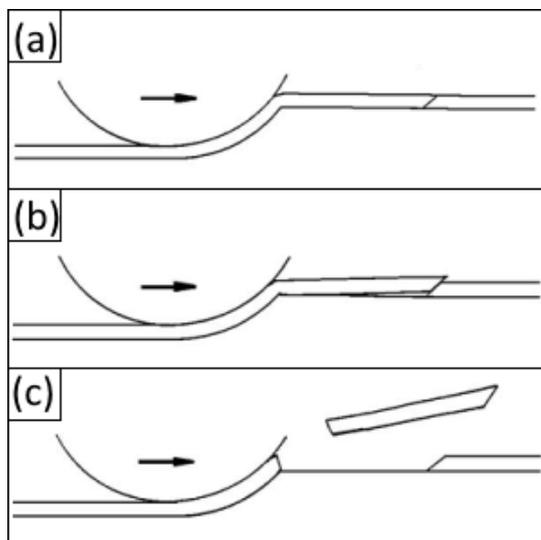


Figura 2.28: Espalación por compresión conformada por dos fenómenos: (a) Fractura de la película al alcanzar un valor de esfuerzo σ_w en la interfase. (b) Desprendimiento del área fracturada una vez se ha alcanzado un valor de esfuerzo σ_{sp} . (c) Espalación por compresión de una región de la película. Imagen adaptada de la literatura [36].

$$\sigma_f = \sigma_{interfase}^R + \sigma_{raspado} \quad (2.47)$$

donde

$\sigma_{interfase}^R$: esfuerzo residual del material en la interfase;

$\sigma_{raspado}$: esfuerzo generado por la prueba de raspado en la interfase al alcanzar la carga crítica.

La falta de modelos analíticos que describan la evolución del estado de esfuerzos en el material durante la prueba de raspado limita la aplicación de esta última ecuación (ec. 2.47) en el cálculo del esfuerzo de falla. De aquí, una alternativa para su implementación es el modelado por elemento finito de la prueba de raspado, consiguiendo valores estimados de los esfuerzos alrededor del indentador que sirvan como guía en el cálculo del esfuerzo de falla [36].

Cuando la prueba de raspado se aplica a una película o recubrimiento cerámico con un espesor entre los 0.1 y 30 μm , los parámetros y protocolos estandarizados a seguir están definidos en la norma ASTM C1624 [56], quedando fuera de su jurisdicción películas poliméricas, metálicas dúctiles y/o cerámicas con un espesor fuera del intervalo anteriormente especificado. Cualquier variación en el tamaño del indentador estandarizado por la norma ASTM C1624 (tipo Rockwell C de radio $R= 200 \mu m$), así como en los valores de carga y rapidez de desplazamiento del indentador, debe ser reportada.

Metodología experimental

El presente capítulo comienza con la descripción del proceso de fabricación utilizado para la obtención de las muestras de carbono pirolítico estudiadas en este trabajo. Posterior a la fabricación se detalla el proceso de caracterización morfológica al que fueron sometidas las estructuras de carbono. Finalmente, se explica la metodología con la que se caracterizaron las propiedades mecánicas de interés: constantes elásticas y adhesión al sustrato.

3.1. Fabricación de las muestras de carbono pirolítico

Selección de Materiales

El precursor de carbono empleado para la generación de las microestructuras de carbono pirolítico fue la resina fotosensible de tipo negativo SU-8 3035 (*MicroChem*) debido a su fuerte adhesión con múltiples materiales de sustratos y su capacidad para formar estructuras permanentes [10], sumado a su amplia utilización por diferentes grupos de trabajo.

El material de los sustratos fue sílica fundida grado JGS2 (*University Wafer*). A diferencia del vidrio, este material puede soportar las altas temperaturas del proceso de pirólisis. Otra característica importante para su selección fue su bajo costo en comparación con otras alternativas de materiales refractarios como el zafiro o el silicio.

Condiciones del proceso de fotolitografía

El proceso de fotolitografía se realizó en el cuarto filtrado del laboratorio *Laboratorio de micro-dispositivos BioMEMS y Lab on a Chip* a cargo de la Dra. Laura Oropeza, ubicado en el edificio Q del conjunto sur de la Facultad de Ingeniería de la UNAM. Se siguieron los pasos típicos en la fabricación de dispositivos C-MEMS basados en resinas negativas descritos previamente en el capítulo 2: preparación del sustrato, depósito de

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

la resina, horneado suave, exposición, horneado pos-exposición, revelado y horneado fuerte. El protocolo a detalle de este proceso es anexado en el apéndice A.2, mientras que los pasos simplificados son enunciados a continuación:

- Preparación del sustrato. Los sustratos fueron limpiados con acetona y posteriormente con alcohol isopropílico. Una vez limpios, fueron calentados en una placa calefactora a 200 °C durante una hora.
- Depósito de la resina. La resina SU-8 3035 fue depositada sobre los sustratos en un proceso de revestimiento por revolución. Los parámetros del proceso fueron sintonizados para obtener un espesor de 35 μm .
- Horneado suave. Las muestras de película-sustrato fueron calentadas en una placa calefactora a 95 °C durante 20 min.
- Exposición. El grabado de las resinas se llevó a cabo en el sistema de fotolitografía sin máscara SF-100 Intelligent Micro Patterning. La longitud de onda y tiempo de exposición fueron de 365 nm y 7.1 s, respectivamente.
- Horneado pos-exposición. Una vez expuestas las resinas, las muestras película-sustrato fueron calentadas en una placa calefactora. La temperatura máxima fue de 95 °C y se mantuvo por 6 min.
- Revelado. Las muestras fueron reveladas sumergiéndolas en revelador SU-8 (MicroChem) por 2 minutos y secadas haciendo uso de nitrógeno.
- Horneado fuerte. Un último horneado de las muestras se llevó a cabo en una placa calefactora. La temperatura objetivo fue de 190 °C y se mantuvo durante una hora.

Condiciones del proceso de pirólisis

El proceso de pirólisis se desarrolló en las instalaciones del Laboratorio de BioMEMS, localizado en el edificio 18 del Instituto de Ingeniería de la UNAM, haciendo uso del horno tubular MTI OTF-1200x de atmósfera variable. Se definieron tres conjuntos de muestras con distintos parámetros de pirólisis. Los parámetros seleccionados para cada conjunto son descritos en la tabla 3.1. De igual forma, sus perfiles de calentamiento son ilustrados en la figura 3.1.

Por parte de los conjuntos 1 y 2, se siguieron los parámetros usuales del protocolo de fabricación adoptado en el laboratorio (Apéndice A.3). No del mismo modo el conjunto 3, siendo sus rampas de calentamiento ajustadas a los tiempos permisibles de trabajo dentro del instituto en el contexto de la pandemia SARS-CoV-2.

Tabla 3.1: Parámetros del proceso de pirólisis asignados a cada conjunto de muestras.

Conjunto	Parámetros				
	Paso	T_{max} [°C]	$\frac{dT}{dt}$ [°C/min]	Tiempo a T_{max} [min]	Atmósferas
1	1	350	7.3	0	N_2 : 1 [l/min]
	2	450	1.3	0	N_2 : 1 [l/min]
	3	900	10	60	Gas de formado ^(a) : 1 [l/min]
2	1	350	7.3	0	Vacío: 4 [mTorr]
	2	450	1.3	0	
	3	900	10	60	
3	1	350	11	0	Vacío: 4 [mTorr]
	2	450	3.3	0	
	3	900	15	60	

^(a) Porcentaje volumétrico: 95% N_2 + 5% H_2

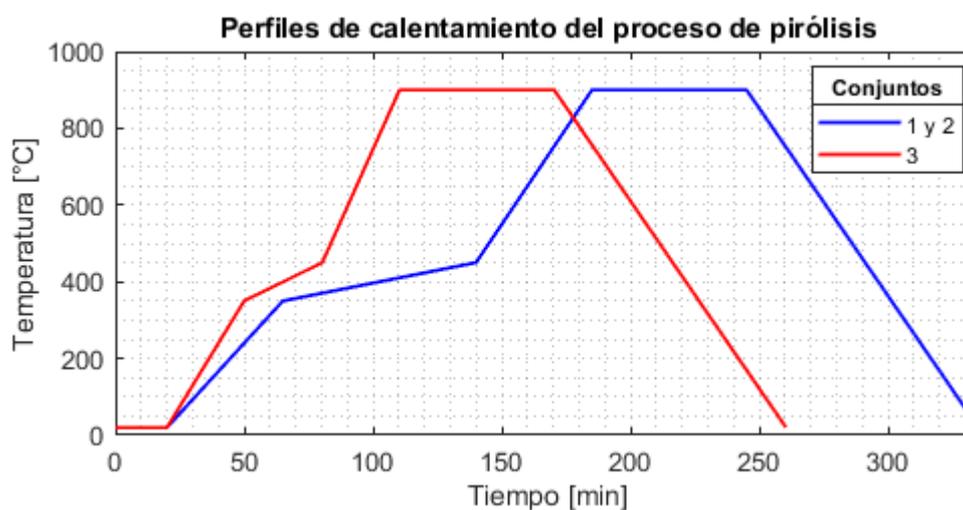


Figura 3.1: Perfiles de calentamiento durante el proceso de pirólisis de los conjuntos de muestras. La temperatura ambiente fue considerada de 20 °C

Muestras fabricadas

Las microestructuras de carbono generadas de los tres conjuntos de muestras fueron fabricados en el año 2017 y 2021. Estos conjuntos fueron numerados con base en su fecha de fabricación para facilitar su identificación conforme se muestra en la tabla 3.2:

Tabla 3.2: Descripción de los conjuntos de muestras de carbono pirolítico.

Conjunto	Año de fabricación	Diseñado/Fabricado
1,2	2017	Dr. Oscar Pilloni C.
3	2021	Víctor Hugo García A. / Dr. Oscar Pilloni C.

Los diseños de los tres conjuntos son anexados en el apéndice A. A su vez, los materiales asignados y sus dimensiones para cada conjunto son mostrados en la tabla 3.3:

Tabla 3.3: Materiales utilizados en cada conjunto de muestras de carbono pirolítico.

Conjunto	Resina	Sustrato	
		Material	Tamaño (l, b, t_s) [mm]
1,2,3	SU-8 3035	sílica fundida	(50,25,0.5)

3.2. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de las estructuras de carbono generadas se dividió en dos grupos: la morfología geométrica y la morfología del arreglo atómico. La morfología geométrica consistió en la medición de las longitudes características de las muestras de carbono producidas, además de una descripción de las irregularidades o desviaciones de sus forma teórica e ideales. Las dimensiones medidas fueron: altura final promedio, contracción vertical y textura de la cara superior del material (rugosidad y hundimiento). Por parte de la morfología del arreglo atómico, se obtuvo una medición de la proporción de las bandas características del ordenamiento grafítico de sus espectros Raman y una clasificación del material de acuerdo a la distribución de la dirección de apilamiento de sus planos basales, según el criterio del ángulo de orientación OA .

Caracterización morfológica geométrica

La muestra perteneciente al conjunto 3 fue medida con el perfilómetro óptico y analizada mediante un código de *Matlab* (Apéndice D.1). Para la caracterización de la

altura promedio, rugosidad y hundimiento de la superficie, se realizaron mediciones de altura de las estructuras formadas, tomando la superficie del sustrato como plano de referencia. El perfil se obtuvo a lo largo de la longitud l de las muestras, justo por la mitad de su anchura b , como se detalla en la figura 3.2. La altura promedio se definió como el valor medio del perfil medido $z(x)$ en el intervalo medido. La contracción vertical se calculó a partir de la altura promedio del perfil y tomando como altura inicial la de la resina sin pirolizar ($\approx 35 \mu m$). Con respecto a la rugosidad, se caracterizó su amplitud a través del valor RMS del perfil; además de calcularse la distancia promedio existente entre cada pico del perfil, denotada como A_R .

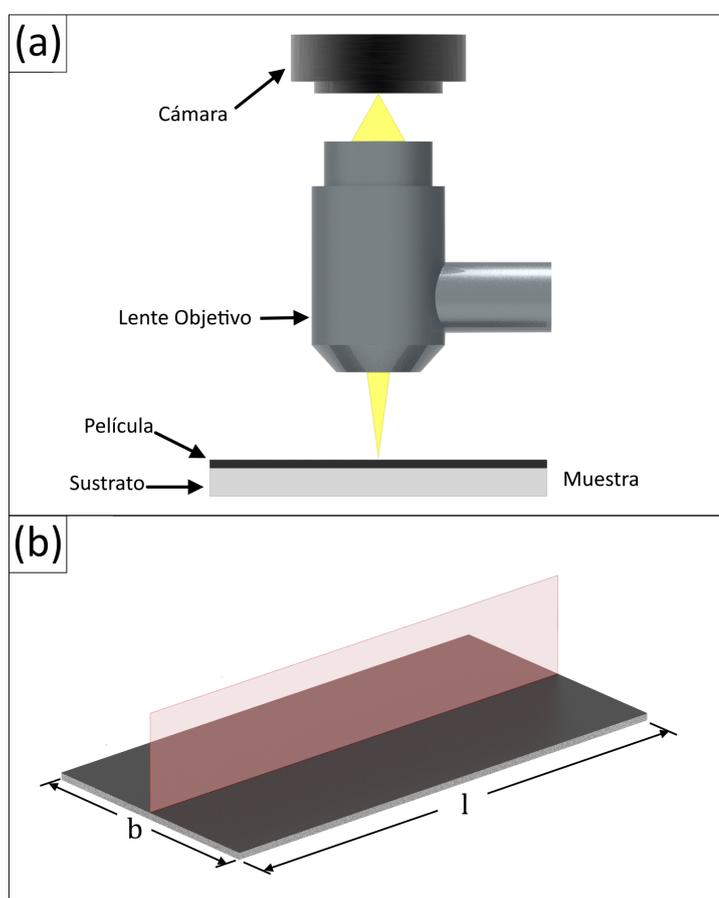


Figura 3.2: Medición de la altura y rugosidad de la muestra de carbono pirolítico mediante perfilometría óptica. (a) Esquema del perfilómetro óptico con medición sobre la película de carbono. (b) Perfil de medición definido mediante la intersección del plano rojo y la película de carbono.

Grado de ordenamiento de la estructura atómica

La caracterización del ordenamiento de la estructura atómica se realizó empleando las muestras de carbono pertenecientes al conjunto 1 y 2. De estas muestras se contó con los espectros Raman obtenidos con el sistema de espectroscopía Raman DXR de *Thermo Scientific*. Igualmente se contó con el ajuste de las bandas D y G con dos Lorentzianas. Derivado de los parámetros de ajuste de las Lorentzianas, en particular las intensidades pico y anchura a media altura, se sugirió una clasificación asociada al nivel de defectos presentes en sus planos basales para las muestras. Esta clasificación se hizo siguiendo el criterio de la tabla 2.3.

La distribución en las direcciones de apilamiento de los planos basales de carbono fue cuantificada a través del ángulo de orientación de las imágenes del espacio recíproco. Típicamente, para evaluar el ángulo de orientación se hace uso de la técnica de difracción de electrones de área selecta (SAED por sus siglas en inglés), donde, operando el microscopio de transmisión de electrones en su modo de difracción, se hace uso de una apertura para iluminar una región selecta y de la cual se obtiene su patrón de difracción. Pese a no disponer de las imágenes SAED para su correspondiente evaluación del ángulo de orientación, sí se disponía de las imágenes secundarias. Regiones cuadradas, equivalentes a las de una apertura de $20\sqrt{2}$ nm de diagonal, fueron tomadas de las imágenes secundarias del espacio real. A su vez, de las áreas seleccionadas se obtuvo un equivalente de su patrón de difracción tras aplicarles una primera transformada de Fourier. Las imágenes resultantes del patrón de difracción fueron imágenes en escala de grises de 8 bits. En ellas se aprecia un fondo oscuro con un punto brillante en su centro, además de la presencia de dos arcos difusos superpuestos en el halo 002.

Formadas las imágenes con los patrones de dispersión, se adoptó un sistema de coordenadas polares para la interpretación de las mismas; el origen O del sistema fue establecido en el centro de cada imagen. Las coordenadas de los píxeles más brillantes en los arcos fueron utilizadas para encontrar la distancia del origen al halo 002, expresada como r_{002} . Definidos el origen O y la distancia r_{002} , se generó una circunferencia con centro en el origen, radio $r = r_{002}$ y anchura de un píxel sobre la imagen, lo que permitió la construcción de una tabla de intensidades de los píxeles contenidos en la circunferencia vs el ángulo azimutal del sistema θ . Con el fin de reducir la dispersión de los valores de intensidad, se implementó un grosor $e = 40$ px para la circunferencia, obteniendo un valor promedio de intensidades para un radio $r = [r_{002} - e/2, r_{002} + e/2 - 1]$. Posteriormente, la distribución de intensidades fue ajustada con dos Gaussianas. La anchura a media altura de las curvas Gaussianas fue utilizada como medida del ángulo de orientación OA [26, 40, 43, 57]. Se utilizó el criterio descrito en la tabla 2.2 para sugerir una clasificación de las muestras de acuerdo con su textura y grado de anisotropía.

El procesamiento digital de las imágenes se realizó mediante un código en *Matlab* (Apéndice D.2), tomando parcialmente el código de Image Analyst [58] para el ajuste

a Gaussianas de la distribución de intensidades.

3.3. Caracterización de las propiedades mecánicas

Esfuerzos residuales promedio

La medición de los esfuerzos residuales, al depender de un factor de forma del material compuesto, puede pensarse como una extensión en la caracterización morfológica geométrica del material (muestra del conjunto 3).

La curvatura del eje neutro fue medida a través del perfilómetro óptico, como se ilustra en la figura 3.3. Con este cometido, el material fue colocado sobre la superficie plana de referencia y descansando sobre la película de carbono pirolítico. Al igual que con la rugosidad, se obtuvo un perfil a lo largo de la longitud l , diferenciándose en que el perfil correspondió con la superficie del sustrato. Buscando tomar ventaja de su superficie pulida, los valores del perfil fueron ajustados a una circunferencia. El radio de la circunferencia ajustada al perfil se utilizó como el recíproco de la curvatura manifestada en el material.

Una vez se contó con la curvatura del material y siendo conocidas las propiedades mecánicas del sustrato de sílica fundida, la ecuación de Stoney (ec. 2.42) fue usada para calcular el valor de esfuerzos uniaxiales promedio existentes en la película de carbono.

Los perfiles de altura fueron analizados mediante un código de *Matlab* (Apéndice D.3). Se utilizó la función de *CircleFitByTaubin* [59] para ajustar los perfiles de altura a circunferencias.

Constantes elásticas

La caracterización de las constantes elásticas fue realizada empleando dos técnicas enfocadas al cálculo del módulo de Young (E) del material ensayado: la nanoindentación y la excitación por impulso. La combinación de ambas técnicas permitiría calcular y no suponer, como usualmente se hace, un valor para la razón de Poisson (ν) y, consecuentemente, para el módulo de cortante (G).

El valor del módulo de Young obtenido de la nanoindentación es una función de la razón de Poisson, siendo en realidad el módulo de Young modificado (E^*). A diferencia de esto, la excitación por impulso provee de un valor del módulo de Young que no depende de la razón de Poisson, siempre y cuando se cumplan ciertas condiciones de forma del material ensayado ($l/t_s \geq 20$). Al resolver la ecuación 2.20 para la razón de Poisson, esta constante queda expresado en términos del módulo de Young modificado, obtenido de la microindentación, y el módulo de Young, obtenido de la excitación por impulso.

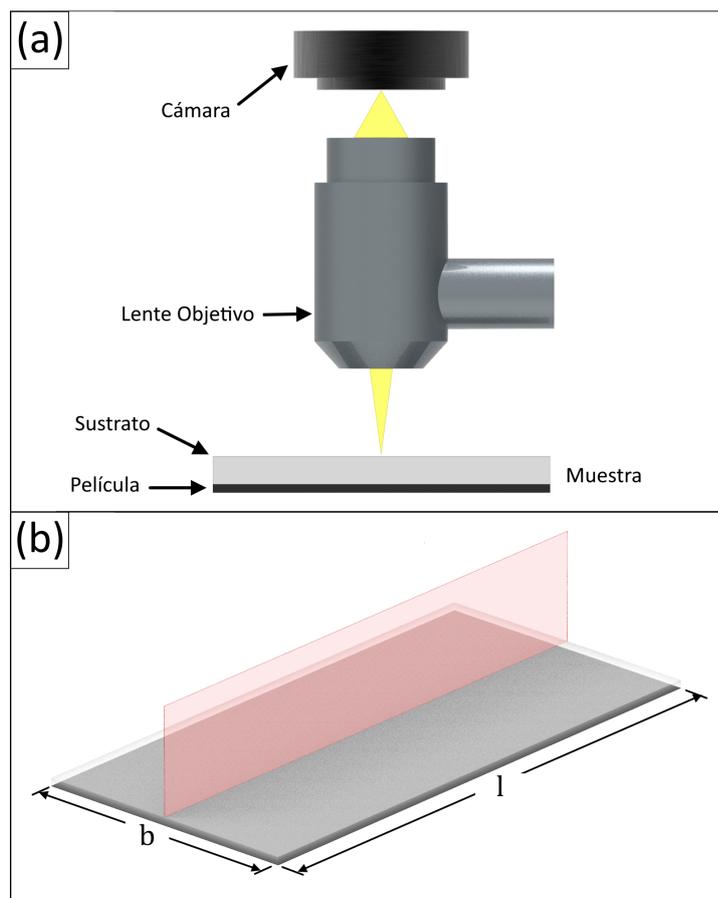


Figura 3.3: Medición de la curvatura presente en el sustrato mediante perfilometría óptica. (a) Esquema del perfilómetro óptico con medición sobre el sustrato. (b) Perfil de medición definido mediante la intersección del plano rojo y el sustrato.

Finalmente, el módulo de cortante del material puede ser calculado aprovechando su dependencia con el módulo de Young y razón de Poisson (ec. 2.15).

Ensayo de nanoindentación

Los ensayos de nanoindentación se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM en el laboratorio del Departamento de Materiales de Baja Dimensionalidad. El equipo utilizado fue la máquina de pruebas PB1000 de *Nanovea*. Se realizó un ensayo de calibración sobre un sustrato de sílica fundida con longitud, anchura y espesor de 50.8, 25.4 y 0.5 mm, respectivamente. El módulo de Young del sustrato fue previamente calculado a través de la técnica de excitación por impulso y se empleó una razón de Poisson de $\nu_s = 0.16$. Se tomó la muestra de del conjunto 3 para la realización de 3 pruebas posteriores a la calibración. Los parámetros asignados para los ensayos fueron:

- Carga máxima P_{max} . La carga objetivo fue fijada en 100 mN para evitar la fractura del material, debajo de los 200 mN como se ha sugerido para materiales frágiles a cargas pequeñas [60].
- Tiempo que se mantiene la carga máxima. Debido a la limitada manifestación de relajación de esfuerzos o *creep* esperada en el material, tanto por su naturaleza de material cerámico [15], como a la leve carga aplicada [60], la carga máxima fue mantenida por un tiempo de 10 s.
- Tasa de cambio de la carga aplicada (carga y descarga). La tasa de cambio de la carga fue fijada a 50 mN/min.
- Geometría de indentador. Se seleccionó un indentador tipo Berkovich.

Debido a que la máquina de pruebas PB1000 comienza el proceso de nanoindentación aplicando una precarga al material, fue necesario hacer una corrección en las mediciones de carga vs profundidad de penetración. El punto cero, aquel en el que el indentador y la muestra han comenzado el contacto, fue encontrado a través de la ecuación de contacto de Hertz. Corregido el punto cero, los datos obtenidos de la prueba de nanoindentación fueron interpretados bajo los modelos de Oliver-Pharr y Hertz. De esta prueba se obtuvo el módulo de Young modificado del carbono pirolítico E_f^* (ec. 2.20).

La calibración del equipo de nanoindentación en sílica fundida como los ensayos en el carbono pirolítico fueron trabajados en códigos de *Matlab* (Apéndice D.5)

Ensayo de excitación por impulso

Las pruebas de excitación por impulso fueron llevadas a cabo dentro del laboratorio de BioMEMS del Instituto de Ingeniería. Dos sustratos de sílica fundida fueron ensayados; ambos con longitud, anchura y espesor de 50.8, 25.4 y 0.5 mm, respectivamente.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Por cada sustrato se realizaron 8 mediciones. Posteriormente, se ensayó la muestra del conjunto 3, realizándose 8 mediciones de impacto en ella. La realización de esta prueba requirió un sistema de análisis comprendido por cuatro elementos, en conformidad con la norma ASTM E1876 [50]: un impulsor, un transductor que convierta las vibraciones mecánicas en señales eléctricas, un acondicionador de señales capaz de analizar frecuencias, y un soporte para la muestra.

El soporte para la muestra consistió en un mecanismo capaz de tensionar dos cuerdas de acero estañado calibre 9 (diámetro 0.009 pulgadas), paralelas y separadas a una distancia variable (fig. 3.4 a). Dicho soporte fue diseñado en *Solid Edge* e impreso en 3D con PETG en el laboratorio de BioMEMS del Instituto de Ingeniería. El impulsor consistió en una esfera de acero con diámetro de 4.5 mm y adherida a un cilindro de plástico de 5 mm de diámetro y 10 cm de longitud (fig. 3.4 b). El transductor fue un micrófono de condensador de perfil cardioide y respuesta plana (fig. 3.4 c). La señal analógica del micrófono fue pre-amplificada y convertida a digital a través de una interfaz de audio (fig. 3.4 d), utilizando una frecuencia de muestreo de 44100 Hz y una profundidad de 24 bits. Las grabaciones de cada impacto, guardadas como archivos de audio wav, se realizaron con el software *Ableton Live*. La frecuencia amortiguada fue encontrada a través de la aplicación de la transformada de Fourier a la señal de audio, mientras que el factor de amortiguamiento se obtuvo a través de su curva envolvente después de aplicarle un filtro pasa bandas.

Las muestras ensayadas fueron colocadas sobre las cuerdas de acero, haciendo contacto con el sustrato y apoyándose en sus nodos flexurales, ubicados a una distancia de 0.224 veces sus longitudes l a partir de sus extremos (fig 3.5 a). El micrófono se colocó sobre uno de los extremos de las muestras, apuntando hacia ellas y a una distancia que no impida la vibración libre de las mismas. Los impactos se hicieron en los centros de las superficies recubiertas de carbono. La configuración del equipo montado para la realización del experimento se ilustra en la figura 3.5 b.

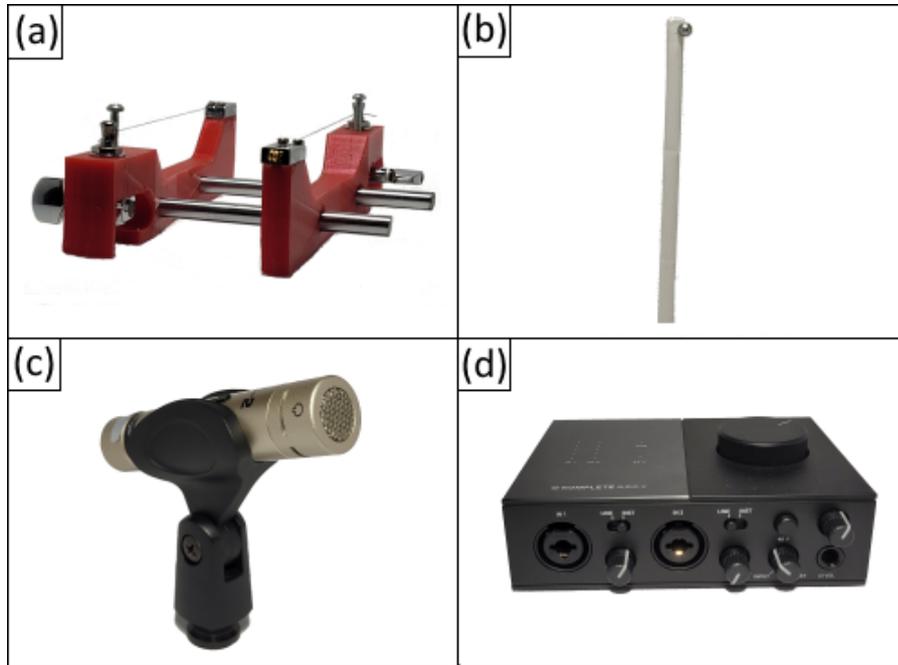


Figura 3.4: Componentes del sistema de análisis de excitación por impacto: (a) Soporte de cuerdas paralelas y distancia variable. (b) Impulsor formado por una esfera de acero de 4.5 mm. (c) Transductor de las vibraciones mecánicas; micrófono de condensador de perfil cardioide y respuesta plana. (d) Elemento acondicionador de señales eléctricas y convertidor digital; interfaz de audio configurada a una frecuencia de muestreo de 44.1 kHz y 24 bits de profundidad.

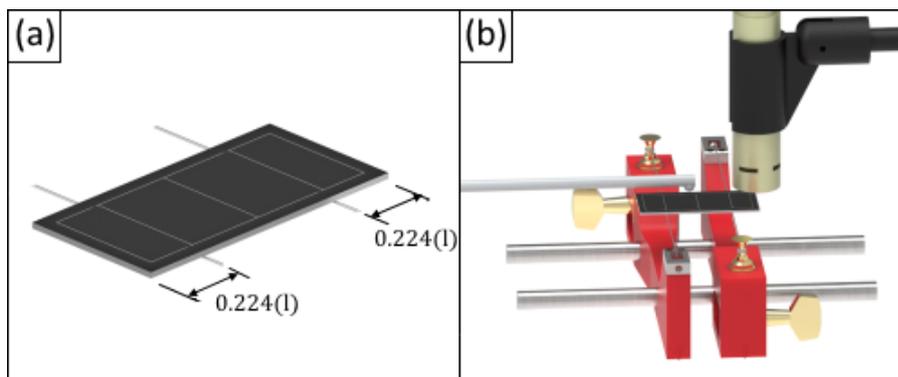


Figura 3.5: Configuración del sistema de análisis de excitación por impacto. (a) Ubicación de las cuerdas de soporte en los nodos flexurales de la muestra, ubicados a 0.224 veces su longitud l medida desde ambos extremos. (b) Ubicación del micrófono y zona de impacto de la muestra; el micrófono es colocado en cualquiera de los extremos longitudinales de la muestra, mientras que el impacto es proporcionado en el centro de la superficie superior.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Conocidas las frecuencias amortiguada de vibración del sustrato aislado como recubierto por carbón pirolítico, además del factor de amortiguamiento, se calculó la frecuencia natural haciendo uso de la ecuación 2.39. Posteriormente, a partir de los valores de frecuencia natural, empleando la densidad del carbono vítreo ($\rho = 1400 \text{ kg/m}^3$ [9]) y haciendo uso de la ecuación 2.38, se calculó el módulo de Young de la película de carbono.

Los datos de la implementación de la técnica de excitación por impulso fueron abordados mediante el software *Matlab* (Apéndice D.4). Igualmente, se extrajeron las frecuencias de resonancia de los sustratos a través de un análisis por elementos finitos en el software *Abaqus* (Apéndice E.1).

Adhesión al sustrato

La caracterización de la adhesión al sustrato de las muestras de carbono consistió en la estimación de su adhesión práctica. Para este fin se contó con los datos históricos de las pruebas de raspado en las muestras de carbono del conjunto 2. Los parámetros utilizados para estas pruebas son descritos en la tabla 3.4:

Tabla 3.4: Parámetros de la prueba de raspado.

Identador	Carga			Desplazamiento longitudinal
Geometría	Inicial [N]	Incremento [N/min]	Final [N]	Rapidez [mm/min]
Esférico (ss) $\varnothing = 1.58 \text{ [mm]}$	0.2	7.5	15	0.76

Los resultados obtenidos de las pruebas son mostrados en la tabla 3.5. A partir de una inspección visual pos-prueba (fig. 3.6) se determinó una falla por espalación en las muestras. La carga crítica a la que se hace alusión en la tabla corresponde con la segunda carga crítica Lc_2 .

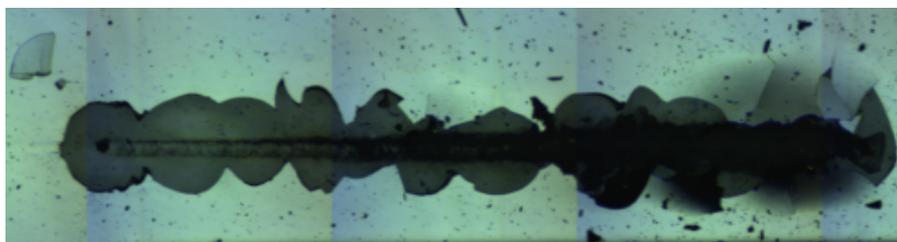


Figura 3.6: Revisión del material sometido a la prueba de raspado posterior a su ejecución. Falla provocada por espalación asociada a los esfuerzos de compresión.

Tabla 3.5: Resultados de la prueba de raspado.

Conjunto	Carga crítica (Lc_2) [N]	Profundidad crítica [μm]	Desplazamiento longitudinal crítico [mm]	C. fricción [U.A.]
2	3.212 ± 0.322	13.03 ± 0.57	0.332 ± 0.070	0.072 ± 0.014

Para la caracterización de la adhesión práctica se procedió a considerar las constantes elásticas de estos conjuntos de muestras iguales a las obtenidas para el conjunto 3. Bajo este supuesto, se modeló en el software de elemento finito *ABAQUS* una aproximación al fenómeno de raspado en el material (Apéndice E.2).

El indentador esférico se modeló como un cuerpo rígido, mientras que se negó cualquier efecto de endurecimiento por deformación tanto en la película de carbono como en el sustrato debido a su naturaleza de material cerámico [15]. Se definió de manera simultánea una indentación (desplazamiento meramente vertical del indentador), junto con un desplazamiento lateral del indentador. Para definir estas longitudes se utilizaron los valores promedio de la tabla 3.5. El estado de esfuerzos plano en la superficie inferior de las películas de carbono (aquella en contacto con el sustrato) fue extraído del análisis de elemento finito y se encontró tanto la ubicación como el valor del esfuerzo máximo a compresión, el cual se consideró como el valor de esfuerzo que provoca el desprendimiento de la película de carbono una vez se ha fracturado el material σ_{sp} . Conocido el valor de esfuerzo σ_{sp} , se substituyó en la ecuación 2.45 para la energía práctica de adhesión por unidad de área W_i del carbono pirolítico y el sílica fundida.

Durante este capítulo fueron descritas tanto las condiciones de fabricación de las muestras generadas de carbono pirolítico, como los parámetros experimentales utilizados en las distintas mediciones y ensayos a los que fueron sometidas dichas muestras para su caracterización morfológica y de propiedades mecánicas. A continuación, en el capítulo siguiente, se muestran los resultados de estos ensayos junto con un análisis de los mismos.

Resultados y análisis

Las muestras de carbono pirolítico generadas fueron estudiadas empleando la metodología definida en el capítulo 3 para la determinación de la morfología geométrica, ordenamiento de la estructura atómica, esfuerzos residuales, constantes elásticas y adhesión al sustrato de las películas de carbono.

Por parte de la morfología geométrica, se muestran los datos capturados con el perfilómetro óptico, de los cuales se obtuvo la altura o espesor promedio de las películas, su hundimiento y el acabado superficial. Para la descripción morfológica de la estructura atómica de las muestras, se ajustaron los espectros Raman obtenidos del material a dos Lorentzianas para las bandas D y G, empleando los parámetros de ajuste (anchura a media altura e intensidad máxima) como indicadores de la cantidad de defectos en los planos basales de carbono. Complementario a este aspecto, se procesaron imágenes TEM (Microscopía de Transmisión Electrónica, por sus siglas en inglés) empleando FFT para generar las imágenes del espacio recíproco de las muestras, imágenes que a su vez fueron analizadas digitalmente para la medición del ángulo de orientación de los planos cristalográficos, medida asociada al ordenamiento en el apilamiento de los planos basales.

Se realizó la medición de la curvatura manifestada en la muestra fabricada del conjunto 3, partiendo por considerar que el radio de curvatura del sustrato aislado antes del depósito de la película era $\kappa \lim \infty$. Para esto, se empleó el perfilómetro óptico y se realizó el cálculo de los esfuerzos residuales en la película de carbono. Las constantes elásticas del material de carbono fueron obtenidas a partir de los ensayos de nanoindentación, donde se obtuvo el módulo de Young modificado de las películas, y la aplicación de la técnica de excitación por impulso, con la cual se obtuvo el módulo de Young del material. Una vez obtenidos ambos módulos, se calcularon con ellos la razón de Poisson y el módulo cortante. Por otro lado, se calculó un valor aproximado de la energía de adhesión (práctica) de las muestras de carbono a sus sustratos a través de simulaciones de elemento finito.

Finalmente, los resultados de cada uno de los parámetros mencionados son analiza-

dos y comparados con lo reportado en la literatura por otros grupos de investigación, datos mostrados en el marco teórico del presente documento (véase tablas B.1, B.2 y B.5).

4.1. Morfología

Caracterización geométrica

Los resultados de las mediciones morfológicas geométricas realizadas a las muestras, antes y después de la pirólisis, son mostrados en la tabla 4.1. Para tales resultados se efectuaron 4 mediciones en la película de carbono del conjunto 3: 2 del perfil de altura en el borde de la película y 2 en la región central de la misma.

Tabla 4.1: Resultados de la caracterización morfológica geométrica.

Conjunto	Relación de área (SAR)	Altura [μm]		Contracción vertical [%]	Rugosidad RMS [nm]
		prepirólisis	pospirólisis		
3	0.006	35	3.2721 ± 0.0265	90.8943 ± 0.5808	65.0110 ± 27.6230

La altura promedio de la muestra pospirólisis fue de $3.2721 \pm 0.0265 \mu m$, lo que implicó una contracción vertical del $90.8943 \pm 0.5808 \%$. El diseño establecido para la película de carbono del conjunto 3, al recubrir prácticamente la totalidad de la superficie del sustrato y, recordando la definición de la relación de área (SAR) como el cociente del área de las superficies laterales entre el área de la superficie superior, se generó una microestructura con una relación de área mucho menor a la unidad ($SAR = 0.006$), lo que, bajo el criterio establecido por Natu et al. [18], se considera una relación pequeña. De igual forma, la disminución en altura parece actuar conforme a lo sugerido por este mismo grupo de trabajo, donde el parámetro más importante para la determinación de la contracción es la relación de área de las estructuras. Esto es, a menores relaciones de aspecto, mayor es la reducción en la dimensión vertical del material de carbono. Aplicando el modelo propuesto por Natu et al. para relaciones de área pequeñas, donde se espera una contracción vertical de al menos 73% para una relación $SAR=1$, se ha encontrado que los resultados del presente trabajo se apegan a dicha predicción.

En la figura 4.1 se ilustra el perfil superficial de una medición representativa. A partir de este perfil se puede observar el hundimiento de la superficie de la cara superior de la película. Existe una transición en la altura de la película de carbono, que empieza en las áreas cercanas a los extremos de las estructuras y se desarrolla hacia el centro de las mismas, formando meñiscos con una altura promedio de 4.6396 ± 0.7907

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

μm en los bordes del material. La altura de estos meniscos disminuye hacia el centro de la película de carbono, para finalmente establecerse una altura constante promedio de $3.2721 \pm 0.0265 \mu\text{m}$. Si bien existe una contracción en la sección transversal de las muestras, no fue posible realizar una buena medición de ella debido a que las mediciones del perfil en el borde de las muestras resultaron en valores nulos (no validos), por lo que fue necesario realizar una interpolación de datos para conectar la base de las estructuras con sus puntos cumbre.

Derivado de los fenómenos de hundimiento y contracción transversal, se observa el gran impacto que tiene el hundimiento sobre la forma geométrica final del material, deformando los extremos de la muestra. A su vez, se observa que la contracción transversal disminuye la altura del material pero no afecta en gran medida su forma geométrica. Una posible explicación por la cual existe este contraste entre la contracción transversal y el hundimiento de las microestructuras podría ser el área efectiva a través de la cual se realiza la desgasificación de los elementos volátiles del material durante la pirólisis, lo que volvería a señalar a la relación de área como factor principal para preservar los parámetros de forma geométrica del material.

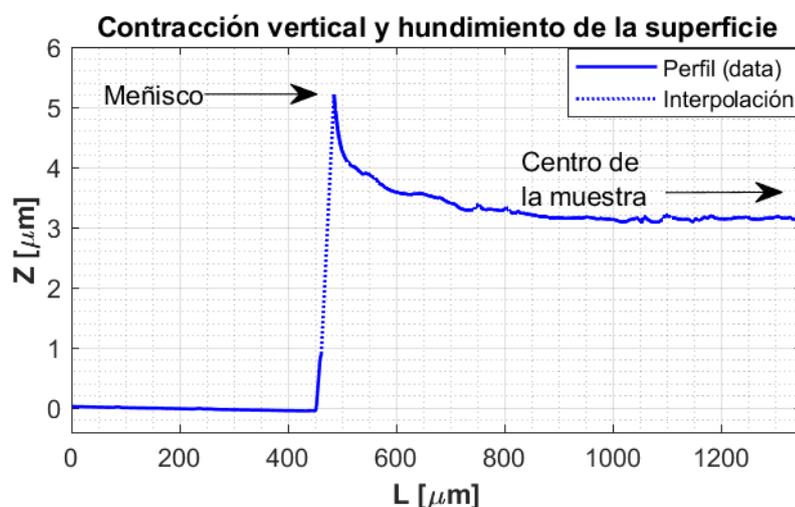


Figura 4.1: Perfil de altura de una medición representativa al borde de una película de carbono. Se muestra la formación de un menisco en el borde de la estructura de carbono y su transición a una altura constante hacia el centro de la muestra.

La rugosidad de la muestra fue medida a través de sus perfiles de altura en la región central de la misma, como se ilustra en la figura 4.2 la cual presenta una medición representativa. El valor de rugosidad promedio fue de $65.011 \pm 27.623 \text{ nm}$, lo que posiciona al material entre rugosidades grado N2 ($\text{RMS} < 50 \text{ nm}$) y N3 ($\text{RMS} < 100 \text{ nm}$). Complementario al análisis de rugosidad, también se estudió la regularidad con la que

se manifiestan protuberancias en las superficies de las muestras a través de la distancia promedio entre picos A_R , siendo de $32.143 \pm 7.965 \mu\text{m}$. Comparando lo obtenido con la literatura, los valores medidos se encuentran un orden de magnitud por encima de lo reportado por del Campo et al. [61] (1.61 nm) y Ranganathan et al. [19] (1 nm), e incluso dos ordenes de magnitud por encima de lo reportado por Lee et al. [9] (0.68 nm).

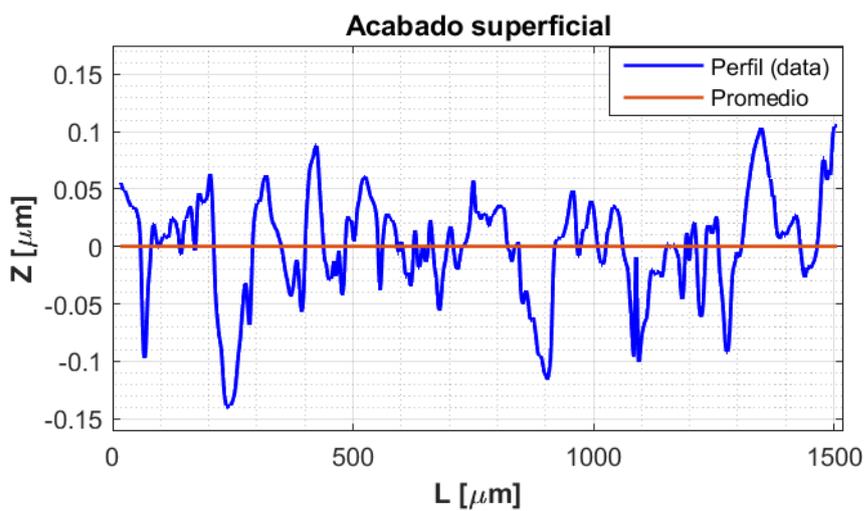


Figura 4.2: Perfil de altura de una medición representativa en la región central de una película de carbono. La altura promedio del es ajustada a 0 nm para posteriormente calcular la rugosidad de la muestra a través del valor cuadrático medio (RMS) del perfil.

De los resultados de la literatura mencionados, se ha tomado como punto de comparación los resultados de Lee et al. debido a la similitud metodológica que existe con el presente trabajo, empleando también resinas fotosensibles negativas como precursores de carbono. En particular, las diferencias más notables entre ambos trabajos residen en dos parámetros de proceso: el espesor de película prepirólisis y la atmósfera inerte; los cuales a su vez podrían explicar los diferentes valores de rugosidad.

El espesor de película se ha relacionado con la contracción vertical de las estructuras. Por parte del grupo de Lee et al. encontraron que para el caso de dos estructuras con forma de postes, la misma sección transversal (diámetro de $200 \mu\text{m}$) y diferentes alturas ($54 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$), la contracción vertical era más agresiva en aquella con mayor altura ($54 \mu\text{m}$), por lo que plantearon la hipótesis de que en estructuras de resina con poca altura, por ejemplo $1 \mu\text{m}$, existe una mayor proporción de material sólido, sumado a una mayor dificultad en la desgasificación de gases volátiles, en comparación con estructuras con mayores alturas, por ejemplo $54 \mu\text{m}$, lo que limita su contracción durante la pirólisis. Dicho esto, el espesor utilizado en el presente trabajo fue de $35 \mu\text{m}$, mientras que en el trabajo de referencia fue de $1 \mu\text{m}$. Así, lo que se espera es una contracción mayor en

la película de 35 μm de espesor que en la de 1 μm . Lo que se plantea aquí es que el fenómeno de desgasificación no se da de manera homogénea en toda la superficie de la cara superior de la película, habiendo regiones con una mayor oposición al paso de los gases volátiles, provocando la formación de picos con respecto al valor promedio de la altura final de la estructura; por otra parte, se plantea también la existencia de regiones donde la desgasificación se ve favorecida, lo que resultaría en la formación de un valle con respecto a la altura promedio. Si se suma a este planteamiento la tendencia de las películas a sufrir una contracción vertical proporcional a sus alturas iniciales, se podría explicar el mayor tamaño de los picos formados en la superficie del material generado en el presente trabajo comparados con los picos del material de referencia, lo que se vería reflejado como una rugosidad mayor con respecto a éste.

El tipo de atmósfera inerte, del mismo modo que el espesor de película, ha sido relacionado con la contracción vertical que sufre el material durante la pirólisis. Para el caso de resinas negativas, Natu et al. encontraron que una atmósfera de vacío promueve una mayor contracción en las estructuras generadas que cuando se utiliza una atmósfera de N_2 . Dicho incremento en la contracción correspondería a una adición del 2.26 ± 0.81 % a la contracción obtenida en N_2 , incremento independiente de la relación de área de la estructura y, por lo tanto, de su altura o espesor. Esto podría deberse a que en la atmósfera de vacío existe un mayor camino libre para la salida de gases del material, mientras que en una atmósfera de gas inerte, este mismo gas actuaría como una barrera más en la salida de gases volátiles. Partiendo de esto, se observa que Lee et. al. empleó N_2 como atmósfera inerte, mientras que para este trabajo se empleó vacío. Considerando la teoría antes planteada, donde se sugiere una mayor rugosidad para películas con mayores espesores, el uso de vacío como atmósfera inerte podría incrementar el tamaño de los picos en la superficie del material con respecto a la altura promedio debido a una desgasificación más agresiva, incrementando su rugosidad.

Ordenamiento de la estructura atómica

Se obtuvieron los espectros Raman de las muestras de los conjuntos 1 y 2, siendo la atmósfera inerte (gas de formado y vacío) el parámetro diferenciador entre ambos conjuntos. Fueron analizados un total de 14 espectros pertenecientes a las muestras del conjunto 1 y 7 de las muestras del conjunto 2. Las bandas D y G de estos espectros, tanto para de las muestras pirolizadas en vacío como en gas de formado, fueron ajustadas a dos Lorentzianas. El ajuste a Lorentzianas es ilustrado en la figura 4.3, donde se presentan los espectros de dos muestras representativas.

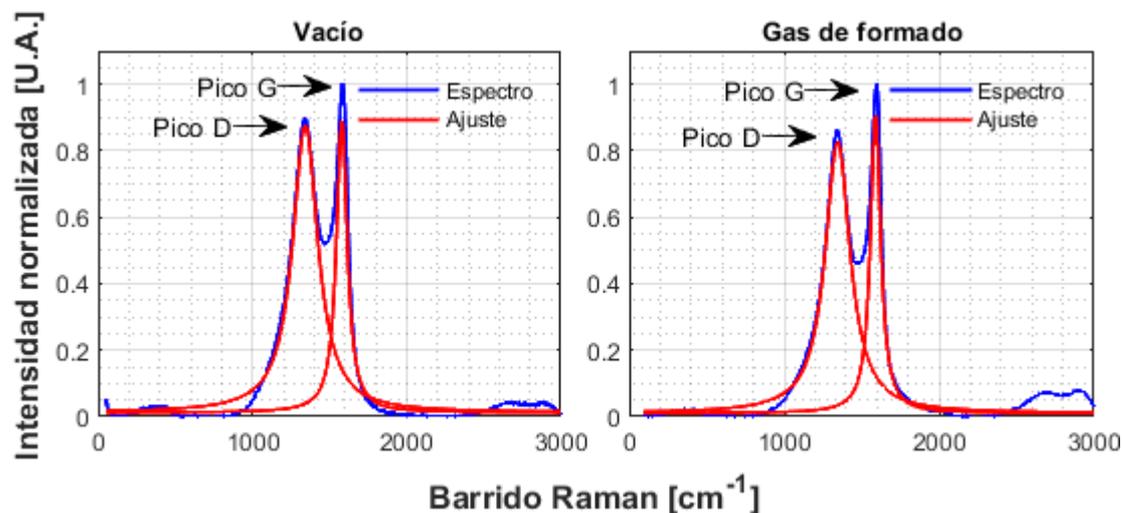


Figura 4.3: Espectros Raman y ajustes a dos Lorentzianas correspondientes a dos muestras de carbono pirolítico; la muestra de la izquierda pirolizada en una atmósfera de vacío y la muestra de la derecha pirolizada en gas de formado. Se observa que ambas muestras presentan picos D y G muy parecidos, correspondientes a al carbono 'Vitreoso' (Glassy carbon)

Los parámetros de ajuste a Lorentzianas resultantes para las muestras pirolizadas en vacío (conjunto 2) y en gas de formado (conjunto 1) son agrupados en la tabla 4.2. Estos parámetros son la anchura a media altura de las bandas D y G (γ_D y γ_G) y su ubicación a lo largo del barrido Raman (ω_D y ω_G). También se muestra la relación I_D/I_G ; un indicador relativo del nivel de grafitización del material, donde aquellos materiales altamente grafitizados presentan una razón $I_D/I_G \ll 1$, mientras que los materiales desordenados presentan una razón $I_D/I_G \geq 1$.

Tabla 4.2: Parámetros de ajuste de los espectros Raman a curvas Lorentzianas.

Conjunto	γ_D [cm ⁻¹]	ω_D [cm ⁻¹]	γ_G [cm ⁻¹]	ω_G [cm ⁻¹]	I_D/I_G
1	216.08 ± 8.42	1348.24 ± 3.27	87.74 ± 2.01	1584.05 ± 2.29	1.06 ± 0.05
2	183.75 ± 7.99	1336.83 ± 4.07	74.27 ± 3.56	1587.92 ± 1.49	1.03 ± 0.05

Partiendo por analizar los parámetros asociados a la banda G, se retomó la correlación descrita por Inagaki y Kang [42] para su anchura a media altura y la distancia promedio entre planos basales de materiales de carbono pirolizados. En la obra mencionada fueron recopilados los valores de anchura de la banda G y las distancias interplanares, obtenidas mediante difracción de rayos X, de distintos materiales carbonáceos, encontrando que para valores aproximados a 40 cm⁻¹ de anchura, la distancia interplanar

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

rondaba los 0.342-343 nm, disminuyendo rápidamente hacia los 20 cm^{-1} para distancias aproximadas de 0.3415 nm. También hacen manifiesta la propuesta de que para distancias interplanares mayores a los 0.342 nm, la estructura del material de carbono consiste en pequeños dominios con un acomodo turboestrático. Frente a esto, y considerando las anchuras a media altura para las muestras de los conjuntos 1 y 2, se sugiere que el arreglo de la estructura atómica de las muestras analizadas podría asemejarse a la del carbono amorfo. Esto porque podría esperarse una distancia interplanar aproximada o mayor a los 0.342 nm y porque existe evidencia de que la anchura de esta banda crece conforme disminuye la extensión de sus dominios [42]. En cuanto a la ubicación de la banda, esta suele mantenerse constante en los 1580 cm^{-1} cuando la distancia interplanar es menor a los 0.339 nm, mientras que su ubicación sufre un corrimiento a la derecha, es decir, a un valor mayor en el barrido Raman, cuando la distancia interplanar es por lo menos del 0.342 nm, entrando a la región de estructura turboestrática. Debido a lo anterior, el corrimiento manifestado en los conjuntos de muestras analizadas en el presente trabajo apoyaría al planteamiento de que sus microestructuras tienen un arreglo turboestrático.

El pico asociado a la banda D, como se ha mencionado anteriormente, aparece como consecuencia de un desorden estructural del material. En particular, la anchura a media altura de este pico ha sido propuesto por Vallerot et al. [43] como un indicador de los defectos contenidos en el plano, como lo pueden ser dislocaciones o faltas de alineamiento en la estructura cristalina. Empleando este criterio (tabla 2.3), las muestras de los conjuntos 1 y 2 se ubican fuera de dicho criterio, sin embargo, se debe tener presente que autores como Inagaki y Kang han recomendado no utilizar los parámetros de anchura y ubicación asociados a tal pico directamente para describir la grafitización de los materiales de carbono, ya que existe una dependencia de los parámetros experimentales con la mediciones de los espectros Raman.

La razón de intensidades I_D/I_G de las muestras pertenecientes a los conjuntos 1 y 2 fueron de 1.06 ± 0.05 y 1.03 ± 0.05 , respectivamente. Una vez más, la similitud metodológica en emplear resinas negativas como precursores de carbono permitió comparar tales resultados con los publicados por los grupos de trabajo de Hassan et al. [17] y Pramanick et al. [16]. Para el caso de Hassan et al; la razón de intensidades reportada fue de 1.10 ± 0.004 cuando en el proceso de pirólisis emplearon una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 como atmósfera inerte y mantuvieron una temperatura máxima de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos (configuración de parámetros aproximada a la establecida para los conjuntos 1 y 2). Por su parte, Pramanick et al obtuvieron que la razón de intensidades era aproximadamente 0.918 para una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 como atmósfera y manteniendo una temperatura máxima de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos. Si bien, los resultados de este último grupo se encuentran más alejados de lo aquí reportado, se debe hacer mención de que sus razones de intensidades fueron tomadas de los valores picos de sus espectros sin haber sido ajustados a Lorentzianas, lo que podría resultar en sobreestimar la intensidad de la banda G, aspecto que puede ser notado en

la misma figura 4.3. Frente a esta situación, se considera que los resultados obtenidos son consistentes con los reportados en la literatura.

Interpretando la razón de intensidades, ésta se ha vinculado con la longitud L_a en la que se extienden los dominios gráficos del material, al igual que con la distancia interplanar de los planos basales [42, 44]. En la literatura se ha propuesto una relación lineal entre L_a y la razón I_D/I_G (ec. 2.17), sin embargo, se advierte de una dispersión considerable entre los valores calculados a partir de ella y los valores medidos. Atendiendo a esta relación, los dominios de los de los conjuntos 1 y 2 corresponderían a una longitud L_a de 4.14 ± 0.24 nm y 4.27 ± 0.21 nm, respectivamente. En cuanto a la distancia interplanar, se ha visto que esta tiene una longitud menor o igual a los 0.336 nm cuando la razón de intensidades tiende a cero. A su vez, se ha descrito un incremento en la distancia interplanar que es proporcional al incremento en la razón de intensidades. De esta forma, algunos investigadores encontraron que a partir de una razón de 0.4, la distancia interplanar ronda los 0.343 nm, distancia que sigue incrementando conforme crece dicha razón [42]. Estos resultados respaldarían la idea de que la distancia interplanar de las muestras de ambos conjuntos es de por lo menos 0.342 nm, siendo así la anchura a media altura de la banda G (γ_G), su posición en el espectro Raman (ω_G) y la razón de intensidades (I_D/I_G) tres indicadores que lo sugieren.

Las imágenes pertenecientes a Vaca et al. [62] obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión fueron procesadas para generar sus correspondientes imágenes del espacio recíproco a través de la transformada de Fourier (fig. 4.4).

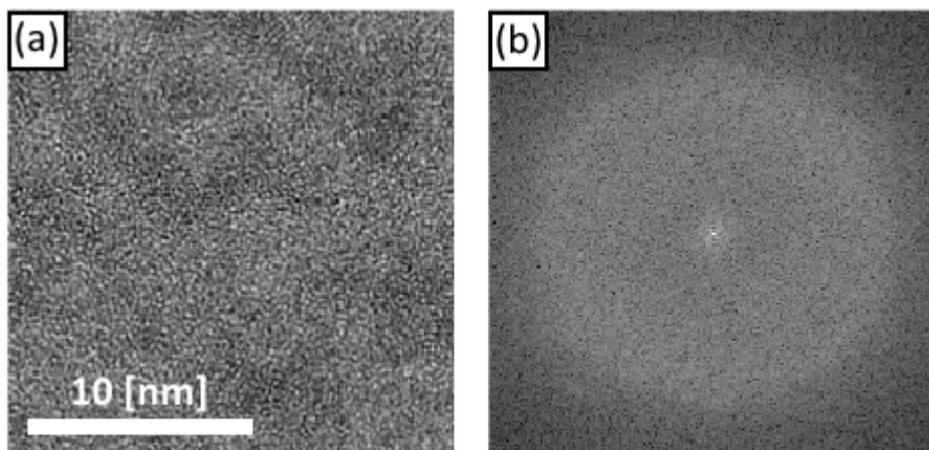


Figura 4.4: Imágenes de muestras de carbono pirolítico obtenidas de estructuras de SU-8 3035 pirolizadas con el mismo protocolo que el presente trabajo, facilitadas por Vaca et al. (a) Micrografía utilizada para generar digitalmente la imagen del espacio recíproco. (b) Imagen del espacio recíproco donde el patrón de difracción consta de un halo, propio de una estructura desordenada, en vez de un patrón de puntos, propio de una estructura gráfica.

La intensidad del halo 002 que aparece en las imágenes del espacio recíproco fue expresada como una función del ángulo azimutal, tomando como origen el punto central de las imágenes. Debido a lo difuso de las imágenes y al grosor del halo, se estableció una región de análisis que cubriera todo el halo (fig. 4.5 a). La distribución de intensidad a lo largo del halo 002 fue ajustada a dos curvas Gaussianas (fig. 4.5 b).

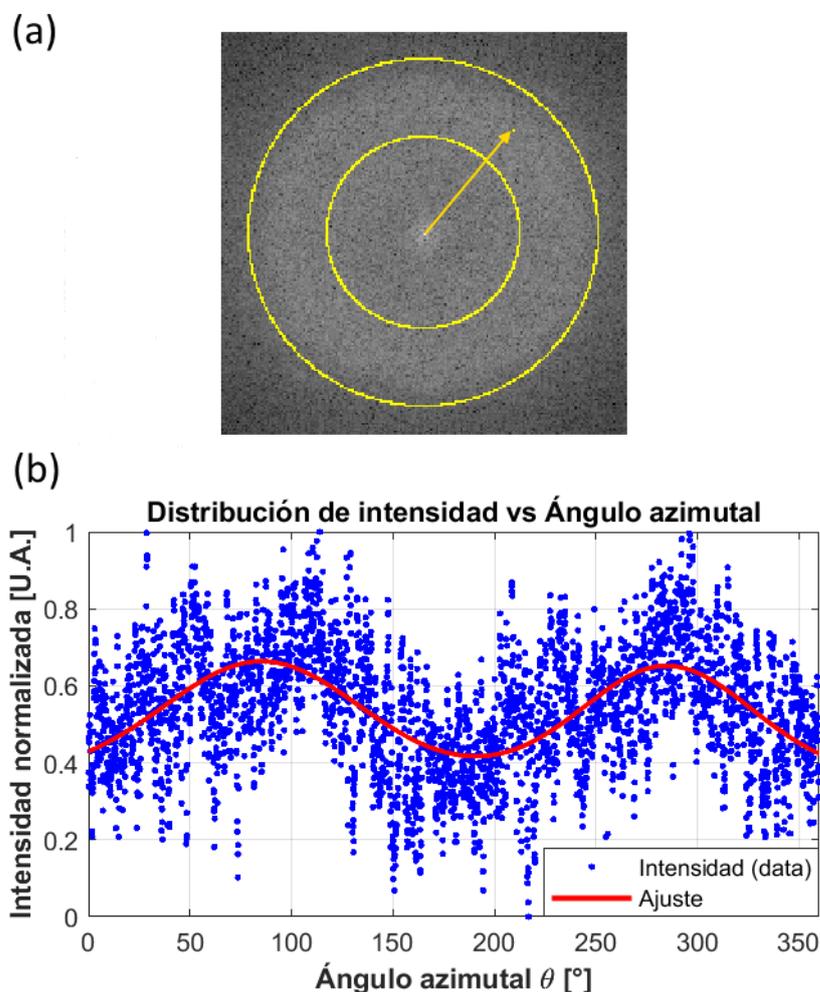


Figura 4.5: Distribución de intensidad del halo 002 como función de su ángulo azimutal. (a) En la imagen del espacio recíproco se establece una región de análisis delimitada por dos circunferencias amarillas y que contiene al halo 002, a través de la cual se realizó un barrido para el registro de intensidades. (b) La distribución de intensidad promedio es graficada y ajustada a dos curvas Gaussianas para su evaluación del ángulo de orientación.

El valor del ángulo de orientación OA correspondió con el promedio de la anchura a media altura de las curvas Gaussianas ajustadas a la distribución de intensidad, siendo éste igual a 105.6° . Con base en la clasificación propuesta por Reznik and Hüttinger [26] (tabla 2.2), estos materiales de carbono serían clasificados como levemente orientados, lo que supondría un comportamiento mayormente isótropo de los mismos. Debido a que las muestras analizadas del trabajo de Sveidy et al. comparten en su totalidad los parámetros de pirólisis con aquellas del conjunto 1, se espera que estas últimas

tengan un ángulo de orientación igual o semejante. No obstante, se debe recalcar que los espacios recíprocos procesados para estos cálculos fueron generados a través de una transformación y no obtenidos por una microscopia de espacio recíproco TEM directa, lo cual podría representar una fuente de error en la estimación del valor real. Bajo este razonamiento, se concluye que el valor del ángulo de orientación para el material producido sugiere una distribución levemente orientada en la apilación de sus planos basales. En apoyo a tal sugerencia se tienen los textos que atribuyen una estructura similar a la del carbono amorfo a los carbonos resultantes de la pirólisis de resinas fotosensibles [2, 4, 17, 21], sumado a que, conforme incrementa la región de área selecta de la que se obtienen los patrones de difracción, también incrementa el valor de OA [57], lo que supondría que dichos materiales tienen un comportamiento isótropo en una escala mesoscópica.

4.2. Propiedades mecánicas

Esfuerzos residuales

El material constituido por la película de carbono y sustrato de sílica fundida manifestó una flexión a temperatura ambiente como consecuencia a la diferencia que existe entre sus coeficientes de expansión térmica, provocando la formación de esfuerzos residuales. Se utilizó la ecuación de Stoney (ec. 2.42) para calcular los esfuerzos biaxiales promedio con acción en la película de carbono. La determinación de los esfuerzos residuales mediante esta ecuación requirió medir el radio de curvatura descrito por el material. Para ello, se tomaron los perfiles de altura de la base de los sustratos, curvados dividido a la flexión antes descrita, y se ajustaron a una curva como se ilustra en la figura 4.6 con una muestra representativa.

El radio de circunferencia promedio (dos mediciones por muestra) de la muestra del conjunto 3 resultó de $\kappa = 12.60 \pm 0.09$ m. Se asume que se parte de un sustrato plano. A su vez, el valor del módulo de Young de la sílica fundida empleada como sustrato fue calculado mediante la técnica de excitación por impulso, resultando de $E_s = 74.03$ GPa (1.82 % arriba de lo marcado por el fabricante) y razón de Poisson de $\nu = 0.16$. De esta manera, los esfuerzos biaxiales promedio fueron de $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 89.02 \pm 0.66$ MPa.

Lo anterior indica que, debido la geometría cóncava hacia la dirección en la que se encuentra la película, el material se de carbono se encuentra precargado a compresión. Si bien, los esfuerzos residuales no son siempre deseables en un material, pues afectan su capacidad de soportar una carga externa, el hecho de que la película de carbono se encuentre sometida a compresión podría resultar benéfico estructuralmente hablando, más aún por su naturaleza de material cerámico. A pesar de que no se ha determinado un esfuerzo de tensión (ni compresión) bajo el cual la película falla, se sabe que los materiales cerámicos son especialmente susceptibles a las cargas de tensión, fallando a

esfuerzos relativamente bajos de esta naturaleza. La precarga a compresión supondría una aparente mejora en la resistencia a fractura por tensión, puesto que el esfuerzo a tensión provocado por una fuerza externa tendría primero que balancear primero a los esfuerzos residuales de compresión [15].

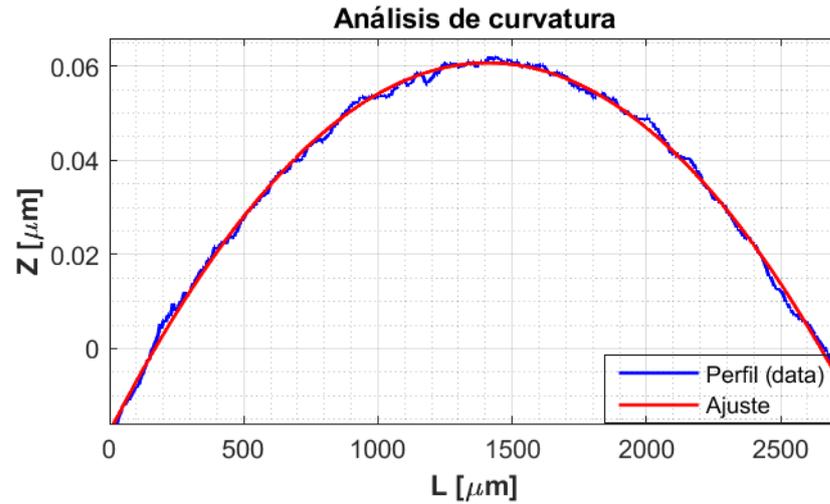


Figura 4.6: Perfil de altura extraído de una medición representativa en la superficie del sustrato de sílica fundida. Se añade el ajuste a una circunferencia de dicho perfil.

Constantes elásticas

Tal como se comentó en la sección anterior de esfuerzos residuales, el módulo de Young de la sílica fundida utilizada como sustrato para las películas de carbono fue calculado con la técnica de excitación por impulso. Los resultados de estos ensayos, frecuencia natural amortiguada f_D , factor de amortiguamiento ζ y el módulo de Young del sustrato E_s , son agrupados en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Resultados de los ensayos de excitación por impulso en sustratos de sílica fundida.

Material	f_D [Hz]	ζ ($\times 10^{-3}$) [U.A.]	E_s [GPa]
sílica fundida	1154.90 ± 5.23	0.675 ± 0.091	74.03 ± 0.67

En la figura 4.7 se ilustra la señal de audio de una medición representativa en el dominio del tiempo y de la frecuencia. Así mismo, y como se sugiere en la literatura [63], se acotó el espectro de frecuencias a la región tentativa donde se localizaría la frecuencia fundamental de las muestras ensayadas. La región de análisis quedó definida con base

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

en la cota superior e inferior del módulo de Young reportadas por Azo Materials [64] ($E_s = 71.2-74.8$ GPa), fabricante de los sustratos de sílica fundida. Sustituyendo estos valores del módulo de Young, así como las dimensiones de los sustratos y considerando una densidad de $\rho_s = 2200$ kg/m³ (ver anexo D), en la ecuación 2.30, se definió una región de análisis delimitada por las frecuencias de 1132.61 y 1160.89 Hz. La frecuencia amortiguada asociada a la frecuencia fundamental fue encontrada en la región descrita, siendo esta de 1154.90 ± 5.23 Hz.

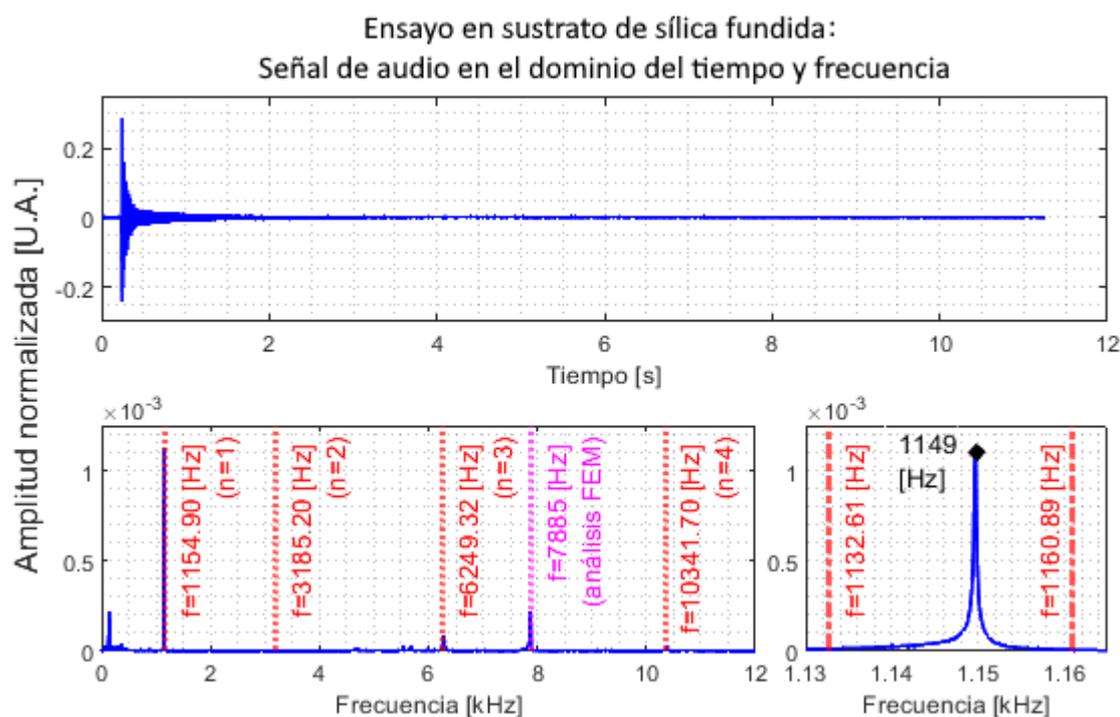


Figura 4.7: Ensayo representativo en sustrato de sílica fundida: Señal de audio en el dominio del tiempo y frecuencia. En la gráfica superior se muestra la grabación del sustrato de sílica fundida impactado a los 0.25 s, así como su disminución en amplitud a través del tiempo. La gráfica inferior izquierda muestra la amplitud de los valores propios de frecuencias (frecuencias amortiguadas) presentes en la señal de audio en un espectro de 0 a 12000 Hz. La gráfica inferior derecha muestra la posición de la frecuencia amortiguada asociada a la frecuencia fundamental, la cual se ubica en el intervalo previsto por los valores máximo y mínimo reportados del módulo de Young.

Para la determinación del factor de amortiguamiento, se analizó la evolución temporal de la frecuencia fundamental y los demás valores propios de frecuencias amortiguadas.

das (fig. 4.8). Los espectrogramas de las señales de audio permitieron observar que cada uno de los valores propios de frecuencia tiene asociado un factor de amortiguamiento característico. Con el fin de obtener el factor de amortiguamiento de la frecuencia fundamental, se aplicó un filtro pasa bandas centrado en la frecuencia amortiguada a las señales de audio en el dominio del tiempo. A las señales filtradas se les ajustaron curvas envolventes con la forma de funciones exponenciales para extraer el factor de amortiguamiento (fig. 4.8). El factor de amortiguamiento promedio obtenido fue entonces de $\zeta = 0.675 \pm 0.091 \times 10^{-3}$. Al sustituir el valor del factor de amortiguamiento en la ecuación 2.39, se encontró que, debido a su orden de magnitud, la frecuencia amortiguada f_D y la frecuencia fundamental f eran aproximadamente iguales ($f_D \approx f$). Finalmente, conocida la frecuencia fundamental, se calculó el módulo de Young de los sustratos, resultando de $E_s = 74.03 \pm 0.67$ GPa.

Una vez ensayado el sustrato de sílica fundida con longitud $l_s = 50.8$, anchura $b_s = 25.4$ y espesor $t_s = 0.5$ mm, se tomó el valor promedio de su módulo de Young para encontrar la frecuencia fundamental con la que vibraría un sustrato de dimensiones $l_s = 35$, $b_s = 17.5$ y $t_s = 0.5$ mm, mismas dimensiones del sustrato recubierto por carbono pirolítico. La frecuencia fundamental calculada para el sustrato aislado fue $f = 2432.10$ Hz. De igual forma, se procedió a encontrar los valores propios de frecuencias amortiguadas de la película de carbono depositada sobre el sustrato. En la figura 4.9 se muestra la señal de audio de una medición representativa en el dominio del tiempo y de la frecuencia para el carbono pirolítico depositado sobre la sílica fundida. También se agregaron indicadores de la ubicación de las primeras tres frecuencias de resonancia del sustrato aislado. Aparentemente las frecuencias amortiguadas del sustrato recubierto se encontraron por debajo de las frecuencias de resonancia que tendría el sustrato aislado, hallándose que para el sustrato recubierto de carbono pirolítico el valor promedio de la frecuencia amortiguada asociada al primer modo de vibración fue $f_D = 2332.20 \pm 69.40$ Hz.

Para el carbono pirolítico depositado sobre la sílica fundida se realizó el mismo procedimiento que con el sustrato aislado para la determinación del factor de amortiguamiento asociado al primer modo de vibración. Esto es, se analizaron los espectrogramas de cada ensayo y se ajustaron las curvas envolventes de las señales de audio en el dominio del tiempo a funciones exponenciales (fig 4.10). El factor de amortiguamiento promedio obtenido fue de $\zeta = 3.2 \pm 2.2 \times 10^{-3}$. Al igual que con el sustrato aislado, la diferencia que existe entre la frecuencia amortiguada y la frecuencia fundamental es despreciable, quedando la frecuencia fundamental promedio de la película de carbono sobre el sustrato de $f = 2332.20 \pm 69.40$ Hz. Sustituyendo las frecuencias fundamentales del sustrato aislado y de la película de carbono depositado sobre el sustrato en la ecuación 2.38, teniendo en cuenta un espesor de película de $t_f = 3.27 \mu\text{m}$, el módulo de Young calculado para la película fue de $E_f = -261.11 \pm 207.68$ GPa, el cual se entiende es un valor incorrecto.

Como principal fuente de error en las mediciones realizadas durante los ensayos de

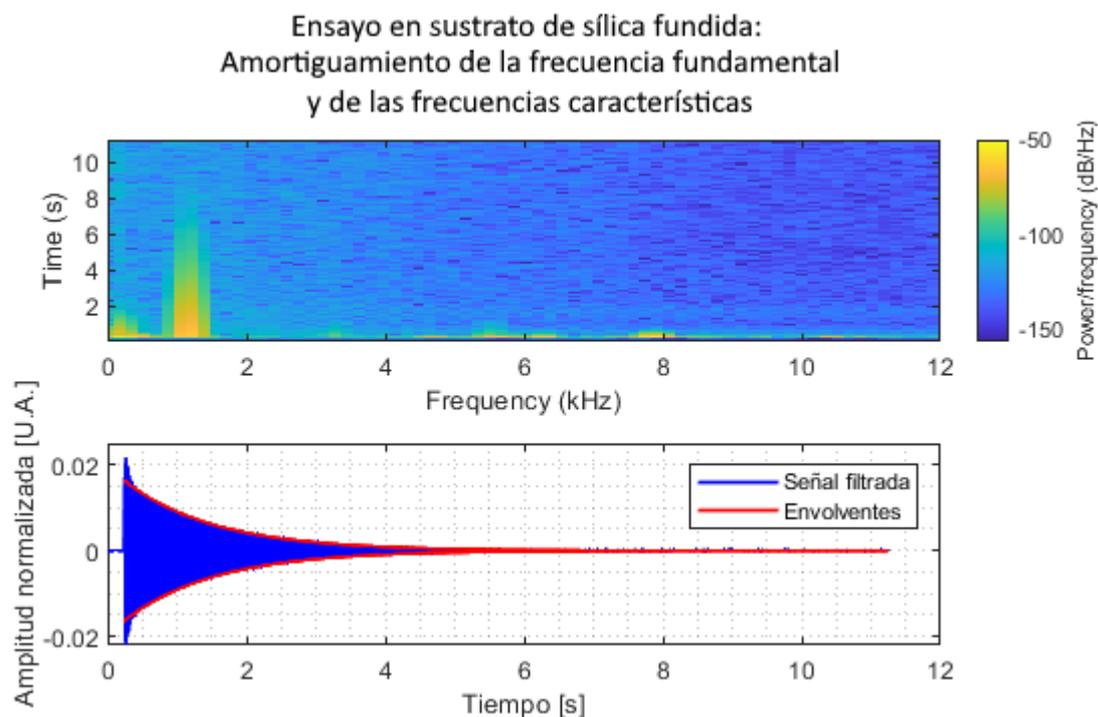


Figura 4.8: Ensayo representativo en sustrato de sílica fundida: Amortiguamiento de la frecuencia fundamental y de los valores propios de frecuencias. La gráfica superior, correspondiente con el espectrograma de la señal de audio, muestra la presencia y el aporte de los distintos valores propios de frecuencias amortiguadas en el audio resultante a través del tiempo; se aprecia como la frecuencia amortiguada asociada a la frecuencia fundamental prevalece por más tiempo en comparación con las otras frecuencias. La gráfica inferior, correspondiente con la señal de audio con un filtro pasa bandas alrededor de la frecuencia fundamental (amortiguada), ilustra el decaimiento en amplitud de dicho modo vibracional a lo largo del tiempo; también se ilustran las curvas envolventes ajustadas a la señal filtrada. A partir del ajuste a función exponencial de las envolventes se determinó el factor de amortiguamiento para la frecuencia fundamental.

excitación por impulso en el material película-sustrato se señala a las regiones del sustrato donde no se consiguió un recubrimiento con carbono pirolítico, como se aprecia en la figura 4.11. Aunque estas regiones son pequeñas en comparación con el área recubierta, se piensa que tienen el potencial de perturbar de manera perceptible por el instrumental las frecuencias de resonancia. Otro factor que se sabe tiene la facultad de alterar las frecuencias de resonancia de un material son los esfuerzos residuales [65], por lo que es necesario recordar que el material película-sustrato se encontró sometido a

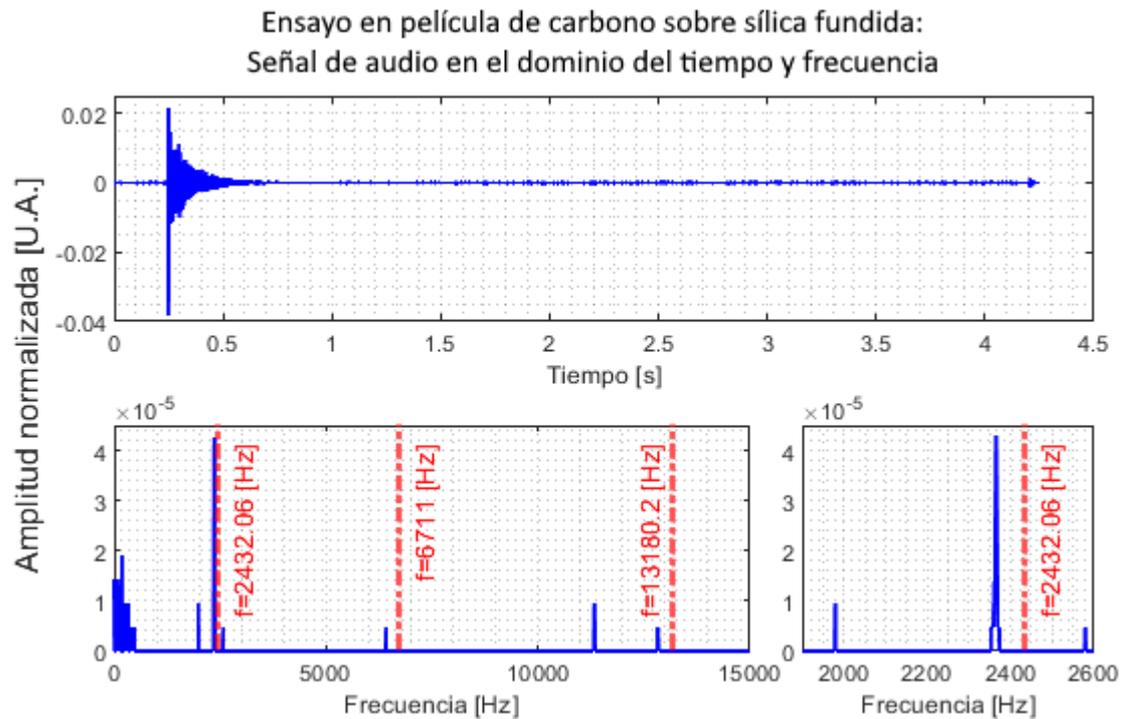


Figura 4.9: Ensayo representativo en película de carbono pirolítico sobre sílica fundida: Señal de audio en el dominio del tiempo y frecuencia. En la gráfica superior se muestra la grabación del material película sustrato impactado a los 0.25 s, así como su disminución en amplitud a través del tiempo. La gráfica inferior izquierda muestra la amplitud de los valores propios de frecuencias (amortiguadas) presentes en la señal de audio en un espectro de 0 a 15000 Hz, además de los indicadores de las frecuencias de resonancia teóricas para el sustrato aislado. La gráfica inferior derecha muestra la posición de la frecuencia amortiguada asociada a la frecuencia fundamental del sistema película-sustrato, la cual corresponde con una frecuencia menor a que sería la frecuencia fundamental del sustrato aislado.

esfuerzos residuales cuyo promedio a través de los espesores tanto del sustrato como de la película es diferente de cero. Dicho esto, se debe mencionar de igual forma que no se tiene noción de en cuan medida estos esfuerzos modifican a las frecuencias del material.

En caso de que los factores antes mencionados no hayan sido los responsables de obtener una medición errónea, se debe hacer un análisis de la expresión a partir de la cual se obtiene el módulo de Young de una película que yace sobre un sustrato (ec, 2.38). En ella se observa que la única forma para que el valor del módulo de Young sea negativo es

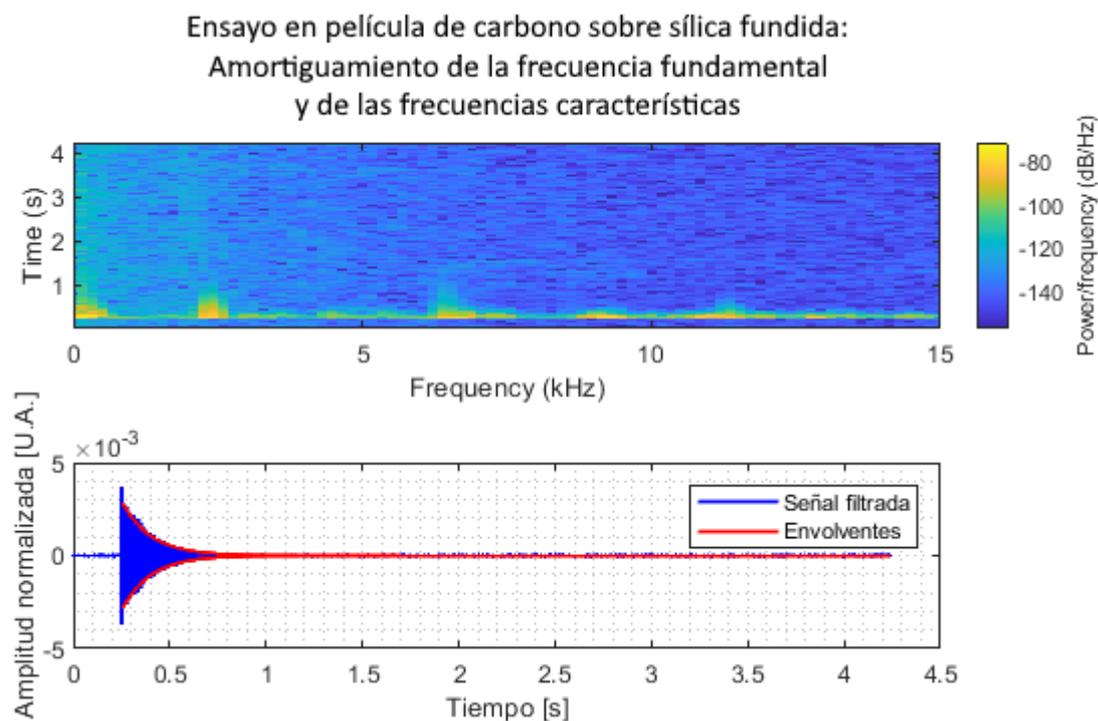


Figura 4.10: Ensayo representativo en película de carbono pirolítico sobre sílica fundida: Amortiguamiento de la frecuencia fundamental y de los valores propios de frecuencias. La gráfica superior, correspondiente con el espectrograma de la señal de audio, muestra la presencia y el aporte de los distintos valores propios de frecuencias amortiguadas en el audio resultante a través del tiempo; se aprecia que, a diferencia del sustrato aislado, las frecuencias amortiguadas de resonancia perduran por un intervalo similar de tiempo. La gráfica inferior, correspondiente con la señal de audio con un filtro pasa bandas alrededor de la frecuencia fundamental (amortiguada), ilustra el decaimiento en amplitud de dicho modo vibracional a lo largo del tiempo; también se ilustran las curvas envolventes ajustadas a la señal filtrada. A partir del ajuste a función exponencial de las envolventes se determinó el factor de amortiguamiento para la frecuencia fundamental.

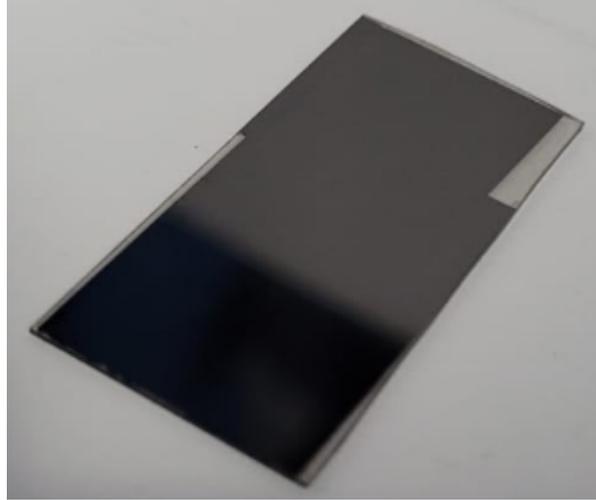


Figura 4.11: Fotografía de la película de carbono generada. En ella se aprecian regiones de sustrato expuesto donde no se consiguió recubrir con carbono pirolítico. La región más oscura en la película es resultado de una sombra sobre el material causada por la iluminación.

si se cumple que la razón de frecuencias fundamentales del sustrato aislado f_s entre la del material película-sustrato f_c sea menor a la unidad, esto es, que $f_s > f_c$; y que además dicha razón sea lo suficientemente pequeña para que se cumpla que $(R_f^2)(1 + R_t R_\rho) < 1$. Es decir, aún cuando la razón de frecuencias sea negativa, existen ciertos valores para las razones de espesores y densidades que permitirían obtener un valor del módulo de Young positivo, lo cual en el presente trabajo no fue el caso. Dos posibles causas que podrían explicar que se haya obtenido una razón de frecuencias menor a la unidad durante estos ensayos son: que se haya sobre estimado el valor supuesto del módulo de Young para la determinación de la frecuencia fundamental del sustrato aislado, de tal manera que la frecuencia medida del sustrato recubierto por el carbono se encuentre, erróneamente, por debajo de la frecuencia calculada para el sustrato; y/o que existan ciertas limitaciones geométricas para las cuales la ecuación 2.30 es válida y por ende no sería correcta su aplicación para las dimensiones del material película.sustrato. El primer punto, si bien es plausible, el que el módulo de Young calculado para el sustrato se haya encontrado en el intervalo reportado en la literatura indicaría que la medición fue lo suficientemente precisa. Por otra parte, para el segundo punto se plantea que la anchura b del material debe ser significativamente menor que su longitud l para que los valores calculados con la ecuación previamente mencionada (2.30) sean precisos, más no se tiene claro qué relaciones anchura-longitud son las óptimas para poder abordar al material con las expresiones que se derivan de la teoría de vigas. Por ejemplo, los dos sustratos ensayados se obtuvieron del corte de una muestra cuadrada de sílica fundida, donde ambas dimensiones de longitud l y anchura b fueron de 50.8 mm y el espesor

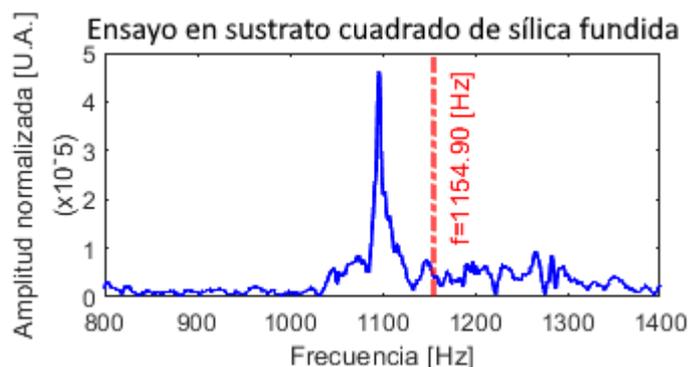


Figura 4.12: Ensayo representativo en sustrato cuadrado de sílica fundida ($l = b = 50.8$ mm): Señal de audio en el dominio de la frecuencia. En la gráfica se muestra la posición y amplitud del posible primer valor propio de frecuencia (amortiguada). También se añade un marcador con el valor propio de frecuencia calculado mediante la teoría de vigas.

t_s de 0.5 mm; para un número de 8 ensayos en tal muestra se encontró un pico en la frecuencia de 1096.10 ± 1.86 Hz (fig. 4.12), la cual podría corresponder con su frecuencia fundamental, hallándose por debajo de los 1154.90 Hz promedio de los 2 ejemplares rectangulares extraídos de dicho material.

Es de discutir también la alta variabilidad de los ensayos en la medición de las frecuencias de resonancia del material película-sustrato, siendo su desviación estándar 13.26 veces mayor que la obtenida en las mediciones en los sustratos aislados. Para explicar esta variabilidad se plantea la teoría de que el material película-sustrato al tener un menor peso que los sustratos ensayados, siendo más pequeños en longitud l y anchura b , y al no ser impactados exactamente en el centro debido al error humano inherente de cada ensayo, el material se desplaza sobre sus apoyos mientras vibra, haciendo que dichos apoyos no coincidan con los nodos flexurales. En adición a la alta variabilidad descrita, se trae a mención la sugerencia de Lord y Morrell [63] en evitar geometrías del sustrato cuyo espesor t_s dividido entre su longitud l_s sea igual a 0.01 y 0.02, pues las frecuencias de resonancia flexurales y torsionales pueden solaparse, causando ambigüedad en la selección de la frecuencia fundamental; aunque bien, para las geometrías establecidas dicha razón fue $t_s/l_s = 0.014$ y se calculó que la primera frecuencia de resonancia torsional se ubicó en los 3087.32 Hz, tal valor podría ser erróneo, lo que a su vez podría explicar la presencia de otros picos cercanos a la frecuencia seleccionada como fundamental flexural.

El sustrato de sílica fundida ensayado con la técnica de excitación por impulso fue tomado como material de calibración para los ensayos de nanoindentación. El indentador empleado para los ensayos fue un indentador tipo Berkovich (geometría piramidal) de diamante. Los datos de carga-penetración fueron procesados tanto por la teoría de

contacto de Hertz como con el modelo de Oliver-Pharr. Aún cuando la geometría ideal del indentador era piramidal, existe un redondeamiento en la geometría real presente en la punta del indentador, lo que permite que la curva de carga sea descrita por la teoría de Hertz durante el inicio de la penetración del material [66]. No obstante, si la penetración es más profunda, siendo comparable con el radio del indentador ($h_{max} \geq 0.8R$), pero la deformación del material sigue siendo de carácter elástico, lo más conveniente cuando se utiliza un indentador piramidal es modificar la expresión resultante de la teoría de Hertz (ec. 2.18), reemplazando el radio R por $R(1 - h_{max}/(4R))$ [47]. Bajo esta consideración, se tomó el valor promedio del módulo de Young medido para el sustrato de sílica fundida de $E_s = 74.03$ GPa, una razón de Poisson de $\nu_s = 0.16$, sumado a las constantes elásticas del indentador de diamante, $E_i = 1140$ GPa y $\nu_i = 0.07$ [15], y se realizaron ensayos de microindentación en los sustratos para determinar el radio de curvatura de la punta del indentador R (modelo de Hertz), al igual que el área de contacto del indentador A_c como función de la profundidad de contacto h_c (modelo de Oliver-Pharr).

Posterior a la calibración, se ensayó la película de carbono del conjunto 3 en el sistema de nanoindentación. Para realizar la obtención de mediciones exentas del efecto del sustrato, según la norma ASTM E2546 [66], se sugiere una profundidad de penetración entre el 10 y 15 % del espesor de la película de carbono, es decir, una penetración máxima de $h_{max} = 0.490$ μm . Sin embargo, no fue posible establecer tal cota de profundidad durante el desarrollo de las pruebas debido a que no era posible fijar una profundidad de penetración objetivo en el sistema de nanoindentación. Como alternativa se optó por establecer una carga objetivo de 100 mN, la cual correspondió con una penetración máxima promedio de $h_{max} = 1.6937 \pm 0.0256$ μm .

En la figura 4.13 se ilustran las curvas de carga y descarga de un mismo ensayo representativo sobre la película de carbono pirolítico. Para el análisis de las pruebas de nanoindentación bajo la teoría de Hertz, se procesaron las curvas de carga, se ajustaron a la forma $P = ah^{3/2}$, e igualaron dichos ajustes a la ecuación 2.18, obteniendo así el módulo de Young reducido E_r . Para el análisis bajo el modelo de Oliver-Pharr, las curvas de descarga fueron ajustadas a un polinomio de cuarto orden [47] para la obtención de la rigidez de contacto S evaluada en h_{max} ; una vez calculado el valor S se empleó la ecuación 2.23 para calcular el módulo de Young reducido. Siendo conocidas las constantes elásticas del indentador, se calculó el módulo de Young modificado de la película de carbono E_f^* haciendo uso de la ecuación 2.20. Los módulos de Young modificados promedio resultantes bajo el análisis de Hertz y Oliver-Pharr fueron de $E^* = 35.92 \pm 0.79$ GPa y $E^* = 36.42 \pm 2.53$ GPa, respectivamente. Considerando que el intervalo resultante obtenido mediante el análisis de Oliver-Pharr contiene al intervalo obtenido con el análisis de Hertz, se decidió utilizar los resultados del análisis de Oliver-Pharr del módulo de Young modificado para los posteriores desarrollos del módulo de Young y adhesión película-sustrato.

La justificación en emplear ambos análisis en los ensayos de nanoindentación, el de

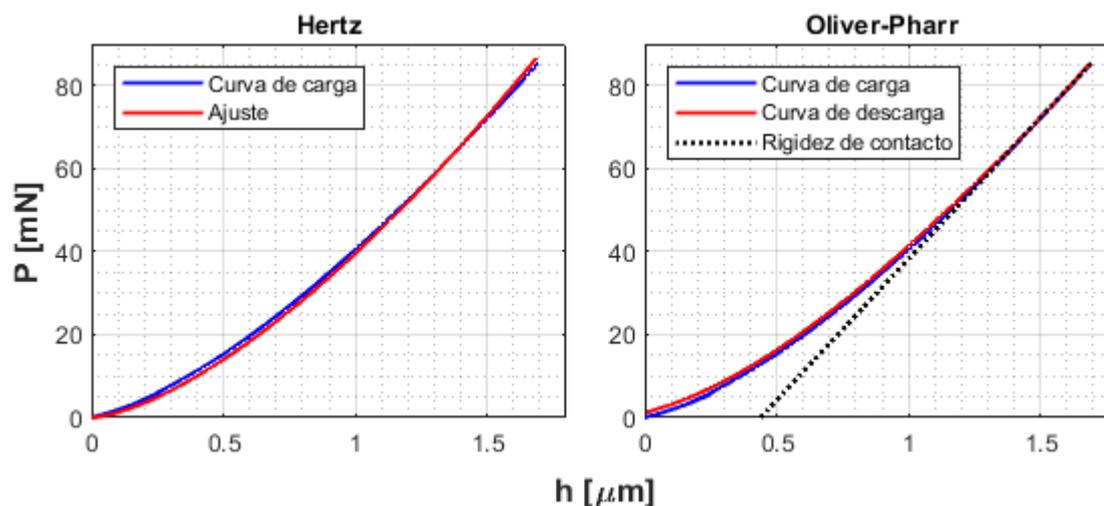


Figura 4.13: Ensayo de carga-penetración representativo de nanoindentación en una película de carbono pirolítico depositada sobre un sustrato de sílica fundida. En la gráfica de la izquierda se muestra el ajuste de la curva de carga bajo la teoría de Hertz con la forma $P = ah^{3/2}$. En la gráfica de la derecha se muestra la curva de descarga bajo el modelo de Oliver-Pharr, extrayendo la rigidez de contacto S en el inicio de la descarga (evaluada en h_{max}). Notese que ambas curvas (carga y descarga) se superponen, lo que indica una deformación elástica.

Hertz y Oliver-Pharr, radica en que, como se comentó en el capítulo 2, los resultados obtenidos para el módulo de Young modificado, y por ende el módulo de Young, se espera sean iguales independientemente de si se utiliza la ecuación 2.18 o 2.23; esto siempre y cuando la penetración no exceda el límite elástico del material. Un indicador de que los ensayos realizados en la película de carbono se efectuaron en el régimen elástico son sus curvas de carga y descarga. Esto es, cuando ambas curvas son virtualmente iguales, se sabe que la deformación producida es meramente elástica [47], lo cual se puede apreciar en la gráfica de la derecha de la figura 4.13, donde prácticamente la curva de descarga se sobrepuso a la de carga y la deformación fue reversible completamente. Pese a esto, no se puede asegurar que los valores calculados se encuentren exentos de los efectos del sustrato, dado que la penetración se llevó a aproximadamente 5 veces la profundidad recomendada del 10% del espesor de la película t_f . También, otro aspecto a analizar es la magnitud de la deformación que la película de carbono experimentó, tal que el indentador alcanzó la mitad de su espesor resistiendo la fractura y manteniéndose en el régimen elástico, lo cual no sería de esperarse en un material cerámico.

Para calcular la razón de Poisson del carbono pirolítico se pretendía sustituir el valor del módulo de Young obtenido mediante las pruebas de excitación por impulso y el mó-

dulo de Young modificado de la nanoindentación en la ecuación 2.20. Sin embargo, los resultados erróneos derivados de la excitación por impulso obligaron a buscar en la literatura la razón de Poisson más apropiada para las características del carbono generado, permitiendo al mismo tiempo definir su valor del módulo de Young. Se encontró que para materiales carbonáceos, el valor de la razón de Poisson depende de la orientación en el apilamiento de sus planos basales, encontrándose en el intervalo de $\nu = [0.210, 0.236]$ para aquellos materiales con un comportamiento cercano al isótropo [67]. Para calcular el módulo de Young de la película de carbono se utilizó el valor promedio de dichos valores de la razón de Poisson reportados ($\nu_f = 0.223$), con lo que se obtuvo que el módulo de Young de la película fue $E_f = 34.61 \pm 2.41$ GPa.

La comparación en el valor del módulo de Young obtenido para la película de carbono pirolítico nuevamente se da con el grupo de Lee et al. En su trabajo [9], ellos describen un cambio de esta propiedad mecánica en función de la temperatura máxima de pirólisis. Empleando una atmósfera de N_2 , el módulo de Young reportado incrementó desde los 31.4 GPa para una temperatura de 600 °C, hasta los 53.9 GPa a una temperatura de 900 °C, sin embargo, este valor sufría una caída hacia los 42.2 GPa cuando el material se sintetizaba a 1000 °C. Considerando que el material generado en el presente trabajo siguiese un comportamiento similar al descrito por Lee, se pueden plantear dos posibles escenarios que expliquen porqué se obtuvo un módulo de 34.61 GPa.

En el primer escenario se plantea que, en comparación con la atmósfera de N_2 , la atmósfera de vacío no favorece el incremento del módulo de Young para los valores de temperatura máxima en cuestión, ya que el módulo de Young del material generado a una temperatura de 900 °C en vacío es similar en magnitud al módulo de Young de un material generado a una temperatura entre los 600 y 700 °C en N_2 .

El segundo escenario se plantea con base en los datos reportados por Lee et al. para temperaturas mayores a los 1000 °C en N_2 . Analizando la tasa de cambio del módulo de Young con respecto a la temperatura de pirólisis reportada por Lee, se identifica una disminución progresiva en ella. Esta tasa parte de un valor positivo, lo que se ve reflejado en el incremento del módulo de Young dentro del intervalo de los 600 a 900 °C, y pasa a volverse negativa, lo cual se ve reflejado como un decremento del módulo de Young para el intervalo de los 900 a 1000 °C (fig. 4.14). Esto muestra una tendencia donde aparentemente continua la tasa negativa de cambio del módulo de Young en N_2 para temperaturas superiores. Aquí se identifica la necesidad de realizar mediciones similares a las presentadas por este grupo de trabajo, a mayores temperaturas de pirólisis, pero en atmósferas de vacío, para identificar la existencia o ausencia de esta tendencia encontrada en nitrógeno.

De existir una tendencia similar a la presentada en nitrógeno, el módulo de Young de un material generado a una temperatura de 900 °C en vacío podría corresponder con el de un material generado a una temperatura mayor a los 1000 °C en N_2 . Sin

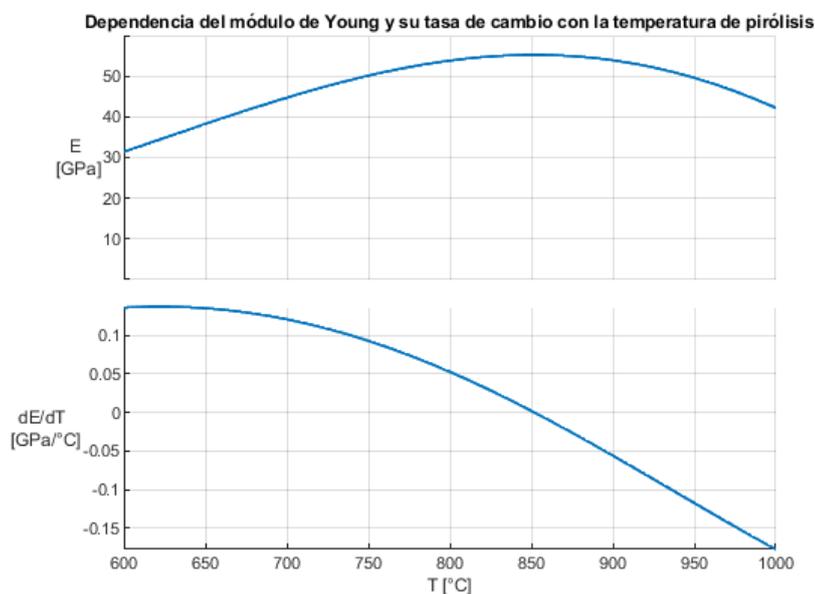


Figura 4.14: Dependencia del módulo de Young y su tasa de cambio con la temperatura de pirólisis. Datos tomados de Lee et al. [9].

embargo, es de resaltar que para este último planteamiento, no se encontraron datos experimentales que sustenten una disminución del módulo de Young en materiales fabricados a más de 1000 °C en N_2 o vacío. Por lo anterior, se hace manifiesta la necesidad de caracterizar la influencia de la temperatura máxima de pirólisis, la atmósfera inerte utilizada y los demás parámetros y variables involucrados en el proceso de pirólisis sobre el módulo de Young del material de carbono generado a partir de resinas fotosensibles a temperaturas mayores a los 1000 °C.

Es de mencionar que el módulo de Young calculado para el material sintetizado en este trabajo corresponde con el del carbono vítreo ($E = 35$ GPa) [4], lo que sería congruente con las otras mediciones (ángulo de orientación, anchura a media altura del pico G y relación de intensidades I_D/I_G) que sugieren una estructura desordenada.

Adhesión al sustrato

La adhesión entre la película de carbono pirolítico y el sustrato de sílica fundida fue caracterizada a través de la energía práctica de adhesión, la cual fue definida como la energía de deformación que almacena el sistema película-sustrato causante de una falla en la adhesión entre ambos materiales. Para esto, se realizó un análisis por elementos finitos para simular la prueba de raspado a la que fueron sometidas las muestras del conjunto 2.

Para el desarrollo de la simulación, se le asignó a la película de carbono un módulo de Young de $E_f = 34.60$ GPa, valor promedio determinado con la técnica de nanoindentación, y una razón de Poisson promedio de $\nu_f = 0.223$ obtenida de la literatura [67]. Por su parte, al sustrato se le asignó un módulo de Young de $E_s = 74.03$ GPa y una razón de Poisson de $\nu_s = 0.16$, valores promedio obtenidos de la técnica de excitación por impulso y de la hoja de datos del fabricante, respectivamente. De aquí, se encontraron para los resultados promedio de la prueba de raspado (tabla 3.5), el valor del esfuerzo plano en la superficie inferior de la película de carbono con el que iniciaba el desprendimiento del sustrato σ_{sp} , su energía práctica de adhesión inicial por unidad de área W_i , junto con sus valores de esfuerzo y energía estacionarios una vez iniciado el desprendimiento de la película. Tales resultados son agrupados en la tabla 4.4:

Tabla 4.4: Resultados de las pruebas de raspado y análisis por elementos finitos

Conjunto	Estado inicial		Estado estacionario	
	σ_{sp} [GPa]	W_i [J/m^2]	σ_{sp} [GPa]	W_i [J/m^2]
2	-1.25	542.89	-0.88	271.44

El estado de esfuerzos plano en la interfase, es decir, los esfuerzos que actúan en las superficies perpendiculares a la interfase de los elementos diferenciales de volumen que conforman tal superficie, fue extraído de los nodos en la superficie inferior de la película de carbono en el análisis de elementos finitos. Ya que se asume que la falla por espalación es provocada por esfuerzos de compresión, de cada nodo se tomaron los esfuerzos σ_{xx} y σ_{yy} , junto con los esfuerzos cortantes τ_{xy} , para posteriormente obtener los esfuerzos planos principales en la superficie; se obtiene el estado de esfuerzos plano donde los esfuerzos normales encuentran su valor máximo y mínimo, mientras que los esfuerzos cortantes se vuelven nulos. De este procedimiento se halló que el esfuerzo máximo a compresión fue $\sigma_{sp} = 1.25$ GPa y se ubicó a $58.40 \mu\text{m}$ por detrás del indentador cuando este había alcanzado su desplazamiento longitudinal crítico $l_c = 332 \mu\text{m}$ (y profundidad de penetración crítica $h_c = 13 \mu\text{m}$), es decir, a una distancia $r_x = 273.60 \mu\text{m}$ a lo largo del eje 'x' desde el punto inicial del indentador, como se ilustra en la figura 4.15. Se substituyó el valor del esfuerzo máximo a compresión en la ecuación 2.45 para calcular la energía de adhesión práctica por unidad de área, resultando en $W_i = 506.83 J/m^2$. Este valor correspondería con la energía necesaria para iniciar la falla en la adhesión entre la película y el sustrato, sin embargo, una vez se ha fallado la adhesión, la energía de adhesión disminuye a aproximadamente la mitad de la energía inicial [68], lo que implicaría que valores de esfuerzos alrededor de $\sigma_{sp} = 884$ MPa podrían provocar la falla por espalación en las regiones adyacentes de su iniciación.

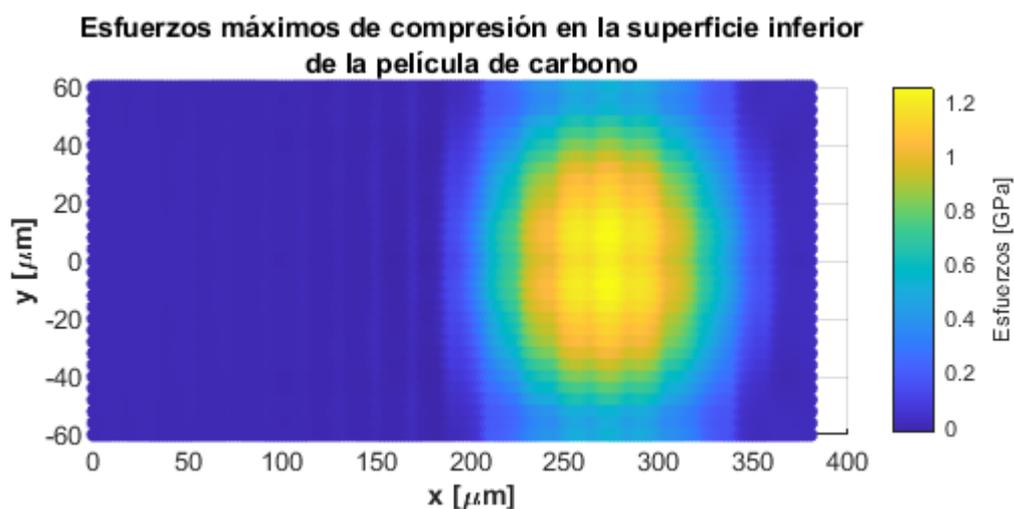


Figura 4.15: Distribución de los esfuerzos máximos de compresión en la superficie inferior de la película de carbono. Los esfuerzos máximos de compresión correspondieron con el segundo esfuerzo principal o esfuerzo mínimo, y fueron calculados a partir de los resultados con el análisis de elementos finitos.

Se debe resaltar que el valor calculado para la energía de adhesión fue para las muestras del conjunto 2 a partir de sus resultados en la prueba de raspado realizada en el año 2017, por lo que no se calcularon los esfuerzos residuales que actuaban sobre la película de carbono y que, por lo visto con las muestras del conjunto 3, podrían tratarse de esfuerzos (promedio) de compresión a lo largo de su espesor. Además, se ha supuesto durante este desarrollo que al analizar los esfuerzos planos en la superficie de la película ubicada en la interfase, el valor máximo a compresión corresponderá con el esfuerzo biaxial σ_{sp} ante el cual se desprende la película sin considerar el esfuerzo biaxial σ_w con el que se fractura la película. En la literatura se considera que la película es lo suficientemente delgada como para considerar que los esfuerzos biaxiales actúan de forma uniforme en todo el espesor de película [68]. Bajo este análisis, el esfuerzo plano que provoca la falla por espalación en la prueba de raspado σ_f sería resultado de la suma de ambos esfuerzos anteriormente descritos, σ_w y σ_{sp} (ec. 2.46). Con lo anterior, se advierte que la energía de adhesión práctica bien podría ser mayor a la calculada.

En el capítulo siguiente y final, se establecen las conclusiones del presente trabajo. Ahí, se plantean algunas sugerencias y propuestas para trabajos futuros que, por cuestiones de tiempo, no fueron posibles de llevar a cabo. Referente a la adhesión de la película de carbono y el sustrato de sílica fundida, se propone un modelo simplificado para calcular la fuerza de adhesión entre ambos materiales.

Conclusiones

En el presente trabajo se generó una muestra de carbono pirolítico, sintetizada en un proceso de descomposición termoquímica de resina fotosensible SU-8, para ser analizada en conjunto con muestras anteriormente fabricadas para otros desarrollos del grupo de trabajo, con el objetivo de caracterizar su morfología y propiedades mecánicas.

Se realizó una investigación bibliográfica donde se recopilaron los parámetros de pirólisis de diez grupos de trabajo, que generaron carbono pirolítico a partir de resinas fotosensibles, investigaciones que datan desde el año 2000 hasta el año 2019. Del mismo modo, se recopilaron las características morfológicas, propiedades electroquímicas y propiedades mecánicas reportadas para los materiales de carbono en cuestión. Es en las tablas [B.1](#), [B.2](#), [B.3](#), [B.4](#) y [B.5](#), donde se sintetizan tales datos recopilados. De lo anterior, se resalta que de los diez grupos de trabajo: diez caracterizaron morfológicamente a sus materiales generados, ocho caracterizaron las propiedades electroquímicas, y solo tres caracterizaron las propiedades mecánicas.

Derivado de lo anterior, se planteó una metodología experimental para la fabricación de muestras de carbono pirolítico, que permitieran llevar a cabo con ellas la caracterización de sus módulos de Young y un parámetro relacionado con la adhesión al sustrato, propiedades mecánicas de especial interés en este trabajo. La metodología establecida permitió generar una muestra de carbono con una relación de área $SAR \ll 1$ libre de fracturas y correctamente adherida a su sustrato, logrando recubrir una superficie de aproximadamente 35 x 17.5 mm con una sola película de carbono, lo cual por si mismo es una tarea difícil de lograr [\[22\]](#). Dentro de esta metodología, se resalta la importancia del proceso de pirólisis y de los parámetros que la definen. Es en este sentido que las rampas de calentamiento utilizadas, las cuales fueron adaptadas para ajustarse a los tiempos de operación permitidos dentro del Instituto de Ingeniería debido a la pandemia de COVID-19, mostraron no sólo ser aptas para poder generar muestras sin fallas estructurales críticas ni de adhesión (con las dimensiones mencionadas), sino que se consiguió también reducir el tiempo de pirólisis y, por ende, de fabricación (ver figura [3.1](#)). El tiempo reducido fue de 1 hora y 15 minutos sobre el tiempo de un proceso de

5. CONCLUSIONES

pirólisis tradicional en el Instituto, el cual consta de 2 horas y 45 minutos sin considerar el tiempo que se mantiene la temperatura máxima (1 hora) ni el tiempo de enfriamiento del material. Dicho esto, las rampas de calentamiento establecidas significaron una reducción del 45.46 % del tiempo de calentamiento.

Por parte de la caracterización morfológica, se describieron los siguientes aspectos correspondientes a las micro estructuras generadas: altura final, contracción vertical, hundimiento de la superficie superior y acabado superficial; esto a través de los resultados obtenidos por perfilometría óptica. De aquí, se encontró que la altura y contracción vertical de las muestras generadas fueron congruentes con lo descrito en la literatura [18], debido a que, por ejemplo, se obtuvo una contracción vertical del 90.89 %. Esto apoya la teoría de que la relación de área prepirólisis desempeña un papel importante para predecir la geometría final de las estructuras. Por otra parte, la rugosidad RMS medida en la superficie de las muestras fue en promedio de 65.01 nm, este resultado, comparado con las rugosidades de muestras generadas en procesos similares desarrollados en otras atmósferas, plantea la posibilidad de que el uso de vacío como atmósfera inerte promueva el incremento en el valor de rugosidad, a diferencia de una atmósfera de N_2 , sin embargo, aún hace falta evidencia que compruebe o desmienta tal planteamiento.

También parte de la morfología de las muestras, se tiene el ordenamiento de la estructura atómica, el cual fue caracterizado a través de múltiples indicadores resultantes de la espectroscopía Raman (ubicación, anchura a media altura y razón de intensidades de los picos D y G), así como del patrón de difracción en espacio recíproco obtenido del análisis de imágenes TEM (ángulo de orientación). Los valores de estos indicadores sugieren que el ordenamiento atómico del material es turboestrático, debido al tamaño de extensión de los dominios grafíticos y la distancia interplanar que existe entre los planos en un mismo dominio. En adición a este punto, la clasificación asignada al material como "carbono levemente orientado", según su dirección de apilamiento de los planos basales, indicaría que el ordenamiento atómico de las muestras de carbono fabricadas corresponde con el de una estructura mayormente desordenada, asemejándose a la del carbono amorfo.

Previo a la caracterización de las propiedades mecánicas del material de carbono generado, se realizó el cálculo de los esfuerzos residuales promedio midiendo la curvatura experimentada por el sustrato. Se encontró que para la película de carbono con longitud, anchura y espesor de $l = 35$ mm, $b = 17.5$ mm y $t_f = 3.2$ μ m, respectivamente, y depositada sobre el sustrato de sílica fundida con espesor de $t_s = 0.5$ mm, los esfuerzos residuales biaxiales promedio fueron de $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -89.02$ MPa. Estos esfuerzos indican que la fabricación de carbono pirolítico con estas características supondría un material precargado a compresión, lo cual puede significar una mejora del material al presentar interacción con esfuerzos de tensión.

En cuanto a las constantes elásticas, se planteó una metodología con la cual ca-

racterizar al módulo de Young E_f y razón de Poisson ν_f de la película de carbono, complementando los resultados de nanoindentación con los de excitación por impulso. Siguiendo esta metodología, se calculó el módulo de Young del sustrato de sílica fundida mediante la técnica de excitación por impulso, resultando un $E_s = 74.03$ GPa. A partir de este valor, junto con una razón de Poisson de $\nu_s = 0.16$, se calibró el equipo de nanoindentación para así obtener el módulo de Young modificado del carbono pirolítico, siendo este $E_f^* = 36.42$ GPa.

Lamentablemente, el módulo de Young de la película de carbono obtenido con la técnica de excitación por impulso resultó en un valor erróneo. Este hecho imposibilitó calcular la razón de Poisson del material y orilló a buscar en la literatura una razón de Poisson para las características del material de carbono producido: $\nu_f = 0.223$. Empleando dicho valor, junto al del módulo de Young modificado de la película de carbono, se obtuvo que la constante elástica fue $E_f = 34.61$ GPa. Ahondando en este valor del módulo de Young, se identificó una correspondencia con los módulos de Young del carbono vítreo y del grafito cuando ésta propiedad es medida en dirección perpendicular a sus planos basales (dirección c), siendo ambos de $E \approx 35$ GPa [4]. De esta correspondencia se plantea también que el módulo de Young podría ser de igual forma un indicador de la morfología del material, indicando en este caso una estructura similar a la del carbono vítreo: un carbono amorfo.

Finalmente, se caracterizó la energía de adhesión por unidad de área del material de carbono a su sustrato. Se implementó un análisis de elementos finitos que simulase un ensayo de raspado, tomando como base los resultados producidos por ensayos de raspado previos. Se encontró que para un esfuerzo plano en la interfase de $\sigma_{sp} = -1.25$ GPa se iniciaba la falla de adhesión por espalación, identificando que se tenía una cantidad de energía de adhesión práctica por unidad de área $W_i = 542.89$ J/m² al inicio de la espalación, y de $W_i = 271.44$ J/m² para el estado estacionario de dicha falla. Cabe mencionar que estos resultados de energía son valores que no consideran los esfuerzos residuales que pudieran existir en el material, lo que los vuelve una aproximación al posible valor real.

Habiendo establecido lo anterior, en el presente trabajo se lograron los objetivos de establecer una metodología de fabricación de microestructuras de carbono pirolítico, caracterizar la morfología de las microestructuras de carbono al variar los parámetros del proceso de descomposición termoquímica y caracterizar el módulo de Young de las muestras generadas. Por otro lado, el objetivo referente a la caracterización de la fuerza de adhesión de las muestras de carbono con el sustrato empleado, si bien no se cumplió al no conseguir un resultado de fuerza propiamente, sí se brindaron otros dos resultados relacionados a la fuerza de adhesión, siendo dos magnitudes directamente proporcionales a la fuerza, como lo son el esfuerzo en la interfase que provoca el desprendimiento de la película y la energía de adhesión práctica. En cuanto a la hipótesis del trabajo, la cual plantea la determinación de las propiedades mecánicas y morfológicas de las mi-

5. CONCLUSIONES

croestructuras de carbono pirolítico a partir de los parámetros de pirólisis, se tiene que para las condiciones de fabricación descritas en la presente investigación, la contracción vertical del material de carbono será aproximadamente del 90 % en el caso de que la película de resina recubra prácticamente en su totalidad la superficie de su sustrato (SAR \ll 1). Para tales condiciones de fabricación, también se anticipa que el material se encuentre sometido a una precarga de compresión que no comprometa su adhesión a un sustrato de sílica fundida. Asimismo, se tiene que para materiales de carbono generados a 900 °C, la atmósfera inerte, ya sea vacío o gas de formado, no repercute significativamente en el arreglo de la microestructura del material, siendo su microestructura mayormente desordenada. Con lo anterior se deriva que, a 900 °C, el comportamiento de las propiedades mecánicas del carbono pirolítico es de carácter isotrópico, comportamiento el cual no se puede asegurar que prevalezca de esta manera para temperaturas de pirólisis mayores. No obstante, los valores de esfuerzos residuales y de constantes elásticas obtenidos están limitados a una sola muestra generada bajo los parámetros de pirólisis fijos del conjunto 3, mientras que los valores de energía de adhesión práctica se limitan a las condiciones de pirólisis particulares del conjunto 2.

Retomando y para concluir esta sección, se reitera la participación de los dispositivos C-MEMS en la fabricación de dispositivos implantables aprovechando las características de biocompatibilidad de algunos alótropos de carbono. Uno de estos alótropos biocompatibles es el carbono pirolítico, el cual se distingue por ser resultado del proceso típico de fabricación de dispositivos C-MEMS; mismo proceso que toma como precursor de carbono a una resina fotosensible y que le provee al carbono pirolítico la ventaja de transferirle un patrón o diseño micrométrico con alta fidelidad y con un riesgo de fractura bajo comparado con mecanismos de maquinado tradicionales. Con esto presente, el carbono pirolítico resulta ser un material atractivo como recubrimiento en aquellos dispositivos que estén en contacto directo con la sangre, como bien ha sido utilizado en trasplantes de válvulas cardíacas [12]. No obstante, las propiedades del carbono pirolítico son susceptibles a las condiciones y parámetros con los que fueron fabricados. Los efectos de los parámetros del proceso de pirólisis sobre la morfología final del material y sus propiedades electroquímicas han sido ampliamente estudiados. Por el contrario, se ha identificado que los efectos de dichos parámetros sobre las propiedades mecánicas no han sido estudiados a profundidad. Considerando las potenciales aplicaciones del carbono pirolítico como un material de recubrimiento implantable, resulta crucial una buena documentación sobre el comportamiento de este material en presencia de cargas externas. Es en esta dirección que el presente trabajo contribuye caracterizando las constantes elásticas del material y su adherencia al sustrato bajo ciertas condiciones de fabricación, pero también sugiere una metodología que podría servir como base para futuras investigaciones y, de algún modo, busca poner en el punto de mira de la comunidad de investigadores esta área del conocimiento por abordar, caracterizando las demás propiedades que fueron mencionadas durante el escrito, mas no caracterizadas.

Sugerencias y propuestas para trabajos futuros

Para un futuro trabajo de caracterización, algunas modificaciones o sugerencias sobre las metodologías empleadas en el presente escrito son enunciadas:

- Generar muestras de estudio que consten en un arreglo matricial de microestructuras de carbono con forma cuadrada. La forma propuesta para las microestructuras tiene como finalidad aumentar la relación de área SAR , desembocando en una menor contracción vertical del material después de la pirólisis. Esto facilitaría la realización de la nanoindentación siguiendo la sugerencia de penetración máxima ($h_{max} = 0.1t_f$), además de que se promovería la falla de adhesión por espalación en una prueba de raspado.
- Generar muestras de estudio que consten de una sola película de carbono pirolítico que recubra por completo al sustrato y que cumpla la condición geométrica de $l \gg b$. La forma propuesta para la película-sustrato busca ajustar la geometría de las muestras a la de una "viga" o "espárrago", consideración con la que se desarrolla la teoría detrás de la técnica de excitación por impulso.
- Adecuar el soporte y el elemento impulsor utilizados en la técnica de excitación por impulso. Esta recomendación se enfoca en el asegurar que la muestra ensayada con esta técnica se mantenga apoyada en sus nodos flexurales y que el impacto con el que es excitada se mantenga constante en intensidad y ubicación. Para conseguir el primer punto, en la literatura se ha sugerido la implementación de un segundo par de cuerdas con las cuales 'apresar' a la muestra, realizando contacto con su superficie superior en sus nodos flexurales [63]. El segundo punto podría conseguirse con la implementación de un actuador, como bien podría ser un motor con modulación por ancho de pulsos al que se le acople el elemento impulsor.
- Calcular la densidad del carbono pirolítico. El propósito de esta recomendación es el proveer de un posible indicador más para la caracterización morfológica del material, debido a su relación con la distancia interplanar promedio de los planos basales, y además, reduciría la incertidumbre en los resultados de la técnica de excitación por impulso.
- Calcular esfuerzos de fractura del carbono pirolítico. Esta recomendación busca identificar las condiciones críticas de carga que puede soportar el material de carbono sin fracturarse. Para cuantificar el esfuerzo de fractura a tensión, de ser posible, se sugeriría la implementación de la técnica de flexión por cuatro puntos. Por su parte, el esfuerzo de fractura a compresión podría obtenerse utilizando la metodología propuesta por Bull et al. [36].
- Cuantificar la resistencia a la fractura del carbono pirolítico. Por último, se sugiere generar la estadística de Weibull para cuantificar la variabilidad de los esfuerzos de fractura del material a través del módulo de Weibull m .

Esquemas de diseño y protocolos de
fabricación de las microestructuras de
carbono

A.1. Esquemas de diseño de las microestructuras

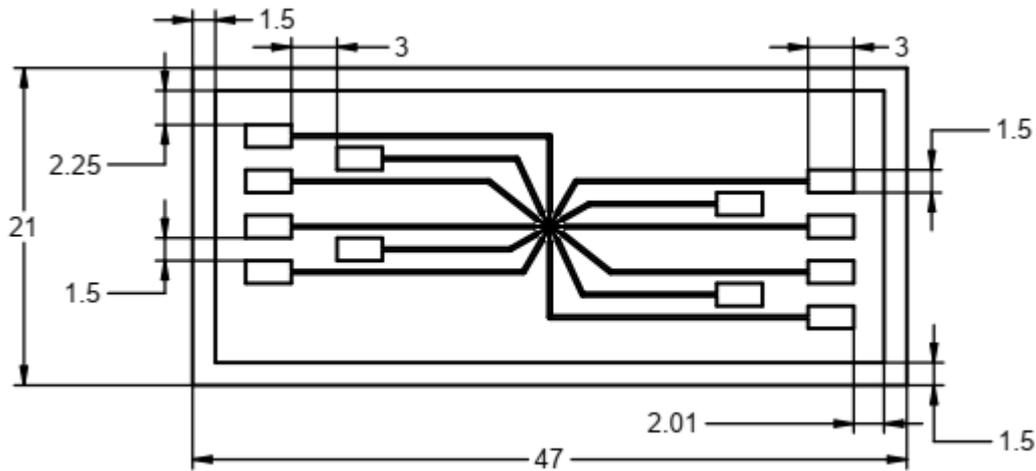


Figura A.1: Diseño de las microestructuras de los conjuntos 1 y 2, dimensiones en [mm].
Tomado de la literatura [22]

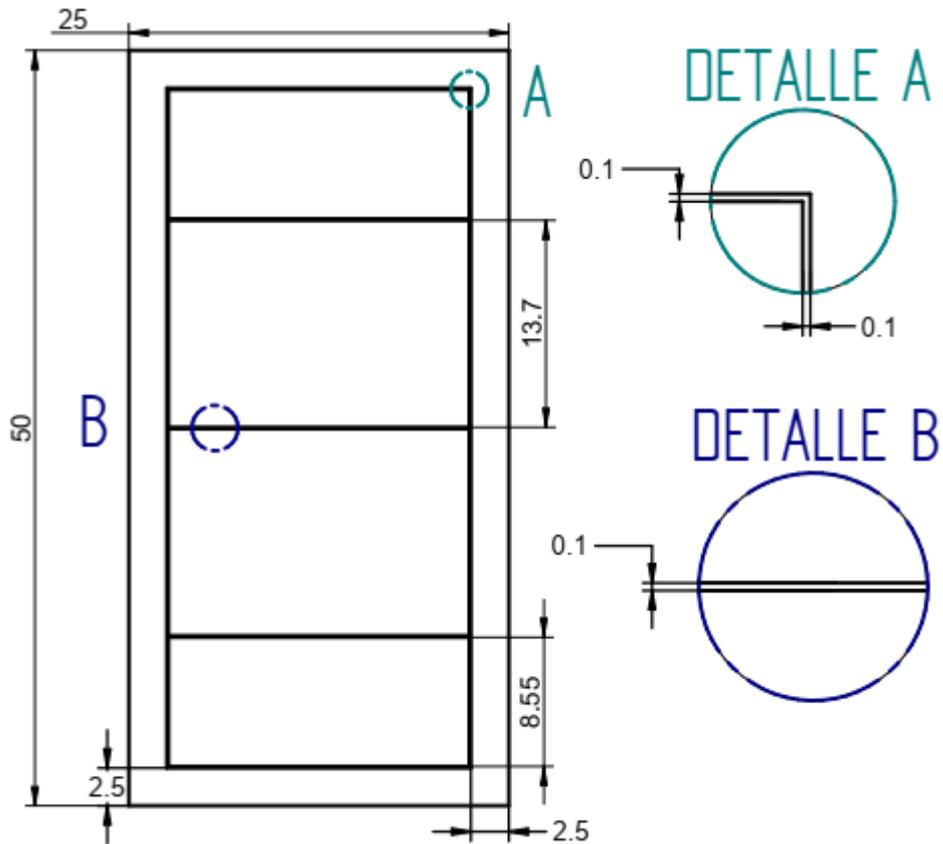


Figura A.2: Diseño propuesto de las microestructuras del conjunto 3, dimensiones en [mm].

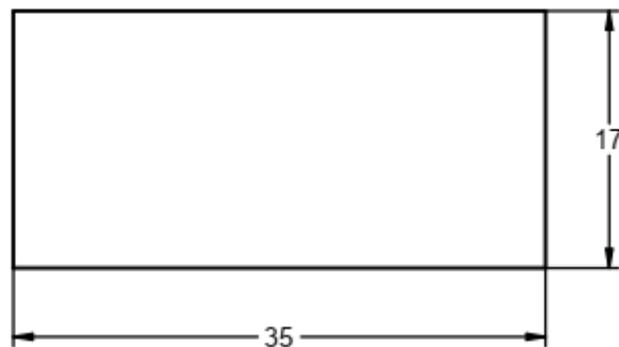


Figura A.3: Diseño final de la microestructura del conjunto 3, dimensiones en [mm].

A.2. Fabricación: fotolitografía

Los protocolos descritos a continuación son recuperados de la literatura [69].

Las microestructuras fueron fabricadas siguiendo un proceso de fotolitografía. Este proceso se detalla en los siguientes protocolos y se ilustra en la Fig. (A.4).

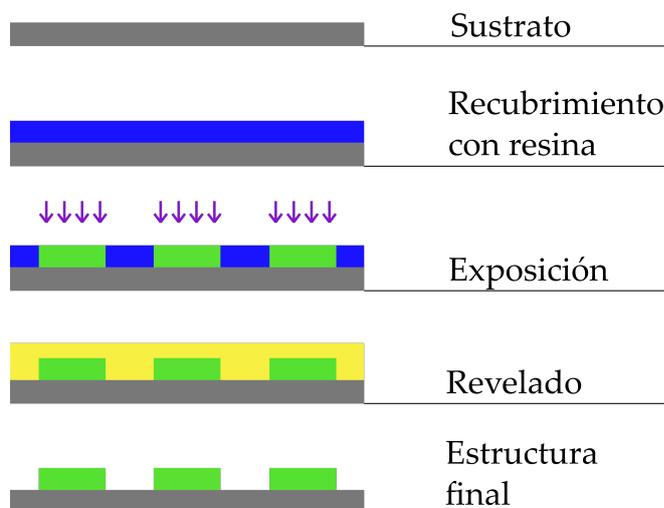


Figura A.4: Proceso de fotolitografía. Imagen adaptada de la literatura [22].

Limpieza de sustrato

1. Verificar que el *spin coater* tenga un nivel de agua adecuado para su operación.
2. Colocar y alinear el sustrato sobre el empaque del plato giratorio del *spin coater*.
3. Abrir el tanque de nitrógeno, encender la bomba de vacío y fijar el sustrato al empaque presionando la tecla VACÍO del *spin coater*.
4. Seleccionar uno de los programas de limpieza del *spin coater*:
 - 10 s a 500 RPM (aceleración: 100 RPM/s)
 - 30 s a 1,500 RPM (aceleración: 300 RPM/s)
5. Rociar acetona en la superficie del sustrato asegurando que quede completamente cubierta, cerrar la tapa del plato giratorio y dar inicio al programa de limpieza presionando RUN.
6. Al terminar el programa de limpieza con acetona, repetir el programa utilizando alcohol isopropílico (*Isopropyl alcohol, IPA*).

7. Una vez finalizado el segundo programa de limpieza, liberar el sustrato del empaque presionando de nuevo VACÍO, y secar la superficie del sustrato con nitrógeno.
8. Colocar el sustrato en una parrilla eléctrica durante un tiempo mínimo de 30 minutos a 230 °C para su deshidratación.
9. Cerrar tanque de nitrógeno y apagar bomba de vacío.

Recubrimiento con resina fotosensible

Los sustratos fueron recubiertos con resina fotosensible SU-8 3035 de MichroChem utilizando un *spin coater* modelo WS-650MZ-23NPP de Laurell. El recubrimiento se realiza mediante dos fases de centrifugado:

- 10 s a 500 RPM (aceleración: 100 RPM/s) para cubrir la totalidad de la superficie del sustrato con la resina.
- 30 s a 1,300 RPM (aceleración: 300 RPM/s) para lograr el espesor de 35 μm .

Cocido suave

El recocido suave tiene la finalidad de evaporar el solvente en el cual se encuentra la resina, adquiriendo ésta una mayor adherencia al sustrato. Este proceso se realiza colocando el sustrato en una parrilla eléctrica a 20 °C, y elevando la temperatura hasta 105 °C a un ritmo de 10 °C/min. El sustrato permanece a esta temperatura durante 30 minutos. Al terminar este periodo, la parrilla se enfría al mismo ritmo hasta temperatura ambiente.

Exposición

Se utilizó el equipo *Intelligent Micro Patterning's SF-100 Maskless Photolithography System* para exponer el patrón de las figura A.1 y A.3 sobre la resina. El equipo fue configurado para irradiar la resina usando una luz ultravioleta (365 nm) por un periodo de 7.5 s y con un offset de 0.044 mm.

Cocido post-exposición

Para este cocido, se coloca el sustrato en una parrilla eléctrica, previamente calentada a 40 °C. Se eleva la temperatura a 90 °C a razón de 10 °C/min. El sustrato permanece a esta temperatura entre 7-8 minutos. Después de este periodo, la parrilla se enfría a razón de 10 °C/min. El sustrato se retira de la parrilla hasta que la temperatura se encuentra por debajo de 40 °C. Así se asegura que ya no ocurran reacciones en la resina.



Figura A.5: Fotografía de horno OTF-1200X-80-SL de MTI Corporation. Imagen tomada de la literatura [69].

Revelado

El sustrato se coloca en un cristizador con suficiente revelador (Microposit SU-8 Developer) para cubrir todo el sustrato. El cristizador se coloca en un agitador durante 2 minutos. Terminado este periodo, se enjuaga el sustrato con *IPA* y se seca con nitrógeno. De ser necesario se vuelve a sumergir el sustrato en el revelador por tiempos cortos, volviendo a enjuagar y secar del mismo modo. Finalmente se sumerge el sustrato en revelador limpio, y se enjuaga y seca de la misma manera.

Cocido duro

Por último, se coloca el sustrato en una parrilla eléctrica y se eleva la temperatura a un ritmo de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. El sustrato se mantiene a esta temperatura durante una hora. Luego se enfría la parrilla al mismo ritmo hasta temperatura ambiente. Este proceso es muy importante para la fabricación de microestructuras de carbono (*C-MEMS*), ya que reduce el riesgo de que las microestructuras se fracturen o se desprendan del sustrato durante la pirólisis.

A.3. Fabricación: pirólisis

Las microestructuras de resina fotosensible SU-8 fueron pirolizadas dentro de un tubo de cuarzo a una presión de 4 mTorr. El tubo de cuarzo se encuentra dentro de un horno OTF-1200X-80-SL de MTI Corporation, mostrado en la Fig. (A.5).

A continuación, los pasos en orden cronológico para realizar el proceso de pirólisis. Todos éstos deben realizarse utilizando guantes de látex.

1. Establecer la rampa de temperatura del horno siguiendo los tiempos de calentamiento y temperaturas establecidas en el perfil de calentamiento (Fig. A.6).
2. Introducir la muestra a pirolizar dentro del tubo de cuarzo, procurando colocarla a la mitad de la longitud del tubo.
3. Asegurar el horno al riel posterior utilizando la tuerca mariposa que se encuentra en el horno.
4. Cerrar la tapa izquierda del tubo y conectar el conducto que va hacia a la bomba de vacío.
5. Abrir la válvula de paso que conecta directamente a la bomba de vacío, encender la bomba de vacío e iniciar evacuación del horno.
6. Una vez que el horno se encuentre a una presión $P \leq 4.7$ mTorr y la velocidad de extracción de la bomba de vacío se estabilice en 1,500 RPM, dar inicio al proceso de calentamiento del horno presionando el botón verde HEATING READY seguido del botón RUN durante 2 segundos. Verificar que el foco indicador de color rojo del horno esté encendido o encienda intermitentemente.
7. Es recomendable revisar el estado de la muestra que está siendo pirolizada a los 300 y 900 °C. Para ello se abre el horno rápida y cuidadosamente, y se verifica que la microestructura no presente fracturas, si las hay, abortar inmediatamente el proceso presionando el botón rojo HEATING OFF. El hecho de abrir el horno cuando está corriendo un proceso de calentamiento, provoca que el proceso se pause; por lo que después cerrar el horno se debe reanudar el proceso volviendo a presionar el botón HEATING READY.
8. Una vez concluido el proceso de pirólisis y con el horno a una temperatura $T \leq 100$ °C, desactivar la bomba de vacío (sin apagarla). Cuando la velocidad de extracción esté por debajo de 500 RPM, abrir poco a poco la válvula de la tapa izquierda del tubo para equilibrar la presión en su interior con la del exterior. En este paso se debe tener extremo cuidado en que las variaciones de presión en el manómetro no superen los 5 Torr/s.
9. Cuando el interior del tubo de cuarzo se encuentre a 1 atmósfera de presión ($P_a = 760$ Torr), cerrar la válvula de paso hacia la bomba de vacío, apagar bomba de vacío (si ya se encuentra a 0 RPM). Abrir el tubo y extraer muestra.

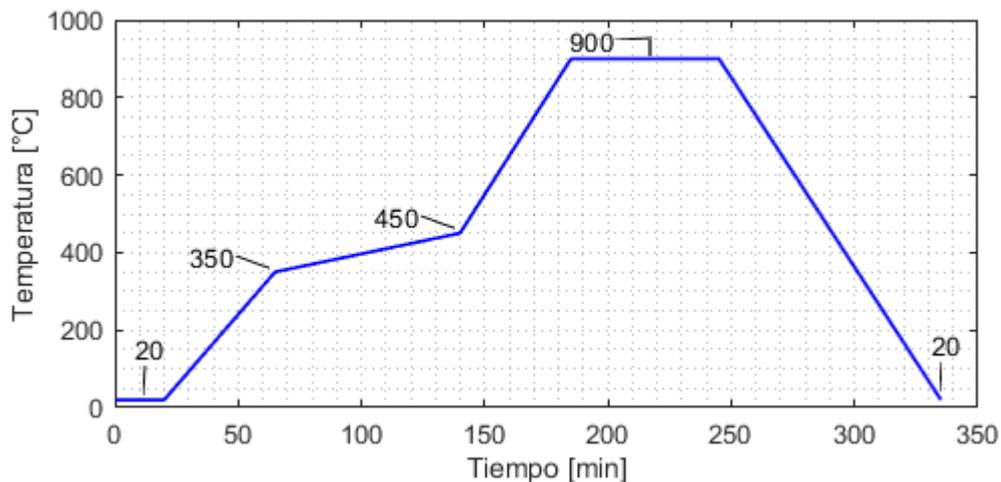


Figura A.6: Perfil de calentamiento del proceso de pirólisis. Imagen adaptada de la literatura [22]

Limpieza del tubo de cuarzo

La limpieza del tubo de cuarzo tiene la finalidad de remover los residuos de material pirolizado adheridos a la pared interior del tubo. Esta limpieza debe realizarse antes de iniciar o al finalizar cada proceso de pirólisis. Primeramente se establece una rampa de temperatura en el horno, elevando su temperatura a 1,000 °C en el menor tiempo posible y manteniéndose a esta temperatura por 30 minutos. Con las tapas de tubo de cuarzo abiertas, se da inicio al proceso de calentamiento. Una vez que el horno alcanza los 1,000 °C, se procede a deslizar el horno a lo largo del tubo de cuarzo manteniendo el horno en cada posición por algunos minutos (no mayor a 5 minutos en los extremos del tubo), permitiendo así la evaporación y eliminación de los residuos.

Revisión bibliográfica de los parámetros del proceso de pirólisis y su efecto en las propiedades del material de carbono

A continuación, se han recopilado los resultados obtenidos de diez grupos de investigación que han pirolizado distintos tipos de resinas fotosensibles en un proceso de fabricación de dispositivos C-MEMS; esto bajo diferentes parámetros de pirólisis. La información ha sido organizada en una primera tabla que sintetiza y recupera los parámetros que gobernaron tales procesos de descomposición termoquímica (tabla B.1). Las principales características morfológicas de los materiales de carbono obtenidos por estos grupos son sintetizadas en la tabla B.2. De igual modo, los resultados de la composición atómica de estos materiales son enunciados en la tabla B.3. Por su parte, los resultados de la caracterización electroquímica de los materiales generados están mostrados en la tabla B.4 y, finalmente, los resultados de la caracterización de sus propiedades mecánicas están enunciados en la tabla B.5.

B. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL DE CARBONO

Tabla B.1: Parámetros del proceso de pirólisis de distintos grupos de trabajo.

Año	Referencia	Parámetros						Atmósferas
		Precursor	Espesor (pre-pirólisis) [μm]	Paso	T_{max} [°C]	$\frac{dT}{dt}$ [°C/min]	Tiempo a T_{max} [min]	
2000	Ranganathan et al. [19]	AZ 4330	5-6	1	600 700 800 900 1000 1100	20	60	Vacío ₁ : 10^{-5} Torr Vacío ₂ : 10^{-7} Torr N_2 : 0.015 l/min @ 1 atm Gas de formado ^(a) : 0.015 l/min @ 1 atm
2002	Singh et al. [21]	SU-8 Poliamida fotosensible	330-430	1	600 700 800 900 1000 1100	1 5	60	Gas de formado ^(a)
2005	Chunlei et al. [20]	SU-8 100	-	1	300	10	40	N_2
				2	900		60	Gas de formado ^(a)
2008	Lee et al. [9]	AZ 9260	5	2	300	10	30	N_2
		AZ 5214	1.5		600 700 800 900 1000			
		SU-8 2	1					
2010	del Campo et al. [61]	AZ 4652	22.8 ± 0.2	1	1000	140	60	N_2
2014	Sharma et al. [14]	SU-8	30	1	900	2 25 50 75	30	N_2 : 2 l/min
2017	Hassan et al. [17]	SU-8 2035	17	1	1100	10 30 50	60 180 300	N_2
2018	Pramanick et al. [16]	SU-8 2007	7	1	300	2.5 5 10 20	60	N_2 : 3 l/min N_2 : 5 l/min N_2 : 6 l/min N_2 : 7.5 l/min
				2	600 700 800 900			
2018	Natu et al. [18]	SU-8 1060	10	2	300	5	30	Vacío: -762 Torr N_2 : 5 l/min
			50		650	2	0	
		SU-8 1075	100 300		950 1150	5 10	75 360 720	
2019	Pilloni et al. [22]	SU-8 2035 SU-8 3035	35	1	350	7.3	0	N_2 : 1 l/min
				2	450	1.3	0	N_2 : 1 l/min
				3	900	10	60	Gas de formado ^(a) : 1 l/min

^(a) Porcentaje volumétrico: 95% N_2 + 5% H_2

Tabla B.2: Caracterización morfológica del carbono pirolítico.

Referencia	Contracción vertical/espesor	Acabado superficial	Estructura cristalina																																												
[19]	<p>Contracción (promedio 600-1000 [°C]) [%]</p> <table border="1"> <tr> <th>Vacío₁</th> <th>Vacío₂</th> <th>N₂</th> <th>Gas de formado</th> </tr> <tr> <td>57.21</td> <td>61.17</td> <td>76.23</td> <td>65.33</td> </tr> </table> <p>Contracción (a 900 [°C]) [%]</p> <table border="1"> <tr> <th>Vacío₁</th> <th>Vacío₂</th> <th>N₂</th> <th>Gas de formado</th> </tr> <tr> <td>61.51</td> <td>66.33</td> <td>86.57</td> <td>73.9</td> </tr> </table>	Vacío ₁	Vacío ₂	N ₂	Gas de formado	57.21	61.17	76.23	65.33	Vacío ₁	Vacío ₂	N ₂	Gas de formado	61.51	66.33	86.57	73.9	<p>Sin evidencia de porosidad para todas las atmósferas.</p> <p>Rugosidad rms^(a) ≈ 1[μm] en cada atmósfera</p>	<p>Espectroscopía Raman:</p> <p>Estrechamiento en bandas D y G al aumentar la temperatura</p> <p>A 1100 [°C], microestructura homogénea con razón constante I_D/I_G = 1.2747</p>																												
Vacío ₁	Vacío ₂	N ₂	Gas de formado																																												
57.21	61.17	76.23	65.33																																												
Vacío ₁	Vacío ₂	N ₂	Gas de formado																																												
61.51	66.33	86.57	73.9																																												
[21]	<p>Contracción a diferentes temperaturas^(b) [%]</p> <table border="1"> <tr> <th>T_{max} [°C]</th> <th>SU-8</th> <th>PI</th> </tr> <tr> <td>600</td> <td>79</td> <td>69</td> </tr> <tr> <td>700</td> <td>82</td> <td>74</td> </tr> <tr> <td>800</td> <td>83</td> <td>78</td> </tr> <tr> <td>900</td> <td>84</td> <td>81</td> </tr> <tr> <td>1000</td> <td>84</td> <td>82</td> </tr> </table>	T _{max} [°C]	SU-8	PI	600	79	69	700	82	74	800	83	78	900	84	81	1000	84	82	<p>Sin evidencia de poros a niveles nanométricos al emplear ambos precursores</p>	<p>Microscopía electrónica de transmisión:</p> <p>Patrón de difracción de electrones sin rastro de anillos ni puntos al emplear ambos precursores (estructura amorfa)</p>																										
T _{max} [°C]	SU-8	PI																																													
600	79	69																																													
700	82	74																																													
800	83	78																																													
900	84	81																																													
1000	84	82																																													
[20]	<p>Postes con altura inicial de (100-350) [μm]:</p> <p>Contracción ≈ 20 [%]</p>	<p>Sin caracterizar</p>	<p>Sin caracterizar</p>																																												
[9]	<p>Contracción a diferentes temperaturas^(b) [%]</p> <table border="1"> <tr> <th>T_{max} [°C]</th> <th>SU-8 2</th> <th>AZ 5214</th> <th>AZ 9260</th> </tr> <tr> <td>600</td> <td>78.3</td> <td>81.0</td> <td>81.0</td> </tr> <tr> <td>700</td> <td>82.3</td> <td>81.0</td> <td>81.0</td> </tr> <tr> <td>800</td> <td>85.7</td> <td>84.0</td> <td>84.0</td> </tr> <tr> <td>900</td> <td>86.7</td> <td>89.0</td> <td>85.0</td> </tr> <tr> <td>1000</td> <td>86.7</td> <td>89.0</td> <td>85.0</td> </tr> </table>	T _{max} [°C]	SU-8 2	AZ 5214	AZ 9260	600	78.3	81.0	81.0	700	82.3	81.0	81.0	800	85.7	84.0	84.0	900	86.7	89.0	85.0	1000	86.7	89.0	85.0	<p>Rugosidad^(b) [nm] a diferentes temperaturas [%]</p> <table border="1"> <tr> <th>T_{max} [°C]</th> <th>SU-8 2</th> <th>AZ 5214</th> <th>AZ 9260</th> </tr> <tr> <td>700</td> <td>0.80</td> <td>0.45</td> <td>0.87</td> </tr> <tr> <td>800</td> <td>0.71</td> <td>0.60</td> <td>0.56</td> </tr> <tr> <td>900</td> <td>0.68</td> <td>0.53</td> <td>0.61</td> </tr> <tr> <td>1000</td> <td>0.72</td> <td>0.56</td> <td>0.40</td> </tr> </table>	T _{max} [°C]	SU-8 2	AZ 5214	AZ 9260	700	0.80	0.45	0.87	800	0.71	0.60	0.56	900	0.68	0.53	0.61	1000	0.72	0.56	0.40	<p>Sin caracterizar</p>
T _{max} [°C]	SU-8 2	AZ 5214	AZ 9260																																												
600	78.3	81.0	81.0																																												
700	82.3	81.0	81.0																																												
800	85.7	84.0	84.0																																												
900	86.7	89.0	85.0																																												
1000	86.7	89.0	85.0																																												
T _{max} [°C]	SU-8 2	AZ 5214	AZ 9260																																												
700	0.80	0.45	0.87																																												
800	0.71	0.60	0.56																																												
900	0.68	0.53	0.61																																												
1000	0.72	0.56	0.40																																												
[61]	<p>Contracción ≈ 80 [%]</p>	<p>Rugosidad rms^(a) = 1.61 ± 0.42 [nm]</p>	<p>Sin caracterizar</p>																																												
[14]	<p>Sin caracterizar</p>	<p>Diámetro promedio de los poros a 50 [°C/min]:</p> <p>D = 5 [μm]</p>	<p>Sin caracterizar</p>																																												
[17]	<p>Contracción > 80% en todas las muestras</p> <p>Espesor decrece conforme a la tasa de cambio de la temperatura T [°C], según la pendiente:</p> $\frac{d}{dT} \text{Espesor} = (-4.83 \pm 1.14) [\mu\text{m}]$	<p>Sin caracterizar</p>	<p>Espectroscopía Raman:</p> <p>Razón I_D/I_G a distintas configuraciones del proceso de pirólisis:</p> <table border="1"> <tr> <th colspan="2">I_D/I_G</th> </tr> <tr> <td>1 h, 10 °C/min</td> <td>1.10 ± 0.004</td> </tr> <tr> <td>3 h, 10 °C/min</td> <td>1.02 ± 0.007</td> </tr> <tr> <td>5 h, 10 °C/min</td> <td>1.03 ± 0.010</td> </tr> <tr> <td>1 h, 50 °C/min</td> <td>0.99 ± 0.003</td> </tr> <tr> <td>3 h, 50 °C/min</td> <td>1.05 ± 0.003</td> </tr> <tr> <td>5 h, 50 °C/min</td> <td>1.02 ± 0.002</td> </tr> </table>	I _D /I _G		1 h, 10 °C/min	1.10 ± 0.004	3 h, 10 °C/min	1.02 ± 0.007	5 h, 10 °C/min	1.03 ± 0.010	1 h, 50 °C/min	0.99 ± 0.003	3 h, 50 °C/min	1.05 ± 0.003	5 h, 50 °C/min	1.02 ± 0.002																														
I _D /I _G																																															
1 h, 10 °C/min	1.10 ± 0.004																																														
3 h, 10 °C/min	1.02 ± 0.007																																														
5 h, 10 °C/min	1.03 ± 0.010																																														
1 h, 50 °C/min	0.99 ± 0.003																																														
3 h, 50 °C/min	1.05 ± 0.003																																														
5 h, 50 °C/min	1.02 ± 0.002																																														
[16]	<p>Sin caracterizar</p>	<p>Tamaño promedio de los poros D [μm] y área superficial total [%] cubierta de poros^(b):</p> <p>*$\frac{d}{dt}$T = 5 [°C/min] Q = 6 [l/min N₂]*</p> <table border="1"> <tr> <th>T_{max} [°C]</th> <th>D [μm]</th> <th>A [%]</th> </tr> <tr> <td>600</td> <td>1.7201</td> <td>1.8884</td> </tr> <tr> <td>700</td> <td>1.5937</td> <td>1.2044</td> </tr> <tr> <td>800</td> <td>1.0328</td> <td>0.2930</td> </tr> <tr> <td>900</td> <td>0.9566</td> <td>0.0838</td> </tr> </table>	T _{max} [°C]	D [μm]	A [%]	600	1.7201	1.8884	700	1.5937	1.2044	800	1.0328	0.2930	900	0.9566	0.0838	<p>Espectroscopía Raman:</p> <p>Razón I_D/I_G a distintas configuraciones^(b):</p> <p>*$\frac{d}{dt}$T = 5 [°C/min] Q = 6 [l/min N₂]*</p> <table border="1"> <tr> <th>T_{max} [°C]</th> <th>I_D/I_G</th> </tr> <tr> <td>700</td> <td>0.8811</td> </tr> <tr> <td>800</td> <td>0.9363</td> </tr> <tr> <td>900</td> <td>0.9509</td> </tr> </table>	T _{max} [°C]	I _D /I _G	700	0.8811	800	0.9363	900	0.9509																					
T _{max} [°C]	D [μm]	A [%]																																													
600	1.7201	1.8884																																													
700	1.5937	1.2044																																													
800	1.0328	0.2930																																													
900	0.9566	0.0838																																													
T _{max} [°C]	I _D /I _G																																														
700	0.8811																																														
800	0.9363																																														
900	0.9509																																														

B. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL DE CARBONO

Referencia	Contracción vertical/espesor	Acabado superficial	Estructura cristalina
[16]	Sin caracterizar	$*T_{max} = 900$ [°C] $Q = 6$ [l/min N_2]* $\frac{d}{dt}T$ [°C/min] D [μm] A [%] 2.5 0.7644 0.2461 5 0.8687 0.0683 10 0.7850 0.2747 20 0.8382 0.1895 $*\frac{d}{dt}T = 5$ [°C/min] $T_{max} = 900$ [°C]* Q [l/min N_2] D [μm] A [%] 4.5 1.5884 0.5619 6 0.9789 0.1012 7.5 1.5290 1.0170	$*T_{max} = 900$ [°C] $Q = 6$ [l/min N_2]* $\frac{d}{dt}T$ [°C/min] I_D/I_G 2.5 0.9324 5 0.9221 10 0.9183 20 0.9500 $*\frac{d}{dt}T = 5$ [°C/min] $T_{max} = 900$ [°C]* Q [l/min N_2] I_D/I_G 4.5 0.9285 6 0.9179 7.5 0.9324
[18]	Contracción para relaciones de área $SAR \leq 18:1$, $T_{max} = (650-1150)$ [°C] y N_2 como atmósfera [%]: $Contracción = (19.98 \mp 2.22)exp\left[\frac{\log(SAR)}{-(0.47 \pm 0.08)}\right]$ $+ (50.73 \mp 1.88) - 0.01(T_{max} - 900^\circ C)$ Factor de corrección FC en el porcentaje de contracción al emplear una atmósfera de vacío: $FC = +(2.26 \pm 0.81)$ [%]	Sin caracterizar	Sin caracterizar
[22]	Sin caracterizar	Sin caracterizar	Espectroscopía Raman: Razón I_D/I_G para SU-8 3035: 0.9694 ± 0.0503

(a) Root mean square / Valor cuadrático medio.

(b) Valores aproximados obtenidos de las gráficas.

Tabla B.3: Composición atómica del carbono pirolítico.

Referencia	Composición atómica
[19]	Relación O/C antes de la pirólisis [%]: 78 Relación O/C promedio a distintas temperaturas de pirólisis (600 - 1000 [°C])[%]: Vacío ₁ Vacío ₂ Gas de formado 4.56 5.46 6.42 Las muestras al vacío se analizaron inmediatamente después de la pirólisis Las muestras en gas de formado se analizaron después de 3-4 días de exposición al aire
[61]	Relación O/C = 2 % inmediatamente después de la pirólisis Relación O/C = 10 % después de exposición al aire
[16]	Porcentaje atómico: $*\frac{d}{dt}T = 5$ [°C/min] y $Q = 6$ [l/min]* T_{max} [°C] C O Si (debido al sustrato) 600 86.3 3.17 10.53 700 86.16 2.57 11.27 800 86.62 2.58 10.80 900 89.84 3.78 6.38

Referencia	Composición atómica			
[16]	* $T_{max} = 900$ [°C] y $Q = 6$ [l/min]*			
	$\frac{d}{dt}T$ [°C/min]	C	O	Si (debido al sustrato)
	2.5	82.55	4.20	13.25
	5	89.84	3.78	6.38
	10	84.42	3.29	12.29
	20	85.01	2.73	12.26
	* $\frac{d}{dt}T = 5$ [°C/min] y $T_{max} = 900$ [°C]*			
	Q [l/min]	C	O	Si (debido al sustrato)
	4.5	60.56	23.08	16.36
	6	89.84	3.78	6.38
7.5	81.98	4.71	13.31	

Tabla B.4: Caracterización electro-química del carbono pirolítico.

Referencia	Resistividad	Ventana de potencial
[19]	Resistividad específica de contacto a diferentes temperaturas de pirólisis en gas de formado: T_{max} [°C] R [Ω/cm^2] 600 146.4 700 845.8 800 244.8 900 94.3 1000 57.1	Diferencia en los potenciales pico ΔE_p [mV] promedio (800 - 1000 °C) para 1 mM $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ en 1 M KCl a un barrido de 200 [mV/s] Vacío(1 y 2) Gas de formado 94.33 114.33 Diferencia en los potenciales pico ΔE_p [mV] promedio (800 - 1000 °C) para 0.1 mM $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ en 1 M KCl a un barrido de 200 [mV/s] Vacío(1 y 2) Gas de formado 91.33 76.66
[21]	Resistividad [Ω - cm] a diferentes temperaturas de pirólisis^(a) T_{max} [°C] SU-8 PI 700 0.42 0.45 800 0.12 0.15 900 0.09 0.10 1000 0.05 0.06	Diferencia en los potenciales pico ΔE_p [mV] promedio (1000 - 1100 °C) para 1 mM $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ y $Fe(CN_6)^{-3/-4}$ en 1 M KCl a un barrido de 200 [mV/s] $[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$ $Fe(CN_6)^{-3/-4}$ 74.5 77
[9]	Resistividad [Ω - cm] a diferentes temperaturas de pirólisis T_{max} [°C] SU-8 2 AZ 5214 AZ 9260 700 1.4 3.2 2.1 1000 0.006 0.005 0.003	Sin caracterizar
[61]	R = (6 - 9)x10 ⁻³ [Ω - cm]	Diferencia en los potenciales pico ΔE_p [V] para 1 mM $Fe^{2+/3+}$ en 0.2 M $HClO_4$ a un barrido de 25 [mV/s]: > 1.3
[14]	Resistividad a diferentes tasas de cambio de la temperatura de pirólisis: $\frac{d}{dt}T$ [°C] R [Ω - cm] 2 3.63x10 ⁻⁴ 50 3.78x10 ⁻⁴	Sin caracterizar

B. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL DE CARBONO

Referencia	Resistividad	Ventana de potencial																																																
[17]	<p>La resistividad decrece a mayor tiempo [horas] a la máxima temperatura de pirólisis según la pendiente:</p> $\frac{d}{dt}R = (-0.14 \pm 0.13) [\text{m}\Omega \cdot \text{cm}]$	<p>Diferencia en los potenciales pico ΔE_p para 10 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ en PBS a un barrido de 100 [mV/s]</p> $\Delta E_p [\text{mV}]$ <table> <tr> <td>1 h, 10 °C/min</td> <td>170.9 ± 10.6</td> </tr> <tr> <td>3 h, 10 °C/min</td> <td>159.5 ± 2.80</td> </tr> <tr> <td>5 h, 10 °C/min</td> <td>161.7 ± 11.7</td> </tr> <tr> <td>1 h, 50 °C/min</td> <td>173.3 ± 6.50</td> </tr> <tr> <td>3 h, 50 °C/min</td> <td>157.9 ± 10.2</td> </tr> <tr> <td>5 h, 50 °C/min</td> <td>153.0 ± 11.0</td> </tr> </table>	1 h, 10 °C/min	170.9 ± 10.6	3 h, 10 °C/min	159.5 ± 2.80	5 h, 10 °C/min	161.7 ± 11.7	1 h, 50 °C/min	173.3 ± 6.50	3 h, 50 °C/min	157.9 ± 10.2	5 h, 50 °C/min	153.0 ± 11.0																																				
1 h, 10 °C/min	170.9 ± 10.6																																																	
3 h, 10 °C/min	159.5 ± 2.80																																																	
5 h, 10 °C/min	161.7 ± 11.7																																																	
1 h, 50 °C/min	173.3 ± 6.50																																																	
3 h, 50 °C/min	157.9 ± 10.2																																																	
5 h, 50 °C/min	153.0 ± 11.0																																																	
[16]	<p>Resistividad a diferentes configuraciones:</p> <p>*$\frac{d}{dt}T = 5$ [°C/min] y Q = 6 [l/min]*</p> <table> <tr> <td>T_{max} [°C]</td> <td>R [mΩ/cm]</td> </tr> <tr> <td>600</td> <td>79816.81</td> </tr> <tr> <td>700</td> <td>3909.501</td> </tr> <tr> <td>800</td> <td>89.332</td> </tr> <tr> <td>900</td> <td>36.973</td> </tr> </table> <p>*$T_{max} = 900$ [°C] y Q = 6 [l/min]*</p> <table> <tr> <td>$\frac{d}{dt}T$ [°C/min]</td> <td>R [mΩ/cm]</td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>39.96</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>36.973</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>37.806</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>37.546</td> </tr> </table> <p>*$T_{max} = 900$ [°C] y $\frac{d}{dt}T = 5$ [°C/min]*</p> <table> <tr> <td>Q [l/min]</td> <td>R [mΩ/cm]</td> </tr> <tr> <td>4.5</td> <td>499.28</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>36.973</td> </tr> <tr> <td>7.5</td> <td>54.896</td> </tr> </table>	T_{max} [°C]	R [mΩ/cm]	600	79816.81	700	3909.501	800	89.332	900	36.973	$\frac{d}{dt}T$ [°C/min]	R [mΩ/cm]	2.5	39.96	5	36.973	10	37.806	20	37.546	Q [l/min]	R [mΩ/cm]	4.5	499.28	6	36.973	7.5	54.896	<p>Diferencia en los potenciales pico ΔE_p para 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ en 0.5 M KCl diluido en agua desionizada a barrido de 25 [mV/s]:</p> <p>*$\frac{d}{dt}T = 5$ [°C/min] y Q = 6 [l/min]*</p> <table> <tr> <td>T_{max} [°C]</td> <td>ΔE_p [mV]</td> </tr> <tr> <td>900</td> <td>133</td> </tr> </table> <p>*$T_{max} = 900$ [°C] y Q = 6 [l/min]*</p> <table> <tr> <td>$\frac{d}{dt}T$ [°C/min]</td> <td>ΔE_p [mV]</td> </tr> <tr> <td>2.5</td> <td>98</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>133</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>122</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>124</td> </tr> </table> <p>*$T_{max} = 900$ [°C] y $\frac{d}{dt}T = 5$ [°C/min]*</p> <table> <tr> <td>Q [l/min]</td> <td>ΔE_p [mV]</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>133</td> </tr> <tr> <td>7.5</td> <td>177</td> </tr> </table>	T_{max} [°C]	ΔE_p [mV]	900	133	$\frac{d}{dt}T$ [°C/min]	ΔE_p [mV]	2.5	98	5	133	10	122	20	124	Q [l/min]	ΔE_p [mV]	5	133	7.5	177
T_{max} [°C]	R [mΩ/cm]																																																	
600	79816.81																																																	
700	3909.501																																																	
800	89.332																																																	
900	36.973																																																	
$\frac{d}{dt}T$ [°C/min]	R [mΩ/cm]																																																	
2.5	39.96																																																	
5	36.973																																																	
10	37.806																																																	
20	37.546																																																	
Q [l/min]	R [mΩ/cm]																																																	
4.5	499.28																																																	
6	36.973																																																	
7.5	54.896																																																	
T_{max} [°C]	ΔE_p [mV]																																																	
900	133																																																	
$\frac{d}{dt}T$ [°C/min]	ΔE_p [mV]																																																	
2.5	98																																																	
5	133																																																	
10	122																																																	
20	124																																																	
Q [l/min]	ΔE_p [mV]																																																	
5	133																																																	
7.5	177																																																	
[22]	<p>Resistividad promedio de las muestras pirolizadas:</p> <table> <tr> <td>Precursor</td> <td>R [mΩ]</td> </tr> <tr> <td>SU-8</td> <td>1.412 ± 0.011</td> </tr> </table>	Precursor	R [mΩ]	SU-8	1.412 ± 0.011	Sin caracterizar																																												
Precursor	R [mΩ]																																																	
SU-8	1.412 ± 0.011																																																	

(a) Valores aproximados obtenidos de las gráficas.

Tabla B.5: Caracterización de las propiedades mecánicas del carbono pirolítico.

Referencia	Adhesión al sustrato		Dureza	Módulo de Young
[21]	Muestra	Adhesión efectiva a	Sin caracterizar	Sin caracterizar
	SU-8 (1 °C/min)	Si y Sílica Fundida		
	SU-8 (5 °C/min)	Si		
	PI (1 °C/min)	Si y Sílica Fundida		
	PI (5 °C/min)	Si		
	SU-8* (5 °C/min)	-		
PI* (5 °C/min)	Si y Sílica Fundida			

Referencia	Adhesión al sustrato	Dureza			Módulo de Young					
[9]	Sin caracterizar	Dureza [GPa] a diferentes temperaturas^(a):			Módulo de Young [GPa] a diferentes temperaturas^(a):					
		T_{max} [°C]	SU-8 2	AZ 5214	AZ 9260	T_{max} [°C]	SU-8 2	AZ 5214	AZ 9260	
		600	2.0	2.4	2.3	600	31.4	32.4	16.5	
		700	3.4	3.3	3.6	700	44.7	38.2	27.3	
		800	4.6	3.9	4.4	800	53.8	44.7	33.2	
		900	4.8	5.7	4.2	900	53.9	55.4	30.7	
		1000	2.9	4.5	3.8	1000	42.2	49.1	28.0	
[22]	Prueba de raspado (prepirólisis):	Carga crítica [N] para causar delaminación de la película desde el sustrato^(a) (pre y pospirólisis):			Sin caracterizar					
	Muestra	Adhesión [MPa]		Sílica Fundida				Pre	Post	
	SU-8 2035	61		SU-8 2035				3.6 ± 0.1	6.3 ± 1.2	
	SU-8 3035	80		SU-8 3035				4.0 ± 0.2	4.5 ± 0.5	
	Adhesión (pospirólisis):							Si		
	Muestra	Adhesión efectiva a		SU-8 2035				4.4 ± 0.3	4.5 ± 0.1	
SU-8 2035	-		SU-8 3035	3.6 ± 0.2	3.6 ± 0.4					
SU-8 3035	Sílica Fundida									

^(a) Valores aproximados obtenidos de las gráficas

Dureza y resistencia a la falla

En el presente apéndice se describen dos propiedades mecánicas que, si bien son mencionadas durante el cuerpo de este trabajo, no forman parte de los objetivos particulares del mismo en la caracterización del carbono pirolítico sintetizado. Las propiedades mecánicas en cuestión son: la dureza y la resistencia a la falla; de tal modo que este apéndice es presentado para brindarle al lector un mayor contexto de estos conceptos.

Dureza

La dureza, aunque tiene múltiples significados y definiciones según el campo de estudio, en ingeniería de materiales es una propiedad que indica la resistencia local de un material a ser deformado plásticamente por penetración de un segundo material [32]. La dureza no es una propiedad fundamental de los materiales, sino una propiedad compuesta que comprende al módulo de Young, el esfuerzo de cedencia y resistencia a la falla, entre otras más, razón por la cual en la literatura se encuentran tablas de conversión de propiedades a partir de la dureza [70], además de emplear esta propiedad como un parámetro de inspección para asegurar características deseadas de un material.

El valor de la dureza de un material depende de la prueba estandarizada que se haya empleado para su mediación, por lo que al reportar el valor de dureza de un material es necesario dejar claro la prueba utilizada para su medición. Usualmente estas pruebas son las denominadas dureza 'Brinell', 'Rockwell' y 'Vickers'; cada una con su respectiva metodología, así como ventajas y desventajas con respecto a las otras dos, sin embargo, las tres consisten en dejar una huella en el material al haberlo penetrado con un segundo material, denominado indentador, a una determinada profundidad. Las primeras dos pruebas mencionadas, la Brinell y Rockwell, son clasificadas como pruebas de macrodureza, pues la huella dejada es del orden de milímetros, por lo que la muestra a ensayar debe ser de un tamaño considerable. Por su parte, la prueba Vickers puede utilizarse como una prueba de macro o microdureza, es decir, la huella dejada puede ser del orden de los micrómetros hasta los milímetros y por tanto, posiblemente requiera de un microscopio para su medición, volviéndola mejor opción para materiales con

una dureza considerablemente alta, materiales con una dureza no homogénea en toda su superficie o en materiales de recubrimiento [32]. Es de resaltar que, para el caso de películas delgadas depositadas sobre un sustrato, la profundidad de penetración debe ser menor que el 10% del espesor de la película, ya que, como se verá en la descripción de la técnica de nanoindentación, a mayores profundidades puede manifestarse el efecto del sustrato en la medición.

La obtención del valor de dureza de un material mediante la prueba Brinell HB , o simplemente dureza Brinell, se realiza a partir de un indentador de acero con forma esférica que penetra la superficie del material, resultado de una carga aplicada constante por un tiempo determinado t [s] (10-15 de no especificarse lo contrario). La dureza Brinell se obtiene de dividir la carga aplicada por el indentador entre la superficie real de la huella dejada en el material:

$$HB = \frac{2P}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} \quad (\text{C.1})$$

donde

P : carga que ejerce el indentador sobre el material [$kg f$];

D : diámetro del indentador [mm];

d : diámetro de la huella en el material [mm];

Finalmente, al reportar la dureza de un material, la notación empleada consiste en expresar el valor resultante de la ecuación C.1, seguido del indicador de dureza Brinell "HB" más los indicadores de la configuración de la prueba $D/P/t$. Por ejemplo, de obtener una dureza Brinell de 300 empleando un indentador de 1 mm de diámetro que aplica una carga de 40 kgf durante 20 s, la notación sería: 300 HB 1/40/20.

Para la determinación de la dureza Rockwell HR, el indentador empleado tanto puede ser de algún metal con forma esférica y diámetro D , o de diamante con forma cónica con un ángulo de 120° y punta esférica de 0.2 mm de radio. El indentador penetra al material aplicando una carga menor a 10 kgf, manteniendo la carga hasta que se consigue una profundidad constante de penetración h_1 . Posteriormente, la carga aplicada por el indentador aumenta de manera gradual, usualmente hasta 60, 100 o 150 kgf [70], hasta conseguir una profundidad de penetración constante h_2 . Por último, se disminuye la carga aplicada por el indentador hasta llegar a la carga inicial (< 10 kgf) y se mantiene hasta obtener una profundidad constante h_3 . La dureza Rockwell se obtiene a partir de la diferencia de profundidades $h_3 - h_1$, como se muestra a continuación:

$$HR = N - \frac{\Delta h}{S} \quad (\text{C.2})$$

donde

N y S : constantes que dependen del material y forma del indentador;

Δh : diferencia entre la profundidad final e inicial de la prueba [mm];

La notación empleada para la dureza Rockwell se expresa como el valor de dureza (ec. C.2), seguido del indicador de dureza Rockwell "HR" más los indicadores de la configuración de la prueba $D/P/t$. Por ejemplo, de obtener una dureza Rockwell de 80 y una escala de 30 para las condiciones del indentador (valores de las constantes N y S), la notación sería: 70 HR 30 NS.

La dureza Vickers es semejante a la metodología de la prueba Brinell. Las diferencias radican en la forma y material del indentador y en la magnitud de las cargas aplicadas. El indentador es de diamante y con forma de pirámide con base cuadrada, formando un ángulo en su vértice de 136° . Por su parte, las cargas aplicadas en el material no son tan elevadas, rondando entre 1 y 120 kgf [70]. El valor de dureza Vickers se calcula a partir de la ecuación C.3.

$$HV = \frac{P}{0.5393d^2} \quad (C.3)$$

donde

P : carga que ejerce el indentador sobre el material [kgf];

d : diagonal de la huella en el material [mm];

La notación para reportar la dureza Vickers consiste en expresar el valor resultante de la ecuación C.3, seguido del indicador de dureza Vickers "HV" más los indicadores de la configuración de la prueba P/t . Por ejemplo, de obtener una dureza Vickers de 0.2 aplicando una carga de 0.1 kgf durante 20 s, la notación sería: 0.2 HV 0.1/20.

Resistencia a la falla

Existen diferencias en los mecanismos de falla de los materiales frágiles y dúctiles. Los materiales dúctiles pueden soportar deformaciones relativamente grandes sin fallar, ya que la propagación de fracturas se ve atenuada por la deformación plástica. En cambio, la resistencia de un material frágil está determinada por el tamaño y distribución de sus imperfecciones estructurales, dependiendo de la probabilidad de que exista una imperfección de tamaño crítico para cierto nivel de esfuerzo [71]. Resulta natural entonces pensar que mientras más grande sea un material frágil, hay una mayor probabilidad de encontrar una imperfección crítica que disminuya su resistencia. En consecuencia de este mecanismo de falla, está la dificultad de conseguir una pequeña deformación plástica sin que el material se haya fracturado antes en un ensayo de tracción o flexión. Como ejemplo de este comportamiento, en la figura C.1 se muestra el comportamiento típico de dos materiales frágiles, los cuales se fracturan ante una deformación contenida en la región elástica.

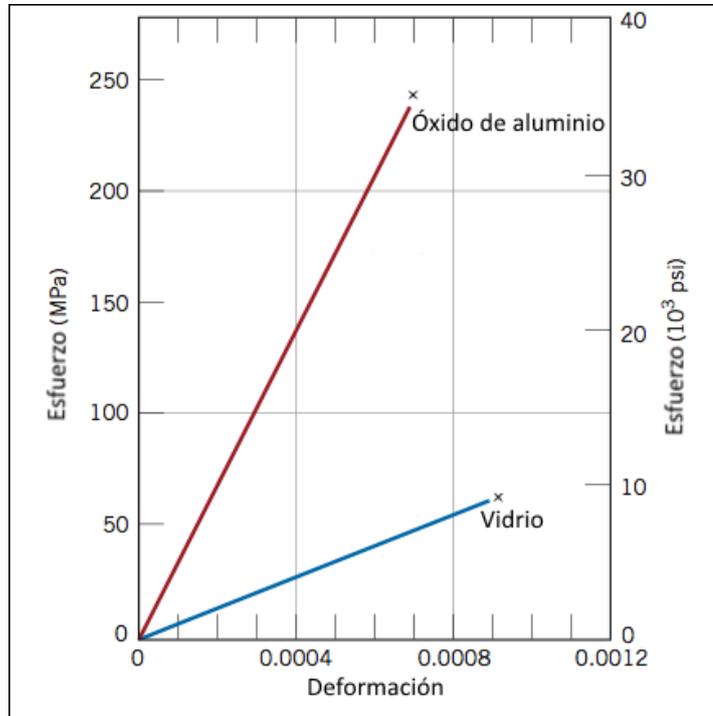


Figura C.1: Diagramas esfuerzo-deformación típicos de dos materiales frágiles: óxido de aluminio y vidrio. La fractura de ambos materiales ocurre antes de alcanzar sus respectivos esfuerzos de cedencia. La deformación está contenida en la región elástica de cada material. Imagen tomada de la literatura [72].

La resistencia a la falla de un material frágil se puede cuantificar haciendo uso de un método estadístico. Al realizar un diagrama de frecuencias de falla ante un esfuerzo aplicado, se observa que la resistencia de estos materiales obedece a una distribución de Weibull y no a una distribución normal como los materiales dúctiles [15], como se aprecia en la figura C.2. A partir de este comportamiento, se puede derivar una expresión para calcular la probabilidad de que un material que ocupa un volumen fijo V_0 no falle ante un cierto esfuerzo σ . Dicha expresión es enunciada en la ecuación C.4.

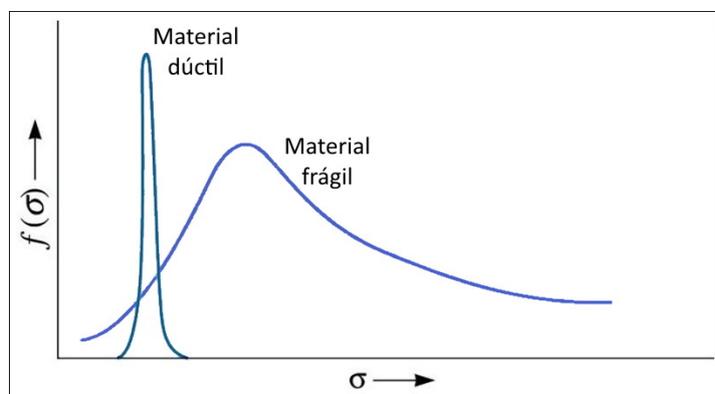


Figura C.2: Diagramas de frecuencia de fractura ante un valor de esfuerzo para materiales dúctiles y frágiles. Los materiales dúctiles siguen una distribución normal, mientras que los materiales frágiles una distribución de Weibull. Imagen adaptada de la literatura [15].

$$P(\sigma) = \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (\text{C.4})$$

donde

σ_0 : parámetro que depende del tamaño y forma de la muestra a ensayar y que corresponde a un valor con probabilidad de 0.37 de no fallar;

m : módulo de Weibull en la distribución de resistencia ante esfuerzos;

Interpretando al módulo de Weibull, este es una medida de la variabilidad de la resistencia del material, cuyos valores pueden ir desde cero hasta infinito y, mientras mayor sea su valor, mayor es la confiabilidad del material [15]. Es de mencionar que es igualmente posible calcular la probabilidad de fractura de un volumen específico de cierto material para un cierto valor de esfuerzo. Esto se consigue al obtener el complemento de la probabilidad de resistencia (ec. C.4).

Códigos Matlab (R2021b)

D.1. Morfología geométrica

```
1 %% /Morfología geométrica/
2 clear
3 close all
4 format short eng
5 %% /Importación de los perfiles de altura en el centro de las muestras (.xlsx)/
6 for i=1:2
7     archivo=strcat('rugosidad',num2str(i),'.xlsx'); %Nombre de los archivos...
8     % rusosidad(i).xlsx
9     file=char(archivo); %Nombre de los archivos como variable tipo 'char'
10    A=readcell(file); %Lectura de los archivos
11    x{i,1}=A(13:end,1); %Cell array con coordenadas 'x' [um]
12    x{i,1}=cell2mat(x{i,1}); %Conversión del cell array de tipo 'cell' a 'mat'
13    y{i,1}=A(13:end,2); %Cell array con coordenadas 'y' [um]
14    y{i,1}=cell2mat(y{i,1}); %Conversión del cell array de tipo 'cell' a 'mat'
15 end
16 %% /Obtención de la rugosidad RMS y distancia promedio entre picos/
17 for i=1:2
18     roughness(i,1)=std(y{i,1}); %Rugosidad como la desv std del...
19     % perfil de altura [um]
20     [~,pos]= findpeaks(y{i,1}); %Posición de los picos del perfil del...
21     % perfil de altura [um]
22     peak_distance(i,1)=mean(diff(x{i,1}(pos))); %Distancia promedio entre...
23     % picos [um]
24 end
25 %% /Importación de los perfiles de altura en el borde de las muestras (.xlsx) (medición 1)/
```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
26 %Los perfiles de altura en los bordes de las muestras presentan una discontinuidad. El perfil
   ↪ está dividido en dos partes: La parte 1 corresponde con la superficie del sustrato y se ubica
   ↪ antes de la discontinuidad, y la parte dos corresponde con la superficie del carbono
   ↪ pirolítico y se ubica después de la discontinuidad.
27 A=readcell('altura1.xlsx'); %Lectura del archivo altura1.xlsx
28 x1=A(2:318,1); %Cell array con coordenadas 'x' [um] (parte 1)
29 x1=cell2mat(x1); %Conversión del cell array 'x1' de tipo 'cell' a 'mat'
30 y1=A(2:318,2); %Cell array con coordenadas 'y' [um] (parte 1)
31 y1=cell2mat(y1); %Conversión del cell array 'y1' de tipo 'cell' a 'mat'
32 x2=A(334:end,1); %Cell array con coordenadas 'x' [um] (parte 2)
33 x2=cell2mat(x2); %Conversión del cell array 'x2' de tipo 'cell' a 'mat'
34 y2=A(334:end,2); %Cell array con coordenadas 'y' [um] (parte 2)
35 y2=cell2mat(y2); %Conversión del cell array 'y2' de tipo 'cell' a 'mat'
36 %Gráfica de ambas partes del perfil (sin calibrar)
37 plot(x1,y1)
38 hold on
39 plot(x2,y2)
40 hold off
41 %% |Corrección del offset en el perfil de altura y de la pendiente existente (medición 1)|
42 slope=fit(x1,y1,'poly1'); %Ajuste de la primera parte del perfil a un...
43 % polinomio de primer orden
44 %Gráfica de ambas partes del perfil (pos-calibración)
45 plot(x1,y1)
46 hold on
47 plot(x2,y2)
48 hold off
49 y1=y1-slope.p1.*x1-slope.p2; %Sustracción de la pendiente ...
50 % en la parte 1 del perfil (calibración)
51 y2=y2-slope.p1.*x2-slope.p2; %Sustracción de la pendiente ...
52 % en la parte 2 del perfil (calibración)
53 datax=zeros(numel(x1)+numel(x2),1); %Array para almacenar las coordenadas...
54 % 'x' de ambos perfiles
55 datay=zeros(numel(y1)+numel(y2),1); %Array para almacenar las coordenadas...
56 % 'y' de ambos perfiles
57 %Array con coordenadas 'x' (x1 U x2)
58 datax(1:numel(x1))=x1;
59 datax(numel(x1)+1:end)=x2;
60 %Array con coordenadas 'y' (y1 U y2)
61 datay(1:numel(y1))=y1;
62 datay(numel(y1)+1:end)=y2;
63 plot(datax,datay)
```

```

64 t(1,1)=mean(y2); %Altura/espesor promedio de la película de carbono [um]
65 [h_max(1,1),pos]= max(datay); %Altura del meñisco en el borde [um]

66 %% |Importación de los perfiles de altura en el borde de las muestras (.xlsx) (medición 2)|

77 %% |Corrección del offset en el perfil de altura y de la pendiente existente (medición 2)|

91 %% |Espesor|
92 fprintf('Espesor promedio = %d +- %d [um]',mean(t),std(t))
93 %% |Tamaño de los meñiscos|
94 fprintf('Altura de los meñiscos = %d +- %d [um]',mean(h_max),std(h_max))
95 %% |Contracción Vertical|
96 CV=(35-t)./35;
97 fprintf('Contracción vertical = %d +- %d [U.A.]',mean(CV),std(CV))
98 %% |Rugosidad promedio|
99 fprintf('Rugosidad = %d +- %d [um]',mean(roughness),std(roughness))
100 %% |Distancia promedio entre picos|
101 fprintf('A_R = %d +- %d [um]',mean(peak_distance),std(peak_distance))

```

D.2. Ángulo de orientación

```

1 %% |Ángulo de orientación|
2 close all
3 clear
4 format short eng
5 %% |Importación y preparación de la imagen TEM|
6 grayImage = imread('imagenname.png'); % lectura de la imagen RGB
7 [rows, columns, ~] = size(grayImage); %obtención de la altura y anchura de la imagen [px]
8 imagesize=min([rows,columns]); % definición del tamaño de las imágenes resultantes
9 grayImage=imcrop(grayImage,[1 1 imagesize imagesize]); %recorte mínimo para obtener una imagen
↪ cuadrada
10 grayImage = rgb2gray(grayImage); % array de la conversión de la imagen RGB a escala de grises (8
↪ bits)
11 imshow(grayImage) % muestra de la imagen de 8 bits
12 %% |Generación de la imagen del espacio recíproco|
13 frequencyImage = fftshift(fft2(grayImage)); % array de la aplicación de la transformada de
↪ Fourier a 'grayImage'
14 amplitudeImage = log(abs(frequencyImage)); % array de la amplitud de 'frequencyImage'
15 Ifft2=uint8(255*mat2gray(amplitudeImage)); % conversión del arreglo 'amplitudeImage' a imagen de 8
↪ bits
16 imshow(Ifft2) % muestra de la imagen del espacio recíproco

```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
17 %% /Definición de la región de análisis para la medición del ángulo de orientación/
18 centro=round(imagesize/2); % ubicación del píxel central de la imagen resultante
19 amplitudImage(centro-10:centro+9,centro-10:centro+9) = 0; % asignación del valor 0 (color negro)
    ↪ en las posiciones correspondientes con los píxeles centrales de su imagen asociada
20 Ifft=uint8(255*mat2gray(amplitudImage)); % conversión del arreglo 'amplitudImage' (redefinido) a
    ↪ imagen de 8 bits
21 se = strel('disk',10); % definición de una vecindad de píxeles con forma circular con un radio
    ↪ de 10 píxeles del píxel origen
22 Ifftc=imclose(Ifft,se); % aplicación del operador morfológico de cerradura a la imagen 'Ifft' a
    ↪ través del elemento 'se'
23 imshow(Ifftc) % muestra de la imagen 'Ifftc'
24 [Max,imax]=max(Ifftc(:)); %obtención del número (posición) y valor del píxel más intenso en
    ↪ 'Ifftc'
25 y1=mod(imax,imagesize); % coordenada 'y' del píxel más intenso
26 x1=fix(imax/imagesize); % coordenada 'x' del píxel más intenso
27 r= round(sqrt((x1-centro)^2+(y1-centro)^2)); % distancia del centro de la imagen al píxel más
    ↪ intenso
28 e=40; % anchura de la región de análisis con forma de disco
29 deltath=pi/1800; % definición del diferencial del ángulo con el que se realizará un barrido
    ↪ discreto (ángulo azimutal)
30 % definición de las circunferencias interna y externa que delimitan la región de análisis
31 ctri=1;
32     for i = 0:deltath:2*pi-deltath
33         ImageCircsInt( ctri,1)=(r-e/2)*cos(i);
34         ImageCircsInt( ctri,1)=round(ImageCircsInt( ctri,1));
35         ImageCircsInt( ctri,2)=(r-e/2)*sin(i);
36         ImageCircsInt( ctri,2)=round(ImageCircsInt( ctri,2));
37         ctri=ctri+1;
38     end
39 % conversión de la imagen del espacio recíproco a RGB
40 [X, map] = gray2ind(Ifft2, 64);
41 RGB = ind2rgb(X,map);
42 % colocación de las circunferencias (amarillas) que delimitan la región de análisis
43 % sobre la imagen RGB
44 for i=1:3600
45     RGB(centro+ImageCircsInt(i,1),centro+ImageCircsInt( i,2),:)= [1,1,0];
46 end
47 ctri=1;
48 for i = 0:deltath:2*pi-deltath
49     ImageCircsExt( ctri,1)=(r+e/2-1)*cos(i);
50     ImageCircsExt( ctri,1)=round( ImageCircsExt( ctri,1));
```

```

51     ImageCircsExt( ctri,2)=(r+e/2-1)*sin(i);
52     ImageCircsExt( ctri,2)=round( ImageCircsExt( ctri,2));
53     ctri=ctri+1;
54 end
55 for i=1:3600
56     RGB(centro+ImageCircsExt(i,1),centro+ImageCircsExt( i,2),:)= [1,1,0];
57 end
58 RGB(x1,y1,:)= [1,1,0];
59 imshow(RGB) % muestra de la imagen del espacio recíproco con región de análisis delimitada
60 %% Obtención de los valores de intensidad de los píxeles como función del ángulo azimutal/
61 barridox(1:3600)=0; % array vacío para almacenar las coordenadas 'x' que definen la región de
    ↪ análisis
62 barridoy(1:3600)=0; % array vacío para almacenar las coordenadas 'y' que definen la región de
    ↪ análisis
63 Theta(1:3600)=0; % array vacío para almacenar el valor del ángulo azimutal
64 I=zeros(3600,e); % array vacío para almacenar los valores de los píxeles contenidos en la región
    ↪ de análisis definidos por el ángulo azimutal
65 % Obtención de 'I' como función de 'Theta'
66 ctrj=1;
67 for j=-e/2:e/2-1
68     ctri=1;
69     for i = 0:deltath:2*pi-deltath
70         barridox(ctri)=(r+j)*cos(i);
71         barridox=round(barridox);
72         barridoy(ctri)=(r+j)*sin(i);
73         barridoy=round(barridoy);
74         X(ctri)=centro+barridox(ctri);
75         Y(ctri)=centro+barridoy(ctri);
76         Theta(ctri)=i*180/pi;
77         I(ctri,ctrj)=Ifft(X(ctri),Y(ctri));
78         ctri=ctri+1;
79     end
80     ctrj=ctrj+1;
81 end
82 I=mean(I'); % 'I' definido como el valor promedio en cada valor del ángulo azimutal
83 % Normalizado del arreglo de intensidades 'I'
84 Imin=min(I);
85 I=I-Imin;
86 Imax=max(I);
87 I=I./Imax;
88 % Gráfica 'I' vs 'Theta'

```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
89 plot(Theta,I,"b .")
90 xlim([0 360])
91 %% Ajuste a curvas Gaussianas
92 % ajuste a dos curvas gaussianas; el ajuste se realizara repetidamente hasta
93 % que se cumpla que  $I(0^\circ)=I(360^\circ)$ 
94 for j = 1:3600
95     for i = 1:numel(Theta)
96         Theta(i)=Theta(i)+(360-j.*0.1);
97         if Theta(i)>=360
98             Theta(i)=Theta(i)-360;
99         end
100     end
101     %Código para ajustar a curvas Gaussianas
102     X=Theta;
103     Y=I;
104     tbl = table(X', Y'); %Conversión de los datos de tipo array a table
105     tbl=sortrows(tbl);
106     modelfun = @(b,x) b(1) + b(2) * exp(-(x(:, 1) - b(3)).^2/b(4)) + b(5) *...
107         exp(-(x(:, 1) - b(6)).^2/b(7)); %Expresión a la cual ajustar 'tbl'
108     beta0 = [0,1, 90,4000, 1, 270,4000]; %Valores iniciales aproximados de los parámetros de
↪ ajuste b(i)
109     mdl = fitnlm(tbl, modelfun, beta0); %Ajuste de 'tbl'
110     coefficients = mdl.Coefficients{:, 'Estimate'}; %Array con los parámetros de ajuste
111     yFitted = coefficients(1) + coefficients(2) * exp(-(X - coefficients(3)).^2 /...
112         coefficients(4)) + coefficients(5) * exp(-(X - coefficients(6)).^2 /...
113         coefficients(7)); %Array con las abscisas ajustadas a dos Gaussianas
114     [X,dum]=sort(X);
115     yFitted=yFitted(dum);
116     if yFitted(1)==yFitted(end) || abs(yFitted(1)-yFitted(end))<0.001
117         break
118     end
119 end
120 %Gráfica de datos y ajuste
121 plot(Theta,I,"b .")
122 xlim([0 360])
123 hold on
124 plot(X, yFitted, 'r-', 'LineWidth', 2);
125 hold off
126 grid on
127 grid minor
128 legend1=legend({'Intensidad (data)', 'Ajuste'});
```

```

129 set(legend1,...
130     'Position',[0.633995160898048 0.155 0.249999995797109 0.136904758356866]);
131 title('Distribución de intensidad vs Ángulo azimutal');
132 xlabel('\theta [°]','FontWeight','bold')
133 ylabel('Intensidad normalizada [U.A.]','FontWeight','bold')
134 latex_fig(10, 3.25, 1.75)
135 %% Resultados
136 sigma=zeros(1,2);
137 sigma(1)=sqrt(coefficients(4)/2)
138 sigma(2)=sqrt(coefficients(7)/2)
139 FWHM=2.35482*sigma
140 OA=(FWHM(1)+FWHM(2))/2
141 if OA<=50
142     fprintf('Carbono altamente orientado; OA = %f [°]',OA);
143 end
144 if OA>50 && OA<=80
145     fprintf('Carbono medianamente orientado; OA = %f [°]',OA);
146 end
147 if OA>80
148     fprintf('Carbono levemente orientado; OA = %f [°]',OA);
149 end

```

D.3. Esfuerzos residuales

```

1 %% |Esfurzos residuales|
2 clear
3 close all
4 format short eng
5 %% |Propiedades y datos geométricos del sustrato (fused silica) y la película (carbono
  ↳ pirolítico)|
6 t_s=0.5*10.^(-3); %Espesor del sustrato [m]
7 t_f=3.2721*10.^(-6); %Espesor de la película [m]
8 n_s=0.16; %Razón de Poisson del sustrato [U.A.]
9 E_s=74.03E9; %Módulo de Young del sustrato [Pa]
10 %% Importación de los perfiles de altura en las superficies de los sustratos (.xlsx)
11 for i=1:2
12     archivo=strcat('curva',num2str(i),'.xlsx'); %Nombre de los archivos curva(i).xlsx
13     file=char(archivo); %Nombre de los archivos como variable tipo 'char'
14     A=readcell(file); %Lectura de los archivos

```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
15     XY{i,1}(:,1)=A(2:end,1); %Cell array con tablas (x,y) en cada celda; añadido del array 'x'
↪ [um]
16     XY{i,1}(:,2)=A(2:end,2); %Cell array con tablas (x,y) en cada celda; añadido del array 'y'
↪ [um]
17     XY{i,1}=cell2mat(XY{i,1}); %Conversión del cell array 'XY' de tipo 'cell' a 'mat'
18     end
19     %% /Mediciones de curvatura/
20     for i=1:2
21         circlefit=CircleFitByTaubin(XY{i,1}) %Ajuste a circunferencia de las tablas 'XY'
22         yfit{i,1}=sqrt(circlefit(1,3).^2-(XY{i,1}(:,1)-circlefit(1,1)).^2)+circlefit(1,2);
↪ %Coordenadas en 'y' de la curva ajustada [um]
23         radio(i,1)=circlefit(1,3); %Radio de la circunferencia ajustada [um]
24     end
25     %% /Gráficas/
26     for i=1:2
27         plot(XY{i,1}(:,1),XY{i,1}(:,2),'b','LineWidth',1.25)
28         hold on
29         plot(XY{i,1}(:,1),yfit{i,1},'r','LineWidth',1.25)
30         hold off
31         xlim([0 2720])
32         ylim([-0.0159 0.0659])
33         grid on
34         grid minor
35         legend1=legend({'Perfil (data)', 'Ajuste'});
36         set(legend1,...
37             'Position',[0.655 0.155 0.249999995797109 0.136904758356866],...
38             'color','none');
39         title('Análisis de curvatura')
40         xlabel('L [μm]', 'FontWeight', 'bold')
41         ylabel('Z [μm]', 'FontWeight', 'bold')
42     end
43     %% /Cálculo de los esfuerzos residuales/
44     kappa=radio.*10.^(-6)-0.25.*10.^(-3) %Radio de curvatura en el eje neutro del sustrato [m]
45     Esf=(E_s.*t_s.^2)./(6.*(1-n_s.^2).*t_f.*kappa) %Esfuerzos residuales [Pa]
46     %% /Resultados/
47     fprintf('Radio de curvatura en el eje neutro = %f +- %f [m]', mean(kappa), std(kappa))
48     fprintf('Esfuerzos residuales = %f +- %f [MPa]', mean(Esf)./1E6, std(Esf)./1E6)
```

D.4. Excitación por impulso

Excitación por impulso en sustrato de sílica fundida

```

1  %% |Excitación por impulso en sustrato de fused silica|
2  clear
3  close all
4  format short eng
5  %% |Parámetros de grabación|
6  Fs=44100; %Frecuencia de muestreo de las grabaciones [Hz]
7  nimp=8; %Número de impactos por muestra
8  nsamples=2; %Número de muestras ensayadas
9  %% |Parámetros morfológicos de las muestras ensayadas|
10 L=50.8e-3; %Longitud [m]
11 ts=0.5e-3; %Espesor del sustrato [m]
12 Rho_s=2200; %Densidad del sustrato [kg/m^3]
13 T=1+6.585*(ts/L)^2; %Factor de corrección de torsión
14 %% |Importación de los archivos de audio .wav|
15 Rec={}; %Cell array vacío para almacenar las grabaciones de audio
16 %Rec{i,j}= grabación del impacto i de la muestra j
17 Rec_iso={}; %Cell array para almacenar las grabaciones de audio desde 0.25 [s]...
18 % antes del impacto
19 t={}; %Cell array vacío para almacenar los valores de tiempo [s] asociados a...
20 % cada grabación
21 t_iso={}; %Cell array vacío para almacenar los valores de tiempo [s] asociados a...
22 % cada grabación desde 0.25 [s] antes del impacto
23 for i=1:nsamples
24     for j=1:nimp
25         archivo=strcat('FusedSilica',num2str(i),{' '},num2str(j),'-Audio.wav');
26         file=char(archivo(1,1));
27         [Rec{j,i},Fs]=audioread(file);
28         n=numel(Rec{j,i});
29         t{j,i}=(0:n-1)/Fs;
30         [~,i_max]=max(Rec{j,i});
31         Rec_iso{j,i}=Rec{j,i}(i_max-11025:end);
32         n_iso=numel(Rec_iso{j,i});
33         t_iso{j,i}=(0:n_iso-1)/Fs;
34     end
35 end
36 %% |Aplicación de la función FFT a los archivos de audio|
37 f={}; %Cell array vacío para almacenar los valores de frecuencia [Hz] asociados...

```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
38 % a cada grabación
39 RecFFT={}; %Cell array vacío para almacenar la transformada de Fourier de la señal...
40 % de audio original
41 for i=1:nsamples
42     for j=1:nimp
43         RecFFT{j,i}=fftshift(floor(abs(fft(Rec{j,i})))));
44         n=numel(Rec{j,i});
45         f{j,i}=(-n/2:n/2-1)*(Fs/n);
46     end
47 end
48 %% |Obtención de la frecuencia fundamental (amortiguada) de cada muestra|
49 Fr={}; %Cell array vacío para almacenar las frecuencias de resonancia amortiguadas
50 Fn=[]; %Array vacío para almacenar las frecuencias de resonancia amortiguadas del primer modo de
    ↪ vibración (fundamental amortiguada)
51 Fn_prom=[]; %Array vacío para almacenar el promedio las frecuencias de resonancia amortiguadas
    ↪ del primer modo de vibración (fundamental amortiguada)
52 Fn_std=[]; %Array vacío para almacenar la desv std de las frecuencias de resonancia amortiguadas
    ↪ del primer modo de vibración (fundamental amortiguada)
53 for i=1:nsamples
54     for j=1:nimp
55         [~,Fr{j,i}]=findpeaks(RecFFT{j,i},f{j,i},'MinPeakHeight',100);
56         indeseiredrange = Fr{j,i} > 1132 & Fr{j,i} < 1161;
57         Fn(j,i)=Fr{j,i}(indeseiredrange);
58     end
59 end
60 Fn_prom=mean(Fn)
61 Fn_std=std(Fn)
62 %% |Cálculo del factor de amortiguamiento y frecuencia fundamental|
63 filtered={}; %Cell array vacío para almacenar las señales de audio filtradas (filtro pasa
    ↪ bandas)
64 exponenciales=[]; %Array vacío para almacenar el argumento b de la función exponencial a*exp{b}
    ↪ que describe a la curva envolvente de la señal filtrada
65 amplitud=[]; %Array vacío para almacenar el valor a de la función exponencial a*exp{b} que
    ↪ describe a la curva envolvente de la señal filtrada
66 positivelocs_time={}; %Array vacío para almacenar los valores positivos de las señales filtradas
    ↪ de audio
67 positivepeaks_time={}; %Array vacío para almacenar los valores de tiempo asociados a los valores
    ↪ positivos de las señales de audio filtradas.
68 damping=[]; %Array vacío para almacenar los factores de amortiguamiento
69 damping_prom=[]; %Array vacío para almacenar el promedio de los factores de amortiguamiento
70 damping_std=[]; %Array vacío para almacenar la desv std de los factores de amortiguamiento
```

```

71     for i=1:nsamples
72         for j=1:nimp
73             filtered{j,i}=bandpass(Rec_iso{j,i}(11025:end), [Fn(j,i)-50,Fn(j,i)+50],Fs);
74             [positivepeaks_time{j,i},positivelocs_time{j,i}]=findpeaks(filtered{j,i}...
75                 , 'MinPeakHeight',0);
76             ajuste=fit(positivelocs_time{j,i}/Fs,positivepeaks_time{j,i},'exp1');
77             exponenciales(j,i)=ajuste.b;
78             amplitud(j,i)=ajuste.a;
79             func= @(x) -1.*x.*Fn(j,i)./(1-x.^2).^0.5-ajuste.b;
80             x0=0;
81             damping(j,i)=fzero(func,x0);
82         end
83     end
84     damping_prom=mean([damping(:,1)' damping(:,2)']);
85     damping_std=std([damping(:,1)' damping(:,2)']);
86     Fn(j,i)=Fn(j,i)./(1-damping(j,i).^2).^0.5
87     %% |Cálculo del módulo de Young de cada muestra|
88     E=zeros(nimp,nsamples); %%Array para almacenar el módulo de Young medido para cada ensayo
89     E_prom=[]; %%Array vacío para almacenar el promedio de los módulos de Young medidos
90     E_std=[]; %%Array vacío para almacenar la desv std de los módulos de Young medidos
91     for i=1:nsamples
92         for j=1:nimp
93             E(j,i)=0.9465*Rho_s*L^4*Fn(j,i)^2*T/ts^2;
94         end
95     end
96     E_prom=mean(E)
97     E_std=std(E)
98     %% |Frecuencia fundamental y módulo de Young promedio de todas las muestras|
99     F_s=mean(Fn_prom');
100    E_s=mean(E_prom');
101    fprintf('Frecuencia fundamental f_1= %f +- %f [Hz]',F_s)
102    fprintf('Módulo de Young promedio= %f [Pa]',E_s)

```

Armónicos flexurales

```

1    %% |Armónicos flexurales|
2    clear
3    close all
4    format long eng
5    %% |Propiedades y datos geométricos del material (fused silica)|
6    E = 74.03*10^9; %%Módulo de Young [GPa]

```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
7 t = 0.5*10^-3; %Mpesor [m]
8 L = 50.8*10^-3; %Longitud [m]
9 nu= 0.16; %Razón de Poisson [U.A.]
10 Tfactor = 1 + 6.585*(t/L)^2; %Factor de corrección T
11 rho = 2200; %Densidad [kg/m^3]
12 freq(1,1) = sqrt((E*t^2)/(0.9465*rho*L^4*Tfactor)); %Frecuencia natural [Hz]
13 r = [t.^2./[12.* L.^2]].^[1/2]; %Término r de la ecuación característica de vibración para ambos
    ↪ extremos libres
14 s = [r.^2.* [2.4 + 2.*nu]].^[1/2]; %Término s de la ecuación característica de vibración para
    ↪ ambos extremos libres
15 %% |Identificación de las regiones de confianza para la ubicación de las raíces|
16 b=[1:1000];
17 b=b';
18 alpha=0.5.* sqrt(-1.*(r.^2 - s.^2) + sqrt((r.^2 - s.^2).^2 + 4./b.^2)); %Término alpha de la
    ↪ ecuación característica de vibración
19 betha=0.5.* sqrt(1.*(r.^2 - s.^2) + sqrt((r.^2 - s.^2).^2 + 4./b.^2)); %Término betha de la
    ↪ ecuación característica de vibración
20 c=b.*((b.*r.*(r^2-s^2)).^2+(3.*r.^2-s.^2))./...
    (sqrt(1-(b.*r.*s).^2)); %Término c de la ecuación característica de vibración
22 aim=2-2.*cosh(alpha.*b).*cos(betha.*b)+c.*...
    sinh(alpha.*b).*sin(betha.*b); %Ecuación característica de vibración para ambos extremos
    ↪ libres
24 aim_sign=sign(aim);
25 j=1;
26 for i=1:999
27     m=aim_sign(i).*aim_sign(i+1);
28     if m==-1
29         root_region(j,1)=i;
30         root_region(j,2)=i+1;
31         j=j+1;
32     end
33 end
34 %% |Algoritmo de la técnica de bisección|
35 %El siguiente ciclo se detiene cuando se ha encontrado la raíz de la expresión 'aim', o cuando la
    ↪ distancia en el intervalo [b_1 b_2] donde se encuentra la raíz es menor que la variable 'tol'
    ↪ o cuando se han realizado 100 iteraciones
36 syms b
37 tol=1E-12;
38 for j=1:6
39     alpha_a(j,1)=subs(0.5.* sqrt(-1.*(r.^2 - s.^2) + ...
40         sqrt((r.^2 - s.^2).^2 + 4./b.^2)),b,root_region(j,1));
```

```

41  betha_a(j,1)=subs(0.5.* sqrt(1.*(r.^2 - s.^2) + ...
42      sqrt((r.^2 - s.^2).^2 + 4./b.^2)),b,root_region(j,1));
43  c_a(j,1)=subs(b.*((b.*r.*(r^2-s^2)).^2+ ...
44      (3.*r.^2-s.^2))./(sqrt(1-(b.*r.*s).^2)),b,...
45      root_region(j,1));
46  aim_a(j,1)=subs(2-2.*cosh(alpha_a(j,1).*b).*...
47      cos(betha_a(j,1).*b)+ ...
48      c_a(j,1).*sinh(alpha_a(j,1).*b).*sin(...
49      betha_a(j,1).*b),b,root_region(j,1));
50  for i=1:100
51      p=(root_region(j,2)+root_region(j,1))./2;
52      alpha_p=subs(0.5.* sqrt(-1.*(r.^2 - s.^2) + ...
53          sqrt((r.^2 - s.^2).^2 + 4./b.^2)),b,p);
54      betha_p=subs(0.5.* sqrt(1.*(r.^2 - s.^2) + ...
55          sqrt((r.^2 - s.^2).^2 + 4./b.^2)),b,p);
56      c_p=subs(b.*((b.*r.*(r^2-s^2)).^2+ ...
57          (3.*r.^2-s.^2))./(sqrt(1-(b.*r.*s).^2))...
58          ,b,p);
59      aim_p=subs(2-2.*cosh(alpha_p.*b).*...
60          cos(betha_p.*b)+c_p.*sinh(alpha_p.*b).*...
61          sin(betha_p.*b),b,p);
62      if (aim_p==0) || ((root_region(j,2)-root_region(j,1))./2 < tol)
63          fprintf(['raiz %d encontrada en la iteración %d: b=%d'],j,i,p)
64          fprintf('aim(b)=%d',aim_p)
65          root(j,1)=p;
66          break
67      else
68          if aim_a(j,1).*aim_p > 0
69              aim_a(j,1)=aim_p;
70              root_region(j,1)=p;
71          else
72              aim_b(j,1)=aim_p;
73              root_region(j,2)=p;
74          end
75      end
76  end
77 end
78 %% |Razones| $\frac{f_n}{f_1}$
79 Ratios=root(2:end,1)./root(1,1)
80 %% |Frecuencias de resonancia flexurales|
81 fprintf("frecuencia_1= %d [Hz]",freq(1,1))

```

```
82 for i=1:5
83     freq(i+1,1)=(root(i+1)./root(1)).*freq(1,1);
84     fprintf("frecuencia_(%d)=%d [Hz] \n",i+1,freq(i+1,1))
85 end
```

D.5. Nanoindentación

Calibración en sílica fundida

```
1  %% |Calibración del área de contacto del indentador (modelo de Oliver & Pharr) y de su radio
   ↪ (modelo de Hertz)|
2  clear
3  close all
4  format short eng
5
6  %% |Parámetros|
7  load_max=0.1; %Carga máxima [N]
8  loading_rate=0.05; %Tasa de carga y descarga [N/min]
9  approaching_speed=10E-6; %Rapidez de contacto [m/min]
10 load_contact=5E-3; %Carga de contacto [N]
11
12 %% |Datos del indentador Berkovich y del sustrato de fused silica|
13 E_i=1140E9; %Módulo de Young del diamante [Pa]
14 nu_i=0.07; %Razón de Poisson del diamante [1]
15 E_s=74.03E9; %Módulo de Young del Sustrato [Pa]
16 nu=0.16; %Razón de Poisson del sustrato [U.A]
17 E_is=((1-nu_i.^2)./E_i)+((1-nu.^2)./E_s); %Módulo de Young reducido
18 E_is=E_is.^(-1); %* [Pa]
19
20 %% |Test 1|
21 A=readcell('Test1.xls'); %Lectura del archivo Test1.xls
22 depth=A(:,1); %Cell array para almacenar los datos de profundidad [um]
23 depth=cell2mat(depth); %Conversión del cell array de tipo 'cell' a 'mat'
24 depth=depth.*1E-6; %* [m]
25 load=A(:,2); %Cell array para almacenar los datos de profundidad [mN]
26 load=cell2mat(load); %Conversión del cell array de tipo 'cell' a 'mat'
27 load=load.*1E-3; %* [N]
28
29 %Definición de la curva de carga (datos raw)
30 [~,i_max]=max(load);
```

```

31 depth=depth(1:i_max);
32 load=load(1:i_max);
33
34 %Definición del intervalo de profundidad donde se inicia el contacto
35 %(Punto cero)
36 n=9.2E-6; %cota inferior
37 m=9.61E-6; %cota superior
38 [~,idx2]=min(abs(depth-n));
39 [~,idx3]=min(abs(depth-m));
40
41 %Ajuste de la curva de carga al modelo de contacto de Hertz para la determinación del punto cero.
42 ↪ El ajuste se realiza tomando como punto cero cada valor contenido en el intervalo
43 ↪ anteriormente definido. Se toma como punto cero el valor con el que el coeficiente de
44 ↪ determinación R^2 del ajuste realizado sea mayor.
45
46 depth_temp=0;
47 load_temp=0;
48 for i=1:idx3-idx2+1
49     depth_temp=depth(idx2+i-1:end);
50     load_temp=load(idx2+i-1:end);
51     depth_temp=depth_temp-depth_temp(1);
52     load_temp=load_temp-load_temp(1);
53     ft = fitype( {'x^(3/2)'}, 'independent', 'x',...
54                 'dependent', 'y', 'coefficients', {'a'} );
55     [fitresult, gof] = fit(depth_temp, load_temp, ft );
56     bestfit(i,1)=fitresult.a;
57     bestfit(i,2)=gof.rsquare;
58 end
59 [~,idx4]=max(bestfit(1:end,2));
60 depth=A(:,1);
61 depth=cell2mat(depth);
62 depth=depth.*1E-6;
63 load=A(:,2);
64 load=cell2mat(load);
65 load=load.*1E-3;
66 depth=depth(idx2+idx4-1:end);
67 depth=depth-depth(1);
68 load=load(idx2+idx4-1:end);
69 load=load-load(1);
70
71 %Definición de la curva de carga y descarga
72 [~,i_max]=max(load); %Identificación de la posición de la carga y...

```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
69 % profundidad máxima
70 lc_depth=depth(1:i_max); %Definición de la profundidad correspondiente...
71 % a la curva de carga
72 uc_depth=depth(i_max:end); %Definición de la profundidad correspondiente...
73 % a la curva de descarga
74 lc_load=load(1:i_max); %Definición de la carga correspondiente a...
75 % la curva de carga
76 uc_load=load(i_max:end); %Definición de la carga correspondiente a...
77 % la curva de descarga
78 [~,idx6]=min(abs(uc_depth)); %Ajuste de la curva de descarga...
79 % (se establece la deformación plástica remanente a aquella que...
80 % corresponde con una carga de 0 [N] en la curva de descarga
81 uc_depth=uc_depth(1:idx6); %*
82 uc_load=uc_load(1:idx6); %*
83 [row ~] = find(uc_load<0); %*
84 uc_depth=uc_depth(1:row); %*
85 uc_load=uc_load(1:row); %*
86
87 %Gráfica de la curva de carga y descarga, junto al ajuste de la curva de carga
88 plot(lc_depth,lc_load)
89 hold on
90 plot(uc_depth,uc_load)
91 plot(depth(1:i_max),bestfit(idx4,1).*depth(1:i_max).^3/2)
92 hold off
93
94 %Calibración del radio del indentador
95 R_calibrated(1,1)=((3/4).*bestfit(idx4,1)./E_is).^2+0.25.*lc_depth(end)
96
97 %Ajuste de la curva de descarga a un polinomio de cuarto orden
98 f=fit(uc_depth,uc_load,'poly4');
99 S=4.*f.p1.*uc_depth.^3+3.*f.p2.*uc_depth.^2+2.*f.p3.*uc_depth+f.p4; %...
100 % Definición de la rigidez de contacto
101 h_c=uc_depth-0.75*uc_depth./S; %Definición de la profundidad de contacto
102 Area=(pi/4*1.034^2).*(S./E_is).^2; %Definición del área de contacto
103
104 %Calibración del área de contacto
105 [xData, yData] = prepareCurveData( h_c, Area );
106 ft = fittype( {'x^2', 'x', 'x^(1/2)', 'x^(1/4)', 'x^(1/8)'}...
107             , 'independent', 'x', 'dependent', 'y',...
108             'coefficients', {'a', 'b', 'c', 'd', 'e'} ); %Expresión a la cual...
109 % ajustar los datos '(h_c,Area)'
```

```

110 [fitresult, ~] = fit( xData, yData, ft ); %Ajuste de '(h_c,Area)'...
111
112 %Guardado de los parámetros de ajuste
113 a0(1,1)=fitresult.a
114 a1(1,1)=fitresult.b
115 a2(1,1)=fitresult.c
116 a3(1,1)=fitresult.d
117 a4(1,1)=fitresult.e

118 %% %% |Test 2|

222 %% %% |Test 3|

326 %% |Promedio de las 3 pruebas|
327
328 % Resultados de calibración del área de contacto
329 a0_mean=mean(a0)
330 a1_mean=mean(a1)
331 a2_mean=mean(a2)
332 a3_mean=mean(a3)
333 a4_mean=mean(a4)
334 % Resultados de calibración del radio del indentador
335 R_mean=mean(R_calibrated)
336 %% |Guardado de variables|
337
338 save('Calibracion.mat')

```

Nanoindentación en carbono pirolítico

```

1 %% |Indentación en carbono pirolítico|
2 clear
3 close all
4 format short eng
5 %% |Parámetros|
6 load_max=0.1; %Carga máxima [N]
7 loading_rate=0.05; %Tasa de carga y descarga [N/min]
8 approaching_speed=10E-6; %Rapidez de contacto [m/min]
9 load_contact=5E-3; %Carga de contacto [N]
10 %% |Datos del indentador Berkovich|
11 load (['C:\Users\HP\Documents\MATLAB\Indentación\Berkovich\...' ...
12      'Calibracion.mat'], 'a0_mean', 'a1_mean', 'a2_mean', 'a3_mean' ...
13      , 'a4_mean', 'R_mean');

```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
14 E_i=1140E9; %Módulo de Young del diamante [Pa]
15 nu_i=0.07; %Razón de Poisson del diamante [1]
16 E_i_mod=((1-nu_i.^2)./E_i).^(-1) %Módulo de Young modificado del indentador [Pa]
17 %% /Test 1/
18 A=readcell('Test1.xls'); %Lectura del archivo Test1.xls
19 depth=A(:,1); %Cell array para almacenar los datos de profundidad [um]
20 depth=cell2mat(depth); %Conversión del cell array de tipo 'cell' a 'mat'
21 depth=depth.*1E-6; %* [m]
22 load=A(:,2); %Cell array para almacenar los datos de profundidad [mN]
23 load=cell2mat(load); %Conversión del cell array de tipo 'cell' a 'mat'
24 load=load.*1E-3; %* [N]
25 %Definición de la curva de carga (datos raw)
26 [~,i_max]=max(load);
27 depth=depth(1:i_max);
28 load=load(1:i_max);
29 %Definición del intervalo de profundidad donde se inicia el contacto
30 %(Punto cero)
31 n=10E-6; %Cota inferior
32 m=12E-6; %Cota superior
33 [~,idx2]=min(abs(depth-n));
34 [~,idx3]=min(abs(depth-m));
35 %Ajuste de la curva de carga al modelo de contacto de Hertz para la determinación del punto cero.
↪ El ajuste se realiza tomando como punto cero cada valor contenido en el intervalo
↪ anteriormente definido. Se toma como punto cero el valor con el que el coeficiente de
↪ determinación R^2 del ajuste realizado sea mayor.
36 depth_temp=0;
37 load_temp=0;
38 for i=1:idx3-idx2+1
39     depth_temp=depth(idx2+i-1:end);
40     load_temp=load(idx2+i-1:end);
41     depth_temp=depth_temp-depth_temp(1);
42     load_temp=load_temp-load_temp(1);
43     ft = fittype( {'x^(3/2)'} , 'independent', 'x', 'dependent',...
44         'y', 'coefficients', {'a'} );
45     [fitresult, gof] = fit(depth_temp, load_temp, ft );
46     bestfit(i,1)=fitresult.a;
47     bestfit(i,2)=gof.rsquare;
48 end
49 [~,idx4]=max(bestfit(1:end,2));
50 depth=A(2:end,2);
51 depth=cell2mat(depth);
```

```

52 depth=depth.*1E-6;
53 load=A(2:end,3);
54 load=cell2mat(load);
55 load=load.*1E-3;
56 depth=depth(idx2+idx4-1:end);
57 depth=depth-depth(1);
58 load=load(idx2+idx4-1:end);
59 load=load-load(1);
60 %Definición de la curva de carga y descarga
61 [~,i_max]=max(load); %Identificación de la posición de la carga y profundidad máxima
62 lc_depth=depth(1:i_max); %Definición de la profundidad correspondiente a la curva de carga
63 uc_depth=depth(i_max:end); %Definición de la profundidad correspondiente a la curva de descarga
64 lc_load=load(1:i_max); %Definición de la carga correspondiente a la curva de carga
65 uc_load=load(i_max:end); %Definición de la carga correspondiente a la curva de descarga
66 [~,idx6]=min(abs(uc_depth)); %Ajuste de la curva de descarga (se establece la deformación
   ↪ plástica remanente a aquella que corresponde con una carga de 0 [N] en la curva de descarga
67 uc_depth=uc_depth(1:idx6); %*
68 uc_load=uc_load(1:idx6); %*
69 %Ajuste de la curva de descarga a un polinomio de cuarto orden
70 f=fit(uc_depth,uc_load,'poly4');
71 S=4.*f.p1.*uc_depth.^3+3.*f.p2.*uc_depth.^2+2.*f.p3.*uc_depth+f.p4; %...
72 % Definición de la rigidez de contacto
73 h_c=uc_depth-0.75*uc_depth./S; %Definición de la profundidad de contacto
74 Area=a0_mean.*h_c.^2+a1_mean.*h_c+a2_mean.*h_c.^(1/2)+...
75     a3_mean.*h_c.^(1/4)+a4_mean.*h_c.^(1/8) %Definición del área de contacto
76 %Generación gráfica de la curva de carga y descarga, junto a la pendiente
77 %correspondiente a la rigidez de contacto
78 b=uc_load(1)-S(1).*(uc_depth(1))
79 point1=[-b./S(1),0]
80 point2=[uc_depth(1),uc_load(1)]
81 slopex=[-b./S(1),uc_depth(1)]
82 slopey=[0,uc_load(1)]
83 plot(lc_depth./1E-6,lc_load./1E-3,'-b','LineWidth',1.25)
84 hold on
85 plot(uc_depth./1E-6,uc_load./1E-3,'-r','LineWidth',1.25)
86 plot(slopex./1E-6,slopey./1E-3,'-black','LineWidth',1.0)
87 hold off
88 xlim([0 1.8])
89 ylim([0 90])
90 grid on
91 grid minor

```

D. CÓDIGOS MATLAB (R2021B)

```
92 legend1=legend({'Carga','Descarga','Slope'});
93 set(legend1,...
94     'Position',[0.63 0.225 0.249999995797109 0.136904758356866]);
95 title('Nanoindentación')
96 xlabel('h [μm]')
97 ylabel('P [mN]')
98 latex_fig(10, 3.25, 1.75)
99 %Generación gráfica de la curva de carga y su ajuste al modelo de Hertz
100 plot(lc_depth./1E-6,lc_load./1E-3,'-b','LineWidth',1.25)
101 hold on
102 plot(lc_depth./1E-6,(bestfit(idx4,1).*lc_depth.^(3/2))./1E-3,...
103     '-r','LineWidth',1.25)
104 hold off
105 xlim([0 1.8])
106 ylim([0 90])
107 grid on
108 grid minor
109 legend1=legend({'Carga','Ajuste'});
110 set(legend1,...
111     'Position',[0.63 0.225 0.249999995797109 0.136904758356866]);
112 title('Nanoindentación')
113 xlabel('h [μm]')
114 ylabel('P [mN]')
115 latex_fig(10, 3.25, 1.75)
116 % Cálculo del módulo reducido (Oliver & Pharr)
117 E_is_cpy_OyP(1,1)=(S(1)./(2.*1.034)).*(sqrt(pi./(Area(1))));
118 % Cálculo del módulo reducido (Hertz)
119 E_is_cpy_Hertz(1,1)=R.^(-1/2).*(3/4).*bestfit(idx4,1).*...
120     (1-lc_depth(end)./(4.*R)).^(-1/2);

121 %% /Test 2/

221 %% /Test 3/

321 %% /Módulo modificado promedio (Hertz)/
322 E_cpy_mod_Hertz=((E_is_cpy_Hertz.^(-1))-(E_i_mod.^(-1))).^(-1)
323 %% /Módulo modificado promedio (Oliver & Pharr)/
324 E_cpy_mod_OyP=((E_is_cpy_OyP.^(-1))-(E_i_mod.^(-1))).^(-1)
```

Análisis por elementos finitos

En el presente apéndice se exponen los parámetros utilizados en el software Abaqus/Standard 2021 para llevar a cabo los análisis por elementos finitos mencionados en el cuerpo de este trabajo, además de exponer los resultados más representativos de cada análisis. La estructura con la que se presentará esta información consta de 4 puntos que hacen alusión a los principales módulos del software empleado:

- **Parte.** Se establecen las dimensiones geométricas con las que se modeló cada cuerpo. se definen los materiales asignados para cada cuerpo, especificando sus densidades, módulos de Young y razones de Poisson. Por último, se describe el mallado y los elementos generados que constituyen a los cuerpo en cuestión.
- **Ensamble.** Las ubicaciones e interacciones de cada cuerpo con los cuerpos de su entorno son definidas. Se establecen las condiciones de frontera, restricciones e interacciones de contacto.
- **Paso.** Se especifica tanto el tipo de análisis a desempeñar, como la información solicitada de cada análisis.
- **Resultados.** Se exponen visual y cuantitativamente los resultados de los análisis realizados.

E.1. Frecuencias de resonancia: sustrato de sílica fundida

Parte

El sustrato fue modelado como un sólido deformable con forma de prisma rectangular, cuya longitud (en dirección del eje 'x') fue de 50.8 mm, anchura (en dirección del eje 'z') de 25.4 mm y espesor (en dirección del eje 'y') de 0.5 mm. Al sustrato se le asignó el material sílica fundida, con una densidad de 2.2×10^{-9} ton/mm³, módulo de

Young de 74030 MPa y razón de Poisson de 0.16. El mallado para el sustrato se realizó particionando su longitud, anchura y espesor en 165, 102 y 10 partes, respectivamente, con tamaño constante. La geometría de los elementos a generar se estableció como hexaédrica. En total, el número de elementos generados fue de 168,300 elementos. El sustrato mallado es ilustrado en la figura E.1:

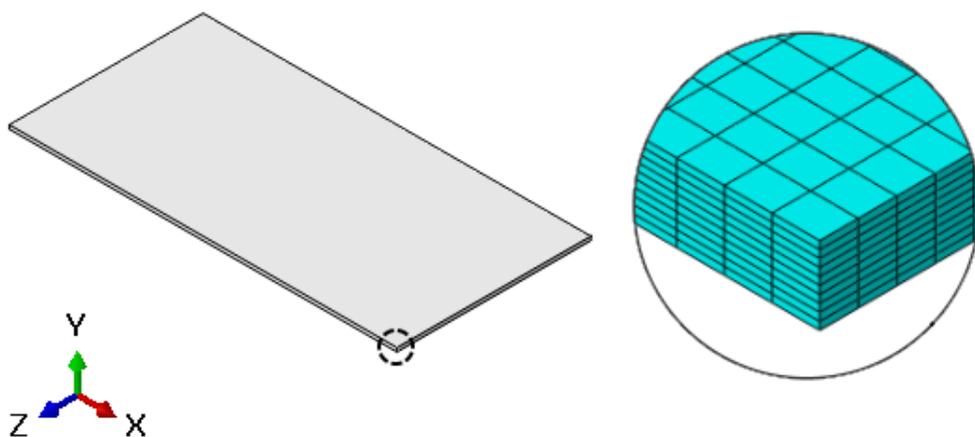


Figura E.1: Mallado del modelo del sustrato de sílica fundida para el análisis de frecuencias de resonancia.

Ensamble

Para simular la condición 'libre-libre' del sustrato, únicamente se exportó su modelo al módulo *Ensamble* sin definir ninguna restricción o condición de frontera en el modelo.

Paso

Se creó un *Paso* donde el tipo de procedimiento seleccionado fue *perturbación lineal: frecuencia*. El método de Lanczos fue utilizado para encontrar las frecuencias características del modelo, acotando a las frecuencias de interés hasta los 10 kHz.

Resultados

Los siguientes modos de vibración flexural fueron encontrados:

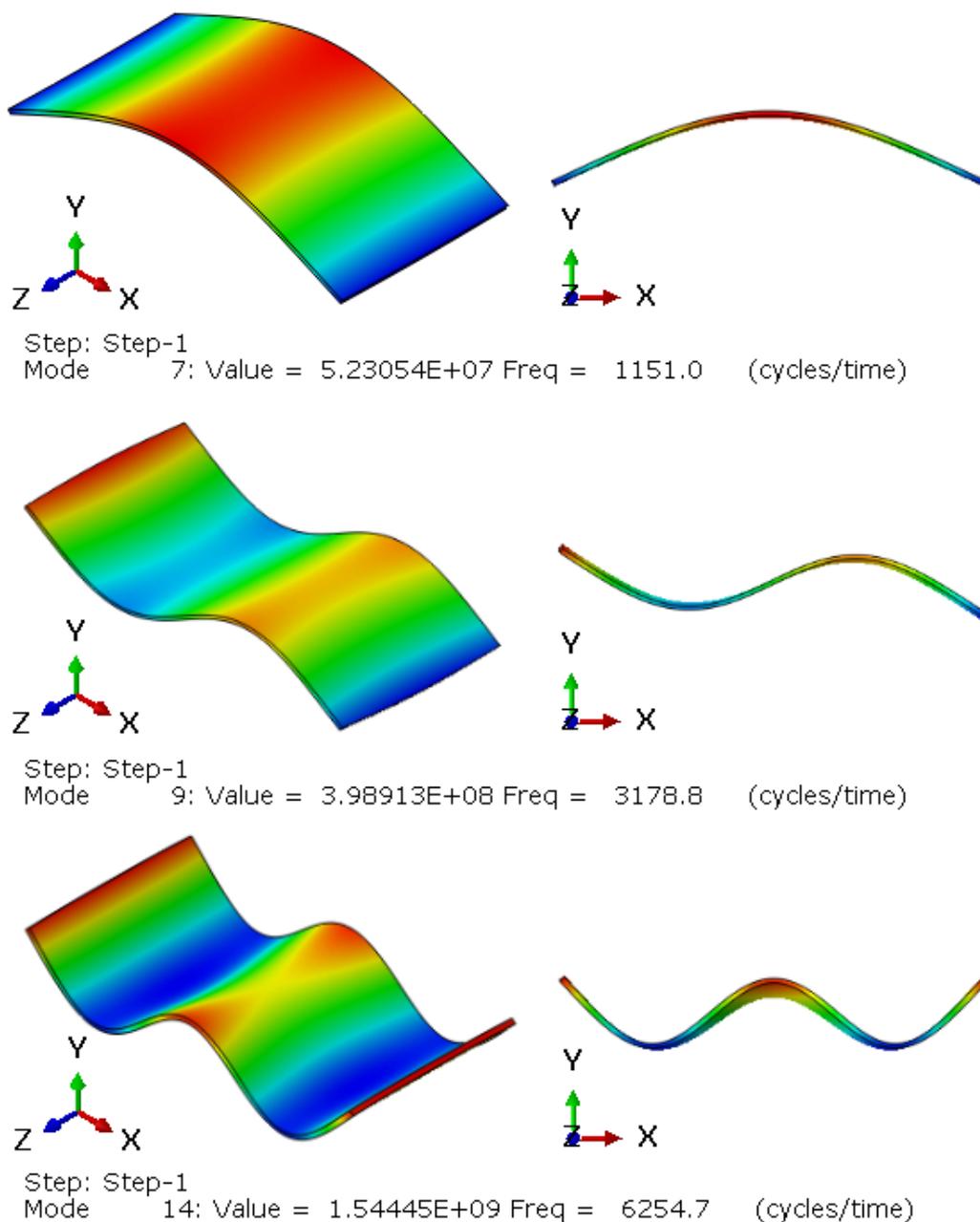


Figura E.2: Resultados del análisis de frecuencias de resonancia de los modos de vibración flexural del sustrato de sílica fundida. Los valores de frecuencia son mostrados (Hz).

Por su parte, también se destaca al siguiente modo de vibración que, si bien no forma parte de los modos de vibración por flexión pura, éste tiene una presencia significativa

en las transformadas de Fourier de las señales de audio de la técnica de excitación por impulso:

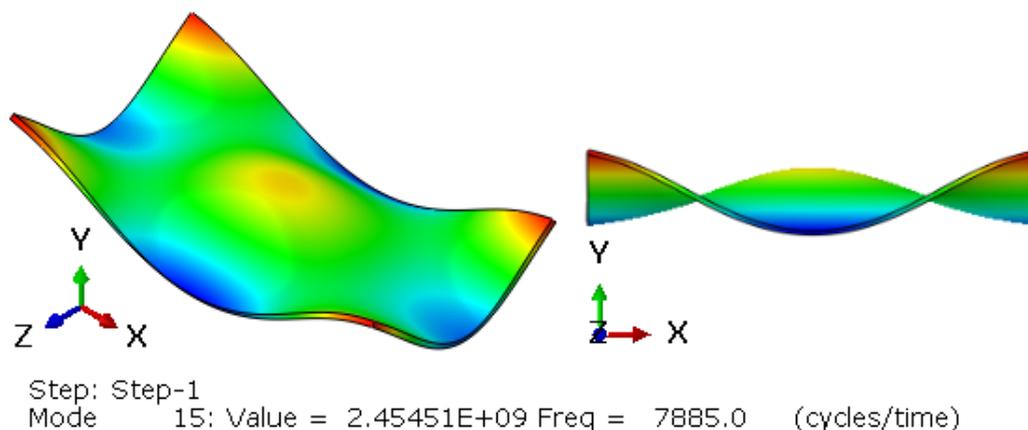


Figura E.3: Resultado del análisis de frecuencias de resonancia de uno de los modos de vibración rotacional del sustrato de sílica fundida. Los valores de frecuencia son mostrados (Hz).

E.2. Ensayo de raspado

Parte

Tres cuerpos fueron modelados para simular los ensayos de raspado. Estos son:

1. Sustrato. El sustrato fue modelado como un sólido deformable con forma de prisma rectangular, longitud (en dirección del eje 'x') de $380 \mu\text{m}$, anchura (en dirección del eje 'z') de $120 \mu\text{m}$ y espesor (en dirección del eje 'y') de $500 \mu\text{m}$. Al sustrato se le asignó el material sílica fundida, con una densidad de 2200 kg/m^3 (2200 por un factor de 1×10^{18} para mantener la consistencia en unidades), módulo de Young de 74030 MPa y razón de Poisson de 0.16 . El mallado para el sustrato se realizó particionando su longitud y anchura en 20 y 6 partes de tamaño constante, respectivamente. El espesor del sustrato se particionó en 10 partes con un sesgo en la densidad del mallado (*relación de sesgo* = 5), aumentando conforme más cerca se está de la superficie superior del sustrato. La geometría de los elementos a generar se estableció como hexaédrica. En total, el número de elementos generados fue de 1200 elementos. El sustrato mallado es ilustrado en la figura E.4:

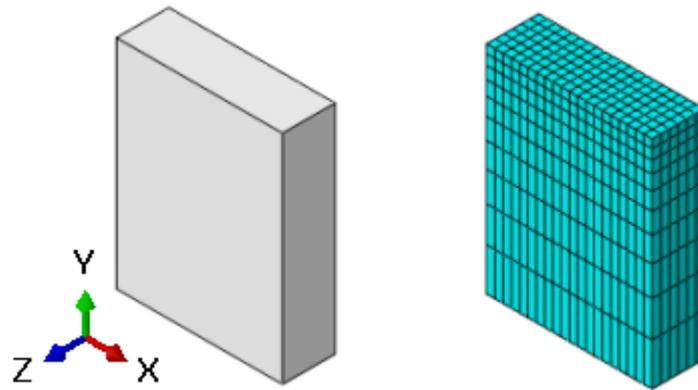


Figura E.4: Mallado del modelo del sustrato de sílica fundida para el análisis de la prueba de raspado.

2. Película. La película fue modelada como un sólido deformable con forma de prisma rectangular, longitud de $380 \mu\text{m}$, anchura de $120 \mu\text{m}$ y espesor de $15.3 \mu\text{m}$. A la película se le asignó el material carbono pirolítico, con una densidad de 1400 kg/m^3 (1400 por un factor de 1×10^{18} para mantener la consistencia en unidades), módulo de Young de 34610 MPa y razón de Poisson de 0.223 . El mallado para la película se realizó particionando su longitud y anchura en 175 y 30 partes de tamaño constante, respectivamente. El espesor de la película se particionó en 25 partes con un sesgo en la densidad del mallado (*relación de sesgo* = 5), aumentando conforme más cerca se está de la superficie inferior de la película. La geometría de los elementos a generar se estableció como hexaédrica. En total, el número de elementos generados fue de $131,250$ elementos. La película mallada es ilustrado en la figura E.5:

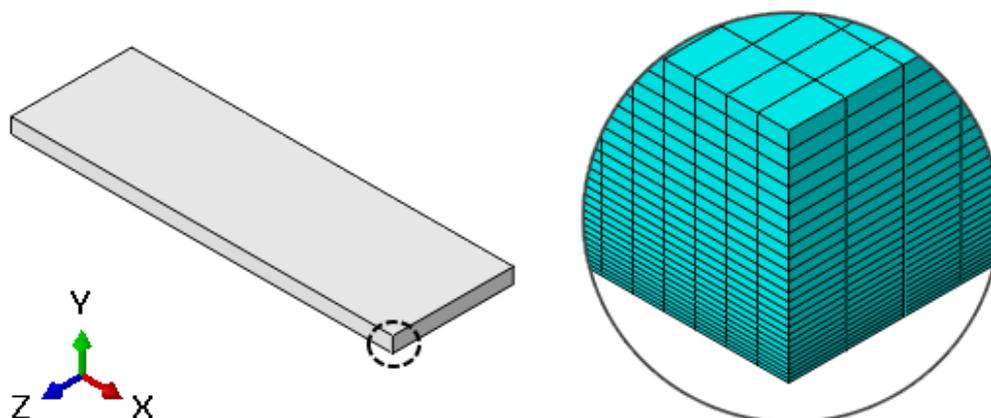


Figura E.5: Mallado del modelo de la película de carbono pirolítico para el análisis de la prueba de raspado.

3. Identador. El identador fue modelado como una superficie analítica rígida con forma esférica con radio de $800 \mu\text{m}$. Posteriormente, el modelo del identador fue recortado, manteniendo los primeros $12.5 \mu\text{m}$ que penetran en la película. El modelo del identador es ilustrado en la figura E.6:

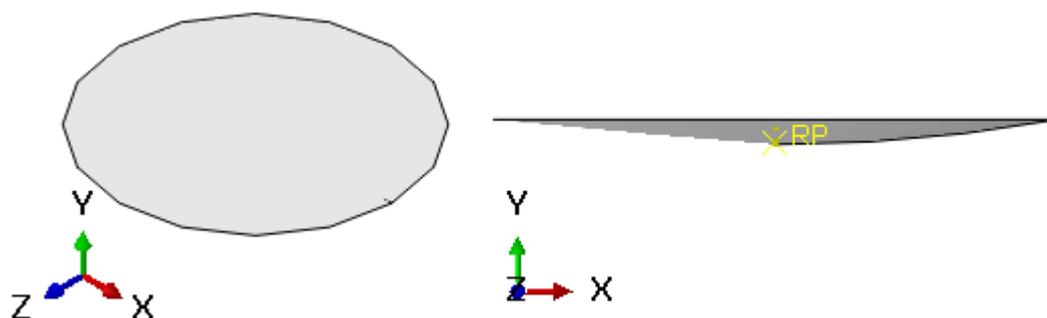


Figura E.6: Modelo del identador para el análisis de la prueba de raspado.

Ensamble

En el módulo *Ensamble* fueron importados los modelos del sustrato, la película y el identador. Primero, se aplicó la condición de frontera de encastre a la superficie inferior del sustrato. Posteriormente, se trasladó a la película haciendo coincidir su superficie inferior con la superficie superior del sustrato. Para simular la adhesión entre ambos modelos, se aplicó la restricción *atadura* a ambas superficies encontradas en la interfase. El identador fue trasladado sobre la película, existiendo un contacto tangencial

entre ambos modelos a media anchura de la película en su extremo longitudinal $x = 0$. Se estableció una interacción de contacto para la superficie del indentador y la superficie superior de la película; el comportamiento tangencial quedó caracterizado por un coeficiente de fricción de 0.07, mientras tanto, el comportamiento normal quedó definido como *contacto duro*. Por último, se restringieron los momentos en el indentador y se le asignaron los desplazamientos longitudinales (en dirección del eje 'x') y normales (en dirección del eje 'y') de 332 y $-13 \mu\text{m}$, respectivamente. La amplitud de estos desplazamientos se definió como 0 para el tiempo 0 (s) y 1 para el tiempo 1 (s). Estas interacciones entre modelos es ilustrada en la figura E.7.

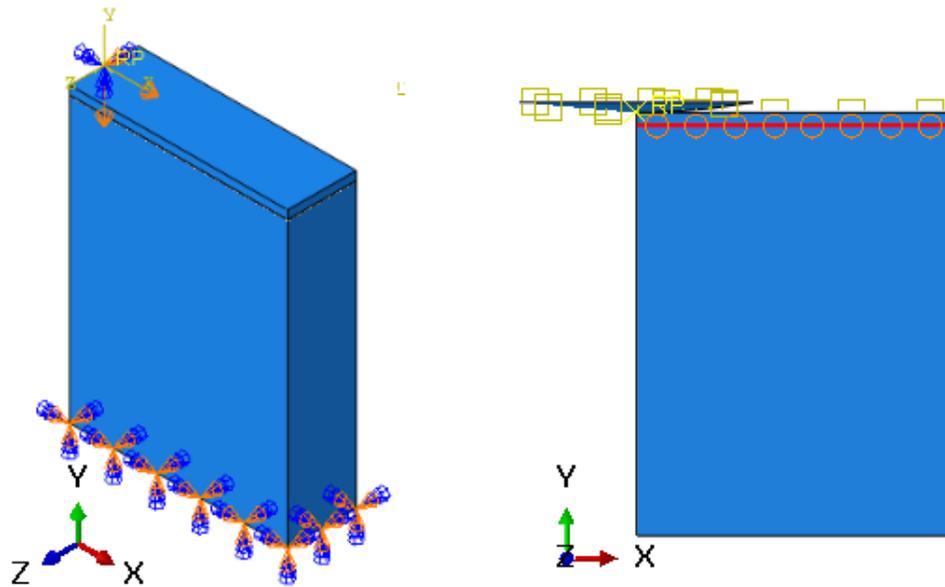


Figura E.7: Representación del sistema película-sustrato con sus condiciones de frontera (*encastre*) y restricciones (*atadura*), junto con sus interacciones con el indentador esférico (*contacto superficie a superficie*).

Paso

Se creó un *paso* donde el tipo de procedimiento seleccionado fue *Estático, General*, desactivando los posibles efectos no lineales en los desplazamientos de los modelos. Además, se solicitaron las componentes de esfuerzos y desplazamientos de los modelos deformables.

Resultados

Los siguientes valores de las componentes del tensor de esfuerzos MPa fueron encontrados para la película de carbono:

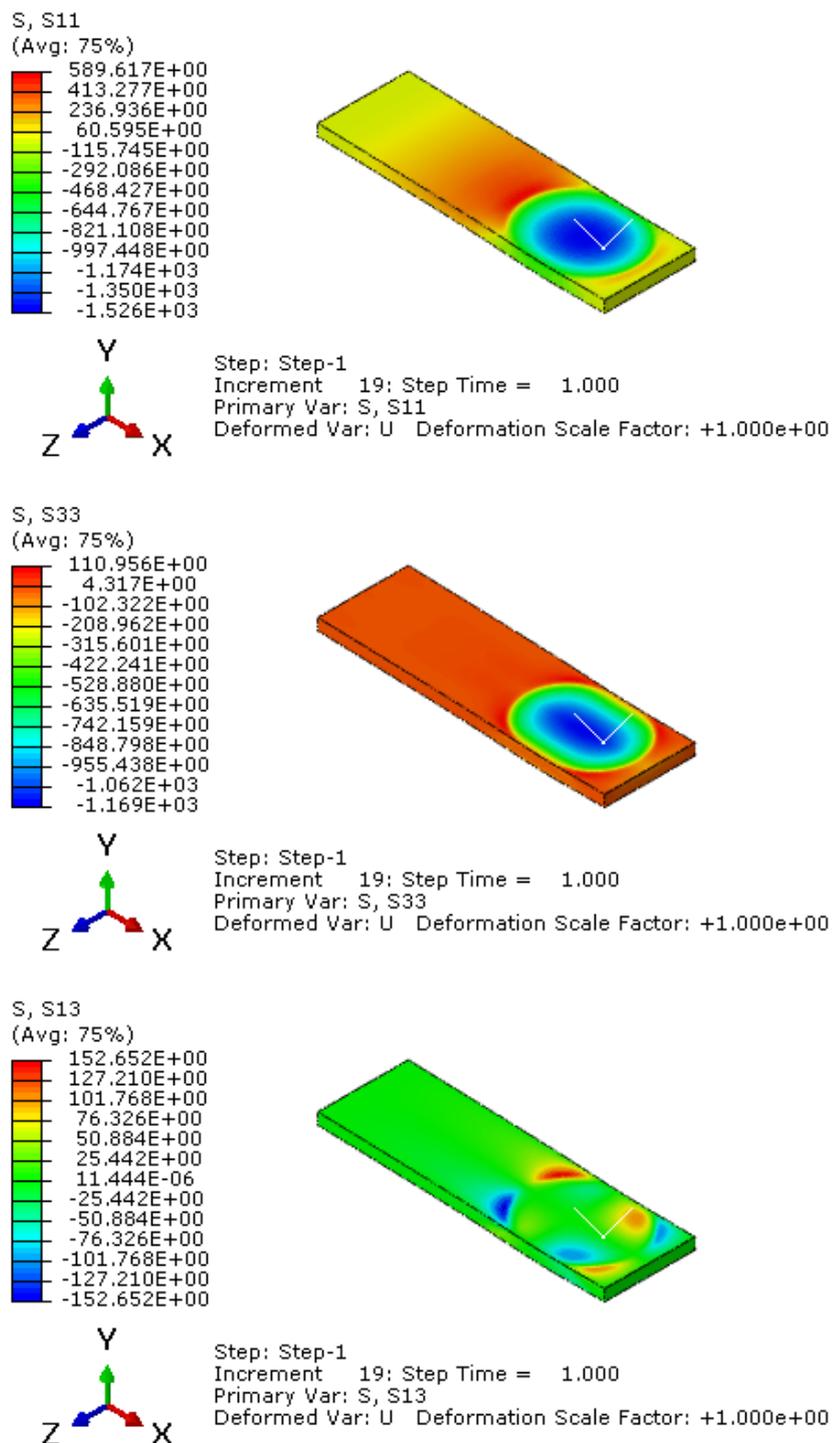


Figura E.8: Resultados de la simulación de la prueba de raspado mediante FEM. Se muestran las componentes de esfuerzos (MPa) en la película de carbono utilizadas para determinar el esfuerzo de falla por espalación.

Bibliografía

- [1] P. Gardner, J. Gardner, V. Varadan, and O. Awadelkarim, *Microsensors, MEMS, and Smart Devices*. Wiley, 2001.
- [2] M. Madou, *From MEMS to Bio-MEMS and Bio-NEMS: Manufacturing Techniques and Applications*. Taylor and Francis, 2011.
- [3] S. Senturia, *Microsystem Design*. Springer US, 2007.
- [4] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : properties, processing, and applications*. Noyes Publications, 1993.
- [5] H. Q. Tang, T. Liu, X. Liu, H. Q. Gu, and J. Zhao, “A study on biocompatibility and bactericidal properties of pyrolytic carbon by silver ion implantation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 255, no. 2, pp. 304–308, 2007.
- [6] A. Grill, “Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview,” *Diamond and Related Materials*, vol. 12, no. 2, pp. 166–170, 2003.
- [7] V. Pesakov, Z. Klezl, K. Balik, and M. Adam, “Biomechanical and biological properties of the implant material carbon-carbon composite covered with pyrolytic carbon,” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 11, no. 12, pp. 793–798, 2000.
- [8] M. Niinomi, T. Narushima, and M. Nakai, *Advances in Metallic Biomaterials: Tissues, Materials and Biological Reactions*. Springer, 2015, vol. 3.
- [9] J. A. Lee, S. W. Lee, K.-C. Lee, S. I. Park, and S. S. Lee, “Fabrication and characterization of freestanding 3d carbon microstructures using multi-exposures and resist pyrolysis,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 18, no. 3, p. 035012, 2008.
- [10] M. Madou, *Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology*. Taylor and Francis, 2011.

- [11] C. Wang and M. Madou, "From mems to nems with carbon," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 20, no. 10, pp. 2181–2187, 2005.
- [12] M. Driver, *Coatings for biomedical applications*. Elsevier, 2012.
- [13] S. Forouzanfar, N. Pala, M. Madou, and C. Wang, "Perspectives on c-mems and c-nems biotech applications," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 180, p. 113119, 2021.
- [14] S. Sharma, R. Kamath, and M. Madou, "Porous glassy carbon formed by rapid pyrolysis of phenol-formaldehyde resins and its performance as electrode material for electrochemical double layer capacitors," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 108, pp. 12–18, 2014.
- [15] D. R. Askeland and W. J. Wright, *Essentials of materials science and engineering*. Cengage Learning, 2018.
- [16] B. Pramanick, M. Vazquez-Pinon, A. Torres-Castro, S. O. Martinez-Chapaa, and M. Madou, "Effect of pyrolysis process parameters on electrical, physical, chemical and electro-chemical properties of su-8-derived carbon structures fabricated using the c-mems process," *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 3, Part 3, pp. 9669–9682, 2018.
- [17] Y. M. Hassan, C. Caviglia, S. Hemanth, D. M. A. Mackenzie, T. S. Alstrøm, D. H. Petersen, and S. S. Keller, "High temperature su-8 pyrolysis for fabrication of carbon electrodes," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 125, pp. 91–99, 2017.
- [18] R. Natu, M. Islam, J. Gilmore, and R. Martinez-Duarte, "Shrinkage of su-8 microstructures during carbonization," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 131, pp. 17–27, 2018.
- [19] S. Ranganathan, R. Mccreery, S. M. Majji, and M. Madou, "Photoresist-derived carbon for microelectromechanical systems and electrochemical applications," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 1, p. 277, 2000.
- [20] W. Chunlei, J. Guangyao, L. H. Taherabadi, and M. J. Madou, "A novel method for the fabrication of high-aspect ratio c-mems structures," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 14, no. 2, pp. 348–358, 2005.
- [21] A. Singh, J. Jayaram, M. Madou, and S. Akbar, "Pyrolysis of negative photoresists to fabricate carbon structures for microelectromechanical systems and electrochemical applications," *Journal of the electrochemical society*, vol. 149, no. 3, p. E78, 2002.
- [22] O. Pilloni, M. Madou, D. Mendoza, S. Muhl, and L. Oropeza-Ramos, "Methodology and fabrication of adherent and crack-free su-8 photoresist-derived carbon mems

-
- on fused silica transparent substrates,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 29, no. 2, 2019.
- [23] E. H. Falcao and F. Wudl, “Carbon allotropes: beyond graphite and diamond,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 82, no. 6, pp. 524–531, 2007.
- [24] P. J. Harris, “Structure of non-graphitising carbons,” *International Materials Reviews*, vol. 42, no. 5, pp. 206–218, 1997.
- [25] E. López-Honorato, P. Meadows, R. Shatwell, and P. Xiao, “Characterization of the anisotropy of pyrolytic carbon by raman spectroscopy,” *Carbon*, vol. 48, no. 3, pp. 881–890, 2010.
- [26] B. Reznik and K. Hüttinger, “On the terminology for pyrolytic carbon,” *Carbon*, vol. 40, no. 4, pp. 621–624, 2002.
- [27] R. E. Franklin, “Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 209, no. 1097, pp. 196–218, 1951.
- [28] ———, “The structure of graphitic carbons,” *Acta crystallographica*, vol. 4, no. 3, pp. 253–261, 1951.
- [29] M. Ghazinejad, S. Holmberg, O. Pilloni, L. Oropeza-Ramos, and M. Madou, “Graphitizing non-graphitizable carbons by stress-induced routes,” *Scientific Reports*, vol. 7, 2017.
- [30] W. Wu, K. Cheng, and H. Li, “Photolithography for thin-film-transistor liquid crystal displays,” *Handbook of Visual Display Technology*, pp. 836–859, 2016.
- [31] T. Wampler, *Applied Pyrolysis Handbook*. CRC Press, 2006.
- [32] H. Czichos, T. Saito, and L. Smith, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, ser. Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [33] Mechanicalc, “Mechanical properties of materials,” <https://mechanicalc.com/reference/mechanical-properties-of-materials>, last accessed 16 November 2021.
- [34] K. Mittal, “Adhesion measurement of thin films,” *Electrocomponent science and technology*, vol. 3, no. 1, pp. 21–42, 1976.
- [35] X. Chen, C. Shaw, L. Gelman, and K. T. Grattan, “Advances in test and measurement of the interface adhesion and bond strengths in coating-substrate systems, emphasising blister and bulk techniques,” *Measurement*, vol. 139, pp. 387–402, 2019.
-

- [36] S. Bull and E. Berasetegui, “An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing,” *Tribology International*, vol. 39, no. 2, pp. 99–114, 2006.
- [37] K. Microchem, “Su-8 3000 permanent epoxy negative photoresist,” *Kayaku Microchem*, 2019.
- [38] C. Robin, A. Vishnoi, and K. N. Jonnalagadda, “Mechanical behavior and anisotropy of spin-coated su-8 thin films for mems,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 23, no. 1, pp. 168–180, 2013.
- [39] I. M. Ward and J. Sweeney, *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons, 2012.
- [40] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, and F. Doux, “Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light,” *Journal of Materials Research*, vol. 15, no. 1, pp. 92–101, 2000.
- [41] S. M. Guerra, “Microscopía electrónica de transmisión y difracción de electrones de polímeros,” *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*, pp. 161–173, 1991.
- [42] M. Inagaki and F. Kang, *Materials science and engineering of carbon: characterization*. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [43] J.-M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, and G. Chollon, “Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques,” *Carbon*, vol. 44, no. 9, pp. 1833–1844, 2006.
- [44] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Physical review B*, vol. 61, no. 20, p. 14095, 2000.
- [45] S. Liu and Q. J. Wang, “Determination of young’s modulus and poisson’s ratio for coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 14, pp. 6470–6477, 2007.
- [46] C. Ortiz, “Nanomechanics of materials and biomaterials,” *Massachusetts Institute of Technology: MIT OpenCourseWare*, vol. 3.052, 2007.
- [47] S. Kontomaris and A. Malamou, “Hertz model or oliver & pharr analysis? tutorial regarding afm nanoindentation experiments on biological samples,” *Materials Research Express*, vol. 7, no. 3, p. 033001, 2020.
- [48] S. Rao, *Vibraciones Mecánicas*. Pearson Educación de México, S.A. de C.V., 2011.
- [49] M. F. Slim, A. Alhussein, A. Billard, F. Sanchette, and M. François, “On the determination of young’s modulus of thin films with impulse excitation technique,” *Journal of Materials Research*, vol. 32, no. 3, p. 497, 2017.

-
- [50] ASTM E1876-15, *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [51] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G. B. Thompson, E. Barthel, G. L. Doll, C. E. Murray, C. H. Stoessel, and L. Martinu, "Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 36, no. 2, p. 020801, 2018.
- [52] N. Schwarzer, *On the determination of film stress from substrate bending: STONEY's formula and its limits*. Techn. Univ. Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, 2006.
- [53] N. Jennett and S. Owen-Jones, "The scratch test: calibration, verification and the use of a certified reference material. measurement good practice guide," *NPL*, no. 54, 2002.
- [54] S. Bull, "Failure modes in scratch adhesion testing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 50, no. 1, pp. 25–32, 1991.
- [55] —, "Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test," *Tribology international*, vol. 30, no. 7, pp. 491–498, 1997.
- [56] ASTM C1624-05, *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2010.
- [57] P. Meadows, E. López-Honorato, and P. Xiao, "Fluidized bed chemical vapor deposition of pyrolytic carbon—ii. effect of deposition conditions on anisotropy," *Carbon*, vol. 47, no. 1, pp. 251–262, 2009.
- [58] Image Analyst, *Fit Multiple Gaussians*. MATLAB Central File Exchange, 2021, <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/74408-fit-multiple-gaussians>, last accessed 16 November 2021.
- [59] N. Chernov, *Circle Fit (Taubin method)*. MATLAB Central File Exchange, 2021, <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/22678-circle-fit-taubin-method>, last accessed 16 November 2021.
- [60] F. Petit, V. Vandeneede, and F. Cambier, "Relevance of instrumented micro-indentation for the assessment of hardness and young's modulus of brittle materials," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 456, no. 1-2, pp. 252–260, 2007.
- [61] F. J. del Campo, P. Godignon, L. Aldous, E. Pausas, M. Sarrion, M. Zabala, R. Prehn, and R. G. Compton, "Fabrication of ppf electrodes by a rapid thermal process," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, no. 1, p. H63, 2010.
-

BIBLIOGRAFÍA

- [62] S. Vaca, O. Pilloni, A. R. Gómez, L. N. Serkovic-Loli, N. Qureshi, and L. Oropeza-Ramos, “Photolithographically-patterned c-mems graphene by carbon diffusion through nickel,” *Nanotechnology*, vol. 32, no. 26, pp. 265–302, 2021.
- [63] J. Lord and R. Morrell, “Elastic modulus measurement. a national measurement good practice guide,” *DTI*, no. 98, 2006.
- [64] Azo Materials. Properties: Silica - fused silica (silicon dioxide). <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1387>, last accessed 16 November 2021.
- [65] J. Macavilca, *FEM simulation of residual stresses of thin films for applications in MEMS*, Tesis de maestría, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2017.
- [66] ASTM E2546-15, *Standard Practice for Instrumented Indentation Testing*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.
- [67] R. Price and J. Kaae, “Poisson’s ratio of pyrolytic carbon,” *Carbon*, vol. 7, no. 6, pp. 706–708, 1969.
- [68] J. W. Hutchinson and Z. Suo, “Mixed mode cracking in layered materials,” *Advances in applied mechanics*, vol. 29, pp. 63–191, 1991.
- [69] C. Borja, *Modelo para obtención de grafeno a partir de resina orgánica SU-8: Ordenamiento de los átomos de carbono en estructuras grafíticas mediante su difusión a través de níquel*, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2021.
- [70] E. A. Avallone, *Marks’ standard handbook for mechanical engineers*. The McGraw-Hill Companies, Inc, 2007.
- [71] D. Munz and T. Fett, *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*. Springer Science & Business Media, 1999, vol. 36.
- [72] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. Wiley New York, 2009, vol. 8.