

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISION NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Diseño, síntesis y caracterización estructural y
mecánica de nanomateriales porosos robustos^(*)**

Por Juan Ignacio Ramallo

Directora: Dra. María Cecilia Fuertes

Codirector: Dr. Eduardo Marcial Bringa

**(*) Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención
Materiales**

República Argentina

2024

Resumen

La integración de películas de materiales nanoporosos robustos en dispositivos es un tema de gran interés en la actualidad. La porosidad le brinda a las películas nuevas funcionalidades, pero puede generar la pérdida de la estabilidad química y estructural. El incremento de la estabilidad de estos sistemas porosos es de gran importancia para poder aplicar estos materiales en dispositivos durables y reutilizables.

En esta tesis se realizó el diseño, la síntesis y la caracterización estructural, química y mecánica de sistemas porosos que forman parte de diversos dispositivos: sensores ópticos, catalizadores, celdas de combustible y adsorbentes. En todas estas aplicaciones, la funcionalidad viene dada por la porosidad accesible y la composición. La integridad estructural de estas películas porosas fue uno de los parámetros a optimizar; parámetros mecánicos como módulo elástico, dureza, trabajo elástico y plástico, resistencia a la delaminación y fractura, entre otras, se evaluaron utilizando nanoindentación. Se relacionaron sus características estructurales (espesor, porosidad, tamaños de poros, orden poroso, cristalinidad, etc.) y químicas (composición, modificación superficial o con nanopartículas) con las propiedades mecánicas y tribológicas de los materiales.

Así, se estudiaron experimentalmente películas porosas de óxidos (SiO_2 y TiO_2) basadas en nanopartículas. También se estudiaron películas obtenidas por sol-gel: tratadas térmicamente (SiO_2 y TiO_2 , óxidos mixtos con Zr e híbridos con un grupo funcional vinilo) sometidas a ensayos de disolución, y consolidadas con rayos X de alta intensidad (TiO_2 con nanopartículas de Ag en su interior). En el caso del TiO_2 nanoporoso, se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular utilizando deformación homogénea, para comprender la deformación a escala nanométrica y el efecto del tamaño de poro y la fracción porosa sobre las propiedades mecánicas. El objetivo es inspirar nuevas metodologías de síntesis para obtener materiales con propiedades mecánicas mejoradas.

Finalmente, se estudiaron de forma experimental metales nanoporosos: oro y tantalio. En el caso del oro, se estudió el efecto de la irradiación sobre películas nanoporosas funcionalizadas con Al_2O_3 . En el caso del tantalio, se estudió el efecto del tamaño de ligamento en micropartículas nanoporosas.

Palabras clave: materiales nanoporosos, sílice, titania, óxidos mixtos, óxidos híbridos, metales nanoporosos, reflectometría de rayos X, propiedades mecánicas, nanoindentación, rayado, dinámica molecular, ReaxFF.

Abstract

The integration of robust nanoporous material films into devices is a topic of significant interest at present. While porosity endows films with new functionalities, it may lead to the loss of chemical and structural stability. Enhancing the stability of these porous systems is crucial for their application in durable and reusable devices. This thesis undertakes the design, synthesis, and structural, chemical, and mechanical characterization of porous systems integrated into various devices: optical sensors, catalysts, fuel cells, and adsorbents. In all these applications, functionality is determined by accessible porosity and composition. Structural integrity of these porous films was a key parameter to optimize; mechanical parameters such as elastic modulus, hardness, elastic and plastic work, delamination and fracture resistance, among others, were evaluated using nanoindentation. Their structural (thickness, porosity, pore sizes, pore order, crystallinity, etc.) and chemical (composition, surface modification or with nanoparticles) characteristics were correlated with the mechanical and tribological properties of the materials. Thus, experimentally, porous oxide (SiO_2 and TiO_2) films based on nanoparticles were studied. Sol-gel-derived films were also investigated: thermally treated (SiO_2 and TiO_2 , mixed oxides with Zr and hybrids with a vinyl functional group) subjected to dissolution tests and consolidated with high-energy X-rays (TiO_2 with nanoparticles of Ag inside). In the case of nanoporous TiO_2 , Molecular Dynamics simulations were conducted using homogeneous deformation to understand deformation at the nanoscale and the effect of pore size and porosity fraction on mechanical properties. The goal is to inspire new synthesis methodologies to obtain materials with enhanced mechanical properties. Finally, experimental studies were conducted on nanoporous metals. In the case of gold, the effect of irradiation on systems functionalized with Al_2O_3 was studied, while in the case of tantalum, the effect of ligament size was investigated.

Keywords: nanoporous materials, silica, titania, mixed oxides, hybrid oxides, nanoporous metals, X-ray reflectometry, mechanical properties, nanoindentation, scratch test, molecular dynamics, ReaxFF.

Abreviaturas utilizadas en esta tesis

CF: Cristal Fotónico

HR: Humedad Relativa

P: Porosidad

t_c: espesor

T: Temperatura

TT: Tratamiento térmico

NI: Nanoindentación

NP: Nanopartícula

DM: Dinámica molecular

CBP: Condiciones de borde periódicas

ReaxFF: Potenciales reactivos (del inglés, Reactive Force Field)

DFT: Teoría del Funcional de la Densidad

LAMMPS: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

SRIM: Stopping and Range of Ions in Matter

MEF: Método de Elementos Finitos

RX: Rayos X

DRX: Difracción de Rayos X

RRX: Reflectometría de rayos X

PE: Poroelipsometría

MO: Microscopía óptica

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido

MEB-EC: Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo

MET: Microscopía Electrónica de Transmisión

EDS: Energy-dispersive X-ray spectroscopy

ALD: Atomic Layer Deposition

MeNP: Metales nanoporosos

AuNP: Oro nanoporoso

TaNP: Tantalio nanoporoso

NPs: Nanopartículas

ANP: Anatasa nanoporosa

r_p: radio de poro

σ_{VMmax}: tensión de Von Mises máxima

g(r): Función de distribución radial de pares

“La ciencia, la técnica y la investigación son la base de la salud, bienestar, riqueza, poder e independencia de los pueblos modernos. Hay quienes creen que la investigación científica es un lujo o un entretenimiento interesante pero dispensable. Grave error, es una necesidad urgente, inmediata e ineludible para adelantar. La disyuntiva es clara, o bien se cultiva la ciencia, la técnica y la investigación y el país es próspero, poderoso y adelanta; o bien no se la práctica debidamente y el país se estanca y retrocede, vive en la pobreza y la mediocridad. Los países ricos lo son porque dedican dinero al desarrollo científico tecnológico. Y los países pobres lo siguen siendo si no lo hacen. La ciencia no es cara, cara es la ignorancia.”

Bernardo A. Houssay (1960). La ciencia y las universidades nacionales. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires.

“La ciencia no tiene patria, pero el hombre de ciencia la tiene. Por mi parte no acepté posiciones de profesor en los Estados Unidos y no pienso dejar a mi país, porque aspiro a luchar para contribuir a que llegue alguna vez a ser una potencia científica de primera clase.”

Bernardo A. Houssay a Froilán Ludueña. Buenos Aires, 10 de abril de 1943 (Archivo de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias).

“Ciencia y Técnica no son lujos de los que se puede prescindir sin consecuencia mayores, sino elementos esenciales de la independencia y soberanía nacionales.”

Jorge A. Sabato. (1979) Ensayos en campera. p.11.

A todas las personas que hicieron posible esto.

Contenido

Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Materiales nanoestructurados.....	1
1.2 Materiales nanoporosos	3
1.2.1 Definición	3
1.2.2 Aplicaciones.....	3
1.2.3 Necesidad de diseñar materiales nanoporosos	3
1.3 Objetivos de esta tesis	5
1.3.1 Objetivos generales.....	5
1.3.2 Objetivos específicos.....	5
1.4 Hoja de ruta.....	6
1.5 Bibliografía	6
Capítulo 2: Materiales y métodos	9
2.1 Métodos experimentales	9
2.1.1 Métodos de síntesis	9
2.1.2 Caracterización estructural	9
2.1.3 Caracterización mecánica.....	15
2.2 Métodos computacionales.....	24
2.2.1 Dinámica molecular.....	24
2.2.2 Cálculos auxiliares	28
2.3 Bibliografía	29
Capítulo 3: Películas porosas basadas en nanopartículas de óxidos	33
3.1 Introducción	34
3.1.1 Generalidades	34
3.1.2 Propiedades mecánicas de películas delgadas basadas en nanopartículas.....	35
3.1.3 Objetivos de este capítulo.....	37
3.2 Materiales y métodos	37
3.2.1 Obtención de recubrimientos porosos de nanopartículas de óxidos	37
3.2.2 Caracterización estructural	38
3.2.3 Caracterización mecánica.....	38
3.3 Resultados y discusión	39
3.3.1 Caracterización estructural	39
3.3.2 Caracterización mecánica.....	43

3.4 Conclusiones.....	54
3.5 Bibliografía	55
Capítulo 4: Películas porosas obtenidas por sol-gel.....	59
4.1 Introducción	60
4.1.1 Generalidades	60
4.1.2 Fabricación de películas mesoporosas por sol gel	61
4.1.3 Aplicaciones de películas mesoporosas obtenidas por sol-gel	67
4.1.4 Propiedades mecánicas de películas mesoporosas	70
4.1.5 Objetivos	74
4.2 Materiales y métodos	75
4.2.1 Síntesis y fabricación de films mesoporosos.....	75
4.2.2 Ensayos de disolución	80
4.2.3 Caracterización estructural	80
4.2.4 Caracterización mecánica.....	81
4.3 Resultados y discusión	83
4.3.1 Películas de SiO ₂ mesoporoso con porosidad controlada.....	83
4.3.2 Películas de óxidos mesoporosos sometidas a ensayos de disolución	97
4.3.3 Películas de óxidos irradiados con RX	105
4.4 Conclusiones.....	117
4.5 Bibliografía	120
Capítulo 5: Simulaciones de titania densa y porosa.....	127
5.1 Introducción	128
5.1.1 Breve desarrollo histórico	128
5.1.2 La importancia de las simulaciones computacionales	129
5.1.3 Generalidades y aplicaciones de la anatasa densa y porosa.....	130
5.1.4 Propiedades mecánicas de TiO ₂ denso y poroso	132
5.1.5 Objetivos	133
5.2 Metodología	133
5.2.1 Construcción de muestras.....	134
5.2.2 Selección y validación del potencial ReaxFF	135
5.2.3 Compresión uniaxial homogénea.....	135
5.3 Resultados	135
5.3.1 Selección y validación del potencial ReaxFF	135
5.3.2 Comportamiento elástico.....	137
5.3.3 Comportamiento plástico.....	139
5.3.4 Comparación con resultados experimentales.....	148

5.3.5	Comparación con modelos.....	150
5.4	Conclusiones.....	153
5.5	Bibliografía	154
Capítulo 6: Metales nanoporosos		159
6.1	Introducción	160
6.1.1	Generalidades	160
6.1.2	Aplicaciones de metales nanoporosos.....	161
6.1.3	Fabricación de metales nanoporosos.....	162
6.1.4	Propiedades mecánicas de metales nanoporosos	163
6.1.5	Objetivos de este capítulo.....	166
6.2	Materiales y métodos	167
6.2.1	Obtención de metales nanoporosos	167
6.2.2	Procedimientos de irradiación de oro nanoporoso	170
6.2.3	Caracterización estructural	172
6.2.4	Caracterización mecánica.....	172
6.3	Resultados y discusión	174
6.3.1	Oro nanoporoso irradiado con Ne^{2+}	174
6.3.2	Oro nanoporoso irradiado con S_{32}	183
6.3.3	Micropartículas de tantalio nanoporoso.....	186
6.4	Conclusiones.....	191
6.5	Bibliografía	191
Capítulo 7: Conclusiones generales y perspectivas.....		197
7.1	Conclusiones generales	197
7.2	Perspectivas	201
7.3	Bibliografía	202
Anexo		205
8.1	Código generado	205
Listado de publicaciones		209
9.1	Publicaciones científicas relacionadas con esta tesis.....	209
9.2	Otras publicaciones.....	209
9.3	Participaciones en eventos científicos	210
Agradecimientos		211

Capítulo 1: Introducción

Acá empieza una historia

"Los científicos dicen que estamos hechos de átomos, pero a mí un pajarito me contó que estamos hechos de historias" (Eduardo Galeano).

Resumen

En este capítulo se introduce la temática general de la tesis y se definen los materiales nanoporosos. Luego se discuten en líneas generales las aplicaciones y los problemas que presentan estos sistemas porosos, así como posibles estrategias de mitigación de los efectos indeseados. Además, se presentan los objetivos de la tesis, dando cuenta de los enfoques utilizados para los estudios que se realizaron.

1.1 Materiales nanoestructurados

En primer lugar se debe definir el nanómetro, siendo la escala en la cual se trabajará en esta tesis. El nanómetro (nm) es la millonésima parte de un milímetro. Así, la nanociencia estudia los materiales que poseen alguna de sus dimensiones en el rango entre 1 y 100 nm, y los fenómenos subyacentes. Estos son los denominados nanomateriales, y aunque no existe un consenso acerca de qué es la nanotecnología, se puede aceptar la definición que considera a la nanotecnología como una tecnología de diseño, fabricación y aplicación de nanoestructuras y nanomateriales [1].

Los primeros datos acerca de la existencia de nanomateriales se remontan a al menos mil años atrás a China, lugar en el cual se utilizaban nanopartículas de oro para otorgarle el color rojo a sus cerámicas basadas en porcelana. Además, los nanomateriales se encuentran en la naturaleza, como se puede observar en la nanoestructura que le da el color a las alas de ciertas mariposas como las de la familia Morpho, presentada en la **Figura 1.1** [2]. Sin embargo, la nanotecnología tal y como se la conoce actualmente, tuvo su principal impulso de la mano de la industria de los semiconductores y la mejora en los métodos de caracterización que trajo consigo. Esto permitió entender, caracterizar, diseñar e incorporar los nanomateriales en aplicaciones reales [1].

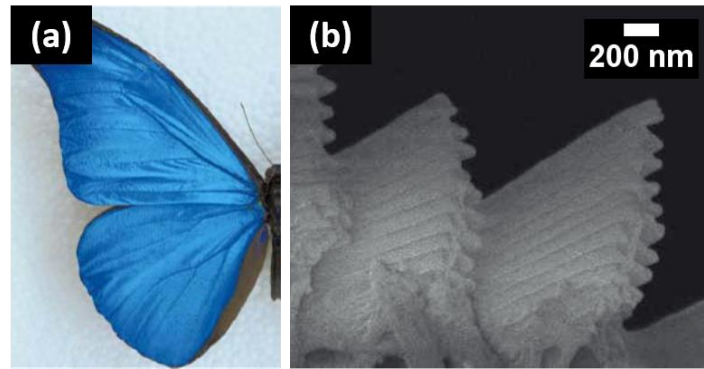


Figura 1.1 (a) Mariposa de la familia Morpho. **(b)** Nanoarquitectura compleja del ala de la mariposa Morpho, que le otorga el color a la misma. Adaptado de la referencia [2].

El desarrollo de este campo de la ciencia y la tecnología permitió entender que muchas propiedades de los materiales tienen una fuerte dependencia con el tamaño en la escala nanométrica. Lo anterior sucede debido a que al descender en el tamaño de los materiales dentro de esta escala, la fracción de átomos superficiales respecto al número total de átomos crece en gran medida, así como también la energía superficial. Así, propiedades como las ópticas, magnéticas, mecánicas y electrónicas cambian de forma considerable a esta escala [1]. A su vez, los nanomateriales se pueden clasificar de la siguiente manera:

- nanopartículas (NPs) (todas sus dimensiones son de tamaño menor a 100 nm)
- nanohilos o nanocables (dos de sus dimensiones son de tamaño menor a 100 nm)
- recubrimientos o películas delgadas (una única dimensión de tamaño menor a 100 nm)

Además, se pueden construir nanomateriales con una amplia variedad de composiciones, desde metales, pasando por óxidos hasta materiales orgánicos (principalmente polímeros) y materiales compuestos, como por ejemplo películas de óxidos con NPs metálicas en su interior [1, 3].

En la actualidad existen alrededor de 12 mil productos que incorporan nanotecnología, en 3910 compañías y 68 países del mundo [4]. Estos productos se integran en industrias de diversas áreas como la electrónica, medicina, construcción, cosméticos, textil, automotriz, ambiente, energías renovables, alimentos, artículos de uso doméstico, petróleo, agricultura, impresiones y deportes, entre otras. A su vez, el mercado global de la nanotecnología fue de 79,14 billones de USD en 2023, con una proyección de 91,18 billones de USD en 2024 y de 332,73 billones de USD para 2032 [5]. Es decir, la adopción de este tipo de tecnología seguirá creciendo en los próximos años.

Así, resulta fundamental estudiar, diseñar, caracterizar y determinar las propiedades mecánicas de los nanomateriales que forman parte de diversos productos o que pueden encontrar nuevas aplicaciones en el futuro. Optimizar las propiedades involucradas puede permitir, por ejemplo garantizar una vida útil acorde a lo necesario para cada aplicación.

Entre los diversos tipos de nanomateriales se encuentran los materiales nanoporosos, con 260 patentes concedidas en el año 2022 en la Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos [6],

que pueden poseer diversas composiciones (metales, óxidos, compuestos, etc.) y ser obtenidos por diferentes metodologías, como se verá a lo largo de esta tesis.

1.2 Materiales nanoporosos

1.2.1 Definición

Los materiales nanoporosos son materiales que poseen poros de un tamaño menor a 100 nm. En particular, dentro de esta escala, la IUPAC clasifica a los materiales porosos como microporosos (diámetro de poro < 2 nm), mesoporosos (2 nm $<$ diámetro de poro < 50 nm) y macroporosos (diámetro de poro > 50 nm) [1, 7]. Así, estos materiales pueden ser metales nanoporosos (MeNP) [8-10], como por ejemplo el AuNP soportado sobre sustrato de Si, con una red de ligamentos y poros interconectados de forma aleatoria. Además, los materiales nanoporosos pueden ser contruidos a partir de películas delgadas basadas en NPs de óxidos, como por ejemplo SiO_2 y TiO_2 [11]. Por otra parte, una forma ampliamente utilizada para construir materiales nanoporosos es el método sol-gel junto con el autoensamblado de surfactantes [12], que permite obtener una amplia variedad óxidos nanoporosos, a saber, SiO_2 , TiO_2 , óxidos mixtos e híbridos [13]. En este último caso, son diversas las rutas de consolidación del óxido que pueden ser utilizadas dependiendo de la aplicación.

1.2.2 Aplicaciones

Las aplicaciones que encuentran los materiales nanoporosos son numerosas, derivadas del control que se puede tener sobre su porosidad y de la gran área específica que poseen. Entre las aplicaciones en las cuales han ganado lugar, se pueden mencionar los filtros selectivos y recubrimientos antirreflectantes [11], sensores ópticos [11, 13-15], catálisis [16], osteointegración [17], aplicaciones tipo lab-on-chip, microfluídica y sensado [18], materiales nucleares para reactores avanzados de fisión y fusión [19], entre otras. Las aplicaciones específicas de cada tipo de material estudiado en esta tesis se describirán en los capítulos correspondientes.

1.2.3 Necesidad de diseñar materiales nanoporosos

En todas las aplicaciones en las que están involucrados los materiales nanoporosos es necesario que conserven su integridad estructural durante la vida útil del producto o componente. Sin embargo, en muchas de dichas aplicaciones se han encontrado problemas de estabilidad química y mecánica debido, por ejemplo, a la alta reactividad que genera la gran superficie específica, en particular de las películas de SiO_2 [20], a la falta de consolidación de los óxidos en el caso de materiales híbridos orgánico-inorgánicos [21], o a la fragilización de las matrices al ser sometidas a temperatura o radiación [22, 23]. Además, en sistemas híbridos puede darse la pérdida parcial o total de la funcionalidad frente a diversas sollicitaciones [13], mientras que en nanocompuestos óxido-metal puede darse la oxidación o disolución de las NPs metálicas [24]. A

su vez, en metales nanoporosos, se ha observado que la resistencia a la radiación disminuye con el aumento del tamaño de ligamento (ver **Figura 1.2**) [25], lo cual puede llevar al deterioro de las propiedades mecánicas.

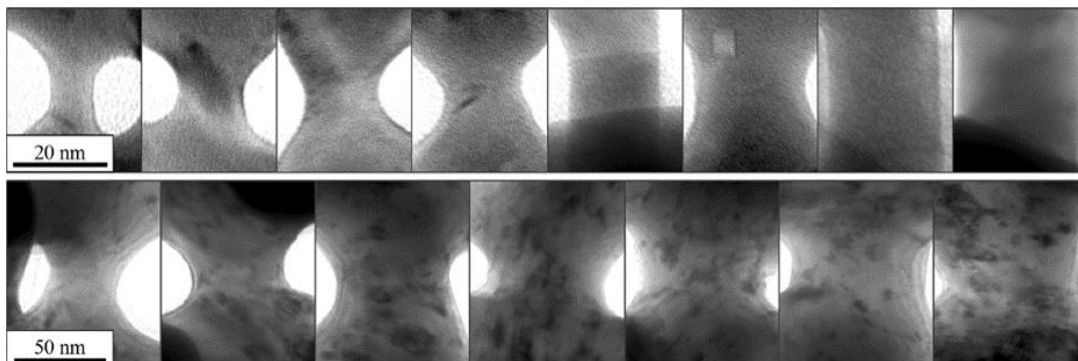


Figura 1.2 Micrográficas de MET de varios niveles de daño por radiación observados en ligamentos individuales de AuNP. La cantidad de daño corresponde al ancho del ligamento, con ligamentos más anchos que exhiben más daño por radiación. Se muestran imágenes ampliadas y recortadas de ligamentos, con todos los ligamentos orientados de forma vertical para comparar. Extraído de la referencia [25].

Estos problemas dieron origen a posibles soluciones como la incorporación de pequeñas cantidades de circonia a la red de SiO_2 para evitar la disolución en atmósferas con vapor de agua, obteniendo un óxido mixto que tenga las propiedades buscadas (como por ejemplo, transparencia en el rango UV) pero mejoren su resistencia química y mecánica [26]. Otro caso paradigmático es el del AuNP y la adición de una capa delgada de Al_2O_3 por Atomic Layer Deposition (ALD) para mejorar la resistencia con la temperatura [27].

Sin embargo, no existen hasta la actualidad soluciones para incrementar la resistencia química y mecánica de este tipo de películas porosas altamente reactivas, ni se ha realizado un estudio exhaustivo de sus características fractomecánicas, tanto para óxidos puros, mixtos, materiales híbridos o sistemas más complejos conteniendo NP o metales nanoporosos recubiertos con una capa de óxido.

Existen diversos estudios que determinan las propiedades mecánicas de SiO_2 poroso [28], comparando resultados experimentales con cálculos de elementos finitos [29, 30]. En estos trabajos se evalúan propiedades de materiales porosos en el régimen elástico, siendo similar la situación para TiO_2 nanoporoso [31]. Por otro lado, las simulaciones computacionales de Dinámica Molecular (DM) permiten identificar mecanismos que no son sencillos de considerar en los experimentos, incluyendo deformaciones plásticas, fractura, etc. Sin embargo, aunque es extenso el trabajo realizado por medio de DM en metales nanoporosos como el oro nanoporoso [32-34], hay escasos estudios de DM sobre óxidos nanoporosos como el SiO_2 [35, 36]. Además, debido a la complejidad de las interacciones y los grandes tiempos necesarios para el cálculo, existen muy pocos trabajos de simulación de escenarios de deformación para otros óxidos como titanía [37] o zirconia, de muy alto interés por su mayor estabilidad química y robustez mecánica

en comparación con la sílice. Se han podido modelar estos óxidos densos utilizando potenciales como COMB (charge optimized many-body), por ejemplo para evaluar clusters metálicos en matrices de óxidos [38], o como ReaxFF [39-41]. En particular, el potencial interatómico ReaxFF (Reactive Force Field) es una poderosa herramienta computacional para explorar, desarrollar y optimizar propiedades de los materiales [42].

Así, se evidencia la necesidad de estudiar materiales nanoporosos a partir experimentos y simulaciones computacionales para generar una retroalimentación entre dichos enfoques, permitiendo obtener los diseños de materiales óptimos para las diversas aplicaciones tecnológicas.

1.3 Objetivos de esta tesis

1.3.1 Objetivos generales

En la presente tesis se busca evaluar el desempeño de nanomateriales porosos sometidos a diferentes solicitaciones como temperatura, ambientes que promueven disolución, daño mecánico o por radiación, y a partir de este conocimiento, proponer diseños para esos materiales o seleccionar los más apropiados para su aplicación tecnológica.

1.3.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos de esta tesis incluyen:

- Estudiar de manera individual las películas y nanomateriales que integren dispositivos (sensores multicapa, plataformas SERS, catalizadores metal/óxido) en cuanto a sus características químicas, estructurales y mecánicas, antes y después de ser sometidos a ambientes agresivos, para seleccionar los mejores materiales según la aplicación.
- Realizar la evaluación de las deformaciones elásticas y plásticas para comprender los mecanismos involucrados en los procesos de fragilización, delaminación y fractura de este tipo de materiales. Este estudio se realizará tanto desde el enfoque experimental como desde las simulaciones computacionales de Dinámica Molecular (en casos seleccionados) utilizando ReaxFF.
- A partir de los conocimientos generados en sistemas simples, optimizar las condiciones de ensayo para estudiar el comportamiento mecánico de sistemas complejos y/o dispositivos: 1) películas porosas con nanopartículas metálicas; 2) metales nanoporosos.

Los sistemas simples y dispositivos seleccionados se estudiarán luego de ser sometidos a diferentes solicitaciones, según la aplicación:

- solicitaciones térmicas desde la temperatura de consolidación de los óxidos, 200 °C, hasta 700 °C;
- solicitaciones químicas: exposición a líquidos de interés (agua) durante estadíos prolongados;
- solicitaciones mecánicas: manipulación, rayas, delaminación;
- daño por radiación: exposición a RX de alta intensidad o iones.

1.4 Hoja de ruta

A modo de hoja de ruta, se describen los sistemas estudiados a lo largo de esta tesis.

Antes de abordar los detalles referentes a cada familia de materiales, en el Capítulo 2 se describen de forma general los métodos experimentales y computacionales empleados en este trabajo.

En el Capítulo 3 se estudia la integridad estructural de películas porosas basadas en nanopartículas de óxidos, tanto de SiO_2 como de TiO_2 , con tratamiento térmicos entre 400 y 700 °C. A su vez, para el caso de SiO_2 se estudia el efecto del tamaño de NP.

En el Capítulo 4 se estudian las propiedades de películas porosas obtenidas por el método sol-gel. En primer lugar, se presenta el estudio de películas de SiO_2 de porosidad variable tratadas a 200 °C. En segundo lugar, se investiga el efecto de la disolución en H_2O a 40 °C sobre las propiedades mecánicas de películas mesoporosas de SiO_2 , TiO_2 , un óxido mixto $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, y TiO_2 con un grupo funcional vinilo. Por último, se estudian películas de TiO_2 densas y nanoporosas, con y sin NPs de Ag, consolidadas por medio de rayos X de alta intensidad, y luego de un tratamiento térmico a 300 °C.

Luego de los estudios experimentales, en el Capítulo 5, se presenta el caso de los estudios de simulaciones computacionales. En dicho capítulo se explora la respuesta mecánica de la anatasa nanoporosa durante deformación homogénea usando simulaciones de DM con potenciales reactivos (ReaxFF). Se estudian diferentes porosidades y radios de poro, utilizando carga uniaxial a lo largo de dos direcciones de alta simetría. El objetivo es entender qué mecanismos están involucrados durante de la deformación de anatasa nanoporosa y correlacionarlo con los resultados experimentales.

En el Capítulo 6 se estudian dos sistemas compuestos por metales nanoporosos. El primer estudio analiza el efecto de la irradiación sobre las propiedades mecánicas de películas de oro nanoporoso (AuNP) con un recubrimiento de Al_2O_3 , soportadas sobre un sustrato y sometidas a diferentes historias de irradiación. El segundo caso se centra en las propiedades mecánicas de micropartículas de tantalio nanoporoso (TaNP) soportadas sobre un sustrato.

Finalmente, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones generales de esta tesis, junto con las perspectivas.

1.5 Bibliografía

1. Cao, G. and Wang, Y., *Nanostructures and Nanomaterials*. World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 2. 2011: WORLD SCIENTIFIC. 596.
2. Parker, A. and Townley, H., *Biomimetics of Photonic Nanostructures*. Nature nanotechnology, 2007. **2**: p. 347-53.
3. Soler-Illia, G., Angelomé, P., Fuertes, M., et al., *Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011. **57**: p. 299-312.

4. *Nanotechnology Products Database*. 2024 [cited 2024 17/06/2024]; Available from: <https://product.statnano.com/>.
5. Insights, F.B. 2024 [cited 2024 17/06/2024]; Available from: <https://www.fortunebusinessinsights.com/nanotechnology-market-108466>.
6. *Nanoporous materials*. 2022 [cited 2024 17/06/2024]; Available from: <https://statnano.com/nanomaterial/5/Nanoporous-materials>.
7. Mishra, R., Militky, J., and Venkataraman, M., 7 - *Nanoporous materials*, in *Nanotechnology in Textiles*, R. Mishra and J. Militky, Editors. 2019, Woodhead Publishing. p. 311-353.
8. Ding, Y., Zhonghua, Z., *Nanoporous metals for advanced energy technologies*. 2016: Springer.
9. Weissmüller, J., Newman, R.C., Jin, H.-J., et al., *Nanoporous Metals by Alloy Corrosion: Formation and Mechanical Properties*. MRS Bulletin, 2009. **34**(8): p. 577-586.
10. Wittstock, G., Bäumer, M., Dononelli, W., et al., *Nanoporous Gold: From Structure Evolution to Functional Properties in Catalysis and Electrochemistry*. Chemical Reviews, 2023. **123**(10): p. 6716-6792.
11. Colodrero, S., M., O., and Míguez, H., *Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals*. 2008(0743-7463 (Print)).
12. Brinker, C., *Evaporation-Induced Self-Assembly: Functional Nanostructures Made Easy*. MRS Bulletin, 1999. **29**: p. 631-640.
13. Morrone, J., Ramallo, J.I., Boissière, C., et al., *Effect of Aqueous Media over Stability and Optical Performance of Mesoporous 1D Photonic Crystals*. Chemistry of Materials, 2023. **35**(21): p. 8897-8908.
14. Fuertes, M., Lopez-Alcaraz, F., Marchi, M., et al., *Photonic Crystals from Ordered Mesoporous Thin-Film Functional Building Blocks*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**: p. 1247-1254.
15. Sansierra, M.C., Morrone, J., Cornacchiulo, F., et al., *Detection of Organic Vapors Using Tamm Mode Based Devices Built from Mesoporous Oxide Thin Films*. ChemNanoMat, 2019. **5**(10): p. 1289-1295.
16. Coneo Rodríguez, R., Troiani, H., Moya, S.E., et al., *Bimetallic Ag-Au Nanoparticles Inside Mesoporous Titania Thin Films: Synthesis by Photoreduction and Galvanic Replacement, and Catalytic Activity*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020. **2020**(6): p. 568-574.
17. Escobar, A., Muzzio, N.E., Martínez-Villacorta, Á.M., et al., *Mesoporous titania coatings with carboxylated pores for complexation and slow delivery of strontium for osteogenic induction*. Applied Surface Science, 2020. **510**: p. 145172.
18. Innocenzi, P., Malfatti, L., and Falcaro, P., *Hard X-rays meet soft matter: When bottom-up and top-down get along well*. Soft Matter, 2012. **8**: p. 3722-3729.
19. Zinkle, S.J. and Ghoniem, N.M., *Prospects for accelerated development of high performance structural materials*. Journal of Nuclear Materials, 2011. **417**(1): p. 2-8.
20. Alberti, S., Steinberg, P.Y., Giménez, G., et al., *Chemical Stability of Mesoporous Oxide Thin Film Electrodes under Electrochemical Cycling: from Dissolution to Stabilization*. Langmuir, 2019. **35**(19): p. 6279-6287.
21. Sanchez, C., Boissière, C., Grosso, D., et al., *Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(3): p. 682-737.
22. Li, J., Fan, C., Ding, J., et al., *In situ heavy ion irradiation studies of nanopore shrinkage and enhanced radiation tolerance of nanoporous Au*. Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 39484.
23. Gomes, D.R., Turkin, A.A., Vainchtein, D.I., et al., *Size-dependent ion-induced densification of nanoporous gold*. Scripta Materialia, 2019. **164**: p. 17-20.

24. Martínez, E., *Películas delgadas nano-compuestas (nanopartícula metálica/matriz mesoporosa) con aplicaciones en Espectroscopía Raman amplificada por superficies*, in 3IA. 2013, Universidad Nacional de San Martín.
25. Briot, N., Kosmidou, M., Dingreville, R., et al., *In situ TEM investigation of self-ion irradiation of nanoporous gold*. Journal of Materials Science, 2019. **54**.
26. Zelcer, A. and Soler-Illia, G.J.A.A., *One-step preparation of UV transparent highly ordered mesoporous zirconia thin films*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(7): p. 1359-1367.
27. Biener, M.M., Biener, J., Wichmann, A., et al., *ALD Functionalized Nanoporous Gold: Thermal Stability, Mechanical Properties, and Catalytic Activity*. Nano Letters, 2011. **11**(8): p. 3085-3090.
28. Fan, H., Hartshorn, C., Buchheit, T., et al., *Modulus–density scaling behaviour and framework architecture of nanoporous self-assembled silicas*. Nature Materials, 2007. **6**(6): p. 418-423.
29. Jauffrès, D., Dendievel, R., and Verdier, M., *Architectural optimization of porous Ultra Low K dielectric material via Finite Element simulations*. Thin Solid Films, 2011. **520**(1): p. 430-436.
30. Jauffrès, D., Yacou, C., Verdier, M., et al., *Mechanical properties of hierarchical porous silica thin films: Experimental characterization by nanoindentation and Finite Element modeling*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **140**(1): p. 120-129.
31. Lionello, D.F., Ramallo, J.I., Soler-Illia, G.J.A.A., et al., *Mechanical properties of ordered mesoporous oxides thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022. **101**(1): p. 114-139.
32. Farkas, D., Stuckner, J., Umbel, R., et al., *Indentation response of nanoporous gold from atomistic simulations*. Journal of Materials Research, 2018. **33**(10): p. 1382-1390.
33. Jin, H.-J., Weissmüller, J., and Farkas, D., *Mechanical response of nanoporous metals: A story of size, surface stress, and severed struts*. MRS Bulletin, 2018. **43**(1): p. 35-42.
34. Ruestes, C.J., Schwen, D., Millán, E.N., et al., *Mechanical properties of Au foams under nanoindentation*. Computational Materials Science, 2018. **147**: p. 154-167.
35. Patil, S.P., Parale, V.G., Park, H.-H., et al., *Molecular dynamics and experimental studies of nanoindentation on nanoporous silica aerogels*. Materials Science and Engineering: A, 2019. **742**: p. 344-352.
36. Du, T., Blum, M., Chen, C., et al., *Nanomechanical investigation of the interplay between pore morphology and crack orientation of amorphous silica*. Engineering Fracture Mechanics, 2021. **250**: p. 107749.
37. Xu, Z., Zhang, L., Wang, L., et al., *Computational characterization of the structural and mechanical properties of nanoporous titania*. RSC Advances, 2019. **9**(27): p. 15298-15306.
38. Cheng, Y.T., Shan, T.R., Liang, T., et al., *A charge optimized many-body (COMB) potential for titanium and titania*. J Phys Condens Matter, 2014. **26**(31): p. 315007.
39. Kim, S.-Y., Kumar, N., Persson, P., et al., *Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Titanium Dioxide/Water Systems*. Langmuir, 2013. **29**(25): p. 7838-7846.
40. Huygh, S., Bogaerts, A., van Duin, A.C.T., et al., *Development of a ReaxFF reactive force field for intrinsic point defects in titanium dioxide*. Computational Materials Science, 2014. **95**: p. 579-591.
41. Han, Y., Jiang, D., Zhang, J., et al., *Development, applications and challenges of ReaxFF reactive force field in molecular simulations*. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2016. **10**(1): p. 16-38.
42. Senftle, T.P., Hong, S., Islam, M.M., et al., *The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions*. npj Computational Materials, 2016. **2**(1): p. 15011.

Capítulo 2: Materiales y métodos

Resumen

En este capítulo se describen de forma general los métodos experimentales y computacionales empleados en esta tesis.

En cuanto a los métodos experimentales, se abordan las técnicas de caracterización estructural: Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Difracción de Rayos X (DRX) y Reflectometría de Rayos X (RRX). Además, se incluyen las técnicas de caracterización mecánica: la nanoindentación (NI) y el rayado. En el caso de técnicas específicas para películas delgadas, se describe el principio de funcionamiento, así como el objetivo de la utilización de cada técnica en esta tesis.

En relación con los métodos computacionales, se destaca la importancia de las simulaciones de dinámica molecular (DM), frecuentemente mencionada como Molecular Dynamics. Se describe de manera general la dinámica molecular y los potenciales reactivos (ReaxFF), así como el software utilizado para realizar las simulaciones (LAMMPS).

2.1 Métodos experimentales

2.1.1 Métodos de síntesis

En esta tesis fueron estudiados sistemas de diversas composiciones y rutas de síntesis. Por esta razón, los métodos de obtención de las muestras serán detallados en cada uno de los capítulos correspondientes.

2.1.2 Caracterización estructural

En general, a lo largo de los estudios experimentales de la presente tesis se busca relacionar la estructura de los materiales, definida por su metodología de síntesis y procesamiento, y las propiedades finales obtenidas. Los sistemas estudiados fueron caracterizados por diversas técnicas. La MO se utilizó para observar el estado superficial de los nanomateriales, y tanto la MEB como la MET se utilizaron para observar la morfología y estructuras nanoporosas; en algunos casos, también se utilizaron para determinar los espesores. La DRX fue empleada para determinar la presencia de fases cristalinas y el tamaño de los cristales, en los casos posibles. Por su parte, la RRX fue utilizada para estudiar la fracción en volumen de poros (porosidad), la estructura porosa y el espesor de las películas. Finalmente, la NI fue empleada para estudiar el comportamiento mecánico de todos los sistemas, mientras que los ensayos de rayado permitieron estudiar el comportamiento frente a la fractura y delaminación de los sistemas nanoporosos, así como la deformación plástica de estos materiales.

2.1.2.1 Microscopía óptica (MO)

La MO permite observar el estado superficial de los sistemas estudiados, información valiosa a la hora de evaluar la integridad de los mismos, ya que, por ejemplo, las fisuras nuclean y crecen a partir de la superficie (o interfaces) de cualquier material. Además, la MO permitió obtener imágenes de improntas y rayas, lo que es importante para determinar el comportamiento de un material al correlacionarlo con las mediciones mecánicas. En general, la adquisición de imágenes de MO se realizó con el microscopio que se encuentra incorporado en el nanoindentador Agilent G200, el cual cuenta con dos objetivos de distintas magnificaciones: 10X y 40X. En algunos casos, fue empleado un microscopio óptico Olympus, perteneciente a la Gerencia de Materiales (CAC-CNEA).

2.1.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La caracterización por MEB permite observar diversas características de los sistemas porosos que se estudian en esta tesis. Por un lado, es posible observar los arreglos de poros, tanto en los óxidos como en los metales nanoporosos. En particular, en metales nanoporosos (MeNP) es posible realizar las mediciones de tamaño de ligamento utilizando imágenes de MEB. Además, en estos sistemas se obtuvieron imágenes de las improntas remanentes, lo que permite observar procesos de fisuración. Otro aporte de esta técnica fue la observación de cortes delgados obtenidos por medio de un haz de iones enfocado, para estudiar la densificación debajo de las improntas luego de los ensayos de NI.

En general, para la preparación de las muestras se cortaron pequeños fragmentos de películas depositados sobre los sustratos y luego fueron montados sobre tacos de aluminio para microscopía adheridos con cinta conductora de carbono, como se ejemplifica en la **Figura 2.1** para películas de TiO_2 moldeadas con Brij 58 y películas formadas por NPs de SiO_2 . En ningún caso fue necesario metalizar las muestras, las cuales fueron soportadas sobre sustratos de vidrio, cuarzo y silicio.



Figura 2.1 Fotografía del montaje de una película de TiO_2 moldeada con Brij 58 y una película formada por NPs de SiO_2 sobre un taco de aluminio para observaciones de MEB.

Se obtuvieron imágenes MEB de las muestras utilizando los siguientes equipos: FEI NanoLab 600i perteneciente a IMDEA Materiales; FEI Magellan 400 del Center for Integrated Nanotechnologies (CINT), Los Alamos National Laboratory; Carl Zeiss NTS SUPRA 40 perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas (CMA) de la Universidad de Buenos Aires

(UBA); FEI Quanta 200 perteneciente a la Gerencia de Materiales (CAC-CNEA); y Zeiss Crossbeam 340 de la Gerencia de Investigación Aplicada (CAB-CNEA).

2.1.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se utilizó MET para obtener información acerca de la estructura porosa y para determinar la distribución de NPs en las películas con NPs de Ag. Las medidas se realizaron en un microscopio Philips CM 200 Super Twin operado a 160 kV perteneciente a la Gerencia de Materiales (CAC-CNEA), presentado en la **Figura 2.2**.

La preparación de las muestras se realizó raspando las películas del sustrato con una cuchilla o bisturí y luego sembrando el material extraído sobre una gota de etanol absoluto suspendida sobre una grilla de cobre recubierta con carbón (ver **Figura 2.2**).

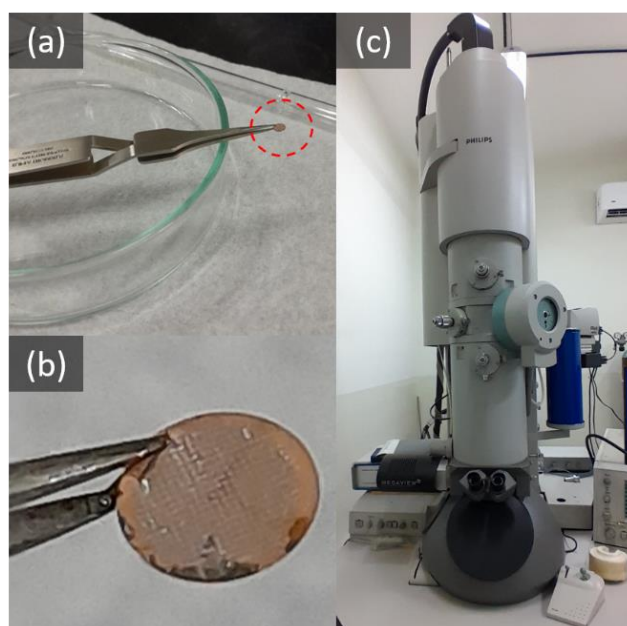


Figura 2.2 (a) Fotografía del proceso de preparación de muestras para las observaciones de MET. (b) Ampliación en la cual se observa con más detalle la grilla de cobre marcada en rojo en (a), sobre la cual se colocan las muestras. (c) Microscopio Philips CM 200 Super Twin utilizado en esta tesis.

2.1.2.4 Técnicas de rayos X

Las técnicas de rayos X utilizadas en esta tesis permiten obtener información acerca de la nanoestructura de los materiales como la cristalinidad, el ordenamiento de poros, el espesor y la densidad de las muestras estudiadas. Para realizar estas mediciones se utilizó un difractómetro Panalytical Empyrean (**Figura 2.3**) de la Gerencia Química (CAC-CNEA).

En la **Figura 2.3** se indican las partes más importantes del difractómetro utilizado: la fuente (de Cu), el goniómetro, el portamuestra, el detector y el arreglo de geometría de haz paralelo (específico para medir películas delgadas).

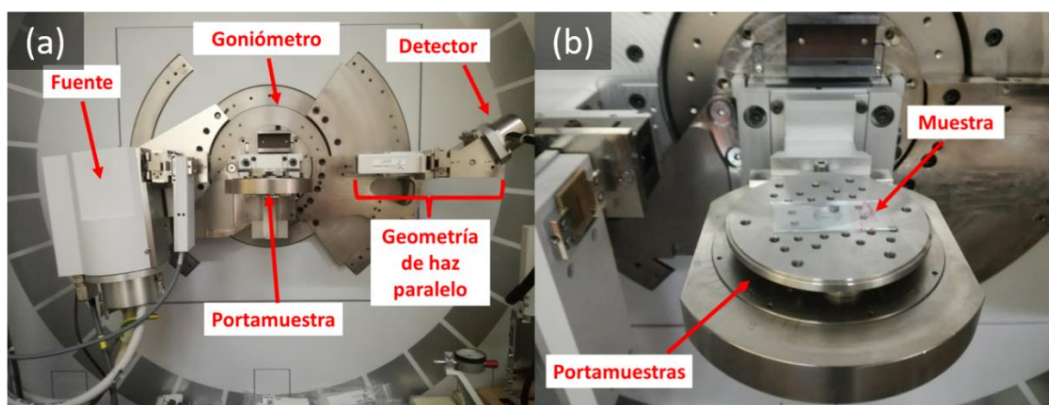


Figura 2.3 (a) Fotografía del difractómetro utilizado, indicando las partes más importantes del mismo. (b) Fotografía del portamuestras del difractómetro.

2.1.2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó DRX para indagar acerca de la presencia de fases cristalinas tanto en las películas obtenidas por sol-gel como en el caso de películas basadas en NPs. En el caso de películas de TiO_2 obtenidas por sol-gel se buscó la presencia de anatasa y Ag para los recubrimientos consolidados por irradiación de rayos X de alta intensidad, mientras que en el caso de películas basadas en NPs de titania se buscó la presencia de anatasa.

Los difractogramas fueron obtenidos utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($1,54 \text{ \AA}$) con un ángulo de incidencia fijo de 1° , una rendija de divergencia de $0,38 \text{ mm}$ y un monocromador entre la muestra y el detector.

Para la detección de la reflexión (101) de la anatasa, que se encuentra alrededor de $25,3^\circ 2\theta$ [1], se utilizó un rango angular entre 23° y 28° , con escaneo continuo con pasos de $0,02^\circ$ y un tiempo de adquisición de 10 segundos por cada paso. Por su parte, para la detección de los planos cristalinos (111) de Ag cuyo pico se encuentra alrededor de 38° [2], se utilizó un rango angular entre $36,5$ y $40,5^\circ$, con escaneo continuo con pasos de $0,05^\circ$ y un tiempo de adquisición de 20 segundos por cada paso.

2.1.2.4.2 Reflectometría de Rayos X (RRX)

Cuando los rayos X inciden sobre una superficie plana a bajo ángulo, existe un ángulo al cual se produce la reflexión total, denominado ángulo crítico (θ_c) (ver **Figura 2.4 (a)**). Al realizar el experimento sobre una película delgada soportada sobre un sustrato de densidad electrónica diferente, los rayos X reflejados a partir de las interfaces interferirán tanto constructiva como destructivamente. Así, a partir de la intensidad reflejada se puede obtener el perfil de densidades electrónicas. Por otra parte, el espesor del recubrimiento y la rugosidad se obtienen del patrón de interferencia [3, 4]. En cuanto al espesor, si la rugosidad es baja, se observan oscilaciones o batidos que son el resultado de la interferencia de los rayos X reflejados en la interfase aire/película y los rayos reflejados en la interfase película/sustrato [4]. Así, a menor espesor de una película, mayor es el periodo de las oscilaciones, como puede observarse en la **Figura 2.4 (b)**. En general, con esta técnica se pueden estudiar películas de espesores menores

a aprox. 300 nm y con baja rugosidad. A su vez, puede darse la presencia de más de un conjunto de oscilaciones con diferentes periodos, debido a la presencia de estructuras bi, tri o multicapa. En la **Figura 2.4 (c)** se observa una bicapa en la cual son distinguibles las oscilaciones, mientras que en el caso de una tricapa se torna complejo definir cada uno de los conjuntos de oscilaciones.

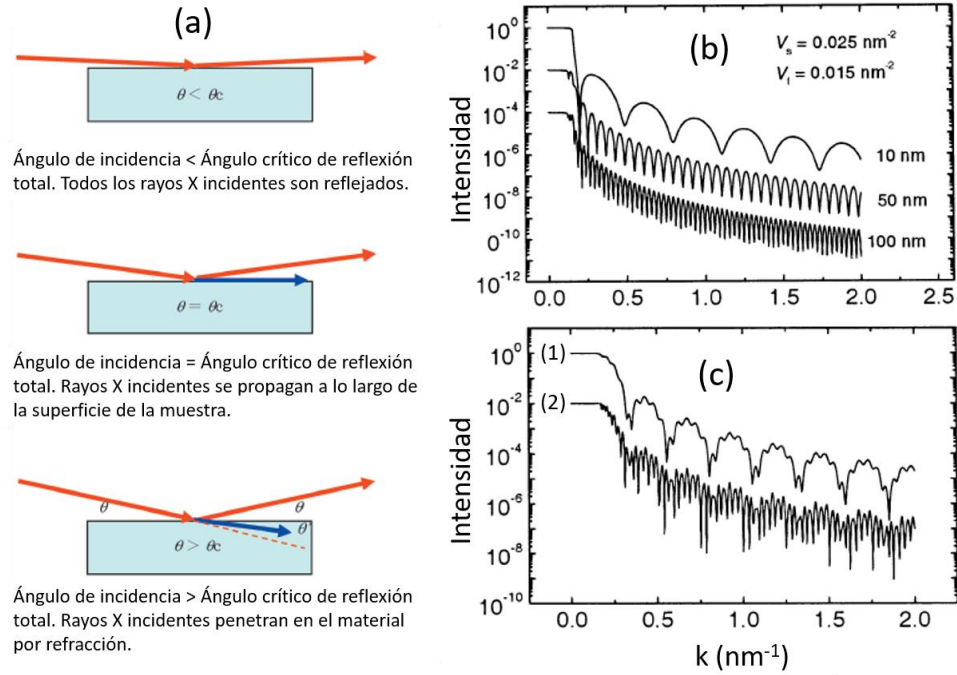


Figura 2.4 (a) Reflexión y refracción de los rayos X en la superficie del material cambiando el ángulo de incidencia. Adaptado de la referencia [4]. **(b)** Reflectogramas de películas con espesores de 10, 50 y 100 nm. **(c)** Reflectogramas de bicapas (caso 1) y tricapas (caso 2). k es la componente vertical del vector de onda incidente. Adaptado de la referencia [3].

La distancia entre valles o crestas ($\Delta\theta$) está relacionada con el espesor de la película (t_c) mediante la siguiente expresión:

$$t_c = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad (2.1)$$

Esta expresión es válida para $\theta > 4\theta_c$. λ es la longitud de onda de los rayos X y θ_c es el ángulo crítico, determinado como el ángulo tal que la intensidad es 50% de la máxima intensidad reflejada.

Además, midiendo el θ_c se pueden obtener la densidad electrónica (ρ_e) y másica (δ_m) del material, a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\rho_e = \frac{\pi}{\lambda^2 r_0} \theta_c^2 \quad (2.2)$$

$$\delta_m = \frac{\pi}{N_A \lambda^2 r_0} \theta_c^2 \frac{\sum c_j A_j}{\sum c_j Z_j} \quad (2.3)$$

N_A : número de Avogadro

r_0 : radio clásico del electrón

c_j : fracción de la especie j en la fórmula del compuesto

Z_j : número atómico del elemento j

A_j : masa atómica del elemento j

Se observa en las ecuaciones anteriores que la densidad es directamente proporcional a θ_c^2 . Esta técnica se puede adaptar para obtener la porosidad accesible de películas con poros en la mesoescala, en los cuales ocurre condensación capilar [5]. Se realizan mediciones a baja y alta humedad relativa (HR), y se determina θ_c en cada caso (ver **Figura 2.5**). En función del tamaño de mesoporos, puede ser necesario alcanzar una alta HR (mayor a 90%) para asegurar el llenado completo de los poros con agua. En la **Figura 2.5 (a)** se observa el desplazamiento de la curva medida a alta HR (en rojo) con respecto a la medida a baja HR (en negro) a causa del aumento de la densidad electrónica del film al llenarse la estructura porosa con agua.

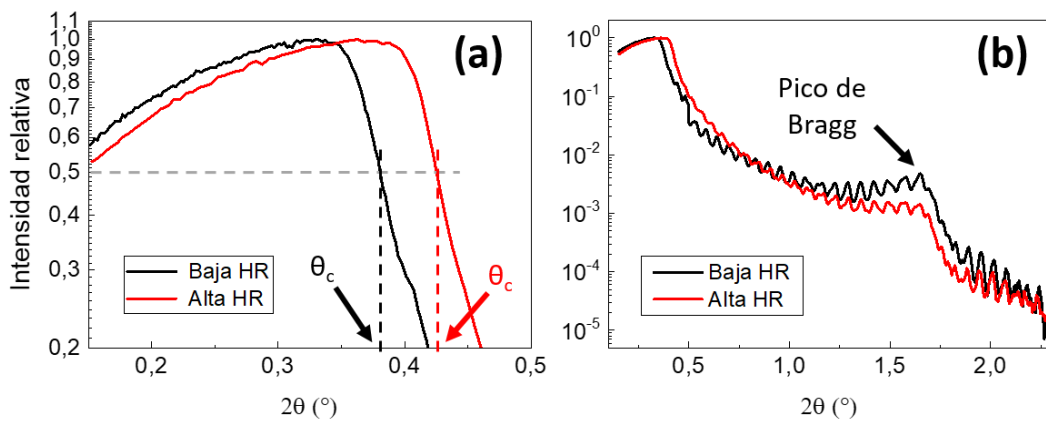


Figura 2.5 Reflectogramas a baja y alta HR sobre una muestra de TiO_2 mesoporoso, en los cuales se muestran los θ_c a baja y alta HR. **(b)** Reflectogramas completos de la misma muestra de **(a)**, en los cuales se pueden observar los batidos y el pico de Bragg.

Para realizar las mediciones a baja y alta HR se utilizó una cámara cerrada dentro del difractómetro, especialmente diseñada para controlar dichas condiciones. En general, en esta tesis se utilizaron rangos entre $0,15$ y $3^\circ 2\theta$, como máximo. A su vez, se utilizó un paso de $0,02^\circ$ para realizar las mediciones de RRX.

La fracción en volumen de agua ($F_{\text{H}_2\text{O}}$) dentro de una película mesoporosa se puede calcular a partir de mediciones de RRX con la siguiente expresión [6]:

$$F_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho_{(\text{H}_2\text{O}+\text{película})} - \rho_{\text{película}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{aire}}} \quad (2.4)$$

donde $\rho_{\text{película}}$ es la densidad electrónica de la película porosa sin agua, es decir, medida a 0% HR, $\rho_{(\text{H}_2\text{O}+\text{película})}$ es la correspondiente a la película medida a $\text{HR} > 90\%$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ es la densidad

electrónica del agua y ρ_{aire} la densidad electrónica del aire (la cual puede ser despreciada dado que $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \gg \rho_{\text{aire}}$). Luego, la porosidad accesible (P) será [6]:

$$P = FV_{\text{H}_2\text{O}} * 100 \quad (2.5)$$

Además, es posible calcular la porosidad total (P_{tot}) y como:

$$P_{\text{tot}} = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_{\text{nm}}}\right) 100 \quad (2.6)$$

siendo ρ_m la densidad del film mesoporoso y ρ_{nm} la correspondiente al film sin surfactante (denso). Por su parte, la porosidad ocluida (P_{oc}) se calcula, conociendo la P (porosidad accesible) y la P_{tot} como:

$$P_{\text{oc}} = P_{\text{tot}} - P \quad (2.7)$$

De forma a similar a lo que sucede con los arreglos ordenados de átomos, que difractan los rayos X, los arreglos de poros pueden hacerlo también, pero a ángulos diferentes porque las distancias son diferentes. Dado que las distancias entre poros (en el orden de los nm) son mayores a las distancias entre átomos (en el orden de los Å), los picos de difracción de los arreglos porosos aparecen a muy bajos ángulos, en general entre $0,5$ y $4^\circ 2\theta$. En la **Figura 2.5 (b)** se presentan los reflectogramas a baja y alta HR para una muestra de TiO_2 mesoporoso, en los cuales se pueden apreciar los batidos así como un pico de difracción de Bragg, el cual es indicativo de una estructura ordenada de poros [7]. Así, con la misma configuración de RRX se puede detectar la presencia del pico de Bragg, si la muestra posee poros ordenados paralelos al sustrato.

2.1.3 Caracterización mecánica

A continuación se describen el equipo utilizado para los ensayos mecánicos (tanto indentaciones como rayado), los procesos de preparación de las muestras y el principio de funcionamiento de las técnicas utilizadas (NI y rayado). Además, se presentan los métodos de medición implementados para llevar a cabo la caracterización mecánica de las diferentes muestras así como también el análisis de los datos obtenidos.

2.1.3.1 Equipo de medición

El equipo utilizado para realizar la caracterización mecánica, incluyendo ensayos de indentación y de rayado, es un nanoindentador Agilent G200. En la **Figura 2.6 (a)** se muestra una fotografía del equipo, en la cual se indican las partes más importantes del mismo. Este equipo cuenta con un cabezal XP y una punta de diamante tipo Berkovich que culmina con una esfera que posee un radio de aproximadamente 20 nm (**Figura 2.6 (b)**). El nanoindentador pertenece a la Gerencia Química (CAC-CNEA).

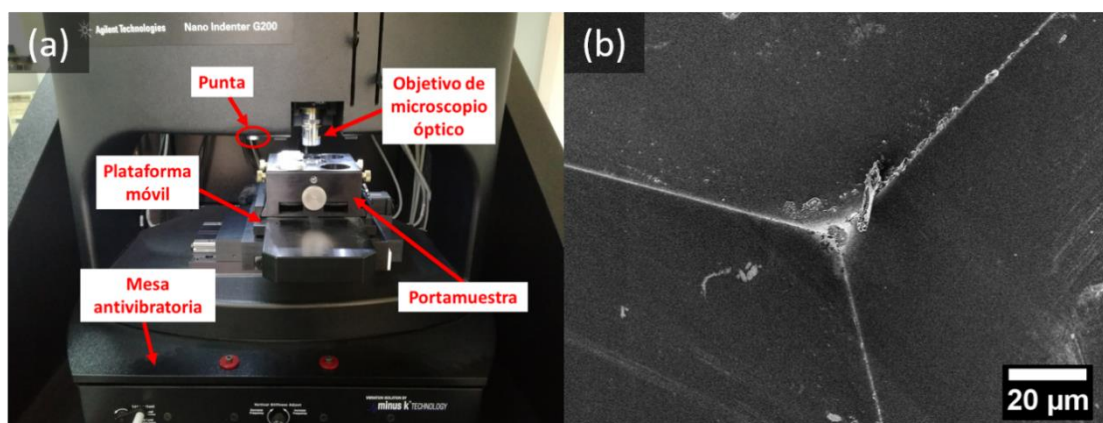


Figura 2.6 (a) Nanoindentador Agilent G200 utilizado en esta tesis. Se indican las partes más importantes del equipo. (b) Imagen MEB de una punta tipo Berkovich luego de cumplida su vida útil.

2.1.3.2 Preparación de muestras

El equipo posee un portamuestras con cinco orificios donde se colocan cilindros de aluminio para montar las muestras (ver **Figura 2.7**). El cilindro central contiene un patrón de sílice fundida, provista por el fabricante, que se utiliza para calibrar la posición entre la punta y el microscopio, así como también para realizar la calibración de la punta y obtener la función de área (ver sección 2.1.3.3.2). En los otros cilindros se pueden montar diferentes muestras. Los pasos a seguir para el montaje de las muestras son los siguientes:

- Calentamiento del cilindro de aluminio hasta aproximadamente 72 °C.
- Colocación de Crystal Bond 509® Amber (resina que reblandece a 72 °C).
- Una vez que el Crystal Bond se reblandeció, se coloca la muestra o el vidrio conteniendo la muestra sobre el cilindro de aluminio.
- Se hace presión sobre las puntas de la muestra o el vidrio a fin de que la muestra quede adherida de la mejor manera posible, evitando la presencia de burbujas de aire.
- Se deja enfriar a T ambiente.

En la **Figura 2.7** se pueden observar dos muestras de AuNP montadas sobre uno de los cilindros ("taco") de aluminio. En el caso de AuNP, antes de colocarlas sobre el taco, las muestras fueron adheridas a un vidrio porta objetos, utilizando la misma resina.

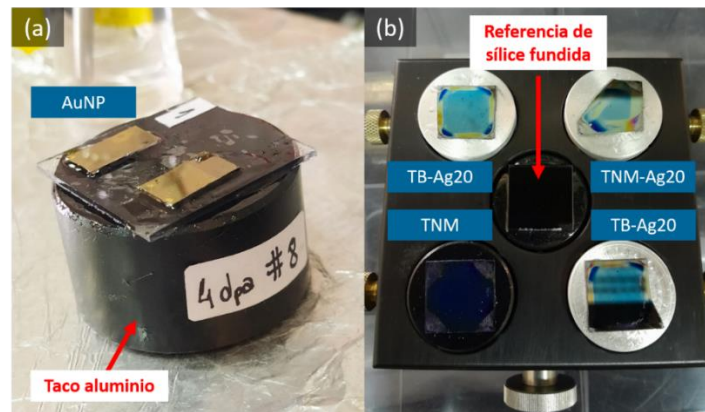


Figura 2.7 (a) Muestras de oro nanoporoso (AuNP) montadas sobre un taco de aluminio que se coloca dentro del portamuestras. (b) Fotografía del portamuestra empleado. Se observan muestras de titanio consolidadas por rayos X montadas sobre los cilindros de aluminio y la referencia de sílice fundida.

2.1.3.3 Nanoindentación

2.1.3.3.1 Principio de funcionamiento

En un ensayo típico de NI, se cuenta con una punta que incide sobre la muestra y luego es retirada. Cabe destacar que para que el ensayo sea válido, debe observarse una impronta remanente en la superficie de la muestra indentada [8]. En la **Figura 2.8** se presentan imágenes a diferentes escalas (fotografía e imágenes de MO y MEB) en las cuales se observan improntas de forma triangular que son resultado de ensayos de nanoindentación.

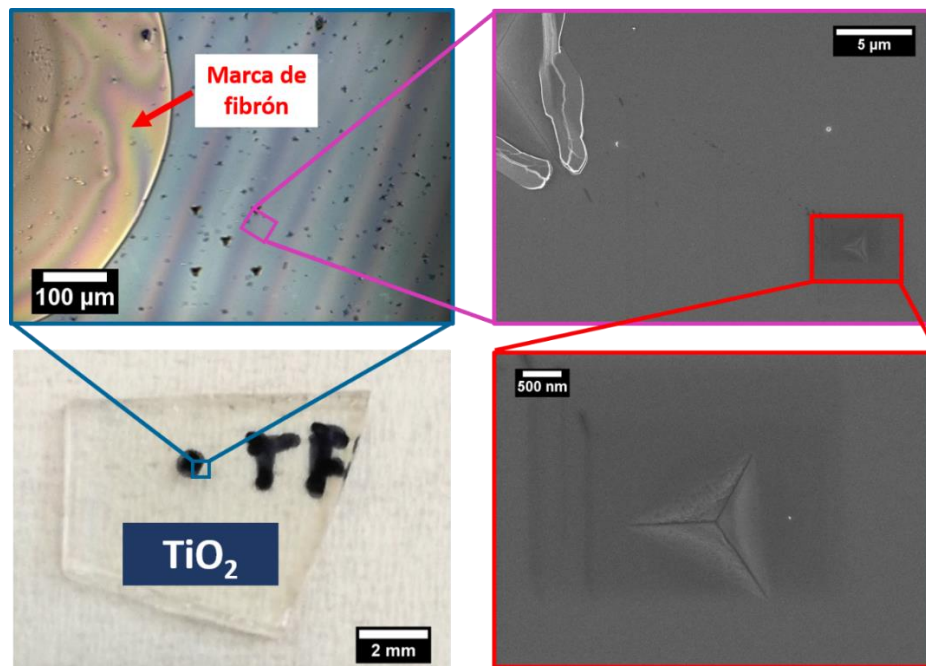


Figura 2.8 Fotografía de una muestras de TiO_2 mesoporoso (abajo izquierda). MO de la zona indentada en la cual se observan improntas hasta 2000 nm de profundidad (arriba izquierda). Imágenes de MEB de improntas a diferentes magnificaciones (derecha).

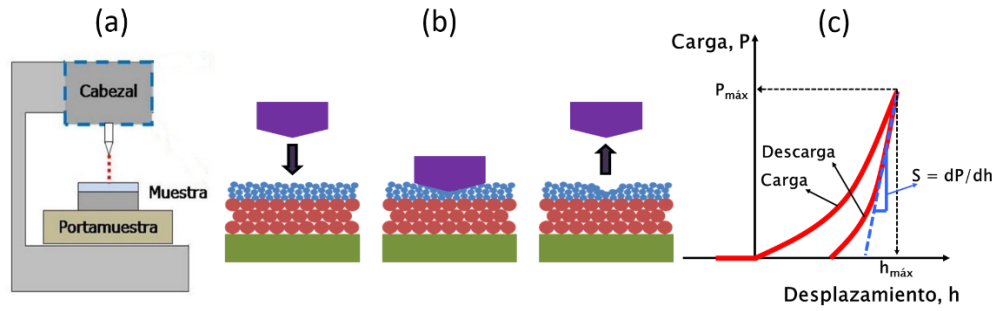


Figura 2.9 (a) Esquema del equipo de nanoindentación. (b) Pasos de carga, mantenimiento y descarga de la punta sobre una muestra. (c) Esquema de las curvas obtenidas.

En la **Figura 2.9** se presenta un esquema del equipo utilizado, los pasos de carga, sostenimiento de carga y descarga, así como también las curvas típicas que se obtienen en un ensayo de nanoindentación.

Para obtener las propiedades mecánicas a partir de las curvas de carga y descarga se debe tener en cuenta que para minimizar los errores en los resultados se debe cumplir la siguiente condición [9]:

$$\text{Rugosidad} \leq \frac{1}{20} \text{Profundidad indentación} \quad (2.8)$$

Además, si se cumple la siguiente condición para una película de espesor t_c :

$$\text{Profundidad indentación} \approx \frac{1}{10} t_c \quad (2.9)$$

entonces, el apilamiento inducido por el sustrato es despreciable y los valores de módulo de indentación (E) y dureza (H) tienen una cota máxima de 10% de error (comparado con los valores esperados) [10].

Esto determina las profundidades máximas que es posible alcanzar sin que el error sea demasiado significativo. Por esta razón, en el caso de películas delgadas, se debe seguir los lineamientos dados por el método ISO 14577 (detallado en la sección 2.1.3.3.3).

En la **Figura 2.10 (a)** se presenta el ciclo de carga utilizado (etapas de carga, mantenimiento a carga constante y descarga). De la curva de carga en función del desplazamiento de la **Figura 2.10 (b)**, se pueden calcular valores de E y H aplicando el modelo de Oliver y Pharr para cada curva. Finalmente, los valores de E y H representativos de una película se determinan aplicando el método ISO [8, 11].

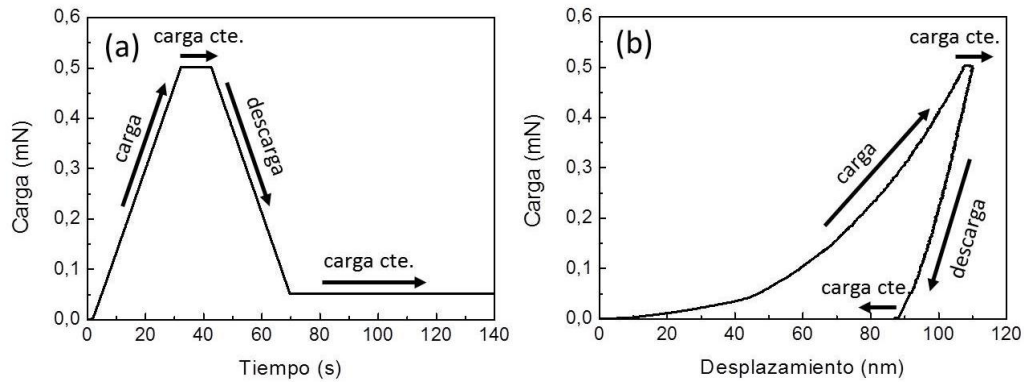


Figura 2.10 Curvas de **(a)** carga en función del tiempo y **(b)** carga en función del desplazamiento para una película de NPs de SiO₂ ensayada hasta 0,5 mN mediante NI. Extraído de la referencia [12].

Además, los ensayos de NI pueden realizarse controlando la carga máxima (control por carga) o controlando el desplazamiento máximo o máxima profundidad indentada (control por desplazamiento).

2.1.3.3.2 Cálculo de módulo y dureza

A partir de la curva de carga en función del desplazamiento se pueden obtener E y H. Primero, se ajusta la zona de “descarga” (ver **Figura 2.10 (b)**) con una ley de potencias para determinar la rigidez de descarga (S) utilizando el modelo de Oliver y Pharr [11]. Luego, se calcula la derivada de la función de potencia a la profundidad máxima de penetración ($h_{m\acute{a}x}$). Por su parte, la profundidad de contacto (h_c) se obtiene como:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \left(\frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \right) \quad (2.10)$$

siendo ε una constante que depende de la geometría del indentador ($\varepsilon \approx 0,75$) [8, 11] y $P_{m\acute{a}x}$ la carga máxima aplicada.

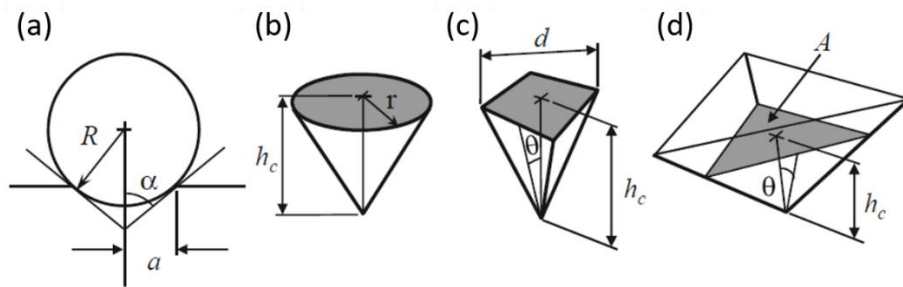


Figura 2.11 Esquemas con los parámetros geométricos de puntas tipo **(a)** esférica, **(b)** cónica, **(c)** Vickers, y **(d)** Berkovich. Extraído de la referencia [8].

En términos teóricos, el área de contacto (A) se calcula a partir de los parámetros geométricos (ver **Figura 2.11**) y h_c [8]. Para el caso de una punta Berkovich (que es la utilizada en esta tesis), A se calcula como:

$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \quad (2.11)$$

Lo cual, para $\theta = 65,27^\circ$ [8] da:

$$A = 24,494h_c^2 \quad (2.12)$$

$$A \approx 24,5h_c^2 \quad (2.13)$$

Sin embargo, esto corresponde a una punta con la forma ideal tipo Berkovich. Desde el punto de vista experimental, las puntas no son perfectas, por lo cual se alejan levemente de esta expresión. Así, la función de área F (de forma polinómica) debe ser obtenida de la calibración de la punta con un material de propiedades conocidas y certificadas, dando a la profundidad de contacto:

$$A = F(h_c) \quad (2.14)$$

Luego, el módulo elástico reducido (E_r) se calcula modificando la ecuación de Sneddon, según:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2.15)$$

siendo aquí β un factor geométrico (1,034 para una punta Berkovich). Por último, el módulo de la muestra E se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-v^2}{E} \right) + \left(\frac{1-v_i^2}{E_i} \right) \quad (2.16)$$

donde v es el coeficiente de Poisson de la muestra (que debe conocerse antes de realizar los ensayos), E_i y v_i el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del indentador ($E_i = 1141$ GPa y $v_i = 0,07$ para una punta de diamante).

Por otra parte, H se calcula dividiendo la carga máxima por el área de contacto ya calculada, de acuerdo a:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.17)$$

A su vez, se puede definir el factor $P_{\max}/S^2$, el cual es insensible al cálculo del área de la impronta, por lo cual es útil para identificar las zonas donde los efectos superficiales serán apreciables [13]. Así, es posible determinar la zona de transición de la curva en términos de la profundidad, como la profundidad a la cual $P_{\max}/S^2$ mantiene un valor constante.

2.1.3.3.3 Método ISO 14577

En general, al utilizar este método se realizan indentaciones a diferentes profundidades decrecientes (control por carga, es decir, hasta cargas máximas decrecientes). Luego se grafican los valores obtenidos de H en función del parámetro h_c/t_c y de E en función del parámetro a/t_c , donde a es el radio del área proyectada, h_c la profundidad de contacto y t_c el espesor de la

película, según define el método ISO 14577 [8, 14]. Luego, se realizan extrapolaciones a $h_c/t_c = 0$ (con $0 < h_c/t_c < 1$) y $a/t_c = 0$ (rango de ajuste $0 < a/t_c < 2$) para obtener H y E representativos del recubrimiento, respectivamente [14]. Los valores de H y E así calculados se ven afectados en menor medida por la respuesta mecánica del sustrato.

2.1.3.4 Ensayos de rayado

2.1.3.4.1 Principio de funcionamiento

En el caso de los ensayos de rayado, la carga se aplica con la punta en movimiento en una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la carga, como se puede observar en la **Figura 2.12 (a)**. En esta tesis se realizaron ensayos de rayado con carga creciente en todos los casos (ver **Figura 2.12 (b)**).

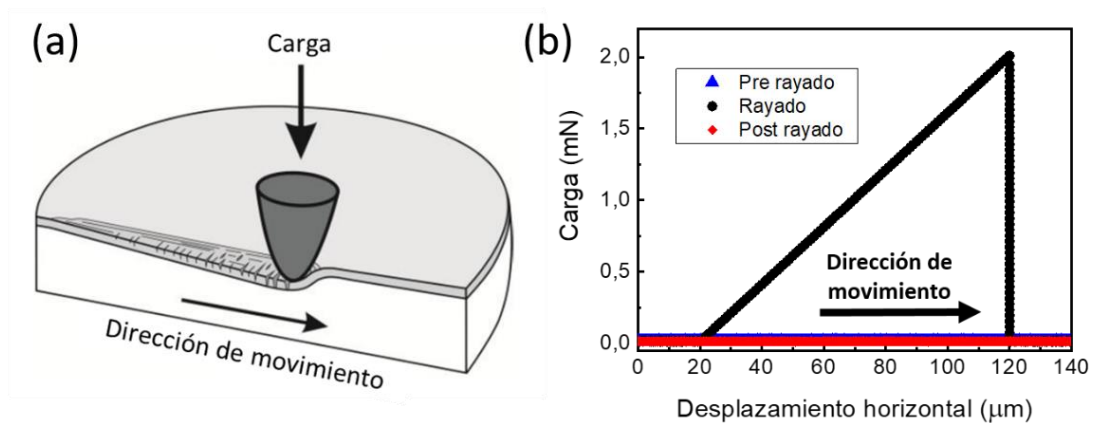


Figura 2.12 (a) Esquema del funcionamiento del ensayo de rayado. Adaptado de la referencia [15]. **(b)** Curva de carga en función del desplazamiento horizontal. Se indica la dirección del movimiento de la punta en ambos paneles.

A modo de ejemplo, en la **Figura 2.13** se presentan rayas con diferentes comportamientos: la raya de **(a)** sufre deformación plástica sin fractura y/o delaminación, mientras que la raya de **(b)** sufre fractura, es decir una falla catastrófica, indicada con una flecha azul.

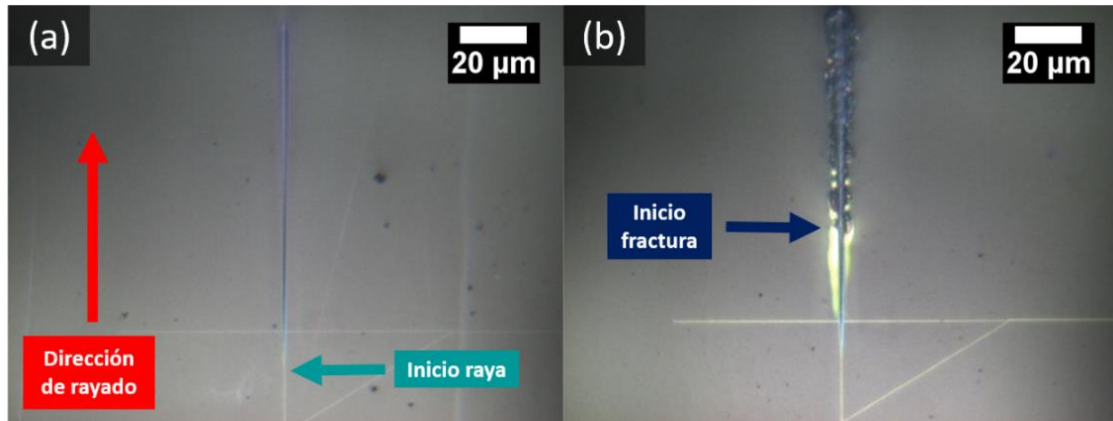


Figura 2.13 Imágenes de MO de rayas sobre films mesoporosos en las cual se evidencia: **(a)** deformación plástica y **(b)** fractura del material. La flecha roja indica la dirección de rayado, la flecha verde indica el inicio de la raya y la flecha azul indica el inicio de la fractura del film.

En la **Figura 2.14** se presentan las curvas típicas que se obtienen de un ensayo de rayado. Las etapas durante un ensayo de rayado son las siguientes:

- Pre rayado: se realiza un perfil inicial aplicando una carga muy baja ($10 \mu\text{N}$ en todos los casos) para determinar el estado de la superficie antes del rayado.
- Rayado: se aplica la rampa de carga creciente para determinar el comportamiento del material frente al rayado.
- Post rayado: se determina el perfil luego del rayado, moviendo la punta en la dirección de rayado y aplicando una carga muy baja ($10 \mu\text{N}$ en todos los casos).

Por otro lado, las características más importantes de estas curvas son: el inicio de la raya y la carga a la cual ocurren eventos de delaminación o fractura, denominada carga crítica (C_{crit}) (ver **Figura 2.14**). Además, calculando el área entre las curvas se puede obtener tanto la deformación elástica (área entre la curva de rayado y post rayado) como la deformación plástica (área entre la curva de pre rayado y post rayado) en cada ensayo (indicado en la **Figura 2.14**), y con estos valores, refiriéndolos a la deformación total, obtener tanto el porcentaje de deformación elástica como el porcentaje de deformación plástica [16].

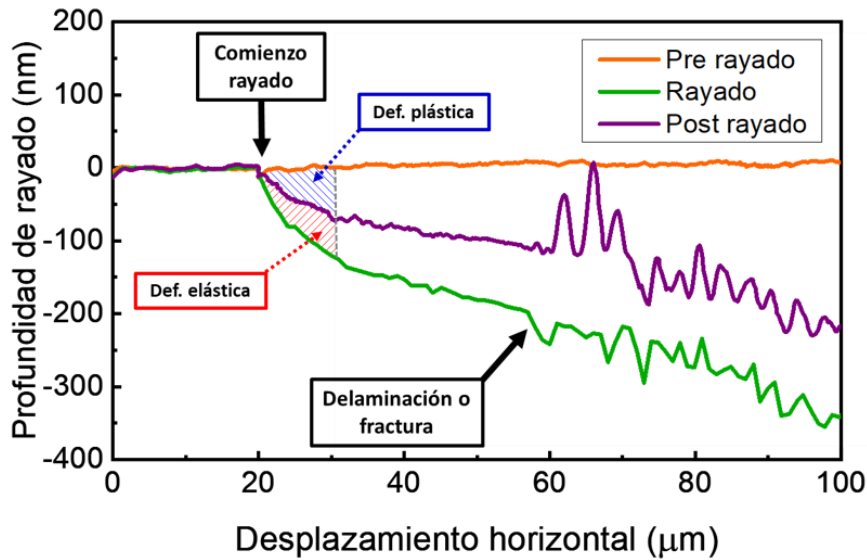


Figura 2.14 Curvas de pre rayado, rayado y post rayado típicas en las cuales se indican el comienzo del rayado, el inicio de un fenómeno de delaminación o fractura y las áreas entre las curvas que permiten obtener el % de deformación elástica y plástica hasta una carga dada (0,5 mN en este caso, que implica un desplazamiento horizontal de 30 μm) [16].

2.1.3.4.2 Análisis de datos

Con el fin de realizar la caracterización tribológica de las muestras obtenidas por el método sol-gel se realizaron y analizaron las curvas de rayado. Para esto, se compararon las diferencias en la penetración para una dada carga aplicada (o el equivalente desplazamiento horizontal alcanzado), lo cual da un primer indicio acerca de la capacidad de deformación del material. En este sentido, se obtuvo el porcentaje de deformación plástica para una dada carga menor a la C_{crit} , para facilitar la comparación. Además, se obtuvo en todos los casos la carga crítica de delaminación y/o fractura, lo cual determina si existe una buena o una pobre adhesión entre capas o entre película y sustrato [15]. La C_{crit} depende de factores extrínsecos del sistema: propiedades del sustrato, propiedades de la película, coeficiente de fricción, rugosidad; y también de factores intrínsecos: velocidad de carga, velocidad de rayado, geometría de la punta, compliancia del equipo y condiciones externas (T, HR). Por ejemplo, la C_{crit} generalmente aumenta con el incremento del espesor de la película y la dureza del sustrato. Además, la forma y el tipo de punta afecta a estos resultados: las puntas redondeadas tienen un área de contacto mayor con la superficie, lo que produce una mayor área de deformación. Esto genera una fricción entre la punta y la superficie más pronunciada, cambiando así el mecanismo que genera la falla de la película. Por otra parte, las puntas más afiladas tienen un contacto más localizado con la superficie rayada; el área de deformación es menor y los resultados se ven menos afectados por el sustrato subyacente. Lo anterior implica que la comparación de los resultados de ensayos de rayado debe hacerse con cuidado. Los valores de carga crítica solo pueden compararse cuando todos los parámetros se mantienen constantes.

Por último, se estudió la profundidad a la cual se alcanzó la C_{crit} para intentar dilucidar el mecanismo de falla. Así, este mecanismo puede ser deformación plástica, fisuración a través de

la película, falla en la interfase entre capas de la película (en sistemas con más de un paso de depósito) o delaminación del sustrato [15].

En todos los casos, los valores presentados a lo largo de esta tesis resultan del promedio de varios ensayos y los errores surgen del desvío estándar de dichas medidas.

2.2 Métodos computacionales

2.2.1 Dinámica molecular

2.2.1.1 Generalidades

La DM es una técnica utilizada para resolver las ecuaciones clásicas de la mecánica (ecuaciones de Newton-Euler) de un sistema de partículas interactuantes [17]. La DM integra numéricamente las ecuaciones acopladas de movimiento, y calcula la trayectoria del sistema de N partículas en el espacio de las fases, que incluye $3N$ posiciones y $3N$ momentos lineales, partiendo de una configuración inicial específica dada. Esta trayectoria depende de las fuerzas prescritas para las interacciones entre partículas, que generalmente pueden, *a priori*, asociarse a funciones potenciales, cuyo gradiente es proporcional a la fuerza.

En DM se utiliza la mecánica clásica, en particular las leyes de Newton para cada átomo i en un sistema de N partículas de acuerdo a:

$$F_i = m_i a_i \quad (2.18)$$

Aquí, m_i es la masa del átomo, $a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2}$ su aceleración (con r_i la posición y t el tiempo) y F_i la fuerza que actúa sobre este átomo debida a la interacción con otros átomos.

DM es una técnica determinista, esto es, dado un conjunto inicial de posiciones y velocidades, la evolución temporal posterior queda completamente determinada. Así, se calculan las trayectorias en un espacio de fases $6N$ -dimensional (sin descontar las cantidades conservadas que reducen esa dimensionalidad). Además, DM es un método estadístico, lo cual significa que es una forma de obtener un conjunto de configuraciones distribuidas de acuerdo a una función de distribución estadística, o ensamble estadístico.

Según la física estadística, las cantidades físicas serán representadas por los promedios sobre las configuraciones distribuidas acorde a cierto ensamble. Así, una trayectoria obtenida por DM, da dicho conjunto de configuraciones, pudiendo obtener una medición de la cantidad física en cuestión por medio del promedio aritmético de varios valores instantáneos que toma la cantidad durante la corrida de DM, de acuerdo con la hipótesis ergódica [18].

2.2.1.2 Potenciales interatómicos

El componente esencial de una simulación es un modelo que represente el sistema físico. En el caso de una simulación de DM, esto implica (en el caso de sistemas no disipativos) la selección del potencial que describe la relación entre las posiciones de los núcleos y la energía potencial del sistema de N átomos: $U(r_1, \dots, r_N)$. Posteriormente, las fuerzas de interacción entre las

partículas del sistema se calculan derivando el potencial con respecto a los desplazamientos atómicos, considerándolas como gradientes del potencial de acuerdo a [18]:

$$F_i = -\nabla U_i(r_1, \dots, r_N) \quad (2.19)$$

Esta formulación permite modelar el material de manera realista, teniendo en cuenta sus características particulares y su respuesta ante diferentes entornos. En esta tesis, se utiliza un tipo de potencial reactivo denominado ReaxFF.

2.2.1.2.1 Potenciales reactivos: ReaxFF

Los materiales derivados de TiO_2 pueden estudiarse utilizando tanto experimentos como simulaciones computacionales, como se aborda en la presente tesis. Las simulaciones nos permiten entender escenarios que aún son difíciles de alcanzar mediante experimentos y proponer explicaciones sobre los resultados experimentales.

En las últimas cuatro décadas, la calidad de los potenciales interatómicos ha mejorado drásticamente a través del empleo de conceptos de orden de enlace [19-26] que dependen del entorno químico local, como se utiliza en las simulaciones de dinámica molecular reactiva [27]. Actualmente, uno de los tipos de potenciales reactivos más populares es ReaxFF [24], que se ha desarrollado durante más de veinte años [28, 29]. Se han realizado varias mejoras desde la primera publicación de ReaxFF sobre hidrocarburos en 2001 [24], relacionadas con la parametrización y la extensión a elementos adicionales de la tabla periódica, siendo adecuado para estudiar tanto procesos de combustión como la evolución de soluciones acuosas para muchos metales y óxidos [28]. En general, los potenciales ReaxFF se desarrollaron para reproducir el comportamiento químico, pero en varios casos se consideraron las propiedades elásticas [28, 30]. En este sentido, se han estudiado una gran diversidad de sistemas utilizando DM y ReaxFF. Por ejemplo, se estudió la nanomecánica de la sílice amorfa para dilucidar la interacción entre la morfología de los poros y la orientación de las fisuras [31]. Además, ReaxFF se ha utilizado para el desarrollo y comprensión de materiales 2D [32].

ReaxFF puede describir el comportamiento de muchos materiales, incluidos óxidos [26-29, 32-34]. Las referencias [35, 36] proporcionan una revisión integral de ReaxFF. ReaxFF es un tipo de potencial que describe cómo interactuarán entre sí los átomos dentro del sistema utilizando el concepto de orden de enlace, pudiendo describir con precisión la ruptura y formación de enlaces. Además, tiene términos para manejar contribuciones de van der Waals, Coulomb, electrones pi, etc. En comparación con los potenciales tradicionales, como los utilizados en la mayoría de las simulaciones químicas, los enlaces en ReaxFF no están predeterminados por la topología inicial.

Una visión general del método de potenciales reactivos ReaxFF, junto con una profunda discusión sobre cada cálculo realizado para determinar la energía de un sistema en cada paso de iteración se presenta en la referencia [37]. Para derivar las fuerzas en cada átomo, se utiliza la siguiente expresión para la energía del sistema:

$$E_{\text{sist}} = E_{\text{enlace}} + E_{\text{soc}} + E_{\text{suc}} + E_{\text{pl}} + E_{\text{val}} + E_{\text{tor}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (2.20)$$

En la ecuación anterior se tienen en cuenta términos de: orden de enlace (E_{enlace}), penalización por sobre coordinación (E_{soc}) y sub coordinación (E_{suc}), pares libres (E_{pl}), valencia (E_{val}), torsión (E_{tor}), van der Waals (E_{vdWaals}) y Coulomb (E_{Coulomb}).

En el caso del TiO_2 , las dos primeras parametrizaciones para ReaxFF se reportaron en 2012, indicando que se basaban en trabajos por publicar [38, 39]. Posiblemente ambos se basaron en los parámetros publicados al año siguiente por Kim y colaboradores [40]. En dicho trabajo, los resultados obtenidos con ReaxFF se compararon con resultados de DFT y experimentales, para diferentes estructuras cristalinas de Ti y polimorfos de TiO_2 como rutilo, anatasa y brookita. Se encontró un ajuste adecuado para la ecuación de estado, parámetros estructurales y módulo de compresibilidad. En 2014, se ajustó el potencial considerando defectos puntuales intrínsecos en TiO_2 [36]. Posteriormente, se han publicado varios conjuntos de parámetros de TiO_2 para ReaxFF [41-43]. Estos potenciales serán utilizados en el capítulo 5 de esta tesis, en el proceso de selección de potencial.

2.2.1.3 Energía y temperatura del sistema

Para caracterizar la energía de un sistema, se utiliza el Hamiltoniano, que abarca tanto la energía potencial como la energía cinética del sistema. La energía total de un sistema Hamiltoniano clásico compuesto por N partículas que interactúan entre sí se expresa mediante la siguiente ecuación [17]:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} + U(r_i) \quad (2.21)$$

donde m_i es la masa de las partículas, v_i su velocidad y r_i la posición de las partículas. El primer término representa la energía cinética, mientras que el segundo término corresponde a la energía potencial.

En general, a partir de la energía cinética de las partículas, podemos determinar la temperatura de la red. La fórmula para calcular la temperatura (T) es:

$$T = \frac{2}{3k_B N} \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (2.22)$$

siendo k_B la constante Boltzmann. Esta ecuación asume que la velocidad del centro de masa del grupo de partículas de interés es cero, y no descuenta los grados de libertad conservados. Para la mayoría de los sistemas el número de grados de libertad conservados es despreciable respecto al número total de grados de libertad y suele omitirse.

2.2.1.4 Condiciones de borde periódicas

Debido a la imposibilidad de simular un material a escala macroscópica, se implementan las condiciones de borde periódicas (CBP) para emular sistemas “bulk” de gran tamaño. Esta técnica replica de manera infinita la muestra en el espacio, de modo que si una partícula se mueve dentro de la muestra, también lo hace en sus réplicas de igual forma. Así, cuando una molécula abandona la caja central, una de sus imágenes entrará por la cara opuesta, manteniendo la densidad constante dentro de la región y en sus réplicas, como se observa en la **Figura 2.15** [17, 18]. A su vez, como consecuencia de la periodicidad de las CBP, se tienen en cuenta los átomos tanto en la caja original como en las réplicas para determinar las interacciones [44].

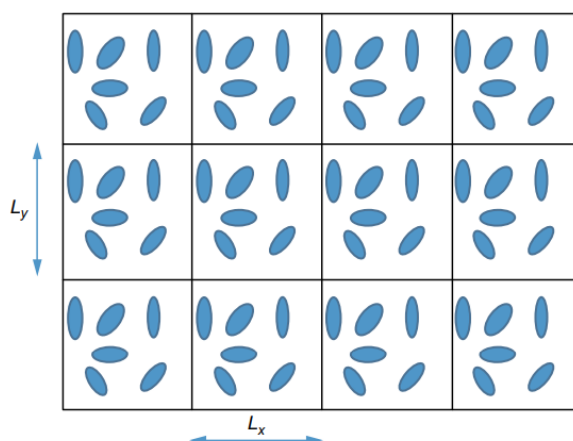


Figura 2.15 Esquema de las CBP. Las dimensiones de la región de simulación en las direcciones x e y se denotan por L_x y L_y . Extraído de la referencia [45].

2.2.1.5 LAMMPS

En todas las simulaciones de esta tesis se utiliza LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). LAMMPS es un código de simulación de DM inicialmente enfocado en el modelado de materiales [46]. Este software de código abierto permite simular de forma eficiente sistemas de átomos, ofreciendo una amplia variedad de potenciales y condiciones de borde, y posibilitando el modelado de hasta billones de partículas, dependiendo del poder de cómputo. En términos generales, LAMMPS integra las ecuaciones de movimiento de Newton para una colección de partículas interactuantes, que pueden ser átomos, moléculas, granos, entre otros. Además, utiliza listas de vecinos para seguir el recorrido de partículas cercanas. Para la integración de las ecuaciones, LAMMPS emplea el algoritmo de velocity Verlet [17, 46]. Entre las características relevantes de LAMMPS se pueden mencionar [46]:

- Corre en un solo procesador o en paralelo.
- Descomposición espacial del dominio de simulación para cálculos paralelos.
- Distribución de código abierta.
- Actualización continua.
- Manual detallado.
- Acepta gran variedad de potenciales.

- Posibilidad de realizar cálculos en CPU y GPU.

2.2.2 Cálculos auxiliares

2.2.2.1 Cálculo de la tensión de Von Mises

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de los sistemas de TiO₂ (denso y nanoporosos) utilizando DM y ReaxFF, se presentan las curvas de la tensión de Von Mises (σ_{VM}) en función de la deformación, donde σ_{VM} fue calculado de la siguiente forma [47, 48]:

$$\sigma_{VM} = \sqrt{\frac{1}{2}((P_{xx} - P_{yy})^2 + (P_{xx} - P_{zz})^2 + (P_{zz} - P_{yy})^2 + 6(P_{xy} + P_{xz} + P_{yz})^2)} \quad (2.23)$$

siendo las P_{ij} las componentes del tensor de presiones obtenido de las simulaciones.

Si no se informa, al hablar de σ_{VMmax} se hace referencia al valor individual máximo de la curva de σ_{VM} en función de la deformación. Adicionalmente, para el caso del estudio en función de la velocidad de deformación se informan los valores promedio del máximo de σ_{VM} ($\bar{\sigma}_{VMmax}$). En este caso, para calcular σ_{VMmax} se toma el promedio de los valores de σ_{VM} para el rango de deformación tal que es máximo el rango de σ_{VM} . Los errores en la determinación de σ_{VMmax} son menores al 10% en todos los casos. Por su parte, la deformación se calcula como $\frac{L_0 - L_f}{L_0}$, donde L_0 y L_f corresponden a la longitud inicial y la longitud final de la caja en la dirección de deformación, respectivamente.

2.2.2.2 Aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill

Se utilizaron las aproximaciones de Voigt y Reuss para calcular G_V (módulo de corte para el promedio de Voigt) y G_R (módulo de corte para el promedio de Reuss), respectivamente. A partir de G_V y G_R , se obtuvo un módulo de corte siguiendo la aproximación de Hill como [49]:

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (2.24)$$

2.2.2.3 Cálculo de densidad

La densidad (δ) para los casos de las cajas analizadas, se calculó de la siguiente manera:

$$\delta = \frac{N}{V} \left(\frac{1}{3} M_r^{Ti} + \frac{2}{3} M_r^O \right) \quad (2.25)$$

donde N es el número de átomos en la caja, V es el volumen de la caja, M_r^{Ti} y M_r^O son las masas atómicas de Ti y O, respectivamente.

2.2.2.4 Cálculo de la tensión de fluencia a partir de experimentos

Para los valores presentados en los gráficos de tensión de fluencia (obtenidos de bibliografía), H se transformó a σ_{VMmax} con la siguiente ecuación:

$$\sigma_{VMmax} = \frac{H}{C} \quad (2.26)$$

donde C es el factor de restricción, seleccionado como 1,5, obtenido de la referencia [8].

Además, los valores de σ_{VMmax} derivados de la referencia [50] se extrapolaron a una alta tasa de deformación mediante extrapolación lineal a partir de los datos reportados de H en función de la velocidad de deformación.

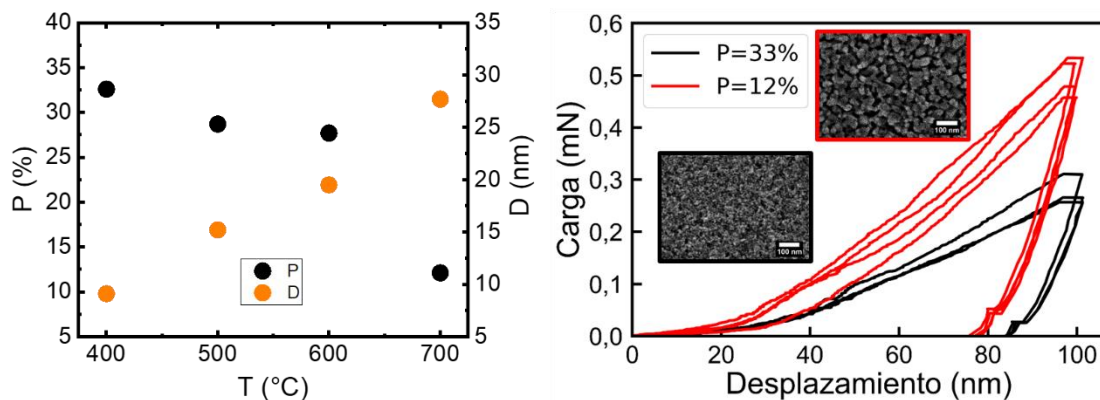
2.3 Bibliografía

1. Howard, C.J., Sabine, T.M., and Dickson, F., *Structural and thermal parameters for rutile and anatase*. Acta Crystallographica Section B, 1991. **47**(4): p. 462-468.
2. Tang, Y., Wang, B., Xue, R., et al., *Grazing incidence X-ray diffraction measurement of silver nanoparticles in metal-assisted etching of silicon*. Powder Diffraction, 2020. **35**(3): p. 178-184.
3. van der Lee, A., *Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications*. Solid State Sciences, 2000. **2**(2): p. 257-278.
4. Yasaka, M., *X-ray thin-film measurement techniques. X-ray reflectivity measurement* The Rigaku Journal, 2010. **26**(2).
5. Klotz, M., Rouessac, V., Rébiscoul, D., et al., *Adsorption-desorption isotherms of nanoporous thin films measured by X-ray reflectometry*. Thin Solid Films, 2006. **495**(1): p. 214-218.
6. Fuertes, M.C., *Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos*, in Instituto Sabato. 2009, Universidad Nacional de San Martín.
7. Dourdain, S. and Gibaud, A., *On the capillary condensation of water in mesoporous silica films measured by x-ray reflectivity*. Applied Physics Letters, 2005. **87**: p. 223105-223105.
8. Fischer-Cripps, A., *Nanoindentation*. 3 ed. Mechanical Engineering Series. 2011, New York: Springer.
9. Hu, Z., *Characterization of Materials, Nanomaterials and Thin Films by Nanoindentation*, in *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, et al., Editors. 2017.
10. Tsui, T.Y. and Pharr, G.M., *Substrate effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates*. Journal of Materials Research, 1999. **14**(1): p. 292-301.
11. Oliver, W.C. and Pharr, G.M., *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(06): p. 1564-1583.
12. Ramallo, J.I., *Evaluación de la integridad estructural de dispositivos multicapa formados por películas de óxidos porosos*, in Instituto Sabato. 2019, Universidad Nacional de San Martín.
13. Rahman, T., Liu, R., Ortel, E., et al., *Mechanical behavior of mesoporous titania thin films*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(24): p. 241902.
14. ISO, *Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, in Part 4: Test method for metallic and nonmetallic coatings*. 2016.

15. Tomastik, J. and Ctvrtlik, R., *Nanoscratch test — A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings*. EPJ Web of Conferences, 2013. **48**: p. 00027.
16. *Application Note: Scratch Testing of Low k Dielectric Films and a Correlation Study of the Results*. 2019, KLA.
17. Allen, M.P. and Tildesley, D.J., *Computer Simulation of Liquids*. 2017, Oxford University Press.
18. Ercolessi, F., *A molecular dynamics primer*. 1997.
19. Abell, G.C., *Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding*. Physical Review B, 1985. **31**(10): p. 6184-6196.
20. Tersoff, J., *New empirical model for the structural properties of silicon*. Physical Review Letters, 1986. **56**(6): p. 632-635.
21. Tersoff, J., *Empirical Interatomic Potential for Carbon, with Applications to Amorphous Carbon*. Physical Review Letters, 1988. **61**(25): p. 2879-2882.
22. Pettifor, D.G., *New many-body potential for the bond order*. Physical Review Letters, 1989. **63**(22): p. 2480-2483.
23. Stuart, S.J., Tutein, A.B., and Harrison, J.A., *A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions*. The Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(14): p. 6472-6486.
24. van Duin, A.C.T., Dasgupta, S., Lorant, F., et al., *ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons*. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(41): p. 9396-9409.
25. Brenner, D., W., Shenderova, O., A., Harrison, J., A., et al., *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(4): p. 783.
26. Liang, T., Shan, T.-R., Cheng, Y.-T., et al., *Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (COMB) potentials*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2013. **74**(9): p. 255-279.
27. Mao, Q., Feng, M., Jiang, X.Z., et al., *Classical and reactive molecular dynamics: Principles and applications in combustion and energy systems*. Progress in Energy and Combustion Science, 2023. **97**: p. 101084.
28. Senftle, T.P., Hong, S., Islam, M.M., et al., *The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions*. npj Computational Materials, 2016. **2**(1): p. 15011.
29. Leven, I., Hao, H., Tan, S., et al., *Recent Advances for Improving the Accuracy, Transferability, and Efficiency of Reactive Force Fields*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2021. **17**(6): p. 3237-3251.
30. Shin, Y.K., Kwak, H., Zou, C., et al., *Development and Validation of a ReaxFF Reactive Force Field for Fe/Al/Ni Alloys: Molecular Dynamics Study of Elastic Constants, Diffusion, and Segregation*. The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(49): p. 12163-12174.
31. Du, T., Blum, M., Chen, C., et al., *Nanomechanical investigation of the interplay between pore morphology and crack orientation of amorphous silica*. Engineering Fracture Mechanics, 2021. **250**: p. 107749.
32. Nayir, N., Mao, Q., Wang, T., et al., *Modeling and Simulations for 2D Materials: A ReaxFF Perspective*. 2D Materials, 2023. **10**.
33. Briggs, N., Subramanian, S., Lin, Z., et al., *A Roadmap for Electronic Grade 2-Dimensional Materials*. 2018.
34. Momeni, K., Ji, Y., Wang, Y., et al., *Multiscale computational understanding and growth of 2D materials: a review*. npj Computational Materials, 2020. **6**(1): p. 22.
35. Chenoweth, K., van Duin, A.C.T., and Goddard, W.A., *ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(5): p. 1040-1053.

36. Huygh, S., Bogaerts, A., van Duin, A.C.T., *et al.*, *Development of a ReaxFF reactive force field for intrinsic point defects in titanium dioxide*. Computational Materials Science, 2014. **95**: p. 579-591.
37. Russo, M.F. and van Duin, A.C.T., *Atomistic-scale simulations of chemical reactions: Bridging from quantum chemistry to engineering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2011. **269**(14): p. 1549-1554.
38. Jaramillo-Botero, A., An, Q., Cheng, M.-J., *et al.*, *Hypervelocity Impact Effect of Molecules from Enceladus' Plume and Titan's Upper Atmosphere on NASA's Cassini Spectrometer from Reactive Dynamics Simulation*. Physical Review Letters, 2012. **109**(21): p. 213201.
39. Monti, S., van Duin, A.C.T., Kim, S.-Y., *et al.*, *Exploration of the Conformational and Reactive Dynamics of Glycine and Diglycine on TiO₂: Computational Investigations in the Gas Phase and in Solution*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(8): p. 5141-5150.
40. Kim, S.-Y., Kumar, N., Persson, P., *et al.*, *Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Titanium Dioxide/Water Systems*. Langmuir, 2013. **29**(25): p. 7838-7846.
41. Addou, R., Senftle, T.P., O'Connor, N., *et al.*, *Influence of Hydroxyls on Pd Atom Mobility and Clustering on Rutile TiO₂(011)-2 × 1*. ACS Nano, 2014. **8**(6): p. 6321-6333.
42. Hou, D., Feng, M., Wei, J., *et al.*, *A reactive force field molecular dynamics study on the inception mechanism of titanium tetraisopropoxide (TTIP) conversion to titanium clusters*. Chemical Engineering Science, 2022. **252**.
43. Włodarczyk, A., Uchroński, M., Podsiadły-Paszkowska, A., *et al.*, *Mixing ReaxFF parameters for transition metal oxides using force-matching method*. Journal of Molecular Modeling, 2022. **28**.
44. Rapaport, D.C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2 ed. 2004, Cambridge: Cambridge University Press.
45. Sharma, S., Kumar, P., and Chandra, R., *Chapter 1 - Introduction to Molecular Dynamics*, in *Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs*, S. Sharma, Editor. 2019, Elsevier. p. 1-38.
46. Thompson, A., Aktulga, H.M., Berger, R., *et al.*, *LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales*. Computer Physics Communications, 2021. **271**: p. 108171.
47. de Vedia, L.A., *Teoría de plasticidad*, in *Apuntes de clase. Mecánica II Ingeniería en Materiales*. 2010, INSTITUTO DE TECNOLOGÍA PROF. JORGE A. SABATO (UNSAM-CNEA): Buenos Aires.
48. Vazquez von Bibow, N., Millán, E.N., and Ruestes, C.J., *Topological changes and deformation mechanisms of nanoporous Ta under compression*. Computational Materials Science, 2024. **236**: p. 112884.
49. Liu, X. and Fu, J., *Electronic and elastic properties of the tetragonal anatase TiO₂ structure from first principle calculation*. Optik, 2020. **206**: p. 164342.
50. Lionello, D.F., Steinberg, P.Y., Zalduendo, M.M., *et al.*, *Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(40): p. 22576-22586.

Capítulo 3: Películas porosas basadas en nanopartículas de óxidos



Resumen

En este capítulo se estudiarán las propiedades estructurales y mecánicas de películas delgadas construidas a partir de nanopartículas de óxidos ya formadas y depositadas por dip coating. La morfología de las superficies de los recubrimientos de nanopartículas de SiO_2 y TiO_2 fue evaluada utilizando MEB. La evolución de la porosidad de los recubrimientos con el tratamiento térmico sobre ambos tipos de óxidos, así como también la evolución del tamaño de cristalita para el caso de TiO_2 , fue estudiada utilizando RRX y DRX, respectivamente. En cuanto a la caracterización mecánica, se realizaron ensayos de NI con control por desplazamiento y control por carga. La morfología fue de partículas esféricas con contactos en el caso de SiO_2 y partículas facetadas con contactos para el TiO_2 . Los films de SiO_2 no presentaron porosidad accesible salvo para el caso de una muestra con mayor cantidad de fisuras, mientras que para films de TiO_2 las porosidades medidas fueron entre 12% y 33%. En cuanto a las propiedades mecánicas, para SiO_2 se observa que tanto E como H son mayores para el caso de 12 nm de diámetro de NPs, sin cambios apreciables con el TT para el caso de films de 12 nm y con un leve aumento tanto de E como de H para films de 30 nm. Esto puede ser atribuido a la superficie dispuesta para formar cuellos entre partículas, lo cual facilita la formación de los mismos con el TT. Por otro lado, para el TiO_2 se observa que al incrementar la T de tratamiento térmico aumentan tanto E como H, lo cual está asociado a la disminución de la porosidad y el aumento del tamaño de cristalita. Por último, se obtuvieron películas libres de fisuras salvo para films de SiO_2 de NPs de 12 nm, en los cuales se vio que al aumentar la TT aumenta el número de fisuras, consistente con el aumento de tensiones durante la fabricación de las películas.

3.1 Introducción

3.1.1 Generalidades

Los recubrimientos porosos basados en NPs de óxidos son películas delgadas en las cuales NPs ya formadas son depositadas sobre un sustrato y luego pueden ser sometidas a un tratamiento térmico. Entre los diversos dispositivos que se pueden construir a partir de estos materiales, se encuentran lo que se conoce como cristales fotónicos, lo cual se consigue depositando multicapas. Los CFs fueron desarrollados por Yablonovith [1] y John [2] en 1987, siendo nanoestructuras con un arreglo periódico de materiales de diferentes índices de refracción. Estas estructuras, que pueden tener periodicidad en 1, 2 o 3 dimensiones, producen bandas fotónicas, esto es, rangos continuos de frecuencia de luz que pueden pasar a través del CF. Dichas bandas se deben a la interferencia constructiva y destructiva de los fotones dentro de cada capa de material y en la interfase entre capas. Además, existen rangos de frecuencias que no pueden pasar a través del CF denominados “bandgaps”. Fotones con frecuencias en el rango de los “bandgaps” son reflejados por el material nanoestructurado [3]. Esto significa que es posible obtener propiedades ópticas diseñadas que pueden utilizarse, por ejemplo, en el campo del sensado óptico, si las multicapas son porosas [4]. En particular, entre los materiales utilizados para obtener CFs, el SiO₂ y el TiO₂ depositados en forma alternada son muy comunes dado su alto contraste de índices de refracción, lo cual permite alcanzar picos de reflexión intensos con relativamente pocas capas. A su vez, este tipo de materiales nanoparticulados, deja espacios entre las nanopartículas que pueden ser ocupados por moléculas de interés que pueden adsorberse sobre la superficie. Además, estos sistemas se han utilizado como filtros selectivos y recubrimientos antirreflectivos [5].

La calidad óptica de estos sistemas depende de dos factores: la estabilidad mecánica y la formación de defectos durante la fabricación del dispositivo, lo cual puede producir dispersión difusa y pérdida de transparencia. En lo referido a la estabilidad mecánica, la misma es de vital importancia dado que por el gran espesor de estas multicapas se generan tensiones entre el recubrimiento y el sustrato, las cuales aumentan conforme aumenta el espesor del film (es decir, con el número de capas), lo cual podría dar lugar a fisuras [6]. Por otra parte, las interfases entre capas de CFs reportadas en bibliografía (ver **Figura 3.1**), pueden ser bien definidas o interpenetradas [4, 5] dependiendo del tamaño relativo de las NPs en las sucesivas deposiciones, pueden jugar un rol importante en el desempeño mecánico de estos sistemas [7]. En este sentido, las propiedades de monocapas, bicapas y multicapas han sido estudiadas estructural y mecánicamente, existiendo diferencias debidas a la interpenetración de las capas alternadas [7]. A su vez, las propiedades mecánicas pueden influir en la vida en servicio de los dispositivos siendo posible que los mismos sufran desgaste, falla por deformación plástica, fisuración, etc., pudiendo ser diversas las formas en las cuales un sistema soportado puede fallar [8]. A modo de ejemplo, la susceptibilidad a la fisuración durante la fabricación y/o vida útil de este tipo de sistemas puede deteriorar sus propiedades ópticas, vitales para un correcto desempeño en

diversas aplicaciones como sensores ópticos o filtros [9, 10]. De lo anterior surge la necesidad de estudiar la respuesta mecánica de las películas delgadas construidas a partir de nanopartículas de óxidos, en este caso de SiO_2 y TiO_2 , dada su amplia utilización como bloques de construcción de diversos dispositivos.

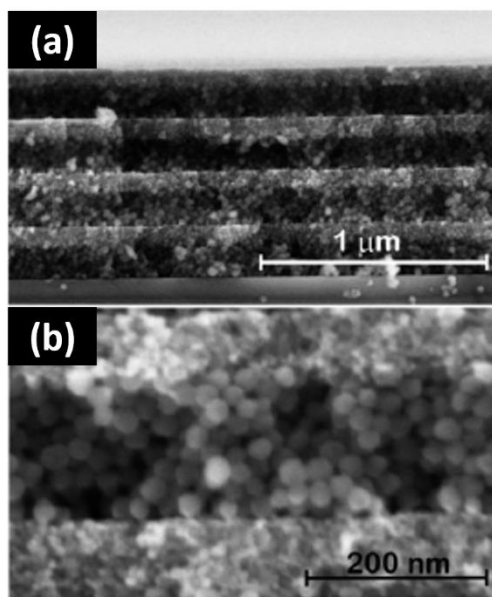


Figura 3.1 (a) Imagen MEB-EC de un corte transversal de una multicapa construida con NPs de sílica y titanio. (b) Imagen a mayor magnificación donde se observan NPs esféricas de SiO_2 y NPs cristalinas de TiO_2 (más pequeñas). El espesor de cada bicapa $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ es en ambos casos 220 ± 10 nm. Adaptado de la referencia [4].

3.1.2 Propiedades mecánicas de películas delgadas basadas en nanopartículas

En relación a las propiedades mecánicas de recubrimientos basados en NPs, en el caso de monocapas, bicapas y multicapas ha sido reportado el efecto de la nanoestructura en las propiedades mecánicas (mediante NI), existiendo diferencias debidas a la interpenetración de las capas alternadas [7]. Por su parte, las bicapas con disposiciones $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ poseen un comportamiento mecánico intermedio entre las monocapas. Además, se ha observado que las propiedades mecánicas de sistemas multicapas basados en NPs dependen de las propiedades de la capa de menor E y H, SiO_2 para el caso de multicapas $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [7]. También fue estudiada la respuesta frente a la fisuración, observándose un comportamiento tipo skin sin fisuras visibles para el SiO_2 , mientras que el TiO_2 presenta fisuras debidas a delaminación del film. Las dos bicapas presentan fisuras, siendo mayor la cantidad de éstas en el caso de la configuración $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. En la multicapa se han observado fisuras iniciadas en los vértices de improntas y fisuras nucleadas a la mitad de cada arista de la impronta remanente, lo cual da cuenta de un estado de tensiones complejo al realizar las indentaciones.

Existe un trabajo previo en el estudio del efecto de ciertos parámetros de síntesis de recubrimientos de NPs de SiO_2 tratados a 400°C . Por ejemplo, ha sido estudiado el efecto de la modificación de los grupos oxhidrilos de la superficie de NPs de SiO_2 en la morfología y dureza de

recubrimientos determinada con el método del lápiz, así como la durabilidad de los mismos, medida como la conservación de la transmitancia. En este sentido, se observó que la modificación superficial utilizando H_2O_2 mejora tanto la resistencia a la abrasión como la durabilidad de las películas [11].

Existen otros estudios en los que se investigaron las propiedades nanomecánicas de películas delgadas de NPs de sílica utilizando nanoacústica ultrarrápida. En este caso, fueron estudiados arreglos de NPs de SiO_2 (10 nm de diámetro) obtenidos por dip coating. Una vez realizado el recubrimiento, se dejó evaporar el solvente, obteniendo arreglos unidos por fuerzas de van Der Waals (solo evaporación) o enlaces covalentes de hidrógeno (evaporación + tratamiento con amoníaco y agua). Así, se ha observado un incremento en el módulo elástico con el tiempo de tratamiento con amoníaco y agua, lo cual está relacionado con las fuerzas de atracción existentes en el sistema de NPs. Estos valores fueron desde 1 GPa hasta aproximadamente 6 GPa luego de una hora o tiempos mayores, siendo el comportamiento de tipo asintótico. Adicionalmente, los autores observaron un descenso en el módulo elástico conforme aumenta el espesor del recubrimiento, relacionado con la mayor presencia de defectos con el incremento del espesor [12]. En el mismo sentido, las propiedades viscoelásticas de recubrimientos de SiO_2 sin tratamiento térmico fueron reportadas, con un enfoque en sistemas granulares [13]. Estos sistemas fueron estudiados con NI variando la profundidad, la velocidad de aplicación de la carga y la temperatura, siendo la temperatura un factor que afecta el porcentaje de agua adsorbida de forma física sobre la superficie de las NPs. En dicho trabajo, fueron reportados valores de E entre 1 y 4 GPa, y de H entre 0,05 y 0,2 GPa, dependiendo de la temperatura. Además, han sido reportados valores de E= 15 GPa y H= 0,94 GPa, para recubrimientos basados en NPs de SiO_2 , con una porosidad de 37% [14].

En el caso de TiO_2 , para películas basadas en NPs depositadas por spin coating han sido reportados valores de E=18 GPa y H= 0,44 GPa, para una porosidad de 40% [14]. En ese trabajo, se realizaron cálculos de mecánica de fractura para determinar qué parámetros permiten mejorar el desempeño mecánico de films de NPs de SiO_2 y TiO_2 , reforzándolos con recubrimientos realizados por ALD. A su vez, los autores establecen mecanismos de deformación para muestras con diferentes tratamientos térmicos y número de ciclos de recubrimiento por ALD.

Por otro lado, existen modelos computacionales obtenidos por el método de Monte Carlo junto con un modelo continuo, con los cuales se estudiaron las propiedades mecánicas de recubrimientos basados en NPs [15]. En este caso, dos tipos de fuerzas de atracción fueron tenidas en cuenta: el enlace químico fuerte entre partículas de un agregado y el enlace débil de van der Waals entre partículas de diferentes agregados. Así, los autores llegaron a la conclusión de que al disminuir el tamaño de NPs, aumenta el E.

La anterior revisión bibliográfica da cuenta de la necesidad de un estudio experimental sistemático de las propiedades mecánicas de recubrimientos basados en NPs de SiO_2 y TiO_2 .

3.1.3 Objetivos de este capítulo

Con el fin de entender el comportamiento mecánico de recubrimientos basados en NPs de SiO₂ y TiO₂, materiales ampliamente utilizados como bloques de construcción de dispositivos como celdas solares y sensores ópticos, se propone el estudio sistemático del efecto de diferentes parámetros constructivos en las propiedades mecánicas de recubrimientos basados en NPs de estos óxidos. Para esto, se estudiará el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura y propiedades sobre ambos tipos de materiales. Además, se buscará determinar la influencia del tamaño de NP de partida en la nanoestructura y en las propiedades mecánicas de películas basadas en NPs de SiO₂.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Obtención de recubrimientos porosos de nanopartículas de óxidos

La fabricación de las muestras de recubrimientos de NPs fue realizada por Mauricio Calvo, investigador del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España. Las mismas fueron obtenidas a partir de suspensiones de NPs consolidadas, utilizando dip coating sobre sustratos de cuarzo [5]. Una vez obtenidas las capas para cada material y tamaño de nanopartícula inicial, estas fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos con temperaturas entre 400 °C y 700 °C (ver **Tabla 3.1**). A su vez, el espesor informado por los colaboradores, medido por perfilometría, es de entre 450 nm y 500 nm para todas las muestras. A partir de estos datos, se decidió utilizar un espesor de película de 500 nm, en todos los casos, para la realización de los cálculos involucrados en la obtención de propiedades mecánicas.

Muestra	Tamaño inicial NPs (nm)	T (°C)
SiO ₂ -400-12	12	400
SiO ₂ -500-12		500
SiO ₂ -600-12		600
SiO ₂ -700-12		700
SiO ₂ -400-30	30	400
SiO ₂ -500-30		500
SiO ₂ -600-30		600
SiO ₂ 700-30		700
TiO ₂ -400	8-10	400
TiO ₂ -500		500
TiO ₂ -600		600
TiO ₂ -700		700

Tabla 3.1 Nomenclatura de las películas porosas formadas por NPs de óxidos evaluadas en esta tesis, junto con los tamaños de las NPs y las temperaturas (T) de tratamiento térmico (TT) utilizadas para construirlas. Valores iniciales informados por el colaborador del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España.

3.2.2 Caracterización estructural

En estos sistemas soportados, las características estructurales más relevantes son el estado superficial, la morfología de las NPs, el espesor y la porosidad. Adicionalmente, en el caso de los films de TiO_2 , la cristalinidad es una característica central dado que a las temperaturas de trabajo pueden existir diversas fases como, por ejemplo, anatasa, brookita, rutilo y la fase amorfa, teniendo cada una diferente comportamiento en cuanto a su reactividad [16-18] y variación en sus propiedades mecánicas [19]. La observación de la superficie y del tamaño de las NPs fue realizada mediante MEB, utilizándose microscopía óptica como técnica complementaria para la determinación del estado superficial. La porosidad accesible al agua fue determinada mediante RRX realizando mediciones a baja y alta humedad relativa. Por último, la presencia de fases cristalinas, así como el tamaño de cristalita (D), fueron determinadas por DRX con incidencia rasante de 1° . D fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer, con corrección del ancho instrumental utilizando un estándar de Si.

3.2.3 Caracterización mecánica

Para realizar la caracterización mecánica se utilizó la técnica de NI o indentación instrumentada. Esta técnica, junto con las metodologías empleadas para medir en películas delgadas, fue explicada en forma general en el capítulo Materiales y métodos; en esta sección se detallarán los parámetros utilizados para estudiar los materiales de este capítulo en particular. A su vez, para evaluar la morfología superficial una vez realizados los ensayos mecánicos, se utilizó microscopía óptica.

3.2.3.1 Nanoindentación

3.2.3.1.1 Ensayos hasta profundidad máxima

En primer lugar se realizaron ensayos controlando la profundidad máxima alcanzada en cada ensayo, con 4 ensayos (arreglos de 2×2) por muestra que luego se promediaron para obtener un valor representativo para cada profundidad. En todos los casos se utilizó un coeficiente de Poisson (ν) 0,2 [20, 21] y una separación entre improntas de $50 \mu\text{m}$ para evitar que los campos de tensiones y deformaciones, e incluso fisuras, interactúen entre ensayos vecinos [22]. Las profundidades máximas estudiadas fueron 100 y 200 nm para TiO_2 ; y 100, 200 y 400 nm para SiO_2 . Para cada profundidad se obtuvo un valor promedio de E y H , con los cuales se construyeron curvas de propiedades mecánicas en función de la profundidad.

3.2.3.1.2 Ensayos hasta carga máxima

Una vez analizadas las curvas de los ensayos hasta profundidad máxima, se eligieron cargas máximas adecuadas y se utilizó la metodología dada por la norma ISO 14577 (descrita en el capítulo Materiales y métodos).

Tanto para el caso de SiO_2 como para TiO_2 se realizaron arreglos de 6×6 (36 improntas) con una separación entre improntas de $50 \mu\text{m}$. En el caso del TiO_2 se utilizaron cargas máximas de 5 y 10

mN, con un factor de decremento de 0,85 o 0,9 según el caso. Para cada set de medidas (hasta 5 y 10 mN) se realizaron los ajustes dados por la norma ISO 14577, y luego se promediaron los valores. Para el caso del SiO₂ se utilizaron cargas de 2 y 5 mN o 5 y 10 mN, según el caso, siendo 0,9 el factor de decremento en todos los casos.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Caracterización estructural

3.3.1.1 Microscopía electrónica de barrido

En primer lugar, se evaluaron las superficies de las películas de NPs observando una vista superior mediante MEB. En la **Figura 3.2** se presentan las micrografías para las muestras SiO₂-400-12 y SiO₂-700-12, mientras que en la **Figura 3.3** se presentan para el caso de SiO₂-400-30 y SiO₂-700-30. Se puede observar la morfología de los arreglos de NPs de SiO₂ y de la superficie a distintos aumentos. En todos los casos se observan NPs esféricas. En el caso de NPs de 12 nm, los recubrimientos presentaron en su superficie mayor cantidad de imperfecciones que los films con NPs de 30 nm. Estas imperfecciones, posiblemente microfisuras, pueden afectar el desempeño mecánico de este tipo de materiales por lo cual deben tenerse en cuenta. Una hipótesis para explicar la presencia de estas microfisuras es la posible agregación de las partículas al depositarlas en el sustrato [12]. Esto puede deberse a que las NPs de 12 nm, al poseer mayor superficie específica que las NPs de 30 nm, tienden a agregarse más fácilmente al depositarlas, y al tratarlas térmicamente pueden generarse fisuras y/o crecer las ya formadas durante el proceso de depósito. Al comparar las muestras SiO₂-400-12 y SiO₂-700-12 es visible un mayor grado de compactación en el caso de la muestra tratada a 700 °C (ver **Figura 3.2**). Además, se observa un mayor grado de compactación (es decir, las NPs están en contacto en mayor medida) en recubrimientos de NPs de 12 nm en comparación con los de NPs de 30 nm.

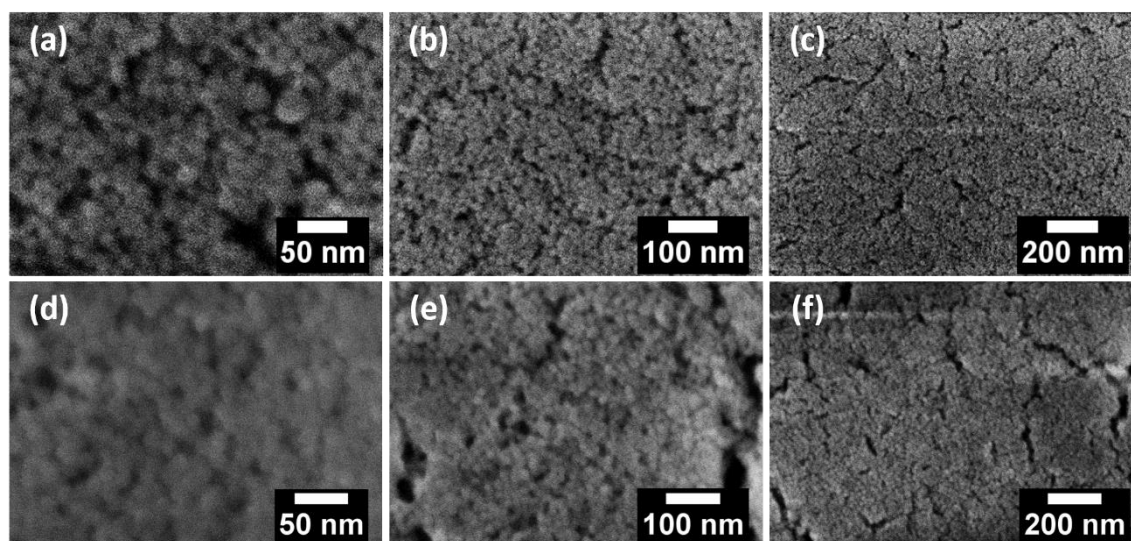


Figura 3.2 Micrografías MEB de (a-c) SiO₂-400-12; (d-f) SiO₂-700-12.

Por otro lado, puede observarse que los arreglos de NPs de 30 nm presentan zonas con una estructura tipo cúbica centrada en las caras, aunque no es posible asegurar la existencia de un orden de largo alcance. Asimismo, el grado de contacto entre las partículas es similar para SiO_2 -400-30 y SiO_2 -700-30, existiendo intersticios entre las NPs en todos los casos (ver **Figura 3.3**).

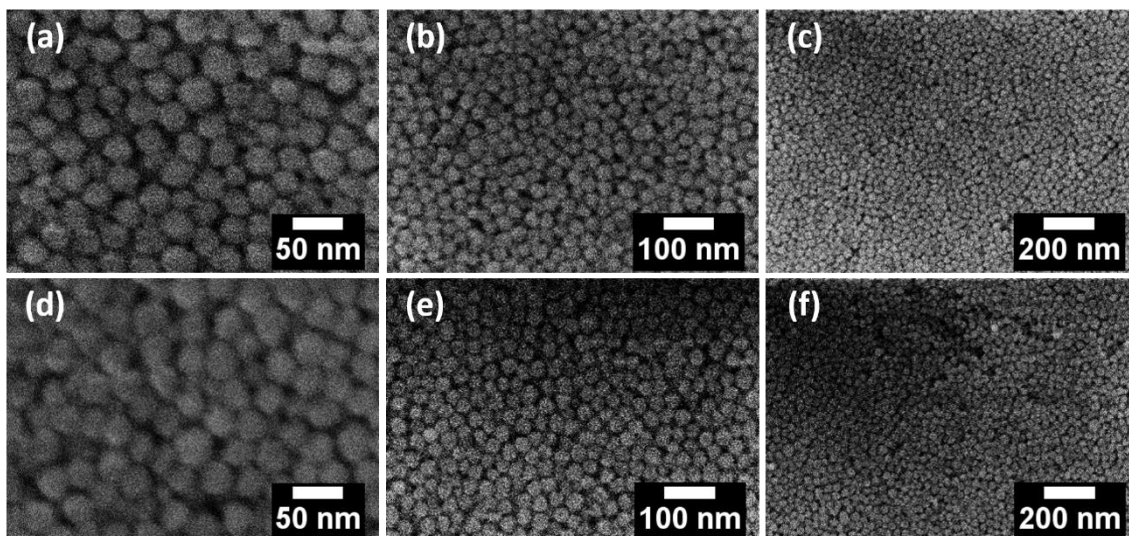


Figura 3.3 Micrografías MEB de: (a-c) SiO_2 -400-30; (d-f) SiO_2 -700-30.

Por su parte, en la **Figura 3.4** se presentan micrografías MEB de las muestras (a) TiO_2 -400 y (b) TiO_2 -700. En este caso, se observa una nanoestructura desordenada compuesta por NPs facetadas, entre las cuales existen intersticios. Teniendo en cuenta que se partió del mismo tamaño de NP en todos los casos (entre 8 y 10 nm), se observa un crecimiento de las mismas con la temperatura de tratamiento térmico, alcanzando un valor de 31 ± 5 nm medido con el software ImageJ (promedio de 20 medidas sobre la **Figura 3.4 (b)**).

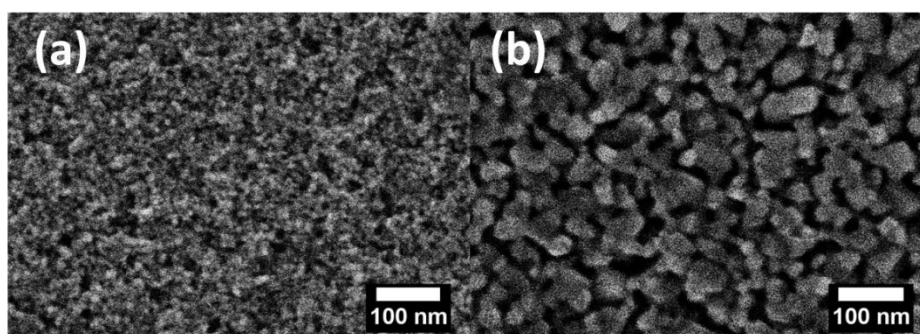


Figura 3.4 Micrografías MEB de films (a) TiO_2 -400 y (b) TiO_2 -700.

3.3.1.2 Técnicas de rayos X

Al estudiar por RRX las muestras de SiO_2 y TiO_2 , se pudo determinar la porosidad accesible al agua mediante la medición del corrimiento del ángulo crítico (ver **Figuras 3.5, 3.6 y 3.7**). Esos valores se resumen en la **Tabla 3.2**, junto con los datos calculados de porosidad accesible.

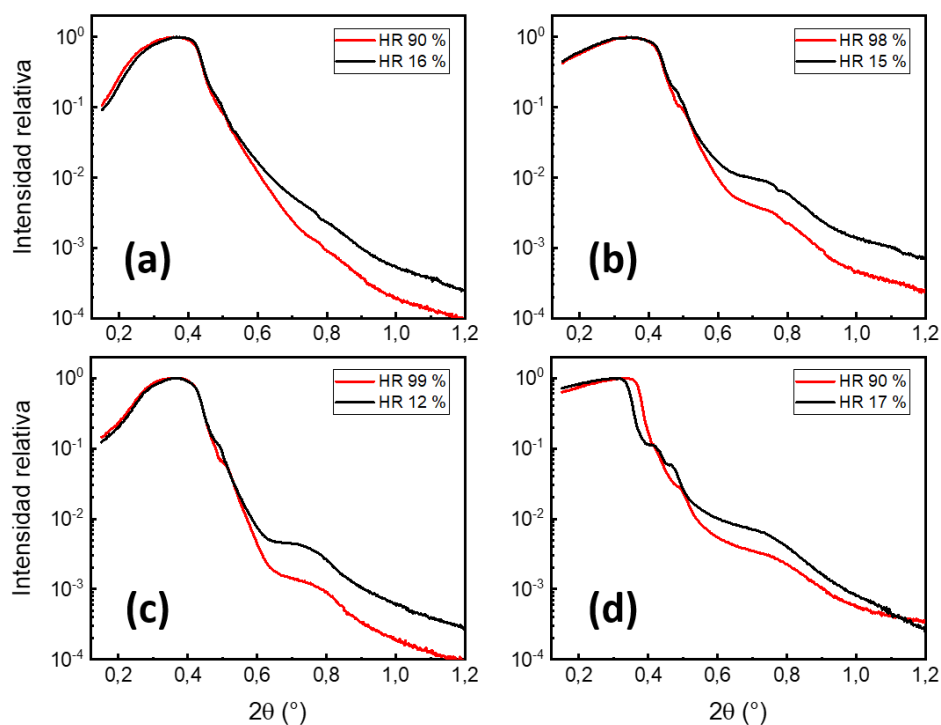


Figura 3.5 (a) Reflectogramas de films (a) SiO₂-400-12, (b) SiO₂-500-12, (c) SiO₂-600-12 y (d) SiO₂-700-12. En negro se presentan valores obtenidos a baja humedad relativa (HR) y, en rojo, a alta HR.

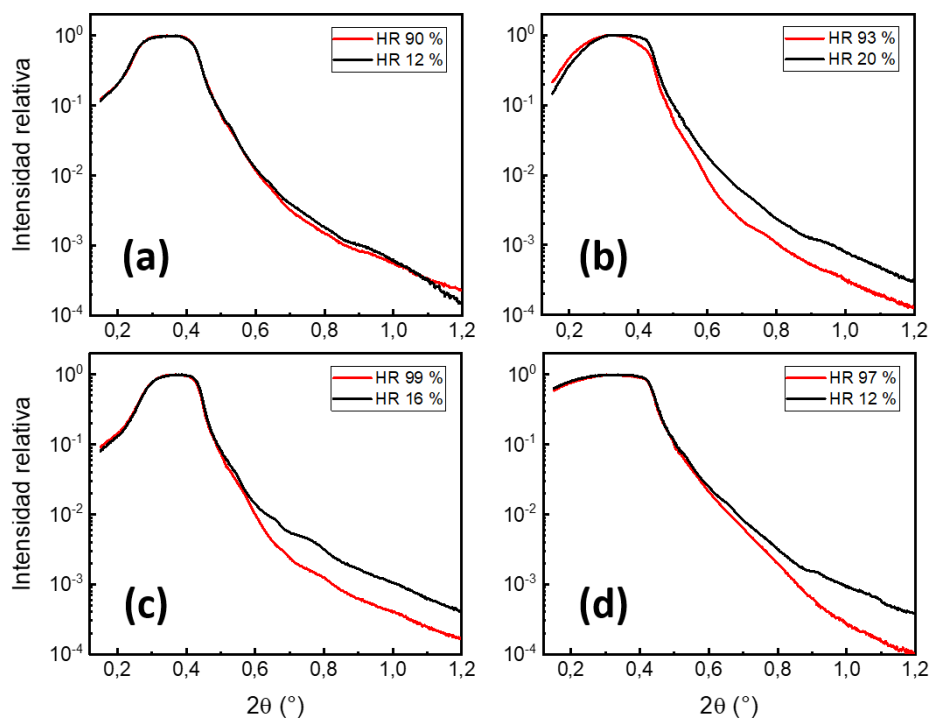


Figura 3.6 Reflectogramas de films (a) SiO₂-400-30, (b) SiO₂-500-30, (c) SiO₂-600-30 y (d) SiO₂-700-30. En negro se presentan valores obtenidos a baja humedad relativa (HR) y, en rojo, a alta HR.

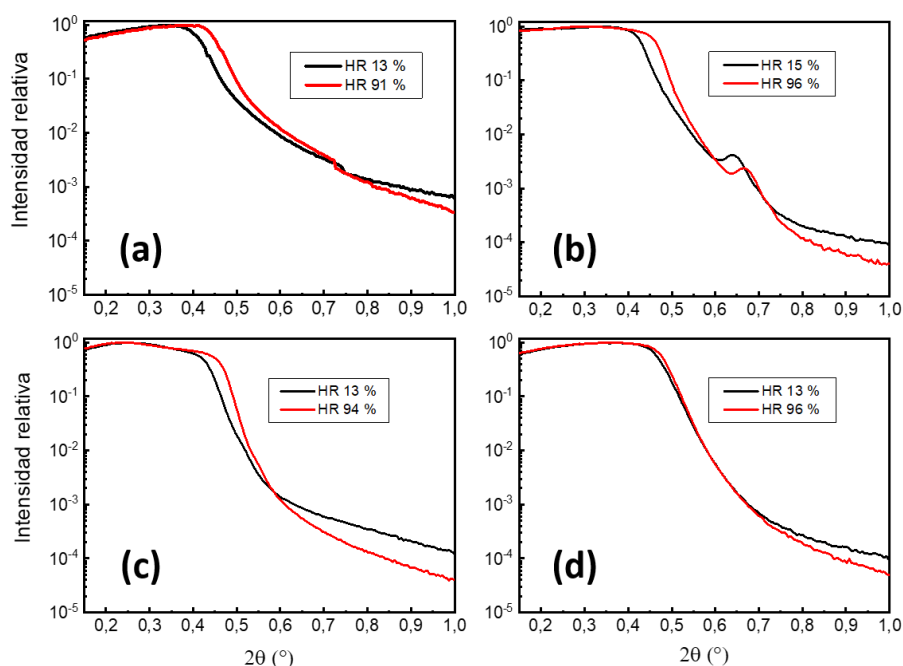


Figura 3.7 Reflectogramas de films (a) TiO₂-400, (b) TiO₂-500, (c) TiO₂-600 y (d) TiO₂-700. En negro se presentan valores obtenidos a baja humedad relativa (HR) y, en rojo, a alta HR.

Muestra	θ_c (baja HR)	θ_c (alta HR)	P (%)
SiO ₂ -400-12	0,218	0,217	-
SiO ₂ -500-12	0,218	0,217	-
SiO ₂ -600-12	0,218	0,218	-
SiO ₂ -700-12	0,175	0,190	22
SiO ₂ -400-30	0,217	0,217	-
SiO ₂ -500-30	0,222	0,218	-
SiO ₂ -600-30	0,222	0,221	-
SiO ₂ -700-30	0,221	0,220	-
TiO ₂ -400	0,209	0,226	33
TiO ₂ -500	0,215	0,232	29
TiO ₂ -600	0,211	0,226	28
TiO ₂ -700	0,235	0,241	12

Tabla 3.2 Ángulos críticos (θ_c) a baja y alta HR y porosidad accesible (P) determinada a partir de los reflectogramas de las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7. El error en la determinación de la porosidad es de un 10%.

En el caso de TiO₂, existe una relación inversa entre la temperatura de tratamiento térmico y la porosidad accesible al agua, cuyos valores varían entre 12 y 33%. Por su parte, para el SiO₂ la única muestra que presentó porosidad accesible al agua fue SiO₂-700-12 (12 nm tratada a 700 °C). Esto puede deberse al estado superficial de las muestras, dificultando las mediciones de RRX. Cabe aclarar que esto no implica que las muestras no sean porosas. Para estudiar esto, se realizaron análisis de porosidad utilizando el área ocupada por las NPs (brillantes) y por los intersticios (oscuros) en las imágenes de MEB mediante el software AQUAMI [23]. De las

imágenes (a) y (d) de la **Figura 3.3** se obtuvo una porosidad de 55% para SiO₂-30-400 y 48% para SiO₂-30-700, lo cual indica una leve compactación (disminución de ≈13% en el valor de la porosidad).

En cuanto a la caracterización de la cristalinidad de las muestras de NPs de TiO₂, realizada mediante DRX, se pudo determinar que las muestras presentaron la fase anatasa de la titania, cuyo pico principal se encuentra en un ángulo 2θ de 25,33°, correspondiente a la familia de planos {101} [24-27]. Para los films estudiados, se determinó la presencia de este pico, dando cuenta de la existencia de la fase anatasa (ver **Figura 3.8 (a)**). Además, se construyó la curva de tamaño de cristalita (D) en función de la temperatura de tratamiento, graficada en la **Figura 3.8 (b)** junto con la evolución de la porosidad. Se produce un aumento lineal de D con el incremento de la temperatura, siendo D a 700 °C el triple que D a 400 °C. El valor de D para 700 °C es de 28 nm, lo cual concuerda con los valores obtenidos a partir de las imágenes de MEB (31 ± 5 nm) de la **Figura 3.4 (b)**. Adicionalmente, se observa un punto de quiebre a 600 °C, cayendo abruptamente la porosidad, lo cual podría indicar que el crecimiento de cristalita conlleva a una disminución de la porosidad debido a sinterización.

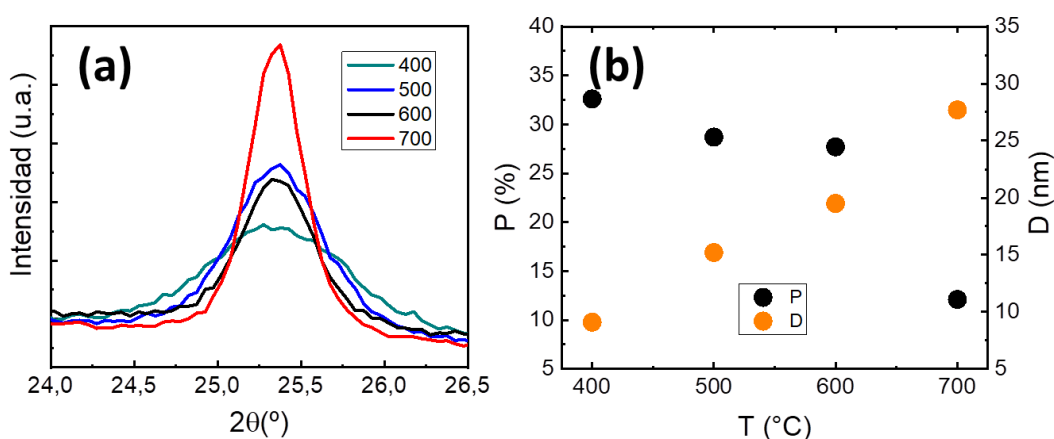


Figura 3.8 (a) Difractograma, centrado en el pico principal de difracción de la fase anatasa, de films de TiO₂ tratados a 400, 500, 600 y 700 °C. **(b)** Evolución del tamaño de cristalita (D) y la porosidad (P) con T. D fue calculado con la ecuación de Scherrer, con corrección instrumental utilizando un estándar de Si.

3.3.2 Caracterización mecánica

3.3.2.1 Nanoindentación

En primer lugar, se realizaron mediciones con control por desplazamiento para determinar las cargas máximas más apropiadas para indentar las profundidades deseadas y para evaluar el efecto del sustrato a diferentes profundidades, considerando recubrimientos con espesores de 500 nm en todos los casos. Las curvas de carga en función del desplazamiento con control por desplazamiento típicas que se obtuvieron para los materiales estudiados se presentan en la **Figura 3.9**.

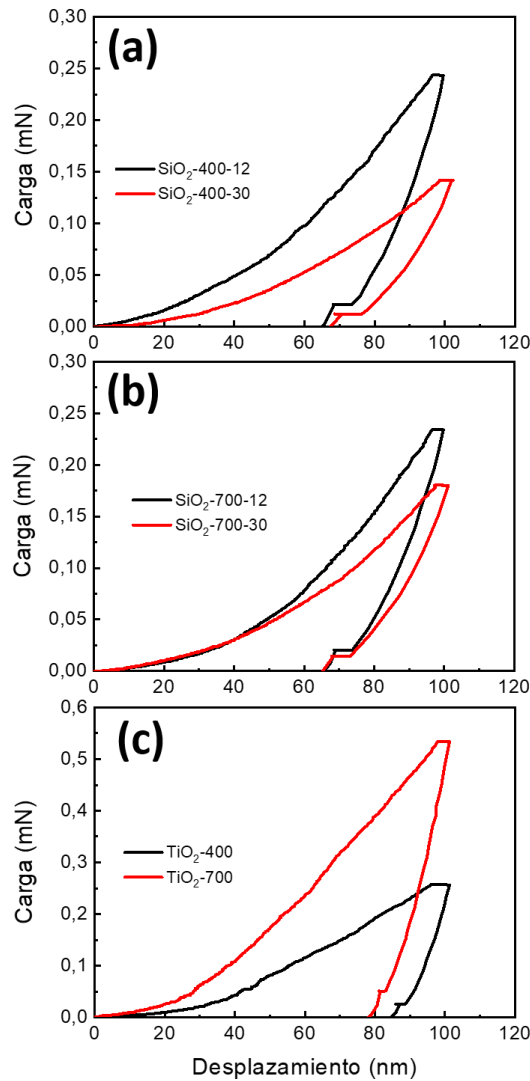


Figura 3.9 Curvas de nanoindentación hasta una profundidad máxima de 100 nm para: **(a)** SiO₂-400-12 y SiO₂-400-30; **(b)** SiO₂-700-12 y SiO₂-700-30; **(c)** TiO₂-400 y TiO₂-700.

En la **Figura 3.9 (a) y (b)** se observa que, para un mismo tratamiento térmico, al disminuir el tamaño de NP aumenta la carga máxima necesaria para alcanzar una profundidad máxima de 100 nm (una quinta parte del espesor del film, por lo cual existe cierta influencia del sustrato), lo cual es indicativo de un aumento en la dureza. Esto último se condice con lo observado en literatura para sistemas sin tratamiento térmico de sinterización [28] y tiene su correlato con lo presentado en la **Figura 3.10 (a)**, en la cual se observa un aumento tanto de E como de H al disminuir el tamaño de NPs de partida de 30 a 12 nm. Para el caso del TiO₂, en la **Figura 3.9 (c)** se observa que hay un claro aumento de la carga máxima alcanzada con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico, lo cual se condice con aumento de E y H con la temperatura de tratamiento térmico (ver **Figura 3.10 (b)**).

Otro aspecto a destacar de las curvas de carga de la **Figura 3.9** es la ausencia de eventos de tipo pop-in en la etapa de carga, es decir, saltos en el desplazamiento sin aumentar la carga. Este tipo de eventos son comunes en recubrimientos basados en NPs de SiO₂ con tamaños de NPs

mayores (del orden de los 250 nm) sin tratamiento térmico [10]. Se ha observado que para dichos tamaños de NPs, la inestabilidad mecánica que conlleva a la generación de pop-ins desaparece para $T > 1100$ °C o un número de ciclos de ALD mayor a 50 (con una velocidad de crecimiento de $\approx 0,07$ nm/ciclo) [10, 14]. Por lo cual es destacable que en los sistemas estudiados en esta tesis se alcanza una estabilidad mecánica aceptable al no suceder estos eventos, que requieren tratamientos térmicos a más altas temperaturas o más sofisticados en el caso de ALD.

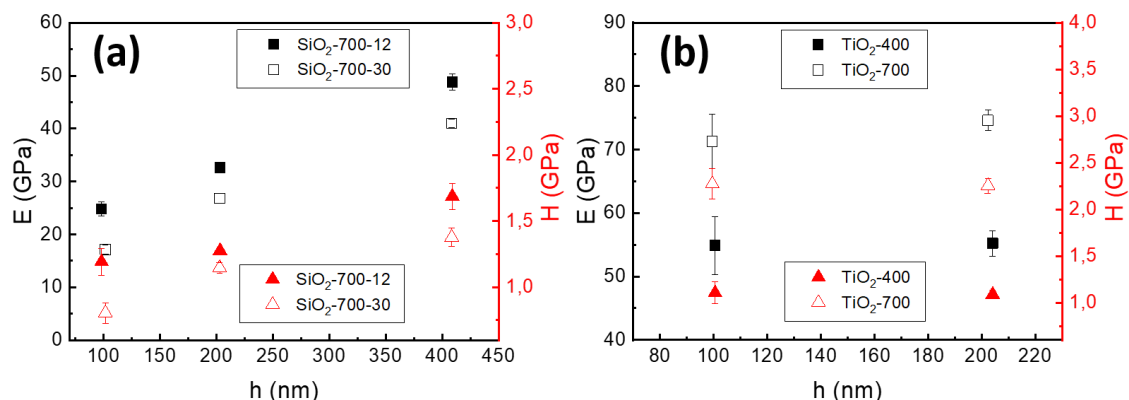


Figura 3.10 E y H obtenidos a partir de ensayos hasta profundidad máxima (h) para: **(a)** SiO₂-700-12 y SiO₂-700-30; **(b)** TiO₂-400 y TiO₂-700.

En cuanto al efecto de la profundidad de indentación sobre las propiedades mecánicas medidas, puede verse en la **Figura 3.10** que es más marcado para el caso de films de SiO₂. Esto puede deberse a la mayor rigidez del sustrato (cuarzo) cuyos valores son $E = 72,5$ GPa y $H = 8$ GPa [19], en comparación con el SiO₂ poroso (porosidad generada por los intersticios entre NPs) de los films de NPs, dando un comportamiento típico de sistemas soportados en los cuales la película posee una menor rigidez y dureza que el sustrato [29]. Además, la profundidad de indentación para el SiO₂ es cercana al espesor de la película, por lo cual se espera que la influencia del sustrato sea significativa [30]. En el caso del TiO₂ poroso, puede verse que este efecto es no es tan notorio dado que posee propiedades mecánicas (E y H) más similares al sustrato que en el caso anterior. Adicionalmente, los ensayos para el TiO₂ fueron realizados hasta profundidades menores que para el caso de SiO₂, por lo cual se espera que la influencia del sustrato sea menor. Una vez determinadas las cargas adecuadas para realizar los ensayos con control por carga sobre los recubrimientos de SiO₂, se realizaron mediciones hasta dichas cargas máximas. En las **Figuras 3.11** y **3.12** se presentan, a modo de ejemplo, resultados de curvas de módulo y dureza. En todos los casos es evidente el efecto de la profundidad indentada sobre las propiedades mecánicas medidas, efecto que se busca eliminar con la implementación de la norma ISO 14577 al realizar una extrapolación a profundidad cero.

Los valores obtenidos de la extrapolación en cada conjunto de medidas para los films de SiO₂, están resumidos en la **Tabla 3.3**. Los valores promedios de E y H, graficados luego, son resumidos en la **Tabla 3.4**.

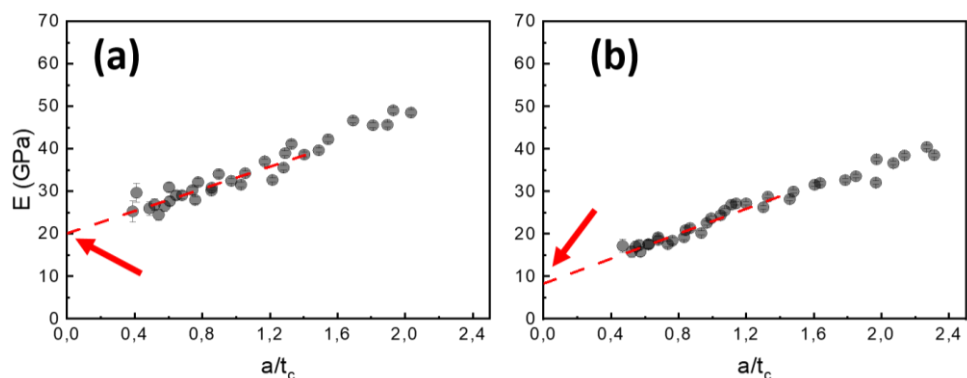


Figura 3.11 E en función de a/t_c para recubrimientos **(a)** SiO₂-400-12 y **(b)** SiO₂-400-30. Las líneas punteadas rojas corresponden al ajuste lineal, las flechas rojas indican el punto de intersección con el eje de ordenadas. a: radio del área proyectada; t_c : espesor. En todos los casos se utilizó $t_c=500$ nm.

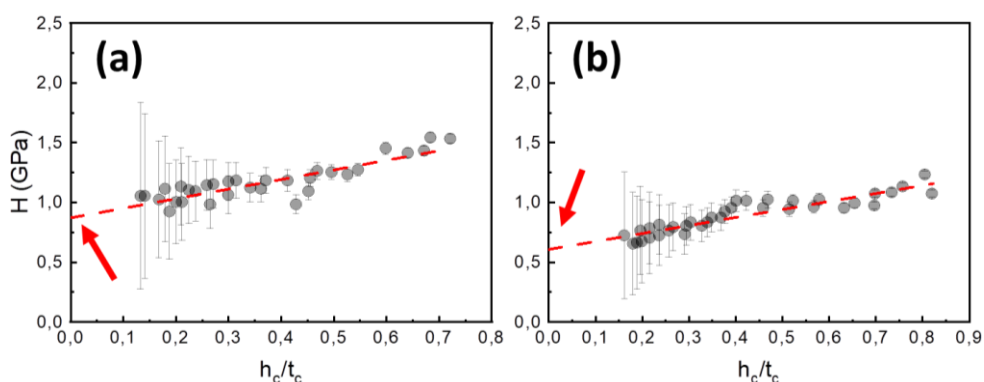


Figura 3.12 H en función de h_c/t_c para **(a)** SiO₂-400-12 y **(b)** SiO₂-400-30. Las líneas punteadas rojas corresponden al ajuste lineal, las flechas rojas indican el punto de intersección con el eje de ordenadas. h_c : profundidad de contacto,; t_c : espesor. En todos los casos se utilizó $t_c=500$ nm.

Muestra	Carga máxima (mN)	E (GPa)	Error E (GPa)	H (GPa)	Error H (GPa)
SiO ₂ -400-12	2	19	1	0,98	0,04
	5	20	1	0,87	0,03
SiO ₂ -500-12	5	19	1	1,00	0,04
	10	19	1	0,79	0,04
SiO ₂ -700-12	5	18	1	0,93	0,05
	10	19	1	0,73	0,04
SiO ₂ -400-30	2	8	1	0,44	0,02
	5	8	1	0,61	0,02
SiO ₂ -500-30	5	10	1	0,68	0,03
	10	13	1	0,60	0,05
SiO ₂ 700-30	5	11	1	0,68	0,02
	10	13	1	0,70	0,04

Tabla 3.3 Valores de E y H para cada carga máxima estudiada para los sistemas de SiO₂.

Muestra	E (GPa)	Error E (GPa)	H (GPa)	Error H (GPa)
SiO ₂ -400-12	20	1	0,93	0,04
SiO ₂ -500-12	19	1	0,89	0,04
SiO ₂ -700-12	19	1	0,83	0,05
SiO ₂ -400-30	8	1	0,53	0,02
SiO ₂ -500-30	12	1	0,64	0,05
SiO ₂ 700-30	12	1	0,69	0,04

Tabla 3.4 Valores de E y H promedio para cada muestra de SiO₂.

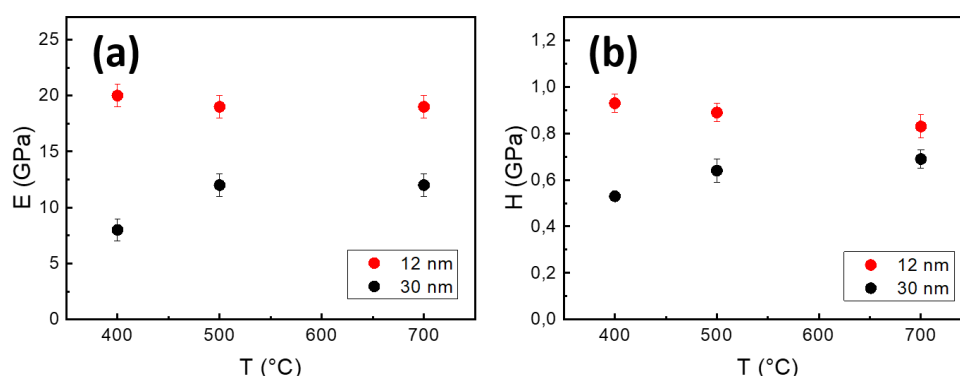


Figura 3.13 (a) E en función de T y **(b)** H en función de T para films de SiO₂ con tamaño de nanopartículas de 12 nm y 30 nm. Cada punto es el promedio de los valores obtenidos por extrapolación hasta cargas máximas de 2 y 5 mN o de 5 y 10 mN, según corresponda.

Respecto a la evolución del módulo en función de la T (**Figura 3.13**) para los recubrimientos de SiO₂, los valores de E en el caso de 12 nm de diámetro para todas las T son superiores a los reportados en literatura (rango entre 1 y 6 GPa para diámetro de NPs 10 nm) para el caso de recubrimientos de NPs no sometidos a un tratamiento térmico [12]. Esto se debe a que el tratamiento térmico permite que se generen cuellos entre las NPs, generando un mayor grado de consolidación de la nanoestructura. Por otra parte, puede observarse que los valores de E y H son mayores en el caso de NPs de 12 nm que en las de 30 nm, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta la mayor relación área/volumen (y la consiguiente energía superficial) al disminuir el tamaño de partícula [15]. Esto se traduce en una mayor facilidad de formar cuellos entre las NPs al someterlas al TT: para el caso de 12 nm la **Figura 3.13** sugiere que ya a 400 °C se tiene un mayor grado de sinterización mientras que, para 30 nm, los cuellos se van formando conforme aumenta la T hasta dar una mayor fuerza de enlace entre NPs; esto podría indicar que se trata de un mecanismo de deformación del tipo granular con fuerzas fuertes entre NPs o de tipo monolítico [31]. A su vez, estos valores están en muy buen acuerdo con los valores reportados para recubrimientos de SiO₂ mesoporoso con porosidades en el rango 35-50% y E en el rango 10-20 GPa [32].

En lo referido a las muestras de recubrimientos de NPs de TiO_2 , a modo de ejemplo, en la **Figura 3.14** se presentan las curvas de E, y en la **Figura 3.15** se presentan las curvas de H, para la muestra tratada a 400 °C hasta cargas máximas de 5 y 10 mN.

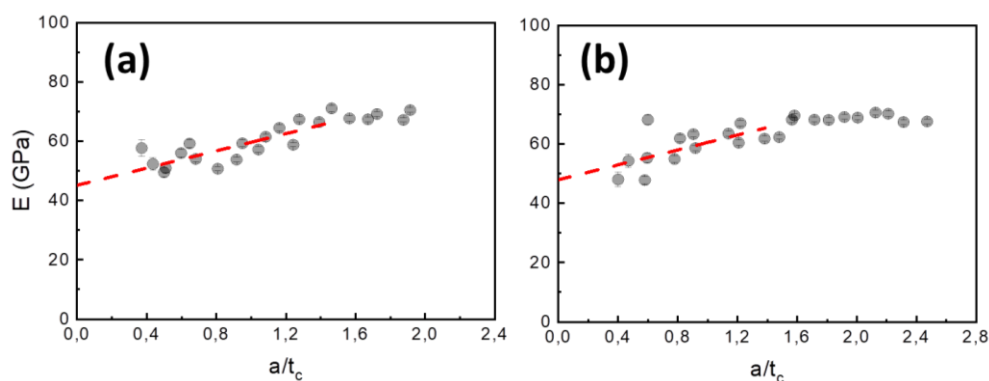


Figura 3.14 E en función de a/t_c para TiO_2 -400 hasta cargas máximas de **(a)** 5 mN y **(b)** 10 mN. a: radio del área proyectada; t_c : espesor. En todos los casos se utilizó $t_c=500$ nm.

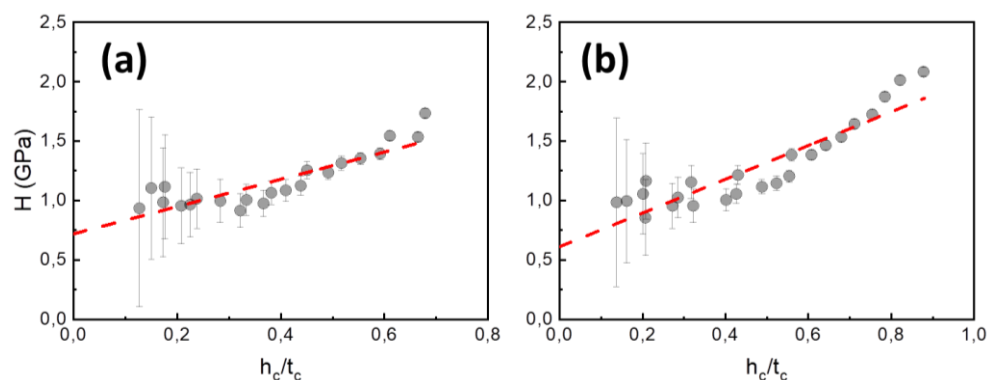


Figura 3.15 H en función de h_c/t_c para TiO_2 -400 hasta cargas máximas de **(a)** 5 mN y **(b)** 10 mN. h_c : profundidad de contacto,; t_c : espesor. En todos los casos se utilizó $t_c=500$ nm.

Los valores de E y H, obtenidos empleando la extrapolación a profundidad cero, son presentados en la **Tabla 3.5** y los promedios son presentados en la **Tabla 3.6**.

Muestra	Carga máxima (mN)	E (GPa)	Error E (GPa)	H (GPa)	Error H (GPa)
TiO_2 -400	5	45	3	0,72	0,06
	10	48	4	0,61	0,07
TiO_2 -500	5	53	2	1,17	0,04
	10	46	3	0,91	0,06
TiO_2 -600	5	65	5	1,2	0,1
	10	74	3	1,0	0,2
TiO_2 -700	5	77	3	1,8	0,1
	10	82	3	1,8	0,1

Tabla 3.5 Valores de módulo de indentación y dureza para cada carga máxima estudiada en las muestras de TiO_2 .

Muestra	E (GPa)	Error E (GPa)	H (GPa)	Error H (GPa)
TiO ₂ -400	47	4	0,67	0,07
TiO ₂ -500	50	3	1,04	0,06
TiO ₂ -600	70	5	1,1	0,2
TiO ₂ -700	80	3	1,8	0,1

Tabla 3.6 Valores de módulo de indentación y dureza promedio para cada muestra de TiO₂.

En la **Figura 3.16** se presentan los gráficos de E y H en función de la porosidad de las muestras de TiO₂, junto con ajustes lineales tanto para E como para H. En primer lugar, la tendencia general es que al aumentar la porosidad disminuyen tanto el módulo como la dureza, acorde a lo reportado en bibliografía para materiales porosos en general [33] y para recubrimientos mesoporosos de titania anatasa obtenidos por sol-gel en particular [34]. Se observa el buen acuerdo que existe con este tipo de ajustes dando $R^2=0,7337$ para el módulo y $R^2=0,9679$ para la dureza. Además, para el caso de E, los valores obtenidos del ajuste son comparables con los valores reportados en literatura para recubrimientos mesoporosos de TiO₂ (33% porosidad) policristalinos obtenidos por el método sol-gel tratados durante 2 horas a 450 °C, medidos utilizando NI [35]. Asimismo, estos valores poseen un buen acuerdo con los valores informados para recubrimientos densos policristalinos medidos por Surface Acoustic Wave [36]. Por otro lado, el ajuste obtenido da valores inferiores a los reportados para TiO₂ denso con un crecimiento columnar de nanocristales de anatasa fabricados mediante Reactive Pulse Magnetron Sputtering, medidos con NI [25]. En este caso, la diferencia puede deberse a la morfología direccionada de los cristales de anatasa, mientras que en el caso de recubrimientos basados en NPs de anatasa, no existe una dirección cristalina preferencial, es un sistema policristalino con cristalitas orientadas al azar. A su vez, para el caso de recubrimientos mesoporosos (37% porosidad) con tamaño de cristalita 8,5 nm y radio de poro 7 nm, tratados durante 10 minutos a 600 °C, los valores del presente ajuste dan por encima [37]. En este caso, el menor valor de E puede deberse a la diferencia en la consolidación y cristalinidad de los films, siendo cristalitas muy pequeñas y que posiblemente estén rodeadas de fase amorfa, a diferencia de los films estudiados en la presente tesis, que parten de NPs de anatasa ya consolidadas. Otros valores a mencionar son los de recubrimientos mesoporosos de titania anatasa obtenidos por sol-gel con diferentes agentes moldeantes, que se utilizan para obtener diferentes tamaños de poros [34]. En este caso, tanto los valores de E como de H son superiores a los obtenidos experimentalmente en este trabajo. Esto puede deberse a que estos sistemas presentan una gran anisotropía en el tamaño de poro [34]. Otra hipótesis que puede explicar estas diferencias es la posibilidad de que los recubrimientos mesoporosos de la referencia citada pueden fallar de manera frágil, así como también, dado que cada sistema tiene diferentes puntos de partida (soles en el caso de sol-gel, y NPs ya consolidadas en este capítulo) y tratamientos térmicos diferentes, puede existir alguna dependencia en cuanto a la cristalinidad en cada caso. Todo lo anterior nos permite concluir que, cualitativamente, es posible que la consolidación de los

nanocristales en estos sistemas esté influyendo tanto en el comportamiento elástico como en el comportamiento plástico de las películas delgadas porosas de TiO₂ anatasa construidas por diferentes metodologías.

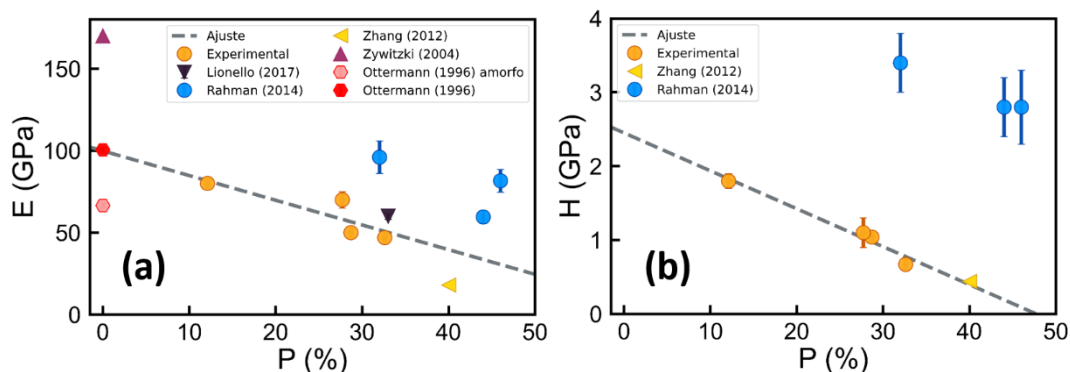


Figura 3.16 (a) E y (b) H vs porosidad (P) para los recubrimientos de TiO₂ tratados a 400, 500, 600 y 700 °C (puntos naranjas denominados “Experimental”). Se incluyen otros valores experimentales obtenidos de Zhang (2012) [14], Zywitzki (2004) [25], Rahman (2014) [34], Lionello (2017) [35] y Ottermann (1996) [36]. En líneas punteadas grises se grafican los ajustes lineales, para los valores experimentales obtenidos en esta tesis (“Experimental”), de la forma $f(P) = AP + B$. $A=-1,506$, $B=99,8$ y $R^2=0,7337$ para el módulo y $A=-0,051$, $B=2,451$ y $R^2=0,9679$ para la dureza.

En la **Figura 3.17** se presentan los datos de E en función de la porosidad para recubrimientos de titania nanocristalina donde se incluyen valores experimentales obtenidos en la presente tesis junto con los valores obtenidos de la bibliografía y ajustes de tipo (a) exponencial y (b) ley de potencias (solo para valores medidos en este trabajo):

$$E(P) = Ae^{\frac{B \cdot P}{100}} \quad (3.1)$$

$$E(P) = E_0 \left(1 - \frac{P}{100}\right)^m \quad (3.2)$$

En estas ecuaciones, E es el módulo del recubrimiento para una dada porosidad, P es la porosidad (porcentual), y A, B, E₀ y m son coeficientes a ajustar. A su vez, se grafican las líneas de máxima (en rojo) y mínima (en azul) utilizando las variaciones debido al error de los parámetros obtenidos en cada ajuste. Para construir las curvas de máxima y mínima, que dan idea de la dispersión de los valores obtenidos, se les sumó a los valores óptimos obtenidos (en el caso de máxima) la mitad del error obtenido como la raíz cuadrada del desvío estándar (varianza) dado por el ajuste, y se le restó (en el caso de mínima) la mitad del mismo. Se observa que aún los datos obtenidos de bibliografía ajustan de forma razonable con los modelos propuestos.

Por último, se intentó determinar cualitativamente el efecto del tamaño de partícula (en SiO₂) y del tratamiento térmico (en SiO₂ y TiO₂) sobre la morfología de improntas generadas por la punta del nanoindentador hasta 2000 nm de profundidad. En la **Figura 3.18** se muestran fotografías obtenidas para improntas en films de SiO₂ de 12 nm (a-c). En este caso, no se observan cambios

significativos en la morfología de las fisuras presentes en las improntas al variar la temperatura de tratamiento térmico: se observa delaminación del recubrimiento y astillado del material, lo cual se debe posiblemente a un mecanismo previo de fisuración radial [20]. A su vez, en algunas improntas se observan fisuras perpendiculares a las aristas de la impronta. Para el caso de las improntas sobre recubrimientos de SiO_2 con tamaño de NPs 30 nm (**d-f**) la morfología es similar. Lo anterior podría ser indicativo de que el tratamiento térmico y el tamaño de NPs en el caso de SiO_2 no afectan en gran medida el comportamiento frente a la fisuración y delaminación, al solicitar el recubrimiento de forma perpendicular a la superficie del mismo.

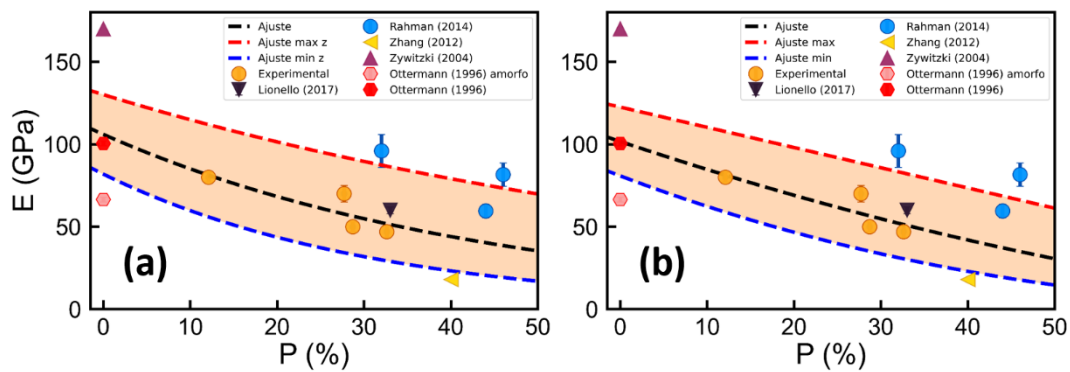


Figura 3.17 (a) E vs P para los recubrimientos de TiO_2 tratados a 400, 500, 600 y 700 °C (puntos naranjas denominados “Experimental”). Se incluyen valores experimentales obtenidos de las referencias [14, 25, 34-37]. En líneas punteadas se grafican el ajuste exponencial de la forma $E(P) = Ae^{B\frac{P}{100}}$, junto con los rangos teniendo en cuenta los errores obtenidos para los ajustes por cuadrados mínimos no lineales. $A=106\pm24$ y $B=-2,19\pm0,95$. **(b)** Ajuste potencial de la forma $E(P) = E_0(1 - \frac{P}{100})^m$. $E_0=102\pm21$ y $m=1,73\pm0,73$.

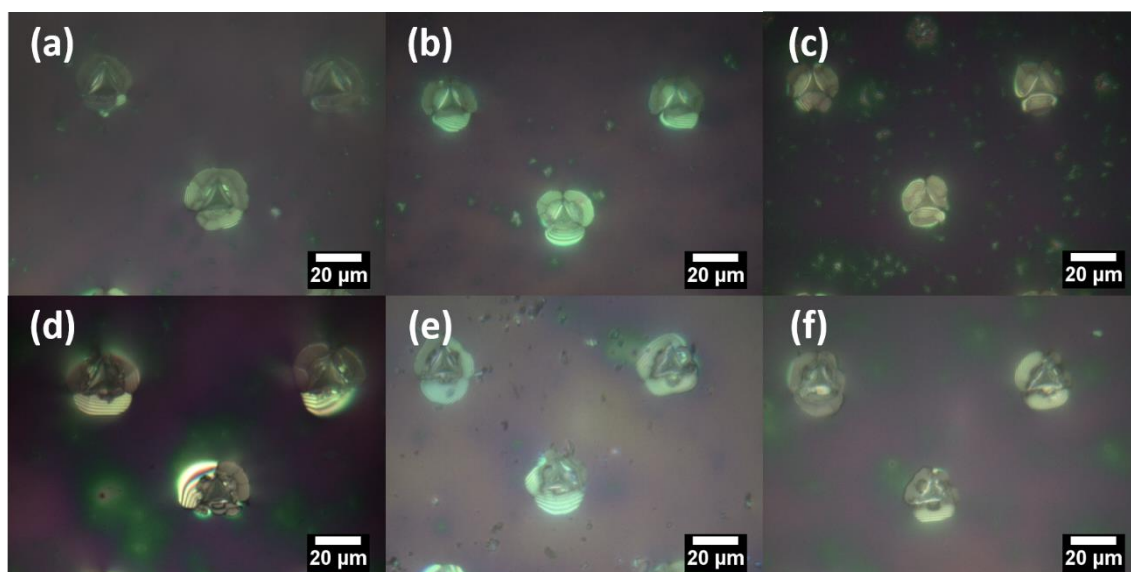


Figura 3.18 Micrografías ópticas de improntas hasta 2000 nm de profundidad sobre recubrimientos de SiO_2 : (a) SiO_2 -400-12, (b) SiO_2 -500-12, (c) SiO_2 -700-12, (d) SiO_2 -400-30, (e) SiO_2 -500-30 y (f) SiO_2 -700-30. Por otro lado, en la **Figura 3.18 a-c** se observan pequeños defectos en la superficie de las muestras (lo cual fue observado en las imágenes MEB de la **Figura 3.2 a-c**), siendo mayor la cantidad de defectos al aumentar la T. La presencia de estas imperfecciones se confirma por las micrografías de la **Figura 3.19** para el caso de SiO_2 -700-12, en la cual se observan microfisuras de anchos de decenas de nanómetros y largos de hasta 1 μm . La formación de estos defectos superficiales puede estar relacionada con la generación de tensiones durante la deposición del recubrimiento, las cuales originan fisuras primarias que durante el tratamiento térmico pueden crecer. Esto significa que, al aumentar la T, se incrementa la susceptibilidad a la fisuración durante la fabricación, hecho similar a lo reportado para recubrimientos de NPs de SiO_2 de mayor tamaño [31]. Esto sugiere que al ser mayor la energía superficial en el caso de recubrimientos de 12 nm, en comparación a NPs de 30 nm, las tensiones que se desarrollan pueden ser mayores a igualdad de espesor del film. A su vez, esto podría explicar el hecho de que la muestra SiO_2 -700-12 es la única que presentó porosidad accesible al agua: las microfisuras podrían permitir el ingreso de vapor de agua de una forma más apreciable al realizar las mediciones de RRX. La fisuración observada para el caso de SiO_2 -700-12 no implicó un comportamiento destacado en E y H, dado que las zonas fisuradas fueron evitadas en los ensayos mecánicos.

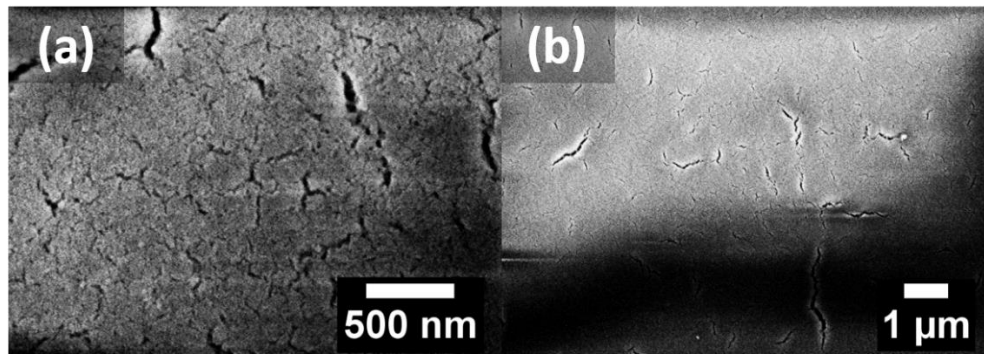


Figura 3.19 Micrografías MEB del recubrimiento SiO₂-700-12 a diferentes magnificaciones.

Para el caso de recubrimientos de NPs de TiO₂ (**Figura 3.20**), se observa que con un tratamiento térmico a 400 °C (**a**) existen fisuras radiales pero no queda evidenciada la presencia de delaminación y astillado. Por el contrario, en los restantes casos (tratamientos a 500, 600 y 700 °C) (**b-d**) se observa delaminación y astillado del material. Esto permite concluir que el aumento de la temperatura de tratamiento más allá de 400 °C puede desmejorar el comportamiento frente a la fisuración y delaminación de recubrimientos de NPs de TiO₂, al solicitar al recubrimiento de forma perpendicular a la superficie del mismo.

Así, teniendo en cuenta que estos sistemas basados en NPs son compatibles con la construcción de multicapas (cristales fotónicos), que funcionan como filtros y pueden dar color a estructuras como celdas solares, se ha reportado que la respuesta mecánica de las multicapas está modulada por la capa de menores valores de E y H (SiO₂). Es decir, para optimizar la respuesta mecánica del dispositivo es necesario optimizar la respuesta de la capa de SiO₂ [7]. En este sentido, resulta valiosa la selección del TT para evitar la fisuración de las multicapas y optimizar la vida útil de las mismas, en este caso 400 °C, dado que a esa temperatura la presencia de fisuras es menor.

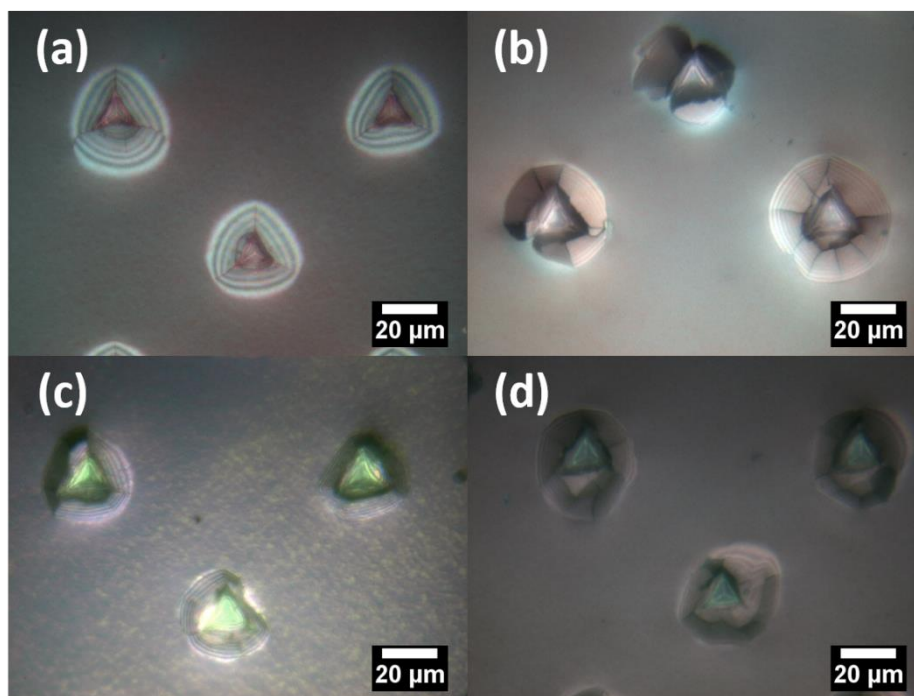


Figura 3.20 Micrografías ópticas de improntas hasta 2000 nm de profundidad sobre recubrimientos (a) TiO_2 -400, (b) TiO_2 -500, (c) TiO_2 -600 y (d) TiO_2 -700.

3.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó el estudio de la relación entre los parámetros estructurales y las propiedades mecánicas de recubrimientos basados en NPs de SiO_2 y TiO_2 . Para los recubrimientos de SiO_2 fue evaluada la temperatura de tratamiento térmico y el tamaño inicial de nanopartícula, mientras que en los recubrimientos de TiO_2 se estudió la influencia de la temperatura de tratamiento térmico, dando origen a diferentes porosidades y tamaños de cristalita.

En cuanto a la porosidad de los recubrimientos de SiO_2 , no se observó porosidad accesible al agua, salvo en el caso de la muestra que presentó mayor cantidad de fisuras. Por otra parte, se observó que la porosidad de los recubrimientos de NPs de TiO_2 disminuye abruptamente a 600 °C. A su vez, en estas películas, el tamaño de cristalita se triplica entre 400 °C y 700 °C debido a la sinterización entre partículas más pequeñas.

Para los recubrimientos de SiO_2 , los valores de E y H obtenidos para films generados con NPs de 12 nm son mayores que para NPs de 30 nm, lo cual puede estar relacionado con un mayor grado de compactación de los primeros. Además, no existen variaciones significativas de E y H en función de T para el SiO_2 , tanto para NPs de 12 nm como de 30 nm. Además, para estos films se observa que es mayor el número de fisuras conforme aumenta la T, lo cual está relacionado con las tensiones que se generan durante la fabricación de los mismos. El efecto de esta fisuración en E y H no fue determinado ni evidente dado que las zonas con fisuras fueron evitadas durante los ensayos mecánicos.

Para el TiO_2 , la tendencia general es que al aumentar la porosidad disminuye el módulo, acorde a lo reportado en bibliografía para óxidos porosos en general, y films mesoporosos de titania anatasa obtenidos por sol-gel en particular. Los valores obtenidos tienen un buen acuerdo con los valores de bibliografía, aunque existen algunas discrepancias dadas las diferentes metodologías de preparación, ya que cada sistema tiene distintos puntos de partida (soles en el caso de sol-gel, y NPs ya consolidadas en el caso presentado en esta tesis) y tratamientos térmicos.

Además, se destaca que en los sistemas estudiados en este capítulo se alcanza una estabilidad mecánica aceptable (al no suceder eventos de pop-in) que para tamaños de NPs mayores requieren tratamientos térmicos a más altas temperaturas o más sofisticados como ALD [10, 14].

En cuanto al comportamiento frente a la fisuración de los films de TiO_2 , se observó que T mayores a 400 °C pueden ser perjudiciales para el comportamiento frente a la fisuración y delaminación de recubrimientos de NPs de TiO_2 , al solicitar al recubrimiento de forma perpendicular a la superficie del mismo.

Lo anterior, teniendo en cuenta la aplicación de estos sistemas en la construcción de cristales fotónicos donde se ha determinado la importancia del comportamiento mecánico de los materiales constituyentes, resulta en un insumo clave. Así, para optimizar la respuesta mecánica de sistemas multicapa $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ se debe elegir una T de 400 °C. De esta forma se conservan valores de E y H relativamente altos al elegir NPs de 12 nm, sin incrementar la densidad de fisuras tanto iniciales como debidas a solicitaciones mecánicas, lo cual mejora la resistencia frente a la fisuración, y por lo tanto la vida útil de los dispositivos.

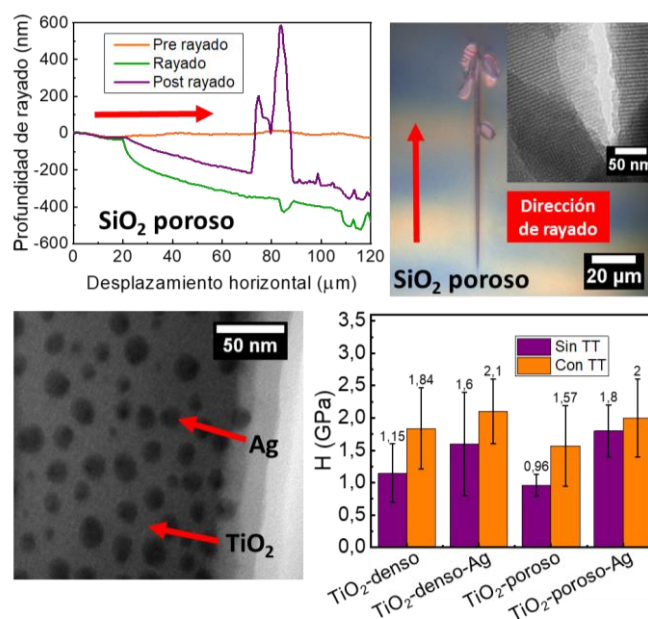
3.5 Bibliografía

- [1] Yablonovitch, E., *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. Phys Rev Lett, 1987. **58**(20): p. 2059-2062.
- [2] John, S., *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*. Phys Rev Lett, 1987. **58**(23): p. 2486-2489.
- [3] Olyaei, S. and Naraghi, A., *Chapter 23 - Recent progress in therapeutic diagnosis using photonic crystal nanostructures*, in *Nanostructures for Novel Therapy*, D. Ficai and A.M. Grumezescu, Editors. 2017, Elsevier. p. 621-656.
- [4] Colodrero, S., Ocaña, M., González-Elipe, A.R., et al., *Response of Nanoparticle-Based One-Dimensional Photonic Crystals to Ambient Vapor Pressure*. Langmuir, 2008. **24**(16): p. 9135-9139.
- [5] Colodrero, S., Ocaña, M., and Míguez, H., *Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals*. Langmuir, 2008. **24**(9): p. 4430-4.
- [6] Geng, D., Cabello-Olmo, E., Lozano, G., et al., *Photonic structuring improves the colour purity of rare-earth nanophosphors*. Materials Horizons, 2018. **5**(4): p. 661-667.
- [7] Ramallo, J.I., *Evaluación de la integridad estructural de dispositivos multicapa formados por películas de óxidos porosos*, in *Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato*. 2019, Universidad de San Martín: Buenos Aires. p. 88.
- [8] Tomastik, J. and Ctvrtlik, R., *Nanoscratch test — A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings*. EPJ Web of Conferences, 2013. **48**: p. 00027.

- [9] Van Le, T., Ross, E., Velarde, T., *et al.*, *Sintered Silica Colloidal Crystals with Fully Hydroxylated Surfaces*. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 2007. **23**: p. 8554-9.
- [10] Zhang, D., Zhang, L., Lee, D., *et al.*, *Suppressing unstable deformation of nanocolloidal crystals with atomic layer deposition*. Materials Science and Engineering: A, 2015. **639**: p. 514-518.
- [11] Wang, Y., He, M.Y., and Chen, R.Y., *Fabrication of mechanically robust antireflective films using silica nanoparticles with enhanced surface hydroxyl groups*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(4): p. 1609-1618.
- [12] Avice, J., Boscher, C., Vaudel, G., *et al.*, *Controlling the Nanocontact Nature and the Mechanical Properties of a Silica Nanoparticle Assembly*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(42): p. 23769-23776.
- [13] Gallego-Gómez, F., Morales-Flórez, V., Blanco, Á., *et al.*, *Water-Dependent Micromechanical and Rheological Properties of Silica Colloidal Crystals Studied by Nanoindentation*. Nano Letters, 2012. **12**(9): p. 4920-4924.
- [14] Zhang, L., Prosser, J.H., Feng, G., *et al.*, *Mechanical properties of atomic layer deposition-reinforced nanoparticle thin films*. Nanoscale, 2012. **4**(20): p. 6543-6552.
- [15] Ogunsola, O. and Ehrman, S., *A Monte Carlo and continuum study of mechanical properties of nanoparticle based films*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(1): p. 31-39.
- [16] Wang, Z. and Saxena, S.K., *Raman spectroscopic study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase (TiO₂)*. Solid State Communications, 2001. **118**(2): p. 75-78.
- [17] Angelomé, P.C., Andrini, L., Calvo, M.E., *et al.*, *Mesoporous Anatase TiO₂ Films: Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(29): p. 10886-10893.
- [18] Hanaor, D.A.H. and Sorrell, C.C., *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(4): p. 855-874.
- [19] Fischer-Cripps, A., *Nanoindentation*. 2011: Springer.
- [20] Mercier, D., Nicolay, A., Boudiba, A., *et al.*, *Mechanical properties and decohesion of sol-gel coatings on metallic and glass substrates*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020. **93**.
- [21] Lionello, D.F., Ramallo, J.I., Soler-Illia, G.J.A.A., *et al.*, *Mechanical properties of ordered mesoporous oxides thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022. **101**(1): p. 114-139.
- [22] Sudharshan Phani, P. and Oliver, W.C., *A critical assessment of the effect of indentation spacing on the measurement of hardness and modulus using instrumented indentation testing*. Materials & Design, 2019. **164**: p. 107563.
- [23] Stuckner, J., Frei, K., McCue, I., *et al.*, *AQUAMI: An open source Python package and GUI for the automatic quantitative analysis of morphologically complex multiphase materials*. Computational Materials Science, 2017. **139**: p. 320-329.
- [24] Howard, C.J., Sabine, T.M., and Dickson, F., *Structural and thermal parameters for rutile and anatase*. Acta Crystallographica Section B, 1991. **47**(4): p. 462-468.
- [25] Zywitzki, O., Modes, T., Sahm, H., *et al.*, *Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2004. **180-181**: p. 538-543.
- [26] Innocenzi, P., Malfatti, L., Kidchob, T., *et al.*, *Correlative Analysis of the Crystallization of Sol-Gel Dense and Mesoporous Anatase Titania Films*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(51): p. 22385-22391.

- [27] Ijadpanah-Saravy, H., Safari, M., Khodadadi-Darban, A., *et al.*, *Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater*. Analytical Letters, 2014. **47**(10): p. 1772-1782.
- [28] An, L., Zhang, D., Zhang, L., *et al.*, *Effect of nanoparticle size on the mechanical properties of nanoparticle assemblies*. Nanoscale, 2019. **11**(19): p. 9563-9573.
- [29] Chen, S., Liu, L., and Wang, T., *Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating-substrate combinations*. Surface and Coatings Technology, 2005. **191**(1): p. 25-32.
- [30] Hay, J. and Crawford, B., *Measuring substrate-independent modulus of thin films*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(6): p. 727-738.
- [31] Zhang, D., Xu, Y., Feng, G., *et al.*, *Comparing sintering and atomic layer deposition as methods to mechanically reinforce nanocolloidal crystals*. Journal of Materials Research, 2015. **30**(23): p. 3717-3727.
- [32] Fan, H., Hartshorn, C., Buchheit, T., *et al.*, *Modulus-density scaling behaviour and framework architecture of nanoporous self-assembled silicas*. Nature Materials, 2007. **6**(6): p. 418-423.
- [33] Callister Jr., W.D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. 2 ed. 2009: Limusa-Wiley.
- [34] Rahman, T., Liu, R., Ortel, E., *et al.*, *Mechanical behavior of mesoporous titania thin films*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(24): p. 241902.
- [35] Lionello, D.F., Steinberg, P.Y., Zalduendo, M.M., *et al.*, *Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(40): p. 22576-22586.
- [36] Ottermann, C.R., Kuschnereit, R., Anderson, O., *et al.*, *Young's Modulus and Density of thin TiO₂ Films Produced by Different Methods*. MRS Online Proceedings Library, 1996. **436**(1): p. 251-256.
- [37] Li, R., Boudot, M., Boissière, C., *et al.*, *Suppressing Structural Colors of Photocatalytic Optical Coatings on Glass: The Critical Role of SiO₂*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(16): p. 14093-14102.

Capítulo 4: Películas porosas obtenidas por sol-gel



Resumen

En este capítulo se estudiaron las propiedades mecánicas de películas porosas obtenidas por el método sol-gel. Para encontrar relaciones estructura-procesamiento-propiedades, se evaluaron tres parámetros que se encuentran interrelacionados: porosidad (P), composición y tratamiento de consolidación.

En primer lugar, se estudió el efecto de P en las propiedades mecánicas de films de sílice. Para ello, se sintetizaron films de SiO₂ moldeadas con Brij 58.

Luego, se estudió el efecto de la composición. Para esto, se evaluó la integridad estructural frente a la disolución en agua de películas mesoporosas de SiO₂, TiO₂, un óxido mixto SiO₂-ZrO₂, y TiO₂ híbrido, modificado con grupos vinilo.

Por último, se estudió el efecto de los métodos de consolidación: con rayos X de alta intensidad sin tratamientos adicionales, y con un tratamiento térmico, en comparación con el tratamiento convencional. En este caso, se evaluaron películas de TiO₂, con y sin poros, con y sin nanopartículas (NPs) de Ag.

Las películas fueron caracterizadas mediante MO para observar el estado superficial, MET para observar la estructura porosa, MEB para evaluar la morfología, RRX para estudiar porosidad y espesor, NI para estudiar el comportamiento mecánico (módulo (E) y dureza (H)) y rayado para estudiar fractura y delaminación, así como la deformación plástica de los materiales.

4.1 Introducción

4.1.1 Generalidades

En este capítulo se utilizará el término mesoporoso, el cual es más restrictivo que el término nanoporoso. Los materiales mesoporosos son materiales que poseen poros de tamaños entre 2 y 50 nm (“mesoescala” según la denominación IUPAQ), siendo de gran utilidad por su elevada superficie específica [1, 2]. Actualmente, es posible diseñar estas mesoestructuras a medida, controlando características como el ordenamiento de poros, el volumen poroso, la accesibilidad, la geometría de los poros, su interconexión, etc. Lo anterior puede realizarse de una forma altamente reproducible. En la **Figura 4.1** se presentan micrografías MEB y MET de películas mesoporosas y de una estructura multicapa construida a partir de éstas [3-5]. En las micrografías de MEB, las zonas más claras corresponden a las paredes de los óxidos, mientras que las zonas más oscuras corresponden a los poros. Lo opuesto ocurre para las fotos de MET. En este caso se trata de películas de diferentes composiciones, todas moldeadas con F127, algunas con arreglos de poros ordenados y otras con arreglos de poros con orden local. Adicionalmente se pueden observar las interfaces entre las capas en el caso de estructuras con más de una capa.

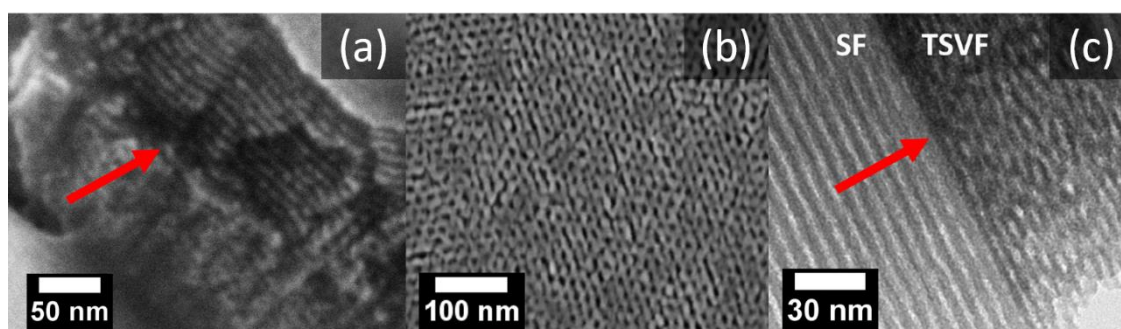


Figura 4.1 (a) Imagen de MEB del perfil de un film compuesto de dos capas de SiO_2 moldeado con F127. Adaptado de referencia [4]. (b) Imagen de MEB de un film de TiO_2 moldeado con F127. Adaptado de la referencia [3]. (c) Micrografía de MET de dos capas de un cristal fotónico (CF) construido por el actual grupo de trabajo a partir de capas de SiO_2 moldeado con F127 (SF) y un óxido híbrido moldeado con F127 (TSVF). Adaptado de la referencia [5]. Las flechas rojas indican la interfaz de las películas.

La porosidad en la mesoescala, junto con la reproducibilidad de los métodos de obtención de este tipo de materiales, les otorga grandes posibilidades de transferencia al sector industrial. Así, se podrían obtener grandes cambios en procesos y productos con pequeñas cantidades de estos óxidos, reduciendo costos. En particular, en adelante dentro de este capítulo se abordarán cuestiones referidas a películas delgadas de óxidos mesoporosos, tanto puros como mixtos e híbridos (con alguna función orgánica), así como también sistemas compuestos de óxidos mesoporosos con NPs. Las formas de obtención de este tipo de materiales se presentarán a continuación.

4.1.2 Fabricación de películas mesoporosas por sol gel

4.1.2.1 Síntesis de óxidos mesoporosos

La estrategia para la obtención de óxidos mesoporosos requiere que dos procesos se den en simultáneo partiendo de precursores en solución: el autoensamblado de micelas de un surfactante (molde de los poros) y la formación del óxido alrededor de estas micelas. Los fundamentos de estos dos procesos, junto a la obtención de películas de estos materiales porosos, se explicarán a continuación [6].

4.1.2.2 Proceso sol-gel

El proceso sol-gel es una ruta coloidal mediante la cual se puede producir un cerámico pasando por una etapa intermedia que incluye los estados sol y/o gel. Un sol es una suspensión coloidal de partículas en un líquido. Estas partículas deben encontrarse en un rango de tamaños entre 2 nm y 200 nm, de forma tal que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance como las de van der Waals y las debidas a cargas superficiales [7]. Por su parte, un gel es una estructura tridimensional continua de sólido interconectada con una fase líquida también continua, el cual se forma cuando la dispersión homogénea de partículas coloidales o macromoléculas presentes en el sol inicial rigidiza todo el medio húmedo del sol.

La síntesis de materiales por sol-gel se realiza a temperaturas moderadas y en solventes acuosos u orgánicos, lo cual hace posible la obtención de fases amorfas, cristalinas o metaestables, así como también incorporar moléculas orgánicas o biológicas. Con este método, es posible obtener una amplia familia de materiales con variadas morfologías, dependiendo del procesamiento: films, polvos, xerogeles, monolitos, fibras, etc. [8].

Este método para obtener óxidos requiere de la formación de puentes oxo o hidroxilo entre centros metálicos (o silicio), dando lugar a la generación de (hidroxilo)polímeros de metal en solución. Con este objetivo, se hace reaccionar con agua a un precursor del óxido MX_4 , donde M es el elemento del cual se quiere obtener el óxido y X es un anión inorgánico (típicamente Cl^-) o un grupo $-OR$ (por ejemplo $-OCH_3$). El primer paso es la generación de un hidroxocompuesto mediante la hidrólisis de un grupo alcóxido (o de un anión). Luego, esta especie ya hidrolizada puede reaccionar con otros centros metálicos, en una reacción de *condensación*, dando como productos oligómeros y, continuando, partículas de óxido. La condensación puede dar lugar a un puente oxo (oxolación) o a un puente hidroxilo (olación) [8].

En particular, para el caso de alcóxidos de Si, la hidrólisis es lenta, pero puede ser catalizada (catálisis ácida o básica). En el caso de precursores de metales de transición, tanto las reacciones de hidrólisis como las reacciones de condensación son procesos rápidos, lo cual hace necesario trabajar en medios con pH muy bajo ($pH < 1$ para M^{IV}) o con especies complejantes para evitar una rápida condensación. Esto se debe a la menor electronegatividad de los átomos de metales de transición en comparación con el silicio y a que los átomos metálicos pueden poseer varios estados de coordinación [8, 9]. Lo discutido anteriormente debe ser tenido en cuenta a la hora

de sintetizar óxidos mixtos. Además, si se trabaja con precursores híbridos que contienen una función orgánica unida al Si mediante un enlace covalente, las velocidades tanto de hidrólisis como de condensación pueden variar, lo cual debe ser considerado en la síntesis [10].

En términos generales, la velocidad de hidrólisis y condensación pueden controlarse por medio de la elección del tipo de precursor, el solvente y pH del medio, la incorporación de complejantes o catalizadores y la concentración de las diferentes especies presentes en la solución. El control sobre estas variables determina el tamaño, la forma y la química superficial de los polímeros inorgánicos que se forman [7, 8] y permite optimizar las propiedades de los materiales obtenidos según la aplicación buscada.

4.1.2.3 Autoensamblado de surfactantes

El segundo proceso que debe llevarse a cabo de manera simultánea al proceso sol gel para obtener un material mesoporoso es el autoensamblado de surfactantes. Existen diferentes tipos de agentes moldeantes o surfactantes que se organizan bajo ciertas condiciones para dar lugar a la estructura porosa. Los surfactantes son moléculas anfifílicas, esto significa que poseen uno o más dominios hidrofóbicos y uno o más dominios hidrofílicos. En bajas concentraciones, estas moléculas se encuentran solubilizadas en el medio, sin interacción entre sí. En cambio, al aumentar su concentración en un medio polar o no polar, los dominios de cada una de las moléculas comienzan a interactuar buscando minimizar la energía del sistema. Para el caso de un solvente polar, esto da lugar a que las regiones hidrofóbicas se replieguen entre sí, solubilizándose mutuamente y dejando expuestas las secciones hidrofílicas: se produce la formación de una micela. A la concentración a la cual aparecen las micelas se la conoce como concentración micelar crítica (cmc). Si la concentración aumenta, las micelas comienzan a interactuar unas con otras, formando arreglos regulares, denominados cristales líquidos liotrópicos. Este proceso es conocido como autoensamblado (ver **Figura 4.2**), definido como el ordenamiento de moléculas sin influencia externa [1, 6].

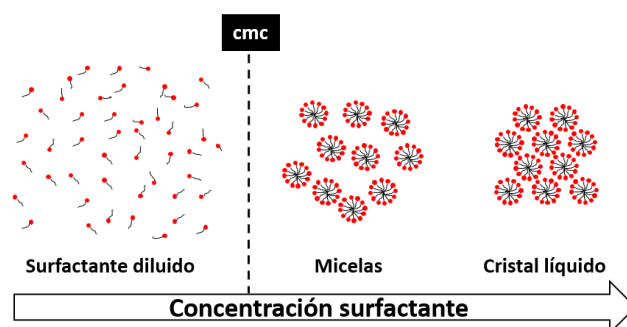


Figura 4.2 Esquema del proceso de autoensamblado.

Entre los surfactantes más utilizados para sintetizar óxidos mesoporosos se encuentran los polímeros dibloque y tribloque, los cuales permiten obtener una gran variedad de nanoestructuras, como por ejemplo arreglos de poros cúbicos y hexagonales [6].

Así, los soles que contienen los precursores de los óxidos y las moléculas de surfactantes permiten preparar películas de óxidos mesoporosos utilizando alguna técnica que implique el depósito del líquido sobre un sustrato.

4.1.2.4 Preparación de películas

La síntesis de materiales mesoporosos implica, entonces, la combinación de procesos sol-gel con agentes moldeantes que se autoensamblan para formar cristales líquidos liotrópicos, generando así un arreglo ordenado de poros. Por un lado, el agente moldeante controla el diámetro del poro, mientras que las condiciones de síntesis determinan, en muchos casos, la estructura de los poros obtenidos [3].

En los casos para los cuales la formación y organización de las micelas de surfactante se produce debido a la evaporación del solvente, el proceso se denomina autoensamblado inducido por evaporación [8]. Tras la formación de las micelas, éstas interactúan con las paredes inorgánicas en desarrollo debido a su superficie hidrofílica, quedando rodeadas por la matriz inorgánica. Con la evaporación subsiguiente del solvente, resulta en un material híbrido compuesto por una matriz inorgánica no consolidada con micelas orgánicas en su interior. Utilizando diferentes técnicas de depósito, es posible construir películas delgadas de estos óxidos mesoestructurados sobre un sustrato. Esto permite aprovechar las capacidades de estos sistemas, dado que se combinan las ventajas como tamaño de poro controlado, forma, simetría y superficie a medida y, además, están soportados, pueden integrarse con materiales depositados con otras técnicas, o generar multicapas de diferentes materiales.

A continuación, se presentan los métodos de síntesis más utilizados para producir películas delgadas: dip coating y spin coating.

4.1.2.4.1 Spin coating

La técnica de spin coating implica el depósito de una gota de una solución que contiene los precursores del óxido sobre un sustrato acondicionado, el cual gira a una velocidad y aceleración controladas. El recubrimiento del sustrato se logra gracias a la fuerza generada por la rotación del mismo. Una vez depositada la solución, las especies volátiles se evaporan, dándose las reacciones de hidrólisis y condensación, y la formación de micelas del surfactante debido a la evaporación del solvente. Luego de este proceso, se obtienen recubrimientos delgados mesoestructurados (ver **Figura 4.3**).

Existen una serie de factores que deben ser controlados durante la síntesis de este tipo de materiales: la viscosidad de la solución, la aceleración del sustrato hasta alcanzar la velocidad final y la velocidad final de giro del sustrato, que determina, principalmente, el espesor del film [8]. A su vez, durante este proceso, se debe tener un flujo de aire para purgar. Luego de que el sustrato es colocado sobre el soporte del equipo, se cierra la tapa, se conecta el vacío que se utiliza para fijar el sustrato al soporte y se da inicio al programa correspondiente. Por un orificio central que posee la tapa, se deposita la solución precursora sobre el sustrato utilizando una pipeta (se agrega un volumen entre 40 y 100 μL , dependiendo del tamaño del sustrato) mientras se hace girar el sustrato. Una vez que se detiene el soporte, se retira el sistema

sustrato/recubrimiento y se lo somete a tratamientos de estabilización, consolidación y extracción del surfactante.

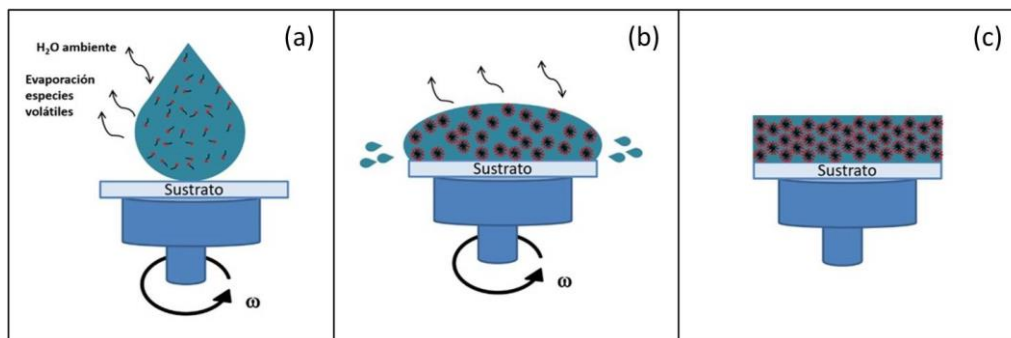


Figura 4.3 Etapas de la formación de films por spin coating. **(a)** Contacto de la gota con el sustrato que gira a una velocidad ω ; se pueden observar las moléculas de surfactante separadas dentro de la gota. **(b)** El sustrato, al girar, es recubierto con la solución precursora. Aquí, el surfactante ha alcanzado la cmc, formándose las micelas. **(c)** Film con la mesoestructura ya formada. Extraído de la referencia [11].

4.1.2.4.2 Dip coating

En este proceso, el sustrato es sumergido en un recipiente con el sol correspondiente y retirado a velocidad controlada y constante. Durante la extracción se produce la evaporación de especies volátiles como el alcohol, lo cual da lugar al aumento de la concentración de surfactante (en el caso de soles para muestras porosas) hasta, eventualmente, alcanzar la cmc. Esto se encuentra esquematizado en la **Figura 4.4**.

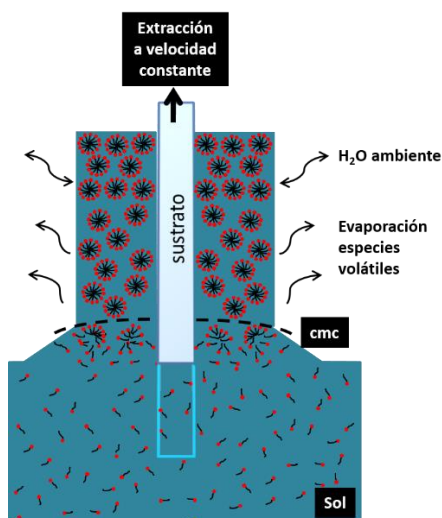


Figura 4.4 Esquema del proceso de dip coating en el cual se observa el aumento de la concentración de surfactante hasta alcanzar la cmc.

La velocidad de extracción determina, principalmente, el espesor de las películas en este caso, aunque también influyen la viscosidad de la solución y la humedad durante el depósito. Una vez que se retira el sustrato de la solución, se somete al sistema sustrato/recubrimiento a

tratamientos de estabilización, consolidación y extracción del surfactante. Estos tratamientos post-síntesis se describirán a continuación.

4.1.2.5 Tratamientos post síntesis de las películas

4.1.2.5.1 Tratamientos convencionales

Una vez realizado el recubrimiento, se tiene un material que consta de una red de un óxido con el agente moldeante en su interior. Con el objetivo de obtener películas mesoporosas química y mecánicamente estables, con poros ordenados y accesibles, es necesario realizar tratamientos posteriores, que tienen diferentes objetivos.

1) Estabilización: este tipo de tratamiento es necesario para estabilizar la mesoestructura y evitar que la misma se deforme y/o rompa al intentar eliminar el surfactante. Así, se busca eliminar de forma gradual el alcohol y el ácido que contienen las películas, aumentando su grado de condensación y obteniendo una óptima separación de fases entre el agente moldeante y el óxido. Una vez obtenidas las películas mediante spin o dip coating, se colocan a HR controlada (típicamente 50% HR) durante tiempos variables entre 30 min y dos días. Luego, se colocan en una estufa a 60 °C durante 30 min como mínimo, y posteriormente durante 30 min más a 130 °C. Estos sistemas pueden pasar más de 30 minutos a 130 °C obteniéndose resultados equivalentes.

2) Consolidación: una vez realizada la estabilización, se lleva adelante la consolidación, que consiste en llevar el material a 200 °C durante 30 minutos. Este tratamiento se realiza para cada capa de material en todos los casos en que se sintetice más de una capa, y permite consolidar el film sin eliminar por completo el surfactante. No es necesario este paso si se va a realizar solo una capa, la cual puede calcinarse directamente luego de la estabilización.

3) Extracción con solvente o calcinación: una vez que se tienen las películas consolidadas, se elimina el surfactante mediante extracción con solvente adecuado, durante tiempos variables según el sistema estudiado. Este tratamiento se utiliza en sistemas sensibles a la temperatura, como materiales híbridos. Alternativamente, el surfactante puede eliminarse mediante calcinación a temperaturas mayores a la temperatura de degradación del polímero, típicamente entre 300 °C y 500 °C. Este tratamiento también puede utilizarse para algunos óxidos que cristalizan, como el TiO_2 .

4.1.2.5.2 Consolidación utilizando rayos X de alta intensidad

Anteriormente fue descripto el camino típico para obtener un óxido mesoporoso. De forma alternativa, se ha desarrollado una combinación del método sol-gel y la irradiación con rayos X de alta intensidad. Al irradiar estos sistemas sin ningún tratamiento térmico previo, se produce la densificación del óxido y la descomposición parcial del surfactante y de cualquier otra componente orgánica, en el caso de películas de óxidos híbridos [12, 13]. La exposición a los rayos X no genera fisuración ni defectos en las películas y, al mismo tiempo, los recubrimientos permanecen bien adheridos al sustrato.

La consolidación se da por la generación de radicales libres, proceso que es más eficiente con rayos X que con UV, por lo cual el proceso de densificación de las películas es más rápido [13]. La magnitud de la condensación/descomposición inducida por los rayos X depende de la dosis; al aumentar la dosis (que equivale a incrementar el tiempo de exposición a los rayos X) la hidrólisis de los precursores de alcóxidos es casi completa y aumenta también la condensación. La exposición a rayos X de alta intensidad produce radicales libres que promueven la densificación del óxido a través de la condensación de especies $M_x(OH)_y$ (por ejemplo, $Si(OH)_4$, en el caso de SiO_2). Los radicales libres, $H\cdot$ y $OH\cdot$, se forman por la disociación de moléculas de agua (adsorbidas en la película) expuestas a radiación ionizante [13].

Una de las principales ventajas de utilizar este método de consolidación es que permite la realización de litografía de muy alta resolución. Las áreas no irradiadas de las películas se pueden eliminar fácilmente usando solventes adecuados, siendo un proceso rápido y efectivo. En general, la litografía utilizando de rayos X de alta intensidad (DXRL, del inglés Deep X-ray Lithography) ha demostrado funcionar muy bien para fabricar películas de diversos óxidos obtenidos por sol-gel, como por ejemplo sílice, titania, hafnia, zirconia y óxidos mixtos, obteniéndose microestructuras con diferentes patrones como pilares, huecos, líneas, etc. [13, 14]. A su vez, la técnica de DXRL ha sido probada para generar sistemas compuestos de óxidos mesoporosos y NPs metálicas [15, 16].

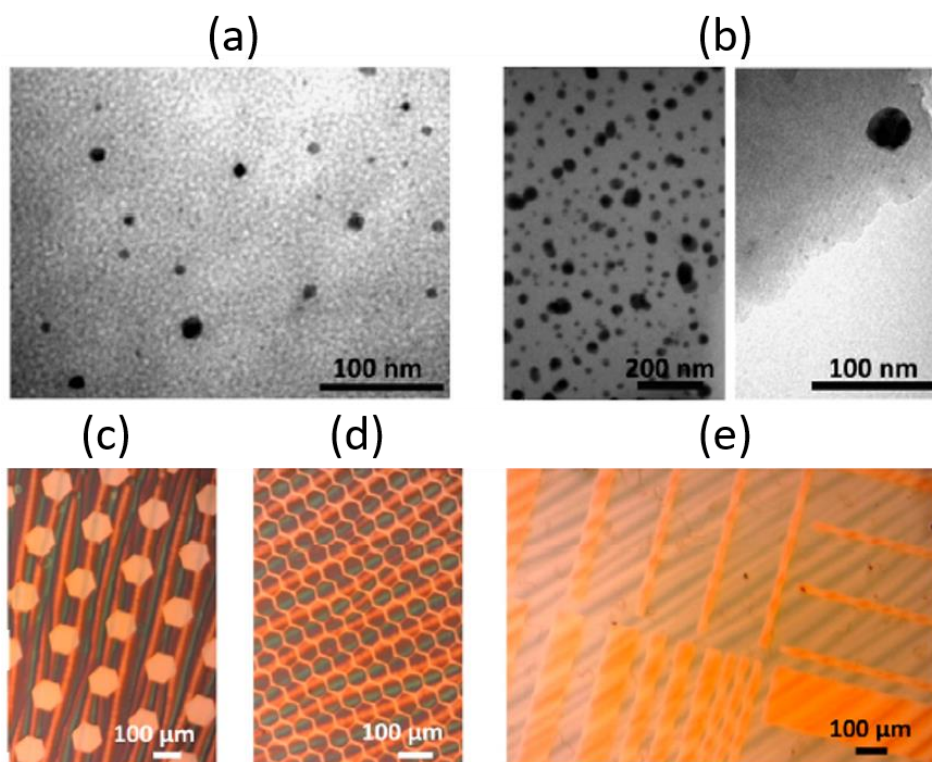


Figura 4.5 Imágenes de MET de **(a)** SiO_2 mesoporoso con NPs de Au en su estructura, y **(b)** SiO_2 mesoporoso con NPs de Ag en su estructura. Ambas estructuras fueron obtenidas utilizando rayos X de alta intensidad. **(c)** Imágenes de MO de patrones construidos por DXRL de **(c y d)** SiO_2 mesoporoso y **(e)** SiO_2 mesoporoso con NPs de Ag en su estructura. Adaptado de referencia [14].

Por ejemplo, recientemente ha sido observado por integrantes de nuestro grupo de trabajo que la estructura porosa en películas de SiO_2 no se ve afectada en gran medida por los rayos X y, además, la contracción durante la consolidación de la estructura es la mitad comparada con el caso de muestras tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual implica la generación de una estructura poco defectuosa [14, 17]. Esta menor contracción de la estructura afecta de manera negativa la porosidad accesible en el caso de películas consolidadas por rayos X, no pudiendo eliminarse por completo el surfactante por medio de extracción con etanol dado que no existe una interconexión total de la nanoestructura porosa [14]. A su vez, al tratar térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ el SiO_2 moldeado con Brij 58 previamente irradiado con rayos X, se obtuvo una película con mesoporosidad ordenada y accesible, y paredes de óxido consolidadas [14]. Adicionalmente, en dicho trabajo se han combinado películas mesoporosas de SiO_2 con NPs metálicas (Ag y Au) obteniéndose patrones por DXRL con el fin de ampliar sus posibles aplicaciones en la producción de sensores y catalizadores (ver **Figura 4.5**). En estos sistemas, las NPs metálicas se generan en las paredes del óxido, lo cual otorga grandes ventajas para el diseño de celdas combustibles al tener NPs protegidas por un óxido pero aun accesibles para interactuar con el medio, teniendo propiedades de transporte eléctrico destacadas [17].

4.1.3 Aplicaciones de películas mesoporosas obtenidas por sol-gel

Aún después de 30 años desde la primera síntesis de un film mesoporoso en el año 1994 [18, 19], se prevén nuevas aplicaciones avanzadas basadas en las propiedades funcionales de las películas mesoporosas, mientras que la investigación continúa, especialmente en lo referido a la física y la química del confinamiento generado por la porosidad en la mesoescala [20].

En general, los materiales mesoporosos han sido estudiados en el marco del almacenamiento de energía, de vital importancia dada la crisis energética actual. En este sentido, para conseguir un calentamiento global menor a $2\text{ }^\circ\text{C}$ es necesario reducir rápidamente las emisiones de CO_2 y gases de efecto invernadero de los sistemas energéticos, por lo cual el estudio de nuevas formas de almacenamiento de energía se torna una demanda urgente [21]. Entre las ventajas que presentan los materiales porosos se encuentra la alta superficie específica, que ofrece numerosos sitios activos en los cuales puede interactuar con los electrolitos (que reaccionan con los materiales activos) en reacciones de oxidación/reducción. Además, la estructura porosa reduce la distancia de difusión para la adsorción/desorción de iones, permitiendo una carga/descarga de corriente estable bajo condiciones de operación rápidas. Por otro lado, referido a la integridad estructural de los dispositivos, los mesoporos interconectados proporcionan estabilidad estructural al aliviar la expansión de volumen y la tensión aplicada al material durante ciclos repetidos de carga/descarga [22]. Además, los óxidos mesoporosos han sido postulados y probados para la generación de H_2 de forma fotoelectroquímica mediante la ruptura de H_2O , lo cual se esquematiza en la **Figura 4.6 (a)** [23].

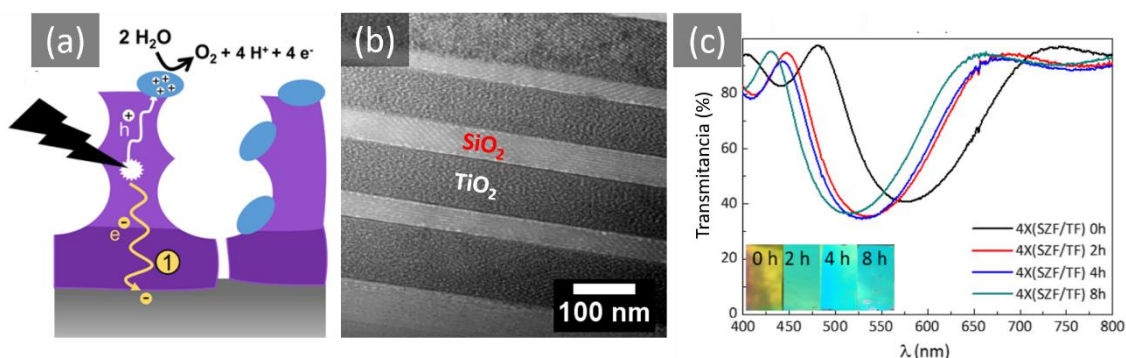


Figura 4.6 (a) Esquema de una película mesoporosa de TiO_2 (matriz en violeta) modificada con oxofosfatos de cobalto empleado para ruptura fotoelectroquímica de H_2O . Adaptado de la referencia [23]. **(b)** Estructura multicapa de un CF construido con 4x(SZF/TF) (esto es, 8 capas intercaladas de SZF y TF). Adaptado de la referencia [3]. **(c)** Respuesta óptica de sensores ópticos construidos con capas alternadas de TiO_2 y $\text{Si}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ con el tiempo de inmersión en H_2O . Se incluyen imágenes de MO de las muestras para diferentes tiempos de inmersión. Adaptado de la referencia [5].

Para una gran variedad de óxidos mesoporosos se ha evaluado la capacidad de remoción de iones pesados. Entre ellos, el SiO_2 mesoporoso funcionalizado (con grupos amino y tiol, por ejemplo) ha sido de especial interés. En esta familia de materiales se ha observado que la capacidad y selectividad dependen de los grupos funcionales del material mesoporoso, los cuales se coordinan de manera estable con los iones de metales pesados, permitiendo su eliminación de soluciones acuosas [24, 25]. A su vez, este tipo de materiales ha sido estudiado para aplicaciones en el sector nuclear, evaluando su capacidad en la adsorción de materiales peligrosos y como nuevos tipos de materiales combustibles para reactores nucleares de cuarta generación [26].

Otro campo de aplicación en el cual encuentran lugar las películas de óxidos mesoporosos es en nanoacústica. Tanto el SiO_2 [27] como el TiO_2 [28] mesoporosos han sido probados como materiales aptos para desarrollar sensores nanoacústicos de bajo costo [29], dado que presentan resonancias en el rango 5-100 GHz.

Por otro lado, es destacable el rol de este tipo de materiales en aplicaciones biomédicas. En el caso de la titania mesoporosa, esta ha sido probada en liberación de simvastatina, una coenzima que promueve la formación ósea, lo cual posiciona a estos recubrimientos como candidatos para recubrir prótesis metálicas [30], así como también para el caso de liberación de gentamicina [31] o de estroncio para mejorar la osteointegración [32].

En el campo de sensado se han construido CF a partir de multicapas de óxidos mesoporosos obtenidos por sol-gel (ver **Figura 4.6 (b)**). Los CF responsivos poseen capas alternadas con índice de refracción diferente, como por ejemplo, SiO_2 y TiO_2 mesoporosos que permiten la adsorción de moléculas en la superficie y en el interior de los poros, cambiando su respuesta óptica de forma detectable [33]. En el grupo de trabajo se investiga esta temática desde hace más de una década, y recientemente se ha publicado un estudio sobre cristales fotónicos utilizando óxidos mesoporosos puros e híbridos de Si, Ti y Zr, en los cuales se ha observado el efecto del H_2O sobre

la respuesta óptica y mecánica de estos dispositivos [5]. En la **Figura 4.6 (c)** se presenta la respuesta óptica de estos sistemas en la cual se puede ver la variación del mínimo de transmitancia con el aumento del tiempo de inmersión en H₂O.

La incorporación de una capa delgada de oro (~20 nm) sobre las estructuras multicapa de CF antes descritas, da lugar a lo que se conoce como sensores Tamm [34]. Esta estructura produce un aumento en el campo electromagnético respecto a los sistemas sin la capa de oro, pudiendo obtener una adecuada respuesta óptica para una menor cantidad de capas. Sin embargo, esta capa metálica puede desprenderse o rayarse fácilmente durante la manipulación o en condiciones de servicio. En un trabajo reciente de nuestro grupo de investigación, se desarrolló una estrategia de protección de este tipo de sistemas utilizando una capa protectora sobre de la capa de Au no adherente. En este trabajo, se presenta una nueva estrategia para proteger estos dispositivos del estrés mecánico mediante la adición de una capa protectora: muy delgada, para no modificar las propiedades ópticas del dispositivo; porosa: a fin de que los analitos a sensar la atraviesen; y robusta: debe poder soportar golpes, rayaduras, manipulación y el medio al que es sometido el dispositivo. Así, las películas mesoporosas delgadas utilizadas como capas protectoras proporcionan una mejora en la resistencia del dispositivo a las solicitaciones mecánicas sin comprometer las propiedades ópticas y de detección [35]. Dicha estrategia puede ser extendida a otros dispositivos que requieren interacción con el entorno a través de una superficie expuesta inestable.

Un nuevo campo de aplicaciones se ha abierto al combinar materiales mesoporosos con NPs metálicas. Como ejemplo de esto, se pueden mencionar la combinación de NPs de Ag dentro de capas de titania en sistemas multicapa SF/TF [36]. Estos sistemas compuestos han sido probados para sensar moléculas de manera exitosa, demostrando la mejora en la detección de tiopiridina al acoplar la respuesta del CF con la respuesta de las NPs de Ag, lo cual abre un abanico de aplicaciones en detección y catálisis. Por otro lado, la titania mesoporosa fue empleada para crecer NPs de Au en el interior de los poros y se probó su capacidad de detección de p-nitrofenol utilizándola como sustrato de espectroscopía SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) [37, 38]. Películas delgadas de TiO₂ con NPs bimetálicas Ag-Au en su interior fueron sintetizadas recientemente, y fue demostrada la actividad catalítica mejorada respecto de sistemas compuestos monometálicos de Ag [39].

Por último, la combinación de óxidos mesoporosos obtenidos por sol-gel junto con DXRL, permite obtener patrones en la microescala que pueden ser utilizados en aplicaciones tipo lab-on-chip, microfluídica y sensado, entre otras [13, 14].

De lo anterior, que es un resumen muy general y acotado, se desprende la importancia de los óxidos mesoporosos en forma de películas, utilizados en diversas aplicaciones para resolver problemas tecnológicos y sociales referidos a energía, sensado de sustancias tóxicas, adsorción de metales pesados, procesos de manufactura avanzados y medicina. Por su parte, todas las aplicaciones mencionadas en las que las películas mesoporosas pueden ser parte, requieren del entendimiento de las propiedades mecánicas y en forma general, la integridad de dichas

películas [20, 40]. De esta forma se pueden diseñar dispositivos que cumplan con la vida útil proyectada.

4.1.4 Propiedades mecánicas de películas mesoporosas

Como fue mencionado anteriormente, la determinación de las propiedades mecánicas en películas porosas es fundamental para optimizar los dispositivos de los cuales forman parte, hacerlos más durables, estables, y resistentes a diferentes solicitaciones. Se ha visto que al aumentar la porosidad de películas delgadas mesoporosas, disminuyen tanto E como H, de forma análoga a lo que ocurre al modificar la porosidad en otros tipos de materiales. Estos parámetros han sido obtenidos en general mediante NI, aunque en también han sido utilizadas las técnicas de EP (Ellipsometric Porosimetry) y SAW (Surface Acoustic Waves), que tienen la particularidad de determinar los valores de las películas con mayor independencia de los valores del sustrato que con la NI, pero con otras limitaciones relacionadas con el procesamiento de los datos [40].

En particular, hay evidencia de que el orden poroso afecta a los valores de E [41, 42]: tanto en el caso de sílice [41] como en el caso de alúmina [42], tener estructuras ordenadas genera valores de E levemente mayores. En el caso de SiO_2 , los valores de E son mayores para un arreglo de poros cúbico en comparación con uno hexagonal, y esa diferencia entre sistemas aumenta con el incremento de la porosidad [41]. El mayor E para estructuras ordenadas es atribuido a una mejor distribución de las tensiones en este caso [40].

La evolución de E y H con P para películas de SiO_2 mesoporoso moldeado con Brij 58 (SB) fue evaluada en nuestro grupo de trabajo usando NI y PE (ver **Figura 4.7**) [43]. La variación de P entre 3% (películas sin surfactante) y 38%, medida usando PE, se logró cambiando la cantidad de surfactante, presentando en todos los casos una mesoporosidad tipo *Im3m*. Se observó que el aumento de P en un orden de magnitud, genera una disminución en E de más del 80% (de 60 GPa a alrededor de 10 GPa). La tendencia obtenida es similar para NI y PE, pero las diferencias en los valores absolutos se explican teniendo en cuenta, principalmente, la influencia del sustrato y la densificación del material durante las mediciones de NI, como ha sido reportado previamente para otros sistemas [40]. Se determinó un cambio en la pendiente alrededor del 25% de P, que coincide con el límite de percolación encontrado en películas mesoporosas de SiO_2 funcionalizado con grupos orgánicos [44]. Además, se observó una disminución de H con P, medida usando NI, de alrededor del 74% en este sistema: de 3 GPa para 3% de P a 0,8 GPa para 38% de P.

En un estudio reciente, se han estudiado las propiedades mecánicas del sistema SB utilizando una técnica novedosa denominada FRESA (del inglés, frequency shift of nanoantennas), la cual utiliza fonones acústicos coherentes ópticamente generados en nanoestructuras plasmónicas resonantes como sensores de las propiedades mecánicas de su entorno [45]. El desplazamiento de la frecuencia mecánica experimentado por la nanoantena metálica (rods de Au) incorporada en una película delgada permite determinar el módulo elástico local, mediante simulaciones de

Método de Elementos Finitos (MEF). En este trabajo, FRESA permitió evaluar el efecto de P en E y la adhesión de películas delgadas de sílice nanoporosa, comparando los resultados con determinaciones de NI.

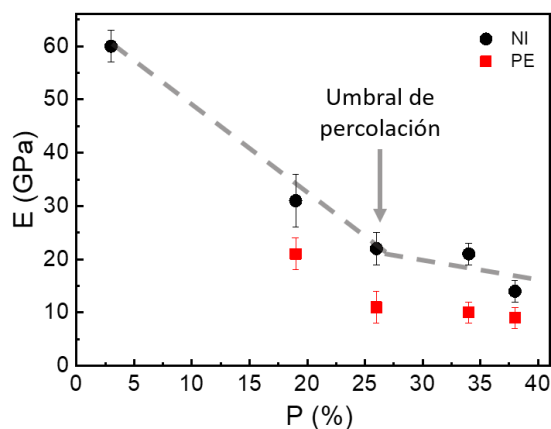


Figura 4.7 Módulo elástico (E) en función de la porosidad (P), medida para películas de SiO₂ moldeadas con Brij 58, utilizando NI y PE. En línea punteada gris se dibujan las líneas de tendencia antes y después de P ≈ 25%. Adaptado de la referencia [40].

La evolución de E con P se ha estudiado también para sistemas porosos híbridos basados en SiO₂, comparando resultados experimentales con modelos de MEF [46] desarrollados previamente [47]. El efecto intrínseco de P en las propiedades mecánicas (utilizando NI) y de fractura (utilizando flexión en cuatro puntos) de materiales mesoporosos derivados de la sílice se demostró utilizando un proceso de curado especial que permitió un control separado de P y de las propiedades de la matriz. Se encontró un cambio en el comportamiento relativo de E con P y con el diámetro de los poros, lo cual fue atribuido a la percolación de los mesoporos [44, 46]. Además, para estos sistemas se determinó que la energía de fractura disminuye linealmente con el aumento de P, lo cual fue atribuido a un mecanismo de fractura a través de los poros [46].

La comprensión de la relación entre E y P para películas mesoporosas requiere entender el efecto no solo de la porosidad, sino también de otras características de la microestructura como por ejemplo la presencia de fases cristalinas. La transformación de fases cristalinas puede modificar las propiedades mecánicas, siendo éste el caso de materiales basados en TiO₂, en los cuales es posible inducir la cristalización de la fase anatasa a temperaturas entre 300 °C y 450 °C, dependiendo del sustrato y de la velocidad de calentamiento [48]. Teniendo en cuenta que el E para la anatasa (160–180 GPa) [49] es mayor que el del TiO₂ amorfo (130–150 GPa) [49], se espera que al tratar térmicamente a temperaturas mayores a 300 °C aumente el valor de E de este material. En ese sentido, la evolución de las propiedades estructurales y mecánicas con el tratamiento térmico de películas mesoporosas de titania moldeada con Brij58 fue estudiada mediante NI [48]. En el caso de muestras sobre Si, los valores de E aumentaron de 20 a 60 GPa, lo cual fue asociado al incremento de la condensación de las paredes de TiO₂ y al aumento de la cantidad de fase cristalina anatasa en función de la temperatura. Por su parte, en las películas

soportadas sobre vidrio, algunos cationes como Ca^+ y K^+ pueden difundir desde el sustrato durante los tratamientos térmicos y aumentar la temperatura de cristalización del óxido, lo cual retrasa la cristalización. Este efecto, conocido en la industria del vidrio, debe ser considerado durante la evaluación de la relación entre la microestructura y las propiedades elásticas [50]. Además, la presencia de cristales de tamaño nanométrico de manera extendida en una matriz porosa también podría generar una mayor plasticidad [51].

Otros sistemas de TiO_2 y de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ fueron estudiados, en principio, para entender el rol del SiO_2 en la aparición de colores estructurales en películas mesoporosas basadas en TiO_2 [52]. En estos sistemas se estudiaron las propiedades mecánicas mediante PE y se determinó que el valor más alto de E (14,8 GPa) fue para un 10% de SiO_2 , formándose para dicha composición un nanocompuesto en el que el SiO_2 estabiliza mecánicamente la red de nanocristales de TiO_2 . Así, se evidencia que los sistemas de óxidos mixtos pueden mejorar las propiedades mecánicas dependiendo de la composición del óxido y la segregación de fases que pueda ocurrir.

Sin embargo, la incorporación de SiO_2 puede deteriorar el comportamiento mecánico en algunos casos. La evolución de las propiedades texturales y mecánicas de las películas mesoporosas ordenadas de SiO_2 , TiO_2 y óxidos mixtos ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) durante experimentos de disolución en ambientes acuosos de interés biológico utilizando PE ha sido estudiada, observándose que los valores de E disminuyen dado que aumenta P debido a la disolución de la sílice [53]. Además, se determinó que la tasa de disolución (y sus correspondientes cambios en E) es más rápida para la sílice que para los óxidos mixtos a base de sílice [54].

Por otra parte, el agregado de grupos orgánicos en películas de óxidos mesoporosos, generando materiales híbridos, permite ajustar algunas características químicas de los materiales que afectan la adhesión de la película al sustrato y la respuesta dependiente del tiempo, entre otras propiedades. Así, dependiendo de la composición del material y el procedimiento de síntesis, se puede adaptar el comportamiento mecánico de estos materiales híbridos. La NI ha sido empleada al menos durante las últimas dos décadas para caracterizar materiales híbridos [9]. En particular, se utilizó NI para determinar el efecto de la funcionalización y de factores estructurales en las propiedades mecánicas de películas mesoporosas de sílice fluorada. La adición de fluorsilanos genera una matriz más blanda y flexible que la estructura de sílice; además, a medida que aumenta la fracción de surfactante (con el correspondiente efecto incremental en P), tanto E como H disminuyen [55].

También han sido evaluados otros óxidos de interés industrial, como los aluminosilicatos. Existe un trabajo reciente sobre la relación entre el grado de porosidad, el tipo de procesamiento del material y las propiedades mecánicas resultantes en películas delgadas de aluminosilicatos mesoporosos con P entre 35 y 68%. H fue estudiada mediante pruebas de dureza de lápiz junto con análisis de microscopía de fuerza atómica para investigar la resistencia macroscópica al rayado. Para cuantificar la deformación elástica mediante la medición de E , fue empleada la PE. Así, se determinó que los agentes quelantes orgánicos permiten optimizar las propiedades mecánicas para alcanzar requerimientos para aplicaciones industriales [56].

Recientemente, las propiedades mecánicas de películas de SiO_2 mesoporoso (SB) consolidadas con rayos X de alta intensidad y/o tratamientos térmicos (hasta 300 °C) han sido estudiadas mediante NI [14, 43]. Las películas tratadas con rayos X presentaron surfactante residual dentro de los poros, pero una pared de SiO_2 altamente consolidada como puede observarse en los valores de E y H, comparables a sistemas análogos con tratamiento térmico a 200 y 300 °C (ver **Figura 4.8**). El surfactante residual luego de la irradiación le proporciona a estas películas un comportamiento similar al de los óxidos híbridos [9, 14]. La baja distorsión de la estructura consolidada mediante rayos X genera películas altamente ordenadas y sin fisuras, con altos valores de H para dosis bajas de rayos X sin tratamientos térmicos adicionales (ver **Figura 4.8**), lo cual puede estar relacionado con la baja densidad de defectos [14].

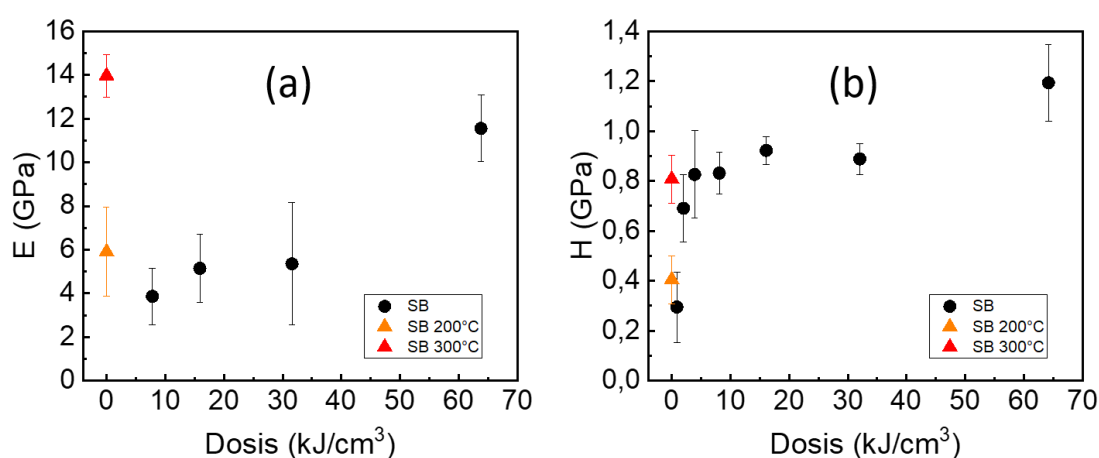


Figura 4.8 Valores de E y H medidos por NI en función de la dosis de irradiación con RX de alta intensidad para el sistema SB (SiO_2 Brij 58). Se incluyen valores de muestras tratadas térmicamente a 200 y 300 °C. Adaptado de la referencia [43].

En el caso de TiO_2 moldeado con Brij 58 (TB), se realizaron estudios previos del grupo de trabajo con dosis de irradiación entre 0 y 64 kJ/cm^3 , siendo posible el cálculo de E y H solo para 32 kJ/cm^3 ($E = 4 \text{ GPa}$ y $H = 0,9 \text{ GPa}$) y 64 kJ/cm^3 ($E = 9 \text{ GPa}$ y $H = 0,7 \text{ GPa}$), dada la baja consolidación alcanzada por este óxido para dosis menores a 32 kJ/cm^3 [43]. Estas mediciones de E y H permitieron optimizar la dosis necesaria para consolidar dichos óxidos, información importante utilizada en esta tesis.

Por otro lado, como ha sido mencionado anteriormente, los mesoporos interconectados proporcionan estabilidad estructural al aliviar la expansión de volumen y la tensión aplicada al material durante ciclos repetidos de carga/descarga de corriente en almacenamiento de energía, lo cual tiene efectos directos en la integridad estructural de dispositivos [22]. A su vez, la utilización de estos materiales en sensado requiere que resistan a ciclos de flujos de líquidos o vapores, desgaste, rayado, manipulación, etc. [5]. Esto demuestra la importancia de estudiar las propiedades mecánicas a la hora de pensar en aplicaciones industriales de estos materiales.

4.1.5 Objetivos

En muchas aplicaciones tecnológicas es necesario estudiar el comportamiento durante la utilización de un dispositivo a fin de determinar la vida útil del mismo y comprender los mecanismos por los cuales falla. En este sentido, existe evidencia de la limitada estabilidad química que presenta el SiO_2 mesoporoso en ciclado electroquímico, bajo fuerzas iónicas fuertes, principalmente debido a la alta superficie específica y la interacción entre sondas electroquímicas y la superficie. Por el contrario, óxidos mesoporosos como el TiO_2 o el $\text{Si}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ presentan una mayor estabilidad química, haciéndolos más adecuados para diferentes aplicaciones donde el medio puede influir en la estabilidad del material [54].

Así, en este capítulo se estudian las propiedades estructurales y mecánicas de sistemas mesoporosos de SiO_2 moldeados con Brij 58 a fin de estudiar sistemáticamente el efecto de la P en E, H y la resistencia al rayado, lo cual no está reportado en bibliografía para sistemas tratados a 200 °C. Esta temperatura de tratamiento térmico es de especial interés porque, por un lado, permite obtener un óxido consolidado, pero además es una temperatura compatible con muchos bloques de construcción que se integran a films de sílice en dispositivos que no resisten temperaturas de tratamiento térmico más altas. Por ejemplo, un TT a 200 °C permite conservar las funciones orgánicas que pueden poseer otras capas en un sistema multicapa [5, 35]. A su vez, esto permite adaptar estos sistemas y utilizarlos en electrónica flexible donde los sustratos empleados son poliméricos y no resisten altas temperaturas [57]. Por último, esta temperatura permite compatibilizar los sistemas de óxidos mesoporosos con NPs metálicas y evitar la degradación de las mismas [14]. Además, se ha estudiado el sistema SB utilizando FRESA, una técnica de reciente desarrollo que requiere el depósito de películas a bajas temperaturas, en colaboración con otro grupo de investigación [45]. Esto permite comparar medidas obtenidas en la presente tesis con mediciones utilizando una técnica con un principio físico diferente, para validar ambas técnicas.

En la segunda parte, se evalúan películas mesoporosas desde el punto de vista de la relación estructura-composición-propiedades al someterlas a un ensayo de disolución en un medio acuoso. Los sistemas estudiados son películas mesoporosas moldeadas con F127 de SiO_2 , TiO_2 con grupos funcionales vinilo, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ y TiO_2 . Los parámetros evaluados fueron E, H y la resistencia al rayado, en el marco de la utilización de estos sistemas en sensores ópticos desarrollados por el grupo de trabajo. Es decir, se buscó entender las características frente a potenciales procesos de degradación de las películas mesoporosas que funcionan como bloques de construcción de multicapas, lo cual es de vital importancia para entender el comportamiento del sistema completo y sus mecanismos de falla. En este sentido, ha sido investigado el efecto de un medio acuoso en la capacidad de sensado e integridad de los dispositivos formados a partir de multicapas de óxidos mesoporosos puros e híbridos de Si, Ti y Zr [5]. Los resultados previos sugieren la pérdida de material por la exposición al agua. A su vez, las propiedades ópticas y mecánicas de los dispositivos se ven afectadas por cambios en la composición de las capas debido a la disolución selectiva de componentes específicos. Sin embargo, no se observa

colapso estructural de las multicapas, las cuales siguen siendo sensibles a los vapores, indicando que estos sistemas son afectados de manera limitada en estas condiciones.

Por último, se estudian películas de TiO_2 , densas y mesoporosas moldeadas con Brij 58, con y sin NPs de Ag sometidas a irradiación con rayos X de alta intensidad y tratadas posteriormente a 300 °C. Estos sistemas se estudian, en el marco del desarrollo de microfabricación de dispositivos mediante litografía de rayos X para consolidar los óxidos mesoporosos y compuestos obtenidos por sol-gel. En este sentido, las propiedades mecánicas se estudian para entender el efecto de las variables mencionadas (porosidad, inclusión de NPs, irradiación con RX y tratamientos térmicos adicionales) en la integridad de estos sistemas tanto a la hora de minimizar la cantidad de defectos, como de preservar las NPs en la estructura y desarrollar sistemas litografiados robustos y estables.

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Síntesis y fabricación de films mesoporosos

4.2.1.1 Generalidades de la preparación de films

En términos generales, la fabricación de films mesoporosos mediante autoensamblado de surfactantes incluye la preparación de las soluciones precursoras, la limpieza de los sustratos a utilizar, la deposición mediante dip o spin coating, la estabilización y consolidación de la mesoestructura (convencional o con rayos X de alta intensidad) y la extracción del surfactante (con un solvente o con un tratamiento térmico). Es importante controlar cada uno de los pasos enunciados dado que estos pueden afectar la calidad del producto final que estamos elaborando.

4.2.1.2 Obtención de las soluciones precursoras de los óxidos

En general, los soles de los cuales se obtuvieron las películas, incluyeron un precursor del óxido, un agente moldeante de los poros, un solvente volátil y agua, reactivo que permitirá que se forme el óxido al reaccionar.

TEOS	Brij 58	Etanol	HCl	Agua
1	0,015	24	0,28	5,2
1	0,02	24	0,28	5,2
1	0,035	24	0,28	5,2
1	0,05	24	0,28	5,2

Tabla 4.1 Fracción molar de cada componente utilizado para la síntesis de películas de SiO_2 mesoporoso moldeado con Brij 58.

En el caso de películas de SiO_2 con porosidad variable, se prepararon soluciones conteniendo TEOS (tetraetóxido de silicio, precursor del óxido), Brij 58 (molde de los poros), etanol (solvente volátil), ácido clorhídrico (catalizador de la reacción de formación del óxido) y agua. Las proporciones molares utilizadas están indicadas en la **Tabla 4.1**. Cabe destacar que s , calculada como moles de surfactante/moles de TEOS, determina la porosidad en este caso (a moles del precursor del óxido constante). Las soluciones fueron agitadas durante una hora antes de su uso, en todos los casos.

Para sintetizar las películas sometidas al ensayo de disolución, se prepararon soles conteniendo los reactivos, indicados en la **Tabla 4.2**. Las fuentes de Si, Ti y Zr, fueron TEOS, TiCl_4 y ZrCl_4 , respectivamente. En el caso del sol híbrido (TSVF) se debe tener especial cuidado, y tanto el silano como el agua deben agregarse bajo agitación.

Sol	Precursor	F127	Etanol	HCl	Agua
SF	1	0,005	23	0,26	5
SZF	Si: 0,9 Zr: 0,1	0,005	40	-	20
TF	1	0,005	80	-	10
TSVF	Ti: 0,8 Si-Vinilo: 0,2	0,005	40	-	10

Tabla 4.2 Soles junto con la fracción molar de cada componente para la síntesis de películas sometidas a ensayos de disolución. En este caso el precursor para Si es TEOS, para Ti es TiCl_4 y para Zr es ZrCl_4 .

Por su parte, las películas irradiadas con rayos X de alta intensidad se obtuvieron utilizando los reactivos detallados en la **Tabla 4.3**. A soluciones de TEOT (tetraetil ortotitanato, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (y Brij 58, según corresponda) en etanol se les agregó gota a gota soluciones acuosas de HNO_3 (y AgNO_3 , según corresponda). En este caso, se utiliza el precursor TEOT para evitar la precipitación de AgCl durante la síntesis. Las relaciones molares utilizadas en esta tesis surgen de estudios previos del grupo de trabajo. En dichos estudios se encontró que estas cantidades son las óptimas para tener percolación entre las NPs de Ag, lo cual genera una conducción eléctrica apreciable y homogénea en las películas [17].

Sol	TEOT	Brij 58	Etanol	HNO_3	AgNO_3	Agua
TNM	1	-	40	1,8	-	7,2
TNM-Ag	1	-	40	1,8	0,08	7,2
TB	1	0,05	40	1,8	-	7,2
TB-Ag	1	0,05	40	1,8	0,08	7,2

Tabla 4.3 Fracción molar de cada componente para la síntesis de películas basadas en TiO_2 irradiadas con rayos X de alta intensidad.

4.2.1.3 Preparación de las películas

A continuación, se presentan las etapas que se realizaron para fabricar las películas mesoporosas de una o más capas: el acondicionamiento de los sustratos, la síntesis por medio de dip o spin coating y los tratamientos post síntesis.

4.2.1.3.1 Acondicionamiento de sustratos

Todas las películas fueron preparadas utilizando portaobjetos de vidrio (de dimensiones originales 75 mm x 25 mm o cortadas en cuadrados de 25 mm x 25 mm) o silicio (que poseen una capa delgada de SiO₂ nativo) como soporte o sustrato. Dichos sustratos fueron lavados con detergente y agua corriente, enjuagados con agua destilada y luego con agua E-pure. Posteriormente, se los secó al aire y/o en estufa. Previo a realizar el depósito de los recubrimientos, los sustratos fueron limpiados con etanol y aire comprimido, para eliminar partículas de polvo que pudieran afectar la calidad de los recubrimientos.

4.2.1.3.2 Spin coating

El equipo utilizado para preparar las muestras mono, bi y tricapa en esta tesis es un spin coater Laurell WS-650S-GNPP/LITE, perteneciente a la Gerencia Química de la CNEA (ver **Figura 4.9**). Además, se utilizó otro equipo similar perteneciente al sincrotrón Elettra en Trieste, Italia, en el caso de la síntesis de muestras irradiadas.



Figura 4.9 Spin coater utilizado para la síntesis de films mesoporosos mono, bi y multicapa.

Con esta técnica se fabricaron las muestras de SiO₂ con porosidad controlada y de TiO₂ sometidas a irradiación. Para el caso de las muestras de SiO₂ con diferentes porosidades, en la **Tabla 4.4** se detallan las diferentes muestras mesoporosas estudiadas junto con la cantidad de capas y el parámetro s . En este caso, se les realizaron los tratamientos de estabilización y

consolidación convencionales, seguidos de extracción con solvente. La nomenclatura empleada será: SB (SiO_2 moldeada con Brij 58), el número s utilizado en la síntesis, seguido del número de capas. Así, una muestra con un s de 0,015 y con 3 capas de deposición será: SB015 3C. La velocidad de spin empleada para este sistema fue siempre 6000 rpm y se utilizó un volumen de 75 μL de solución precursora por film, que fue suficiente para cubrir la totalidad del sustrato.

Nombre muestra	Cantidad capas	Parámetro s
SB015 1C	1	0,015
SB015 2C	2	
SB015 3C	3	
SB020 1C	1	0,02
SB020 2C	2	
SB020 3C	3	
SB035 1C	1	0,035
SB035 2C	2	
SB035 3C	3	
SB050 1C	1	0,05
SB050 2C	2	
SB050 3C	3	

Tabla 4.4 Películas mesoporosas de SB estudiadas junto con el parámetro s correspondiente.

Las muestras de titania irradiadas con rayos X de alta intensidad fueron sintetizadas sobre un sustrato de silicio a una velocidad de spin de 1000 rpm. Las mismas llevan los nombres de los soles correspondientes, dados en la **Tabla 4.3**. En este caso, se trata de películas con un solo paso de depósito, generando films de una capa.

4.2.1.3.3 Dip coating

Las películas mesoporosas sometidas al ensayo de disolución fueron depositadas sobre vidrio mediante dip coating. En la **Figura 4.10** se presenta una fotografía del equipo utilizado, en la cual se incluye una breve descripción así como un esquema del recipiente con el sol y el sustrato. Para la síntesis de estas muestras se utilizó una velocidad de dip coating de 1 o 1,5 mm/s y se realizaron los tratamientos de estabilización y consolidación convencionales, y luego la extracción con solvente. La nomenclatura para estas muestras será la siguiente: SF para las muestras de SiO_2 , TF para las muestras de TiO_2 , TSVF para la muestra sintetizada con una fracción molar de 0,2 de vinil silano y SZF para la muestra con 0,1 de ZrCl_4 , siendo F la abreviatura para el surfactante F127. Para dejar en claro que se trata de dos etapas de depósito, se agrega al final del nombre “2C”. Cabe destacar que mediante esta técnica se realiza el depósito de material sobre ambas caras del sustrato.

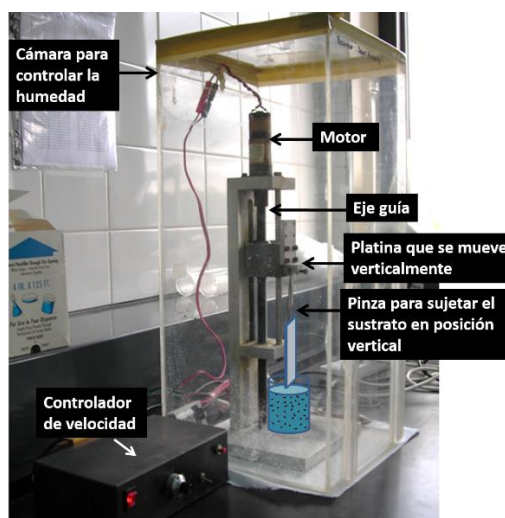


Figura 4.10 Equipo de dip coating utilizado para la síntesis de las películas sometidas al ensayo de disolución.

4.2.1.3.4 Tratamientos post síntesis muestras sin irradiación

Una vez realizado el recubrimiento, se realizaron los tratamientos que se describen a continuación.

- Estabilización: las películas fueron colocadas a 50% de HR durante 30 minutos. Luego de esto, se los colocó en una estufa a 60 °C durante 30 minutos, y posteriormente durante 30 minutos a 130 °C.
- Consolidación: se trató el material a 200 °C durante 30 minutos.
- Extracción del surfactante: los films consolidados se colocaron en frascos cerrados donde permanecieron completamente sumergidos en alcohol etílico absoluto (Biopack), durante 2 días. Finalmente, se los retiró del frasco y se los enjuagó con alcohol 96% vol. para eliminar cualquier resto de surfactante que pudiera quedar y se los secó a 130 °C.

4.2.1.3.5 Tratamientos post síntesis muestras irradiadas

Las películas de TiO_2 tanto densas como porosas, con y sin NPs de Ag, fueron expuestas a rayos X de alta intensidad en la línea de Deep X-Ray Lithography (DXRL) del sincrotrón Elettra en Trieste, Italia. Las películas recién depositadas fueron colocadas sobre una placa de acero inoxidable para irradiar toda su superficie. La dosis total de irradiación fue 64 kJ/cm^3 . Esta dosis es la mínima necesaria para tener TiO_2 suficientemente consolidado. Para elegir dicha dosis, se realizaron estudios previos del grupo de trabajo sobre sistemas TB con dosis de irradiación entre 0 y 64 kJ/cm^3 , obteniéndose valores de E y H para 64 kJ/cm^3 ($E = 9 \pm 1 \text{ GPa}$ y $H = 0,7 \pm 0,1 \text{ GPa}$) inferiores a los medidos en films tratados térmicamente a 350 °C ($E = 45 \pm 5 \text{ GPa}$ y $H = 1,5 \pm 0,5 \text{ GPa}$) [43]. Sin embargo, esta dosis es una de las más altas que pueden utilizarse en esta línea del sincrotrón Elettra, siendo necesarias 4 horas de irradiación para alcanzarla. Luego, se debe evaluar la utilización de tratamientos adicionales para consolidar este óxido luego de la irradiación.

Así, luego de ser estudiadas estructural y mecánicamente, las muestras irradiadas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300 °C durante 2 horas, con una rampa de ascenso de temperatura de 1 °C/min y con enfriamiento dentro del horno. El tratamiento térmico (TT) a 300 °C no sólo es necesario para incrementar la integridad estructural de este óxido sino que también es necesario en el caso de Brij-58 porque este surfactante se degrada por encima de los 250-300 °C, dependiendo de la velocidad de calentamiento, y se ha determinado previamente que el tratamiento con irradiación con rayos X no elimina por completo este surfactante de los poros [14].

La nomenclatura utilizada para nombrar estas muestras está detallada en la **Tabla 4.5**.

Muestra	Tipo muestra	NPs Ag	Tratamiento térmico a 300°C
TNM	Densa	No	No
TNM-Ag	Densa	Si	
TB	Mesoporosa	No	
TB-Ag	Mesoporosa	Si	
TNM-TT	Densa	No	Si
TNM-Ag-TT	Densa	Si	
TB-TT	Mesoporosa	No	
TB-Ag-TT	Mesoporosa	Si	

Tabla 4.5 Muestras de titania consolidadas por irradiación de rayos X de alta intensidad.

4.2.2 Ensayos de disolución

Para realizar el ensayo de disolución, se pesaron 50 g de agua en diferentes frascos y se colocaron las muestras dentro, apoyándolas con la cara de interés de la película hacia arriba. El experimento se realizó en un shaker para sostener agitación continua y una temperatura de 40 °C durante 8 horas. Esta temperatura se utilizó a fin de acelerar la disolución de SiO₂, cuya velocidad de disolución a 40 °C es aproximadamente 10 veces mayor que a temperatura ambiente [58]. De esta forma se puede simular el comportamiento a tiempos más largos a temperatura ambiente. Antes de realizar el ensayo de disolución, las muestras fueron sumergidas 10 minutos en etanol absoluto y luego llevadas a una mufla a 130 °C durante 10 minutos.

Luego de realizar el ensayo de disolución las muestras fueron sumergidas nuevamente en etanol absoluto durante 40 horas y luego llevadas a una mufla a 130 °C durante 10 minutos, a fin de remover cualquier producto del ensayo que pudiera alterar las mediciones tanto de REX como de NI.

4.2.3 Caracterización estructural

Las características estructurales más importantes de las películas mesoporosas son: la calidad superficial, la cual fue determinada mediante fotografías y MO; el espesor, la porosidad y el

orden poroso de las películas, evaluados utilizando RRX y MET. En cuanto a la porosidad, en los casos que fue posible se obtuvo tanto la porosidad accesible (P) como la porosidad total (P_{tot}) y la porosidad ocluida (P_{oc}). La P se obtuvo de las medidas de RRX a baja y alta HR, mientras que la P_{tot} y la P_{oc} se calculan utilizando las **ecuaciones (2.6) y (2.7)**, respectivamente, definidas en el Capítulo 2. Por otra parte, para estudiar la morfología y distribución de las NPs se utilizó MEB. Además, la presencia de fases cristalinas fue evaluada mediante DRX.

4.2.4 Caracterización mecánica

La nanoindentación o indentación instrumentada fue la técnica utilizada para realizar la caracterización mecánica de los sistemas estudiados en este capítulo. Esta técnica, junto con las metodologías empleadas en películas delgadas, fue explicada en forma general en el Capítulo 2. Aquí se detallan los parámetros utilizados para estudiar cada conjunto de muestras. A su vez, para evaluar el posible desprendimiento de material en las rayas una vez realizados los ensayos mecánicos y correlacionar las mismas con las curvas de rayado para determinar el mecanismo de falla, se utilizó MO.

Para todas las muestras evaluadas, se utilizó un coeficiente de Poisson (ν) de 0,2 [40, 48, 59] y una separación entre improntas de 50 μm para evitar que los campos de tensiones y deformaciones, e incluso fisuras, interactúen entre ensayos vecinos.

4.2.4.1 Películas de SiO_2 mesoporoso con porosidad controlada

4.2.4.1.1 Nanoindentación

4.2.4.1.1.1 Ensayos hasta profundidad máxima

En primer lugar, se realizaron experimentos controlando la profundidad máxima alcanzada en cada ensayo, con 9 ensayos (arreglos de 3x3) por muestra que luego se promediaron para obtener un valor representativo para cada profundidad. Se estudiaron profundidades entre 40 y 200 nm. Para cada profundidad se obtuvo un valor promedio de E y H para construir las curvas de propiedades mecánicas en función de la profundidad.

4.2.4.1.1.2 Ensayos hasta carga máxima

Una vez analizadas las curvas de los ensayos hasta profundidad máxima, se eligieron cargas máximas adecuadas y se utilizó la metodología dada por la norma ISO 14577, mencionada en el Capítulo 2.

En el caso de las monocapas se utilizó una carga máxima de 3 mN con un factor de decremento de 0,8, es decir, cada ensayo tuvo una carga máxima que es 0,8 veces la carga máxima del anterior, empezando con 3 mN el primer ensayo. Por su parte, tanto las bicapas como las tricapas fueron ensayadas hasta 5 mN con un factor de decremento también de 0,8. En este caso se utilizó el mismo ν que en el caso de ensayos hasta profundidad máxima y una separación entre improntas de 80 μm (30 ensayos en arreglos de 6x5).

4.2.4.1.2 Rayado

Con el objetivo de determinar el comportamiento de estos sistemas frente al rayado, solicitud a la cual pueden estar expuestos en condiciones de servicio, se realizaron ensayos de rayado sobre las monocapas y tricapas. Se realizaron rayas de 100 μm de longitud con rampas de carga creciente lineales desde 0 hasta 2 y 5 mN sobre las monocapas y hasta una carga de 10 mN sobre las tricapas. En todos los casos, se realizaron al menos 5 ensayos por carga máxima con una velocidad de rayado de 1 $\mu\text{m/s}$ y una separación entre rayas de al menos 100 μm .

4.2.4.2 Películas de óxidos mesoporosos sometidos a ensayos de disolución

4.2.4.2.1 Nanoindentación

4.2.4.2.1.1 Profundidad máxima

En este caso se realizaron 9 ensayos (arreglos de 3x3) por muestra que luego se promediaron para obtener un valor representativo para cada profundidad. Se estudiaron profundidades entre 30 y 600 nm. Para cada profundidad se obtuvo un valor promedio de E y H para construir las curvas de propiedades mecánicas en función de la profundidad.

4.2.4.2.1.2 Carga máxima

En este caso, se realizaron 9 improntas (arreglos 3x3) por cada carga máxima hasta cargas crecientes entre 0,01 y 10 mN. Para cada carga máxima, se promediaron los valores de E y H, los cuales se informan en los gráficos de E en función de a/t y H en función de h/t. Para determinar E y H se realizaron los ajustes lineales a espesor cero (a/t y h/t cero) de las curvas construidas de esa forma, tal como se describió en el Capítulo 2.

4.2.4.2.2 Rayado

Se realizaron ensayos de rayado con rampas de cargas crecientes lineales sobre las muestras sometidas a ensayos de disolución. Para esto se realizaron rayas de 100 μm de longitud con rampas de carga creciente lineales hasta 5 y 10 mN sobre las bicapas. En el caso de ensayos hasta 5 mN se realizaron 10 ensayos por muestra, mientras que para el caso de ensayos hasta 10 mN se realizaron 5 ensayos por muestra. Se utilizó una velocidad de rayado de 1 $\mu\text{m/s}$ y una separación entre rayas de al menos 100 μm .

4.2.4.3 Películas de óxidos irradiados con RX

4.2.4.3.1 Nanoindentación

4.2.4.3.1.1 Profundidad máxima

En este caso se realizaron 9 ensayos (arreglos de 3x3) por muestra que luego se promediaron para obtener un valor representativo para cada profundidad. Se estudiaron profundidades entre 40 y 200 nm. Para cada profundidad se obtuvo un valor promedio de E y H para construir las curvas de propiedades mecánicas en función de la profundidad.

4.2.4.3.1.2 Carga máxima

En este caso se utilizaron cargas máximas y factores de decremento (Fd) que se presentan en la **Tabla 4.6**. Se realizaron 25 ensayos (arreglos de 5x5) para cada combinación de carga máxima y Fd, con una separación entre improntas de 50 μm .

Muestra	Carga máxima (mN)	Fd
TNM	7	0,8 0,85
TNM-Ag	7	0,8 0,85
TB	5	0,8 0,85
TB-Ag	6	0,8 0,83
TNM-TT	7	0,82 0,85
TNM-Ag-TT	7	0,82 0,85
TB-TT	5	0,8 0,85
TB-Ag-TT	6	0,8 0,83

Tabla 4.6 Diferentes ensayos de NI hasta carga máxima sobre muestras de titania irradiadas con rayos X de alta intensidad.

4.2.4.3.2 Rayado

Se realizaron ensayos de rayado con rampas de cargas crecientes lineales sobre las muestras de titania irradiadas con rayos X, tanto antes como después del TT. Para esto se realizaron rayas de 100 μm de longitud con rampas de carga creciente lineales hasta 2 y 5 mN (5 rayas por carga máxima). Se utilizó una velocidad de rayado de 1 $\mu\text{m/s}$ y una separación entre rayas de al menos 100 μm .

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Películas de SiO₂ mesoporoso con porosidad controlada

En esta sección se estudian las propiedades estructurales y mecánicas de SiO₂ moldeado con Brij 58 tratado a 200 °C a fin de estudiar sistemáticamente el efecto de la P en E, H y la resistencia al rayado. Esta temperatura de tratamiento térmico permite hacer compatible la fabricación de los films mesoporosos con otros bloques de construcción de heteroestructuras, que no soportan temperaturas superiores. Así, este estudio es de vital importancia para comprender el comportamiento mecánico de estos materiales. Además, se analizan los resultados en comparación con mediciones de FRESA, lo cual permite validar los resultados.

4.3.1.1 Caracterización estructural

En primer lugar, en la **Figura 4.11** se presentan fotografías tomadas con la cámara de un teléfono celular. En esta figura se evidencia la variación de colores según cambia el espesor y la porosidad (que se condice con variaciones en el índice de refracción) de las películas.

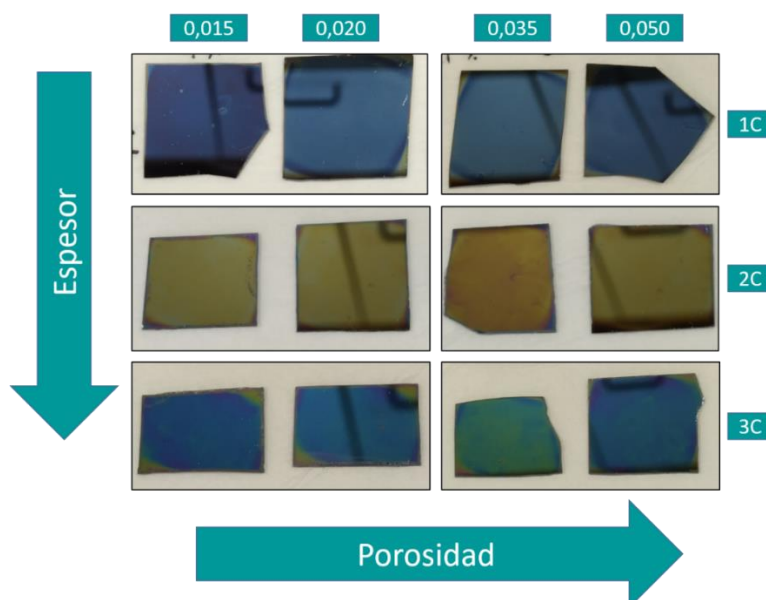


Figura 4.11 Fotografías de las muestras SB. Los valores ordenados en forma horizontal indican el parámetro s , mientras que los valores ordenados en forma vertical indican el número de capas de cada sistema.

En la **Figura 4.12** se presentan los gráficos de RRX para las muestras de una sola capa. A partir de ellos, se calcularon las porosidades (por el corrimiento del ángulo crítico, θ_c , a baja y alta HR) y espesores de las monocapas [3, 60]. Los valores de θ_c , porosidad accesible (P), porosidad ocluida (P_{oc}) y espesores son detallados en la **Tabla 4.7**. Se observa que el θ_c a baja HR disminuye al aumentar s , lo cual se condice con una disminución de la densidad electrónica del material seco. El valor de θ_c a alta HR alcanza un valor similar en todos los casos una vez que se llenan los poros con H_2O . A su vez, puede verse que a medida que aumenta s , aumenta P , mientras que disminuye la P_{oc} . La existencia de una porosidad ocluida tiene que ver con la microporosidad que genera el método de síntesis por vía química y/o con la existencia de poros no interconectados debido a una escasa contracción de la estructura porosa [43]. Se observa en la tabla que modificando el valor de s se pudieron obtener porosidades accesibles variables entre 4 y 35% y porosidades totales entre 17 y 35%.

En la tabla se presentan además los valores de los espesores medidos para las monocapas y los espesores de las bi y tricapas estimados. Nótese que solo fueron determinados directamente mediante RRX los espesores de las monocapas, mientras que los espesores de las bicapas y tricapas se estimaron a partir del espesor correspondiente de cada monocapa multiplicándolo por el número de capas. Los valores de espesor serán de utilidad a la hora del procesamiento e interpretación de los datos de las medidas de propiedades mecánicas. El espesor es necesario

para normalizar las curvas de E en función del radio del área proyectada y de H en función de la profundidad de contacto. Además, nos permite elucidar las profundidades relativas a las cuales, por ejemplo, se dan fenómenos de delaminación y/o fractura.

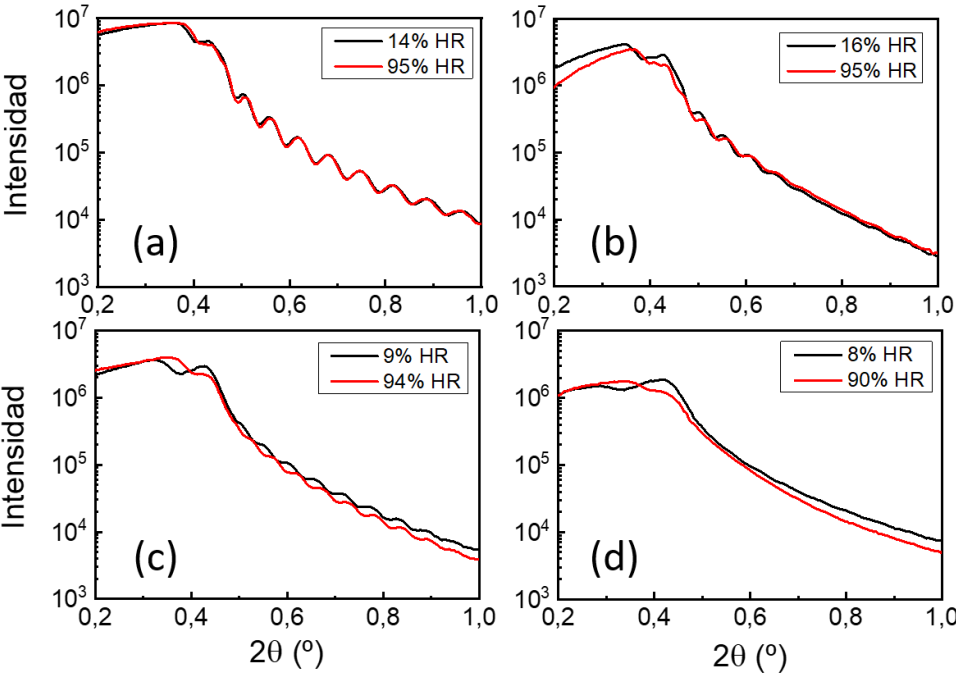


Figura 4.12 Gráficos de RRX a baja (líneas negras) y alta (líneas rojas) humedad obtenidos para las monocapas **(a)** SB015 1C, **(b)** SB020 1C, **(c)** SB035 1C y **(d)** SB050 1C.

s	θ_c (°)		P (%)	P_{oc} (%)	P_{tot} (%)	Espesor (nm)		
	Baja HR	Alta HR				1C	2C	3C
0,015	0,204	0,206	4	13	17	110	220	330
0,02	0,194	0,201	10	12	22	144	288	432
0,035	0,191	0,204	21	5	26	135	270	405
0,05	0,179	0,201	35	-	35	125	250	375

Tabla 4.7 Ángulos críticos (θ_c) a baja y alta HR, porosidad accesible (P), porosidad ocluida (P_{oc}) y porosidad total (P_{tot}) para las monocapas SB. Se incluye el espesor obtenido por RRX para monocapas (1C) y los espesores estimados a partir de los valores de las monocapas para las bicapas (2C) y tricapas (3C). El error de todas mediciones es del 10%. Para obtener la porosidad total se compara con un film de SiO_2 sintetizado sin surfactante y consolidado a 350 °C cuya densidad es 2,33 g/cm³.

Se observa que entre $s=0.015$ y $s=0.02$ se produce un aumento significativo del espesor, para películas sintetizadas a igual velocidad. Esto se debe a que el sol se torna más viscoso al agregar más surfactante. A partir de esa concentración, al agregar surfactante hay una competencia entre el incremento de la viscosidad por el agregado de polímero, y la mayor contracción que

sufre el film cada vez más poroso con el TT. Esto último se verá más adelante, a partir de los resultados de los difractogramas, donde se muestran los picos de difracción del arreglo de poros y se ve que el sistema más poroso es el más contraído (**Figura 4.14**).

En la **Figura 4.13** se presentan imágenes de MET de las 4 monocapas estudiadas. Se puede observar que, salvo la muestra SB050 1C (35% de P), todas presentan un claro orden poroso, lo cual puede influir en las propiedades mecánicas. Sin embargo, para determinar si esto es efectivamente así en toda la muestra para cada una de estas películas, es necesario realizar medidas que promedien un área mayor. Así, en la **Figura 4.14** se presentan los difractogramas en los cuales se observan los picos de difracción de Bragg correspondientes a arreglos de poros paralelos al sustrato para todas las muestras, incluida la de mayor porosidad (SB050 1C). A partir de este resultado, se puede afirmar que todas las muestras presentaron orden poroso, a pesar de que, para la muestra de mayor porosidad, la contracción del arreglo poroso es mayor que para los otros tres casos. La mayor contracción de esta muestra se evidencia por el mayor corrimiento del pico de Bragg hacia 2θ mayores [17]. Esta cuestión es de particular importancia teniendo en cuenta que ha sido reportado para SiO_2 nanoporoso que según el arreglo poroso pueden variar las propiedades mecánicas (en particular, el módulo de indentación) [41].

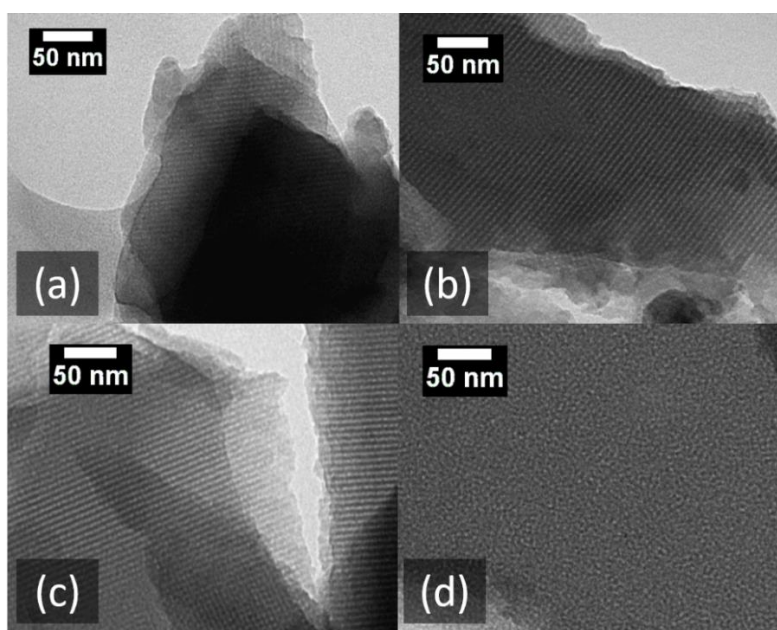


Figura 4.13 Imágenes de MET de (a) SB015 1C, (b) SB020 1C, (c) SB035 1C y (d) SB050 1C.

Por otro lado, en la **Figura 4.15** se presentan imágenes de MET en la cuales se puede observar una vista lateral de algunas de las películas. A partir de estas imágenes se calculó el espesor para cada una, siendo 120 ± 3 nm para SB015 1C (promedio sobre una imagen) y 129 ± 9 nm para SB035 1C (promedio sobre tres imágenes diferentes). Estos valores están en muy buen acuerdo con los valores obtenidos por RRX: 110 nm para SB015 1C y 135 para SB035 1C (con errores de orden del 10%).

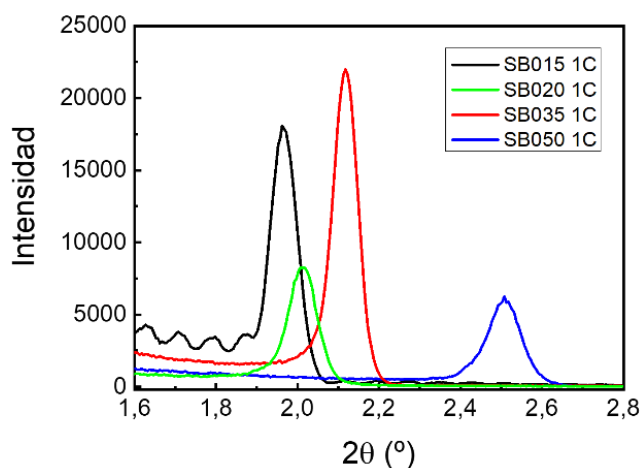


Figura 4.14 Difractogramas de las muestras SB monocapa en la región angular donde se encuentran los picos de difracción correspondientes al arreglo de poros.

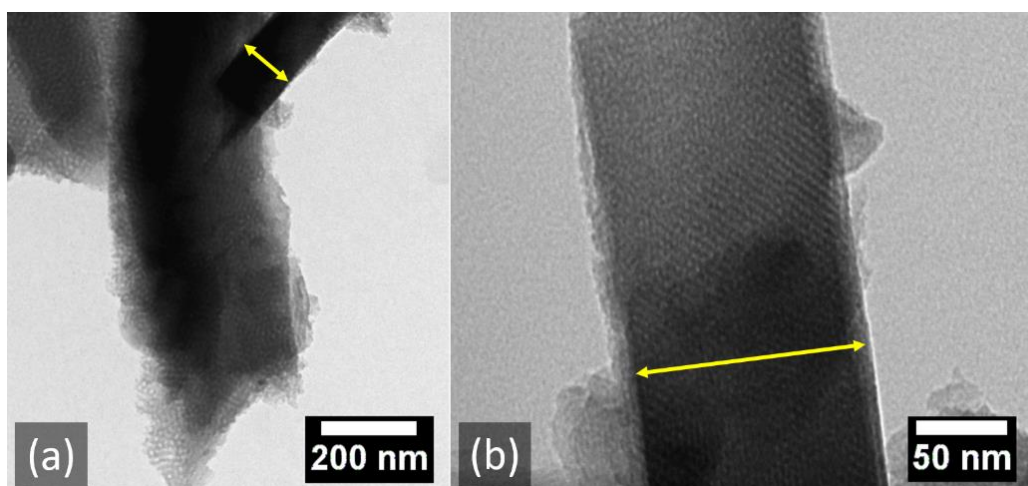


Figura 4.15 Imágenes MET de (a) SB015 1C y (b) SB035 1C. En flechas amarillas se marca el espesor, 120 ± 3 nm para SB015 1C (promedio sobre una imagen) y 129 ± 9 nm para SB035 1C (promedio sobre tres imágenes diferentes).

4.3.1.2 Caracterización mecánica

4.3.1.2.1 Nanoindentación

Las curvas de carga en función del desplazamiento en control por desplazamiento típicas que se obtuvieron para las películas de SB se pueden apreciar en la **Figura 4.16**. En la misma, se grafica una curva representativa para cada muestra, es decir, para cada valor de parámetro s y espesor (monocapas, bicapas y tricapas). Las profundidades presentadas son tales que la influencia del sustrato (silicio) fue la menor posible: 40 nm para las monocapas (1/3 del espesor), 60 nm para las bicapas (1/4 del espesor) y 100 nm para las tricapas (1/4 del espesor). En el caso de monocapas, se observan valores de carga máxima similares para 10, 21 y 35% de porosidad y menores que para el caso de 4% de porosidad, dando cuenta de que el material con menor porosidad es más duro. Por su parte, en las bicapas el valor más alto de carga máxima

corresponde a la muestra de 4% de porosidad, siguiéndola la muestra de 10% de porosidad y por último las muestras de 21 y 35% de porosidad. Por último, en el caso de las tricapas se repite la misma tendencia que en el caso de las bicapas. A partir de estos resultados se puede concluir que conforme aumenta el espesor, se hace más evidente el efecto de la porosidad: al aumentar la porosidad disminuye la carga máxima alcanzada para una misma profundidad máxima, con un valor umbral en 21%, valor a partir del cual no fue posible encontrar diferencias apreciables. Este valor se acerca al 25% de porosidad umbral para el cual hay un cambio pronunciado en la evolución de E con P medido en sistemas similares tratados a mayor temperatura [40].

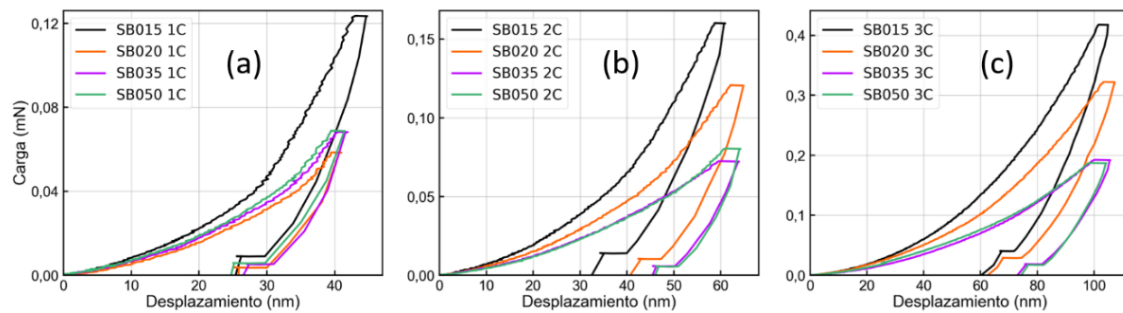


Figura 4.16 Curvas de carga en función del desplazamiento hasta una profundidad máxima de **(a)** 40 nm para las monocapas, **(b)** 60 nm para las bicapas y **(c)** 100 nm para las tricapas SB.

Los resultados de los ensayos hasta profundidad máxima para las monocapas son presentados en la **Figura 4.17**. Se puede observar que la muestra SB050 1C presenta mucho error en particular a baja profundidad de penetración, lo cual podría deberse a que presenta un bajo espesor y la mayor porosidad, por lo cual se esperarían menores valores de E y H. Sin embargo, esta menor rigidez en el material podría llevar a que, dada una mayor diferencia de rigidez y dureza con el sustrato, el efecto del sustrato sea mayor [61]. El resto de los materiales sigue la tendencia de disminuir E y H al aumentar la porosidad. Además, a profundidades altas los valores de E y H tienden a los valores del sustrato Si ($E=170-180$ GPa y $H=10-12$ GPa [49]) dando cuenta de un mayor efecto del sustrato en las medidas conforme se incrementa la profundidad ensayada.

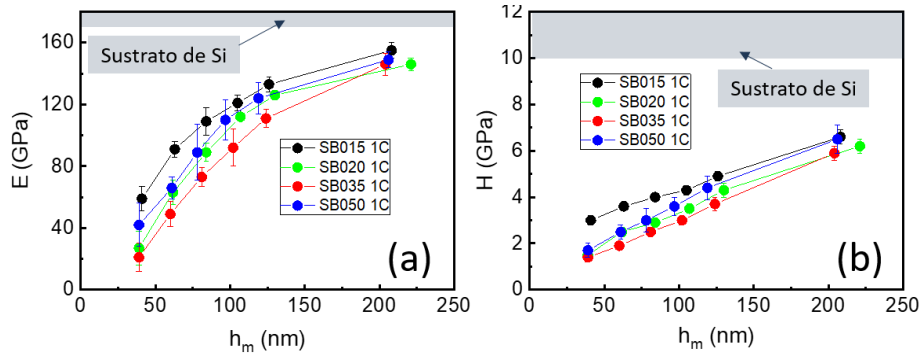


Figura 4.17 (a) E y (b) H en función de la profundidad máxima de indentación (h_m) en ensayos de control por desplazamiento para las muestras monocapa (SB015 1C, SB020 1C, SB035 1C y SB050 1C). En gris aparece sombreado el rango de valores de E y H para el sustrato de Si.

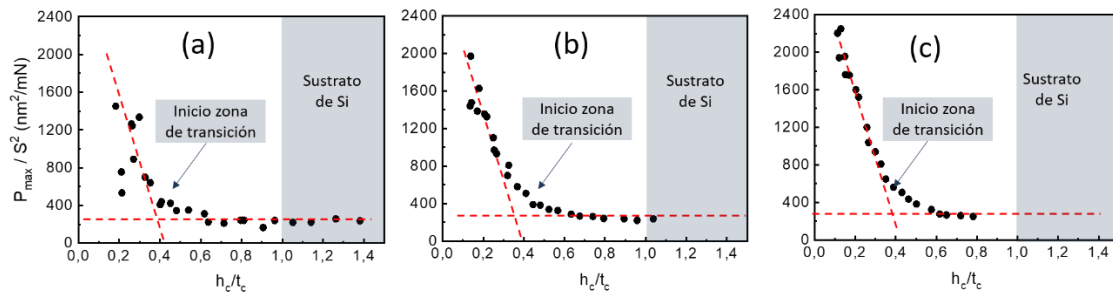


Figura 4.18 P_{max}/S^2 en función de h_c/t_c para las muestras (a) SB015 1C, (b) SB015 2C y (c) SB015 3C con 4% de porosidad, ensayadas hasta carga máxima. P_{max} es la carga máxima; S es la rigidez a carga máxima (pendiente de la curva de carga en función del desplazamiento); h_c es la profundidad de contacto y t_c es el espesor del recubrimiento. En gris aparece sombreado el rango de valores de h_c/t_c del sustrato de Si.

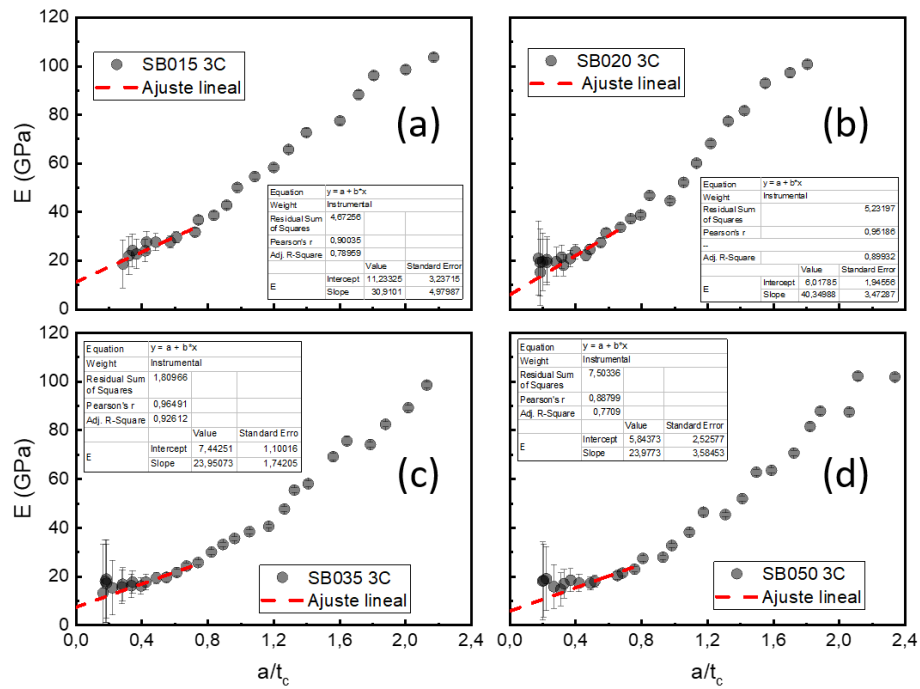


Figura 4.19 E en función del parámetro adimensional de a/t_c para las tricapas (a) SB015 3C, (b) SB020 3C, (c) SB035 3C y (d) SB050 3C, ensayadas hasta carga máxima. a es el radio del área proyectada y t_c es el espesor de la película.

Luego de finalizados los estudios hasta profundidad máxima, y teniendo en cuenta las cargas máximas promedio alcanzadas a cada profundidad, se realizaron mediciones hasta cargas máximas. En primer lugar, para clarificar las zonas de profundidades óptimas donde las propiedades mecánicas tienen un menor error, se obtuvieron las curvas de $P_{\max}/S^2$ en función de la profundidad (ver **Figura 4.18**) para muestras con diferentes espesores, en este caso las de porosidad más baja (SB015). $P_{\max}/S^2$ es un factor insensible al cálculo del área de la impronta (valor que depende de la función de área obtenida de la calibración de la punta y de la rigidez del equipo) por lo cual sirve para identificar las zonas donde los efectos superficiales serán apreciables. El tamaño de la zona de transición es identificado de la curva presentada como la profundidad a la cual $P_{\max}/S^2$ mantiene un valor constante [62]. De lo anterior se deduce que los mayores errores, tal como se observa en los gráficos de E en función de la profundidad (a/t_c) estarán a profundidades más bajas (ver **Figura 4.19**). Por esta razón, y teniendo en cuenta los ajustes propuestos en la norma ISO 14577 para obtención de propiedades mecánicas de películas delgadas, se decidió utilizar un tipo de ajuste lineal que pondera los valores en cada punto con sus desvíos estándar correspondientes, dándoles menor peso a los valores con mayor error (tomando el error como la raíz cuadrada del desvío estándar).

A modo de ejemplo, en la **Figura 4.19** se presentan los gráficos para el caso de películas tricapa, siendo similares los gráficos para las muestras de menores espesores. De estos gráficos se obtuvieron, para cada caso, los valores de E y de esta forma se construyó el gráfico de la **Figura 4.20 (a)**, que presenta la evolución de E con P y el espesor (1C, 2C o 3C). En este gráfico se observa que al aumentar el número de capas se hace más pequeño el error de las medidas de

NI. Por su parte, en los casos de películas de 2 y 3 capas se observa una tendencia similar, pero las muestras de 3 capas presentan un error mucho más pequeño: es decir, conforme aumenta el espesor se minimiza el error. El error para el caso de 1 capa es mayor debido a que para indentar a profundidades representativas para las películas se debe realizar ensayos hasta profundidades de indentación muy bajas, donde los “size effects” (o efectos superficiales) se acrecientan. A su vez, se ve que al aumentar el espesor, el efecto del sustrato (que tiende a generar valores de E mayores) es menor [61, 63]. Al comparar estos valores con aquellos reportados en bibliografía, se observa que la tendencia es similar a la reportada en bibliografía [43, 64, 65]. Para sistemas SF (con surfactante F127) con TT en el rango 375-425 °C y P entre 50 y 64% (es decir, un rango de P mayor al de las muestras de SB estudiadas en esta tesis), los valores están en buen acuerdo (E entre 3 y 5 GPa) [64] mientras que para SB tratados a 350 °C y un rango de P similar, los valores de E son mayores a los obtenidos en esta tesis, dado que estas últimas fueron tratadas a una temperatura menor (200 °C) [43]. Además, en la referencia [14] se reporta un valor de E de 6 GPa para muestras tratadas a 200 °C, similar a los obtenidos en esta tesis para un rango de porosidades entre 21 y 35%.

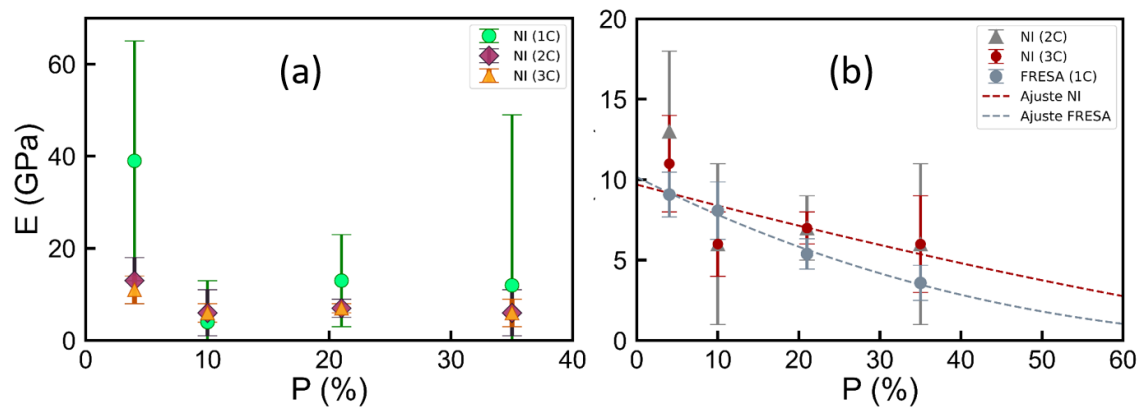


Figura 4.20 (a) E en función de P para las monocapas (circulo verde lleno), bicapas (rombo violeta) y tricapas (triángulo naranja) SB medidas por NI. **(b)** Ajuste de los datos de E en función de P utilizando una función potencial para el caso de las tricapas por NI y para monocapas medidas mediante FRESA. Para NI: $E_0=9,69$; $m=1,37$; y para FRESA: $E_0=10,17$; $m=2,49$. Valores de FRESA extraídos de la referencia [45].

En la **Figura 4.20 (b)** se presentan los datos de E en función de la porosidad para las tricapas junto con un ajuste con una función potencial del tipo:

$$E_p(P) = E_0 \left(1 - \frac{P}{100}\right)^m \quad (1)$$

siendo E_p el módulo de la película para una dada porosidad, P la porosidad porcentual, E_0 el módulo a porosidad 0% y m un coeficiente empírico. Aunque los datos para el caso de porosidad 10% se desvían levemente, en general los datos se ajustan al modelo propuesto, tanto para NI como para FRESA. En la técnica FRESA se utilizaron nanoantenas construidas con rods

nanométricos de Au de (144 ± 5) nm por (67 ± 3) nm para obtener el E del sistema SB de 1 capa, con las mismas porosidades que las muestras evaluadas por NI. Para todos los films (por NI y FRESA), se observa que la tendencia general es que al aumentar la porosidad disminuye el módulo, acorde a lo reportado [40]. Respecto a la comparación entre estas dos técnicas, se observa que en los casos de 2 y 3 capas con NI comparan muy bien con los valores obtenidos para 1 capa con FRESA [45]. Para estos valores de menor espesor, el error en las medidas de NI es muy grande como se observa en la **Figura 4.20 (a)**. Es decir, NI es adecuada para films de mayor espesor, mientras que FRESA permite realizar mediciones en films con espesores de alrededor de 100 nm con un error menor. Esto se evidencia en los ajustes obtenidos en ambos casos. Además, se observa que la predicción del valor de E para 0% de porosidad (~ 10 GPa por ambas técnicas), es decir, para una muestra densa, es mucho menor que el valor para SiO₂ denso (72,5 GPa) [49] lo cual puede deberse a la microporosidad que presentan las muestras obtenidas por sol gel [43, 64] así como también al relativamente bajo grado de consolidación de la red de SiO₂ al tratarla a temperaturas bajas para un material cerámico (200 °C). A su vez, este valor obtenido es menor que el valor reportado (26,5 GPa) para películas de SiO₂ obtenidas por sol-gel (sin surfactante) tratadas a temperaturas en el rango 375-425 °C [64].

En la **Figura 4.21** se grafica la dureza en función de P y se observa una disminución de la misma al incrementarse P. Los valores para porosidades en el rango 10-20% (obtenidos mediante el ajuste) concuerdan con los valores reportados para muestras de SiO₂ moldeadas con CTAB (bromuro de cetiltrimetilamomio) y Brij 58, tratadas a 200 °C, y son menores a los obtenidos para SB tratado a 300 °C, como es esperable debido al menor grado de consolidación de las muestras tratadas a menor temperatura [14]. Además, los valores obtenidos para los sistemas SB son menores a los valores de muestras de SiO₂ mesoporosa tratadas a 400 °C, que presentan una fuerte caída de H en el rango 40-50% [66]. Esta tendencia es similar a la recientemente reportada para películas mesoporosas de aluminosilicatos tratadas a 450 °C con porosidades en el rango 35-60% [56].

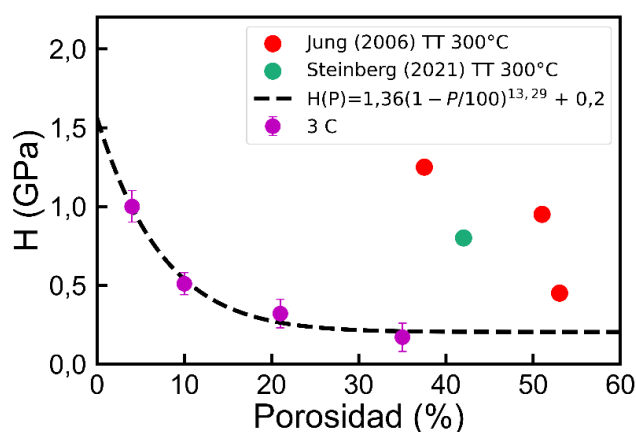


Figura 4.21 H en función de la porosidad para las tricapas SB. Se incluye en líneas punteadas negras el ajuste de los datos utilizando una función potencial para el caso de las tricapas similar a la utilizada para el caso de la **Figura 4.20 (b)**, sumándole un término independiente.

Por último, en la **Tabla 4.8** se resumen los valores de E y H, junto con los valores del parámetro H/E, el cual es indicativo de la resistencia al desgaste de los materiales [67-69]. En primer lugar, se observa que estos valores son al menos un orden de magnitud mayores que los obtenidos para metales nanoporosos [70]. Además, al aumentar P se tiene un valor similar hasta 10%, mientras que se da un descenso marcado para porosidades de 21 y 35%. Esto implica que la resistencia al desgaste es menor para las muestras con mayor porosidad. Es posible que exista un umbral a aproximadamente 20% de P, pero son necesarias más mediciones en muestras con diferentes porosidades para verificar esta afirmación.

Muestra	P (%)	P _{oc} (%)	P _{tot} (%)	E (GPa)	H (GPa)	H/E
SB015 3C	4	13	17	11 ± 3	1,0 ± 0,1	0,09
SB020 3C	10	12	22	6 ± 2	0,51 ± 0,07	0,10
SB035 3C	21	5	26	7 ± 1	0,32 ± 0,09	0,05
SB050 3C	35	-	35	6 ± 3	0,17 ± 0,09	0,03

Tabla 4.8 Valores de E, H y H/E para las muestras SB tricapa. Se incluyen las porosidades de las monocapas correspondientes para comparación.

4.3.1.2.2 Rayado

A continuación se presentarán los resultados para los ensayos de rayado sobre las muestras SB con porosidad variable. El objetivo de estas mediciones es evaluar el mecanismo de falla por rayado, así como obtener información acerca de la deformación plástica según la P.

Las imágenes de MO de rayas realizadas hasta 10 mN sobre las tricapas se presentan en la **Figura 4.22**. La reproducibilidad de los resultados es muy alta en todos los casos. Se evidencia que las muestras con porosidades 4 y 10 % fracturan a distancias menores desde el inicio de la raya (es decir, para menores cargas aplicadas) en comparación con las muestras de mayor porosidad. Dicho comportamiento se correlaciona con las curvas de rayado (ver **Figura 4.23**) en las cuales se observa que para 4 y 10% de porosidad, la “suavidad” de las mismas se pierde a menores distancias (medidas como desplazamiento horizontal) desde el inicio de la raya. Esta pérdida de suavidad de las curvas se relaciona con eventos de fisuración y fractura del material, lo cual puede ocurrir en las interfaces o a través del espesor de las películas, pudiéndose fisurar la película o el sustrato, delaminar e incluso deformar plásticamente, dependiendo no solo de las propiedades mecánicas de la película sino también del sustrato que lo soporta [71]. Otra cuestión remarcable de la **Figura 4.23** son las leves variaciones de espesor de estos sistemas al incrementarse la porosidad, siendo esto evidente por la aparición de valles y crestas en las curvas de pre rayado (también visible en las imágenes de MO).

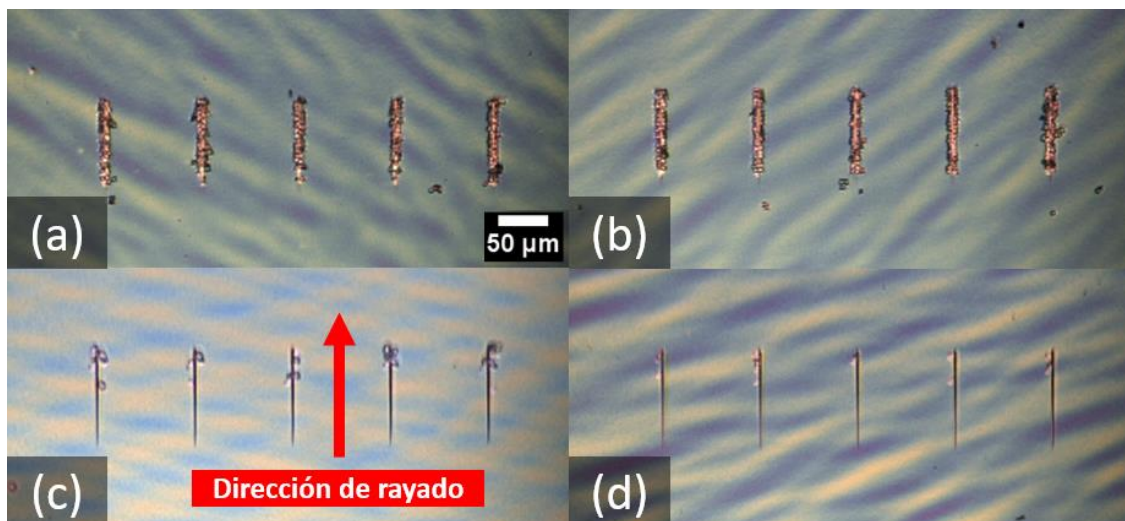


Figura 4.22 Imágenes de MO correspondientes a ensayos hasta 10 mN sobre (a) SB015 3C (P=4%), (b) SB020 3C (P=10%), (c) SB035 3C (P=21%) y (d) SB050 3C (P=35%). Se indica con una flecha roja la dirección de rayado para todos los casos.

En el caso de la muestra de 21% de porosidad, la pérdida de suavidad se evidencia a una distancia mayor del inicio de la raya, apreciándose deformación plástica en gran medida. Por su parte, la tricapa de 35% de porosidad no sufre eventos de fractura significativos en comparación con las anteriores muestras. Esto es una primera evidencia de la mejora en la resistencia a la fractura frágil o delaminación al aumentar la porosidad, lo cual ha sido observado previamente en películas de SiO_2 mesoporoso moldeado con CTAB, estudiadas mediante el método del lápiz [72].

A su vez, en la **Figura 4.23** se presentan imágenes de MO a mayor magnificación de las muestras ensayadas cuyos resultados corresponden a las curvas de la misma figura. Se aprecia material desprendido en todos los casos, evidenciando procesos de fractura o delaminación. Sin embargo, la carga a la cual ocurren estos fenómenos es mayor al aumentar la porosidad, siendo evidente un comportamiento más frágil para SB015 y SB020, que para SB035 y SB050. Esto da cuenta de un umbral en lo referido al comportamiento frente al rayado en torno al 20% de P, en concordancia con lo observado anteriormente con las medidas de NI para los mismos sistemas.

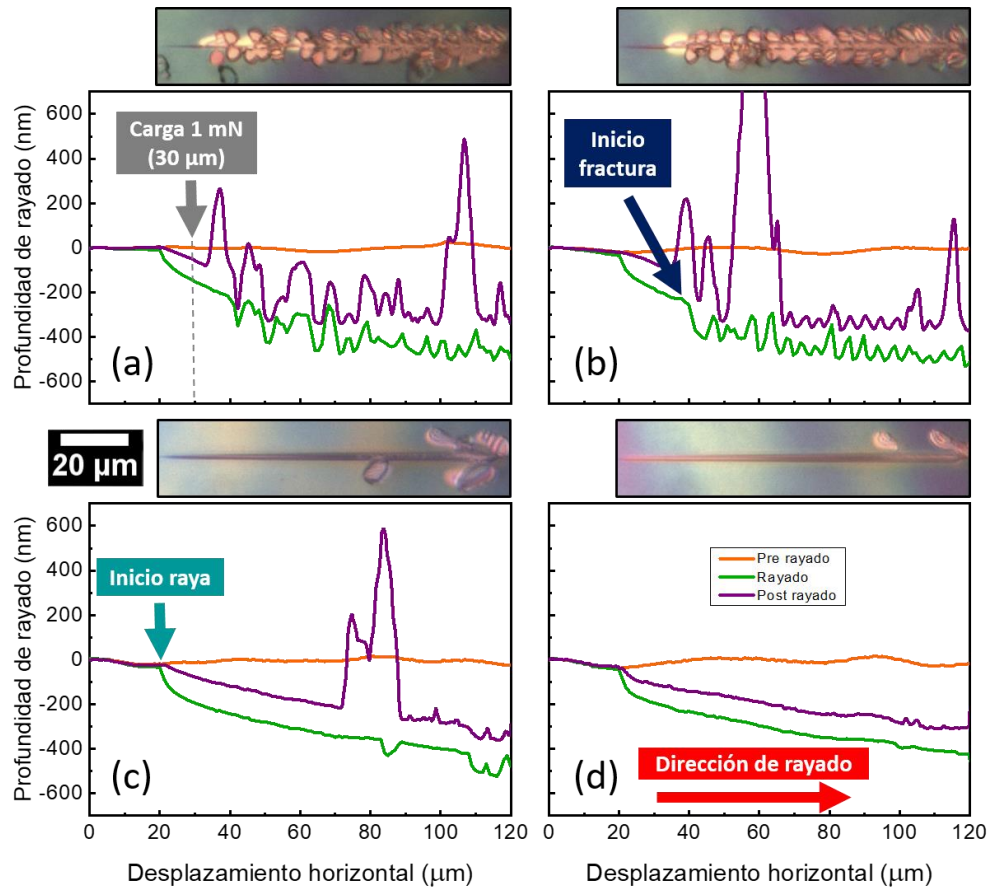


Figura 4.23 Curvas de rayado hasta 10 mN sobre las tricapas (a) SB015 3C, (b) SB020 3C, (c) SB035 3C y (d) SB050 3C. Se incluye en cada caso la imagen de MO correspondiente a cada ensayo de rayado.

En la **Tabla 4.9** se encuentra la información obtenida a partir de las curvas de rayado hasta 10 mN sobre las tricapas. En general, se observa que al aumentar la porosidad aumenta la carga crítica (C_{crit}), es decir, la carga a la se fractura o delamina el film. En cuanto al efecto de los diferentes espesores (variaciones entre 330 y 430 nm) sobre la C_{crit} esto pareciera no ser significativo dado que dicha variación no sigue la tendencia de espesores, por la cual debería la muestra de 10% de porosidad (SB020 3C) la muestra de mayor C_{crit} , dado su mayor espesor. Sin embargo, la tendencia que sigue la C_{crit} , es inversa a la de la H.

Además, se observa que la profundidad a la cual ocurre la falla relativa al espesor de la película (h_{crit}/t_c) es 0,7 para 4% de P indicando que este film se fractura a través del film, en la interfase entre capas. Para 10% P, la falla ocurre para 0,5 del espesor, lo cual significa que también rompe a través del film. Por su parte, para mayores P (21 y 35%), la falla de las películas se da en la interfase film/sustrato, indicando un mecanismo principal de delaminación del film respecto del sustrato. Lo anterior está en acuerdo con la bibliografía, dado que al aumentar la H (al disminuir la P) del recubrimiento, existe una transición en el modo de falla de deformación plástica (a mayores P) hacia fractura a través del films (a menores P) [71]. Así, la principal vía por la cual las muestras de mayor P absorbieron la energía mecánica en estos ensayos es la deformación plástica y delaminación, mientras que las de menor P sufrieron fractura a través del film.

Muestra	P (%)	C _{crit} (mN)	h _{crit} (nm)	h _{crit} /t _c (nm)	h a 1 mN (nm)	D _p a 1 mN (%)
SB015 3C	4	1,9 ± 0,4	220 ± 20	0,7	150 ± 3	26 ± 2
SB020 3C	10	1,7 ± 0,1	221 ± 4	0,5	166 ± 6	30 ± 7
SB035 3C	21	8 ± 1	400 ± 20	1,0	187 ± 7	43 ± 9
SB050 3C	35	8,6 ± 0,6	390 ± 10	1,0	190 ± 10	56 ± 7

Tabla 4.9 P, carga crítica (C_{crit}), profundidad a carga crítica (h_{crit}), profundidad a carga crítica normalizada (h_{crit}/t_c), profundidad a 1 mN (h a 1 mN) y deformación plástica (D_p) a 1 mN para las tricapas SB. t_c es el espesor de cada película.

Además, de la **Tabla 4.9** se puede destacar que al aumentar la P, aumenta la profundidad a la cual se llega a una carga de 1 mN. Se eligió 1 mN como carga para comparar el comportamiento de las 4 muestras. Lo anterior indica que al aumentar la P, aumenta la deformación hasta una misma carga, indicando una disminución en la H, tal como se observó mediante NI.

Además de los estudios sobre las tricapas hasta 10 mN, se estudiaron las monocapas hasta cargas máximas de 2 y 5 mN. En cuanto a los resultados de C_{crit}, al aumentar la P aumentó la C_{crit} hasta 21%, con una leve disminución para P=35%. Para una carga de 2 mN, los films de 4 y 10% de P fracturaron a través del film, mientras que los films de 21 y 35% de P sufrieron delaminación. Sin embargo, a 5 mN todos los films sufrieron delaminación. En cuanto a la deformación plástica, no fue posible determinar una tendencia clara para cargas de 2 y 5 mN, probablemente debido a la fuerte influencia del sustrato dado los valores de espesor menores (~100 nm).

Por último, se observa que la capacidad de deformar plásticamente aumenta al incrementarse los valores de la porosidad (ver **Figura 4.24**). Esto nos indica que los poros están absorbiendo la energía de deformación, evitando que el material se fracture en forma frágil, lo cual es una característica buscada tanto para dispositivos como para componentes en servicio. Esto va en el sentido de la disminución de la dureza (resistencia a la deformación plástica) con P obtenida en este trabajo y determinada por medio del ensayo de lápiz para películas mesoporosas de aluminosilicatos [56].

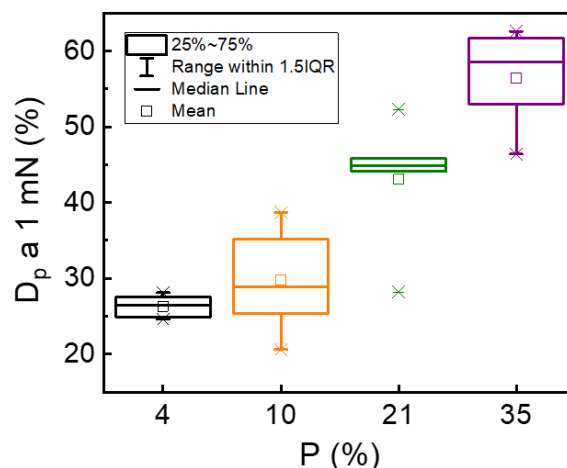


Figura 4.24 Deformación plástica para una carga de 1 mN (D_p a 1 mN) en función de la porosidad (P) para las tricapas SB ensayadas hasta 10 mN.

4.3.2 Películas de óxidos mesoporosos sometidas a ensayos de disolución

En esta sección se evalúan películas mesoporosas para comprender la relación entre estructura, composición y propiedades al someterlas a un ensayo de disolución en agua. Los sistemas estudiados son películas de SiO_2 (SF), TiO_2 con grupos funcionales vinilo (TSVF 2C), $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (SZF 2C) y TiO_2 (TF 2C) mesoporosos. Se analizan los valores obtenidos de E, H y la resistencia al rayado. Se busca entender el comportamiento de estas películas mesoporosas que funcionan como bloques de construcción de dispositivos, lo cual aporta información para dilucidar el comportamiento de estos dispositivos y sus mecanismos de falla.

4.3.2.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural de las películas sometidas a ensayos de disolución durante 8 horas a 40 °C en agua se realizó con RRX; en la **Figura 4.25** se presentan los reflectogramas a baja y alta HR. La **Figura 4.25** exhibe, en el caso de SF, TSVF y TF, picos de difracción de Bragg correspondientes a los planos de mesoporos paralelos al sustrato, característicos de una estructura ordenada de poros [73]. Además, se evidencia una pérdida de los batidos para TSVF y TF, lo cual puede estar relacionado con un aumento en la rugosidad superficial [60]. Por otro lado, se observa que luego del ensayo de disolución (8h) existe un corrimiento del pico de difracción hacia ángulos mayores, lo cual significa que la distancia entre planos de poros paralelos al sustrato disminuye: este hecho podría estar relacionado con el colapso de la estructura porosa. Con respecto al pico de Bragg, éste no se modifica en gran medida al cambiar la humedad relativa, indicando que no varían significativamente las distancias entre planos de poros paralelos a la superficie. Esto revela que los films son rígidos y no se hinchan ni comprimen durante la absorción de agua [17]. Sin embargo, aunque la posición de los picos no cambia, sí cambia la intensidad de los mismos entre baja y alta HR, debido a que al entrar el agua disminuye el contraste de densidades electrónicas con el sustrato de vidrio.

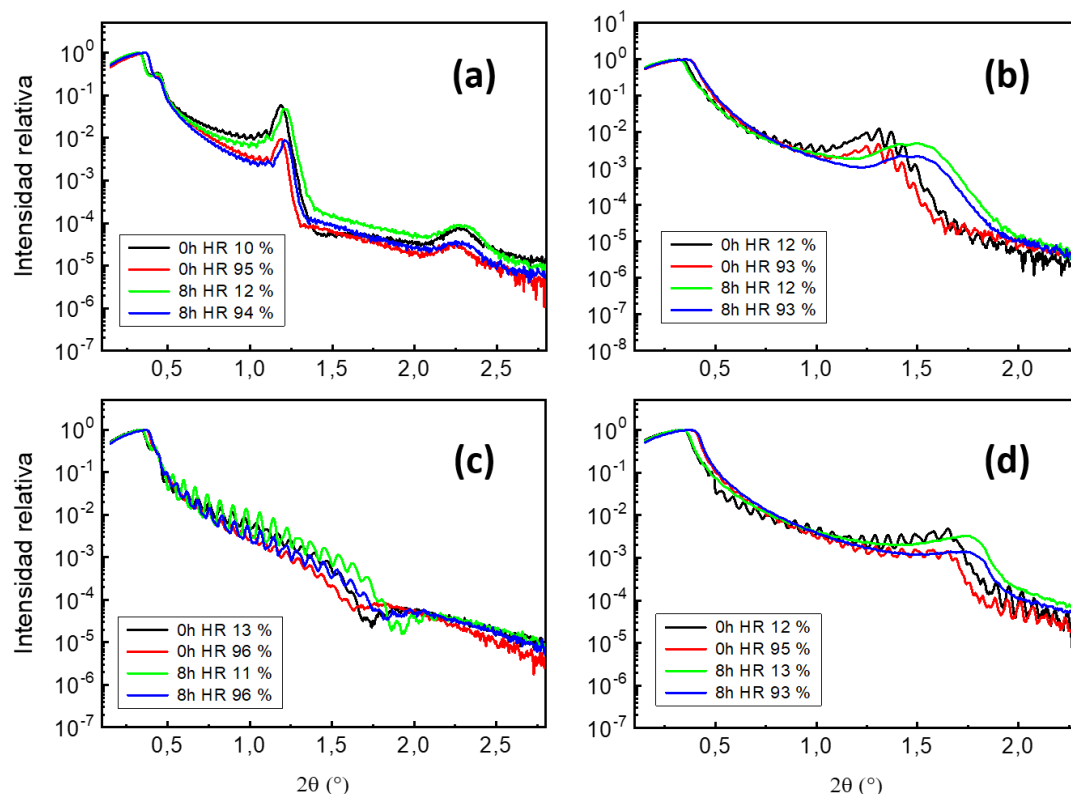


Figura 4.25 Reflectogramas a baja y alta HR para las muestras antes (0h) y después (8h) del ensayo de disolución: (a) SF 2C, (b) TSVF 2C, (c) SZF 2C y (d) TF 2C.

Por otro lado, en la **Figura 4.26** se presenta un reflectograma a humedad ambiente para SF 2C (sistema SF/SF/sustrato). En este reflectograma se evidencia la estructura periódica de los batidos, con dos conjuntos de batidos de diferentes frecuencias, lo cual se debe a las diferentes interfaces presentes en este sistema bicapa. Los batidos con una frecuencia mayor corresponden a la interfaz película/sustrato y la de menor frecuencia corresponde a la interfaz entre capas de SF. A partir de los batidos se pudo obtener, en algunos casos, el espesor de una de las capas o de toda la película. Esto último se resume en la **Tabla 4.10** para todas las muestras estudiadas, antes y después del ensayo de disolución.

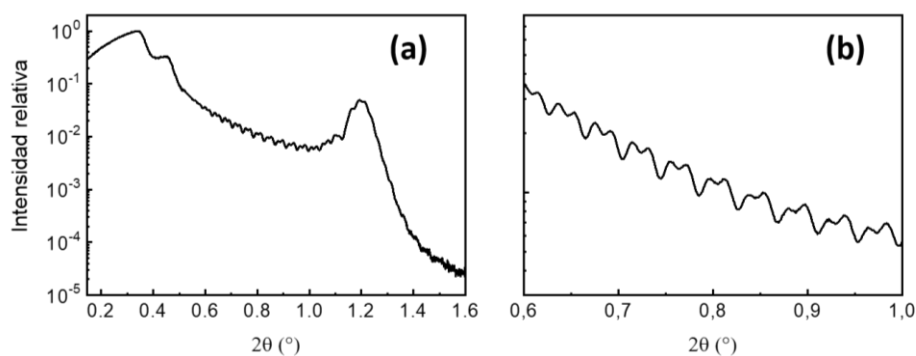


Figura 4.26 (a) Reflectogramas a humedad ambiente para la muestra SF 2C antes (0h) del ensayo de disolución. (b) Ampliación en la que se observa la periodicidad del reflectograma de (a).

En la **Tabla 4.10** se observa que los valores de ángulos críticos (θ_c) a baja HR tienen el siguiente orden: $\theta_c^{TF} > \theta_c^{SZF} \approx \theta_c^{TSVF} > \theta_c^{SF}$. Esto está relacionado con las diferencias en la densidad electrónica del material, dada no solo por las diferentes porosidades totales (P_{tot}) sino también por la composición de óxido. A su vez, se aprecian variaciones en el valor de θ_c con la HR en todos los casos, a partir de las cuales se pudo obtener la P accesible tanto antes como después del ensayo de disolución. Luego del ensayo de disolución, solo la muestra TSVF mostró una variación significativa en P accesible, lo cual, según lo reportado, podría estar asociado a la disolución del Si en este sistema [5].

En la tabla se informan además los espesores de las muestras de 2 capas medidas antes de la disolución. A pesar de utilizarse la misma velocidad de síntesis, se obtienen diferentes espesores para los distintos óxidos debido a las diferentes viscosidades de los soles al variar los componentes [3, 8]. Solo fue posible obtener el espesor luego del ensayo durante 8h para la muestra SZF 2C, para la cual se observa una disminución de este parámetro en un 10 %. Para el resto de las muestras, utilizará el espesor de la muestra “0h” para analizar las propiedades mecánicas de los films “8h”.

Muestra	θ_c (°)		P (%)	Espesor (nm)
	Baja HR	Alta HR		
TF 2C 0h	0,190	0,213	38	270
TF 2C 8h	0,193	0,216	40	-
SF 2C 0h	0,180	0,198	29	380
SF 2C 8h	0,179	0,198	30	-
TSVF 2C 0h	0,187	0,206	31	300
TSVF 2C 8h	0,182	0,206	40	-
SZF 2C 0h	0,188	0,202	24	220
SZF 2C 8h	0,190	0,205	25	200

Tabla 4.10 Ángulos críticos (θ_c) a baja y alta HR y porosidad accesible (P) para las bicapas antes (0h) y después (8h) del ensayo de disolución. Se incluye el espesor obtenido por RRR para bicapas antes del ensayo. Solo fue posible obtener el espesor a 8h para la muestra SZF 2C. El error en P es del 10 %.

4.3.2.2 Caracterización mecánica

4.3.2.2.1 Nanoindentación

En primer lugar, se construyeron las curvas de E (**Figura 4.27**) y H (**Figura 4.28**) en función de parámetros que dependen de la profundidad de indentación, tanto antes (0h) como después (8h) del ensayo de disolución. A partir de la extrapolación a espesor cero, se obtuvieron los valores de E. Por otro lado, a partir de las curvas H en función de h_c/t_c para las películas de 2 capas, no fue posible obtener valores representativos de H a partir de ajustes lineales a h_c/t_c igual a cero. Sin embargo, al comparar las curvas completas antes y después del ensayo de

disolución, se puede concluir que los cambios observados en esta propiedad, medidos mediante NI, no son lo suficientemente sustanciales como para considerarlos significativos.

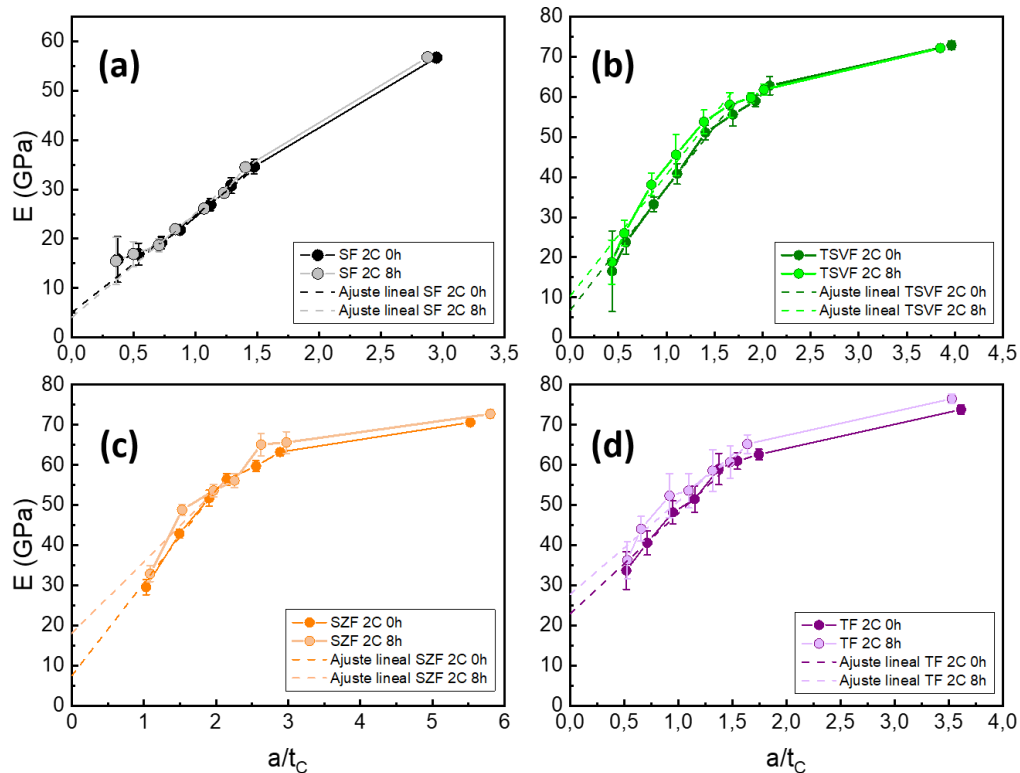


Figura 4.27 Módulo (E) en función de a/t_c en modo de control por carga para las muestras **(a)** SF 2C, **(b)** TSVF 2C, **(c)** SZF 2C y **(d)** TF 2C, tanto antes (0h) como después (8h) del ensayo de disolución. a es el radio del área proyectada y t_c es el espesor del recubrimiento.

Los valores de E obtenidos para las 8 muestras estudiadas en esta tesis se muestran comparadas con los valores obtenidos para CFs estudiados por el grupo de trabajo [5] en la **Figura 4.29**. En el caso de las muestras de SF, el valor calculado de E es de 5 ± 1 GPa, similar a los valores obtenidos por NI en películas de sílice templadas con F127 y Brij 58 tratadas a 200°C [14, 74]. El valor de E para TF (23 ± 3 GPa) se compara muy bien con los datos reportados para TiO_2 mesoporoso (templado con Brij 58 o F127) sintetizado usando un tratamiento térmico de 2 h a $200\text{--}250^\circ\text{C}$ [48, 74]. Para las películas de TSVF, los valores de E son más bajos que los obtenidos para TF, lo que puede atribuirse a la presencia de enlaces Si-O-C y grupos vinilo dentro de la red de titanía [40, 75]. Finalmente, la película SZF presenta un valor de E ligeramente más alto que el determinado para las películas de SF, a pesar de tener solo un 10% de Zr dentro de la estructura de sílice y porosidades similares. Para comprender el papel del circonio en las propiedades mecánicas de SZF, cabe mencionar que, en el caso de películas de óxidos mixtos mesoporosos Ti-Si, las propiedades mecánicas del óxido cambian dependiendo del contenido de Ti [52]. Además, los valores de E son más altos para ZrO_2 denso (220 ± 5 GPa) en comparación con SiO_2 (62 ± 5 GPa), ambos preparados por el método sol-gel [76]. A su vez, se ha informado que para películas delgadas densas con una relación molar de 1:1 $\text{SiO}_2\text{:ZrO}_2$, el valor de E

obtenido es intermedio entre los de circonia y sílice puras [76]. Considerando esta investigación previa, en el caso de películas mesoporosas $\text{Si}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, la adición de una pequeña proporción de Zr a la matriz de sílice produce un aumento en E.

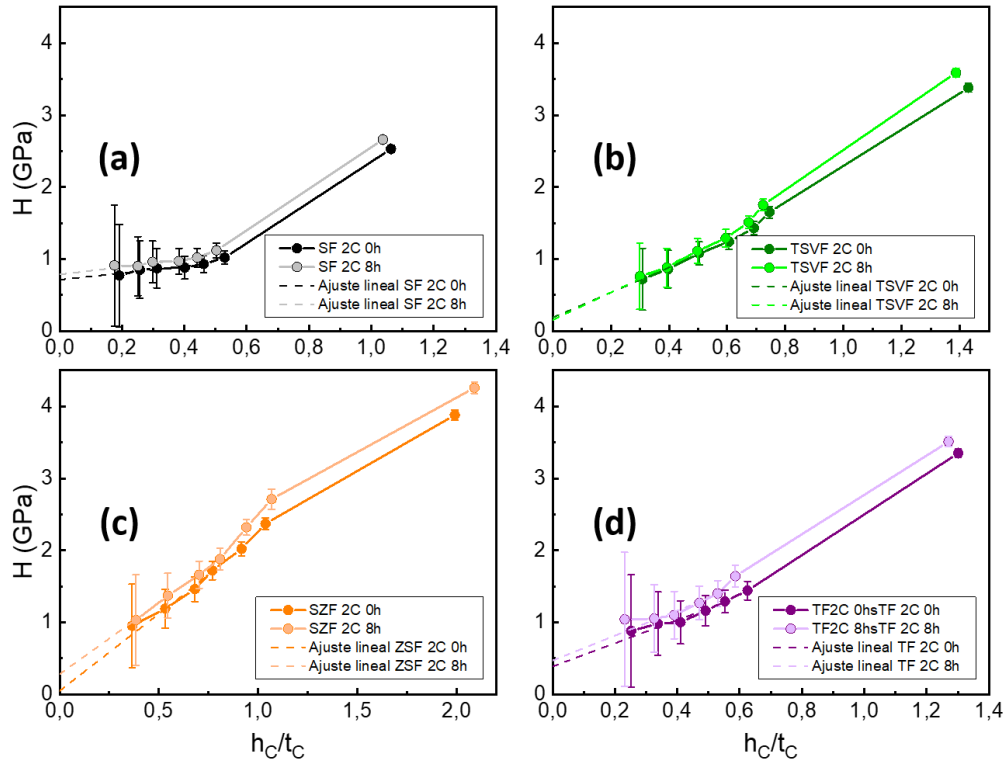


Figura 4.28 Dureza (H) en función de h_c/t_c en modo de control por carga para las muestras (a) SF 2C, (b) TSVF 2C, (c) SZF 2C y (d) TF 2C. h_c es la profundidad de contacto y t_c es el espesor del film.

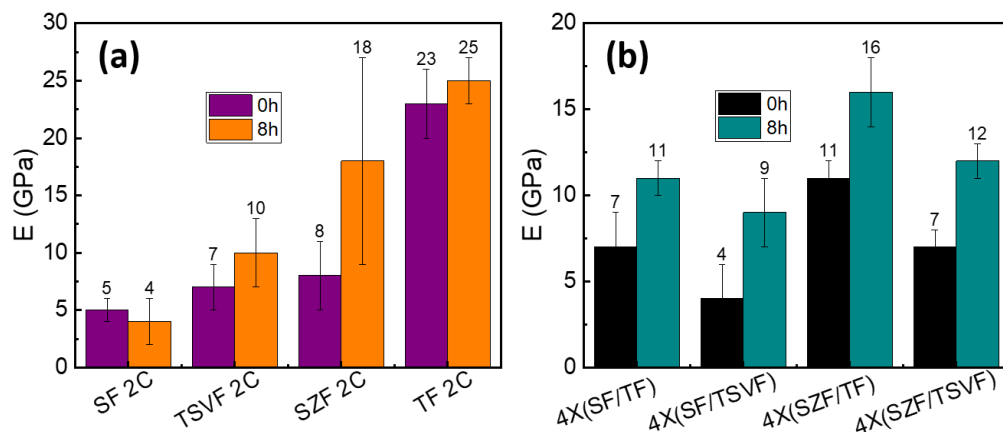


Figura 4.29 E para (a) bicapas (obtenidos de la Figura 4.27) y (b) multicapas reportadas por el grupo de trabajo en [5]. Se presentan datos de la extrapolación a espesor cero para las muestras estudiadas antes y después del ensayo de disolución.

Como se puede observar en la Figura 4.29, después de 8 horas de disolución los valores de E no cambian significativamente para las muestras de SF y TF, en concordancia con la invariabilidad

en la porosidad, como se mostró en la **Tabla 4.10**. En los casos de las películas de TSVF y SZF, los valores de E aumentan. Dado que la disolución de sílice podría ocurrir en estos sistemas, el incremento observado es consistente con el aumento en la fracción de la fase con un valor de E más alto (titanio o circonio, respectivamente). Aunque en la **Tabla 4.10** se evidencia un leve aumento en la P en ambas muestras, ha sido reportado para muestras de la mitad del espesor una pequeña reducción en la porosidad para las películas SZF y TF bajo las mismas condiciones de disolución, por lo cual la contribución de P en el aumento de los valores de E no es claro.

Respecto de los valores para multicapas y su estabilidad luego de expuestas al agua, se realizó la evaluación de las propiedades mecánicas de los cuatro sistemas antes y después del ensayo de disolución. En la **Figura 4.29 (b)** se presentan los resultados de E obtenidos por control por carga y extrapolación a espesor cero para las siguientes multicapas, formadas por 8 capas intercaladas de dos óxidos diferentes, a saber: 4X(SF/TF), 4X(SF/TSVF), 4X(SZF/TSVF) y 4X(SZF/TF). En un trabajo previo del grupo, fue demostrado que el valor efectivo de E de un sistema multicapa está fuertemente influenciado por las capas con el valor de E más bajo, en este caso SF y TSVF [4]. Antes de la disolución (0h), el valor de E para 4X(SF/TSVF) es el más bajo, un comportamiento esperado teniendo en cuenta los valores de E de los bloques de construcción. Los sistemas 4X(SF/TF) y 4X(SZF/TSVF) también presentan valores de E relacionados con su composición: sus valores de E efectivos están más cerca de los valores de E de SF o TSVF, respectivamente. Por último, 4X(SZF/TF) tiene el mayor valor E ya que está construido con los óxidos que tienen los valores de E más altos. Luego del experimento de disolución (8h), se puede observar que los CFs muestran valores más altos de E en todos los casos. Este comportamiento puede atribuirse predominantemente al fenómeno de disolución de sílice, según lo determinado por análisis de fluorescencia de rayos X de las mismas muestras [4].

4.3.2.2.2 Rayado

A continuación se presentan los resultados de rayado sobre las muestras ensayadas. En la **Figura 4.30** se presentan imágenes de MO de rayas sobre la muestra SZF 2C tanto antes como después del ensayo de disolución. Se observa la reproducibilidad de los resultados de los ensayos, sin evidenciarse diferencias en las rayas obtenidas luego del ensayo de disolución. Las restantes muestras presentaron una reproducibilidad similar.

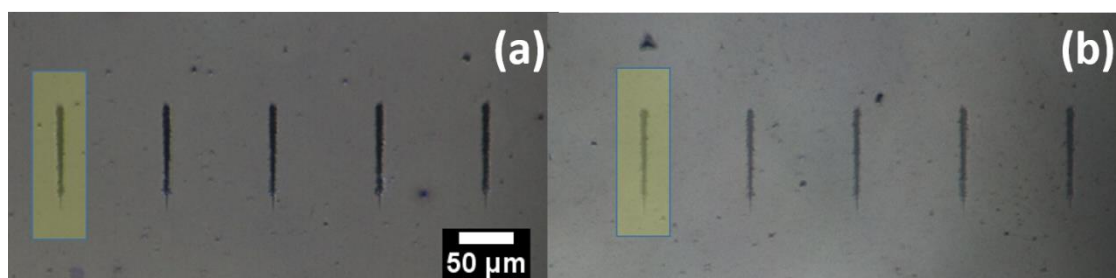


Figura 4.30 Imágenes de MO correspondientes a ensayos de rayado hasta 5 mN sobre (a) SZF 2C 0h y (b) SZF 2C 8h. Se recuadran las rayas que son amplificadas en la Figura 4.31.

En la **Figura 4.31** se presentan imágenes de MO de rayas representativas de cada muestra y condición, a mayor magnificación que las anteriores. En las muestras de óxidos puros (SF y TF) se observa un comportamiento dúctil en comparación con el comportamiento frágil de las muestras híbrida y mixta (TSVF y SZF). Esto se evidencia por el mayor desprendimiento de material en el caso de estas últimas [71]. Sin embargo, no resulta evidente una variación en el comportamiento con el ensayo de disolución, lo cual se ve reflejado en las curvas de rayado presentadas para SF 2C (**Figura 4.32 (a-b)**) y TSVF 2C (**Figura 4.32 (c-d)**), tanto antes como después del ensayo de disolución. En estas figuras se observa que SF 2C presenta una curva de rayado continua hasta carga máxima, sin evidencia de procesos de fractura o delaminación. Por su parte, TSVF 2C presenta una evolución continua hasta una profundidad a la cual se dan saltos abruptos en la curva de rayado, lo cual denota procesos de fisuración y/o delaminación. Dado que, para TSVF 2C, esta profundidad promedio (ver **Figura 4.33**) para 0h es 200 ± 20 nm y para 8h es 190 ± 20 nm, se puede concluir que se trata de fisuración de la película y no delaminación (espesor 300 nm). En ambos casos, no se observa una variación significativa en el comportamiento luego de realizar el ensayo de disolución.

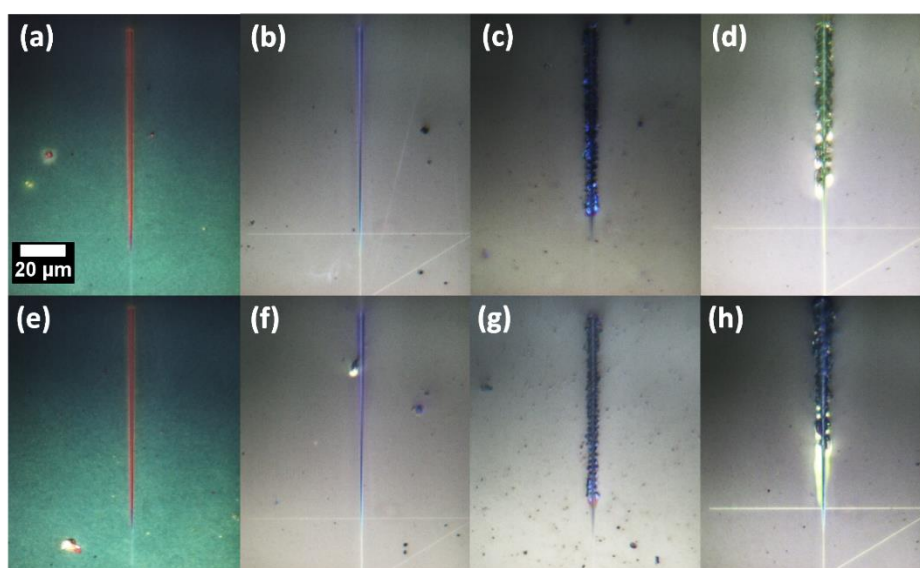


Figura 4.31 Imágenes de MO de rayas hasta 5 mN en las cuales se observa el comportamiento mecánico de las muestra antes (**a-d**) y después del ensayo de disolución (**e-h**). Muestras SF 2C (**a y e**), TF 2C (**b y f**), SZF 2C (**c y g**), y TSVF 2C (**d y h**).

Un análisis estadístico de las curvas de rayado (ver **Figura 4.33**) revela que luego del ensayo de disolución no se observa deterioro en la carga crítica, la profundidad a carga crítica y la profundidad alcanzada a 0,5 mN para ninguna de las muestras. Además, este análisis revela que tanto SF 2C como TF 2C no sufren fallas catastróficas dado que se tomó como carga crítica aprox. el valor de carga máxima de los ensayos. Por su parte, los valores de carga crítica para las muestras híbrida y mixta, son mucho menores que la carga máxima, dando cuenta de la falla prematura de estos materiales. Así, se puede afirmar que las películas de óxidos puros deforman plásticamente mientras que las de óxidos híbrido y mixto sufren fractura a través del film. En

cuanto a la deformación plástica para 0,5 mN, se observa que en el único caso donde se produce una variación significativa es en TSVF 2C, lo cual puede estar asociado al aumento de la porosidad por la disolución del Si.

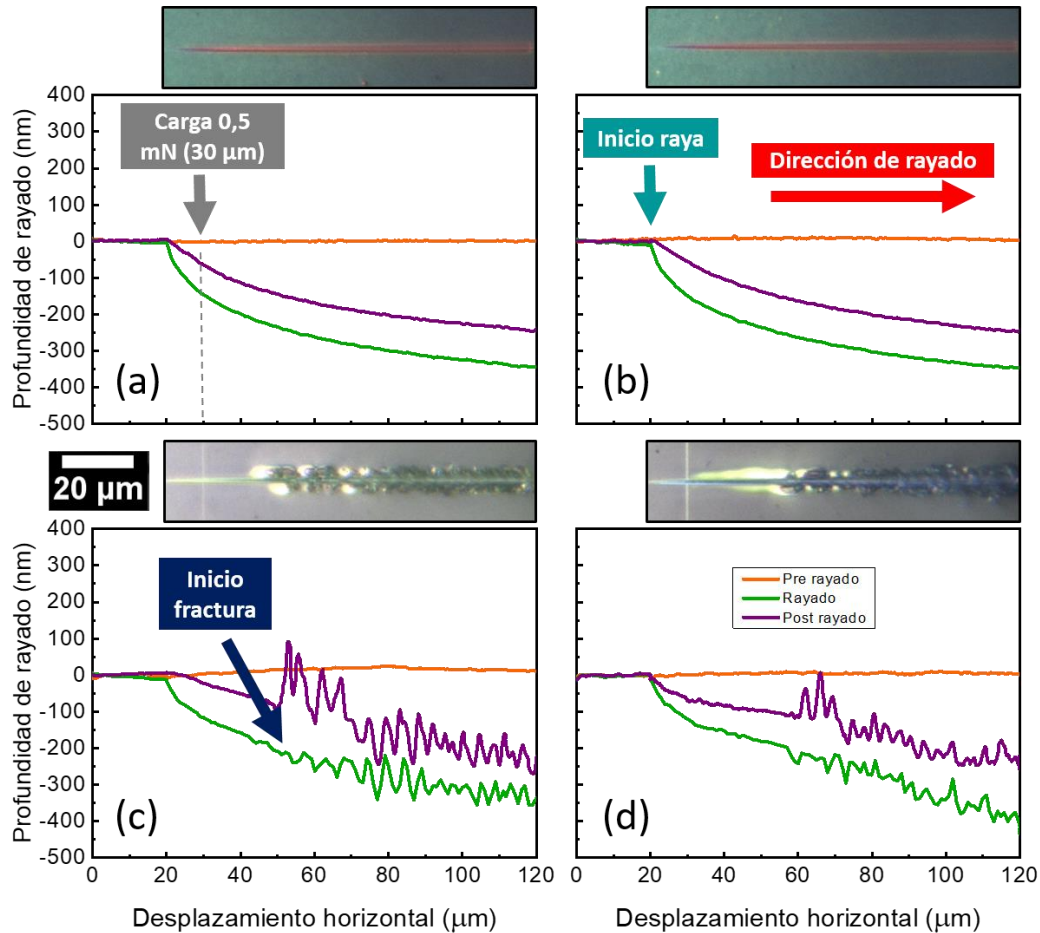


Figura 4.32 Curvas de pre rayado, rayado y post rayado correspondientes a ensayos hasta 5 mN sobre (a) SF 2C 0h, (b) SF 2C 8h, (c) TSVF 2C 0h y (d) TSVF 2C 8h. Se incluye en cada caso la imagen de MO correspondiente a cada ensayo de rayado.

Se concluye que, aunque se ha reportado evidencia de modificaciones estructurales en films de base Si durante inmersión en agua, este hecho no tiene un efecto significativo en la integridad mecánica de estos materiales, y no se favorece la falla catastrófica de ninguno de los sistemas estudiados. Esto significa que, incluso luego de ser utilizados en ambientes con vapor de agua o sumergidos en soluciones acuosas, estos materiales conservan su respuesta mecánica. Estos resultados validan lo observado respecto a los CFs construidos utilizando estos films como bloques de construcción: aunque existe disolución del Si en las multicapas, se conserva su integridad estructural y capacidad de sensado, lo cual da cuenta de la robustez tanto química como mecánica que poseen en estas condiciones experimentales [5]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la utilización de óxidos híbrido (que le otorga una funcionalidad adicional al sistema debido al enlace vinilo, que hace posible reacciones de modificación ulteriores) y mixtos

puede promover la falla del sistema a través de su espesor, tal como fue determinado por medio de los ensayos de rayado.

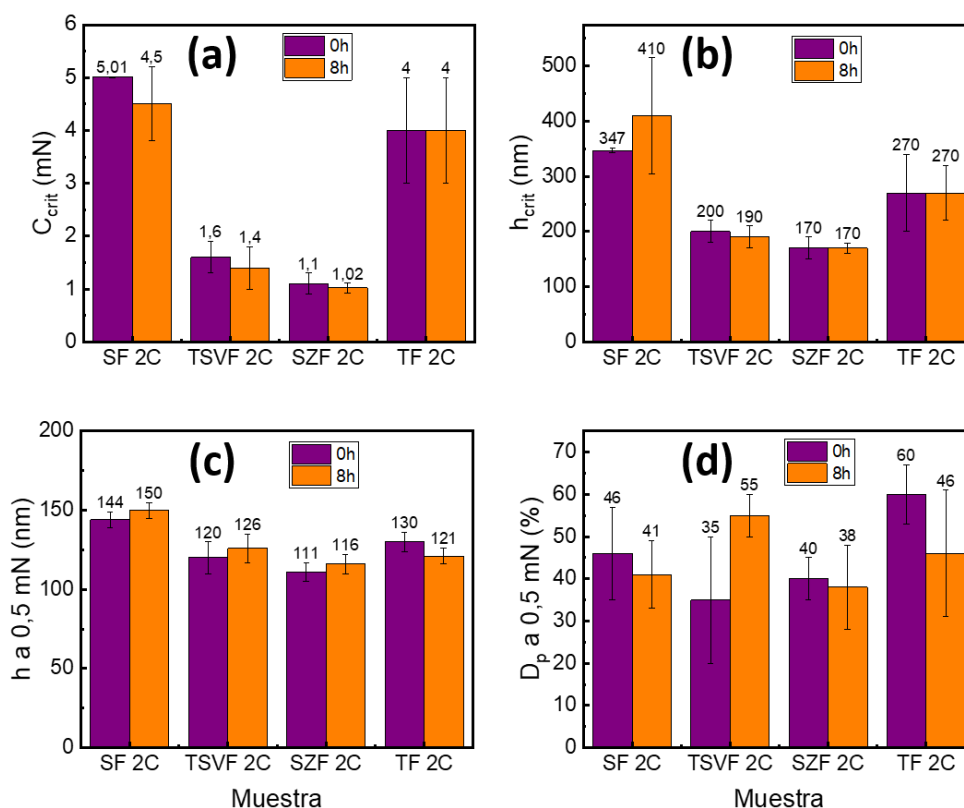


Figura 4.33 (a) Carga crítica (C_{crit}), (b) profundidad a carga crítica (h_{crit}), (c) profundidad a 0,5 mN (h a 0,5 mN) y (d) deformación plástica a 0,5 mN (D_p a 0,5 mN) para todas las muestras antes (0h) y después (8h) del ensayo de disolución.

4.3.3 Películas de óxidos irradiadas con RX

En esta sección se estudian películas de TiO_2 , densas y mesoporosas moldeadas con Brij 58, con y sin NPs de Ag sometidas a irradiación con rayos X de alta intensidad y tratadas posteriormente a 300 °C. Estos sistemas se analizan en el marco del desarrollo de microfabricación de dispositivos mediante litografía de rayos X para consolidar los óxidos mesoporosos y materiales nanocompuestos obtenidos por sol-gel. En este sentido, las propiedades mecánicas se estudian para entender el efecto de las variables mencionadas (porosidad, inclusión de NPs, irradiación con RX y tratamientos térmicos adicionales) en la integridad de estos sistemas a la hora de minimizar la cantidad de defectos, preservar las NPs en la estructura y generar dispositivos robustos utilizando litografía con RX.

4.3.3.1 Caracterización estructural

En primer lugar, la buena calidad óptica de las películas obtenidas luego de la irradiación con rayos X de alta intensidad, tanto para muestras densas como porosas, con y sin NPs de Ag, se puede apreciar en la **Figura 4.34**.

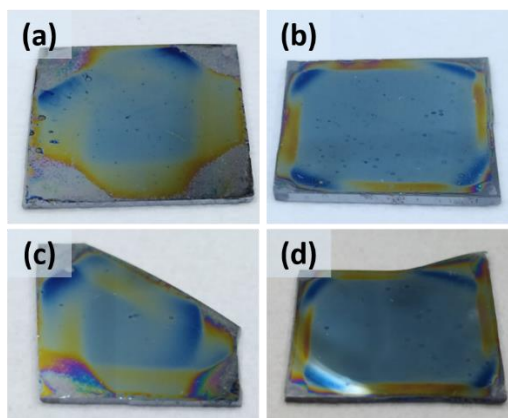


Figura 4.34 Imágenes fotográficas de las muestras sin TT sobre Si: **(a)** TNM, **(b)** TB, **(c)** TNM-Ag y **(d)** TB-Ag. Todas las muestras tienen un tamaño de aproximadamente 25 mm x 25 mm.

En la **Figura 4.35** se observan las imágenes de MO para TB en la que se aprecian líneas (panel **b**) que se generan como consecuencia de la técnica de fabricación (spin coating). Además, se observan algunas imperfecciones generadas posiblemente por impurezas en el sustrato o en las soluciones, que no afectan la calidad óptica.

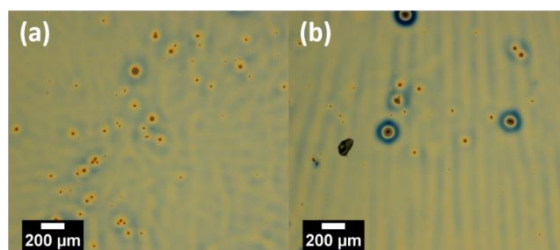


Figura 4.35 Imágenes MO de la muestra TB sobre Si en **(a)** el centro de la muestra y **(b)** la periferia.

Por su parte, en la **Figura 4.36** se observan las imágenes de MO para TB-Ag en la que se observa la buena calidad óptica y nuevamente se aprecian líneas (panel **b**) que se generan como consecuencia de la técnica de deposición.

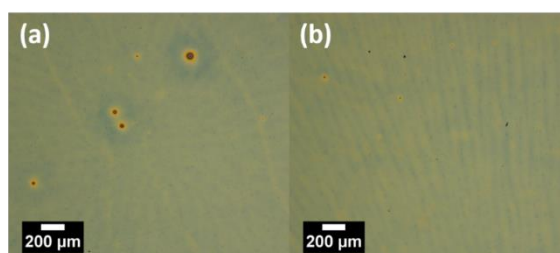


Figura 4.36 Imágenes de MO de la muestra TB-Ag sobre Si en **(a)** el centro de la muestra y **(b)** la periferia.

En la **Figura 4.37** se presentan los reflectogramas para las muestras irradiadas, a partir de los cuales se determinó la porosidad. En esta figuras se evidencia que no hay corrimientos significativos en los ángulos críticos entre baja y alta HR (ver **Tabla 4.11**), lo cual implica que la porosidad accesible es nula o indetectable, tanto para las muestras sin surfactante como para las sintetizadas utilizando Brij 58 como molde de los poros. Esta ausencia de una P accesible en films moldeados con Brij luego de la irradiación ha sido observada en estudios realizados en el grupo de trabajo sistemas de base SiO_2 con el mismo surfactante, en los cuales fue necesario realizar un TT adicional a 300 °C para interconectar los poros, eliminar los residuos de surfactante previamente degradado por los radicales libres generados y, de esta manera, obtener mesoporosidad accesible [14]. Al analizar los θ_c a baja HR, se observa que éstos son menores para el caso de TB y TB-Ag en comparación con las muestras densas, lo cual puede estar relacionado con la presencia de surfactante o restos del mismo en el interior de la mesoestructura. Por su parte, al comparar las muestras sin y con NPs de Ag, no se observan variaciones significativas con el agregado de la Ag.

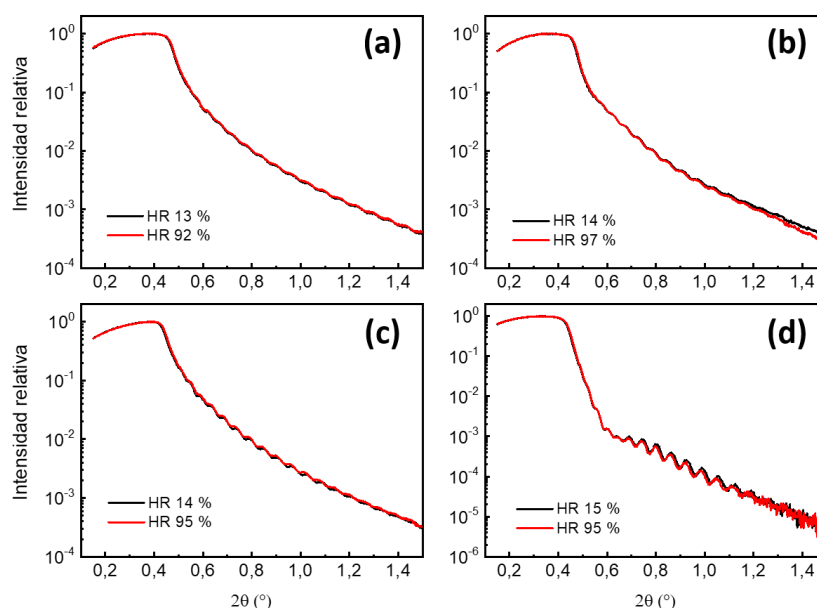


Figura 4.37 Reflectogramas de las muestras antes del tratamiento térmico: **(a)** TNM, **(b)** TNM-Ag, **(c)** TB y **(d)** TB-Ag.

Además, se determinó un valor de P_{oc} de aproximadamente el 20% para TB, al compararla con una muestra de TNM tratada a 350 °C con una densidad de 3,2 g/cm³, lo cual puede estar relacionado con la mesoestructura no abierta aún (poros no interconectados), que contiene el surfactante, además de la microporosidad de las muestras [17]. Cabe destacar que la solo fue calculada para TB (y TB-TT) dado que debe conocerse la composición química de forma precisa luego de la síntesis y consolidación de las películas, lo cual no fue estudiado en esta tesis para las muestras con Ag.

Los reflectogramas de la **Figura 4.37** presentan batidos a partir de los cuales se pudieron obtener los espesores de las películas, cuyos valores están detallados en la **Tabla 4.11**. Estos espesores serán comparados con los espesores obtenidos luego del TT, para determinar el grado de contracción de las películas, si existiera.

Muestra	θ_c (°)		P (%)	Espesor (nm)
	Baja HR	Alta HR		
TNM	0,238	0,239	2	120
TNM-Ag	0,236	0,238	4	126
TB	0,225	0,227	4	130
TB-Ag	0,219	0,222	6	126

Tabla 4.11 Ángulos críticos (θ_c) a baja y alta HR, porosidad accesible (P) y espesor para muestras sin TT y limpieza con etanol absoluto. El error en la determinación de las porosidades y de los espesores es de un 10%. Espesores determinados con el software Xpert Reflectivity.

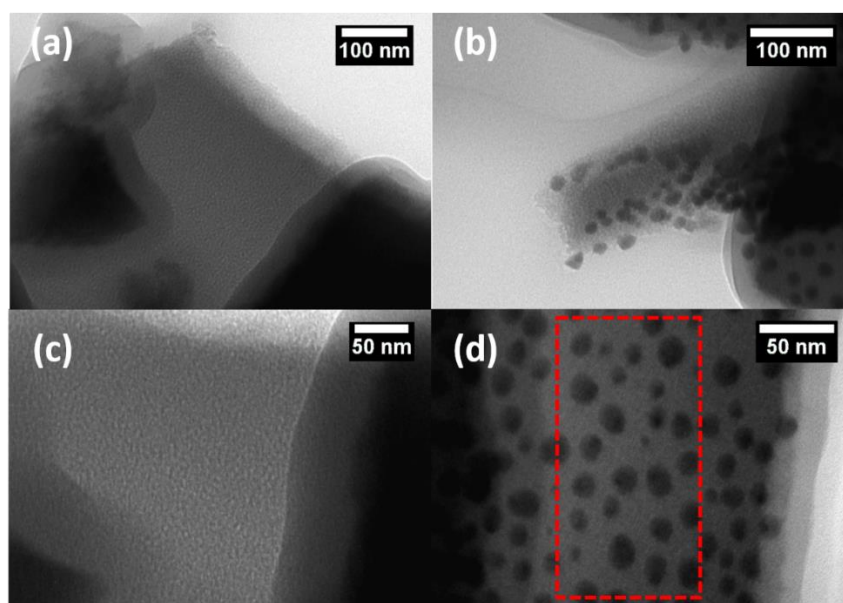


Figura 4.38 Micrografías de MET de las muestras TB ((a) y (c)), y TB-Ag ((b) y (d)). En líneas punteadas rojas se marca una zona con una fracción de NPs de Ag 0,276 y un diámetro de NPs de 14 ± 2 nm (analizada con AQUAMI).

Además, en estos reflectogramas (**Figura 4.37**) no se evidenció un pico de Bragg relacionado a un arreglo poroso ordenado. Esto se confirma con la **Figura 4.38**, en la cual se presentan imágenes de MET de las muestras TB y TB-Ag. En dicha figura no se observa un arreglo de poros ordenados para ningún caso. En los paneles (a) y (c) (correspondientes a TB) se observan los arreglos de surfactante (y/o sus residuos) como las zonas más claras y las paredes del óxido como las zonas más oscuras. En estas imágenes se puede apreciar un material libre de defectos,

al menos no detectables por MET. En los paneles **(b)** y **(d)** (TB-Ag) se observa una estructura de poros similar a la de TB y se suman zonas oscuras que se pueden identificar como las NPs de Ag, cuyo diámetro es de 14 ± 2 nm, y su fracción (medida como el área ocupada) es de 0,276. Luego de tener las muestras caracterizadas después de la irradiación, se aplicó el TT adicional durante 2 horas a 300 °C y se realizó nuevamente la caracterización estructural de las muestras. A esta T se espera tener un óxido consolidado sin la cristalización de la fase anatasa [48]. En la **Figura 4.39** se observan fotografías de las muestras sometidas a dicho tratamiento y limpiadas con aire comprimido. En líneas generales, luego del TT las muestras conservan la calidad, sin observarse fisuras o imperfecciones a simple vista.

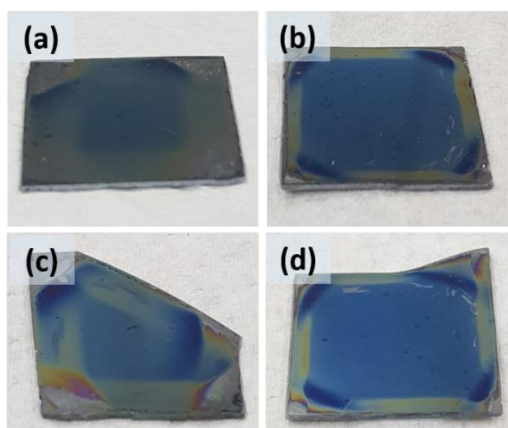


Figura 4.39 Imágenes fotográficas de las mismas muestras de la **Figura 4.34** luego del TT a 300 °C durante 2 horas y limpiadas con aire comprimido. **(a)** TNM-TT, **(b)** TB-TT, **(c)** TNM-Ag-TT y **(d)** TB-Ag-TT. Todas las muestras tienen un tamaño de aproximadamente 25 mm x 25 mm.

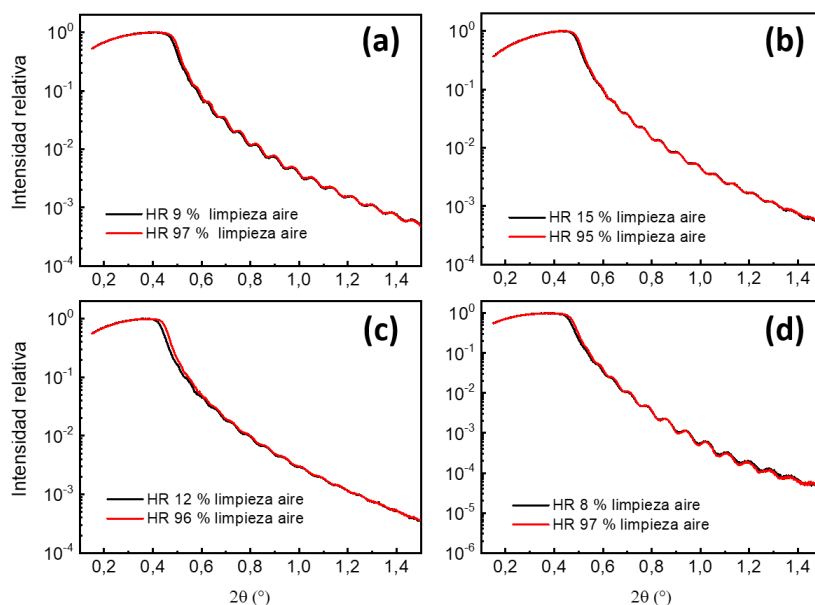


Figura 4.40 Reflectogramas de las muestras después del tratamiento térmico y con limpieza con aire comprimido: **(a)** TNM-TT, **(b)** TNM-Ag-TT, **(c)** TB-TT y **(d)** TB-Ag-TT.

En la **Tabla 4.12** se presentan las porosidades y espesores medidos a partir de los reflectogramas de la **Figura 4.40**, para las muestras luego del TT y limpieza con aire comprimido. Se observa una contracción del espesor de entre 20 y 30% luego del TT. Esta variación indica la falta de

consolidación de la estructura de la titania para esta dosis de irradiación. En todos los casos aumenta la porosidad accesible y, en el caso de la película TB, disminuye además la porosidad ocluida (P_{oc}) a un valor de 7%. Estos cambios en la porosidad accesible están relacionados con el incremento en la interconexión entre los poros debido a la contracción del espesor.

Muestra	θ_c (°)		P (%)	Espesor (nm)
	Baja HR	Alta HR		
TNM-TT	0,247	0,252	11	96
TNM-Ag-TT	0,253	0,256	6	96
TB-TT	0,224	0,232	16	99
TB-Ag-TT	0,236	0,242	11	91

Tabla 4.12 Ángulos críticos (θ_c) a baja y alta HR, porosidad accesible (P) y espesor para muestras con TT y limpieza con aire comprimido. El error en la determinación de las porosidades y los espesores es de un 10%. Espesores determinados con el software Xpert Reflectivity.

Por otra parte, no se observaron cambios apreciables en el aspecto macroscópico de las películas al sumergirlas 10 segundos en etanol absoluto para realizar la limpieza luego del tratamiento térmico (ver **Figura 4.41**).

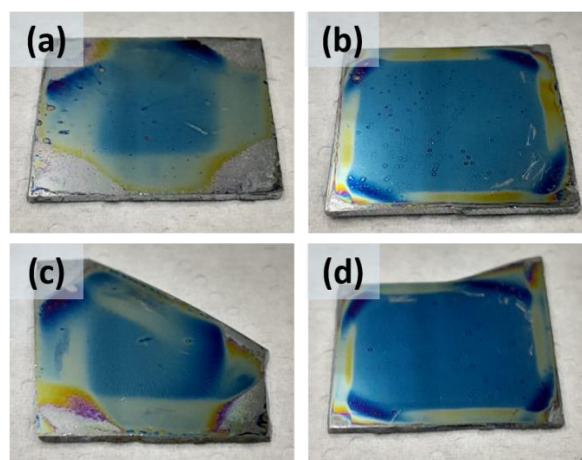


Figura 4.41 Imágenes fotográficas de las mismas muestras de la **Figura 4.39** luego del TT a 300 °C durante 2 horas y con limpieza con etanol absoluto. (a) TNM-TT, (b) TB-TT, (c) TNM-Ag-TT y (d) TB-Ag-TT. Todas las muestras tienen un tamaño de aproximadamente 25 mm x 25 mm.

En la **Figura 4.42** se presentan imágenes de MEB de la vista superior de la muestra TB-Ag-TT. En esta figura se puede observar que luego del TT se conserva la forma y una distribución continua de las NPs en la película, con pocas zonas en las cuales se produjo una aglomeración de las NPs de mayor tamaño. A su vez, se presenta una fracción de área ocupada por las NPs de 0,193, cercana a los valores esperados para esa composición. Finalmente, se conserva la forma y aproximadamente el diámetro de las partículas luego del TT (16 ± 7 nm).

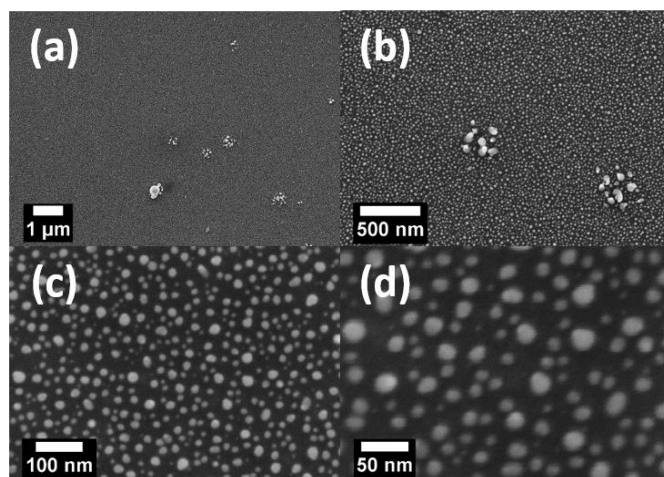


Figura 4.42 Imágenes de MEB de la vista superior para la muestra TB-Ag-TT para diferentes magnificaciones. Se utilizó la imagen del panel (d) para obtener la fracción de NPs de Ag (0,193) y un diámetro de NPs de 16 ± 7 nm (analizado con AQUAMI).

A partir de mediciones de DRX no fue posible identificar la fase anatasa del TiO_2 , cuyo pico principal se encuentra en $25,33^\circ 2\theta$, correspondiente a la familia de planos {101} [77-80]. Esto concuerda con lo reportado en bibliografía para sistemas similares, en los cuales se requiere un TT de al menos 350°C para la obtención nanocristales de anatasa a partir de películas mesoporosas obtenidas por el método sol-gel y autoensamblado de surfactantes F127 sobre sustrato de silicio [79] y Brij 58 sobre vidrio [48].

Por otro lado, al medir las películas con Ag por DRX con incidencia rasante, se obtuvo una señal débil de difracción en $38^\circ 2\theta$, correspondiente a la difracción de los planos cristalinos (111) de Ag. Esto se correlaciona con la presencia de NPs de Ag en las películas, como fue observado por medio de imágenes MET y MEB.

4.3.3.2 Caracterización mecánica

4.3.3.2.1 Nanoindentación

En primer lugar, en la **Figura 4.43** se presentan los valores de E y H obtenidos tanto para muestras solo con irradiación como para muestras con irradiación y luego TT, para ensayos hasta profundidad máxima (h_m). En todos los casos se observa el aumento de E y H con la profundidad máxima hacia valores similares al sustrato de Si ($E=170\text{-}180$ GPa y $H=10\text{-}12$ GPa) [49]. Así, es evidente el efecto del sustrato sobre los valores de E y H, dados los bajos espesores de estas muestras. A su vez, se observa que en las muestras irradiadas sin TT, la muestra densa con NPs de Ag (TNM-Ag) posee mayor E y H, seguida de la muestra densa (TNM), y la muestra mesoestructurada con NPs (TB-Ag), siendo la muestra mesoestructurada sin NPs la de menor E y H. Es decir, antes del TT, se evidencia el rol reforzante de las NPs de Ag. Esta tendencia se consolida para las muestras con TT, siendo más evidentes las diferencias en el caso de H.

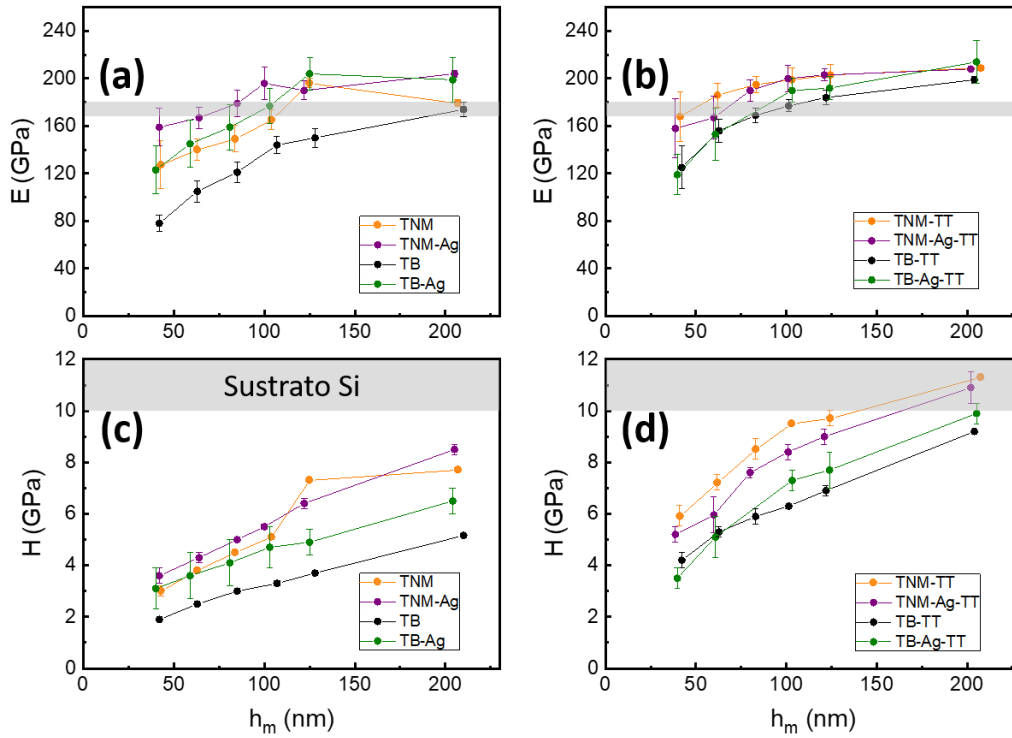


Figura 4.43 E en función de h_m para las muestras irradiadas (a) antes y (b) después del tratamiento térmico. H en función de h_m para las muestras irradiadas (c) antes y (d) después del tratamiento térmico. En gris aparece sombreado el rango de valores de E y H para el sustrato de Si.

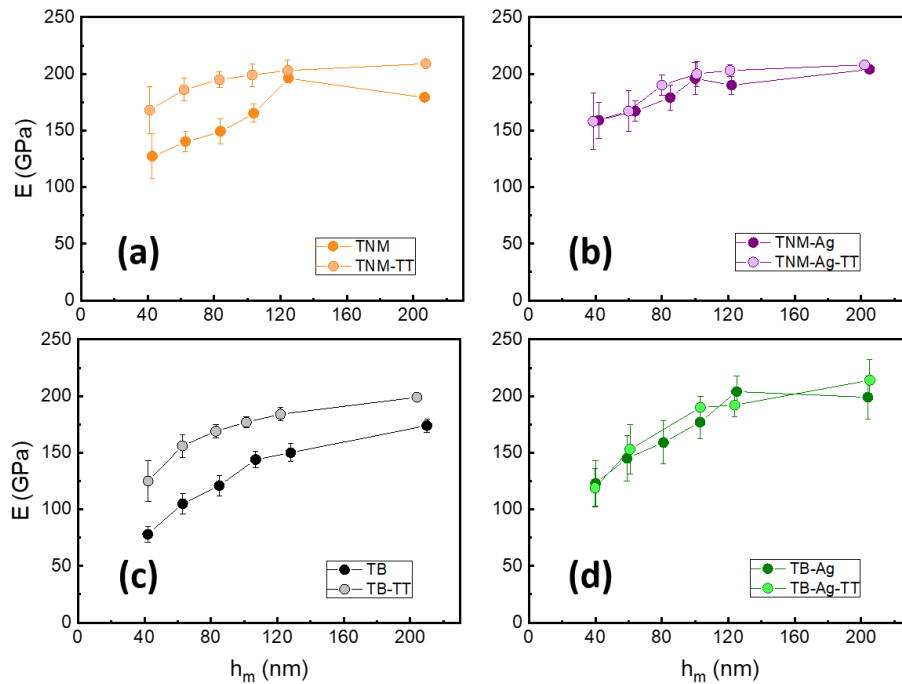


Figura 4.44 E en función de h_m para las muestras irradiadas, antes y después del tratamiento térmico y con limpieza con etanol absoluto: (a) TNM, (b) TNM-Ag, (c) TB y (d) TB-Ag. h_m es la profundidad máxima del ensayo.

En la **Figura 4.44** se presentan las curvas de E en función de la profundidad indentada obtenidas a partir de los ensayos hasta profundidad máxima para todas las muestras irradiadas, antes y

después del TT a 300 °C. Estos gráficos permiten observar las tendencias por tipo de muestra, antes y después del TT. Respecto al módulo, en las muestras sin NPs se evidencia un cambio mayor con el TT que en el caso de muestras con NPs, lo cual puede estar relacionado con el mayor grado de consolidación que experimentan las muestras sin NPs al ser tratadas.

Para ensayos hasta profundidad máxima (ver **Figura 4.45**), se observa que en todos los casos H aumenta con el TT, lo cual puede estar relacionado con la consolidación de la estructura del óxido.

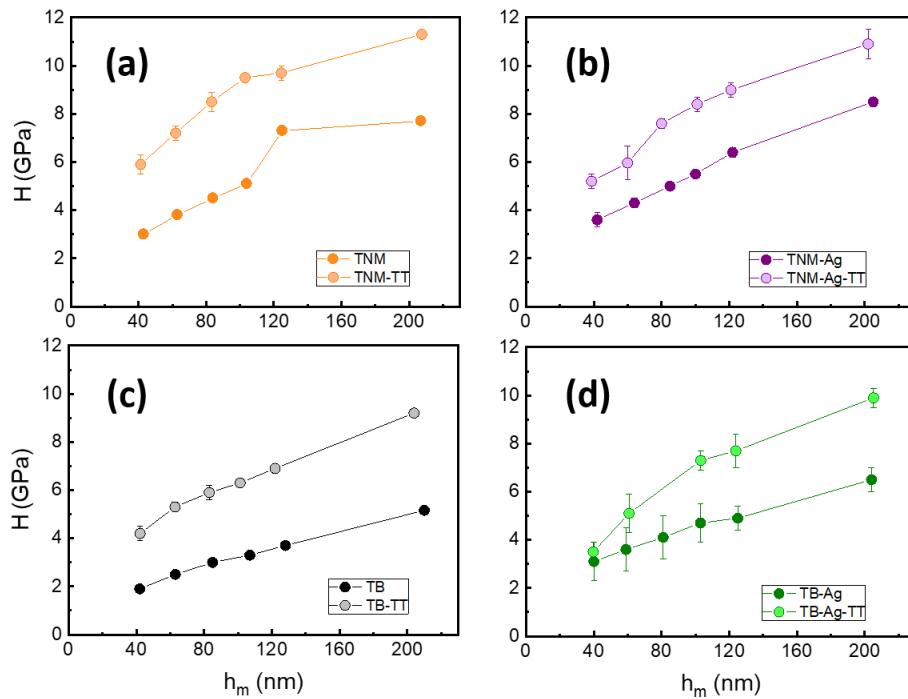


Figura 4.45 H en función de h_m para las muestras antes y después del tratamiento térmico y con limpieza con etanol absoluto: (a) TNM, (b) TNM-Ag, (c) TB y (d) TB-Ag. h_m es la profundidad máxima del ensayo.

A continuación se realiza un análisis más detallado para los valores de E y H obtenidos en ensayos hasta carga máxima, por extrapolación a espesor cero (ver **Figura 4.46**). En este punto se debe destacar que no es posible obtener conclusiones de las mediciones individuales debido al error en las mismas, pero se pueden obtener conclusiones de las tendencias de las diferentes mediciones para una misma muestra medida a diferentes profundidades, y comparar esas tendencias para otras muestras, tal como fue realizado anteriormente.

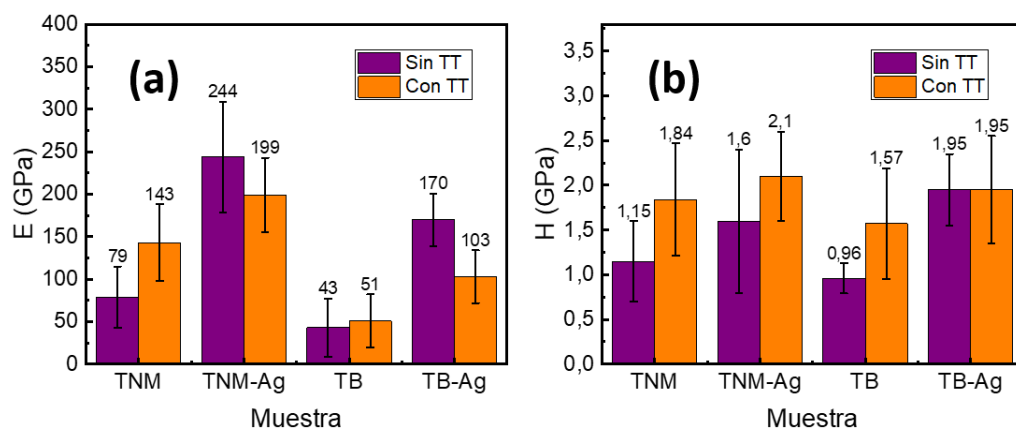


Figura 4.46 (a) E y (b) H obtenidos por extrapolación de las curvas hasta carga máxima para cada muestra antes y después del TT.

Al comparar las diferentes muestras antes del TT, se observa que E para TNM es mayor que para TB debido a la mesoestructura compuesta por surfactante y/o sus residuos luego de la irradiación. Dado que el E de un polímero o compuesto orgánico suele ser menor al de un óxido, la incorporación de una fracción de este tipo de materiales implica tener una menor sección resistente de pared de óxido al compararlo con TNM. Esto mismo sucede al comparar TNM-Ag y TB-Ag. En el caso de TNM-Ag, su E es mayor que el E para TNM dado que el primero es un material compuesto con NPs de Ag (lo mismo ocurre con TB y TB-Ag). Es decir, las NPs de Ag actúan como un refuerzo en la nanoestructura. En este sentido, se ha observado que el agregado de un refuerzo nanoparticulado a películas densas obtenidas por sol-gel es la mejor opción para mejorar las propiedades mecánicas (dureza y tenacidad a la fractura), si la aplicación específica impide la utilización de un tratamiento térmico [59]. En particular, para el caso de NPs de Ag (tamaños entre 3 y 50 nm), este comportamiento como reforzante mecánico ha sido observado en pinturas, en las cuales las NPs de Ag se encuentran embebidas por los restantes componentes de las partículas de pintura de tamaños en el rango 90-1200 nm, generando una mejora en la resistencia a la abrasión de los recubrimientos realizados con estas formulaciones [81].

El efecto del TT sobre E es notorio en el caso de TNM, lo cual se relaciona con la consolidación adicional del óxido con la temperatura. En el caso de TNM-Ag, por el contrario, E no presenta variación con el TT. Por otra parte, para TB, los valores después del TT aumentan levemente, lo cual puede deberse a una conjunción de dos cosas: la primera es la presencia del surfactante (y/o residuos del mismo) antes del TT, y la segunda es la consolidación a 300 °C pero la generación de una mayor porosidad accesible, reemplazando las moléculas orgánicas que generaban un compuesto óxido-surfactante antes del TT por poros. En el caso de TB-Ag, no se observan variaciones significativas de E con el TT, de manera similar a lo observado en TNM-Ag. Es decir, las NPs de Ag tienen un rol importante en la consolidación de estas nanoestructuras, tal como confirmaron las tendencias discutidas en ensayos hasta profundidad máxima.

Se destacan los altos valores de dureza obtenidos incluso antes del TT, lo cual puede estar relacionado con una baja densidad de defectos superficiales para este tipo de muestras obtenidas por irradiación. Este hecho puede deberse a la menor contracción que sufren estas capas desde la síntesis hasta al consolidación con los RX, a diferencia de lo obtenido sin irradiar y tratando térmicamente películas similares [13, 14]. Al comparar las diferentes muestras antes del TT, se observa que H para TNM es similar que para TB debido a la mesoestructura compuesta por surfactante y/o sus residuos luego de la irradiación de TB. Esto podría indicar que el polímero responde plásticamente de forma similar a la titania consolidada por rayos X. Teniendo en cuenta las tendencias generales, esto mismo sucede al comparar TNM-Ag y TB-Ag. La dureza para TNM-Ag es mayor que para TNM dado que es un material compuesto con NPs de Ag, evidenciándose nuevamente el rol reforzante de la plata; lo mismo ocurre con TB y TB-Ag. Por otro lado, el TT genera un aumento en H para todos los casos, salvo para TB-Ag, cuya dureza se mantiene constante. Así, la dureza se ve incrementada principalmente por la consolidación de las paredes del óxido con el tratamiento a 300 °C.

Por último, los valores de H/E antes y después del TT para TNM son 0,015 y 0,013, para TNM-Ag son 0,007 y 0,011, para TB son 0,022 y 0,031, y para TB-Ag son 0,011 y 0,019, respectivamente. En general, la resistencia al desgaste se mantiene o mejora levemente para todos casos con el TT, lo cual está relacionado con la consolidación adicional de las paredes del óxido.

4.3.3.2.2 Rayado

La adhesión al sustrato y la resistencia al rayado en sistemas soportados son de gran importancia para las aplicaciones. Así, en la **Figura 4.47** se presentan imágenes de MO de rayas hasta 5 mN para todas las muestras irradiadas antes y después del TT. En todos los casos se observa una buena adhesión al sustrato, sin fallas catastróficas, como previamente ha sido reportado para sistemas de SiO₂ mesoporoso (moldeado con P123) con NPs de Ag [82].

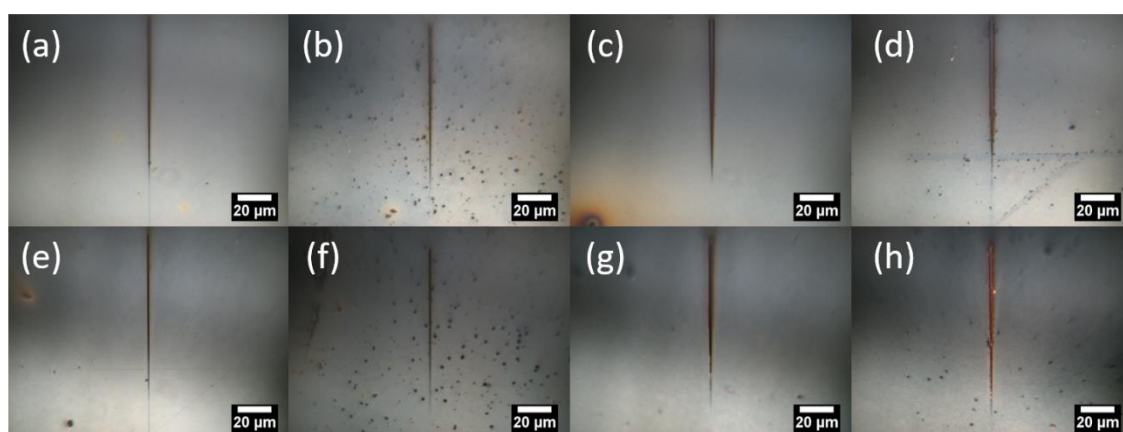


Figura 4.47 Rayas hasta 5 mN para muestras antes del TT: (a) TNM, (b) TNM-Ag, (c) TB y (d) TB-Ag y después (e) TNM-TT, (f) TNM-Ag-TT, (g) TB-TT y (h) TB-Ag-TT.

Con el objetivo de estudiar la respuesta al rayado con una menor influencia del sustrato, se realizaron rayas hasta 2 mN de carga máxima. En la **Figura 4.48** se presentan los resultados de

estos rayados para las muestras TB y TB-Ag, tanto antes como después del TT. Para ambas muestras, las profundidades máximas alcanzadas antes del TT son mayores que luego del TT. Esto da cuenta de la mayor capacidad de deformar plásticamente antes del TT, lo cual es indicativo de una menor H. Adicionalmente, se observa para la muestra TB-Ag un mayor grado de irregularidad en las curvas existiendo saltos, que sin poder ser considerados fracturas, son apreciables.

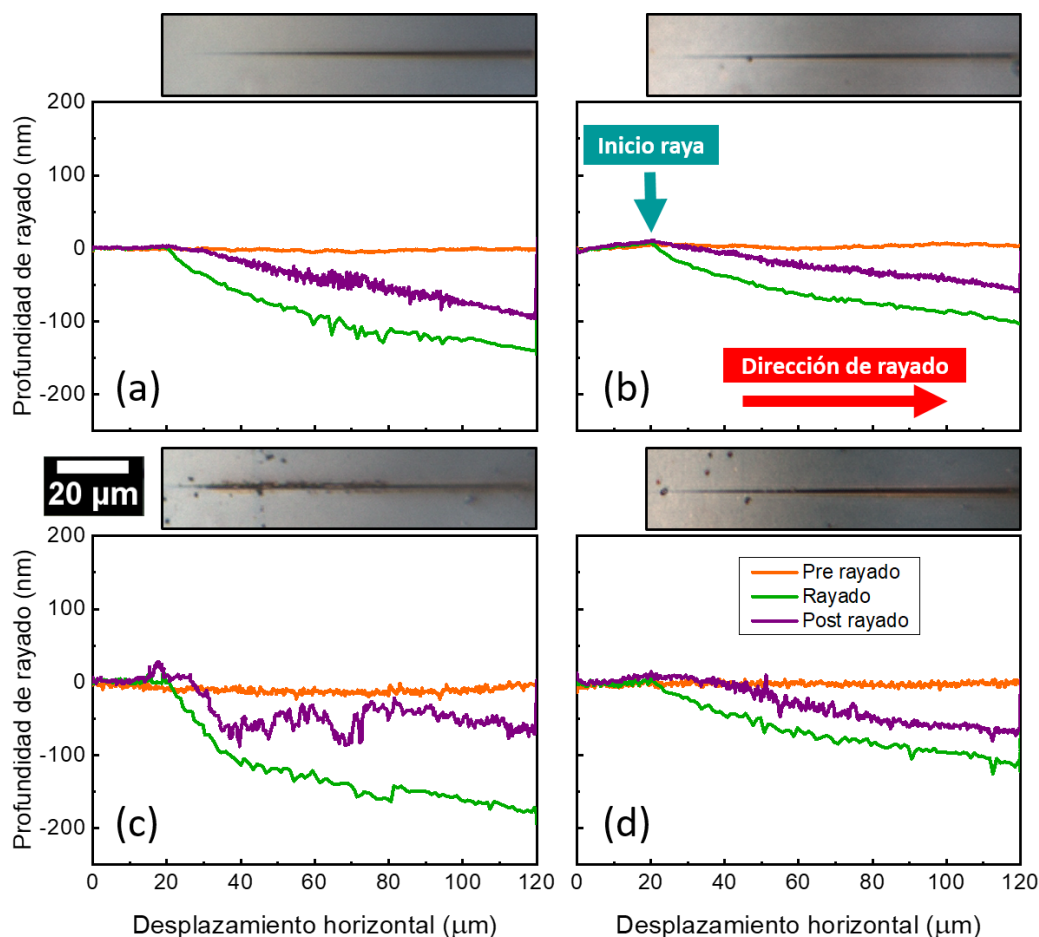


Figura 4.48 Curvas de pre rayado, rayado y post rayado correspondientes a ensayos hasta 2 mN sobre la muestras: TB (a) antes y (b) después del TT; TB-Ag (c) antes y (d) después del TT.

Lo anterior tiene su correlato si analizamos la profundidad alcanzada a una carga de 0,5 mN (ver **Figura 4.49**). Antes del TT, el agregado de NPs de Ag genera un aumento de esta profundidad, es decir, genera una mayor deformación plástica (disminución de H). Se observa que en todos los casos, la profundidad disminuye con el TT: es decir, aumenta la dureza. Estos valores son similares para todas las muestras luego del TT.

Por último, si se compara la deformación plástica a 0,5 mN para las muestras antes del TT se observa que es mayor para TB y TB-Ag, mientras que el agregado de NPs no deteriora el comportamiento de la muestra densa y lo mejora en la muestra mesoporosa (**Figura 4.49**). Esto puede ser atribuido a la componente plástica que incorpora la mesoestructura con los compuestos orgánicos en su interior [75]. A su vez, esto va en el sentido de la mejora reportada

en la tenacidad a la fractura con la incorporación de NPs de ZrO_2 en películas basadas en SiO_2 obtenido por sol-gel [59].

Sin embargo, luego del TT la capacidad de deformar plásticamente se mantiene para las muestras TNM y TB-Ag. El comportamiento frente al rayado es complejo, existiendo gran cantidad de parámetros tanto intrínsecos como extrínsecos que pueden afectar las mediciones, como por ejemplo, el espesor de las películas y la presencia de defectos superficiales. Así, desde el punto de vista de las aplicaciones, el sistema que presenta una mayor capacidad de deformarse plásticamente es TB-Ag, lo cual abre un abanico de posibilidades dada la funcionalidad de estos sistemas: los poros permiten la difusión de materia en su interior y la plata puede modificar las propiedades funcionales del sistema.

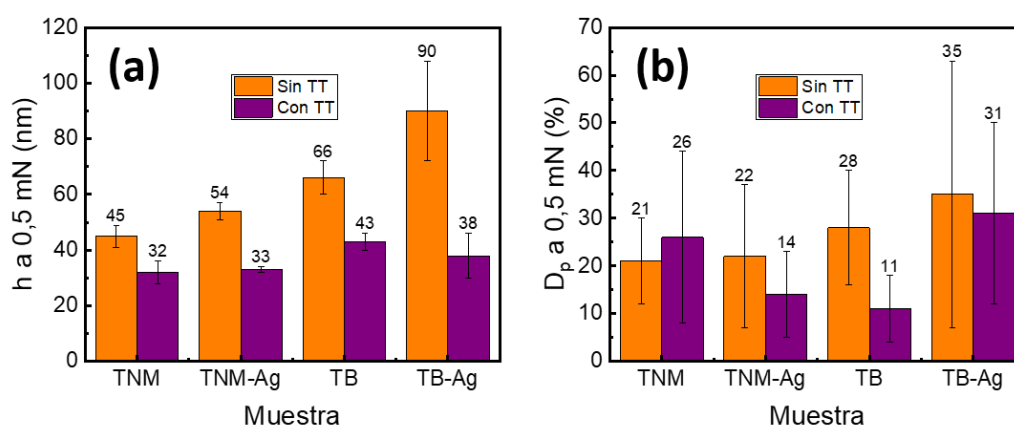


Figura 4.49 (a) Profundidad a 0,5 mN (h a 0,5 mN) y **(b)** deformación plástica a 0,5 mN (D_p a 0,5 mN) obtenidas de ensayos de rayado hasta 5 mN para las muestras antes y después del TT.

4.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó el estudio de la relación entre los parámetros estructurales y las propiedades mecánicas de tres familias de materiales con diferentes composiciones, porosidades, arreglos porosos e historia de procesamiento.

Los primeros materiales estudiados fueron películas de SiO_2 mesoporoso con porosidad controlada entre 4 y 35%, dada por la relación molar entre el surfactante (Brij 58) y el precursor del SiO_2 (TEOS). Se determinó que todas las muestras poseen porosidad accesible y orden poroso. Además, fue posible obtener los espesores, entre 100 y 400 nm, necesarios para los cálculos de propiedades mecánicas.

Se observó que la tendencia general es que al aumentar la porosidad disminuye tanto E como H . Además, se observa un umbral a partir del cual disminuye el valor de H/E , alrededor del 20% de porosidad. Así, la fabricación de películas de SB con P hasta 20% nos asegura películas con un dado nivel de resistencia al desgaste, que se ve deteriorada para P mayores. También se observó que al aumentar el número de capas disminuye el error de las medidas de NI, dado el incremento

de espesor total, lo cual permite aumentar la profundidad de penetración del indentador y disminuir la influencia del sustrato.

Adicionalmente, ha quedado demostrado que el incremento de la porosidad mejora la resistencia al rayado, ya que con el aumento de P aumentan tanto la carga crítica para la delaminación y/o fractura como el porcentaje de deformación plástica. Además, se ha visto que las muestras de menor P fallan a través de la película (fracturan), mientras que las de mayor P delaminan (se desprenden del sustrato).

Lo anterior permite elegir la P para el sistema SB tal que las propiedades mecánicas del material, ampliamente utilizado como bloque de construcción de dispositivos (por ejemplo sensores), sean las mejores posibles para resistir la manipulación, el desgaste, etc. Así, en este caso, los estudios mecánicos resultan una herramienta valiosa para el diseño de los dispositivos.

La segunda familia de materiales abordados en este capítulo comprende películas de óxidos mesoporosos, tanto puros (SiO_2 y TiO_2) como mixtos (Si-Zr) e híbridos (TiO_2 con grupos funcionales vinilo), moldeados con F127 y sometidos a ensayos de disolución durante 8 horas en agua a 40 °C. Se determinó que las películas poseen porosidad accesible al agua y un orden poroso que se conserva tras los ensayos de inmersión en agua. Además, se observó una mesoestructura consolidada y con cierta rigidez en todos los casos, dado que no presentan modificaciones al introducir agua en la estructura durante las mediciones de RRX a alta HR. Asimismo, fue posible obtener los espesores de estas películas antes del ensayo de disolución, lo cual se dificultó luego, probablemente debido al aumento de la rugosidad de las películas tras el ensayo. Respecto a las variaciones de P después del ensayo de disolución, estas solo fueron apreciables en la muestra híbrida, lo cual podría estar relacionado con la disolución del Si, como se ha reportado previamente para sistemas similares.

También se pudo cuantificar que, después de 8 horas del ensayo de disolución, los valores de E se ven afectados. Para las muestras de SF, los valores de E disminuyen ligeramente, posiblemente debido a un pequeño aumento en la porosidad. Por su parte, para las películas de TSVF y SZF, los valores de E aumentan. Este incremento es consistente con el aumento en la fracción de la fase con un valor de E más alto (titania o circonia, respectivamente). Además, la contribución de P en el aumento de los valores de E no es clara. En el caso de H, los cambios observados no son significativos. Es decir, el ensayo de disolución no deteriora esta propiedad después de 8 horas de inmersión. Por otro lado, el comportamiento frente al rayado no se vio afectado por el ensayo de disolución, lo que indica que, después de la inmersión, todas las muestras conservan su resistencia al rayado y su capacidad de deformarse plásticamente.

Finalmente, aunque se ha reportado evidencia de la disolución tanto de SF como de TSVF, esto no tiene un efecto significativo en la integridad mecánica de los sistemas estudiados: el ensayo de disolución durante 8 horas en agua a 40 °C no favorece la fragilización o falla catastrófica de ninguno de los sistemas. Esto significa que, tras ser expuestos a ambientes con agua en estas condiciones, estos materiales no pierden de manera apreciable su resistencia mecánica. Dicha resistencia los posiciona como candidatos robustos para ser utilizados en dispositivos de

sensado y catálisis en medios acuosos, aunque si se los somete a medios diferentes, deberá estudiarse su respuesta mecánica en esas condiciones.

La última familia de materiales estudiados en este capítulo está compuesta por películas de TiO_2 irradiadas y tratadas térmicamente, tanto densas como porosas (con y sin NPs de Ag). Se observó que la superficie está libre de fisuras, tanto antes como después del TT. Además, se determinó una porosidad accesible menor o igual al 6% antes del TT en las muestras mesoporosas irradiadas. Luego del TT, la porosidad aumentó y se observó una contracción del film y de la estructura porosa, relacionada con consolidación adicional del óxido y las tensiones térmicas producidas durante el TT. La mesoestructura fue observada antes de realizar el tratamiento térmico, y además se visualizó una distribución uniforme de NPs de Ag. Esta distribución de NPs de Ag se conserva luego del TT, observándose aglomerados de NPs en muy pocas zonas. Esto indica que el TT no afecta de manera significativa la morfología, tamaño y distribución de NPs en la película, la cual las protege como se buscaba.

El estudio de la respuesta elástica permitió determinar que las NPs de Ag actúan como un refuerzo en la nanoestructura. En cuanto al efecto del TT sobre los valores de E, es complejo y probablemente está influenciado tanto por la consolidación de las paredes del óxido, como por la evolución de la P debido a la interconexión de los poros y a la presencia de NPs. De manera similar, para H se ha observado el papel reforzante de las NPs y la mejora producida por la consolidación con el TT luego de la irradiación, así como también la competencia de este refuerzo con la disminución de H que puede generar el aumento de la porosidad. Asimismo, se ha observado que, en general, la resistencia al desgaste se mantiene o mejora levemente en todos los casos con el TT, lo cual puede estar relacionado con la consolidación de las paredes del óxido.

El agregado de NPs de Ag y la P no deterioran el comportamiento frente al rayado de las muestras irradiadas y resultan beneficiosos para el comportamiento frente al rayado después del TT, si se toma como parámetro la deformación plástica obtenida en los ensayos de rayado. Esto evidencia la complejidad del comportamiento frente al rayado, ya que existe una gran cantidad de parámetros, tanto intrínsecos como extrínsecos, que pueden afectar las mediciones. En conclusión, el sistema TB-Ag posee una mayor capacidad de deformarse plásticamente. Esto, sumado a la funcionalidad de este tipo de películas, posiciona a este sistema como un muy buen candidato para aplicaciones donde se necesita difusión de material a través de los poros y alguna propiedad funcional destacada (antimicrobiana, electrónica, catalítica, etc.) dada por las NPs de Ag.

Por último, en la **Figura 4.50** se comparan la resistencia al desgaste (medida mediante el factor H/E) junto con la dureza para las muestras SB con diferente porosidad y para las muestras consolidadas con rayos X de alta intensidad (con y sin TT) estudiadas en este capítulo. En primer lugar se destaca la alta H que poseen las muestras irradiadas (con y sin TT), lo cual está relacionado con una baja densidad de defectos en estos materiales, dada por el procedimiento

de fabricación y la menor contracción que sufren tanto antes como después del TT. En este caso, la irradiación con una dosis relativamente alta consolida el óxido al menos parcialmente, por lo cual, la contracción con el TT es significativamente menor que si no hubieran sido irradiadas [43]. Un fenómeno similar, pero utilizando dosis menores, se ha observado en sistemas SB irradiados [17].

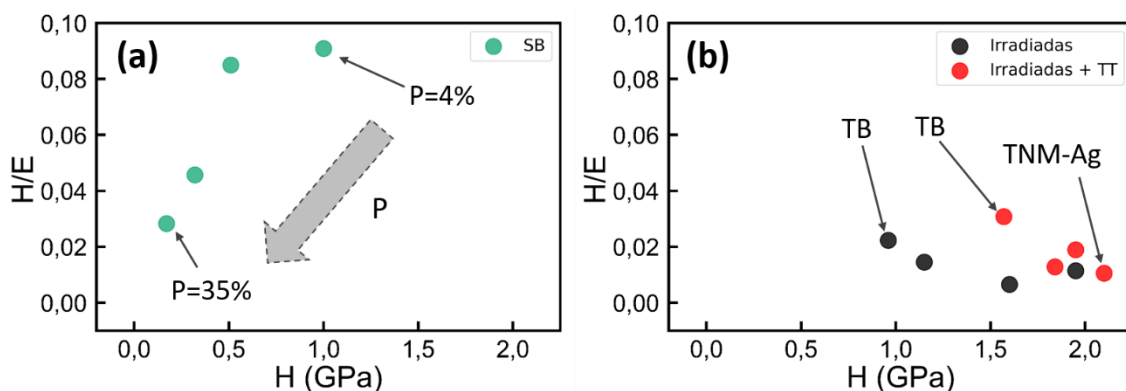


Figura 4.50 Valores de H/E en función de H para las muestras SB (a) y consolidadas con rayos X de alta intensidad (irradiadas e irradiadas + TT) (b) estudiadas en este capítulo.

Por otro lado, las muestras de SB de baja porosidad son las que mayor resistencia al desgaste poseen entre todas las estudiadas en este capítulo. Si se buscara aplicar en un dispositivo, por ejemplo, la familia de materiales obtenidos por irradiación con rayos X, sería necesario mejorar su desempeño en cuanto al desgaste, lo cual está directamente relacionado con la durabilidad de los componentes contruidos con estos materiales. Para esto es necesario estudiar en detalle los mecanismos de consolidación por rayos X y luego por tratamiento térmico, para encontrar una relación de compromiso entre la P y la resistencia al desgaste buscada.

4.5 Bibliografía

1. Brinker, C., *Evaporation-Induced Self-Assembly: Functional Nanostructures Made Easy*. MRS Bulletin, 1999. **29**: p. 631-640.
2. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., et al., *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature, 1992. **359**(6397): p. 710-712.
3. Fuertes, M.C., *Materiales funcionales multiescala basados en películas de óxidos mesoporosos*, in Instituto Sabato. 2009, Universidad Nacional de San Martín.
4. Ramallo, J.I., *Evaluación de la integridad estructural de dispositivos multicapa formados por películas de óxidos porosos*, in Instituto Sabato. 2019, Universidad Nacional de San Martín.
5. Morrone, J., Ramallo, J.I., Boissière, C., et al., *Effect of Aqueous Media over Stability and Optical Performance of Mesoporous 1D Photonic Crystals*. Chemistry of Materials, 2023. **35**(21): p. 8897-8908.
6. Soler-Illia, G.J.D.A.A., Sanchez, C., Lebeau, B., et al., *Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures*. Chemical Reviews, 2002. **102**(11): p. 4093-4138.

7. Pierre, A.C., *Introduction to Sol-Gel Processing*. 2 ed. 2020: Springer Cham.
8. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., *Sol-Gel Science*. 1990, San Diego: Academic Press.
9. Mammeri, F., Le Bourhis, E., Rozes, L., et al., *Mechanical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**.
10. Soler-Illia, G., Angelomé, P., Fuertes, M., et al., *Mesoporous hybrid and nanocomposite thin films. A sol-gel toolbox to create nanoconfined systems with localized chemical properties*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011. **57**: p. 299-312.
11. Ramallo, J.I., *Síntesis y caracterización estructural y mecánica de recubrimientos porosos para protección de dispositivos ópticos*, in *Instituto Sabato*. 2018, Universidad Nacional de San Martín.
12. Innocenzi, P., Malfatti, L., Kidchob, T., et al., *Densification of sol-gel silica thin films induced by hard X-rays generated by synchrotron radiation*. Journal of synchrotron radiation, 2011. **18**: p. 280-6.
13. Innocenzi, P., Malfatti, L., and Falcaro, P., *Hard X-rays meet soft matter: When bottom-up and top-down get along well*. Soft Matter, 2012. **8**: p. 3722-3729.
14. Steinberg, P.Y., Lionello, D.F., Medone Acosta, D.E., et al., *Structural and Mechanical Properties of Silica Mesoporous Films Synthesized Using Deep X-Rays: Implications in the Construction of Devices*. Frontiers in Materials, 2021. **8**.
15. Malfatti, L., Falcaro, P., Marmioli, B., et al., *Nanocomposite mesoporous ordered films for lab-on-chip intrinsic surface enhanced Raman scattering detection*. Nanoscale, 2011. **3**(9): p. 3760-3766.
16. Malfatti, L., Marongiu, D., Costacurta, S., et al., *Writing Self-Assembled Mesostructured Films with In situ Formation of Gold Nanoparticles*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(6): p. 2132-2137.
17. Medone Acosta, D., *Estudio de propiedades estructurales y eléctricas de films delgados de óxidos mesoporosos obtenidos por irradiación con rayos X de alta intensidad*, in *Instituto Sabato*. 2019, Universidad Nacional de San Martín.
18. Ogawa, M., *Formation of Novel Oriented Transparent Films of Layered Silica-Surfactant Nanocomposites*. Journal of the American Chemical Society, 1994. **116**(17): p. 7941-7942.
19. Lu, Y., Ganguli, R., Drewien, C.A., et al., *Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating*. Nature, 1997. **389**(6649): p. 364-368.
20. Innocenzi, P., *Mesoporous ordered films via self-assembly: trends and perspectives*. Chemical Science, 2022. **13**(45): p. 13264-13279.
21. Clarke, L., Y.-M. Wei, A. De La Vega Navarro, A. Garg, A.N. Hahmann, S. Khennas, I.M.L. Azevedo, A. Löschel, A.K. Singh, L. Steg, G. Strbac, K. Wada, *Energy Systems*, in *IPCC, 2022: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2022, Cambridge University Press.
22. Kim, K.W., Park, B., Kim, J., et al., *Recent progress in block copolymer soft-template-assisted synthesis of versatile mesoporous materials for energy storage systems*. Journal of Materials Chemistry A, 2023. **11**(14): p. 7358-7386.
23. Vensaus, P., Mendioroz, L., Herrera, F., et al., *CoPi-Modified Mesoporous Titania Photoelectrodes for Water Splitting: Why Less Is More*. ACS Applied Engineering Materials, 2024. **2**.
24. Grozdov, D. and Zinicovscaia, I., *Mesoporous Materials for Metal-Laden Wastewater Treatment*. Materials, 2023. **16**(17).
25. Zhang, P., He, M., Teng, W., et al., *Ordered mesoporous materials for water pollution treatment: Adsorption and catalysis*. Green Energy and Environment, 2023.

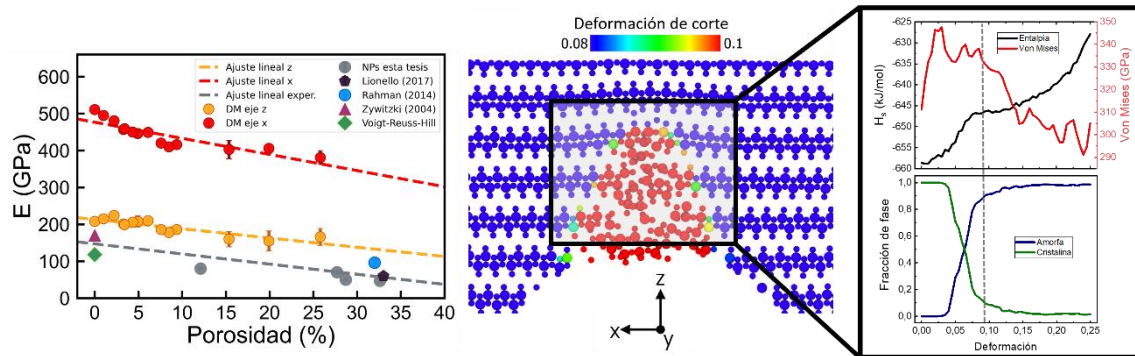
26. Makowski, P., Deschanel, X., Grandjean, A., *et al.*, *Mesoporous materials in the field of nuclear industry: applications and perspectives*. New Journal of Chemistry, 2012. **36**(3): p. 531-541.
27. Abdala, N.L., Esmann, M., Fuertes, M.C., *et al.*, *Mesoporous Thin Films for Acoustic Devices in the Gigahertz Range*. The Journal of Physical Chemistry C, 2020. **124**(31): p. 17165-17171.
28. Cardozo de Oliveira, E.R., Xiang, C., Esmann, M., *et al.*, *Probing gigahertz coherent acoustic phonons in TiO₂ mesoporous thin films*. Photoacoustics, 2023. **30**: p. 100472.
29. Cardozo de Oliveira, E., Vensaus, P., Soler-Illia, G., *et al.*, *Design of cost-effective environment-responsive nanoacoustic devices based on mesoporous thin films*. Optical Materials Express, 2023. **13**.
30. López-Álvarez, M., López-Puente, V., Rodríguez-Valencia, C., *et al.*, *Osteogenic effects of simvastatin-loaded mesoporous titania thin films*. Biomedical Materials, 2018. **13**(2): p. 025017.
31. Escobar, A., Muzzio, N., Coy, E., *et al.*, *Antibacterial Mesoporous Titania Films with Embedded Gentamicin and Surface Modified with Bone Morphogenetic Protein 2 to Promote Osseointegration in Bone Implants*. Advanced Materials Interfaces, 2019. **6**(9): p. 1801648.
32. Escobar, A., Muzzio, N.E., Martínez-Villacorta, Á.M., *et al.*, *Mesoporous titania coatings with carboxylated pores for complexation and slow delivery of strontium for osteogenic induction*. Applied Surface Science, 2020. **510**: p. 145172.
33. Fuertes, M., Lopez-Alcaraz, F., Marchi, M., *et al.*, *Photonic Crystals from Ordered Mesoporous Thin-Film Functional Building Blocks*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**: p. 1247-1254.
34. Auguie, B., Fuertes, M.C., Angelomé, P.C., *et al.*, *Tamm Plasmon Resonance in Mesoporous Multilayers: Toward a Sensing Application*. ACS Photonics, 2014. **1**(9): p. 775-780.
35. Morrone, J., Ramallo, J.I., Lionello, D.F., *et al.*, *Incorporation of porous protective layers as a strategy to improve mechanical stability of Tamm plasmon based detectors*. Materials Advances, 2021. **2**(8): p. 2719-2729.
36. Gazoni, R.M., Bellino, M.G., Cecilia Fuertes, M., *et al.*, *Designed nanoparticle–mesoporous multilayer nanocomposites as tunable plasmonic–photonic architectures for electromagnetic field enhancement*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. **5**(14): p. 3445-3455.
37. Zalduendo, M.M., Langer, J., Giner-Casares, J.J., *et al.*, *Au Nanoparticles–Mesoporous TiO₂ Thin Films Composites as SERS Sensors: A Systematic Performance Analysis*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(24): p. 13095-13105.
38. Steinberg, P.Y., Zalduendo, M.M., Giménez, G., *et al.*, *TiO₂ mesoporous thin film architecture as a tool to control Au nanoparticles growth and sensing capabilities*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019. **21**(20): p. 10347-10356.
39. Coneo Rodríguez, R., Troiani, H., Moya, S.E., *et al.*, *Bimetallic Ag-Au Nanoparticles Inside Mesoporous Titania Thin Films: Synthesis by Photoreduction and Galvanic Replacement, and Catalytic Activity*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020. **2020**(6): p. 568-574.
40. Lionello, D.F., Ramallo, J.I., Soler-Illia, G.J.A.A., *et al.*, *Mechanical properties of ordered mesoporous oxides thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022. **101**(1): p. 114-139.
41. Fan, H., Hartshorn, C., Buchheit, T., *et al.*, *Modulus–density scaling behaviour and framework architecture of nanoporous self-assembled silicas*. Nature Materials, 2007. **6**(6): p. 418-423.

42. Ha, T.-J., Park, H.-H., Kang, E.S., *et al.*, *Variations in mechanical and thermal properties of mesoporous alumina thin films due to porosity and ordered pore structure*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010. **345**(1): p. 120-124.
43. Lionello, D.F., *Estudio de las propiedades mecánicas y tribológicas de materiales nanoestructurados*, in *Instituto Sabato*. 2018, Universidad Nacional de San Martín.
44. Vanstreels, K., Wu, C., Gonzalez, M., *et al.*, *Effect of Pore Structure of Nanometer Scale Porous Films on the Measured Elastic Modulus*. Langmuir, 2013. **29**(38): p. 12025-12035.
45. Boggiano, H.D., Ramallo, J.I., Nan, L., *et al.*, *Optical Readout of the Mechanical Properties of Silica Mesoporous Thin Films Using Plasmonic Nanoantennas*. ACS Photonics, 2023. **10**(11): p. 3998-4005.
46. Vanstreels, K., Wu, C., Verdonck, P., *et al.*, *Intrinsic effect of porosity on mechanical and fracture properties of nanoporous ultralow-k dielectrics*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(12): p. 123109.
47. Roberts, A.P. and Garboczi, E.J., *Elastic Properties of Model Porous Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(12): p. 3041-3048.
48. Lionello, D.F., Steinberg, P.Y., Zalduendo, M.M., *et al.*, *Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(40): p. 22576-22586.
49. Anthony, F.-C., *Nanoindentation*. Vol. 18. 2011: Springer.
50. Yaghoubi, H., Taghavinia, N., and Alamdari, E., *Nanomechanical Properties of TiO2 Granular Thin Films*. ACS applied materials & interfaces, 2010. **2**: p. 2629-36.
51. Lancelle-Beltran, E., Prené, P., Boscher, C., *et al.*, *Nanostructured Hybrid Solar Cells Based on Self-Assembled Mesoporous Titania Thin Films*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(26): p. 6152-6156.
52. Li, R., Boudot, M., Boissière, C., *et al.*, *Suppressing Structural Colors of Photocatalytic Optical Coatings on Glass: The Critical Role of SiO2*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**(16): p. 14093-14102.
53. Bass, J.D., Grosso, D., Boissiere, C., *et al.*, *Stability of Mesoporous Oxide and Mixed Metal Oxide Materials under Biologically Relevant Conditions*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(17): p. 4349-4356.
54. Alberti, S., Steinberg, P.Y., Giménez, G., *et al.*, *Chemical Stability of Mesoporous Oxide Thin Film Electrodes under Electrochemical Cycling: from Dissolution to Stabilization*. Langmuir, 2019. **35**(19): p. 6279-6287.
55. Kessman, A.J., DeFusco, E.E., Hoover, A.W., *et al.*, *Structural, mechanical, and tribological properties of fluorinated mesoporous silica films: Effect of functional moiety and surfactant template concentrations*. Thin Solid Films, 2012. **520**(11): p. 3896-3903.
56. Reid, B., Mane, I., Ahmed, F., *et al.*, *Enhanced mechanical stability and scratch resistance of mesoporous aluminosilicate thin films*. Microporous and Mesoporous Materials, 2022. **345**: p. 112246.
57. Giménez, G., Ybarra, G., and Soler-Illia, G.J.A.A., *Preparation of mesoporous silica thin films at low temperature: a comparison of mild structure consolidation and template extraction procedures*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020. **96**(2): p. 287-296.
58. Fontecave, T., Sanchez, C., Azaïs, T., *et al.*, *Chemical Modification As a Versatile Tool for Tuning Stability of Silica Based Mesoporous Carriers in Biologically Relevant Conditions*. Chemistry of Materials, 2012. **24**: p. 4326-4336.
59. Mercier, D., Nicolay, A., Boudiba, A., *et al.*, *Mechanical properties and decohesion of sol-gel coatings on metallic and glass substrates*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020. **93**.
60. van der Lee, A., *Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment, and applications*. Solid State Sciences, 2000. **2**(2): p. 257-278.

61. Chen, S., Liu, L., and Wang, T., *Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating–substrate combinations*. Surface and Coatings Technology, 2005. **191**(1): p. 25-32.
62. Rahman, T., Liu, R., Ortel, E., *et al.*, *Mechanical behavior of mesoporous titania thin films*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(24): p. 241902.
63. Hay, J. and Crawford, B., *Measuring substrate-independent modulus of thin films*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(6): p. 727-738.
64. Williford, R.E., Li, X.S., Addleman, R.S., *et al.*, *Mechanical stability of templated mesoporous silica thin films*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **85**(3): p. 260-266.
65. Song, L., Feng, D., Campbell, C.G., *et al.*, *Robust conductive mesoporous carbon-silica composite films with highly ordered and oriented orthorhombic structures from triblock-copolymer template co-assembly*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(9): p. 1691-1701.
66. Jung, S.-B. and Park, H.-H., *Concentration-dependent mesostructure of surfactant-templated mesoporous silica thin film*. Thin Solid Films, 2006. **494**(1): p. 320-324.
67. Oberle, T.L., *Wear of Metals*. JOM, 1951. **3**(6): p. 438-439.
68. Leyland, A. and Matthews, A., *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*. Wear, 2000. **246**(1): p. 1-11.
69. Pana, I., Vitelaru, C., Kiss, A., *et al.*, *Design, fabrication and characterization of TiO₂-SiO₂ multilayer with tailored color glazing for thermal solar collectors*. Materials & Design, 2017.
70. Lionello, D.F., Ramallo, J., Caro, M., *et al.*, *Mechanical properties of Al₂O₃-functionalized nanoporous gold foams under irradiation*. Journal of materials research, 2021. **36**(10): p. 2001-2009.
71. Tomastik, J. and Ctvrtlik, R., *Nanoscratch test — A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings*. EPJ Web of Conferences, 2013. **48**: p. 00027.
72. Pan, Q., Shen, J., Wang, X.D., *et al.*, *Study on Hexagonal Mesoporous Silica Film for Antireflective Coating*. Key Engineering Materials, 2012. **509**: p. 74-81.
73. Dourdain, S. and Gibaud, A., *On the capillary condensation of water in mesoporous silica films measured by x-ray reflectivity*. Applied Physics Letters, 2005. **87**: p. 223105-223105.
74. Ramallo, J.I., Morrone, J., Lionello, D.F., *et al.*, *Mechanical properties and structural integrity of devices based on sol–gel mesoporous oxides thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022. **102**(1): p. 185-196.
75. Vanstreels, K., Krishtab, M., Garcia Gonzalez, L., *et al.*, *Impact of organic linking and terminal groups on the mechanical properties of self-assembly based low-k dielectrics*. Applied Physics Letters, 2017. **111**(16): p. 161906.
76. Garcia-Heras, M., Romero, M., and Villegas, M.A., *Indentation properties of ZrO₂-SiO₂ coatings on glass substrates*. Materials Research Bulletin, 2003. **38**: p. 1635-1644.
77. Howard, C.J., Sabine, T.M., and Dickson, F., *Structural and thermal parameters for rutile and anatase*. Acta Crystallographica Section B, 1991. **47**(4): p. 462-468.
78. Zywitzki, O., Modes, T., Sahm, H., *et al.*, *Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2004. **180-181**: p. 538-543.
79. Innocenzi, P., Malfatti, L., Kidchob, T., *et al.*, *Correlative Analysis of the Crystallization of Sol–Gel Dense and Mesoporous Anatase Titania Films*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(51): p. 22385-22391.

80. Ijadpanah-Saravy, H., Safari, M., Khodadadi-Darban, A., *et al.*, *Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Cyanide in Wastewater*. Analytical Letters, 2014. **47**(10): p. 1772-1782.
81. Asafa, T., Odediji, R., Salaudeen, T., *et al.*, *Physico-mechanical properties of emulsion paint embedded with silver nanoparticles*. Bulletin of Materials Science, 2021. **44**.
82. Wang, K. and He, J., *One-Pot Fabrication of Antireflective/Antibacterial Dual-Function Ag NP-Containing Mesoporous Silica Thin Films*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018. **10**(13): p. 11189-11196.

Capítulo 5: Simulaciones de titania densa y porosa



De los astros a lo nano

“Entonces, debemos considerar el estado actual del universo como el efecto de su estado anterior y la causa del estado que le seguirá. Supongamos por un instante una inteligencia capaz de comprender todas las fuerzas que animan la naturaleza y la situación respectiva de los seres que la componen, una inteligencia suficientemente vasta como para analizar estos datos. Tal inteligencia abarcaría en una misma fórmula los movimientos de los cuerpos más grandes del universo y los del átomo más ligero; para ella, nada sería incierto y el futuro, al igual que el pasado, estaría presente ante sus ojos” [1].

Resumen

Actualmente, resulta poco claro qué mecanismos están involucrados durante de la deformación de anatasa nanoporosa. En este capítulo se explora la respuesta mecánica de este óxido durante deformación homogénea usando simulaciones de dinámica molecular con potenciales reactivos (ReaxFF). Se estudiaron 14 muestras virtuales con varias porosidades y radios de poro, que fueron sometidas a carga uniaxial a lo largo de dos direcciones de alta simetría. Se encontró que el módulo elástico y la tensión de fluencia decrecen con el aumento de la porosidad, en muy buen acuerdo con resultados experimentales tanto reportados en bibliografía como obtenidos durante la presente tesis para películas basadas en nanopartículas de anatasa. A su vez, un hallazgo muy importante es la amorfización de la estructura mediada por deformación plástica, lo cual es consistente con experimentos previos que analizaron plasticidad bajo compresión hidrostática.

5.1 Introducción

5.1.1 Breve desarrollo histórico

El problema de N cuerpos se originó en la dinámica del sistema solar, siendo el problema general irresoluble analíticamente para tres o más cuerpos. Luego del establecimiento de la naturaleza atómica de la materia, con la aparición de la mecánica cuántica para describir el mundo microscópico, la situación se tornó más complicada dada la dificultad para definir adecuadamente las partículas que constituyen la materia con posiciones y velocidades precisas. Sin embargo, la mecánica clásica permite (y permitió) avanzar en el conocimiento de la materia, con lo cual el problema clásico de N cuerpos es central para entender la materia a nivel microscópico [2]. De la resolución numérica de este tipo de problemas es de lo que se encarga la DM, la cual es la herramienta central que utilizaremos en el capítulo 5 para entender los mecanismos de deformación en sistemas nanoporosos.

La DM tiene sus orígenes en el atomismo de la antigüedad. Los fundamentos teóricos en los que se basa no son mucho más que las leyes del movimiento de Newton. Este problema, el de los cuerpos múltiples, fue ya pensado por Laplace a fines del siglo XVIII [1]. Así, esto sumado a los avances en computación, permitieron el desarrollo de la DM [2]. El primer trabajo que reportó una simulación de DM similar a cómo se la entiende hoy, se publicó en el año 1957, e investigó el diagrama de fases de un sistema de esferas rígidas, interactuando solamente con fuerzas de contacto, en particular las regiones de fases sólida y líquida [3]. En 1960 fue publicado el primer ejemplo utilizando un potencial continuo y un método de integración numérica de diferencias finitas con el fin de estudiar la creación de defectos inducidos por radiación [3]. Luego, en 1964, se publicó un trabajo estudiando propiedades del Ar líquido utilizando el potencial Lennard-Jones en un sistema de 864 átomos [3]. Otro importante hito se dio en 1967, año en el cual se publicaron cálculos del diagrama de fases del Ar utilizando el potencial de Lennard-Jones y se computaron funciones de correlación para evaluar las teorías del estado líquido. Además, en ese trabajo se introdujo el algoritmo de integración de Verlet.

Desde estos estudios pioneros hasta la actualidad, se ha incrementado significativamente la cantidad de átomos por sistema que es posible estudiar, además de mejorar tanto la precisión de los potenciales como la capacidad de cómputo disponible [4].

Actualmente, las aplicaciones de DM en la ciencia y tecnología de materiales son muy diversas y numerosas. Por ello, la siguiente enumeración no pretende ser exhaustiva, sino mostrar un mínimo recorte de las potencialidades de esta metodología en dicho campo. Entre estas aplicaciones se encuentran el estudio de nanopartículas metálicas y su procesamiento [5], la nucleación de cristales desde soluciones [6], y la estructura y dinámica de polímeros con modelos de grano grueso [7]. Además, recientemente se han estudiado, mediante DM, las características de composición y estructura de hidrogeles entrecruzados física y químicamente, enfocándose en las funcionalidades como propiedades mecánicas, rendimiento en la transferencia de calor, propiedades higroscópicas y aplicaciones fotocatalíticas necesarias en el

proceso de conversión de energía [8]. Otro ejemplo emergente, es el estudio de aleaciones de alta entropía, tanto sus propiedades mecánicas [9] como su resistencia a la irradiación [10]. Recientemente, se han estudiado los cambios topológicos y mecanismos de deformación del Ta nanoporoso bajo compresión [11].

Un ejemplo notable, es la reciente utilización de potenciales reactivos, es decir, que permiten ruptura y creación de enlaces químicos (ReaxFF) para situaciones muy variadas, incluyendo el desarrollo de materiales 2D [12] y para el estudio de los efectos de la compresión por choque en materiales con aplicación en energía. En particular, fue estudiada una muestra de 20 millones de átomos de un cristal de hexanitrostilbeno (HNS) con poros distribuidos aleatoriamente para representar una microestructura porosa realista. Las dimensiones de dicha muestra antes de la compresión eran de $0,5\ \mu\text{m} \times 0,25\ \mu\text{m} \times 3\ \text{nm}$, como se observa en la **Figura 5.1** [4, 13].

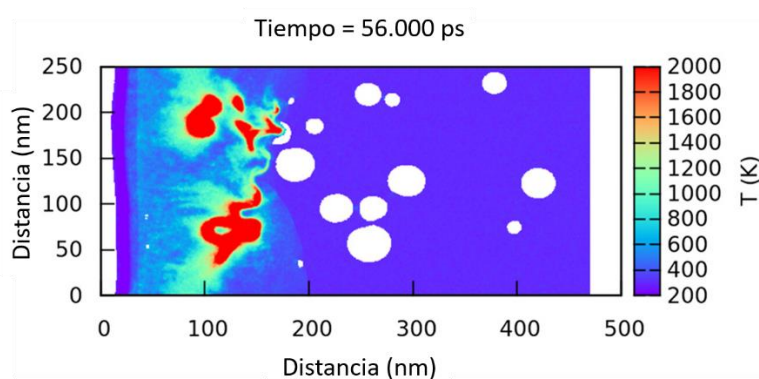


Figura 5.1 Mapa de temperatura a mitad de una simulación de 20 millones de átomos de un cristal molecular de HNS sometido a choque, que contiene una distribución aleatoria de poros utilizando el potencial interatómico reactivo ReaxFF. Las regiones rojas indican puntos calientes causados por la localización de la energía de la onda de choque alrededor de los poros colapsados. Adaptado de la referencia [4].

Además, en los últimos años ha surgido el desarrollo de potenciales de DM a través de Aprendizaje Automático para estudiar sistemas tan diversos como silicio, bromuro de vinilo, compuestos binarios de Ge-Te, difusión superficial de CO/Ni, aleaciones ternarias de Ge-Sb-Te, simulaciones de dinámicas de choques a múltiples escalas, y diversas composiciones de óxidos de metales de transición [14]. También se postula a estas nuevas metodologías para estudiar sistemas líquidos en reservorios de la industria petrolera [15] y para llevar adelante simulaciones en la nanoescala de deformación por tracción y fractura en cerámicos [16].

5.1.2 La importancia de las simulaciones computacionales

En tiempos pasados, los avances en ciencias que involucran procesos físicos se basaban en una interacción constante entre experimentos y teoría. Por un lado, los experimentos permiten, como se aborda en la presente tesis, medir sistemas y obtener resultados cualitativos y cuantitativos. Por su parte, la teoría provee de modelos acerca de esos sistemas, en general en forma de ecuaciones matemáticas. De esta forma, el modelo debe ser validado en su capacidad

de describir el comportamiento del sistema en estudio, seleccionando casos adecuados para resolver el problema. Esto en general lleva a simplificaciones, dada la complejidad de los problemas reales, por ejemplo, sistemas en la nanoescala como nanopartículas o materiales nanoporosos sujetos a condiciones como temperatura, solventes, etc. Aun así, en diversas ocasiones, estos problemas son de difícil resolución, como la fisicoquímica de defectos, superficies, clústeres de átomos, moléculas orgánicas, efectos de la temperatura, transformaciones de fases, entre otros [3].

Surge entonces la pregunta: ¿las simulaciones son teorías o experimentos? Por un lado, las simulaciones trabajan con modelos, por lo cual se tendería a decir que se trata de teoría. Por otro lado, el modo en el que son utilizadas las simulaciones se acerca mucho al de los experimentos, es decir, se realiza una “corrida” y luego se analizan los resultados en forma similar a la que se analizan experimentos físicos. Eso genera aún más incertidumbre al respecto, pero hay que tener en cuenta un factor adicional: la teoría se basa en reduccionismos. Es decir, se reduce la complejidad a sistemas cada vez más simples, hasta el punto de que estos sistemas simplificados pueden ser explicados con modelos analíticos. Sin embargo, las simulaciones permiten tener un nivel teórico más acorde al sistema sobre el cual estamos trabajando. Además, surge aquí un valor adicional para las simulaciones: no solo permiten probar modelos sino que también son una alternativa, para explorar con un mayor grado de libertad condiciones más allá de las consideradas por la teoría. Esto significa que no solo se pueden obtener descripciones más realistas y funcionar como puentes entre teoría y experimentos sino que también se puede avanzar hacia nuevos rumbos mediante esta poderosa herramienta [3].

El desarrollo de computadoras de alta velocidad, empleadas desde los años 50, permitió que emergiera un nuevo elemento entre los experimentos y las teorías: los experimentos computacionales. En estos, se utiliza un modelo teórico, pero los cálculos son realizados por medio de una computadora que sigue una prescripción o “receta”, es decir, el algoritmo cuya implementación se realiza en un lenguaje de programación dado. Es así, que los experimentos computacionales permiten incorporar un mayor grado de complejidad, con los recaudos necesarios, de forma tal que es posible estudiar sistemas más cercanos a lo real, permitiendo entender de una forma más acabada los experimentos de laboratorio. A su vez, las simulaciones o experimentos computacionales permiten probar modelos y generar una retroalimentación para mejorarlos. Esto hace cada vez más cercana la posibilidad de comparar los resultados de las simulaciones con los experimentos de laboratorio en forma directa y de esta forma comprender a nivel microscópico los mismos. Adicionalmente, se puede incluso estudiar y entender los fenómenos que se dan en condiciones inaccesibles experimentalmente como por ejemplo sistemas expuestos a altas presiones [3].

5.1.3 Generalidades y aplicaciones de la anatasa densa y porosa

La fase anatasa del TiO_2 es un material ampliamente utilizado debido a su alta estabilidad química, biocompatibilidad y bajo costo de procesamiento. En consecuencia, ha encontrado aplicaciones en diversos campos, tales como catálisis heterogénea, fotocatalisis, en celdas

solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gas, como recubrimiento protector contra la corrosión, como pigmento blanco, como recubrimiento óptico, en dispositivos eléctricos, en implantes y en forma de nanomaterial para baterías basadas en litio [17-19]. Además, se ha utilizado en la ruptura del agua para generar hidrógeno, y para el tratamiento de aire y agua contaminados [19, 20], particularmente en la degradación de compuestos orgánicos perjudiciales para el ambiente [21]. Adicionalmente, se ha estudiado la anatasa nanoporosa como material candidato para ánodos de baterías de litio [22] y más recientemente para la detección de hidrógeno [23].

Las películas de anatasa nanoporosa (ANP) han ganado popularidad debido a la posibilidad de combinar las propiedades excepcionales de la anatasa con la porosidad accesible, un espesor de película controlado con precisión y la facilidad para construir dispositivos a partir de las mismas. Debido a su porosidad y estructura cristalina bien controladas, la alta área superficial y la posibilidad de obtener films con alta estabilidad mecánica, las películas de ANP encuentran aplicaciones en fotocatalisis, dispositivos fotovoltaicos, sensores, nanoelectrodos, electrónica, administración de fármacos e implantes [24-31]. Además, se utilizan para electrodos de baterías de iones de Li [32, 33] y celdas solares de perovskita como fotoánodos de bajo costo [34-37].

Desde el punto de vista de la termodinámica, la fase rutilo del TiO_2 es más estable que la anatasa a temperatura ambiente para todas las presiones (ver **Figura 5.2**) [20]. Sin embargo, experimentalmente es posible obtener películas delgadas de anatasa mediante varias rutas sintéticas, por ejemplo, la hidrólisis a temperatura ambiente de TiCl_4 , la síntesis sol-gel a temperatura ambiente seguida de tratamiento térmico a temperaturas superiores a 300°C , la deposición química en fase vapor (CVD) y la deposición física en fase vapor (PVD) [20, 25]. Además, se pueden obtener películas de ANP mediante el recubrimiento de un sustrato con dispersiones de nanopartículas de anatasa por dip o spin coating [38].

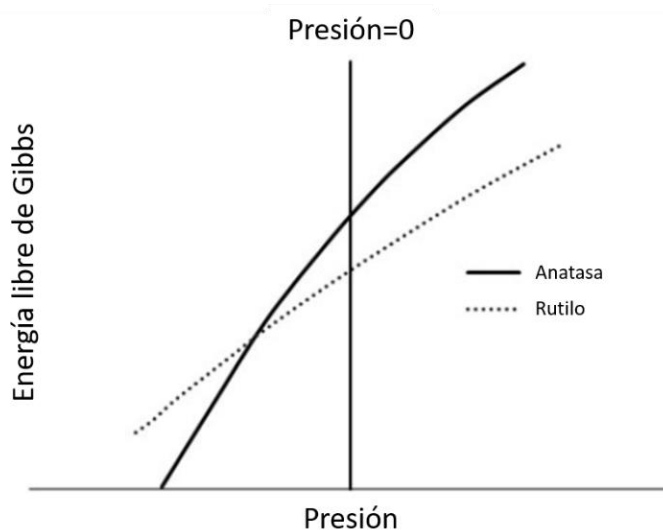


Figura 5.2 Esquema de la energía libre de Gibbs en función de la presión a temperatura ambiente para anatasa y rutilo. Adaptado de la referencia [20].

5.1.4 Propiedades mecánicas de TiO₂ denso y poroso

La estabilidad química y mecánica de la anatasa nanoporosa en las aplicaciones propuestas para este material están influenciadas por las condiciones de servicio [30, 39]. Se han hecho algunos esfuerzos para estudiar el comportamiento elástico (módulo elástico) y plástico (dureza) de películas de ANP utilizando experimentos y simulaciones. Por ejemplo, se estudiaron los bloques de construcción de cristales fotónicos obtenidos mediante el método sol-gel utilizando NI [30]. Se realizaron otros estudios aislados de las propiedades mecánicas de películas de ANP obtenidas por el método sol-gel determinados mediante NI y porosimetría elipsométrica [39, 40]. Se estudió además el efecto del sustrato y el tratamiento térmico en las propiedades mecánicas y se encontró que en estos materiales porosos, el módulo elástico (E) se ve afectado por el proceso de cristalización, que depende del sustrato y la temperatura [28]. Por otro lado, se determinaron las propiedades mecánicas para muestras con tamaños de poro entre 8 y 16 nm, porosidad en el rango 32-46%, y un tamaño de grano en el rango 20-30 nm. Los valores de E medidos se encuentran entre 60 y 100 GPa, mientras que la dureza está en el rango de 2,8-3,4 GPa [40].

La influencia del tamaño de los poros (en el rango de 1,3-5,1 nm de diámetro) y la porosidad (en el rango de 8,1-22,6%) en la estructura y propiedades mecánicas del rutilo poroso TiO₂ se estudió mediante dinámica molecular utilizando el potencial de Matsui-Akaogi. Se encontró que los valores de E eran menores que los valores del rutilo denso, disminuyendo con el tamaño de los poros y la porosidad. Además, se observó una desviación de la respuesta elástica con el aumento de la porosidad [41].

En relación a los cambios microestructurales mediados por deformación que pueden ocurrir en metales y cerámicos, se ha reportado que existen varios mecanismos a través de los cuales los materiales cristalinos sufren amorfización inducida por deformación.

Se encontró amorfización direccional por deformación mecánica tanto experimentalmente como en estudios de DM para diferentes materiales [42]. Este fenómeno se ha observado en metales a alta tasa de deformación [43] y ha sido propuesto como un mecanismo de deformación general en una amplia variedad de materiales con enlaces covalentes [44]. En particular, para la titania se ha observado la transformación de nanocristales de anatasa a la fase amorfa bajo presión. La transformación, determinada por espectroscopía Raman, fue detectada para una presión de 24 GPa [45].

En la revisión bibliográfica general sobre propiedades mecánicas de ANP hay escasos trabajos que relacionen el efecto de la porosidad y el radio de los poros en la nanoescala [40]. Además, no hay estudios experimentales ni teóricos sobre los mecanismos de deformación para estos materiales.

5.1.5 Objetivos

En este capítulo, las propiedades mecánicas de la ANP se estudiarán utilizando simulaciones de DM y ReaxFF. Se busca entender el comportamiento elástico y plástico de este óxido variando la porosidad y el radio de los poros para muestras sometidas a compresión uniaxial. Además, se compararán los resultados con experimentos de NI en películas de ANP construidas con NPs de anatasa, reportados en el Capítulo 3 de esta tesis. Esta comparación tiene como objetivo dilucidar el efecto de la porosidad y el tamaño de los poros en el comportamiento mecánico de la ANP y verificar las condiciones para las cuales se realizaron las simulaciones y cómo mejorarlas, para por ejemplo diseñar sistemas más realistas.

5.2 Metodología

Las muestras fueron construidas a partir de la celda unitaria de anatasa (ver **Figura 5.3**), descargada en formato POSCAR de la base de datos de Materials Project [46] (<https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-390/>¹). Se generaron muestras sin porosidad (densas) y con diámetros de poro entre 1 y 13 nm, con porosidades en el rango del 1-26% (ver **Tabla 5.1** para la descripción y nomenclatura de las muestras). La nomenclatura utilizada será la siguiente: (N, r_p), siendo N el tamaño de la caja y r_p el radio de poro. Todos los cálculos de DM con ReaxFF se realizaron utilizando LAMMPS [4] en dos clústers de computadoras: Neurus (CNEA) y Toko (UNCUYO). La selección de potenciales interatómicos se describe en la sección 5.2.2. Se utilizaron condiciones periódicas de contorno en todas las simulaciones. Para la visualización y generación de imágenes de la estructura atómica, así como para la obtención de las $g(r)$, se utilizó OVITO² (Open Visualization Tool, disponible en <https://www.ovito.org/>).

¹ Visitado por última vez el día 24 de junio de 2024.

² Copyright 2009-2022 OVITO GmbH, Alexander Stukowski y Technische Universität Darmstadt.

Muestra	Tamaño de caja (nm ³)	Diámetro de poro (nm)	P (%)
(11, 0)	11x11x11*	0	0
(2, 0,5)	2x2x2	1	4,9
(4, 0,75)	4x4x4	1,5	4,3
(4, 1)	4x4x4	2	9,4
(8, 2)	8x8x8	4	8,5
(12, 3)	12x12x12	6	7,6
(8, 1,5)	8x8x8	3	3,3
(12, 2)	12x12x12	4	2,2
(15, 3)	15x15x15	6	3,4
(15, 2)	15x15x15	4	1,0
(16, 4)	16x16x16	8	6,1
(16, 5,5)	16x16x16	11	15,1
(16, 6)	16x16x16	12	19,9
(16, 6,5)	16x16x16	13	25,8

Tabla 5.1 Tamaño de caja, diámetro de poro y porosidad (P) para todas las muestras estudiadas con DM. *Muestra densa.

5.2.1 Construcción de muestras

Para construir las muestras porosas se desarrolló un script de Python, disponible en el Anexo de esta tesis. En primer lugar, es necesario mantener la estequiometría Ti:O como 2:1. Luego, teniendo en cuenta que el TiO₂ incluye átomos cargados, se debe mantener la neutralidad eléctrica al momento de eliminar átomos para introducir porosidad. Para lograr esto, se partió en todos los casos de una caja y se eliminaron átomos del cristal para obtener un poro que luego fue relajado mediante minimización de energía y recocido térmico, dando lugar a un poro aproximadamente esférico. Algunas de las muestras obtenidas se muestran en la **Figura 5.3**.

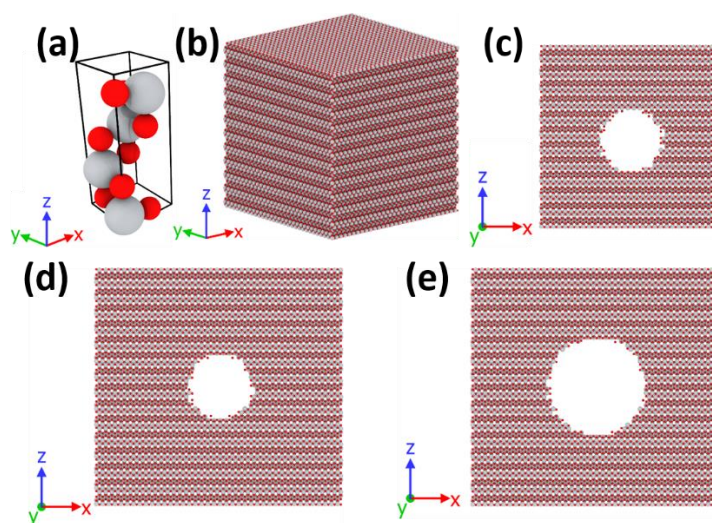


Figura 5.3 (a) Celda unitaria de la anatasa. (b) Muestra densa (11, 0) nm. (c) Muestra (12, 2) nm. (d) Muestra (15, 2) nm. (e) Muestra (15, 3) nm. Gris: átomos de titanio; rojo: átomos de oxígeno.

5.2.2 Selección y validación del potencial ReaxFF

Diversos potenciales han sido desarrollados para el dióxido de titanio [47-54], pero para obtener propiedades elásticas y plásticas confiables a partir de DM con estos potenciales, se necesita un proceso de validación. Por lo tanto, los potenciales ReaxFF reportados de las referencias [47-54] fueron estudiados en el proceso de validación. Para seleccionar el potencial más adecuado, se obtuvo el tensor de constantes elásticas para cada potencial utilizando el paquete ELASTIC de LAMMPS, y se comparó con valores de la literatura obtenidos mediante cálculos de mecánica cuántica. Se utilizó una muestra de 1500 átomos para simulaciones a 0 K.

5.2.3 Compresión uniaxial homogénea

Antes de aplicar cualquier deformación, debe realizarse la relajación de la estructura. En consecuencia, los átomos se mueven de sus posiciones de equilibrio perfectas (0 K) a nuevas posiciones de equilibrio a 300 K. En el caso de la muestra densa (11, 0) nm se utilizó una minimización, junto con un baróstato y un termostato a 300 K. Para las muestras porosas se utilizó una minimización, un proceso de recocido a 900 K, un baróstato y un termostato a 300K. En todos los casos se utilizó un tiempo de paso de 0,25 fs y se realizó la equilibración de las cargas cada 1 paso durante la relajación de la estructura y cada 10 pasos durante la deformación. La deformación uniaxial en compresión a lo largo del eje x o z se realizó con una tasa de deformación de 10^{10} 1/s manteniendo constante el número de partículas, el volumen y la energía. Debido a la alta tasa de deformación, el tamaño lateral de la caja se mantuvo constante, lo que llevó a una presión lateral no nula. Para probar la posible influencia de la velocidad de deformación, se simularon otras tasas para la muestra (8, 3) nm. Los resultados son cualitativamente similares (los detalles se discuten en el sección de resultados), por lo que se utilizó una tasa de deformación de 10^{10} /s para el análisis del comportamiento elástico y plástico de todas las muestras estudiadas en este capítulo.

5.3 Resultados

5.3.1 Selección y validación del potencial ReaxFF

Como se mencionó anteriormente, fue necesario seleccionar y validar el potencial ReaxFF. Los resultados para todos los potenciales se presentan en la **Tabla 5.2**, eligiéndose el potencial de uno de los trabajos de Kim y colaboradores [50]. Se puede observar un buen acuerdo entre los valores obtenidos por DFT de las componentes del tensor de constantes elásticas (C_{ij}) y el módulo “bulk” (B_0) y los valores obtenidos mediante simulaciones de DM. La comparación de C_{ij} y B_0 con los valores DFT del trabajo de Anderson [55] es buena, excepto para C_{12} y C_{66} , en los que se observa una discrepancia del 50%. Por su parte, la comparación con los valores reportados por De Jong [56] es buena, excepto para C_{12} . Vale la pena mencionar que, incluso con los

potenciales modernos de aprendizaje automático para simulaciones en la nanoescala de la deformación por tracción y fractura en cerámicos, hay diferencias entre las constantes elásticas teóricas y experimentales a temperatura ambiente. Por ejemplo, C_{12} difiere más del 50% entre DFT y experimentos, o entre DM y experimentos [16].

Constante elástica	DFT (GPa)					ReaxFF (GPa)				
	Albuquerque [54]	De Jong [55]	Monti [47]	Jaramillo [46]	Kim [49]	Kim [48]	Addou [50]	Huygh [51]	Hou [52]	Włodarczyk [53]
C_{11}	319	321	236	239	411	235	233	352	326	342
C_{33}	234	185	179	180	224	178	175	219	180	233
C_{12}	156	149	84	83	66	86	97	78	91	232
C_{13}	147	141	98	97	148	98	102	133	133	200
C_{44}	46	47	62	56	31	65	79	95	52	47
C_{66}	66	58	88	88	38	88	88	50	53	34
B_0	199	-	134	135	197	135	140	179	171	262

Tabla 5.2 Constantes elásticas para todos los potenciales estudiados. Se incluyen valores obtenidos por medio de mecánica cuántica (DFT) obtenidos de las referencias [55] y [56].

Por otro lado, las funciones de distribución radial de pares ($g(r)$) después de la relajación a 300 K para la muestra densa se presentan en la **Figura 5.4**. Se puede observar que las $g(r)$ para los enlaces O-O, Ti-O y Ti-Ti comparan muy bien con los datos reportados en bibliografía [57].

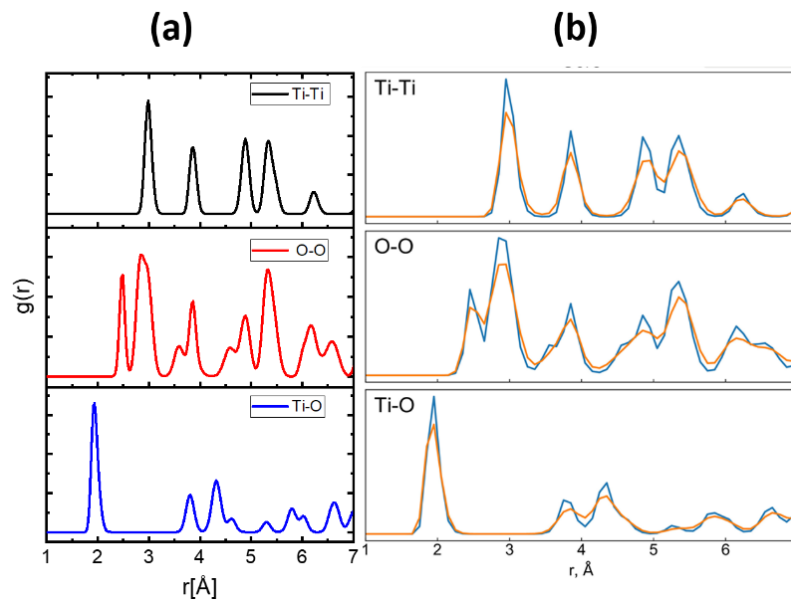


Figura 5.4 (a) Funciones de distribución radial de pares ($g(r)$) después de la relajación a 300 K para la muestra densa. La equilibración de carga se realizó cada 1 paso. **(b)** $g(r)$ en la región central de una nanopartícula de anatasa tipo núcleo-cáscara. Las curvas azul y naranja muestran las $g(r)$ en los primeros y últimos 40 ps de la simulación en atmósfera de H_2 , respectivamente. Extraído de la referencia [57].

5.3.2 Comportamiento elástico

En el caso de la deformación a lo largo del eje z para la muestra densa (11, 0) nm, se puede observar en la **Figura 5.5** que la tensión de Von Mises (σ_{VM}) tiene un régimen elástico lineal hasta aproximadamente 10% de deformación. Posteriormente, es evidente una desviación de la linealidad, con un régimen elástico no lineal antes de que comience la plasticidad. La tensión alcanza un valor máximo de σ_{VM} a una deformación de 15% y luego hay una caída de la tensión hasta una deformación de 25%. Además, en la misma figura se presentan las curvas para el caso de deformación a lo largo del eje x para la muestra densa. En este caso, la linealidad de σ_{VM} se mantiene hasta una deformación de 5%, mientras que el máximo de σ_{VM} se alcanza aproximadamente a 7% de deformación y luego cae bruscamente. Para deformaciones superiores a 10%, los valores de σ_{VM} son aproximadamente constantes en el rango de 4-7 GPa.

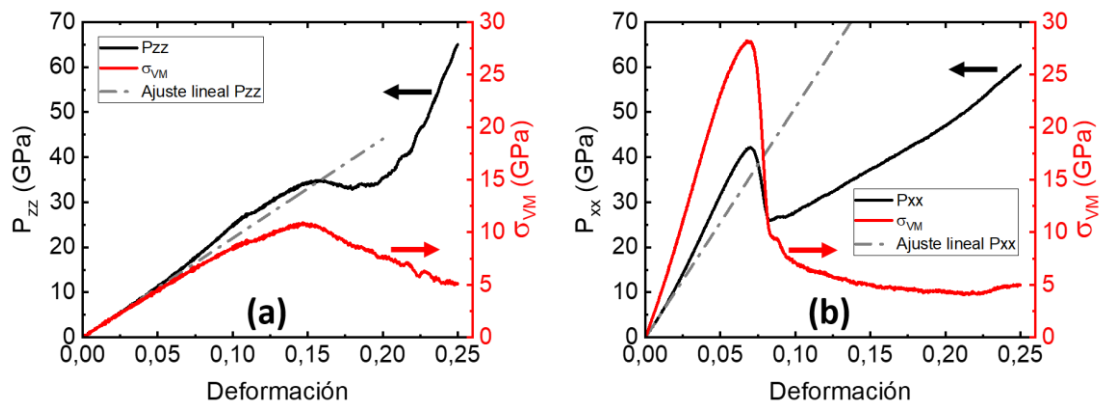


Figura 5.5 (a) Componente z del tensor de tensiones (P_{zz}) y tensión de Von Mises (σ_{VM}) del sistema completo de átomos en función de la deformación por compresión en z de la muestra densa. **(b)** Componente x del tensor de tensiones (P_{xx}) y σ_{VM} en función de la deformación por compresión en x de la muestra densa. Las líneas grises punteadas indican el ajuste lineal para la deformación en x y z.

Por otra parte, de la **Figura 5.6** se puede inferir un comportamiento elastoplástico en el caso de la muestra densa: no toda la deformación se recupera al descargar en la dirección opuesta a la compresión. Sin embargo, para un completo entendimiento y confirmación de este fenómeno, se debe realizar la descarga completa hasta 0% de deformación.

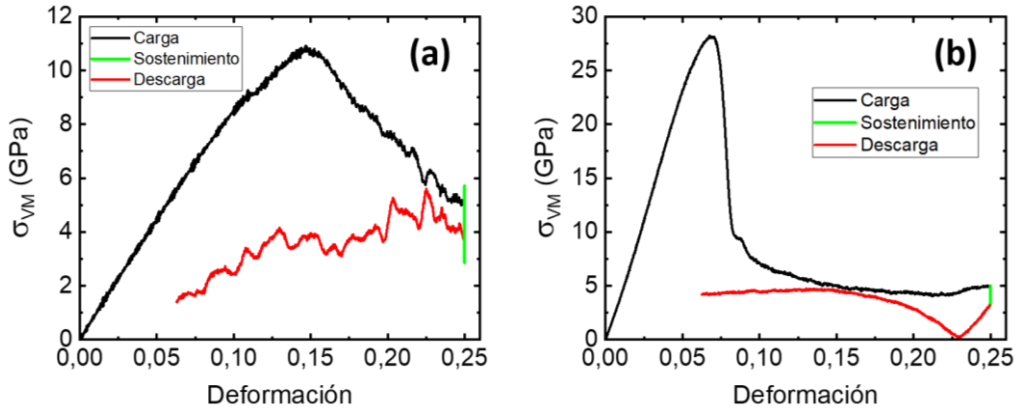


Figura 5.6 (a) σ_{VM} del sistema completo de átomos en función de la deformación por compresión en z de la muestra densa. **(b)** σ_{VM} en función de deformación por compresión en x de la muestra densa. Negro: carga (compresión); verde: sostenimiento (deformación constante); rojo: descarga.

A partir de ajustes lineales sobre las componentes P_{zz} y P_{xx} del tensor de presiones, se obtuvieron los módulos elásticos correspondientes a la deformación en z (E_z) y en x (E_x), respectivamente. De la observación de la pendiente del ajuste lineal, se desprende que E_z y E_x son cualitativamente diferentes, lo cual es indicativo de una respuesta elástica asimétrica de este material denso.

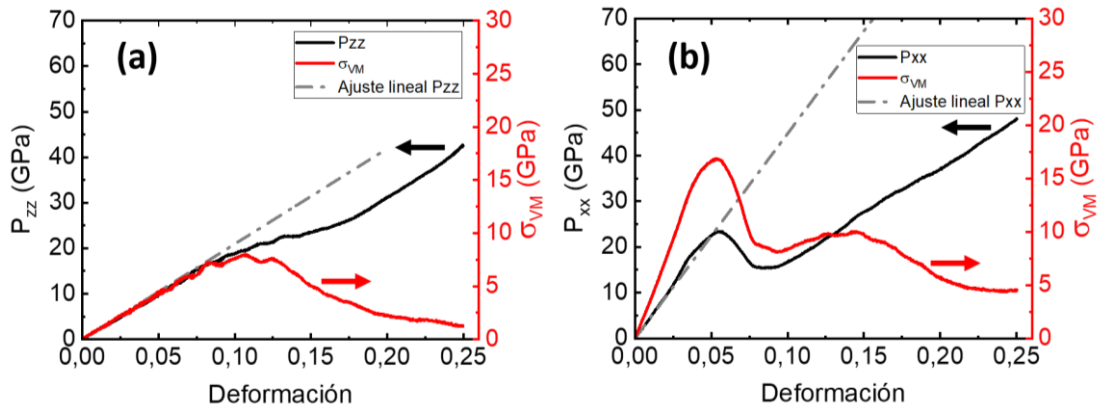


Figura 5.7 (a) P_{zz} y σ_{VM} del sistema completo de átomos en función de la deformación por compresión en z de la muestra (16, 4) nm. **(b)** P_{xx} y σ_{VM} en función de la deformación por compresión en x de la muestra (16, 4) nm. Las líneas grises punteadas indican el ajuste lineal para la deformación en x y z.

En el caso de la muestra (16, 4) nm (caja de tamaño 16x16x16 nm³ y radio de poro 4 nm, con 6,1% de porosidad), se puede observar en la **Figura 5.7** una asimetría similar a la del caso de la muestra densa, en la parte elástica lineal de la curva de σ_{VM} en función de la deformación. Por lo tanto, la asimetría en el comportamiento elástico de las muestras de anatasa densa y porosa es evidente, lo que puede explicarse por la estructura cristalina tetragonal de la anatasa utilizada para construir estas estructuras monocristalinas. Así, la respuesta elástica de las muestras (11, 0) nm (densa) y (16, 4) nm (porosa) es cualitativamente similar, como se puede ver en las **Figura 5.5** y **Figura 5.7**.

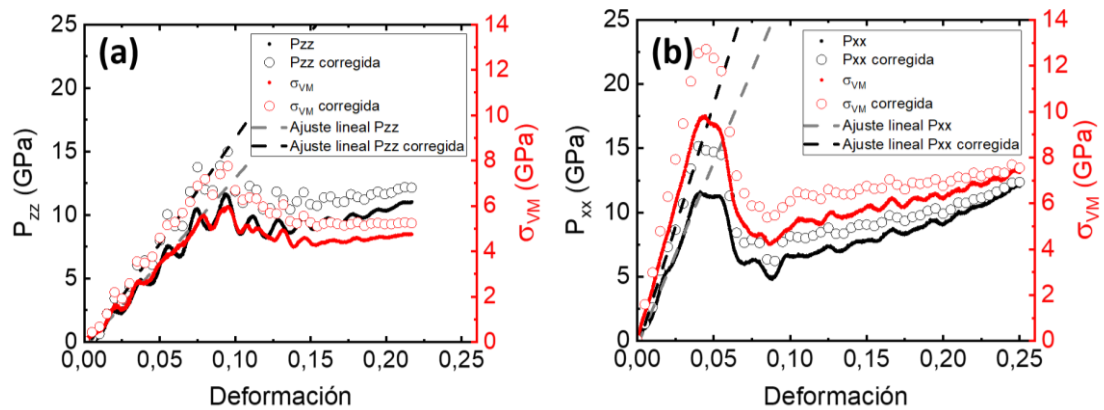


Figura 5.8 (a) P_{zz} y σ_{VM} en función de la deformación en z para la muestra (16, 6,5) nm (caja de tamaño 16x16x16 nm³ y 6,5 nm de radio de poro, y una porosidad de 25,8%). **(b)** P_{xx} y σ_{VM} en función de la deformación de compresión en x para la muestra (16, 6,5) nm. Los puntos sin rellenar indican los valores corregidos por el volumen sólido de P_{xx} , P_{zz} y σ_{VM} al dividir por la fracción del volumen sólido. El valor de E_{zz} para los datos sin corregir (134 ± 5 GPa) y corregidos (170 ± 20 GPa) difiere en aproximadamente un 24%, mientras que el valor de E_{xx} para los datos sin corregir (286 ± 5 GPa) y corregidos (380 ± 20 GPa) difiere en aproximadamente un 30%.

En los casos de porosidades más altas, puede ser necesario corregir la presión calculada por LAMMPS, lo cual se realiza dividiendo la presión calculada por la fracción de volumen sólido. El análisis del efecto de la fracción de volumen sólido reveló que para muestras con mayor porosidad, el E_{zz} corregido aumentó en un 25%, mientras que E_{xx} mostró un aumento del 30% (ver **Figura 5.8**). En consecuencia, en todos los casos se reportaron valores corregidos para porosidades del 15, 19 y 25%.

5.3.3 Comportamiento plástico

A partir de la **Figura 5.5** y la **Figura 5.9** para la muestra densa, se observa que no hay evidencia de una transición de fase hasta σ_{VMmax} , en donde los cambios estructurales se vuelven evidentes a partir de la función de distribución radial de pares ($g(r)$). En este punto, la deformación comienza a concentrarse (ver **Figura 5.10** para el caso de deformación en el eje x) y, a mayores deformaciones, estas zonas experimentan una amorfización inducida por deformación, lo cual puede evidenciarse por la pérdida de picos en la $g(r)$ [58]. Recientemente se ha reportado un mecanismo general para la amorfización por deformación mecánica en materiales con enlaces covalentes y parcialmente iónicos (Si, Ge, B₄C, SiC y olivino ((Mg, Fe)₂SO₄)) [44]. En este trabajo se determinó que las regiones cristalinas sufren amorfización a lo largo de zonas de máximo esfuerzo de corte, formando bandas de cizallamiento o corte. Este estudio se extendió a una variedad de materiales y métodos por los cuales se puede lograr la amorfización mecánica (como procesos tribológicos, deformación plástica severa, nanoindentación, compresión por choque, celda de yunque de diamante y molienda mecánica/aleación mecánica), en un intento por

encontrar reglas generales y comprender los procesos subyacentes a la amorfización a través de la deformación mecánica [42].

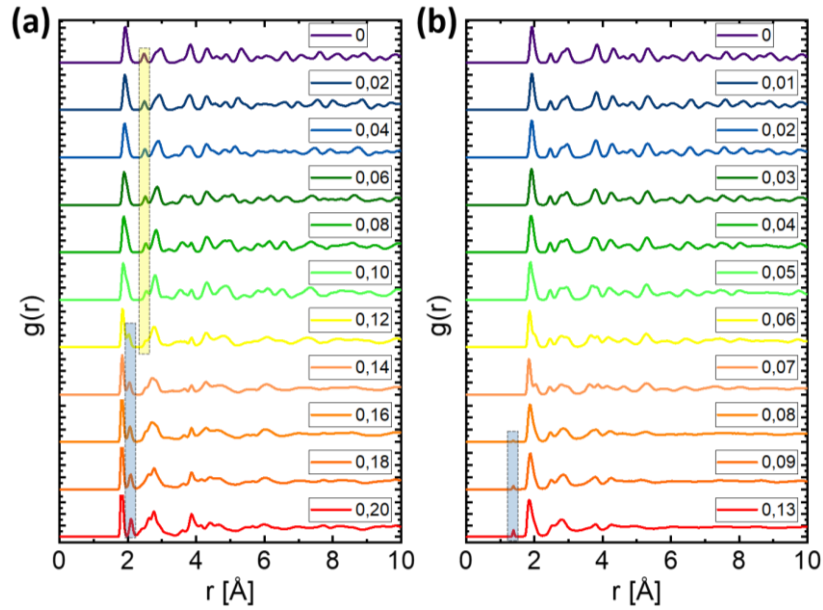


Figura 5.9 $g(r)$ para la deformación a lo largo del eje (a) z , y (b) x , para la muestra densa con valores de deformación entre 0 y 0,2 para z , y entre 0 y 0,13 para x . Las etiquetas de cada curva con los valores dentro de las cajas indican la deformación. Se utilizan cajas transparentes para indicar la aparición de picos (azul) o la desaparición de picos (amarillo).

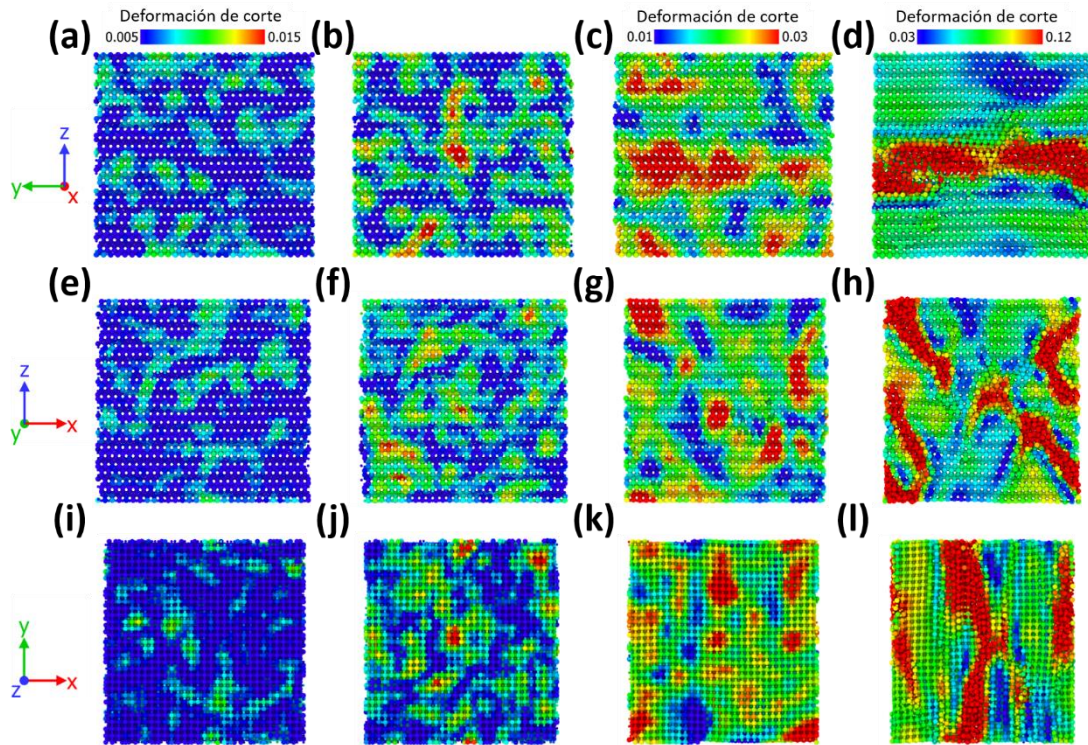


Figura 5.10 Muestra densa a 0,02 (a, e y i); 0,05 (b, f y j); 0,07 (c, g y k) y 0,10 (d, h y l) de deformación a lo largo del eje x , desde la perspectiva de los planos yz , xz y xy . Para (a), (b), (e), (f), (i) y (j) el valor máximo de la barra de escala es 0,015. Para (c), (g) y (k) el valor máximo de la barra de escala es 0,03. Para (d), (h)

y **(l)** el valor máximo de la barra de escala es 0,12. La referencia para los cálculos de deformación atómica es 0% de deformación.

En la **Figura 5.11**, se presentan las bandas de corte **(a-c)** y la evidencia de amorfización por bandas de corte **(d)** durante la deformación en x para la muestra densa. En esta figura, se revelan bandas de cizallamiento de aproximadamente 1 nm de ancho (zonas de alta deformación de corte), que pueden considerarse como una fase amorfa debido a la pérdida de los picos de $g(r)$ en comparación con las zonas de baja deformación de corte [58]. Además, en **(e)** se observa una disminución en el volumen atómico, lo cual se correlaciona con la compresión estructural, y el ensanchamiento de los picos de energía potencial en la distribución de energía potencial. En **(f)** se muestra un ensanchamiento de los picos de energía potencial para cada tipo de átomo, pero en el caso de los átomos de oxígeno es clara la aparición de un pico adicional.

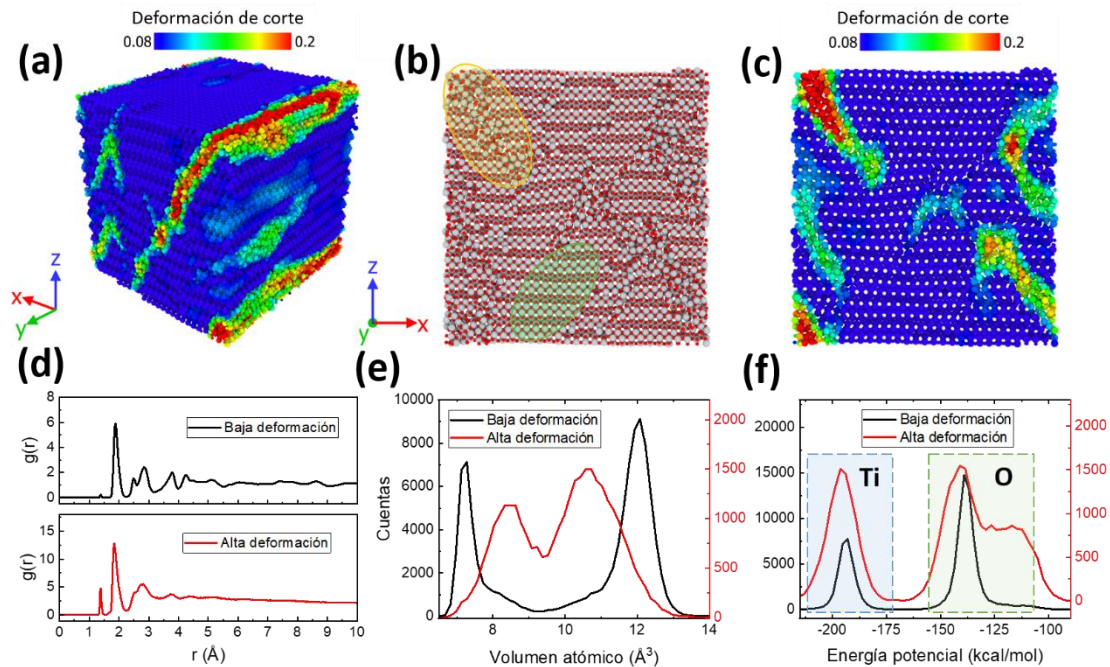


Figura 5.11 **(a)** Imagen de la muestra densa a una deformación de 0,095 en x, indicando la deformación de corte con una codificación de colores. **(b)** Imagen de la muestra densa a una deformación de 0,095 en x con zonas de baja (con orden cristalino, zonas marcadas en verde) y alta (sin orden observable, zonas marcadas en amarillo) deformación de corte. Ancho de la sección: 0,5 nm. Ti en gris y O en rojo. **(c)** Imagen de la muestra densa a una deformación de 0,095 en x con el campo de deformación de corte coloreado, en el que son evidentes las zonas de baja y alta deformación de corte. Ancho de la sección: 0,5 nm. **(d)** $g(r)$ para deformación a lo largo del eje x en zonas con deformación de corte menor que 0,1 (baja deformación, en negro) y mayor que 0,1 (alta deformación, en rojo). Histogramas de **(e)** volumen atómico y **(f)** energía potencial para zonas con baja (negro) y alta (rojo) deformación de corte. Las cajas azules y verdes indican las energías correspondientes a los átomos de Ti y O, respectivamente.

A pesar de estos resultados, en los sistemas simulados de anatasa presentados en este capítulo no se evidencia la emisión y propagación de dislocaciones, lo cual puede estar relacionado con

el esfuerzo requerido. En un trabajo reciente, se encontró que el material intermetálico SmCo_5 se deforma por amorfización a lo largo de planos de cizallamiento sin la asistencia de dislocaciones [59]. Además, se ha reportado la amorfización inducida por deformación mecánica durante ensayos de nanoindentación utilizando DM [60] y el potencial de Matsui y Akaogi para la anatasa [61].

Hu y colaboradores investigaron las bandas de corte amorfas en materiales cristalinos como impulsores de la plasticidad, basándose en una combinación de caracterización experimental y simulaciones atomísticas [62]. En dicho trabajo, los autores proporcionan una estrategia para mejorar la tenacidad de materiales frágiles, como los óxidos. Se demostró que lo que determina la nucleación de las bandas de corte sin defectos preexistentes es la similitud en energías entre las fases cristalina y amorfa. Además, se afirma que los pequeños cambios de volumen durante la transformación de la fase cristalina a la amorfa evitan la nucleación de huecos y transforman las bandas de cizallamiento en un motor de plasticidad y ductilidad. En conclusión, encontraron que en materiales que se deforman a través de plasticidad por bandas de corte, la formación de bandas de corte amorfas es más favorable que la fractura.

En relación con la transición de anatasa a fase amorfa, se debe mencionar que existen evidencias provenientes de experimentos de celda de yunque de diamante (DAC) a alta presión y espectroscopía Raman que muestran que la anatasa “bulk” (tetragonal) se transforma en la estructura $\alpha\text{-PbO}_2$ (ortorrómbica) a presiones entre 2,6 y 4,5 GPa, y luego a la fase monoclinica de baddeleyita a 13 GPa. Por otro lado, para la anatasa nanocristalina, se observó que para un tamaño de partícula de 9 nm, la amorfización inducida por presión ocurre a 24 GPa [45]. Esta evidencia experimental de la transición de anatasa a fase amorfa respalda nuestros resultados de simulaciones. Además, se observó la transformación de anatasa a baddeleyita a 18 GPa mediante difracción de rayos X de sincrotrón para cristales de anatasa de 30-40 nm [18]. Sin embargo, se debe mencionar que las transformaciones de fase a $\alpha\text{-PbO}_2$ y baddeleyita no se observan en las simulaciones de DM de esta tesis, probablemente debido a la cinética, dado que en estas, la velocidad de deformación es mucho mayor que la velocidad de deformación experimental.

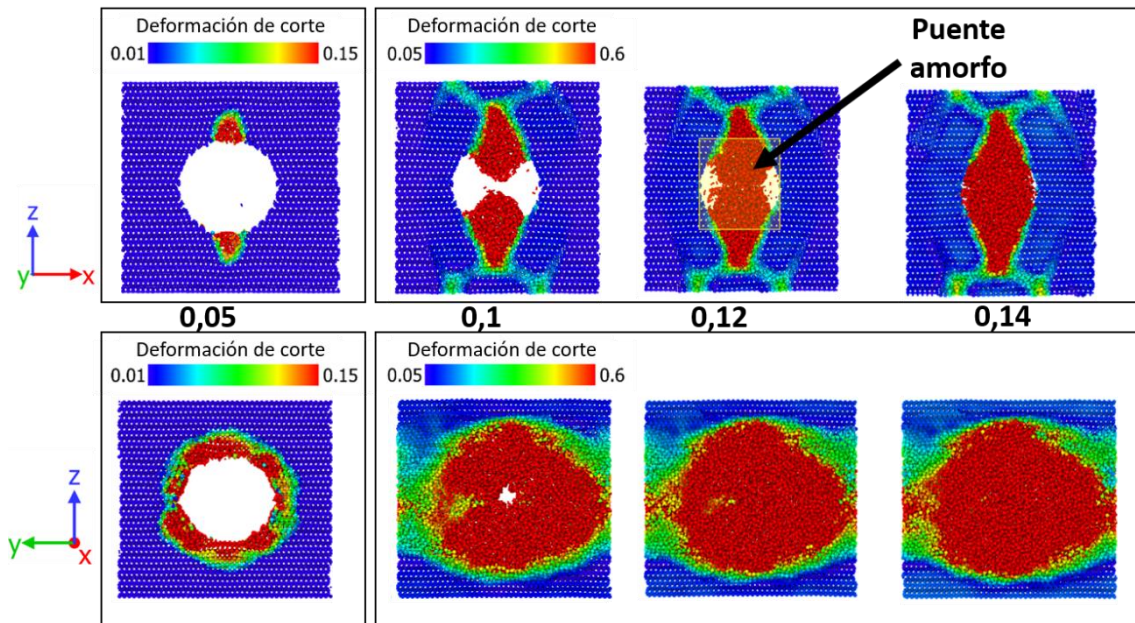


Figura 5.12 Muestra (16, 4) nm a 5, 10, 12 y 14% de deformación a lo largo del eje x, desde la perspectiva de los planos xz y yz. Cada panel tiene su correspondiente barra de escala. Los números indican la deformación de cada par (plano xz y plano yz) ordenados verticalmente. El ancho del corte realizado y la posición son 1 nm y 0 nm en todos los casos, respectivamente. La referencia para los cálculos de deformación atómica es 0,03 de deformación.

A continuación se analizan los resultados de muestras porosas.

En el caso de la muestra porosa presentada en la **Figura 5.12**, hay una concentración de la deformación de corte en la vecindad del poro a una deformación de 0,05 (máximo de la curva σ_{VM} en función de la deformación) para la deformación en x. Las bandas de corte son evidentes a 0,08 de deformación (mínimo local de la curva σ_{VM} en función de la deformación de la **Figura 5.7 (b)**), y se observa la formación de un puente amorfo a una deformación de 0,12 (en la cual se alcanza un máximo local).

En relación con la evolución de la estructura del poro durante la deformación en x, se puede notar en la **Figura 5.13** que el mismo sufre una deformación de forma anisotrópica, con la compartimentación del poro en dos volúmenes huecos hasta la aniquilación del mismo. Para una deformación de 0,125, el poro colapsa completamente, lo cual está en concordancia con el máximo local en la curva σ_{VM} en función de la deformación de la **Figura 5.7 (b)**.

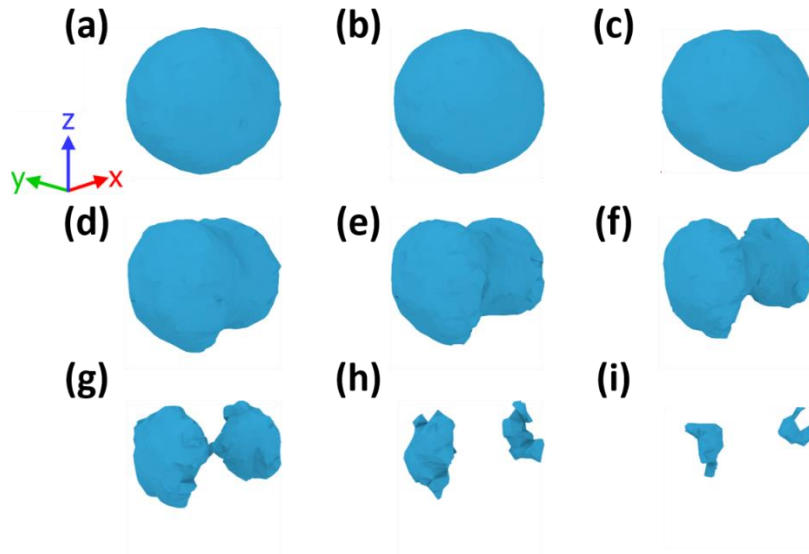


Figura 5.13 Proceso de colapso del poro para la muestra (16, 4) nm a deformaciones de **(a)** 0; **(b)** 0,03; **(c)** 0,05; **(d)** 0,07; **(e)** 0,08; **(f)** 0,09; **(g)** 0,105; **(h)** 0,12 y **(i)** 0,125, para deformación a lo largo del eje x. Para la construcción del poro, se utilizó la herramienta Surface Mesh de OVITO [63] con un radio de esfera de prueba (parámetro alfa) de 0,4 nm.

Por otro lado, las bandas de corte y el desorden de la estructura atómica son evidentes en la **Figura 5.14**, para la muestra porosa (16, 4) nm, lo cual es soportado por las $g(r)$ de las zonas etiquetadas como baja deformación (deformación de corte menor a 0,1) y alta deformación (deformación de corte mayor a 0,1). En relación con la zona de baja deformación, la zona de alta deformación no presenta picos de largo alcance en su $g(r)$, lo que indica una estructura atómica amorfa. Además, el volumen atómico y la energía potencial tienen tendencias similares a las del caso de la muestra densa. En la **Figura 5.15** se presentan histogramas de deformación de corte para muestras densas y porosas a 0,095 de deformación para la deformación a lo largo del eje x. Estos histogramas se utilizaron para construir las imágenes con codificación de colores, presentadas en la **Figura 5.11** y la **Figura 5.14**.

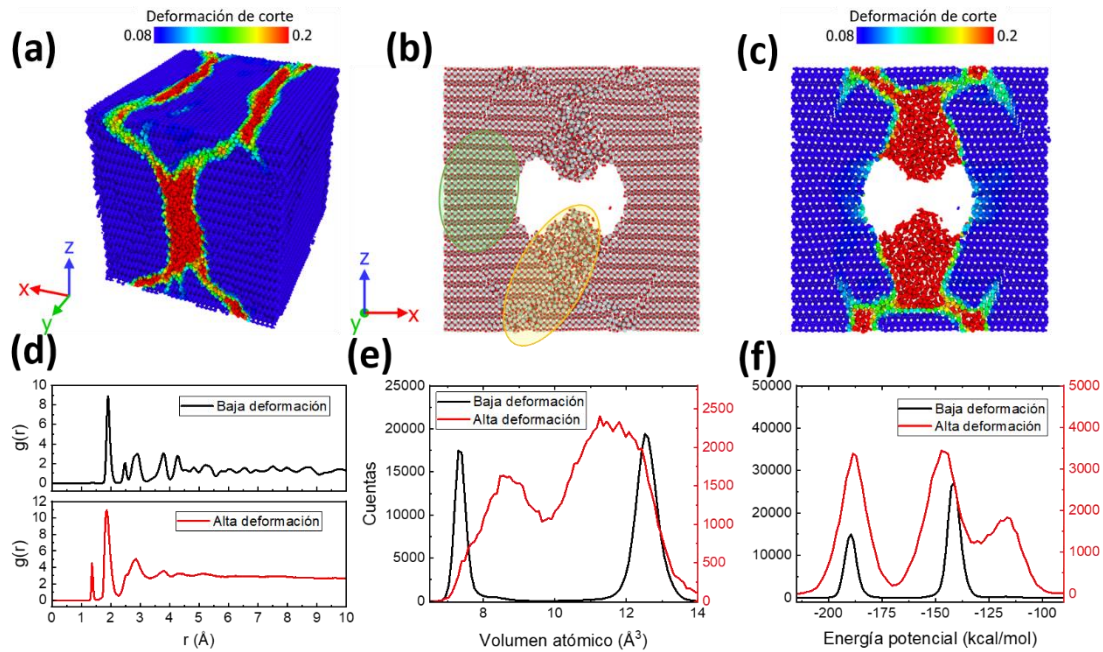


Figura 5.14 (a) Imagen de la muestra (16, 4) nm a una deformación de 0,095 en x. (b) Imagen de la muestra (16, 4) nm a una deformación de 0,095 en x con zonas de baja (zonas con orden cristalino, marcadas en verde) y alta (sin orden observable, zonas marcadas en amarillo) deformación de corte. Ancho de la sección: 0,5 nm. Ti en gris y O en rojo. (c) Imagen de la muestra (16, 4) nm a una deformación de 0,095 en x con el campo de deformación de corte coloreado, en la cual son evidentes las zonas de baja y alta deformación de corte. Ancho de la sección: 0,5 nm. (d) Función de correlación de pares $g(r)$ para deformación a lo largo de x para zonas con deformación de corte menor que 0,1 (baja deformación, en negro) y mayor que 0,1 (alta deformación, en rojo) de (a-c). Histogramas de (e) volumen atómico y (f) energía potencial para zonas con baja (negro) y alta (rojo) deformación de corte de (a-c).

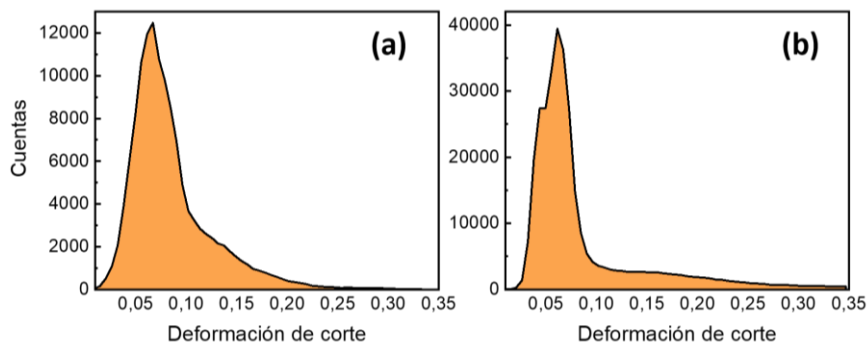


Figura 5.15 Histogramas de deformación de corte para (a) muestra densa y (b) muestra (16, 4) nm a una deformación de 0,095 a lo largo del eje x.

Para corroborar la existencia de un proceso de amorfización impulsado por la deformación mecánica, se estudió un paralelepípedo de 48 nm^3 ($4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$) (Figura 5.16). Para este volumen, la entalpía (H_s) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$H_s = P_E + \sigma_{VM} V_{at} \quad (5.6)$$

donde P_E es la energía potencial media del volumen, σ_{VM} es tensión de Von Mises media del volumen y V_{at} es el volumen atómico medio (la evolución del número total de átomos (N) y la densidad dentro de la caja de 48 nm^3 se presentan en la **Figura 5.17**). En estos cálculos, se utilizó σ_{VM} en lugar de las componentes hidrostáticas para tener en cuenta las componentes desviadoras del tensor de tensiones, lo que promueve la deformación de corte. La evolución de H_s con la deformación de todos los átomos tiene una pendiente positiva para el rango de deformación investigado, pero la pendiente disminuye a una deformación de 0,09 y se observa una caída abrupta de σ_{VM} a esta deformación. Esto implica que una transformación de fase (en este caso, de anatasa a amorfa) puede ocurrir a este nivel de deformación y la deformación mecánica podría ser la fuerza impulsora. Según lo determinado mediante el análisis de las $g(r)$ (ver **Figura 5.18**), se denominaron regiones “amorfas” a regiones formadas por átomos con una deformación de corte mayor que 0,1, y regiones “cristalinas” a aquellas formadas por átomos con una deformación de corte igual o menor que 0,1. Finalmente, a 0,09 se observa que aproximadamente el 90% de los átomos de la caja seleccionada pertenecen a regiones “amorfas”. Estos hallazgos sugieren que la amorfización es favorecida por la deformación mecánica, evitando incrementos adicionales de H_s por medio de la transformación de fase.

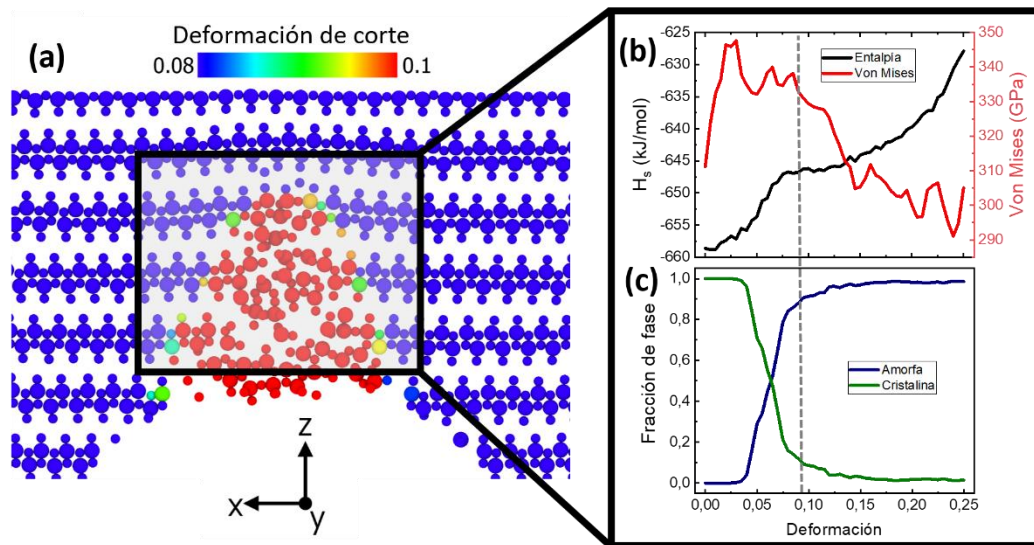


Figura 5.16 (a) Imagen de la muestra (16, 4) nm a una deformación de 0,06, mostrando solo una delgada sección de 0,3 nm de espesor de una parte de la muestra, incluyendo una sección transversal del paralelepípedo en el cual se realizó el análisis de los paneles (b) y (c), indicado con una línea negra gruesa. La zona estudiada tiene un volumen de 48 nm^3 ($4 \times 4 \times 3 \text{ nm}^3$). (b) Tensión de Von Mises media y entalpía media (H_s) para el volumen estudiado. (c) Fracción de átomos en regiones “amorfas” y “cristalinas”. El recuadro en negro indica la zona estudiada; la zona real (definida usando las posiciones (x, y, z)) puede diferir ligeramente.

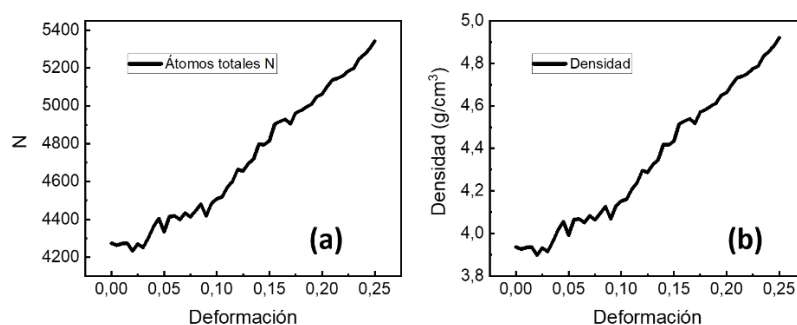


Figura 5.17 (a) Evolución del número total de átomos (N) y (b) la densidad dentro de la caja de 48 nm³ analizada en la Figura 5.16.

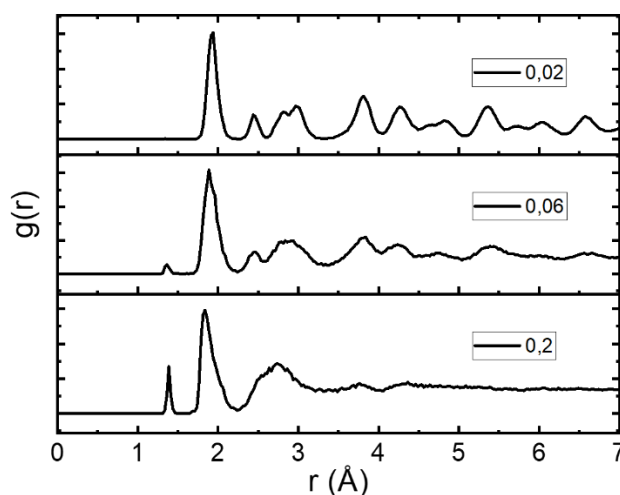


Figura 5.18 $g(r)$ para la caja de 48 nm³ estudiada en la Figura 5.16 a una deformación de 0,02 (100% fase “cristalina”), 0,06 (aproximadamente 50% “amorfa”) y 0,2 (100% “amorfa”).

Como se mencionó anteriormente, la amorfización ha sido observada en experimentos y simulaciones de materiales covalentes bajo carga [44]. Además, se propuso que la diferencia de energía entre las fases cristalina y amorfa está relacionada con la formación de bandas de corte amorfas [62]. En ese trabajo, se reporta una diferencia de energía entre las fases cristalina y amorfa de 0,4-0,8 eV por átomo para materiales covalentes como Si, B₄C y SiC y valores en el rango de 0,2-0,35 eV por átomo para Al₂Sm, Al₃Sm y SmO₅. Los autores proporcionan un umbral de 0,35-0,4 para las energías de transformación: valores menores a este rango corresponden a materiales que forman bandas de corte amorfas como mecanismo primario de deformación y energías de transformación superiores a este umbral corresponden a materiales en los que las bandas de corte se forman como resultado de daño acumulado. En nuestro caso, se evaluó la entalpía antes y después de que las regiones se transformaran de “cristalinas” a “amorfas”. Se encontró una diferencia de energía de 0,12 eV por átomo (11,9 kJ/mol, como se muestra en la Figura 5.16 (b)), que se encuentra muy por debajo del umbral de 0,35 eV por átomo. Los cálculos se basaron en la diferencia de entalpías, comparando la entalpía a deformación cero (-658,6 kJ/mol) y la entalpía luego de la amorfización (-646,7 kJ/mol). Por lo tanto, los materiales

estudiados en este capítulo deberían ser materiales que forman bandas de corte amorfas como mecanismo primario de deformación, lo cual se confirmó en la **Figura 5.14**. Estos hallazgos apoyan la hipótesis de que la amorfización inducida por deformación de corte está relacionada con la similitud en las energías entre las fases cristalina y amorfa, como se mostró en trabajos previos [62].

El rutilo es la fase termodinámicamente estable del TiO_2 a temperatura ambiente. Sin embargo, es posible obtener anatasa a temperatura ambiente y luego la anatasa puede transformarse en rutilo mediante un tratamiento térmico [20] o por deformación mecánica en baddeleyita [18] y en la fase amorfa [20, 45]. Además, es posible controlar la síntesis del material para obtener TiO_2 con dominios amorfos [64]. En este capítulo, se demostró mediante simulaciones de DM que la deformación mecánica puede inducir la amorfización tanto de la anatasa densa (“bulk”) como de la anatasa nanoporosa, en línea con los resultados previos reportados en la literatura sobre amorfización por deformación mecánica en diversos materiales [42, 62]. Esto proporciona a nuestros sistemas la capacidad de sufrir deformación plástica, lo cual se vuelve más importante a mayores porosidades cuando se espera un comportamiento frágil. Además, a diferencia de los datos experimentales reportados, en nuestro caso no se observan transformaciones de fase a estructuras tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ y baddeleyita, lo cual podría estar relacionado con la cinética: en nuestras simulaciones la tasa de deformación es mucho mayor que la tasa de deformación experimental.

5.3.4 Comparación con resultados experimentales

En la literatura se pueden encontrar valores experimentales de las propiedades mecánicas de los polimorfismos del TiO_2 , como las fases anatasa, rutilo y amorfa. Entre estos trabajos, Othermann reportó valores de E en el rango de 65-68 GPa para películas de TiO_2 amorfo y de 99-102 GPa para películas de anatasa, determinados por Surface Acoustic Wave [65]. Zywitzki obtuvo valores de E y H mediante nanoindentación de TiO_2 amorfo de densidad variable ($E = 150\text{-}169$ GPa y $H = 7,4\text{-}7,8$ GPa), anatasa (170 GPa y 8 GPa, respectivamente) y rutilo (260 GPa y 17 GPa, respectivamente), sintetizados por Reactive Pulse Magnetron Sputtering [66]. Por otro lado, en películas delgadas de óxidos mesoporosos basados en el método sol-gel, tanto la cristalinidad como la porosidad varían con el tratamiento térmico [28]. Estos autores reportaron valores de E (60 ± 2 GPa para 33% de porosidad) y H para películas de anatasa nanocristalina, obtenidas mediante el método sol-gel. A pesar de las diferencias en el método de síntesis, esto nos permite señalar que es importante estudiar el efecto del tratamiento térmico en el comportamiento mecánico de las películas basadas en nanopartículas, tal como fue realizado en el Capítulo 3 de la presente tesis. Estos valores serán comparados con los valores de las simulaciones de DM y datos reportados en bibliografía.

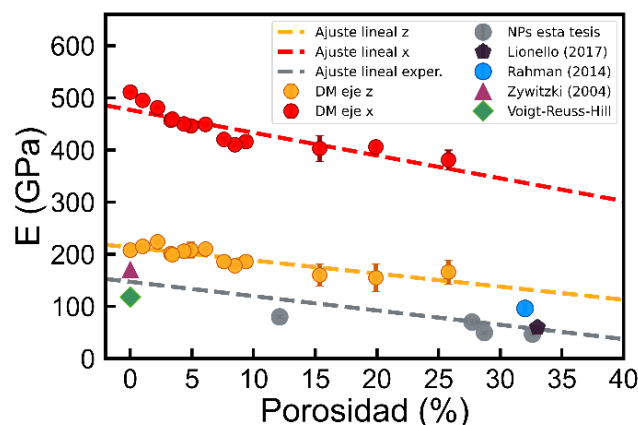


Figura 5.19 Datos de módulo elástico (E), junto con los ajustes lineales, obtenidos de la deformación a lo largo del eje z (DM eje z , círculos naranjas) y el eje x (DM eje x , círculos rojos) en función de la porosidad. Para las muestras de DM, la porosidad se determina antes de la deformación. Se incluyen los resultados experimentales de películas basadas en nanopartículas de TiO_2 (círculos grises) obtenidos por NI, presentados en el Capítulo 3 de esta tesis. Además, se incluyen los valores experimentales obtenidos de las referencias [28, 40, 66] como un pentágono negro, un círculo celeste y un triángulo púrpura, respectivamente. VRH (rombo verde) es el valor calculado usando las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill. La pendiente, la intersección y el R^2 son -2,509; 213,023 y 0,7625 para la deformación en z , y -4,369; 476,588 y 0,7567 para la deformación en x , respectivamente. Para el ajuste experimental, la pendiente, la intersección y el R^2 son -2,748; 147,055 y 0,6780.

En relación con la respuesta elástica, los valores de E obtenidos de simulaciones y experimentos se presentan en la **Figura 5.19**. Como regla general, E disminuye con P , como se indica en la literatura para rutilo nanoporoso [41] y para otros óxidos nanoporosos como SiO_2 [67, 68]. En el caso de los resultados de simulaciones de DM, se observa una tendencia lineal de E con P , tanto para deformaciones a lo largo del eje z como a lo largo del eje x . Para el caso de la deformación en x , la pendiente es mayor que la pendiente para la deformación en z , lo que puede estar relacionado con la estructura cristalina anisotrópica de la anatasa. A su vez, en la **Figura 5.20** se presentan los valores de E en función de la velocidad de deformación, observándose que no existen variaciones significativas con la velocidad de deformación.

Adicionalmente, en la **Figura 5.19** se presentan valores para una muestra densa calculados utilizando las aproximaciones de Voigt, Reuss y Hill (VRH), resultados experimentales del Capítulo 3 de esta tesis y resultados obtenidos de la literatura [28, 40, 66] para comparar. Para el conjunto de resultados experimentales (y el valor de VRH también), se obtiene un ajuste lineal con una pendiente similar a la de los resultados de DM para la deformación en el eje z . Las diferencias entre los resultados de las simulaciones y los experimentos podrían residir en algunas características, como la presencia de bordes de grano en las muestras estudiadas con NI: en las simulaciones de DM se estudiaron dos direcciones cristalinas específicas, mientras que las muestras experimentales son policristalinas. En particular, en el caso de los valores obtenidos de la referencia [66], la muestra densa es policristalina y tiene granos de tamaños en el rango 100-200 nm.

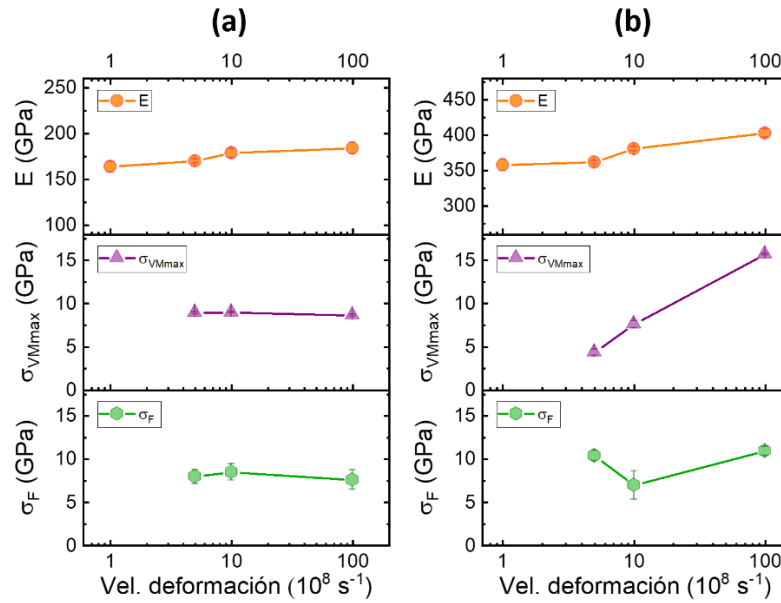


Figura 5.20 E, valor promedio del máximo de σ_{VM} (σ_{VMmax}) y σ_F en función de la tasa de deformación para (a) compresión en z y (b) compresión en x de la muestra (8, 2) nm ($P=8,5\%$). σ_F es la tensión media de Von Mises en el rango de deformación 0,1-0,15.

Además, los valores de E obtenidos por NI para películas sintetizadas por el método sol-gel [28] y obtenidos de la deposición de NPs (esta tesis) son similares, lo que evidencia el efecto de la porosidad en E para las películas de ANP.

5.3.5 Comparación con modelos

Por último, se presentan y discuten a continuación los modelos para distensión en función de la deformación, el valor máximo de σ_{VM} (σ_{VMmax}) en función de P y σ_{VMmax} en función de r_p .

5.3.5.1 Evolución de la porosidad y la distensión con la deformación

Primero, es interesante comparar la evolución de la porosidad en los cálculos de DM. En la **Figura 5.21**, se muestra la porosidad normalizada (dividida por la porosidad para 0% de deformación) en función de la deformación. Se observa que un aumento de la porosidad inicial de la muestra resulta en un incremento de la deformación necesaria para el colapso poroso, con variaciones dependiendo del eje de deformación (aproximadamente 0,12 para la deformación en z y 0,08 para la deformación en x).

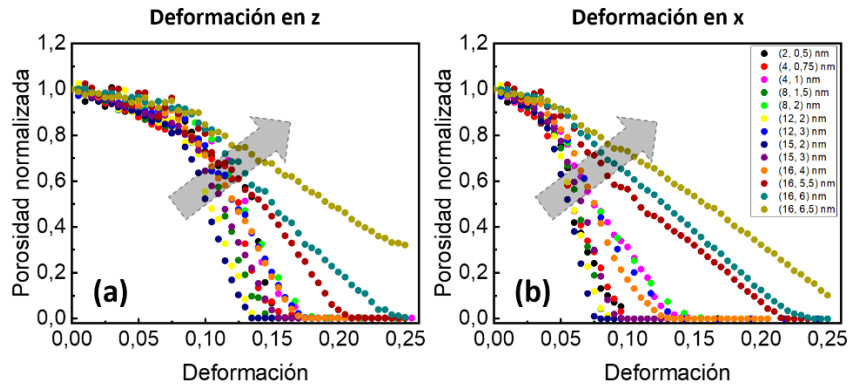


Figura 5.21 Porosidad normalizada en función de la deformación para **(a)** deformación en z y **(b)** deformación en x. Las flechas traslúcidas indican porosidad inicial creciente.

Por otro lado, los campos de deformación durante la compresión uniaxial en los resultados obtenidos en esta tesis son similares a los del Cu nanoporoso, con un único poro, a tasas de deformación similares (10^9 1/s en ese trabajo), pero en las muestras de ANP la deformación requerida para el colapso del poro es mayor [69]. Para la muestra con una porosidad de alrededor del 25%, la deformación estudiada es menor que la necesaria para colapsar el poro y mucho mayor que la requerida para metales como Cu y Ta [70]. Esto significa, según los resultados de DM, que la ANP no es un cerámico frágil bajo estas condiciones; por el contrario, es capaz de alcanzar una gran deformación plástica sin fallas catastróficas. Sin embargo, la evolución de la forma del poro en el caso del Cu es isotrópica, lo cual no ocurre en la anatasa, posiblemente debido a su estructura cristalina anisotrópica.

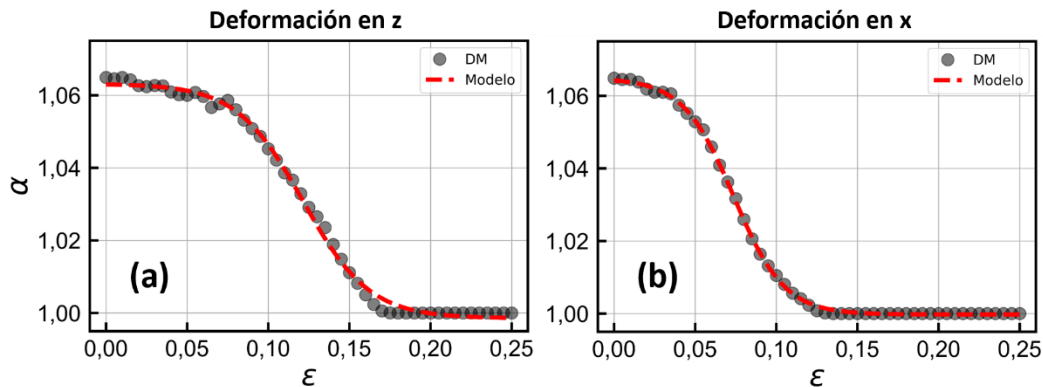


Figura 5.22 Distensión (α) en función de la deformación (ϵ) para **(a)** deformación en z y **(b)** deformación en x sobre la muestra (16, 4) nm. Los puntos negros representan los valores de distensión (calculada como $\alpha=1/(1-p)$, siendo p la fracción porosa, $p=P/100$) y la línea roja discontinua es el ajuste de distensión propuesto por Ruestes y colaboradores [71] con la forma $\alpha(\epsilon)=a+b(1+e^{-(\epsilon-d)/d})^{-1}$.

Se utilizó un modelo para ajustar la evolución de la porosidad con la deformación propuesto en la literatura [71]. Como ejemplo, la distensión (α) para la muestra (16, 4) nm se ajustó con el modelo multiparamétrico de Ruestes (ver **Figura 5.22**), dando un buen acuerdo con la distensión calculada. Además, el coeficiente d (ver **Tabla 5.3**) tiene el mismo signo que en el caso de la

referencia [71], lo que indica la presencia de una estructura de poros aislados, como en el caso de la muestra (16, 4) nm.

Coef.	Deformación en z	Deformación en x
a	0,9985 ± 0,0005	0,9997 ± 0,0001
b	0,0646 ± 0,0007	0,0651 ± 0,0003
c	0,1215 ± 0,0008	0,0738 ± 0,0003
d	-0,0204 ± 0,0007	-0,0156 ± 0,0002

Tabla 5.3 Coeficientes de los ajustes de la **Figura 5.22**.

5.3.5.2 Evolución σ_{VMmax} con P y r_p

La **Figura 5.23** presenta los resultados obtenidos para la tensión de Von Mises máxima (σ_{VMmax}) en función de la porosidad (P) para las deformaciones en z y x , incluyendo simulaciones y experimentos tanto de esta tesis como reportados en bibliografía. De esta curva, se observa que un ajuste de ley de potencia está en buen acuerdo con nuestros datos de DM para ambos ejes de deformación: σ_{VMmax} disminuye con P . Además, los valores experimentales de σ_{VMmax} son inferiores a los valores obtenidos de las simulaciones de DM. Esto posiblemente se deba a la mayor velocidad de deformación utilizada en el caso de las simulaciones de ReaxFF. Adicionalmente, nuestros resultados experimentales están en buen acuerdo con los resultados experimentales de la literatura [28].

Al estudiar la respuesta plástica en función de la velocidad de deformación para la muestra (8, 2) nm se observa que ésta es insensible a la velocidad de deformación para el caso de deformación a lo largo del eje z , mientras que para el caso de deformación a lo largo de x , σ_{VMmax} aumenta con la velocidad de deformación (ver **Figura 5.20**). Esto da cuenta, nuevamente, del comportamiento anisotrópico de este material: la respuesta del material al deformar en x resulta en un endurecimiento con el aumento de la velocidad dado que en este caso el mecanismo de deformación plástica puede llegar a verse impedido por el tiempo de respuesta.

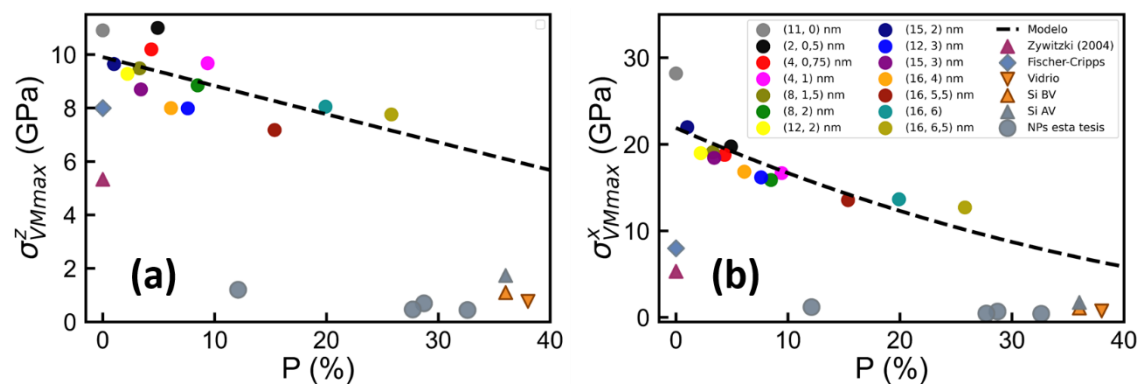


Figura 5.23 Tensión de Von Mises Máxima (σ_{VMmax}) en función de la porosidad (P) para la deformación en z (a) y en x (b). Las líneas discontinuas representan ajustes de tipo ley de potencia con una ecuación $\sigma_{VMmax} = A(1 - P/100)^m$. Para el ajuste de (a), $A = 9,9 \pm 0,4$ y $m = 1,1 \pm 0,4$, y para el ajuste (b), $A = 22 \pm 1$ y $m = 2,6 \pm 0,6$. Los valores experimentales calculados a partir de la dureza [28, 66], como $\sigma_{VMmax} = 2/3H$ [72], están

indicados con triángulos. Los valores de “Vidrio”, “Si BV” y “Si AV”, que indican muestras sobre vidrio y silicio, a baja velocidad (BV) y alta velocidad (AV) de deformación, fueron calculados en base a los valores de dureza de la referencia [28].

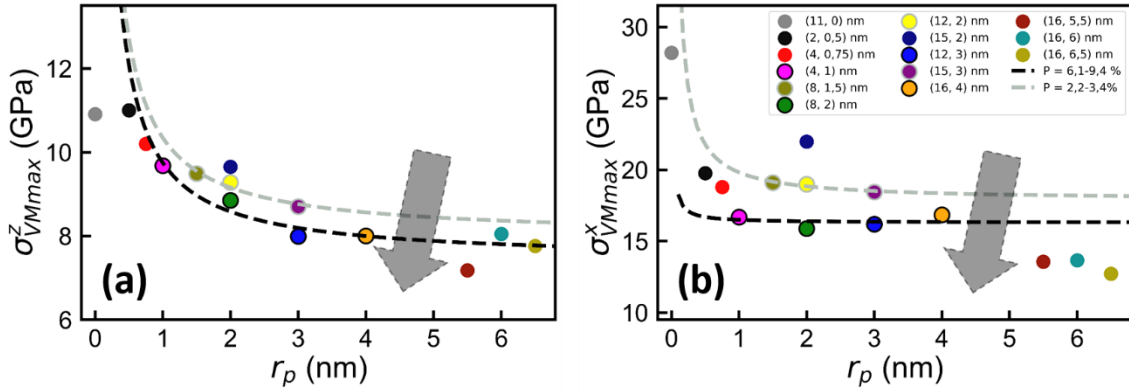


Figura 5.24 Tensión de Von Mises Máxima (σ_{VMmax}) en función del radio de poro (r_p) para la deformación en (a) z y (b) x. Se grafican los ajustes $\sigma_{VMmax} = \sigma_0 + \sigma_1/r_p$ para muestras agrupadas por porosidad similar.

Por otro lado, en la **Figura 5.24** se presentan σ_{VMmax} en función de r_p para las deformaciones a lo largo del eje x y del eje z, junto con el ajuste $\sigma_{VMmax} = \sigma_0 + \sigma_1/r_p$. Para ambos casos (deformaciones en x y en z), σ_{VMmax} disminuye con r_p si la porosidad se mantiene constante. Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados experimentales de la literatura [40], en la cual se estudiaron películas mesoporosas de titania. Además, como se mostró en la **Figura 5.23**, σ_{VMmax} disminuye con P.

5.4 Conclusiones

El comportamiento mecánico de la anatasa densa y nanoporosa fue evaluado utilizando simulaciones de Dinámica Molecular con potenciales ReaxFF. Estos resultados fueron comparados con resultados experimentales de nanoindentación en películas delgadas de anatasa nanoporosa con diferentes porosidades, presentados en el Capítulo 3.

Las constantes elásticas C_{ij} obtenidas a partir de diversos potenciales ReaxFF se compararon con aquellas derivadas de cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para identificar el potencial más adecuado para simular la deformación mecánica de estos sistemas. Se construyeron modelos de monocristales perfectos, así como de monocristales con poros esféricos. El módulo elástico y la tensión de fluencia se determinaron variando el radio de poro, la porosidad y las direcciones de compresión. Se observó una disminución tanto en el módulo elástico como en la tensión de fluencia con el aumento de la porosidad, lo cual es consistente con las observaciones experimentales.

En relación con la respuesta elástica, los valores de E para las simulaciones de DM fueron mayores que los resultados experimentales obtenidos de varias referencias y medidos en esta tesis. Esto puede deberse al hecho de que todas las muestras de DM son monocristales, mientras que las mediciones experimentales se realizan en muestras policristalinas. Además, los valores

de E obtenidos por NI para películas sintetizadas por el método sol-gel [28] y películas basadas en nanopartículas (esta tesis) son similares, es decir, los valores de E para películas delgadas de anatasa nanoporosa están determinados por su porosidad.

Además, se observó la amorfización bajo compresión tanto en la muestra densa como en las muestras nanoporosas de anatasa. En particular, en las muestras porosas, la plasticidad resultó principalmente de la amorfización localizada cerca de los poros. Este mecanismo propuesto de amorfización inducida por plasticidad es consistente con hallazgos de experimentos previos reportados en la literatura y podría ser utilizado para mejorar la tenacidad a la fractura de estos materiales.

A su vez, se observó que un aumento de la porosidad inicial en las muestras estudiadas con DM resulta en un aumento de la deformación necesaria para el colapso poroso, con variaciones dependiendo del eje de deformación. Esto significa, según los resultados de DM, que la anatasa nanoporosa no es un cerámico frágil bajo estas condiciones, sino que es capaz de deformar plásticamente sin fallas catastróficas.

Así, el estudio realizado en este capítulo es valioso para entender los mecanismos involucrados en la deformación y optimizar las propiedades mecánicas de la anatasa nanoporosa, un material ampliamente utilizado en aplicaciones tecnológicas que requieren de una adecuada resistencia mecánica.

En cuanto al trabajo a futuro en este campo, se puede mencionar como disparador el estudio en Ta nanoporoso. En el caso de la compresión uniaxial de un monocristal de Ta que contiene nanoporos aleatoriamente distribuidos estudiado mediante simulaciones de DM [70], los poros interactuantes disminuyen la tensión requerida para el inicio de la plasticidad, en comparación con estudios anteriores de poros aislados [73]. Esto da cuenta de la necesidad de estudios sistemáticos de DM de estructuras porosas en óxidos como la ANP con arreglos de poros ordenados para entender cómo una estructura interconectada afecta el comportamiento mecánico. Además, este escenario resulta más realista a la hora de comparar los resultados con experimentos sobre muestras obtenidas por el método sol-gel, cuyas características y aplicaciones han sido abordadas ampliamente en esta tesis.

5.5 Bibliografía

- [1] Marquis de Laplace, P.S., *A philosophical essay on probabilities*. 1902, New York: John Wiley & Sons.
- [2] Rapaport, D.C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2 ed. 2004, Cambridge: Cambridge University Press.
- [3] Ercolessi, F., *A molecular dynamics primer*. 1997.
- [4] Thompson, A., Aktulga, H.M., Berger, R., et al., *LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales*. Computer Physics Communications, 2021. **271**: p. 108171.
- [5] Ming, W., Hu, S., Xie, Z., et al., *Recent advances in molecular dynamics of metal laser-processed nanoparticles: A review*. Optics and Laser Technology, 2024. **174**.

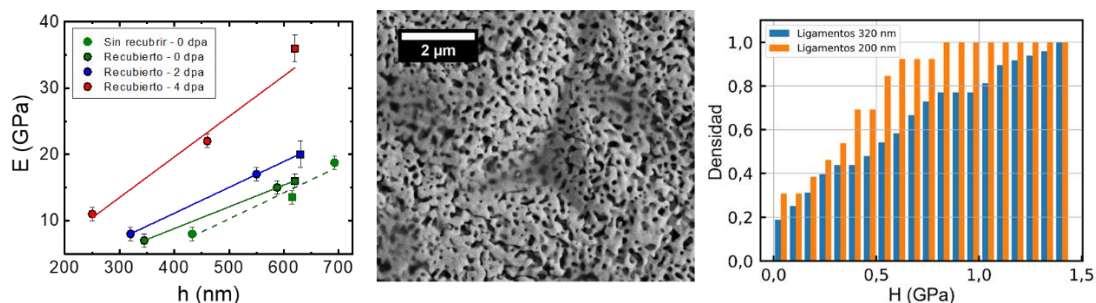
- [6] Finney, A.R. and Salvalaglio, M., *Molecular simulation approaches to study crystal nucleation from solutions: Theoretical considerations and computational challenges*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2024. **14**(1).
- [7] Shi, R., Qian, H.J., and Lu, Z.Y., *Coarse-grained molecular dynamics simulation of polymers: Structures and dynamics*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2023. **13**(6).
- [8] Li, L., Liu, Z., and Qi, R., *Molecular dynamics simulations in hydrogel research and its applications in energy utilization: A review*. Energy Reviews, 2024. **3**(3).
- [9] Deluigi, O., Valencia, F., Tramontina, D.R., et al. *Influence of Grain Size on Mechanical Properties of a Refractory High Entropy Alloy under Uniaxial Tension*. Crystals, 2023. **13**, DOI: 10.3390/cryst13020357.
- [10] Deluigi, O.R., Pasianot, R.C., Valencia, F.J., et al., *Simulations of primary damage in a High Entropy Alloy: Probing enhanced radiation resistance*. Acta Materialia, 2021. **213**: p. 116951.
- [11] Vazquez von Bibow, N., Millán, E.N., and Ruestes, C.J., *Topological changes and deformation mechanisms of nanoporous Ta under compression*. Computational Materials Science, 2024. **236**: p. 112884.
- [12] Nayir, N., Mao, Q., Wang, T., et al., *Modeling and Simulations for 2D Materials: A ReaxFF Perspective*. 2D Materials, 2023. **10**.
- [13] Wood, M.A., Kittell, D.E., Yarrington, C.D., et al., *Multiscale modeling of shock wave localization in porous energetic material*. Physical Review B, 2018. **97**(1): p. 014109.
- [14] Wang, G., Wang, C., Zhang, X., et al., *Machine learning interatomic potential: Bridge the gap between small-scale models and realistic device-scale simulations*. iScience, 2024. **27**(5).
- [15] Ma, G., Shi, J., Xiong, H., et al., *Machine learning assisted molecular modeling from biochemistry to petroleum engineering: A review*. Geoenergy Science and Engineering, 2024. **236**.
- [16] Lin, S., Casillas-Trujillo, L., Tasnádi, F., et al., *Machine-learning potentials for nanoscale simulations of tensile deformation and fracture in ceramics*. npj Computational Materials, 2024. **10**(1): p. 67.
- [17] Diebold, U., *The surface science of titanium dioxide*. Surface Science Reports, 2003. **48**(5): p. 53-229.
- [18] Swamy, V., Dubrovinsky, L.S., Dubrovinskaia, N.A., et al., *Compression behavior of nanocrystalline anatase TiO₂*. Solid State Communications, 2003. **125**(2): p. 111-115.
- [19] Zhang, W., Tian, Y., He, H., et al., *Recent advances in the synthesis of hierarchically mesoporous TiO₂ materials for energy and environmental applications*. National Science Review, 2020. **7**(11): p. 1702-1725.
- [20] Hanaor, D.A.H. and Sorrell, C.C., *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials Science, 2011. **46**(4): p. 855-874.
- [21] Bourikas, K., Kordulis, C., and Lycourghiotis, A., *Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts*. Chemical Reviews, 2014. **114**(19): p. 9754-9823.
- [22] Fischer, M., Hua, X., Wilts, B., et al., *Mesoporous Titania Microspheres with Highly Tunable Pores as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017. **9**.
- [23] Sui, L., Chen, W., Long, X., et al., *Ultrafine Pd nanoparticles-decorated TiO₂ three-dimensional (3D) hybrid aerogel with large specific surface areas and highly interconnected porous networks for hydrogen sensing*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. **55**: p. 855-863.
- [24] Choi, S., Mamak, M., von Freymann, G., et al., *Mesoporous Bragg Stack Color Tunable Sensors*. Nano letters, 2006. **6**: p. 2456-61.

- [25] Angelomé, P.C., Andrini, L., Calvo, M.E., *et al.*, *Mesoporous Anatase TiO₂ Films: Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(29): p. 10886-10893.
- [26] Fuertes, M.C., López-Alcaraz, F.J., Marchi, M.C., *et al.*, *Photonic Crystals from Ordered Mesoporous Thin-Film Functional Building Blocks*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(8): p. 1247-1254.
- [27] Violi, I., Perez, M., Fuertes, M., *et al.*, *Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Thin Films on Transparent Conductive Substrates*. ACS applied materials & interfaces, 2012. **4**: p. 4320-30.
- [28] Lionello, D.F., Steinberg, P.Y., Zalduendo, M.M., *et al.*, *Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(40): p. 22576-22586.
- [29] Escobar, A., Muzzio, N.E., Martínez-Villacorta, Á.M., *et al.*, *Mesoporous titania coatings with carboxylated pores for complexation and slow delivery of strontium for osteogenic induction*. Applied Surface Science, 2020. **510**: p. 145172.
- [30] Ramallo, J.I., Morrone, J., Lionello, D.F., *et al.*, *Mechanical properties and structural integrity of devices based on sol-gel mesoporous oxides thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022. **102**(1): p. 185-196.
- [31] Morrone, J., Ramallo, J.I., Boissière, C., *et al.*, *Effect of Aqueous Media over Stability and Optical Performance of Mesoporous 1D Photonic Crystals*. Chemistry of Materials, 2023. **35**(21): p. 8897-8908.
- [32] Nagpure, S., Zhang, Q., Khan, M.A., *et al.*, *Layer-by-Layer Synthesis of Thick Mesoporous TiO₂ Films with Vertically Oriented Accessible Nanopores and Their Application for Lithium-Ion Battery Negative Electrodes*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**.
- [33] McRae, O.F., Xia, Q., Tjabering, S., *et al.*, *Block copolymer-directed synthesis of porous anatase for lithium-ion battery electrodes*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2019. **57**(18): p. 1890-1896.
- [34] Homola, T., Pospisil, J., Shekargoftar, M., *et al.*, *Perovskite Solar Cells with Low-Cost TiO₂ Mesoporous Photoanodes Prepared by Rapid Low-Temperature (70 °C) Plasma Processing*. ACS Applied Energy Materials, 2020. **3**(12): p. 12009-12018.
- [35] Kim, M., Choi, I.-w., Choi, S., *et al.*, *Enhanced electrical properties of Li-salts doped mesoporous TiO₂ in perovskite solar cells*. Joule, 2021. **5**: p. 659-672.
- [36] Lan, K., Wei, Q., and Zhao, D., *Versatile Syntheses of Mesoporous Crystalline TiO₂ Materials from Mono-micelle Assembly*. Angewandte Chemie International Edition, 2022. **61**.
- [37] Drygała, A., Starowicz, Z., Gawlińska-Nęcek, K., *et al.*, *Hybrid Mesoporous TiO₂/ZnO Electron Transport Layer for Efficient Perovskite Solar Cell*. Molecules, 2023. **28**, DOI: 10.3390/molecules28155656.
- [38] Colodrero, S., Ocaña, M., and Míguez, H., *Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals*. Langmuir, 2008. **24**(9): p. 4430-4.
- [39] Lionello, D.F., Ramallo, J.I., Soler-Illia, G.J.A.A., *et al.*, *Mechanical properties of ordered mesoporous oxides thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022. **101**(1): p. 114-139.
- [40] Rahman, T., Liu, R., Ortel, E., *et al.*, *Mechanical behavior of mesoporous titania thin films*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(24): p. 241902.
- [41] Xu, Z., Zhang, L., Wang, L., *et al.*, *Computational characterization of the structural and mechanical properties of nanoporous titania*. RSC Advances, 2019. **9**(27): p. 15298-15306.
- [42] Li, B.Y., Li, A.C., Zhao, S., *et al.*, *Amorphization by mechanical deformation*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2022. **149**: p. 100673.

- [43] Karantzà, K.D. and Manolàkos, D.E. *A Review on the Adiabatic Shear Banding Mechanism in Metals and Alloys Considering Microstructural Characteristics, Morphology and Fracture*. Metals, 2023. **13**, DOI: 10.3390/met13121988.
- [44] Zhao, S., Li, B., Remington, B.A., *et al.*, *Directional amorphization of covalently-bonded solids: A generalized deformation mechanism in extreme loading*. Materials Today, 2021. **49**: p. 59-67.
- [45] Wang, Z. and Saxena, S.K., *Raman spectroscopic study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase (TiO₂)*. Solid State Communications, 2001. **118**(2): p. 75-78.
- [46] Jain, A., Ong, S.P., Hautier, G., *et al.*, *Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*. APL Materials, 2013. **1**(1): p. 011002.
- [47] Jaramillo-Botero, A., An, Q., Cheng, M.-J., *et al.*, *Hypervelocity Impact Effect of Molecules from Enceladus' Plume and Titan's Upper Atmosphere on NASA's Cassini Spectrometer from Reactive Dynamics Simulation*. Physical Review Letters, 2012. **109**(21): p. 213201.
- [48] Monti, S., van Duin, A.C.T., Kim, S.-Y., *et al.*, *Exploration of the Conformational and Reactive Dynamics of Glycine and Diglycine on TiO₂: Computational Investigations in the Gas Phase and in Solution*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(8): p. 5141-5150.
- [49] Kim, S.-Y., Kumar, N., Persson, P., *et al.*, *Development of a ReaxFF Reactive Force Field for Titanium Dioxide/Water Systems*. Langmuir, 2013. **29**(25): p. 7838-7846.
- [50] Kim, S.-Y., van Duin, A.C.T., and Kubicki, J.D., *Molecular dynamics simulations of the interactions between TiO₂ nanoparticles and water with Na⁺ and Cl⁻, methanol, and formic acid using a reactive force field*. Journal of Materials Research, 2013. **28**(3): p. 513-520.
- [51] Addou, R., Senftle, T.P., O'Connor, N., *et al.*, *Influence of Hydroxyls on Pd Atom Mobility and Clustering on Rutile TiO₂(011)-2 × 1*. ACS Nano, 2014. **8**(6): p. 6321-6333.
- [52] Huygh, S., Bogaerts, A., van Duin, A.C.T., *et al.*, *Development of a ReaxFF reactive force field for intrinsic point defects in titanium dioxide*. Computational Materials Science, 2014. **95**: p. 579-591.
- [53] Hou, D., Feng, M., Wei, J., *et al.*, *A reactive force field molecular dynamics study on the inception mechanism of titanium tetraisopropoxide (TTIP) conversion to titanium clusters*. Chemical Engineering Science, 2022. **252**.
- [54] Włodarczyk, A., Uchroński, M., Podsiadły-Paszkowska, A., *et al.*, *Mixing ReaxFF parameters for transition metal oxides using force-matching method*. Journal of Molecular Modeling, 2022. **28**.
- [55] Albuquerque, A.R., Maul, J., Longo, E., *et al.*, *Hydrostatic and [001] Uniaxial Pressure on Anatase TiO₂ by Periodic B3LYP-D* Calculations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(14): p. 7050-7061.
- [56] de Jong, M., Chen, W., Angsten, T., *et al.*, *Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds*. Scientific Data, 2015. **2**(1): p. 150009.
- [57] Selcuk, S., Zhao, X., and Selloni, A., *Structural evolution of titanium dioxide during reduction in high-pressure hydrogen*. Nature Materials, 2018. **17**(10): p. 923-928.
- [58] Aroboto, B., Chen, S., Hsu, T., *et al.*, *Universal and interpretable classification of atomistic structural transitions via unsupervised graph learning*. Applied Physics Letters, 2023. **123**.
- [59] Luo, H., Sheng, H., Zhang, H., *et al.*, *Plasticity without dislocations in a polycrystalline intermetallic*. Nature Communications, 2019. **10**(1): p. 3587.
- [60] Gheewala, I., Smith, R., and Kenny, S.D., *Nanoindentation and nanoscratching of rutile and anatase TiO₂ studied using molecular dynamics simulations*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(35): p. 354010.

- [61] Matsui, M. and Akaogi, M., *Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Physical Properties of the Four Polymorphs of TiO₂*. Molecular Simulation, 1991. **6**: p. 239-244.
- [62] Hu, X., Liu, N., Jambur, V., et al., *Amorphous shear bands in crystalline materials as drivers of plasticity*. Nature Materials, 2023. **22**(9): p. 1071-1077.
- [63] Stukowski, A., *Computational Analysis Methods in Atomistic Modeling of Crystals*. JOM, 2014. **66**(3): p. 399-407.
- [64] Kang, J., Zhang, Y., Chai, Z., et al., *Amorphous Domains in Black Titanium Dioxide*. Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.), 2021. **33**: p. e2100407.
- [65] Ottermann, C.R., Kuschnerreit, R., Anderson, O., et al., *Young's Modulus and Density of thin TiO₂ Films Produced by Different Methods*. MRS Online Proceedings Library, 1996. **436**(1): p. 251-256.
- [66] Zywitzki, O., Modes, T., Sahm, H., et al., *Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2004. **180-181**: p. 538-543.
- [67] Fan, H., Hartshorn, C., Buchheit, T., et al., *Modulus–density scaling behaviour and framework architecture of nanoporous self-assembled silicas*. Nature Materials, 2007. **6**(6): p. 418-423.
- [68] Boggiano, H.D., Ramallo, J.I., Nan, L., et al., *Optical Readout of the Mechanical Properties of Silica Mesoporous Thin Films Using Plasmonic Nanoantennas*. ACS Photonics, 2023. **10**(11): p. 3998-4005.
- [69] Tian, X., Zhang, H., Xiang, M., et al., *Investigations of void collapse in nanoporous Cu by molecular dynamics simulations*. AIP Advances, 2023. **13**(6): p. 065027.
- [70] Ruestes, C.J., Bringa, E.M., Stukowski, A., et al., *Atomistic simulation of the mechanical response of a nanoporous body-centered cubic metal*. Scripta Materialia, 2013. **68**(10): p. 817-820.
- [71] Ruestes, C.J., Bertolino, G.M., Ruda, M., et al., *A sigmoidal equation for the high strain rate compression of porous metals*. International Journal of Impact Engineering, 2020. **137**.
- [72] Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. 3 ed. Mechanical Engineering Series. 2011, NY: Springer New York.
- [73] Tang, Y., Bringa, E.M., Remington, B.A., et al., *Growth and collapse of nanovoids in tantalum monocrystals*. Acta Materialia, 2011. **59**(4): p. 1354-1372.

Capítulo 6: Metales nanoporosos



Sobre la complejidad, el desorden y la funcionalidad de los nanomateriales

"Si bien en algunos casos la complejidad puede diseñarse de manera predecible y construirse gradualmente, también debemos estar abiertos a la posibilidad de que en muchos casos las interacciones resultantes puedan ser difíciles de deducir porque son menos deterministas, y los sistemas complejos por encima de la escala atómica son inherentemente no ergódicos." [1]

Resumen

En el presente capítulo se estudian dos sistemas compuestos por metales nanoporosos (MeNP). Primero, se estudia el efecto de la irradiación sobre las propiedades mecánicas de películas de oro nanoporoso (AuNP) con un recubrimiento de Al_2O_3 , soportadas sobre un sustrato y sometidas a diferentes historias de irradiación. El segundo caso es el estudio de las propiedades mecánicas de micropartículas de tantalio nanoporoso (TaNP).

Para el caso del AuNP, al irradiar con Ne^{2+} de 100 keV y 400 keV, se observó que el incremento de la dosis aplicada genera un aumento de la dureza para las muestras con y sin recubrimiento de Al_2O_3 . Para el caso de iones S_{32} de 75 MeV, se determinó que, al no tener recubrimiento, la dureza aumenta significativamente con la fluencia (ϕ), que da cuenta del efecto general de la radiación sobre un material durante el tiempo de irradiación, mientras que en las muestras recubiertas la dureza no se ve afectada por el aumento de fluencia.

Por otra parte, se logró la inmovilización de las partículas de TaNP sobre un sustrato de silicio utilizando una resina termosensible. A su vez, se realizaron por primera vez mediciones de NI en TaNP con estructura bicontinua de ligamentos y poros. Los ensayos se hicieron sobre diferentes partículas, obteniéndose variaciones con el tamaño de ligamento. Se observó que la dureza de la muestra con ligamentos de 320 nm tiene valores menores a 0,8 GPa, mientras que la muestra con ligamentos de 200 nm tiene aproximadamente 25% de los valores de dureza medidos en valores mayores a 0,8 GPa. Es decir, al disminuir el tamaño de ligamento aumenta levemente la dureza.

6.1 Introducción

6.1.1 Generalidades

Los MeNP son un tipo de materiales metálicos con cadenas principales (ligamentos) y poros interconectados a escala nanométrica [2]. Esta porosidad, que puede observarse en la **Figura 6.1** para el caso de AuNP, uno de los materiales de esta familia más estudiados debido a su facilidad de fabricación [3], les brinda a estos materiales una alta superficie específica (alta relación área/volumen). En esta figura se observa que en el caso de este tipo de AuNP, el cual es obtenido por la reacción oxidativa de aleaciones con elementos más reactivos como la plata [4], se forma una red bicontinua de ligamentos de oro y poros. En general, estos poros tienen tamaños en el rango 10-100 nm lo cual los coloca en la clasificación de la IUPAC, en lo que se conoce como materiales mesoporosos (poros de tamaños entre 2 y 50 nm). Aunque el concepto de “nanoporosidad” fue publicado por primera vez en 1991 [5], las primeras observaciones de MET de AuNP obtenido por corrosión selectiva de aleaciones AuAg fueron reportadas en 1979 [6]. Una de estas imágenes se presenta en la **Figura 6.2** en la cual puede observarse una morfología similar a la micrografía obtenida por MEB de la **Figura 6.1 (b)**. En general, en base a la distribución de la nanoporosidad, los MeNP pueden ser clasificados en tres grupos: con estructura bicontinua de ligamentos y poros, con arreglos de poros ordenados y con estructura combinando las anteriores [2]. En adelante, se presentarán estudios de AuNP con estructura bicontinua de ligamentos y poros.

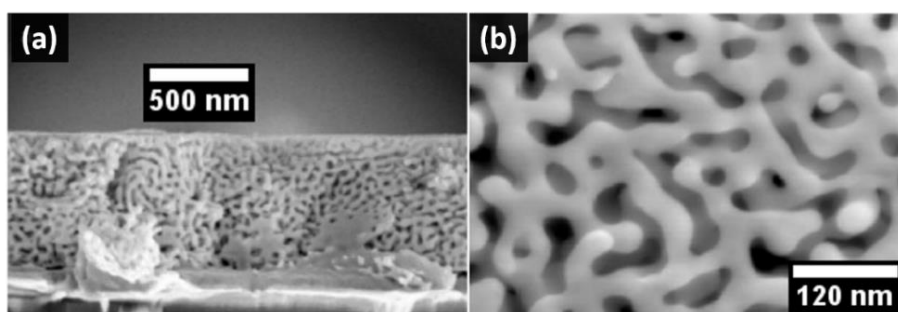


Figura 6.1 Micrográficas MEB de AuNP obtenido por disolución selectiva de una aleación AgAu utilizando ácido nítrico: **(a)** corte transversal y **(b)** vista del plano. Adaptado de la referencia [7].

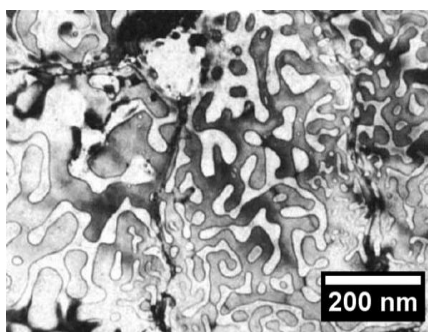


Figura 6.2 Micrografía MET de una aleación AgAu 50:50 luego del ataque corrosivo en AgNO_3 50% mostrando una morfología de islas (ligamentos) y canales. Adaptado de la referencia [6].

6.1.2 Aplicaciones de metales nanoporosos

La gran superficie específica que presentan los MeNP les otorga la posibilidad de ser utilizados en diversos campos como la catálisis y la óptica [4]. Además, este tipo de materiales ha impulsado tecnologías de vanguardia como actuadores y sensores [8]. Entre las potenciales aplicaciones que poseen, se puede mencionar su uso en celdas combustibles, baterías, supercondensadores, “water splitting”, síntesis, almacenamiento de hidrógeno, tratamiento de gases de escape de automóviles, y carga y liberación de drogas [2]. Además, se los ha postulado como materiales nucleares para reactores avanzados de fisión y fusión, lo cual requiere resistencia mecánica y tolerancia bajo flujos intensos de radiación [9]. A su vez, dada la nanoporosidad, los MeNP pueden encontrar aplicaciones en el diseño de naves espaciales resistentes a la radiación [10]. Dado que las superficies pueden actuar como sumideros perfectos para los defectos inducidos por la radiación, los MeNP tienen el potencial de ser extremadamente tolerantes a la radiación [10-13]. En la **Figura 6.3** puede verse la ventana de tolerancia a la radiación propuesta para el AuNP utilizando simulaciones de dinámica molecular (DM) y experimentos de irradiación con iones Ne^{2+} , en términos del diámetro de los ligamentos del AuNP. El mapa de la figura muestra que los ligamentos resistentes al daño por radiación son aquellos con diámetros mayores al tamaño crítico inferior debido a la fusión (línea roja), y menores a los correspondientes a la línea de tasa de dosis (línea azul) teniendo en cuenta el tiempo necesario para que defectos intersticiales y vacancias migren hacia la superficie de los ligamentos de AuNP [11].

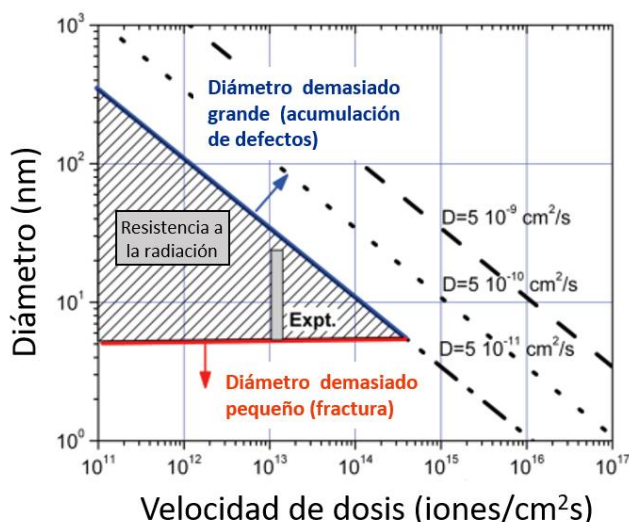


Figura 6.3 Ventana de resistencia a la radiación (área triangular) en términos del diámetro de los ligamentos de la espuma y la tasa de dosis para irradiación con iones Ne^{2+} de 45 keV en un blanco de espuma de Au a temperatura ambiente. Adaptado de la referencia [11].

Aunque la evidencia indica que el AuNP tiene una ventana de resistencia a la irradiación con Ne^{2+} de 45 keV [10, 11], Au^- de 46 keV, Au^{3+} de 1,7 MeV y Au^{8+} de 10 MeV [13], en el caso de Kr^{2+}

de 1 MeV la absorción de grupos de defectos conduce a la contracción de los nanoporos, y la tasa de contracción, o eficiencia de absorción de defectos, depende del tamaño de poro [12]. Además, en el caso de Ga^+ también existe esa contracción, lo cual conlleva una inestabilidad dimensional indeseada [14].

Por su parte, el TaNP es de especial interés dado puede ser utilizado para mitigar del daño por radiación [15], para la fabricación de componentes electrónicos [16] e incluso en aplicaciones biomédicas gracias a su biocompatibilidad y oseointegración [17, 18]. Además, el Ta es considerado un material prototípico de estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), no es magnético y mantiene estabilidad de fase hasta presiones extremadamente altas (50 GPa o más) [19, 20]. Dado que a bajas presiones y tasas de deformación el Ta se deforma mediante dislocaciones [21], los resultados permitirían inferir propiedades mecánicas de otros metales nanoporosos con estructura BCC, como ser W [22] y Nb [23].

6.1.3 Fabricación de metales nanoporosos

Existen muchos métodos de fabricación de MeNP, entre los cuales se encuentran el dealeado o corrosión selectiva, el uso de agentes moldeantes, la anodización, el grabado láser, la combustión, el método sol-gel, la nanofusión de aerogeles híbridos de polímero y óxido del metal de interés, la reducción química basada en un modelo fractal matemático y la descomposición térmica, entre otros [2]. Sin embargo, el número de documentos publicados aumentó de forma exponencial en las últimas dos décadas, principalmente a partir de la publicación del trabajo de Erlebacher y colaboradores en el año 2001 [7] describiendo el método de dealeado, considerado uno de los más simples y exitosos. Con esta técnica se sintetizaron las muestras estudiadas en este capítulo.

En el dealeado, o corrosión selectiva, el átomo con menor potencial redox es disuelto por el medio y los átomos del metal con mayor potencial redox se reacomodan para formar la estructura bicontinua de poros/ligamentos, en lo que se conoce como descomposición espinodal [7]. Este proceso ha sido estudiado ampliamente utilizando experimentos (por MET [6] y dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS) [24]) y simulaciones de Monte Carlo [7] con el fin de entender tanto la morfología obtenida en este proceso de corrosión como los mecanismos por medio de los cuales sucede la transformación. En términos generales, la remoción del elemento de sacrificio (Ag en aleaciones AuAg) puede realizarse por varios mecanismos como evaporación a temperatura elevada, disolución en un metal líquido o por ataque corrosivo con un ácido o electrolito acuoso [4]. En los últimos años, la corrosión selectiva fue aplicada para obtener TaNP mediante dealeado por metal líquido [25-28], un método de esta familia de procesos desarrollado recientemente para obtener titanio nanoporoso [29, 30] dada la imposibilidad de fabricarlo utilizando ataque en soluciones acuosas. Además, han habido intentos por limitar el crecimiento de los ligamentos en estos sistemas basados en Ta mediante un enfoque de aleado de alta entropía [31] o mediante la utilización de aleaciones Mo-Ta [32].

6.1.4 Propiedades mecánicas de metales nanoporosos

6.1.4.1 Propiedades mecánicas de AuNP

Las propiedades mecánicas del AuNP son las más exploradas dentro de esta familia de materiales, lo cual se debe en gran medida a su facilidad de fabricación. Existen numerosos trabajos en los cuales se estudia el comportamiento mecánico del AuNP tanto de forma experimental como por medio de simulaciones computacionales.

En términos del comportamiento referido a la mecánica de fractura, generalmente se entiende a los MeNP como materiales macroscópicamente frágiles; sin embargo, se ha observado experimentalmente que para AuNP existe una transición dúctil-frágil (determinada por medio de la ductilidad, definida como la deformación a la rotura referida a la dimensión de la muestra) dependiente del tamaño característico de los ligamentos [33, 34]. En el mismo sentido, se ha concluido que ligamentos con diámetros de 100 nm sufren una deformación plástica microscópica y generación de un cuello, que no se refleja en el comportamiento macroscópico del AuNP.

Adicionalmente se ha medido una disminución de la resistencia a la compresión con el aumento del tamaño de ligamento [35]. Por otra parte, para AuNP con ligamentos de 1 μm , se observó falla por movimiento de dislocaciones indicando que la energía para el movimiento de las mismas es menor [36]. Así, existe amplia evidencia del alto límite elástico [37-39] y la dependencia del comportamiento a la fractura con el tamaño de ligamento [37, 38]. A su vez, han surgido diversos trabajos explorando las propiedades mecánicas del AuNP utilizando simulaciones computacionales [40, 41]. Por ejemplo, se ha estudiado la respuesta de AuNP en ensayos de compresión y tensión por medio de simulaciones de DM y se ha observado una asimetría en la tensión de fluencia en compresión y tensión, así como también un tamaño de ligamento debajo del cual colapsa la estructura [40]. Además, se presentó un mecanismo de compactación que involucra un descenso en el tamaño de poro promedio y el colapso de los poros como resultado de la plasticidad dentro de los ligamentos. Por medio de DM también ha sido observado que bajo tensión uniaxial, el AuNP deforma acompañado de la acumulación de fallas de apilamiento en los ligamentos a lo largo de la dirección de aplicación de la carga. Asimismo, se determinó que esta tensión lleva a la generación de cuellos y a la ruptura de algunos ligamentos y, finalmente, a la falla del material [41]. Por otra parte, el régimen de baja porosidad ($\sim 5\%$) se caracteriza por varios estadios de deformación plástica en los cuales se produce endurecimiento [42, 43].

A su vez, se ha observado en experimentos de nanoindentación un aumento de la dureza al disminuir la profundidad de penetración [35]. En cuanto al efecto de la profundidad de penetración, se ha visto en AuNP que en ensayos hasta 2,7 μm de profundidad máxima, con una impronta remanente de 1,5 μm , a aprox. 1,7 μm de la superficie de la impronta se genera una densificación del 50%, sin perder la naturaleza porosa de la estructura [44].

Material	Técnica de fabricación	Espesor (nm)	P (%)	E (GPa)	H (MPa)	Técnica de caracterización	Referencia
AuNP con tamaño de poro ~100 nm. Policristalino con tamaño de cristallita 10-60 nm.	Corrosión electrolítica de Au ₄₂ Ag ₅₈ con HNO ₃ .	-	42	11,5 ± 0,9	145 ± 11	NI	Bienert (2005)
AuNP de estructura abierta con ligamentos interconectados.	Aleaciones de partida: Au ₅₂ Ag ₇₅ y Au ₅₀ Ag ₇₀ . Corrosión libre (25 y 50 nm) y corrosión electroquímica (10 nm) con HNO ₃ .	-	70 y 75	-	171 ± 35 (d=10 nm); 53 ± 9 (25); 33 ± 2 (50); σ _y : 90 MPa.	NI y compresión de micropilares	Bienert (2006)
AuNP de estructura abierta con ligamentos interconectados, con d: 5, 30 y 60 nm.	Aleaciones de partida: Au ₅₂ Ag ₇₅ y Au ₅₀ Ag ₇₀ . Corrosión corrosión electroquímica con HNO ₃ .	-	70 y 75	-	250	NI	Hodge (2006)
AuNP con ligamentos interconectados, muestra micrométrica con forma de probeta tipo hueso, con d: 20–40 nm.	Aleación de partida: Au ₅₇ Ag _{62,5} . Corrosión con HNO ₃ .	100	-	9	σ _y : 110 MPa.	Ensayo de deflexión y NI	Lee (2007)
AuNP (d ~54 nm, y SE ~3,6 n ² /β) con un recubrimiento de Al ₂ O ₃ de 1 nm de espesor realizado por ALD.	Aleación de partida: Au ₅₀ Ag ₇₀ . Corrosión con HNO ₃ .	200-300 μm	70	2-3	50-100	NI	Bienert (2011)
Simulaciones de dinámica molecular sobre AuNP.	Modelo de campo de fase que simula la descomposición espínodal de una aleación bifásica.	-	75	3,7	σ _y : 25 (compresión) y 175 (tensión) MPa.	DM con EAM	Farkas (2013)
Simulaciones de dinámica molecular sobre AuNP con d: 3,26 nm.	Modelo de campo de fase que simula la descomposición espínodal de una aleación bifásica.	-	64; 66; 70; 73 y 76	2,8 ± 0,1 (P=76%); 3,0 ± 0,1 (73); 3,54 ± 0,05 (70); 4,04 ± 0,02 (66); 4,88 ± 0,09 (64)	σ _y : 130 ± 7 (P=76%); 137 ± 8 (73); 161 ± 11 (70); 174 ± 18 (66); 235 ± 12 (64)	DM con EAM	Sun (2013)
AuNP irradiadas de forma secuencial con Ne ²⁺ de 100 y 400 keV, con d: 61 nm.	Aleación de partida: Au ₅₆ Ag _{65,5} . Corrosión con HNO ₃ .	~1100	60,9	-	200-350	NI	Caro (2014)
AuNP con d: 26 ± 4, 73 ± 9, 127 ± 13, 630 ± 61 nm.	Aleación de partida: Au ₅₀ Ag ₇₀ . Corrosión libre con HNO ₃ .	-	-	-	100-300 (d=26 nm); 60-180 (73); 30-90 (127); 3-9 (630)	NI	Kim (2017)
Simulaciones de dinámica molecular sobre AuNP, con d: 3 nm.	Modelo de campo de fase que simula la descomposición espínodal de una aleación bifásica.	-	50	-	3,6 ± 0,2 GPa (sin irradiar); 3,8 ± 0,2 GPa (irradiado)	DM con EAM	Ruestes (2018)
AuNP de estructura abierta con ligamentos interconectados.	Aleación de partida: Au ₅₅ Ag ₆₅ . Corrosión con HNO ₃ .	-	65	-	92,2	NI	Bröt (2018)
Simulaciones de dinámica molecular sobre AuNP con d: 2 nm.	Modelado de descomposición espínodal de una aleación bifásica con la ecuación de Cahn–Hilliard. Aleación de partida: Au ₄₈ Ag ₅₂ con x entre 0,20 y 0,41. Corrosión con HNO ₃ .	-	33	2,2 (NI); 3,7 (EC)	300 (NI); 150 (compresión)	EC y NI	Farkas (2018)
AuNP con P variable.	-	-	58,7-78,8	0,03-22,52	-	NI	Barra (2021)

Tabla 6.1 Propiedades mecánicas de AuNP junto con la descripción y las técnicas de fabricación de las muestras, tanto experimentales como por medio de simulaciones. P: porosidad; E: módulo elástico; H: dureza; σ_y: tensión de fluencia; SE: superficie específica; d: diámetro/tamaño de ligamento; EC: ensayo de compresión; NI: nanoindentación; DM: dinámica molecular; EAM: Embedded Atom Model. Ninguna muestra de esta tabla presenta orden poroso.

En lo referido al efecto de la irradiación en las propiedades mecánicas de AuNP, ha sido reportado endurecimiento por irradiación con Ne^{2+} [45] con la aplicación de entre 1 y 4 dpa. El origen de este endurecimiento puede deberse a la generación de fallas de apilamiento tetraédricas [45]. Además, el efecto sobre las propiedades mecánicas de AuNP al irradiar con iones Au^+ de 10 keV fue estudiado mediante simulaciones de DM, dando por resultado (como en el caso de Ne^{+2}) un endurecimiento atribuido a dos cuestiones. La primera es el recocido y fusión de los ligamentos inducido por la irradiación, lo cual genera engrosamiento de la estructura y alivio de tensiones superficiales, produciendo un aumento en la tensión necesaria para la nucleación de dislocaciones. La segunda es la generación de una población de fallas de apilamiento, que actúan como obstáculo al movimiento de dislocaciones [46].

Con respecto a los efectos superficiales en este tipo de materiales nanoporosos, se ha observado que la funcionalización de la superficie es determinante de las propiedades mecánicas del AuNP [47]. Por ejemplo, existe evidencia de un aumento de la velocidad de propagación de fisuras cuando la superficie de las AuNP está recubierta con OH, durante el fenómeno de corrosión bajo tensión [48]. Por otro lado, se ha visto que un recubrimiento de tan solo 1 nm de espesor de Al_2O_3 puede evitar el hinchamiento por temperatura del AuNP y aumenta la resistencia mecánica (dureza) y módulo del AuNP [49].

En la **Tabla 6.1** se resumen las propiedades mecánicas obtenidas por diversas técnicas, tanto experimentales como computacionales para AuNP, así como la descripción de las muestras a las que corresponde y su respectiva referencia. Se puede observar que los valores de E están en el rango 2-12 GPa, mientras que H se encuentra entre 30 MPa y 3,8 GPa, dependiendo de la porosidad, tamaño de ligamento, funcionalización de la superficie y condiciones de irradiación. Para un entendimiento más completo de las propiedades mecánicas de AuNP, se puede consultar el trabajo de revisión de Jin y colaboradores publicado en el año 2018 [47].

6.1.4.2 Propiedades mecánicas de TaNP

En el caso del TaNP, sus propiedades mecánicas han sido poco exploradas dado que el tantalio es un metal refractario y su fabricación resulta más difícil que en el caso del AuNP.

Existen diversos trabajos que abordan el estudio mecánico de TaNP mediante simulaciones computacionales [43, 50-54]. En el caso de un monocristal de Ta con un poro, el mecanismo de deformación involucra: 1) la emisión de bucles de dislocaciones y su expansión desde la superficie del poro; 2) emisión de bucles de dislocaciones cooperativos desde planos de deslizamiento, formando bucles prismáticos; 3) maclas que inician en la superficie del poro. Lo anterior fue estudiado para estados de tensiones uniaxial y bajo presión hidrostática [50]. Mediante DM se determinó que la iniciación de la deformación plástica se da en la superficie del poro [51]. Un avance respecto a lo anterior fue el estudio de monocristales de Ta con nanoporos distribuidos de forma aleatoria bajo compresión uniaxial [52]. Este estudio permitió determinar, también utilizando simulaciones de DM, que la interacción entre los poros disminuye la tensión requerida para iniciar la plasticidad en comparación con el caso de poros aislados. Dicha plasticidad se manifiesta mediante la emisión de dislocaciones desde la superficie de los poros

[43, 52, 53] y, a través de su interacción, lleva a un endurecimiento [52]. Además, estas simulaciones de DM permitieron determinar que la plasticidad conlleva la disminución de la porosidad, que desaparece totalmente a una deformación de 14% [52]. Por último, en un trabajo reciente en el cual se estudia TaNP por medio de simulaciones de DM, se reporta una disminución tanto de E como de la tensión de fluencia con el aumento del tamaño de ligamento (ver **Tabla 6.2**), el cual se encuentra debajo de 5 nm [54].

En el caso de medidas experimentales, se ha observado que ensayos a altas velocidades de deformación y presiones sobre Ta confirman lo determinado por DM respecto a la formación de dislocaciones y maclas [55, 56], así como también la densidad de dislocaciones [52, 57, 58]. A su vez, se encuentra reportado un descenso tanto de la resistencia a la compresión como del módulo elástico con el aumento de la porosidad en TaNP obtenido utilizando un agente generador de poros [59]. Una tendencia similar para la resistencia a la compresión y el módulo elástico fue determinada para TaNP aleado con Ti [60, 61] sin importar la composición química [60], pero no se observaron diferencias apreciables en la dureza [61]. Estos valores experimentales se resumen en la **Tabla 6.2**.

Material	Técnica de fabricación	P (%)	E (GPa)	Resistencia a la compresión (MPa)	H (MPa)	Técnica de caracterización	Referencia
TaNP.	Sinterizado con agente moldeante (sacarosa).	50, 60 y 70	1,17 ± 0,08 (P=50%); 0,48 ± 0,03 (60); 0,14 ± 0,03 (70)	34 ± 4 (P=50%); 20 ± 3 (60); 9 ± 1 (70)	-	EC	Adamek (2015)
TaNP aleado con Ti.	Sinterizado con agente moldeante (Mg).	65 y 75	0,37 ± 0,03 (P=65%); 0,41 ± 0,03 (65); 0,16 ± 0,02 (75); 0,15 ± 0,03 (75)	12 ± 1 (P=65%); 10 ± 1 (65); 7 ± 1 (75); 7 ± 1 (75)	-	EC	Adamek (2016)
TaNP aleado con Ti.	Sinterizado con agente moldeante (Mg).	60, 72 y 76	EC: 0,65 ± 0,03 (P=60%); 0,56 ± 0,03 (72); 0,53 ± 0,03 (76). NI: 120 ± 9 (P=60%); 119 ± 9 (72); 118 ± 8 (76)	15 ± 1 (P=60%); 11 ± 1 (72); 10 ± 1 (76)	HV: 307 ± 24 (P=60%); 300 ± 17 (72); 305 ± 19 (76)	EC y NI	Adamek (2019)
Simulaciones de dinámica molecular sobre TaNP con una estructura bicontinua de ligamentos (d: 2,4; 3,1 y 3,8 nm) y poros.	Implementación del método de onda nivelada.	70	1,8 (d=2,4 nm); 1,83 (3,1); 2,18 (3,8)	-	σ_y : 89,3 (d=2,4 nm); 91,0 (3,1); 98,4 (3,8)	DM con EFS	Vazquez (2024)

Tabla 6.2 Propiedades mecánicas de TaNP junto con la descripción y las técnicas de fabricación de las muestras, tanto experimentales como por medio de simulaciones. P: porosidad; E: módulo elástico; H: dureza; σ_y : tensión de fluencia; d: diámetro/tamaño de ligamento; EC: ensayo de compresión; NI: nanoindentación; HV: dureza Vickers; DM: dinámica molecular; EFS: potencial de Finnis-Sinclair. Ninguna muestra de esta tabla presenta orden poroso.

6.1.5 Objetivos de este capítulo

El AuNP, según lo reportado en la literatura, tiene una ventana de resistencia a la irradiación con diversos iones y energías [10, 11, 13]. Sin embargo, existen otros iones como el Kr^{2+} de 1 MeV [12] y el Ga^+ [14], en los cuales la absorción de grupos de defectos conduce a la contracción de los nanoporos y, en consecuencia, a una inestabilidad dimensional indeseada [14]. Para conservar la funcionalidad de este tipo de materiales porosos deben optimizarse sus características estructurales de forma tal de minimizar estas inestabilidades dimensionales. Para

ello, en esta tesis se propone realizar un recubrimiento de los ligamentos con alúmina. Este método genera un nuevo material nanoporoso derivatizado que busca tener mayor resistencia al engrosamiento por temperatura, propiedades mecánicas mejoradas [49] y mayor resistencia a la radiación frente a iones pesados como Au^+ de 1,2 MeV [62]. Se busca determinar si este recubrimiento mejora la resistencia a la radiación con iones Ne^{2+} a diferentes dpa (y energías hasta 400 keV) y S_{32} con energías mayores (75 MeV). Además, en el caso de los iones azufre, estos son muy abundantes en ambientes astronómicos [63], por lo cual es vital entender el comportamiento del AuNP en esas condiciones si se planea, por ejemplo, utilizar estos materiales para construir dispositivos para la industria aeroespacial.

En el caso de TaNP existen diversos trabajos que abordan el estudio de las propiedades mecánicas. Sin embargo, hasta el momento no se han explorado experimentalmente las propiedades mecánicas de TaNP con una nanoestructura bicontinua de ligamentos. En este capítulo se busca entender el comportamiento del TaNP y correlacionar sus propiedades mecánicas con características de su nanoestructura.

6.2 Materiales y métodos

6.2.1 Obtención de metales nanoporosos

6.2.1.1 Oro nanoporoso

La síntesis de las películas de AuNP fue realizada en Los Álamos National Laboratory, por personal de este laboratorio. Estas películas fueron obtenidas a partir de aleaciones AuAg (relación molar $\text{Au}_{36,5}\text{Ag}_{63,5}$) evaporadas sobre un sustrato multicapa Au/Ti/Si (ver **Figura 6.4**). Una fina capa de Ti es utilizada para mejorar la adhesión del Au sobre la superficie del sustrato de Si. Las muestras, de aprox. 1 cm^2 , fueron cortadas y sometidas a dealeado o corrosión selectiva a temperatura ambiente en HNO_3 al 70% entre 2 y 5 días, luego lavadas en H_2O deionizada y secadas en aire, siguiendo la metodología presentada en literatura [45]. Esto fue realizado hasta tener una completa remoción de Ag, verificada mediante EDS utilizando un detector EDAX Apollo XV.

Un conjunto de muestras fue sometido a un proceso de deposición de capas atómicas (ALD, Atomic Layer Deposition) en el cual fue aplicado un recubrimiento de Al_2O_3 de espesor $\approx 1,5\text{ nm}$ en toda la sección transversal de la película de AuNP siguiendo el procedimiento previamente reportado [49]. Durante el desarrollo del proceso de ALD, se utilizó un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable para medir la velocidad de crecimiento. El análisis durante la fase de desarrollo del proceso en muestras testigo confirmó una velocidad de crecimiento de $0,14\text{ nm/ciclo}$. Se utilizaron un total de 10 ciclos de ALD para un espesor de recubrimiento total de $\approx 1,5\text{ nm}$. La composición de las muestras de AuNP funcionalizadas con Al_2O_3 fue confirmada por EDS.

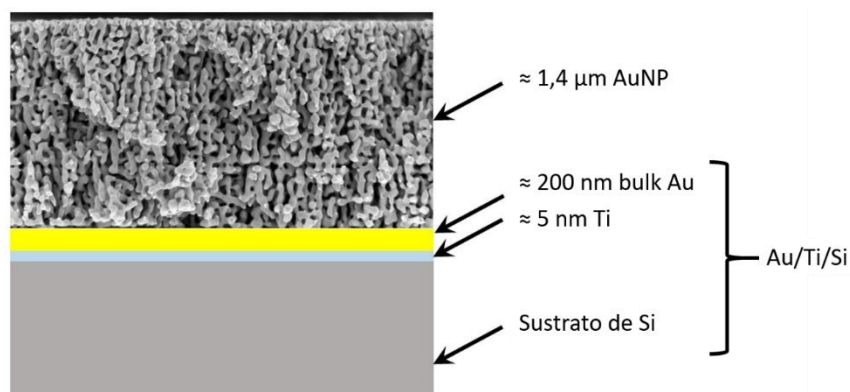


Figura 6.4 Esquema de una muestra crecida sobre el sustrato multicapa de Au/Ti/Si, indicando los espesores correspondientes a cada parte del sistema. Se incluye una micrografía de MEB de una película de AuNP. El esquema no se encuentra en escala. Para más detalles sobre la fabricación de las muestras ver referencia [45].

6.2.1.2 Tantalio nanoporoso

En la **Figura 6.5** se presenta la metodología de síntesis de micropartículas de Ta. Se partió de una mezcla de polvos de una aleación TaTi y Cu, mezcla que fue llevada a un horno a 1100°C y sometida a un prensado. El producto de este tratamiento es un compuesto metal-metal con un polvo rico en Ta poroso suspendido en una matriz de intermetálicos Cu-Ti [27]. Una vez obtenido ese producto, se removió el Cu. Para obtener la estructura nanoporosa con la morfología tridimensional de ligamentos de Ta, se eliminó la fase solvente (Cu-Ti) sumergiendo la muestra en una solución de cloruro cúprico, seguido de un enjuague con agua desionizada y luego un ataque con ácido sulfúrico caliente, repetidamente. Las muestras de TaNP fueron sintetizadas por Ian McCue (Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University y The Johns Hopkins Applied Physics Laboratory).

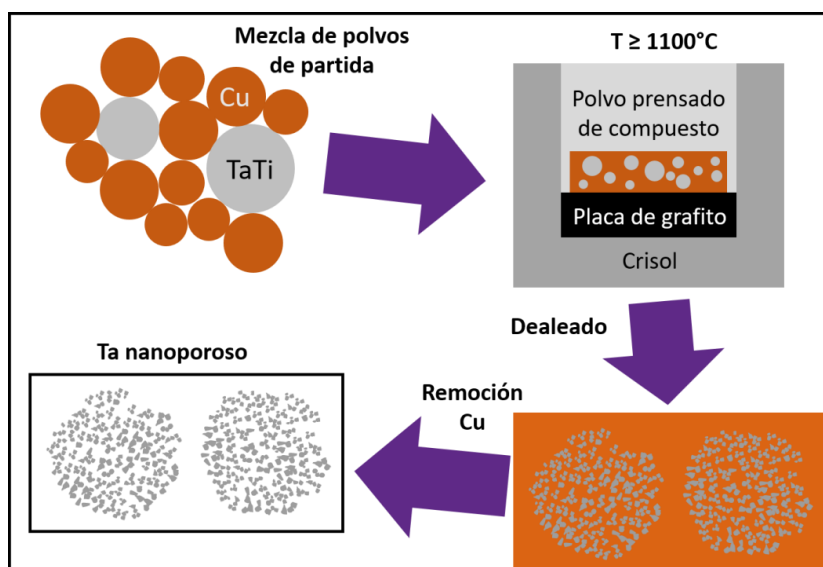


Figura 6.5 Esquema de la metodología de síntesis de micropartículas de TaNP, mostrando el proceso de corrosión selectiva o dealeado en estado líquido.

La nomenclatura para nombrar las muestras es la siguiente: se usará una D (dealeado) seguida de una L (en estado líquido) o S (en estado sólido) y luego irá el diámetro de ligamento. Por ejemplo, una muestra obtenida por dealeado por metal líquido de 200 nm de diámetro de ligamento, será DL-200. En la **Tabla 6.3** se presenta el nombre para cada muestra estudiada, y el método de síntesis junto con las características morfológicas informadas por el fabricante.

En la **Figura 6.6** se presentan fotografías de los polvos de TaNP obtenidos como productos finales, observándose una diferencia apreciable en cuanto al tamaño de las partículas del polvo: la muestra DS-200, obtenida por dealeado en estado sólido, presenta una granulometría más fina que las restantes muestras obtenidas por dealeado por metal líquido.

Muestra	Método de síntesis	Diámetro de partícula (μm)	Diámetro de ligamento (nm)
DS-200	Dealeado en estado sólido	30	200
DL-320	Dealeado por metal líquido	100-200	320
DL-200	Dealeado por metal líquido	100-200	200

Tabla 6.3 Muestras de TaNP estudiadas, junto con el método de obtención y las características morfológicas informadas por el colaborador.

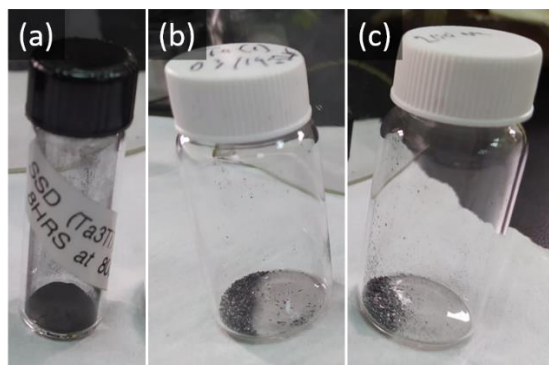


Figura 6.6 Muestras de partida estudiadas en este capítulo. **(a)** Muestra DS-200 obtenida por dealeado en estado sólido. **(b)** Muestra DL-320 obtenida mediante dealeado por metal líquido. **(c)** Muestra DL-200 obtenida mediante dealeado por metal líquido.

Para la realización de los ensayos mecánicos de las partículas individuales de TaNP fue necesario inmovilizar dichas partículas sobre un sustrato. En este caso, se utilizó silicio pulido como sustrato. Para la inmovilización se realizaron los siguientes pasos:

- Calentamiento del sustrato de Si de aprox. 2 cm².
- Colocación de Crystal Bond (resina termosensible que reblandece a 72 °C).
- Una vez que el Crystal Bond se reblandeció, se agregó una punta de espátula del polvo correspondiente a cada muestra.
- Se dejó enfriar a T ambiente.

6.2.2 Procedimientos de irradiación de oro nanoporoso

Para el caso del AuNP (con y sin recubrimiento de Al₂O₃) fueron empleados dos procedimientos diferentes de irradiación: irradiación secuencial con iones Ne²⁺ e irradiaciones con iones S₃₂, de mucha mayor energía. A continuación se describirán ambos experimentos con detalle.

La irradiación secuencial con iones Ne²⁺ de 100 keV (fluencia 1,8 10¹⁴ iones/cm²) y 400 keV (fluencia 6,5 10¹⁴ iones/cm²) fue realizada en Los Álamos National Laboratory. Aquí, ϕ da cuenta del efecto general de la radiación sobre un material durante el período de irradiación [64]. En este caso fueron utilizadas dosis de 1, 2, 3 y 4 dpa a temperatura ambiente. Durante las irradiaciones, la mitad de cada muestra fue cubierta con papel de aluminio a fin de tener una zona sin irradiar para fines comparativos. En la **Figura 6.7** se presenta el cálculo del número de átomos desplazados de su sitio de la red (AD) para el caso de irradiaciones hasta 400 keV con Ne²⁺ en función de la profundidad. Estos cálculos fueron realizados con el software SRIM [65]. Se observa un daño homogéneo en los primeros 300 nm de profundidad, extendiéndose el daño hasta 500 nm de profundidad. Estos valores serán utilizados en los ensayos de nanoindentación, a la hora de determinar las profundidades a estudiar.

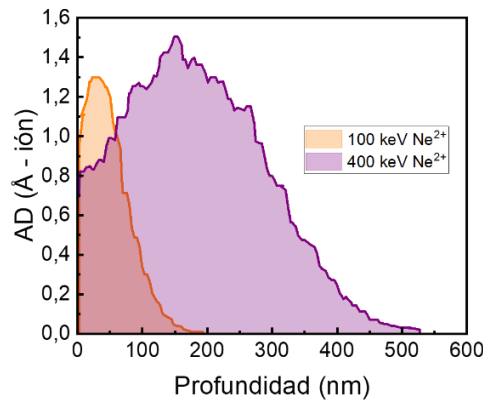


Figura 6.7 Número de átomos desplazados de su sitio de la red (AD) para el caso de irradiaciones hasta 400 keV con Ne²⁺ en función de la profundidad.

Además, se realizaron irradiaciones con iones S₃₂ de 75 MeV de energía en muestras de AuNP con y sin recubrimiento de Al₂O₃ en el Acelerador Tandar del CAC-CNEA. El tamaño del haz utilizado fue de 10 μm², sobre un área total irradiada de 100 μm². Los detalles de las fluencias utilizadas para cada muestra se encuentran en la **Tabla 6.4**. El daño generado en estas irradiaciones fue simulado con SRIM (ver **Figura 6.8**), pudiendo observarse que el número de vacancias por longitud irradiada e ión en función de la profundidad es aproximadamente constante para todo el espesor de AuNP. Estos datos hacen posible comprender que las profundidades de indentación que sean elegidas involucrarán material irradiado en todos los casos.

Muestra	Descripción	Fluencias (x10 ¹⁵ iones/cm ²)
1	Sin recubrimiento	1,4; 5,5; 10,1; 29,6
2	Sin recubrimiento	1,4; 2,8; 4,4; 9,3; 14; 23,3; 34,2
3	Con recubrimiento de Al ₂ O ₃ por ALD	1,4; 2,8; 4,4; 9,3; 14; 23,3; 34,2

Tabla 6.4 Descripción de las muestras de oro nanoporoso con y sin recubrimiento de Al₂O₃ e irradiadas utilizando S³² de 75 MeV.

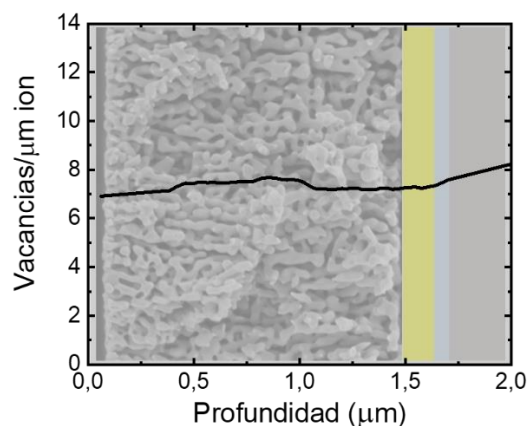


Figura 6.8 Número de vacancias por longitud irradiada y ión en función de la profundidad, obtenido utilizando el software SRIM/TRIM para el caso de irradiaciones con 75 MeV de S_{32} . El esquema del sustrato no se encuentra en escala.

6.2.3 Caracterización estructural

En estos sistemas nanoporosos, las características estructurales más importantes son el estado y homogeneidad de las superficies, la morfología de la nanoestructura (estructura de ligamentos y poros), el espesor (en el caso de películas de AuNP), la porosidad y la densificación luego de los ensayos mecánicos. La observación de la superficie y del tamaño de los ligamentos, así como la determinación del espesor y la porosidad fueron realizados mediante MEB, utilizándose MO como técnica complementaria para la determinación del estado superficial. Tanto la porosidad como el tamaño de ligamentos fueron calculados en base a imágenes MEB, utilizando el software AQUAMI, específicamente desarrollado para este tipo de estructuras porosas [66-68]. Además, esta técnica fue utilizada para explorar la morfología, el estado superficial y las improntas remanentes sobre los materiales nanoporosos. En particular, mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (MEB-EC) se observaron cortes delgados de AuNP obtenidos utilizando un haz de iones enfocados. De estas observaciones se pudo calcular la densidad relativa en diferentes zonas bajo improntas, lo cual permitió determinar la densificación de las muestras ensayadas mecánicamente [69]. Los cortes delgados y las imágenes se obtuvieron en colaboración con los Dres. Alberto Baruj, Carlos Bertoli (CAB) y Carlos Ruestes (IMDEA Materiales).

6.2.4 Caracterización mecánica

Para realizar la caracterización mecánica de todos los sistemas de este capítulo, se utilizó la técnica de nanoindentación. Esta técnica, junto con las metodologías empleadas en películas delgadas, fue explicada en forma general en el capítulo de materiales y métodos. La dureza y el módulo de indentación de todas las muestras se obtuvieron de las curvas de carga. Se utilizó un nanoindentador Agilent G200 - XP equipado con una punta de diamante Berkovich. En este capítulo detallaremos los parámetros utilizados para estudiar estos materiales en particular.

6.2.4.1 Oro nanoporoso irradiado con Ne^{2+}

Se realizaron un mínimo de 60 indentaciones en muestras sin recubrimiento y recubiertas con Al_2O_3 , con una separación de 50 μm entre indentaciones para evitar interferencias entre improntas, como fue mencionado en el capítulo 3 [70]. Para el AuNP recubierto, se realizaron indentaciones tanto en regiones irradiadas como no irradiadas de cada muestra.

Se utilizó el método estándar de Oliver-Pharr para calcular los valores de E y H a partir de las curvas de carga-desplazamiento medidas; con un coeficiente de Poisson de 0,25 [71] para realizar los cálculos. En todos los casos, los valores de E y H informados son los valores promedio y el error corresponde al desvío estándar de cada conjunto de mediciones.

6.2.4.1.1 Ensayos hasta profundidad máxima

En este caso, se realizaron 4 mediciones controladas por desplazamiento hasta 600 nm de profundidad en cada muestra para obtener los parámetros mecánicos a una misma profundidad de penetración, tanto para AuNP sin recubrimiento como recubiertas (con y sin irradiación). Se utilizó una velocidad de deformación de 0,05 1/s y un tiempo de retención en la carga máxima de 10 s.

6.2.4.1.2 Ensayos hasta carga máxima

Se llevaron a cabo dos series de 30 ensayos cada una (arreglos de 5x6 indentaciones) utilizando control por carga hasta cargas máximas de 0,2 y 0,7 mN, con tasas de carga de 20 $\mu N/s$ y 70 $\mu N/s$, respectivamente. El tiempo de retención en la carga máxima fue de 5 s, para realizar correcciones debido a la deriva térmica. Las mediciones de carga más baja (hasta 0,2 mN) se realizaron para obtener información de las propiedades mecánicas cerca de la superficie de la muestra.

Además, para los ensayos hasta carga máxima se realizaron algunos cálculos adicionales utilizando el modelo de Hay-Crawford (H-C) para evaluar la influencia del sustrato. Este modelo fue desarrollado para obtener valores de E para películas sobre sustratos más rígidos que la película (que es el caso de las muestras de AuNP sobre sustratos de silicio), disminuyendo la incertidumbre de las mediciones del módulo a profundidades de indentación mayores [72]. El modelo de H-C asume un enfoque fenomenológico que tiene en cuenta que una columna de material bajo el indentador, definida por el radio de contacto (a), no puede ser aislada del material circundante y debe ser tratada como un conjunto de resortes.

Finalmente, para determinar los cambios en la tenacidad de estos materiales debidos a la irradiación, se calculó el trabajo plástico normalizado (W_p) como la relación entre el trabajo plástico y el trabajo total obtenido a partir de las curvas de carga-desplazamiento (área bajo las curvas).

6.2.4.2 Oro nanoporoso irradiado con S_{32}

Al igual que en el caso de irradiaciones con Ne^{2+} , se utilizó el método estándar de Oliver-Pharr para calcular los valores de E y H a partir de las curvas de carga-desplazamiento medidas, con un coeficiente de Poisson de 0,25 para realizar los cálculos. En todos los casos, los valores de E

y H informados son los valores promedio y el error corresponde al desvío estándar de cada conjunto de mediciones. Se realizaron arreglos de 2x2 improntas en cada zona (sin irradiar e irradiadas) de muestras sin recubrimiento y recubiertas (ver **Tabla 6.4**, en la cual se describen las muestras) hasta 600 nm de profundidad, con una separación entre improntas de 50 μm . Se utilizó una velocidad de deformación de 0,05 1/s y un tiempo de retención en la carga máxima de 10 s.

6.2.4.3 Tantalio nanoporoso

En este caso se utilizó el método estándar de Oliver-Pharr para calcular los valores de E y H a partir de las curvas de carga-desplazamiento medidas, y un coeficiente de Poisson de 0,18 [71] para realizar los cálculos. En todos los casos, los valores de E y H informados son los valores individuales correspondientes a cada ensayo. Se realizaron diferentes arreglos de improntas hasta 1000 nm de profundidad dependiendo de la muestra y de la partícula estudiada, con una separación entre improntas de al menos 50 μm . Se utilizó una velocidad de deformación de 0,05 1/s y un tiempo de retención en la carga máxima de 10 s.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Oro nanoporoso irradiado con Ne^{2+}

6.3.1.1 Caracterización estructural

6.3.1.1.1 Microscopía electrónica de barrido

En la **Figura 6.9** se presentan imágenes de MEB de las muestras de AuNP con y sin recubrimiento de Al_2O_3 . En esta figura pueden observarse los ligamentos de oro como la fase más brillante y la red de poros como la fase oscura, existiendo una red bicontinua de poros y ligamentos. A partir de estas imágenes se estimó una porosidad del orden del 60% (como fracción de fases brillante y oscura en las imágenes MEB) utilizando el software AQUAMI. Además, de estas imágenes se obtuvo un espesor aproximado de 1400 nm, dato relevante tanto para los procesos de irradiación como para los ensayos de nanoindentación. En cuanto a la morfología, se observa una baja rugosidad y no se evidencia la presencia de capas de Al_2O_3 continuas que obstruyan la estructura porosa, lo cual es de vital importancia en las aplicaciones propuestas para estos materiales. Además, no se observan alteraciones en la estructura porosa luego de realizar la funcionalización con Al_2O_3 . De estas imágenes, también utilizando el software AQUAMI, se determinó un diámetro de ligamento (d) en el rango 17-36 nm (promedio 27 nm) para la muestra sin recubrimiento, mientras que d está en el rango 18-39 nm (promedio 29 nm) para la muestra con recubrimiento de alúmina. Este incremento en d luego del proceso de ALD es consistente con el espesor del recubrimiento de Al_2O_3 ($\approx 1,5$ nm).

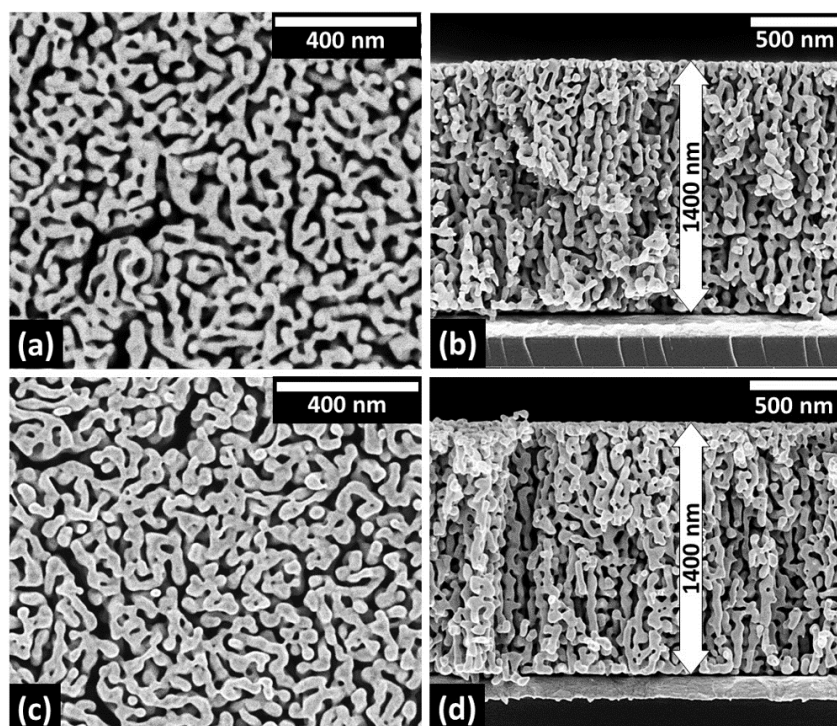


Figura 6.9 Vistas superior (a y c) y transversal (b y d) de las muestras de Au nanoporoso sin recubrimiento (a y b) y con recubrimiento de Al_2O_3 (c y d) obtenidas utilizando MEB.

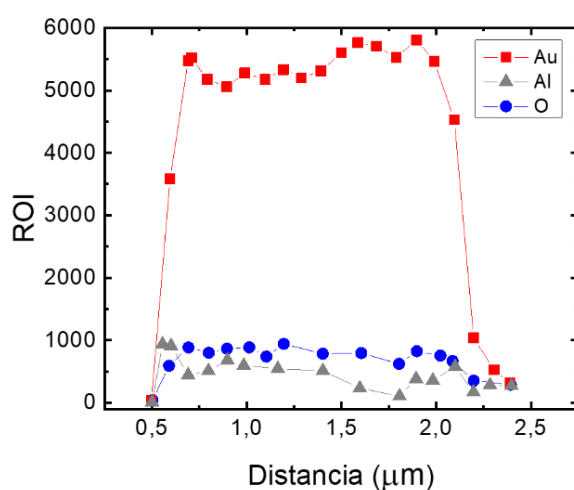


Figura 6.10 Perfil de EDS para una muestra de AuNP recubierta con Al_2O_3 .

Con respecto a la composición química, la **Figura 6.10** muestra el perfil de EDS para una muestra de AuNP recubierta con Al_2O_3 . El análisis elemental de la sección transversal confirmó la uniformidad del recubrimiento de alúmina en todo el espesor de la muestra.

Por último, mediante imágenes MEB a menores magnificaciones se determinó el estado superficial. En la **Figura 6.11**, se presenta una vista en plano de las muestras de AuNP (sin y con recubrimiento) sin irradiar, en las cuales se observan superficies libres de fisuras.

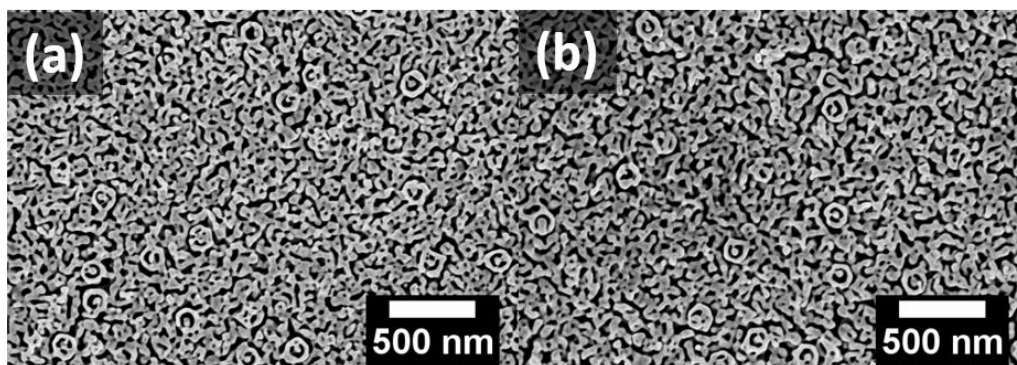


Figura 6.11 Imágenes MEB de AuNP no irradiado **(a)** sin recubrimiento y **(b)** con recubrimiento de Al₂O₃.

Para el caso de muestras de AuNP (sin y con recubrimiento) irradiadas se evidencian microfisuras (ver **Figura 6.12**). Estas fisuras pueden llevar a la fractura frágil del material, como fue reportado previamente, por lo cual es una característica importante a estudiar a la hora de construir dispositivos y componentes con estos materiales [5].

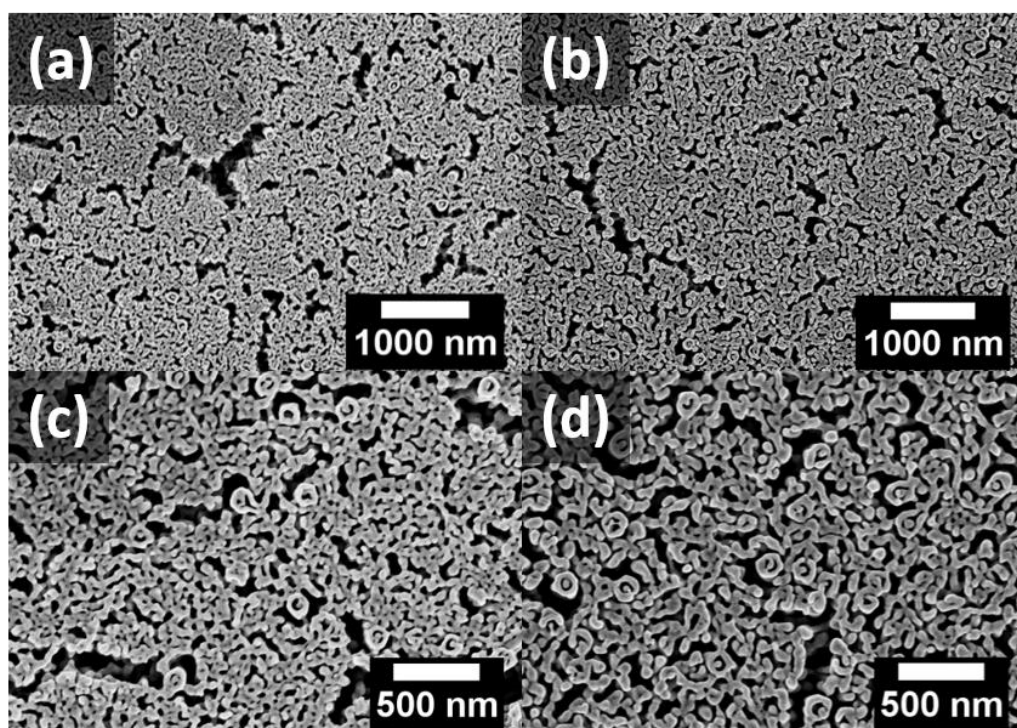


Figura 6.12 Imágenes MEB de AuNP irradiado **(a y c)** sin recubrimiento y **(b y d)** con recubrimiento de Al₂O₃.

6.3.1.2 Caracterización mecánica

En la **Figura 6.13** se presentan las curvas típicas de carga en función del desplazamiento en control por desplazamiento **(a)** y control por carga **(b y c)** que se obtuvieron para las muestras con recubrimiento y con dosis de irradiación creciente. Se puede apreciar la reproducibilidad de las mediciones, dado que las curvas se superponen dentro de límites aceptables, y la suavidad que presentan las curvas sobre cada muestra y cada condición, tanto en la carga como en la

descarga. La histéresis observada se debe al comportamiento elasto-plástico del AuNP, dado que la región deformada experimenta solo una recuperación elástica parcial [73]. La ausencia de eventos de pop-in tanto antes como después de irradiar, en todas las muestras, indica que no existe una propagación de fisuras durante la carga o descarga, al menos medible. Además, para las curvas hasta profundidad máxima, se observa que al aumentar la dosis de irradiación aumenta la carga máxima necesaria para alcanzar el mismo desplazamiento. Por su parte, para ensayos hasta carga máxima, al aumentar la dosis de irradiación disminuye la profundidad máxima alcanzada. Lo anterior es indicativo del aumento de la dureza al aumentar la dosis en las muestras recubiertas. Sin embargo, no son apreciables diferencias en los tamaños de improntas residuales luego de los ensayos mecánicos hasta 0,7 mN (ver **Figura 6.14**).

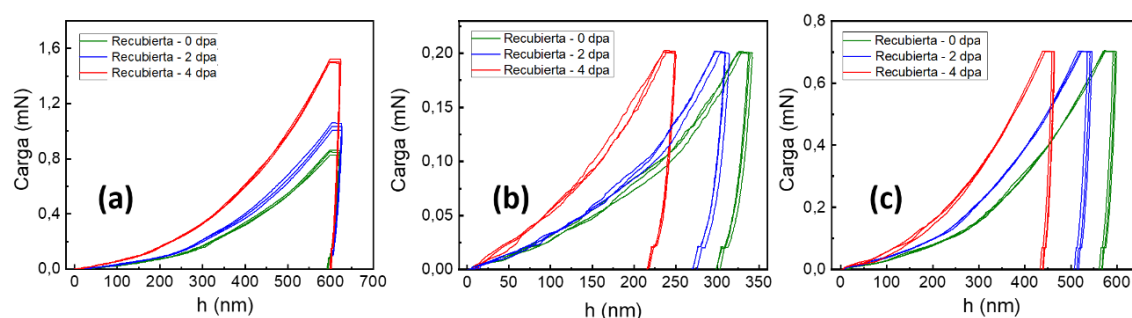


Figura 6.13 Curvas de carga en función de la profundidad (h) representativas correspondientes a (a) control por desplazamiento hasta 600 nm y a control por carga hasta (b) 0,2 mN y (c) 0,7 mN, para muestras recubiertas con Al_2O_3 y diferentes dosis de irradiación.

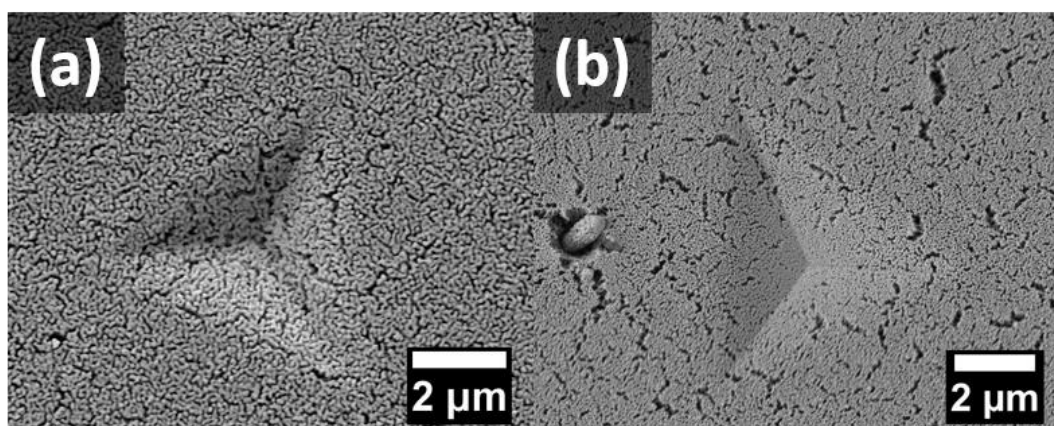


Figura 6.14 Imágenes MEB de muestras de AuNP irradiadas e indentadas hasta 0,7 mN (a) sin recubrimiento y (b) con recubrimiento de Al_2O_3 .

Las imágenes de los perfiles de las improntas remanentes obtenidas por medio de MEB-EC se muestran en la **Figura 6.15**. Estas imágenes hacen posible la observación de la densificación en la zona central debajo de la impronta, que alcanza valores de densidad relativa de hasta 0.65, lo cual se condice con las observaciones y cálculos reportados en bibliografía, en los cuales se determinó que la zona de mayor densificación es por debajo de la zona central de las improntas en AuNP [69].

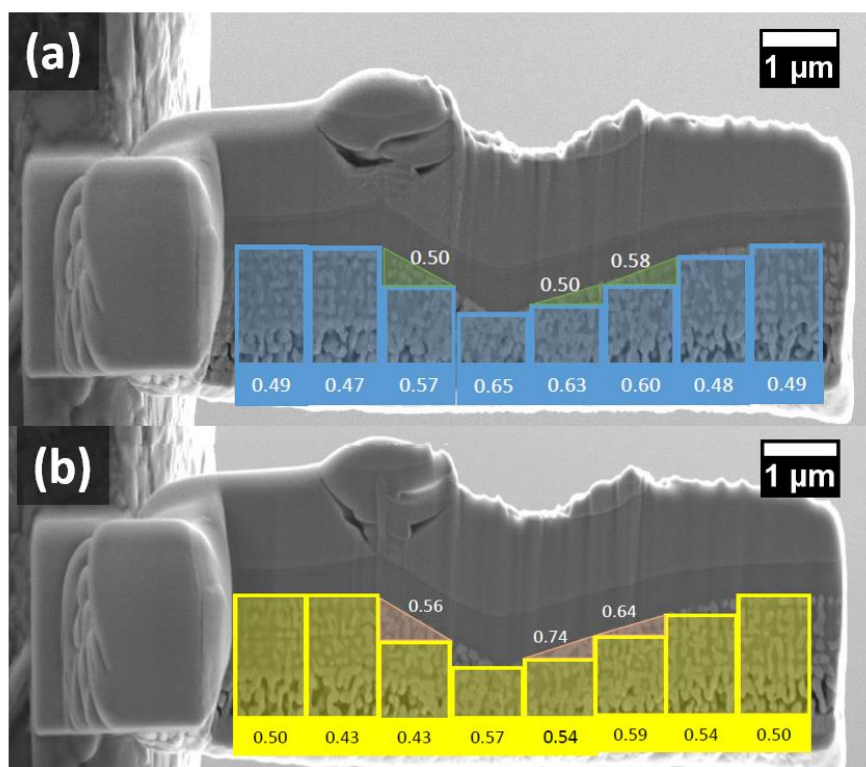


Figura 6.15 Imágenes MEB-EC de cortes transversales de la impronta obtenida con una carga hasta 0,7 mN de la **Figura 6.14 (a)** de AuNP irradiado sin recubrimiento. **(a)** y **(b)** son imágenes de diferentes cortes sobre la misma impronta. Los rectángulos y triángulos indican las zonas para las cuales las densidades relativas (cuyos valores están indicados sobre la figura) fueron calculadas utilizando ImageJ.

Los valores de E y H se calcularon a partir de las curvas de carga-desplazamiento medidas, en diferentes profundidades de penetración (h). Los valores obtenidos para todas las muestras se presentan en la **Figura 6.16**: los valores de E oscilaron entre 7 y 36 GPa y los valores de H entre 45 y 160 MPa. Como primer resultado notable, se observa en la **Figura 6.16** que los valores de E para las muestras recubiertas y no recubiertas aumentan notablemente con h. Este comportamiento se espera en sistemas en los que el sustrato es más rígido que la película, lo cual ocurre en este caso dado que el sustrato es Si ($E_{Si} = 172$ GPa) [73]. Los valores de E para las muestras de AuNP sin recubrimiento están dentro de los valores reportados en la literatura para espumas de Au con densidad relativa y tamaños de ligamentos similares [38, 74-76] (ver **Tabla 6.1**).

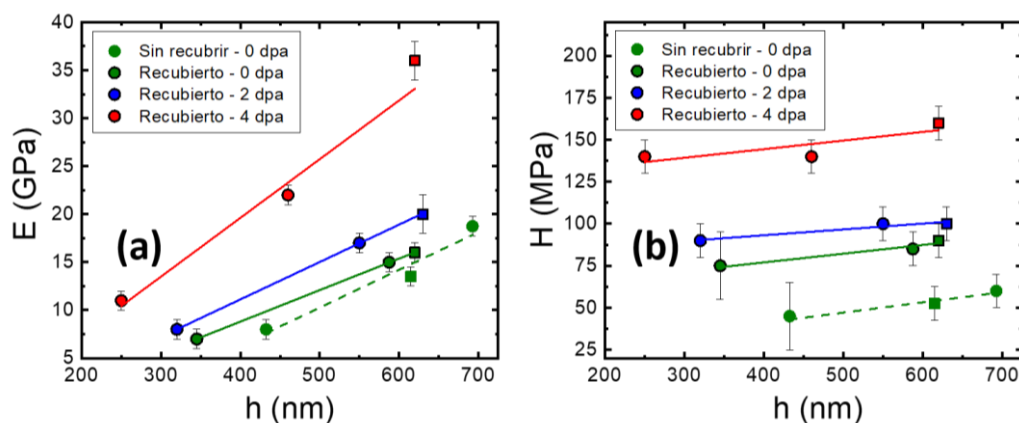


Figura 6.16 Efecto de la dosis de irradiación sobre (a) el modulo (E) y (b) la dureza (H) para muestras de AuNP sin recubrir y recubierto. Círculos indican medidas en control por carga y cuadrados indican medidas en control por desplazamiento. Las líneas de tendencia indican el comportamiento general.

El efecto del sustrato sobre los valores de E a profundidades de penetración altas (mayores al 20% del espesor de las películas) fue demostrado utilizando un modelo desarrollado por Hay y Crawford (H-C) que, bajo ciertas condiciones, minimiza la influencia del sustrato [72]. El valor de E calculado utilizando el modelo H-C es más bajo que el valor obtenido utilizando el método estándar de Oliver-Pharr (ver **Figura 6.17**) para penetraciones altas, lo cual es consistente con una reducción de la influencia del sustrato (que es más importante a mayores profundidades de penetración) utilizando este modelo. Sin embargo, el aumento de E con la penetración aún está presente utilizando el modelo H-C, probablemente debido al efecto de la densificación de la espuma, típica de estos metales altamente porosos [77], y a la influencia residual del sustrato incluso después de aplicar la corrección. A medida que la punta del indentador penetra, tiene lugar una densificación local bajo la punta, con cambios potenciales en la densidad relativa de hasta un 50% [44, 67, 69]. Se espera que tales cambios afecten las mediciones de E y H en diferentes grados dependiendo de la profundidad de penetración. Según las leyes de escala de Gibson y Ashby, la densificación también tendría una influencia más fuerte en la rigidez que en la dureza ($E \sim \varphi^2$ y $\sigma \sim \varphi^{3/2}$, siendo σ la resistencia mecánica y φ la fracción de fase sólida) [47]. A su vez, la **Figura 6.16** muestra un leve aumento en H con la profundidad de penetración, como se esperaba. Esta variación de H está entonces relacionada con la influencia del sustrato [78] (la dureza de Si se encuentra en el rango 10–12 GPa [73]) y la densificación de la espuma para altas penetraciones. Es importante señalar que la influencia del sustrato en la determinación de H es menos significativa que en las mediciones de E [78]. Además, la presencia del recubrimiento de alúmina reduce la penetración del indentador a carga máxima y, a medida que disminuye la profundidad de indentación, también disminuye el efecto del sustrato de Si. Este hecho puede explicar por qué la diferencia en E entre muestras recubiertas y no recubiertas es menor a baja penetración. Además, la **Figura 6.16** refleja que H aumenta significativamente con la presencia del recubrimiento, entre un 40 y un 85%, dependiendo del modo de indentación (hasta carga máxima o profundidad máxima) utilizado para las mediciones. Un comportamiento similar se

encontró previamente para muestras comparables [49], y el resultado se interpretó considerando efectos de núcleo-cáscara sobre las leyes de escala de Gibson y Ashby [77]. Alternativamente, el aumento en H con el recubrimiento puede entenderse en términos de efectos de superficie, más específicamente debido a alteraciones en la difusión superficial. En observaciones de escala atómica resueltas en el tiempo de AuNP bajo tensión se reportó que el AuNP falla por la inestabilidad plástica de los ligamentos individuales debido a una interacción de plasticidad mediada por dislocaciones y difusión superficial impulsada por la tensión [79].

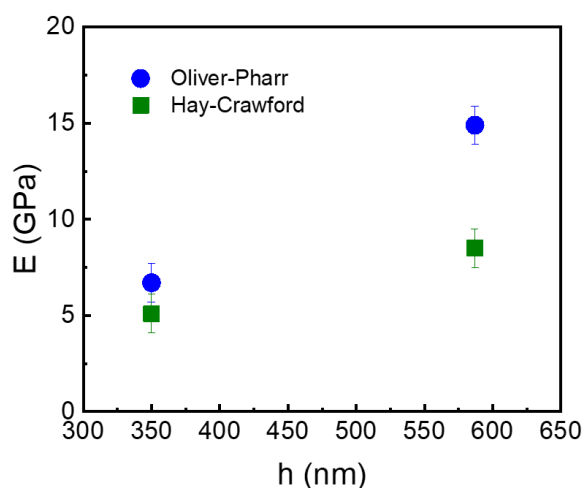


Figura 6.17 E en función de la profundidad máxima de penetración (h) obtenida para ensayos en control por carga hasta 0,2 y 0,7 mN (350 nm y 580 nm de profundidad, respectivamente) para muestras de AuNP recubiertas con Al_2O_3 no irradiadas, utilizando el método de Oliver-Pharr (círculos azules) y el método de Hay-Crawford (cuadrados verdes). Tanto E como h corresponden a valores promedio.

A partir de los resultados presentados, es evidente que el recubrimiento de alúmina aumenta el esfuerzo crítico para desencadenar la plasticidad en comparación con el AuNP sin recubrimiento. Un comportamiento comparable fue reportado recientemente para nanohilos de Au sin recubrimiento y recubiertos con Al_2O_3 sometidos a esfuerzos de tracción. Los autores observaron que el recubrimiento altera los procesos de nucleación de dislocaciones mediados por la superficie y, como el recubrimiento dificulta la difusión superficial, tanto la energía de activación de la nucleación de dislocaciones como el volumen de activación aumentan [80]. La consecuencia es que los nanohilos de Au recubiertos presentaron un aumento significativo en la resistencia. El mismo efecto puede haber ocurrido en el AuNP recubierto presentado en este trabajo. Finalmente, también se informó un aumento en la tensión de fluencia de alrededor del 27% para AuNP con tamaño de ligamento inferior a 200 nm después del recubrimiento superficial con una monocapa de óxido [81], proporcionando evidencia adicional de la influencia de las modificaciones inducidas por óxidos en la superficie del AuNP.

El efecto de la dosis en las muestras funcionalizadas por ALD también se presenta en la **Figura 6.16**. Para todas las profundidades de penetración estudiadas se encontró un claro aumento en los valores de H y E con la dosis. La comparación entre las muestras no irradiadas y las muestras

irradiadas con 4 dpa muestra que E aumenta entre un 50 y un 125% y H lo hace entre un 65 y un 85%, dependiendo del modo de indentación utilizado. Es importante destacar que aunque los efectos del sustrato y la densificación pueden influir en los valores medidos, tales efectos se mitigaron al realizar mediciones en una variedad de modos de indentación y al estudiar diferentes profundidades. En todos los casos, la tendencia de E y H a aumentar con la dosis se mantiene.

El módulo elástico y la dureza no solo aumentan con la dosis, sino que lo hacen de una manera no lineal; es decir, ambas propiedades aumentan con la dosis, y dicho aumento es más pronunciado a medida que la dosis se incrementa, siguiendo un comportamiento tipo ley de potencia. Esto es notable para ambos parámetros, pero se manifiesta de diferentes maneras. Para E, esto es evidente en el aumento de la pendiente de la línea de tendencia a medida que aumenta la dosis debido al efecto conjunto de la irradiación, la densificación y un sustrato más rígido. Como se mencionó anteriormente, los efectos del sustrato rígido y la densificación disminuyen para las mediciones de H y, como resultado, las tendencias lineales en el caso de H son menos pronunciadas y más bien horizontales; sin embargo, el espacio entre las líneas de tendencia aumenta con la dosis, lo que indica nuevamente un efecto no lineal de la dosis.

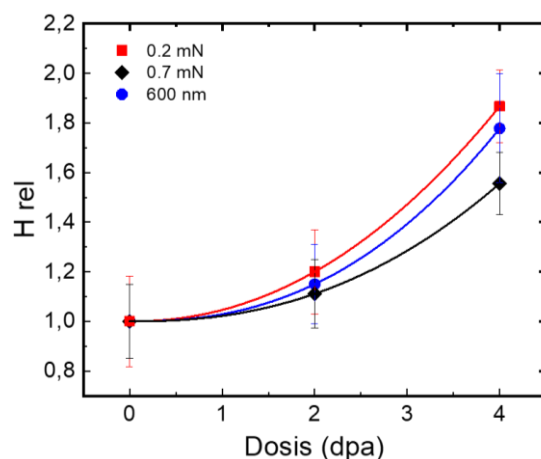


Figura 6.18 Efecto de la dosis de irradiación con Ne^{2+} en la dureza relativa (H rel) referida a la muestra sin irradiar de AuNP recubierto por ALD para medidas realizadas con control de carga, para cargas de 0,2 y 0,7 mN, y con control de profundidad, hasta una profundidad de penetración de 600 nm. Las líneas corresponden a ajustes de tipo ley de potencia.

Dadas las diferentes dosis de irradiación y los modos de indentación empleados, las mediciones de H después de la irradiación se normalizaron mediante la introducción del cálculo de dureza relativa (H rel). Este valor se obtuvo dividiendo la dureza de la muestra después de la irradiación por la dureza de la misma muestra en ausencia de irradiación. Con este procedimiento, es evidente que las mediciones reflejan los cambios en H principalmente debido a la irradiación, independientemente del estado inicial de la muestra. Se presenta un resumen de las mediciones de H para muestras recubiertas irradiadas en términos de H rel en la **Figura 6.18**, junto con líneas de tendencia tipo ley de potencia. Esta comparación permite una evaluación adicional de los

efectos de endurecimiento para muestras recubiertas irradiadas, viéndose un claro aumento con la dosis. Estas mediciones en muestras recubiertas muestran un endurecimiento similar al obtenido previamente para AuNP sin recubrimiento e irradiado en el mismo rango de dosis [45]. Las líneas de tendencia corresponden a ajustes potenciales de la forma $H \text{ rel } \propto k \cdot \text{dosis}^2$, independientemente del método de indentación utilizado. Si dicho comportamiento se mantiene para dosis más altas o si el aumento en la dureza relativa alcanza un valor de saturación será objeto de investigaciones futuras.

Luego de analizar los resultados de los ensayos de dureza de las muestras irradiadas, es claro que el AuNP funcionalizado por ALD es sensible a la irradiación con Ne^{+2} en estas condiciones experimentales (irradiación secuencial con energías de 100 y 400 keV), ya que se vuelve más duro y más rígido con la dosis. Tal efecto podría atribuirse a la formación de tetraedros de falla de apilamiento (SFTs, del inglés Stacking Fault Tetrahedra) inducidos por la radiación que actúan como obstáculos para el movimiento de dislocaciones, induciendo endurecimiento, y a los efectos del recubrimiento en la nucleación superficial de dislocaciones. En trabajos previos utilizando condiciones de irradiación similares, se informó que se forman SFTs debido a la aglomeración de vacancias en AuNP irradiado [82]. La irradiación conduce a la formación de vacancias, las cuales pueden migrar a la superficie o colapsar para formar SFTs dependiendo de las condiciones de irradiación definidas por el tamaño promedio de la cascada de colisiones y el tiempo entre cascadas. Por lo tanto, se espera que las SFTs estén presentes en las espumas estudiadas en este trabajo. Estas SFTs se forman presumiblemente debido al desequilibrio entre vacancias e intersticiales, con estos últimos aniquilándose rápidamente en las superficies, un efecto que puede verse afectado por el recubrimiento de Al_2O_3 .

En vista de las aplicaciones de estos materiales, se calcularon dos parámetros adicionales a partir de las mediciones anteriores: el cociente H/E y el trabajo plástico. Ambos se describen a continuación.

Como se describió en capítulos anteriores, el cociente H/E está relacionado con la resistencia al desgaste: un cociente más alto indica una mayor resistencia al desgaste de la superficie del material [83-85]. Para las condiciones estudiadas en este trabajo, el valor de H/E se mantiene aproximadamente constante independientemente de la dosis de irradiación. $H/E = 6,1 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$ para mediciones realizadas con control de carga hasta 0,7 mN (penetración alrededor de 500 nm) y $H/E = 12 \times 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-4}$ para mediciones realizadas con control de carga hasta 0,2 mN (penetración alrededor de 300 nm). El hecho de que H/E sea menor para la carga más alta es esperable, ya que E se ve influenciado en mayor medida que H a medida que aumenta la penetración, como se discutió anteriormente. Estos resultados indican que la resistencia al desgaste del AuNP recubierto con Al_2O_3 permanece inalterada después de la irradiación.

Por otra parte, el trabajo plástico normalizado (W_p) es una propiedad importante ya que proporciona una estimación cualitativa de la tenacidad [86]. La **Figura 6.19** presenta los diagramas de caja de W_p para muestras recubiertas (0, 2 y 4 dpa) y muestras sin recubrimiento (sin irradiación) ensayadas hasta una carga máxima de 0,2 y 0,7 mN. El diagrama presenta un resumen de 60 indentaciones en las muestras de AuNP sin recubrimiento y 30 indentaciones

(para cada dosis) en las muestras de AuNP recubiertas con Al_2O_3 . El alto porcentaje de trabajo plástico normalizado ($W_p \sim 90\%$) puede atribuirse a procesos de densificación [77]. Es evidente que el W_p para las muestras recubiertas y sin recubrir (sin irradiación) no difiere significativamente; es decir, solo disminuye aproximadamente un 5%. Un hallazgo notable es que el W_p no se ve afectado por la irradiación, lo que implica que para las muestras recubiertas la irradiación no tiene un efecto perjudicial en la tenacidad, medida por esta metodología.

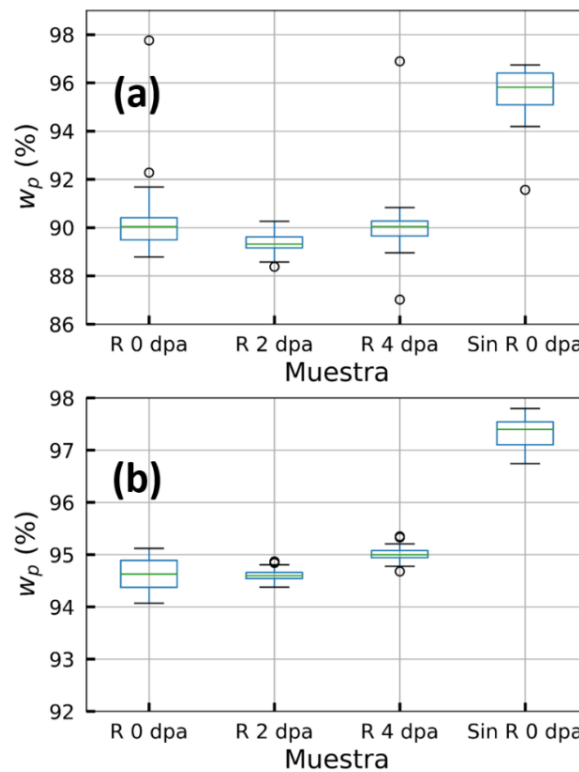


Figura 6.19 Diagramas de caja del trabajo plástico normalizado (W_p) obtenidos a partir de mediciones de nanoindentación hasta carga máximas de **(a)** 0,2 mN y **(b)** 0,7 mN, para muestras sin recubrimiento y con recubrimiento (no irradiadas e irradiadas con 2 y 4 dpa). Los círculos indican valores atípicos. R indica con recubrimiento; Sin R indica sin recubrimiento.

6.3.2 Oro nanoporoso irradiado con S_{32}

6.3.2.1 Caracterización mecánica

En la **Figura 6.20** se encuentran indicadas las zonas irradiadas sobre la muestra 1 (sin recubrimiento) en la cual se observa el tamaño de la zona afectada ($100 \mu\text{m}^2$) para cada fluencia utilizada: la fluencia aumenta de zona 1 a zona 4.

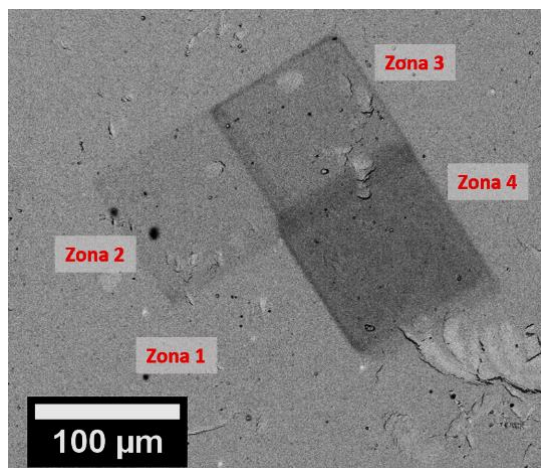


Figura 6.20 Imagen MEB de la muestra 1 (sin recubrimiento) en la cual se indican las zonas irradiadas con diferentes fluencias. Zona 1: $1,4 \cdot 10^{15}$ iones/cm²; zona 2: $5,5 \cdot 10^{15}$ iones/cm²; zona 3: $10,1 \cdot 10^{15}$ iones/cm²; zona 4: $29,6 \cdot 10^{15}$ iones/cm².

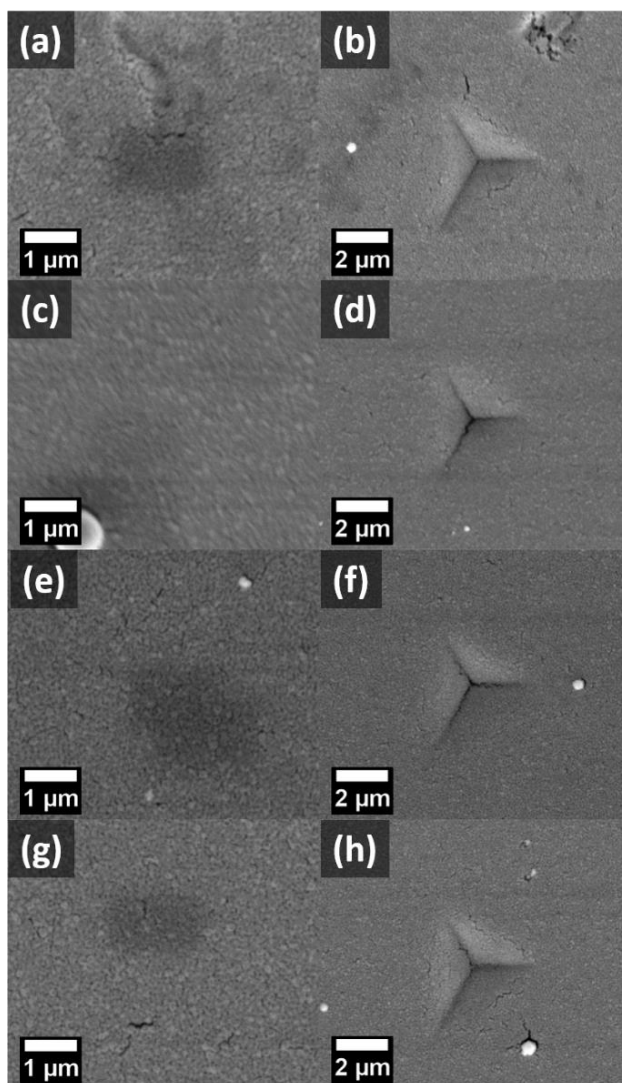


Figura 6.21 Imágenes de MEB de muestra de AuNP sin recubrimiento en la cual se muestran improntas de zonas irradiadas con diferentes fluencias. (a) y (b) zona 1: $1,4 \cdot 10^{15}$ iones/cm²; (c) y (d) zona 2: $5,5 \cdot 10^{15}$ iones/cm²; (e) y (f) zona 3: $10,1 \cdot 10^{15}$ iones/cm²; (g) y (h) zona 4: $29,6 \cdot 10^{15}$ iones/cm².

Por otra parte, en la **Figura 6.21** se presentan imágenes MEB de las zonas irradiadas en la muestra 1 (sin recubrimiento), mostrando el estado de la superficie y las improntas remanentes (hasta 600 nm de profundidad). Con respecto al estado superficial, no se observan cambios significativos con la fluencia en la microestructura (al menos con estos niveles de magnificación) para las zonas sin ensayar mecánicamente. En cuanto a las improntas remanentes, se pueden determinar diferentes comportamientos: para la impronta de la zona 1 se observan fisuras en dos de las aristas de la misma, en el caso de la zona 2 y 3 se observan fisuras visibles hacia el centro de las improntas y en la zona 4 se observan fisuras tanto hacia el centro de la impronta como en las tres aristas del triángulo remanente.

A su vez, en la **Figura 6.22** se presentan imágenes de microscopía óptica de la muestra 3 (recubierta con Al_2O_3) en la cual se indican con cuadros rojos los arreglos de 2x2 improntas hasta 600 nm sobre cada zona (no irradiada y con las diferentes fluencias).

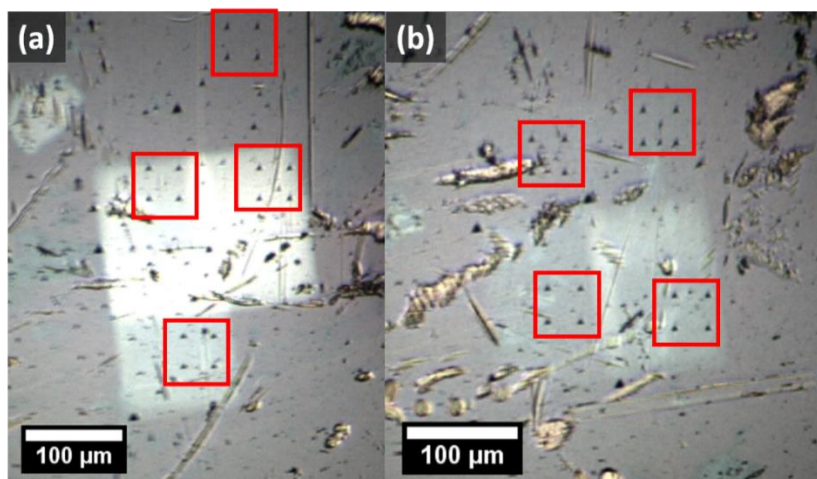


Figura 6.22 Imágenes de MO de dos zonas (a y b) diferentes donde se indican con cuadros rojos las improntas realizadas, tanto en la zona no irradiada como en las zonas con diferentes fluencias de irradiación para la muestra 3.

El efecto del aumento de la fluencia de irradiación sobre H no es significativo en ninguna de las muestras (ver **Figura 6.23 (a)**), a diferencia de lo observado para irradiaciones del mismo material con Ne^{2+} . En lo referido a variaciones de H , para la muestra 1 (sin recubrir) existe un aumento de H de 66,5 MPa (sin irradiar) a 109,5 MPa ($2,96 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2), es decir, un aumento del 65%, y para la muestra 2 (sin recubrir) existe un aumento de H de 92 MPa (sin irradiar) a 145 MPa ($2,96 \cdot 10^{16}$ iones/ cm^2), es decir, un aumento del 58%. Para la muestra 3 (recubierta por ALD), se observa que H se mantiene constante en el rango 78-89 MPa. Así, mientras que para las muestras sin recubrir H aumenta aproximadamente 60% al irradiar, en la muestra recubierta no se produjo un endurecimiento. Estos resultados confirman que en un rango de fluencias en el cual el AuNP se ve afectado por la irradiación con S de 75 MeV, el recubrimiento de Al_2O_3 por ALD evita el daño por radiación.

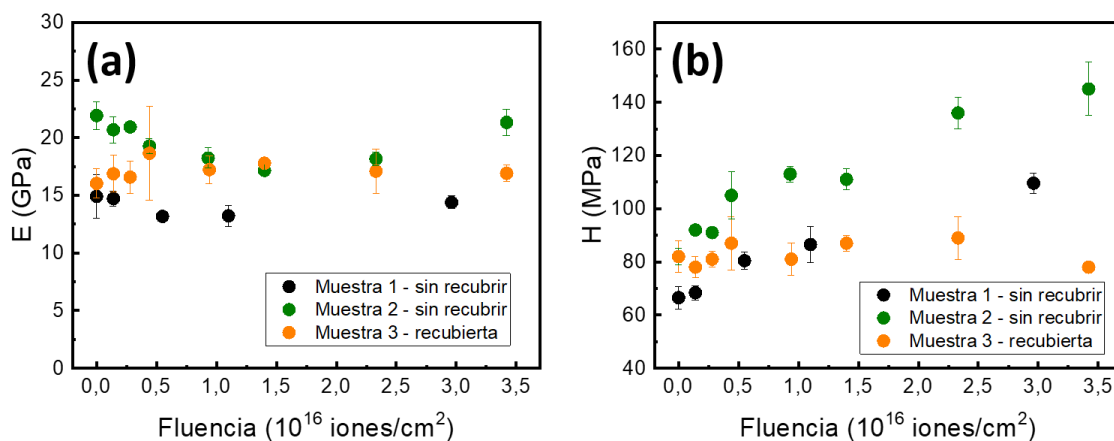


Figura 6.23 (a) Módulo (E) y (b) dureza (H) en función de la fluencia para las muestras sin recubrir y recubiertas con Al₂O₃.

6.3.3 Micropartículas de tantalio nanoporoso

6.3.3.1 Caracterización estructural

En la **Figura 6.24** se presenta, a modo de ejemplo, una serie de micrografías ópticas sobre varias partículas de la muestra DL-200. En esta figura se observa la presencia de partículas rugosas y facetadas, de un tamaño del orden de 300 x 300 μm^2 .

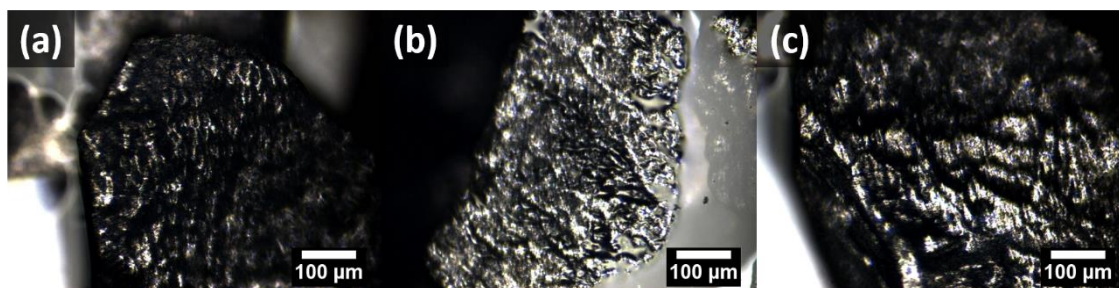


Figura 6.24 Imágenes de MO para la (a) partícula 1, (b) partícula 2 y (c) partícula 3 de la muestra DL-200.

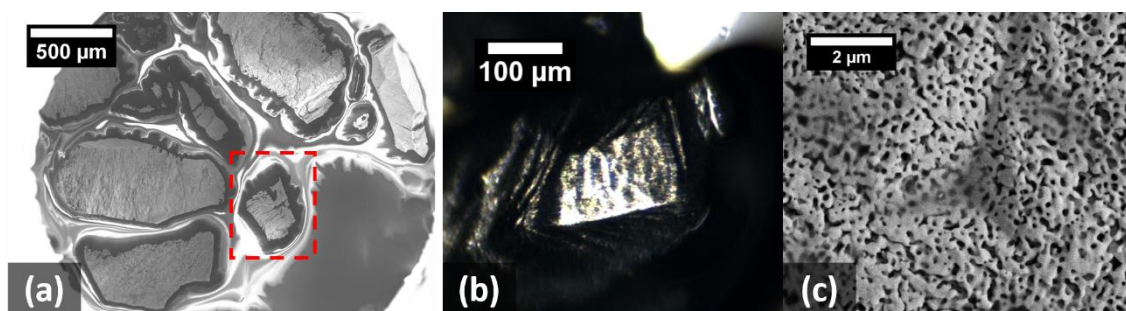


Figura 6.25 (a) Imagen MEB de partículas de la muestra DL-320 soportadas sobre Si y pegadas con Crystal Bond. (b) Imagen de MO de la partícula recuadrada en líneas punteadas rojas en (a). (c) Imagen MEB de impronta hasta 1000 nm de profundidad realizada sobre la partícula de la imagen (b).

Además, en la **Figura 6.25** se observa la morfología de las partículas de la muestra DL-320 y se presenta una impronta hasta 1000 nm de profundidad realizada sobre una de esas partículas, en la cual no resulta evidente un proceso de densificación. Para confirmar la densificación luego del ensayo de indentación es necesario realizar un corte transversal sobre una de las improntas y obtener la densidad relativa en diferentes zonas, tal como se mostró para el caso del AuNP.

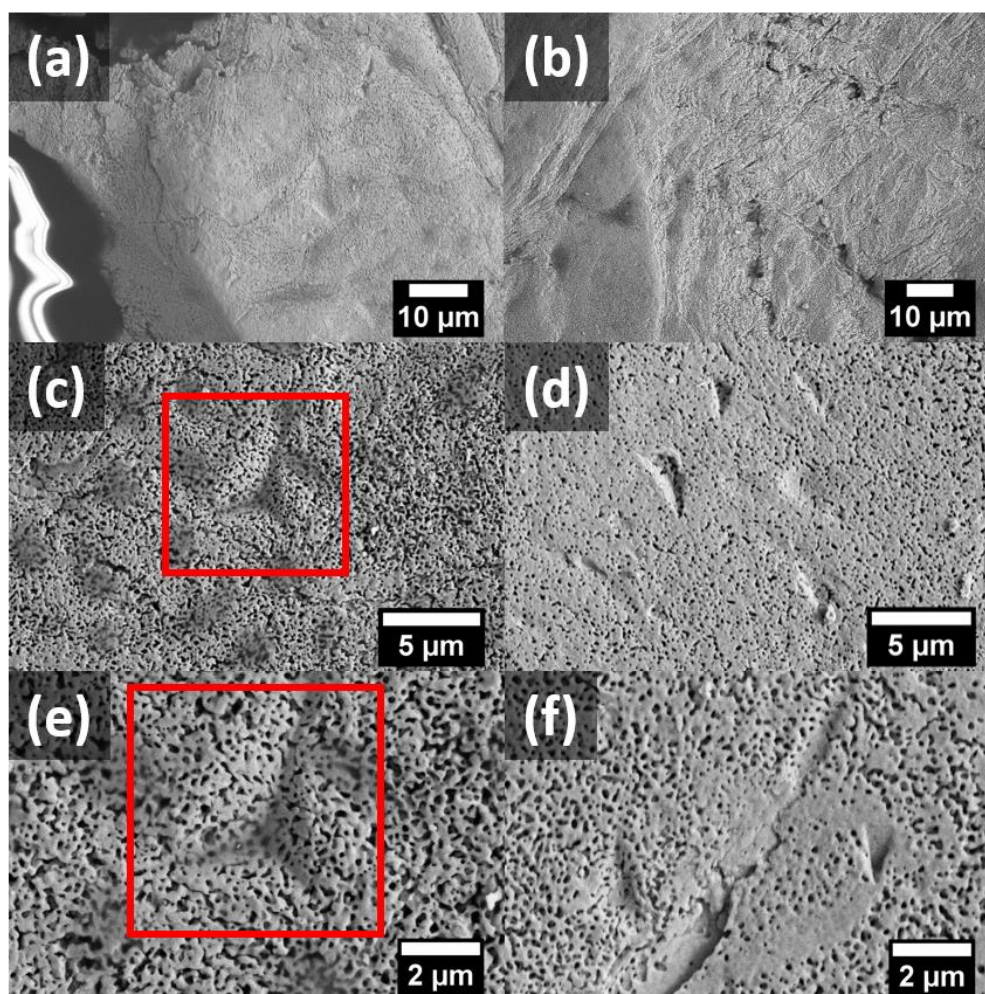


Figura 6.26 Imágenes MEB de partículas de la muestra DL-320 de TaNP soportadas sobre Si y pegadas con Crystal Bond, correspondientes a dos zonas: **(a, c y e)** zona homogénea y **(b, d y f)** zona heterogénea. En **(c)** y **(e)** se observan improntas dentro de los recuadros en rojo.

Por su parte, en la **Figura 6.26** se muestran diferentes partículas de la muestra DL-320. A todas las magnificaciones estudiadas, se observa que existen zonas donde la muestra es homogénea (por ejemplo, el panel **(e)**, en el cual se observa una impronta) y zonas donde la muestra es visiblemente heterogénea, con regiones de alta y baja porosidad en superficie. Esta falta de homogeneidad en diversas zonas de las partículas puede tener efectos en la determinación de las propiedades mecánicas en la nanoescala: las improntas pueden realizarse en zonas adyacentes que poseen una densidad relativa muy diferente, lo cual, teniendo en cuenta que en

general tanto E como H dependen de la porosidad de las espumas [47], puede afectar en gran medida los valores obtenidos por nanoindentación.

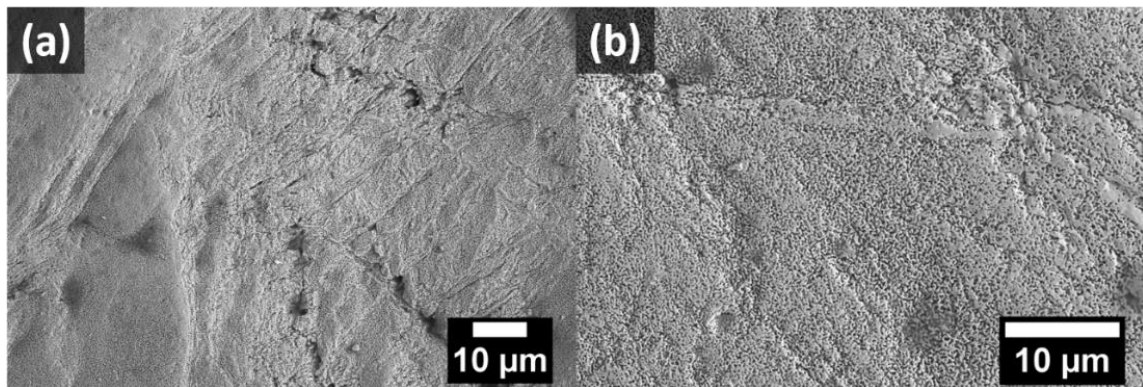


Figura 6.27 Imágenes MEB de partículas de TaNP soportadas sobre Si con Crystal Bond, correspondientes a **(a)** muestra DL-320 y **(b)** muestra DL-200.

Al comparar la muestra DL-320 y la muestra DL-200 (**Figura 6.27**), se observa un grado de homogeneidad equivalente, lo cual podría dar origen a una dispersión similar en los valores medidos de propiedades mecánicas, lo cual será estudiado en la siguiente sección.

Cabe destacar que las micrografías presentadas en esta sección permitieron confirmar el exitoso montaje de las partículas sobre el sustrato de silicio utilizando Crystal Bond como adhesivo.

6.3.3.2 Caracterización mecánica

En relación al comportamiento mecánico de TaNP soportado sobre un sistema de resina/Si, en la **Figura 6.28** se presenta en **(a)** una imagen de microscopía óptica de una partícula de DL-320 sobre la cual se realizaron ensayos de nanoindentación hasta 1000 nm de profundidad, y cuyas curvas de carga en función del desplazamiento se muestran en **(b)**. Las curvas de carga tienen una gran dispersión en cuanto a la carga máxima alcanzada, lo cual puede deberse a la heterogeneidad que poseen estas partículas, tal como fue discutido en la sección anterior. En general, en materiales heterogéneos y/o de alta rugosidad superficial se tiene una dispersión tanto en E como en H [87]. El mismo comportamiento fue encontrado para la muestra DL-200 (ver **Figura 6.29**), para las diferentes partículas presentadas en la **Figura 6.24**.

La dispersión encontrada en las curvas de carga tiene su correlato en una gran dispersión de valores de E y H como puede observarse en la **Figura 6.30**, en la cual se presentan los resultados de H en función de E para todas las muestras estudiadas. En esta figura se presentan los ajustes de las curvas, siendo la pendiente (relación H/E) para la muestra DS-200 aproximadamente la mitad de las pendientes de las muestras DL-320 y DL-200. Esto, teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente respecto a la relación H/E, indica que la resistencia al desgaste de la superficie es el doble para las muestras obtenidas por dealeado por metal líquido en comparación con la muestra obtenida por dealeado en estado sólido. Además, la muestra con menor tamaño de ligamento (DL-200) es la que posee mayor resistencia al desgaste. A su vez,

los valores de H/E para las muestras de TaNP son mayores que para las muestras de AuNP estudiadas en esta tesis, lo cual indica una mayor resistencia al desgaste de las primeras. Cabe destacar que para el caso de la muestra DS-200 la obtención de resultados estuvo acotado a dos partículas dada la dificultad de indentar sobre la superficie de las mismas por su menor tamaño ($30\ \mu\text{m}$).

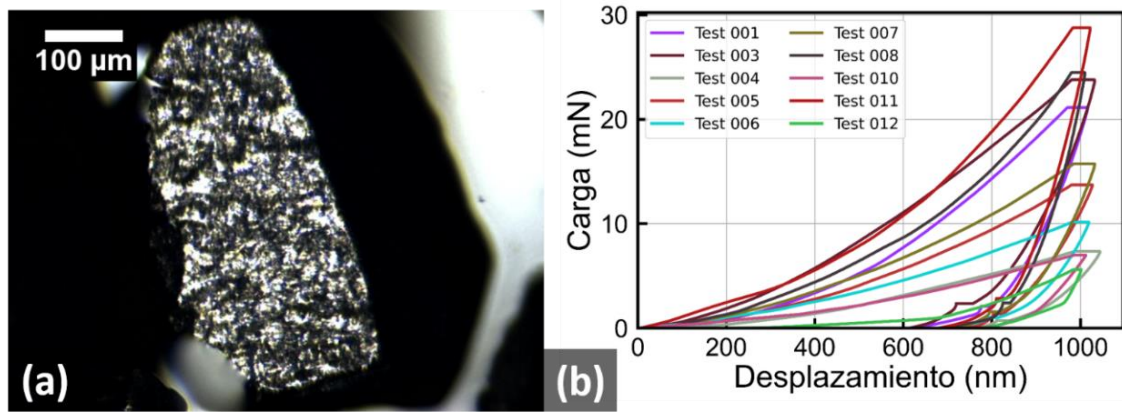


Figura 6.28 (a) Imagen de MO de una partícula de la muestra DL-320. (b) Curvas de carga en función del desplazamiento obtenidas sobre la partícula de (a) (10 ensayos válidos).

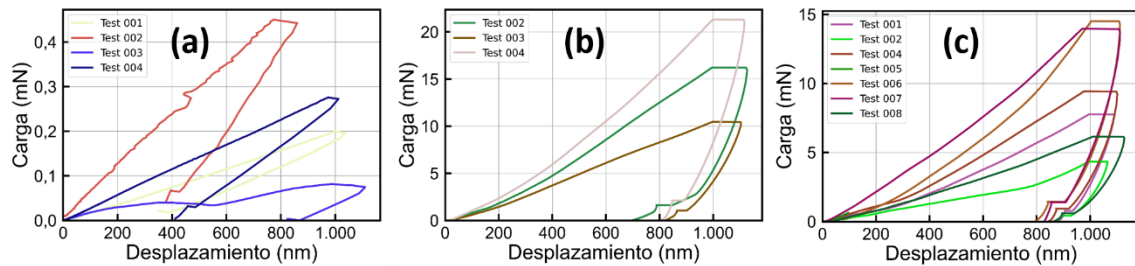


Figura 6.29 Curvas de carga en función del desplazamiento para (a) partícula 1, (b) partícula 2 y (c) partícula 3 de la muestra DL-200, las cuales se observan en la Figura 6.24.

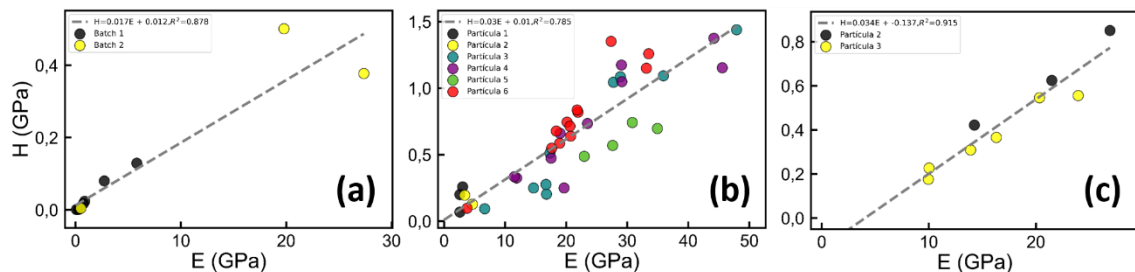


Figura 6.30 H vs E para todas las muestras estudiadas. (a) Muestra DS-200, (b) muestra DL-320 y (c) muestra DL-200.

Con el fin de hacer evidentes las diferencias en las distribuciones de E y H de los materiales obtenidos por dealeado en estado líquido e intentar explicar el origen de las diferencias, en la

Figura 6.31 se muestran los histogramas acumulativos normalizados (presentados como densidad). En el caso de E, para la muestra DL-320 (d=320 nm) aprox. 10% de sus valores son mayores a 28 GPa (y se encuentran en el rango 30-50 GPa), mientras que la muestra DL-200 (d=200 nm) tiene todos sus valores menores a 28 GPa. Esto es evidencia de que el módulo para la muestra DL-320 es levemente mayor que para la muestra DL-200, aunque esta diferencia podría no ser significativa.

En cuanto a H, para la muestra DL-320 (d=320 nm) aproximadamente el 25% de sus valores son mayores a 0,8 GPa, mientras que la muestra DL-200 (d=200 nm) tiene todos sus valores menores a 0,8 GPa. Es decir, la dureza aumenta al aumentar el tamaño de ligamentos, lo cual se encuentra en el sentido contrario de lo reportado en bibliografía para otros tipos de espumas metálicas [35].

Adicionalmente, se han realizado simulaciones de DM en sistemas similares, pero con tamaños de ligamentos mucho menores [54]. Las tendencias observadas en dicho trabajo son acordes a lo medido en esta tesis respecto a E. Sin embargo, hay discrepancias en H debido posiblemente a los muy diferentes tamaños de ligamentos y velocidades de deformación evaluados en las simulaciones.

El módulo efectivo (E_{ef}) se puede calcular según las leyes de escala de Gibson y Ashby [47],

$$E_{ef} = E_{Ta} \phi^2 \quad (6.1)$$

siendo E_{Ta} el módulo del tantalio denso ($E_{Ta}=195$ GPa [88]) y ϕ la fracción de fase sólida (estimada como $\phi=0,3$). Este cálculo da como resultado un valor de 17,6 GPa para el TaNP con 70% de porosidad. Si el valor de ϕ fuera 0,5 (porosidad 50%), se tendrá que $E_{ef}=48,8$ GPa. Estos valores son comparables a los determinados experimentalmente y están incluidos dentro de la distribución de valores de E para las muestras DL-320 y DL-200 de TaNP.

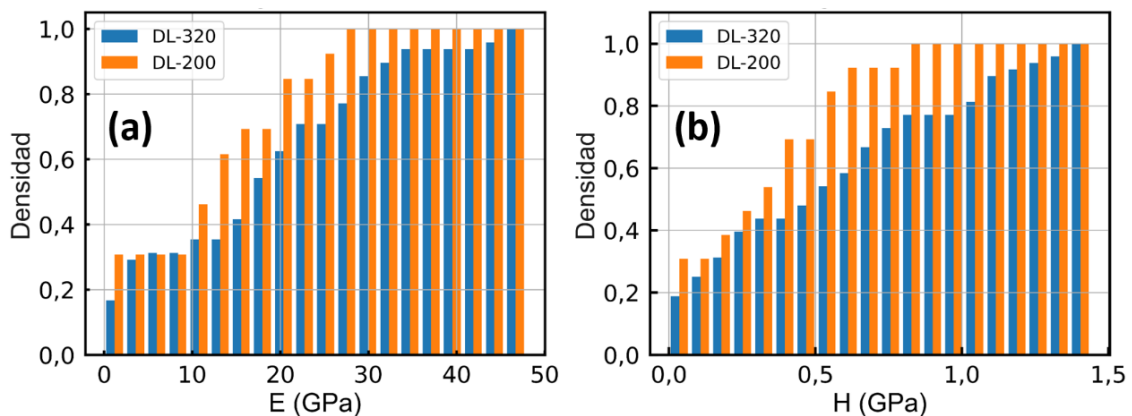


Figura 6.31 Histogramas acumulativos (expresados como densidad) de (a) E y (b) H para las muestras DL-320 (320 nm de tamaño de ligamento) y DL-200 (200 nm de tamaño de ligamento).

6.4 Conclusiones

En este capítulo se presentó el estudio de las propiedades mecánicas de AuNP y TaNP en relación con su estructura porosa.

Para el caso de AuNP, se pudo cuantificar, a partir de observaciones de micrografías obtenidas con microscopía electrónica, la densificación de la espuma debajo de la punta. Se observó el aumento tanto de E como de H al incorporar un recubrimiento delgado de Al_2O_3 rodeando los ligamentos, en concordancia con lo reportado hasta el momento para sistemas similares. Además, al irradiar con Ne^{2+} de forma secuencial hasta 400 keV, no fue apreciable un efecto protector del recubrimiento de alúmina. Cabe destacar que el aumento de E tiene incorporado el efecto del sustrato y de la densificación, por lo cual el aumento dado por la irradiación puede ser mucho menor que el aumento de H por la irradiación, ya que el efecto del sustrato más rígido sobre la dureza es menor. Al irradiar con iones S de 75 MeV, un resultado notable es el aumento de H con la fluencia en muestras sin recubrir, mientras que las muestras recubiertas no sufrieron aumento de H. Esto significa que el recubrimiento de Al_2O_3 protege al AuNP en estas condiciones de irradiación, lo cual es de interés en la utilización de dispositivos en el espacio exterior, dada la abundante presencia de S en ambientes astronómicos [63]. Además, no fue apreciable un aumento de E con el aumento de la fluencia al realizar indentaciones hasta 1000 nm, tanto en muestras sin recubrir como en muestras recubiertas con Al_2O_3 .

En el caso de TaNP, se realizó la exitosa inmovilización de las micropartículas sobre un sustrato de Si utilizando una resina termosensible, pudiendo realizarse correctamente los ensayos mecánicos sobre las partículas individuales. La superficie de las partículas de TaNP presentó una gran inhomogeneidad en cuanto a la porosidad superficial, observándose algunas zonas en donde la estructura es más compacta, lo cual tiene un efecto directo en las medidas de nanoindentación. En consecuencia, los valores de E y H obtenidos tuvieron una gran dispersión y debieron realizarse un gran número de ensayos para contar con la estadística suficiente. A pesar de esto, para muestras obtenidas mediante dealeado por metal líquido fue posible concluir que al disminuir el tamaño de ligamento la dureza aumenta, en concordancia con lo reportado para espumas de metales porosos. Por su parte, E no se ve afectado de manera significativa. Adicionalmente, se observó que la resistencia al desgaste de las muestras obtenidas utilizando dealeado por metal líquido es mayor que para el caso de la muestra obtenida por dealeado en estado sólido, siendo la muestra de menor tamaño de ligamento (DL-200) la de mayor resistencia al desgaste. Finalmente, los valores de H/E para las muestras de TaNP son mayores que para las muestras de AuNP estudiadas en esta tesis, lo cual indica una mayor resistencia al desgaste de las primeras.

6.5 Bibliografía

1. Mao, X. and Kotov, N., *Complexity, disorder, and functionality of nanoscale materials*. MRS Bulletin, 2024. **49**(4): p. 352-364.

2. Ding, Y.Z., Zhonghua, *Nanoporous metals for advanced energy technologies*. 2016: Springer.
3. Weissmüller, J., Newman, R.C., Jin, H.-J., et al., *Nanoporous Metals by Alloy Corrosion: Formation and Mechanical Properties*. MRS Bulletin, 2009. **34**(8): p. 577-586.
4. Wittstock, G., Bäumer, M., Dononelli, W., et al., *Nanoporous Gold: From Structure Evolution to Functional Properties in Catalysis and Electrochemistry*. Chemical Reviews, 2023. **123**(10): p. 6716-6792.
5. Kelly, R.G., Frost, A.J., Shahabi, T., et al., *Brittle fracture of an Au/Ag alloy induced by a surface film*. Metallurgical Transactions A, 1991. **22**(2): p. 531-541.
6. Forty, A.J., *Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding*. Nature, 1979. **282**(5739): p. 597-598.
7. Erlebacher, J., Aziz, M.J., Karma, A., et al., *Evolution of nanoporosity in dealloying*. Nature, 2001. **410**(6827): p. 450-453.
8. Chen-Wiegart, Y.-c.K., Wang, S., Chu, Y.S., et al., *Structural evolution of nanoporous gold during thermal coarsening*. Acta Materialia, 2012. **60**(12): p. 4972-4981.
9. Zinkle, S.J. and Ghoniem, N.M., *Prospects for accelerated development of high performance structural materials*. Journal of Nuclear Materials, 2011. **417**(1-3): p. 2-8.
10. Beyerlein, I.J., Caro, A., Demkowicz, M.J., et al., *Radiation damage tolerant nanomaterials*. Materials Today, 2013. **16**(11): p. 443-449.
11. Bringa, E.M., Monk, J.D., Caro, A., et al., *Are nanoporous materials radiation resistant?* Nano Lett, 2012. **12**(7): p. 3351-5.
12. Li, J., Fan, C., Ding, J., et al., *In situ heavy ion irradiation studies of nanopore shrinkage and enhanced radiation tolerance of nanoporous Au*. Sci Rep, 2017. **7**: p. 39484.
13. Briot, N., Kosmidou, M., Dingreville, R., et al., *In situ TEM investigation of self-ion irradiation of nanoporous gold*. Journal of Materials Science, 2019. **54**.
14. Gomes, D.R., Turkin, A.A., Vainchtein, D.I., et al., *Size-dependent ion-induced densification of nanoporous gold*. Scripta Materialia, 2019. **164**: p. 17-20.
15. Xu, S., Xu, J., Munroe, P., et al., *Nanoporosity improves the damage tolerance of nanostructured tantalum nitride coatings*. Scripta Materialia, 2017. **133**: p. 86-91.
16. Chakraborti, P., Sharma, H., Pulugurtha, M.R., et al., *Ultrathin, substrate-integrated, and self-healing nanocapacitors with low-leakage currents and high-operating frequencies*. IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology, 2016. **6**(12): p. 1776-1784.
17. Wauthle, R., Van Der Stok, J., Yavari, S.A., et al., *Additively manufactured porous tantalum implants*. Acta Biomaterialia, 2015. **14**: p. 217-225.
18. Hanc, M., Fokter, S.K., Vogrin, M., et al., *Porous tantalum in spinal surgery: an overview*. European Journal of Orthopaedic Surgery & Traumatology, 2016. **26**(1): p. 1-7.
19. Ruestes, C.J., Stukowski, A., Tang, Y., et al., *Atomistic simulation of tantalum nanoindentation: Effects of indenter diameter, penetration velocity, and interatomic potentials on defect mechanisms and evolution*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **613**: p. 390-403.
20. Lu, C.H., Hahn, E.N., Remington, B.A., et al., *Phase Transformation in Tantalum under Extreme Laser Deformation*. Scientific Reports, 2015. **5**(1): p. 15064.
21. Arsenault, R.J., *An investigation of the mechanism of thermally activated deformation in tantalum and tantalum-base alloys*. Acta Metallurgica, 1966. **14**(7): p. 831-838.
22. Zhao, M., Schlueter, K., Wurmshuber, M., et al., *Open-cell tungsten nanofoams: Scaling behavior and structural disorder dependence of Young's modulus and flow strength*. Materials & Design, 2021. **197**: p. 109187.
23. Kosmidou, M., *Fabrication of nanoporous materials for applications under extreme environments*. 2021, University of Kentucky.
24. Newman, R.C., Corcoran, S.G., Erlebacher, J., et al., *Alloy Corrosion*. MRS Bulletin, 1999. **24**(7): p. 24-28.

25. Geslin, P.A., McCue, I., Gaskey, B., *et al.*, *Topology-generating interfacial pattern formation during liquid metal dealloying*. Nat Commun, 2015. **6**: p. 8887.
26. Song, T., Tang, H.P., Li, Y., *et al.*, *Liquid metal dealloying of titanium-tantalum (Ti-Ta) alloy to fabricate ultrafine Ta ligament structures: A comparative study in molten copper (Cu) and Cu-based alloys*. Corrosion Science, 2020. **169**: p. 108600.
27. Chuang, A., Baris, J., Ott, C., *et al.*, *A powder metallurgy approach to liquid metal dealloying with applications in additive manufacturing*. Acta Materialia, 2022. **238**: p. 118213.
28. Lai, L., Gaskey, B., Chuang, A., *et al.*, *Topological control of liquid-metal-dealloyed structures*. Nature Communications, 2022. **13**(1): p. 2918.
29. Wada, T., Setyawan, A.D., Yubuta, K., *et al.*, *Nano- to submicro-porous β -Ti alloy prepared from dealloying in a metallic melt*. Scripta Materialia, 2011. **65**(6): p. 532-535.
30. Wada, T., Yubuta, K., Inoue, A., *et al.*, *Dealloying by metallic melt*. Materials Letters, 2011. **65**(7): p. 1076-1078.
31. Joo, S.H., Bae, J.W., Park, W.Y., *et al.*, *Beating Thermal Coarsening in Nanoporous Materials via High-Entropy Design*. Advanced Materials, 2020. **32**(6).
32. Wada, T., Nakata, A., Song, R., *et al.*, *Accelerated structural ordering during liquid metal dealloying and its effect on thermal coarsening of nanoporous refractory alloys*. Scripta Materialia, 2024. **247**.
33. Li, R. and Sieradzki, K., *Ductile-brittle transition in random porous Au*. Phys Rev Lett, 1992. **68**(8): p. 1168-1171.
34. Badwe, N., Chen, X., and Sieradzki, K., *Mechanical properties of nanoporous gold in tension*. Acta Materialia, 2017. **129**: p. 251-258.
35. Kim, Y.-C., Gwak, E.-J., Ahn, S.-m., *et al.*, *Indentation size effect in nanoporous gold*. Acta Materialia, 2017. **138**: p. 52-60.
36. Biener, J., Hodge, A.M., and Hamza, A.V., *Microscopic failure behavior of nanoporous gold*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(12).
37. Biener, J., Hodge, A.M., Hayes, J.R., *et al.*, *Size Effects on the Mechanical Behavior of Nanoporous Au*. Nano Letters, 2006. **6**(10): p. 2379-2382.
38. Hodge, A.M., Hayes, J.R., Caro, J.A., *et al.*, *Characterization and Mechanical Behavior of Nanoporous Gold*. Advanced Engineering Materials, 2006. **8**(9): p. 853-857.
39. Sun, Y., Ye, J., Shan, Z., *et al.*, *The mechanical behavior of nanoporous gold thin films*. JOM, 2007. **59**(9): p. 54-58.
40. Farkas, D., Caro, A., Bringa, E., *et al.*, *Mechanical response of nanoporous gold*. Acta Materialia, 2013. **61**(9): p. 3249-3256.
41. Sun, X.-Y., Xu, G.-K., Li, X., *et al.*, *Mechanical properties and scaling laws of nanoporous gold*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(2).
42. Rodriguez-Nieva, J.F., Ruestes, C.J., Tang, Y., *et al.*, *Atomistic simulation of the mechanical properties of nanoporous gold*. Acta Materialia, 2014. **80**: p. 67-76.
43. Ruestes, C.J., *Propiedades mecánicas de metales nanoporosos*, in *Instituto Balseiro*. 2015, Universidad Nacional de Cuyo.
44. Briot, N.J. and Balk, T.J., *Focused ion beam characterization of deformation resulting from nanoindentation of nanoporous gold*. MRS Communications, 2018. **8**(1): p. 132-136.
45. Caro, M., Mook, W.M., Fu, E.G., *et al.*, *Radiation induced effects on mechanical properties of nanoporous gold foams*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(23).
46. Ruestes, C.J., Anders, C., Bringa, E.M., *et al.*, *Nanoindentation tests of heavy-ion-irradiated Au foams - Molecular dynamics simulation*. Journal of Applied Physics, 2018. **123**(22).
47. Jin, H.-J., Weissmüller, J., and Farkas, D., *Mechanical response of nanoporous metals: A story of size, surface stress, and severed struts*. MRS Bulletin, 2018. **43**(1): p. 35-42.

48. Sun, S., Chen, X., Badwe, N., *et al.*, *Potential-dependent dynamic fracture of nanoporous gold*. *Nat Mater*, 2015. **14**(9): p. 894-8.
49. Biener, M.M., Biener, J., Wichmann, A., *et al.*, *ALD functionalized nanoporous gold: thermal stability, mechanical properties, and catalytic activity*. *Nano Lett*, 2011. **11**(8): p. 3085-90.
50. Tang, Y., Bringa, E.M., Remington, B.A., *et al.*, *Growth and collapse of nanovoids in tantalum monocrystals*. *Acta Materialia*, 2011. **59**(4): p. 1354-1372.
51. Tang, Y., Bringa, E.M., and Meyers, M.A., *Ductile tensile failure in metals through initiation and growth of nanosized voids*. *Acta Materialia*, 2012. **60**(12): p. 4856-4865.
52. Ruestes, C.J., Bringa, E.M., Stukowski, A., *et al.*, *Atomistic simulation of the mechanical response of a nanoporous body-centered cubic metal*. *Scripta Materialia*, 2013. **68**(10): p. 817-820.
53. Ruestes, C.J., Bringa, E.M., Stukowski, A., *et al.*, *Plastic deformation of a porous bcc metal containing nanometer sized voids*. *Computational Materials Science*, 2014. **88**: p. 92-102.
54. Vazquez von Bibow, N., Millán, E.N., and Ruestes, C.J., *Topological changes and deformation mechanisms of nanoporous Ta under compression*. *Computational Materials Science*, 2024. **236**: p. 112884.
55. Murr, L.E., Meyers, M.A., Niou, C.S., *et al.*, *Shock-induced deformation twinning in tantalum*. *Acta Materialia*, 1997. **45**(1): p. 157-175.
56. Hsiung, L.M. and Lassila, D.H., *Shock-induced deformation twinning and omega transformation in tantalum and tantalum-tungsten alloys*. *Acta Materialia*, 2000. **48**(20): p. 4851-4865.
57. Nemat-Nasser, S., Isaacs, J.B., and Liu, M., *Microstructure of high-strain, high-strain-rate deformed tantalum*. *Acta Materialia*, 1998. **46**(4): p. 1307-1325.
58. Hsiung, L.L., *Shock-induced phase transformation in tantalum*. *J Phys Condens Matter*, 2010. **22**(38): p. 385702.
59. Adamek, G. and Jakubowicz, J., *Tantalum foam made with sucrose as a space holder*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015. **53**: p. 51-55.
60. Adamek, G., *Tantalum foams prepared by the thermal dealloying process*. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016. **65**: p. 88-93.
61. Adamek, G., Kozłowski, M., Jurczyk, M.U., *et al.*, *Formation and properties of biomedical Ti-Ta foams prepared from nanoprecursors by thermal dealloying process*. *Materials*, 2019. **12**(7).
62. Zaborowska, A., Kurpaska, Ł., Clozel, M., *et al.*, *Absolute radiation tolerance of amorphous alumina coatings at room temperature*. *Ceramics International*, 2021. **47**(24): p. 34740-34750.
63. Ruf, A., Bouquet, A., Schmitt-Kopplin, P., *et al.*, *Sulfur ion irradiation experiments simulating space weathering of Solar System body surfaces: Organosulfur compound formation*. *Astronomy and Astrophysics*, 2021. **655**.
64. Koutský, J. and Kocík, J., *Radiation Damage of Structural Materials*. 1994: Elsevier.
65. Ziegler, J.F., Ziegler, M.D., and Biersack, J.P., *SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010. **268**(11-12): p. 1818-1823.
66. Stuckner, J., Frei, K., McCue, I., *et al.*, *AQUAMI: An open source Python package and GUI for the automatic quantitative analysis of morphologically complex multiphase materials*. *Computational Materials Science*, 2017. **139**: p. 320-329.
67. Farkas, D., Stuckner, J., Umbel, R., *et al.*, *Indentation response of nanoporous gold from atomistic simulations*. *Journal of Materials Research*, 2018. **33**(10): p. 1382-1390.
68. McCue, I., Stuckner, J., Murayama, M., *et al.*, *Gaining new insights into nanoporous gold by mining and analysis of published images*. *Scientific Reports*, 2018. **8**(1): p. 6761.

69. Huber, N., Ryl, I., Wu, Y., *et al.*, *Densification of nanoporous metals during nanoindentation: The role of structural and mechanical properties*. Journal of Materials Research, 2023. **38**(3): p. 853-866.
70. Phani, S.P. and Oliver, W.C., *A critical assessment of the effect of indentation spacing on the measurement of hardness and modulus using instrumented indentation testing*. Materials & Design, 2019. **164**: p. 107563.
71. Lührs, L., Soyarslan, C., Markmann, J., *et al.*, *Elastic and plastic Poisson's ratios of nanoporous gold*. Scripta Materialia, 2016. **110**: p. 65-69.
72. Hay, J. and Crawford, B., *Measuring substrate-independent modulus of thin films*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(6): p. 727-738.
73. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation*. 3 ed. Mechanical Engineering Series. 2011, NY: Springer New York.
74. Biener, J., Hodge, A.M., Hamza, A.V., *et al.*, *Nanoporous Au: A high yield strength material*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(2).
75. Lee, D., Wei, X., Chen, X., *et al.*, *Microfabrication and mechanical properties of nanoporous gold at the nanoscale*. Scripta Materialia, 2007. **56**(5): p. 437-440.
76. Leitner, A., Maier-Kiener, V., Jeong, J., *et al.*, *Interface dominated mechanical properties of ultra-fine grained and nanoporous Au at elevated temperatures*. Acta Materialia, 2016. **121**: p. 104-116.
77. Ashby, M., Evans, A., Fleck, N., *et al.*, *Metal Foams: a Design Guide*. Materials & Design, 2000. **23**: p. 119.
78. Chen, S., Liu, L., and Wang, T., *Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating-substrate combinations*. Surface and Coatings Technology, 2005. **191**(1): p. 25-32.
79. Liu, P., Wei, X., Song, S., *et al.*, *Time-resolved atomic-scale observations of deformation and fracture of nanoporous gold under tension*. Acta Materialia, 2018. **165**.
80. Shin, J., Chen, L.Y., Sanli, U.T., *et al.*, *Controlling dislocation nucleation-mediated plasticity in nanostructures via surface modification*. Acta Materialia, 2018. **166**: p. 572-586.
81. Wu, P., Ye, X.-L., Liu, L.-Z., *et al.*, *Monolayer oxide enhanced flow stress in nanoporous gold: the size dependence*. Materials Research Letters, 2018. **6**(9): p. 508-514.
82. Fu, E.G., Caro, M., Zepeda-Ruiz, L.A., *et al.*, *Surface effects on the radiation response of nanoporous Au foams*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(19).
83. Oberle, T.L., *Wear of Metals*. JOM, 1951. **3**(6): p. 438-439.
84. Leyland, A. and Matthews, A., *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*. Wear, 2000. **246**(1): p. 1-11.
85. Pana, I., Vitelaru, C., Kiss, A., *et al.*, *Design, fabrication and characterization of TiO₂-SiO₂ multilayer with tailored color glazing for thermal solar collectors*. Materials & Design, 2017.
86. Ashby, M.F.J., David R. H., *Engineering materials: an introduction to their properties & applications*. 2012, Oxford: Butterworth-Heinemann.
87. Kossman, S., Iost, A., Chicot, D., *et al.*, *Mechanical characterization by multiscale instrumented indentation of highly heterogeneous materials for braking applications*. Journal of Materials Science, 2019. **54**(6): p. 4647-4670.
88. de Jong, M., Chen, W., Angsten, T., *et al.*, *Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds*. Sci Data, 2015. **2**: p. 150009.

Capítulo 7: Conclusiones generales y perspectivas

Resumen

En este capítulo se presentan las principales conclusiones de esta tesis, junto con un abordaje integral intentando encontrar tendencias generales y aportar a la optimización del diseño de sistemas nanoporosos, desde el punto de vista de su comportamiento mecánico y tribológico.

7.1 Conclusiones generales

En esta tesis se han estudiado las propiedades mecánicas y tribológicas de materiales nanoporosos, incluyendo tanto metales como óxidos de diversas composiciones. Se analizaron variables estructurales como el espesor de la película, la porosidad, el diámetro de los poros y la presencia de fases cristalinas. El objetivo fue correlacionar estas variables con la respuesta mecánica de los materiales y alcanzar un entendimiento más profundo de su comportamiento en diferentes escenarios.

Primero, se investigó la respuesta de películas construidas a partir de nanopartículas de óxidos consolidados, sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Luego, se caracterizaron películas de óxidos obtenidos por el método sol-gel, con porosidad variable y distintas composiciones, incluyendo óxidos mixtos e híbridos. Además, se evaluó su comportamiento tras ser expuestas a escenarios de posible disolución de la matriz del óxido. Finalmente, se estudiaron películas consolidadas mediante rayos X de alta intensidad y tratamientos térmicos, tanto densas como porosas (con y sin nanopartículas metálicas).

Luego de estos estudios experimentales, se presentó un estudio de simulaciones computacionales de dinámica molecular. Se evaluó con este método la respuesta mecánica de sistemas con porosidad y radios de poro variables, con el fin de comprender tanto el comportamiento elástico como plástico, y clarificar los mecanismos de deformación subyacentes para la anatasa nanoporosa.

Finalmente, se investigó el efecto de la irradiación sobre las propiedades mecánicas de oro nanoporoso soportado en un sustrato, con y sin un recubrimiento de Al_2O_3 , así como la relación entre el diámetro del ligamento y las propiedades mecánicas en micropartículas de tantalio nanoporoso.

En el Capítulo 3 se evaluaron los recubrimientos basados en NPs de óxidos, tanto para SiO_2 como para TiO_2 .

Primero, se observó que, para SiO_2 , la muestra con mayor densidad de fisuras presentó porosidad accesible al agua. Para estas películas, tanto E como H son mayores para el caso de NPs con diámetro de 12 nm, manteniéndose constantes los valores con el aumento de la

temperatura de tratamiento para el caso de films de 12 nm y con un leve aumento tanto de E como de H para films formados por partículas de 30 nm. Estas tendencias fueron atribuidas a la superficie disponible para formar cuellos entre partículas, lo cual facilita la formación de los mismos al aumentar la temperatura. En este óxido, el número de fisuras, consistente con un aumento de tensiones durante la síntesis de los materiales, también se vio incrementado con la temperatura de tratamiento.

Por otra parte, para el TiO_2 se determinó que la porosidad disminuye y el tamaño de cristalita crece con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico, lo que se traduce en un incremento de E y H. Adicionalmente, se concluyó que el tratamiento térmico también afecta (aún sin presencia evidente de fisuras) la respuesta frente a la fisuración. Dado que estos recubrimientos son bloques de construcción de, por ejemplo, sensores ópticos, resulta indispensable determinar su comportamiento mecánico [1]. En este sentido, se pudo encontrar la temperatura de tratamiento térmico óptima (400 °C) para conservar los valores de E y H relativamente altos, sin incrementar la densidad de fisuras, tanto las iniciales como las debidas a sollicitaciones mecánicas, lo cual mejora la resistencia frente a la fisuración y, por lo tanto, la vida útil de los dispositivos construidos con estos materiales.

En lo referido a los óxidos porosos obtenidos por sol-gel, fueron tres los sistemas estudiados en el Capítulo 4.

La primera familia de materiales evaluados fueron películas de SB con porosidad accesible controlada entre 4 y 35%. Se observó que la tendencia general es que al aumentar la porosidad disminuyen tanto E como H. A su vez, los valores de E comparan muy bien con los obtenidos por medio de FRESA, una técnica recientemente desarrollada para medir E utilizando frecuencias en los GHz [2]. Además, se demostró que al aumentar P mejora la resistencia al rayado. Además, se ha visto que las muestras de menor P fallan a través de la película, mientras que las de mayor P delaminan. Por lo tanto, esto nos permite elegir la P para SB para optimizar la resistencia al rayado, propiedad que debe tenerse en cuenta a la hora de la selección de materiales para dispositivos o componentes. Se determinó además que al aumentar el número de capas disminuye el error de las medidas de NI, dado el aumento de espesor.

La segunda familia de materiales estudiados fueron películas de óxidos mesoporosos, tanto puros (SiO_2 y TiO_2) como mixtos (Si-Zr) e híbridos (TiO_2 con grupos funcionales vinilo), moldeados con F127 y sometidos a ensayos de disolución durante 8 horas en agua a 40 °C. Se determinó que, en general, tanto la porosidad como el orden poroso se mantienen luego de los ensayos de disolución pero los valores de E se ven afectados. Para SF, los valores de E disminuyen ligeramente, posiblemente debido a un pequeño aumento en la porosidad por la disolución de la red del óxido. En el caso de TSVF y SZF, los valores de E aumentan, lo cual es consistente con el aumento en la fracción de la fase con un valor de E más alto (titania o circonia, respectivamente). En el caso de H, no se observaron cambios significativos luego del ensayo de disolución. En cuanto al comportamiento frente al rayado, este no se vio afectado por el ensayo de disolución: todas las muestras conservan su resistencia al rayado y su capacidad de

deformarse plásticamente luego del ensayo. Lo anterior permite concluir que el ensayo de disolución durante 8 horas en agua a 40 °C no favorece la fragilización o falla catastrófica de ninguno de los sistemas. Es decir, tras ser expuestos a ambientes con agua en estas condiciones, estos materiales no pierden de manera apreciable su resistencia mecánica. Esto los posiciona como candidatos robustos para ser utilizados en dispositivos de sensado y catálisis.

La última familia de materiales sintetizados por sol gel estudiados está compuesta por películas de TiO₂ irradiadas y tratadas térmicamente, tanto densas como porosas (con y sin NPs de Ag). Se determinó que la superficie de estas películas está libre de fisuras, tanto antes como después del TT. Además, se determinó que los films poseen porosidad accesible y una distribución uniforme de NPs de Ag, que no se ven afectadas significativamente con el TT. El estudio de la respuesta tanto elástica (E) como plástica (H) permitió comprender que las NPs de Ag actúan como un refuerzo mecánico en la nanoestructura. A su vez, para H se ha observado la mejora producida por la consolidación mediante TT luego de la irradiación, así como también la competencia de este refuerzo con la disminución de H que puede generar el aumento de la porosidad, al reemplazar los residuos de surfactante. Además, se ha observado que, tanto el agregado de NPs de Ag como la P no deterioran el comportamiento frente al rayado antes del TT y resultan beneficiosos para el comportamiento frente al rayado después del TT. Desde el punto de vista de las aplicaciones, el sistema que presenta una mayor capacidad de deformarse plásticamente es la titania porosa con NPs de Ag en sus paredes (TB-Ag), abriendo numerosas posibilidades: los poros permiten la difusión de materia en su interior y la plata puede modificar las propiedades antimicrobianas, electrónicas y catalíticas, entre otras.

En general, los sistemas de TiO₂ (obtenidos por sol-gel y nanoparticulados) presentaron alta dureza entre los óxidos estudiados. En el caso de films particulados, la dureza se relaciona con la presencia de nanopartículas de anatasa a partir de las cuales se generaron las películas porosas; para los films irradiados de titania, en cambio, la alta dureza no está dada por la cristalinidad de la titania sino que está relacionada con la baja densidad de defectos que poseen estas películas debido a la baja contracción del espesor, que queda determinada mayormente por la irradiación.

En cuanto a los sistemas de sílica mesoporosa y films basados en NPs de SiO₂, presentan resistencia a la deformación plástica similar, determinadas al comparar los valores de H, aun teniendo diferentes porosidades e historias de procesamiento.

En el Capítulo 5 se investigó la respuesta mecánica de la anatasa nanoporosa durante la aplicación de deformación homogénea usando simulaciones de DM y ReaxFF, buscando entender qué mecanismos están involucrados durante de la deformación y correlacionarlo con experimentos en muestras reales. Por un lado, los valores de E para las simulaciones de DM fueron mayores a los valores experimentales obtenidos de varias referencias y medidos en el Capítulo 3. Sin embargo, las tendencias en los resultados obtenidos tanto en simulaciones como experimentos son las mismas, lo cual denota la capacidad de DM para predecir tendencias en este caso. Además, los valores de E obtenidos por NI para películas sintetizadas por el método

sol-gel [3] y films de NPs (esta tesis) son similares: los valores de E para películas delgadas de anatasa nanoporosa disminuyen con la porosidad.

En cuanto al mecanismo de deformación, se observó amorfización bajo compresión en las simulaciones realizadas tanto en anatasa densa como nanoporosa. En muestras porosas, la plasticidad resultó de la amorfización localizada cerca de los poros. Este mecanismo es consistente con hallazgos previos reportados en la literatura y podría ser utilizado para mejorar la tenacidad a la fractura de estos materiales.

A su vez, se determinó que el aumento de la porosidad resulta en un aumento de la deformación necesaria para el colapso poroso. Esto significa que la anatasa nanoporosa bajo compresión no es un cerámico frágil, sino que es capaz de deformarse plásticamente sin fallar de forma catastrófica y este fenómeno es más notorio con el aumento de la porosidad.

En cuanto a las tendencias generales, la variación de E con la P es similar para experimentos de NI y simulaciones de DM, mientras que las diferencias en valores absolutos puede deberse a que las muestras experimentales son policristalinas y en las simulaciones se analizaron orientaciones cristalográficas específicas en sistemas monocristalinos. Además, se encontraron diferencias en los valores de H, lo cual puede deberse a las diferencias en la velocidad de deformación entre experimentos y simulaciones. Por otra parte, un factor que puede afectar a la interpretación y comparación con resultados experimentales es la estructura porosa: en las simulaciones se estudiaron poros aislados, mientras que las muestras evaluadas con NI cuentan con poros interconectados, lo cual se ha visto que afecta la tensión para iniciar la plasticidad en metales nanoporosos [4, 5].

El último estudio, presentado en el Capítulo 6, fue la determinación de las propiedades mecánicas de dos metales nanoporosos con diferentes geometrías: oro y tantalio.

Para el caso de películas de AuNP, se observó el aumento tanto de E como de H al incorporar un recubrimiento delgado de Al_2O_3 rodeando los ligamentos, en concordancia con lo reportado hasta el momento para sistemas similares. Además, al irradiar con Ne^{2+} de forma secuencial hasta 400 keV, no fue apreciable un efecto protector del recubrimiento de alúmina. Sin embargo, al irradiar con iones S de 75 MeV, H aumentó con la fluencia en muestras sin recubrir, mientras que para muestras recubiertas H se mantuvo constante. Es decir, el recubrimiento de Al_2O_3 protege al AuNP en este último caso, lo cual resulta relevante para la aplicación de estos materiales en dispositivos para la industria aeroespacial, dada la abundante presencia de S en ambientes astronómicos [6]. Así, estos parámetros estudiados permiten una correcta selección de materiales en base a las propiedades mecánicas frente a la irradiación para una aplicación tecnológica en particular.

Por otra parte, se observó una gran heterogeneidad (en cuanto a la porosidad) en la superficie de las micropartículas de TaNP evaluadas. Esto generó una alta dispersión en los valores de E y H obtenidos, y se debió realizar un gran número de ensayos para contar con la estadística suficiente como para poder obtener conclusiones. Se observó que al disminuir el tamaño de ligamento, H aumenta, en concordancia con lo reportado para espumas de metales porosos con

ligamentos de tamaños muy diferentes a los aquí evaluados. Por su parte, E no se ve afectado de manera significativa. Teniendo en cuenta la novedosa técnica de síntesis de TaNP [7], este estudio resulta en un insumo clave para optimizar dicha metodología en la búsqueda de un salto de escala para aprovechar las propiedades de TaNP en aplicaciones como las mencionadas en la introducción del Capítulo 6.

El conocimiento de estos sistemas individuales nos permite predecir y/o controlar el comportamiento mecánico de sistemas más complejos: a la hora de construir dispositivos, se torna vital conocer las propiedades mecánicas de los materiales que los constituyen. Sin embargo, debe tenerse en cuenta cómo es la disposición espacial de estas capas en un dispositivo, para comprender en mejor medida dichos sistemas. Por ejemplo, las propiedades mecánicas de un sistema multicapa pueden variar dependiendo de la interpenetración entre capas, lo cual estará dado por las características estructurales de los bloques de construcción. En este sentido, se han observado diferencias significativas en el comportamiento óptico y mecánico de multicapas construidas con films de NPs y films obtenidos por sol-gel [8].

Además, conocer el comportamiento mecánico nos permite, como resulta evidente en varios de los sistemas estudiados aquí, optimizar los parámetros constructivos de las nanoestructuras para ser utilizadas en aplicaciones reales.

7.2 Perspectivas

En cuanto al trabajo a futuro respecto a las simulaciones de DM, se puede mencionar el trabajo previo reportado en bibliografía sobre Ta nanoporoso. Al comprimir de forma uniaxial un monocristal de Ta que contiene nanoporos aleatoriamente distribuidos estudiado mediante simulaciones de DM [4], los poros interactuantes disminuyen la tensión requerida para el inicio de la plasticidad, en comparación con estudios anteriores de poros aislados [5]. Así, estudios sistemáticos de DM de estructuras porosas (2D hexagonal, cúbica, aleatoria, etc.) en óxidos como la ANP con arreglos de poros ordenados, servirían para entender cómo una estructura interconectada afecta el comportamiento mecánico y determinar los mecanismos de deformación. Además, este escenario resulta más realista a la hora de comparar los resultados con experimentos sobre muestras obtenidas por el método sol-gel, cuyas características y aplicaciones han sido abordadas ampliamente en esta tesis. Otro paso a seguir es la simulación de ensayos de nanoindentación en muestras porosas, utilizando una punta esférica, con un diámetro en el rango 5-10 nm. Esto permitiría estudiar sollicitaciones similares a las impuestas durante los ensayos de NI y obtener curvas de fuerzas en función del desplazamiento similares a las medidas experimentalmente, pero en escalas de tiempo y distancias menores dados los costos computacionales.

Para comprobar experimentalmente la amorfización por deformación en anatasa nanoporosa, podría ser de utilidad aplicar la técnica de micro Raman en la zona deformada. Otra posibilidad es estudiar las propiedades dependientes de la fase cristalina del TiO_2 con Microscopía de Fuerza Atómica: por ejemplo, obteniendo curvas de fuerza en zonas que hayan sufrido alta deformación

y zonas que no hayan sido deformadas. Otro aspecto relevante es la extensión de los estudios presentados a otros sistemas como ZrO_2 mesoporoso, que posee una gran potencialidad en industrias como la nuclear. En este sentido, desde el punto de vista computacional existe el desafío de desarrollar potenciales de interacción para este sistema y llevar adelante simulaciones lo más realistas posibles, utilizando potenciales reactivos.

En cuanto a los ensayos de disolución, resta estudiar por fluorescencia de rayos X las aguas residuales luego de los ensayos presentados en esta tesis. Esto puede darnos información acerca de las especies que se están disolviendo para confirmar o descartar las hipótesis planteadas en base a los resultados propios y de bibliografía reportados. Los estudios aquí presentados pueden ser la base para desarrollar una metodología de prueba de sistemas porosos que deban ser sometidos a condiciones de servicio que puedan degradar sus propiedades.

Estudiar la estructura de defectos en forma detallada en los sistemas consolidados por rayos X de alta intensidad permitiría proponer de forma más completa los mecanismos de deformación y las potenciales aplicaciones que pueden tener estos materiales. Los estudios presentados en esta tesis forman parte de una estrategia general para determinar las mejores condiciones en el diseño de sistemas litografiados con RX que sean robustos y que puedan integrarse en dispositivos. Por ejemplo, ya se encuentran en desarrollo electrodos con conducción mixta para integrar celdas SOFCs, en donde se evaluará la integridad estructural de ZrO_2 estabilizado con ytria, en cuyas paredes se han crecido NPs de Ag o Ni, y los cuales se han litografiado para mejorar el transporte de masa entre los electrodos.

Un trabajo a futuro en los sistemas TaNP es correlacionar cada curva de nanoindentación con las imágenes MEB de improntas. Esto, aunque no fue incluido en esta tesis, fue realizado durante el trabajo de doctorado en conjunto con la empresa YPF-Tecnología. Se estudiaron rocas de interés petrolero en los cuales se correlacionaron las propiedades mecánicas con la mineralogía [9-11]. Así, este tipo de estudios, se puede aplicar a diversos sistemas como TaNP, que tal como fue estudiado, presenta regiones de porosidad heterogénea en la microescala.

En términos generales, puede ser beneficioso para la comunidad que estudia recubrimientos la búsqueda de correlaciones entre la nanoindentación y el rayado con ensayos macroscópicos como el ensayo del lápiz o el ensayo de adhesión por cinta. A su vez, un tópico en desarrollo y de complejo abordaje es la comparación entre técnicas de dureza a diferentes escalas (nano, micro y macro), lo cual se encuentra restringido por la teoría de plasticidad, que considera que las propiedades relacionadas no deben variar con la escala [12], lo cual es exactamente lo opuesto a lo que ocurre en la escala nano con las propiedades funcionales. Esto permitiría validar ensayos de más fácil acceso, simples y de bajo costo para el estudio de sistemas nanoestructurados.

7.3 Bibliografía

1. Ramallo, J.I., *Evaluación de la integridad estructural de dispositivos multicapa formados por películas de óxidos porosos*, in *Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato*. 2019, Universidad de San Martín: Buenos Aires. p. 88.

2. Boggiano, H.D., Ramallo, J.I., Nan, L., *et al.*, *Optical Readout of the Mechanical Properties of Silica Mesoporous Thin Films Using Plasmonic Nanoantennas*. ACS Photonics, 2023. **10**(11): p. 3998-4005.
3. Lionello, D.F., Steinberg, P.Y., Zalduendo, M.M., *et al.*, *Structural and Mechanical Evolution of Mesoporous Films with Thermal Treatment: The Case of Brij 58 Templated Titania*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(40): p. 22576-22586.
4. Ruestes, C.J., Bringa, E.M., Stukowski, A., *et al.*, *Atomistic simulation of the mechanical response of a nanoporous body-centered cubic metal*. Scripta Materialia, 2013. **68**(10): p. 817-820.
5. Tang, Y., Bringa, E.M., Remington, B.A., *et al.*, *Growth and collapse of nanovoids in tantalum monocrystals*. Acta Materialia, 2011. **59**(4): p. 1354-1372.
6. Ruf, A., Bouquet, A., Schmitt-Kopplin, P., *et al.*, *Sulfur ion irradiation experiments simulating space weathering of Solar System body surfaces: Organosulfur compound formation*. Astronomy and Astrophysics, 2021. **655**.
7. Chuang, A., Baris, J., Ott, C., *et al.*, *A powder metallurgy approach to liquid metal dealloying with applications in additive manufacturing*. Acta Materialia, 2022. **238**: p. 118213.
8. Ramallo, J.I., *Evaluación de la integridad estructural de dispositivos multicapa formados por películas de óxidos porosos*, in Instituto Sabato. 2019, Universidad Nacional de San Martín.
9. Celleri H., Camilion E., Noya M., *et al.*, *Geomechanical properties from nanoindentation testing and inclusion-based rock physics models*, in U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2020, ARMA. p. 1817.
10. Noya M., Pique T.M., Camilion E., *et al.*, *An Approach to Mechanical Proxy in Shales Using Nanoindentation and SEM/EDS – XRD Composition in Cutting Samples*, in U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2021, ARMA. p. 1884.
11. Noya, M., Celleri, H., Camilion, E., *et al.*, *Nanoindentation Characterization of Vaca Muerta Formation Shale Rocks and Its Relation to Geomechanical Model and Core Plugs Properties*, in U.S. Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. 2023, ARMA.
12. Broitman, E., *Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview*. Tribology Letters, 2016. **65**(1): p. 23.

Anexo

8.1 Código generado

Porosity_generator.py requiere un archivo ('POSCAR_anatasa_centered.data') con las posiciones de los átomos para el TiO_2 con la siguiente estructura:

```
atom type charge x y z
1296 atoms
2 atom types
-11.10542 11.71084 xlo xhi
-11.10542 11.71084 ylo yhi
-14.24775 14.9955 zlo zhi
```

Masses

```
1 47.867 # Ti
2 15.999 # O
```

Atoms # charge

```
1 1 0.0 -11.10542 -11.10542 -13.24775
2 2 0.0 -9.20407 -11.10542 -13.67506
...
```

porosity_generator.py

```
import numpy as np
import pandas as pd
import os
import csv
import fileparse
import read_file

#%%
name_file = 'POSCAR_anatasa_centered.data'

dir_in = directorio_input
dir_out = directorio_output
os.chdir(dir_in)
dir_file = os.path.join(dir_in, name_file)
data = read_file.read_file(dir_file)
print(data)

# all the following objects are list
atoms_id = data[0] #list
atoms_type = data[1]
charge= data[2]
```

Anexo

```
x= data[3]
y= data[4]
z= data[5]

print('x size: ', np.size(x)) #It returns --> x size: N (Which is OK, if there is N atoms)
print('y size: ', np.size(y))
print('z size: ', np.size(z))
print('atoms_id size: ', np.size(atoms_id))
###
distance = []

# x, y, z = 0, 0, 0 implies that the sample is centered
x_center = 0
y_center = 0
z_center = 0
porous_radius = 60 # [Amstrongs]
diametro = 2*porous_radius/10 # [nm]

x_titan = []
y_titan = []
z_titan = []
x_oxigen = []
y_oxigen = []
z_oxigen = []
x_new = []
y_new = []
z_new = []
remove = np.zeros(len(atoms_id)) #flag to select or not atoms in Ovito
# for i in range(len(atoms_id)): #This loop is for all atoms

i=0
while i>=0 and i<len(atoms_id):
    # i = atoms_id.index(j) # search what is the j atom index in x, y and z lists
    d_Ti = (x[i]-x_center)**2 + (y[i]-y_center)**2 + (z[i]-z_center)**2
    dist_center_Ti = np.sqrt(d_Ti) # put center coordinates

    if (dist_center_Ti <= porous_radius) and (atoms_type[i]==1): #This distance (plus 5) allow us
to work only with a reduce number of atoms
        # select Ti atoms (type 1 in LAMMPS files)
        if remove[i]==0:

            ##### if remove all unit cell #####
            # first_ti_index = 12*(atoms_id[i]//12) #paso de atom_id (empieza en 1) a index
(empieza en 0)
            # # remove[i]=1 # se va a eliminar

            # for j in range(first_ti_index, first_ti_index+12, 1):
            #     # range(start, stop[, step])
            #     remove[j]=1
            #     print(j)

            # i = first_ti_index+12
```

Anexo

```
##### if remove 1 Ti and 2 O atoms #####
first_ti_index = 3*(atoms_id[i]//3) #paso de atom_id (empieza en 1) a index (empieza
en 0)
# remove[i]=1 # se va a eliminar

for j in range(first_ti_index, first_ti_index+3, 1):
    # range(start, stop[, step])
    remove[j]=1
    print(j)

i = first_ti_index+3

else:
    i += 1

###
# Join information
atoms_id_final = atoms_id
charge_final = charge
atoms_type_final = atoms_type
x_final = x
y_final = y
z_final = z

# range(start_value, end_value, step)
for i in range(len(atoms_id)-1, -1, -1):
    if remove[i]==1:
        atoms_id_final.pop(i)
        charge_final.pop(i)
        atoms_type_final.pop(i)
        x_final.pop(i)
        y_final.pop(i)
        z_final.pop(i)

# atoms_id_final = np.linspace(1,len(x_final), len(x_final)).astype(int)
final_data = []
for i in range(len(atoms_id)):
    # final_data.append((int(atoms_id_final[i]),
    final_data.append((i+1,
        int(atoms_type_final[i]),
        charge_final[i],
        x_final[i],
        y_final[i],
        z_final[i]))
    # int(remove[i]))
print('Atomos restantes : ', len(x_final)) # Usar este valor para escribir con el
# formato correcto el .data
# final_data = pd.DataFrame(array_data)

###
```

Anexo

```
def write_file(directory, sample, data):
    """This function write a file that OVITO can read """
    file = os.path.join(directory ,sample)
    with open(file+'.data', 'w') as ofile:
        # writer = csv.writer(ofile, dialect="excel-tab")
        # writer = ofile.writer(ofile, dialect="excel-tab")

        for value in data:
            # L = [str(value[0])+ ' ', str(value[1])+ ' ', str(value[2])+ ' ', str(value[3])+ ' ', str(value[4])+ ' ',
            str(value[5])+ ' ', str(value[6])+'\n']
            L = [str(value[0])+ ' ', str(value[1])+ ' ', str(value[2])+ ' ', str(value[3])+ ' ', str(value[4])+ ' ',
            str(value[5])+'\n']
            ofile.writelines(L)
            # a = key.split(":", 1)
            print('value : ',value)

            #      writer.writerow((f'{value[0]:^6d}',      f'{value[1]:^6d}',      f'{value[2]:^6.8f}',
            f'{value[3]:^6.8f}', f'{value[4]:^6.8f}', f'{value[5]:^6.8f}', f'{value[6]:^6d}'))
            # writer.writerow((f'{value:^6.2f}'))
            #%%

# Writting final file
dir_in
final_file = 'salida_'+ name_file[:-5] + '_' + str(diametro)+'nm'
write_file(dir_in, final_file, final_data)
x
# RECORDAR escribir los encabezados después de esto para que OVITO lo lea sin problemas
```

Listado de publicaciones

9.1 Publicaciones científicas relacionadas con esta tesis

1. Morrone J., Ramallo J.I., Lionello D.F., Zelcer A., Auguie B., Angelomé P.C., Fuertes M.C., *Incorporation of porous protective layers as a strategy to improve mechanical stability of Tamm plasmon based detectors*. Materials Advances, 2, 2719-2729 (2021). <http://dx.doi.org/10.1039/D1MA00079A>
2. Lionello D.F., Ramallo J.I., Caro M., Wang Y.Q., Sheehan C., Baldwin J.K., Nogan J., Caro A., Fuertes M.C., Ruestes C.J., *Mechanical properties of Al₂O₃-functionalized nanoporous gold foams under irradiation*. Journal of Materials Research 36, 2001-2009 (2021). <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00262-x>
3. Ramallo J.I., Morrone J., Lionello D.F., Angelomé P.C., Fuertes M.C., *Mechanical properties and structural integrity of devices based on sol-gel mesoporous oxides thin films*. Journal of Sol Gel Science and Technology 102, 185-196 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05636-5>.
4. Lionello D.F., Ramallo J.I., Soler-Illia G.J.A.A., Fuertes M.C., *Mechanical properties of ordered mesoporous oxides thin films*. Journal of Sol Gel Science and Technology 101, 114–139 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05626-7>
5. Boggiano H.D., Ramallo J.I., Nan L., Litwiller A., Cortés E., Maier S.A., Grinblat G., Fuertes M.C., Angelomé P.C., Bragas A.V., *Optical Readout of the Mechanical Properties of Silica Mesoporous Thin Films Using Plasmonic Nanoantennas*, ACS Photonics 10, 3998-4005 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.3c00874>
6. Morrone J., Ramallo J.I., Boissière C., Angelomé P.C., Fuertes M.C., *Effect of Aqueous Media over Stability and Optical Performance of Mesoporous 1D Photonic Crystals*, Chemistry of Materials 35, 21, 8897-8908 (2023). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01343>

9.2 Otras publicaciones

1. Celleri H., Camilion E., Noya M., Florida M. A., Grasetti C.G., Panizza G., Pique T.M., Caneiro A., Sanchez M., Ramallo J.I., Fuertes M.C. *Geomechanical properties from nanoindentation testing and inclusion-based rock physics models*. ARMA (American Rock Mechanics Association) 2020-1817, 54th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium (2020).
2. Noya M., Pique T.M., Camilion E., Panizza G., Caneiro A., Florida M.A., Grasetti C.G., Calaramo N., Celleri H., Ramallo J.I., Fuertes M.C. *An Approach to Mechanical Proxy in Shales Using Nanoindentation and SEM/EDS – XRD Composition in Cutting Samples*. ARMA 2021-1884, 55th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium (2021).
3. Noya M., Celleri H., Camilion E., Caneiro A., Florida A., Grasetti C.G., Ramallo J.I., Fuertes M.C.. *Nanoindentation Characterization of Vaca Muerta Formation Shale Rocks and Its*

Relation to Geomechanical Model and Core Plugs Properties. ARMA 2023-0758, 57th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium (**2023**).

9.3 Participaciones en eventos científicos

1. “Síntesis y caracterización estructural y mecánica de recubrimientos porosos para protección de dispositivos ópticos”. (**Modalidad oral**) Encuentro Anual 2020 del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología. Desarrollado en forma virtual los días 21, 22 y 23 julio de 2020.
2. Participation in the 7th ISGS Online Summer School on Hybrid Materials: From Basics to Cutting Edge Applications, celebrated from Sep 02 2020 to Sep 03 2020.
3. “Estudio de propiedades mecánicas y tribológicas mediante nanoindentación”. CaracterizAr 2020 – Caracterización de Materiales. 1er Encuentro Virtual. (**Modalidad oral**). Desarrollado entre el 9 y el 11 de septiembre de 2020.
4. “Diseño, síntesis y caracterización de recubrimientos porosos robustos para integración en dispositivos”. Reunión anual del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología 2021. (**Modalidad oral**). Julio 2021.
5. “Efecto de la irradiación sobre las propiedades mecánicas de espumas de oro funcionalizadas con Al_2O_3 ”. (Póster) XX Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM 2022 y el VIII International Conference On Composite Materials COMAT 2022 llevado a cabo entre el 2 y el 6 de mayo 2022 en el Hotel 13 de Julio de la Ciudad de Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
6. “Estudio del comportamiento mecánico de titania densa y porosa utilizando Dinámica Molecular y potenciales reactivos”. (**Modalidad oral**) XX Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM 2022 y el VIII International Conference On Composite Materials COMAT 2022 llevado a cabo entre el 2 y el 6 de mayo 2022 en el Hotel 13 de Julio de la Ciudad de Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
7. “Comportamiento mecánico de multicapas basadas en films delgados porosos” (Póster flash, **video corto**) XXI Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, llevado a cabo entre el 9 y el 11 de agosto 2022 en la ciudad de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.
8. “Nanoindentación aplicada a rocas de interés petrolero” (Póster flash, **video corto**) VII Jornadas de Ingeniería en Materiales, 22 y 23 de Septiembre de 2022. Video disponible en <https://youtu.be/6TWHnkN0U5Y>.
9. Estudio comparativo del efecto de la dosis de irradiación sobre las propiedades mecánicas de espumas de oro funcionalizadas con Al_2O_3 (**Póster**) XLVI Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, 19 al 22 de diciembre de 2022, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.
10. “Propiedades mecánicas en la nanoescala” (Póster) XXII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados, llevado a cabo del 6 al 8 de septiembre de 2023 en Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Agradecimientos

Escribo estos agradecimientos en el medio de tal vez, la más profunda de las crisis económicas, sociales y políticas desde el retorno de la democracia y solo comparable con lo sucedido durante los gobiernos de facto de la última dictadura cívico-ecclesiástica-militar. Recortes presupuestarios, trabas en la ejecución de proyectos científico-tecnológicos, despidos masivos en el sector de gestión y apoyo de las ciencias, despidos masivos en el sector de comunicación de las ciencias, recorte en la cantidad de becas de doctorado otorgadas, despidos masivos en la mayor parte de las dependencias del Estado Nacional como por ejemplo en ANSES y el ex Ministerio de Ciencia y Tecnología, que ahora es una secretaria de poca importancia para el gobierno del actual presidente Javier Milei. A su vez, se eliminó la agencia TELAM, y se pretende cerrar la TV Pública y Radio Nacional. Específicamente en CONICET, se ha despedido a 100 personas que eran contratadas y se encargaban de la gestión de los Centros Científico Tecnológicos en todo el país, un golpe fulminante al sector. Ayer, fueron detenidas dos personas en la puerta de la sede de Migueletes del INTI por manifestarse contra los 282 despidos que fueron ejecutados la semana pasada por las autoridades.

A su vez, existe un congelamiento de los salarios de los docentes universitarios, como es mi caso: desde diciembre 2023 hasta hoy 2 de julio de 2024 estoy cobrando el mismo sueldo. Esto, sumado a que el gobierno Nacional se quedó con los fondos que corresponden a los grupos de investigación para llevar adelante sus proyectos, financiados por organismos internacionales, pone en un lugar de retroceso enorme al sector de ciencia y tecnología, como pocas veces se vivió en la historia de la República Argentina.

Sin embargo, considero necesario sostener la llama prendida para no caer en la tragedia total. Para sostener esa llama se requiere más que el presupuesto, se requiere de personas comprometidas con un proyecto no solo de país sino de vida. En ambos casos, me acompañan o han acompañado muchísimas personas a las cuales agradezco profundamente.

A los gobiernos nacionales y populares (2003-2015) que hicieron posible que llegara a la universidad y sea el primer graduado universitario de mi familia, y por incentivar hasta el 9 de diciembre de 2015 el sector de Ciencia y Tecnología. Además, de aceptarse esta tesis, seré el primer doctor de toda mi familia.

Al Instituto Sabato, la UNSAM, la CNEA y el INN por mi formación.

Al CONICET por mi beca doctoral y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica por el financiamiento de los proyectos en los cuales participé.

A Belu, por enseñarme a amar sinceramente y a construir juntxs un futuro. También por todo lo que, dándote cuenta o no, haces por mí. Realmente sos una persona que cambió mi vida, para siempre.

A Carmen, mi mamá, la persona más honesta y comprometida con la realidad que la rodea y el país que conozco. Si no fuera por la fuerza que tenés, no estaría acá. Las gracias son infinitas por siempre.

A Mati y Pabli, mis hermanos. A pesar de que a veces nos cuesta encontrarnos, siempre estamos y estaremos, sin mezquindades ni egoísmos. Los quiero mucho.

A Lore, por estar siempre y haber generado una confianza difícil de conseguir.

A Romi, por estar ahí y darlo todo.

A mis sobris (Charo, Fabri, Fran, Santi y Juli), por mostrarme un amor tan sincero y sin prejuicios.

A mi familia, en particular a mis tías Pocha, Patri y Mirta, por bancarme siempre.

A Kari P, por siempre tratar de ayudar a los demás y tener algo rico para compartir con los que nos gusta la comida.

A mis amigos, que me hacen relajar y pensar siempre. Sky, Leito, Stefa, Bar, Chu, Flor, Ta, Emma, Agus, la Negra, Dilu, Tinki.

A Flor, mi psicóloga, por ayudarme a construir un camino con muchas curvas y contra curvas. Fue un gusto llevar adelante ese trabajo, que me ayudó a pensar(me), con alguien con tu nivel de empatía y capacidad de validación en momentos difíciles.

A María Cristina Gagey, cuyas clases de química, dedicación y empatía fueron una guía fundamental para que iniciara mi camino en la ciencia y tecnología en medio de un momento difícil de mi vida.

A la familia El Hagge: Gabriel, Andrea, Facu y Caty. Su apoyo y creencia en mí fue muy importante para que pueda dedicarme a estudiar.

A Ceci, por darme siempre el lugar para crecer, estos años han sido un placer realmente. Siempre estás dispuesta a escucharme y acompañarme en lo que haga falta desde un lugar muy empático, gracias. Creo que sin vos no estaría acá tampoco. Les deseo a todos a alguien como Ceci en su día a día.

A Pau A, por adoptarme en estos años y ser un gran soporte cuando lo necesité. También por todas las cosas que hiciste por mí en estos años adentro y afuera del laboratorio. Acá siempre el becariastro!

A Eduardo B, por recibirme con los brazos abiertos y tratar de mejorar cuando hizo falta. También por darme un montón de herramientas que me llevo hoy.

A Jose que siempre está, por ayudarme siempre, desde unas palabras hasta hacer films por mí. Aunque tuvimos nuestros altibajos, sos la mejor compañera de laboratorio que alguien puede tener.

A Diego L por ser tan solidario y honesto intelectualmente, aprendí mucho de vos en estos años.

A Santi, por estar ahí siempre y tener siempre un chiste para el momento menos indicado (es broma). Gracias por empujarme y entender (casi) siempre los momentos.

A Alex, por motivarme en momentos difíciles y construir una linda amistad (con Santi también ja).

A Majo, por nuestras charlas interminables sobre cosas de la vida y Colombia.

A Pau B, por las charlas sinceras de colectivo o tren, siempre para dejarnos pensando.

A Tama, por todo lo que hiciste por mí para que sea profe y por tu firmeza.

A Vero, Andre y Ale, por estar siempre disponibles y ayudarme cada vez que los necesité.

A los ingenieros en materiales de la sala de becarios (Fefe y Ayita) por ponerle onda a los días complicados.

A Rega, cuya principal enseñanza para este trabajo me va a quedar para siempre: “no le creas a los papers”. Gracias por eso y por las charlas de pasillo en momentos buenos y no tan buenos.

A Carlos Ruestes, por darme una mano cuando la necesité y estar siempre abierto a charlar. Gracias a vos estoy acá también.

A Martín Noya, por nuestras charlas sobre la vida y la política, y por facilitar mucho una tarea que a priori parecía difícil.

Claudia Marchi por las imágenes SEM (CMA)

A Ramón de metalografía (Materiales, CAC) por todo que me enseñó en nuestras charlas y por ayudarme cuando lo necesité.

Gonzalo Zbihlei, Ana Lucía y Adriana por las imágenes TEM y SEM (Materiales, CAC)

Hernán Miguez y Mauricio Calvo por las muestras (Instituto de Ciencia de Materiales).

A Ian McCue por las muestras de tantalio nanoporoso.

