



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALÚRGICAS**

“Mecano-síntesis y Caracterización Estructural de Nitruros Combinados (Ga y B) para la Obtención de Nanoestructuras 1D”

Tesis para optar al grado de:

MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA:

ING. AISH VALDEMAR ESCAMILLA FLORES.

ASESOR:

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO.

Morelia, Michoacán, México; Agosto del 2013.

DEDICATORIA

La presente tesis se la dedico a mi familia que gracias a su apoyo pude concluir mi formación.

A mis padres: Valdemar Escamilla Zavala y Esperanza Gutiérrez Ávila por su apoyo y confianza en todo lo necesario para cumplir mis objetivos como persona y estudiante.

A mi padre por brindarme los recursos necesarios y estar a mi lado apoyándome y aconsejándome siempre.

A mi madre por hacer de mí una mejor persona a través de sus consejos, enseñanzas y amor.

A mis hermanas Ghaury, Julieta y Wendy por estar siempre presentes, acompañándome.

A mi novia Gabriela Gonzalez García por estar siempre a mi lado en el cumplimiento de esta meta que tenemos juntos. ¡Gracias!

A todo el resto de mi familia y amigos que de una u otra manera me han llenado de sabiduría para terminar la tesis.

A todos en general por darme el tiempo para realizarme profesionalmente.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera especial a mi asesor el Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo por invitarme a formar parte del proyecto de investigación así como por su paciencia, disponibilidad y generosidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento sobre el material estudiado en esta tesis. Muchas gracias por permitirme vivir una experiencia tan importante en mi formación académica. Siempre lo recordaremos con mucho respeto y admiración.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis supervisores de tesis; su apoyo y capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solo para el desarrollo de esta tesis sino también para mi formación.

Por supuesto el agradecimiento más profundo y sentido es para mi familia. Sin su apoyo, colaboración e inspiración habría sido imposible llevar a cabo esta tesis; especialmente a mi padre Valdemar Escamilla Zavala, por todo muchas gracias.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis, que no necesito nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que desde lo más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo pero sobre todo cariño y amistad.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
INDICE GENERAL.....	IV
INDICE DE TABLAS.....	VI
INDICE DE FIGURAS.....	VII
RESUMEN.....	XIV
ABSTRACT	XV
INTRODUCCIÓN.....	XVI
OBJETIVO GENERAL	XIX
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	xix
JUSTIFICACIÓN	XIX
HIPÓTESIS	XX
CAPITULO I.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	21
I.1.- NANOCIENCIA	21
I.2.- NANOTECNOLOGÍA	22
I.3.- CLASIFICACIÓN DE NANOMATERIALES.....	24
I.3.1- Nanomateriales uno-dimensional	24
I.4.- MÉTODOS DE SÍNTESIS	26
I.5.- MÉTODOS DE ABAJO-ARRIBA.....	26
I.5.1.- Depositación de Vapor Químico (CVD).....	27
I.6.- MÉTODOS ARRIBA-ABAJO	27
I.6.1.- Grabado Químico.....	28
I.7.- ATRICIÓN MECÁNICA	28

I.7.1- Parámetros de Molienda	34
I.8.- ESTADO ACTUAL DE LAS NANOESTRUCTURAS 1D DE GaN Y BN.....	39
I.8.1.- Nitruro de Galio Nanoestructurado	39
I.8.2.- Nitruro de Boro Nanoestructurado	51
CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	67
II.1.- PROCESO DE MOLIENDA	67
II.2.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS	70
II.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X	70
II.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	71
II.5.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	72
CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
III.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	75
III.1.1.- Muestras de BN + GaN.....	75
III.1.2.- Muestras de GaN + BN.....	79
III.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	81
III.2.1.- Muestras de BN + GaN.....	81
III.2.2.- Muestras de GaN + BN.....	83
III.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN (MET).....	86
III.3.1.- Nanoestructuras de BN altamente desordenadas	86
III.3.2.- Nanoestructuras de GaN en forma de anillos	92
III.3.3.- Tratamientos térmicos de las muestras BN-GaN.....	102
III.3.4- Tratamientos térmicos de las muestras GaN-BN.....	119
CAPITULO IV.- CONCLUSIONES.....	137

INDICE DE TABLAS

Tabla I-1: Clasificación de nanomateriales	24
Tabla II.1: Nomenclatura y composiciones utilizadas para la molienda mecánica	68
Tabla III.1: Relación del peso en gramos de las bolas de molienda al inicio y al final del proceso de atrición mecánica, para las diferentes muestras.....	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama esquemático que demuestra la formación de polvo compuesto después de la molienda mecánica de alta energía.	30
Figura 1.2 Primera etapa del proceso de atrición mecánica donde se da un endurecimiento y fractura de las partículas de polvo.	31
Figura 1.3. Segunda etapa del proceso de atrición mecánica donde las partículas tienden a unirse y formar grandes partículas.	32
Figura 1.5. Cuarta etapa del proceso de atrición mecánica donde predomina la tendencia a la fractura sobre la unión en frío y las partículas progresivamente se refinan.	33
Figura 1.6. Quinta etapa del proceso de atrición mecánica donde la distribución de tamaño de partícula es estrecha y contiene substancialmente los elementos iniciales.	33
Figura 1.7 Efecto de la relación en peso bola-polvo BPR y temperatura de molienda en el tiempo requerido para sintetizar Titanio durante la reducción de $TiCl_4$ con Mg. Observe que la reducción del tiempo disminuye con el aumento del BPR y también con la reducción de la temperatura [24].	35
Figura 1.8 Patrón de DRX de los nano-rodillos preparados de GaN [66].	40
Figura 1.9 Imágenes FESEM de micro-rodillos sintetizados de GaN tipo wurtzita [75].	42
Figura 1.10 (a) Imágenes HRTEM de una sección transversal de nanocables de GaN/ Si_3N_4 y (b) regiones magnificadas de GaN. La línea punteada indica la interfase entre GaN y Si_3N_4 [4].	43
Figura 1.11 (a) y (b) imágenes FESEM, (c) Imagen TEM y (d) imagen HRTEM, la inserción es correspondiente imagen SAED del producto Ga_2O_3 [78].	45
Figura 1.12 Patrón de DRX del preparado producto Ga_2O_3 [83].	46
Figura 1.13 Imágenes de FESEM de (a) Bajo, (c) medio, (e) alto aumento de microesferas de GaN, imágenes de MET de (b) bajo, (d) medio, (f) alto aumento de microesferas de GaN [83].	47
Figura 1.14 Patrón de DRX de los NWs y NWS zig-zag cultivadas en Si (111) sustratos con NH_3 acuoso bajo diferentes velocidades de flujo de N_2 (a) 1 L/min, (b) 2 L/min, (c) 3 L/min y (d) 4 L/min a 1050 °C [85].	49
Figura 1.15 Microfotografías de MEB de los productos de reacción obtenidos por molienda de polvo de GaN recocido en un horno tubular: (a) nanocintas, (b) nanoláminas, (c) nano-rodillos y (d) estructuras tipo hoja [90].	50

Figura 1.16 Nanotubos de nitruro de boro producidos a partir de polvo molido utilizando contenedores y medios de molienda de acero inoxidable: (a) Imagen de MEB mostrando la forma típica de los nanotubos de nitruro de boro; (b) Imagen de TEM de nanotubos de nitruro de boro tipo bambú y cilíndricos y (c) Imagen de TEM de la estructura de otros tipos de nanotubos de nitruro de boro [109].	54
Figura 1.17 Imagen de MET y patrón SAED correspondiente del producto [111].	56
Figura 1.18 Imagen de alta resolución de TEM de un nanotubo de BN, (a) tipo bambú, (b) forma cilíndrica [111].	57
Figura 1.20 Micrografía de alta resolución de MET de nanotubos de pared múltiple de BN, con zonas completamente llenas (A) y nanotubos vacíos en el centro (B). El mecanismo de deformación en la región circular que afecta la conformación general de los nanotubos puede observarse también [114].	59
Figura 1.21 a) Imagen de alta resolución de MET de un nano-rodillo típico de aproximadamente 11 nm de ancho y 100 nm de longitud. b) Espectro de polvo obtenido de la imagen digitalizada de la figura 1.20 (a). c) Espectro composicional de RX [116].	62
Figura 1.22 Patrón de difracción de rayos X de (a) polvo puro de hBN (b) después de 40 h de molienda y (c) después de 100 h de molienda [130].	63
Figura 1.23 Micrografía de MEB de polvo de hBN producido con 100 h de molienda [130].	64
Figura 1.24 DRX de nanotubos de BN producidos con 100 h de molienda seguido por un recocido isotérmico en una atmósfera de N ₂ a (a) 950 °C (b) 1200 °C y (c) 1300 °C (los valores <i>d</i> están dados en Å) [130].	65
Figura 2.1.- Diagrama general de la metodología experimental.	67
Figura 2.2 Molino de bolas SPEX 8000M	68
Figura 2.3 Vial y bolas de acero endurecido	69
Figura 2.4.- Difractómetro de Rayos X Siemens D5000.	71
Figura 2.5.- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400.	72
Figura 2.6.- Microscopio Electrónico de Transmisión Phillips Tecnai F20.	74
Figura 3.1 Patrón de DRX de la muestra de composición BN+10% peso GaN.	76
Figura 3.2 Patrón de DRX de la muestra de composición BN+10% peso GaN molida por 25h.	77
Figura 3.3 Patrón de DRX de la muestra de composición BN+20% peso GaN molida por 25h.	78
Figura 3.4 Patrón de DRX de la muestra de composición BN+30% peso GaN molida por 25h.	79

Figura 3.5 Patrón de DRX de la muestra de composición GaN+10% peso BN molida por 25h.	80
Figura 3.6 Patrón de DRX de la muestra de composición GaN+20% peso BN molida por 25h.	81
Figura 3.7 a) Imagen de MEB de la muestra de composición BN+ 10% peso GaN a 1000x. b) muestra de composición BN+ 20% peso GaN a 1000x. c) muestra de composición BN+ 30% peso GaN a 1000x.	82
Figura 3.8 a) Imagen de MEB de la muestra de composición GaN+10% peso BN a 1000x.	84
b) muestra de composición GaN+20% peso BN a 1000x.	84
Figura 3.9 Análisis químico por EDS de la muestra de composición BN+20% peso GaN.	84
Figura 3.10 Análisis químico por EDS de la muestra de composición GaN+20% peso BN.	85
Figura 3.11 Imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) donde se observa una morfología redondeada correspondiente a la muestra de composición BN+ 10% peso GaN.	86
Figura 3.12 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestra la distancia interplanar de 0.334 nm perteneciente a los planos del tipo (0002) de la estructura hexagonal del BN.....	88
Figura 3.13 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestran las distancias interplanares: 0.236 y 0.252 nm que pertenecen a los planos (1011) y (0002) respectivamente de la estructura hexagonal del GaN.....	88
Figura 3.14 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestra distancias interplanares que corresponden a los planos del tipo (0002) del BN y los planos (0002) del GaN.....	89
Figura 3.15 Imagen de la muestra de composición BN+30% peso GaN obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestra las distancias interplanares pertenecientes a los planos del tipo (0002) de la estructura hexagonal del BN.	89
Figura 3.16 a-d, Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) correspondientes a los planos (1010), (1011) y (0002) de la estructura hexagonal del GaN.	91
Figura 3.17 a-b, Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) en las que se observa la presencia de maclas múltiples y distancias interplanares que corresponden a los planos (0002) y (1011) de la estructura hexagonal del GaN.....	92

Figura 3.18 a-b, Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra de composición GaN+ 10% peso BN molida por 25 horas.	93
Figura 3.19 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión, a) Imagen de campo claro, b) Imagen de contraste por numero atómico.	94
Figura 3.20 Análisis químico por EDS de las partículas mostradas en la figura 3.19.	95
Figura 3.21 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) donde se observa la distancia interplanar correspondiente al plano (0002) del BN hexagonal.	96
Figura 3.22 a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una partícula altamente deformada y completamente cerrada, b) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) donde se observa la distancia interplanar correspondiente al plano (0002) del BN hexagonal.	97
Figura 3.23 a) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) donde se muestra correspondencia con el plano (0002) del GaN hexagonal y b) deformación en los planos.	98
Figura 3.24 a) y b) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra de composición GaN+30% peso BN molida por 25 horas, que muestran la presencia de estructuras semicerradas.	99
Figura 3.25 a-d, Imágenes de microscopía electrónica de transmisión donde se muestran partículas con estructuras semicerradas en su interior señaladas por una flecha, nótese la forma planar desordenada de las mismas.	100
Figura 3.26 a) Imagen de microscopía de alta resolución de una estructura semicerrada, b) Imagen de la técnica de contraste por número atómico en la que se comprueba que estas estructuras son huecas en su interior.	101
Figura 3.27 a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de un anillo de BN, b) imagen de alta resolución que muestra las distancias interplanares correspondientes los planos (0002) de BN hexagonal.	101
Figura 3.28 a) Imagen de MET donde se observa una estructura porosa con su correspondiente imagen (b) de contraste por número atómico.	103
Figura 3.29 a-c, Imágenes de MET donde se observan diferentes estructuras porosas de morfología tipo diatomea.	104
Figura 3.30 a-c, Imágenes de MET de estructuras esféricas amorfas.	104
Figura 3.31 Imagen de HRTEM donde se obtiene la distancia interplanar 0.33nm correspondiente a los planos (0002) de la estructura hexagonal de BN.	105
Figura 3.32 (a) Imagen de MET de un cristal crecido de forma unidimensional con una partícula esférica. (b) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestra la interfase entre ambas estructuras.	106

Figura 3.33 (a) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) con su FFT que muestra las distancias interplanares 0.23 Å y 2.59Å de los planos (1011) y (0002) de la estructura hexagonal del GaN.	
(b) Imagen de HRTEM donde se observa la dirección de crecimiento correspondiente al eje “c” de la estructura hexagonal de GaN.....	107
Figura 3.34 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) con su FFT donde se aprecia un patrón de Moiré.....	108
Figura 3.35 Imagen de HRTEM que muestra dos zonas con su respectiva FFT en las cuales se aprecia un cambio en el contraste de las columnas de difracción.....	109
Figura 3.36 Imagen de HRTEM con su respectiva FFT que muestra puntos elongados en todos los ejes de difracción.....	109
Figura 3.37 Imagen de HRTEM con su respectiva FFT donde se observa la presencia del defecto de maclado.....	110
Figura 3.38 a) Imagen de HRTEM donde se observa el defecto de falla de apilamiento y b) muestra una zona ampliada de éste mismo.....	110
Figura 3.39 Imagen de HRTEM donde se observa por la medición de la distancia interplanar que la superficie de la estructura se ha oxidado y corresponde a Ga ₂ O ₃	111
Figura 3.40 a, Imagen de MET donde se observan partículas esféricas de diámetros b, Imagen de HRTEM con su respectiva FFT de ambas zonas donde se observa que las partículas esféricas son amorfas.....	112
Figura 3.41 a-b, Imágenes de HRTEM donde se observa la estructura altamente deformada del BN que se encuentra rodeando a las partículas esféricas.....	113
Figura 3.42 a) Imagen de MET que muestra la morfología de los polvos y b) Imagen de HRTEM donde se observa la estructura altamente deformada del BN.....	114
3.43 a) Imagen de MET que muestra la morfología de los polvos y b) Imagen de HRTEM donde se observa la estructura altamente deformada del BN.....	115
3.44 a-b, Imágenes de HRTEM donde se observan planos cristalinos que coinciden con las distancias de la estructura hexagonal del GaN.....	115
3.45 a-b, Imágenes de MET donde el BN presenta alta deformación y se observa la presencia de partículas completamente amorfas.....	116
Figura 3.46 a-b, Imágenes de contraste por número atómico donde se observa la presencia de 3 posibles fases.....	117
Figura 3.47 a-b, Imágenes de contraste por número atómico donde se nota la presencia de morfologías esféricas.....	118

Figura 3.48, Imagen de HRTEM que muestra la estructura altamente deformada de BN.....	118
Figura 3.49 Imagen de MET de una estructura alargada de dimensiones fuera del rango nanométrico.....	120
Figura 3.50 a-b, Imágenes de MET de campo claro que muestran aparentes fracturas que dividen el cristal crecido (indicadas con una flecha).....	121
Figura 3.51 a-c, Imágenes de MET a diferentes magnificaciones donde se observa que las líneas no corresponden a una fractura sino que son de una interfase.....	121
Figura 3.52 a-b, Imagen de HRTEM de la interfase donde se obtienen las distancias interplanares que corresponden a los planos del tipo (1010) del BN.....	122
Figura 3.53 a-b, Imágenes de HRTEM de la estructura donde las distancias interplanares corresponden a los planos del tipo (1010) y (0002) del GaN.....	122
Figura 3.54 a) Imagen de MET de campo claro de partículas submicrónicas facetadas, b) Imagen de HRTEM donde la distancia interplanar corresponde a los índices (0002) de la estructura hexagonal de GaN.....	123
Figura 3.55 a) Imagen de HRTEM donde se observa la estructura de BN rodeando la superficie del GaN; b) Imagen de HRTEM donde se aprecia la estructura deformada de BN.....	124
Figura 3.56 a-b, Imágenes de MET de grandes partículas aglomeradas.....	125
Figura 3.57 Imagen de HRTEM donde se observa la distancia interplanar que corresponde a los planos (1011) de la estructura hexagonal de GaN.....	125
Figura 3.58 Imagen de MET donde se observa una morfología amorfa con zonas semicirculares en su interior y estructuras tubulares señaladas por una flecha.....	126
Figura 3.59 a-b, Imagen de MET de zonas amplificadas de la partícula de la imagen 3.58 donde se aprecia la curvatura y forma tubular de estas formaciones.....	127
Figura 3.60 Imágenes de MET que muestra diferentes estructuras alargadas en forma de nanotubo irregular.....	128
Figura 3.61 a-c, Imágenes de HRTEM que muestran estructuras semicerradas formadas por diferente número de capas de BN.....	129
Figura 3.62 a) Imagen de MET que muestra un monocristal crecido en forma unidireccional de longitud de aproximadamente 250 nm; b) Imagen de HRTEM donde se obtiene que la distancia interplanar corresponde a los planos (1011) de GaN.....	130

Figura 3.63, Imágenes de HRTEM donde se observa la presencia de una capa que recubre al nano-rodillo.	131
Figura 3.64 Imagen de HRTEM que muestra la presencia de partículas ovaladas	132
Figura 3.65 Imágenes de HRTEM donde se observa la diferencia en la morfología de los planos cristalinos de ambos nitruros, siendo (a) GaN y (b) BN.....	132

RESUMEN

En este trabajo se explora la síntesis de nanoestructuras 1D, tales como nanoalambres, nano-rodillos, etc. de nitruros (GaN y BN) por técnicas económicas, particularmente por el proceso mecano-térmico, utilizando molienda y tratamiento térmico. Se observa la influencia en la formación de las nanoestructuras y sus propiedades estructurales en función de la cantidad de BN adicionado al GaN y viceversa, así como la variación del tiempo de molienda, temperatura y tiempo de tratamiento. La caracterización del material fue realizada por Difractometría de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM). Los resultados obtenidos durante la molienda por bolas de las composiciones BN + GaN muestran una nanoestructura de pequeños dominios de difracción altamente deformados correspondientes a la matriz de estos polvos, dicha nanoestructura tiende a cerrarse formando partículas llamadas nanocebollas. En contraste a las esperadas nanoestructuras unidimensionales que se pretendían obtener después del tratamiento térmico, se observaron anillos cuyas paredes presentan dimensiones nanométricas y esferas amorfas de diámetros variados cuya influencia de la temperatura no fue determinada.

ABSTRACT

In this work, we explore the synthesis of GaN-BN nanostructures (1D) such as nanowires, nanorods, etc. using low cost techniques like mechano-thermal process. A mechano-thermal process is conducted in two steps; first, a ball-milling process of the material and subsequent heat treatment of the resultant powders. The influence of factors in the nanostructure formation such as: atomic relationships between BN and GaN, times of milling, time and temperature of heat treatment were observed. The structural characterization of the material was studied using X-ray diffraction, Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results show the BN nanostructure formation with small diffraction domains with higher planar deformation. The nanostructure tends to form nanorings with different dimensions in size.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los materiales avanzados ha tomado mucho auge en los últimos años, debido a que cada día se requieren nuevos materiales para novedosas aplicaciones. Debemos tomar en consideración que el avance tecnológico en el campo de la electrónica, medicina, ciencia de los materiales y otras más, se encuentra basado hoy en día en el desarrollo de los llamados nanomateriales, es decir, la exigencia de producir materiales a escalas nanométricas, así como la evaluación y el análisis de sus propiedades. De esta manera esta línea de investigación que es llamada “Nanotecnología” construye y utiliza materiales y estructuras funcionales (nanoestructuras) con al menos una de sus dimensiones a una escala de nanómetros (1D) [1, 2]. El nanómetro equivale a una milésima parte de una micra, por lo que una nanoestructura es mil veces más pequeña que una estructura típica de la tecnología actual (microtecnología). Por lo tanto, se puede asegurar que en el futuro, la nanotecnología será la base no sólo de los dispositivos optoelectrónicos, también en el diseño y fabricación de casi todo lo que nos rodea. Estas nanoestructuras tendrán múltiples aplicaciones, por ejemplo, en el área electrónica utilizadas como sensores o en la fabricación de nanomáquinas inteligentes con información para rastrear células deterioradas del cuerpo humano a través del flujo sanguíneo. Los nanomateriales harían posible multiplicar por mil el rendimiento actual de los circuitos electrónicos, la velocidad de los ordenadores, la capacidad de almacenamiento de información, la capacidad de detección de partículas y contaminantes, todo ello dividiendo entre mil el consumo de energía. Todo esto dará lugar a un avance revolucionario en la industria electrónica y de la información, en el ahorro energético, y en general en las aplicaciones industriales y medioambientales. Debe entenderse aquí que este desarrollo de la nanotecnología está intrínsecamente ligado al desarrollo de los nanomateriales es decir, todo este avance depende completamente de la síntesis masiva, evaluación de las propiedades y la caracterización de los materiales a niveles nanométricos.

Por otro lado, el comportamiento de los nanomateriales no puede, en general, deducirse a partir del comportamiento observado a mayor escala. Los cambios más importantes no derivan de la mera reducción de las dimensiones, sino de la aparición de nuevas propiedades intrínsecas de la escala atómica, como el confinamiento de los

electrones, el papel preponderante de las superficies e interfaces, y en general toda la fenomenología que predice la física cuántica. En este sentido las agrupaciones de átomos a escala nanométrica abren nuevos campos teórico-experimentales de estudio debido a la necesidad de redefinir los conceptos macroscópicos de transporte, elasticidad, reactividad, etc. De hecho, la escala nanométrica permite, por primera vez dentro de la física de materiales, el avance paralelo de la síntesis de materiales y la teoría de modelación, ambos trabajando sobre el mismo sistema real y no sobre idealizaciones o simplificaciones, un campo interdisciplinario en el que se mezclan conceptos tanto de química como de física atómica, molecular y del estado sólido con un objetivo común: el diseño de nuevos materiales a escala nanométrica con propiedades específicas requeridas. La descripción de las propiedades estructurales y electrónicas de sistemas nanométricos es uno de los grandes retos tanto experimentales como teóricos debido a la complejidad y pérdida de la simetría espacial. Por otro lado, la constante miniaturización de los dispositivos microelectrónicos, memorias, fibras ópticas, etc., hace que el estudio de sistemas a pequeña escala sea de vital importancia.

En los últimos años se ha despertado un gran interés por los materiales y compuestos covalentes formados por nitrógeno, galio y boro (GaN, BN) [3-6]. El origen de este interés se encuentra en la formación de nuevas fases cristalinas así como nuevos estados de estructura de la materia, como son los nanotubos y nanoalambres, cuyas propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas son muy interesantes desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas. Tal es el caso de los nitruros de boro (BN) y galio (GaN), los cuales podrían tener una amplia gama de aplicaciones en la nanotecnología [7-11].

Los nanotubos de nitruro de boro poseen propiedades y características muy prometedoras desde el punto de vista teórico y experimental puesto que se presentan como aislantes independientemente de su curvatura, diámetro o número de capas del nanotubo y por su alto módulo de Young (elasticidad) y conductividad térmica; son duros, semiconductores, ligeros, difíciles de oxidar y resistentes al calor [12, 13]. También tienden a combinarse formando redes alineadas en una estructura hexagonal lo cual permite obtener compuestos de estructuras nanométricas a escala macroscópica, lo que es vital para alguna de las aplicaciones tecnológicas de los nanotubos. Las aplicaciones y usos de los nanotubos

de nitruro de boro se encuentran en: dispositivos electrónicos, sensores dentro del cuerpo humano, formación de alambres metálicos, etc.

En particular, los nanotubos de BN se caracterizan por ser aislantes de banda ancha independiente de su helicidad, diámetro o número de capas del nanotubo y por su alta conductividad térmica. Además, desde el punto de vista de su aplicación en dispositivos de emisión de campo, estos nanotubos presentan una banda de conducción inducidos por las puntas que facilitan la emisión de electrones. También pueden presentar algunas propiedades ópticas.

El nitruro de galio es semiconductor con la banda de energía prohibida amplia (3.39 eV), se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad y su conductividad térmica [14]. Esa conductividad térmica puede alcanzar algunas veces la de la alúmina, y tiene la particularidad de ser químicamente estable. Su coeficiente de expansión térmica es similar al del silicio, factor fundamental para evitar rupturas al emplearse en circuitos integrados sin encapsular, también posee excelentes características mecánicas y eléctricas.

El objetivo general de este proyecto es, obviamente, producir nanoestructuras unidimensionales adecuadas para la explotación de sus propiedades y sus múltiples aplicaciones en los diferentes campos de la ciencia. Hoy en día el conocer los mecanismos de formación de este tipo de nanoestructuras, por ejemplo, la exploración de la producción de nanotubos, nanoalambres, nano-rodillos, etc. de nitruros (GaN y BN) por técnicas económicas, particularmente por el proceso mecano-térmico, utilizando molienda y tratamiento térmico, es de gran interés debido a que este proceso es ampliamente factible desde el punto de vista técnico y económico, con respecto a las técnicas actuales de fabricación como, depositación química de vapor por Spray Térmico, Ablación Láser, Síntesis por Sol-Gel, etc. [15-19]. Además esta técnica puede utilizarse para la producción masiva de dichos materiales.

Se expone, que este trabajo constituye una motivación sobre la necesidad de encontrar nuevas técnicas de síntesis más adecuadas para la producción masiva de estos nitruros en forma nanoestructurada para sus posibles aplicaciones tanto en la micro como en la nanoelectrónica y otras ciencias más. En todos los casos de síntesis mencionados en los párrafos anteriores el costo de fabricación de estas estructuras es muy elevado, aún más a nivel nanoestructurado debido a los requerimientos técnicos y energéticos, por tal, es

factible realizar una investigación que se encuentre relacionada con una técnica alternativa como lo es la molienda mecánica, la cual es más económica y viable técnicamente para la producción masiva de estos materiales. Explorar además la posibilidad de conocer la influencia en la formación de las nanoestructuras 1D, como de sus propiedades en función de la adición de la cantidad de BN adicionado al GaN y viceversa, así como la variación del tiempo de tratamiento y la forma de la pieza. Para observar esto, la caracterización del material será realizada por Difractometría de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM).

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es utilizar el proceso mecano-térmico para la síntesis de nanoestructuras 1D de los nitruros hexagonales de boro y galio. Con base en el estudio de la nanoestructura producida, establecer las condiciones y mecanismos de crecimiento.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar nanoestructuras 1D basadas en nitruro de boro y galio utilizando diversas condiciones del proceso mecano-térmico, tales como la proporción entre el nitruro de boro y galio, además del tiempo de tratamiento térmico.
2. Realizar la caracterización estructural de las diferentes muestras utilizando las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

JUSTIFICACIÓN

Considerando al proceso de mecanosíntesis como uno en el que se producen materiales avanzados, se considera que esta técnica es muy factible y económica para la producción de diversos tipos de nanoestructuras 1D. Debe mencionarse aquí, que esto es en comparación con las actuales técnicas de producción de materiales avanzados. Esta técnica puede

utilizarse para la producción a gran escala, maneja una versatilidad o facilidad para la síntesis de materiales avanzados permitiendo con lujo de detalle el estudio de los mismos.

Esta técnica tiene ventajas como: uso de polvo elemental, bajas temperaturas y bajas presiones de la atmósfera de control para la obtención de una gran gama de materiales nanoestructurados como nanocristales, nanopartículas, etc. También es posible producir cambios estructurales y reacciones químicas a la temperatura ambiente abarcando una mezcla compleja de fractura, alta velocidad de deformación plástica, molido, mezclado íntimo, choque térmico, etc., debido a que los cambios estructurales y reacciones químicas son inducidos por energía mecánica más bien que por energía térmica.

La adición de una mezcla de nitruros va enfocada, a lograr una pequeña solubilidad de los mismos en ambas estructuras (de GaN en BN y viceversa) para la formación de un esqueleto que pueda dar origen al crecimiento, ya sea de nanoalambres de BN de o nanotubos de GaN. Se pretende que la siembra de cada nitruro funcione como un tipo de substrato para el crecimiento de las nanoestructuras, generando la fuerza impulsora para el crecimiento. Cabe mencionar que la estructura es compatible (hexagonal) en ambos tipos de nitruros.

HIPÓTESIS

El uso de la molienda mecánica bajo las presentes condiciones generará cristales menores a 10 nanómetros los cuales podrán crecer después de aplicar pequeñas cantidades de energía térmica, como nanoestructuras 1D siguiendo la dirección del eje c de la estructura hexagonal de estos nitruros.

Durante la molienda se pretende obtener una solución sólida de ambos nitruros Ga y B, como siembra para la formación de nano-rodillos de BN o nanotubos de GaN.

El proceso mecano-térmico consiste en dos pasos, el primero es la adecuada molienda del material, para proveer una especie de nucleación de la estructura, (una gran reducción en el tamaño de cristal), en segundo lugar, el proceso adecuado de crecimiento de la estructura eligiendo las condiciones adecuadas de un tratamiento térmico que incrementa la difusión para el crecimiento de la estructura 1D sobre el eje más largo [0001].

CAPITULO I.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En diciembre 29 de 1959 en el Instituto de Tecnología de California, el premio Nobel Richard P. Feynman [20] dio una plática en la reunión anual de la Sociedad Americana de Física que se ha convertido en una de las clásicas conferencias de ciencia en el siglo XX, titulada “There’s a Plenty of Room at the Bottom” (Hay abundancia en el cuarto del fondo). Él presentó una visión tecnológica de la extrema miniaturización muchos años antes de que la palabra “chip” formara parte del diccionario y habló sobre el problema de manipular y controlar cosas a nivel nanoescala. Extrapolando a partir de las leyes físicas conocidas, Feynman previó una tecnología que utilizará la última caja de herramientas de la naturaleza, construyendo nano-objetos a partir de los átomos o moléculas. Desde los ochentas del siglo pasado, muchos inventos y descubrimientos en la fabricación de nano-objetos han sido testimonio de su visión. En reconocimiento de esta realidad, el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (NTSC) de la casa blanca en Estados Unidos creó en 1998, el grupo de trabajo interinstitucional sobre Nanociencia, Ingeniería y Tecnología (IWGN) [2].

I.1.- NANOCIENCIA

La Nanociencia es un área emergente que se ocupa del estudio de los materiales cuyas dimensiones son muy pequeñas. Esta nueva rama trata de comprender qué pasa a nivel nanoescala cuando se manipulan y controlan unidades muy pequeñas conformadas por átomos y moléculas, así como sus posibles aplicaciones en la que es llamada “nanotecnología”. Esto sugiere un gran avance en diversos campos de la ciencia, los que al parecer están dominados por la química, física, matemáticas y la biología. Los científicos de estos campos se encuentran estudiando el campo dimensional nanométrico para la comprensión del mundo que nos rodea.

La nanociencia emerge en gran medida desde la década de los 80 con Drexler y sus aportaciones a la "nanotecnología molecular", esto es, la construcción de nanomáquinas hechas de átomos y que son capaces de autoconstruirse o de construir otros componentes moleculares. Bandyopadhyay [1] menciona que desde entonces, a Eric Drexler, se le considera uno de los mayores visionarios sobre este tema. Ya en 1986, en su libro "Engines

of creation" (Motores de la creación) [21] introdujo las promesas y peligros de la manipulación molecular. Actualmente trabaja en el Instituto Foresight, USA.

I.2.- NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología es una tecnología avanzada, que se ocupa de la síntesis y procesamiento de nanomateriales y sus aplicaciones. Normalmente, si el tamaño de las entidades estructurales se encuentra en el rango de 1-100nm, los materiales son llamados nanomateriales. Con el fin de dar una idea de este rango de tamaño, veamos algunas dimensiones: $1\text{nm} = 10 \text{ \AA} = 10^{-9}$ metros y $1 \mu\text{m}$ (1 micron) = 10^{-4} cm = 1000 nm. El diámetro de un ion de oxígeno es alrededor de 1.4 Å. Así, que siete iones alineados de oxígeno hacen 10 \AA o 1 nm, que es el margen más bajo del rango nanométrico [1].

Esto significa que esta tecnología desarrollada a nivel nanoescala es la que tiene potenciales aplicaciones en el mundo real. La nanotecnología abarca la producción y aplicación de procesos físicos, químicos y biológicos en escalas que van desde átomos o moléculas individuales hasta dimensiones submicrónicas, así como la integración de las nanoestructuras que resulta en sistemas macromoleculares. Es probable que la nanotecnología tenga un profundo impacto en nuestra economía y sociedad a mediados del siglo XXI, comparable a la tecnología de semiconductores, tecnología de información, o la biología celular o molecular. La investigación científica y tecnológica en la nanotecnología promete avances en áreas tales como la fabricación de los nanomateriales, nanoelectrónica, medicina y salud, energía, biotecnología, información tecnológica y seguridad nacional. En general, se considera que la nanotecnología será la próxima revolución industrial.

La escala nanométrica característica es principalmente construida a partir de sus constituyentes elementales. En la síntesis química, el autoensamble espontáneo de grupos de moléculas (autoensamble molecular) en reactivos simples en solución o bien moléculas biológicas (ej. DNA) son utilizados como bloques de construcción para la producción de nanoestructuras tridimensionales, incluyendo puntos cuánticos (nanocristales) de tamaño arbitrario (cerca de 10 a 10^5 átomos). Una variedad de técnicas de no equilibrio como la deposición química de vapor, en vacío y por plasma son utilizadas para producir capas de nanocompositos y nanotubos. Estructuras atómicamente controladas se producen utilizando

el crecimiento epitaxial por haz molecular o bien el crecimiento epitaxial en fase de vapor organometálico. El campo de la nanotecnología, además de la fabricación de nanosistemas, proporciona el ímpetu para el desarrollo de herramientas experimentales y computacionales [2]. En el mundo de los materiales, particularmente en los cerámicos, la tendencia es siempre preparar polvos más finos para el procesamiento final y mejor sinterización para lograr materiales más densos con una microestructura de grano fino con mejores y útiles propiedades para muchas aplicaciones. La estructura puede alcanzar hasta un nivel molecular (1 nm – 100 nm), por técnicas especiales de procesamiento. Entre mayor es el área superficial, se incrementa la reactividad del material. Así, la densificación o consolidación se produce muy bien a una temperatura más baja que la de los sistemas convencionales, que es finalmente rentable y también mejora las propiedades de los materiales como la resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas y una serie de propiedades útiles para diversas aplicaciones y campos.

Las desviaciones de la mayor parte del diagrama de fases pueden ser explotadas para formar ciertas composiciones de aleaciones que de otra manera son inestables en la forma a granel. Además, la estabilidad térmica de las regiones interfaciales suele ser menor que la del material a granel: por lo tanto los materiales nanofase son comúnmente sinterizados o sufren una transformación de fase a temperaturas inferiores que las del material a granel. Esta es una característica que tiene numerosas aplicaciones para el procesamiento de materiales.

Mediante la mejora de las propiedades del material, es posible encontrar aplicaciones tan diversas como la electrónica de semiconductores, sensores, polímeros especiales, magnetismo, cerámica avanzada y membranas. Se tiene que mejorar la comprensión actual del control de tamaño de partícula y metodologías para varias clases de materiales nanofase y abordar los temas de su caracterización.

Existe un margen más amplio de aplicaciones en diferentes campos tales como: Electrónico en términos de películas delgadas, dispositivos electrónicos como MOSFET, JFET y en cerámica eléctrica, fotónicos, biocerámicos, biotecnología, instrumentación médica, etc. [1].

I.3.- CLASIFICACIÓN DE NANOMATERIALES

Las llamadas nanoestructuras son entidades que presentan alguna dimensión (1,2 ó 3) en el orden nanométrico. Todos los materiales convencionales como metales, semiconductores, vidrios, cerámicos o polímeros pueden en principio ser obtenidos con una dimensión a nivel nanoescala. La gama de los nanomateriales va desde orgánicos o inorgánicos, partículas cristalinas o amorfas, que pueden ser encontradas como partículas solas, agregados, polvos o dispersos en una matriz, sobre coloides, suspensiones o emulsiones, nanocapas y películas, hasta la clase de los fullerenos y sus derivados. También estructuras supramoleculares tales como dendrimeros, miscelas o liposomas pertenecientes al campo de los nanomateriales. En general existen diferentes enfoques para la clasificación de nanomateriales, como el que es mostrado en la tabla (I.1), a continuación se mencionan algunos [22].

Tabla I-1: Clasificación de nanomateriales

Clasificación	
0 Dimensional	Fullerenos, Nanopartículas, Puntos Cuánticos
1 Dimensional	Nanotubos, Nanoalambres
2 Dimensional	Películas Delgadas
3 Dimensional	Materiales Nanoestructurados

I.3.1- Nanomateriales uno-dimensional

Los nanotubos son nanoestructuras lineales tales como nanocables o nano-rodillos pueden ser generados de diferentes clases de materiales por ejemplo metales, semiconductores o carbono por medio de varias técnicas de producción. Como una de las más prometedoras nanoestructuras lineales pueden mencionarse nanotubos de carbono, que pueden ocurrir en una variedad de modificaciones (ejem: simple pared o múltiple pared, rellenos o superficies modificadas). Se espera encontrar un amplio campo de aplicación de nanotubos de carbón en nanoelectrónica (lógicos, almacenamiento de datos o como alambres, así como fuentes frías de electrones para tableros de pantallas planas y amplificadores de microondas) y también como rellenos de nanocompositos para materiales con propiedades especiales.

Actualmente nanotubos de carbón pueden ser producidos por métodos de CVD en escalas de varias toneladas por año y las cantidades en gramos ya están disponibles en el mercado [22].

Los nanoalambres, tienen 2 direcciones de confinamiento cuántico, mientras deja todavía una dirección no confinada para conducción eléctrica. Esto permite que los nanoalambres sean utilizados donde se requiere conducción eléctrica en lugar de transporte túnel. Debido a su densidad única de estado electrónico, los nanoalambres con diámetros pequeños se espera que exhiban propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas significativamente diferentes de su contraparte cristalina en un volumen 3D. El incremento de área superficial, muy alta densidad de estados electrónicos y densidad conjunta de estados cercanos de energía de sus singularidades Van Hove (mayor energía de enlace), ancho de banda (bandgap) dependiente del diámetro y del incremento de superficie dispersada por electrones y fonones son solo algunas de las formas en que los nanoalambres difieren de sus correspondientes materiales a granel. Sin embargo, los tamaños de los nanoalambres son típicamente lo suficientemente grandes (> 1 micra en la dirección cuántica confinada) para tener estructuras cristalinas locales estrechamente relacionadas con los materiales a los que pertenecen, lo que permite predicciones teóricas sobre sus propiedades que se basan en una extensa literatura pertinente a sus propiedades de volumen. Desde el punto de vista de las aplicaciones los nanoalambres tienen la ventaja que algunos de los parámetros de los materiales que son críticos para ciertas propiedades pueden ser independientemente controlados, pero no en su complemento a granel por ejemplo su conductividad térmica. También algunas propiedades pueden ser mejoradas no linealmente a pequeños tamaños, mediante la explotación de aspectos singulares de los estados de densidad electrónica en una dimensión. Además, los nanoalambres han demostrado que proporcionan un marco prometedor para la aplicación “de abajo a arriba” para el diseño de nanoestructuras las investigaciones de nanociencia y aplicaciones potenciales en nanotecnología [2].

I.4.- MÉTODOS DE SÍNTESIS

Hay en general 2 formas disponibles para producir nanomateriales. La primera es empezar con el material a granel y después fracturarlo en pedazos más pequeños utilizando energía mecánica, química u otras formas de energía (tecnologías de arriba - abajo). Un método contrario es sintetizar el material desde la especie atómica o molecular a través de reacciones químicas, permitiendo a las partículas precursoras crecer en tamaño (tecnologías de abajo-arriba). Ambos métodos se pueden hacer ya sea en gas, líquido, fluidos supercríticos, en estado sólido o en vacío. La mayoría de los fabricantes están interesados en el control de la capacidad: a) tamaño de partícula, b) forma de partícula, c) distribución de tamaño, d) composición de partícula y e) grado de aglomeración de partícula.

I.5.- MÉTODOS DE ABAJO-ARRIBA

Los métodos para producir nanopartículas desde átomos son procesos químicos basados en la transformación en una solución, por ejemplo, procesos sol-gel, depositación química de vapor (CVD), síntesis de pulverización de plasma o flama, pirolisis laser, condensación molecular o atómica. Estos procesos químicos dependen de la disponibilidad de las moléculas apropiadas metal-orgánicas como precursores. El procedimiento Sol-gel se diferencia de otros procesos químicos debido a su temperatura de procesamiento relativamente baja. Esto hace el proceso Sol-gel rentable y versátil. En el proceso de pulverizado el flujo de reactantes (gas, líquido en forma de aerosol o mezcla de ambos) se introduce a la flama de alta energía por ejemplo, por equipos de pulverización o laser de dióxido de carbono. Los reactivos se descomponen y las partículas se forman en una flama por nucleación y crecimiento homogéneo, como resultado del rápido enfriamiento en la formación de partículas a nivel nanoescala.

Se trata de procesos químicos de materiales basados en transformaciones en solución como el proceso sol-gel, síntesis hidro o solvo térmica, descomposición metal-orgánica (MOD), o en depositación química de vapor (CVD). Muchas rutas químicas se basan en la disponibilidad de moléculas metal-orgánicas apropiadas como precursores. Entre los precursores de varios óxidos metálicos es decir metales b-diketonatos y carboxilatos metálicos, alcóxidos de metal son los más versátiles. Ellos están disponibles

para casi todos los elementos y la síntesis es rentable desde la barata materia prima que ha sido desarrollada para algunos.

Hay 2 formas generales disponibles para controlar la formación y crecimiento de nanopartículas. Una es llamada precipitación arrestada y no depende del agotamiento de uno de los reactivos o en la introducción de la sustancia química que podría bloquear la reacción. Otro método se basa en la restricción física del volumen disponible para el crecimiento de las nanopartículas individuales por el uso de plantillas.

I.5.1.- Deposición de Vapor Químico (CVD)

El proceso CVD consiste en la activación de una reacción química entre la superficie del sustrato y un precursor gaseoso. La activación se puede lograr ya sea con temperatura (CVD térmico) o con plasma (PECVD: Deposición Química de Vapor Mejorada por Plasma). La principal ventaja es el aspecto no directivo de esta tecnología. El plasma permite disminuir significativamente la temperatura del proceso comparado con el proceso de CVD térmico.

I.6.- MÉTODOS ARRIBA-ABAJO

Métodos para producir nanopartículas desde materiales a granel comprenden molienda de bolas de alta energía, procesos mecano-químicos, grabado, electro-explosión, sonificación, rociado (sputtering) y ablación laser. Estos procesos se llevan a cabo en una atmósfera inerte o en vacío. Inmediatamente después del procesamiento las nanopartículas son muy reactivas y pueden fácilmente formar aglomerados. Si un gas reactivo está presente pueden ocurrir algunas reacciones adicionales. Esto se puede utilizar para recubrir nanopartículas con un material que impida una mayor interacción con otras partículas o el medio ambiente. A continuación se presenta una descripción más detallada de las técnicas básicas de producción de nanomateriales desde el material a granel hasta la escala nano.

I.6.1.- Grabado Químico

Una combinación de patrones definidos litográficamente con grabado es la base de la microelectrónica. Líneas regulares de estructuras de tamaño nanométrico pueden ser producidas sobre un sustrato plano. El desenmascarado electroquímico o grabado fotoelectroquímico puede ser usado para producir líneas regulares de formas dentro del rango nanométrico. Por ejemplo, capas de silicio poroso se forman grabando electroquímicamente obleas de silicio cristalino, empleando una mezcla de ácido fluorhídrico y etanol como electrolito. Otro ejemplo es la alúmina porosa.

I.7.- ATRICIÓN MECÁNICA

En general, la atrición mecánica puede tener los siguientes pasos de procesamiento:

Molienda mecánica.- En la cual solo se desea reducir el tamaño de partícula y por consecuencia el tamaño de cristal.

Mecanoquímica.- Aprovechamiento de la energía del molino para que se efectúe una reacción de sustitución o descomposición en reacciones principalmente espontáneas.

Aleado Mecánico.- Difusión de átomos de una partícula hacia átomos de otra para formar una aleación a través de la repetida soldadura y fractura de los polvos.

En todos y cada uno de estos métodos las características microestructurales de los polvos producidos serán un tamaño de cristal nanométrico y una muy buena homogenización del material, provocando esto un incremento en la solubilidad de los materiales en condiciones metaestables. Este proceso también es uno en el cual las condiciones fuera de equilibrio y en un momento dado el control en la cinética del proceso permiten preparar una variedad de materiales metaestables.

La molienda mecánica es un proceso que se utiliza habitualmente en metalurgia de polvos y la industria de procesamiento de minerales. En este proceso, mezclas de polvos elementales o pre-aleados son sometidos a molienda bajo una atmósfera protectora en equipo capaz de generar fuerzas de impacto de alta energía tales como desgaste.

Una variedad de molinos de bolas han sido desarrollados para diferentes propósitos incluyendo molinos de cubilete, desgaste, agitación, vibratorios, planetarios, etc. Polvos con diámetros típicos de partícula alrededor de 50 μm , son colocados junto con un número

de bolas recubiertas de acero templado o carburo de tungsteno (WC) en un recipiente sellado que es sacudido o violentamente agitado. Puesto que la energía cinética de las bolas es una función de su masa y velocidad, para materiales densos es preferible bolas cerámicas. Durante la severa deformación plástica asociada con la alta energía de abrasión mecánica, ocurre un continuo refinamiento de la estructura interna de las partículas de polvo a escala nanométrica.

Cuando un polvo de fase única o intermetálico es molido, el tamaño de grano de las partículas disminuye continuamente hasta alcanzar un nivel mínimo en el rango de 3 a 25 nm. Para algunos compuestos intermetálicos, el polvo se vuelve amorfo después de este punto. Para polvos intrínsecos frágiles, tales como los de silicio o carburos y de óxido, la reducción del tamaño de grano es un resultado natural del fracturado transgranular y soldadura en frío, y el tamaño de grano mínimo es determinado por el tamaño de grano mínimo que no permite la nucleación y propagación en las fisuras de los granos. No se ha visto ningún estudio que trate de determinar teóricamente el tamaño de grano mínimo. Una ventaja muy importante del proceso de molienda mecánica es que la temperatura del proceso es baja, así los granos recién formados crecen muy lentamente.

Los métodos de desgaste mecánico permiten la preparación de aleaciones y compuestos que no pueden ser sintetizados a través de las rutas convencionales de fundición, por ejemplo, la dispersión uniforme de partículas cerámicas en una matriz metálica y las aleaciones de metales con puntos de fusión muy diferentes, esto con el objetivo de mejorar la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión. La molienda mecánica también ha ganado mucha atención como un proceso de no equilibrio, resultando en una aleación en estado sólido más allá del límite de solubilidad de equilibrio y la formación de materiales amorfos o nanoestructurados para una amplia gama de aleaciones, intermetálicos, cerámicos y compuestos.

La molienda mecánica de alta energía es un proceso muy efectivo para la síntesis de polvos compuestos metal-cerámico, ya que permite la incorporación de las fases metal y cerámica en cada partícula del polvo, como se muestra en la figura 1.1.

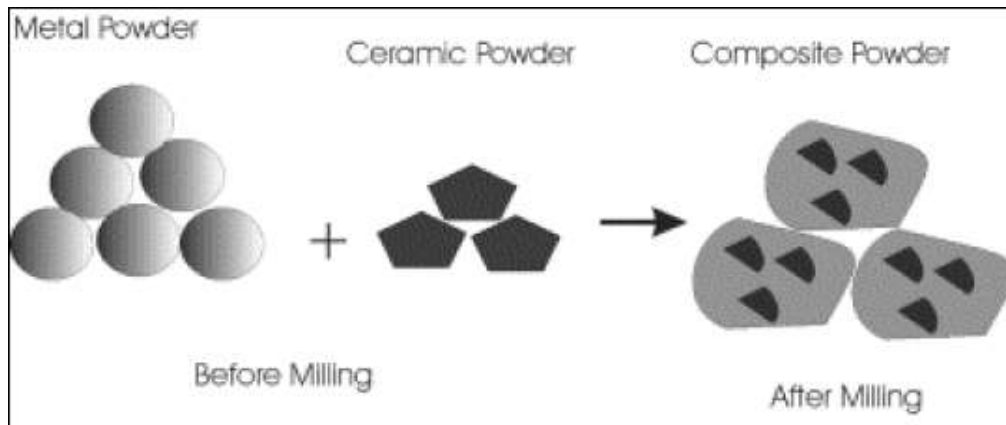


Figura 1.1 Diagrama esquemático que demuestra la formación de polvo compuesto después de la molienda mecánica de alta energía.

Como se mencionó anteriormente la molienda mecánica de alta energía puede ser utilizada para producir nanopulvos. Hay 2 rutas para producir nanopulvos utilizando molienda mecánica: (a) moliendo un polvo de fase simple y controlando el punto de equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío, de modo que las partículas mayores de 100 nm no serán excesivamente soldadas en frío; y (b) producción de nanopulvos utilizando procesos mecanoquímicos.

El procesamiento mecanoquímico (MCP) es un nuevo método de costo efectivo para la fabricación de una amplia familia de nanopulvos. MCP puede ser descrito más simple como el uso de un molino de bolas convencional como un reactor químico de baja temperatura. Es importante comprender que el molino de bolas no está siendo utilizado como una simple herramienta de molienda. En cambio, el molino de bolas incrementa la cinética de la reacción de la mezcla de polvos como resultado del contacto íntimo y el refinamiento de la estructura del grano a la escala nanométrica, permitiendo que la reacción ocurra durante la molienda real. Las reacciones químicas que requieren altas temperaturas se activan durante la molienda, éste es el elemento clave de la tecnología MCP.

Para producir nanopartículas de un material específico, un precursor adecuado es elegido. A menudo un producto en particular, puede ser producido a partir de una serie de precursores permitiendo que el proceso sea optimizado para utilizar precursores estándar de la industria y la reducción del costo. Óxidos, carbonatos, sulfatos, cloruros, fluoruros, hidróxidos y otros compuestos son todos candidatos para utilizarse como material precursor. El precursor elegido se muele después con un reactivo adecuado. La fase

producto resultante se forma con granos individuales de tamaño nanométrico en una matriz única de subproductos. Después de la molienda se utiliza a menudo un tratamiento térmico a baja temperatura para asegurar la reacción completa antes de que el subproducto sea retirado, el cual consiste en partículas nanométricas dispersas de 1-1000 nm de tamaño.

Un ejemplo simple se describe a continuación: El proceso comienza con la molienda de alta energía de una mezcla de polvo de FeCl_3 y piezas de Na. La molienda induce una reacción entre FeCl_3 y Na, formando nanopartículas de Fe mezcladas con NaCl. El NaCl puede ser fácilmente lixiviado a partir del polvo utilizando agua, y nanopulvos de Fe son producidos. Se mencionan más adelante algunas características sobre este método.

La molienda de alta energía es un método para la síntesis de materiales, en el cual los polvos que serán pulverizados, generalmente son colocados en pequeños cilindros llamados contenedores dentro de los cuales se introducen también bolas o balines. Simplemente la transmisión generada por el motor del molino, con un alto número de revoluciones en el caso de un molino de alta energía, permite la vibración del mismo que se transmite hacia dentro del contenedor en donde se da la agitación regularmente aleatoria de las bolas, produciendo impactos continuos sobre el material a moler. Con el tiempo del proceso, se conseguirá una actividad repetida y múltiple la cual finalmente generará, el proceso de difusión forzada deseado para la formación de una variedad de materiales que actualmente pueden ser preparados por esta técnica.

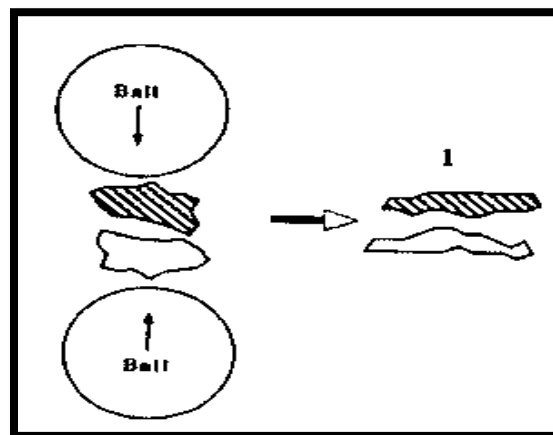


Figura 1.2 Primera etapa del proceso de atrición mecánica donde se da un endurecimiento y fractura de las partículas de polvo.

Una vez que el vial es cargado como se ha descrito anteriormente, este es vigorosamente agitado por un molino. Esta vigorosa agitación por parte del molino, produce colisiones entre las bolas, o entre el vial y las bolas. Quedando los polvos en medio de estas colisiones. Lo cual involucra la repetida deformación plástica, fractura y soldadura continua de las partículas, que están sujetas a una molienda constante. La fuerza del impacto (figura 1.2) deforma plásticamente la partícula de polvo haciendo un trabajo de endurecimiento y fractura de las mismas. Las superficies creadas permiten la unión, trayendo como consecuencia un incremento en el tamaño de las partículas.

Etapas del proceso de atrición mecánica

En las primeras etapas de molienda, las partículas son suaves y consecuentemente tienden a unirse y formar grandes partículas (figura 1.3). Entonces se produce un rango de tamaño de partícula muy amplio, con algunas partículas de tamaño tres veces mayor al inicial.

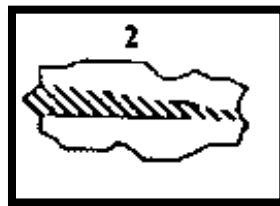


Figura 1.3. Segunda etapa del proceso de atrición mecánica donde las partículas tienden a unirse y formar grandes partículas.

Las partículas compuestas, en esta etapa tienen una estructura característica en forma de capas consistente de varias combinaciones de los constituyentes iniciales (figura 1.4).

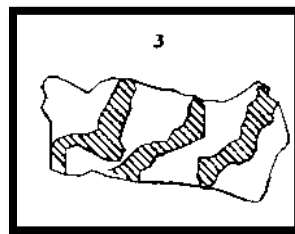


Figura 1.4. Tercera etapa del proceso de atrición mecánica donde las partículas tienen una estructura en forma de capas de varias combinaciones de los constituyentes iniciales.

En esta etapa la tendencia a la fractura predomina sobre la unión en frío (figura 1.5) debido al continuo impacto de las bolas de molienda, mientras que la estructura de las partículas progresivamente se refina. Consecuentemente, el espaciado entre las capas disminuye y el número de capas en la partícula se incrementa.

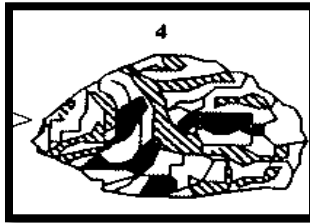


Figura 1.5. Cuarta etapa del proceso de atrición mecánica donde predomina la tendencia a la fractura sobre la unión en frío y las partículas progresivamente se refinan.

Después de la molienda por un cierto periodo de tiempo, el equilibrio en estado estable se logra cuando existe un balance entre la velocidad de soldadura, la cual tiende a incrementar el tamaño de partícula promedio y la velocidad de fractura, la cual tiende a disminuir el tamaño promedio del compuesto.

Las partículas más pequeñas son capaces de soportar la deformación sin fracturarse y tienden a unirse en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas y grandes a un tamaño intermedio.

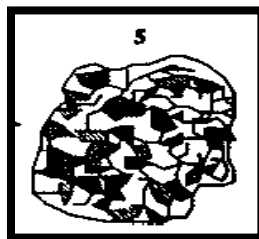


Figura 1.6. Quinta etapa del proceso de atrición mecánica donde la distribución de tamaño de partícula es estrecha y contiene substancialmente los elementos iniciales.

La distribución de tamaños de partícula, en esta etapa, es estrecha debido a que las partículas más grandes de tamaño que el promedio, son reducidas a la misma velocidad que

los fragmentos más pequeños que el promedio, que crecen a través de la aglomeración de las partículas más pequeñas.

En esta etapa cada partícula contiene substancialmente todos los ingredientes iniciales, en las proporciones que ellos fueron mezclados (figura 1.6) y las partículas alcanzan la saturación de dureza debido a la acumulación de esfuerzos internos de energía.

En resumen las principales etapas en el proceso son:

- Mezcla y deformación plástica de las partículas seguido de aglomeración y fractura, lo que da la formación de partículas compuestas por varias capas.
- Predominio de la soldadura, orientación al azar de la estructura laminar y la formación de las partículas equiaxiales; la estructura laminar llega a ser más fina.
- Estado estable de procesamiento caracterizado por un equilibrio entre la fractura y la soldadura en donde las partículas más pequeñas son capaces de soportar la deformación sin fracturarse y tienden a unirse en piezas grandes, con una tendencia global a impulsar a las partículas finas y grandes a un tamaño intermedio.

I.7.1- Parámetros de Molienda

Los parámetros del proceso tales como temperatura de molienda, diámetro de la bola de molienda, la relación en peso bola-a peso polvo (BPR), el uso de un agente de control de proceso, y la proporción relativa de los reactivos parecen jugar un papel importante en la naturaleza y la cinética de la fase producto obtenido por las reacciones de síntesis y desplazamiento. Por ejemplo, se puede iniciar una reacción de combustión durante la reducción de óxido de cobre por el hierro, pero la misma reacción progresa gradualmente bajo condiciones de molienda ligeramente diferentes. En consecuencia, los resultados de diferentes laboratorios pueden ser comparados efectivamente sólo si las condiciones exactas en las que la reacción se lleva a cabo son reportadas. Estas condiciones deben ser optimizadas para el mejor rendimiento.

Parámetros de molienda:

- Tipo de molino (molinos de baja y alta energía).
- Tipo de contenedor (Carburo de tungsteno, acero inoxidable, Nitruro de silicio).
- Tipo y tamaño de bolas o rodillos (mismo material al contenedor).

- Relación peso de bolas - peso de la muestra.
- Atmósfera de molienda (aire, nitrógeno, y gas inerte)
- Agente controlador del proceso.
- Medios de molienda (en seco ó húmeda).
- Temperatura de molienda (ambiente, temperatura intermedia).
- Tiempo de molienda (horas, días, semanas un mes).

Temperatura de molienda

McCormick y Co. [23] investigaron la reducción de $TiCl_4$ con Mg, tanto a temperatura ambiente ($20^{\circ}C$) cuando $TiCl_4$ está en el estado líquido a $55^{\circ}C$, cuando se encuentra en el estado sólido. Se observó que el tiempo de molienda necesaria para sintetizar Ti fue reducido por un factor de 6 cuando la molienda se realizó a $55^{\circ}C$ (fig. 1.7). Esto se explica en base a la mayor eficiencia de eventos de colisión sólido-sólido que ocurren durante AM. Sin embargo, cuando los reactivos estuvieron en el estado sólido a ambas temperaturas, la difusividad aumenta a temperaturas más altas incrementando la cinética de reacción y por consiguiente los tiempos requeridos para la reducción son más cortos. Tales mediciones no se han realizado hasta la fecha.

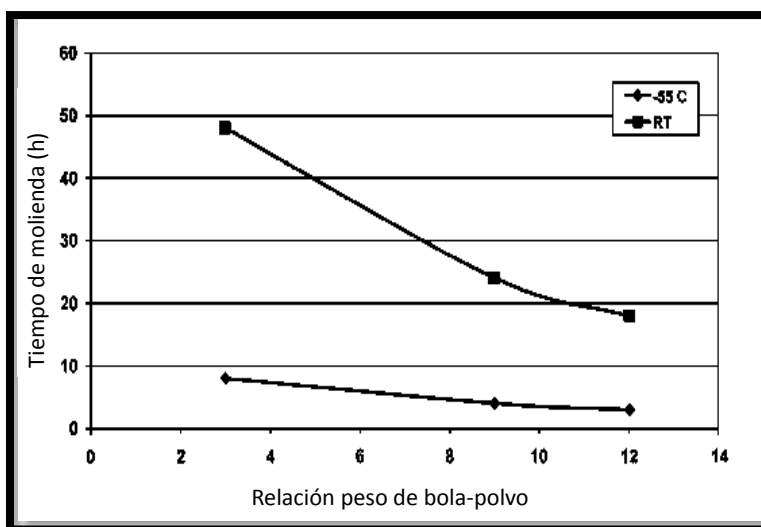


Figura 1.7 Efecto de la relación en peso bola-polvo BPR y temperatura de molienda en el tiempo requerido para sintetizar Titanio durante la reducción de $TiCl_4$ con Mg. Observe que la reducción del tiempo disminuye con el aumento del BPR y también con la reducción de la temperatura [24].

Relación Peso De Bola-Peso De Muestra

El tiempo requerido para que la reacción de reducción se complete disminuye con un aumento en la BPR. Por ejemplo, el tiempo requerido para formar Ti durante la reducción de $TiCl_4$ con Mg en $20^{\circ}C$ fue de 48h a un BPR de 3:1, mientras que fue sólo de 18h con una BPR de 12:1. Una reducción triple similar en el tiempo con el aumento de la BPR se observó también a $55^{\circ}C$; el tiempo mínimo de molienda requerido fue de 3 horas a una BPR de 12:1 a esa temperatura. Resultados similares fueron reportados también para otras reacciones de desplazamiento, por ejemplo, entre el CuO y Fe [25]. Los autores también observaron una reducción dramática en el tiempo con el incremento de la BPR a bajos valores de BPR y casi inexistente cuando el BPR se incrementó a valores superiores a 20.

Xi y Co. [26] estudiaron el efecto de la BPR en la reducción de CuO por Si durante la MM en un molino de bolas vibratorio. Observaron que el CuO se redujo totalmente a metal puro de Cu sólo con una BPR de 80:1. A valores bajos de BPR, CuO se redujo sólo parcialmente a Cu y Cu_2O (BPR 60:1), ya un BPR de 30:1, CuO se reduce solamente a Cu_2O ; no se obtuvo Cu. Este resultado se explica en base a que a un alto BPR la energía de colisiones alta y por lo tanto, la reducción completa para el metal puro se puede obtener.

Schaffer y McCormick [25] llevaron a cabo una investigación sistemática sobre el efecto del BPR en la temperatura y tiempo de ignición. Se observó que la temperatura de ignición T_{ig} disminuyó con el aumento del tiempo de molienda, lo que sugiere que la cinética de reacción se vuelve más rápida durante la molienda; las velocidades de reacción disminuyen con el tiempo durante reacciones de estado sólido convencionales. Además, la velocidad de disminución de T_{ig} aumentó con el incremento del BPR, y esto está relacionado con la disminución del tamaño de partícula. Los valores del tiempo de encendido, t_{ig} también disminuyeron con el aumento del BPR. Ambos efectos están relacionados con la frecuencia promedio de colisiones que se incrementa con el aumento del BPR. También señalaron que la reacción de combustión no se produjo cuando se utilizaron medios de molienda pequeños (bolas de 1 a 3 gr), pero ocurría sólo cuando se utilizaron bolas grandes (8 gr) [27].

Molienda de mayor intensidad (lograda aumentando la BPR) dio lugar a una reacción comburente durante la molienda de una mezcla de Mo + polvo de silicio en un

molino SPEX [28-30]. Por otro lado, la formación de MoSi_2 fue gradual cuando el BPR utilizado fue baja [31].

Agente Controlador de Proceso

En muchas de las investigaciones sobre reacciones de reducción, los elementos que intervienen son generalmente frágiles y por lo tanto, no se utiliza un agente de control de proceso (PCA). Sin embargo, se utiliza en unos pocos casos específicos con resultados interesantes. Cuando CuO se molió con metales reactivos en ausencia de cualquier PCA, una reacción de combustión autopropagante ocurrió después de un período de incubación [32, 33]. Por otro lado, cuando se utilizó tolueno como un PCA, la reducción de CuO procedió de una manera controlada y se completó en aproximadamente 24 h [32]. El uso de un PCA que actúa como un aditivo (diluyente) y tampoco retrasa o suprime completamente el evento de combustión. El PCA también inhibe la soldadura durante las colisiones entre partículas, lo que frena la velocidad de reacción, así como la disminución del tamaño de las partículas. Cabe señalar de paso que una reacción de combustión debe ser evitada si uno está interesado en producir el material producto en un estado nanocrystalino. Esto es debido a que la combustión puede resultar en la fusión parcial y posterior solidificación que conduce a la formación de una estructura de grano grueso.

Otro requisito para la formación de partículas de tamaño nanométrico es que la fracción de volumen de la fase sub-producto debe ser suficiente para evitar la aglomeración de partículas

Diámetro de Bola de Molienda

Yang y McCormick [34] investigaron el efecto de diámetro de la bola de molienda en la reacción de combustión durante la molienda de una mezcla de TaCl_5 y Mg . Se observó que el tiempo de encendido, t_{ig} , para la reacción de combustión disminuye con el aumento del diámetro de la bola.

La combustión requiere que la mezcla de polvo alcance la temperatura de ignición T_{ig} . Puesto que T_{ig} es dependiente de las características microestructurales, disminuye con el aumento en el refinamiento de la microestructura. Durante MA de la colisión entre las partículas de polvo y las bolas eleva la temperatura del polvo T_c , y por lo tanto T_c aumenta

con el incremento del tiempo de molienda. Se ha postulado [35] que el tiempo de encendido, t_{ig} es igual al tiempo de molienda requerido para que T_{ig} disminuya a T_c . Dado que el aumento tamaño de la bola aumenta la energía de colisión y por tanto T_c , se espera que t_{ig} disminuya con un aumento en el diámetro de la bola.

Como se mencionó anteriormente, “suaves” condiciones de molienda producen fases metaestables más lejos del equilibrio que “duras” condiciones de molienda. En consecuencia, se informó de que la baja energía de molienda con bolas más pequeñas produjo la forma hexagonal de alta temperatura de $MoSi_2$ en lugar de la forma tetragonal de baja temperatura [36].

Tiempo de Molienda

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes en la molienda de polvos. Normalmente, el tiempo se elige para lograr un estado de equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío de partículas de polvo para facilitar la aleación. Los tiempos requeridos varían en función del tipo de molino empleado, configuración del molino, la intensidad de la molienda, BPR, y la temperatura de molienda. Los tiempos necesarios tienen que ser decididos para cada combinación de los parámetros anteriores y para el sistema de polvo en particular consideración. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el nivel de contaminación aumenta y algunas fases indeseables se forman si el polvo se muele durante mucho más tiempo del necesario, especialmente en los metales reactivos como el titanio y el circonio [37]. Por lo tanto, es deseable que el polvo sea molido sólo la duración requerida y no más. Como regla general, se puede apreciar que los tiempos tomados para lograr las condiciones de estado estacionario son cortos para molinos de alta energía y más largos para molinos de baja energía. Una vez más, los tiempos son más cortos para los valores BPR altos y más largo para valores de BPR bajos.

Componentes Frágil - Frágil

Desde un intuitivo punto de vista, debería considerarse que la aleación mecánica es improbable en un sistema de dos o más componentes frágiles. Esto debido a la ausencia de un componente dúctil que provee unión ó soldadura. Los componentes frágiles solo se

fragmentan durante la molienda y su tamaño de partícula se reduce continuamente, Sin embargo, la aleación mecánica ha sido reportada en tales sistemas como Si-Ge y Mn-Bi.

Durante la molienda de estos sistemas, ha sido observado que el componente más duro (más frágil), al ser fragmentado, las partículas quedan atrapadas en el componente más suave (menos frágil). A partir de que la difusión es esencial para que se presente la aleación en todo tipo de sistemas, parece que la aleación entre el Si-Ge, no ocurrirá si se trata a muy bajas temperaturas por ejemplo a las temperaturas del nitrógeno líquido, Por lo que para este tipo de sistemas es necesario un incremento en la temperatura para que el aleado mecánico ocurra[24].

I.8.- ESTADO ACTUAL DE LAS NANOESTRUCTURAS 1D DE GaN Y BN

El reciente desarrollo de emisores de luz azul comerciales basados en nitruro de galio (GaN) ha impulsado a estos materiales en la corriente principal de interés. El GaN es bien conocido por sus excelentes propiedades optoelectrónicas con banda prohibida directa de 3.39 eV a temperatura ambiente, de alta movilidad, y una excelente estabilidad térmica [7, 38].

I.8.1.- Nitruro de Galio Nanoestructurado

Hasta ahora muchas estructuras de GaN como nanocables [39-43], nanobarras [14, 44-47], nanocintas [48] y tubos [49-53] han sido satisfactoriamente sintetizados. Muchos reportes mostraron que estas estructuras unidimensionales (1D) de GaN han sido sintetizados por diferentes métodos, como son: deposición química de vapor [54], deposición química de vapor metal-orgánica [55], haz molecular de epitaxia [56], epitaxia de halogenuros en fase-vapor [57], arco de descarga [58], pulverización catódica [59], procesos químicos de evaporación térmica [60], aguafuerte [61] y amonólisis [62-65]. Sin embargo, entre la mayoría de estos métodos, una atmosfera de NH_3 es obligatoria, lo que provoca contaminación del aire y residuos.

Bao y Co. [66], reportaron un método para la síntesis de nanobarras de GaN tipo wurtzita, el cual involucra 2 pasos: el primero, una síntesis hidrotermal de nano-barras ortorrómbicas de GaOOH a 180°C por 12 horas, y la segunda, una preparación de nano-barras GaN usando NaNH_2 y el preparado de nano-barras ortorrómbicas de GaOOH como reactivos en una autoclave de acero inoxidable a 600°C por 5 horas. La formación de las nano-barras de GaN involucra dos pasos: el primero, la descomposición de las nano-barras ortorrómbicas de GaOOH en nano-barras romboédricas de Ga_2O_3 ; después las nano-barras romboédricas de Ga_2O_3 transformadas en nano-barras de wurtzita de composición GaN, sin destruir la estructura 1D. Las medidas de las barras de GaN tipo wurtzita fueron obtenidas en el rango de 400-600 nm y con diámetros de aproximadamente 100 nm. La fotoluminiscencia (PL) de las nano-barras de GaN exhiben picos de emisión en la región azul, los cuales son posiblemente atribuidos a la existencia de defectos. La figura 1. 8 indica el patrón DRX del producto preparado. Todos los picos de reflexión pueden ser indexados como wurtzita GaN, que está de acuerdo con los datos estándar (JCPDS PDF No. 74-0243, $a = 3.195 \text{ \AA}$, $c = 5.182 \text{ \AA}$). No hay picos de impurezas como Ga_2O_3 y Ga detectados, revelando que el precursor ortorrómbico de GaOOH fue completamente convertido en wurtzita GaN bajo las condiciones experimentales.

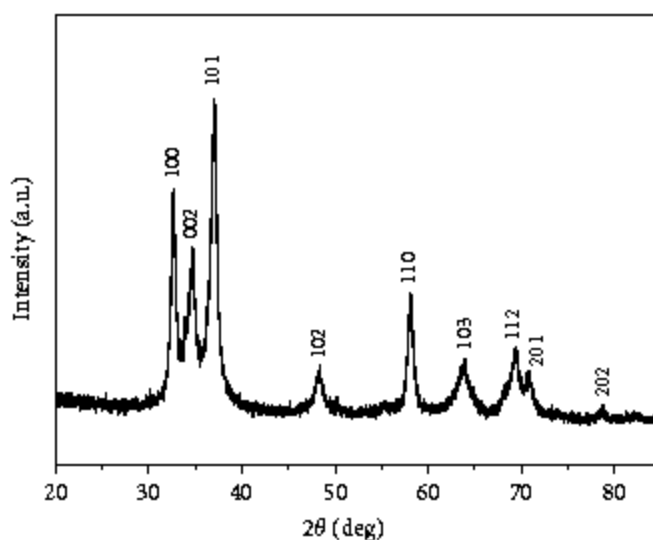


Figura 1.8 Patrón de DRX de los nano-rodillos preparados de GaN [66].

Cuando la reacción de temperatura fue menor a 300°C, la muestra obtenida seguía siendo una fase ortorrómbica de GaOOH. Si la temperatura de reacción ascendía a 500°C, el producto era romboédrico de Ga₂O₃ en lugar de ortorrómbico de GaOOH. Estudios exhaustivos sugieren que las diferentes reacciones de temperatura en el rango de 600-700°C llevan a un cambio obvio en la morfología de los productos de GaN tipo wurtzita. Cuando la temperatura fue moderada a 600°C, los productos fueron nano-barras de GaN, mientras que a los 700°C el producto se componía de nanopartículas. Todos los datos muestran que a 600°C es la temperatura de reacción óptima para preparar nano-barras de GaN tipo wurtzita.

Por otro lado, es bien sabido que las metodologías de síntesis que controlan el tamaño y la forma son de gran interés en las propiedades del material [67-74]. Por lo tanto, los compuestos con la misma composición, pero diferentes morfologías, exhiben diferencias notables en sus propiedades.

Las propiedades de los semiconductores de GaN son fuertemente dependientes de la forma, tamaño, y la dimensionalidad de las partículas. Bao y Co. [75] realizaron la síntesis de micro-rodillos de GaN. La cual involucra dos pasos: primero, una síntesis hidrotermal de micro-rodillos de GaOOH a 190°C durante 24 h, en segundo lugar, la preparación de micro-rodillos de GaN en un flujo de NH₃ a 850°C durante 90 min. Los micro-rodillos sintetizados de GaOOH y GaN se caracterizaron por FESEM, lo que sugiere que los motivos estructurales iniciales de GaOOH no se vieron afectados por el proceso de transformaciones químicas de alta temperatura. Se encontró que una velocidad de calentamiento más lenta (1 °C min⁻¹) es benéfica para mantener el esqueleto 1D de GaN, mientras que nanopartículas de GaN con microtubos menores se obtuvieron con una velocidad de calentamiento superior (10 °C min⁻¹). Se realizó espectroscopia Raman del producto preparado de GaN. La medición de la fotoluminiscencia revela que los micro-rodillos preparados de GaN tipo wurtzita mostraron una fuerte emisión azul-violeta.

Imágenes típicas de FE-SEM de los micro-rodillos preparados de GaN se muestran en la figura 1.9. Se puede observar que la muestra consta de micro-rodillos que tienen una longitud promedio de 5-8µm con una sección transversal prismática cercana a 700 nm. La observación cuidadosa de la imagen de alta magnificación indica que superficies rugosas de los micro-rodillos de GaN con nanopartículas densamente empaquetadas de tamaños

alrededor de 50-150 nm. Es interesante notar que los micro-rodillos preparados de GaOOH se convirtieron directamente en micro-rodillos de GaN tipo wurtzita sin destruir la estructura 1D del GaOOH.

Demostraron una ruta química conveniente para sintetizar nano-rodillos de GaN tipo wurtzita. En general se acepta que la nano o microestructuras 1D proporcionan un buen sistema para investigar la dependencia de transporte eléctrico y térmico o mecánico en la reducción de dimensionalidad y tamaño. Los micro-rodillos de GaN tienen aplicaciones potenciales tanto en interconexiones y unidades funcionales en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos, electroquímicos, y electromecánicos de dimensiones microescala.

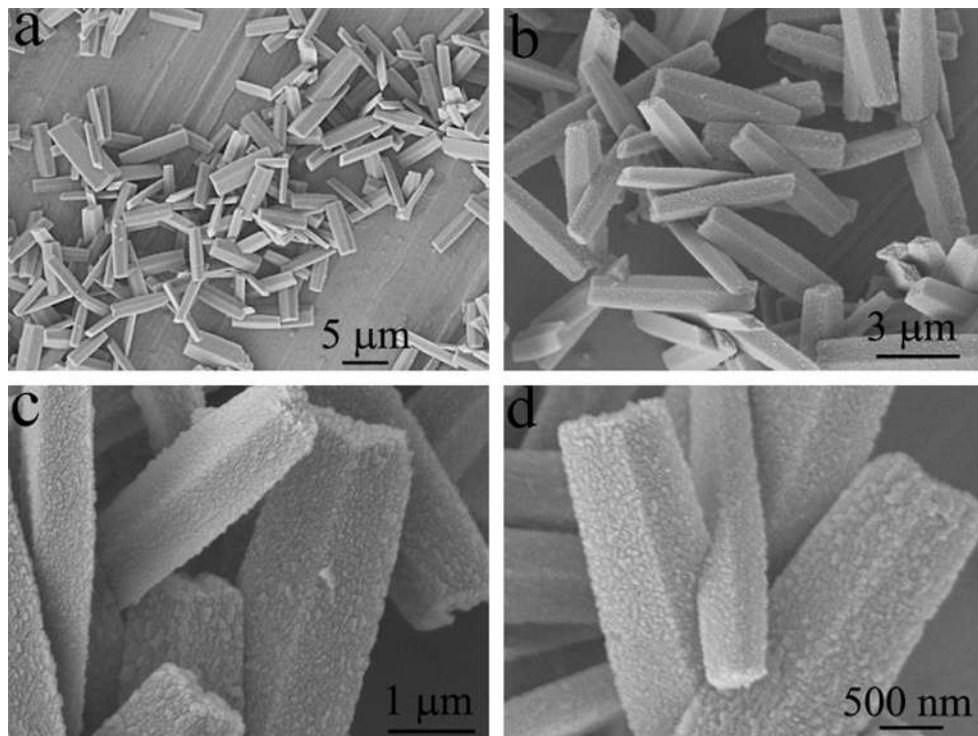


Figura 1.9 Imágenes FESEM de micro-rodillos sintetizados de GaN tipo wurtzita [75].

El nitruro de silicio (Si_3N_4) es un material muy atractivo debido a sus propiedades termomecánicas y estabilidad química, por lo tanto, las aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos son posibles para entornos de radiación y de alta temperatura [3]. Así, como el GaN y el ZnO, este material tiene una amplia banda prohibida de 5.3 eV, y es

posible la manipulación de sus propiedades a través del ajuste de la brecha de energía usando métodos de dopaje con impureza [76].

Por otra parte, las nanoestructuras de núcleo-coraza o nanoestructuras ramificadas pueden ampliar los campos de aplicación mediante el aumento de la complejidad estructural y la funcionalidad [77]. Park y Co. [4] demostraron el crecimiento de nanocables de α - Si_3N_4 con ramificación de GaN en un sustrato de Si (100) a través de deposición de vapor químico metalorgánico. Resultados de microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia de energía dispersa revelan que nanocables bien alineados de Si_3N_4 se cultivaron en un sustrato de Si (100), y las ramas de GaN se forman epitaxialmente en las paredes laterales de los nanocables de Si_3N_4 . El posible mecanismo de crecimiento de nanocables de Si_3N_4 se atribuyó al fenómeno de fusión procedente de la reacción de Ga-metal y sustratos de Si.

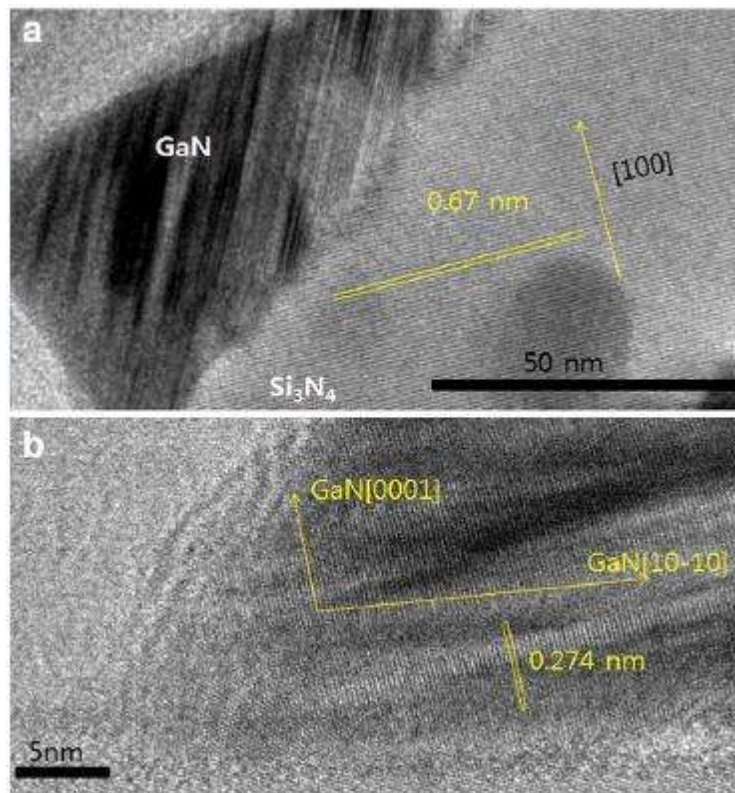


Figura 1.10 (a) Imágenes HRTEM de una sección transversal de nanocables de GaN/ Si_3N_4 y (b) regiones magnificadas de GaN. La línea punteada indica la interfase entre GaN y Si_3N_4 [4].

En la figura 1.10 (a) se muestra una imagen de HRTEM seleccionada de la ramificación típica de GaN de nanocables de Si_3N_4 . La distancia reticular de 0.67nm en la figura 1.10 (a) de acuerdo con el espaciamiento de los planos (100) del α - Si_3N_4 , donde $a= 0.78$ nm y $c= 0.56$ nm (JCPDS Tarjeta N ° 41-0360). Además, para investigar la relación epitaxial del crecimiento de GaN en las paredes laterales de los nanocables de Si_3N_4 , los detalles se miden como se muestra en la figura 1.10 (b). El espacio del borde de red de 0.274nm coincide correctamente con el espaciado de los planos (100) de la estructura hexagonal de GaN (JCPDS Tarjeta No.50-0792). No se observaron dislocaciones en su estudio que incluye muchos nanocables, indicando la deposición epitaxial de GaN en el nanocable anfitrión de Si_3N_4 . A partir de estos resultados, se puede concluir que el crecimiento epitaxial de GaN en la pared lateral del monocristal de Si_3N_4 se logra en el sustrato de Si.

Otra morfología muy interesante ha sido reportada por Bao y Co. [78] quienes obtuvieron coliflores tipo wurtzita de Ga_2O_3 mediante un proceso solvotérmico a 180 °C durante 36 h y por calcinación en un flujo de gas de NH_3 a 800°C durante 100 min que se convirtió además en coliflores de GaN. El Ga_2O_3 sintetizado y microesferas de GaN se caracterizaron utilizando FE-SEM, TEM, TGA y E. Raman. Las observaciones de FESEM y TEM sugieren que el producto de GaN conservó esencialmente la misma morfología topológica básica en contraste con la del precursor Ga_2O_3 . Los motivos estructurales iniciales del Ga_2O_3 no se vieron afectados por el proceso posterior de transformaciones químicas de alta temperatura. Las pruebas de TGA indican que el preparado de GaN tiene una excelente estabilidad térmica y propiedad antioxidante que hará que sea particularmente útil para aplicaciones de alta temperatura. Los resultados de Raman y PL indicaron que las coliflores de GaN preparadas tienen excelentes propiedades ópticas.

La figura 1.11 (a) muestra la imagen de FE-SEM del preparado de Ga_2O_3 , mostrando que el producto se parece al vegetal coliflor con un diámetro de aproximadamente 8 μm . La figura 1.11 (b) es la imagen ampliada observada por FESEM. Parece que el producto se compone de muchos pétalos. El espesor de los pétalos es de 3-5 nm, la longitud varía de 400 a 500 nm. La figura 1.11 (c) es una imagen representativa de TEM del preparado de Ga_2O_3 , indicando que el producto es una estructura sólida, de cerca de 8 μm de diámetro. La figura 2d muestra una imagen de HRTEM de la coliflor de Ga_2O_3 , revelando que las distancias interplanares medidas son de 0.248 y 0.29 nm, que

corresponden a los planos cristalinos (311) y (220) del Ga_2O_3 cúbico. Los puntos correspondientes SAED (Fig. 1.11 (d) recuadro) pueden ser indexados como los planos $(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{2}20)$ y (131) de Ga_2O_3 cúbico.

El reciente desarrollo de emisores comerciales de luz azul basados en GaN ha ganado una considerable atención. Sintetizaron coliflores de GaN que pueden emitir luz azul. En detalle, la preparación involucrada dos pasos: Primero, síntesis solvotermal de coliflores de Ga_2O_3 a 180°C durante 36 h; en segundo lugar, la preparación de las coliflores de GaN en el flujo de gas de NH_3 a 800°C durante 100 min. Los resultados experimentales indicaron que las coliflores preparadas de Ga_2O_3 se convirtieron directamente en coliflores de GaN tipo wurtzita sin destruir la estructura del Ga_2O_3 . Las coliflores de GaN tienen aplicación potencial en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos que emiten luz azul.

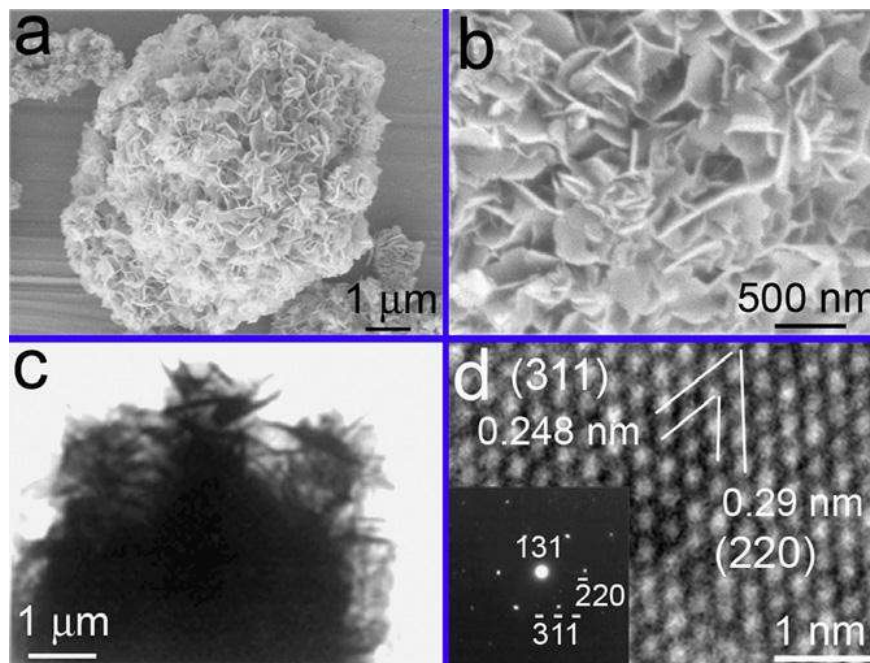


Figura 1.11 (a) y (b) imágenes FESEM, (c) Imagen TEM y (d) imagen HRTEM, la inserción es correspondiente imagen SAED del producto Ga_2O_3 [78].

Recientemente, el uso de las propiedades únicas semiconductoras y piezoeléctricas, de materiales de estructura tipo wurtzita, tal como GaN, ZnO [79], CdS [80] y ZnS [81], se han demostrado como grandes candidatos para nanogeneradores piezoeléctricos que transforman la energía mecánica en electricidad. Además, el material GaN recientemente

ha ganado mucha atención debido a la capacidad de promover la producción de hidrógeno mediante la división del agua [82].

Bao y Co. [83] reportaron la fabricación de microesferas de GaN a partir de microesferas de Ga₂O₃. El cloruro de galio en solución binaria de etanolamina-agua a 180 °C durante 12 h resulta en microesferas de γ -Ga₂O₃, que además se convirtieron en microesferas de GaN tipo wurtzita por calcinación en un flujo de NH₃ a 800 °C durante 1.5 h. Las microesferas sintetizadas de Ga₂O₃ y GaN se caracterizaron mediante DRX, FESEM y HRTEM. Los patrones de DRX indicaron que γ -Ga₂O₃ bien cristalino y GaN tipo wurtzita se forma en un proceso solvotermal y calcinación, respectivamente. Las imágenes de SEM indican la formación de Ga₂O₃ y microesferas de GaN, que se compone de nanoláminas y nanopartículas, respectivamente. Las observaciones también sugieren que los motivos estructurales iniciales de Ga₂O₃ no se vieron afectados por el proceso posterior de transformaciones químicas de alta temperatura. Los resultados indican que las microesferas de GaN preparadas tienen excelentes propiedades ópticas y estabilidad térmica. El producto se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y se encontró que era de fase cúbica γ -Ga₂O₃ (JCPDS PDF No.20-0426, a = 8,22 ° A), como se muestra en la figura 1.12.

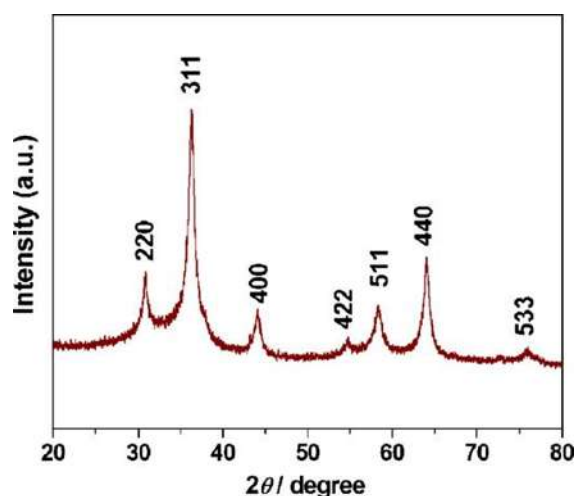


Figura 1.12 Patrón de DRX del preparado producto Ga₂O₃ [83].

De la observación de la imagen de baja magnificación de SEM (Fig. 1.13 (a)) y la imagen de MET (Fig. 1.13 (b)), es evidente que el producto consiste en partículas esféricas sólidas con un intervalo de tamaño de 1.5 a 2.5 μ m. La imagen de media magnificación muestra una

típica microesfera individual (figura. 5 (c)), lo que indica que la superficie de estas esferas se compone de muchas nanopartículas. La figura 1.13 (d) es una imagen representativa de MET de una microesfera individual de GaN lo que indica que la microesfera tiene una estructura sólida con un diámetro de 3 μm . La figura 1.13 (e) y (f) muestra imágenes de alta magnificación de FESEM y MET del producto de GaN que indica que la superficie de la microesfera es rugosa y consiste de nanopartículas irregulares con tamaños en el intervalo de 40-60 nm. Se encontró que una velocidad de calentamiento lento ($1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) era benéfico para mantener el esqueleto del GaN, por otra parte sólo se obtuvieron nanopartículas de GaN con una velocidad de calentamiento más rápido ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Es importante estudiar la síntesis de microesferas de GaN y explorar sus propiedades, ya que tal vez extienda las aplicaciones potenciales de los materiales de GaN tales como láser, LED, y celdas solares.

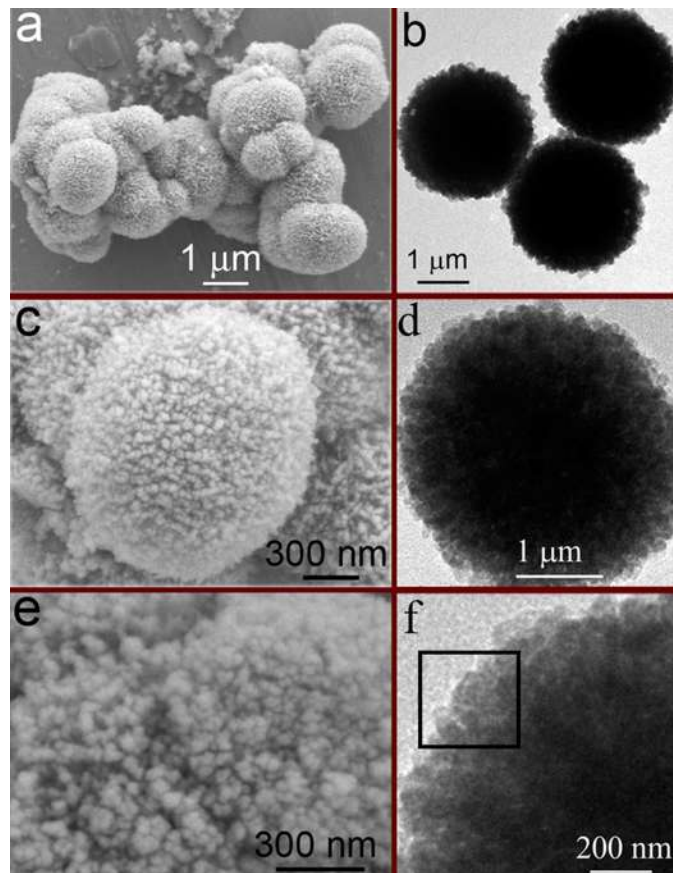


Figura 1.13 Imágenes de FESEM de (a) Bajo, (c) medio, (e) alto aumento de microesferas de GaN, imágenes de MET de (b) bajo, (d) medio, (f) alto aumento de microesferas de GaN [83].

Recientemente, el interés en NWs zigzag 1D ha aumentado constantemente debido a su atractiva morfología y la propiedad adicional geometría orientada sostenible dentro de bloques de construcción de nanodispositivos activos e integrados. Por otra parte, NWs zigzag también se pueden utilizar como resonadores mecánicos sensibles para detección de masa y dispositivos optoelectrónicos [8, 9, 84].

Saron y Hashim [85] sintetizaron nanocables (NWs) de GaN de alta calidad y NWs en forma de zigzag en un sustrato catalizador de Si (111) por deposición térmica de vapor químico (TCVD). Utilizaron como fuente de materiales metal de galio (Ga) y una solución acuosa de NH_3 . Donde el vapor de Ga reacciona directamente con NH_3 gaseoso bajo un flujo de nitrógeno controlado a 1050°C . Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) muestran que la morfología de GaN muestra varias densidades de NWs y NWs zigzag en función de la velocidad de flujo de gas, y el aumento del flujo de nitrógeno causó reducción de la densidad. Los NWs de GaN exhibieron claros análisis de DRX picos que corresponden a GaN con estructuras hexagonales de wurtzita. Los espectros de fotoluminiscencia mostraron que la banda de emisión ultravioleta de los NWs de GaN tiene una fuerte cercanía a la emisión de borde de banda (NBE) a 361-367 nm. Las emisiones de banda amarilla se observaron a velocidades de flujo bajas y altas debido a las vacancias de nitrógeno y Ga, respectivamente. El flujo moderado de N_2 dio lugar a una fuerte emisión NBE y una alta calidad óptica de los NWs. Ese estudio demuestra la posibilidad de síntesis de bajo costo de nanoestructuras de GaN sobre obleas de Si utilizando una solución acuosa de NH_3 .

Los espectros de DRX de los NWs de GaN crecidos sobre Si (111) a diferentes velocidades de flujo de N_2 y a 1050°C se muestran en la figura 1.14. Todas las muestras revelaron picos característicos de GaN (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), y (004) con una estructura hexagonal de wurtzita, lo que indica poli-cristalinidad [86]. Los picos de difracción observados son agudos, y ningún pico de difracción corresponde a fases adicionales. Este hallazgo confirma que los NWs de GaN obtenidos en el estudio realizado utilizando un método sencillo tenían mayor pureza y cristalinidad que otros NWs de GaN crecidos utilizando gas NH_3 [87-89].

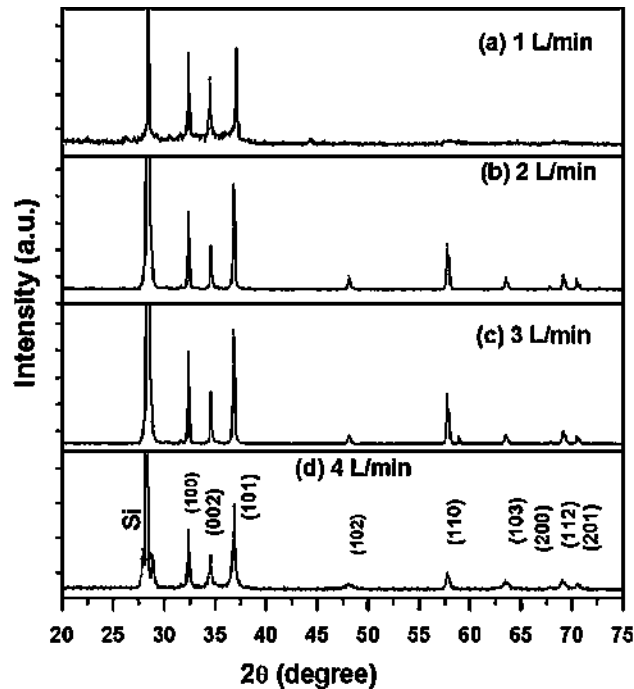


Figura 1.14 Patrón de DRX de los NWs y NWS zig-zag cultivadas en Si (111) sustratos con NH_3 acuoso bajo diferentes velocidades de flujo de N_2 (a) 1 L/min, (b) 2 L/min, (c) 3 L/min y (d) 4 L/min a 1050°C [85].

La ampliación de los picos (100), (002), y (101) de las muestras fue debido al pequeño tamaño de cristal. A partir de las mediciones de rayos X, la anchura total a valores de media máxima (FWHM) del plano (002) para NWs de GaN crecidos a diferente velocidad de flujo de 1 a 4 L/min son $0,23^\circ$, $0,245^\circ$, $0,267^\circ$ y $0,289^\circ$, respectivamente. Los valores de FWHM aumentaron gradualmente con el aumento de velocidad de flujo, lo que apunta a una reducción en los tamaños cristalinos promedio de los NWs de GaN.

La presencia de una solución acuosa de NH_3 y la velocidad del flujo de nitrógeno influyeron significativamente en el crecimiento, estructura y propiedades ópticas de los NWs. Las densidades de los NWs y NWs zigzag disminuyeron con el aumento de la velocidad del flujo. El aumento de la velocidad del flujo ocasiono variaciones en la relación N/Ga y la forma de los NWs. Los espectros Raman de los NWs de GaN y NWs zigzag demostró un desplazamiento hacia el rojo en el pico de E_2 (alta) en comparación con los materiales perfectos a granel. Este cambio puede ser el resultado del aumento de esfuerzos de tensión en los NWs de GaN ocasionados por el desequilibrio de Si u otros defectos. El espectro de PL exhibió una fuerte emisión de borde de banda (BE) en 3.4 eV y una amplia banda amarilla (YB) alrededor de 2.24 eV , que corresponden a la luminiscencia amarilla.

Los resultados obtenidos proponen el uso eficaz de solución acuosa de NH_3 para crecer una nanoestructura de GaN con la estructura adecuada y excelentes propiedades ópticas.

Así mismo, el óxido de galio β ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) es un material prometedor para sensores que pueden resistir altas temperaturas, alta presión y ambientes corrosivos en centrales eléctricas avanzadas de combustibles fósiles. La síntesis de nanoestructuras 1D de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, que son de interés particular, para molienda de bolas de GaN seguido por un recocido bajo un flujo de nitrógeno es atractiva debido al equipo relativamente barato y el procedimiento simple pero el largo tiempo de molienda es un obstáculo para el uso generalizado de este método.

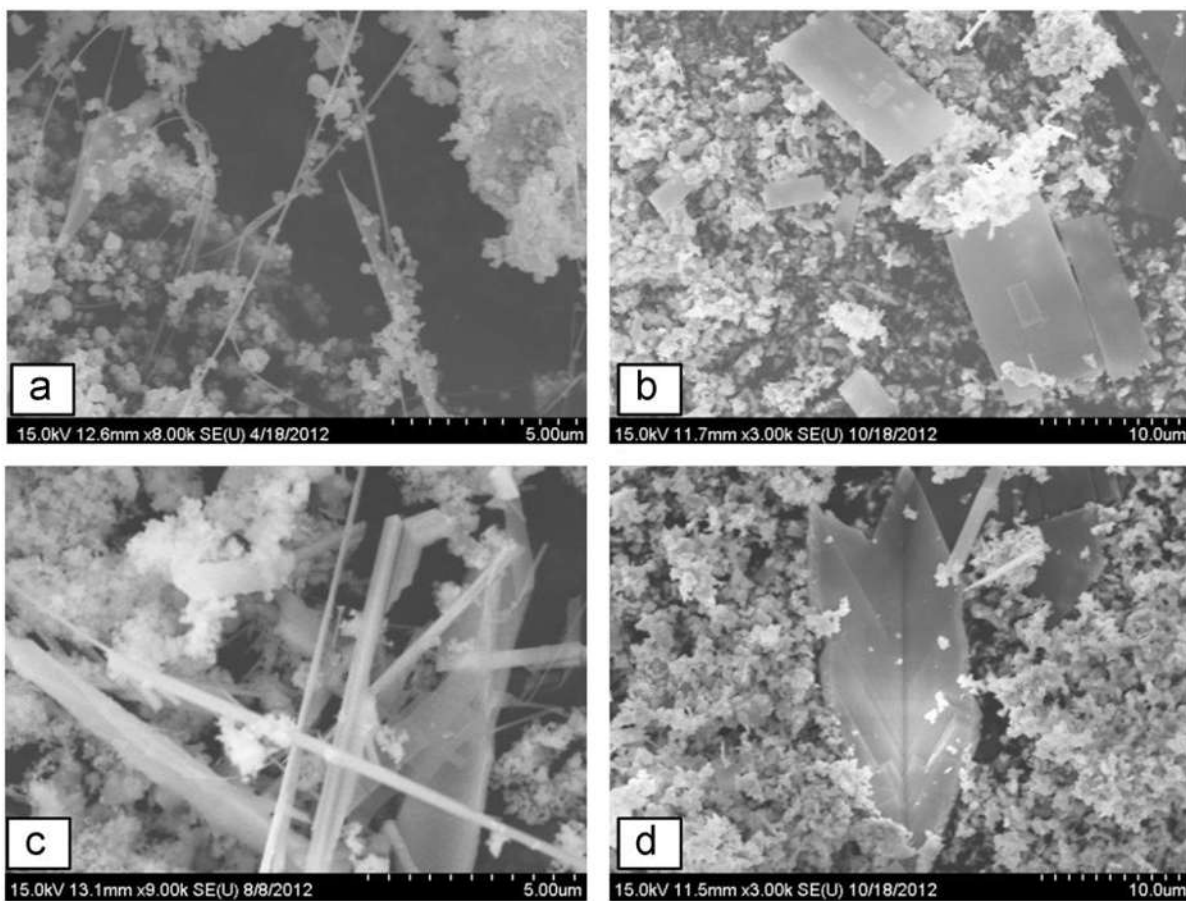


Figura 1.15 Microfotografías de MEB de los productos de reacción obtenidos por molienda de polvo de GaN recocido en un horno tubular: (a) nanocintas, (b) nanoláminas, (c) nanorodillos y (d) estructuras tipo hoja [90].

Swamy y Co. [90] utilizaron molienda mecánica de alta energía de GaN en un molino de bolas planetario por el reducido tiempo de molienda en la fabricación de nanoestructuras 1D de Ga₂O₃. Se estudió el efecto de los parámetros de molienda en la morfología de los polvos de GaN así como la morfología y la composición química de las estructuras obtenidas.

Cuando se utilizó nitrógeno de alta pureza como gas portador, no se obtuvieron nanoestructuras. El uso de nitrógeno de ultra alta pureza (O₂<1ppb) cambió drásticamente los resultados. La figura 1.15 muestra microfotografías de MEB de los productos obtenidos tras el recocido de polvo de GaN molido por bolas en un ambiente de nitrógeno de ultra alta pureza. Rodillos, cinturones, láminas y estructuras tipo hojas se pueden observar en una matriz de polvo. Los rodillos y los cinturones son de varias micras de longitud y 10-300 nm de diámetro / anchura.

La molienda de alta energía empleada redujo el tamaño de partícula de polvos de GaN al rango submicrónico haciendo el polvo más uniforme. El uso de molienda de alta energía acorta drásticamente el tiempo de molienda comparado con la molienda de bolas convencional.

I.8.2.- Nitruro de Boro Nanoestructurado

El boro es un material muy importante en la ingeniería nuclear debido a su excelente capacidad de absorción de neutrones térmicos (la absorción de neutrones térmicos sección transversal de boro es 760b, $b=10^{-24}$ cm²). También es importante en la ingeniería espacial debido a sus propiedades materiales superiores. El boro cristalino es uno de los materiales más duros conocidos, con una dureza Vickers (Hv) de 50 GPa, ligeramente inferior a la del diamante (Hv 110 GPa) [91]. La densidad de boro es relativamente baja (2.5 g cm⁻³), mientras que su punto de fusión es muy alto (2000°C). Además, los nanotubos de nitruro de boro (BNNTs), que son compuestos tubulares estructurados de boro y nitrógeno, poseen características químicamente inertes, térmicamente conductivos y mecánicamente más fiables que el compuesto estructurado de BN hexagonal general. Por lo tanto, es muy probable que BNNTs se utilizaran en protección eficiente de neutrones y materiales estructurales en ingeniería nuclear o espacial.

Los BNNTs fueron sintetizados primero usando una descarga de plasma libre de carbono entre un ánodo de tungsteno hueco cargado de polvo de BN y un electrodo de cobre [92]. Varios métodos han sido desarrollados para la síntesis de BNNTs incluyendo la ablación por láser o fusión [93-95], deposición de vapor químico (CVD) [96-98] , y molienda de bolas seguido por recocido [99-103]. Todos estos métodos son básicamente idénticos o similares a los utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono (CNT). La síntesis y características de los BNNTs han sido cada vez más exploradas debido a su estabilidad química superior y propiedades de conductividad térmica competitivas en comparación con CNTs, mientras que sus propiedades eléctricas son algo diferentes de CNTs [104].

Se conoce que los BNNTs son químicamente estables a temperaturas tan altas como 800°C a diferencia de CNT que son fácilmente oxidados a 400°C [105]. La estimación teórica también muestra que BNNTs tienen conductividades térmicas comparables a, o mayor que, las de CNT [106].

De los métodos de síntesis mencionados anteriormente, la combinación de molienda de bolas con recocido es especialmente atractiva, ya que implica un equipo relativamente barato y procedimientos sencillos. Sin embargo, el largo tiempo de molienda reportado (de 4-40h) [107, 108] es un obstáculo para el uso generalizado de este método.

Kim y Co. [109], investigaron la síntesis y el crecimiento de nanotubos de nitruro de boro (BNNTs) basados en molienda de bolas de polvo de boro cristalino seguido por tratamiento térmico. Las impurezas de Fe producidas durante la molienda actúan como un catalizador para la generación de BNNTs durante el recocido bajo una atmósfera de nitrógeno. Se observó deformación estructural de boro cristalino para el polvo molido de boro basado en espectros de difracción de rayos X y en imágenes de microscopía electrónica. No ocurrieron reacciones químicas de boro con nitrógeno durante la molienda, y los BNNTs se sintetizaron sólo durante el recocido. Los BNNTs producidos son básicamente cilíndricos de pared múltiple o tipo bambú mezclados en grupos de nanotubos. Los diámetros de los BNNTs están en el rango de 50-150 nm, y la longitud de las paredes fue de 30-100 nm con un hueco en promedio de 0.3 nm. Se observó que el BN se sintetizó a partir de boro amorfo como revestimiento sobre la superficie de las partículas de Fe. Además, los tipos de nanotubos crecidos podrían ser determinados por las formas iniciales

de las agrupaciones de BN sobre una partícula de catalizador de Fe, que son nanocápsulas o nanocilindros abiertos. Los rendimientos de los BNNTs fueron fuertemente dependientes de la estructura amorfa de las partículas de boro en lugar de las partículas de boro residuales cristalinas en las muestras molidas.

La síntesis de BN se supone que es más dependiente de las condiciones de molienda más que en las condiciones de recocido, es decir, el estado estructural de polvo de boro puede ser importante para sus reacciones químicas con nitrógeno. Las estructuras, composiciones y los rendimientos de los BNNTs fueron analizados por medio de diversas herramientas analíticas y se propusieron modelos para la síntesis y crecimiento de los BNNTs.

La figura 1.16 muestra imágenes de varias formas tubulares tomadas de polvos molidos por 12 h y recocidos 6 h. La síntesis de BNNTs puede ser confirmada claramente a partir de estas imágenes junto con los espectros de difracción de rayos X y cuantificaciones de EDX. De acuerdo con la figura 1.16 (a), la forma externa de la mayoría de los BNNTs parece ser cilíndrica. Sin embargo, los BNNTs tipo bambú mostrado en la figura 1.16 (b) y (c) podrían ser numerosos y mezclados con los otros. Algunas de las puntas extremas de los nanotubos están abiertos, aunque muchos están cerrados por una partícula o por el propio tubo. Los diámetros exteriores de los nanotubos están en el intervalo de 50-150 nm. Las longitudes de los tubos pueden variar desde sub-micrómetros a varios micrómetros.

Cada nanocámara en los nanotubos tipo bambú es varias decenas de nanómetros de largo, mientras que su anchura es aproximadamente 40 nm en el cuerpo y cerca de 35 nm en los nodos, como se muestra en la figura 1.16 (b). Las imágenes de TEM en la figura 1.16 (b) y (c) muestran un nodo típico de los nanotubos, y la estructura de las capas de BN. Los BNNTs son multipared con un espesor de 10-30 nm, mientras que el espacio entre las paredes es aprox. 0.3 nm, es decir, hay normalmente 30-100 nanoparedes. Es notable que los diámetros de la pared son fuertemente dependientes del tamaño de la partícula sembrada, como puede verse en la figura 1.16 (b), que es relativamente más estrecha en diámetro que las otras. Más interesante aún, la figura 1.16 (b) muestra dos diferentes crecimientos de nanoparedes, es decir, generaciones de tubo tipo bambú y cilíndricos.

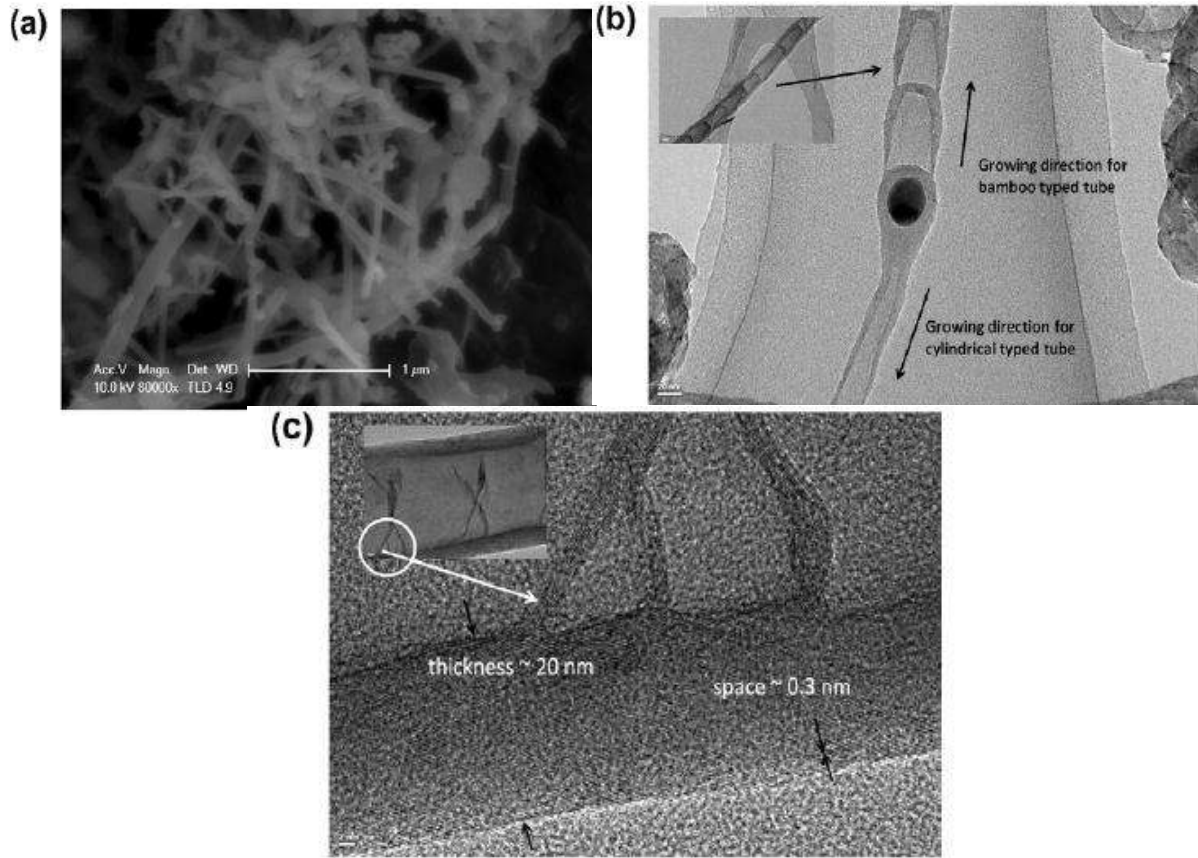


Figura 1.16 Nanotubos de nitruro de boro producidos a partir de polvo molido utilizando contenedores y medios de molienda de acero inoxidable: (a) Imagen de MEB mostrando la forma típica de los nanotubos de nitruro de boro; (b) Imagen de TEM de nanotubos de nitruro de boro tipo bambú y cilíndricos y (c) Imagen de TEM de la estructura de otros tipos de nanotubos de nitruro de boro [109].

Las propiedades físicas de los materiales dependen de su microestructura y, por lo tanto, su conocimiento también es importante para controlar el rendimiento del material. Ghosh y Co. [110], evaluaron a partir de los datos de difracción de Rayos X de nitruro de boro (BN) en polvo molido en un molino de bolas de alta energía vibracional para diferentes longitudes de tiempo (2-120 h) los parámetros microestructurales como tamaño de cristal, deformación en la red, fallas de apilamiento y densidad de dislocaciones, utilizando diferentes enfoques basados en modelos como el análisis de Scherrer, método de amplitud integral, la técnica Williamson-Hall y la técnica modificada de Rietveld. Del análisis del ensanchamiento de la línea de difracción de los patrones sucesivos de BN con diferentes tiempos de molienda, se observó que la ampliación global de la línea era una causa operativa para la reducción de tamaño de cristal en tiempo de molienda inferior (aprox. 5

h), mientras que las deformaciones en la red fueron la causa destacada del ensanchamiento de la línea a mayores tiempos de molienda (> 19 h).

Para el tiempo intermedio de molienda (7-19 h), tanto el tamaño de cristal y la deformación en la red influyen en el perfil de ampliación aunque su relativa contribución varía con el tiempo de molienda. Información microestructural mostró que después de un largo tiempo de molienda (> 19 h) el BN se convierte en una mezcla nanocristalina y amorfa de BN. La acumulación de defectos causa esta transición de cristalina a amorfa. Se ha encontrado que el maclado (β') y fallo de deformación (α) han contribuido significativamente a sintetizar polvo de BN mediante la técnica de molienda de bolas de alta energía. El estudio actual considera sólo tres moliendas de bolas de polvo de BN (0, 2 y 3 h) para el cálculo de los fallos porque las fallas efectúan reflexiones (1 0 1, 1 0 2, 0 3 1) que desaparecen con el tiempo de molienda (> 3 h). El tamaño y morfología de partícula de los polvos de BN antes y después de la molienda de bolas también se observaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).

Por otra parte, Li y Co. [111] realizaron la síntesis de nanotubos de BN mediante molienda de bolas de alta energía de B_2O_3 en una atmósfera de gas N_2 durante 100 h y luego recocido en un horno tubular a $1200^\circ C$ durante 6 horas bajo un flujo de gas amoníaco para crecer BNNTs. La figura 1.17 es la imagen de TEM y el patrón correspondiente SAED del producto. El patrón SAED identifica que el producto es de estructura hexagonal de BN, de acuerdo con el análisis DRX. La imagen de TEM revela que el diámetro exterior de los nanotubos de BN es entre 20-200 nm. La morfología de los nanotubos se puede dividir en dos tipos diferentes. Uno de ellos son nanotubos con un diámetro mayor (mayor que 80 nm), que son de tipo bambú y tiene defectos tales como cierres de pared internas o estructuras internas de casquete, la otra son nanotubos con diámetro pequeño (menos de 50 nm), que parecían nanotubos cilíndricos, se pueden observar a estos aumentos que no hay cierres internos evidentes de pared o estructuras internas de casquete. Otros investigadores [112, 113] también observaron este fenómeno.

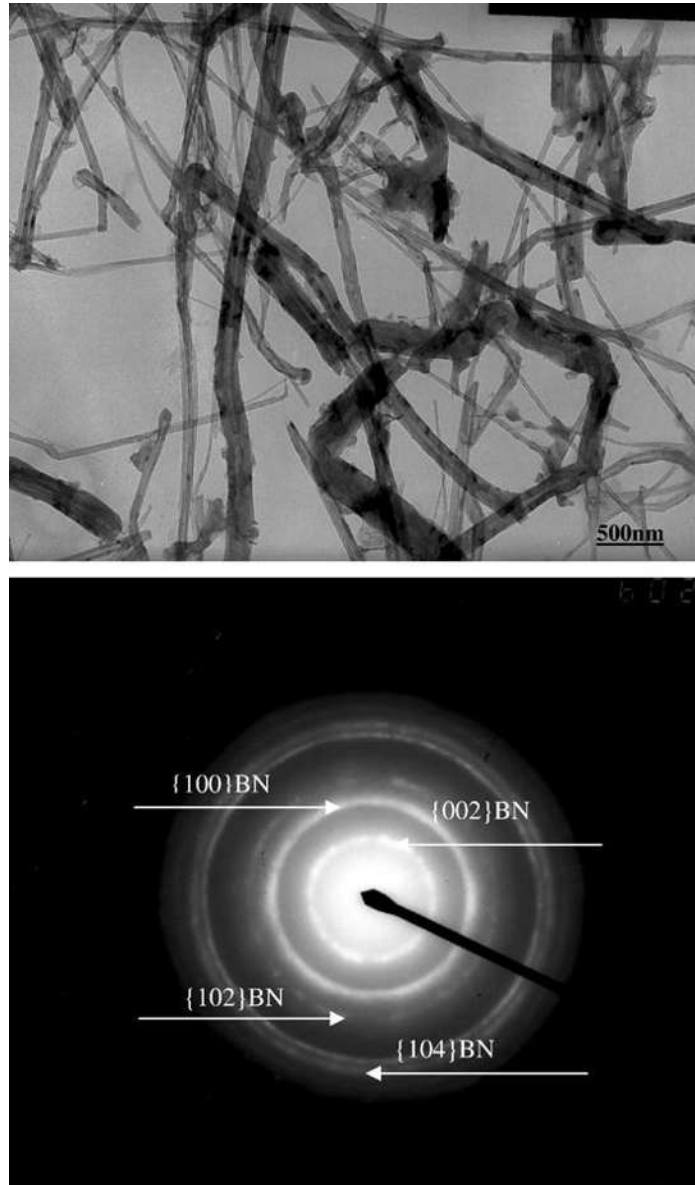


Figura 1.17 Imagen de MET y patrón SAED correspondiente del producto [111] .

La Figura 1.18 (a) y (b) muestra imágenes de HRTEM al mayor aumento de los nanotubos de BN de tipo bambú y cilíndrica como de forma. Se observaron claramente nudos de bambú en los nanotubos de tipo bambú como con diferentes nudos, como se muestra en la figura 1.18 (a). Mientras que para los nanotubos de BN formas cilíndricas de tamaños más pequeños, en las que no se observó cierre de la pared interna al menor aumento, nudo de bambú también se puede encontrar, como se muestra por una flecha en la figura 1.18 (b).

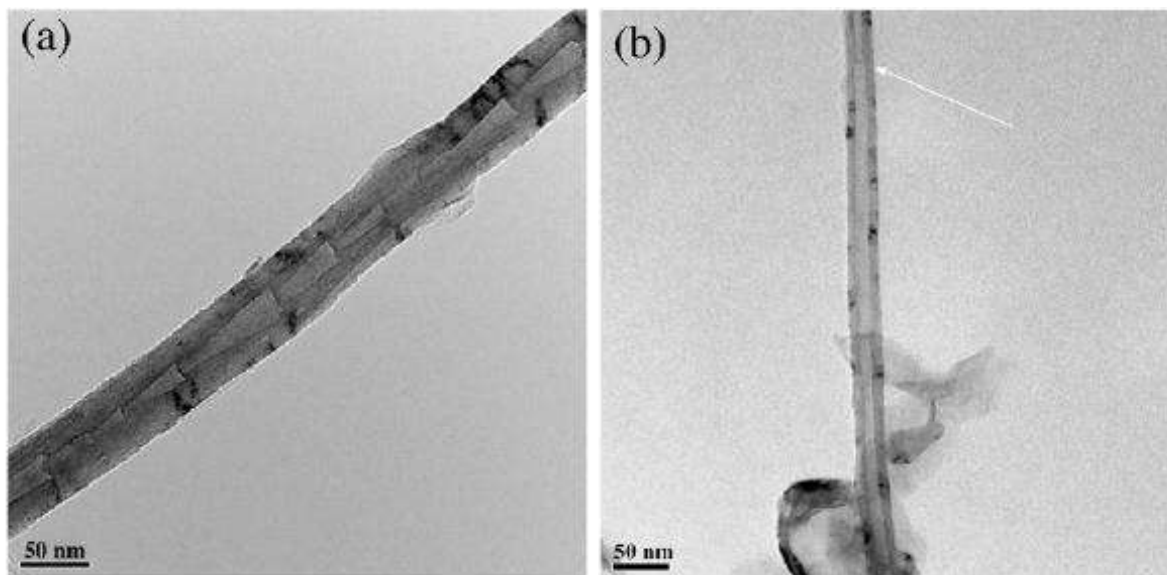


Figura 1.18 Imagen de alta resolución de TEM de un nanotubo de BN, (a) tipo bambú, (b) forma cilíndrica [111].

La diferencia entre las dos tipos de estructuras reside en la longitud de los nodos. Nodos de bambú más cortos y nudos distintos eran los personajes principales de los nanotubos de BN de tipo bambú como con diámetros más grandes, mientras que los nodos de bambú de mayor longitud y de diámetro pequeño (generalmente menos de 50 nm) fueron los protagonistas de los nanotubos cilíndricos de BN, por lo que la longitud de nodos de bambú era generalmente varios cientos de nanómetros o incluso varios micrómetros y no se puede observar fácilmente. Por lo tanto, parecía una forma cilíndrica en un campo finito de visión.

Nanotubos de BN tipo Bambú y cilíndricos fueron sintetizados a partir de óxido de boro por el método de molienda de bolas de alta energía y recocido. El diámetro de los nanotubos es de entre 20 y 200 nm y la longitud es de hasta varios micrómetros. Los nodos más cortos de bambú con nudos distintos se observaron para los nanotubos de bambú con diámetros más grandes, y los nudos fueron encontrados ocasionalmente en los nanotubos cilíndricos con diámetros más pequeños. Al, Si fueron encontrados para ser el material catalizador responsable de la formación de los nanotubos de BN, además de Fe, Ni y Cr.

Así mismo, Rosas y Co. [114], presentaron un método experimental para obtener nanotubos de BN de paredes múltiples usando molienda de alta energía. El método está basado en el uso de la técnica de aleación mecánica con polvos de boro elemental y gas nitrógeno mezclados en una autoclave a temperatura ambiente. Una de las principales

ventajas de este enfoque es el uso de polvos de boro elemental y gas nitrógeno mezclados en el dispositivo de aleación mecánica. No es necesario un recocido adicional para la obtención de nanotubos de múltiples paredes.

La figura 1.19 muestra los patrones de difracción de rayos x obtenidos del polvo de boro elemental y también de los polvos de aleación mecánica. La Figura 1.19 (a) ilustra la naturaleza cristalina de las muestras de boro elemental, y la figura 1b el patrón de rayos x obtenido de los polvos de aleación mecánica. Los picos intensos en este patrón corresponden al compuesto BN. Este patrón muestra la evidencia experimental de la formación de h-BN usando la técnica de aleación mecánica con las formas elementales de boro y nitrógeno. El patrón de difracción ilustrado en la figura 1.19 (b) también sugiere una apreciable reducción del tamaño de grano a la escala nano-métrica.

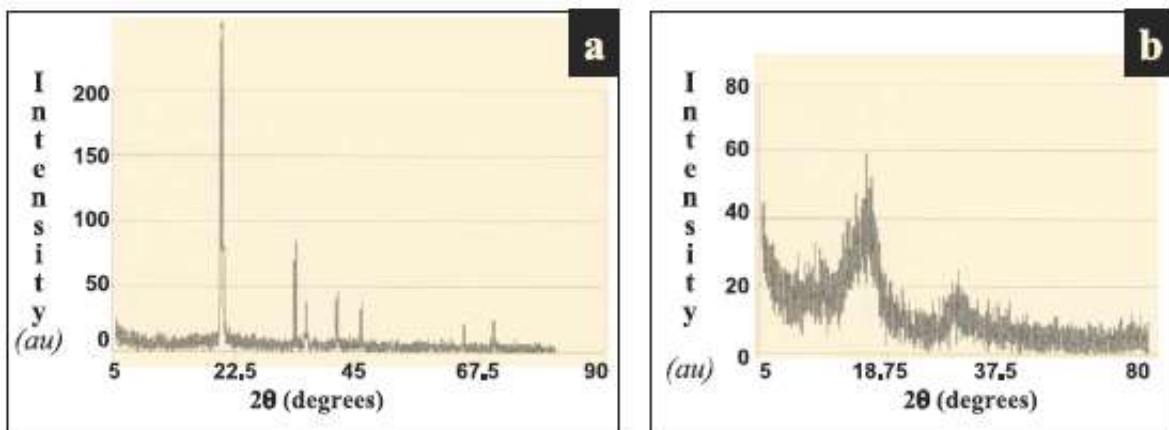


Figura 1.19 (a) Patrón de difracción de rayos X de muestras de boro elemental y (b) polvos aleados mecánicamente [114].

La figura 1.20 muestra una imagen de alta resolución (HRTEM) de las paredes múltiples de los nanotubos de BN. En la región marcada como (A), los nanotubos llenan completamente el espacio interior, incluso obteniendo una región de nanobarras. Sin embargo, en el área (B), las paredes múltiples de nanotubos tienen un claro espacio vacío en la región interna del nanotubo. Es interesante indicar que el mecanismo de deformación, que genera el espacio vacío, está relacionado con la introducción de dislocaciones en la perfecta estructura del cristal, la cual produce un comportamiento creciente para el espacio interno formado por las capas de BN. Como es ilustrado en la región rodeada en esta figura. Esos

efectos han sido bien estudiados para el caso de los nanotubos de MoS_2 , donde la evidencia demuestra que la influencia de la deformación produce la curvatura y que la expansión induce cambios en el radio del nanotubo [115].

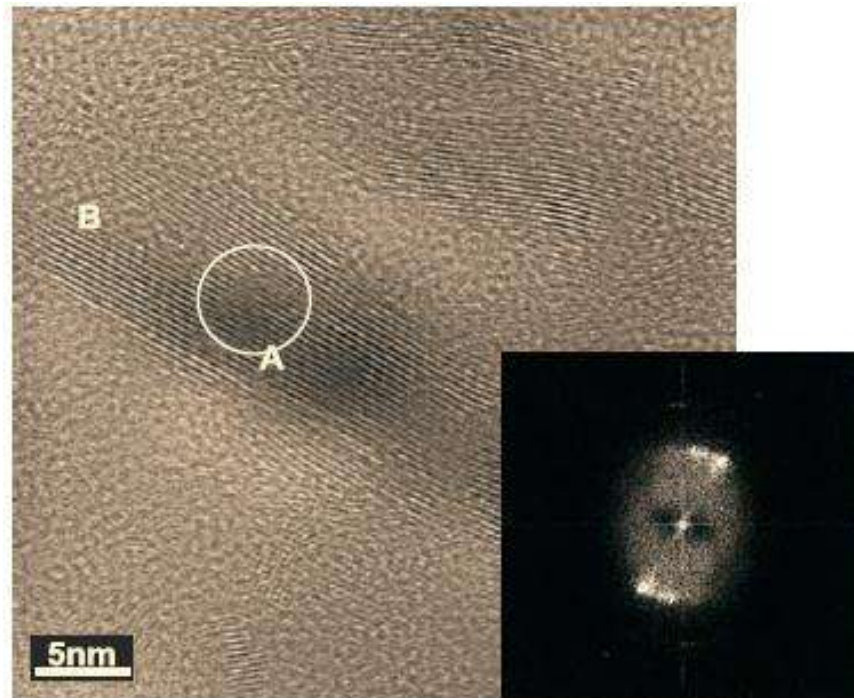


Figura 1.20 Micrografía de alta resolución de MET de nanotubos de pared múltiple de BN, con zonas completamente llenas (A) y nanotubos vacíos en el centro (B). El mecanismo de deformación en la región circular que afecta la conformación general de los nanotubos puede observarse también [114].

Por otro lado Ayala-Sistos y Co. [116], utilizaron la técnica de aleado mecánico para producir nano-rodillos de BN basados en polvo elemental de boro y mezclados con gas nitrógeno en un contenedor a temperatura ambiente. Para explorar los posibles incrementos en la cantidad de los nano-rodillos obtenidos, se utilizaron diferentes contenedores (acero inoxidable y carburo de tungsteno). También se probaron adiciones de diferentes elementos a la mezcla inicial, tales como el Si y Fe.

La presencia de hierro y el incremento en silicio parecen tener un efecto apreciable en la producción de nanobarras. La figura 1.21 (a) muestra nanobarras típicas de aproximadamente 11 nm en ancho y 100 nm de largo. La figura 1.21 (b) muestra la

transformada rápida de Fourier (FFT) obtenida de una región de la figura 1.21 (a), la distancia interplanar fue del orden de 0.333 nm, la cual corresponde a los planos [002] en la estructura de h-BN. El espectro EDS ilustrado en la figura 1.21 (c) muestra características químicas similares a los espectros mencionados.

Las muestras observadas siempre mostraban un incremento en las producciones de nanotubos y nanobarras cuando la cantidad de silicio se incrementa y cantidades similares de Fe eran usadas en la mezcla de aleación. La mejor calidad y el incremento en el número de nanobarras fue obtenido usando los contenedores de carburo de tungsteno. Las pequeñas cantidades de hierro en la mezcla de aleación obtenida con los contenedores de acero inoxidable dan lugar a una presencia de nanotubos y nanobarras. Sin embargo, incrementando la cantidad de Fe (2% peso) con pequeños incrementos de silicio en la mezcla y usando los contenedores de carburo de tungsteno se incrementa el número de nanobarras en el compuesto de aleación mecánica. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos por Chen et al. [117], que sugiere la acción de Fe como catalizador en la formación de nanotubos. En otras investigaciones [118] también se ha mostrado que la presencia de partículas metálicas en la mezcla tiende a incrementar el número de los nanotubos obtenidos. Los resultados indican que las adiciones de Fe y Si mejoran la producción de nano-rodillos y se reduce la presencia de oxígeno en estos materiales.

Saito y Maida [119] prepararon nanotubos de BN pasando por descarga de arco entre electrodos de ZrB_2 en una atmósfera de nitrógeno. También se han preparado nanotubos de BN por reducción carbotérmica de óxido de boro amorfo y carburo de boro en presencia de nitrógeno entre 1100 y 1450°C [120]. Algunos otros métodos emplean métodos químicos que involucran catalizadores adecuados. Así, Tang y Co. [121] han informado de la forma tubular de BN por calentamiento de una mezcla de boro y óxido de hierro en presencia de atmósfera de amoníaco a 1300°C durante unas pocas horas.

En otra reacción química reportado por Deepak y Co.[122] se sintetizaron nanotubos de BN mediante el calentamiento de una mezcla de ácido bórico con carbono activado, nanotubos de carbono de pared múltiple utilizando partículas catalíticas de hierro en presencia de amoníaco.

El método de ablación por láser también ha resultado ser un medio eficaz para la síntesis de nanotubos de BN [123, 124] y su morfología depende en gran medida del

catalizador utilizado. Golberg y Co. [125] han sintetizado cuerdas de nanotubos de BN de paredes múltiples llevando a cabo la reacción de una mezcla de óxido de boro y nanotubos de carbono de paredes múltiples a 1500 °C en una atmósfera de nitrógeno en presencia de catalizador MoO₃.

Chen y Co. [126, 127] y Fengqui y Co. [128] han informado del crecimiento de nanotubos de BN por molienda de bolas de boro elemental (B) en atmósfera de amoníaco y polvo de BN en atmósfera de Ar o N₂ seguido de recocido isotérmico a las muestras molidas a aproximadamente 1100-1300 °C en atmósfera de N₂ durante pocas horas (h). En el trabajo presentado por Gerald y Co. [129] en polvo elemental de B hexagonal fue molido primero por hasta 168 h en un contenedor sellado de carburo de tungsteno (WC) lleno con gas NH₃ a 300 kPa a temperatura ambiente. Las muestras molidas fueron recocidas a 1200 °C en la presencia de flujo de N₂ en un horno tubular por 4-16 h para observar el crecimiento de los nanotubos de BN. Este proceso parece ser muy prometedor para el crecimiento de nanotubos de BN a gran escala y es popularmente conocido como proceso mecanotérmico.

Singhal [130], sintetizó nanotubos de pared múltiple de nitruro de boro (BN) que tienen estructura cilíndrica empleando el procedimiento mecano-térmico. En este proceso, polvo de nitruro de boro hexagonal (hBN) fue primeramente molido durante 50-100 h utilizando un molino de bolas de alta energía y las muestras molidas fueron recocidas en una atmósfera de N₂ durante aproximadamente 10 h en el intervalo de temperatura de 950-1300 °C. Para estudiar el efecto del tiempo de molienda de bolas en la cristalización de hBN, las muestras se caracterizaron por DRX después de la molienda de bolas por 4, 10, 40, 75 y 100 h. Se puso de manifiesto que la muestra molidas por 40 h no produjo ningún cambio significativo en el grado de cristalización. Sin embargo, la muestra producida con 100 h de molienda mostró un cambio considerable en el grado de cristalización de BN. Los patrones de difracción de rayos X del polvo puro de hBN y los producidos después de 40 y 100 h de molienda se muestran en la figura 1.22 De esta figura es evidente que el polvo de BN producido después de 100 h de molienda tenía una estructura muy desordenada (casi amorfo). La morfología de los cristales de BN se mantuvo sin cambios (tipo de aguja) en las muestras BN producidas por debajo de 100 h de molienda, sin embargo, el tamaño de

los cristales fue reducido a nanoescala entre 75 y 100 h de molienda por bolas como se observó por caracterización SEM.

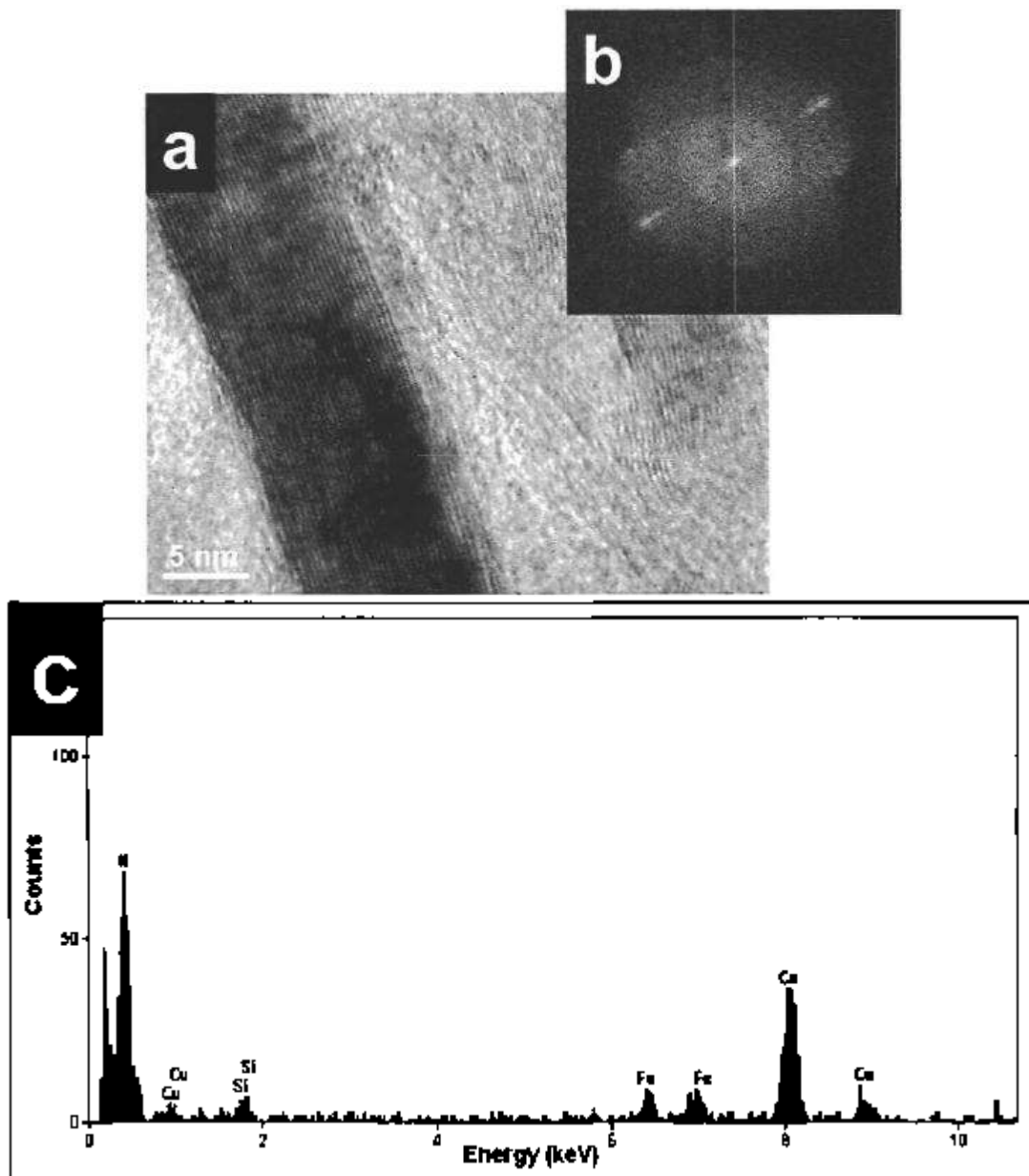


Figura 1.21 a) Imagen de alta resolución de MET de un nano-rodillo típico de aproximadamente 11 nm de ancho y 100 nm de longitud. b) Espectro de polvo obtenido de la imagen digitalizada de la figura 1.20 (a). c) Espectro composicional de RX [116].

El tamaño de los cristales se redujo a 150-200 nm a 75 h de molienda de bolas y 70-100 nm a 100 h de molienda con bolas. La Figura 1.23 muestra una micrografía MEB de polvo de

BN molido a 100 h y este polvo se utilizó posteriormente para el crecimiento de los nanotubos de BN.

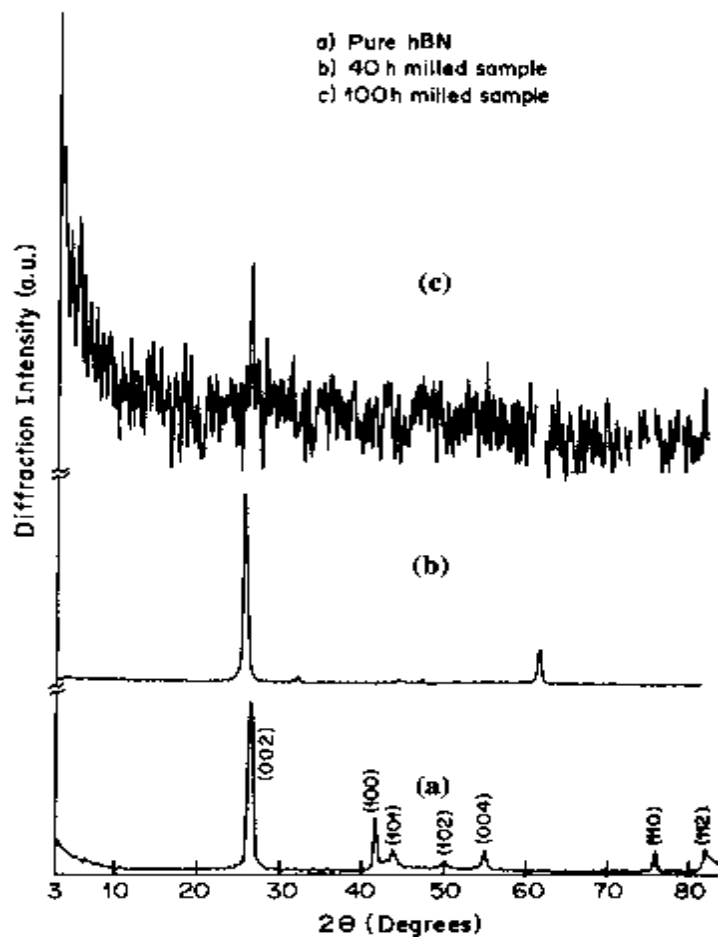


Figura 1.22 Patrón de difracción de rayos X de (a) polvo puro de hBN (b) después de 40 h de molienda y (c) después de 100 h de molienda [130].

Los nanotubos de BN se hicieron crecer a partir de polvo molido de BN por 100 h posteriormente recocidos a temperatura 950-1300 °C en presencia de atmósfera de N₂ durante 10 h. La figura 1.24 (a) - (c) muestra los patrones de difracción de rayos X de los nanotubos de BN crecidas a partir de las muestras de BN molidas 100h y recocidas a tres temperaturas diferentes, estas son 950, 1200 y 1300 °C en N₂. Las muestras molidas recocidas a una temperatura menor de 950 °C mostraron poco crecimiento de nanotubos de BN como se observa en la figura 1.24 (a). Este patrón de rayos X también muestra los picos de WC junto con los picos de hBN.

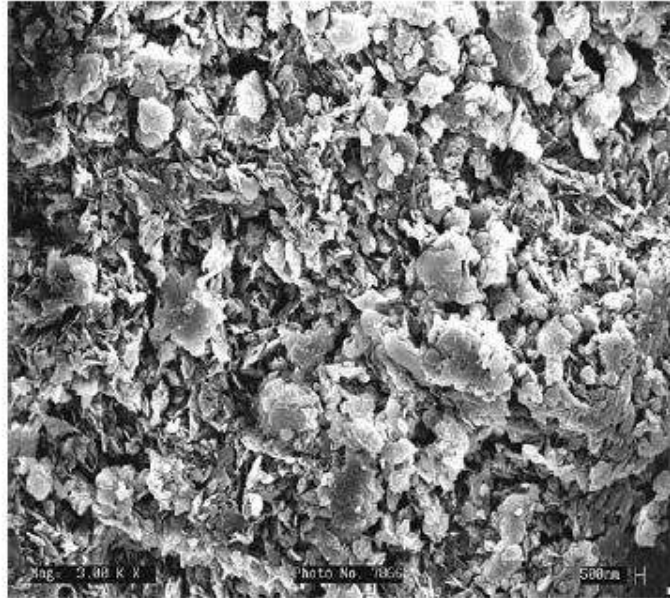


Figura 1.23 Micrografía de MEB de polvo de hBN producido con 100 h de molienda [130].

Esta contaminación podría ser debido a la abrasión de WC de la superficie del contenedor y las bolas de WC durante la operación de molienda. También puede verse que la pequeña cantidad de W_2B_5 también se observó en esta muestra. Es claro por la figura 1.24 (b) y (c), donde las muestras fueron recocidas a 1200 y 1300 °C que un rendimiento relativamente alto de los nanotubos de BN (en comparación con las muestras recocidas a 950 °C) se produjo como se pone de manifiesto a partir de la intensidad del pico del plano (002) de hBN. Se observó también que hay picos bien definidos de metal de W en estos dos casos, lo que indica que el WC se ha transformado en W metálico.

La alta energía (durante la molienda) impacta deformación severa sobre las partículas y crear superficies frescas, nuevas superficies, así como una alta densidad de dislocaciones y otros defectos estructurales. Tal alta densidad de defectos puede acelerar el proceso de difusión. El BN nanocristalino producido al final de la molienda sirve como semilla para el crecimiento de nanotubos durante el proceso siguiente de recocido. Durante este proceso la reacción de nitruración procede más allá y completa con la formación de los nanotubos de BN en presencia de gas N_2 .

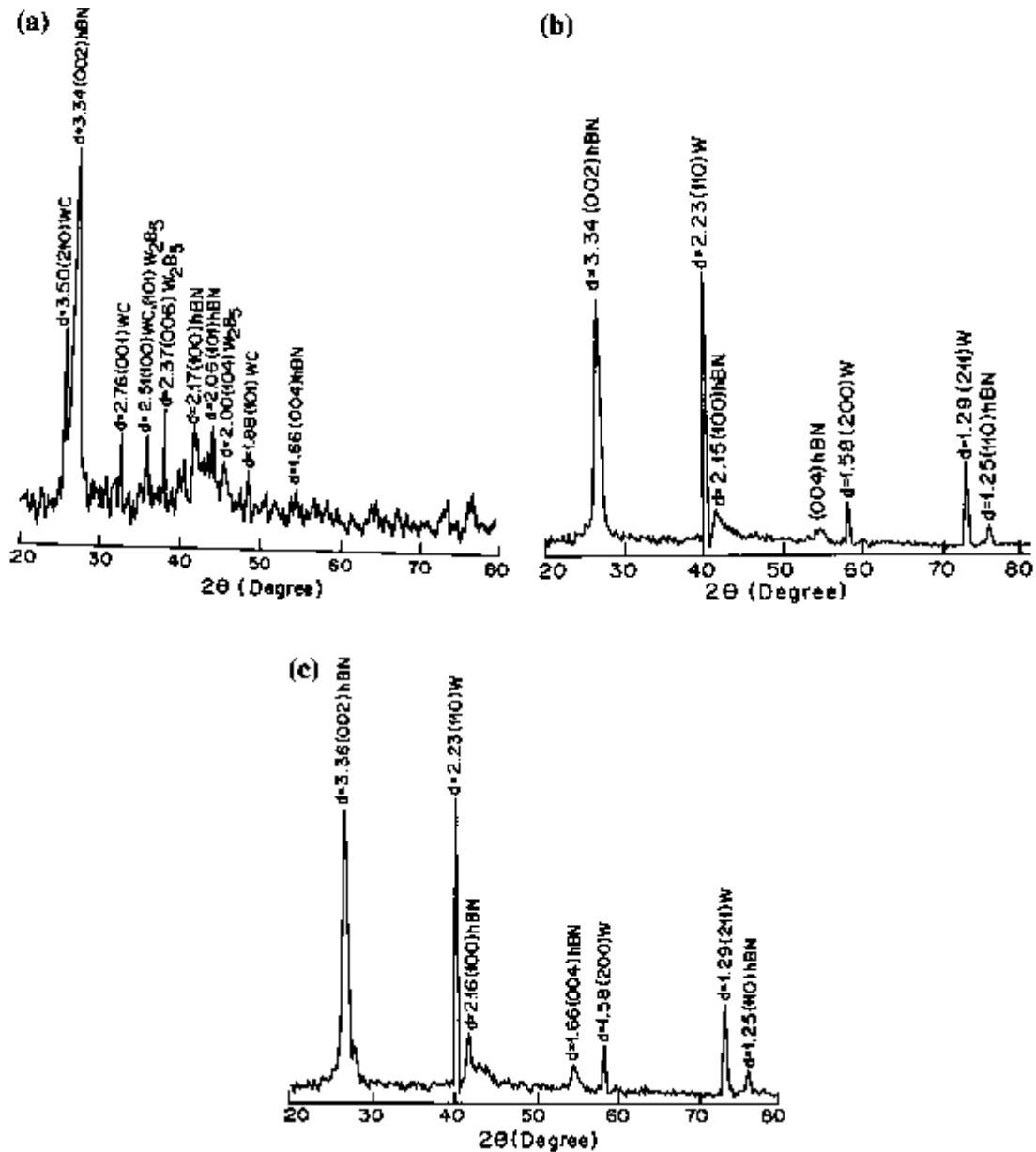


Figura 1.24 DRX de nanotubos de BN producidos con 100 h de molienda seguido por un recocido isotérmico en una atmósfera de N_2 a (a) 950 °C (b) 1200 °C y (c) 1300 °C (los valores d están dados en Å) [130].

Se ha encontrado que la molienda de polvo de hBN o de B se llevó a cabo normalmente en presencia de una atmósfera inerte, por ejemplo, NH_3 , N_2 , Ar, etc., para evitar la oxidación. En este trabajo se utilizó amoníaco líquido como medio de molienda debido a que cuando la molienda se lleva a cabo utilizando uno de dos medios (NH_3 líquido o gas NH_3) conduce a la formación de un precursor (fases nanométricas desordenadas de BN o polvo desordenado de B mezclado con nanopartículas WC) del que los nanotubos de BN

crecieron durante el recocido posterior. Durante el proceso de recocido, el NH_3 se descompone en gases N y H_2 (que son más reactivos que el gas N_2) a temperaturas superiores a 458 K [129], y el gas liberado N reacciona con el polvo molido de B para formar nanotubos de BN . La velocidad de la reacción de nitruración de B con N es relativamente menor a 1000°C y con el aumento del tiempo de recocido y la temperatura de crecimiento de nanotubos de BN aumenta también debido al aumento del grado de nitruración y la velocidad de reacción.

Se observó que las partículas de metal W de tamaño nanométrico de las paredes del recipiente de WC sometido a abrasión promueven el crecimiento de nanotubos de BN y por lo tanto este W actúa como un catalizador durante el proceso de recocido. La producción de los nanotubos depende de la temperatura de recocido, la cantidad de nanofase de BN amorfo y hasta cierto punto el material del catalizador.

La longitud del nanotubo de BN tiene un profundo efecto en la temperatura de recocido, como es evidente que a mayor temperatura de recocido de 1300°C la longitud del nanotubo se encontró que era más largo de hasta $1\ \mu\text{m}$ en comparación con la temperatura de recocido más baja (950°C) donde la longitud se encontró que era aproximadamente 50-150 nm.

En la presentación del estado actual anterior se observan diferentes artículos del tratamiento de nitruros mediante molienda mecánica y otros métodos de procesamiento, de donde se derivan las características estructurales de los productos obtenidos los cuales permitirán durante la discusión de estos resultados realizar una comparación con las características físicas de las entidades producidas.

CAPITULO II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de esta investigación se presenta en el diagrama de la figura 2.1 en donde se expresan los pasos principales que posteriormente se describen con mayor detenimiento.

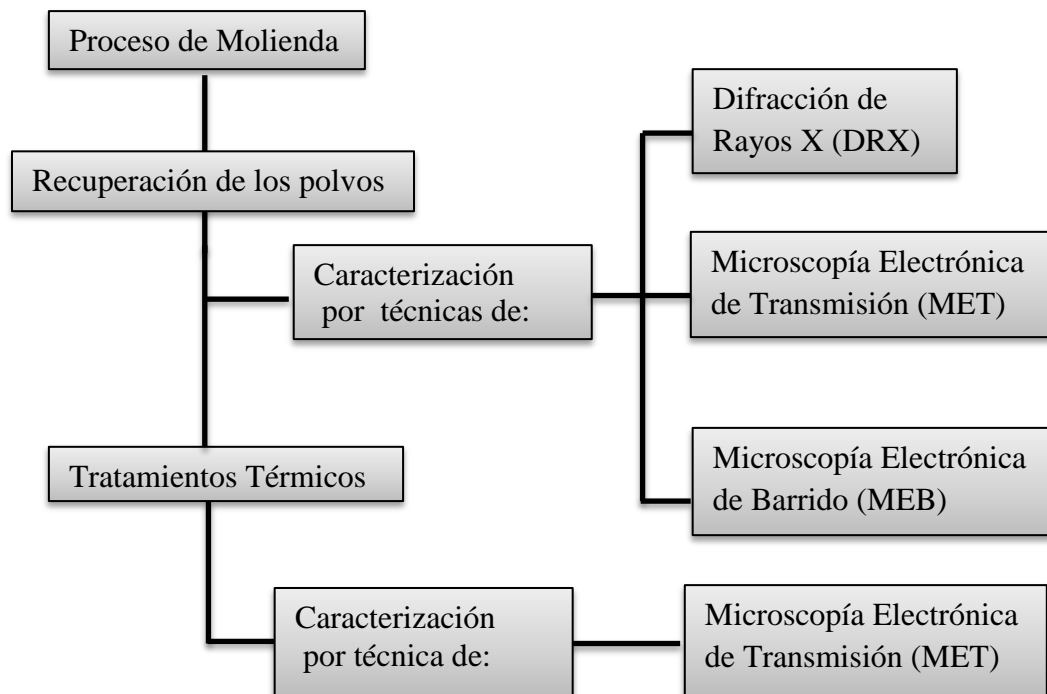


Figura 2.1.- Diagrama general de la metodología experimental.

A continuación se describe la metodología utilizada durante el desarrollo experimental del presente trabajo.

II.1.- PROCESO DE MOLIENDA

Para llevar a cabo esta investigación se emplearon dos nitruros de la marca Aldrich (GaN de pureza 99.99%, BN de pureza 99%) en forma de polvo, utilizando en todas las muestras 3 gramos de material durante la molienda. Los pesos fueron obtenidos utilizando una balanza analítica de una precisión de 0.001 g.

El único parámetro de molienda que se varió es la composición utilizando diferentes proporciones de ambos nitruros como se muestra en la tabla II.1. Una vez establecidas las mezclas composicionales de los polvos, éstos se sometieron a molienda mecánica en un molino de bolas de alta energía SPEX 8000M (figura 2.2). Los medios de molienda empleados fueron viales de acero endurecido y bolas de ½” de diámetro cada una, del mismo material con un peso de 8.40 gramos (figura 2.3). Este molino es de tipo vibratorio en donde el vial se coloca en un brazo cuyo movimiento es vibratorio y en forma de ocho.

Tabla II.1: Nomenclatura y composiciones utilizadas para la molienda mecánica

Muestra	Composición
A1	GaN + 10% peso BN
A2	GaN + 20% peso BN
A3	GaN + 30% peso BN
B1	BN+ 10% peso GaN
B2	BN+ 20% peso GaN
B3	BN+ 30% peso GaN



Figura 2.2 Molino de bolas SPEX 8000M

La relación peso de bolas a peso de muestra se mantuvo constante en todos los experimentos cuyo valor se determina a continuación:

$$\frac{\text{Peso de Bolas (g)}}{\text{Peso de muestra (g)}} = \frac{2 \times 8.40 \text{g}}{3 \text{g}} = 5.6 \quad (2.1)$$

Se llevó a cabo la molienda por un tiempo de 25 horas para todas las muestras. Una vez terminada se caracterizaron los productos molidos ya que la molienda mecánica puede tener diversos efectos sobre los polvos tales como reducción de tamaño de cristal e incremento en la densidad de defectos estructurales, además de una posible contaminación debido a los medios de molienda.



Figura 2.3 Vial y bolas de acero endurecido

Recuperación de los polvos

Una vez terminada la molienda se procedió a realizar la recuperación de los polvos, recogiendo estos del contenedor en donde fueron sometidos al proceso de molienda durante 25 horas para realizar su posterior caracterización. Proceso durante el cual no se presentó pérdida o ganancia de material que pudiera sugerir una contaminación significativa después de la molienda.

II.2.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Una vez que se llevó a cabo la molienda mecánica de los polvos se realizó un tratamiento térmico de recocido con el objetivo de hacer crecer las nanoestructuras de los materiales utilizados, así como observar sus dimensiones y características estructurales. El tratamiento térmico se realizó introduciendo el polvo en un contenedor de alúmina y éste en un horno de alta temperatura Thermolyne 46100 equipado con flujo de Argón para tener una atmósfera controlada durante el crecimiento de las nanoestructuras, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C , hasta una temperatura de 1200°C , variando los tiempos de permanencia de entre 10-40 minutos, dejando enfriar el polvo dentro del horno.

II.3.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por esta técnica de caracterización fueron analizados los polvos para determinar la composición química y la estructura de los mismos después de su tiempo de molienda, además de su observación para posibles cambios estructurales, reducción del tamaño del cristal y determinar si hubo alguna contaminación de los polvos durante el proceso de molienda.

Se utilizó un difractómetro de la marca SIEMENS D5000 (figura 2.4), que trabaja con una radiación $K\alpha$ de Cu y una longitud de onda de 1.5406\AA . Las muestras fueron colocadas en un portamuestras de aluminio y corridas en un rango angular de 20 hasta 90° empleando un tiempo de 10 segundos por paso para obtener una mejor colección de datos durante el análisis, ya que el tamaño de cristal de los polvos se encuentra en el rango nanométrico y las intensidades de los picos se deprimen.



Figura 2.4.- Difractómetro de Rayos X Siemens D5000.

II.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Por esta técnica de caracterización fueron analizados los polvos para determinar su morfología y análisis químico una vez realizada la molienda.

En la figura 2.5 se muestra el microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL 6400, el cual tiene un filamento de emisión termoiónica que se mantiene bajo una operación de 15 KeV. Este microscopio cuenta con un detector de EDS para efectuar un análisis químico puntual cuya sensibilidad es de alrededor de 1000 ppm.



Figura 2.5.- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6400.

II.5.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Para la preparación de la muestra a observar en el microscopio de transmisión fue necesario seguir un procedimiento sencillo pero meticuloso que consiste, en preparar una suspensión de partículas de tamaños suficientemente pequeños para que posteriormente queden adheridos a la superficie del carbón de la rejilla de cobre.

El polvo de la muestra, en cantidad de 7 a 10 miligramos, se colocó en un contenedor de plástico perfectamente limpio para evitar cualquier tipo de contaminación, el cual se llenó casi en su totalidad con alcohol etílico absoluto. La capacidad del contenedor es de alrededor de 2 mililitros.

A continuación los contenedores fueron colocados en una tina de ultrasonido marca ELMA con capacidad de 1 litro, de manera que el agua de la tina cubra la mitad del líquido contenido. En este instrumento se mantuvo la agitación de los polvos suspendidos durante 20 minutos, con la finalidad de obtener una buena dispersión de partículas.

Una vez retirados los contenedores de la tina de ultrasonido, se dejaron reposar por cinco minutos para que las partículas más grandes vayan al fondo y así obtener una muestra más homogénea de tamaños pequeños.

Por otra parte, mediante el uso de pinzas adecuadas, se sujeta la rejilla con sumo cuidado para no dañar el recubrimiento de carbono, puesto que en él se depositaron las partículas dispersas en el alcohol, y se colocó en una superficie limpia, plana y estable. De preferencia debe hacerse en una atmósfera lo más libre de polvo y seca posible.

Contando con la rejilla lista en la pinza perfectamente segura, utilizamos un capilar para tomar una gota de la suspensión del alcohol y el polvo, procurando fuera de la parte más cercana a la superficie y depositándola sobre la rejilla, sin dejar que la boca del capilar haga contacto con la misma. Se deja que la gota seque por sí sola, es decir, que el alcohol de la suspensión se evapore para que las partículas que estén suspendidas en él, queden depositadas en la superficie de la rejilla. En caso de ser necesario se dejó caer otra gota de la suspensión para una mayor cantidad de muestra, dejando el tiempo necesario entre una gota y otra para que seque y no quede la rejilla húmeda a la hora de ser almacenada. Una vez que la rejilla está perfectamente seca, se coloca en un porta rejillas para evitar que se maltrate o se contamine.

Posteriormente la muestra fue dispuesta en el portamuestras del microscopio de transmisión para su admisión a la columna del mismo y su consecuente observación por las técnicas especializadas.

A través de esta técnica se llevó a cabo la exploración de los polvos del nitruro sometidos al proceso de molienda y tratamientos térmicos, para conocer las características de las nanoestructuras obtenidas como forma, composición, tamaño, relación de aspecto, etc. Se observaron las muestras depositadas en las rejillas de cobre y así se determinó la presencia de algunos tipos de nanoestructuras. También se utilizaron las técnicas de nanoanálisis químico tales como: EDS y HAADF (para contraste por número atómico).

En la figura 2.6 se muestra el microscopio empleado, marca Phillips modelo Tecnai F20 que opera a un voltaje de 200 KeV provisto de un filamento de emisión de campo, cuya resolución nominal es de 0.21nm. En el caso de los polvos molidos se empleó la técnica de alta resolución (HRTEM) para analizar los planos cristalográficos y saber si corresponden a los de las fases presentes. Para los polvos producto de la reacción se emplearon las técnicas de campo claro para la morfología de los polvos y análisis químico.

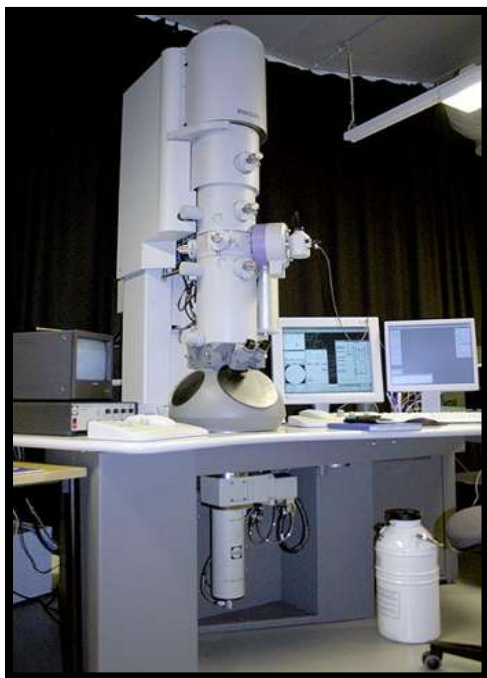


Figura 2.6.- Microscopio Electrónico de Transmisión Phillips Tecnai F20.

Análisis y medición de las imágenes obtenidas mediante programas especializados

Para el análisis y la medición de las imágenes obtenidas por la técnica de alta resolución fue utilizado el programa Digital Micrograph, que es una herramienta que permite manipular fácilmente y con detalle las micrografías obtenidas a través de microscopía. En este caso se utilizaron para hacer la medición de las distancias interplanares o interatómicas, mediante la obtención de la transformada rápida de Fourier, la cual permite lograr un perfil de intensidades y frecuencias promedio del enrejado obteniendo así una medición confiable por el uso de las herramientas estándar de este programa. Cabe mencionar que para cada análisis de una muestra, fueron obtenidas un número suficiente de imágenes.

CAPITULO III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se mencionan los resultados obtenidos tanto de la molienda mecánica realizada a las composiciones basadas en BN mas adiciones de GaN, como para las composiciones inversas GaN + BN, también se muestran los resultados obtenidos del calentamiento de los polvos en ambos tipos de composiciones, los resultados para las muestras de molienda presentan el siguiente orden: Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y de Trasmisión (MEB, MET), mientras que para las muestras tratadas térmicamente, únicamente MET fue realizado en ambos tipos de composiciones.

III.1.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

III.1.1.- Muestras de BN + GaN

Para lograr los objetivos del presente trabajo, una primera etapa consistió en la molienda mecánica de los nitruros de Boro y Galio, utilizando las relaciones porcentuales en peso indicadas en la tabla 2.1. A continuación se describen los resultados experimentales determinados mediante DRX, utilizando las tarjetas (JCPDS Tarjeta No.50-0792) del GaN y (JCPDS Tarjeta No.85-1068) del BN. La figura 3.1, corresponde a los polvos cuya composición fue BN+10% peso GaN previo a la molienda mecánica, en donde se pueden identificar las estructuras hexagonales de ambos nitruros, cuyos parámetros de red son: $a=2.51\text{Å}$ y $c=6.69\text{Å}$, grupo espacial = P-6 (174) para el BN, mientras que los parámetros $a=3.18907\text{Å}$ y $b=5.1855\text{Å}$, grupo espacial= P63mc (186), corresponden al GaN.

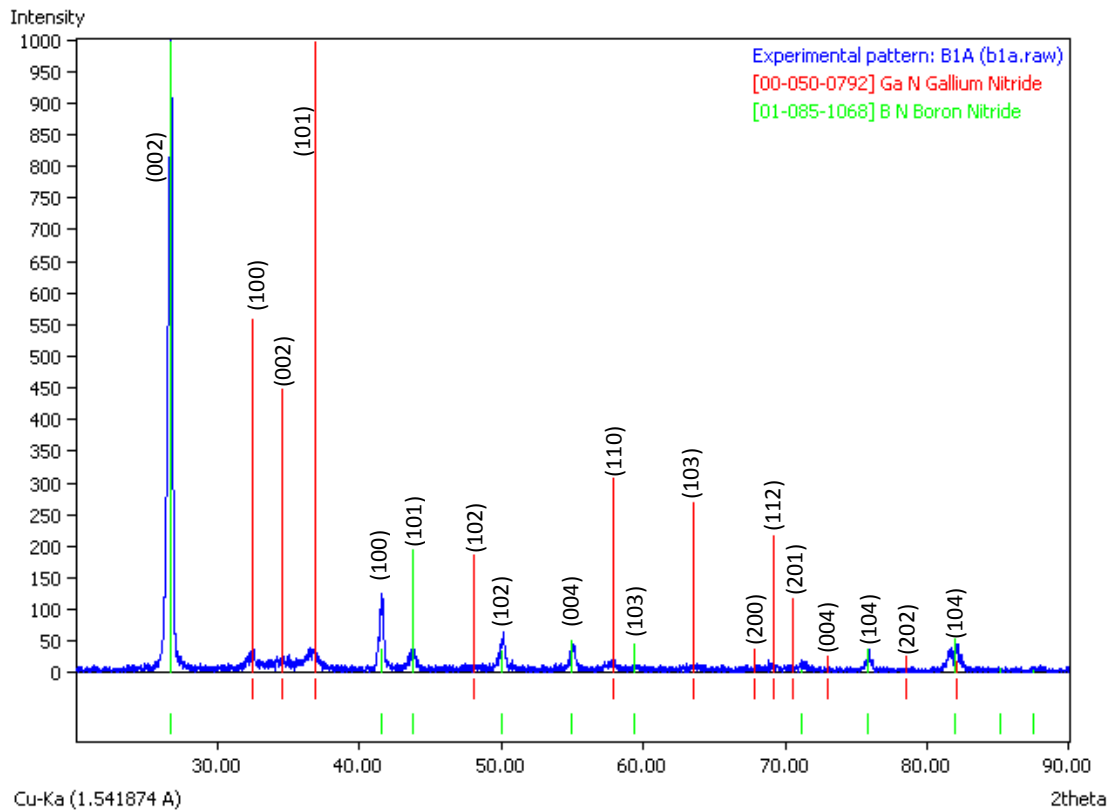


Figura 3.1 Patrón de DRX de la muestra de composición BN+10% peso GaN.

Una vez sometidos los polvos al proceso de molienda por 25 horas, los picos de difracción de ambas fases se ensanchan como señal del efecto de la molienda en la reducción del tamaño de cristal y el incremento en los esfuerzos internos, todo esto puede ser observado a través de la figura 3.2. Es importante hacer notar de esta figura, el particular ensanchamiento que presentan los planos del tipo (002), que de acuerdo con los factores de intensidad de los picos de difracción debía comportarse más estrecho, esto es, a medida que el ángulo de difracción es más pequeño los picos en el patrón de difracción presentan intensidades mayores y semi-anchos menores, en este caso particular el pico (002) presenta un semi-ancho fuera de esta regla esto en comparación a los demás picos de difracción que se presentan con un semi-ancho menor.

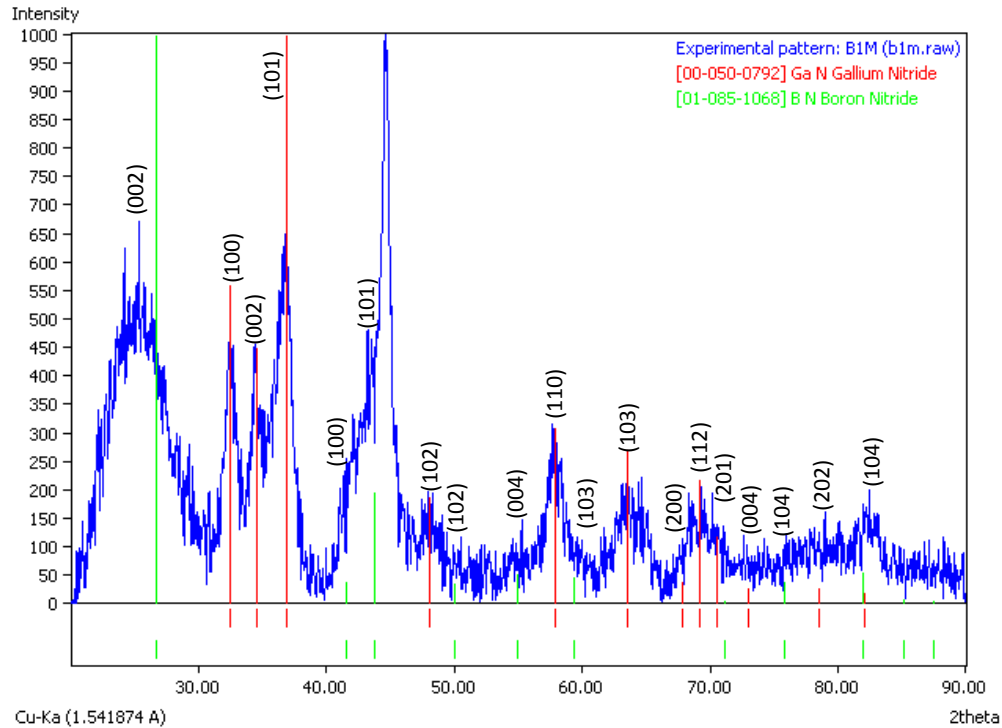


Figura 3.2 Patrón de DRX de la muestra de composición BN+10% peso GaN molida por 25h.

Esta observación implica que la cantidad de defectos cristalinos o reducción en el tamaño de cristal infiere mayormente sobre este tipo de planos. Esta situación estará siendo monitoreada para las muestras subsiguientes con la intención de obtener alguna correlación. Por lo demás, los picos de difracción incluyendo los de nitruro de galio se comportan de una manera típica atribuyendo también este comportamiento, a la reducción del tamaño de cristal y al incremento en los esfuerzos internos como un efecto del proceso de molienda mecánica por bolas.

De igual manera la figura 3.3 corresponde a los polvos de composición BN+20% peso GaN molidos el mismo tiempo de proceso (25 horas), en donde se podrá notar que en la medida que el nitruro de galio se incorpora al sistema, la cantidad de energía proveniente del molino es relativamente mayor para los polvos, esto es, la intensidad de los picos de difracción pero sobre todo la reflexión (002) perteneciente al nitruro de boro disminuye y el semi-ancho del pico se incrementa, esto sugiere que la presencia del nitruro de galio o la reducción proporcional en la composición del nitruro de boro incrementa proporcionalmente la energía suministrada por el proceso obteniéndose una mayor

reducción en el tamaño de cristal o el incremento de los defectos cristalinos asociados, este resultado también se corrobora por el incremento en el semi-ancho de los picos de difracción que pertenecen al nitruro de galio. Este resultado puede ser atribuido a dos factores; el primero puede estar relacionado con una mayor deformación en el sistema de polvos con el incremento en la proporción del nitruro de boro. Ha sido reportado previamente [131] que la nanoestructura típica del nitruro de boro cuando éste se somete a atrición mecánica, presenta un alto grado de deformación en el material, por lo tanto, una menor cantidad de BN sugiere una utilización de la energía en la reducción del tamaño de cristal y no en la deformación del material. Como parte del mismo proceso, otra consideración se debe a que la presencia del GaN, el cual es un material que a pesar de contener un elemento metálico (Ga), su deformación es menor en comparación con el BN.

Para los propósitos de este trabajo es mejor contar con tamaños de cristal menores en los polvos molidos, ya que el refinamiento de este cristal enriquece la interdifusión conllevando a mejores nanoestructuras obtenidas durante el posterior tratamiento térmico aplicado.

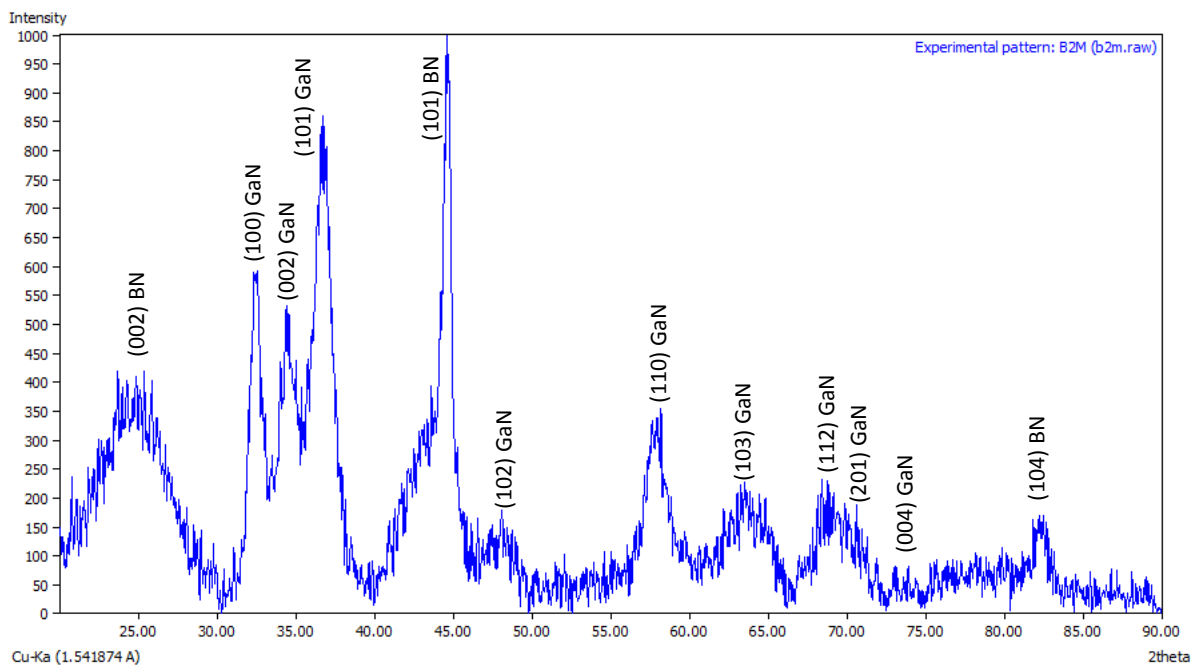


Figura 3.3 Patrón de DRX de la muestra de composición BN+20% peso GaN molida por 25h.

La última de estas composiciones (BN+30% peso GaN) observada a través de DRX se presenta en la figura 3.4 la cual afirma el comportamiento mencionado para las composiciones previas, en donde, la fase del BN disminuye proporcionalmente con respecto a la del GaN, debiéndose esto a la menor deformación de los planos del BN y a la proporción mayor de polvos de GaN cuya deformación es también menor. De esta gráfica y al igual que las anteriores la menor cristalinidad del BN con respecto al GaN puede notarse claramente de la posición relativa de sus picos 100%, la mayor relación obtenida entre estos es precisamente cuando la cantidad de GaN es mayor con respecto a BN.

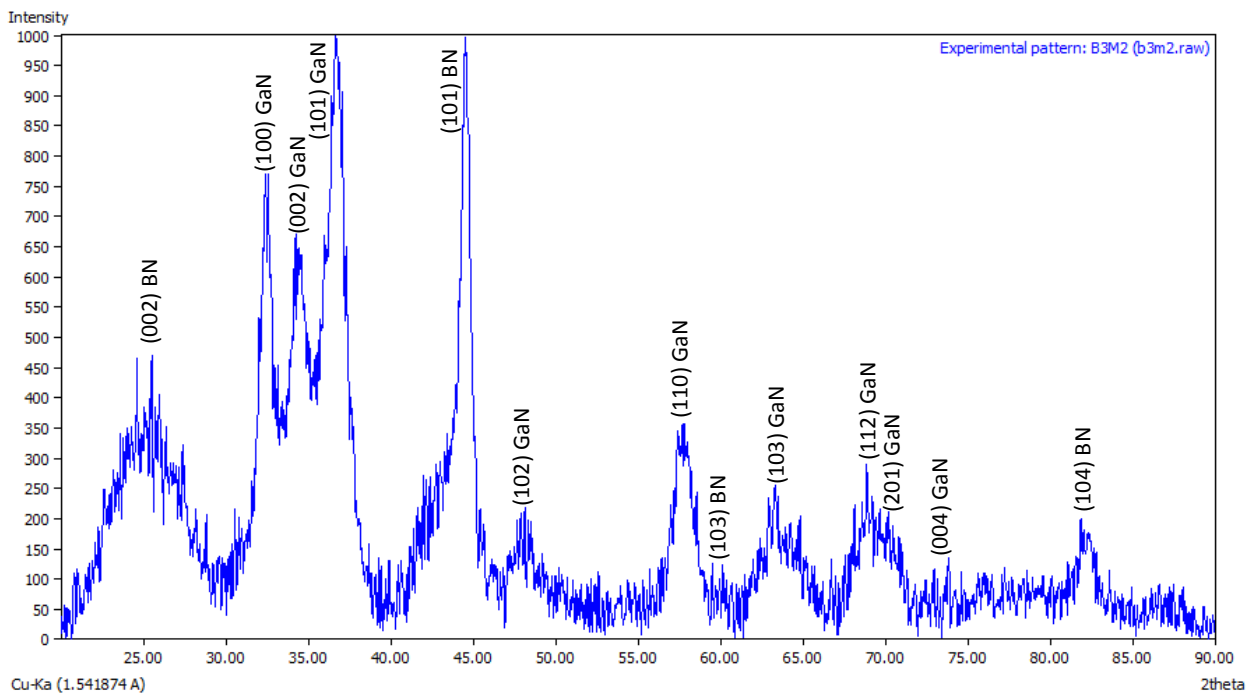


Figura 3.4 Patrón de DRX de la muestra de composición BN+30% peso GaN molida por 25h.

III.1.2.- Muestras de GaN + BN

En referencia a las muestras en donde el compuesto principal fue el GaN, los resultados que corresponden a las mismas 25 horas de molienda son ilustrados en la figura 3.5 y. En el caso particular de la muestra GaN+10% peso BN, se puede notar principalmente la estructura hexagonal del GaN, quedando muy deprimidas las reflexiones del BN hexagonal, principalmente la (0002). Si se realiza una comparación entre esta muestra y aquella

presentada en la figura 3.2, se puede notar que para la misma proporción (90-10) los picos del GaN (agregado en 10% peso en esa muestra), se encuentran claramente presentes, sin embargo, en la actual muestra (10% peso BN) no o casi no se encuentran las reflexiones. Estos resultados indican que la cinética en la reducción del tamaño de cristal es mayor para el caso del BN que para el GaN, aunque también se puede mencionar que la dispersión de rayos X puede influir con el incremento del número atómico haciendo que la fase hexagonal de mayor número atómico GaN, se observe en el difractograma, a diferencia de la de menor número siendo esta la de BN.

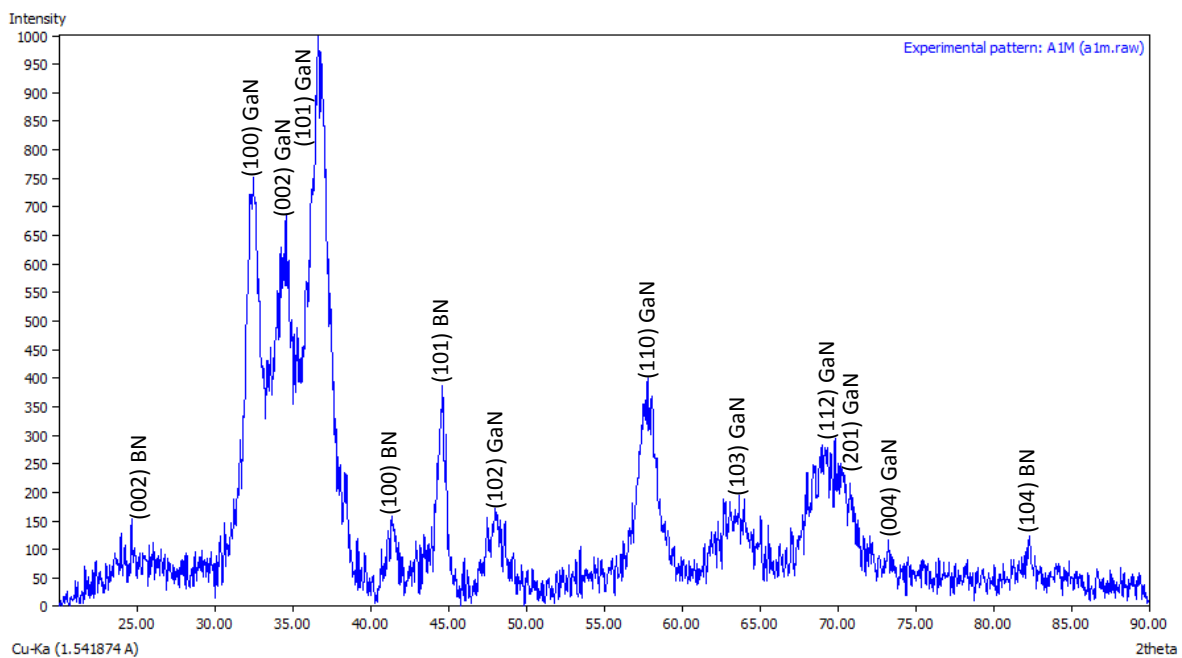


Figura 3.5 Patrón de DRX de la muestra de composición GaN+10% peso BN molida por 25h.

La figura 3.6 muestra ahora el espécimen de composición GaN+20% peso BN molido para las mismas condiciones de 25 horas, donde se puede observar que los picos de difracción se ensanchan aunque muy ligeramente, indicando una disminución en el tamaño de cristal con respecto a la muestra anterior. Este resultado confirma que la reducción en el tamaño de cristal procede con mayor cinética en el nitruro hexagonal de boro. Es importante hacer notar que la reducción del tamaño de cristal a niveles nanométricos sucede en los materiales que son molidos mecánicamente durante los primeros tiempos del proceso, así en el

presente caso, mientras el tamaño de cristal no es nanométrico en los polvos de BN, el tamaño de cristal disminuye abruptamente, cuando este material alcanza ese nivel de tamaño los polvos se comportan de manera diferente y existe deformación en los mismos, sin embargo, en el caso de GaN, procede de la siguiente forma, antes de que el material alcance el nivel nanométrico de cristal, se tiene una relativa menor fragilidad con respecto al BN, y cuando el material alcanza el orden nanométrico, lo que procede con el tiempo de proceso, es solo una reducción mayor del cristal sin deformación.

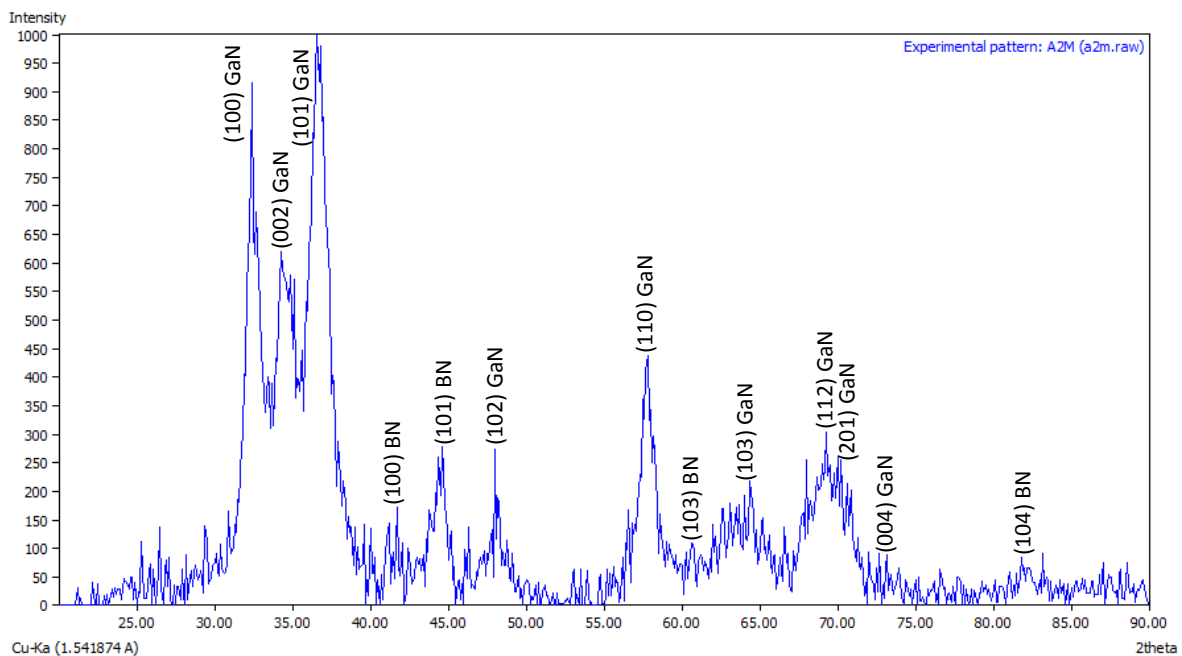


Figura 3.6 Patrón de DRX de la muestra de composición GaN+20% peso BN molida por 25h.

III.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

III.2.1.- Muestras de BN + GaN

La figura 3.7 muestra los resultados analizados mediante microscopía electrónica de barrido, en donde, se presenta en el inciso a) la muestra para la composición de BN+10% peso GaN. En esta figura, se puede notar que la morfología de las partículas tiende a ser esférica y se presenta una gran distribución de tamaños, desde un tamaño de aglomerado de 20 micras hasta partículas que parecen contar con tamaños nanométricos. Al contar con una distribución grande de tamaños de partícula, el proceso sugiere que una etapa de fractura

predominó y que posteriormente la aglomeración comenzó a darse, formando tales aglomerados. Esta situación es consistente con los resultados obtenidos por DRX, en donde se menciona que existe una reducción abrupta de tamaño de cristal correspondiente al BN.

La figura 3.7b corresponde a la muestra de composición BN+20% peso GaN, en donde se tiene una distribución de tamaños de partícula más homogéneos con respecto a la muestra anterior (figura 3.6a), en esta imagen se aprecia que el tamaño del aglomerado nunca rebasa las 10 micras y se obtiene una cantidad menor de partículas muy finas. Como se mencionó en la sección de DRX, el GaN actúa como el componente menos frágil lo que retarda la reducción de tamaño de partícula y además hace que la aglomeración crezca, también se debe mencionar que su cinética de reducción de tamaño de partícula es menor con respecto al BN.

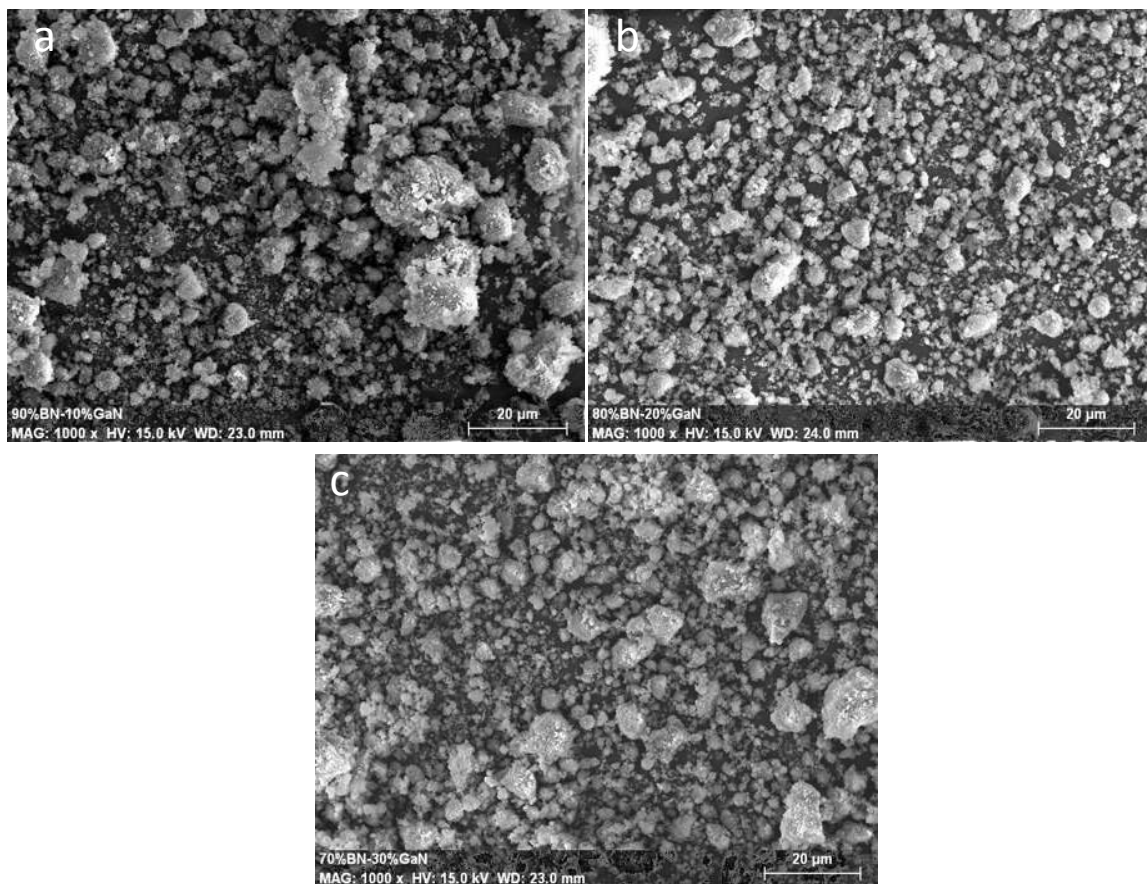


Figura 3.7 a) Imagen de MEB de la muestra de composición BN+ 10% peso GaN a 1000x. b) muestra de composición BN+ 20% peso GaN a 1000x. c) muestra de composición BN+ 30% peso GaN a 1000x.

La figura 3.7c muestra la imagen de MEB de los polvos BN+ 30% peso GaN, como se puede observar esta muestra tiene una mayor cantidad de aglomerados en comparación a las dos anteriores, las partículas finas han desaparecido como señal que se han aglomerado en el componente menos frágil que es el GaN, de esta forma en la medida que este componente crece en proporción relativa de la composición, la aglomeración de las partículas crece y las partículas tienden a un tamaño de partícula promedio, habiendo pocas partículas muy finas.

III.2.2.- Muestras de GaN + BN

En lo referente a las muestras de composición contraria, particularmente para la GaN+10% peso BN, se observó (figura 3.8a), una mayor aglomeración en las partículas rebasando las 20 micras el tamaño del aglomerado y mostrándose una fuerte tendencia al crecimiento de las partículas, esto comprueba los resultados anteriores en donde se ha mencionado que las partículas más frágiles BN se incrustan en las menos frágiles, además entre las mismas partículas también hay aglomeración.

Cuando la cantidad de GaN disminuye el tamaño de las partículas tiende a ser menor y la cantidad de aglomerado disminuye con la tendencia de las mismas a lograr un tamaño promedio grande alrededor de las 5 micras (figura 3.8b). Los análisis químicos tanto para la muestra BN+20% peso GaN como GaN+20% peso BN, se presentan respectivamente en las figuras 3.9 y 3.10, en donde únicamente el Ga, como el elemento de interés aparece, cabe mencionar que el cobre es el resultado del recubrimiento de los polvos, el Fe y Cr, provienen de la contaminación de la muestra con las bolas, otro análisis que se realizó para conocer el grado de esta contaminación se presenta en la tabla III.1 en donde se aprecian los pesos de las bolas antes y después del procedimiento de molienda, como se puede notar la contaminación nunca fue mayor a un 1% peso, por lo que la influencia de este elemento en el comportamiento de los polvos es mínima.

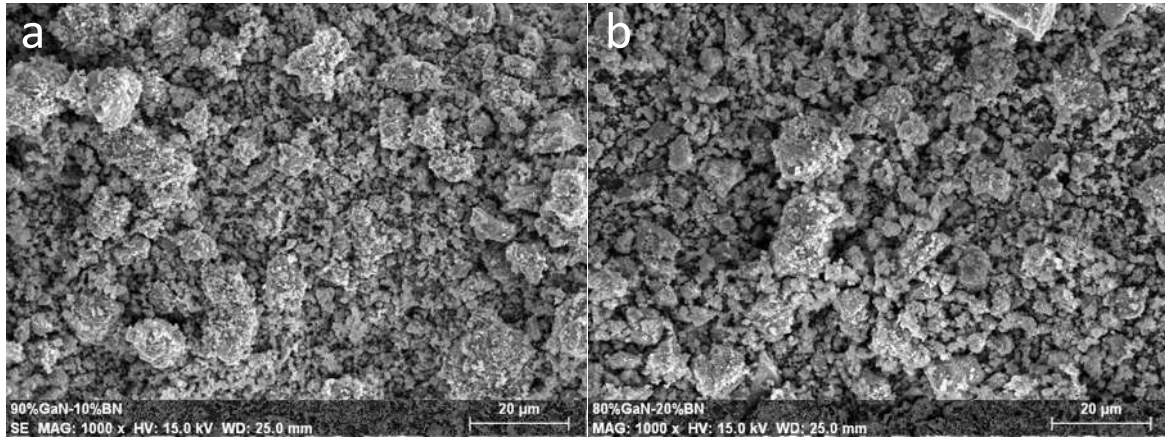


Figura 3.8 a) Imagen de MEB de la muestra de composición GaN+10% peso BN a 1000x.
 b) muestra de composición GaN+20% peso BN a 1000x.

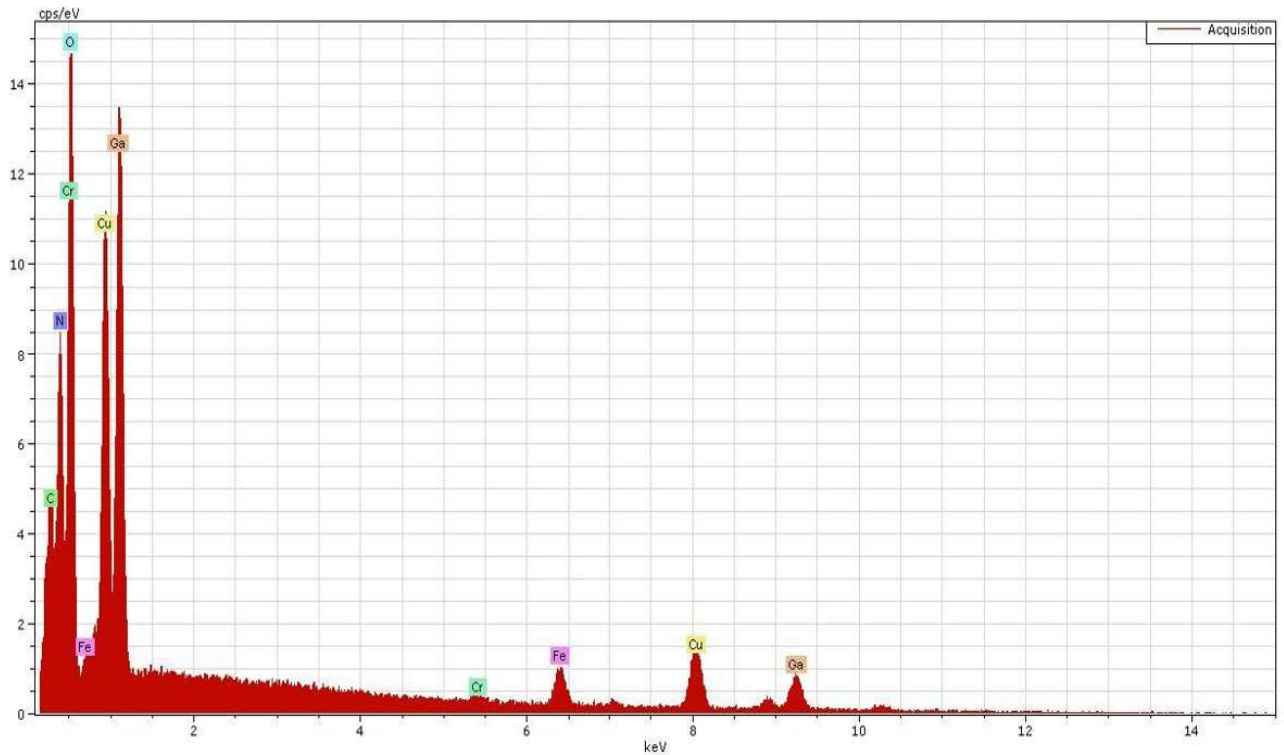


Figura 3.9 Análisis químico por EDS de la muestra de composición BN+20% peso GaN.

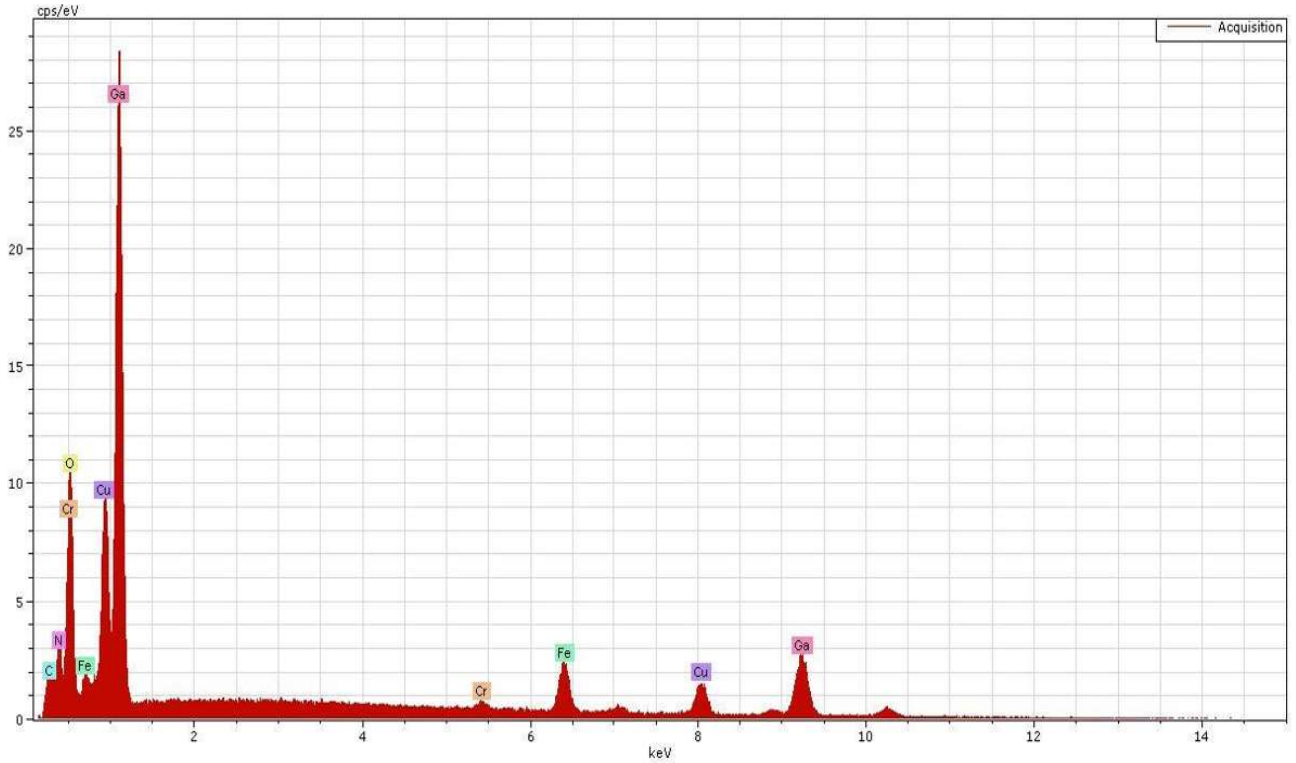


Figura 3.10 Análisis químico por EDS de la muestra de composición GaN+20% peso BN.

Tabla III.1: Relación del peso en gramos de las bolas de molienda al inicio y al final del proceso de atrición mecánica, para las diferentes muestras.

Muestra	Peso inicial	Peso final
A1	16.74	16.64
A2	16.73	16.63
A3	16.72	13.16
B1	16.73	16.68
B2	16.70	16.60
B3	16.74	16.70

III.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRASMISIÓN

(MET)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del análisis de microscopía electrónica de transmisión, de los polvos sometidos a molienda mecánica de alta energía durante 25 horas.

III.3.1.- Nanoestructuras de BN altamente desordenadas

En primer lugar se presenta en la figura 3.11, los resultados de la muestra BN+ 10% peso GaN en donde se puede notar que tal y como se había observado en las muestras de MEB, las partículas se encuentran con una morfología redondeada. Se puede apreciar que se han generado nanopartículas de tamaños aproximados a 20 nm, esto comprueba lo anteriormente mencionado en donde en las imágenes de MEB, se decía que existían nanopartículas del BN dada la gran cinética de reducción de tamaño de partícula que se presenta al moler este material.

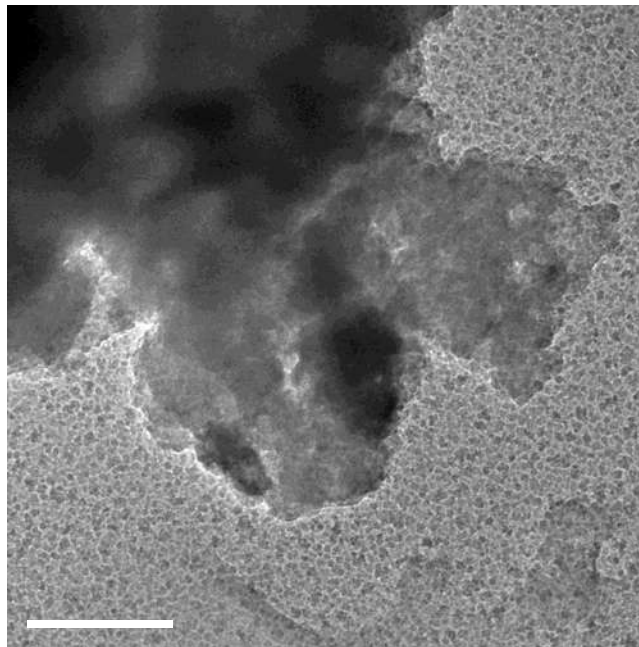


Figura 3.11 Imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) donde se observa una morfología redondeada correspondiente a la muestra de composición BN+ 10% peso GaN.

La imagen obtenida por microscopía de alta resolución (HRTEM) correspondiente a la figuras 3.12, pertenece a la misma muestra, en donde se puede notar una estructura de pequeños dominios de difracción altamente deformados, al realizar varias mediciones locales sobre la interfranja, se encuentra que estas, aproximadamente corresponden a la distancia 0.334 nm perteneciente a los planos del tipo (0002) de la estructura hexagonal del BN, comportamiento observado previamente [131]. Este tipo de estructura deformada aparece regularmente en el material, además, se puede observar que en algunas zonas la estructura tiende a cerrarse formando partículas llamadas nanocebollas (onions, nombre en inglés), las cuales son comúnmente obtenidas en muestras molidas de carbón [132]. Esta estructura deformada comprueba que la energía suministrada durante la molienda mecánica se puede invertir en la deformación de los planos del BN hasta cierto punto, es decir, en una primera etapa del proceso, el cristal disminuye su tamaño abruptamente, tal y como se había mencionado en la sección de DRX, obteniéndose rápidamente cristales nanométricos, sin embargo, una vez que el material alcanza ese tamaño de cristal, predomina la deformación en los planos del BN en vez de la fractura del cristal, aunque esto no quiere decir que la fractura no se presente. La deformación del material se puede comprobar por la formación de tales partículas llamadas nanocebollas.

Una estructura claramente diferente a la del BN, se presenta en el caso del GaN, la figura 3.13, muestra que la misma se compone de pequeños dominios de difracción altamente desorientados cuyos planos no, o casi no aparecen deformados. Al medir el interlineado en varios de estos nanocristales se encuentra que estos corresponden a las distancias interplanares de aproximadamente 0.243 y 0.25 nm que pertenecen respectivamente a los planos ($10\bar{1}1$) y (0002) de la estructura hexagonal del GaN.

Al mismo tiempo la figura 3.14 muestra que ambas estructuras hexagonales aparecen inter-mezcladas en donde, en este caso, los planos del tipo (0002) del BN y los planos (0002) del GaN coexisten, es importante señalar que el intermezclado entre estos materiales es muy factible dado que los planos deformados del BN, se adaptan a los planos más rectos de la estructura del GaN. Ha sido comprobado [24] que durante la molienda de un sistema dúctil (BN)–frágil (GaN), las partículas más duras quedan embebidas en el material dúctil.

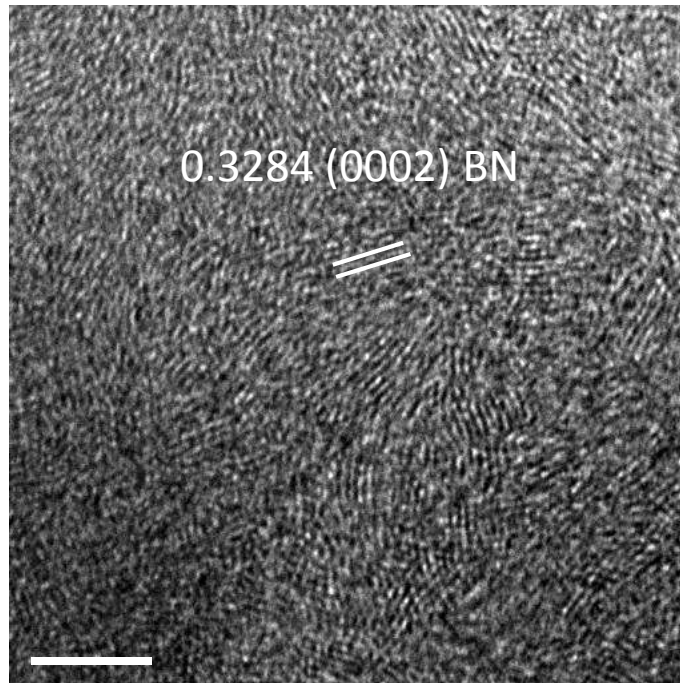


Figura 3.12 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestra la distancia interplanar de 0.334 nm perteneciente a los planos del tipo (0002) de la estructura hexagonal del BN.

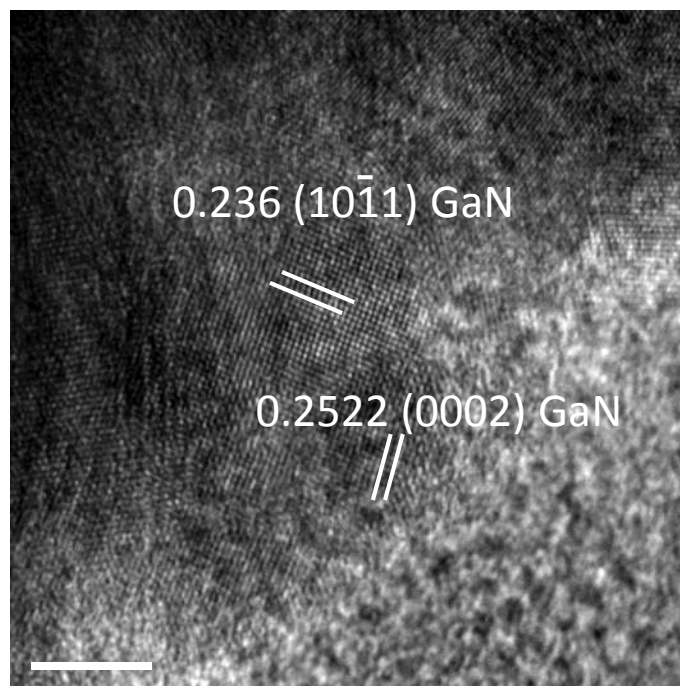


Figura 3.13 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestran las distancias interplanares: 0.236 y 0.252 nm que pertenecen a los planos (10 $\bar{1}$ 1) y (0002) respectivamente de la estructura hexagonal del GaN.

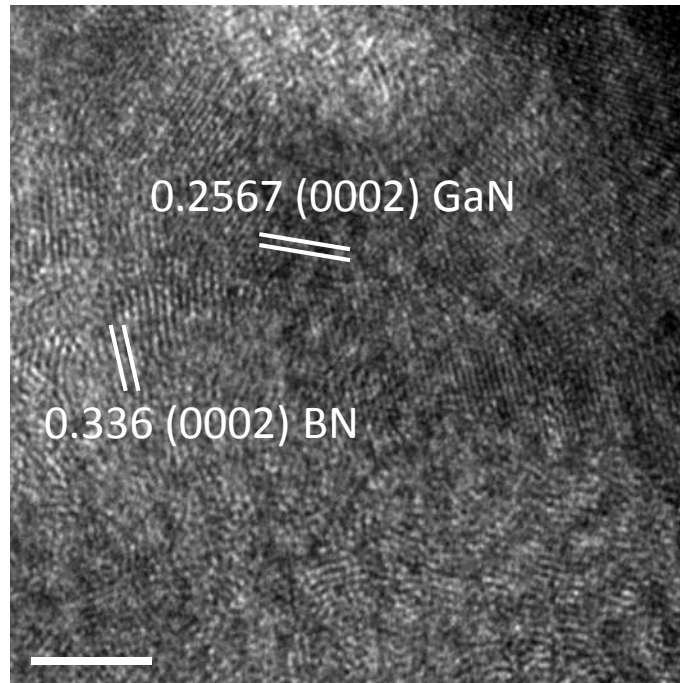


Figura 3.14 Imagen obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestra distancias interplanares que corresponden a los planos del tipo (0002) del BN y los planos (0002) del GaN.

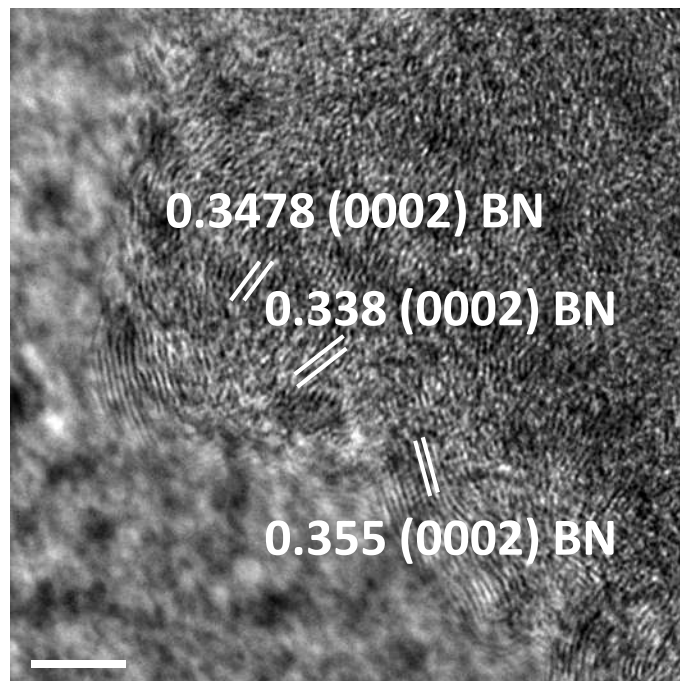


Figura 3.15 Imagen de la muestra de composición BN+30% peso GaN obtenida por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestra las distancias interplanares pertenecientes a los planos del tipo (0002) de la estructura hexagonal del BN.

La figura 3.15, pertenece a la muestra de composición BN+30% peso GaN, en donde se puede ver en esta imagen ampliada de alta resolución, una mayor deformación en la estructura hexagonal del BN, esto es lógico desde el punto de vista que, una menor cantidad de BN implica una relativa mayor cantidad de energía que recae sobre esta estructura invirtiendo deformación en la misma, las mediciones locales del interlineado corresponden a los planos del tipo (0002) de BN.

Durante la examinación por MET, fue notado que muy pequeñas regiones cristalinas coexisten con la fase del BN. La figura 3.16 a)-d) muestra varias imágenes obtenidas en alta resolución de nanocristales de GaN embebidos en tal estructura. Estas regiones nanocristalinas tienen una morfología principalmente alargada y sus dimensiones en el eje más largo no sobrepasan los 8 nm, mientras que en el eje más corto tienen aproximadamente 5 nm, además, no presentan una preferencia en la orientación o sea que aparecen para diferentes direcciones cristalinas del GaN, por ejemplo, se aprecian para los diferentes planos; $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ y (0002).

De acuerdo a los resultados de microscopía mostrados en la presente sección y en previas, se observó que el GaN, se fractura hasta tamaños de cristal muy pequeños, y posteriormente se embebe en esa matriz de BN cuyo comportamiento es superplástico. De esta forma, cuando el sistema de molienda alcanza el estado nanométrico del cristal, el comportamiento de ambos materiales cambia radicalmente, al principio, el BN se fractura más rápidamente comportándose como el material más frágil con respecto al GaN, el cual se comporta como el material menos frágil, posteriormente y de acuerdo a los resultados obtenidos por todas estas técnicas (DRX, MEB y MET), cuando ambos cristales alcanzan el estado nanométrico, el papel se invierte y el BN es ahora un material que se comporta con alta ductilidad, mientras que el GaN aunque sus planos aparecen también deformados, esa deformación no tiene comparación y sigue prevaleciendo la fractura del cristal, hasta encontrarse zonas de cristales nanométricos.

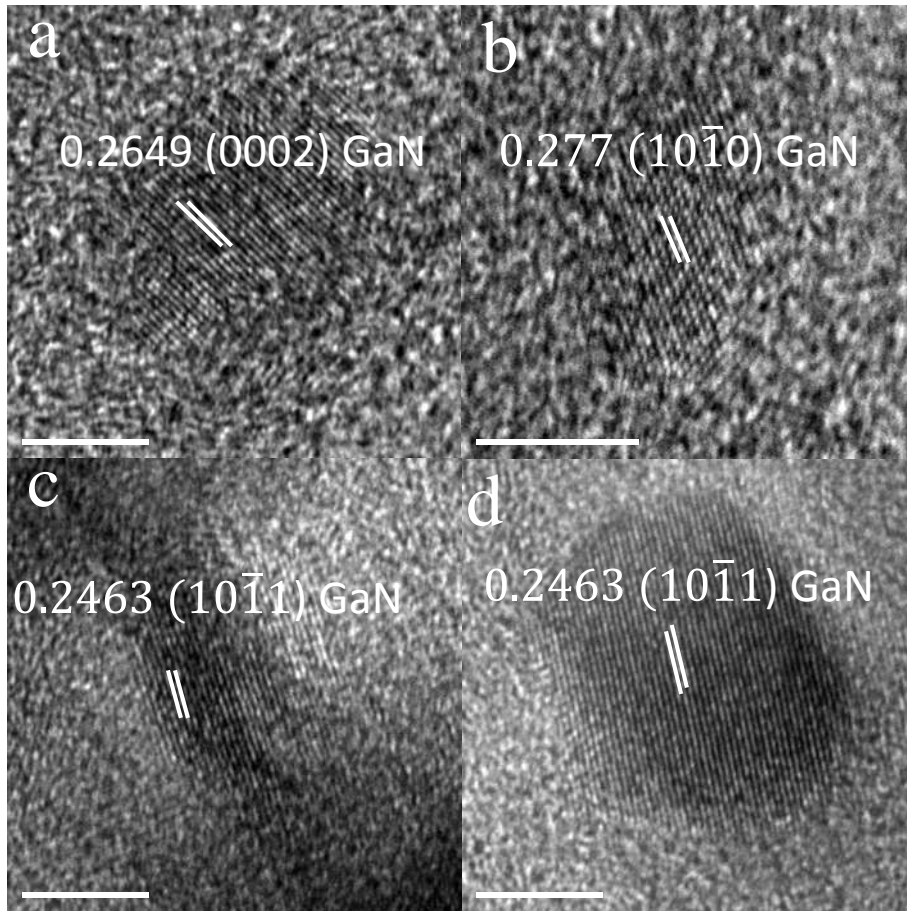


Figura 3.16 a-d, Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) correspondientes a los planos $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ y (0002) de la estructura hexagonal del GaN.

Otras características estructurales que se presentan en el GaN pueden ser observadas en las figuras 3.17 a) y b), en donde se puede observar el defecto de maclado múltiple, se conoce que los materiales cerámicos a nivel micrométrico presentan pocos o nulos defectos cristalinos, sin embargo, nuevamente se expresa que los materiales a nivel nanométrico, cambian sus propiedades radicalmente a lo que puede atribuirse la presencia de esos defectos. En la imagen se pueden notar varias fronteras de maclado, es decir hay un maclado múltiple, estos cristales fueron indexados y las distancias corresponden tanto a los planos (0002) como $(10\bar{1}1)$, de la estructura hexagonal del GaN. Estos defectos son difíciles de observar a nivel micro en materiales cerámicos, sin embargo, en el actual nanomaterial, fue observado comúnmente y varios planos participan, también es importante mencionar que el maclado es tal vez el defecto cristalino más común después de las

vacancias, en los llamados nanomateriales, otros investigadores [110] también observaron este fenómeno para tiempos largos de molienda.

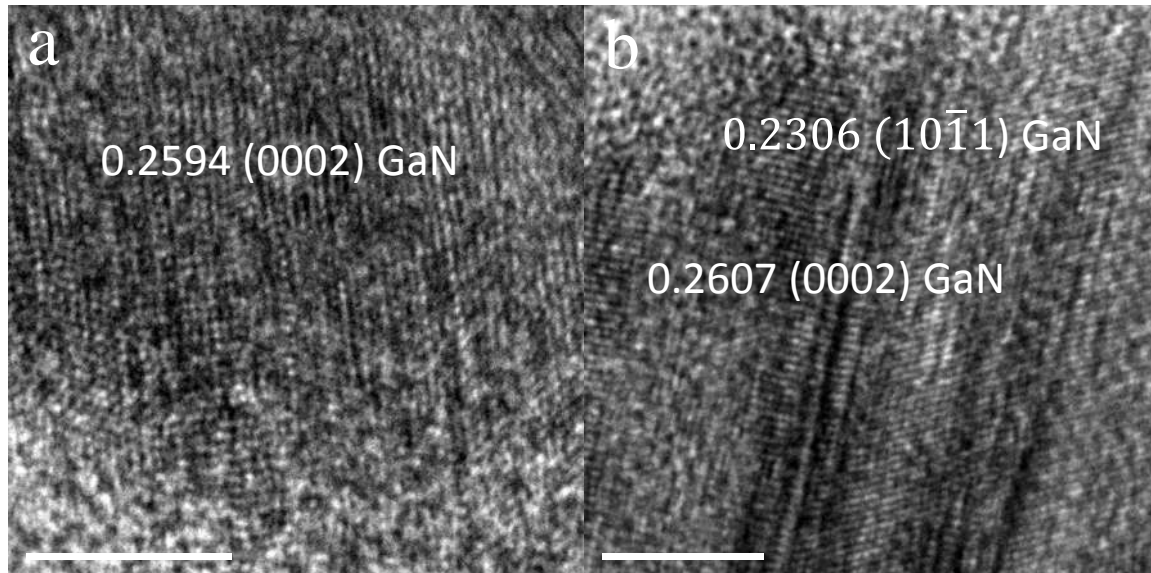


Figura 3.17 a-b, Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) en las que se observa la presencia de maclas múltiples y distancias interplanares que corresponden a los planos (0002) y (10 $\bar{1}$ 1) de la estructura hexagonal del GaN.

III.3.2.- Nanoestructuras de GaN en forma de anillos

Cuando se analizan los resultados obtenidos de las muestras donde el componente principal es el GaN los resultados observados son sorprendentemente diferentes. Las figuras 3.18 a) y b) muestran la morfología obtenida de algunas de las partículas en donde se aprecia una estructura altamente deformada, curvilínea y porosa, en esta muestra estas partículas fueron ocasionalmente observadas.

La figura 3.19 a) muestra una imagen de campo claro con su correspondiente imagen obtenida a través de la técnica en MET de contraste Z (inciso b), en la primera de estas notamos en la parte superior la estructura de alta deformación, mientras que en la parte inferior una partícula cuyo contraste es más oscuro, típicamente este contraste proviene de una partícula más densa o de mayor número atómico, para aclarar esta observación la imagen de contraste por número atómico demuestra que la partícula superior está formada de una fase cuyo número atómico es menor mientras que la partícula inferior denota que tiene un contraste de un mayor número atómico.

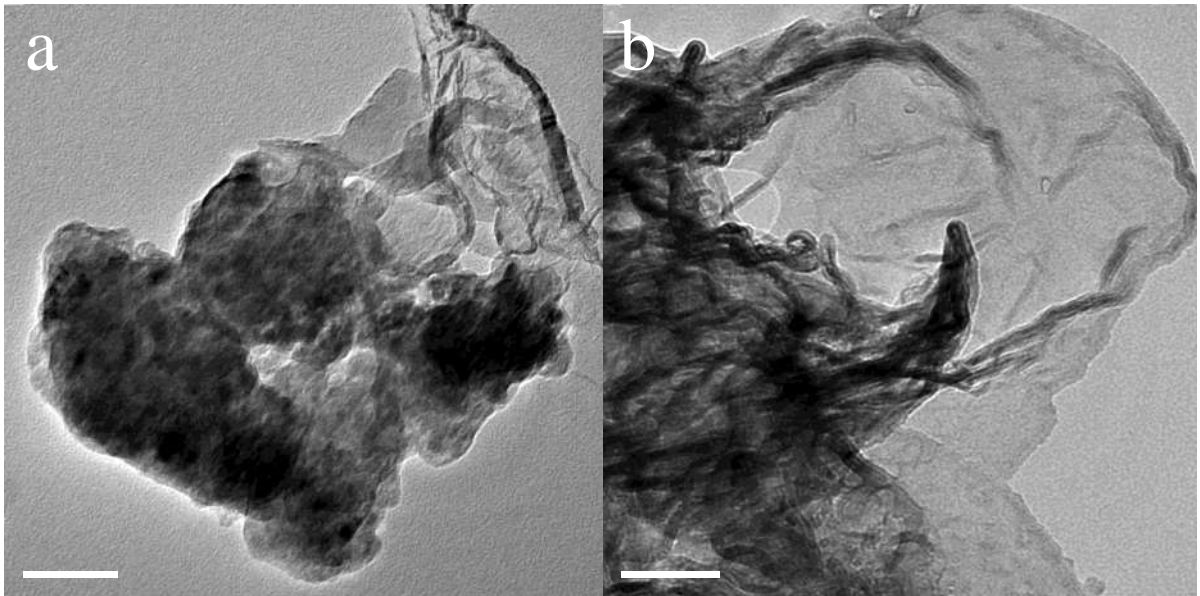


Figura 3.18 a-b, Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra de composición GaN+ 10% peso BN molida por 25 horas.

De estas imágenes se puede deducir que la partícula superior corresponde al compuesto BN mientras que la partícula inferior al GaN. Del análisis de microscopía fue notada una común convivencia entre ambos tipos de partículas, esto querría decir que para que la partícula altamente deformada se forme debe haber una influencia de la partícula más sólida, de esta manera, podría haber una contribución de la partícula más sólida ya sea química o física para que la otra se forme, esto es, una combinación de la partícula del BN presenta en su composición Ga, o bien, el Ga contribuye con el crecimiento de esta estructura, ya que posibles efectos cuánticos de la partícula de GaN pueden contribuir a la forma desordenada de la partícula porosa.

Realizar la discriminación de la composición química entre ambas es difícil dado que no se cuenta con una técnica que logrará determinar la presencia del elemento B, sin embargo, los análisis presentes en la figura 3.20, indican que ambas partículas tienen Ga, por lo que en primer lugar una contribución química del nitruro de Ga, es influyente de la formación de estas nanoestructuras.

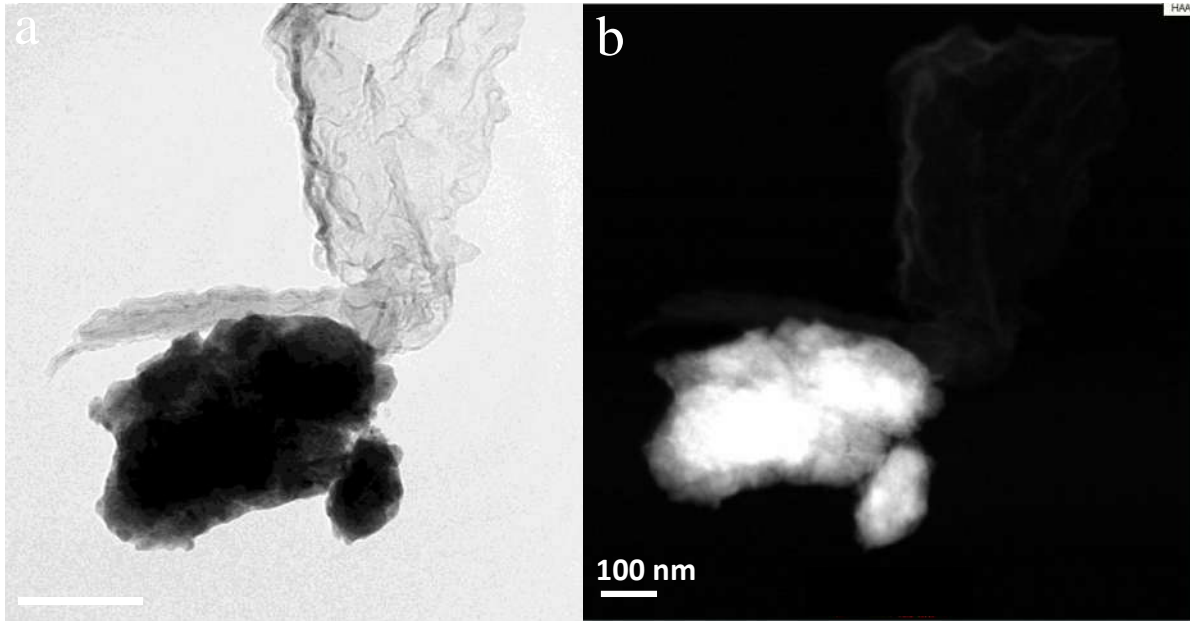


Figura 3.19 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión, a) Imagen de campo claro, b) Imagen de contraste por número atómico.

Sin embargo, al realizar un acercamiento a la estructura (figura 3.21) de interés se encuentra que la distancia entre las varias capas de la estructura corresponde aproximadamente a la distancia 0.334 nm de los planos (0002) del nitruro de boro. En esta imagen también se puede notar el alto grado de deformación que presenta el conjunto de capas deformadas hacia un lado y hacia otro, siendo este, un efecto que solo puede presentarse a estos niveles de tamaño, para una estructura que, típicamente por ser cerámica, se estaría fracturando a nivel micro, sin embargo, estos efectos en el comportamiento de la estructura de los sólidos solo pueden ser explicados en términos de la mecánica cuántica.

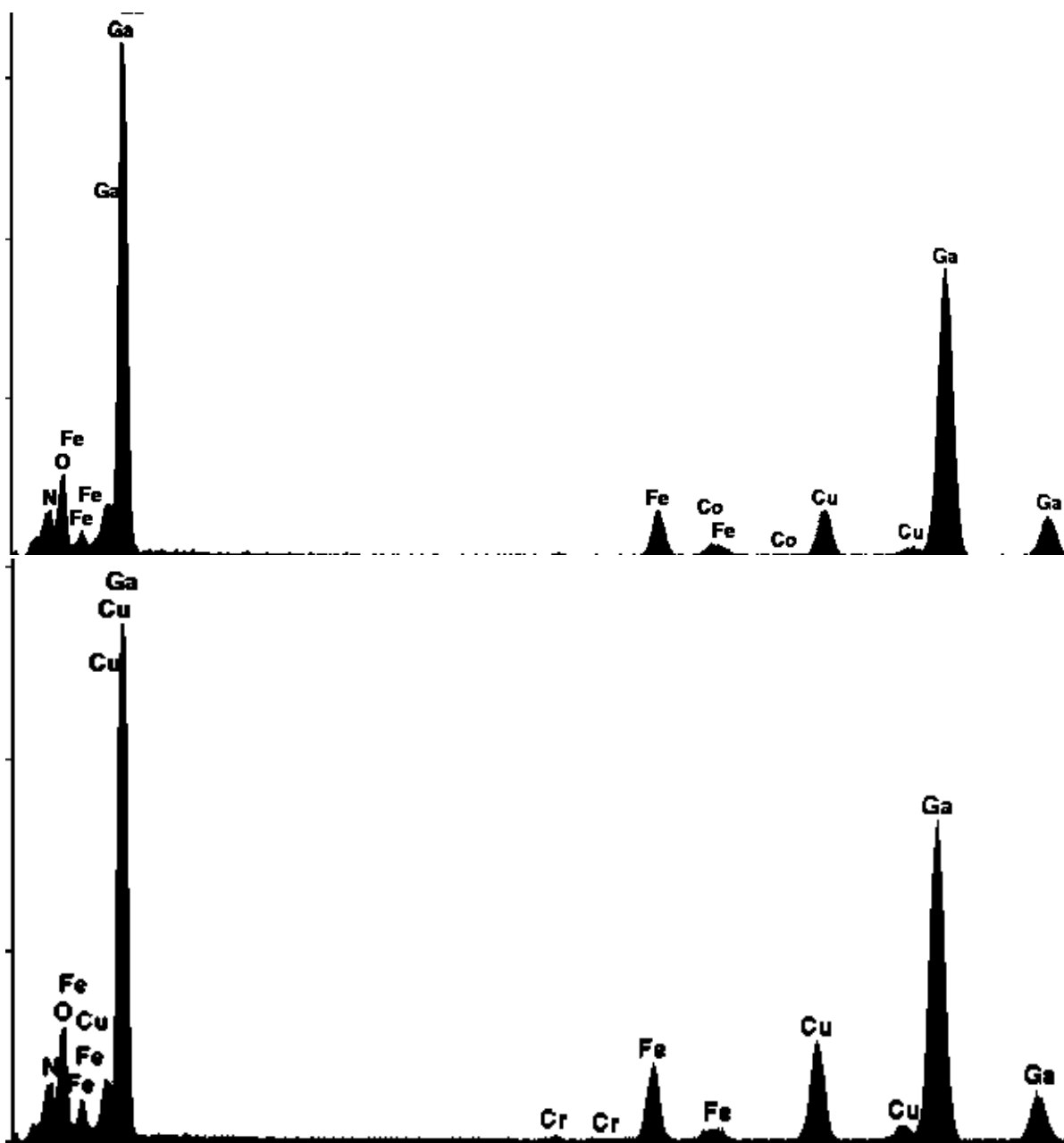


Figura 3.20 Análisis químico por EDS de las partículas mostradas en la figura 3.19.

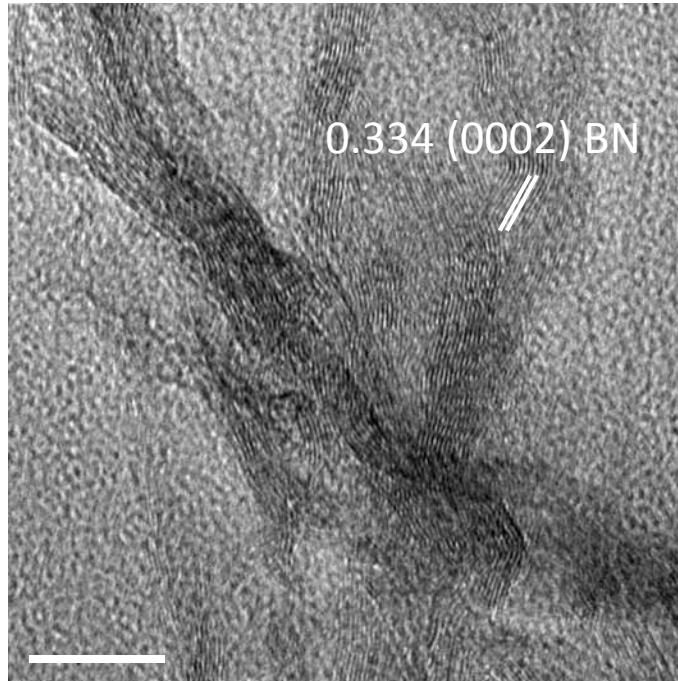


Figura 3.21 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) donde se observa la distancia interplanar correspondiente al plano (0002) del BN hexagonal.

En la figura 3.22 a) se ilustra una partícula altamente deformada la cual presenta varias capas y es cerrada por completo, aparentemente mostrando un hueco en el centro. Este tipo de nanopartículas cerradas se han encontrado muy ordinariamente en carbón [132], empero, en BN se constituye como una nueva aportación realizada mediante esta técnica. En el inciso b) de esta figura se puede apreciar una imagen de alta resolución de una fracción del conjunto de capas cuya curvatura es evidente. El espaciado interplanar medido en estas capas en forma local indica que pertenece a la distancia de los planos del tipo (0002) del BN, es decir en la dirección axial. De esta forma, no es posible determinar con precisión si el GaN o una fracción del Ga, se encuentra presente en la estructura de BN, dado que tal vez solo la presencia de ese elemento se deba a la colección de cuentas de Ga provenientes de la partícula circundante.

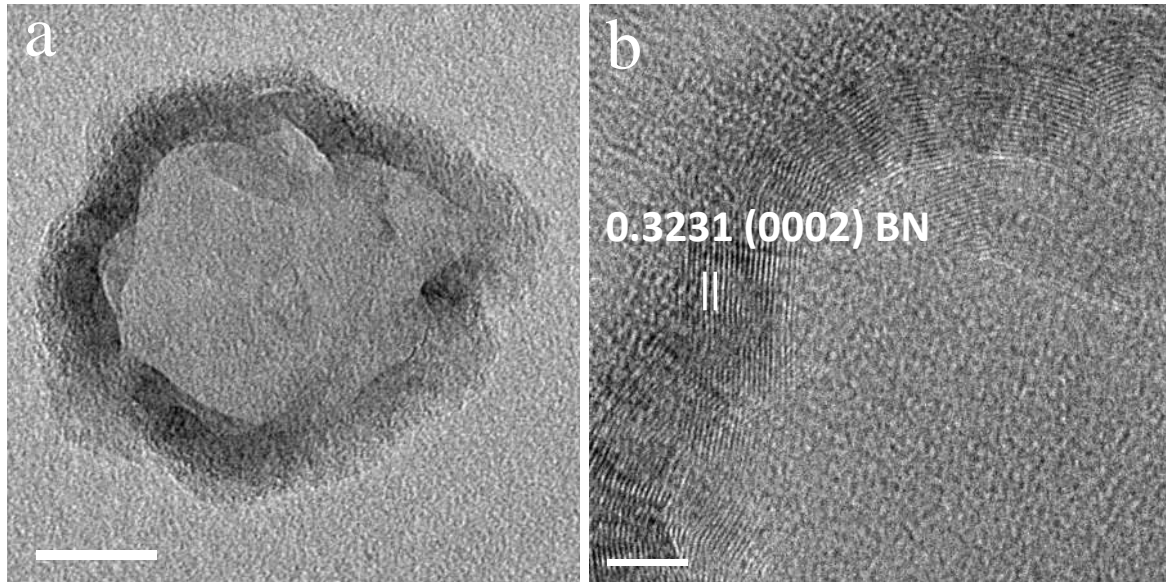


Figura 3.22 a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una partícula altamente deformada y completamente cerrada, b) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) donde se observa la distancia interplanar correspondiente al plano (0002) del BN hexagonal.

Tal y como se puede observar de la figura 3.23, contrariamente a la estructura curvilínea observada en el BN, se analiza en esta muestra la estructura poco deformada del GaN, con respecto al BN. Estrictamente hablando la estructura del GaN, presenta alguna deformación en sus planos, como puede notarse del inciso b) de esta figura, la deformación es menor en comparación con el BN, empero, es grande si se habla de una deformación a nivel micrométrico, en este caso detrás de esta deformación los mecanismos típicos la explican, por ejemplo, varios defectos cristalinos planares, en este caso dislocaciones parciales o fallas de empaquetamiento son observados en la estructura hexagonal del GaN, esto sucede a lo largo de los planos cristalinos (0002) los cuales son múltiplos de los planos cristalinos a lo largo del eje c hexagonal.

La tendencia a la formación de estructuras semicerradas se incrementa para la muestra molida cuya composición es GaN+30% peso BN, tal y como se puede notar de las figuras 3.24 a) y b). En estas imágenes se podrá notar que otras partículas con una estructura altamente deformada fueron encontradas, estas formaciones presentan de manera adjunta partículas de GaN.

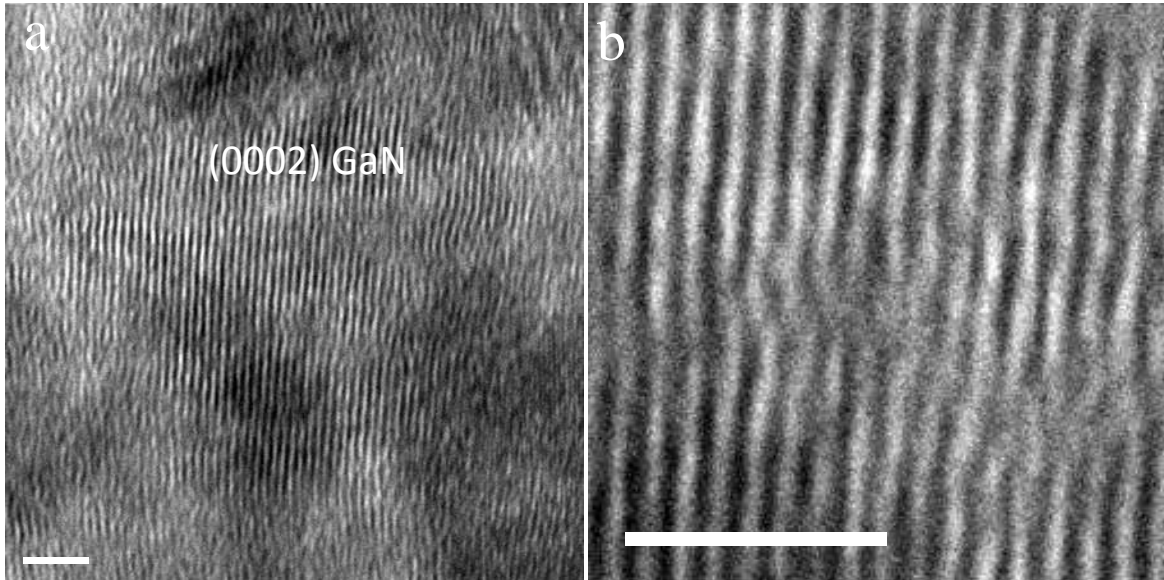


Figura 3.23 a) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) donde se muestra correspondencia con el plano (0002) del GaN hexagonal y b) deformación en los planos.

Tal y como fue mostrado en la anterior sección, las partículas más sólidas (oscuras) pertenecen al nitruro de galio, mientras que las partículas amorfas corresponden al BN, sin embargo, no se ha logrado aclarar mediante esta técnica si la estructura deformada presenta solubilidad del GaN o Ga. Estas partículas tienden a ser alargadas, sin embargo, en su interior aparecen varias estructuras semicerradas, esto puede ser apreciado en las figuras 3.25 a-d, las que son imágenes amplificadas de algunas zonas de esas partículas.

En el interior de las mismas, varias estructuras semicerradas se aprecian como la que es mostrada en la figura 3.26 a), para conocer si esta estructura es verdaderamente hueca, análisis obtenidos por la técnica de contraste Z (HAADF por sus siglas en inglés), fueron realizados. Como se puede notar, dos importantes rasgos pueden derivarse de esta figura, en primer lugar, se comprueba que esta estructura es verdaderamente hueca en su interior, ya que ningún contraste se obtiene proveniente de esa zona.

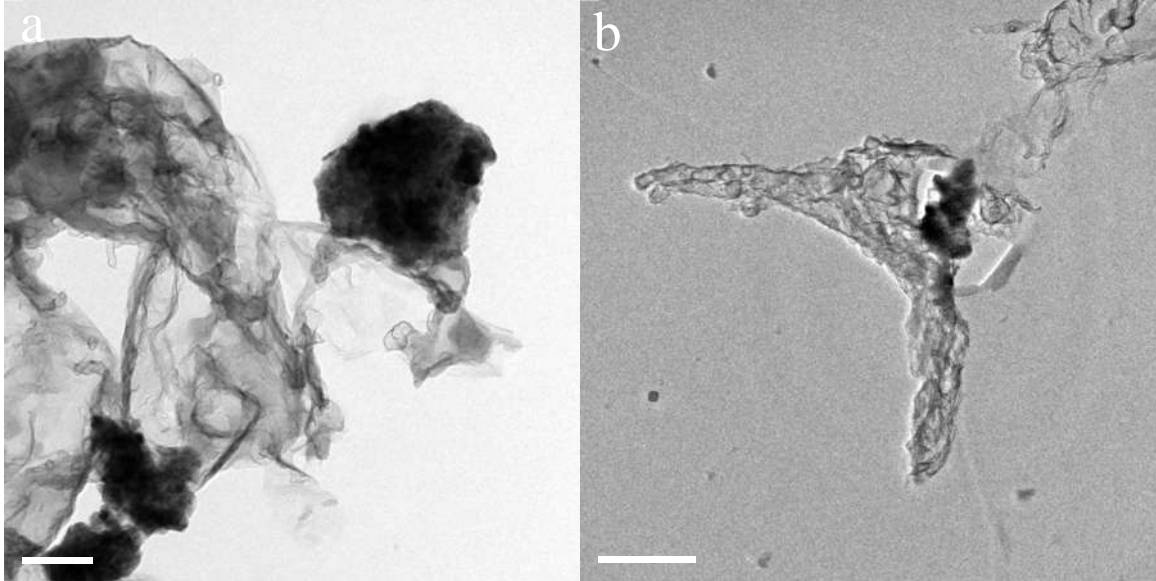


Figura 3.24 a) y b) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra de composición GaN+30% peso BN molida por 25 horas, que muestran la presencia de estructuras semicerradas.

Ha sido reportado en el pasado que estructuras en forma de anillos o cintas redondas se han descubierto en otros materiales principalmente en ZnO₂ [133], de tal forma que este tipo de estructura pueden ser anillos o bien como se han llamado de otra forma, nanocebollas con un diámetro interior relativamente grande. Otra importante característica de estas imágenes de HAADF, es que en el interior de las mismas aparecen pequeños puntos de un contraste diferente, esto es, nanocristales los cuales pueden ser de GaN, ya en secciones previas se ha mencionado que partículas nanométricas de GaN aparecen incrustadas en la red del BN, por tal, estas imágenes y aquellas pueden estar indicando que esas pequeñas partículas tienen influencia en la formación de la estructura semicerrada del BN. En la sección donde se discutieron los resultados correspondientes a las muestras del BN siendo este el compuesto principal, nunca fueron observadas imágenes de anillos, en cambio, una estructura altamente deformada del BN predominó, esto quiere decir que para formar este tipo de estructuras una cantidad mayor de GaN con respecto a BN se requiere. Además, se ha comentado que la deformación se incrementa proporcionalmente con la cantidad de GaN en el sistema de los polvos, esto puede sugerir que ambos factores están contribuyendo para la formación de la estructura semicerrada.

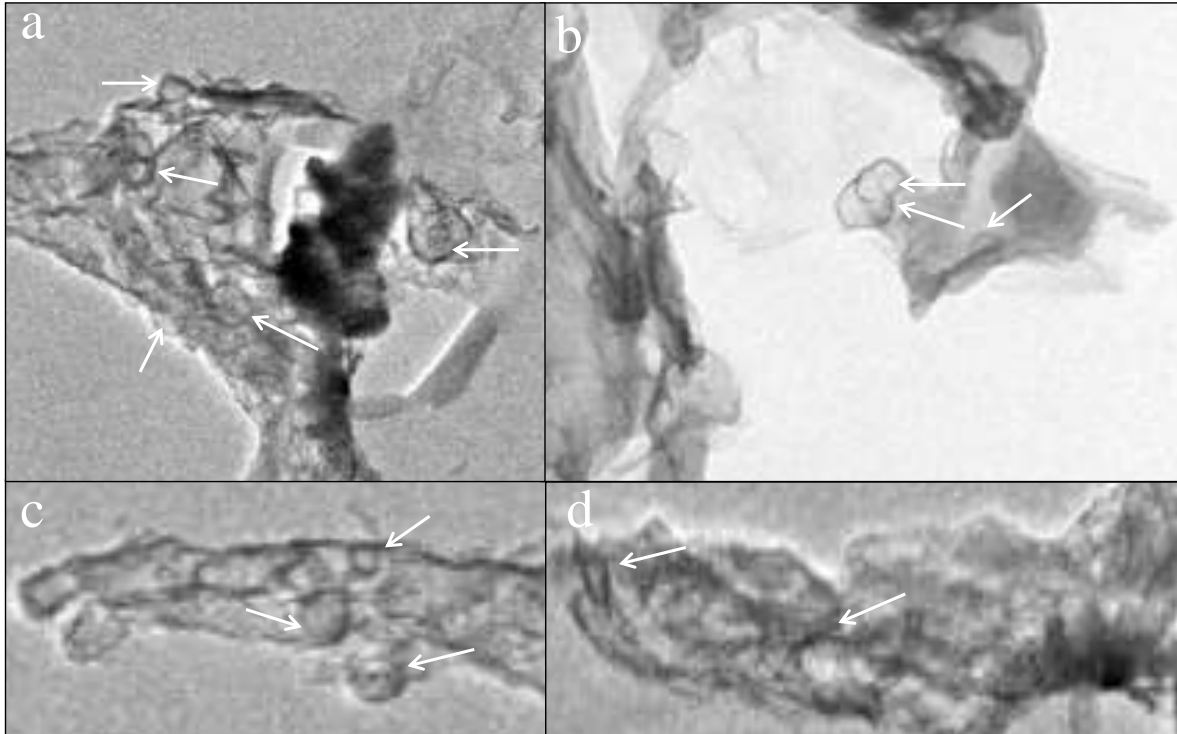


Figura 3.25 a-d, Imágenes de microscopía electrónica de transmisión donde se muestran partículas con estructuras semicerradas en su interior señaladas por una flecha, nótese la forma planar desordenada de las mismas.

Aunque el diámetro interior puede estar gobernado por la presencia de pequeñas partículas nanométricas de GaN que generan un efecto similar a la interacción elástica de los electrones que son ondas con la nube electrónica de un átomo, en donde existe una desviación en la trayectoria de ese electrón, este fenómeno es llamado dispersión elástica, de esta forma la presencia de tales partículas de GaN dentro del BN, puede estar conllevando a un fenómeno parecido conllevando a que la estructura del BN tome más curvatura. La figura 3.27 a), muestra una imagen de un anillo o estructura cerrada que se ha formado con el procesamiento por molienda, en donde la figura del inciso b, muestra su correspondiente imagen de alta resolución, como se podrá observar un conjunto de líneas, aproximadamente 20 en número, van tomando curvatura. En este caso el diámetro de toda la estructura corresponde a unos 200 nm, lo que indica que es bastante grande, pero en general anillos de diversos tamaños han sido ubicados, por ejemplo dentro de esta misma imagen se podrá observar un anillo cuyo número de capas es ligeramente inferior al más grande, cuyo diámetro exterior e interior varía substancialmente, lo cual quiere decir que

predecir el comportamiento de la formación de cada uno de estos anillos o bien encontrar las condiciones correctas para lograr una uniformidad en los tamaños puede ser un reto. En este caso podría uno presuponer que mientras el número de capas sea menor el tamaño del anillo será menor, aunque esta afirmación se requiere aún de mayor evidencia.

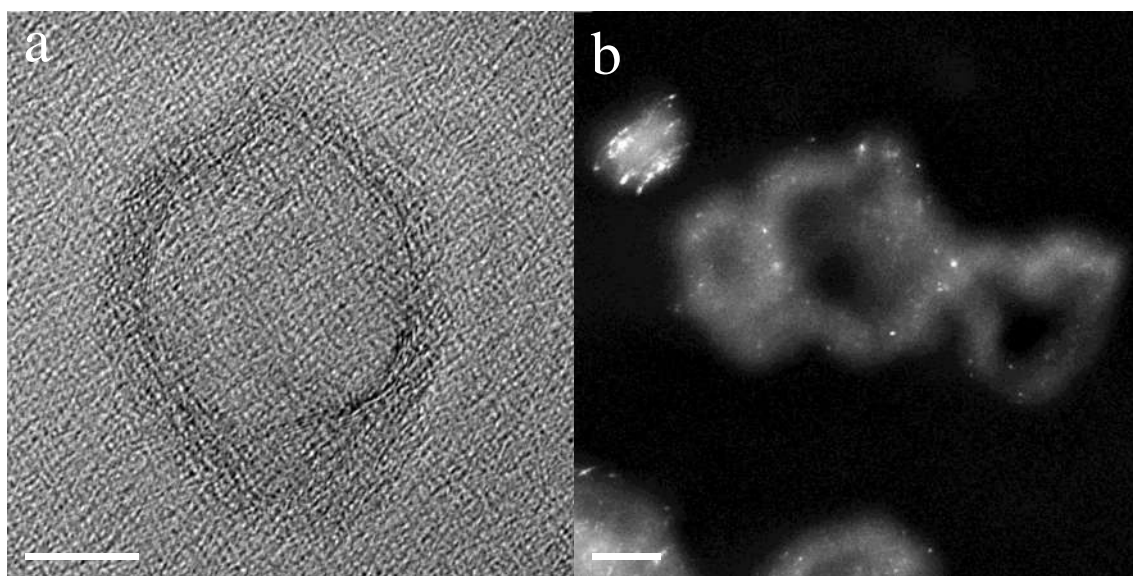


Figura 3.26 a) Imagen de microscopía de alta resolución de una estructura semicerrada, b) Imagen de la técnica de contraste por número atómico en la que se comprueba que estas estructuras son huecas en su interior.

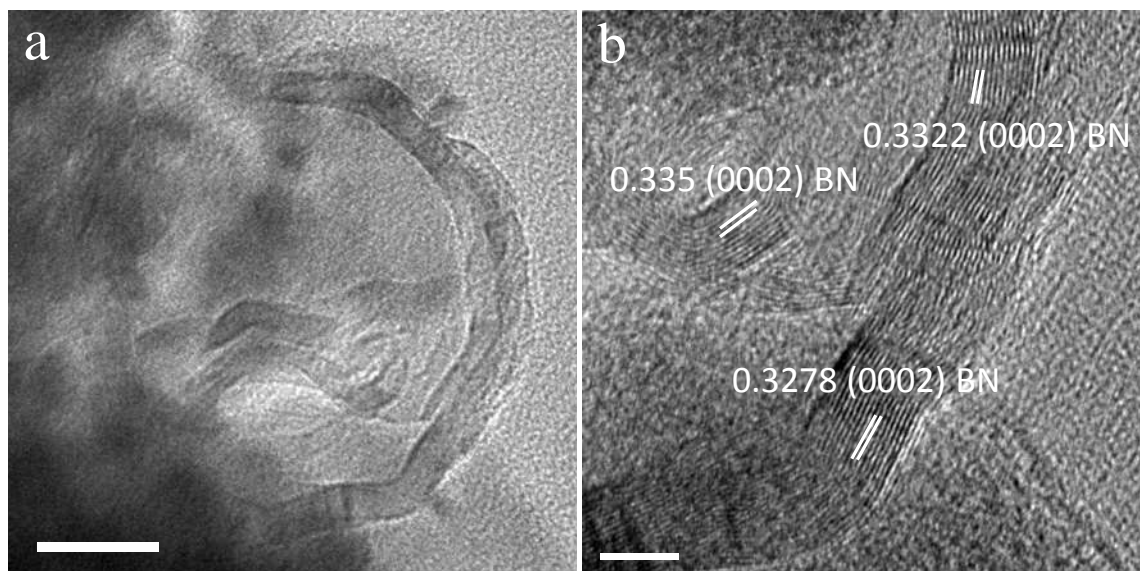


Figura 3.27 a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de un anillo de BN, b) imagen de alta resolución que muestra las distancias interplanares correspondientes los planos (0002) de BN hexagonal.

III.3.3.- Tratamientos térmicos de las muestras BN-GaN

Una vez realizada la molienda a las mezclas de polvos de ambos tipos de muestras de BN con GaN y GaN con BN, se procedió a aplicar un tratamiento térmico de recocido en una atmosfera de nitrógeno de ultra alta pureza, a diferentes temperaturas y variando los tiempos de permanencia, de los cuales se presentan a continuación los resultados de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras de BN con GaN.

Composición BN+10% peso GaN, 1200 °C, 40 minutos

La figura 3.28 muestra dos imágenes de microscopía electrónica de transmisión, la primera obtenida por la técnica de campo claro y la segunda, su correspondiente imagen en campo oscuro obtenida por contraste Z, en las cuales se pueden resumir los resultados obtenidos en estas condiciones, se encuentra que aparecen dos tipos de morfologías, en la primera se presentan unas formaciones porosas las cuales podrían deberse a una hidratación de alguno de los nitruros de trabajo, acompañada de su posterior deshidratación por el tratamiento térmico, y en segundo lugar, una morfología correspondiendo a esferas sólidas de relativo gran tamaño, este tipo de morfología ha sido recientemente reportado [71, 78, 83] . Como puede notarse de la imagen de campo oscuro las esferas sólidas presentan una iluminación mayor con respecto a la estructura porosa. Se sabe que en esta técnica, la iluminación crece con el número atómico de la fase en observación, sin embargo, también crece con el espesor de la muestra lo que en este caso no es de mucha ayuda dado que la esfera rígida tendría un mayor espesor, empero, la iluminación mayor indicaría también mayor número atómico.

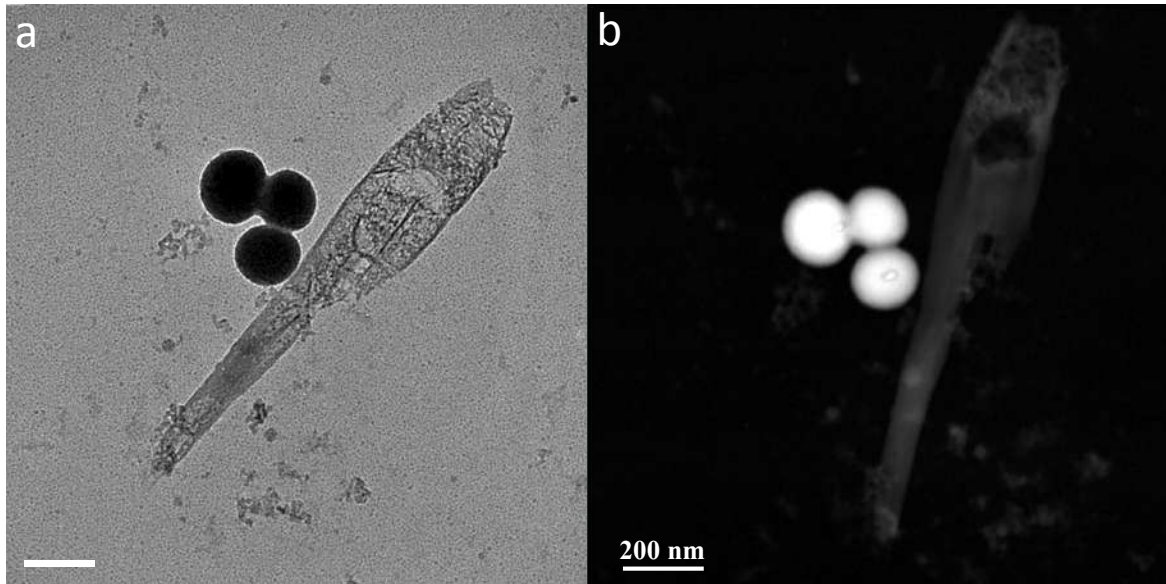


Figura 3.28 a) Imagen de MET donde se observa una estructura porosa con su correspondiente imagen (b) de contraste por número atómico.

Considerando el contraste en la imagen solo por el efecto del número atómico, se podría decir que todo lo que proviene de mayor intensidad estaría relacionado con el nitruro de galio, mientras que todo lo de menor intensidad con el nitruro de boro, y esto solo sí, no hubiera una reacción entre ambos para formar nuevas fases, es decir, que las fases de partida no sufrieran ningún tipo de transformación.

En la figura 3.29, se ilustran varias partículas porosas similares a la figura anterior, las cuales tienen una morfología parecida a las diatomeas, pero que su estructura indica mucha porosidad, lo que hace pensar, como ya se mencionó, en que tal porosidad proviene de una hidratación y pérdida de agua. Esparza y Co. [134], ilustraron que polvos de la estructura de nitruro de boro puede llegar a hidratarse y su posterior tratamiento térmico puede conducir a una estructura de gran porosidad, de tal forma que los resultados aquí presentados también se pueden atribuir a tal fenómeno, ya que en este caso la muestra contiene BN+10% peso GaN.

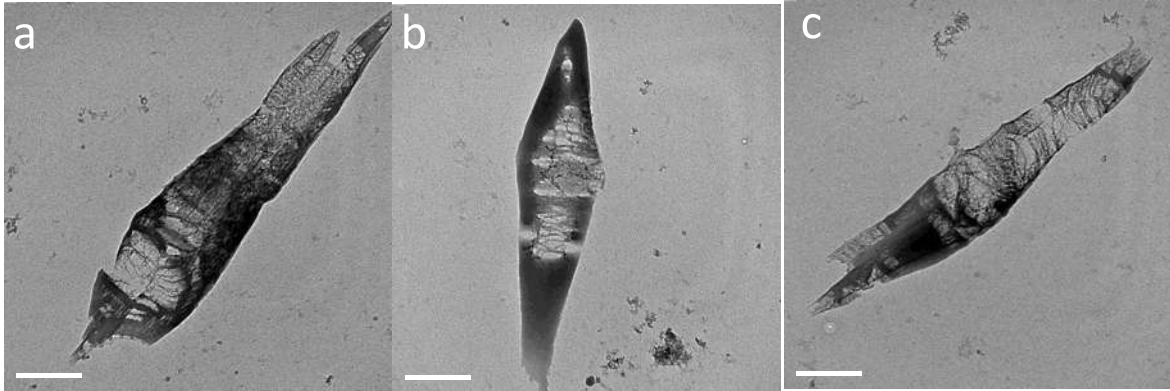


Figura 3.29 a-c, Imágenes de MET donde se observan diferentes estructuras porosas de morfología tipo diatomea.

La figura 3.30, ilustra un acercamiento de varias esferas presentes en la muestra, a pesar de la imagen de alta resolución en el inciso (c), se puede observar que líneas que revelarían planos periódicos de la estructura se encuentran ausentes, lo que indica que estas esferas pueden ser amorfas. Por otro lado, la figura 3.31 ilustra una imagen de alta resolución en donde se observan líneas periódicas cuyas distancias interplanares son 0.33 nm, lo que sugiere la presencia de los planos del tipo (0002) correspondientes a la estructura del BN.

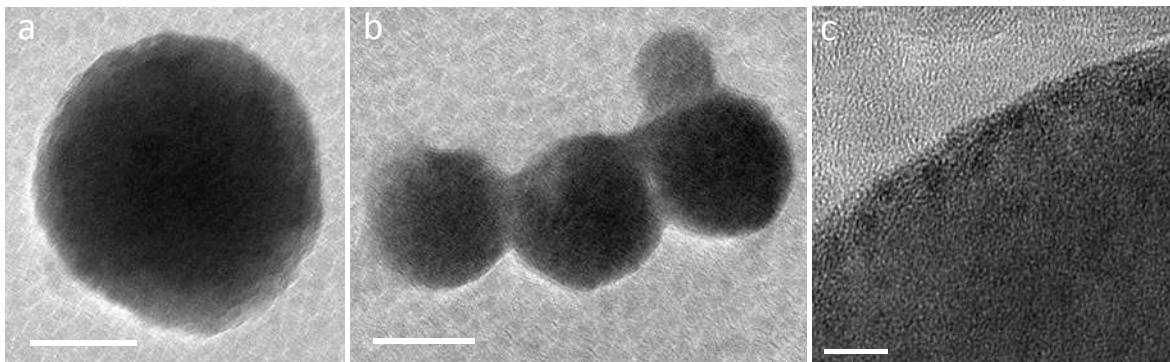


Figura 3.30 a-c, Imágenes de MET de estructuras esféricas amorfas.

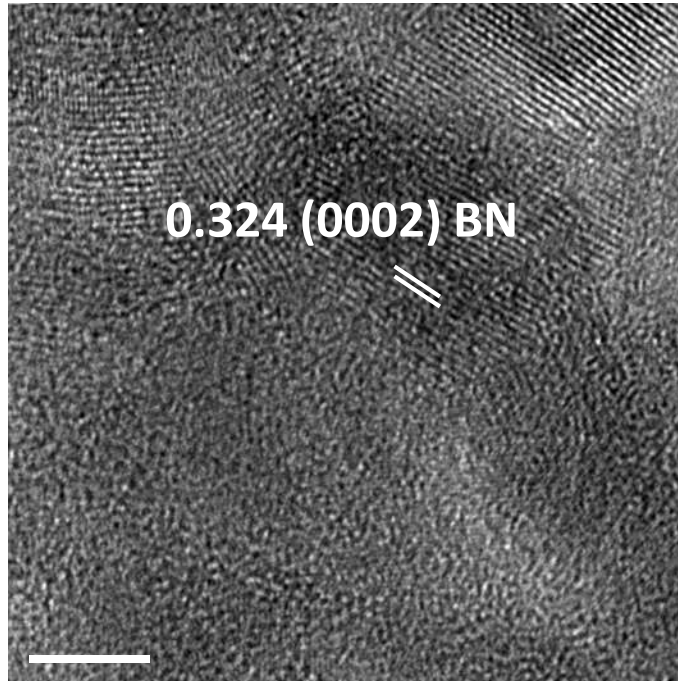


Figura 3.31 Imagen de HRTEM donde se obtiene la distancia interplanar 0.33nm correspondiente a los planos (0002) de la estructura hexagonal de BN.

En cualquier caso se puede apreciar de estos resultados, que bajo estas condiciones no es posible formar algún tipo de nanoestructura de particular interés, sin embargo, la formación de estas morfologías indica que la temperatura empleada en este caso, condujo a una descomposición de los materiales materia prima de tal forma que se optó, por disminuir como primera opción, el tiempo de tratamiento.

Composición BN+10% peso GaN, 1200 °C, 10 minutos

Referente a los resultados obtenidos de la muestra BN+10% peso GaN tratada térmicamente a 1200°C por 10 minutos, la figura 3.32 a) muestra una imagen de campo claro de un nanocrystal que crece en la forma de estructura unidimensional, sin embargo, su relación de aspecto (largo/ancho) sobresale de las dimensiones nanométricas lo que sugiere una transferencia de energía superior a la necesaria para contar con una nanoestructura.

Como también se puede notar, se presenta una partícula esférica en el extremo de la estructura unidimensional, la imagen de alta resolución indicada en la figura 3.32 b) muestra la interfase entre ambas partículas, por un lado, se aprecian los planos que corresponden al nanocrystal de forma unidimensional, empero, ninguna resolución se

presenta en el cuerpo esférico incluyendo la ausencia de distancias de extinción, la ausencia de al menos una resolución lineal podría justificarse dado el gran espesor con que este cuerpo esférico presenta.

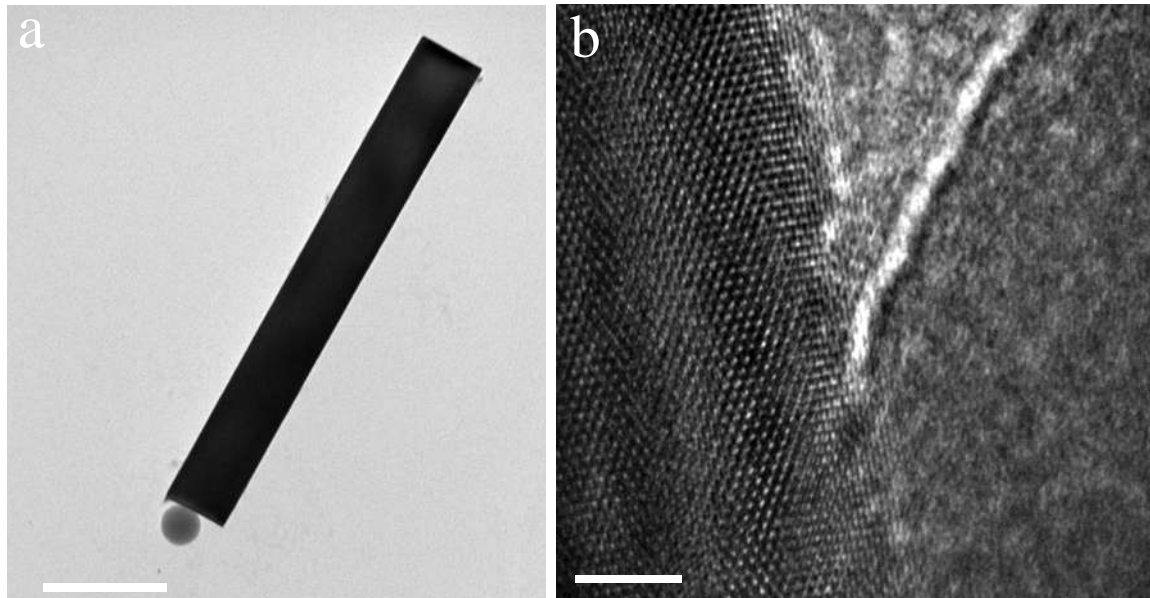


Figura 3.32 (a) Imagen de MET de un cristal crecido de forma unidimensional con una partícula esférica. (b) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que muestra la interfase entre ambas estructuras.

Sin embargo, de otra manera, la carencia de periodicidad podría deberse a que las distancias de los planos de estos cuerpos podrían estar por debajo de la capacidad de resolución del instrumento, sin embargo, la no presencia de un contorno de extinción (líneas en la periferia del cuerpo) debido al contraste por espesor debería estar presente, si se pensara que este cuerpo es cristalino.

En lo que se refiere a la estructura del cuerpo cristalino la figura 3.33 a) que corresponde a una imagen obtenida en alta resolución con su correspondiente transformada rápida de Fourier (FFT), muestra claramente los planos que presentan aproximadamente las distancias medidas de 2.33 \AA y 2.59 \AA cuyos índices de Miller son $(10\bar{1}1)$ y (0002) , respectivamente, de la estructura hexagonal del GaN. La presencia de este cuerpo en la concentración menor sugiere que el crecimiento hexagonal de esta estructura es un habito ordinario lo cual se comprueba de manera directa al observar la imagen 3.33 b) en donde la dirección de crecimiento correspondiente al eje “c” hexagonal del GaN puede observarse,

es decir el empaquetamiento planar en la dirección indicada por la flecha es el que corresponde a los planos del tipo (0002), que corresponde a la dirección más compacta.

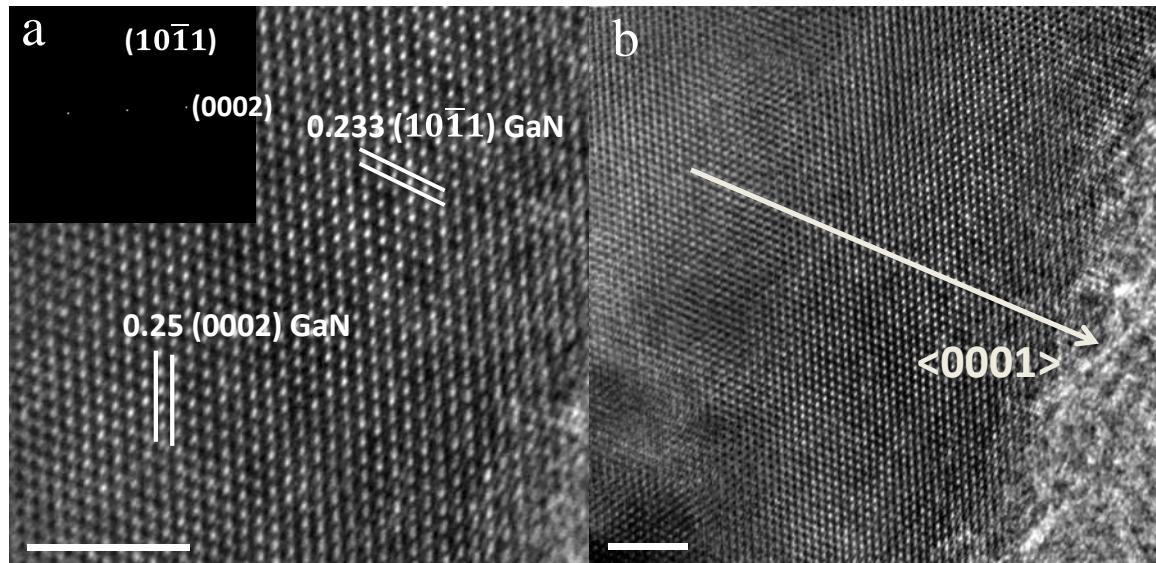


Figura 3.33 (a) Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) con su FFT que muestra las distancias interplanares 0.23 \AA y 2.59 \AA de los planos $(10\bar{1}1)$ y (0002) de la estructura hexagonal del GaN. (b) Imagen de HRTEM donde se observa la dirección de crecimiento correspondiente al eje “c” de la estructura hexagonal de GaN.

Durante la examinación de este cuerpo mediante microscopía de alta resolución fueron observándose diferentes comportamientos y defectos estructurales del monocristal, el primero de ellos es ilustrado en la figura 3.34, en donde la figura anexa corresponde a su patrón de FFT. En este último puede notarse la aparición de doble punto ligeramente desplazado de la posición ordinaria, en algunos casos este doble punto puede deberse a un plano de maclado pero en otras condiciones se debe a un patrón de Moiré. Sobre la propia imagen de alta resolución puede notarse una interfase que divide a este defecto, se observa en la parte derecha, una agrupación de las columnas de difracción, lo que es contrario a la imagen espejo que debería corresponder a una interfase debida a maclado, por esta razón ese contraste se puede atribuir a un patrón de Moiré en el cual dos o más cristales se encuentran orientados con respecto al haz de electrones y desorientados ligeramente entre ellos.

La figura 3.35 ilustra el comportamiento de una zona del rodillo en donde el contraste de las columnas de difracción cambia, estas zonas se encuentran indicadas

mediante un recuadro, y a cada una le fue obtenida su correspondiente FFT mostrada en forma anexa, como se podrá notar más claramente de esta última, los puntos de difracción del recuadro izquierdo que tienen un contraste difuso ilustran puntos alargados en una dirección, y el punto central se alarga en la dirección normal a esa dirección, sin embargo, en la parte inferior derecha, se aprecian los puntos de intensidad más definida y el contraste en el recuadro no se pierde. Los puntos elongados podrían corresponder a un desenfoque de la muestra, sin embargo, las distancias a las que se refiere la imagen son extremadamente pequeñas para que estuvieran en diferentes planos de desenfoque. Otra posibilidad, siendo esta de mayor consideración, es que las condiciones de tratamiento térmico implantadas conllevan a una mayor vibración de los átomos en los planos del cristal, de tal forma que, la difracción por los planos no es localizada sino difusa. En la figura 3.36, la que corresponde a una imagen de alta resolución de otra zona, muestra que la FFT, presenta puntos elongados en todos los ejes de difracción, lo que reafirma más la suposición anteriormente citada.

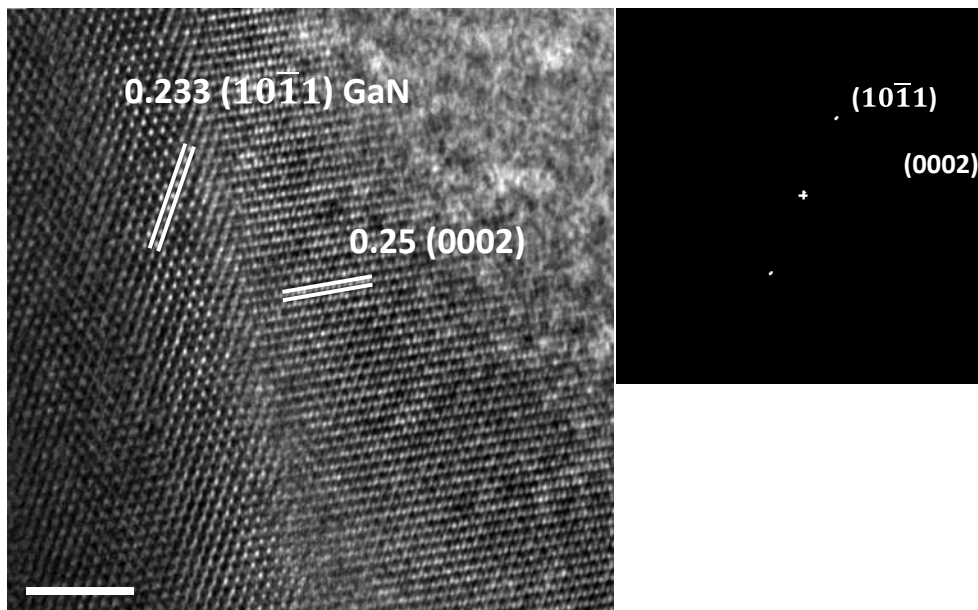


Figura 3.34 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) con su FFT donde se aprecia un patrón de Moiré.

Otro rasgo que caracteriza a este cristal es la presencia de defectos cristalinos, en este caso fronteras de maclado, fenómeno observado por otros investigadores [110, 130] para

tiempos de molienda mayores a 19 horas. La figura 3.37, muestra una imagen de alta resolución con su correspondiente patrón de FFT, en donde se aprecia de cada lado de la figura una imagen espejo del cristal, presentando una frontera irregular que presenta graves problemas en el apilamiento del cristal. La FFT, muestra ese defecto en donde la difracción ocurre claramente defasada por casi dos distancias interplanares, esto sugiere que el crecimiento de esta estructura pudo ocurrir por maclado.

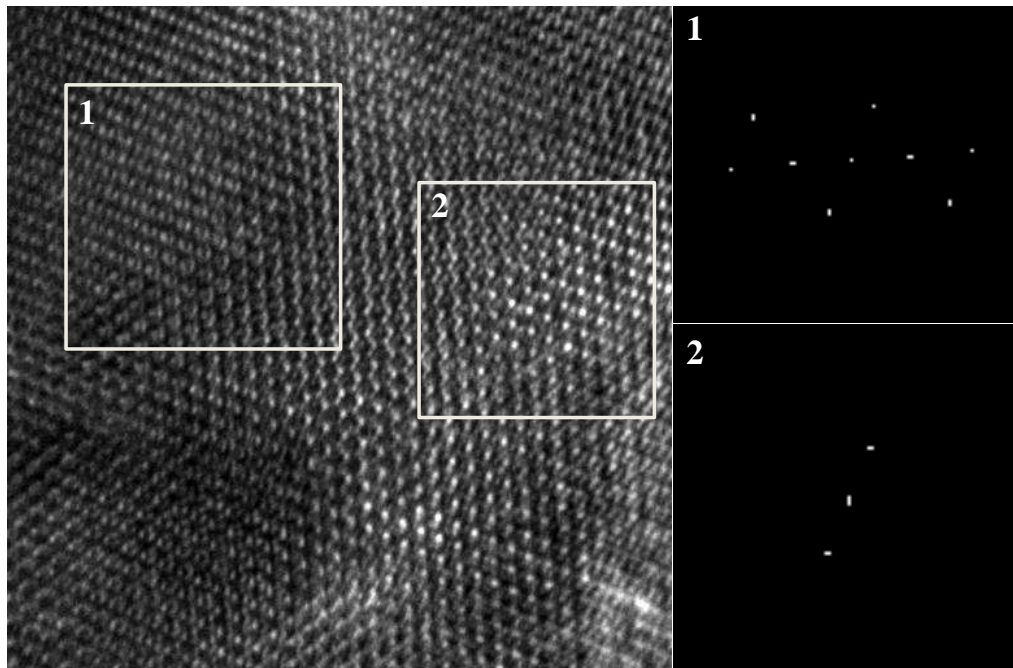


Figura 3.35 Imagen de HRTEM que muestra dos zonas con su respectiva FFT en las cuales se aprecia un cambio en el contraste de las columnas de difracción.

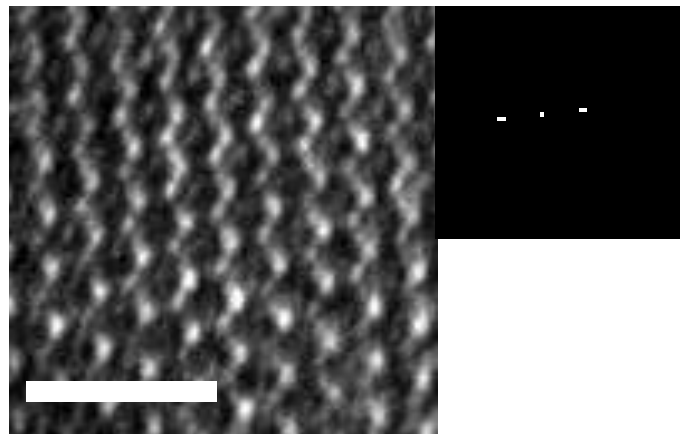


Figura 3.36 Imagen de HRTEM con su respectiva FFT que muestra puntos elongados en todos los ejes de difracción.

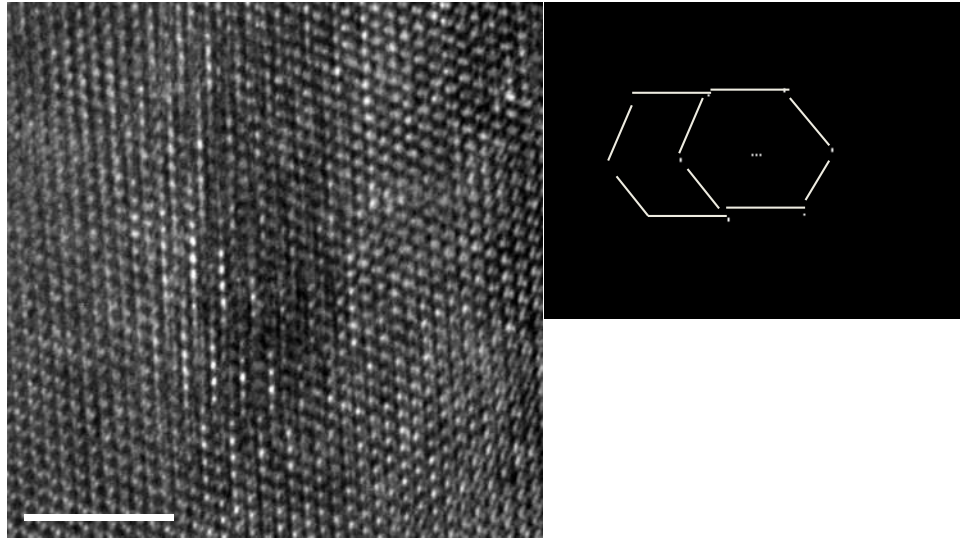


Figura 3.37 Imagen de HRTEM con su respectiva FFT donde se observa la presencia del defecto de maclado.

La figura 3.38 a) muestra una imagen de alta resolución en donde ahora se observa el defecto de falla de apilamiento, es importante mencionar que este cuerpo creció unidireccionalmente y este defecto aparece como consecuencia de un mal empaquetamiento en la estructura, la figura 3.38 b), ilustra una imagen ampliada del mismo, en donde se puede apreciar que la estructura del cristal no cambia absolutamente al lado de la frontera del defecto.

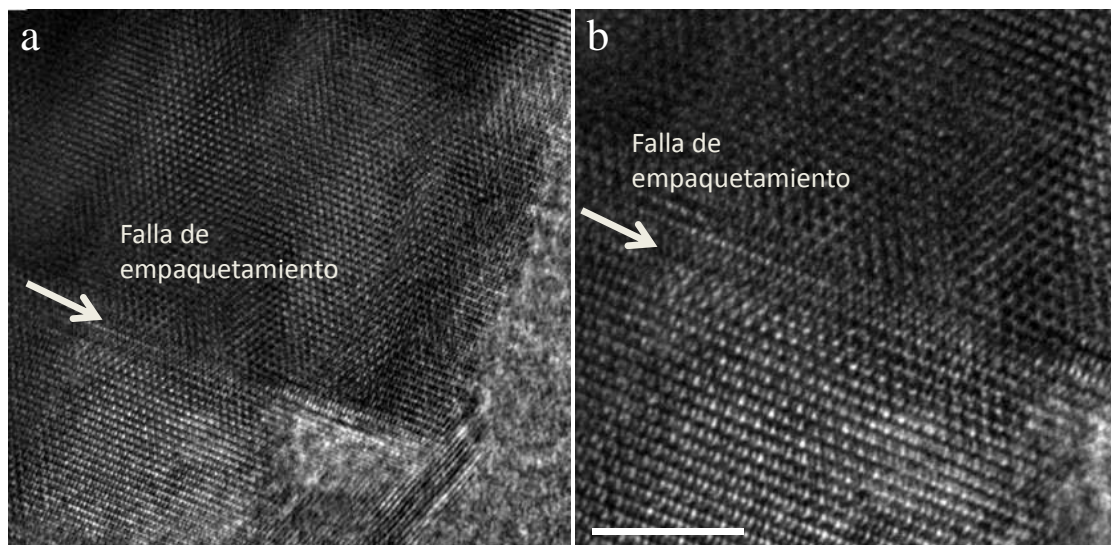


Figura 3.38 a) Imagen de HRTEM donde se observa el defecto de falla de apilamiento y b) muestra una zona ampliada de éste mismo.

En la figura 3.39 se aprecia una imagen de alta resolución de la superficie de la pieza, la cual indica una periodicidad planar diferente al caso en el interior del nano-rodillo, se puede señalar que el nitruro de galio, a pesar de ser un cerámico y contar con un elevado punto de fusión y ser estable como compuesto cerámico, cuando alcanza el estado nano, sus propiedades se comportan en forma diferente, lo que conlleva a una oxidación en la superficie, esto se puede constatar al medir la distancia interplanar que corresponde a 0.241 nm de los planos del tipo $(40\bar{4}1)$ pertenecientes al óxido de galio.

Otras características de esta muestra son las formaciones presentadas en la figura 3.40 a en la cual se pueden observar esferas compactas que previamente fueron notadas en estos tipos de composición, se observan varias formaciones en medio de otra fase. La figura 3.40 b ilustra una imagen amplificada de las formaciones esféricas en donde se constata que no presentan resolución, por lo tanto son amorfas. También es claro observar que alrededor de estas esferas se encuentra una estructura altamente deformada, cuyos planos corresponden a distancias del nitruro de boro (figura 3.41). Al combinar estas imágenes con la imagen presentada en la figura 3.32, se aprecia que estas formaciones tampoco podrían corresponder a la estructura del nitruro de galio, por dos razones, en primer lugar, esta estructura ha demostrado ser completamente cristalina y en segundo lugar la morfología ha indicado que los cristales del nitruro de galio crecen de manera unidireccional.

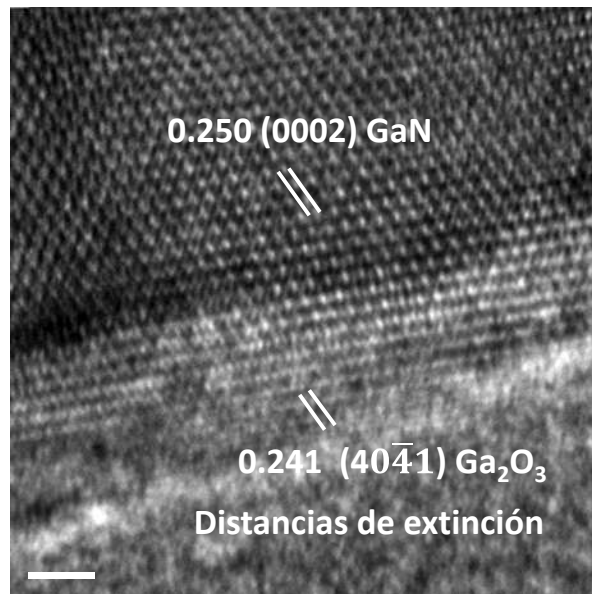


Figura 3.39 Imagen de HRTEM donde se observa por la medición de la distancia interplanar que la superficie de la estructura se ha oxidado y corresponde a Ga_2O_3 .

De esta forma, queda la deducción de que estas estructuras pueden tener una composición ya sea de Ga, o bien de B en forma de elementos. En este sentido se debe considerar que no puede haber una formación de un nitruro combinado de B y Ga, ya que la estructura resultante debería ser cristalina y no amorfa. Al contar con estos resultados en donde se asegura que la estructura esférica no es cristalina, esto sugiere, en un principio, una descomposición de alguno de los nitruros cristalinos pero que al descomponerse habría una pérdida del material volátil, dejando un material que puede ser sólido o líquido bajo esas condiciones.

Se sabe que el punto de fusión del Ga es de $29.76\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el punto de fusión del B es de $2075\text{ }^{\circ}\text{C}$, además, el punto de ebullición de Ga es de $2204\text{ }^{\circ}\text{C}$. El punto de fusión del galio como nitruro es de $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que el punto de fusión del Boro como nitruro es de $2973\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con esta información sería difícil considerar una descomposición de cada uno de estos nitruros, puesto que la temperatura del tratamiento es de solo $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, aunque se debe recordar que un material con tamaño nanométrico disminuye su punto de fusión, como es el caso del oro el cual disminuye su punto de fusión de 1064 hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, para un tamaño de cristal inferior a 10 nm [2].

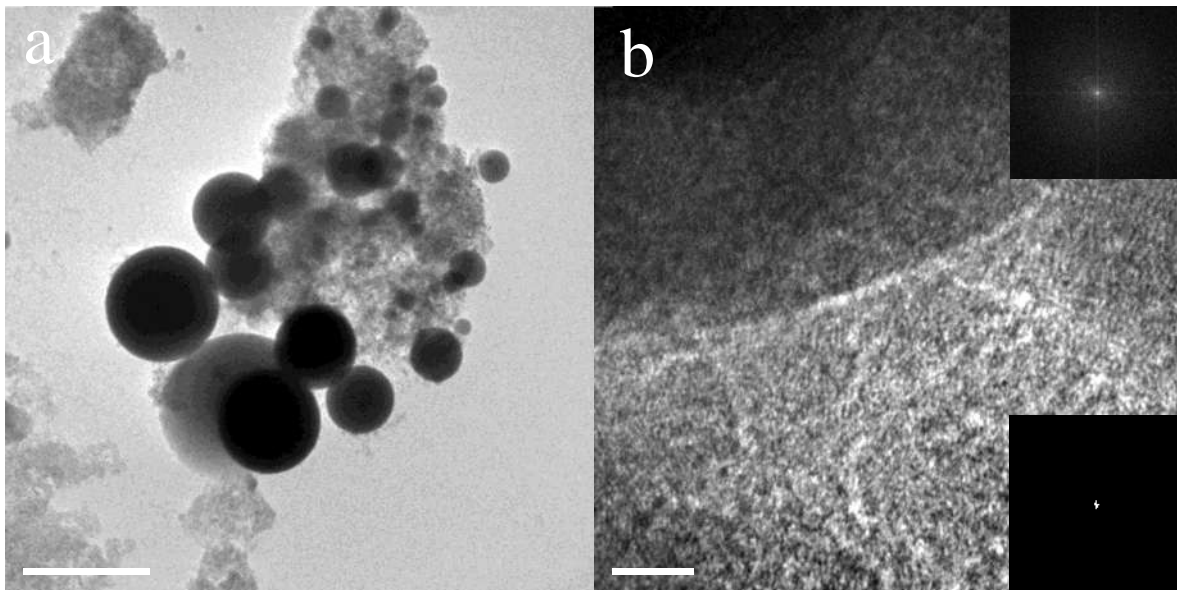


Figura 3.40 a, Imagen de MET donde se observan partículas esféricas de diámetros diferentes, b, Imagen de HRTEM con su respectiva FFT de ambas zonas donde se observa que las partículas esféricas son amorfas.

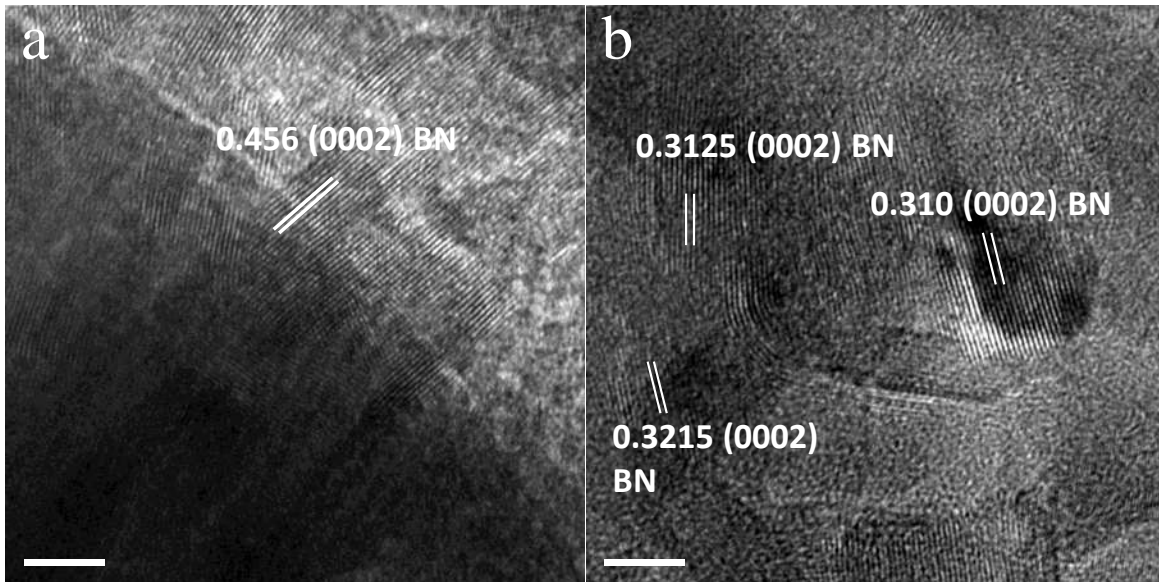


Figura 3.41 a-b, Imágenes de HRTEM donde se observa la estructura altamente deformada del BN que se encuentra rodeando a las partículas esféricas.

Ahora, en el caso de que hubiera tal descomposición con la temperatura, queda claro que el material que podría descomponerse primero es el nitruro de galio puesto que su punto de fusión es menor comparado al del nitruro de boro, además, se descarta toda posibilidad de oxidación ya que el tratamiento térmico es realizado en un horno bajo una atmósfera de nitrógeno.

En el caso de la descomposición es claro que el nitrógeno se volatilizaría y quedaría después de la descomposición un sólido amorfo o cristalino. El galio cuyo punto de fusión a la temperatura del tratamiento térmico es claramente menor que el del B, podría entonces ser ese material amorfo que observamos en forma de gota solidificada, por ende la forma esférica del cristal.

Composición BN+10% peso GaN, 1000 °C sin permanencia

En la figura 3.42 a y b se muestra respectivamente, la morfología de los polvos en una imagen de campo claro, así como la estructura de los planos de los cristales de esta estructura ilustrada por medio de una imagen de microscopía electrónica de alta resolución. La estructura es la típicamente observada en el compuesto de BN en varias imágenes previas ilustradas antes del tratamiento térmico (TT), donde los planos con ángulos que

indican una alta deformación, en esta muestra fue todo lo que se logró observar, en este caso no fueron encontradas partículas asociadas con la estructura del GaN.

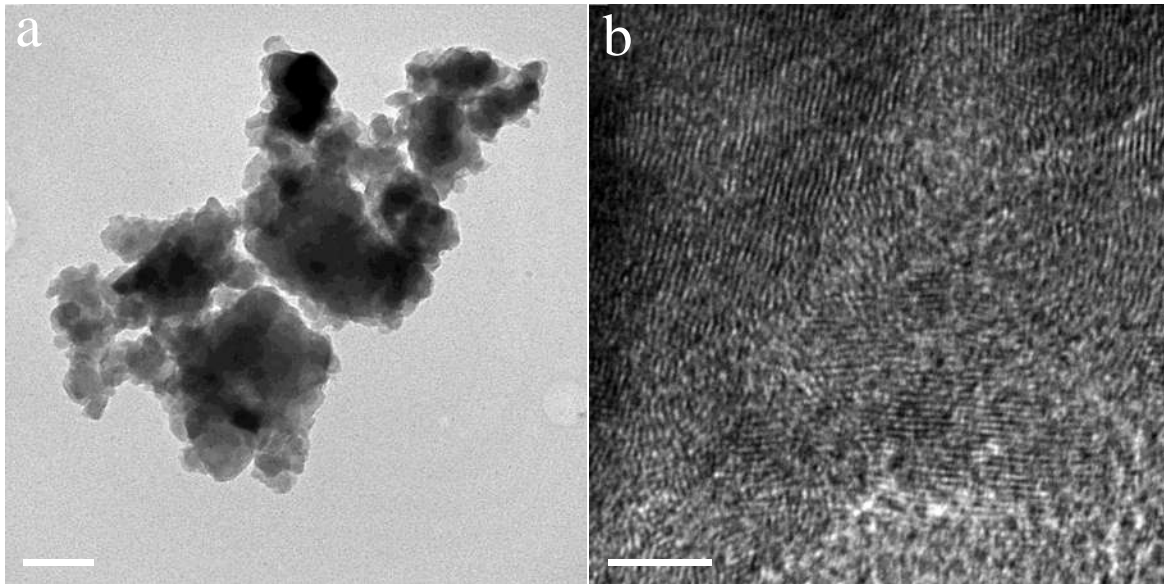
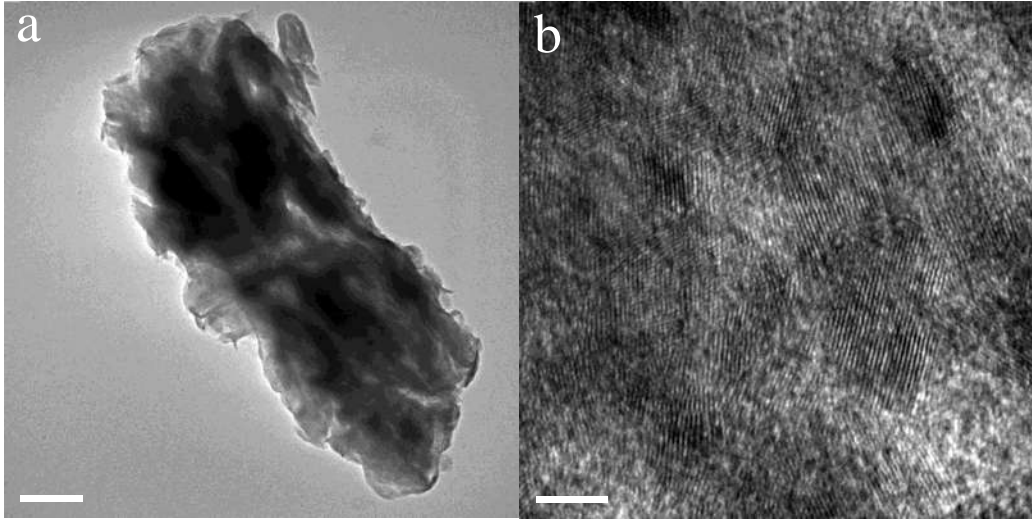


Figura 3.42 a) Imagen de MET que muestra la morfología de los polvos y b) Imagen de HRTEM donde se observa la estructura altamente deformada del BN.

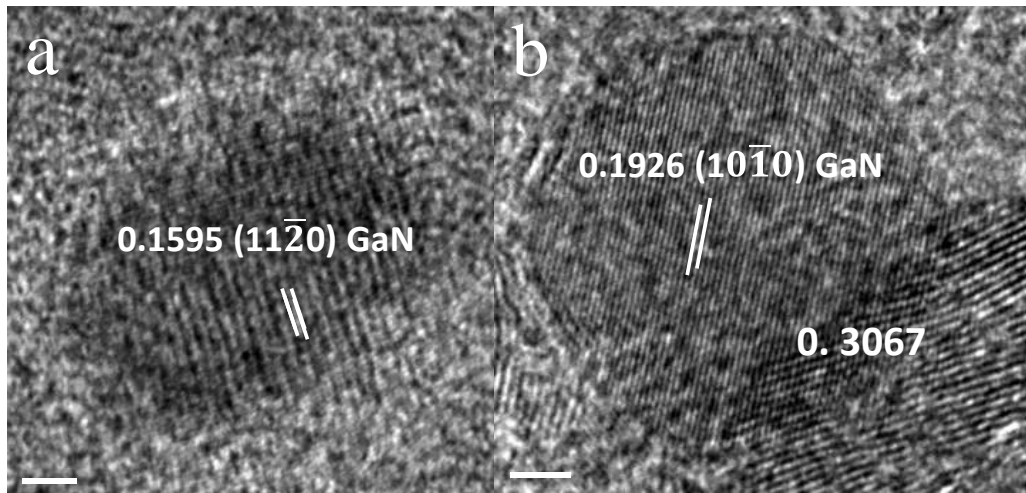
Composición BN+30% peso GaN, 1100 °C, 10min

Al igual que la muestra anterior, esta composición contiene la misma estructura deformada del nitrato de boro figura 3.43, sin embargo, se observaron nanopartículas del material (figura 3.44) en donde los planos cristalinos coinciden con las distancias de la estructura hexagonal del GaN. Alrededor de estas partículas se observa la fase del BN caracterizada por los planos doblados.

Típicamente es raro encontrar nanopartículas de un material cuando se presenta un TT, por razones obvias de difusión en las cuales el cristal crece. Observando las dimensiones de estas entidades se encuentra que tienen un tamaño inferior a los 10 nm, también es fácil observar que crecen en medio de la estructura de los planos deformados del BN. En el TT de esta composición también fueron encontradas partículas como las que se presentan en la figura 3.45, en las cuales el BN se comporta con una alta deformación y las partículas adquieren una forma completamente amorfa.



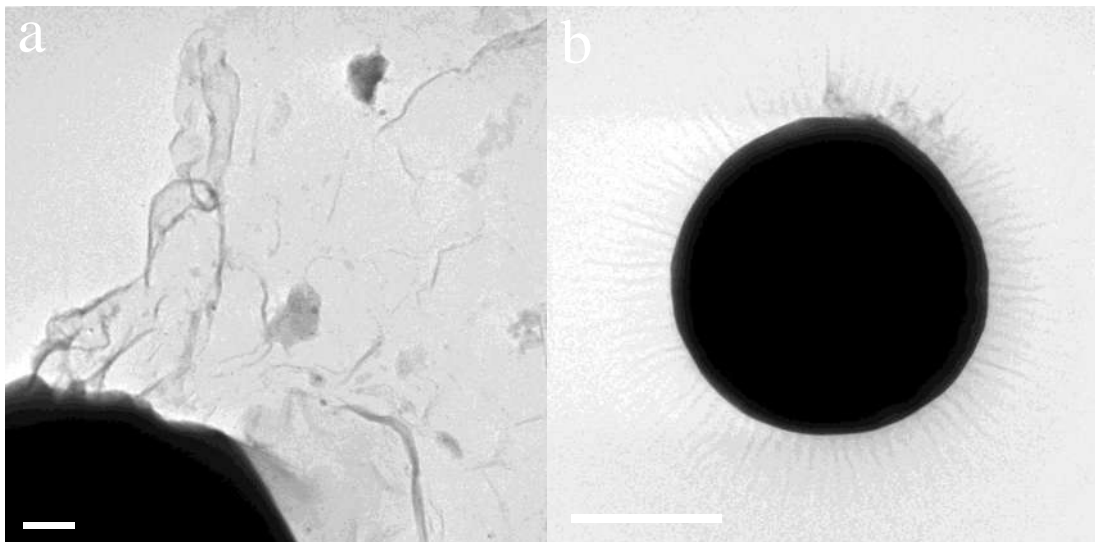
3.43 a) Imagen de MET que muestra la morfología de los polvos y b) Imagen de HRTEM donde se observa la estructura altamente deformada del BN.



3.44 a-b, Imágenes de HRTEM donde se observan planos cristalinos que coinciden con las distancias de la estructura hexagonal del GaN.

Estas partículas fueron mayormente observadas en las muestras después del tratamiento realizado por molienda mecánica, sin embargo, durante el TT se ha ido observando que disminuye en forma proporcional. Durante esta exanimación fueron observadas pocas partículas esféricas tal y como se muestra en el inciso (b) de esa figura, lo que significa que el fenómeno de descomposición del nitruro fue menor, esto debido a una menor temperatura de TT. Es importante señalar que la partícula presenta una especie de estrías que salen de ella proporcionales e unidireccionalmente, esto sugiere que durante la reacción

de descomposición del nitruro, el exceso de nitrógeno, podría deberse a que en la superficie de la partícula se presentan aún residuos del nitruro de galio que son evaporados al contacto con el haz de electrones dejando esa huella del nitruro de boro, la cual es la fase que regularmente acompaña al GaN.



3.45 a-b, Imágenes de MET donde el BN presenta alta deformación y se observa la presencia de partículas completamente amorfas.

Composición BN+30% peso GaN, 1000 °C, 40 min

La figura 3.46 a y b, presenta unas imágenes obtenidas por la técnica de contraste Z, es decir, en esta técnica la iluminación del objeto se incrementa con el número atómico. Como se puede notar en ambas fotos se presenta evidencia de la existencia de tres posibles fases, las cuales se discutirán en lo progresivo. La primera de ellas corresponde a las partículas cuyo contraste es menor y su morfología es amorfa, la segunda corresponde a partículas con un contraste intermedio y morfología completamente esférica, además, se presentan partículas cuyo contraste es mayor y su morfología es en forma de rodillo. De acuerdo al número atómico de las fases la primera de estas y que se encuentra en mayor proporción corresponde al nitruro de boro, la fase alargada es el hábito de crecimiento de los cristales del nitruro de galio y por ser una fase con mayor número atómico comparado al nitruro de boro pues dispersa más los electrones, y por último la fase de morfología esférica que, como se ha venido comentando en las anteriores secciones, puede ser el nitruro de galio

descompuesto quedando galio como el elemento sólido. La suposición de la existencia tanto de la fase esférica como de la fase redonda, ambas compuestas de galio y en respuesta al porqué si el GaN se descompone como quedan algunas partículas sin descomponer, puede responderse observando los cristales apilados de la imagen en el inciso (b), como puede notarse estos cristales son en general mayores que las partículas esféricas, lo cual quiere decir que para un tamaño de partícula inferior el GaN se descompone por el efecto del TT, aunque para partículas mayores este queda aún sin descomponer.

Una evidencia que puede estar indicando que, la aseveración anterior es verdadera se presenta en la figura 3.47a, en donde se puede notar la presencia de esas morfologías esféricas inclusive para tamaños nanométricos, además, ningún tipo de estructura unidimensional crecida logró observarse por debajo de un tamaño de cristal micrométrico, ya que en general las partículas redondas solo se presentan para tamaños aproximados submicrónicos. De esta imagen también es posible observar algunas nanoestructuras alargadas que aparecen dentro de la fase del nitruro de boro, las cuales pueden relacionarse con nanotubos de esta composición ya que esto ha sido previamente reportado [114]. La imagen de la figura en el inciso (b), muestra en forma más cercana la diferencia entre la morfología de la fase del BN así como partículas pequeñas redondas del Ga.

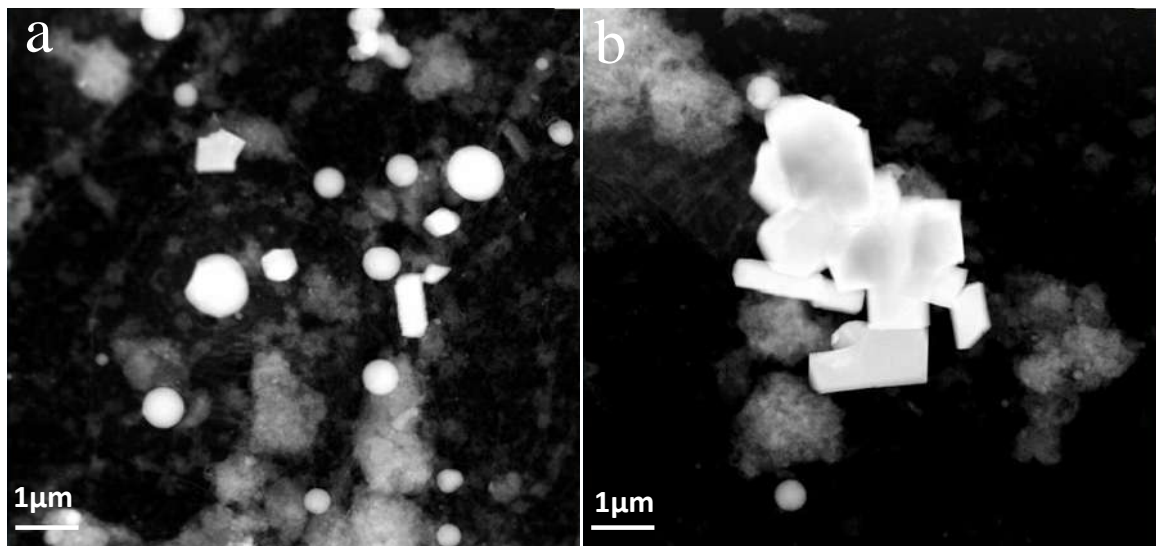


Figura 3.46 a-b, Imágenes de contraste por número atómico donde se observa la presencia de 3 posibles fases.

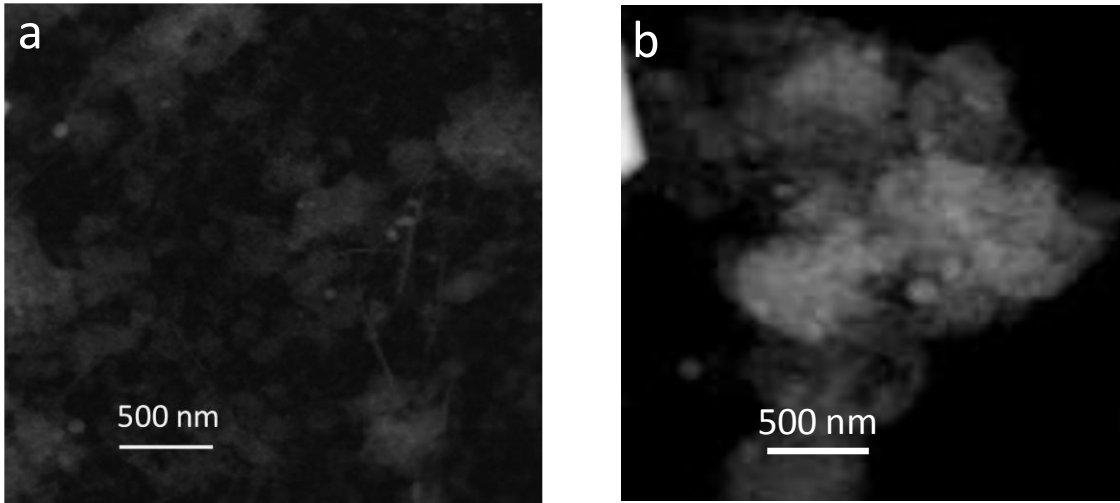


Figura 3.47 a-b, Imágenes de contraste por numero atómico donde se nota la presencia de morfologías esféricas.

Composición BN+30% peso GaN, 1000 °C, 10 min

Las figuras 3.48 muestran la típica estructura del BN que de igual forma se observó para estas condiciones de tratamiento, se aprecia que la estructura está altamente deformada y que ésta deformación disminuye con el incremento de la temperatura del TT.

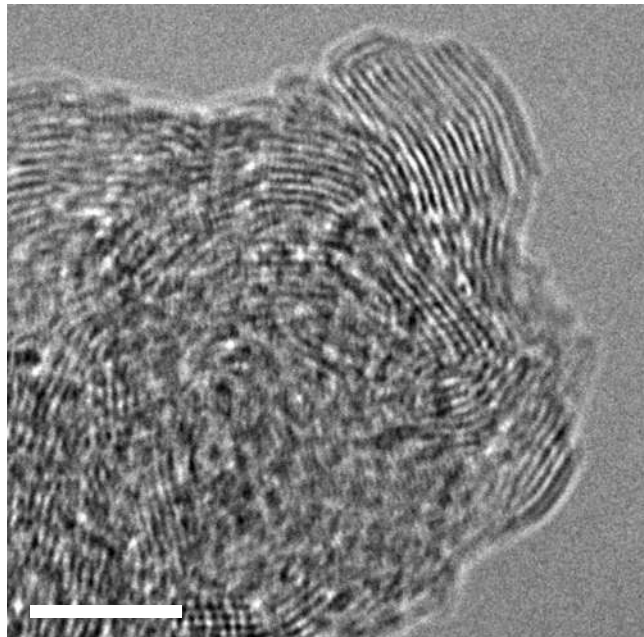


Figura 3.48, Imagen de HRTEM que muestra la estructura altamente deformada de BN.

De algunas zonas delegadas de la muestra hay imágenes, donde se observa tal curvatura de los planos que se presenta con muchos defectos cristalinos tales como fallas de apilamiento. El desorden reticular impide apreciar correctamente, donde el cristal termina y empieza el otro, de tal forma que, con este desorden no puede realizarse una estimación con certidumbre de la porción y consecuentemente el tamaño de cristal. Además, en esta muestra no se lograron observar partículas con la estructura del nitruro de galio.

III.3.4- Tratamientos térmicos de las muestras GaN-BN

Los resultados de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras de GaN con BN son presentados a continuación.

Composición GaN+10% peso BN, 1200 °C 10 minutos

La figura 3.49 muestra una imagen de campo claro de los polvos que corresponden a la composición de GaN+10% peso BN, tratada térmicamente a 1200 °C con una permanencia de 10 minutos. Como puede observarse una estructura en forma alargada cuyas dimensiones exceden el rango nanométrico, sugiere condiciones experimentales de crecimiento excesivo del material, comportamiento observado por otros investigadores [130]. La estructura mide alrededor de 800 µm de espesor y varias micras de longitud y presenta una morfología típica de un rodillo, sin embargo, fuera de las dimensiones esperadas en los objetivos de esta tesis. De este modo, la temperatura empleada aquí fue inadecuada por lo que en los subsiguientes experimentos se emplearon temperaturas inferiores a esta y además se variaron los tiempos de permanencia.

Sin embargo, la temperatura actualmente empleada, sirvió para descubrir, el crecimiento de ese tipo de estructura ilustrada en esa figura, ya que el material sintetizado se compone de una interesante estructura. Las figuras 3.50 a-b corresponden a imágenes de campo claro en baja amplificación las cuales muestran más de cerca los detalles estructurales de este tipo de material, en la imagen del inciso b) se pueden apreciar varias aparentes fracturas dividiendo en múltiples fracciones el cristal crecido, en la medida que la imagen se fue amplificando, tal y como se muestra en los incisos a), b) y c) de la figura 3.51, se fue descubriendo que estas líneas no corresponden a una fractura sino que son parte

de una interfase entre las mismas, en la figura 3.52 a-b se presentan dos imágenes de alta resolución de la zona en cuestión donde las mediciones de las distancias interplanares corresponden a los planos del tipo $(10\bar{1}0)$ del BN lo cual indica que un material en forma de compuesto se está formando con capas alternas entre el GaN y BN.

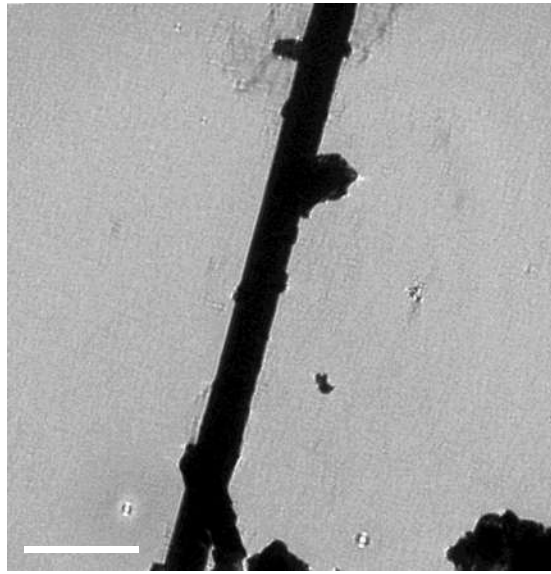


Figura 3.49 Imagen de MET de una estructura alargada de dimensiones fuera del rango nanométrico.

Otro par de figuras ilustradas en la figura 3.53 a-b corresponden a imágenes de alta resolución en las zonas alternas a esta interfase, en donde claramente se aprecian las distancias interplanares que corresponden a los planos del tipo $(10\bar{1}0)$ y (0002) del GaN estos resultados explican porqué durante el examen de esta muestra la estructura altamente deformada del BN no fue localizada, además queda claro que las condiciones experimentales para el crecimiento de las nanoestructuras no son las adecuadas, sin embargo, la estructura altamente deformada del BN que rodea a la estructura nanométrica del GaN cristaliza a esta temperatura y se convierte en una interfase entre las capas crecidas unidireccionales del GaN, las cuales están bien cristalizadas. Así, este material compuesto formado de ambos nitruros se une a ambos lados del GaN por medio del BN en una forma no epitaxial.

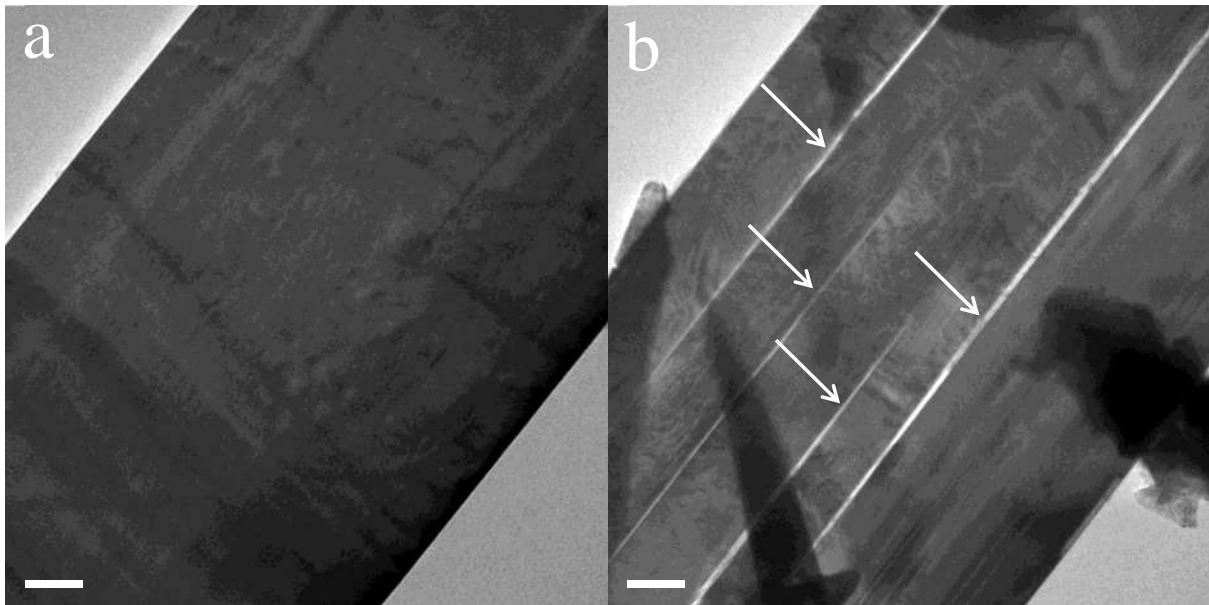


Figura 3.50 a-b, Imágenes de MET de campo claro que muestran aparentes fracturas que dividen el cristal crecido (indicadas con una flecha).

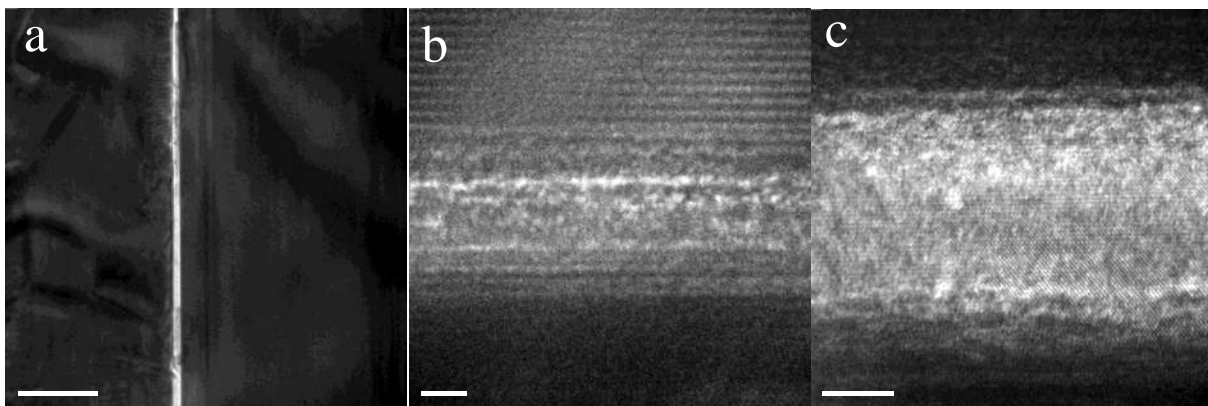


Figura 3.51 a-c, Imágenes de MET a diferentes magnificaciones donde se observa que las líneas no corresponden a una fractura sino que son de una interfase.

Es importante mencionar que aunque este resultado es muy interesante, como la estructura crece fuera del rango nanométrico, se aleja de los objetivos del presente trabajo en donde lo que se desea es encontrar las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de permanencia para el crecimiento de nanoestructuras 1D.

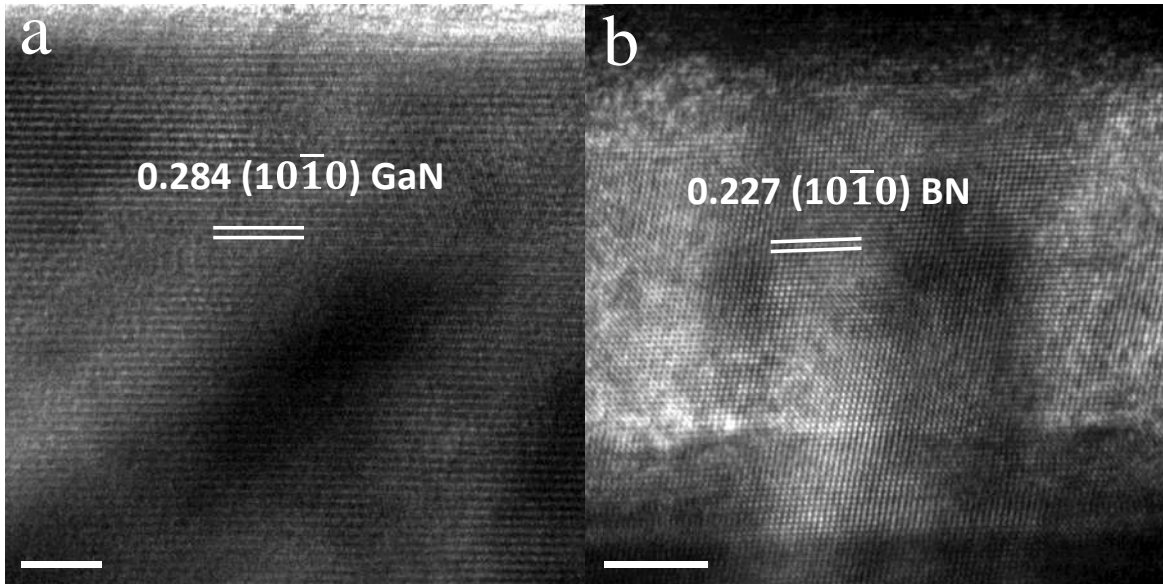


Figura 3.52 a-b, Imagen de HRTEM de la interfase donde se obtienen las distancias interplanares que corresponden a los planos del tipo $(10\bar{1}0)$ del BN.

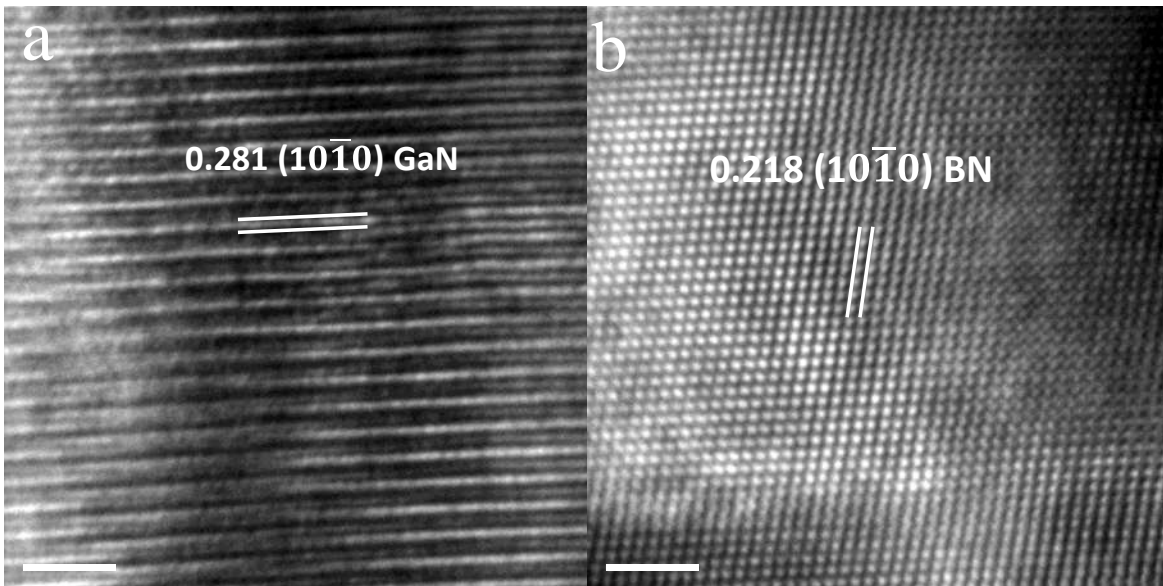


Figura 3.53 a-b, Imágenes de HRTEM de la estructura donde las distancias interplanares corresponden a los planos del tipo $(10\bar{1}0)$ y (0002) del GaN.

Composición GaN+10% peso BN, 1000 °C sin permanencia

La figura 3.54 consiste en una imagen de campo claro de partículas submicrónicas de composición GaN+10% peso BN, tratadas térmicamente a 1000°C. En esta figura se aprecian facetas bien definidas y partículas de una pequeña relación de aspecto por lo tanto

la formación de nanoestructuras 1D no procedió para estas condiciones. La figura 3.54 b obtenida en alta resolución muestra los planos de acuerdo a las distancia medida directamente que corresponde a los índices (0002) de la estructura hexagonal de GaN de esta manera las partículas mencionadas corresponden a la estructura bien cristalina del GaN.

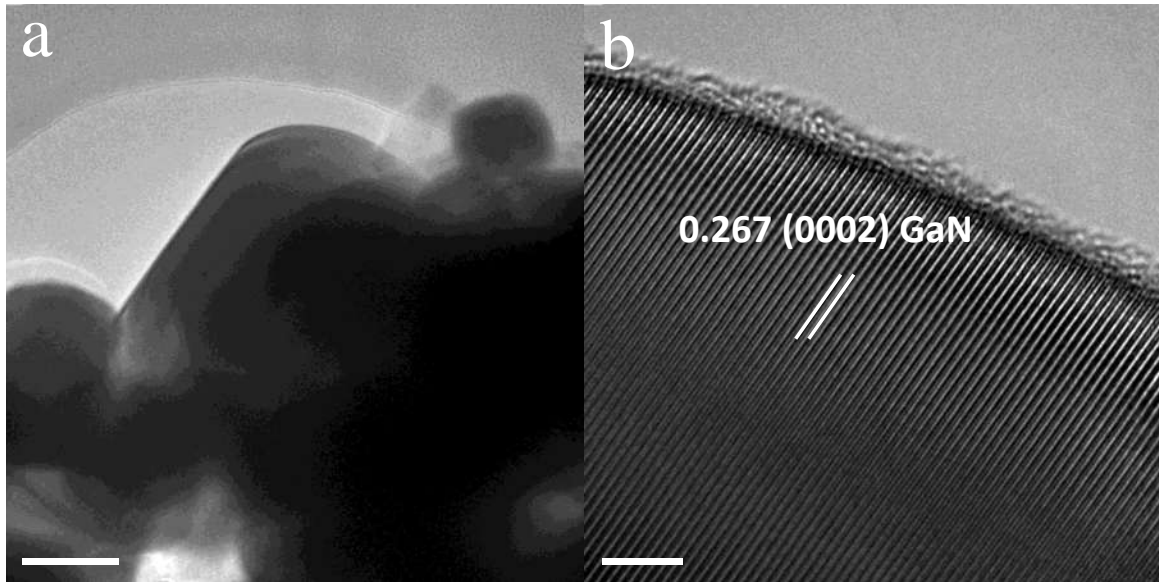


Figura 3.54 a) Imagen de MET de campo claro de partículas submicrónicas facetadas, b) Imagen de HRTEM donde la distancia interplanar corresponde a los índices (0002) de la estructura hexagonal de GaN.

En algunas regiones de estos cristales se encontró que la fase de BN aparece rodeando esta última como se podrá notar de la figura 3.55a la característica estructura de alta deformación correspondiente al BN circundando la superficie del GaN, esto indica que durante el tratamiento térmico mientras el material de GaN aprovecha la energía para crecer y formar cristales submicrónicos de alto orden cristalino, la estructura del BN crece en forma de capas atraída electrostáticamente por fuerzas intermoleculares débiles en la superficie del GaN. La figura 3.55b corresponde a un acercamiento de este detalle en donde los planos del GaN son del tipo (0002) y se aprecia directamente la diferencia entre el espacio interplanar de ambos tipos de nitruros, también se nota la deformación en BN y el carácter cristalino en GaN. Sin embargo, durante la examinación de estos polvos también se logró apreciar que hay grandes segregaciones de la estructura de BN en la cual ésta tiende a

comprimirse doblando sus planos para formar estructuras concéntricas, similar a lo que sucede en las partículas de carbón nombradas nanocebollas.

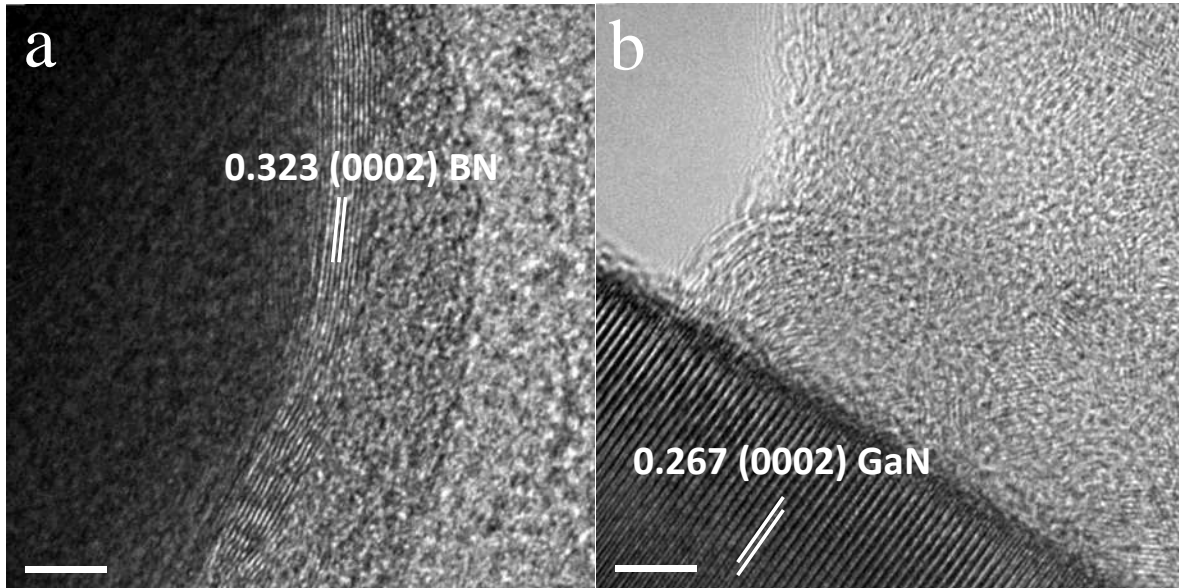


Figura 3.55 a) Imagen de HRTEM donde se observa la estructura de BN rodeando la superficie del GaN; b) Imagen de HRTEM donde se aprecia la estructura deformada de BN.

Composición GaN+30% peso BN, 1000°C sin permanencia

La figura 3.56 a-b ilustra una imagen representativa de los polvos después de someter a la muestra bajo las condiciones 25 horas de molienda y 1000°C sin permanencia. Como se puede notar, grandes partículas aglomeradas se aprecian en donde pequeñas formaciones de tipo 1D sobresalen. Estas formaciones, son parte de las estructuras llamadas nano-rodillos en los cuales se aprecia una frustración en su crecimiento dado que aparecen, alargadas y con una dimensión en el rango nanométrico, sin embargo, como se nota hay únicamente un parcial crecimiento de ellas por lo tanto, las presentes condiciones experimentales son insuficientes para el desarrollo completo de estas nanoestructuras. La figura 3.57, muestra una imagen de microscopía de alta resolución en donde, se puede observar la distancia interplanar 0.25 nm que corresponde al tipo de planos (10 $\bar{1}$ 1) de la estructura hexagonal del nitruro de galio.

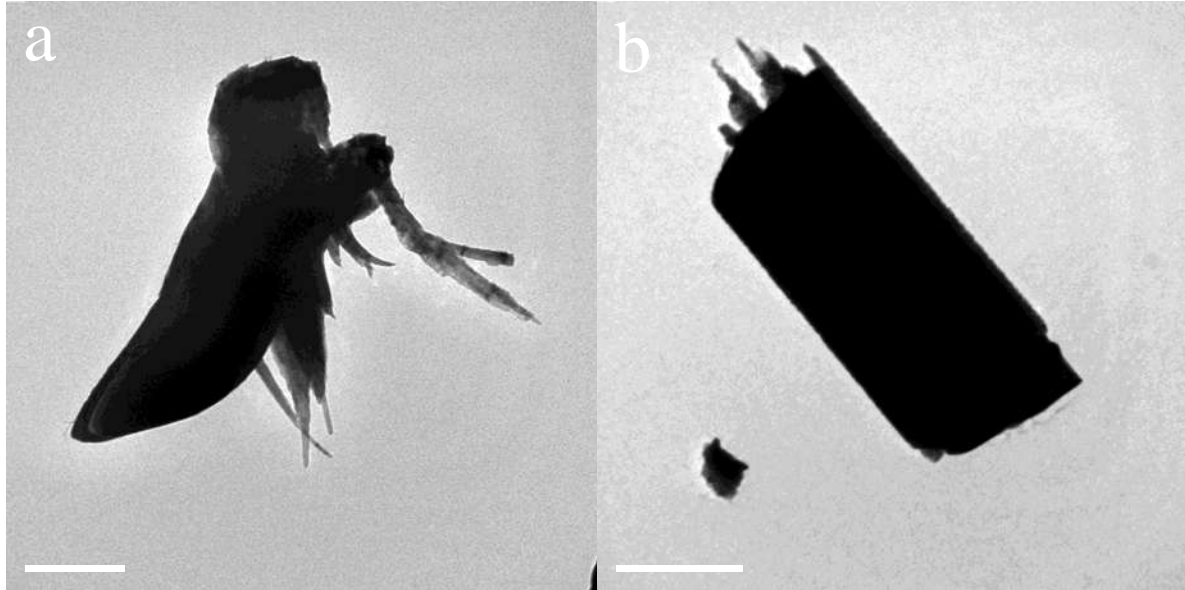


Figura 3.56 a-b, Imágenes de MET de grandes partículas aglomeradas.

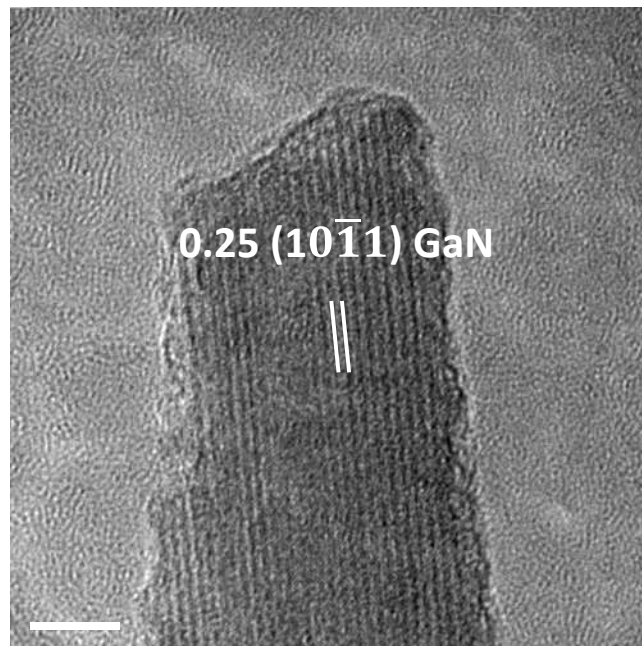


Figura 3.57 Imagen de HRTEM donde se observa la distancia interplanar que corresponde a los planos $(10\bar{1}1)$ de la estructura hexagonal de GaN.

Composición GaN+30% peso BN, 1100 °C, 10 min

La figura 3.58 ilustra una partícula de composición GaN+30% peso BN, con un TT de 1100°C y 10 min, en donde claramente se observa su morfología amorfa, con una tendencia en particular a formar zonas interiores semicirculares y estructuras tubulares, tal y como se

ha mencionado previamente en las muestras después de la molienda mecánica, estas estructuras corresponden a una composición del nitruro de boro. La figura 3.59 a y b, corresponde a zonas amplificadas de la partícula anterior en donde se aprecia con mayor detalle la curvatura y forma tubular de las formaciones interiores, en algunas partes, las capas de esta estructura tienden a formar nanoestructuras semicerradas parecidas a nanocebollas, formaciones que han sido reportadas comúnmente en carbón [132].

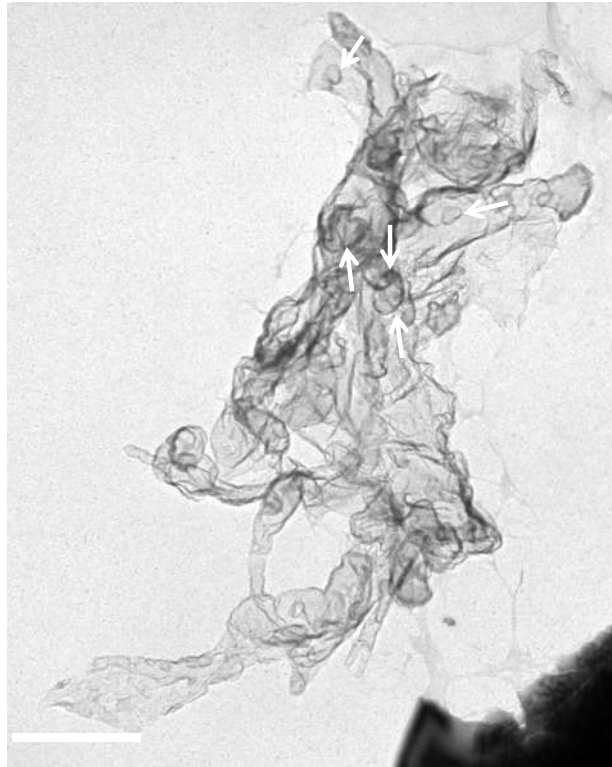


Figura 3.58 Imagen de MET donde se observa una morfología amorfa con zonas semicirculares en su interior y estructuras tubulares señaladas por una flecha.

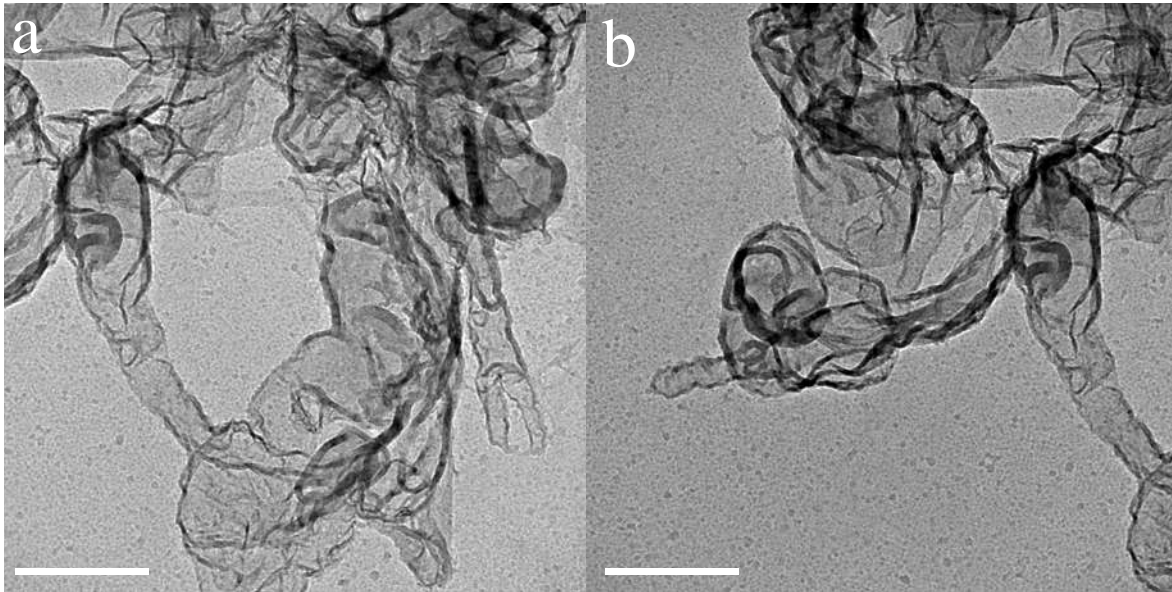


Figura 3.59 a-b, Imagen de MET de zonas amplificadas de la partícula de la imagen 3.58 donde se aprecia la curvatura y forma tubular de estas formaciones.

En la figura 3.60 a-d se ilustran algunos individuos localizados en la muestra los cuales presentan las mismas características morfológicas, que la partícula anterior formas semicirculares pero que también son alargadas en forma de nanotubo de naturaleza irregular. Es interesante hacer notar que esta estructura guarda una porosidad que llama la atención la cual puede servir por ejemplo, para la adsorción de hidrógeno, que se constituye como una aplicación en las celdas de combustible [82]. En la figura 3.61 a-c, se muestra, más en particular esas estructuras semicerradas formadas de diferente número de capas de nitruro de boro, en donde se nota que el interior de estas nanopartículas es semivacío y podría aprovecharse debido a las fuerzas que tienden a doblar la estructura concentrando sitios de diferentes cargas electrostáticas, que pueden servir para la adsorción de un gas.

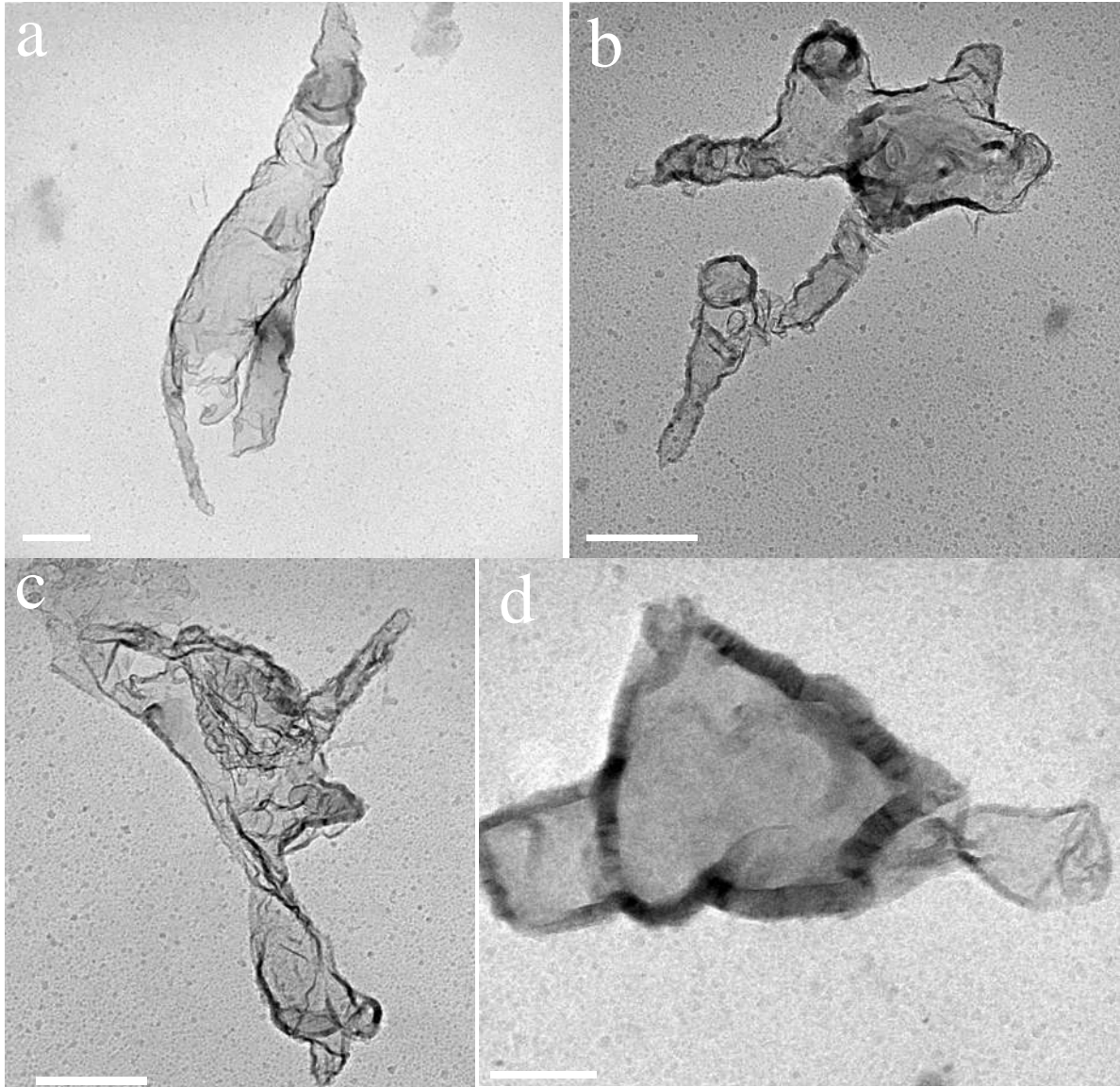


Figura 3.60 Imágenes de MET que muestra diferentes estructuras alargadas en forma de nanotubo irregular.

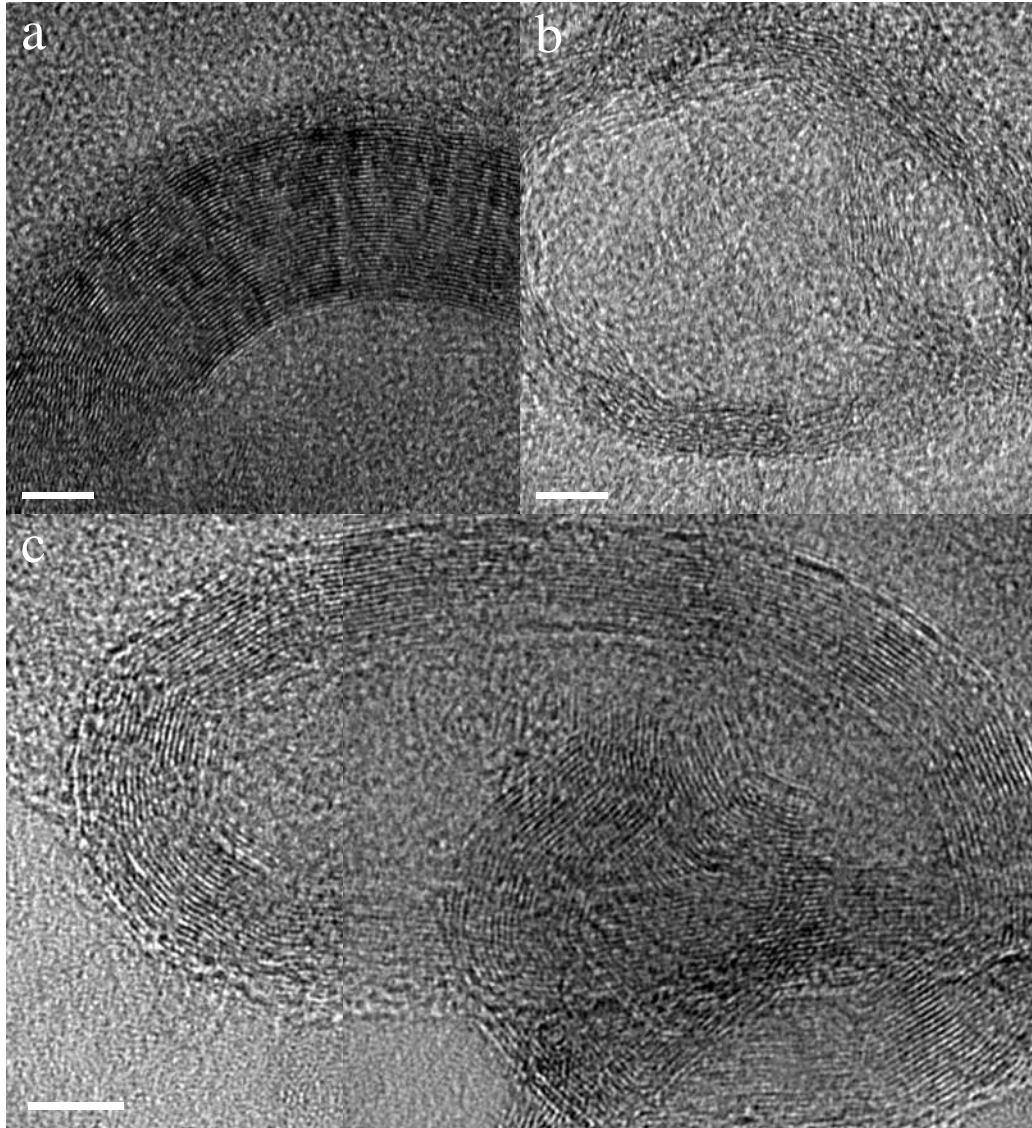


Figura 3.61 a-c, Imágenes de HRTEM que muestran estructuras semicerradas formadas por diferente número de capas de BN.

Composición GaN+30% peso BN, 1000 °C, 20min

La figura 3.62 a-c ilustran las morfologías observadas después del TT realizado a esta composición, como se podrá notar, se presentan monocristales crecidos en forma unidireccional con tamaños de 250 nm hasta 1 micra, estas estructuras crecen de esta forma porque siguen el eje c, que naturalmente es más largo que los ejes de las bases en la estructura hexagonal del GaN, este tipo de cristales son sólidos en todas sus direcciones es decir están empaquetados. Las imágenes de alta resolución de cada cristal se presentan en los incisos d-f de la misma figura, en donde las mediciones interlineares corresponden a las

distancias típicas de los planos $(10\bar{1}1)$, de esa estructura del GaN. De esta forma, se puede deducir que la energía del tratamiento térmico fue empleada en el crecimiento de esa estructura. Sin embargo, también fue observada (figuras 3.63) una capa que en ocasiones recubre al nano-rodillo o bien interconecta dos porciones paralelas de él. Las distancias interplanares son semejantes y no es posible diferenciar una estructura de otra, además, existe la dificultad técnica para determinar químicamente la presencia del boro en la intercapa. Debe ser recordado aquí que la muestra de la composición GaN+10% peso BN descrita en la figura 3.51, presenta este comportamiento de unión entre capas de nitruros, sin embargo, en aquel caso las distancias interplanares fueron diferentes para diferenciarlas.

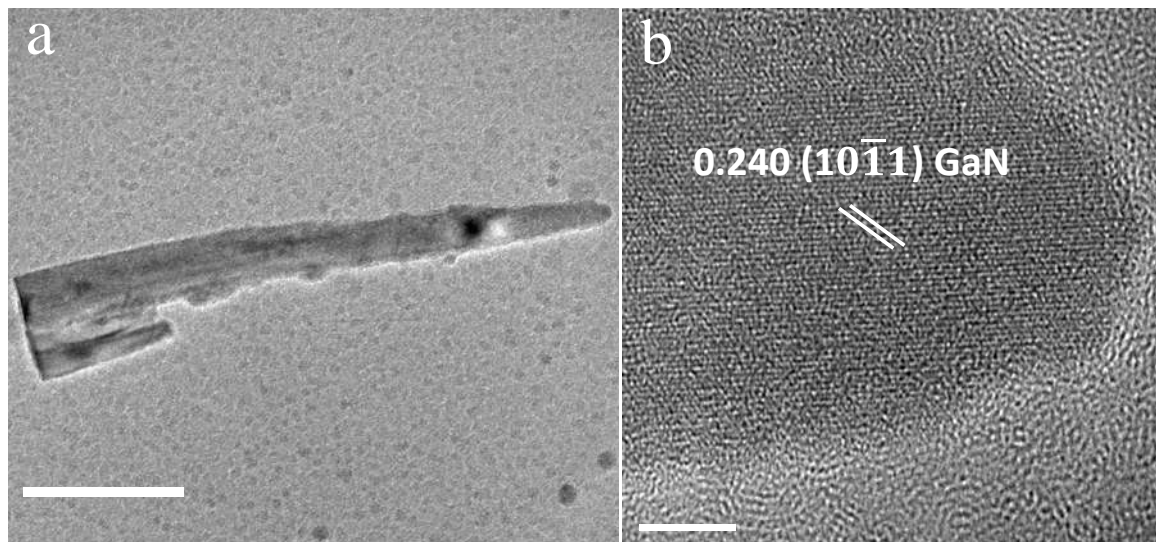


Figura 3.62 a) Imagen de MET que muestra un monocristal crecido en forma unidireccional de longitud de aproximadamente 250 nm; b) Imagen de HRTEM donde se obtiene que la distancia interplanar corresponde a los planos $(10\bar{1}1)$ de GaN.

Otra posibilidad de esa frontera que se logró observar en estas imágenes es que se trate del defecto cristalino de maclado, en este caso coherente, dado que en forma tenue puede notarse que a lado de esa frontera indicada mediante una flecha, las dos porciones adyacentes forman casi una imagen espejo. Sin embargo, es clara la diferencia de contraste entre ambas zonas y en ambas figuras. En la imagen de alta resolución de la figura 3.63b puede notarse con mayor claridad esas diferencias de contraste a las que nos estamos refiriendo.

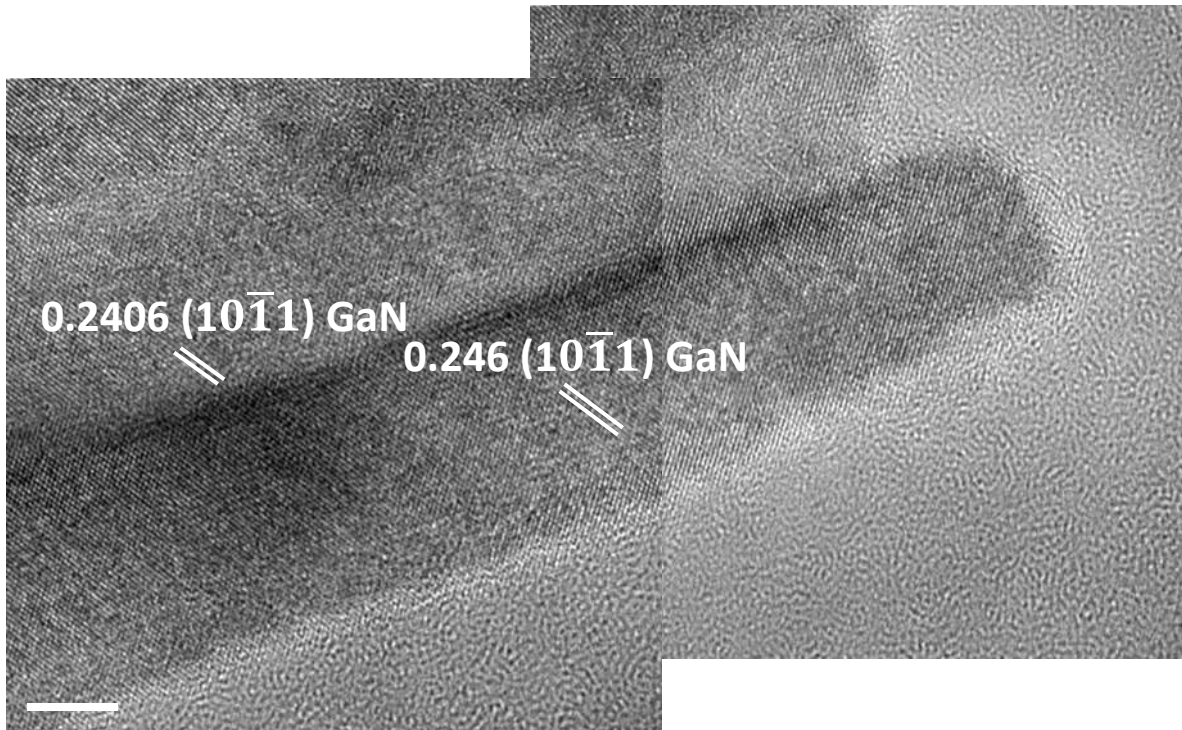


Figura 3.63, Imágenes de HRTEM donde se observa la presencia de una capa que recubre al nano-rodillo.

Composición GaN+30% peso BN, 1000 °C, 10 min

Para la misma composición y diferente TT efectuado (figura 3.64), se puede notar que los cristales del GaN no han crecido lo suficiente para convertirse en rodillos, de tal forma, que partículas ovaladas se aprecian en esas imágenes agrupadas, que quizá para un mayor tiempo de TT crecerán con su hábito natural de crecimiento. Las figuras 3.65 a y b, ilustran la clara diferencia entre partículas de aproximadamente el mismo tamaño, en la morfología de los planos cristalinos, respectivamente en nitruro de galio (a) y nitruro de boro (b), se observa que la primera de estas tiene sus planos bien paralelos, mientras que la segunda se constituye con un desorden reticular que en ocasiones hace ver a los planos como si fueran cuerdas en vez del interlineado de la red típicamente paralela. Este comportamiento es único en los nanomateriales, es decir, si trata uno de ejercer una fuerza de tensión o compresión en un material cerámico, se encuentra que el material rompe sus enlaces cristalinos típicamente iónicos ocurriendo una fractura múltiple lo que no pasa en los materiales metálicos, pues tienen mecanismos de deformación que son el movimiento de las dislocaciones que permite una alta deformación en el material. Sin embargo, en el

estado nano otras fuerzas distintas actúan sobre los materiales cerámicos haciendo que el mecanismo del enlace sea menos importante para las propiedades de algunos materiales, en donde el enlace más bien de tipo covalente tiene que ver con la deformación del material tal y como sucede con los nanotubos de carbón.

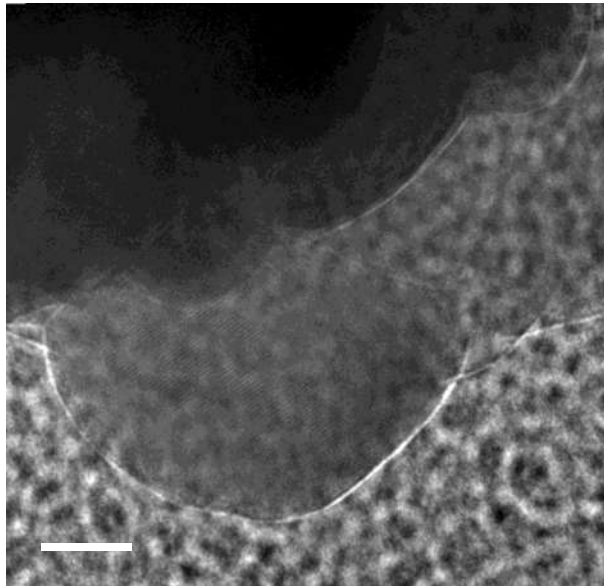


Figura 3.64 Imagen de HRTEM que muestra la presencia de partículas ovaladas

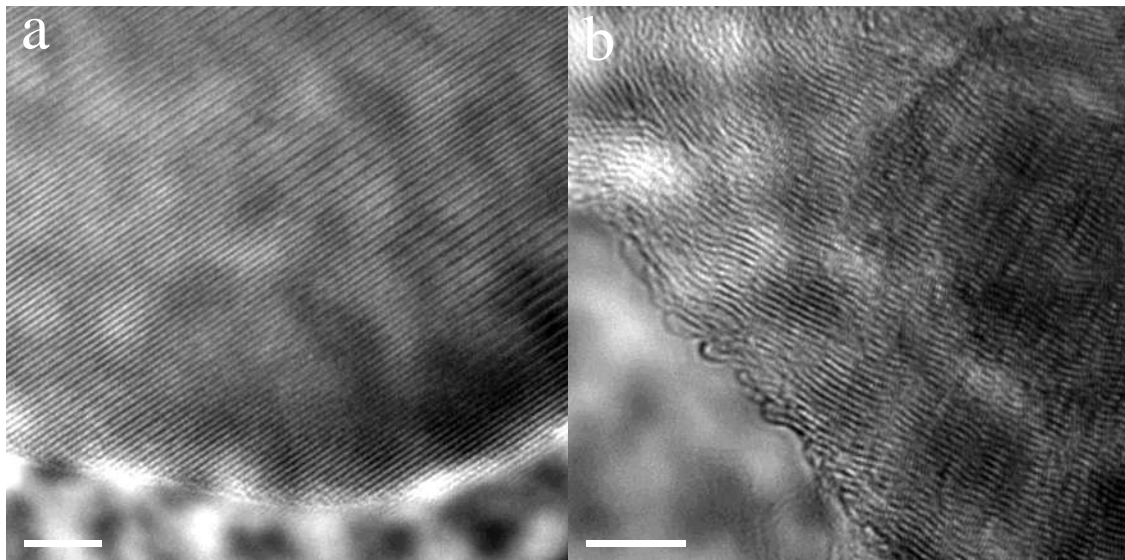


Figura 3.65 Imágenes de HRTEM donde se observa la diferencia en la morfología de los planos cristalinos de ambos nitruros, siendo (a) GaN y (b) BN.

En general en las muestras cuyo nitruro base fue el BN, los resultados de la atrición mecánica mostraron una estructura con planos altamente deformados, la cual previamente fue encontrada bajo condiciones similares en otros trabajos [110, 130, 131]. Después de aplicar distintos tratamientos térmicos en atmósferas de nitrógeno se observó la misma estructura desordenada, en donde, a medida que el TT se incrementó una menor deformación de los planos se observó, es decir, el tamaño de cristal ligeramente se incrementó. En lo que se refiere al nitruro de galio, durante la molienda mecánica fue observada una estructura de planos deformados empero, no de la misma forma que el BN, en comparación el grado de deformación fue substancialmente menor. Con el incremento del GaN en la muestra formaciones esféricas amorfas fueron encontradas y regiones de partículas aglomeradas de GaN sugieren que estas crecen en estado cristalino.

Recientemente Bao y Co. [83], obtuvieron a partir de microesferas de Ga_2O_3 , microesferas de GaN, esto por calcinación a alta temperatura ($800^\circ C$), usando una atmósfera de gas amoníaco. Las microesferas de Ga_2O_3 fueron previamente obtenidas por síntesis hidrotérmica a $180^\circ C$. En este trabajo se notó que las microesferas aparecen aglomeradas y con grandes tamaños de partícula (ver figura 1.13), Las esferas en realidad consisten de una aglomeración de partículas muy pequeñas (nanométricas) del propio material. Los análisis estructurales mostraron que la estructura de las mismas fue tipo wurtzita. Por tanto, los resultados del presente trabajo coinciden con los de Bao y Co., ya que ese mismo tipo de morfología fue también obtenida, indicando que la tendencia a formar tal morfología puede ser típica tanto del Ga_2O_3 , como del GaN. Sin embargo, diferentes características microestructurales fueron obtenidas en las esferas que se presentan en este trabajo, y las que obtuvieron Bao y Co.

Entre esos rasgos encontramos que la morfología esférica se obtiene de un proceso netamente diferente al de Bao y Co., el cual consistió en una molienda mecánica de alta energía y posteriormente un tratamiento térmico en atmósfera de N_2 . Además, los resultados mostraron que fueron obtenidas esferas de una diversidad de tamaños desde el orden nanométrico, hasta esferas de aproximadamente 2 micrómetros. Los varios análisis de MET, realizados a estas entidades acerca de su estructura indicaron que este cuerpo es amorfo o parcialmente cristalino, ya que ninguna línea de extinción o bien periodicidad fue determinada por imágenes de alta resolución y los patrones de difracción (no mostrados)

realizados sobre este cuerpo fueron difusos y sin ningún argumento periódico, lo que sugiere su naturaleza amorfa.

Dada la carencia de una estructura cristalina, se podría pensar en que la acción combinada entre la molienda mecánica y el calentamiento del material conllevó a la posible descomposición del GaN, y subsecuente fusión parcial. Esto se puede apoyar en que la morfología de las esferas aquí obtenidas es bien definida y se asemejan a gotas de metal, que cuentan con una importante tensión superficial en forma líquida y que tiende a encoger hasta encontrar un equilibrio con respecto al volumen. Cabe mencionar que el punto de fusión de este metal quebradizo, es muy bajo ($\sim 30^{\circ}\text{C}$), el cual puede hasta derretirse en la mano si uno lo tiene el tiempo suficiente [135]. La imagen en la figura 3.30 b), ilustró incluso cuellos de botella que se formaron en la periferia de estas partículas, indicando un mezclado parcial superficial, lo que refuerza la aseveración anterior. En la figura 3.40 se observaron varias formaciones esféricas en medio de otra fase, la cual fue determinada como nitruro de boro de acuerdo a sus distancias de red y a la característica estructural altamente deformada, como fue observado de la figura 3.41. La figura 3.45 b mostró evidencia de que un material representado en forma de estrías proporcional y unidireccionalmente emerge de la esfera amorfa, lo que sugiere la descomposición del nitruro de galio y la salida de N_2 . El material más ordinariamente encontrado alrededor de estas partículas fue nitruro de boro, esto quiere decir que el nitrógeno cuando emerge del material como consecuencia de la descomposición del nitruro de galio, posiblemente durante el contacto con el haz de electrones, arroja al BN superficialmente encontrado de manera radial.

La interrogante es ¿que influye, para que el GaN, teniendo un punto de fusión muy elevado (mayor a 2500°C), se descomponga en galio?. La respuesta puede estar primero en la incorporación de una gran cantidad de defectos cristalinos y tensiones en la red como resultado de la atrición mecánica de alta energía. Ha sido reportado en el pasado que esta técnica, puede acumular tensiones de red hasta el punto de lograr materiales amorfos [110], lo que pudo contribuir, combinado con la energía del haz incidente a la transformación del GaN a Ga.

La existencia tanto de la fase esférica (amorfa), como de la fase alargada (cristalina), ambas compuestas de galio y en respuesta al porque, el GaN se descompone en

algunas partículas y en otras no, puede ser debida a que existen cristales de GaN dispersos y aglomerados (Figura 3.46b), como puede notarse esos cristales con aglomeración, son en general mayores, lo cual quiere decir que para un tamaño de partícula inferior el GaN crece estable en forma de estructura alargada mientras que en el GaN disperso se descompone por el efecto de la molienda, TT e incidencia del haz, para formar partículas de Ga amorfo.

Por otro lado, en las muestras de GaN más adiciones de BN los resultados fueron claramente diferentes. Se observa que prevalecen las estructuras crecidas en forma unidimensional, aunque, fuera del rango nanométrico. Fue comúnmente observado que la estructura cristalina del GaN se rodea de la estructura del BN, la diferencia estructural entre una con sus planos paralelos y la otra con sus planos bien deformados hace fácil su localización.

Con el incremento en la temperatura hasta 1200 °C, se identificó, un nuevo tipo de material compuesto a base de capas interconectadas de los nitruros bajo estudio, material que presenta una morfología alargada (ver figura 3.51) y que es consecuencia de la cristalización con la temperatura de ambos tipos de materiales. El crecimiento se facilita muy posiblemente debido a la compatibilidad de la estructura de ambos nitruros (hexagonales), y como se observa de la figura 3.52, dada la coherencia entre los planos de crecimiento, tal y como se identifica, los planos del tipo $(10\bar{1}0)$ de cada nitruro se encuentran muy relacionados.

Otra prueba que el nitruro de boro rodea al nitruro de galio, se obtiene de la figura 3.55, en donde a condiciones de temperatura inferiores, la estructura deformada del BN rodea a la del GaN, esto puede deberse a la compatibilidad entre los planos de la estructura tal y como fue mencionado previamente.

Otra contribución importante de este trabajo obtenida en las muestras de GaN más BN, se mostró en la figura 3.59, en donde una estructura muy porosa y carente de morfología, se obtuvo, según las mediciones realizadas esta estructura guarda la composición de BN, en donde los planos del tipo (0002) se presentan muy comúnmente tal y como sucede en las imágenes obtenidas de las muestras donde el BN fue el elemento principal. La gran curvatura de esta estructura es atribuida a la presencia de nanocristales de GaN (ver figuras 3.26b y 3.44), que causan un efecto de desviación de los planos del BN para formar estructuras cerradas y semicerradas. Este tipo de estructura es reportada

normalmente en los nanomateriales de carbón, sin embargo, es muy posible que existan pocos o nada de información al respecto de la misma en nitruro de boro, la similitud entre ambos materiales no es nueva, por ejemplo, nanotubos de nitruro de boro se han propuesto como materiales que pueden sustituir a los nanotubos de carbón en aplicaciones a alta temperatura (800°C), esto se debe a que los nanotubos de carbón se descomponen a temperaturas relativamente bajas alrededor de 400°C [105].

CAPITULO IV.- CONCLUSIONES

- Durante la molienda por bolas, principalmente en la composición GaN+30% peso BN se observó una nanoestructura de pequeños dominios de difracción altamente deformados correspondientes a la matriz de estos polvos, dicha nanoestructura tiende a cerrarse formado partículas llamadas nanoanillos.
- En contraste a las esperadas nanoestructuras unidimensionales que se pretendían obtener después del tratamiento térmico, se observaron nanoanillos, principalmente en la composición GaN+30% peso BN, 1100 °C, 10 min, cuyas paredes presentan dimensiones nanométricas y esferas amorfas de diámetros variados cuya influencia de la temperatura no fue determinada.
- Después del tratamiento térmico efectuado a las muestras de GaN + BN, se encontró que el nitruro de galio tiende a descomponerse con el incremento en la temperatura, formando Ga fundido, dada la baja temperatura de fusión de ese elemento (29.7 °C), que con el enfriamiento rápido de las mismas se solidificaron en una estructura amorfa. A temperaturas intermedias el BN rodea a las partículas esféricas de galio, siendo esta razón a la que se le atribuye la formación circular de las nanoestructuras obtenidas. Este es un nuevo fenómeno fisicoquímico atribuido a la gran reducción de tamaño de los cristales (nanométricos) que solo puede explicarse a través de un comportamiento cuántico.
- En la medida que la temperatura se incrementó desde 1000 hasta 1200 °C la estructura deformada del BN disminuye y los planos se vuelven más paralelos y rectos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Bandyopadhyay, A.K., *Nano Materials*. 2008, New Delhi: New Age International (P) limited Publishers.
2. Bharat, B., *Springer Handbook of Nanotechnology*. 2004, USA: Springer.
3. Ziegler, G., J. Heinrich, and C. Wötting, *J Mater Sci*, 1987. **22**: p. 3041.
4. Park, J., et al., *Materials Letters*, 2012. **76**(0): p. 106-108.
5. Yilmaz, H., et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011. **11** p. 7753-7761.
6. Sekiguchi, H., K. Kishino, and A. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.* , 2010. **96** p. 231104.
7. Tang, J., et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2011. **257**: p. 8846-8849.
8. Chang, L.W., et al., *AIP Advances* 2011. **1**: p. 032114.
9. Ryu, K., D. Zhang, and C. Zhou, *Applied Physics Letters* 2008. **92** p. 093111.
10. Loiseau, A., et al., *Phys. Rev.Lett.* , 1996. **76**: p. 4737
11. Cheng, Y., et al., *Chem. Phys. Lett.* , 1999. **299**: p. 260
12. Chen, Y., et al., *Appl Phys Lett* 2004. **84**: p. 2430-2.
13. Chopra, N. and A. Zettl, *Solid State Commun* 1998. **105**: p. 297.
14. Xiang, X. and H. Zhu, *Applied Physics A*, 2007. **87**(4): p. 651-659.
15. Xiang, R.F., et al., *J. Alloys Comp.* , 2011. **509**: p. 2227-2231.
16. Zhao, D.G., et al., *J.Alloys Comp*, 2009. **487** p. 400-403.
17. Kang, S., et al., *Cryst. Growth Des.* , 2010. **10**: p. 2581-2584.
18. Golberg, D., et al., *Appl Phys Lett* 1996. **69**: p. 2045-2047.
19. Yu, D., et al., *Appl Phys Lett* 1998. **72**: p. 1966.
20. Feynmann, R.P., *Eng. Sci.* , 1960. **23** p. 22-36.
21. www.euroresidentes.com/libros/futuro_nanotecnologia/drexler_nanotecnologia.htm.
22. Wolfgang, L., *Industrial Application of Nanomaterials - Chances and Risks*. 2004, Germany: VDI Technologiezentrum.
23. McCormick, P.G., et al. In: Van Aken, D. C., Was, G. S., Ghosh, A. K., eds., Warrendale, PA: TMS, 1991: p. 65-79.
24. Suryanarayana, C., *Mechanical Alloying and Milling*. 2004, New York: Marcel Dekker.
25. Schaffer, G. and P. McCormick, *Metall. Trans. A*, 1992. **21**: p. 1285-1290.
26. Xi, S., et al., *J. Mater. Sci. Lett.* , 1996. **15**: p. 634-635.
27. Ding, J., et al., *Appl. Phys. Lett.* , 1995. **67**: p. 3804-3806.
28. Patankar, S.N., et al., *J. Mater. Res.* , 1993. **8**: p. 1311-1316.
29. Yen, B., T. Aizawa, and J. Kihara, *Mater. Sci. Eng.* , 1996. **A220**: p. 8-14.
30. Ma, E. and M. Atzmon, *Mater. Chem. Phys.* , 1993. **39**: p. 249-256.
31. Lee, P.-Y., et al., *Mater. Sci. Eng.*, 1995. **A192/193**: p. 556- 562.
32. Schaffer, G. and P. McCormick, *Metall. Trans. A*, 1990. **21**: p. 2789-2794.
33. Schaffer, G. and P. McCormick, *J. Mater. Sci.Lett*, 1990. **9**: p. 1014-1016.
34. Yang, H. and P. McCormick, *J. Mater. Sci.Lett.*, 1993. **12**: p. 1088-1091.
35. Schaffer, G. and P. McCormick, *Metall. Trans. A*, 1991. **22**: p. 3019-3024.
36. Liu, L. and M. Magini, *J. Mater. Res.* , 1997: p. 12:2281-2287.
37. Yang, H., G. Nguyen, and P. McCormick., *Scripta Metall. Mater.*, 1995. **32**: p. 681-684.
38. Du, Y., et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2012. **258**: p. 7425-7429.
39. Kuykendall, T., P.J. Pauzauskie, and Y. Zhang, *Nature Materials*, 2004. **3**(7): p. 524-528.
40. Calarco, R., et al., *Nano Letters*, 2007. **7**(8): p. 2248-2251.
41. Liu, B.D., et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(46): p. 21521-21524.
42. Hersee, S.D., X. Sun, and X. Wang, *Nano Letters*, 2006. **6**(8): p. 1808-1811.

43. Chen, C.-C., C.-C. Yeh, and C.-H. Chen, *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**(12): p. 2791-2798.
44. Jian, J.K., et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(32): p. 12024-12026.
45. Bae, S.Y., et al., *Applied Physics Letters*, 2003. **82**(7): p. 4564-4566.
46. Chen, J., C. Xue, and H. Zhuang, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. **468**(1-2): p. L1-L4.
47. Qin, L., et al., *Physica B: Condensed Matter*, 2009. **404**(2): p. 190-193.
48. Xiang, X., C. Cao, and H. Zhu, *Solid State Communications*, 2003. **126**(6): p. 315-318.
49. Goldberger, J., R. He, and Y. Zhang, *Nature Materials*, 2003. **422**(4): p. 599-602.
50. J.Q.Hu, et al., *Angewandte Chemie-International Edition*, 2003. **42**(30): p. 3493-3497.
51. Gao, S., et al., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(3): p. 557-561.
52. Ding, S., P. Lu, and J.-G. Zheng, *Advanced Functional Materials*, 2007. **17**(12): p. 1879-1886.
53. Dinesh, J., M. Eswaramoorthy, and C.N.R. Rao, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(2): p. 510-513.
54. Carvajal, J.J., et al., *Chemistry of Materials*, 2007. **19**(26): p. 6543-6547.
55. Yu, Z., Z. Yang, and S. Wang, *Chemical Vapor Deposition*, 2005. **11**(10): p. 433-436.
56. Bertness, K.A., et al., *Journal of Crystal Growth*, 2007. **300**(1): p. 94-99.
57. Wei, T.B., Q. Hu, and R.F. Duan, *Journal of Crystal Growth*, 2009. **311**(17): p. 4153-4157.
58. Han, W.Q., et al., *Applied Physics Letters*, 2000. **76**(1): p. 652-654.
59. Yang, L., et al., *Nanotechnology*, 2003. **14**(1): p. 50-52.
60. Liu, B.D., et al., *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(9): p. 88-91.
61. Hung, S.C., et al., *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2005. **28**(2): p. 115-120.
62. Purdy, A.P., S. Case, and N. Muratore, *Journal of Crystal Growth*, 2003. **252**(1-3): p. 136-143.
63. Bae, S.Y., et al., *Applied Physics Letters*, 2002. **81**(1): p. 126-128.
64. Kikkawa, S., et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. **180**(7): p. 1984-1989.
65. Cho, S., et al., *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, 2002. **41**(9): p. 5533-5537.
66. Bao, K., et al., *Journal of Nanomaterials*, 2010: p. 6
67. Bao, K.Y., et al., *J. Alloys Compd.*, 2009. **472** p. 59-64.
68. Sun, L.X. and Q.W. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2009. **113** p. 2710-2714.
69. Zhang, J.H., B. Yan, and F. Zhang, *CrystEngComm*, 2012. **14** p. 3451-3455.
70. Ma, D.K., et al., *CrystEngComm*, 2010. **12** p. 1650-1658.
71. Bao, K.Y., et al., *Sens. Actuators B: Chem.*, 2010. **150** p. 649-654.
72. Cao, J., et al., *J. Mater. Chem.*, 2011. **21** p. 16210-16215.
73. Bao, K.Y., et al., *J. Solid State Chem.*, 2009. **182** p. 925-931.
74. Fan, H., S.Y. Ai, and P. Ju, *CrystEngComm*, 2011. **13** (113-117).
75. Bao, K., et al., *Applied Surface Science*, 2012. **263**: p. 682-687.
76. Munakata, F., et al., *Appl Phys Lett* 1999. **74**: p. 3498.
77. Wang, D. and C. Lieber, *Nat Mater*, 2003. **2**:: p. 355.
78. Bao, K., et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. **552**(0): p. 26-30.
79. Shi, L., et al., *CrystEngComm*, 2009. **11** p. 2009-2014.
80. Zhu, Y.C., et al., *Journal of Materials Chemistry* 2011. **21** p. 11457-11463.
81. Xiong, S., et al., *Advanced Functional Materials* 2007. **17** p. 2728-2738.
82. Wang, D., et al., *Nano Letters* 2011. **11** p. 2353-2357.
83. Bao, K., et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013. **176**(0): p. 789-795.
84. Chen, H.A., et al., *Nano Letters* 2010. **10** p. 864.

85. Saron, K.M.A. and M.R. Hashim, *Materials Science and Engineering: B*, 2013. **178**(5): p. 330-335.
86. Juang, F.S. and T.K. Chu, *Journal of Crystal Growth* 2001. **225** p. 145-149.
87. Zhang, R., et al., *Physica E* 2010. **42** p. 1513-1519.
88. Zhou, X.T., et al., *Journal of Applied Physics A*, 2005. **97** p. 104315.
89. Nabi, G., et al., *Materials Letters*, 2012. **70** p. 19-22.
90. Swamy, A.N., E. Shafirovich, and C. Ramana, *Ceramics International*, 2013. **39**(6): p. 7223-7227.
91. VL, S., K. OO, and O. AR, *J Superhard Mater*, 2008. **30**: p. 428.
92. NG, C., et al., *Science*, 1995. **269**: p. 966.
93. Laude, T., et al., *Appl Phys Lett* 2000. **76**: p. 3239.
94. Lee, R., et al., *Phys Rev B* 2001. **64**: p. 1405.
95. Enouz, S., et al., *Nano Lett* 2007. **7**: p. 1856.
96. Lourie, O., et al., *Chem Mater* 2000. **12**: p. 1808.
97. Ma, R., Y. Bando, and T. Sato, *Chem Phys Lett* 2001. **337**: p. 61.
98. Tang, C., et al., *ChemCommun*, 2002: p. 1290.
99. Chen, Y., et al., *Chem Phys Lett*, 1999. **299**: p. 260.
100. Bae, S., et al., *Chem Phys Lett*, 2003. **374**: p. 534.
101. Singhal, S., et al., *J Mater Sci* 2008. **43**: p. 5243.
102. Li, Y., et al., *Mater Lett*, 2009. **63**: p. 1733.
103. Wen, G., et al., *Scr Mater*, 2010. **62**: p. 25.
104. Golberg, D., et al., *Adv Mater* 2007. **19**: p. 2413.
105. Golberg, D., et al., *Scr Mater* 2001. **44**: p. 1561.
106. Xiao, Y., et al., *Phy Rev B* 2004. **69**: p. 205415.
107. H.D.Xiao, et al., *Materials Chemistry and Physics* 2005. **94**: p. 261.
108. J.S.Lee, et al., *Journal of Crystal Growth* 2002. **244**: p. 287.
109. Kim, J., et al., *Acta Materialia*, 2011. **59**(7): p. 2807-2813.
110. Ghosh, J., et al., *Materials Research Bulletin*, 2008. **43**(4): p. 1023-1031.
111. Li, Y., et al., *Materials Letters*, 2009. **63**(20): p. 1733-1736.
112. Yu, J., et al., *J Mater Sci* 2007. **42**: p. 4025-30.
113. Tang, C.C., Y. Bando, and T. Sato, *Appl Phys A* 2002. **75**: p. 681-5.
114. Rosas, G., et al., *Appl. Phys. A*, 2005. **80**: p. 377-380.
115. Chianelli, R.R., et al., *Mat. Tech. Incorpor. Adv. Perf. Mat.* , 2000. **15**(54).
116. Ayala-Sistos, J., et al., *Adv. In Tech. of Mat. and Mat.Proc. J. (ATM)*, 2005. **7**(2): p. 175-180.
117. Chen, Y., et al., *Materials Science Forum*, 1999. **312-314**: p. 173-178.
118. Kiang, C.H., et al., in *Carbon Nanotubes* edited by M. Endo, S. Lima and M. Dresselhaus Oxford, Pergamon, 1996: p. 47.
119. Saito, Y. and M. Maida, *J Phys Chem A* 1999. **103**: p. 1291.
120. Bartnitskaya, T., et al., *JETP Lett*, 1999. **69**: p. 163.
121. Tang, C., et al., *Chem Phys Lett* 2001. **342**: p. 492.
122. Deepak, F., et al., *Chem Phys Lett* 2002. **353**: p. 345.
123. Golberg, D., et al., *Appl Phys Lett* 1996. **69**: p. 2045.
124. Laude, T., et al., *Appl Phys Lett* 2000. **76**: p. 3239.
125. Golberg, D., et al., *Chem Phys Lett* 2000. **323**: p. 185.
126. Chen, Y., et al., *Appl Phys Lett* 1999. **74**: p. 2960.
127. Chen, Y., et al., *J Mater Res* 2002. **17**: p. 1896.
128. Fengqui, J., et al., *Chin J Chem Engg* 2006. **14**: p. 389.
129. Gerald, J., Y. Chen, and M. Conway, *Appl Phys A* 2003. **76**: p. 107.

130. Singhal, S., et al., J Mater Sci, 2008. **43**: p. 5243-5250.
131. Ayala, S. 2005, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo: Morelia, Michoacan.
132. Patiño, C. 2011, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo: Morelia, Michoacan.
133. Bingsuo, et al., J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(26): p. 12865–12873.
134. Esparza, R., et al., Advanced Materials Research, 2009. **68** p. 101-108.
135. <http://m.diarioveloz.com/notas/90625-extrano-metal>.