

*UNIVERSIDAD MICHOACANA SAN NICOLAS DE
HIDALGO*



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

**"Producción Mecano-Térmica de Nanoestructuras de
Nitruro de Aluminio"**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

*MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS
DE LOS MATERIALES*

PRESENTA:

ING. JANETH CERVANTES SANCHEZ

ASESOR:

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

MORELIA, MICHOACAN, JUNIO DEL 2008

RESUMEN

Las nanoestructuras unidimensionales como los nanotubos y nanorrodillos tienen numerosas aplicaciones en la ciencia y tecnología de vanguardia a su alta dimensionalidad. Por otra parte el nitruro de aluminio (AlN) es el nitruro semiconductor con la banda de energía prohibida más amplia (3.4 eV) se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad (Punto de fusión 2850 °C) su excelente conductividad térmica comparable a la del cobre. Químicamente es muy estable también posee excelentes características mecánicas y eléctricas. Por lo tanto el nitruro de aluminio está siendo utilizado en aplicaciones electrónicas y térmicas en optoelectrónica siendo sus aplicaciones importantes como Diodos Emisores de Luz (LEDs) ultravioleta.

Varias técnicas de síntesis se han desarrollado con el objetivo de producir dichas nanoestructuras (CVD) sin embargo estas técnicas requieren de altas temperaturas y tiempos prolongados de reacción por lo tanto en este trabajo de investigación se propone la producción de nanoestructuras de AlN por la técnica Mecano-Térmica la cual es mucho más viable debido a lo económico y rápido del proceso siendo este el objetivo principal de esta investigación estando complementado con varias técnicas de caracterización utilizadas hoy en día en nanoestructuras como son la Alta Resolución y el Procesamiento de Imágenes por Rayos X.

CAPITULO 1: INTRODUCCION

- **INTRODUCCIÓN**.....
- . - **Objetivo General**.....
- . - **Objetivos Particulares**.....
- . - **Justificación**.....
- . - **Alcances y Limitaciones**.....

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

- . - **Molienda y Aleado Mecánico**.....
- . . - **Aleado Mecánico**
- . . . - *Eta as del Aleado Mecánico*
- . . . - *Mecanismos del Aleado Mecánico*
- . . . *Varia les del Aleado Mecánico*
- . . . *Venta as del Aleado Mecánico*
- . . . *Des enta as del Aleado Mecánico*
- . . **Molienda Mecánica**
- . . . - *Parámetros In i idores de la eta a de Soldadura*
- . . . - *Im ortancia de la Reducción del Tamaño de Partícula*
- . - **Materiales a Escala Nanométrica**.....
- . . - **Historia**
- . . - **Técnicas de Síntesis**
- . . - **ormas de Nanoestructuras**
- . . - **Princi ales Áreas de A licación**

. . - Propiedades de los Nanomateriales

. . - Importancia de la Nanotecnología en el Mundo

. - **Nitruro de Aluminio y Elementos Adicionados.....**

. . - Nitruro de Aluminio

. . . - Estructura Cristalina

. . . - Propiedades

. . . - Rutas de Obtención del AlN

. . . - Aplicaciones

. . - Elementos Adicionados

. . . - Níquel

. . . - Boro

. - **Nanorodillos de AlN.....**

. . - Propiedades

. . . - Confinamiento Cuántico

. . - Aplicaciones

. . - Técnicas de Síntesis

CAPITULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

. - Desarrollo Experimental de la Molienda Mecánica.....

. . - Condiciones de Molienda

. . - Cálculos de carga

. . - Pesado de los volúmenes contenedor de molienda de molienda
olas ..

. . -	<u>Caracterización de los polvos</u>	
. . -	<u>Molienda</u>	
. . -	<u>Descarga de los polvos</u>	
. . -	<u>Pesos desechados de la molienda</u>	
. -	Desarrollo Experimental del Tratamiento Térmico.....	
. -	Desarrollo Experimental de la Caracterización después de la Molienda.....	
. . -	<u>Diagrama de Rayos DR</u>	
. . -	<u>Microscopio Electrónico de Barrido</u>	
. . -	<u>Análisis de Partícula Automático Centrifugado</u>	
. -	Desarrollo Experimental de la Caracterización después del Tratamiento Térmico.....	
. . -	<u>Microscopio Electrónico de Transmisión MET</u>	
. . -	<u>Análisis Térmico-Gravimétrico DSC-TGA</u>	
. . -	<u>Procesamiento Digital de Imágenes</u>	
. . -	<u>Reinamiento Estructural</u>	

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSION

. -	<u>Difracción de Rayos X.....</u>	
. . -	<u>Materia Prima</u>	...
. . -	<u>Molienda de AIN sin ACP</u>	
. . -	<u>Molienda de AIN con ACP</u>	...
. . -	<u>Molienda de AIN con B</u>	
. . -	<u>Molienda de AIN con Ni B</u>	

. . -	<u>Molienda de AIN con Ni</u>	.
. . -	<u>Molienda de AIN con Ni</u> oras	.
. . -	<u>Resumen Discusión so re los Resultados O tenidos a tra és de DR</u>	.
. -	Microscopia Electrónica de Barrido	
. . -	<u>Materia Prima</u>	...
. . -	<u>Molienda de AIN sin ACP</u>	...
. . -	<u>Molienda de AIN con ACP</u>	...
. . -	<u>Molienda de AIN con B</u>	
. . -	<u>Molienda de AIN con Ni B</u>	
. . -	<u>Molienda de AIN con Ni</u>	..
. . -	<u>Molienda de AIN con Ni</u> Horas	
. . -	<u>Resumen del Tamaño Distri ución de Partícula</u>	
. -	Microscopia Electrónica de Transmisión	
. . -	<u>Muestra de AIN Ni B atmos era de aire</u>	..
. . -	<u>Muestra de AIN Ni B minutos</u>	..
. . -	<u>Muestra de AIN Ni B minutos</u>	
. . -	<u>Muestra de AIN minutos</u>	.
. . -	<u>Muestra de AIN minutos contenedor de acero</u>	.
. . -	<u>Procesamiento Di ital</u>	
. -	Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico	

CAPITULO 5: CONCLUSIONES

. - **Bibliografía**.....

INDICE DE FIGURAS

- 2.1- *Etapas del Aleado Mecánico*
- 2.2- *Mecanismo de la Molienda*
- 2.3- *Coaja de Licuro*
- 2.4- *Comparación entre la escala Micro Nano*
- 2.5- *Microscopio Efecto Túnel IBM*
- 2.6- *Imagen Simulada de un fullereno*
- 2.7- *Sistema del AM*
- 2.8- *Formas alotrópicos del Carbono*
- 2.9- *Imagen de los átomos de carbono formando las síntesis IBM*
- 2.10- *Nanotubos de Carbono*
- 2.11- *Síntesis Descendente*
- 2.12- *Síntesis Ascendente*
- 2.13- *Imagen simulada de un nanorod articulada octaédrica.*
- 2.14- *Nitruro de Aluminio*
- 2.15- *Nanorodillos de AlN sintetizados por la técnica CVD.*
- 2.16- *Mecanismo por el cual emiten luz los diodos semiconductores.*
- 3.1- *Desarrollo experimental que se realizó para este proyecto.*
- 3.2- *Muestra de los polímeros de Nitruro de aluminio Boroc Nitruro.*
- 3.3- *Balanza analítica AND HR-104.*
- 3.4- *Pesa Mettler PC*
- 3.5- *Esquema del Contenedor de Molienda a Parte Mecánica del Molino de bolas
Laboratorio de alta energía SPE Miller Mill.*

INDICE

- 3.6- Molino de bolas y laboratorio de alta energía SPE Miller Mill.
- 3.7- Cámara electrónica.
- 3.8- Horno adaptado con un flujo de nitrógeno.
- 3.9- Difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000.
- 3.10- Porta Muestras a Cámara del DR.
- 3.11- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6000.
- 3.12- Porta muestras del MEB a Cámara de vacío del MEB.
- 3.13- Analizador de partículas automático centrífugo HORIBA.
- 3.14- Microscopio electrónico de transmisión PHILLIPS TECNAI -10.
- 3.15- Vibrador ultrasónico BRANSON.
- 3.16- DSC-TGA Series™ instrument o SDT.
- 3.17- Contenedores de Al₂O₃ del DSC-TGA.
- 4.1- Micrográficas a 1000x de los polvos de AIN de partida.
- 4.2- Micrográficas a 1000x de los polvos de AIN sometidos a 1 hora de molienda sin ACP.
- 4.3- Micrográficas a 1000x de los polvos de AIN sometidos a 2 horas de molienda con ACP.
- 4.4- Micrográficas a 1000x de los polvos de AIN sometidos a 3 horas de molienda con adición de B.
- 4.5- Micrográficas a 1000x de los polvos de AIN sometidos a 4 horas de molienda con adición de B Ni.
- 4.6- Micrográficas a 1000x de los polvos de AIN sometidos a 5 horas de molienda con adición de Ni.
- 4.7- Micrográficas a 1000x de los polvos de AIN sometidos a 6 horas de molienda con adición de Ni.

- de molienda con adición de Ni Horas .*
- 4.8- *Micro ra ías en cam o claro or MET de la muestra molida AIN Ni B con tratamiento térmico C en atmos era de aire durante minutos en un contenedor de alúmina.*
- 4.9- *Micro ra ías or MET a cam o claro cam o o scuro de la muestra molida AIN Ni B con tratamiento térmico C en atmós era de nitró eno durante minutos en un contenedor de alúmina.*
- 4.10- *Micro ra ías or MET en cam o o scuro de la muestra molida AIN Ni B con tratamiento térmico C en atmos era de nitró eno durante o minutos en un contenedor de alúmina.*
- 4.11- *Micro ra ías or MET a cam o o scuro cam o claro de la muestra molida de AIN con tratamiento térmico C en atmós era de nitró eno durante minutos en un contenedor de alúmina.*
- 4.12- *Micro ra ías or MET en cam o claro de la muestra molida de AIN con tratamiento térmico C en atmos era de nitró eno durante minutos en un contenedor de acero.*
- 4.13- *Micro ra ías de MET a Nanorrodillo en cam o claro Ima en de alta resolución c ona de análisis.*
- 4.14- *Trans ormada Rá ida de ourier de una ima en de alta resolución de nanorrodillos de AIN.*
- 4.15- *Imá enes de la T in ersa a lano lano .*
- 4.16- *Micro ra ías de TEM Nanorrodillo de AIN a Alta resolución del Nanorrodillo c T in ersa d .*
- 4.17- *Micro ra ías de TEM Nanorrodillo de AIN a Alta resolución del Nanorrodillo c d .*
- 4.18- *Alta resolución de un Nanorrodillo de AIN a T de la ona PD de la ona c T de la ona N e PD de la ona N d .*

INDICE DE GRAFICAS

- 1.1- Gráficos destinados a investigación desarrollo en nanotecnología^[1].
- 2.1- *Tamaño de partículas Tiempo de molienda*
- 2.2- *Gasto u lico anual en nanotecnología - .*
- 2.3 *Nanotecnología en los diferentes países se ún el porcentaje del total de publicaciones científicas para un periodo de tiempo reciente. Fuente: Publicación Nanotecnología en España de la Fundación Madrid.*
- 3.1- *Tamaño de Cristal contra Tiempo de Molienda^[21].*
- 4.1- *Diagrama de la muestra AIN sin molienda*
- 4.2- *Patrón de distribución simulado de los volúmenes de molienda.*
- 4.3- *Diagrama de la muestra de AIN sometida a 1 hora de molienda sin ACP.*
- 4.4- *Diagrama simulado de la muestra de AIN sometida a 1 hora sin ACP.*
- 4.5- *Diagrama de la muestra AIN sometida a 1 hora de molienda con adición de ACP.*
- 4.6- *Diagrama simulado de la muestra de AIN sometida a 1 hora con ACP.*
- 4.7- *Diagrama de la muestra AIN sometida a 1 hora de molienda con adición de B.*
- 4.8- *Diagrama simulado de la muestra AIN sometida a 1 hora de molienda con adición de B.*
- 4.9- *Diagrama de la muestra AIN sometida a 1 hora de molienda con adición de Ni B.*
- 4.10- *Diagrama simulado de la muestra de AIN sometida a 1 hora de molienda con adición de Ni B.*
- 4.11- *Diagrama de la muestra de AIN sometida a 1 hora de molienda con adición de Ni.*
- 4.12- *Diagrama simulado de la muestra de AIN sometida a 1 hora de molienda con Ni.*

- 4.13- *Di racto rama de la muestra de AIN sometida a oras de molienda con adición de Ni Horas .*
- 4.14- *Gra ica de tamaños de cristal des ués de la molienda mecánica*
- 4.15- *Microanálisis de ener ía dis ersi a EDS de los ol os de AIN de artida.*
- 4.16- *Grá ica de distri ución tamaño de partícula de los ol os de AIN sin molienda.*
- 4.17- *Microanálisis de ener ía dis ersi a EDS de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda sin ACP.*
- 4.18- *Gra ica de tamaño distri ución de tamaño de partícula de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda sin ACP.*
- 4.19- *Microanálisis de ener ía dis ersi a EDS de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda con ACP.*
- 4.20- *Gra ica de distri ución tamaño de partícula de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda con ACP.*
- 4.21- *Microanálisis de ener ía dis ersi a EDS de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda adición de B.*
- 4.22- *Gra ica de distri ución tamaño de partícula de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda adición de B.*
- 4.23- *Microanálisis de ener ía dis ersi a EDS de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda adición de B Ni.*
- 4.24- *Gra ica de distri ución tamaño de partícula de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda adición de B Ni*
- 4.25- *Microanálisis de ener ía dis ersi a EDS de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda adición de Ni.*
- 4.26- *Gra ica de distri ución tamaño de partícula de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda adición de Ni.*
- 4.27- *Microanálisis de ener ía dis ersi a EDS de los ol os de AIN sometidos a oras de molienda adición de Ni Horas .*

INDICE

- 4.28- *Grafica de distribución tamaño de partícula de los polvos de AIN sometidos a horas de molienda adición de Ni Horas .*
- 4.29- *Microanálisis de energía dispersiva EDS de la muestra molida AIN Ni B con tratamiento térmico C en atmósfera de aire durante minutos en un contenedor de alúmina.*
- 4.30- *Patrón de difracción simulado de los polvos molidos or horas sin ACP.*
- 4.31- *Graficas DSC-TGA de las muestras (a) AIN (b) AIN ACP (c) AIN Ni (d) AIN B (e) AIN Ni B todas molidas or oras.*

INDICE DE TABLAS

- 2.1- *Clasificación de las Rutas de Proceso.*
- 2.2- *Propiedades del Nitruro de Aluminio.*
- 3.1- *Condiciones de molienda.*
- 3.2- *Moliendas realizadas con las diferentes mallas y tiempos.*
- 3.3- *Cantidades de muestra a moler.*
- 3.4- *Pesos de los medios de molienda.*
- 3.5- *Pesos de los cués de la molienda.*
- 3.6- *Condiciones del tratamiento térmico.*
- 4.1- *Tamaño de cristal \AA Es uer o Residual de la muestra sin ACP*
- 4.2- *Tamaño de cristal \AA Es uer o Residual de la muestra con ACP*
- 4.3- *Tamaño de cristal \AA Es uer o Residual de la muestra con B.*
- 4.4- *Tamaño de cristal \AA Es uer o Residual de la muestra con B Ni.*
- 4.5- *Tamaño de cristal \AA Es uer o Residual de la muestra con B.*
- 4.6- *Tamaño de cristal \AA Es uer o Residual de la muestra molidas.*
- 4.7- *Tamaño de cristal \AA Es uer o Residual de la muestra molidas.*
- 4.8- *Comparación del Tamaño de Cristal*
- 4.9- *Tamaño Distribución de las muestras sometidas a molienda*
- 4.10- *Tamaño Distribución promedio de las muestras sometidas a molienda.*
- 4.11- *Distancias entre planos teóricas del AIN.*
- 4.12- *Resumen de los resultados del procesamiento de la muestra.*
- 4.13- *Factor de Ocupación de los átomos en la red.*

INDICE

1- INTRODUCCION

Las nanoestructuras unidimensionales D como los nanotubos nanorrodillos tienen numerosas aplicaciones en la ciencia tecnología de ida a su alta dimensionalidad únicas propiedades eléctricas ópticas químicas térmicas comparado con el material a macro escala. Por otra parte el nitruro de aluminio AlN es el nitruro semiconductor con la banda de energía prohibida más amplia 3 eV se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad Punto de fusión 2200°C su resistencia térmica comparable a la del cobre. Químicamente es muy estable. Su coeficiente de expansión térmica es muy similar al silicio factor fundamental para utilizarlos al emplearse en circuitos integrados sin encapsular también posee excelentes características mecánicas eléctricas. Por las características anteriormente mencionadas el nitruro de aluminio está siendo utilizado en aplicaciones electrónicas térmicas en optoelectrónica siendo sus aplicaciones importantes como Diodos Emisores de Luz LEDs ultravioleta.

Varias técnicas de síntesis se han desarrollado con el objetivo de producir dichas nanoestructuras VLS CVD sin embargo estas técnicas requieren de altas temperaturas tiempos prolongados de reacción por lo tanto en este trabajo de investigación se propone la síntesis de nanoestructuras del semiconductor AlN por la técnica Mecano-Térmica la cual es mucho más viable de ida a lo económico viable del proceso realizando una caracterización por medio de las técnicas recomendadas para este tipo de investigación como son Difracción de Rayos X DR Microscopía Electrónica de Barrido MEB Microscopía Electrónica de Transmisión MET .

1.1- Objetivo General

Realizar el proceso mecano-térmico molienda mecánica-tratamiento térmico para la síntesis de nanoestructuras de nitruro de aluminio AlN con adición de oro B níquel Ni con base en el estudio de la nanoestructura producida establecer las condiciones de crecimiento.

1.2- Objetivos Particulares

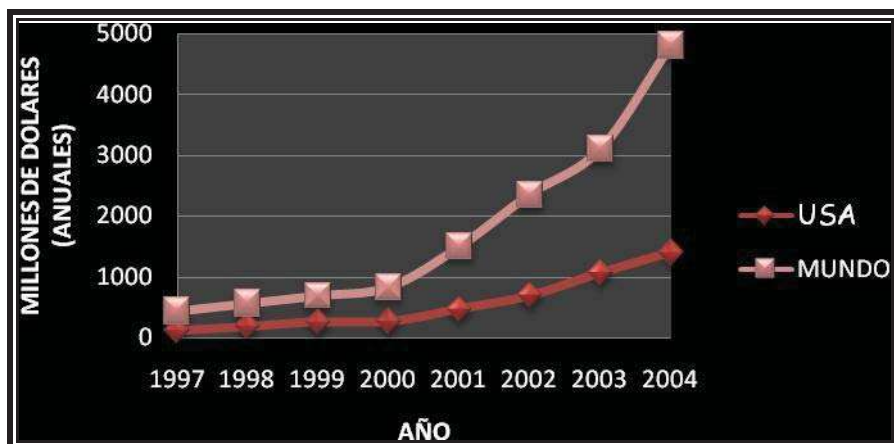
- Moler los polvos de nitruro de aluminio AlN para obtener tamaños de partículas nanométricos ≤ 100 nm.
- Realizar una molienda mecánica de los polvos de AlN con la adición de níquel Ni.
- Realizar un aleado mecánico de los polvos de AlN con la adición de oro B.
- Evaluar la reducción del tamaño de partículas después del proceso de molienda aleación de las diferentes mezclas.
- Realizar un tratamiento térmico a los polvos molidos que presenten las mejores características para promover el crecimiento de las nanoestructuras.
- Realizar la caracterización de las nanoestructuras obtenidas utilizando las técnicas de DR MEB TEM.
- Conocer los detalles estructurales de las nanoestructuras obtenidas por Microscopía Electrónica de Alta Resolución HREM utilizando fotografías especializadas de procesamiento digital de imágenes simulación de la estructura.

1.3- Justificación

Una de las áreas prioritarias en el desarrollo científico tecnológico actual la constituye la nanotecnología junto con la biotecnología y la tecnología de la información. La nanociencia y la nanotecnología ciencia básica científicamente tienen su fundamento en los fenómenos ocurridos a nivel nanoescala constituyendo un nuevo dominio científico que a su vez abre el diseño y fabricación de nanoestructuras logrando el entendimiento de la relación entre las propiedades y las dimensiones de los materiales.

Debido a las innumerables ventajas que este nuevo desarrollo científico promete muchos países han desarrollado sus propias ramas específicas con cuantiosos recursos humanos para su investigación.

En la siguiente se muestra el rápido crecimiento de las inversiones anuales a nivel mundial para los Estados Unidos [1].



Gráfica 1.1- Fondos humanos destinados a investigación y desarrollo en nanotecnología [1].

Otra de las áreas que actualmente están siendo objeto de estudio de modo a sus amplias perspectivas de aplicación en dispositivos semiconductores son los nitruros del grupo III-V que de modo a los avances tecnológicos de los últimos años se han podido aplicar a sistemas semiconductores de dimensiones nanométricas. Su importancia tecnológica es evidente en vista a los esfuerzos por miniaturizar los componentes electrónicos. De modo a esto en los últimos años se ha despertado un gran interés por diversos materiales que puedan formar nanoestructuras derivadas de los nanotubos. Los materiales formados con carbono entre estos se encuentran los materiales como los fullerenos formados por nitrógeno y boro N-B. El origen de este interés se encuentra en la formación de nuevas estructuras parecidas a los nanotubos así como nuevas aplicaciones en la estructura de la materia. Dichos materiales presentan propiedades electrónicas ópticas mecánicas muy interesantes desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas.

Es especialmente se resaltan las propiedades de los casos de nitruros de boro BN y aluminio GaN AlN los cuales podrían tener una amplia gama de aplicaciones en la nanotecnología.

En particular el nitruro de aluminio es el nitruro semiconductor con la banda de energía prohibida más amplia $\approx 6\text{ eV}$ que se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad química su excelente conductividad térmica comparable a la del corindón alcanzando hasta el orden de 10^4 W/mK como la de la alúmina además con la importante particularidad de no ser tóxico. Químicamente es más estable que el GaN.

Su coeficiente de expansión térmica es muy similar a la del silicio factor fundamental para utilizar ruturas al emplearse en circuitos integrados sin encapsular también posee excelentes características mecánicas y eléctricas.

Recientemente ha a ido un considerable interés en las propiedades de luminiscencia en nanoestructuras de AlN de modo a un incremento de esta propiedad en forma de nanoestructura lo que es de gran interés para aplicaciones como diodos de emisión de luz azul V LED . Otra de las propiedades interesantes de las nanoestructuras de AlN es su gran actividad electrónica ne ati a que se está estudiando para aplicaciones de emisión de campo [2].

Aunque el método convencional de nitruración directa es muy adecuada para la producción a gran escala de dispositivos comerciales de AlN requiere condiciones de alta temperatura o alta presión. Por consiguiente las aplicaciones de AlN pueden ser limitadas debido al alto precio del material tal como se lo tiene crudo [3]. Por consiguiente es necesario encontrar métodos económicos alternativos para producir nanoestructuras de AlN.

La actual investigación está basada en la elaboración de la síntesis de dichas nanoestructuras mediante la técnica Mecano-térmica que es considerada como una técnica viable técnicamente relativamente económica en comparación con otras técnicas por las que se han sintetizado este tipo de estructuras CVD . El proceso mecano-térmico consta de dos pasos en primer lugar el material se sujeta a una molienda mecánica con la cual se intenta reducir el tamaño de partículas cristal hasta el orden nanométrico posteriormente se realiza un tratamiento térmico controlado es decir el cual se aplica para inducir un pequeño crecimiento del cristal direccionado.

1.4- Alcances y Limitaciones

Lo raro sintetizar nanoestructuras de Nitruro de Aluminio mediante la técnica Mecano-Térmica cuyas características estructurales sean comparables a las producidas por técnicas más sofisticadas. Ablación Láser Sputterin VSL CVD etc. es una alternativa a la que se compararía la efectividad de esta actividad económica técnica frente a aquellas técnicas caras más complicadas de realizar además de que el AIN es un compuesto costoso debido al método de síntesis el utilizar una técnica económica para fabricar nanoestructuras es una alternativa disminuiría el tiempo o costos de sus posteriores aplicaciones que debido a que este semiconductor en forma de nanoestructura unidimensional presenta propiedades excelentes para aplicaciones en Diodos Emisores de luz que emiten en el ultravioleta cuyas aplicaciones son como lectores escritores de discos aumentando con ello su capacidad otra aplicación es la de fabricadores de aua a que el ultravioleta mata a los microorganismos también pueden aumentar la resolución de los Microscopios de efecto túnel los Microscopios de sonda atómica esto es solo algunas de sus potenciales aplicaciones.

Las limitaciones de este trabajo de investigación son principalmente la irremediable utilización de un Microscopio Electrónico de Transmisión MET para una adecuada caracterización el cual no se tuvo a disposición durante la caracterización de esta investigación además de que para ser utilizadas las nanoestructuras en aplicaciones reales después de la síntesis aun se necesita ordenarlas a que se o tienen a lomeradas desordenadas al igual que en la mayoría de las otras técnicas de síntesis de nanoestructuras.

2- MARCO TEÓRICO

2.1- Molienda y Aleado Mecánico

La molienda ó aleado mecánico es una técnica empleada en el procesamiento de polvos que es similar al útil de soldadura que este proceso es ampliamente utilizado desde el punto de vista técnico económico con respecto a las técnicas actuales de fabricación la cual se lleva a cabo en estado sólido e implica una re-entida soldadura fractura re-soldadura de las partículas del polvo en un molino de bolas de baja o alta energía o teniendo una molienda o aleación en el estado sólido. Es una técnica novedosa con lo cual se obtienen materiales avanzados con propiedades inusuales esto se debe al efecto de microestructural a la que son sometidas las partículas de polvo de elementos metálicos no metálicos o compuestos. Lográndose mediante la utilización de una variedad de elementos de molienda bolas barras rodillos etc. en molinos tales como mezcladores agitadores planetarios trituradores trituradores horizontales etc. La cual puede efectuarse en diferentes atmósferas además puede ser utilizada para la producción masiva de materiales fuera de equilibrio entre los que se encuentran soluciones sólidas súper-saturadas cristales metaestables fases cuasicristalinas nanoestructuras aleaciones amorfas^[1].

Existen dos términos en la literatura para referirse a esta técnica:

- **Aleado mecánico:** Describe el proceso cuando la transferencia del material está implicada (Difusión en estado sólido incorporación de átomos de una partícula hacia átomos de otra para formar una aleación como énea).

- **Molienda mecánica:** Describe el proceso únicamente de molienda uniormemente del material donde la transferencia del material no se requiere para la formación ya que únicamente se produce la reducción del tamaño de partículas sin disolución [2].

2.1.1- Aleado Mecánico

El aleado mecánico (AM) que fue desarrollado en los años 50 es un método para preparar aleaciones con un tamaño de grano nanométrico. Originalmente fue desarrollada para producir súperaleaciones óxido-dispersión (ODS) base níquel-ferro para aumentar su resistencia mecánica a altas temperaturas para aplicaciones en la industria aeroespacial el AM ha mostrado ser capaz de sintetizar una variedad de nuevas aleaciones en equilibrio no-equilibrio partiendo de metales elementales o aleaciones de re-aleado. Se han obtenido aleaciones base aluminio-titanio-silicio-molibdeno-níquel entre otros incluyendo los intermetálicos de sistemas binarios Ni-Al, Al-Zr e-Al o en sistemas ternarios Al-Ti-Co [1].

El AM permite la formación de aleaciones mediante el uso de una técnica es decir la combinación a nivel atómico de dos o más metales sólidos se realiza por la acción de una técnica con respecto a la diferencia del aleado convencional que se realiza mediante la mezcla de los metales fundidos en un crisol [1].

En la práctica el AM se consigue mezclando los metales diferentes. La mezcla es introducida en un molino de alta energía donde las partículas de polvo se comprimen unas con otras hasta que prácticamente se sueldan o teniendo una combinación a escala atómica (igura 2.1).

Esta iterativa aplicación por arte del molino produce colisiones entre las bolas o entre el material las bolas quedando los volúmenes en medio de estas colisiones lo cual involucra la repetida deformación plástica fractura soldadura continua de las partículas que están sujetas a una molienda constante [1].

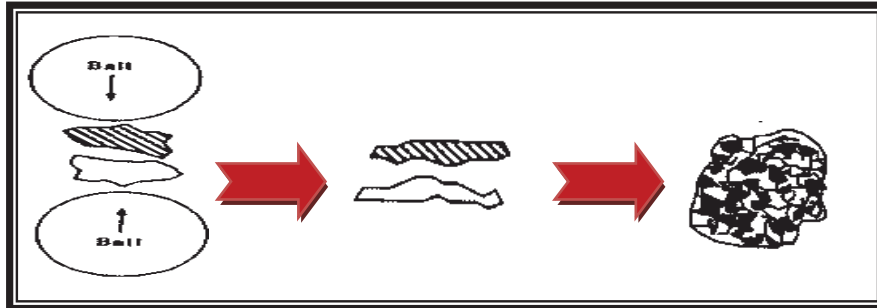


Figura 2.1- Etapas del Aleado Mecánico

... - Etapas del Aleado Mecánico

Durante el AM de alta energía las partículas de polvo son aplanadas soldadas en frío fracturadas re-soldadas. Cuando las bolas de molienda chocan existe una cantidad de polvo que queda atrapado en ellas. Típicamente alrededor de 100 partículas en un espacio a redondeo de 1 mm de cada colisión o choque.

En las primeras etapas la fuerza de impacto de forma plásticamente las partículas endureciéndolas fracturándolas.

Posteriormente las nuevas superficies creadas facilitan la unión de partículas incrementando así su tamaño.

En las primeras etapas de molienda las partículas son suaves tienden a unirse entre ellas formar partículas más grandes razón por la cual tienen un tamaño de partícula tiende a ser tres veces mayor que las partículas iniciales. Las partículas compactas en esta etapa tienen una estructura de capas característica que consiste en la compactación de los constituyentes iniciales.

Después con la deformación continua las partículas se endurecen fracturan por un mecanismo de fractura por fatiga o fragmentación de volutas débiles. La fragmentación generada por este mecanismo podría continuar en ausencia de fuerzas de deformación. En esta etapa la tendencia a la fractura predomina sobre la soldadura en frío.

Devido a los continuos impactos de las bolas de molienda la estructura de las partículas es inicialmente rehinada pero el tamaño continúa siendo el mismo.

Consecuentemente el espacio inter-capas decrece el número de capas en una partícula se incrementa.

La eficiencia de reducción de tamaño de partícula en un molino convencional es de 0.5. En un molino de alta energía la eficiencia es mayor pero menor al 0.8. La energía existente se pierde en forma de calor mientras que una pequeña cantidad participa en la deformación plástica de las partículas.

Después de largos tiempos de molición se alcanza un estado de equilibrio el cual se logra cuando existe un balance entre la elongación de soldadura que tiende a incrementar el promedio de tamaño de artícula y la elongación de fractura el cual tiende a disminuir el promedio de tamaño de artícula del compuesto. Las partículas más pequeñas podrían resistir una deformación sin fracturarse y se unirían formando piezas más alargadas hacia un tamaño intermedio.

Finalmente en la última etapa cada una de las partículas contiene en su elongación los volúmenes iniciales en las elongaciones que fueron originalmente. Los compuestos las partículas alcanzan una saturación de dureza provocada por la acumulación de energía de tensión. La distribución de tamaño de artícula es estrecha porque las partículas más largas que el promedio son reducidas en tamaño así como la misma elongación de fragmentos más pequeños. Del procedimiento queda claro que durante el aleado mecánico una dureza de deformación es introducida en las partículas. Esto se manifiesta por la presencia de una variedad de defectos cristalinos como dislocaciones vacancias y fallas de emparejamiento el aumento de límites de grano. La presencia de estos defectos estructurales refuerza la disolución de elementos de soluto dentro de la matriz. La característica microestructural de refinado disminuye las distancias de difusión. Además el aumento de la temperatura durante el proceso ayuda a la conducta de difusión consecuentemente se llega a alcanzar la aleación entre los elementos constituyentes.

Mientras esta aleación se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente a veces es necesario someter a un tratamiento térmico a los polvos del aleado mecánico a una temperatura elevada para lograr el aleado. Esto es particularmente necesario cuando se desea la formación de intermetálicos. En muchos de los casos la reducción de refinamiento de la estructura interna tamaño de partícula tamaño de cristalita es aciamiento laminar etc. es una aproximación logarítmica con el tiempo del proceso por lo tanto el tamaño de la partícula inicial relativamente no tiene importancia.

En pocos minutos o una hora el es aciamiento laminar usualmente lleva a ser más pequeño el tamaño de cristal o grano es refinado a dimensiones nanométricas.

La facilidad con la cual los materiales nanoestructurados pueden ser sintetizados es una razón del por qué el aleado mecánico ha sido muy empleado para la producción de materiales nanocristalinos.

El polvo aleado mecánicamente puede entonces ser moldeado tratado térmicamente para producir piezas útiles o bien puede ser usado como recubrimiento catalizador o conductor [1].

. . . - Mecanismos de Aleado Mecánico

Para que el AM se realice es necesario tomar en cuenta la ductilidad fragilidad de los componentes antes en la aleación a raíz de esto de donde se lleva a cabo Ben amín Volin describieron los siguientes mecanismos que se pueden presentar durante el AM.

a Com onente Dúctil-Dúctil:

Para la com inación ideal de materiales en el aleado mecánico Ben amín su iere ue es necesario tener menos de del com onente dúctil ara lo rar la aleación. Esto es or ue el aleado ocurre de ido a la acción re etida de soldadura en rió la ractura de artículas de ol o. La soldadura en rió no uede ocurrir si las artículas no son dúctiles. Ben amín Volin descri ieron el mecanismo de aleación en un sistema ue in olucra di erentes com onentes dúctiles.

Su iere ue en las rimeras eta as del aleado mecánico los com onentes dúctiles resentan un atrón de sánd ic ormado or un roceso de micro ormado. na cantidad e ueña de ol o normalmente una o dos artículas se soldán en la su er icie de las olas.

Esta ca a de ol os so re el medio de molienda es eta osa a ue re iene el des aste del medio de molienda adicionalmente no se contaminan los ol os. El es esor de la ca a ormada so re el medio de molienda de e mantenerse al mínimo ara e itar ormar un roducto etero éneo.

En la si uiente eta a este atrón de artículas son soldadas en rió es ormado un com uesto con una estructura laminar de los metales constituti os en esta eta a tam ién se o ser a un incremento de tamaño de artícula. Con el incremento de tiem o de molienda las artículas de ol o del com uesto su ren un tra a o de endurecido consecuentemente incrementa su ra ili ación las artículas se ra mentan dando como resultado más artículas.

Las micrográficas muestran una estructura laminar o tenida durante la molienda de los componentes del sistema dúctil-dúctil con dimensiones elementales.

Con más molienda la lamina elemental de la capa soldada de los poliosinos gruesos llegan a ser enroscados en lugar de lineales. Esto es debido a la soldadura aleatoria de partículas de polio elementales sin al una orientación preferencial en articular en la cual son unidas.

La aleación comienza a darse en esta etapa debido a la combinación de la disminución de distancias dimensionales distancia inter laminar el incremento de la densidad de defectos al único calentamiento que podría haber ocurrido durante el proceso de molienda. La dureza y el tamaño de partícula tienden a alcanzar un valor de saturación en esta etapa llamada etapa del proceso en equilibrio. Con el incremento de la molienda la aleación ocurre a nivel atómico resultando la formación de solución sólida intermetálicos o al una fase amorfa. El espaciamiento laminar llega a ser tan estrecho o desaparece en este estado que no es tan visible a un microscopio óptico. Una indicación de la terminación del proceso de aleado mecánico de la formación de una estructura amorfa es el polio la facilidad con que el polio podría ser removido del medio de molienda.

Ben amín ^[1] mostró que era posible producir una aleación Ni-Cr a partir de polios elementales demostrando que la conducta mecánica del polio mecánicamente aleado era idéntica a la de una aleación amorfa de NiO-Cr producida por fundición rápida. Aun que el refinamiento estructural es un proceso estadístico desde una gran variedad de estructuras existentes especialmente en las primeras etapas del aleado mecánico.

Se encontró que la deformación del refinamiento estructural depende de la deformación de energía mecánica generada dentro del proceso de trabajo en frío del material que está siendo procesado [1].

Componente Dúctil- fráil:

Las aleaciones tradicionales ODS caen dentro de esta categoría porque las partículas fráiles de óxido son dispersas en una matriz dúctil. La evolución estructural en este tipo de sistemas también es descrita por Ben Amín y otros.

En las primeras etapas de molienda las partículas de óxido del metal dúctil son asistidas por la colisión del óxido las bolas mientras que las partículas del óxido fráil o intermetálicas son reforzadas esta reforzación de partículas fráiles reforzadas tienden a ser incluidas por el componente dúctil atrapadas en las partículas dúctiles. El componente fráil es más cercano al espesamiento inter laminar al aumentar la molienda las partículas de óxido dúctil tienen un trabajo de endurecimiento las laminas se enrollan y se refinan. La composición de partículas individuales con respecto a la composición global de la mezcla de óxido inicial. Continuando con el proceso de molienda las láminas son más refinadas el espesamiento inter laminar disminuye las partículas fráiles son uniformemente dispersadas si son insolubles en la matriz dúctil o se embeben en una aleación ODS. Por otro lado si la fase fráil es soluble la aleación se da entre los componentes dúctil fráil formando también una homogeneidad química. La formación de una fase amorfa en la molienda de una mezcla de Zr uro dúctil un intermetálico de NiZr fráil son un ejemplo típico de este sistema.

Si la aleación ocurre o no en un sistema dúctil- frágil también depende de la solubilidad sólida del componente frágil en la matriz del componente dúctil. Si un componente tiene una solubilidad sólida despreciable entonces es improbable que la aleación ocurra por ejemplo oro en hierro.

Así la aleación de componentes dúctil- frágil durante el aleado mecánico ocurre no solo cuando la fragmentación de las partículas facilita la difusión si no también cuando existe una solubilidad sólida razonable en el componente de la matriz dúctil [1].

c Componentes frágil- frágil:

Desde otro punto de vista aparecerá improbable que la aleación ocurra en un sistema que consiste en dos o más componentes frágiles esto es porque la ausencia de un componente dúctil impide que cualquier soldadura ocurra por lo cual la aleación no se lleva a cabo sin embargo se ha reportado que la aleación si ocurre en sistemas con componentes frágil- frágil como Ge-Si Mn-Bi.

La molienda de metales intermetálicos frágiles también produce esas amorfas. Como se ha mencionado antes los componentes frágiles son fragmentados durante la molienda su tamaño de partícula es reducido continuamente. Sin embargo para tamaños muy pequeños de partículas estas se comportan de modo dúctil una mayor reducción a no es posible llamándosele a esto el límite de conminutación. Durante la molienda de un sistema de componentes frágiles se ha observado que el componente más duro más frágil se fragmenta es atraído por el más suave y menos frágil así es como las partículas más duras de Si son atraídas por la suave matriz de Ge.

Aunque la difusión parece ser esencial para que la aleación ocurra en este tipo de sistemas parece que la aleación no ocurre en el sistema ráil- ráil Si-Ge a muchas temperaturas por ejemplo temperaturas del nitrógeno líquido. Mientras que en los sistemas dúctil-dúctil dúctil- ráil la aleación se lleva a cabo a temperatura ambiente. Esto se podría deber a la longitud difusional requerida en un sistema granular ráil- ráil contra la geometría laminar de un dúctil-dúctil las vías de difusión reorientadas proporcionadas por la separación de formación plástica en los sistemas dúctiles [1].

Los posibles caminos que contribuyen a la transferencia de material durante la molienda de componentes ráiles podrían incluir a la deformación plástica la cual puede ser posible al:

- a) Aumentar la temperatura ambiente
- b) A la microdeformación de un volumen libre de defectos
- c) Deformación superficial
- d) Al estado de tensión hidrostática en los polvos durante la molienda [1].

... - Variables del Aleado Mecánico:

El aleado mecánico es un proceso complejo que implica un número considerable de variables para obtener la fase o microestructura deseada. Entre las variables más importantes a considerar que tienen efecto en la constitución final del polvo se encuentran el tipo de molino contenedor de molienda velocidad de molienda tiempo de molienda así como el tipo tamaño distribución de tamaños de los medios de molienda.

Por lo tanto a continuación se describe el efecto de cada una de las variables involucradas en el proceso.

a Tipos de molinos:

Hay diversos de molinos para llegar a caso el Aleado Mecánico los cuales se diferencian por su capacidad velocidad de operación capacidad de controlar la operación variando la temperatura de molienda reducir al mínimo la contaminación de los polvos. Donde dependiendo del tipo de polvo cantidad constitución inal requerida se puede elegir un molino conveniente para llegar a caso el AM. Por lo tanto los más comúnmente utilizados son los molinos planetarios SPE que se utilizan para esta acción. Mientras que los molinos planetarios se utilizan para producir grandes cantidades de polvos molidos finalmente están los molinos especialmente diseñados que se utilizan para usos específicos.

Contenedores de Molienda:

Es muy importante el material usado para el contenedor de molienda debido al impacto del medio de molienda con las paredes internas de este mismo ocasionando que un poco de material sea desmenuado produciendo una contaminación que altere químicamente el polvo. Si el material del contenedor de molienda es diferente al del polvo es muy probable que los polvos se contaminen. Sin embargo si los materiales son iguales entonces la química puede ser alterada si no se toman las precauciones adecuadas de una cantidad adicional a reñada por al uno de los elementos al material.

Algunos de los materiales más comúnmente usados para la fabricación de contenedores de molienda son: acero endurecido, acero para herramienta, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable, carburo de tungsteno, acero de cromo. La forma y el diseño del contenedor son también importantes por lo que se han utilizado contenedores con terminación plana redonda determinando que es encontrada una mayor cantidad de aleación en el contenedor de terminación plana que en el de terminación redonda.

c Medios de Molienda:

Estos son producidos generalmente de materiales como: acero endurecido, acero para herramienta, acero al cromo endurecido, acero templado, acero inoxidable, carburo de tungsteno, acero de cromo, sin embargo al igual que los contenedores, los medios de molienda también se fabrican de materiales especiales como cromo, titanio, niobio, irconia, alúmina, zirconio. Aun que es recomendable que sean tanto el contenedor como los medios del mismo material que el producto que se desea moler para evitar una posible contaminación. La densidad del medio de molienda debe ser muy alta de modo que las bolas ejerzan suficiente fuerza durante el impacto con el producto. Por otro lado, el tamaño de los medios de molienda también tiene una considerable influencia en la eficiencia de la molienda. Se considera que un tamaño grande, alta densidad del medio de molienda es más útil que un tamaño menor de las bolas transferirá más energía en el impacto a las partículas de producto así la constitución final dependerá del tamaño del medio de molienda usado.

Por lo tanto condiciones suaves de molienda de pequeños tamaños de las bolas a alta energía a alta relación peso de bolas- peso de muestra favorecen la amortiguación o la formación de una fase metaestable. Se ha determinado que la mayor energía durante las colisiones se obtiene si los medios de molienda utilizados son de diferentes diámetros. Se considera que en las etapas iniciales de la molienda el polvo molido se adhiere sobre la superficie del medio de molienda. Esto es a causa de la adherencia de un depósito de polvo al medio de molienda evita la contaminación del polvo a causa del desgaste de las bolas.

d Relación Peso de Bolas-Peso de Muestra:

La relación peso de bolas a peso de muestra RBM o relación de carga es una importante variable en el proceso de molienda. Esta ha sido variada desde : hasta : determinándose que la relación más adecuada para la molienda en molinos de capacidades pequeñas como es el SPE es de : .

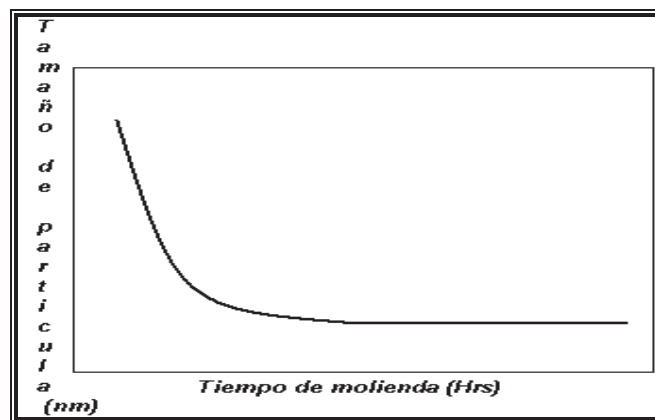
e Velocidad de Molienda:

Generalmente se cree que mientras más rápido gire el molino más alta será la energía suministrada a los polvos. Sin embargo debido al diseño del molino a ciertas limitaciones en la velocidad máxima que podría ser empleada. Por ejemplo una bola convencional que aumenta su velocidad de rotación incrementa su velocidad de acuerdo a como esta se mueva. Sobre una velocidad crítica las bolas son sujetadas a las paredes internas del contenedor no caen para producir la energía máxima de colisión.

Tiempo de Molienda:

Este es el parámetro más importante del proceso de molienda. Los tiempos requeridos varían dependiendo del tipo de molino usado de la intensidad de molienda de la relación de peso de bolas- peso de muestra de la temperatura de molienda. El tiempo de ser determinado para cada combinación de los parámetros anteriores para el sistema de molienda que se desea obtener. Sin embargo se debe considerar el aumento en la cantidad de contaminación la formación de aglomerados indeseables amorización del material ruptura del orden cristalino descomposición del material por periodos de tiempo muy prolongados de molienda por lo que se debe considerar el tiempo en el cual el polvo se muele hasta el grado de reducción deseado evitando un periodo de molienda más largo.

En los molinos SPE la proporción de disminución de tamaño de partícula es una aproximación logarítmica con el tiempo de la molienda. En pocos minutos o una hora el tamaño de partícula llega a ser tan pequeño que alcanzan dimensiones nanométricas características. El comportamiento en la reducción del tamaño de partícula es similar para muchos materiales procesados por esta técnica como se puede observar en la gráfica.



Gráfica 2.1- Tamaño de partícula vs Tiempo de molienda

Llenado E cesi o del Contenedor:

La aleación entre las partículas de polvo ocurre debido a las fuerzas de impacto ejercidas en ellas por los medios de molienda por lo que es necesario que el asistente es acio para que las bolas las partículas de polvo se muevan libremente en el contenedor. Por lo tanto la densidad de carga de los polvos las bolas en el contenedor es muy importante. Si la cantidad de bolas polvo es muy pequeña la cantidad de producto será muy poca por otra parte si la cantidad es grande no será suficiente es acio para que las bolas se muevan así la energía de impacto es menor debido a esto se debe tener mucho cuidado para no sobrellenar el contenedor el cual debe ser llenado apropiadamente en un momento del es acio de este.

Ante Controlador del Proceso:

El agente controlador de proceso ACP también llamado lubricante o surfactante se agrega al sistema de molienda para reducir el efecto de la soldadura en estos pueden ser sólidos líquidos o gaseosos. Los ACP se adhieren por adsorción en la superficie de las partículas del polvo aumentando la tensión superficial del material sólido inhibiendo la aglomeración.

Una amplia variedad de ACP se han utilizado para molienda aleada mecánica en una proporción apropiada de - en función de la carga total del polvo entre los más importantes se encuentran el ácido esteárico el éter de metanol el etanol.

Dentro de los menos comunes se encuentran el polietileno, glicol, etil acetato, ácido oxálico, ácido fólico, óxido de aluminio, nitrato de aluminio. La mayoría de estos compuestos se descomponen durante la molienda pudiendo generar inclusiones o disersiones sólidas en las partículas de polvo durante la molienda.

Sin embargo los hidrocarburos que contienen hidrógeno carbono los carbonatos que contienen hidrógeno carbono o ións pueden introducir estos elementos a las partículas de polvo dando como resultado la formación de carburos óxidos dispersos uniformemente en la matriz. Estos no son necesariamente dañinos para el sistema de aleación a que pueden contribuir a la consolidación de la dispersión del material dando por resultado una resistencia dureza más alta mientras que el hidrógeno se escapa como gas o se absorbe posteriormente en la red del metal durante el calentamiento o la sinterización. También se ha reportado que el ACP afecta la formación final de la fase cambiando los niveles de solubilidad sólida la aleación de los niveles de contaminación. La naturaleza la cantidad del ACP usado así como el tipo de polvo molido determinan el tamaño forma urea final de las partículas del polvo. El uso de una cantidad grande de ACP reduce normalmente el tamaño de partícula en un rango de magnitud de 10 - 100 veces reportado por Lu y Lai. Así que la naturaleza cantidad del ACP usado durante la molienda determinan el tamaño final de la partícula de polvo así como su producción. Se considera que una forma de determinar la eficacia de ACP es determinando la producción del polvo después de la molienda. Se ha determinado que no existe un ACP universal a que se considera que la cantidad de este depende de:

- . Las características de la soldadura en frío de las partículas del polvo.
- . Del producto químico de la estabilidad térmica del ACP.
- . Cantidad del polvo o medio de molienda usado.

El tamaño de partículas del polvo tiende a aumentar si la cohesión entre el polvo del ACP el polvo está de a o de un valor crítico mientras que sobre este valor el tamaño de partículas tiende a disminuir [1].

. . . - Ventajas del Aleado Mecánico.

La fabricación de las aleaciones por aleado mecánico tiene ventajas importantes sobre otros métodos o procesos como son:

- El aleado mecánico permite tener una aleación a nivel atómico de modo al fenómeno de difusión.
- Se obtiene un producto con tamaño de grano nanométrico que beneficia al proceso de sinterización.
- Se evitan los problemas mecánicos por lo tanto su mezcla no tiene problemas de diferencia en densidad o temperaturas de difusión tal como sucede en la difusión.
- No se presentan relaciones microscópicas de elementos o fases [3].

. . . - Desventajas del Aleado Mecánico.

La fabricación de las aleaciones por aleado mecánico tiene también desventajas importantes sobre otros métodos o procesos como son:

- La reducción de la aleación es muy alta.
- Generalmente se presenta cierta contaminación proveniente de los medios de molienda [3].

2.1.2- Molienda Mecánica

En el aleado mecánico se observa que muchos de los materiales terminan con una estructura nanocristalina debido a la molienda mecánica que es un método que implica únicamente la reducción del tamaño de las partículas por consecuencia de la fractura provocada por una fuerte vibración o el arte del molino produciendo colisiones entre las bolas del material a moler y la pared del molino. Lo cual involucra una repetida deformación plástica de las partículas. Esta técnica se diferencia del Aleado Mecánico por iniciar la etapa de soldadura mediante el control de algunos parámetros [1].

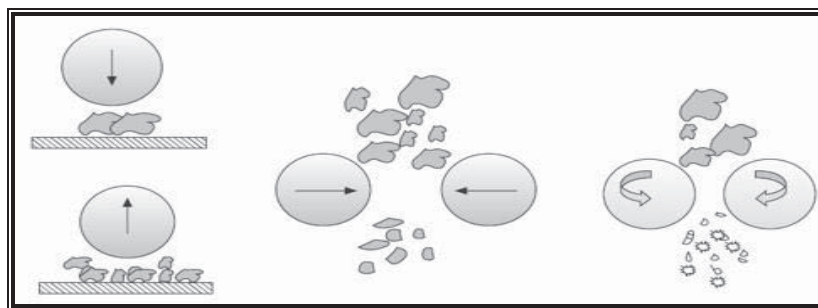


Figura 2.2- Mecanismo de la Molienda.

2.1.2.1- Parámetros Influyentes de la etapa de soldadura:

- ➡ Componente térmico.
- ➡ Utilizar un Automático Controlador.
- ➡ Diferencia de tamaño atómico del o más entre los elementos a moler.
- ➡ Diferente estructura de los elementos que se desean moler.

Por lo tanto al igual que el Aleado Mecánico la Molienda está sujeta a los mismos mecanismos variables estas desventajas estas que el Aleado ocurre cuando la etapa de soldadura [2].

... - Importancia de la reducción del tamaño de partícula:

Los materiales policristalinos tienen muchos cristales orientados de diferente manera entre sí es decir están todos unidos pero con diferentes orientaciones el tamaño de estos cristales influye notablemente en sus propiedades lo cual puede ser muy variado. Por ejemplo es típico en los metales que mientras más finos son estos cristales el material es más resistente mecánicamente e incluso puede ser más dúctil. En los materiales cerámicos se puede dar el caso de que con un tamaño suficientemente fino se pueda producir un cerámico transparente. Si aumenta el tamaño del cristal el cerámico normalmente adquiere un color crema que es lo típico que vemos así el tamaño de cristal influye en las propiedades ópticas eléctricas mecánicas.

Desde hace unos dieciséis años se empezó a experimentar con la reducción de materiales con cristales cada vez más finos finalmente se llegó al régimen de los nanómetros o sea una mil millonésima de metro dando origen a los materiales nanocristalinos cuando el tamaño del cristal es menor de unos cien nanómetros normalmente se le acepta como un material nanocristalino. Al empezar a reducir características se descubrieron cosas interesantes en metales la resistencia aumenta. Así en algunos cerámicos frágiles el material se podía deformar plásticamente cuando estaba en estado nanocristalino. En materiales electrónicos se crean estados iónicos diferentes a los de materiales con mayor tamaño de cristal adquiriendo nuevas propiedades como emisión de luz o de diferente longitud de onda color. Por lo que han sido muchos los cambios que se han notado al llevar el tamaño de cristal a la región de nanómetros.

Por lo que es interesante el estudio de las propiedades de estos nuevos materiales. Pero persiste un problema que los materiales nanométricos producidos por MM se obtienen en forma de polvos a los cuales no hay muchos usos que se les pueda dar. Para producir películas se tienen que compactar los métodos normales para compactar polvo inóculan a la licación de presión temperatura prácticamente cualquier cristalito que se calienta tiende a crecer además de otros es decir desaparecen los defectos se unen con los bordes entonces el calentamiento destruye la estructura fina de los cristales.

Sin embargo se descubrió que si se hacía deformación controlada se podría mantener la estructura nanocristalina en el material compactado. De esta forma en los últimos años se ha estado trabajando en producir materiales nanométricos de muchos tipos [2].

Cabe destacar que del AM como de la MM se requiere de equipos e instalaciones de menor costo que una fundición como no es necesaria la utilización de altas temperaturas es más seguro menos contaminante aun que esté limitado a producción de unos volúmenes [3].

2.2- Materiales a Escala Nanométrica

Los materiales a escala nanométrica son aquellos que tienen al menos una de sus dimensiones a escala nanométrica. Un nanómetro nm es una Mil millonésima parte de un metro un millonésimo de mm un milésimo de micrómetro es decir átomos de hidrógeno alineados son un nanómetro [4].

2.2.1- Historia

Desde la antigüedad se han utilizado materiales a escala nanométrica mostrando propiedades diferentes que en los materiales a mayor escala no existirían sin embargo debido a la nula tecnología de esos tiempos no se conocía la causa de estos cambios en la materia tal como les sucedió a los alfareros romanos que fabricaban vidrios con nanopartículas metálicas ya en el siglo IV antes de Cristo. La copa de Licurgo es un ejemplo de vidrio que se encuentra en el Museo Británico en Londres contiene nanopartículas de Au y Ag de unos 100 - 200 nm diámetro. Estas nanopartículas hacen que la copa se vea verde cuando se ilumina con luz reflejada y roja con luz transmitida [4].



Figura 2.3- Copa de Licurgo

Sin embargo no fue hasta en una ponencia titulada "There Is Plenty of Room at the Bottom" Ha muchos años atrás el físico estadounidense Richard Feynman dio una conferencia en el instituto tecnológico de California donde dedicó su charla al rol lema de manipular controlar las cosas a pequeña escala [4].

Este hecho suscitó el interés por el desarrollo de la tecnología a una escala diminuta que continúa en la actualidad pero a lo largo de la historia ha habido una revolución silenciosa de impacto en múltiples ámbitos de nuestra vida cotidiana [4].

No obstante el término nanotecnología fue acuñado por Norio Taniguchi de la Universidad de Tokio hasta con el objetivo de distinguir entre la ingeniería llevada a cabo a escala microscópica y la llevada a cabo a escala nanoscópica [4].

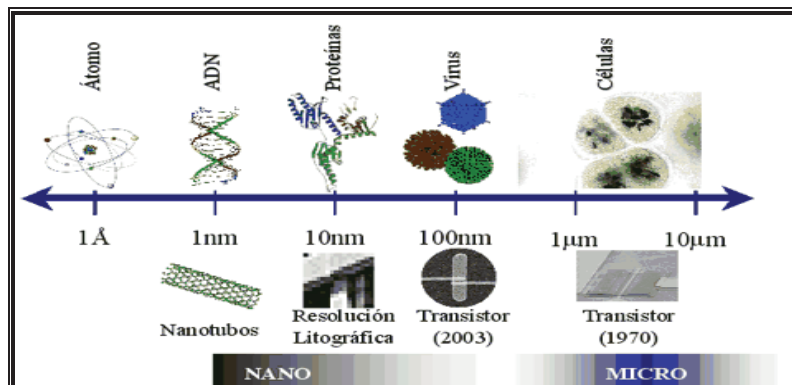


Figura 2.4- Comparación entre la escala Micro Nano

Pero cuanto más pequeña era la escala utilizada en las investigaciones más complicado era observar qué estaba ocurriendo. En ese momento un gran avance cuando las investigaciones llevadas a cabo por IBM lograron crear un instrumento llamado "microscopio de barrido de efecto túnel" STM que permitía captar una imagen de la estructura atómica de la materia sólida. El microscopio emplea una punta conductora extremadamente afilada que recorre la superficie sin llegar a tocarla. La punta y la superficie son conductoras dando lugar a un efecto físico llamado efecto túnel aun solo estar conectados al sistema se va construyendo una imagen de la superficie de la muestra [4].

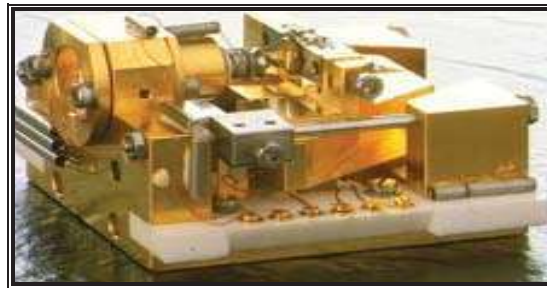


Figura 2.5- Microscopio Efecto Túnel IBM

En ese momento se descubrió una nueva forma del carbono de hecho una familia entera de nuevas formas. El primer miembro de esta familia el mejor conocido es una forma con estructura esférica compuesta por átomos de carbono unidos como muestra la figura 2.6 formando exactamente hexágonos pentágonos que se diseñan como molécula C₆₀ llamada fullereno [4].

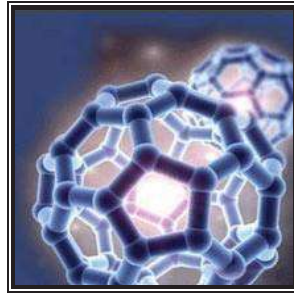


Figura 2.6- Imagen simulada de un fullereno

Los investigadores de IBM demostraron a ser los responsables de otro gran avance. En este estado el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) que permite examinar los átomos individualmente. La superficie es arrastrada por la punta durante el arrastre la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra provocan una deflexión del cantilever. Esta deflexión es registrada por un sensor adecuado con lo que es posible traer un mapa topográfico de la muestra [4].

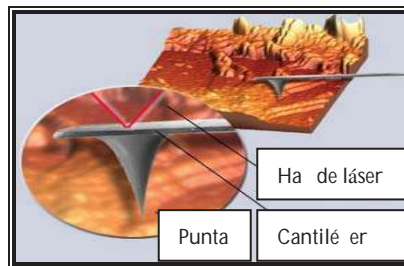


Figura 2.7- Sistema del MFA

Posteriormente en 1981 Eric Dreier del MIT Massachusetts Institute of Technology publicó el libro "Motores de la creación" popularizando la nanotecnología en el que escribió lo siguiente:

“Carbono diamantes i ura . arena procesadores de computadoras cáncer te ido sano: a través de la historia las variaciones en el orden de los átomos han diferenciado lo barato de lo caro lo sano de lo enfermo. Cuando están ordenados de una manera los átomos forman el suelo aire a ua si los colocamos de otra manera o tendremos una resaca madura. De una forma producen o ares aire resaca de la otra cenizas humo”. Popularizando con esto la ciencia entonces nueva ciencia [4].

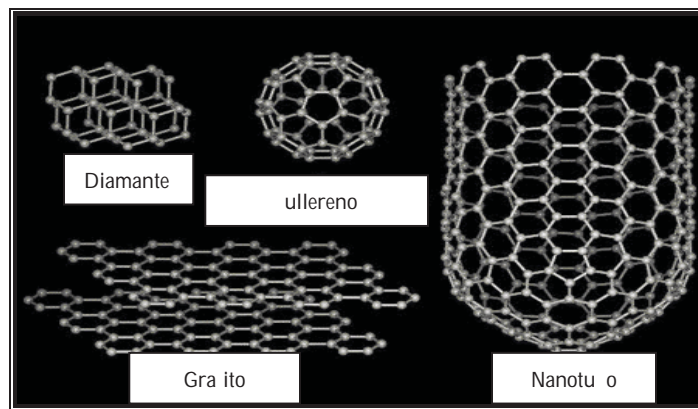


Figura 2.8- Formas alotrópicas del Carbono

En 1991 IBM usó el microscopio de barrido de efecto túnel para escribir la marca de su compañía con átomos de nitrógeno i ura . .

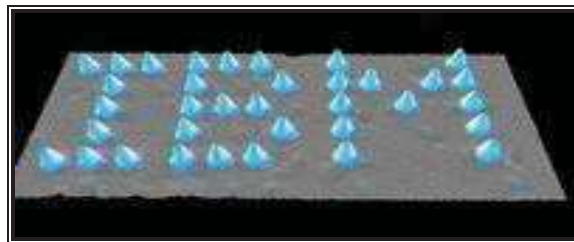


Figura 2.9- Imagen de los átomos de nitrógeno formando las siglas IBM [4].

en Sumio Li ima descubrió nanotubos de carbono iura . cuando esta a realizando investigaciones con fullerenos estos consisten en estructuras similares a los fullerenos pero alargadas. Estos muestran propiedades similares a los fullerenos en cuanto a su estructura dureza en combinación con un peso muy ligero^[4].

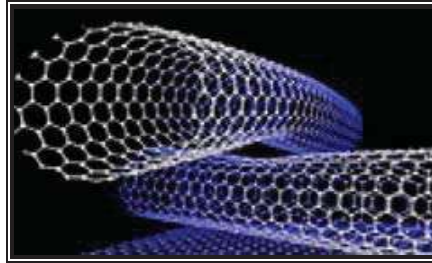


Figura 2.10- Nanotubos de Carbono^[4].

A partir de estos avances se definió en dos rúos el estudio de los materiales a esta escala:

Nanociencia: que estudia los fenómenos y la manipulación de la materia a escala nanométrica.

Nanotecnología: que aplica estos conocimientos al diseño y construcción y la aplicación de estructuras dispositivos sistemas en esta escala.

A partir del descubrimiento de los fullerenos los nanotubos de carbono se sintetizaron nanoestructuras de diversos materiales por varias técnicas.

2.2.2- Técnicas de Síntesis

En el contexto de procesos de producción de materiales nanoestructurados se pueden distinguir dos enfoques:

- ✘ **Descendente Top Down**: De lo más grande a lo más pequeño. Es a partir de acciones a una escala mayor que producen resultados en la escala del nanómetro. Se representa de una manera muy práctica o si se quiere realista de entender el desafío de la nanotecnología. Ejemplo: Molienda Mecánica.

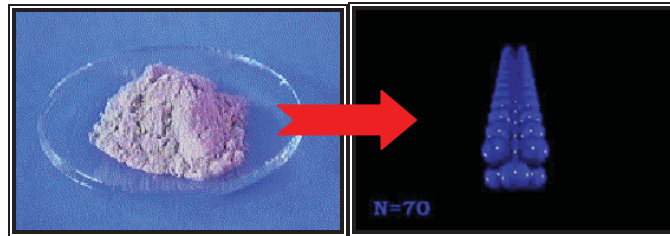


Figura 2.11- Síntesis Descendente

- ✘ **Ascendente Bottom Up**: De lo más pequeño a lo más grande. Bloques nanométricos que se pueden combinar a través de manipulación atómica con técnicas que aún están a nivel de laboratorio. Ejemplo: Sol-Gel.

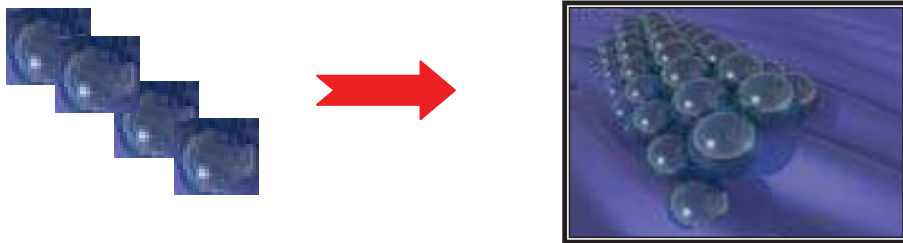


Figura 2.12- Síntesis Ascendente

En la siguiente tabla se clasifican algunas técnicas dentro de los dos enfoques.

Tabla 2.1- Clasificación de las Rutas de Proceso.

TOP DOWN	BOTTOM UP
Molienda de Alta Energía	Síntesis química
Condensación en fase Vapor	Micelas normales e inversas
Ablación Laser	Sol-gel
Sputterin	Deposición de vapor químico

Otra forma de clasificar las diferentes técnicas de síntesis de materiales nanoestructurados es mediante procesos de síntesis en fase líquida o sólida usados desde hace mucho tiempo para la producción de algunos materiales tradicionales con modificaciones de los mismos para obtener estructuras nanométricas o moléculas delgadas.

➡ Procesos en fase líquida:

Sol-gel: Se trata de un proceso constituido por una solución de una sal metálica o un compuesto óxido metálico. Esta solución se trata de manera de producir una suspensión coloidal de partículas de dimensiones del orden de los micrómetros. Posteriores tratamientos permiten la formación de un gel semisólido que da origen a una película delgada o a moléculas nanométricas.

➡ Procesos en fase a vapor:

CVD De deposición química de fase a vapor: El compuesto químico que contiene el precursor de la sustancia que se quiere depositar debe ser llevado a fase a vapor mediante calentamiento. En una segunda etapa se reduce su descomposición con lo cual precipita la sustancia de interés sobre el sustrato deseado. El control adecuado del proceso permite obtener capas delgadas nanoestructuradas con buenas características.

➡ Síntesis desde la fase sólida:

Esta técnica es considerada entre las denominadas top-down dado que consiste en la molienda de granos de material hasta llegar a las dimensiones nanométricas. Se trata de la molienda y trema de materiales en sofisticados molinos con esferas de alúmina o por tratamientos térmicos adecuados. Así esta técnica disponible en el mercado puede ser utilizada para la preparación de materiales nanoestructurados [5].

2.2.3- Formas de Nanoestructuras

➡ **Nanopartículas**: son partículas con diámetros menores a 100 nm. Se obtienen reduciendo el tamaño del material en la absorción óptica a unas longitudes de onda muy específicas. Este efecto puede ser explotado para fabricar sensores ópticos extremadamente precisos en el rango que va del infrarrojo hasta el ultravioleta. Entre sus aplicaciones se encuentran la fotoelectrónica, almacenamiento de datos, etc. [6].

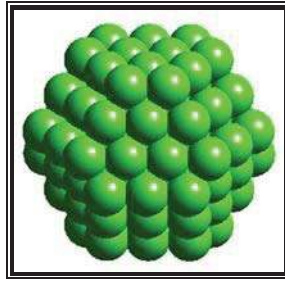


Figura 2.13- Imagen simulada de una nanopartícula octaédrica.

- **Nanocápsulas:** nanopartículas huecas en las que se pueden añadir distintos tipos de sustancias. Una de sus principales aplicaciones se dirige hacia la administración de fármacos con la intención de llegar exactamente al objetivo o mercado, o para evitar efectos no deseados de los fármacos en células sanas.
- **Materiales nanoporosos:** tienen como características principales que son catalizadores, adsorbentes, adsorventes. Actualmente se utilizan filtros con nanoporos incorporados en los recubrimientos que pueden reducir la contaminación y el consumo de combustible.
- **Nanocables:** son cilindros sólidos a diferencia de los nanotubos que están huecos con un diámetro de entre unos pocos nanómetros. Debido a sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas se están aplicando principalmente en la construcción de instrumentos nanoescalares electrónicos y ópticos.
- **Nanocapas:** Son capas que tienen un espesor de nanómetros cuyas propiedades como la resistencia a la abrasión, la corrosión y dureza son mayores que en el material en volumen [6].

2.2.4- Principales áreas de aplicación

En la actualidad el desarrollo de los nanomateriales se centra en cuatro áreas de aplicación en las que se está investigando principalmente en las que se están haciendo los primeros avances:

- ❖ El diseño de nuevos **materiales** con propiedades hasta ahora no explotadas a veces incluso desconocidas es probablemente el campo más desarrollado de materialismo. La nanotecnología está permitiendo desde el desarrollo de aplicaciones cotidianas como materiales más resistentes (leñales para una raqueta de tenis) hasta cuestiones que toda la ciencia ficción como el control del comportamiento individual de los electrones.
- ❖ La aplicación de la nanotecnología en la **electrónica** permite reducir el tamaño de los circuitos ampliar las memorias. Se está trabajando en semiconductores hasta en los llamados ordenadores "moleculares" que permitirían almacenar información procesarla sin intervención de otros elementos electrónicos a imitación de la actuación del cerebro humano.
- ❖ La **medicina** es un terreno que ha comenzado a trabajar con la nanotecnología pero sus verdaderos resultados se verán a más largo plazo. Lo que es evidente es el ensayo de nuevos fármacos requiere sus propios tiempos. Se está investigando en fármacos dirigidos específicamente a la zona enferma del cuerpo o en el desarrollo de "tejidos" artificiales que funcionen como los orgánicos.

- ❖ En **energía** el cuarto campo de acción se trata a en el desarrollo de nuevas fuentes menos contaminantes más eficientes así como en nuevas formas de almacenamiento de la energía [5].

2.2.5- Propiedades de los Nanomateriales

Para comprender el potencial de esta tecnología es clara saber que las propiedades físicas químicas de la materia cambian a escala nanométrica: la conductividad eléctrica el color la resistencia la elasticidad la reactividad entre otras propiedades se comportan de manera diferente a como lo hacen en los mismos elementos a mayor escala.

- ❖ La disminución del tamaño de las partículas hace que actúen reentamente los efectos cuánticos. Esta transición de la física clásica a la física cuántica no es gradual sino que una vez que las partículas alcanzan un determinado tamaño por disminución comienzan a comportarse según la mecánica cuántica o teniendo con ello nuevas propiedades que no presentaban anteriormente.
- ❖ Al disminuir el tamaño de partícula se tiene una superficie muy amplia en un volumen reducido este es un factor crítico en el funcionamiento de los catalizadores u otras estructuras como los electrodos.
- ❖ El hecho de que las nanopartículas tengan una dimensión por debajo de la longitud de onda de la luz hace que sean transparentes por tanto pueden tener distintas aplicaciones.

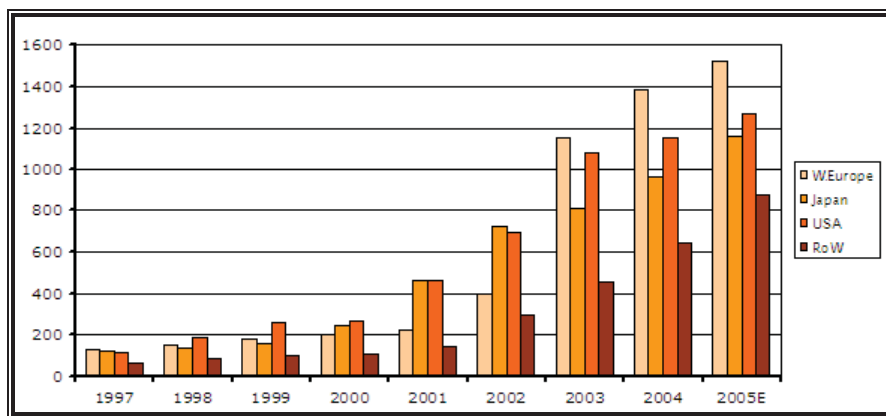
- ❁ Los *fullerenos*, *fullerenes* o *bucallas* tienen propiedades antioxidantes, presentan una alta tolerancia a sistemas biológicos, son superconductores a temperaturas muy bajas.
 - ❁ Las nanoestructuras como los nanotubos, nanorrodillos de materiales semiconductores son estructuras perfectamente ordenadas que permiten un almacenamiento más eficiente de la energía.
 - ❁ Los nanotubos presentan una gran resistencia, flexibilidad y ductilidad.
 - ❁ Las nanoestructuras unidimensionales (nanotubos, nanorrodillos) basadas en materiales semiconductores presentan una alta emisión de electrones.
 - ❁ Los nanotubos semiconductores cambian su resistencia eléctrica cuando son expuestos a medios alcalinos, ácidos u otros gases a temperatura ambiente.
 - ❁ Una cerámica con un tamaño de grano situado en la zona micrométrica se rompería por fractura al ser sometida a tensiones, pero si se reduce el tamaño de grano por debajo de 100 nm el material puede deformarse hasta un 50% sin romperse. Este se debe a que los granos pueden deslizarse unos sobre otros durante el proceso de deformación, produciendo un efecto conocido como súper elasticidad.
 - ❁ El cobre y el aluminio normalmente tendrían un tamaño de grano de 100 nm, duplica su dureza si se reduce el tamaño de grano a 50 nm, la multiplica por seis si el tamaño de grano se reduce a 20 nm.
- Estos cambios se deben a que unos granos tan finos no permiten la formación de las dislocaciones cristalinas que en general permiten a los metales deformarse plásticamente.

Se ha comprobado que es posible alterar significativamente el espectro de absorción de un material según el tamaño de las partículas. En algunos casos como el dióxido de titanio o el óxido de zinc la longitud de onda a la que se absorbe la mayor parte de la energía puede desplazarse al ultravioleta en otros casos como el seleniuro de cadmio se cambia el color del material. Las posibles aplicaciones van desde cosméticos como en las cremas de protección solar hasta recubrimientos para lentes de telescopios [4].

2.2.6- Importancia de la Nanotecnología en el Mundo

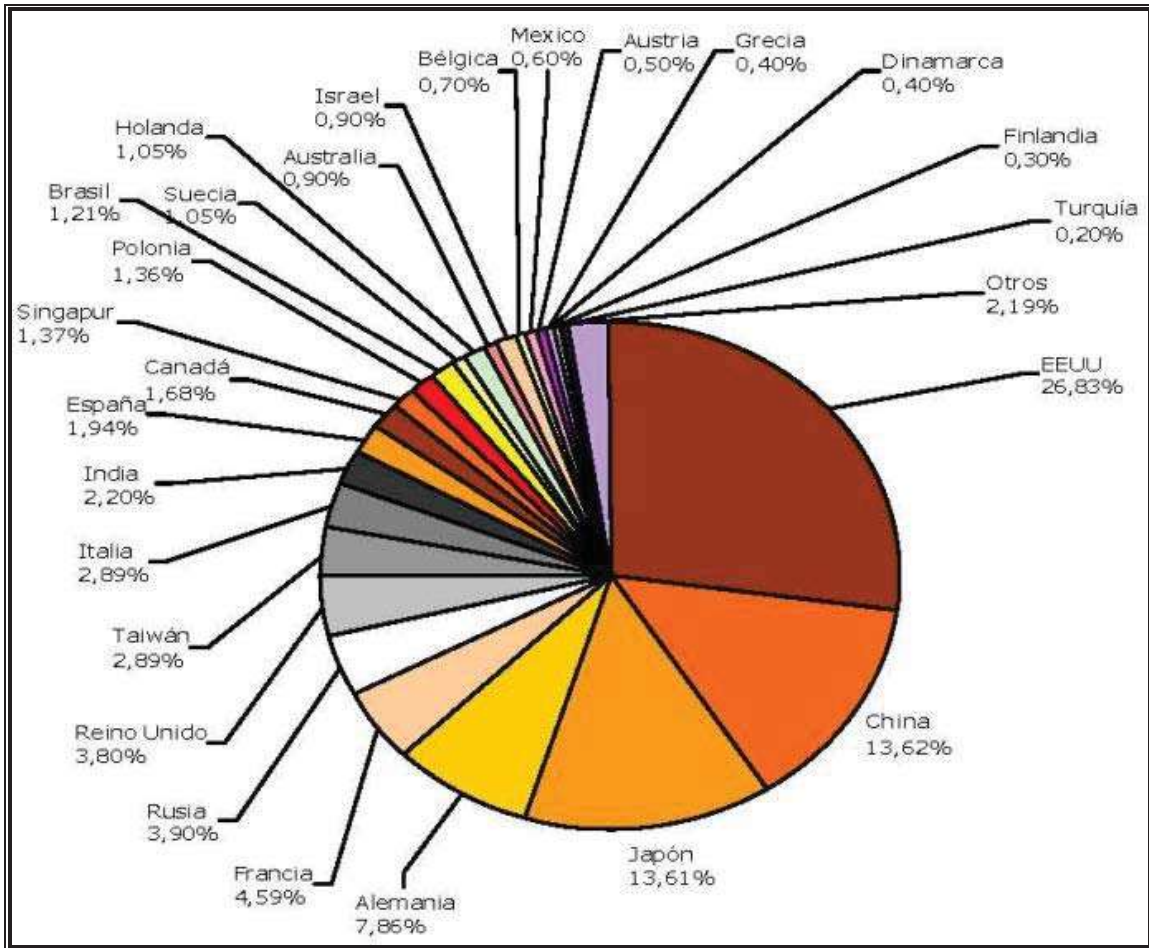
Desde las propiedades antes mencionadas una importante cantidad de países se están interesando en la nanotecnología con los gobiernos como primeros agentes implicados.

La comparación del *rank in* de Lu Research con los datos de inversión pública de distintos países destinados a la nanotecnología mostraron la siguiente tendencia en la que se observan los países que invierten en nanotecnología.



Grafica 2.2- Gasto público anual en nanotecnología

Esto se refleja en las publicaciones nanotecnológicas en donde podemos observar que Estados Unidos es el país con más publicaciones. China y Alemania le siguen en importancia mientras que México se encuentra dentro de los países que menos publicaciones tiene sobre nanotecnología [10].



Grafica 2.3- Nanotecnología en los diferentes países según el porcentaje del total de publicaciones científicas para un periodo de tiempo reciente. Fuente: Publicación Nanotecnología en España de la Fundación Madrid.

2.3- Nitruro de Aluminio y Elementos Adicionados

2.3.1- Nitruro de Aluminio

El nitruro del aluminio AlN es un material con enlace covalente en su mayor parte tiene una estructura cristalina hexagonal la cual es isomorfa con uno de los polítipos del sulfuro del cinc conocido como wurtzita. Es un compuesto cerámico semiconductor con una relación de Al-N de 1:1 que dentro de sus propiedades más sobresalientes es contar con un ancho de banda de 6 eV.

Se sintetiza en forma de polvo pero no fue hasta mediados de los años 70 que su potencial uso en microelectrónica fue reconocido dada su alta conductividad térmica $3200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para un material policristalino $1000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para un monocristal. El AlN tiene un aspecto sólido cristalino blanco aullado con una masa molar de 41 mol⁻¹. [7].



Figura 2.14- Nitruro de Aluminio

2.3.1.1- Estructura Cristalina

El AlN cristaliza en dos tipos de estructura hexagonal wurtzita y zincblenda. Experimentalmente se encuentra que la fase wurtzita es su estructura cristalina más estable pertenece al grupo espacial $P6_3mc$ cuyos parámetros de red son $a = 0.357 \text{ nm}$, $c = 0.357 \text{ nm}$ teniendo 6 átomos por celda de cada elemento en las siguientes posiciones de Al $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$, $(0, 0, 3)$ y N $(0, 0, 1)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1)$, $(0, 0, 2)$.

Con un volumen de celda de . un numero de oxidación - [8]. Es el único semiconductor del grupo III-V basado en Al que tiene una banda de energía prohibida directa [9] en el tipo de estructura zurtita. La estructura cúbica inc-lenda a sido re-ortada como metaestable resenta un valor de parámetro de red igual a . Å.

. . . - Propiedades

El AlN es estable a muy altas temperaturas en atmósferas inertes. En aire se ha detectado una oxidación superficial que ocurre sobre los C han sido detectadas capas de óxido superficial de - nm. Esta capa del óxido protege al material hasta C. Por arriba de esta temperatura ocurre la oxidación. El nitruro de aluminio es estable en atmósferas de hidrógeno óxidado de carbono hasta C [8].

El material se disuelve lentamente en ácidos minerales con ataque del límite de grano en álcalis fuertes ataca los granos del aluminio.

Este hidroliza lentamente en agua. El nitruro del aluminio es resistente al ataque de la mayoría de las sales incluyendo los cloruros la criolita [10] tal la . [8].

Tabla 2.2- Propiedades del Nitruro de Aluminio^[8].

<i>Propiedades Eléctricas</i>	<i>Propiedades Físicas</i>	<i>Propiedades Mecánicas</i>	<i>Propiedades Térmicas</i>	<i>Propiedades Químicas</i>
Constante dieléctrica	Absorción de radiación	Dureza-Vickers mm ⁻²	Calor específico a C	Ácidos concentrados
Resistencia dieléctrica mm ⁻¹	Densidad g cm ⁻³	Resistencia a la tracción MPa	Coefficiente de expansión térmica de C	Ácidos diluidos
-----	-----	-----	-----	-----
Resistencia de vol. A C O mcm	Gama de Transmisión Óptica útil - nm	Módulo de la elasticidad GPa GPa	Conductividad térmica a C m ⁻¹	Alcalis
-----	Índice de refracción	-----	Punto de fusión C	Metales
-----	-----	-----	Punto de Solidación C	-----
-----	-----	-----	Temperatura máxima de utilización continua C	-----

... - Rutas de obtención del AlN

El AlN es sintetizado principalmente por dos rutas: reducción carbo-térmica de alúmina y nitruración directa del aluminio.

Reacción directa del metal con nitrógeno gaseoso. La reacción sería



Reducción del óxido metálico mediante carbono y la simultánea nitruración del metal reducido. Para obtener nitruros de aluminio por este método se hace reaccionar alúmina con carbón y nitrógeno según la reacción $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{AlN} + \text{CO}$. Este método tiene el inconveniente de que para reducir la reducción de alúmina por el carbón se necesitan tiempos largos y temperaturas muy elevadas (1800-2000 °C).

Existen otros procedimientos de nitruración. Así otro proceso menos habitual para obtener AlN se basa en hacer reaccionar cloruro de aluminio amoniacal en estado gaseoso de acuerdo con la reacción $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{AlN} + 3\text{HCl}$. En este caso, dados los altos niveles de pureza del cloruro de aluminio comercial, se hace necesario someterlo a un proceso de purificación previo a su reacción con amoníaco. Otro de los inconvenientes de este método es la eliminación del cloruro amoniacal NH_4Cl .

La nitruración directa del aluminio tiene la ventaja de que es fácil de realizar colocando aluminio puro en una corriente de nitrógeno. No obstante, para esto es necesario calentar el aluminio a temperaturas entre 1000-1200 °C.

Más aún a in de com letar la reacción es preciso llevar a cabo alternativamente etapas de nitruración y sinterización del nitruro de aluminio resultante. Sin embargo la dureza de este material cerámico dificulta su sinterización requiriendo de una serie de etapas estrictas para conseguirlo. Como consecuencia de esto se elevan notablemente los costos de producción generándose un importante encarecimiento del producto. El uso de la sinterización a presión en caliente se requieren para producir un material denso [11].

... - Aplicaciones

El nitruro de aluminio es utilizado en aplicaciones electrónicas similares a los de la alumina y el BeO comparativamente presenta una alta conductividad térmica es el nitruro semiconductor con la banda de energía prohibida más amplia. La banda de energía prohibida de un monocristal se mide resultando 2.3 eV usando reflectividad infrarroja. Para lo cual se reportó una longitud de onda de alrededor 530 nm en su estructura cristalina esta es una de las razones por la que está siendo objeto de estudio de modo a sus amplias perspectivas de aplicación en dispositivos ópticos que actúan en los rangos de la longitud de onda desde el rojo hasta el ultravioleta. Además se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad y su excelente conductividad térmica [8].

Por ser un material que tiene una resistividad eléctrica conductividad térmica y propiedades piezoeléctricas elevadas es adecuado para la industria electrónica de alto rendimiento en la fabricación de osciladores en dispositivos de circuitos impresos.

Comparado con el óxido de berilio en aplicaciones similares no es tóxico su coeficiente de expansión térmica es dos veces inferior. Es translúcido a los infrarrojos a las longitudes de onda visibles - puede emplearse como ventana para infrarrojos y radares. Tiene una dureza elevada puede emplearse como crisol para metales fundidos a altas temperaturas [9].

Otras aplicaciones del AlN son en optoelectrónica capas dieléctricas en medios de almacenamiento óptico sustratos electrónicos portadores de chips donde es muy esencial la alta conductividad térmica usos militares [8].

El nitruro de aluminio monocristalino crecido epitaxialmente es también usado para sensores superficiales de onda acústica sierras de ositado sobre obleas de silicio debido a las características piezoeléctricas del AlN [8].

2.3.2- Elementos Adicionados

El Níquel y el Boro fueron adicionados con el objetivo de conocer la influencia que tienen en la formación de las nanoestructuras adicionados en pequeñas proporciones.

... - Níquel

Este elemento ayudará a la cinética de crecimiento de las nanoestructuras por ser reportado como catalizador de crecimiento debido a su estructura cristalina radio atómico hacen posible que no forme aleación con el AlN el Níquel es un metal de transición de estructura cristalina FCC radio atómico 1.25 \AA [12].

. . . - Boro

Este elemento aporta a la cinética de la reducción del tamaño de partículas por ser un elemento duro debido al sistema de molinización que forma con el AlN. Así mismo, el boro es un metaloide de estructura cristalina con un radio atómico de 0.85 \AA [13].

2.4- Nanorodillos de Nitruro de Aluminio

Las nanoestructuras presentan propiedades que se pueden utilizar para múltiples aplicaciones pero estas propiedades no solo dependen de que los materiales se encuentren en una escala nanométrica sino del material de que están sintetizadas las nanoestructuras de la forma de estas: tubos, rodillos, puntas, conos, cinturones, etc.

Por lo tanto debido a que los nitruros del grupo III son indiscutiblemente uno de los materiales más solicitados debido al rango de propiedades que ellos ofrecen, especialmente su carácter semiconductor, se han convertido en candidatos para ser producidos como nanoestructuras para ser utilizadas principalmente en aplicaciones optoelectrónicas siendo el AlN el que representa la mejor opción además de otras propiedades muy útiles para diversas aplicaciones [14].

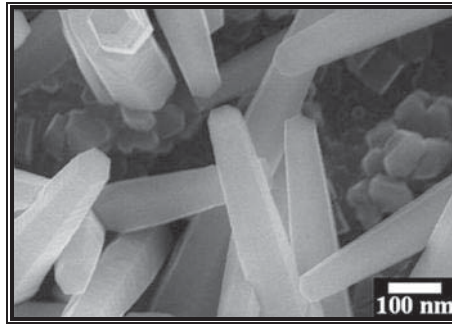


Figura 2.15- Nanorodillos de AlN sintetizados por la técnica CVD.

Por otra parte las estructuras nanocolumnares (nanorodillos, nanotubos) representan una alternativa para evitar los inconvenientes del material con el que se tienen una excelente calidad cristalina debido a la ausencia de defectos, son la forma de nanoestructura idónea para las aplicaciones propuestas^[15].

2.4.1- Propiedades

Las propiedades de los nanorodillos de AlN están directamente relacionadas con las propiedades del material en volumen, con las ventajas que ofrece la nanoescala con el confinamiento cuántico. A continuación se presentan algunas de estas propiedades:

- Normalmente el material en volumen contiene numerosos defectos en su estructura cristalina dificultando su aplicación en LEDs (emisión de luz) o de defectos que no se presentan en las nanoestructuras unidimensionales, debido que tienen una excelente calidad cristalina debido a la ausencia de defectos^[16].

- El poder o tener materiales a nanoescala de este semiconductor conservando sus propiedades más interesantes hace posible la fabricación de dispositivos más pequeños sin pérdidas de eficiencia lectores escritores de discos duros de A M [16].
- En los nanomateriales semiconductores AlN es posible modificar la banda prohibida de acuerdo a los requerimientos.
- El plano normal de crecimiento de estas nanoestructuras es el plano de crecimiento que presenta defectos eléctricos [14].
- Las nanoestructuras semiconductoras AlN emiten radiación con una longitud de onda más corta que su material en volumen debido al confinamiento cuántico a las que son sometidas [14].

... - Confinamiento Cuántico:

Cuando los electrones se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados. Cuando esta región es tan pequeña que es comparable a la longitud de onda asociada al electrón llamada longitud de De Broglie comienzan a observarse el así llamado confinamiento cuántico. En los sistemas nanométricos se pueden observar los efectos del confinamiento cuántico en dos dimensiones espaciales D como los pozos cuánticos en una D como rodillos laminares túneles o en cero dimensión D como el caso de un punto [20].

El desarrollo de la investigación básica aplicada en electrónica o optoelectrónica se ha concentrado casi exclusivamente en efectos relacionados con el confinamiento de electrones en nanoestructuras. Uno de estos efectos en el área de la optoelectrónica es la posibilidad de aumentar enormemente la eficiencia de láseres sintonizar su color. Esto se debe a que de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli dos electrones no pueden ocupar el mismo estado simultáneamente. En la materia en equilibrio ocupan los niveles de menor energía disponibles llenándolos nivel a nivel como si fuera la estantería de una biblioteca. Los materiales semiconductores se caracterizan por tener toda una serie de niveles electrónicos ocupados llamados de valencia una reserva de energía sin estados accesibles arriba de esta los niveles desocupados llamados de conducción. Cuando en un semiconductor a través de un voltaje externo o por ejemplo con una lámpara se induce una corriente es posible excitar un electrón en un estado de conducción removiendo al mismo tiempo un electrón en un estado de valencia. Este estado es inestable a que la situación de menor energía requeriría que el hueco de modo en la banda de valencia sea ocupado por el electrón en la banda de conducción.

Esta inestabilidad solo sobrevive una mínima fracción de tiempo típicamente en el rango de los nanosegundos o mil millonésima de segundo. Debido a la interacción de los estados electrónicos con la luz el electrón excitado en el estado de conducción decae ocupando el hueco libre en los estados de valencia. La diferencia de energía entre ambos estados dada justamente por la reserva entre estados de conducción de valencia se transforma en un fotón o cuanto de luz que escapa del material. Este es el mecanismo por el cual se emite luz en los diodos semiconductores o LEDs en los láseres lectores de CDs y DVD. [20].

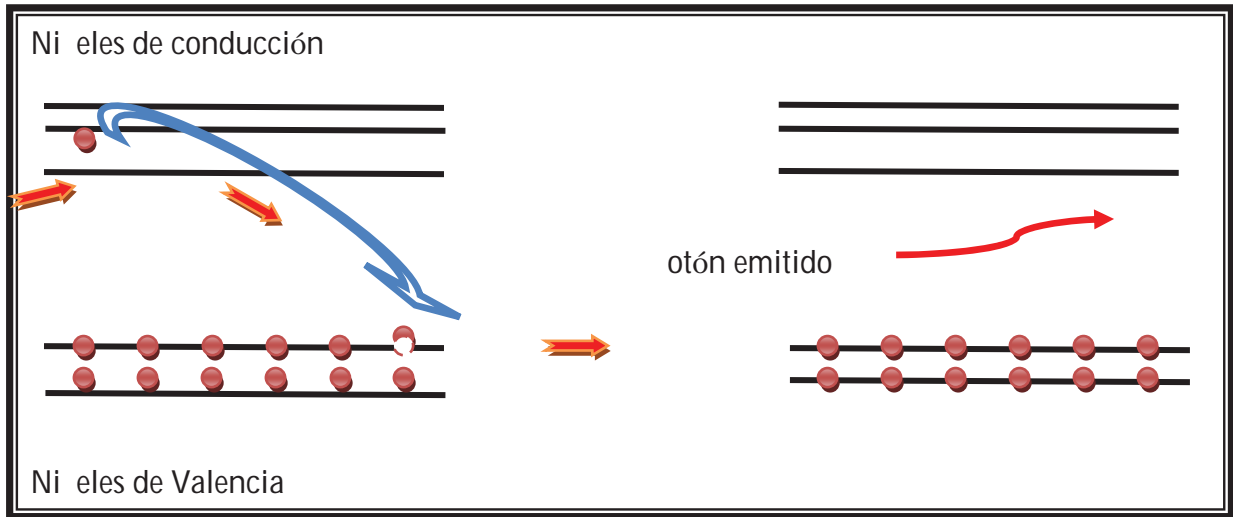


Figura 2.16- Mecanismo por el cual emiten luz los diodos semiconductores.

El gran interés en combinar electrones en dispositivos ópticos basados en puntos cuánticos radica en dos efectos. Por un lado el confinamiento cambia la energía de los niveles respecto de los que existen en el material masivo. Esto permite variar la recarga de energía por lo tanto sintonizar el color de la luz emitida. Por otro lado al limitar espacialmente el movimiento de los electrones a dos una o cero dimensiones se favorece fuertemente el proceso por el cual el electrón inyectado ocupa el hueco de adorno el electrón es traído. Esta combinación de niveles electrónicos por confinamiento en nanoestructuras ha marcado a la ciencia la tecnología se usará implementando en dispositivos aplicaciones presentes en nuestra vida cotidiana [20].

2.4.2- Aplicaciones

Las nanoestructuras unidimensionales (D) como los nanotubos, nanorodillos, fueron recientemente investigados por sus propiedades únicas: eléctricas, ópticas, químicas, térmicas, comparadas con su material en volumen. Potenciales aplicaciones en ciencia, tecnología de modo a su baja dimensionalidad como resolución atómica de un microscopio de efecto túnel, como cercano al microscopio óptico, alta resolución para el microscopio de sonda atómica. Al mismo tiempo los materiales con un ancho de banda reducido son prometedores como materiales de cátodo, de modo a su nulidad electrónica así como su excelente estabilidad térmica, química, mecánica. El AlN se contempla para aplicaciones optoelectrónicas aprovechando longitudes de onda en el visible, ultravioleta (V) teniendo múltiples aplicaciones: LEDs para iluminación, diodos láser, LED visible ultravioleta para iluminación, almacenamiento denso de datos, HD-DVD, BluRay, transistores de alta movilidad HEMT, etc. dispositivos de alta temperatura, alto poder electrónico de modo al aumento de intensidad de luminiscencia en estas nanoestructuras a causa del confinamiento cuántico gracias a sus propiedades para funcionar a altas temperaturas, altas frecuencias, altas potencias, también poseen una presencia de campos eléctricos muy elevados asociados al efecto piezoelectrico [14].

También se tiene un gran interés en aplicaciones de emisión de campo de nanoestructuras de AlN porque estas muestran una nulidad electrónica negativa. Mostrar una nulidad electrónica negativa quiere decir que los electrones excitados en la banda de conducción pueden emitirse libremente al vacío. Además esta nulidad electrónica negativa actualmente es muy atractiva para las aplicaciones de emisión de campo E.

Recientemente han sido extensamente estudiadas y reportadas las características de emisión de campo eléctrico de algunos semiconductores de banda prohibida ancha unidimensionales. Dichos tales como nanorrodillos alineados de ZnO nanorrodillos de SiC nanotubos de SiCN nanorrodillos de GaN nanorrodillos de AlN estructuras como el diamante. El diámetro y la densidad de los nanomateriales son el factor clave para optimizar el rendimiento de la emisión de campo. Las nanoestructuras unidimensionales incluyendo las nanotubas son sistemas interesantes para estudiar este fenómeno [16].

2.4.3- Técnicas de Síntesis

El descubrimiento de los nanotubos de carbono ha estimulado intensos estudios teóricos y experimentales concernientes a estructuras basadas en redes hexagonales. En general los compuestos III-V especialmente el grupo de nitruros III como nanomateriales tubulares unidimensionales son muy importantes. La síntesis de nanomateriales de algunos de estos compuestos semiconductores ha sido reportada por varias técnicas recientemente en donde las distintas formas geométricas de estas nanoestructuras unidimensionales son prometedoras [14].

En los últimos años ha habido un gran avance en el diseño y fabricación de alambres con diámetros nanométricos en particular basados en semiconductores como arseniuro de galio GaAs u otros elementos como aluminio indio coalto [16].

Varias técnicas de deposición químicas físicas han sido reportadas creando estructuras orientadas de nanorrodillos nanocinturones de AlN con un diámetro promedio típicamente en el rango de 5 a 100 nm arriba de 1 a 10 micras de longitud.

Las nano estructuras de AlN fueron también reportadas recientemente por dos grupos al igual que los Nanotubos cónicos de Grafito Nitruro de Boro Nitruro de Indio^[15].

Se han reportado varias investigaciones de síntesis de estos nanomateriales de AlN como el trabajo reportado por Si-C en Si-Cia- u C en de la universidad nacional de Taián en el 2004 donde ellos sintetizaron nano estructuras cuasi alineadas de AlN por la técnica de deposición química en fase a por CVD utilizando gases de aluminio amoniacal en sustratos de silicio o teniendo nano estructuras de 100 nm de diámetro y 100 nm de largo las cuales fueron diseñadas para tener un efecto de emisión de campo^[15]. En el 2005 Si-C en Si-Suroit Catto ad a de la universidad nacional de Taián sintetizaron Nano estructuras Nanorrodillos de AlN por la técnica de deposición química en fase a por CVD utilizando gases de aluminio amoniacal en sustratos de silicio a C se obtuvieron las nano estructuras de 100 nm de diámetro y 100 nm de largo a C se obtuvieron los nanorrodillos los cuales presentaron una dirección de crecimiento en el plano^[16].

En ese mismo año *Jr Hau He Rusen an* sintetizaron nanorrodillos de AlN para aplicaciones de emisión de campo catodoluminiscencia de modo que estos presentan una afinidad electrónica nula los electrones pueden ser emitidos libremente a través de estos nanorrodillos fueron sintetizados por una técnica solido-fase VS o teniendo nanorrodillos de 100 nm de diámetro y 100 micras de longitud^[14].

Otras técnicas no tan usuales también han reportado la síntesis de nanorrodillos de AlN como reducción carbo-térmica de nanotubos de AlN por un proceso de arco son algunos de ellos. Sin embargo estos métodos requieren altas temperaturas y tiempos largos de reacción [14].

El presente trabajo de investigación se realizó con el objetivo de aclarar cuáles fueron los elementos que sirvieron de catalizadores de crecimiento de un trabajo anteriormente realizado a las mismas condiciones o teniendo nanorrodillos de 50 nm de diámetro y 100 nm de longitud [19].

CAPITULO 3

“METODOLOGIA EXPERIMENTAL”

El presente proyecto de investigación, para la síntesis de nanorrodillos de nitruro de Aluminio (AlN) mediante un proceso mecano-térmico (molienda mecánica y tratamiento térmico), está basado en cinco etapas.

La primera de ellas consiste en la molienda mecánica, realizada con el objetivo de obtener tamaños de partícula nanométricos, la segunda etapa es el tratamiento térmico realizado para promover el crecimiento de las nanoestructuras, la tercer y cuarta etapa consisten en la caracterización que se realizó en dos partes, después de la molienda mecánica (DRX, MEB, Tamaño y Distribución de Partícula) y después del tratamiento térmico (MET, DSC-TGA), la última y quinta etapa consiste en el Procesamiento Digital de Imágenes con el software CaRIne v3 y el refinamiento estructural con el software Materials Estudio, esto con el objetivo de conocer los detalles estructurales de las nanoestructuras sintetizadas.

A continuación se describirán las etapas antes mencionadas secuencialmente como se indica en el diagrama de la figura 3.1.

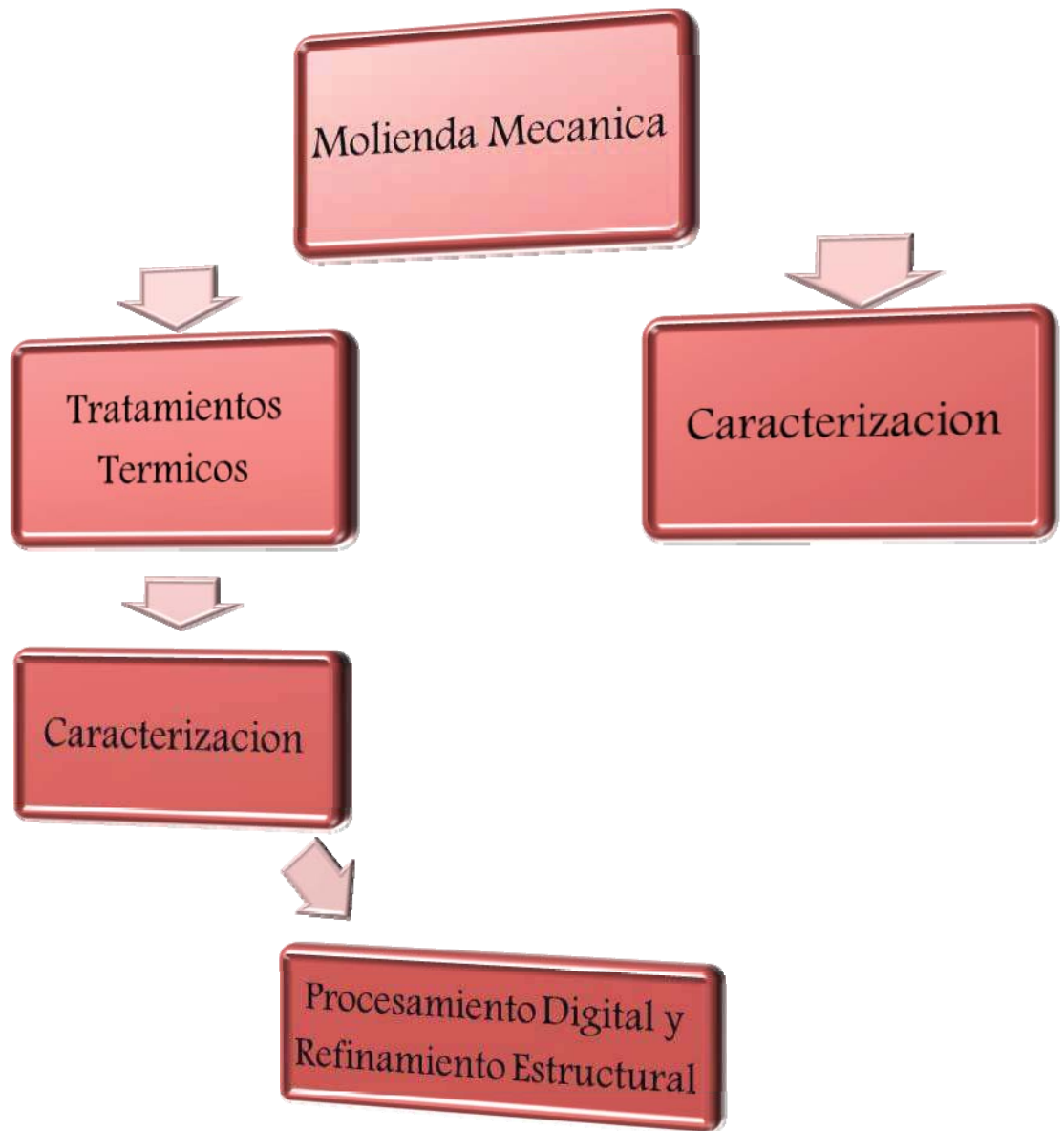


Figura 3.1- Desarrollo experimental que se realizó para este proyecto.

3.1- Desarrollo Experimental de la Molienda Mecánica

El primer paso del desarrollo experimental fue la Molienda Mecánica, ésta se realizó con el objetivo de reducir las partículas de AlN y los elementos adicionados (B y Ni) hasta obtener tamaños nanométricos para promover el crecimiento de las nanoestructuras durante el tratamiento térmico, los parámetros experimentales de la molienda se describen a continuación.

3.1.1- Condiciones de Molienda

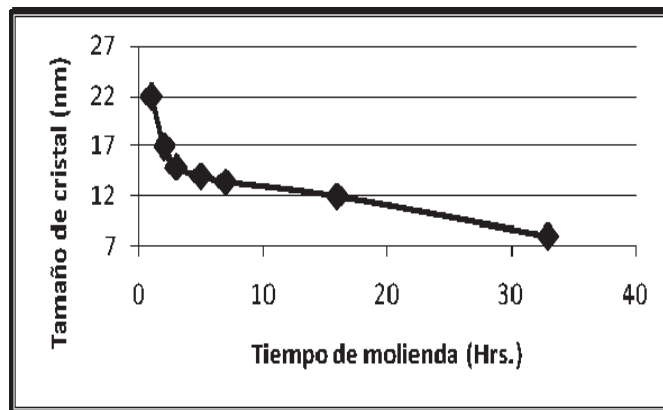
Las condiciones utilizadas durante la molienda de este proyecto de investigación se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1- Condiciones de molienda.

Tipo de Molino:	Vibratorio
Tiempo de Molienda:	30 y 15 Horas
Contenedor (vial):	Nitruro de Silicio (Si_3N_4)
Bolas:	Nitruro de Silicio (Si_3N_4)
Relación Peso de bolas-Peso de Muestra:	10:3
Cantidad de Muestra:	2 gramos
Agente Controlador del Proceso (ACP):	Metanol
Cantidad del ACP:	0.05% por gramo de muestra
Elementos adicionados:	B y Ni (3% atómico)

El molino vibratorio es el más eficaz de los molinos a escala laboratorio por tal razón es el utilizado en este proyecto, por otra parte el contenedor y las bolas utilizadas durante la molienda fueron de nitruro de silicio (Si_3N_4) debido a que este nitruro tiene una mayor dureza (1800 vickers) que el nitruro de aluminio (1100 vickers) evitando con esto un desgaste de estos, debido a los altos tiempos de molienda a los que fueron sometidos. El tiempo de molienda para este trabajo se determinó en base al comportamiento que han venido presentando los nitruros al ser sometidos a molienda (grafica 3.1), donde se puede observar que la mayor reducción del tamaño de cristal se da en las primeras horas de molienda, sin embargo también se da una reducción importante hasta 33 horas, por lo tanto en este trabajo se decidió moler al AlN hasta 30 horas. La molienda adicional de 15 horas se realizó debido a una descompostura del molino justo a la mitad del tiempo deseado.

El agente controlador del proceso que se utilizó fue Metanol (CH_3OH) debido a que presenta menos cadenas O-H que otros agentes utilizados como el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y disminuye una posible contaminación por parte de este, además de que este es uno de los agentes más utilizados en este tipo de moliendas.



Grafica 3.1- Tamaño de Cristal contra Tiempo de Molienda^[21].

Las moliendas realizadas se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2- Moliendas realizadas con las diferentes mezclas y tiempos.

Molienda 1	AIN (30 Horas)
Molienda 2	AIN+ ACP (30 Horas)
Molienda 3	AIN+Ni (30 Horas)
Molienda 4	AIN+Ni (15 Horas)
Molienda 5	AIN+B (30 Horas)
Molienda 6	AIN+Ni+B (30 Horas)

3.1.2- Cálculos de carga

La relación peso de bolas a peso de muestra se determinó en base a 2 gramos de muestra que se querían obtener sin alterar significativamente la relación de carga recomendada (10:1) para la capacidad de los contenedores utilizados en un molino SPEX la cual es de $55 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ y de acuerdo al peso de las bolas utilizadas (6.666 gr.).

Peso de las 2 bolas antes de la molienda= 6.666 gr.

10 \longrightarrow 6.666gr.

3 \longleftarrow 2gr.

Por lo tanto la relación de carga que se utilizó durante las moliendas fue de 10:3.

Los cálculos estequiométricos que se realizaron para determinar el peso de los elementos adicionados (3% atómico) con respecto al AIN se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3- Cantidades de muestra a moler.

	AlN (gr.)	ACP (ml.)	Ni (gr.)	B (gr.)
Molienda 1	2	----	----	----
Molienda 2	2	0.1	----	----
Molienda 3	1.915	----	0.085	----
Molienda 4	1.915	----	0.085	----
Molienda 5	1.983	----	----	0.017
Molienda 6	1.949	----	0.043	0.008

3.1.3- Pesado de los polvos, contenedor de molienda de molienda y bolas

Posteriormente se pesaron los polvos (figura 3.2), en una balanza analítica AND HR-200 (figura 3.3) de acuerdo a los cálculos anteriormente descritos.

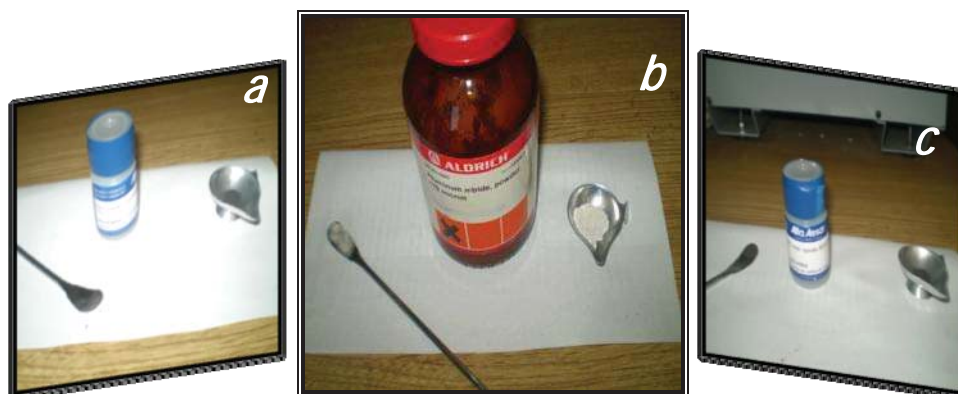


Figura 3.2- Muestra de los polvos de Nitruro de aluminio (b), Boro (c) y Níquel (a).



Figura 3.3- Balanza analítica AND HR-200.

El contenedor de molienda y las bolas también se pesaron en una pesa Mettler (figura 3.4) antes de la molienda (ver tabla 3.4) con el objetivo de descartar algún desgaste por parte de estos durante la molienda. Cabe mencionar que tanto el contenedor como las bolas utilizadas eran nuevos.

Tabla 3.4- Pesos de los medios de molienda.

Contenedor:	393.66 gr.
Bolas:	6.666 gr.

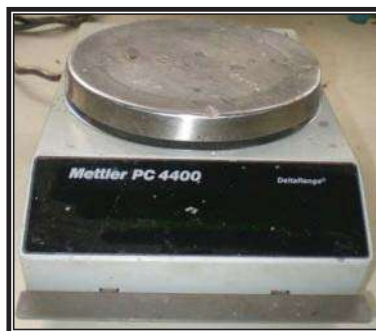


Figura 3.4- Pesa Mettler PC4400.

3.1.4- Cargado de los polvos

Una vez que se pesaron los polvos se cargaron o pusieron en el contenedor de molienda (figura 3.5 "a") junto con las 2 bolas de molienda para posteriormente colocar el contenedor en el molino (figura 3.5 "b") y comenzar la molienda.

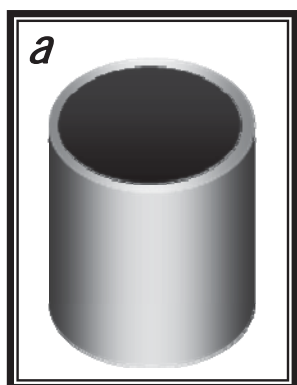


Figura 3.5- Esquema del Contenedor de Molienda(a), Parte Mecánica del Molino de bolas vibratorio de alta energía SPEX 8000 Mixer/Mill(b).

3.1.5- Molienda

Después de los pasos anteriores se realizaron las moliendas en un molino de bolas vibratorio de alta energía SPEX 8000 Mixer/Mill el cual opera mediante la agitación de pequeños contenedores a altas velocidades (1800 RPM), en donde la combinación de estos movimientos se describen en forma de un 8, los cuales involucran movimientos en tres dimensiones.

El tiempo de molienda para 5 de las muestras fue por 30 horas y una por 15 horas con lapsos de 30 minutos cada hora y media, esto debido a las especificaciones de uso del molino, tardando por lo tanto un total de 40 horas por cada molienda.



Figura 3.6- Molino de bolas vibratorio de alta energía SPEX 8000 Mixer/Mill.

3.1.6- Descarga de los polvos

Al terminar la molienda se descargó el contenedor del molino y se procedió a abrir el contenedor en una cámara extractora (figura 3.7), con el uso de guantes esto como prevención a alguna reacción de los polvos con el medio ambiente.



Figura 3.7- Cámara extractora.

3.1.7- Pesos después de la molienda

Después de descargar los polvos se pesó la muestra, el contenedor y las bolas, estos pesos se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5- Pesos después de la molienda.

	Muestra	Contenedor	Bolas
Molienda 1	1.9602gr.	394.29gr	7.09gr.
Molienda 2	1.9662gr.	393.29gr	6.92gr.
Molienda 3	1.995gr.	393.01gr.	6.87gr.
Molienda 4	1.985gr.	398.01gr	6.77gr.
Molienda 5	1.992gr.	393.85gr.	6.97gr.
Molienda 6	1.998gr.	393.25gr.	6.57gr.

De la tabla anterior podemos observar que la pérdida de polvo de la muestra es una cantidad muy pequeña, consecuencia de que se quedó adherido a las paredes del contenedor y en las bolas.

Finalmente se vació el polvo en un contenedor de plástico donde se almacenó para su posterior caracterización bajo un ambiente seco.

3.2- Desarrollo Experimental del Tratamiento Térmico

El segundo paso del desarrollo experimental fue el tratamiento térmico de recocido, el cual se realizó con el objetivo de crecer las nanoestructuras en base a los núcleos obtenidos de la molienda mecánica, las condiciones de este proceso se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6- Condiciones del tratamiento térmico.

Temperatura	1100°C
Tiempos	5, 10,15 y 30 minutos
Contenedores	alúmina y acero tipo D2
Atmosfera	aire y nitrógeno

Este se llevó a cabo en un horno de alta temperatura con cámara regular para uso a escala laboratorio, es eléctrico, programable desde 800 a 1600 °C, cuenta con un termopar y está construido con resistencias de carburo de silicio. Dicho horno fue adaptado a un flujo de nitrógeno por medio de una lanza de acero que fue introducida por la parte superior del horno con el objetivo de generar un flujo de nitrógeno para obtener una atmósfera controlada que estabilizara a la muestra durante el recocido evitando una hidratación u oxidación (figura 3.8).

Durante el tratamiento térmico los polvos fueron colocados en los contenedores anteriormente mencionados para posteriormente ser introducidos en el horno adaptado con el flujo de nitrógeno, paso seguido se elevó la temperatura hasta 1100°C a una velocidad aproximada de 20°/min, sometiendo a los polvos a permanecer durante los tiempos ya antes mencionados en esta temperatura, Finalmente se enfrió lentamente la muestra en el horno y se retiró del contenedor para la posterior caracterización.



Figura 3.8- Horno adaptado con un flujo de nitrógeno.

3.3- Desarrollo Experimental de la Caracterización después de la Molienda

La tercera etapa del desarrollo experimental fue la caracterización después de la molienda mecánica, ésta se realizó con el objetivo de conocer a detalle las características de los polvos después de la molienda como composición, fases presentes, morfología, distribución, tamaño de partícula y de cristal. Para esto se utilizaron 3 equipos que a continuación se describirán:

3.3.1- Difractómetro de Rayos X (DRX)

Se utilizó un difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000 (figura 3.9), en donde las muestras fueron barridas con una radiación de Cu-K α , cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ y una aceleración de voltaje de 30 Kv con una emisión de corriente de 20 mA. Además, de un paso de 3 seg. en un rango de 2θ entre 20 y 100°.



Figura 3.9- Difractómetro de rayos X SIEMENS D-5000.

Se utilizó esta técnica para determinar las siguientes características de los polvos molidos.

- ➡ La composición química
- ➡ Tamaño de cristal.
- ➡ Parámetros estructurales (parámetro de red, estructura cristalina).
- ➡ Desechar la posibilidad de formación de segundas fases.

Los polvos analizados fueron colocados sobre un porta muestras de mica con forma circular (figura 3.10 "a") y colocados posteriormente en el difractómetro (figura 3.10 "b") para su análisis.

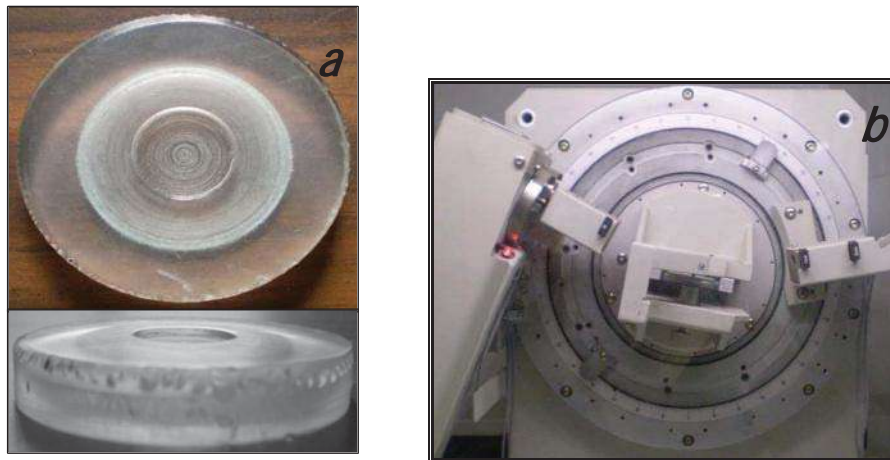


Figura 3.10- Porta Muestras (a), Cámara del DRX (b).

El tamaño de cristal para este trabajo de investigación se determinó con los difractogramas de Rayos X por medio de la Ecuación de Scherrer:

$$t_c = \frac{0.9 \lambda}{FWHM \cos \frac{\theta}{2}} \dots\dots\dots Ecuación 1$$

Donde:

t_c = Tamaño de cristal.

λ = Longitud de onda del difractometro.

θ = Angulo de difracción del pico más alto.

FWHM= Ancho medio de la altura media del pico difractado.

3.3.2- Microscopio Electrónico de Barrido

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL JSM-6400, el cual operó a un voltaje de 30 keV. (figura 3.11).



Figura 3.11- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6400.

Se utilizó esta técnica para determinar las siguientes características de los polvos molidos.

- Análisis morfológico (Forma, tamaño y distribución).
- Análisis químico.

Los polvos analizados fueron colocados en una cinta de grafito (para tener una buena conductividad) sobre un porta muestras cilíndrico (fig. 3.12), para posteriormente ser introducidos en la cámara al vacío del microscopio, cuando se alcanzó el vacío necesario se pudo observar la muestra y las imágenes se tomaron a los siguientes aumentos 100x, 300x, 500x, 1000x, 2000x y 7000x, esto con el objetivo de ver y comparar el tamaño y distribución de las partículas en cada una de las muestras.

Posteriormente se realizó el análisis químico de energía dispersiva (EDS), en partes representativas de la muestra, para conocer los elementos presentes en la muestra.

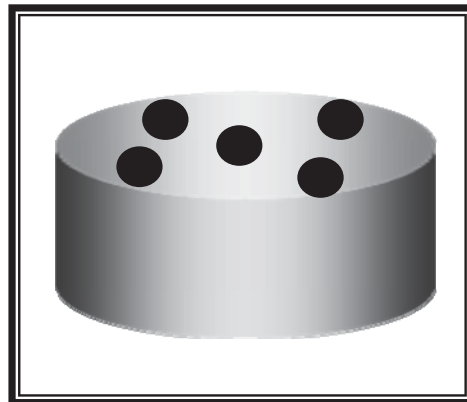


Figura 3.12- Porta muestras del MEB (a), Cámara de vacío del MEB.

3.3.3- Analizador de Partícula Automático Centrífugo

Se utilizó un analizador de partícula automático centrífugo HORIBA (3.13).

Se utilizó esta técnica para determinar las siguientes características de los polvos molidos.

- Tamaño y distribución de partícula.



3.13- Analizador de partícula automático centrífugo HORIBA.

Los polvos analizados se dispersaron en agua destilada y en ultrasonido durante algunos minutos, posteriormente se introdujeron estos en los contenedores del analizador y se programó el equipo para realizar el análisis.

3.4- Desarrollo Experimental de la Caracterización después del Tratamiento Térmico

3.4.1- Microscopio Electrónico de Transmisión (MET)

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEM-2200FS (HAADF-STEM) del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) (figura 3.14), el cual operó con un voltaje de 200 Kv, se obtuvieron imágenes con las técnicas de contraste zeta, campo claro y oscuro, alta resolución, así como análisis químico por EDS.



Figura 3.14- Microscopio electrónico de transmisión PHILLIPS TECNAI F-20.

Se utilizó esta técnica para determinar las siguientes características de los polvos molidos y con tratamiento térmico.

- Análisis químico (EDS).
- Obtener imágenes HREM.
- Determinar forma, tamaño y composición de la nanoestructura obtenida.
- Defectos presentes en la estructura.

La preparación de los polvos para analizar en el TEM fue de la siguiente forma, primero se colocó la muestra en unos pequeños contenedores tubulares con 1 ml. de metanol grado reactivo, posteriormente se dispersan en un vibrador ultrasónico BRANSON 1210 (figura 3.15), por un periodo de tiempo de 15 minutos, después se coloca una pequeña cantidad de la muestra con un capilar en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro con un tamaño de maya de 300 (50μ) la cual está cubierta por una película delgada de carbón amorfo. En esta rejilla los polvos se dejan durante un corto periodo de tiempo para que se evapore el alcohol y poderlos introducir al microscopio para su posterior análisis.



Figura 3.15- Vibrador ultrasónico BRANSON 1210.

3.4.2- Análisis Térmico-Gravimétrico (DSC-TGA)

Se utilizó un DSC-TGA Series TM instrument, o SDT Q600 (figura 3.16), el cual realiza simultáneamente el análisis térmico y gravimétrico hasta una temperatura de 1500°C con un flujo de nitrógeno, la muestra se pone en crisoles de Al₂O₃, que tienen un volumen aproximado de 90 μm³, en donde la cantidad máxima de muestra que se puede analizar es de 10 mg.



Figura 3.16- DSC-TGA Series TM instrument, o SDT Q600.

Se utilizó esta técnica para determinar las siguientes características de los polvos molidos y con tratamiento térmico.

- ➡ Determinar posibles cambios o formación de fases.
- ➡ Perdida en peso del material en función de un cambio de temperatura.

Los polvos de las muestras fueron colocados en los contenedores de alúmina en una cantidad de 9-10 mg., después se colocaron en el DSC-TGA (figura 3.17) y se realizó el análisis incrementando la temperatura a 20°/min hasta 1100°C, bajo el flujo de nitrógeno con una presión de 20 lb/plg² que es mayor a la presión atmosférica, esto para asegurar una atmósfera totalmente inerte, finalmente el enfriamiento se realizó bajo las mismas condiciones.



Figura 3.17- Contenedores de Al₂O₃ del DSC-TGA.

3.4.3- Procesamiento Digital de Imágenes

Para realizar el procesamiento digital se utilizaron las imágenes de alta resolución obtenidas del Microscopio Electrónico de Transmisión y se realizó utilizando el software de Cristalografía CaRIne v3.1.

Se utilizó este software para determinar las siguientes características de las imágenes de alta resolución.

- ➡ La distancia entre planos de la estructura
- ➡ El plano de crecimiento de las nanoestructuras

Cabe mencionar que el procesamiento digital, para la caracterización de nanoestructuras hoy en día es la técnica más utilizada, ya que es la forma más directa de conocer los detalles estructurales de estas estructuras.

3.4.4- Refinamiento Estructural

El refinamiento estructural permite al investigador indagar en la estructura de los materiales, de una forma rápida y confiable, la cual arroja resultados que experimentalmente serían imposibles de obtener, debido a las dimensiones de las estructuras.

Los métodos de refinamiento, modelado y simulación permiten evaluar una amplia variedad de materiales y variables del proceso. La línea de productos MS Modeling proporciona herramientas flexibles y validadas para un amplio rango de aplicaciones en investigación química y en disciplinas relacionadas: Catálisis, Cristalización, Fases Fluidas, Mecánica cuántica, Nanotecnología, Polímeros, Química e Ingeniería Química, Química analítica, Superficies y Estado Sólido.

MS Modeling es la suite de productos de simulación y modelado de Materials Studio desarrollada por Accelrys. MS Modeling aplica y combina métodos validados tales como mecánica molecular, mecánica cuántica, modelado en mesoescala, simulación de instrumentos analíticos y correlaciones estadísticas.

Las principales áreas en las que MS Modeling ofrece soluciones computacionales son:

- **Catálisis, separaciones y reacciones:** predecir propiedades, modelar procesos de separación y estudiar reacciones químicas.
- **Caracterización y diseño de materiales:** determinar y caracterizar la estructura de los materiales y maximizar el uso de los datos obtenidos de instrumentación analítica.
- **Cristalización y aditivos:** predecir y controlar la estructura, propiedades, polimorfismos y el comportamiento de cristalización de cristales moleculares.
- **Polímeros y materiales blandos:** estudiar propiedades y procesos, incluyendo miscibilidad, difusión, mezclas y propiedades mecánicas.
- **Estado sólido y química de superficies:** entender la estructura de cristales, interfaces y superficies mediante predicción de sus propiedades mecánicas, electrónicas, magnéticas y reactividad.

Las tecnologías incorporadas en MS Modeling para abordar la resolución de sus problemas críticos en modelado y simulación son:

- **Mecánica cuántica** para la predicción con gran precisión de geometrías moleculares, adsorción a superficies o en zeolitas, catálisis de reacciones químicas,

mecanismos de reacción y barreras energéticas asociadas, propiedades electrónicas o magnéticas de los materiales, datos espectroscópicos, etc.

- **Simulaciones clásicas y de mesoescala** para la predicción de propiedades cinéticas, termodinámicas y mecánicas, estudio de sistemas complejos, micelas, vesículas, microesferas poliméricas, etc.
- **Simulación de instrumentación analítica** para la determinación de estructuras cristalinas como la simulación e interpretación de datos de difracción de rayos X, neutrones y electrones.
- **Correlaciones estadísticas** como los métodos QSAR para la identificación de patrones en conjuntos de datos para la predicción de multitud de propiedades en moléculas y materiales ^[8].

CAPITULO 4

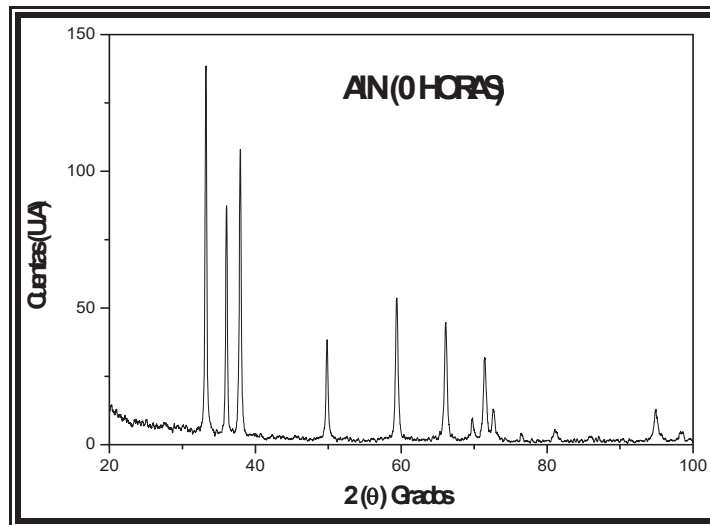
“RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

4.1- Difracción de Rayos X

4.1.1- Materia Prima

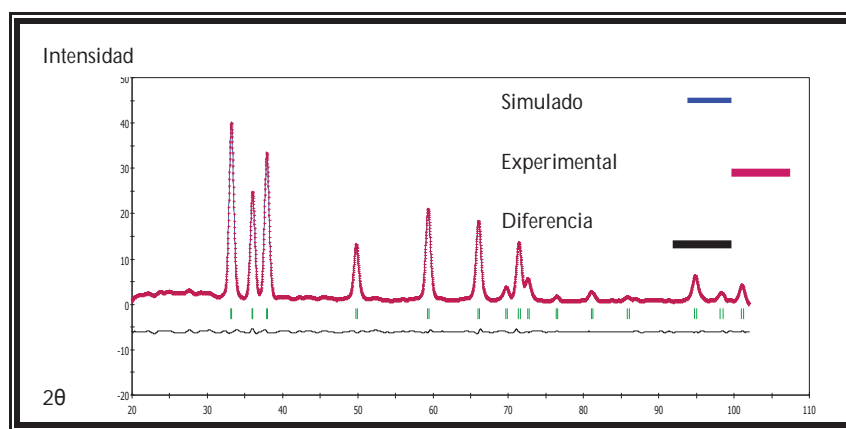
La caracterización de los polvos iniciales de AlN usados para este proyecto de investigación se realizó utilizando las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Análisis de Tamaño de Partícula (ATP) y Difracción de Rayos X (DRX), arrojando los siguientes resultados.

La gráfica 4.1 pertenece al difractograma de los polvos de AlN que fueron utilizados para la molienda tal y como se obtuvieron del proveedor, es decir sin ningún proceso en ellos, en el cual se puede observar la presencia de las reflexiones y ángulos de difracción acordes a la estructura hexagonal del AlN, que pertenece al grupo espacial $p63mc$ cuyos parámetros de red son $a=3.1114$, $b=3.1114$, $c=4.9792$, $\alpha=90$, $\beta=90$, $\gamma=120$, teniendo 2 átomos por celda de cada elemento en las siguientes posiciones de Al ($x=0.3333$, $y=0.6667$, $z=0$), N ($x=0.3333$, $y=0.6667$, $z=0.3821$), con un volumen de celda de 40.68 y numero de oxidación +3 y -3 respectivamente.



Gráfica 4.1- Difractograma de la muestra AlN sin molienda.

La gráfica 4.2 muestra el patrón de difracción simulado de la estructura de AlN donde se logró determinar que los parámetros de red "a" y "c", de los polvos de partida fueron 3.11261 y 4.98246 respectivamente. Se puede deducir que ambos parámetros de red difieren ligeramente de los valores teóricos ($a=3.1114$, $c=4.9792$), muy posiblemente debido al proceso de fabricación y a las impurezas del material. De esta forma, estos valores serán ahora empleados como referencia para analizar los cambios sufridos durante la molienda de este material.

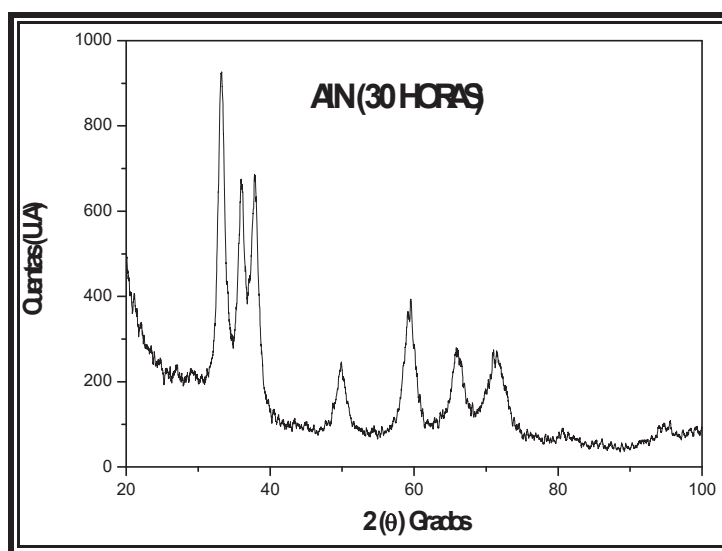


Gráfica 4.2- Patrón de difracción simulado de los polvos de partida.

4.1.2- Molienda de AIN sin ACP

Esta muestra fue sometida a molienda por 30 hrs. sin agente controlador del proceso (ACP) el cual en una molienda posterior si fue utilizado (metanol) con el objetivo de determinar la influencia del mismo sobre la reducción del tamaño de cristal.

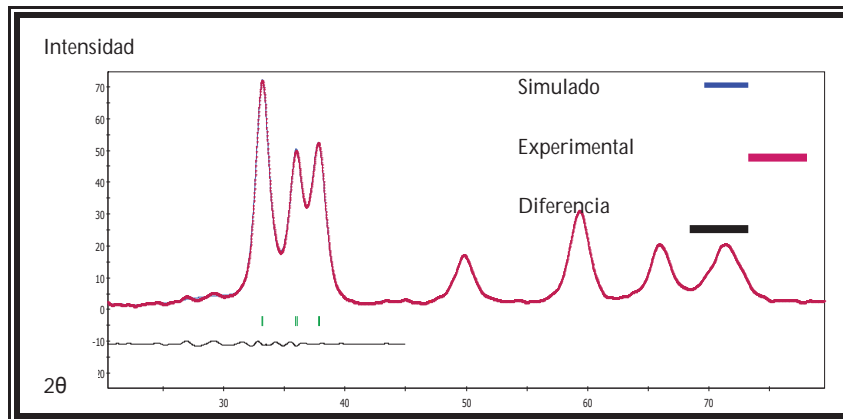
La gráfica 4.3 muestra el difractograma de esta muestra donde se observa que después de la molienda del material aun se conserva la estructura hexagonal con sus reflexiones menos intensas, lo que indica su estabilidad bajo dichas condiciones de molienda y su efecto en la reducción del tamaño de cristal.



Gráfica 4.3- Difractograma de la muestra de AIN sometida a 30 horas de molienda sin ACP.

El refinamiento por el método Bragg-Brentano del parámetro de red (gráfica 4.4) arrojó los valores de $a= 3.11889$ y $c=4.99682$, lo cual indica un ligero incremento, que corresponde a una pequeña extensión de la retícula cristalina, dada la molienda

mecánica de alta energía del material, siendo más pronunciada como es de esperar en la dirección del eje c.



Gráfica 4.4- Difractograma simulado de la muestra de AlN sometida a 30 horas sin ACP.

Por otro lado, de dicho refinamiento (tabla 4.1) se logró obtener el tamaño de cristal del cual es aproximadamente 68 \AA medido en las reflexiones correspondientes a los planos basales y 85 \AA medido en la dirección axial. El esfuerzo residual calculado para el caso de los planos basales fue igual a 0.03, y para la dirección axial igual a 0.7, con lo cual se puede notar que existe mucho más contribución al ancho de los picos por parte del tamaño de cristal que por el esfuerzo asociado.

Por un lado, estos datos nos permiten reafirmar que nuestro material es nanométrico sin embargo, después de 30 horas de molienda, el esfuerzo asociado al material tiene una contribución importante que tal vez pueda influenciar el crecimiento de las nanoestructuras, específicamente a lo largo del eje c, el material se encuentra con mayor esfuerzo lo cual parecería lógico desde el punto de vista del proceso al que han quedado expuestos los cristales.

Tabla 4.1- *Tamaño de cristal (Å) y Esfuerzo Residual de la muestra sin ACP*

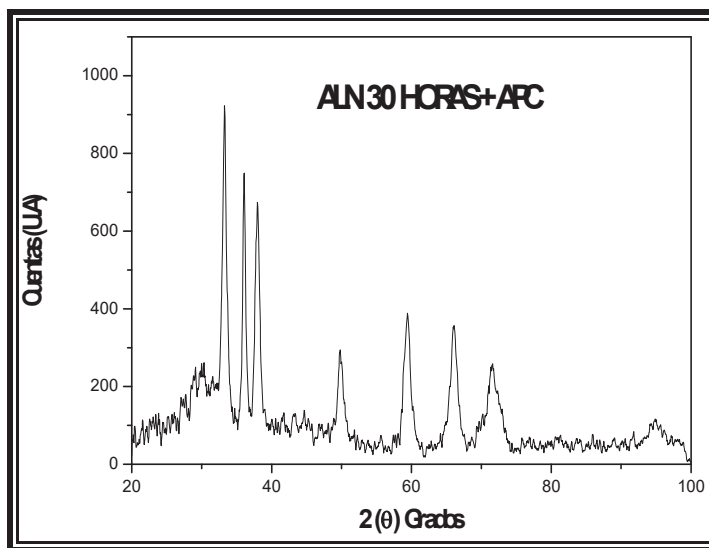
Parámetro	Tamaño de Cristal (Å)		Esfuerzo Residual	
A	67.80426	0.72591	0.02805	0.02291
B	67.80426	0.72591	0.02805	0.02291
C	85.09479	3.52943	0.69845	0.04333

4.1.3- Molienda de AIN con ACP

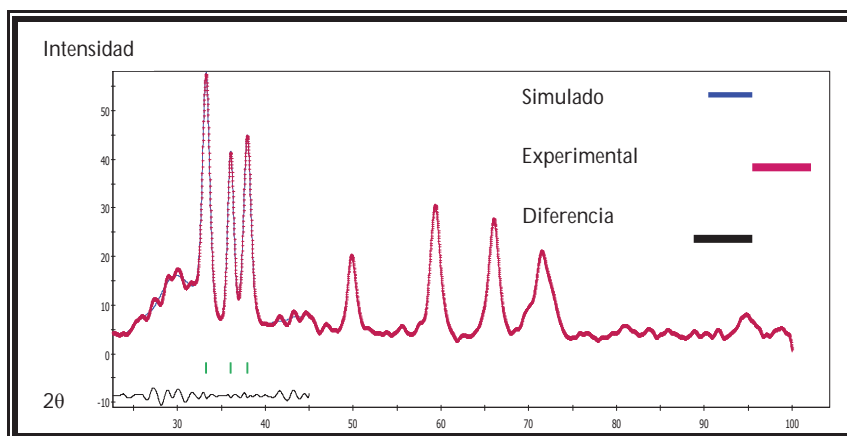
Esta muestra fue sometida a molienda por 30 hrs. con agente controlador del proceso (Metanol), con el objetivo de determinar la influencia del ACP sobre la reducción del tamaño de cristal.

La gráfica 4.5 muestra el patrón de DRX en el que podemos observar que se mantiene la estructura original de AIN pero en comparación con la muestra sin ACP este difractograma tiene reflexiones más intensas lo que nos indica una influencia del ACP en el tamaño de cristal, la gráfica 4.6, es la evidencia del refinamiento del ancho de los picos de difracción para los cuales se obtiene un tamaño de cristal igual a 130 Å medido en la dirección basal y 148 en el eje c, siendo este claramente mayor en comparación a la muestra sin ACP. Además se obtuvo un esfuerzo residual mucho mayor que para el caso del ACP en la dirección basal 0.48 y 0.55 en la dirección axial, la tabla 4.2 muestra la totalidad de los datos.

Uno esperaría que con la adición del agente controlador el tamaño de cristal fuera menor dado que las partículas quedarían dispersas y la eficiencia de los golpes de las bolas sería mejor, sin embargo, por otro lado, el número de golpes por unidad de partícula disminuye al parecer influyendo negativamente en el tamaño de cristal.



Gráfica 4.5- Diffractograma de la muestra AIN sometida a 30 horas de molienda con adición de ACP.



Gráfica 4.6- Diffractograma simulado de la muestra de AIN sometida a 30 horas con ACP.

Tabla 4.2- *Tamaño de cristal (Å) y Esfuerzo Residual de la muestra con ACP*

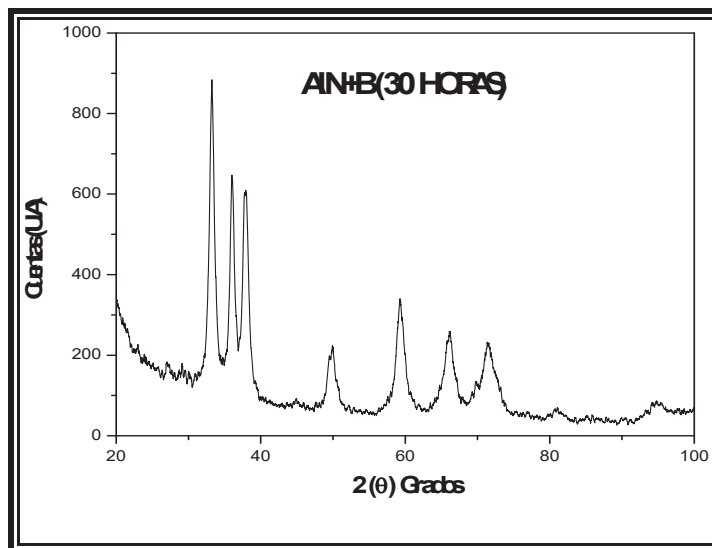
Parámetro	Tamaño de Cristal (Å)		Esfuerzo Residual	
A	129.67950	3.17348	0.48232	0.01741
B	129.67950	3.17348	0.48232	0.01741
C	147.63439	6.24195	0.55713	0.02539

4.1.4- Molienda de AIN con B

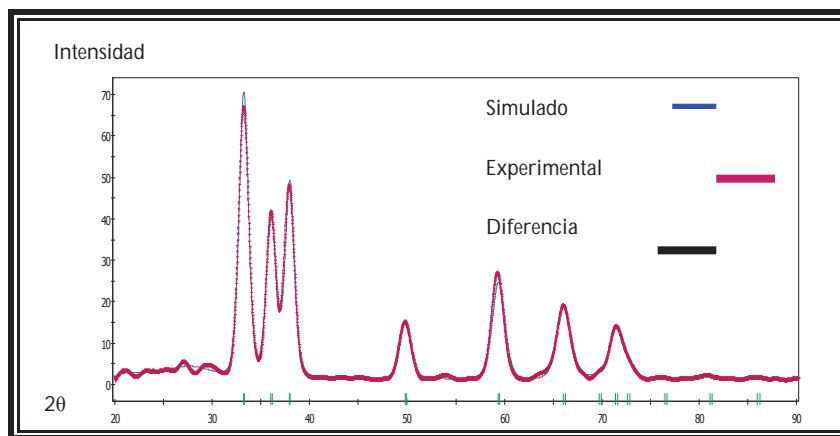
Esta muestra fue sometida a molienda por 30 horas con adición de Boro (B) con el objetivo de promover la reducción de las partículas durante la molienda y siendo que existen nanotubos de nitruro de boro, esperando que alguna solubilidad de B en la nanoestructura sirviera como semilla para el crecimiento de los nanotubos de nitruro de aluminio.

La gráfica 4.7 muestra el patrón de DRX de esta muestra, en el que podemos observar que se mantiene la estructura original de AIN aún después del tiempo de molienda, lo que significa que no hubo alguna reacción del boro en la estructura del Nitruro de Aluminio. La gráfica 4.8 y la tabla 4.3 muestra las evidencias del refinamiento de esta muestra de las cuales podemos derivar que el tamaño de cristal obtenido fue, 98 plano basal y 143 eje axial, correspondientemente el esfuerzo medido fue 0.42 y 0.95. Puede notarse que con la adición de este elemento el tamaño de cristal creció en comparación con el medido para la muestra de AIN sin adiciones, esto quiere decir que el B influyó claramente la molienda

de este material, sin embargo, no se logró que disminuyera el tamaño que era uno de los propósitos de esta adición.



Gráfica 4.7- Difractograma de la muestra AIN sometida a 30 horas de molienda con adición de B.



Gráfica 4.8- Difractograma simulado de la muestra AIN sometida a 30 horas de molienda con adición de B.

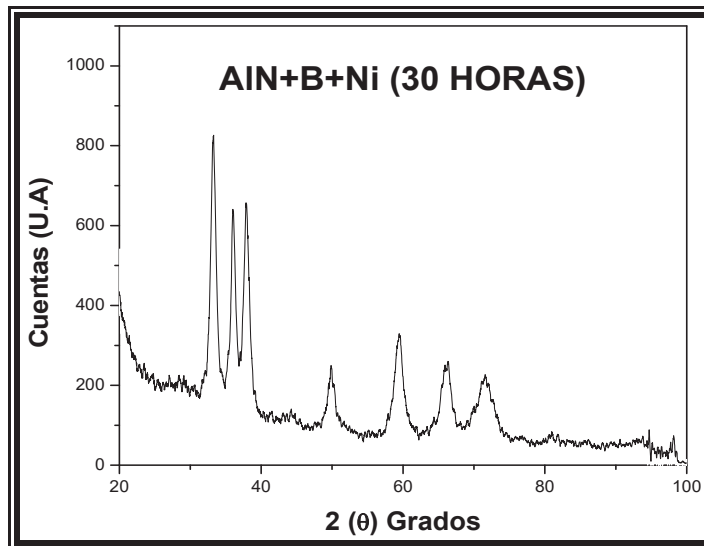
Tabla 4.3- *Tamaño de cristal (Å) y Esfuerzo Residual de la muestra con B.*

Parámetro	Tamaño de Cristal (Å)		Esfuerzo Residual	
A	97.63338	1.21184	0.42370	0.01268
B	97.63338	1.21184	0.42370	0.01268
C	143.06091	3.52014	0.95236	0.01640

4.1.5- Molienda de AlN con Ni y B

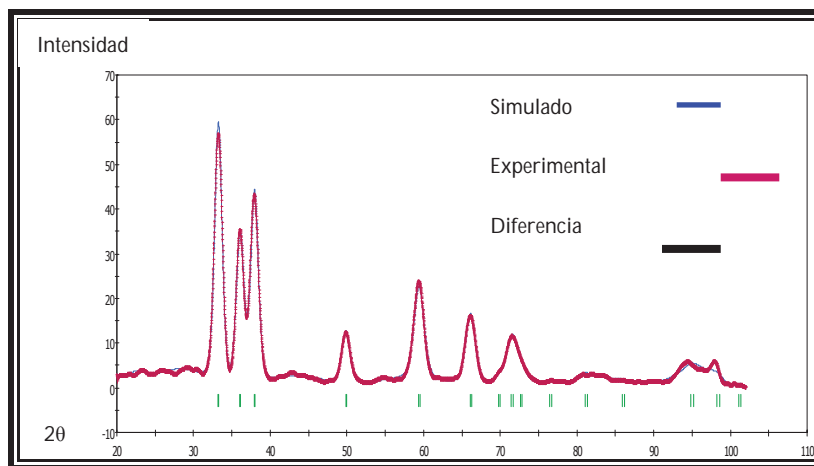
Esta muestra fue sometida a molienda por 30 horas con adición de Níquel y Boro esto con el objetivo de buscar los dos efectos pensados a través de la adición de ambos sobre el crecimiento de las nanoestructuras.

La gráfica 4.9 muestra el patrón de DRX de esta muestra, en el que podemos observar que se mantiene la estructura original de AlN aun después del tiempo de molienda y con la adición de los elementos anteriormente mencionados, lo que significa que como se esperaba no hubo reacción de ninguno de los elementos en la estructura del Nitruro de Aluminio.



Gráfica 4.9- Difractograma de la muestra AlN sometida a 30 horas de molienda con adición de Ni y B.

La gráfica 4.10 y la tabla 4.4, resumen los resultados del refinamiento de la estructura para calcular el tamaño de cristal y esfuerzos internos, como se aprecia los valores obtenidos fueron aproximadamente 74 Å y un esfuerzo de 0.03 en la dirección planar, mientras que en la dirección axial fueron 75 Å y el esfuerzo igual a 0.3.



Gráfica 4.10- Difractograma simulado de la muestra de AlN sometida a 30 horas de molienda con adición de Ni y B.

Tabla 4.4- *Tamaño de cristal (Å) y Esfuerzo Residual de la muestra con B y Ni.*

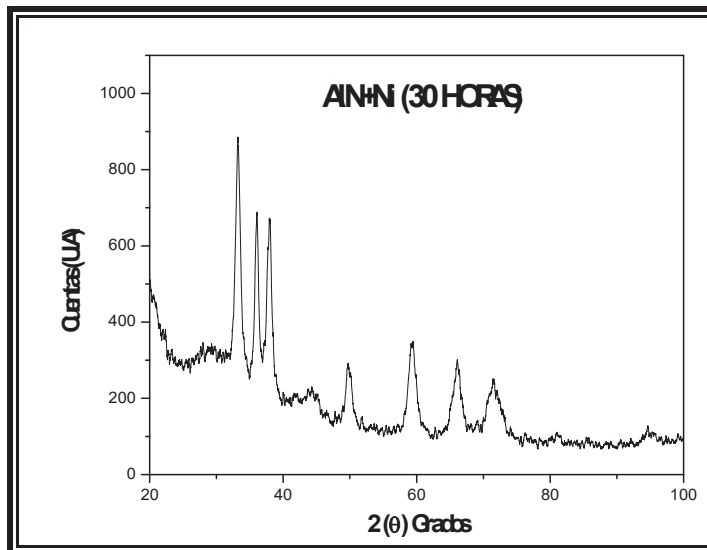
Parámetro	Tamaño de Cristal (Å)		Esfuerzo Residual	
A	73.93914	0.67554	0.02805	0.01645
B	73.93914	0.67554	0.02805	0.01645
C	74.97954	2.07219	0.30298	0.03174

4.1.6- Molienda de AlN con Ni

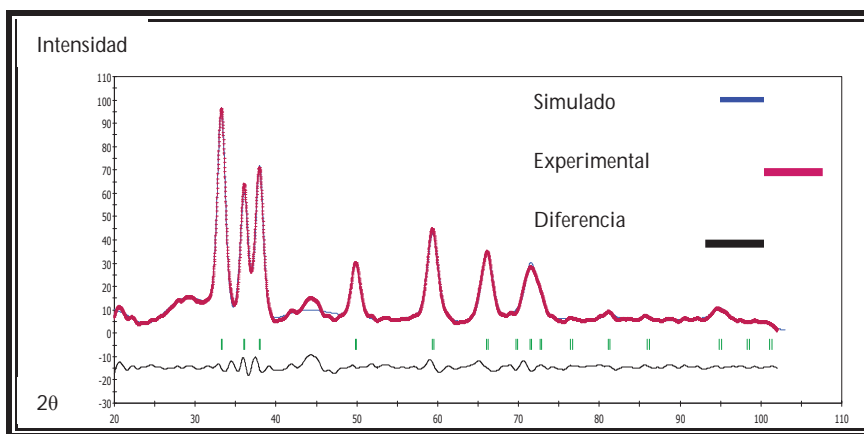
Esta muestra fue sometida a molienda por 30 horas con adición de Níquel (Ni), con el objetivo de que éste sirva como catalizador en el crecimiento de las nanoestructuras.

La gráfica 4.11 muestra el patrón de DRX de esta muestra, en el que podemos observar que se mantiene la estructura original de AlN, lo que significa que como se esperaba no hubo reacción del níquel en la estructura del Nitruro de Aluminio. La tabla 4.5 muestra los datos del refinamiento realizados a esta muestra la evidencia del refinamiento se presenta en la gráfica 4.12. Se aprecia que el tamaño de cristal es 73 Å, en la dirección basal mientras que a lo largo del eje axial es mayor siendo aproximadamente igual a 107 Å.

Estos datos se parecen mucho a los datos obtenidos para la muestra de AlN sin adiciones, por lo que podemos decir, que el níquel, pudo influir poco en la estructura del material.



Gráfica 4.11- Difractograma de la muestra de AlN sometida a 30 horas de molienda con adición de Ni.



Gráfica 4.12- Difractograma simulado de la muestra de AlN sometida a 30 horas de molienda con Ni.

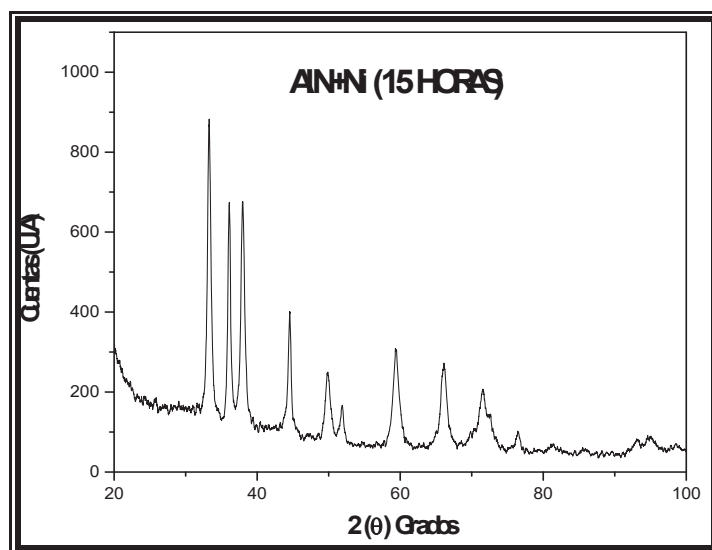
Tabla 4.5- Tamaño de cristal (\AA) y Esfuerzo Residual de la muestra con B.

Parámetro	Tamaño de Cristal (\AA)	Esfuerzo Residual
A	73.19387 0.87027	0.05969 0.01798
B	73.19387 0.87027	0.05969 0.01798
C	107.29931 2.89782	0.70119 0.02336

4.1.7- Molienda de AlN con Ni (15 horas)

Esta muestra fue sometida a molienda con adición de Níquel (Ni) y un tiempo de molienda de 15 horas (por causas instrumentales), la caracterización se realizó con el objetivo de observar las diferencias de la muestra molida por 30 horas y la de 15 horas confirmando lo que se mencionó en el párrafo anterior de que el níquel no aparecen en la estructura del AlN.

La gráfica 4.13 muestra el patrón de DRX de esta molienda, en el que podemos observar que también se mantiene la estructura original de AlN aun después de la molienda. Los picos presentes de níquel en la estructura después de 15 horas indican que efectivamente este elemento se mantiene lejos de la estructura del material base.



Gráfica 4.13- Difractograma de la muestra de AlN sometida a 30 horas de molienda con adición de Ni (15 Horas).

4.1.8- Resumen y Discusión sobre los Resultados Obtenidos a través de DRX

Las tablas 4.6 y 4.7 muestran el resumen de los valores de los parámetros de red y del tamaño de cristal respectivamente, obtenidos para las muestras bajo estudio.

Fundamentalmente los parámetros de red de todas las muestras no varían muy apreciablemente considerando esto a partir de las milésimas de Å. Los valores refinados de la muestra de polvos considerados materia prima fueron los valores que más se acercan en forma muy aproximada a los de referencia que serían los que aparecen en las tarjetas de difracción de rayos X. Cabe mencionar la pureza de estos reactivos puesto que es una medida de la variación de los parámetros situación casi nula en la materia prima utilizada para nuestros experimentos.

Tabla 4.6- *Tamaño de cristal (Å) y Esfuerzo Residual de la muestra molidas.*

Muestra	Parámetros de Red "a" y "b" (Å)		Parámetro de Red "c" (Å)	
Referencia	3.1114		4.9792	
AIN inicial	3.11138	0.00018	4.97991	0.00033
AIN sin ACP	3.11889	0.00107	4.99682	0.00172
AIN con ACP	3.09111	0.00096	4.94964	0.00154
AIN+ B	3.11861	0.00087	4.99050	0.00140
AIN+ Ni	3.11050	0.00169	4.97888	0.00272
AIN +B+Ni	3.11421	0.00064	4.98797	0.00116

Con referencia a la muestra con la adición de metanol (ACP), se puede notar que combinando estos datos (parámetros de red), con los valores de tamaño de cristal estimado (ver tabla 4.6), encontramos que corresponden a los más dispares con respecto a la muestra sin metanol e inclusive con otro tipo de muestra.

Esto indica que posiblemente el metanol (CH_4), se descompuso causando solubilidad de C en la estructura lo cual explicaría tal reducción de los parámetros e influencia en el tamaño de cristal, esto quedaría explicado a partir de que alguna sustitución de C por N traería tal disminución. Sin embargo, los parámetros a y c ligeramente crecen después de la molienda por 30 horas de AIN, lo cual es evidente a partir del pensamiento de que existe una pequeña distorsión de la red puesto que el choque de las bolas de alguna manera tiende a separar las distancias interatómicas, y sobre todo, por ser más grande, se afecta más el eje axial c.

Por otro lado, se aprecia que la adición de B presenta valores de los parámetros muy similares a aquellos de la muestra molida sin B, lo cual indica que este componente afectó muy poco o de manera nula la solubilidad dentro de la estructura del AIN.

Esto último resulta contrario a lo esperado ya que se deseaba que al tener solubilidad de este elemento, existiera la posibilidad de pares B-N cuya estructura hexagonal se conoce genera nanotubos, y de esta forma dichos pares fueran utilizados durante el tratamiento térmico como semilla, en la posibilidad de crecer nanotubos de AIN.

La adición de Ni a la estructura disminuye los parámetros a y c con respecto a la muestra molida de AlN sin adiciones, esto puede explicarse a partir de una pequeña solubilidad de Ni en la estructura sustituyendo posiblemente átomos de Al, lo cual genera pares Ni-N dentro de dicha estructura cuya característica de enlace iónico cambia, es decir, aumenta la direccionalidad o fuerza de unión en general, que conlleva a una disminución en dichos valores.

En cuanto al tamaño de cristal se puede notar en general que: en todos los casos de los sistemas de molienda mostrados, el tamaño de cristal es nanométrico, sin embargo, se presenta siempre mayor en cualquiera de los casos de adición de elementos o del ACP empleado. Esto en parte es razonable si se piensa que al no haber solubilidad o una solubilidad casi nula, como es el caso de acuerdo a como se mencionó, al discutir el efecto de los elementos en los parámetros (párrafos anteriores).

La energía de la molienda se retarda cuando es adicionado un elemento, el cual usurpa la energía destinada para la molienda de solamente AlN. En este retraso de energía para lograr, al cabo de 30 horas, el tamaño de cristal obtenido en la muestra sin adiciones se explica el porqué con dichas adiciones el tamaño de cristal es menor.

En el caso particular de la muestra AlN molida sin adición y tomada ésta como referencia para ver la influencia de las demás muestras con adiciones, puede notarse que el tamaño de cristal se redujo. De forma lógica, se encuentra más pequeño en el caso de la dirección planar, que en la dirección axial.

Puesto que el parámetro c es mayor 1.2 veces en comparación al eje a , el tamaño de cristal en la dirección del eje c , sigue aproximadamente dicha proporción, siendo 1.25 veces más grande que el valor en la dirección planar lo cual es bastante consistente. Además, el esfuerzo interno asociado al eje a es naturalmente menor que el obtenido en la dirección del eje c .

En el caso de la molienda con ACP, se aprecia que tanto los valores de tamaño de cristal como los esfuerzos asociados fueron los mayores, posiblemente asociados con la descomposición del ACP y la difusión de C en la estructura, estos datos son curiosamente comparables con los obtenidos para B en donde también el tamaño de cristal, esfuerzos y valores de los parámetros se afectaron muy similarmente, por lo tanto, los valores de estos datos asociada a la comparación de las propiedades fisicoquímicas de ambos elementos adicionados B y C, sugieren un comportamiento influenciado posiblemente por una disolución que aunque sería pequeña generará muchos esfuerzos internos recordando que estos átomos por ser pequeños, más en el caso de B, pueden difundirse a través de los intersticios, situación que provocaría microtensiones en el material. La explicación podría venir del lado de los defectos cristalinos tales como vacancias o dislocaciones parciales, en este caso los átomos de C y B siendo materiales pequeños podrían difundirse hacia el material en los espacios intersticiales pero su inestabilidad en dichos sitios y carencia de solubilidad en la red de AlN induciría a formar vacancias o dislocaciones que serían ausencias o defectos de apilamiento inducidos por la presencia a inestabilidad de estos átomos en los sitios intersticiales es decir fracturando al material.

Por tales circunstancias en este último caso esta deducción explicaría por un lado la reducción en el parámetro de red y por el otro lado la carencia de un tamaño de cristal pequeño, cabe mencionar que la presencia de tales defectos dado la dirección del esfuerzo debería ser más pronunciada en la dirección del eje c.

En el caso de la adición de Ni en la estructura de AlN, se observa que los valores de los tamaños de cristales y los esfuerzos internos, se encuentran en tendencia similares a los de la muestra sin ACP, salvo que el tamaño de cristal en la dirección del eje c es claramente superior, como se indicó en las observaciones del parámetro de red, este elemento principalmente disminuye los parámetros lo cual indica alguna solubilidad del mismo que afecta el tamaño en la dirección c.

Finalmente para las adiciones combinadas de Ni y B, se observa que los valores de tamaño de cristal se encuentran aproximadamente intermedios entre los obtenidos de cada muestra con la adición de alguno de estos elementos, sin embargo, la muestra se encuentra más relajada en cuanto a los esfuerzos internos y el tamaño de cristal disminuye considerablemente en el eje c.

Tabla 4.7- *Tamaño de cristal (Å) y Esfuerzo Residual de la muestra molidas.*

Muestra	Tamaño de Cristal Refinado (Å)			Esfuerzo interno	
Sin ACP	A	67.80426	0.72591	0.02805	0.02291
	C	85.09479	3.52943	0.69845	0.04333
Con ACP	A	129.67950	3.17348	0.48232	0.01741
	B	147.63439	6.24195	0.55713	0.02539
AlN+ B	A	97.63338	1.21184	0.42370	0.01268
	B	143.06091	3.52014	0.95236	0.01640
AlN+ Ni	A	73.19387	0.87027	0.05969	0.01798
	B	107.29931	2.89782	0.70119	0.02336
AlN +B+Ni	A	73.93914	0.67554	0.02805	0.01645
	B	74.97954	2.07219	0.30298	0.03174

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos del refinamiento se calculó el tamaño de cristal de las muestras molidas con los difractogramas de Rayos X por medio de la Ecuación de Scherrer (Ecuación 1).



Gráfica 4.14- Grafica de tamaños de cristal después de la molienda mecánica.

De la cual se obtuvieron los siguientes resultados (Gráfica 4.14), en donde se puede observar que las muestras con las que presentan un tamaño de cristal menor, fueron las de AlN, AlN+B y AlN+Ni+B, mientras que la muestra que muestra un tamaño de cristal mayor es la que fue molida por un periodo de tiempo de solo 15 horas.

Comparado el tamaño de cristal obtenido en el refinamiento con el tamaño obtenido por medio de la Ecuación de Scherrer (tabla 4.8), se puede observar que el tamaño obtenido de la Ecuación esta en promedio con el de la Refinación, siguiendo la misma tendencia en la cual las muestras AlN (Sin ACP), AlN+B y AlN+Ni+B presentan el menor tamaño de cristal, por lo tanto aunque la refinación es más exacta y confiable la medición por medio de la Ecuación de Scherrer fue coherente en los resultados demostrando ser también una técnica confiable.

Tabla 4.8- Comparación del Tamaño de Cristal

Muestra	Tamaño de Cristal (nm) (Scherrer)	Tamaño de Cristal Refinado (Å)
AlN (Sin ACP)	90	A 67.80426
		C 85.09479
AlN (Con ACP)	160	A 129.67950
		B 147.63439
AlN+B	110	A 97.63338
		B 143.06091
AlN+Ni	140	A 73.19387
		B 107.29931
AlN+Ni+B	110	A 73.93914
		B 74.97954

4.2- Microscopía Electrónica de Barrido

4.2.1- Materia Prima

Las micrografías de MEB (figura 4.1) de esta muestra nos revelan la distribución y el tamaño de partícula en la que se encuentra el material antes de ser sometido a la molienda mecánica, esto para comparar los cambios morfológicos a los que se sujeto el material durante este proceso, donde se observan unas partículas de tamaño homogéneo y forma irregular. El microanálisis de energía dispersa (gráfica 4.15) realizada también con el

MEB, muestra la presencia de Al, N y O, cabe mencionar que las características del microanalizador empleado en este trabajo solo permite analizar elementos cuyo número atómico sea de 12 en adelante, debido a que el detector de esta técnica tiene una ventana de berilio, solo permite que pasen los rayos x que tengan energía más grandes de 1Ev por lo tanto esto excluye a elementos con números atómicos por debajo del 12, por tal razón y debido a que tanto el oxígeno como el nitrógeno son elementos ligeros, el análisis de estos no son confiables, aunque comprueban la presencia del aluminio en los polvos.

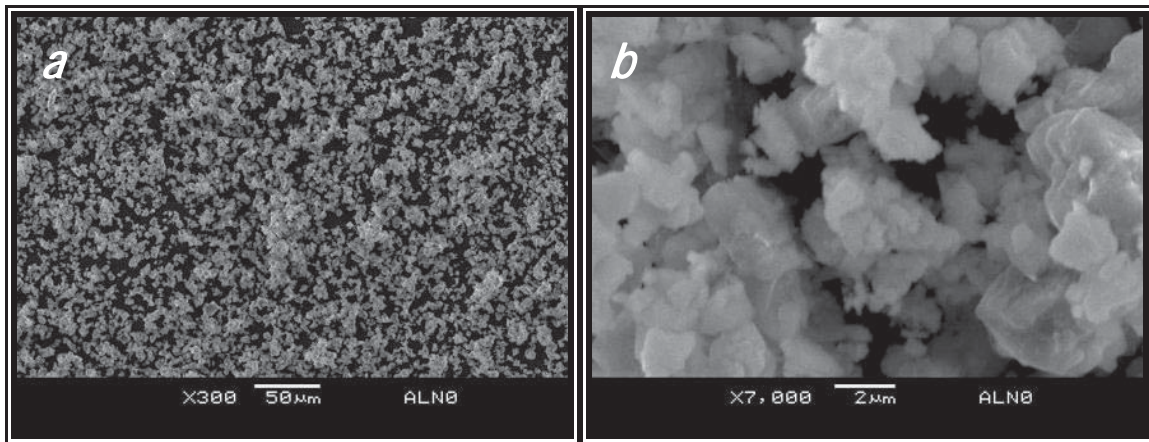
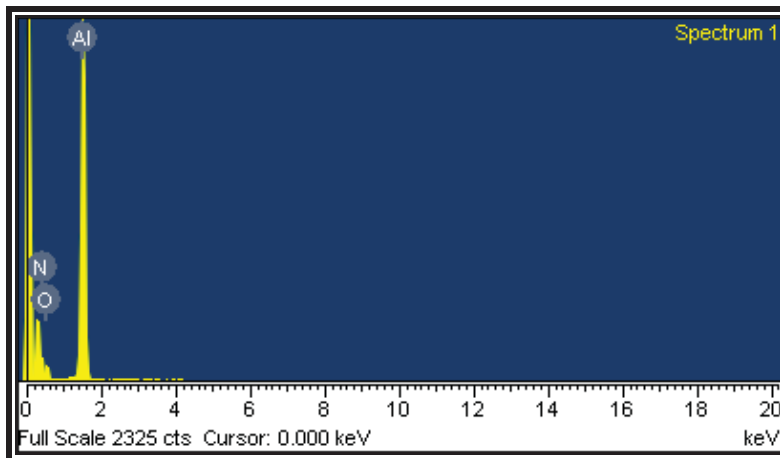
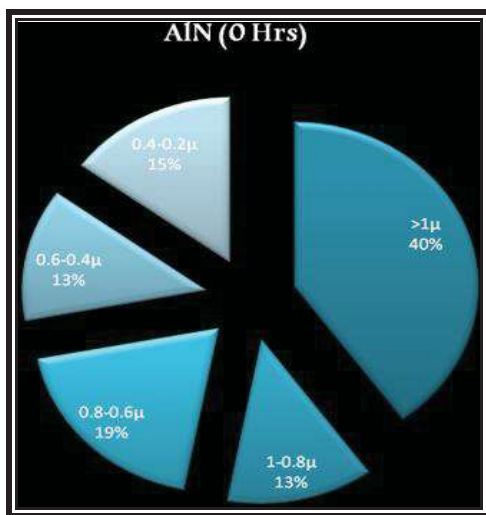


Figura 4.1- Micrografías (a) 300x y (b) 7000x de los polvos de AlN de partida.



Gráfica 4.15- Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los polvos de AlN de partida.

La gráfica 4.16 muestra el tamaño de partícula y la distribución de tamaño en los polvos de la muestra sin moler utilizando el equipo de distribución de tamaño de partícula, donde se observa una amplia distribución siendo la mayoría de las partículas (40%) mayores a una micra, mientras que las partículas más pequeñas estuvieron en el rango de 0.4-0.2 .



Gráfica 4.16- Gráfica de distribución y tamaño de partícula de los polvos de AIN sin molienda.

4.2.2- Molienda de AIN sin ACP

De las micrografías de esta muestra (figura 4.2) se observa la considerable reducción del tamaño de partícula en comparación con los polvos que no fueron sometidos a molienda, razón por la cual, también los polvos se encuentran más aglomerados ya que es sabido que a menor tamaño de partícula las fuerzas de atracción entre ellas son mayores y tienden a aglomerarse. En el microanálisis por EDS (gráfica 4.17) es difícil observar si existe en la muestra una pequeña cantidad de silicio, que indicaría el desgaste del contenedor (Si_3N_4) durante el proceso de molienda, sin embargo, de acuerdo a los

resultados obtenidos de DRX, la posible contaminación de este elemento no es apreciable y en dado caso no afectaría la estructura como se demostró en los patrones de DRX.

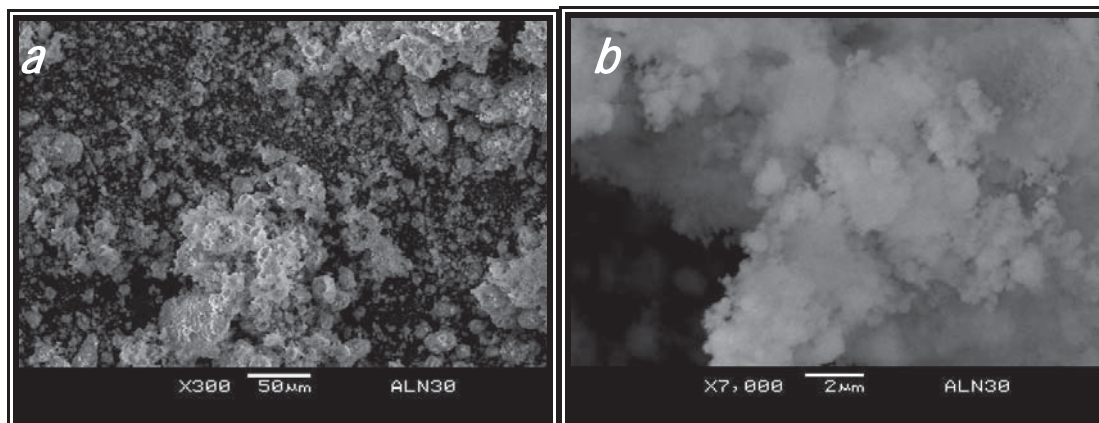
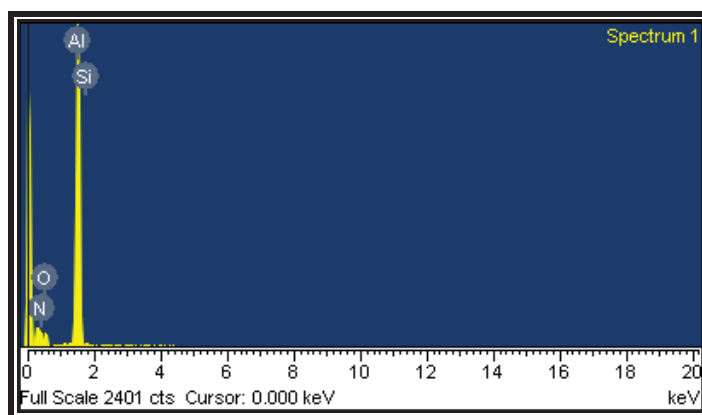
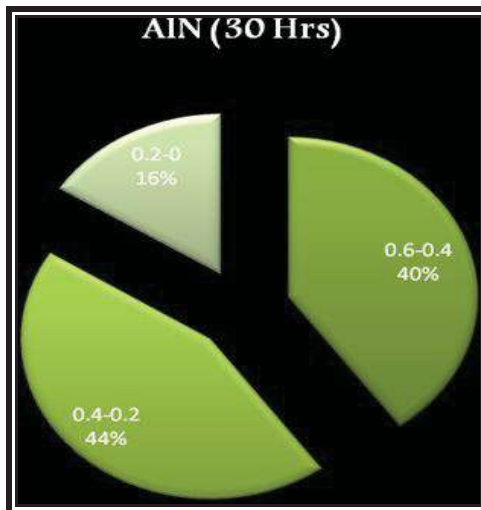


Figura 4.2- Micrografías (a) 300x y (b) 7000x de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda sin ACP.



Gráfica 4.17- Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda sin ACP.

La gráfica 4.18 muestra la distribución y el tamaño de partícula de los polvos de la muestra molida sin ACP, donde se observa, por un lado, una reducción de tamaño de partícula considerable en comparación con la muestra sin molienda, además de una estrecha distribución de tamaños (por efecto de la molienda), en donde la mayoría de las partículas (44%) tienen el rango de tamaño entre 0.4-0.2 μ m, mientras que las partículas más pequeñas (16%) son menores a 0.2 μ m.



Gráfica 4.18- Grafica de tamaño y distribución de tamaño de partícula de los polvos de AIN sometidos a 30 horas de molienda sin ACP.

4.2.3- Molienda de AIN con ACP

Las micrografías de esta muestra (figura 4.3) presentan un tamaño de partícula mayor que la muestra anterior, con lo cual se comprueba el efecto adverso (aglomeración) provocado por la adición del ACP. De estos resultados podemos deducir que para el objetivo de crecer nanoestructuras en las cuales se requiere el tamaño de partícula más fino y de ser posible homogéneo la muestra en ausencia del ACP es la más recomendable, por lo tanto las moliendas posteriores se realizaron sin ACP. El microanálisis de esta muestra (gráfica 4.19) nos muestra el mismo resultado que la muestra anterior, en donde hay una pequeña cantidad de silicio como contaminación por parte del contenedor de molienda.

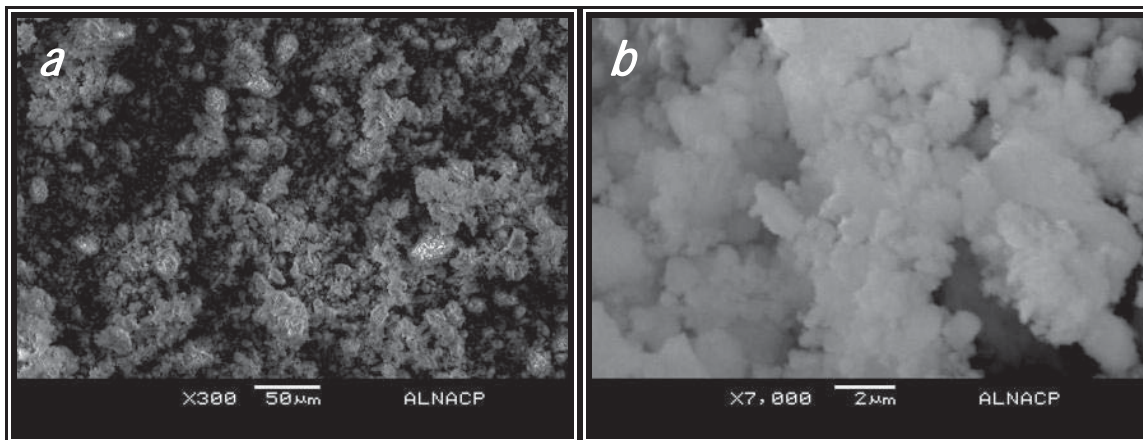
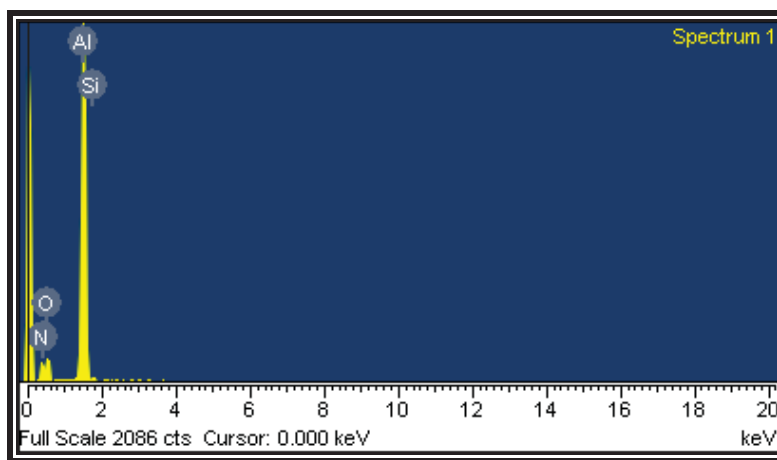


Figura 4.3- Micrografías (a) 300x y (b) 7000x de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda con ACP.

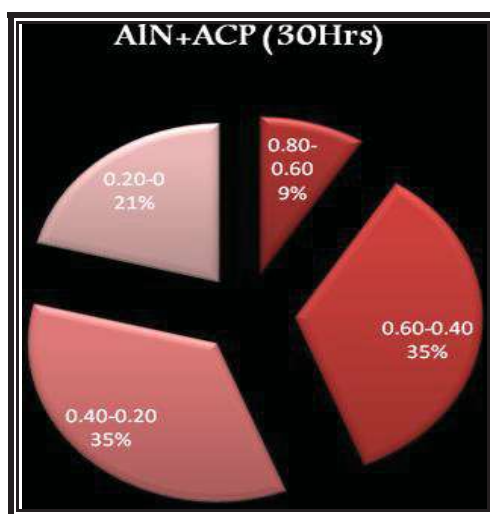


Gráfica 4.19- Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda con ACP.

La gráfica 4.20 muestra la distribución y el tamaño de partícula de los polvos de la muestra molida con ACP, donde se aprecia una mayor distribución de tamaño de partícula en comparación con la muestra sin ACP además de presentar partículas mas grandes, que oscilan entre 0.8-0.6 (9%) y las más pequeñas siendo menores de 2 (21%), teniendo la mayoría un tamaño de 0.6-0.2 (70%), por lo que se confirma que la muestra

sin ACP es la que tiene un tamaño de partícula más homogéneo y partículas más pequeñas, por lo tanto este sistema de molienda obtiene mejores resultados para el crecimiento de nanoestructuras en ausencia de un Agente Controlador de Proceso.

Esto último se debe muy posiblemente a la inestabilidad del agente controlador tal y como se menciona en la sección de DRX, ya que solamente así se explica la pobre función del mismo.



Gráfica 4.20- Gráfica de distribución y tamaño de partícula de los polvos de AIN sometidos a 30 horas de molienda con ACP.

Cabe mencionar que comparando las dos muestras anteriores, sin y con ACP, el tamaño y la distribución de tamaños de partícula se constituyen como una función directa, según los resultados observados de DRX, del tamaño de cristal obtenido. Es decir, la muestra con partículas ligeramente más grandes tuvo también un tamaño de cristal ligeramente mayor (con ACP). La explicación de esto, podría dirigirse hacia la descomposición del metanol, así, no cumplió con la función de promover superficies limpias para evitar la

desaglomeración, de esta forma al descomponerse, parte de la energía de molienda se utiliza en tal proceso, dando como resultado que para el mismo tiempo empleado existe una menor eficiencia de reducción de partícula, dada la menor cantidad de energía disponible en el sistema lo que conlleva a un retraso en la disminución de las partículas y por lo tanto en el tamaño de cristal. Por tal motivo las moliendas que a continuación se describen fueron realizadas en ausencia de este ACP.

4.2.4- Molienda de AlN con B

Las micrografías de esta muestra (figura 4.4) revelan una menor distribución de tamaño de partícula comparadas con la muestra sin ACP, con partículas más pequeñas y una morfología irregular. En el microanálisis EDS (gráfica 4.21) se observa la ausencia de contaminación y del elemento Boro debido a que es ligero (numero atómico 5) y no es detectado por esta técnica.

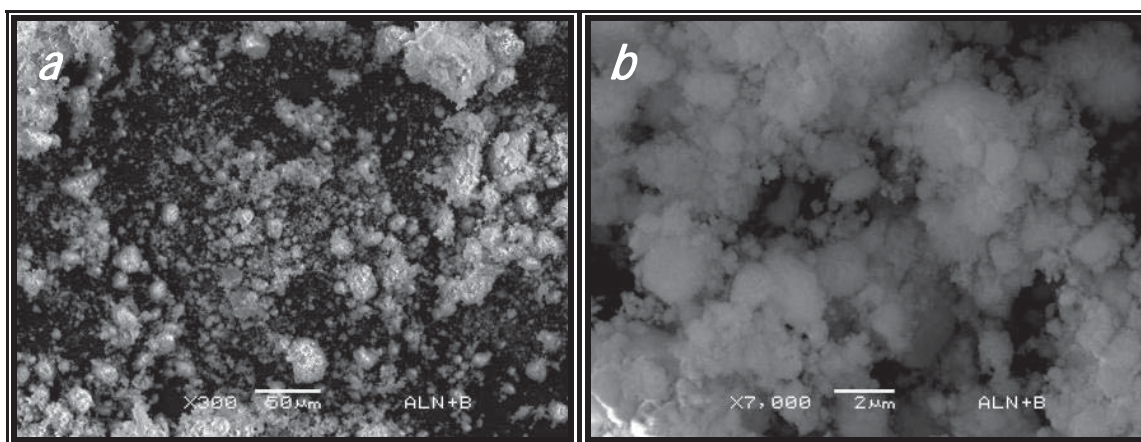
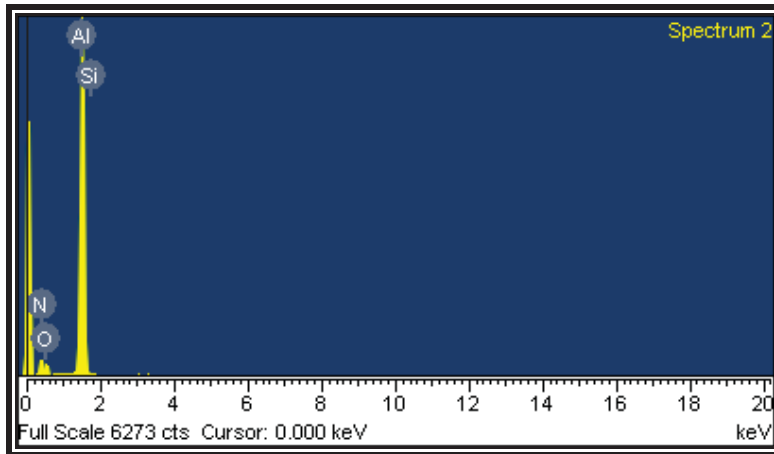
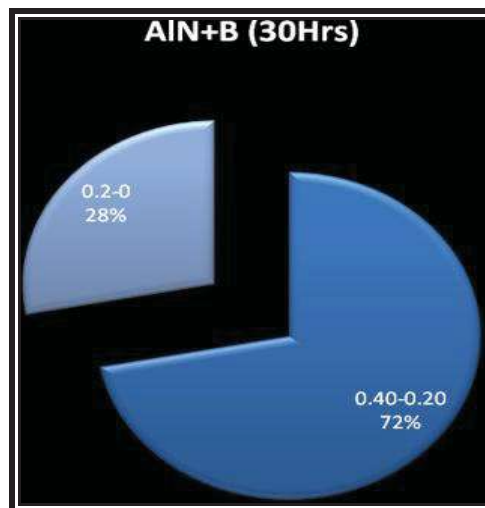


Figura 4.4- Micrografías (a) 300x y (b) 7000x de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda con adición de B



Gráfica 4.21- Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los polvos de AIN sometidos a 30 horas de molienda adición de B.

La distribución y el tamaño de partícula de esta muestra (gráfica 4.22) revela los valores más pequeños de las muestras molidas con partículas muy pequeñas teniendo la mayoría un tamaño de 0.4-0.2 (72%) y tamaños menores de 2 (28%), esto se debe a que la molienda AIN-B forman un sistema frágil-frágil, promoviendo mas la fractura que la aglomeración.



Gráfica 4.22- Grafica de distribución y tamaño de partícula de los polvos de AIN sometidos a 30 horas de molienda adición de B.

4.2.5- Molienda de AlN con Ni y B

Las micrografías de esta muestra (figura 4.5) revelan una gran distribución de tamaño y una morfología irregular. En el microanálisis EDS (gráfica 4.23) se observa la ausencia del Boro por las razones antes mencionadas y también se observa al elemento Ni (elementos adicionados para la molienda).

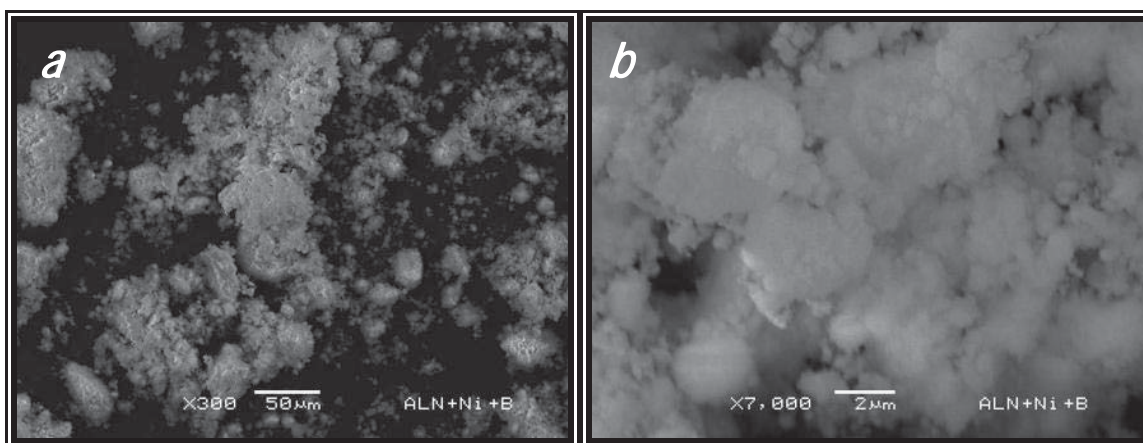
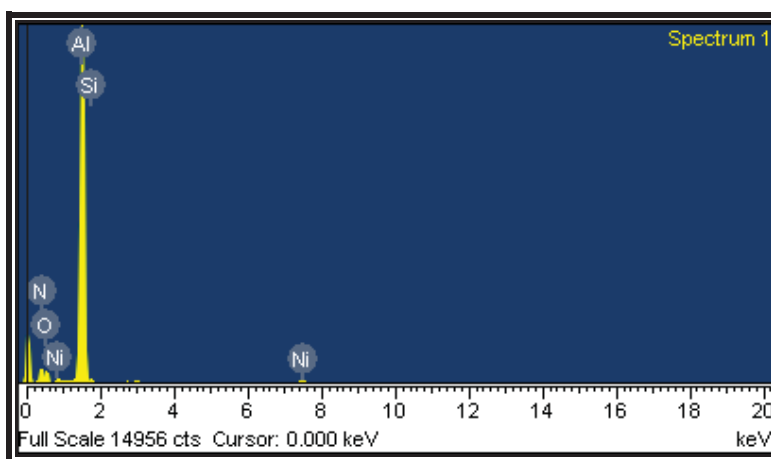
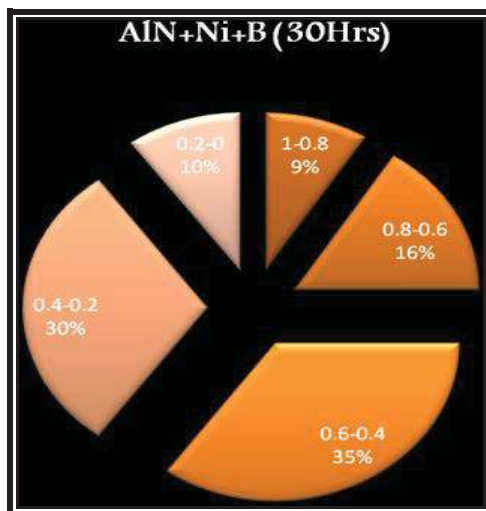


Figura 4.5- Micrografías (a) 300x y (b) 7000x de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda con adición de B y Ni.



Gráfica 4.23- Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda adición de B y Ni.

La distribución y el tamaño de partícula de esta muestra (gráfica 4.24) revela una gran distribución de tamaño de partícula, teniendo la mayoría de las partículas un tamaño de 0.6-0.4 (35%), las más grandes 1-0.8 (9%) y las más pequeñas menores de 0.2 (10%).



Gráfica 4.24- Grafica de distribución y tamaño de partícula de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda adición de B y Ni.

4.2.6- Molienda de AlN con Ni

Las micrografías de esta muestra (figura 4.6) revelan una gran distribución de tamaño de partícula, con partículas muy grandes y otras muy pequeñas y una morfología irregular. En el microanálisis EDS (figura 4.25) se observó al elemento Níquel que se adicionó en la molienda.

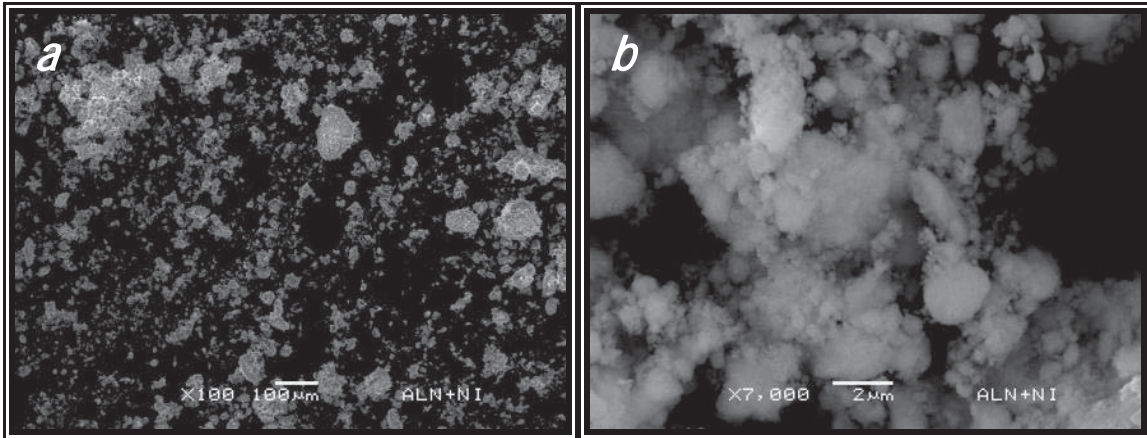
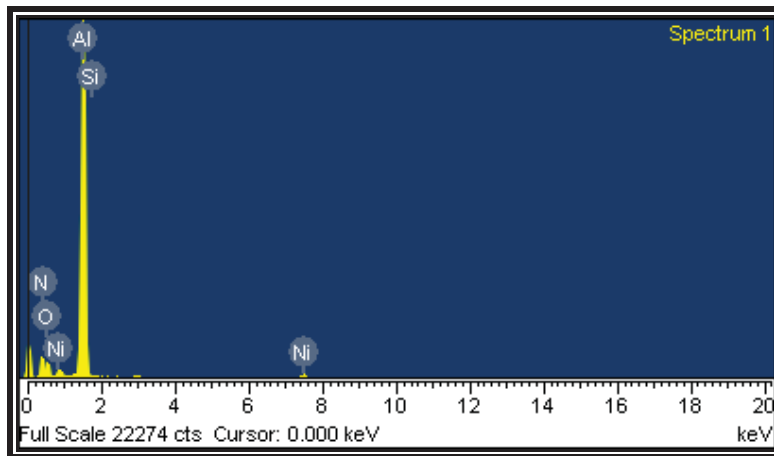
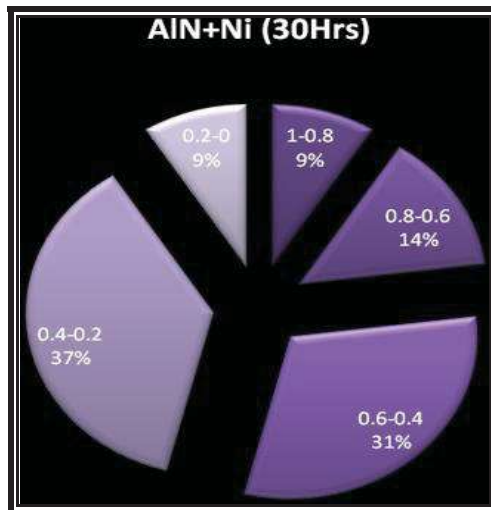


Figura 4.6- Micrografías (a) 300x y (b) 7000x de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda con adición de Ni.



Gráfica 4.25- Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda adición de Ni.

La distribución y el tamaño de partícula de esta muestra (gráfica 4.26) revela una gran distribución de tamaños y partículas más grandes que las muestras anteriores de 1-0.8 (9%) y las más pequeñas menores a 2 (9%) teniendo la mayoría de las partículas un tamaño de 0.6-0.2 (68%), esto se debe a que molienda AlN-Ni forman un sistema dúctil-frágil, promoviendo mas la aglomeración que la fractura.



Gráfica 4.26- Gráfica de distribución y tamaño de partícula de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda adición de Ni.

4.2.7- Molienda de AlN con Ni (15 Horas)

Las micrografías de esta muestra (figura 4.7) revelan una mayor distribución de tamaño de partícula que la muestra molida por 30 horas, con partículas más grandes y una morfología irregular. En el microanálisis EDS (gráfica 4.27) no se observa la adición de silicio que se ha presentado en las muestras anteriores lo que indica que se da a partir de las últimas 15 horas de molienda.

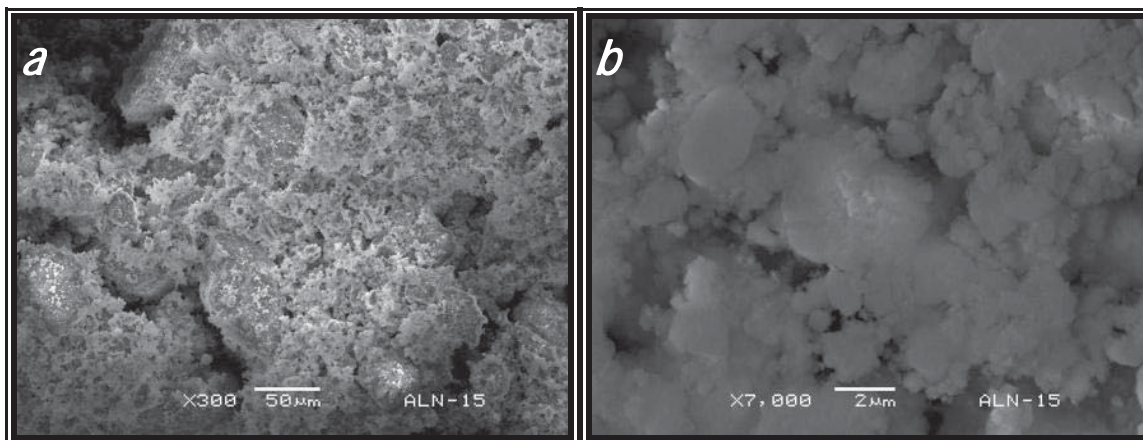
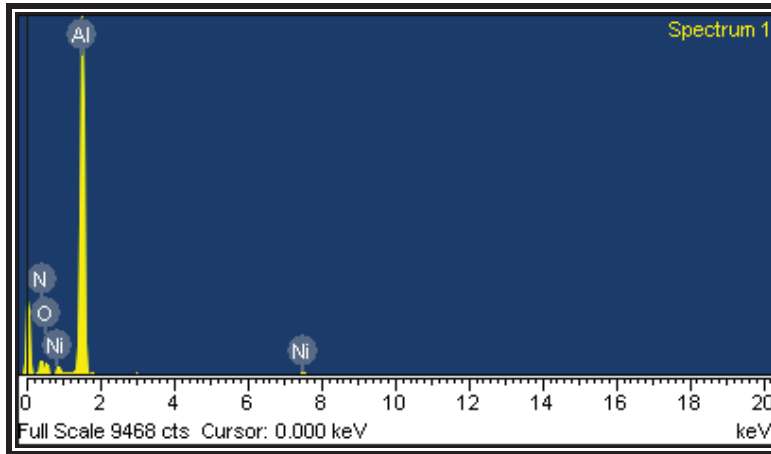
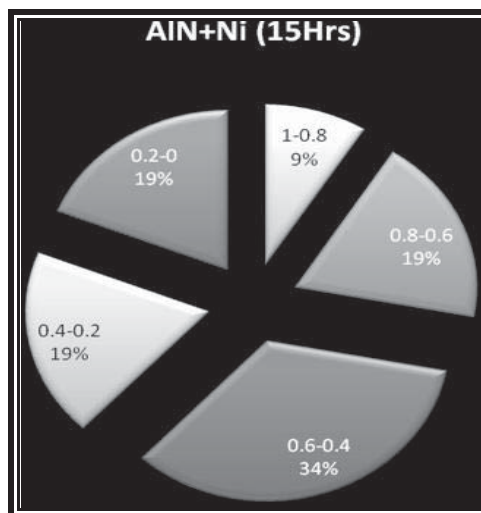


Figura 4.7- Micrografías (a) 300x y (b) 7000x de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda con adición de Ni (15 Horas).



Gráfica 4.27- Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de los polvos de AlN sometidos a 30 horas de molienda adición de Ni (15 Horas).

La distribución y el tamaño de partícula de esta muestra (gráfica 4.28) revela una gran distribución de tamaños y partículas más grandes que las muestras anteriores de 1-0.8 (9%) y las más pequeñas menores a 2 (19%) teniendo la mayoría de partículas un tamaño de 0.6-0.4 (34%), esto se debe al tiempo de molienda que fue solo de 15 horas.



Gráfica 4.28- *Gráfica de distribución y tamaño de partícula de los polvos de AIN sometidos a 30 horas de molienda adición de Ni (15 Horas).*

A continuación se presentan dos tablas (4.6 y 4.7) y una grafica (4.1) que resumen el tamaño y distribución de partícula de las muestras sometidas a molienda mecánica, en donde se puede comparar la diferencia del comportamiento de reducción en cada una de las muestras, por efecto de sus adiciones, donde podemos concluir que las muestras que presentaron una menor distribución y tamaño de partícula fueron las de AIN sin ACP y AIN con boro, mientras que las muestras AIN con Ni y AIN con ACP, mostraron una mayor distribución y tamaño de partícula.

4.2.8- Resumen del Tamaño y Distribución de Partícula

Las tablas 4.6 y 4.7, resumen los datos presentados anteriormente en donde se observa que las muestras que presentan una menor distribución y tamaño de partícula son: AIN

(Sin ACP), AIN+B y AIN+B+Ni.

Tabla 4.9- Tamaño y Distribución de las muestras sometidas a molienda

<i>MICRAS</i>	<i>AIN</i>	<i>AIN</i> (Sin ACP)	<i>AIN</i> (Con ACP)	<i>AIN+B</i>	<i>AIN+Ni</i> (15)	<i>AIN+Ni</i>	<i>AIN+Ni+B</i>
>1	40	----	----	----	----	----	----
1-0.8	13	----	----	----	9	9	9
0.8-0.6	19	----	9	----	19	14	16
0.6-0.4	13	40	35	----	34	31	35
0.4-0.2	15	44	35	72	19	37	30
0.2-0	---	16	21	28	19	9	10

Tabla 4.10- Tamaño y Distribución promedio de las muestras sometidas a molienda.

<i>MUESTRA</i>	<i>TAMAÑO PROMEDIO()</i>
AIN	1
AIN(Sin ACP)	0.24
AIN+ACP	0.36
AIN+B	0.26
AIN+Ni	0.4
AIN+Ni+B	0.28

4.3- Microscopía Electrónica de Transmisión

Después de la molienda mecánica se realizó el tratamiento térmico a todas las muestras molidas, bajo las condiciones descritas en el capítulo 3, sin embargo no se pudo obtener imágenes de TEM de todas ellas debido a esto se decidió caracterizar por esta técnica a las muestras que revelaron mejores condiciones para el crecimiento de las nanoestructuras, (Tamaño de partícula más pequeño y menor distribución) siendo estas AlN y AlN+Ni+B, a continuación se presentan los resultados obtenidos de las muestras con tratamiento térmico.

4.3.1- Muestra de AlN+Ni+B (atmósfera de aire)

El tratamiento térmico de esta muestra se realizó bajo las condiciones descritas anteriormente, en atmósfera de aire con el objetivo de verificar la oxidación del AlN no obstante a que debe oxidarse arriba de 1370°C, sin embargo nuestra muestra tiene un tamaño de partícula más pequeño, y la hace más reactiva.

En las micrografías por MET de esta muestra (figura 4.8) se observa el crecimiento característico de fibras de alúmina (Al_2O_3), lo que nos indica una oxidación de la muestra durante el tratamiento térmico debido a la alta reactividad de esta, con el oxígeno del medio ambiente. Lo cual se corroboró con un análisis EDS (gráfica 4.29), en la que efectivamente presenta Aluminio y Oxígeno.

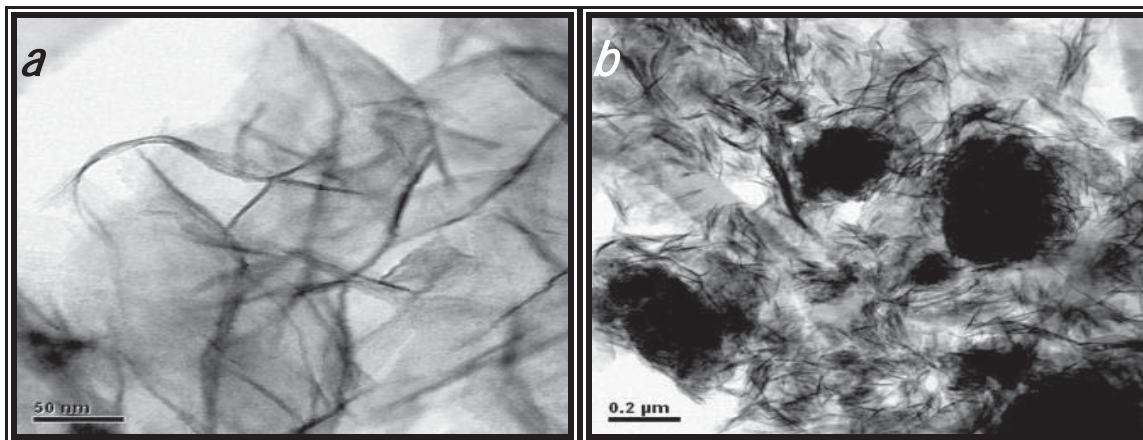
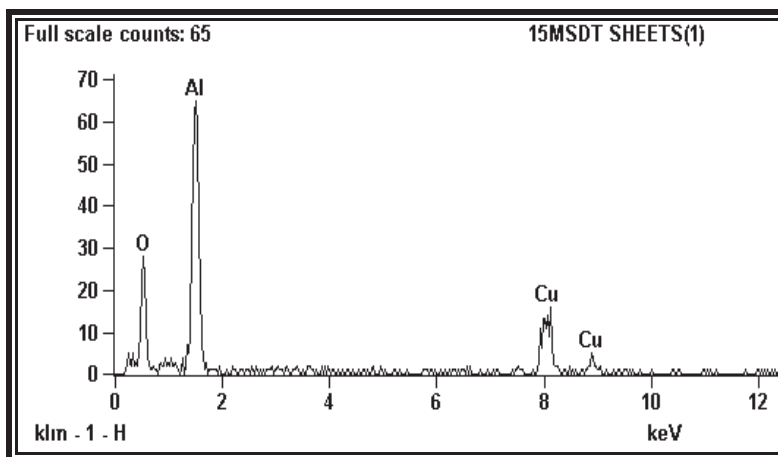


Figura 4.8- Micrografías en campo claro por MET de la muestra molida AlN+Ni+B con tratamiento térmico (110°C) en atmosfera de aire durante 15 minutos en un contenedor de alúmina.



Gráfica 4.29- Microanálisis de energía dispersiva (EDS) de la muestra molida AlN+Ni+B con tratamiento térmico (110°C) en atmósfera de aire durante 15 minutos en un contenedor de alúmina.

4.3.2- Muestra de AlN+Ni+B (5 minutos)

A esta muestra se le realizó el tratamiento térmico en atmosfera de nitrógeno por 5 minutos a 1100°C en contenedor de alúmina, con el objetivo de crecer nanorrodillos de este semiconductor en una atmosfera que estabilizara al nitruro.

En las micrografías por MET de esta muestra (figura 4.9) se observa el crecimiento de partículas irregulares de aproximadamente 80 nm, con pequeños cristales incrustados de Boro debido a que este es el elemento más frágil y pudo haber tenido el tamaño más

pequeño (5-10 nm) después de la molienda. De lo que podemos concluir que las condiciones de tratamiento térmico no son las adecuadas para el objetivo de este trabajo.

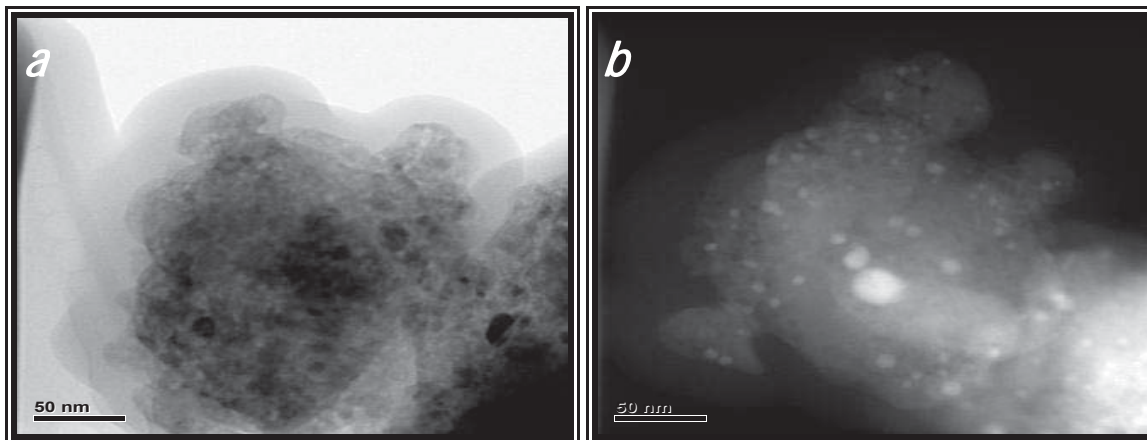


Figura 4.9- Micrografías por MET (a) campo claro y (b) campo oscuro de la muestra molida AlN+Ni+B con tratamiento térmico (110°C) en atmósfera de nitrógeno durante 5 minutos en un contenedor de alúmina.

4.3.3- Muestra de AlN+Ni+B (30 minutos)

Este tratamiento térmico se realizó a la misma muestra (aumentando el tiempo) en atmósfera de nitrógeno por 30 minutos a 1100°C en contenedor de alúmina, con el mismo objetivo.

En las micrografías por MET de esta muestra (figura 4.10) se observa el crecimiento excesivo de estructuras alargadas de aproximadamente 200nm de diámetro por micras de longitud, por lo tanto estas estructuras sobrepasan las dimensiones de una nanoestructura (1-100 nm), es decir estas condiciones tampoco son adecuadas para el objetivo de este trabajo.

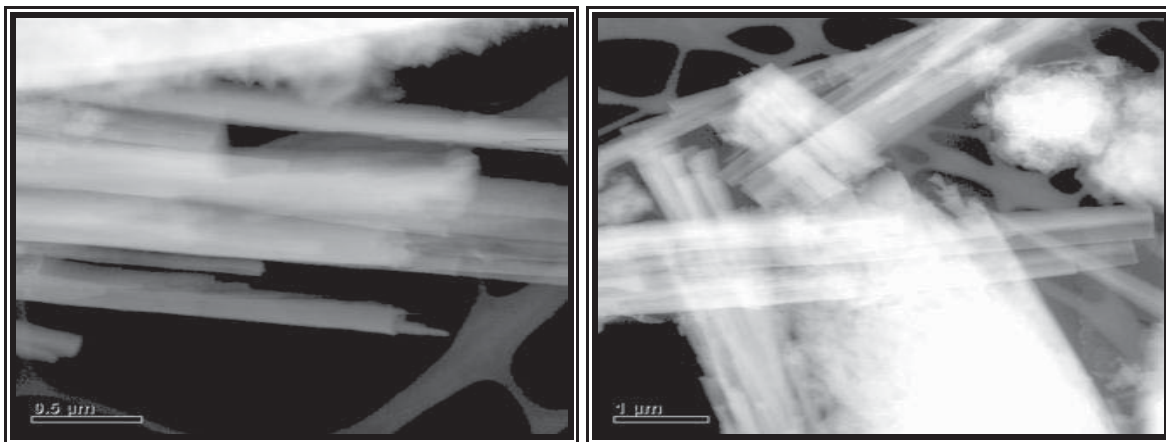


Figura 4.10- Micrografías por MET en campo oscuro de la muestra molida AlN+Ni+B con tratamiento térmico (110°C) en atmosfera de nitrógeno durante 30 minutos en un contenedor de alúmina.

4.3.4- Muestra de AlN (5 minutos)

Esta muestra es solo de AlN y fue sometida a tratamiento térmico bajo las condiciones del capítulo 3, en atmosfera de nitrógeno por 5 minutos (1100°C) en contenedor de Al₂O₃ esto con el objetivo de fomentar el crecimiento de nanoestructuras en forma de nanorrodillos.

Las micrografías por MET de esta muestra (figura 4.11) revelaron el crecimiento de partículas irregulares de aproximadamente 70 nm, con pequeños cristales incrustados de aproximadamente 5 nm, por lo tanto estas condiciones de tratamiento térmico no son las adecuadas para el objetivo del trabajo.

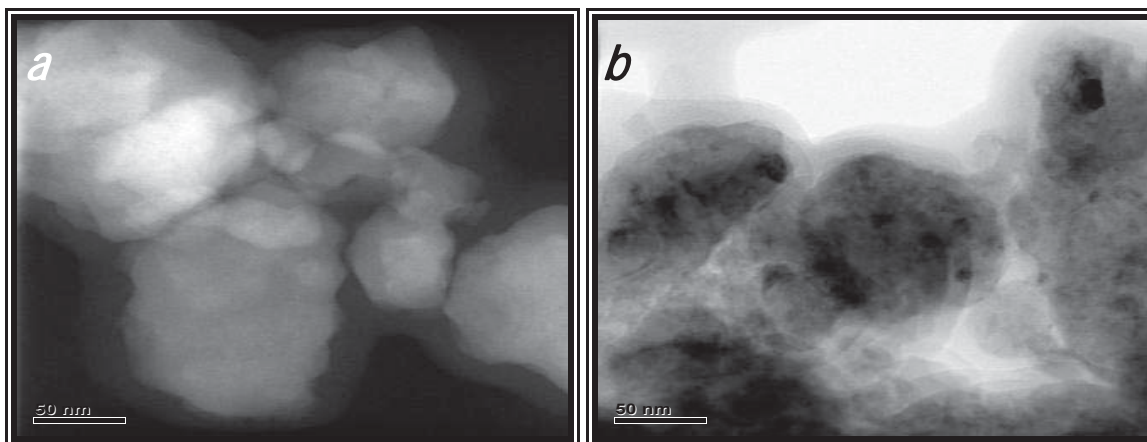


Figura 4.11- Micrografías por MET (a) campo oscuro y (b) campo claro de la muestra molida de AlN con tratamiento térmico (110°C) en atmósfera de nitrógeno durante 5 minutos en un contenedor de alúmina.

4.3.5- Muestra de AlN (10 minutos, contenedor de acero)

Debido a los resultados anteriores, a esta muestra se le realizó un tratamiento térmico en un contenedor de acero bajo las mismas condiciones, en atmósfera de nitrógeno por 10 minutos (1100°C) esto con el objetivo de fomentar el crecimiento de nanoestructuras en forma de nanorrodillos debido a que se ha reportado el crecimiento de nanoestructuras con adiciones de Ni y Fe ^[11].

Las micrografías por MET de esta muestra (figura 12) revelaron el crecimiento de nanoestructuras en forma de nanorrodillos de aproximadamente 50 nm de diámetro con micras de longitud, por lo tanto las condiciones de este tratamiento térmico resultaron ser las adecuadas para el crecimiento de nanorrodillos de AlN.

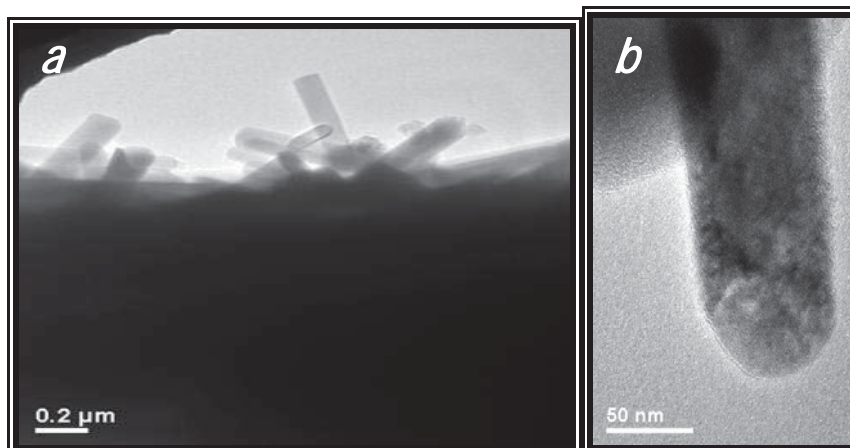


Figura 4.12- Micrografías por MET en campo claro de la muestra molida de AlN con tratamiento térmico (110°C) en atmosfera de nitrógeno durante 10 minutos en un contenedor de acero.

4.3.6- Procesamiento Digital

Con el objetivo de conocer los detalles estructurales de los nanorodillos obtenidos se realizó el procesamiento digital en el software de Cristalografía CaRIne v3.1, con el cual se midieron las distancias entre planos de las imágenes de alta resolución obtenidas y se compararon con las distancias teóricas del Nitruro de Aluminio (tabla 4.11).

Tabla 4.11- Distancias entre planos teóricas del AlN.

d(A)	Int	Wavelength			1.54060
		h	k	l	
2.6708	999*	1	0	0	
2.4740	605	0	0	2	
2.3502	903	1	0	1	
1.8149	287	1	0	2	
1.5420	466	1	1	0	
1.4033	379	1	0	3	
1.3354	59	2	0	0	
1.3086	279	1	1	2	
1.2892	101	2	0	1	
1.2370	13	0	0	4	
1.1751	42	2	0	2	
1.1224	13	1	0	4	

El procedimiento de medición de las distancias interplanares se realizó de la siguiente forma:

- I. El primer paso fue elegir una zona representativa y clara de las imágenes de alta resolución de los nanorrodillos obtenidos.

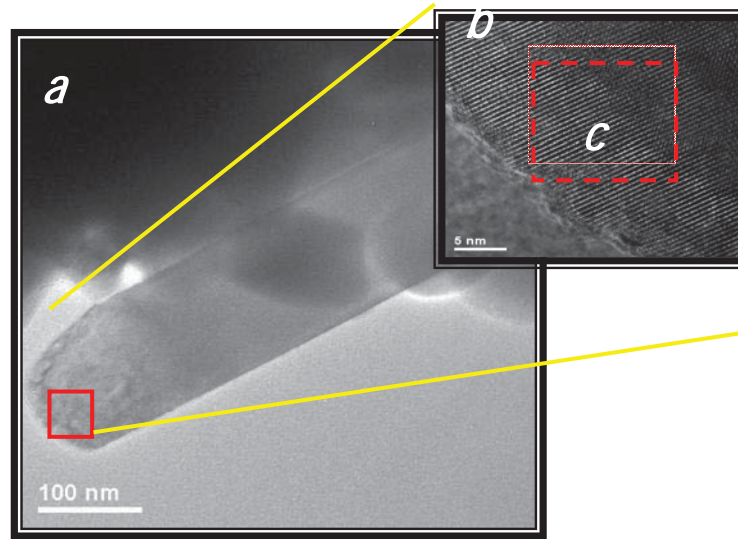


Figura 4.13- Micrografías de MET (a) Nanorrodillo en campo claro, (b) Imagen de alta resolución, (c) zona de análisis.

- II. Después con el software se obtuvo la Transformada Rápida de Fourier (FFT)

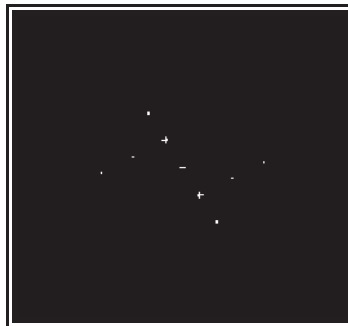


Figura 4.14- Transformada Rápida de Fourier de una imagen de alta resolución de nanorrodillos de AlN.

III. Finalmente de la Transformada Rápida de Fourier se obtuvo la FFT inversa de donde se midieron directamente las distancias interplanares en dos direcciones.

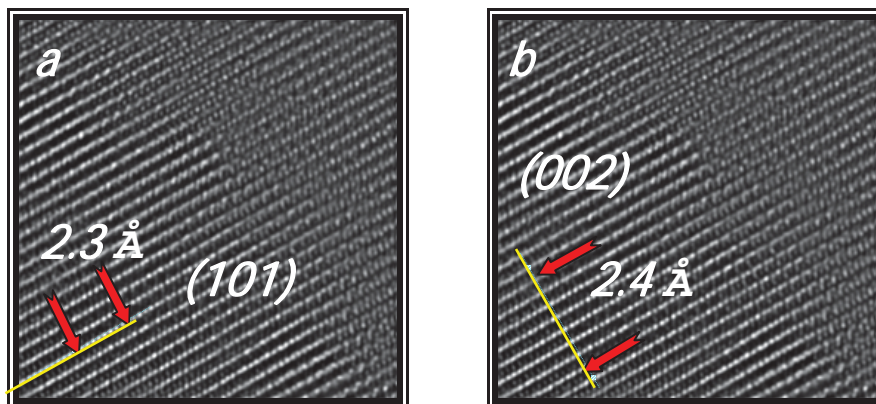


Figura 4.15- Imágenes de la FFT inversa (a) plano (101) y (b) plano (002).

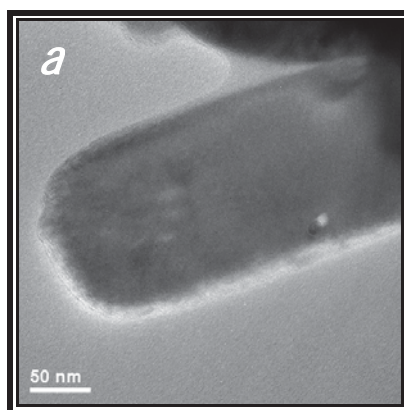
De esta forma se determinaron las distancias entre planos de las estructuras obtenidas. Los resultados obtenidos del software se resumen en la tabla 4.9 que a continuación se presenta, cabe mencionar que, las mediciones se realizaron a todas las imágenes obtenidas de alta resolución dando todas ellas un resultado similar.

Tabla 4.12- Resumen de los resultados del procesamiento digital.

Planos	Distancias experimentales(Å)	Distancias teóricas (Å)
101	2.3	2.3502
101	2.347	"
101	2.377	"
002	2.4	2.4740
002	2.442	"
002	2.448	"

Como se puede observar en la tabla anterior los resultados de las mediciones experimentales concuerdan con los resultados teóricos de los planos (101) y (002), lo que indica que las nanoestructuras obtenidas son del semiconductor Nitruro de Aluminio. También el plano perpendicular a los puntos más intensos es el de crecimiento por lo tanto en este caso es el plano (002) que es múltiplo del (001), plano de crecimiento obtenido también en las otras técnicas de síntesis de nanoestructuras de AlN [11].

En la imagen 4.16 podemos observar un Nanorrodillo de AlN (a) en campo claro, sus imágenes en alta resolución (b y c) y su FFT inversa (d), la cual nos revela detalles de la estructura, en donde las líneas de átomos más grandes son de Al, mientras que las líneas de átomos más pequeñas son de N, esto debido a que la imagen es obtenida por difracción y el nitrógeno es más ligero que el aluminio por esta razón esta es la estructura característica de los nitruros, también se observa un orden perfecto de crecimiento característico de las superredes.



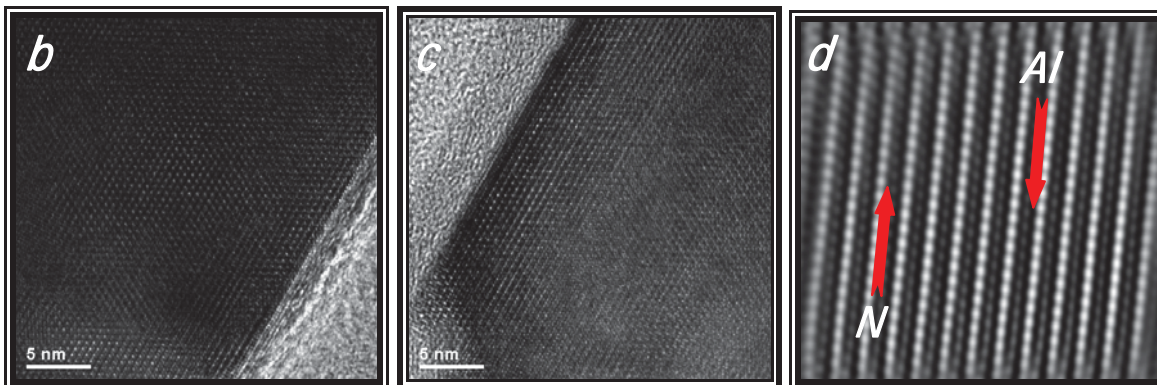
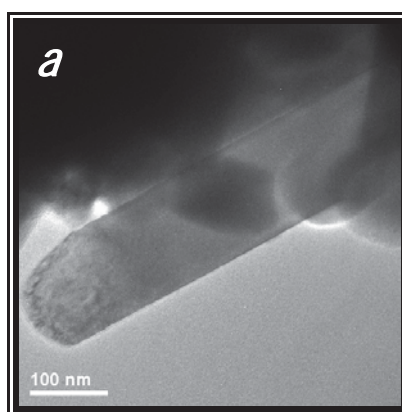


Figura 4.16- Micrografías de TEM, Nanorrodillo de AlN (a), Alta resolución del Nanorrodillo (b y c) y FFT inversa (d).

La figura 4.17 muestra imágenes de alta resolución (b, c y d) de un Nanorrodillos de AlN en campo claro (a), donde se puede observar el ordenado crecimiento de las estructuras, además de una estructura morfológicamente distinta en el borde de los nanorrodillos. Esta estructura se encuentra remarcada en los incisos b y c, en donde se aprecian distancias de extinción por interferencia de los electrones con la orilla del nanorrodillo evidenciando diferentes distancias interplanares con respecto al mismo.

Para poder estudiar esta diferencia se separo la imagen en 2 zonas (zona N y zona X), quedando claro que la zona N tiene la estructura del AlN.



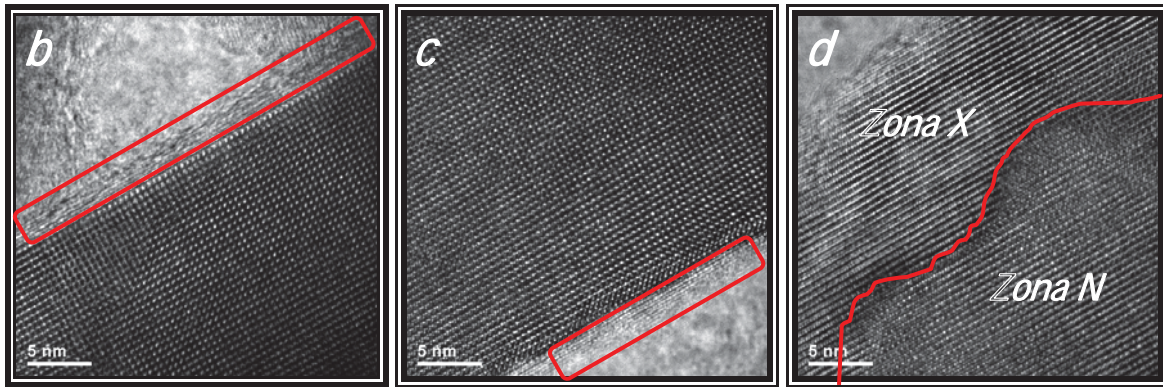


Figura 4.17- Micrografías de TEM, Nanorrodillo de AlN (a), Alta resolución del Nanorrodillo (b, c y d).

La figura 4.18 muestra a detalle la diferencia morfológica marcada en las imágenes anteriores, a la cual se le realizó un análisis de imagen, obteniendo la inversa de la FFT y el patrón de difracción de las 2 zonas, en las cuales se puede observar claramente que el patrón de difracción de la zona X presenta una ausencia de líneas de puntos con respecto a la zona N, por lo tanto concluimos que pueden ser estructuras diferentes o existe un desordenamiento en AlN.

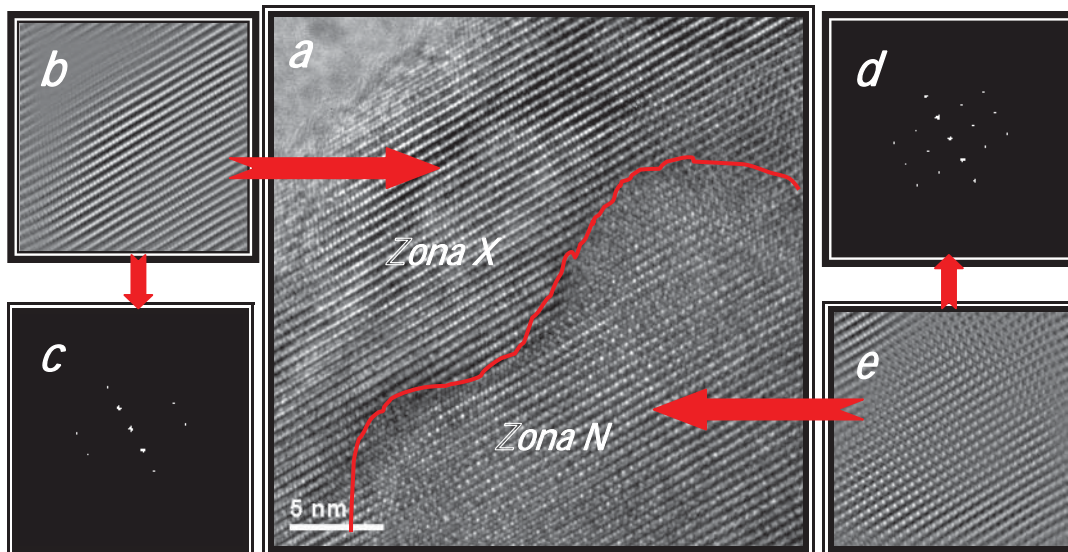
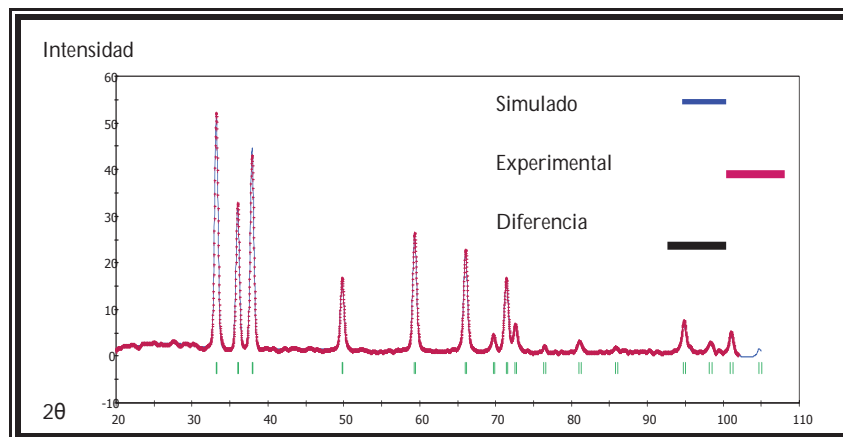


Figura 4.18- Alta resolución de un Nanorrodillo de AlN (a), FFT de la zona X (b), PDX de la zona X (c), FFT de la zona N (e) y PDX de la zona N (d).

Con el objetivo de determinar la identidad de la zona X se estudió la ocupación de los átomos de Al y N en la red mediante el refinamiento (tabla 4.10), de lo que se obtuvieron resultados inesperados debido a que la mayoría de vacancias se cree deberían ser del elemento Nitrógeno a causa de su carácter más fugaz (gas en condiciones ambientales), sin embargo, el factor de ocupación atómico calculado por DRX (figura 4.29), mostró que el aluminio es el elemento que en esta estructura presenta más vacancias, por lo tanto y debido a que el AlN forma una capa de oxido a bajas temperaturas para proteger al material de una mayor oxidación, se deduce que la capa observada que recubre al nanorodillo debe ser de Oxido de Aluminio que está rodeando a la nanoestructura de AlN. Esta capa naturalmente hace más resistente al material a los cambios externos de temperatura y atmosfera.

Tabla 4.13- Factor de Ocupación de los átomos en la red.

Nombre	Ocupación
Al	0.93996 0.01587
N	1.00000 0.01578



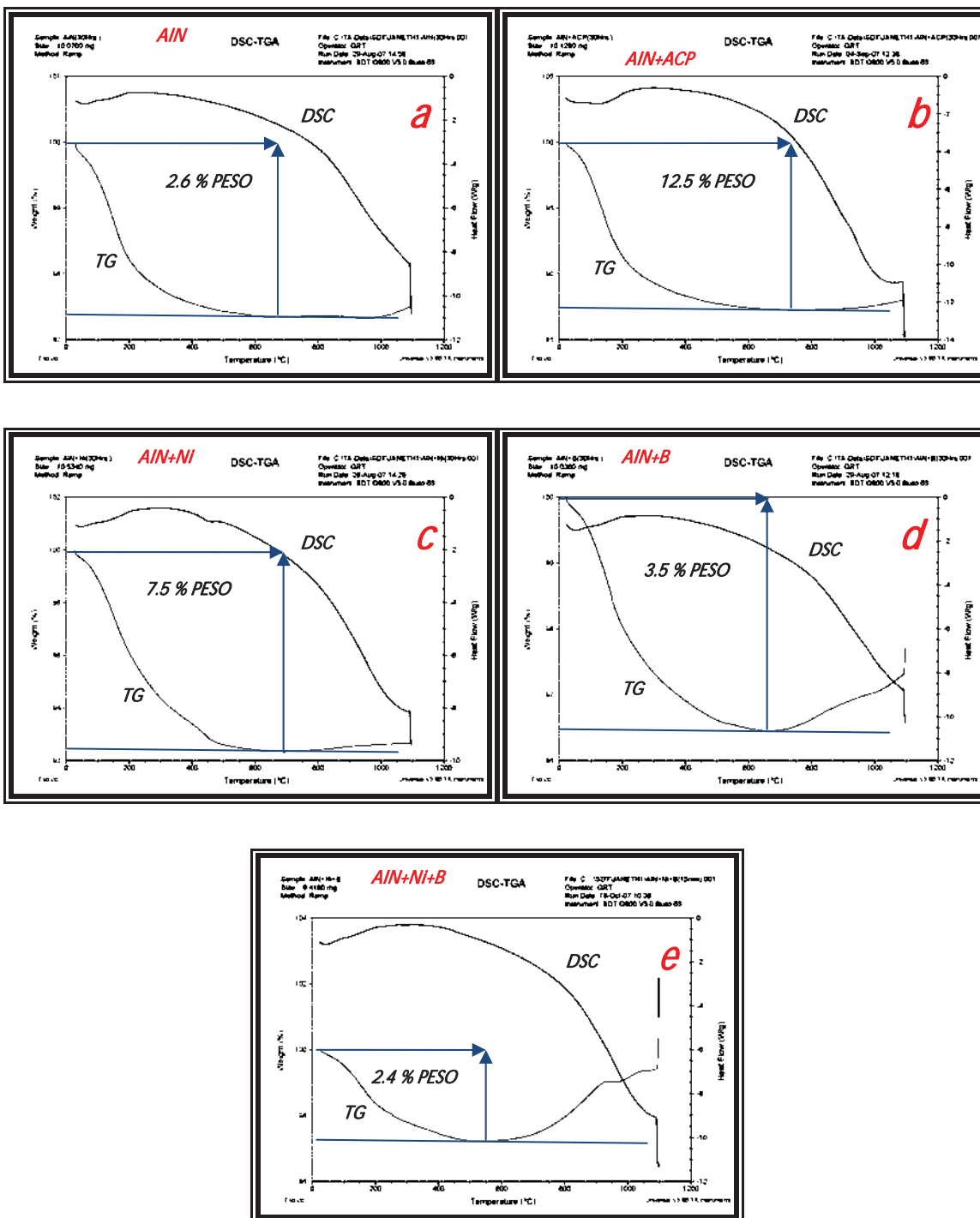
Gráfica 4.30- Patrón de difracción simulado de los polvos molidos por 30 horas sin ACP.

4.4- Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico

Con el objetivo de descartar una oxidación e investigar la estabilidad térmica de las muestras molidas se realizó un análisis DSC-TGA (figura 4.30). En donde podemos observar las curvas DSC (análisis térmico diferencial) las cuales a 1100°C, decaen debido posiblemente a alguna reacción a causa de la temperatura tan elevada.

Las curvas TG (análisis termogravimétrico) para todas las muestras, presentan una mínima pérdida de entre 2.4%-12.5% en peso en un rango de 50°-600°C.

Las muestras de AlN sin ACP (a), con Ni (c), con B (d) y con Ni+B (e) mostraron pérdidas mínimas en peso, 2.6%, 7.5%, 3.5% y 2.4% respectivamente esta pérdida es asociada con la pérdida de humedad de las muestras durante el inicio del calentamiento, mientras que la muestra de AlN con ACP (b) tuvo la mayor pérdida en peso 12.5%, esto debido a que posiblemente el carbón se quedo en la estructura hasta el tratamiento térmico, difundiendo así a causa de las elevadas temperaturas.



Gráficas 31.- Graficas DSC-TGA de las muestras (a) AIN, (b) AIN+ACP, (c) AIN+Ni, (d) AIN+B, (e) AIN+Ni+B, todas molidas por 30 horas.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES BIBLIOGRAGIA

5.1 Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización utilizadas para este trabajo de investigación se llego a las siguientes conclusiones.

- 1) Los nanorrodillos de AlN pueden ser producidos por la técnica Mecano-Térmica que es factible y puede ser utilizada para sintetizar diversos tipos de nanoestructuras al igual que por otras vías más sofisticadas.
- 2) El Nitruro de Aluminio no se descompone aun después de ser sometido a una molienda durante 30 horas.
- 3) El elemento adicionado Boro ayudo a una mayor reducción de tamaño de partícula.
- 4) Los elementos adicionados B y Ni no tienen ningún efecto en el crecimiento de las nanoestructuras.
- 5) La adición involuntaria de Fe, por parte del contenedor del T.T, es la causa del crecimiento de las nanoestructuras actuando como catalizador de crecimiento.

- 6) De las imágenes de alta resolución se obtuvieron las distancias entre planos, que corresponden a las distancias de AlN, lo que indica que las nanoestructuras obtenidas son de este semiconductor.
- 7) Los planos de AlN obtenidos corresponden a los reportados por otras técnicas siendo de los de mayor intensidad.
- 8) El plano perpendicular a los puntos más intensos es el de crecimiento por lo tanto en este caso es el plano 002 que es múltiplo del 001, plano de crecimiento obtenido en las otras técnicas de síntesis de nanoestructuras de AlN.
- 9) El factor de ocupación calculado evidencio la presencia de vacancias de Al lo que lleva a la conclusión de que los Nanorrodillos obtenidos tiene una capa protectora de Oxido de Aluminio.
- 10) Las condiciones más adecuadas del proceso Mecano-Térmico (M.M 30Hrs. Sin ACP y T.T 10 min. Bajo un flujo de N₂ en una contenedor de acero) para obtener nanoestructuras del semiconductor AlN, con morfologías de nanorrodillos.

5.2 Bibliografía

- [1] **Mechanical alloying and milling.**
C. Suryanarayana. Progress in Materials Science 46 (2001) 1 184.
- [2] **Dispersion strenghtened superalloys by mechanical alloying.**
J.S. Benjamin. Materials Science Forum. Vols. 88-90, 1-18 (1992).
- [3] **Formación del grano nanométrico en los productos de aleado mecánico.**
Guerrero Paz, Jaime. ESIQIE IPN. Pp. 2-6 (1999).
- [4] **Mecano Síntesis de la Aleación Cu-Fe.**

Justiniano Quispe M. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Facultad de Ciencias Físicas Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer, Pp. 50-59 (2003).
- [5] **Nanotecnología: la revolución industrial de siglo XXI.**
D. Christopher Meyer, D. José Ignacio Ríos, D. Brent Segal. Fundación de la Innovación Bankinter. 05 Pp. 1-139 (2006).
- [6] **Nanotecnología.**

Guillermo Foladori, Noela Invernizzi (2005).
- [7] **Las Nanopartículas: Pequeñas Estructuras Con Cran Potencial.**
Claudia E. Gutiérrez Wing. El ININ Contacto Nuclear, Pp.24-29 (2004).
- [8] **Base de Datos del FindIt (2004).**

- [9] **Enciclopedia Wikipedia.**
- [10] **“Cálculo de primeros principios de las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-V”.**
E. López, J. Arriaga, D. Olguín. *Superficies y Vacío* 17(1), 21-26, marzo (2004).
- [11] **Aligned AlN Nanorods with Multi tipped Surfaces Growth, Field-Emission, and Cathodoluminescence Properties.**
Jr Hau He, Rusen Yang, Lu Lun Chueh, Li Jen Chou, Lih Juann Chen, and Hong Lin Wang. *Advanced Materials*, 18-650-654(2006).
- [12] **Nitruración de polvos por molienda reactiva en presencia de ciertos compuestos de nitrógeno.**
Herrera Luque, Enrique Juan Cintas Físico, Jesús y Rodríguez Ortíz, José Antonio.
Artículo en Proceso de Patentación por la Oficina Española de Patentes y Marcas (2003).
- [13] http://www.goodfellow.com/csp/active/STATIC/S/Niquel_.HTML
- [14] http://www.goodfellow.com/csp/active/STATIC/S/Boro_.HTML
- [15] **Theoretical prediction on aluminum nitride nanotubes.**
Dongjun Yang, R.Q. Yang. *Chemical Physics Letters*, 371 (2003) 426-432.
- [16] **Field emission from quasi-aligned aluminum nitride nanotips.**
Shih-Chen Shi and Chia-Fu Chen, Surojit Chattopadhyay and Kuei-Hsien Chen, Li-Chyong Chen. *Applied Physics Letters* 87, 073109 (2005).

- [17] **Structural evolution of AlN nano-structures: Nanotips and nanorods.**
Shih-Chen Shi, Surojit Chattopadhyay, Chia-Fu Chen, Kuei-Hsien Chen, Li-Chyong Chen. Chemical Physics Letters 418 (2006) 152-157.
- [18] **Mathematical Modelling of Mechanical Alloying.**
John R. Harris, Thesis submitted to The University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy, Pp. 1-138 (2002).
- [19] http://www.goodfellow.com/csp/active/STATIC/S/Nitruro_de_Aluminio_.HTM
- [20] **Tesis de Maestría "Molienda Mecánica y tratamientos térmicos de los nitruros Nb y Al con los elementos B y Ni para la obtención de nanoestructuras".**
Ing. Jesús Chihuahue Alcantar. Universidad Michoacana San Nicolás de Hidalgo-IIM, Pp. 1-87 (2008).
- [21] **Confinamiento cuántico: La Física de Alambres Moleculares, Átomos Artificiales y Cavidades Nanoscópicas.**
Alejandro Fainstein y Karen Hallberg, Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica. Ciencia Hoy, Pp. 17-23 (2005).
- [22] **Tesis de Maestría "Síntesis y Estructura de Nanotubos de Bn+Hf Obtenidos por un Proceso Mecano-Térmico"**
Ing. Joel Ayala Sistos. Universidad Michoacana San Nicolás de Hidalgo- IIM, Pp. 1-125 (2006).