

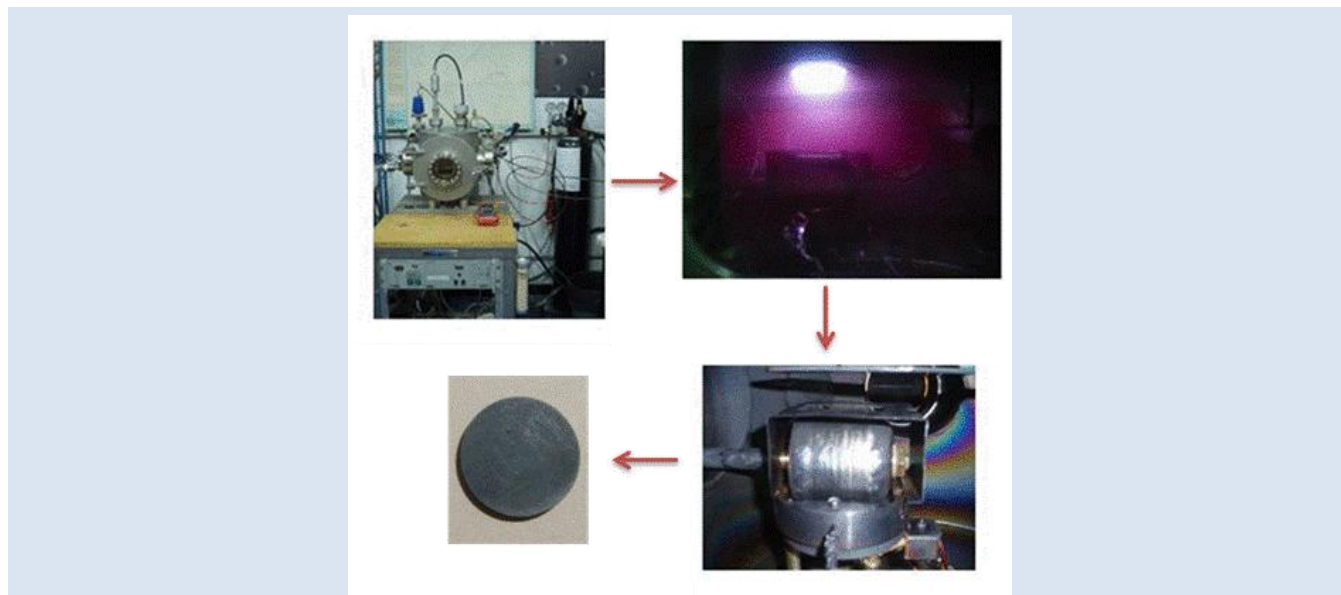
ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS METAL-POLÍMERO: Fe/PCL

Joszaira Lárez^{1*}, Carlos Rojas¹, Luis Cortina¹, María Cristina Hernández²

1: Centro de Física Experimental del Sólido. Laboratorio de Física de Superficies. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Paseo Los Ilustres, Los Chaguaramos. AP 20513, Caracas 1020-A. Venezuela.

2: Grupo de Materia Condensada y Sistemas Complejos. Laboratorio de Física Experimental del Sólido. Departamento de Física. Universidad Simón Bolívar. Valle de Sartenejas, Baruta. AP 89000, Caracas 1080-A. Venezuela.

*e-mail: jlarez@fisica.ciens.ucv.ve



RESUMEN

En el presente trabajo presentamos un novedoso sistema para la elaboración de nanocompuestos metal-polímero, estructurados como nanopartículas embebidas en una matriz polimérica. Para la elaboración de tales muestras se diseñó y construyó un dispositivo termo-mecánico, adaptado a una cámara de Pulverización Catódica con Magnetron DC, para fundir polímeros “in situ” e incorporarles partículas metálicas. El dispositivo consta de un recipiente metálico calentado mediante una resistencia eléctrica y de un cilindro rotante, impulsado por un motor paso a paso con control computarizado, que expone el polímero fundido al material pulverizado por el magnetron. Se reportan los resultados obtenidos al pulverizar Fe metálico sobre Policaprolactona fundida. Los resultados obtenidos nos permiten concluir que bajo las condiciones de trabajo usadas, con nuestro método se logra incorporar en el polímero nanofilamentos de Fe metálico con valores promedio de 150 nm de largo y 21 nm de espesor.

Palabras Claves: Pulverización Catódica, Nanofilamentos, Polímeros

PREPARATION OF NANOCOMPOSITES METAL-POLYMER: Fe/PCL

ABSTRACT

A novel system for the preparation of nanocomposites metal-polymer, structured as nanoparticles embedded into a polymer matrix is presented in this work. For the preparation of such samples it was designed and built a thermo-mechanical device, adapted to a DC magnetron sputtering chamber, in order to melt polymers "in situ" and to incorporate into them metallic nanoparticles, generating in this way metal-polymer nanocomposites. The device consists of a metal container heated by an electrical resistor, and of a rotating cylinder, driven by a step motor with computer control, which exposes the melted polymer to the material sputtered by the magnetron. We report the results obtained by sputtering metallic iron on Polycaprolactone as the polymer melt. The results allow us to conclude that, with our method one can incorporate into the polymer nanowires of metallic iron with average values of 150 nm long and 21 nm thick.

Keywords: Sputtering, Nanowires, Polymers

1. INTRODUCCIÓN

La elaboración y caracterización de nanosistemas ha despertado el interés del mundo científico-tecnológico en los últimos años debido a la observación de las novedosas propiedades que presentan dichos sistemas en comparación con las de los materiales convencionales, lo cual plantea su uso en numerosas aplicaciones donde se aprovechan sus propiedades químicas, mecánicas, ópticas, magnéticas y de transporte para el diseño y fabricación de nuevos catalizadores, sensores y dispositivos de registro magnético [1]. Los nanosistemas metálicos presentan gran interés, sobre todo por sus propiedades conductoras, magnéticas y ópticas. En particular, en los sistemas nanoestructurados donde la matriz es un polímero en el que se incluyen partículas de una fase metálica, la interacción entre ambas fases puede modificar las propiedades dieléctricas, ópticas y mecánicas del polímero.

En la elaboración de nanocompuestos metal-polímero se han desarrollado una variedad de métodos, la mayoría de los cuales son de naturaleza química, tales como la precipitación a partir de precursores organometálicos en presencia de polímeros, la síntesis crioquímica y la pirólisis de precursores organometálicos [2]. La mayoría de los sistemas elaborados mediante estos métodos corresponden a metales nobles en polímeros transparentes con el objeto de aprovechar sus propiedades ópticas, sin estudiar el cambio en las propiedades dieléctricas del polímero. También se han sintetizado nanopartículas de metales ferromagnéticos, estabilizadas por la presencia de polímeros [3], pero sin hacer énfasis en el efecto de las nanopartículas sobre las propiedades del polímero, tales como posibles modificaciones de su cristalinidad o el cambio en la temperatura de transición vítrea (T_g). Los polímeros constituyen matrices particularmente interesantes por la gran variedad de características que pueden presentar, las cuales pueden verse alteradas por la presencia de las nanopartículas embebidas en ellos, al restringirse la movilidad de las cadenas poliméricas [4].

El objetivo de este trabajo es el de desarrollar un método de naturaleza física para elaborar nanosistemas metálicos e incluirlos en una matriz polimérica para obtener así nanosistemas en estado sólido. El polímero con el cual trabajamos es la Policaprolactona o PCL ($C_6H_{10}O_2$)_n, en particular

usamos PCL de un peso molecular promedio en número de 10000 g/mol e índice de polidispersión de 1,4. La PCL es un polímero biodegradable, biocompatible y semicristalino, el cual presenta una temperatura de fusión (T_m) entre 59 y 64 °C dependiendo de su contenido cristalino y una temperatura de transición vítrea (T_g) de -60 °C. Es un poliéster alifático sintético, el cual se produce por la polimerización de un anillo abierto de la ϵ -caprolactona [5]. Debido a su baja razón de degradación la PCL tiene aplicaciones en dispositivos de liberación controlada de fármacos o en filamentos de suturas. Por su biocompatibilidad y por su habilidad de formar mezclas compatibles y co-polímeros con un amplio rango de otros polímeros, la PCL ha expandido su campo de aplicación. Muchas de estas aplicaciones están relacionadas con la ingeniería de tejidos, tomando ventaja de su tiempo de degradación, aunque para este tipo de aplicaciones la principal ventaja es su baja temperatura de fusión. El hierro es un metal ferromagnético, cuyas propiedades en bulto son bien conocidas, no así sus propiedades como nanosistema. La combinación de ambos materiales, Fe y PCL, podría resultar en un material compuesto con propiedades interesantes.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El método de elaboración de nanocompuestos utilizado se inspira en la técnica conocida como "Evaporación al Vacío sobre Líquidos en Movimiento" (VERL) [6], método en el que en una cámara de vacío se evapora un metal en presencia de un gas enrarecido para formar nanopartículas, las cuales se incorporan a un líquido en movimiento dentro de la cámara, usualmente un aceite de muy baja presión de vapor, como el usado en bombas difusoras, para evitar la evaporación del líquido durante el proceso. De esta manera se logra formar una suspensión de nanopartículas en líquidos, que en el caso de que las partículas sean ferromagnéticas y estén suspendidas en el líquido en muy alta concentración, esta suspensión constituye un ferrofluido. Como nuestro interés es el de incorporar las nanopartículas no en líquidos sino en polímeros sólidos, decidimos fundir el polímero dentro de la cámara y ponerlo en movimiento para incorporar en él las nanopartículas y posteriormente dejarlo solidificar. Además, queremos que la cantidad de material incorporado en la matriz polimérica sea pequeña, de manera tal que las características

básicas del polímero particular se conserven, tratando de generar mejoras o añadiéndole nuevas propiedades a un bajo costo.

En nuestro caso, las partículas se generan mediante pulverización catódica en una cámara dotada de un magnetrón DC con cátodo circular de 2 pulgadas de diámetro. Para fundir el polímero dentro de la cámara de pulverización catódica, se fabricó un recipiente metálico, el cual se calienta mediante una plancha eléctrica en contacto con él, alimentada desde el exterior de la cámara con un transformador variable, con lo que se alcanzan temperaturas de hasta 200 °C en vacío, medidas con un termopar fijado al recipiente. Mediante un pasamuros de rotación colocado en una de las bridas laterales de la cámara, desde el exterior de la misma se hace rotar un cilindro metálico colocado en su interior, de 5 cm de diámetro por 6 cm de largo, de manera tal que éste sumerge su parte inferior en el polímero fundido, impregnando su superficie con el mismo y trasladando una capa del material fundido hacia la parte superior, donde es expuesta al material pulverizado por el magnetrón a través de una ventana rectangular de 2,0cm x 5,5cm. La pulverización catódica se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: presión de trabajo (Ar) = 3×10^{-2} mbar, separación cátodo-substrato = 5 cm, voltaje cátodo-ánodo = 300-400 V y corriente iónica = 200 mA. En las figuras 1 y 2 se muestran respectivamente un esquema y una fotografía del montaje experimental desarrollado.

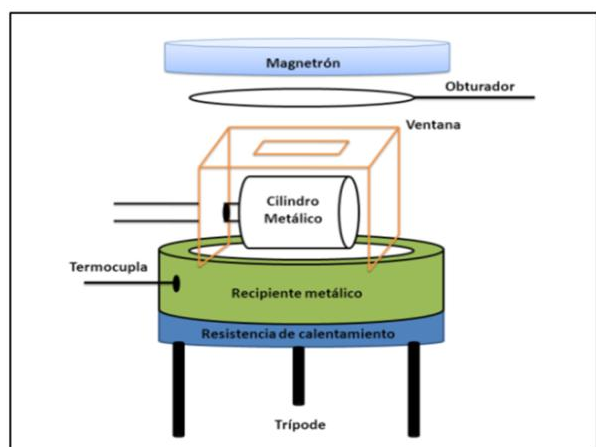


Figura 1. Esquema del Montaje Experimental.

La velocidad de rotación del cilindro, así como el tiempo total de exposición al material pulverizado, pueden fijarse mediante el uso de un motor paso a

paso con control computarizado, el cual fue acoplado a la parte exterior del pasamuros de rotación mediante una correa de transmisión.

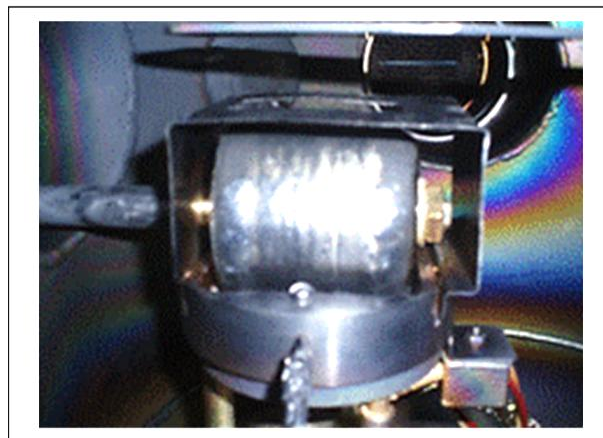


Figura 2. Fotografía del Montaje Experimental.

Para elaborar las muestras se carga el recipiente con unos 12 g de PCL y se evacúa la cámara para admitir Argón hasta alcanzar la presión de trabajo. Luego, se inicia el calentamiento del recipiente hasta que alcance los 70 °C y el polímero se funde para entonces impartirle el movimiento de rotación al cilindro. Seguidamente se enciende el plasma aplicando un voltaje de unos 500 V, el cual luego se ajusta entre 200 y 300 V hasta obtener una corriente iónica estable de 200 mA, para entonces retirar el obturador, dándose inicio al proceso de deposición que incorpora en el polímero fundido el material pulverizado proveniente del cátodo.

Para la elaboración de las muestras reportadas en este trabajo se utilizó un cátodo de Hierro. Previamente se determinó el rendimiento de pulverización del cátodo en las condiciones de trabajo midiendo, mediante Microscopía Electrónica de Barrido, el espesor de películas depositadas sobre sustratos de carbón colocados a 5 cm del cátodo, obteniéndose un rendimiento de 28 nm/min. Para incorporar el Fe a la PCL se utilizó una velocidad de rotación del cilindro de 0,2 rpm y un tiempo total de exposición de 4 horas. Una vez finalizado el proceso de deposición sobre el polímero fundido se deja de calentar el recipiente por lo que, al descender la temperatura, el polímero se solidifica. Se abre la cámara y se retira el polímero, fundiéndolo nuevamente en una estufa a presión ambiente, agitándolo hasta uniformizar su color. Al sacarlo de la estufa se solidifica de nuevo, constituyéndose en

un material compuesto Fe/PCL a partir del cual se prepararon por fundición en moldes las muestras requeridas por los distintos métodos de caracterización a ser utilizados. La Figura 3 muestra una fotografía donde se aprecia el aspecto del material compuesto obtenido (de color gris oscuro) en comparación con el del polímero original (de color blanco), moldeados como discos para ser analizados mediante Difracción de Rayos X, Absorción de Rayos- γ y Espectroscopía Mössbauer.



Figura 3. Fotografía de discos de PCL y del material compuesto Fe/PCL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Composición del Nanocompuesto Fe/PCL

A partir del conocimiento del rendimiento de pulverización, del área de la ventana, del tiempo total de pulverización y de la masa de polímero utilizada, se puede estimar la composición de los materiales compuestos elaborados. Sin embargo es más confiable determinar esta composición en la muestra finalmente obtenida a partir de experimentos de absorción de Rayos-X o de Rayos- γ . Para ello utilizamos la radiación γ de 14,4 keV proveniente de una fuente de ^{57}Co normalmente usada para Espectroscopía Mössbauer, midiendo la atenuación que sufre la intensidad de la radiación γ por efecto fotoeléctrico en la muestra y comparándola con la atenuación correspondiente en una muestra patrón Fe/PCL de composición conocida, elaborada mediante la mezcla de hierro en polvo con PCL. De esta manera obtuvimos que la composición en peso del material compuesto elaborado es de 1% de Fe en PCL.

3.2 Difracción de Rayos X

Una vez finalizado el proceso de pulverización catódica, la muestra fue fundida nuevamente en una estufa convencional para así obtener discos de 21 mm de diámetro y 2 mm de espesor. La primera caracterización realizada a las muestras obtenidas, fue a través de la técnica de Difracción de Rayos X. Para ello utilizamos radiación Cu $K\alpha$ en un Difractómetro Bruker D8 Advance operado a 45 kV y 20 mA, obteniendo el difractograma que se muestra en la Figura 4.

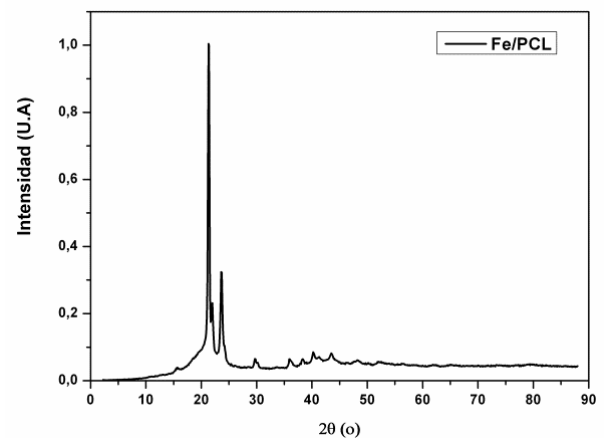


Figura 4. Difractograma de Rayos X de la muestra Fe/PCL.

Como comparación, en la Figura 5 presentamos los difractogramas de los componentes puros, Fe y PCL, normalizados a su pico más intenso respectivamente.

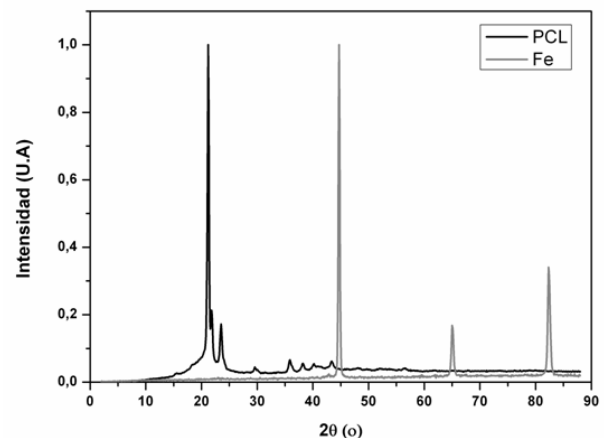


Figura 5. Difractogramas de la Policaprolaftona (PCL) y del Hierro metálico (Fe).

Observamos que el difractograma del material compuesto Fe/PCL es indistinguible del de la Policaprolactona pura, material bastante cristalino, como puede notarse a partir de las reflexiones localizadas entre 20° y 45° . Las tres reflexiones del Fe, localizadas entre 45° y 85° no se distinguen en el material compuesto debido a la poca cantidad de hierro presente, por lo que no es posible estimar el tamaño de las partículas a partir del ensanchamiento de los picos de difracción correspondientes.

3.3 Espectroscopía Mössbauer

El material compuesto elaborado también fue analizado mediante Espectroscopía Mössbauer, aunque su bajo contenido de hierro (1%) limita las posibilidades de obtener espectros con una relación señal a ruido suficientemente alta como para realizar un buen ajuste de los mismos, a pesar de haber usado como absorbente cuatro discos de 2 mm de espesor. En la figura 6 comparamos de manera cualitativa el espectro obtenido a temperatura ambiente (curva superior, Fe/PCL 300K) con el obtenido a temperatura de nitrógeno líquido (curva inferior, Fe/PCL 77K) y con tres espectros de referencia obtenidos a temperatura de nitrógeno líquido, correspondientes respectivamente a polvos convencionales de hematita (Fe_2O_3 77K), magnetita (Fe_3O_4 77K) y hierro metálico (Fe 77K). El espectro de Fe/PCL a temperatura ambiente presenta una pequeña contribución (9%) correspondiente al sextete de hierro metálico, además de dos singletes; el primero (41%), correspondiente también a hierro metálico pero en estado superparamagnético, y el segundo (50%), más ancho, el cual pudiera corresponder a una distribución de óxidos de hierro, también en estado superparamagnético. Estos dos singletes se atenúan al bajar la temperatura hasta 77K, sin desaparecer del todo, apareciendo además un sextete de picos ensanchados centrados en la posición de los picos correspondientes a hierro metálico, con alguna contribución de picos centrados en la posición de los picos correspondientes a magnetita.

A partir de estos espectros deducimos que una fracción importante de las partículas de hierro metálico incorporadas a la matriz polimérica de PCL ha sufrido un proceso de oxidación, probablemente durante el refundido de las muestras. No esperamos que el proceso de oxidación del Fe ocurra durante la deposición del material pulverizado ya que ésta se realiza bajo una atmósfera de Argón de pureza ultra

alta y previamente la cámara es purgada con dicho gas para garantizar la ausencia de oxígeno. Tal oxidación es muy posible que ocurra durante la preparación de las muestras para su caracterización mediante las diferentes técnicas usadas, ya que para ello el material se funde nuevamente, esta vez en presencia de aire a presión atmosférica, para llenar con él los moldes requeridos.

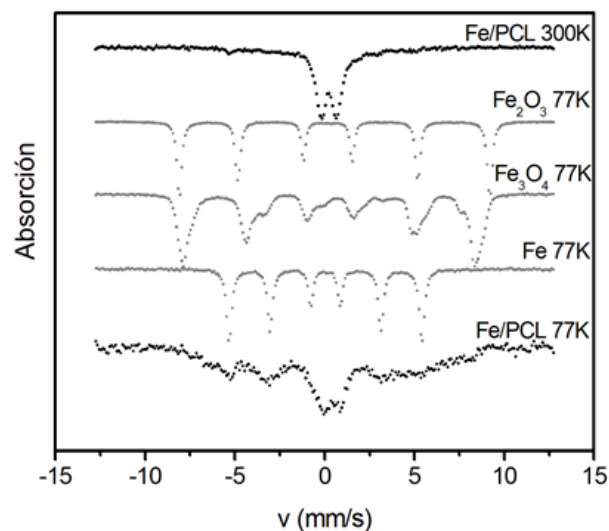


Figura 6. Espectros Mössbauer de Fe/PCL a 300K y a 77K (puntos negros) comparados con los de hematita, magnetita y hierro metálico a 77K (puntos grises).

El comportamiento observado al variar la temperatura es una clara indicación de que las partículas de Fe incorporadas al PCL, así como la fracción oxidada de las mismas, se comportan como un sistema superparamagnético, es decir, tenemos partículas lo suficientemente pequeñas como para formar monodominios en los que la dirección del momento magnético total de la partícula fluctúa a temperatura ambiente, congelándose a temperaturas bajas, según lo detecta la Espectroscopía Mössbauer.

A partir de los valores de los diámetros y masas atómicas de Fe y Ar, así como de la presión y temperatura del gas de trabajo, se puede estimar el camino libre medio de los átomos de Fe expulsados del cátodo. El valor obtenido es de 0,3 cm, menor que la separación cátodo-substrato de 5 cm, por lo que no se espera el paso directo de los átomos de Fe desde el cátodo hasta al substrato, esperándose más bien que éstos sufran muchos choques con los átomos de Ar antes de depositarse sobre la

superficie del polímero fundido y pudieran encontrarse entre sí átomos de Fe en fase gaseosa, condensándose para formar nanopartículas que luego se depositen sobre la superficie del polímero fundido [7]. Los átomos y nanopartículas de Fe también pueden encontrarse entre sí al depositarse sobre la superficie del polímero, formando partículas de mayor tamaño, dependiendo de la velocidad de rotación que se le de al cilindro con el motor paso a paso.

3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Para evaluar la morfología y tamaño de las partículas de Fe incluidas en PCL se recurrió a la Microscopía Electrónica de Transmisión, preparando cortes finos de la muestra mediante ultramicrotomía y utilizando para su observación un microscopio JEOL Modelo JEM 2010 de 200 kV. En las micrografías se observa que con nuestro método experimental, logramos obtener una estructura de filamentos de Fe embebidos en la matriz polimérica de PCL. La micrografía correspondiente se presenta a continuación:

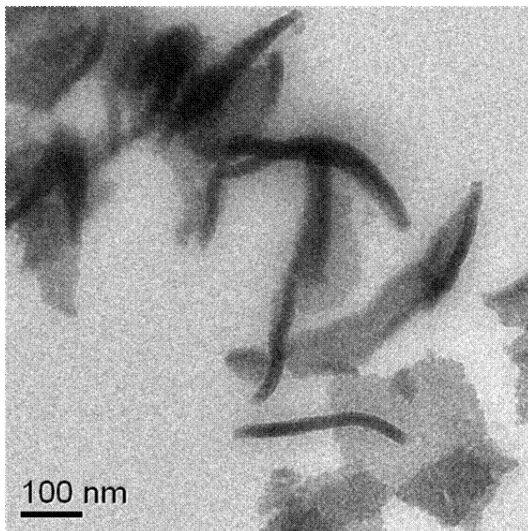


Figura 7. Microscopía Electrónica de Transmisión de Fe/PCL.

Por la diferencia de contraste identificamos en la micrografía al polímero en forma de fragmentos con un tono gris y la nanofase metálica se identifica como los filamentos negros presentes. A partir de imágenes como la de la figura 7 se obtuvo para los filamentos una longitud promedio de 153 nm y un grosor promedio de 21 nm, lo que da una relación de aspecto largo/grosor de aproximadamente 7.

Por supuesto, la observación de los nanofilamentos presentados no excluye la posible presencia de partículas de menor tamaño en el polímero.

En la figura 8 se presenta una imagen de alta resolución donde se puede apreciar un ordenamiento de planos cristalinos correspondiente a uno de los nanofilamentos de la figura 7.

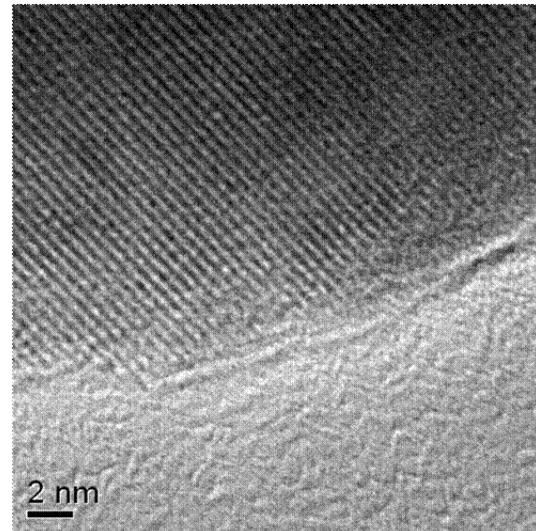


Figura 8. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución de uno de los nanofilamentos.

La distancia interplanar determinada a través de la micrografía corresponde a 4,8 Å lo cual no concuerda con las distancias interplanares reportadas para el hierro metálico, [Ficha PDF 60696], sino que corresponde más bien a la distancia interplanar de la familia de planos (111) de la magnetita (Fe_3O_4), [Ficha PDF 880315], lo que indicaría, de acuerdo a la espectroscopía Mössbauer, que una proporción de los filamentos de hierro puede haberse oxidado para formar magnetita.

3.5 Curvas de Magnetización

El comportamiento magnético a temperatura ambiente del material compuesto Fe/PCL elaborado se llevó a cabo mediante la obtención de curvas de la magnetización $M(H)$ en función del campo magnético H aplicado. Para ello el material fue fundido y moldeado como un cilindro de 5 mm de diámetro por 7 mm de longitud, con un peso de 104,1 mg, utilizándose un Magnetómetro de Muestra Vibrante PAR modelo 155. El campo aplicado H se hizo variar de manera automática siguiendo el ciclo 0 kgauss \rightarrow 11 kgauss \rightarrow -11 kgauss \rightarrow 0 kgauss. Las curvas registradas se

presentan en la figura 9, donde se compara el sistema Fe/PCL elaborado con polvos convencionales de Fe y de Fe₃O₄, normalizados al respectivo valor de magnetización de saturación, que en el caso del material compuesto corresponde a 0,19 emu/g. En los tres casos se observan ciclos muy estrechos, presentando el sistema Fe/PCL un comportamiento intermedio entre el de la magnetita y el del hierro metálico, no alcanzándose una verdadera saturación a los 11 kgauss, a diferencia de lo que ocurre en el caso de Fe y de Fe₃O₄.

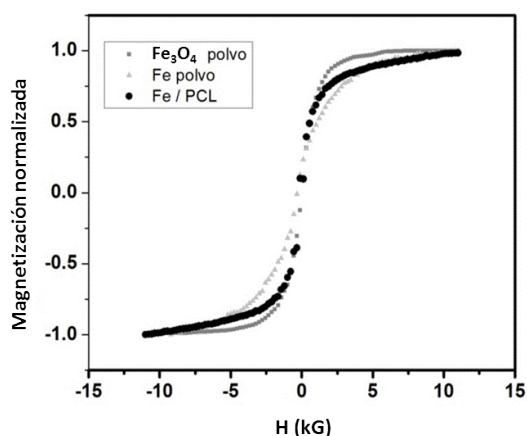


Figura 9. Curvas de Magnetización de Fe₃O₄, Fe y Fe/PCL.

3.6 Corrientes de Depolarización Estimuladas Térmicamente

Un aspecto interesante de este trabajo es estudiar si la incorporación de nanosistemas metálicos puede modificar el movimiento de las cadenas poliméricas, en nuestro caso particular en la Policaprolaptona. Para estudiar esto nos apoyamos en la técnica de Corrientes de Depolarización Estimuladas Térmicamente (TSDC). En la figura 10 se observa la respuesta dieléctrica (densidad de corriente en función de la temperatura) del polímero PCL (curva negra) donde se distinguen la relajación β , el pico α y el pico ρ , característicos de la Policaprolaptona. La relajación β se encuentra entre 100 y 180 K y se origina por el movimiento cooperativo de pequeños segmentos de cadenas en el estado vítreo del material. En la PCL esta relajación corresponde al movimiento local de los grupos carbonilo solamente o junto con segmentos de grupos metilo, cercanos a la fase amorfa del polímero. El pico α está asociado a la respuesta dieléctrica relacionada a la transición vítrea del material $T_g = 215$ K, y finalmente el pico

ρ se encuentra aproximadamente a 282 K y es originado por la acumulación de carga en la interfaz del material, específicamente en la interfaz cristal-amorfo; este proceso de relajación está principalmente influenciado por la liberación y atrapamiento de carga [4,5].

Al comparar la relajación que experimenta el polímero al incorporarle los nanofilamentos de Hierro (curva roja) se observa cierta modificación con respecto a la respuesta dieléctrica del polímero original. El pico de baja temperatura 212 K no es modificado ni en su forma ni en su intensidad, indicando así que la transición vítrea del polímero no se ve afectada. El pico que se encuentra entre 280 y 290 K varía en cuanto a su intensidad y presenta un leve corrimiento, evidenciando una ligera modificación de la respuesta dieléctrica del polímero.

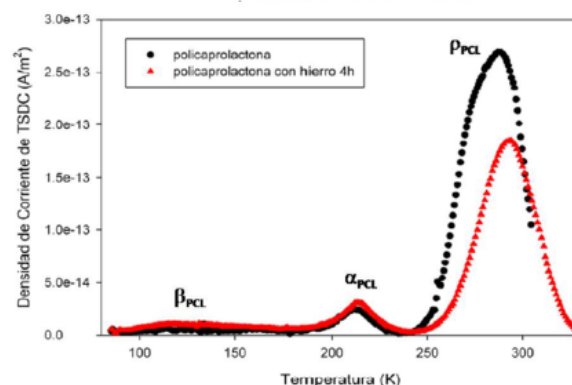


Figura 10. Espectros TSDC de PCL y de Fe/PCL.

4. CONCLUSIONES

El sistema experimental desarrollado permite la elaboración de nanocompuestos metal-polímero en polímeros con temperaturas de fusión menores a los 200 °C. Entre los parámetros que pueden ser variados en este sistema para la obtención de diversos materiales compuestos y nanocompuestos están: el material del cátodo, el material polimérico, la presión de trabajo, la corriente iónica, la velocidad de rotación del cilindro y el tiempo de exposición.

Con las condiciones experimentales particulares utilizadas logramos elaborar un nanocompuesto Fe/PCL de 1% de Fe en peso, con la presencia de nanopartículas con morfología de filamento.

Una fracción importante de las nanopartículas de Fe incorporadas en PCL sufrió un proceso de oxidación en el que se destaca la formación del Fe_3O_4 . La mayoría de las partículas incluidas en el polímero presentan a temperatura ambiente un comportamiento superparamagnético.

Los espectros TSDC nos indican que la inclusión de las nanopartículas en la matriz de PCL modifica ligeramente la respuesta dieléctrica del polímero, conservando éste su temperatura de transición vítrea y su temperatura de fusión, aunque adquiriendo el material compuesto propiedades ópticas y magnéticas que no poseía la matriz polimérica original.

5. AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado gracias al financiamiento de los Proyectos FONACIT N° G-2005000449 y CDCH N° PG-0382162011.

6. REFERENCIAS

- [1]. R. W. Siegel, E. Hu and M. C. Roco, Nanostructure Science and Technology, a Worldwide Study. Editors U.S.A. National Science and Technology Council. 1999. [On-Line] <http://itri.loyola.edu/nano/final>.
- [2]. Luigi Nicolais and Gianfranco Carotenuto, "Metal-Polymer Nanocomposites". John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, 2005.
- [3]. N. Cordente, C. Amiens, B.Choudret, M. Respaud, F. Senocq and M.J. Casanove, "Chemisorption on nickel nanoparticles of various shapes: influence on magnetism". J. Appl. Phys. 2003; 94 (6538).
- [4]. E. Laredo, A. Bello, M.C. Hernández, M. Grimau y A. J. Muller, "Movimientos moleculares a la escala del nanómetro en materiales poliméricos". Materia. 2000; 4.
- [5]. Guery Nelson Sáenz A. Caracterización de nanopartículas de PMMA/PCL y PMMA/PEO con Bentonita modificada orgánicamente. Trabajo Especial de Grado. Universidad Simón Bolívar, 2008. Caracas, Venezuela.
- [6]. Michael Wagener and Bernd Günther, "Sputtering on liquids – a versatile process for the production of magnetic suspensions". Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999; 201: 41-44.
- [7]. G. González, J.A. Freites and C.E. Rojas, "Synthesis and Characterization of Nanophase Particles obtained by D.C. Sputtering". Scripta Materialia. 2001; 44: 1883-1887.