



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

TESIS PROFESIONAL

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE
NANOESTRUCTURAS DE GaN + (B y Fe) SINTETIZADAS
POR EL PROCESO MECANO-TÉRMICO**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

ING. JUANA FABIOLA AGUILAR PRADO

ASESOR DE TESIS:

**Dr. en Ciencias e Ingeniería de Materiales
GERARDO A. ROSAS TREJO**

MORELIA, MICHOACÁN

FEBRERO 2014

Dedicatorias.

Dedico especialmente este trabajo de investigación a mis padres; Gabriel Aguilar Ramírez y Consuelo Prado Camarena, que siempre me han alentado a seguir adelante con mis sueños y metas, aconsejándome y ayudándome para lograr alcanzarlos así como a no dejar los proyectos inconclusos. Gracias por sus palabras y todo su apoyo, sin ustedes no sería la persona que soy ahora. Gracias a Dios y a ustedes por la familia tan hermosa que me han brindado, no pudieron tocarme unos mejores padres.

A mis hermanas Gaby, Maggie, Dulce, Lupita y Lore que siempre han tenido tiempo para apoyarme y ayudarme de una u otra manera, las quiero mucho chiquillas. Gracias por estar conmigo en todo momento, no solo ahora en el posgrado, si no desde siempre, por ayudarme a crecer y resolver algunas de mis dudas, por los juegos y las llamadas de atención. Esta es una sola de las muchas etapas que nos falta por recorrer, juntas aunque estemos lejos.

A mis sobrinos porque aun sin entenderlo han hecho que los días sean más coloridos y llenos de vida, y que con inocencia han alentado mis ganas de mejorar como persona y de llenarme de conocimientos para poder transmitirlos a ellos.

A mi asesor, el Dr. Gerardo Rosas, por su tiempo, confianza y paciencia.

A mi novio David Cabrera quien me ha brindado su tiempo, consejos y apoyo incondicional para finalizar este trabajo. Por la atención, por la comprensión durante las tardes de espera, y por todo el cariño que me has dado desde el día que te conocí.

A mis amigos Ady, Karla, Valde, Juan Carlos, Nacho, a todos mis compañeros y amigos de generación y además a todos los compañeros del grupo de trabajo de nanotecnología. Por los momentos compartidos al estudiar pero también al divertirnos, pues sin ustedes la vida universitaria no habría sido tan agradable.

Agradecimientos.

Esta tesis es el resultado final de mucho tiempo de trabajo y estudio, tiempo durante el que estuve siempre acompañada física y moralmente por mi familia, amigos, compañeros y profesores. Sin ellos no habría sido posible cerrar este ciclo tan importante en mi vida. Gracias a todos porque sin esperar nada a cambio compartieron conmigo su conocimiento, su tiempo, su amistad y sus experiencias, que hicieron de esta etapa algo memorable

A mi familia, mis padres, mis hermanas, mi novio, tíos, primos, muchas gracias por todo.

A mi asesor, Dr. Gerardo Rosas, agradezco mucho la oportunidad de trabajar en su grupo de estudiantes, además de los conocimientos compartidos y sus palabras de aliento para continuar mi formación académica en este reconocido posgrado.

A mis amigos y amigas de siempre desde el ITM, a los amigos de ahora el posgrado, gracias por la ayuda, el apoyo y los ánimos para seguir adelante cuando la vimos más difícil, gracias por su amistad y por permitirme entrar en sus vidas, siempre los llevare en mi mente y corazón a todos y cada uno de ustedes.

Al grupo de trabajo de nanotecnología, acoger a los nuevos integrantes y por transmitir el conocimiento además de la experiencia que alguna vez alguien les brindo a ustedes.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas por las facilidades y recursos aportados para la realización del presente trabajo de investigación, y por la oportunidad de consumir en él los estudios de maestría, así como a sus profesores quienes siempre han brindado su conocimiento de manera incondicional.

A la UMSNH y al CONACyT por la beca otorgada para facilitar el buen fin de estos estudios, además del ITM por las bases en conocimiento para seguir adelante con ellos.

INDICE

	Página
I. Introducción.....	II
II. Objetivo general.....	IV
III. Objetivos específicos.....	IV
IV. Hipótesis.....	V
V. Justificación.....	V
CAPÍTULO I. Revisión bibliográfica.....	1
I.1. Nanotecnología.....	2
I.1.1. Clasificación de los nanomateriales.....	3
I.2. Nanoestructuras unidimensionales (1D) de nitruro de galio.....	6
I.2.1. Discusión del estado del arte.....	6
I.2.2. Propiedades y aplicaciones.....	17
I.3. Procesamiento por molienda mecánica.....	22
I.3.1. Definiciones.....	23
a) Sistemas dúctil – dúctil.....	23
b) Sistemas dúctil – frágil.....	24
c) Sistemas frágil – frágil.....	25
I.3.2. Parámetros de control.....	26
a) Tipo de molino.....	27
b) Diámetro de los medios de molienda.....	27
c) Relación peso bolas - peso de muestra.....	28
d) Tiempo de molienda.....	29
CAPÍTULO II. Desarrollo experimental.....	30
II. Desarrollo experimental.....	31
II.1 Preparación de los polvos a moler.....	32
II.2 Proceso de molienda.....	32

II.3 Recuperación de los polvos.....	34
II.4 Caracterización por Difracción de Rayos X (DRX).....	34
II.5 Análisis de patrones de DRX utilizando bases de datos y programas especializados.....	35
II.6 Tratamientos Térmicos a los polvos molidos.....	35
II.7 Selección de los polvos para caracterización.....	37
II.8 Preparación de las muestras para Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).....	37
II.9 Observación de las muestras por diferentes técnicas en el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET).....	38
II.10 Análisis y medición de las imágenes obtenidas en MET mediante programas especializados.....	39
CAPÍTULO III. Resultados y Discusión.....	40
III. Resultados.....	41
III.1. Resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX).....	41
III.1.1. Muestras de nitruro de galio (GaN) con adiciones de Fe.....	41
III.1.2. Muestras de nitruro de galio (GaN) con adiciones de Boro.....	45
III.2. Resultados obtenidos por MET.....	49
III.2.1. Polvos de GaN sometidos a atrición mecánica.....	49
III.2.2. Polvos de GaN + Fe sometidos a tratamientos de recocido.....	51
III.2.3. Polvos de GaN + B sometidos a tratamientos de recocido.....	71
CAPÍTULO IV. Conclusiones.....	82
IV. Conclusiones.....	83
Referencias.....	85

INDICE DE FIGURAS

Capítulo I	Página
Figura 1.1. Micrográficas de SEM de nano y microestructuras de GaN obtenidas por calcinación de pellets conteniendo una mezcla de GaOOH y AlOOH a 950° C bajo un flujo de amoniaco.....	8
Figura 1.2. Rodillos observados a bajas magnificaciones; a) y b) muestran la uniformidad en la morfología, en c) y d) se aprecia un rodillo individual con superficie bien facetada y un extremo piramidal.....	9
Figura 1.3. Micrografía obtenida en SEM de nanorodillos de GaN. a) Muestra nanorodillos sobresaliendo de una nanoflor de tipo cráter, b) corte transversal y c) vista superior.....	10
Figura 1.4. Imágenes de FE-SEM de nanoanillos con diámetros alrededor de 1.5 y 3 micras, el ancho es de aproximadamente 100nm y el espesor de 3 y 5 nm.....	10
Figura 1.5. Imágenes de SEM de a) nanocolumnas, b) nanopasteles, c) nanoflores y d) nanopaquetes, crecidos por vía no catalítica.....	11
Figura 1.6. Imágenes de SEM de nanocables de a) ZnO y b) GaN.....	12
Figura 1.7. Cristales de GaN formados a temperatura de (a) 600° y (b) 800°, ambos por tiempo de 150seg.....	13
Figura 1.8. Microfotografías de MEB de los productos de reacción obtenidos por molienda del polvo GaN recocido en un horno tubular: (a) nanocintas, (b) nanoláminas, (c) nanorodillos y (d) estructuras tipo hoja.....	14
Figura 1.9. Imágenes de FESEM de las películas de nanocables de GaN en (a) bajas amplificaciones y (b) altas amplificaciones. Muestras (1) y (2).....	15
Figura 1.10. Imágenes de FESEM de a) Bajo, c) medio, e) alto aumento de microesferas de GaN, imágenes de MET de b) bajo, d) medio, f) alto aumento de microesferas de GaN.....	16
Figura 1.11. Estructuras del GaN; a) Zinc blenda y b) Wurtzita.....	18
Figura 1.12. Transiciones de energía en la zona prohibida; a) directa, b) indirecta.....	19
Figura 1.13. Evolución microestructural durante la molienda de un sistema dúctil-frágil. Este es el típico comportamiento de una aleación ODS.....	24
Capítulo II	
Figura 2.1. Diagrama general de la metodología experimental.....	31
Figura 2.2. Difractómetro marca Siemens D5000.....	35
Figura 2.3. a) Mufla Thermolyne 1500, b) crisol de alúmina.....	36
Figura 2.4. a) Rejilla de Cu. b) Tina de ultrasonido.....	37

Figura 2.5. a) Microscopio Electrónico de Transmisión marca Phillips TECNAI F20 y b) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-76000F.....	39
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Capítulo III

Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X del GaN para la muestra materia prima utilizada.....	41
Figura 3.2. Patrones de difracción simulados de los planos importantes de la estructura hexagonal del GaN.....	42
Figura 3.3. Patrón de difracción de rayos X del GaN para la muestra molida por 5 hrs en un molino de alta energía con 20% de Fe, en donde se aprecia la estructura de GaN y un pico de Fe.....	43
Figura 3.4. Patrón de difracción de rayos X del GaN para muestra molida por 10 hrs en un molino de alta energía con 10% de Fe.....	44
Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X del GaN para muestra molida por 10 hrs en un molino de alta energía con 20% de Fe.....	45
Figura 3.6. Patrones de difracción de rayos X del GaN en a) muestra materia prima y b) muestra molida por 10 hrs en un molino de alta energía con 20 % de boro, en donde se aprecia la estructura de GaN y c) misma muestra identificando la estructura de Boro.....	47
Figura 3.7. a) Imagen de MET, muestra de GaN sin tratamiento térmico b) Análisis químico EDS.....	50
Figura 3.8. a) y b) imágenes de alta resolución obtenidas en MET, de la muestra de GaN sin tratamiento térmico.....	50
Figura 3.9. Espaciamientos interplanares del GaN correspondientes a los planos: a) (002), b) (100) y c) (101) de su estructura hexagonal.....	51
Figura 3.10. Imágenes de campo claro obtenidas en el MET para la muestra tratada a 1000 °C por 5 hrs de molienda y con una adición de 10% de Fe.....	52
Figura 3.11. Imágenes de campo claro obtenidas en el MET para la muestra tratada a 1100 °C por 5 hrs de molienda y con una adición de 10% de Fe.....	53
Figura 3.12. a) Nanoalambre, b) y c) Nanorodillos obtenidos en MET por técnica de campo claro.....	53
Figura 3.13. Análisis químico de nanorodillos.....	54
Figura 3.14. Imágenes obtenidas en alta resolución de los nanorodillos de GaN.....	55
Figura 3.15. Segmentos amplificados.....	55
Figura 3.16. Imágenes de campo claro obtenidas en el MET para la muestra tratada a 1000 °C por 10 hrs de molienda y con una adición de 10% de Fe.....	56
Figura 3.17. Nanocristales crecidos en forma de alambres y rodillos.....	57
Figura 3.18. Nanorodillos y nanoalambres en mayor abundancia.....	57

Figura 3.19. a), b) y c) Imágenes de alta resolución obtenidas en MET de diferentes secciones de un nanoalambre.....	58
Figura 3.20. Imágenes de campo claro obtenidas en el MET para la muestra tratada a 1100 °C por 10 hrs de molienda y con una adición de 20% de Fe.....	59
Figura 3.21. Muestra de un nanoalambre cuyo espesor es de 15 nm. a) Nanorodillo, b) amplificación del segmento señalado, c) la transformada rápida de Fourier (FFT).....	60
Figura 3.22. Imágenes de campo claro de los nanorodillos crecidos de GaN.....	61
Figura 3.23. Imágenes de alta resolución de las interfaces. a) En la parte central se nota la interfase, b) aumento de la interfase.....	61
Figura 3.24. Esquema que muestra la dirección preferencial que se observa en las partículas.....	62
Figura 3.25. Imagen de alta resolución de la interfase. a) Interface con falta de material b) amplificación del segmento señalado, c) FFT.....	62
Figura 3.26. Partícula policristalina con una morfología irregular.....	63
Figura 3.27. Nanorodillo con buena cristalinidad, sus planos son más paralelos. a) Imagen del nanorodillo, b) su FFT.....	64
Figura 3.28. Nanoestructura con buena cristalinidad.....	64
Figura 3.29. Nanoestructuras donde se aprecian los vacíos no periódicos. a) Nanoestructura no periódica, b) aumento de la misma.....	65
Figura 3.30. Imágenes de la última FFT. a) FFT, b) puntos con periodicidad, c) puntos con distancia interplanar distinta, d) suma de las dos donde se aprecia la confusión.....	65
Figura 3.31. Inversas de las FFT anteriores. (a, b, c, d) Imágenes de las nanoestructuras, respectivamente.....	66
Figura 3.32. Estructuras con diferente distancia interplanar que crecieron una sobre otra.....	67
Figura 3.33. Imágenes de distintas nanoestructuras sobrepuestas. a) Crecimiento de varios nanorodillos juntos, b) estructuras de dimensiones diferentes uno sobre el otro.....	67
Figura 3.34. Muestra de nanoestructuras con clara sobreposición, creciendo unas sobre otras en la misma orientación.....	67
Figura 3.35. Imágenes de campo claro donde se aprecian nanorodillos con una especie de rayado continuo no periódico.....	68
Figura 3.36. Nanoestructura que presenta un maclado coherente. a) Nanoestructura, b) FFT, c) trazos sobre la FFT que denotan una imagen especular.....	68
Figura 3.37. Nanoestructura que presenta un maclado incoherente. a) Nanoestructura, b) su FFT.....	69
Figura 3.38. Imagen de alta resolución donde se observan varias maclas. a) Nanoestructura, b) FFT.....	70

Figura 3.39. Imagen puntual de mayor resolución. a) Se observa la mayor resolución puntual del cuerpo, b) aumento, c) FFT y las distancias interplanares de los planos (100) y (002).....	71
Figura 3.40. Espectrograma del análisis químico, se aprecian los elementos Ga y Fe.....	71
Figura 3.41. Anillos de diversos tamaños algunos se encuentran en el rango nanométrico.....	72
Figura 3.42. Nanoanillos y partículas.....	73
Figura 3.43. Partícula y anillo relacionados.....	73
Figura 3.44. Anillos individuales, a) planos (002) de BN y b) nuevamente los planos de BN (002) misma tarjeta de DRX 00-018-0251.....	74
Figura 3.45. Estructura parcialmente doblada.....	75
Figura 3.46. Alta resolución en uno de los brazos.....	75
Figura 3.47. Nanorodillo observado, a) imagen a bajas ampliaciones, b) alta resolución del mismo rodillo direcciones (002) de la tarjeta DRX 000-050-0792.....	75
Figura 3.48. Imágenes de MET de conglomerados de poros, estos últimos cuyas dimensiones son diferentes, estando sus brazos con dimensiones nanométricas.....	76
Figura 3.49 Imágenes de MEB de partículas cuyas dimensiones son inferiores a 1 μ conformadas de múltiples poros, se aprecia que algunos poros presentan dimensiones nanométricas.....	77
Figura 3.50. Partículas esféricas presentes en el material, las cuales podrían influir en la forma de las partículas en forma de anillos.....	78
Figura 3.51. a) Microanálisis de EDS de las partículas esféricas, b) microanálisis de EDS de las partículas altamente porosas.....	78
Figura 3.52. Análisis químico de barrido lineal indicado en la partícula de la izquierda, a la derecha se observan las cuentas obtenidas de rayos X tipo Ga-L y Ga-K, las cuales indican la irrefutable composición de las partículas compactas esféricas.....	79
Figura 3.53. Imágenes de MET, mostrando diferentes tamaños de partículas esféricas compactas de Ga que demuestran el fenómeno de descomposición del mismo a) imagen de campo claro, b) imagen de campo oscuro y c) imagen morfológica de MEB.....	80
Figura 3.54. Amplificaciones: 5, 20 y 50nm de la cubierta de BN en las partículas redondas.....	80
Figura 3.55. Imágenes de HRTEM de nanopartículas con estructura de cebolla o anillos concéntricos.....	81

INDICE DE TABLAS

Capítulo I	Página
Tabla 1.1. Clasificación general de los nanomateriales.....	4
Tabla 1.2. Propiedades de la Zona Prohibida en Semiconductores.....	18
Tabla 1.3. Propiedades ajustables de los nanomateriales.....	20
Tabla 1.4. Aplicaciones existentes y a corto plazo de materiales nanométricos.....	21
Capítulo II	
Tabla 2.1. Relación de experimentos.....	32
Tabla 2.2. Pesos cargados en vial.....	33
Tabla 2.3. Tiempos de molienda.....	34
Tabla 2.4. Tratamientos realizados hasta el momento.....	36
Capítulo III	
Tabla 3.1. Posiciones atómicas de GaN.....	41
Tabla 3.2. Variación en los parámetros de red.....	48

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se explora la síntesis de nanoestructuras unidimensionales (1D), tales como nanoalambres, nanorodillos, nanoanillos, etc. de nitruro de galio con adiciones de B y Fe por técnicas económicas, particularmente por el proceso mecano-térmico. Se observa la influencia en la formación de las nanoestructuras y sus propiedades estructurales en función de la cantidad de B o Fe adicionado al GaN, así como la variación del tiempo de molienda, además de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico. La caracterización del material fue realizada mediante Difractometría de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Transmisión (TEM). Los resultados obtenidos durante la molienda por bolas de las composiciones de GaN + (B y Fe) muestran una nanoestructura de pequeños dominios de difracción altamente deformados correspondientes a la matriz de estos polvos. En adición a las nanoestructuras 1D que se pretendían obtener después del tratamiento térmico, para este caso nanoalambres y nanorodillos, se observaron partículas presumiblemente de BN con una estructura altamente porosa cuya estructura interna presenta varios anillos en coexistencia con esferas de Ga amorfas con diámetros se observan muy variados.

ABSTRACT

In this research synthesis one- dimensional nanostructures (1D), such as nanowires , nanorodillos , nanorings , gallium nitride with additions of B and Fe for economic techniques, particularly by mechano-thermal process is explored. The influence on the formation of nanostructures and structural properties based on the amount of B or Fe added to GaN , and the milling time variation is observed in addition to the temperature and time of heat treatment. The material characterization was performed by X-ray diffractometry (XRD) , scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM). The results obtained during the ball milling of the compositions of GaN + (B and Fe) exhibit a small domain nanostructure diffraction matrix corresponding to these powders highly deformed . In addition to the intended 1D nanostructures obtained after heat treatment , to the nanowires and nanorodillos case presumably BN particles were observed with a highly porous structure whose internal structure has several rings coexisting with amorphous Ga spheres with diameters observed varied.

*Introducción, Objetivos,
Justificación e Hipótesis.*

I. Introducción.

El desarrollo de los materiales avanzados ha tomado mucho auge en los últimos años, debido a que cada día se requieren nuevos materiales para novedosas aplicaciones. Debemos tomar en consideración que el avance tecnológico en el campo de la electrónica, medicina, ciencia de los materiales y otras más, se encuentra basado hoy en día en el desarrollo de los llamados nanomateriales, es decir, la exigencia de producir materiales a escalas nanométricas, así como la evaluación y el análisis de sus propiedades. De esta manera, la investigación que es llamada “Nanotecnología”, construye y utiliza materiales funcionales (nanoestructuras) con al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica (“1D” una dimensión).

Los nanomateriales podrían hacer posible multiplicar por mil el rendimiento actual de los circuitos electrónicos, la velocidad en procesadores de equipos de computo, la capacidad de almacenamiento de información, la capacidad de detección de partículas y contaminantes, dividiendo entre mil el consumo de energía. Todo esto dará lugar a un avance revolucionario en la industria electrónica y de la información, en el ahorro energético, y en general en las aplicaciones industriales y medioambientales. Debe entenderse aquí que, este desarrollo de la nanotecnología está intrínsecamente ligado al desarrollo de los nanomateriales, es decir, todo este avance depende completamente de la síntesis masiva, evaluación de las propiedades y la caracterización de los materiales a niveles nanométricos. La escala nanométrica permite, por primera vez dentro de la física de materiales, el avance paralelo de la síntesis de materiales y la teoría de modelación, ambos trabajando sobre el mismo sistema real y no sobre idealizaciones o simplificaciones, un campo interdisciplinario en el que se mezclan conceptos tanto de química como de física atómica, molecular y del estado sólido con un objetivo común: el diseño de nuevos materiales a escala nanométrica con propiedades específicas requeridas [1].

En los últimos años se ha despertado un gran interés por los materiales y compuestos covalentes basados en nitruro. El origen de este interés se encuentra en la formación de nuevas fases cristalinas así como nuevos estados de estructura de la materia, como son los nanotubos y nanoalambres, cuyas propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas son muy interesantes desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas [2]. Tal es el caso de

los nitruros de B (BN) y Ga (GaN), los cuales tienen una amplia gama de aplicaciones en la nanotecnología.

El nitruro de galio es semiconductor con la banda de energía prohibida amplia (6.2 eV), se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad y su también alta conductividad térmica. Esa conductividad térmica puede alcanzar algunas veces la de la alúmina, y tiene la particularidad de ser químicamente estable. Su coeficiente de expansión térmica es similar al del silicio, factor fundamental para evitar rupturas al emplearse en circuitos integrados sin encapsular, también posee excelentes características mecánicas y eléctricas [3].

Hoy en día el conocer los mecanismos de formación de este tipo de nanoestructuras, por ejemplo, la exploración de la producción de nanotubos, nanoalambres, nanorodillos etc. de nitruros (GaN y BN) por técnicas económicas, particularmente la técnica combinada de molienda mecánica y tratamiento térmico, es de gran interés debido a que este proceso es ampliamente factible desde el punto de vista técnico y económico, con respecto a las técnicas actuales de fabricación. Además esta técnica podría utilizarse para la producción masiva de dichos materiales.

Este proyecto de tesis se enfoca a utilizar en una primera etapa, la molienda mecánica de GaN + (B, Fe) aprovechando, que este proceso reduce el tamaño de cristal hasta el orden nanométrico y una segunda etapa, consistente en un tratamiento térmico de recocido a los polvos resultantes, para el crecimiento de materiales nanoestructurados 1D, adecuados para la explotación de sus propiedades y sus múltiples aplicaciones en los diferentes campos de la nanociencia.

Se expone, que este trabajo responde a la necesidad de encontrar nuevas técnicas de síntesis más adecuadas para la producción masiva de estos nitruros en forma nanoestructurada, para sus posibles aplicaciones tanto en la micro como en la nanoelectrónica y otras ciencias más. El costo de fabricación de estas estructuras en tipos de síntesis actuales resulta muy elevado, aún más a nivel nanoestructurado debido a los requerimientos técnicos y energéticos, por lo cual, es factible realizar una investigación que se encuentre relacionada con una técnica alternativa como lo es la molienda mecánica, la cual es más económica y viable técnicamente para la producción masiva de estos materiales.

Explorar además la posibilidad de conocer la influencia del B y Fe, en la formación de nanoestructuras 1D, así como la variación de las diferentes variables de proceso; tiempo de

molienda, temperatura y tiempo de tratamiento. Se evaluará también la influencia de la contaminación, cuando se emplean dos tipos de contenedor (acero endurecido y SiN) en la molienda de los polvos. Para estos propósitos será utilizada la técnica de molienda de bolas de alta energía provista a través del uso de un molino vibratorio de laboratorio. La caracterización estructural y química del material se efectuará mediante Difractometría de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET).

II. Objetivo General.

El objetivo de este trabajo es evaluar el uso del proceso mecano-térmico para la síntesis de nanoestructuras de GaN con adiciones de B y Fe, y con base en el estudio de la nanoestructura producida, establecer las condiciones y mecanismos de su crecimiento. Esto para contribuir con la nanotecnología, en lo que respecta a la producción de materiales en forma de nanoestructuras 1D.

III. Objetivos Específicos.

El proceso mecano-térmico consiste en dos pasos, el primero es la adecuada molienda del material, para proveer una especie de nucleación de la estructura, (una gran reducción en el tamaño de cristal obtenido), en segundo lugar, el proceso adecuado de crecimiento de la estructura después de elegir la temperatura y el tiempo de un tratamiento térmico.

- Realizar la caracterización química y estructural de los polvos post-molienda mediante DRX, esto con el fin de conocer los aspectos microestructurales tales como, estabilidad de la estructura, parámetros de celda, posible solubilidad de los elementos menores (B, Fe), tamaño de cristal y contaminación de la fase.
- Efectuar el tratamiento térmico en un horno eléctrico bajo atmosfera controlada de los polvos post-molienda bajo diferentes condiciones tales como, tiempo de molienda, adición de cada elemento, control de la atmósfera, temperatura y tiempo de tratamiento térmico, con el fin de aproximar o determinar las condiciones óptimas para la obtención de nanoestructuras.

- Determinar el tipo de nanoestructuras obtenidas con las condiciones planteadas, lo anterior evaluando mediante MET (microscopia electrónica de transmisión) la producción de nanoestructuras base GaN + (B y Fe) después del tratamiento térmico.

IV. Hipótesis.

- A través del control de parámetros variables como tiempo de molienda y temperatura de tratamiento térmico se lograra la optimización del tamaño y morfología de las nanoestructuras obtenidas.
- El agregado menor de Fe actuará como un catalizador de nanoestructuras unidimensionales (1D), así como el agregado de B, difundirá en la estructura del GaN para sembrar una estructura tubular e incidir en el crecimiento del GaN con esta morfología.

V. Justificación.

Considerando al proceso de mecano-síntesis como uno en el que se producen materiales avanzados, se considera que este es muy factible, técnica y económicamente para la producción de diversos tipos de nanoestructuras (nanoalambres, nanorodillos, etc.). Debe mencionarse aquí, que esto es en comparación con las actuales técnicas de producción de materiales avanzados. Además, de ser esta una técnica de producción a gran escala, la versatilidad o facilidad para producir materiales avanzados permite el estudio de los mismos con lujo de detalle.

Esta técnica tiene ventajas como: uso de polvo elemental, bajas temperaturas, presiones de la atmósfera de control y la obtención de una gran gama de materiales nanoestructurados como nanocristales, nanopartículas, etc. También es posible producir cambios estructurales y reacciones químicas la temperatura ambiente abarcando una mezcla compleja de fractura, alta velocidad de deformación plástica, molido, mezclado íntimo, choque térmico, etc.,

debido a que los cambios estructurales y reacciones químicas son inducidos por energía mecánica más bien que por energía térmica.

Han sido ya reportados crecimientos de nanotubos, nanorodillos y nanoalambres, a partir de diversos tratamientos térmicos en muestras de polvos policristalinos molidos mecánicamente [1,2,4], como parte del uso de las teorías de nucleación y crecimiento, en donde pequeñas agrupaciones llamadas núcleos crecen en forma direccionada siguiendo los planos axiales de una estructura hexagonal, como es el caso del GaN.

Por otro lado, la adición de los elementos menores en cantidad (B, Fe) va enfocada, en primer lugar, a lograr una mínima solubilidad del B en la estructura del GaN durante la molienda mecánica. Se conoce que el B en forma de nitruro crece en forma de nanotubos. La presencia del B disuelto en la estructura de GaN durante el tratamiento térmico, lleva la finalidad de sembrar una estructura tubular (BN), que pueda dar origen al crecimiento de nanotubos de GaN. Una ventaja a favor de este trabajo, se constituye en que la estructura del BN, es isoestructural con la del GaN. En segundo lugar se encuentra bien documentado [5] que el Fe es el principal catalizador de las nanoestructuras 1D, por lo tanto, la presencia de este elemento durante la molienda y tratamiento térmico queda bien justificada.

CAPÍTULO I
Revisión Bibliográfica.

I.1. Nanotecnología.

La nanotecnología, literalmente, es toda la tecnología llevada a cabo en una escala nanométrica que tiene aplicaciones en el mundo real. Esta abarca la producción y aplicación de la física, química y sistemas biológicos a escalas que van desde los átomos o moléculas individuales de dimensiones submicrónicas, así como a la integración de las nanoestructuras resultantes en sistemas más grandes. La principal característica de la escala nanométrica es una construcción a partir de sus componentes elementales. Esta escala abarca entre 1 y 100 nm en al menos una dimensión. A pesar del hecho de que no hay consenso sobre el tamaño mínimo o máximo de un nanomaterial, algunos autores restringen su tamaño a dicha escala, una definición lógica situaría la nanoescala entre la microescala (1 micrómetro) y la escala atómica/molecular (alrededor de 0.2 nanómetros) [6].

La nanotecnología exige la capacidad de controlar las características de los materiales a escala nanométrica, y una variedad de técnicas se han desarrollado recientemente que pueden dar a la humanidad esta capacidad. Muchas de las distinciones clásicas entre la mecánica, los materiales y la física desaparecen en esta escala y emerge un nuevo tipo de pensamiento que es comúnmente llamado nanociencia. El rápido desarrollo de la nanociencia es el resultado de una reciente capacidad de observar y controlar la estructura a escalas de longitud pequeñas [7].

Se está considerando, una forma de distinguir entre la nanotecnología y la nanociencia de acuerdo a lo que podemos controlar y lo que podemos entender. La mayor parte de lo relacionado con los seres humanos tiene una estructura a escala nanométrica, es decir, la mayoría de nuestros materiales no son una subestructura. El entendimiento de lo que la estructura a nanoescala hace en términos de comportamiento o fenómeno, es el núcleo de la nanociencia. El control de estructura a nanoescala con el fin de lograr un fin deseado es la esencia de la nanotecnología.

La nanotecnología no puede tener éxito sin la nanociencia y el crecimiento más eficiente de la nanotecnología (crecimiento con el riesgo más pequeño) se produce cuando la nanociencia necesaria, ya está disponible. La ciencia que permite en gran parte la nanotecnología, hoy en día, es la ciencia de los nanomateriales, de hecho en el sentido más amplio, la nanotecnología no sería posible sin los nanomateriales [7]. Para conocer el

tamaño de los materiales e identificar si estas entidades se encuentran en el rango adecuado para ser llamados nanomateriales, deben encontrarse entre 1-100 nm. Con el fin de dar una idea de este rango de tamaño podemos mencionar algunas dimensiones: $0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA} = 10^{-9} \text{ m}$ y $1 \text{ \mu m} (1 \text{ micrómetro}) = 10^{-4} \text{ cm} = 1000 \text{ nm}$. Poniendo estas dimensiones en contexto tenemos que el diámetro de un ion de oxígeno es de alrededor de 1.4 \AA . Así que siete iones de oxígeno alineados hacen 10 \AA o 1 nm , que es el margen más pequeño del rango nanométrico [8].

Las propiedades de los materiales a nanoescala se diferencian de los de mayor tamaño pues los efectos de tamaño cuántico entran en juego debido a las extremadamente grandes áreas de superficie por unidad de volumen en dicha escala.

La nanotecnología actualmente está clasificada en tres tipos. El uso industrial de las nanopartículas en las pinturas de automóviles y cosméticos ejemplifica el crecimiento de la nanotecnología. La reducción del tamaño de las partículas y otros objetos se viene produciendo sin descanso desde hace varias décadas, los sensores a nanoescala que explotan las propiedades fluorescentes de nanopartículas llamadas puntos cuánticos (que son de 2 a 10 nm de diámetro), y las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono (que son de 1 a 100 nm de diámetro) representan la nanotecnología evolutiva, sin embargo, el desarrollo de estos sensores se encuentra todavía en la etapa embrionaria, además de la nanotecnología radical ejemplificada por la procreación de nanorobots [9]. Existe un margen más amplio de aplicaciones en diferentes campos tales como: electrónico en términos de películas delgadas, en cerámica eléctrica, biocerámicos, biotecnología, instrumentación médica, etc.

I.1.1 Clasificación de los Nanomateriales.

La clasificación de los materiales y sistemas nanoestructurados depende esencialmente del número de dimensiones que se encuentran dentro del intervalo de nanómetros. Las llamadas nanoestructuras son entidades que presentan en una o varias de sus dimensiones, ya sea 1, 2 o 3, el orden nanométrico [10]. Todos los materiales convencionales, como los metales, semiconductores, vidrio, cerámica, o polímeros pueden, en principio, obtenerse con una dimensión nanométrica. El rango de los nanomateriales va de partículas inorgánicas, orgánicas, cristalinas o amorfas, que pueden encontrarse como partículas

individuales, agregados, polvo o dispersado en una matriz, suspensiones y emulsiones, nanocapas y películas, hasta los fullerenos, pertenecen al campo de los nanomateriales. En general, hay diferentes enfoques para una clasificación de los nanomateriales. La tabla 1.1 muestra las principales clases de estructuras a nivel nanoescala y pueden resumirse de la siguiente manera [11].

Tabla 1.1. Clasificación general de los nanomateriales.

Clasificación	
0 Dimensional	Fulerenos, Nanopartículas, Nanoporos, Puntos cuánticos
1 Dimensional	Nanorodillos, Nanoalambres, Nanotubos
2 Dimensional	Nanoláminas, Películas delgadas
3 Dimensional	Materiales nanoestructurados

Los nanomateriales uno dimensionales (1D) son aquellos que conservan en una de sus dimensiones el rango nanométrico como las estructuras lineales tales como nanocables, nanorodillos o nanotubos, que pueden ser generados de diferentes composiciones como de metales, semiconductores, carbono y combinaciones obtenidos por varias técnicas de síntesis. Por ejemplo, han sido sintetizados nanoalambres de nitruro de boro utilizando la técnica de deposición química de vapor (CVD) empleando como sustrato y catalizador finas laminas de acero. En este proceso, se calentaron polvos de boro y oxido de zinc bajo una mezcla de gases (N_2 , H_2), obteniendo exitosamente grandes cantidades de nanoalambres de BN que fueron caracterizados posteriormente [12]. Debido a su densidad única de estado electrónico, los nanoalambres con diámetros pequeños se espera que exhiban propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas significativamente diferentes a sus contrapartes micrométricas.

Como una de las más prometedoras nanoestructuras lineales, puede mencionarse a los nanotubos de carbono, que se obtienen en una variedad de modificaciones. Se espera encontrar un amplio campo de sus posibles aplicaciones en nanoelectrónica como;

almacenamiento de datos, fuente fría de electrones para tablero de pantallas planas, amplificadores de microondas y también como rellenos de nanocompuestos para materiales con propiedades especiales. Actualmente los nanotubos de carbono son producidos por métodos de CVD en escalas de varias toneladas por año y cantidades en gramos ya están disponibles en el mercado [11].

Se han sintetizados otros tipos de nanoestructuras uno-dimensionales con éxito, una de ellas es el caso de los nanoanillos de AlN que se preparan por la evaporación de una aleación de aluminio en una atmósfera de nitrógeno y amoníaco a alta temperatura [13]. Otra morfología de nanoestructuras son las nanoesponjas, Daniel Hashim y Co. obtuvieron esponjas adicionando boro a una estructura de nanotubos de carbono, la adición genera el crecimiento de los tubos en forma de codos y curvas que ayudan a producir enlaces covalentes, pues el boro permite activar las interconexiones del material lo que permite la generación de una estructura sólida pero sumamente porosa [14]. Otra forma de material nanométrico uno-dimensional que ha sido explorada muy poco, son las nanocintas. Se ha informado de la síntesis de nanocintas de GaN, a partir de la reacción de Ga y NH_3 usando partículas de plata como catalizador y la sublimación de polvos de GaN obtenidos por molienda de bolas con la presencia de flujos de NH_3 . Sin embargo, la estructura de nanocinta de GaN no se presentó mucho. Recientemente, el equipo de Seung Yong informó de la estructura única de nanocintas de GaN sintetizadas usando una reacción catalítica de Ga, GaN y B_2O_3 en presencia de NH_3 , utilizado para producir mayor cantidad de nanocintas de GaN de manera homogénea depositado en sustratos de silicio [15].

Desde el punto de vista de las aplicaciones, ciertos nanomateriales 1D tienen la ventaja que algunos de los parámetros de los materiales que son críticos para ciertas propiedades pueden ser independientemente controlados, pero no en su complemento a granel, por ejemplo su conductividad térmica. También algunas propiedades no lineales pueden ser mejoradas en la nanoescala, mediante la explotación de aspectos singulares de los estados de densidad electrónica en una dimensión, por ejemplo, los nanoalambres que han demostrado que proporcionan un marco prometedor para la aplicación “bottom-up” (de abajo a arriba) en el diseño de nanoestructuras y sus potenciales aplicaciones en nanotecnología [11].

I.2. Nanoestructuras unidimensionales (1D) de Nitruro de Galio.

El nitruro de galio de estructura tipo wurtzita, es un semiconductor de banda amplia con una enorme gama de posibles aplicaciones [16]. Tiene una banda prohibida directa de 3.4 eV a temperatura ambiente, que lo hace adecuado para dispositivos emisores de luz azul, incluyendo diodos emisores de láser [16-18]. Se ha centrado mucha atención en el estudio de materiales unidimensionales, de nitruro de galio (GaN) debido a su potencial uso y para corroborar o comprender los conceptos fundamentales sobre el efecto de la dimensionalidad y el tamaño, en las propiedades ópticas y eléctricas y su aplicación en la industria de los semiconductores [16,19-24].

I.2.1. Revisión y discusión del estado del arte.

El GaN es uno de los materiales más prometedores para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que operan en el azul y regiones cercanas al ultravioleta (UV), por ejemplo diodos emisores de luz (LED) y diodos láser (LD). En los últimos años, la síntesis de materiales de tamaño nanométrico ha ganado considerable atención debido a sus posibles aplicaciones tanto en la investigación mesoscópica como en el desarrollo de nanodispositivos [25].

El GaN en dimensiones nanométricas, en particular, como nanocables, es un buen candidato para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de tamaño nanométrico [25,26]. Hasta el momento, la fabricación de nanocables de GaN se ha logrado por varias técnicas. Han y Co. emplearon reacciones con nanotubos de carbono para la fabricación de nanocables GaN, observando emisión de luz en el azul [25]. Cheng y Co. ensamblaron nanocables altamente ordenados de GaN con membranas de aluminio anodizado [27]. Duang y Co. basados en el mecanismo de crecimiento vapor-líquido-sólido (VLS) han desarrollado un nuevo método para la fabricación de nanocables de GaN por ablación láser usando un blanco de metal que contiene nanopartículas que se utilizan como catalizadores [28], además, también se han aplicado métodos como sublimación [29], reacción directa del metal galio con amoníaco [30,31] y deposición química de vapor usando un filamento caliente (ECV) [32]. Tales métodos, dependen tanto de la ayuda de un templete o de un catalizador en el proceso de síntesis, lo que introduce contaminantes indeseados. Otros

métodos de síntesis han empleado nitruración de películas de Ga_2O_3 depositadas mediante electroforésis sin patrones geométricos y sin la participación de un catalizador [33].

Durante la última década, otras nanoestructuras sólidas de una dimensión (1D) como nanorodillos y nanocintas [17,18] han atraído el interés debido a su importancia tanto en la investigación científica, como para sus aplicaciones tecnológicas. Métodos en fase vapor, incluyendo vapor-líquido-sólido (VLS) [19] y vapor-sólido (VS), han demostrado ser poderosas técnicas para procesar casi cualquier material sólido en forma de nanoestructuras 1D. En un proceso VLS, el crecimiento anisotrópico 1D de los materiales, el cual refiere un crecimiento preferencial en una de sus direcciones o una mayor velocidad del mismo, se controla adecuadamente usando un catalizador, también sus morfologías pueden definirse bien de acuerdo al catalizador. En un proceso VS, que funciona sin ayuda de un catalizador, las morfologías de los productos se ven seriamente dependientes de los factores dinámicos de crecimiento, como de la presión de vapor, la temperatura, etc. Una pequeña variación de las condiciones de crecimiento puede resultar en grandes cambios de morfología de los productos finales. Así, muchas nuevas nanoestructuras 1D y cuasi-1D, como nanopuentes, nanouñas, los nanocables cónicos [22], nanotetrapods, nanomolinos de viento, y nanopeines, han sido obtenidas por este método. Por otro lado, las intrínsecas e inherentes propiedades estructurales de los materiales parecen ser otro factor importante para las formaciones de las nanoestructuras 1D. Un ejemplo típico es, la estructura de la wurtzita en ZnO, un compuesto polar, que tiene hasta ahora una gran diversidad de nanoestructuras descubiertas. Recientemente, Wang y Co. presentaron un trabajo en ZnO en forma de nanoestructuras de anillos, mostrando que la característica cristalográfica nativa juega un papel clave durante el crecimiento de estas interesantes nanoestructuras [19]. Otros casos más de nanoestructuras relacionadas con nanocintas de ZnO incluyendo nanoresortes [34], nanoanillos, nanoespirales y nanoarcos han sido sintetizados por este proceso VS y un mecanismo de polarización espontáneo. Tal mecanismo fue también aplicado a la formación de nanoalambres y anillos de AlN.

Cuando moléculas individuales o agregados de partículas se encuentran en estructuras ordenadas, las simetrías de las superestructuras resultantes son a menudo determinadas por la forma de la sub-unidad, tales como esferas, barras y discos. Un anillo es una superestructura que no se prevé que se forme a partir de cualquiera de estas tres formas

simples. Sin embargo, bajo ciertas condiciones específicas la estructura dominante formada por todas estas formas de sub-unidad es un anillo [16,35]. Los experimentos que forman anillos se han llevado a cabo en una diversidad de materiales. Smalley y Co. [36] y Martel y Co. [34] informaron que han observado nanotubos de carbono en forma de anillos. Intentando hacer crecer una estructura unidimensional de GaN [4], utilizando un proceso de sublimación sobre un sustrato de vidrio de cuarzo pulido, fueron formadas nanocintas en forma de anillos de GaN. Por lo general, las metodologías de los científicos para explorar las estructuras de los semiconductores son aquellas que miden sus propiedades de fotoluminiscencia además, de la cinética de la foto-excitación.

Recientemente, han sido fabricadas algunas estructuras nanométricas de GaN por diversos investigadores con la finalidad de desarrollar una ruta reproducible de obtención. Woo-Sik Jung y Co. [37] han sintetizado nanoalambres de GaN con un diámetro promedio de 50 nm mediante la calcinación en un reactor hecho de alúmina que contenía Ga_2O_3 a temperaturas por arriba de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo un flujo de amoníaco. Ellos sugirieron que los nanoalambres (figura 1.1 a)) crecen por el mecanismo de vapor-sólido (VS) en el reactor y encontraron que el crecimiento del material depende de la temperatura de reacción.

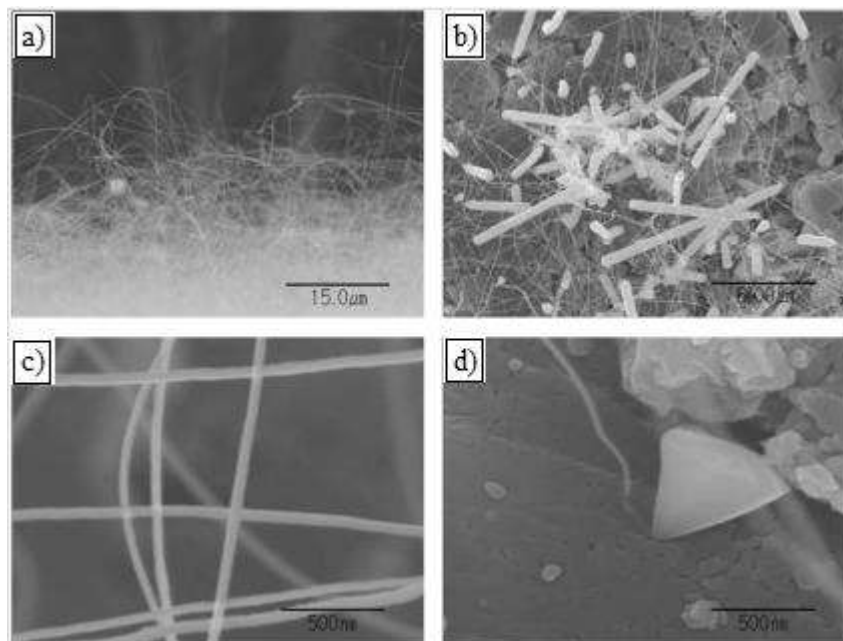


Figura 1.1. Micrografías de SEM de nano y microestructuras de GaN obtenidas por calcinación de pellets conteniendo una mezcla de GaOOH y AlOOH a 950°C bajo un flujo de amoníaco. [37]

X. Xiang y Zhu [38] han sintetizado con gran éxito barras submicrónicas y nanocables de GaN (ver figura 1.2) altamente cristalinos y prismáticos a través de la técnica de crecimiento de espacio confinado en un contenedor de grafito que actúa como fuente de carbono. Ellos aprovecharon la combinación de la fuente de carbono y además al Au, como iniciador para la síntesis de nanorodillos y nanoalambres a gran escala. Las estructuras obtenidas fueron caracterizadas por fotoluminiscencia donde mostraron una buena emisión de campo sugerente de las posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos al vacío. Este estudio abre una nueva forma de síntesis controlada de micro y nanoestructuras inorgánicas.

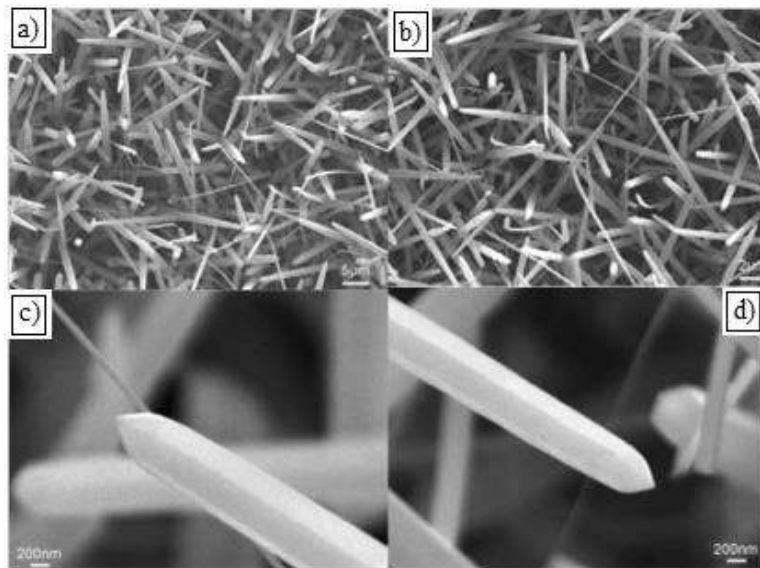


Figura 1.2. Rodillos observados a bajas magnificaciones; a) y b) muestran la uniformidad en la morfología, en c) y d) se aprecia un rodillo individual con superficie bien facetada y un extremo piramidal. [38]

Por otro lado, H. W. Seo y Co. [39] utilizaron una forma de catalizar nanorodillos a partir de nanotrincheras a través de la condensación capilar de átomos de Ga en ultra alto vacío de un sistema asistido por plasma con la técnica de haz epitaxial molecular (MBE). Esto implica un autoensamblado catalizado por un metal, que frecuentemente, es utilizado para producir nanocables y nanorodillos, y que aquí se utilizó para formar nanocapilares. Los capilares aquí formados son las nanotrincheras, que inducen el crecimiento de las películas de GaN. La figura 1.3 muestra las estructuras obtenidas.

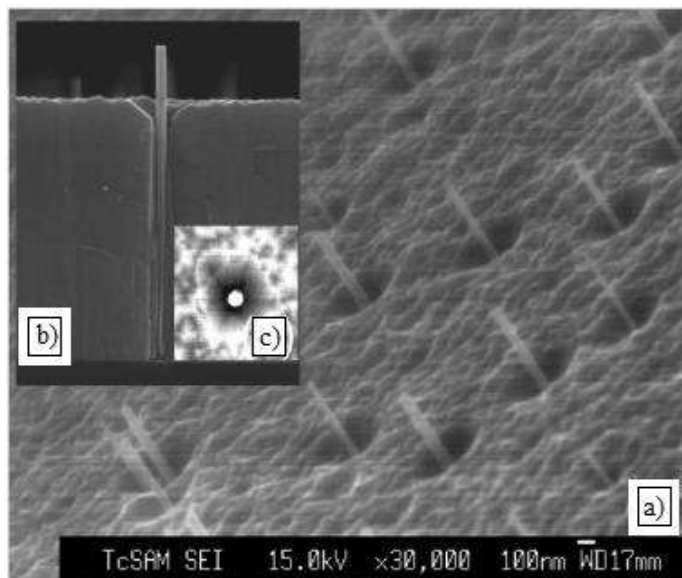


Figura 1.3. Micrografía obtenida en SEM de nanorodillos de GaN. a) Muestra nanorodillos sobresaliendo de una nanoflor de tipo cráter, b) corte transversal y c) vista superior. [39]

Z.J. Li1 y Co. [40] describieron un método eficiente para la síntesis de diferentes morfologías de GaN de bajas dimensiones (nanoanillos, nanocables y nanocintas) por la reacción de Ga y amoníaco, utilizando partículas de Ag como catalizador sobre sustratos de MgO. Se demostró que es posible obtener diferentes morfologías y tamaños de nanoestructuras de GaN, a través de la cuidadosa selección de los parámetros para su producción, como el catalizador y el sustrato. Utilizaron la espectroscopía Raman y sus resultados sugirieron posibles aplicaciones en la nanotecnología para dispositivos optoelectrónicos. La figura 1.4 muestra las estructuras con forma de anillo sintetizadas por estos investigadores.

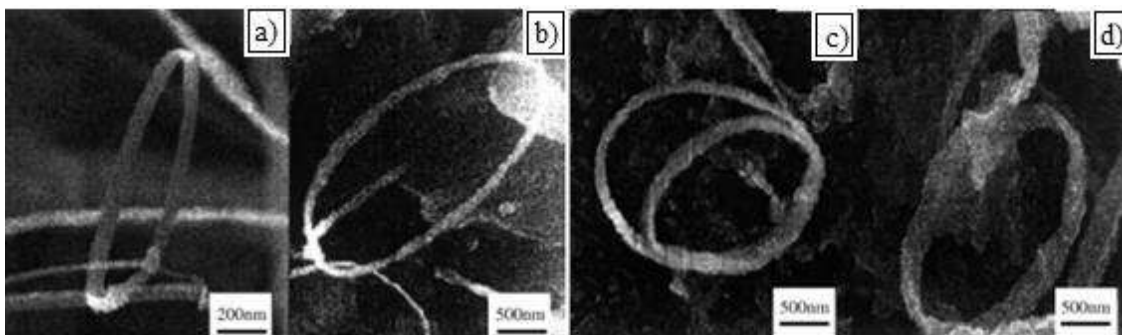


Figura 1.4. Imágenes de FE-SEM de nanoanillos con diámetros alrededor de 1.5 y 3 micras, el ancho es de aproximadamente 100nm y el espesor de 3 y 5 nm. [40]

G. Rosas y Co. [41] utilizaron una técnica simple de aleación mecánica de polvos elementales de B en un autoclave con gas nitrógeno para dar lugar a la producción de nanotubos de múltiple pared. Para la generación de estos nanotubos no fue necesaria la aplicación de procesos de recocido posteriores. La evidencia mostró nuevas posibilidades de producir nanotubos a bajas temperaturas, y con un método relativamente económico. Además Heon-Jin Choi y Co. [42] reportaron varias nanoestructuras 1D que fueron fabricadas utilizando la ruta de deposición química de vapor sin catalizador. Se argumenta que su estructura columnar pudo ser el resultado de la supersaturación de vapor de galio dentro de la cámara de reacción y del crecimiento facetado. Se obtuvieron morfologías de nanopastel, nanoflor y nanopaqnete, las cuales mostraron una alta emisión de fotoluminiscencia debido a su alta densidad, alta cristalinidad y longitud. Mostraron que la ruta no catalítica es un método sencillo para hacer crecer nanocables y proporciona cierta libertad para la fabricación de estructuras diversas en comparación con el mecanismo de catalizador confinado de vapor-sólido-líquido. En la figura 1.5 se pueden observar las estructuras aquí mencionadas.

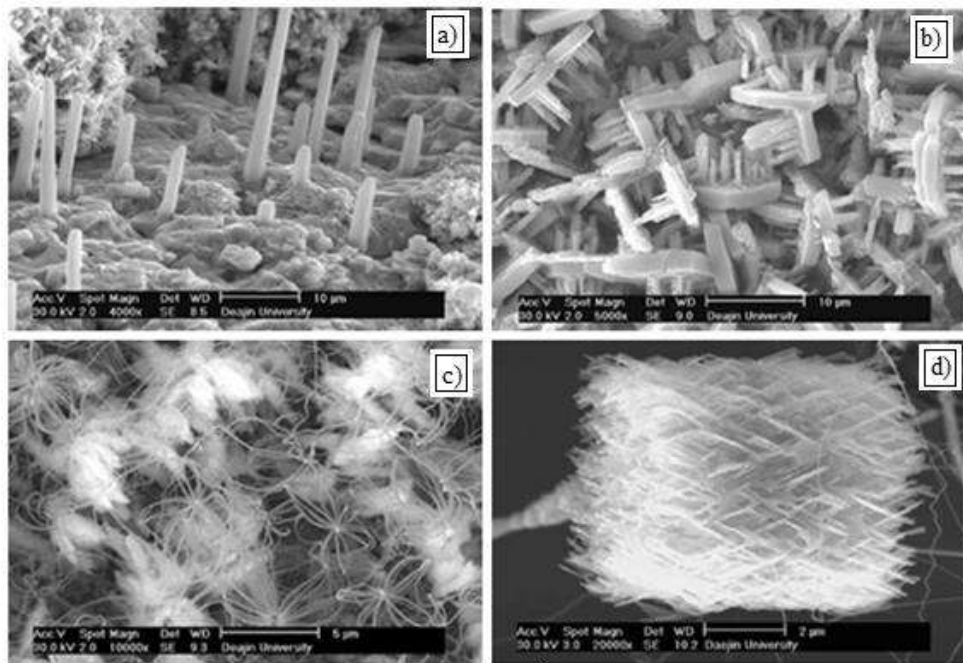


Figura 1.5. Imágenes de SEM de a) nanocolumnas, b) nanopasteles, c) nanoflores y d) nanopaqetes, crecidos por vía no catalítica.[42]

La síntesis de nanoestructuras cuasi-1D de ZnO y GaN incluyendo nanocables, nanocintas, y nanotubos se han logrado mediante diversas técnicas tales como reacción hidrotérmica, deposición química de vapor (CVD), deposición por láser pulsado (PLD) y vapor-líquido-sólido (VLS), procesos de vapor-sólido (VS) o solución-líquido-sólido (SLS).

En el proceso de VLS, agrupaciones de metales con tamaños de unas pocas decenas o cientos de nanómetros se utilizan como catalizadores para la reacción con el material precursor en fase gas. Por lo general, se le llama crecimiento catalítico. Al elevar la temperatura, catalizadores proporcionan de manera eficiente el sitio de nucleación para la nanoestructura por la formación de la aleación a la temperatura eutéctica y la sobresaturación. El crecimiento de la nanoestructura 1D procede al sitio de nucleación a través de una alimentación continua de materiales básicos. La figura 1.6, muestra nanocables típicos de ZnO y GaN sobre substratos de Si. Como fuente para el crecimiento de nanocables de ZnO, polvos de ZnO se descomponen térmicamente por reducción carbotérmica a 900 °C bajo un flujo de gas de Ar y O₂ (5%). Los nanocables de ZnO mostraron una sección transversal hexagonal con diámetros típicos en el intervalo de 68-140 nm y longitudes de hasta varios micrómetros (figura 1.6 a). Los nanocables de GaN se prepararon utilizando gas amoníaco y el metal galio como fuentes de N₂ y de Ga, respectivamente. Los nanocables de GaN preparados a 910 °C utilizando como catalizador el níquel, mostraron diámetros que van desde 20 a 80 nm y longitudes de 1 a 2 μm (figura 1.6 b). El diámetro y la longitud de nanocables podrían ser controlados por las condiciones de crecimiento, tales como la temperatura y el tiempo de permanencia [43].

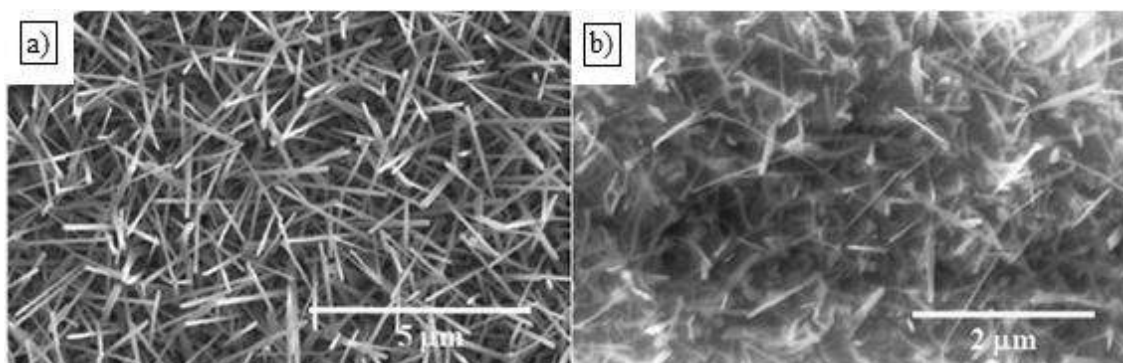


Figura 1.6. Imágenes de SEM de nanocables de a) ZnO y b) GaN. [43]

We y Co. [44] informaron sobre la síntesis de nanocristales de GaN (figura 1.7) en forma de disco. Los nanocristales de GaN se prepararon por amoniólisis térmica del complejo precursor de fluoruro de galio a temperaturas de 600 a 800 °C. Ellos observaron que 150 segundos es el tiempo suficiente para la síntesis de nanodiscos de GaN a 800 °C. La pureza de fase se confirmó por difracción de rayos-X. Espectros Raman del polvo nanocristalino de GaN, mostraron una alta concentración de defectos para todas las muestras. La presencia de vacantes de nitrógeno y galio fue más profunda en las muestras sinterizadas a 800 °C, que se confirmó por difracción de rayos-X. La técnica de la síntesis térmica puede encontrar aplicaciones en la fabricación de nuevos nanodispositivos basados en GaN.

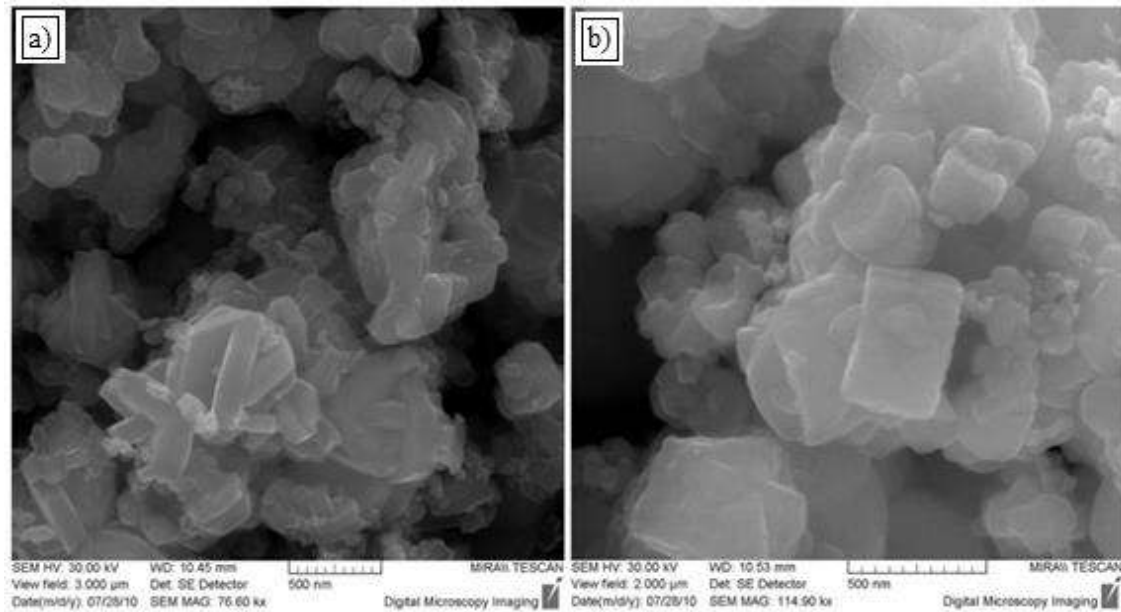


Figura 1.7. Cristales de GaN formados a temperatura de a) 600° y b) 800°, ambos por tiempo de 150seg. [44]

Por su parte el óxido de galio β (β -Ga₂O₃) es un material prometedor para sensores que pueden resistir altas temperaturas, alta presión y ambientes corrosivos en centrales eléctricas avanzadas de combustibles fósiles. La síntesis de nanoestructuras 1D de β -Ga₂O₃, mediante molienda de bolas de GaN seguida de un recocido, bajo un flujo de nitrógeno es atractiva debido al uso de equipo relativamente barato y a un procedimiento simple, pero el largo tiempo de molienda es un obstáculo para el uso generalizado de este método. A.K. Narayana y Co. [45] utilizaron molienda mecánica de alta energía de GaN en un molino de bolas planetario por un reducido tiempo de molienda en la fabricación de nanoestructuras

1D de Ga_2O_3 . Se estudió el efecto de los parámetros de molienda en la morfología de los polvos de GaN así como la morfología y la composición química de las estructuras obtenidas. El uso de nitrógeno de ultra alta pureza mejoró los resultados. La figura 1.8 muestra varias microfotografías de MEB de los productos obtenidos tras el recocido del polvo de GaN, molido por bolas en un ambiente de nitrógeno de ultra alta pureza. Rodillos, cinturones, láminas y estructuras tipo hojas se pueden observar en una matriz de polvo. Los rodillos y los cinturones son de varias micras de longitud y entre 10-300 nm de diámetro.

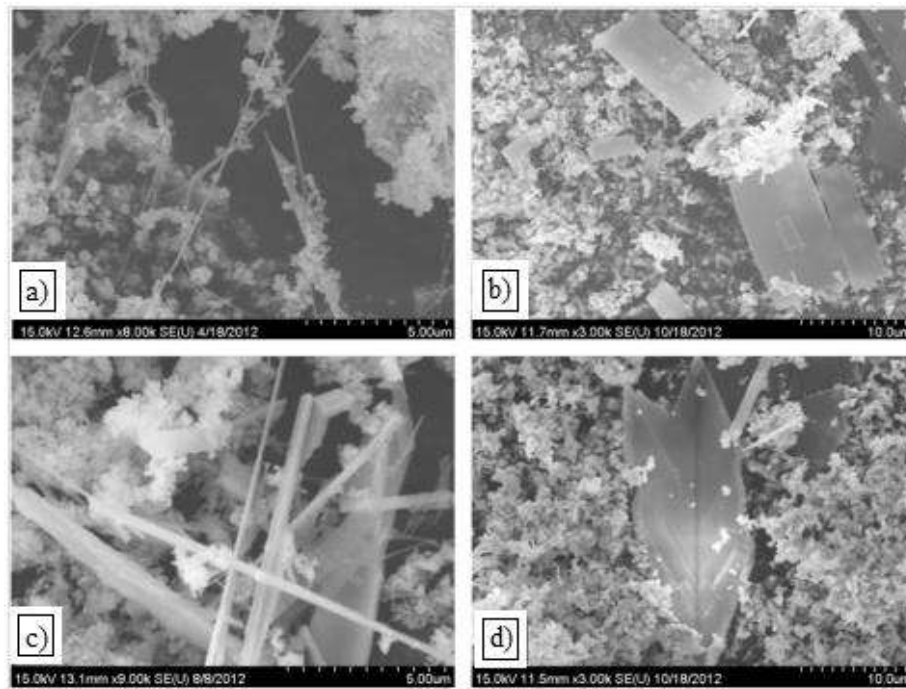


Figura 1.8. Microfotografías de MEB de los productos de reacción obtenidos por molienda del polvo GaN recocido en un horno tubular: a) nanocintas, b) nanoláminas, c) nanorodillos y d) estructuras tipo hoja [45].

Las figuras 1.9 muestran imágenes de microscopio de barrido de emisión de campo (por sus siglas en inglés FE-SEM) a) de películas de nanocables de GaN a bajos aumentos y b) a grandes ampliaciones. Los diámetros de los nanocables de GaN están en el rango de 50-100 nm y las longitudes de los nanocables son equivalentes a varios micrómetros, estas estructuras fueron sintetizadas por Enling y Co. [46]. En ellas se puede observar que el espesor y la lisura de los nanocables de GaN en la muestra 2 son superiores a los de muestra 1 y la densidad de nanocables en la muestra 2 también es mayor que la densidad de

los nanocables en la muestra 1. En la figura 1.9 b) se puede ver que hay catalizadores de Au en los extremos de los nanocables, lo que indica que el crecimiento de los nanocables de GaN, se basa en un mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).

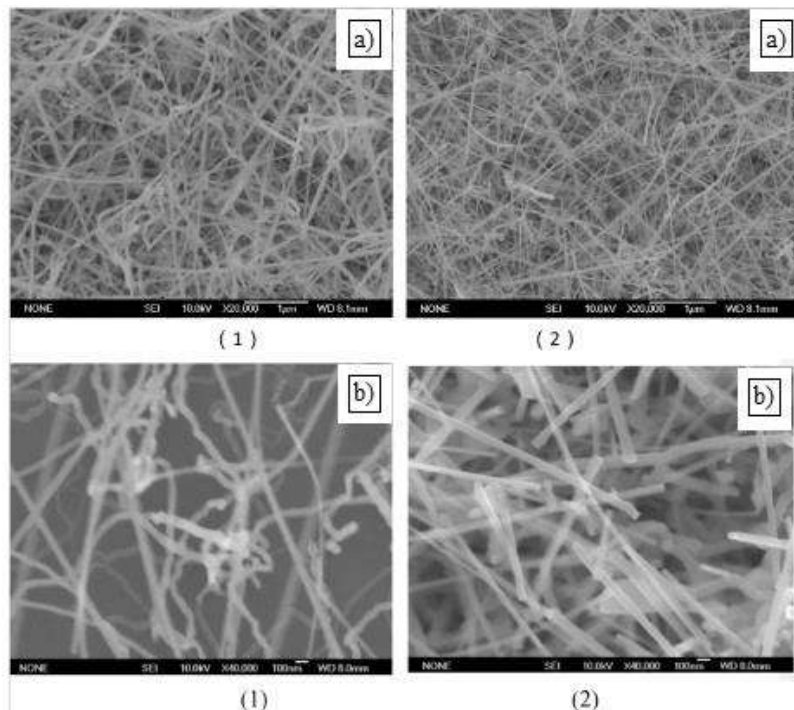


Figura 1.9. Imágenes de FESEM de las películas de nanocables de GaN en a) bajas amplificaciones y b) altas amplificaciones. Muestras (1) y (2). [46]

Keyan Bao y Co. [47] reportaron la síntesis de microesferas de GaN a partir de microesferas de Ga_2O_3 . El cloruro de galio en solución binaria de etanolamina-agua a 180 °C durante 12 h resulta en microesferas de $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, que además se convirtieron en microesferas de GaN tipo wurtzita por calcinación en un flujo de NH_3 a 800 °C durante 1.5 h. Las microesferas sintetizadas de Ga_2O_3 y GaN se caracterizaron mediante DRX, FESEM y HRTEM (microscopía de transmisión de alta resolución). Los patrones de DRX indicaron que $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bien cristalino y GaN tipo wurtzita se forman en un proceso combinado solvotérmico y calcinación. Las imágenes de SEM indican la formación de Ga_2O_3 y microesferas de GaN, que se compone de nanoláminas y nanopartículas, respectivamente. Los resultados indicaron (no ilustrados) que las microesferas preparadas de GaN tienen excelentes propiedades ópticas y estabilidad térmica. De la observación de la imagen de baja magnificación de SEM (figura 1.10 a)) y la imagen de MET (figura 1.10

b)), es evidente que el producto consiste en partículas esféricas sólidas con un intervalo de tamaño de 1.5 a 2.5 μm .

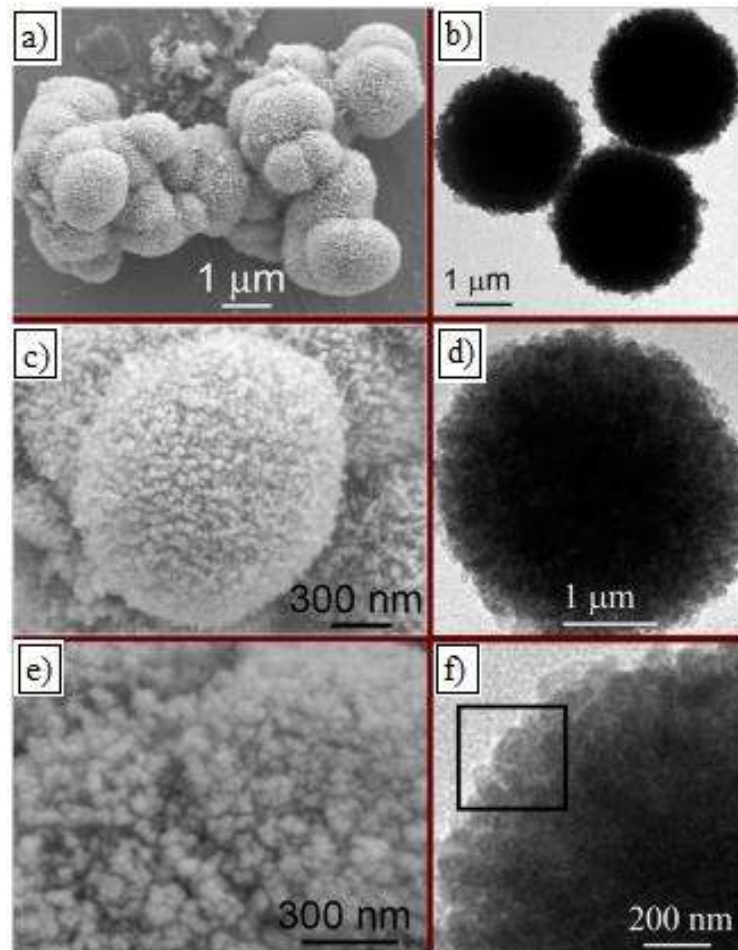


Figura 1.10. Imágenes de FESEM de a) Bajo, c) medio, e) alto aumento de microsferas de GaN, imágenes de MET de b) bajo, d) medio, f) alto aumento de microsferas de GaN [47].

La imagen de media magnificación muestra una típica microesfera individual (figura 1.10 c)), lo que indica que la superficie de estas esferas se compone de muchas nanopartículas. La figura 1.10 d) muestra una microesfera de GaN que tiene estructura sólida con un diámetro de 3 μm . Las figuras 1.10 e) y f) muestran imágenes de alta magnificación de FESEM y MET que indica que la superficie de la microesfera es rugosa y consiste de nanopartículas irregulares con tamaños en el intervalo de 40-60 nm. Se encontró que utilizando una velocidad de calentamiento lento ($1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) era benéfico para mantener la estructura del GaN, por otra parte sólo se obtuvieron nanopartículas de GaN con una

velocidad de calentamiento más rápido ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Es importante estudiar la síntesis de microesferas de GaN y explorar sus propiedades, ya que tal vez se extiendan las aplicaciones potenciales de los materiales de GaN a su uso como láser, LED y celdas solares.

Las técnicas anteriormente discutidas incluyen de las más sofisticadas a las más sencillas aplicadas en la obtención de nanoestructuras de diversos tipos, esto a manera de investigación, es decir, que en base a estudios anteriores se desarrollan nuevos procedimientos, utilizando datos y modificándolos para optimizar la obtención de nanoestructuras. Como podemos darnos cuenta, existen ya muchas técnicas de síntesis de nanoestructuras de GaN, sin embargo hay que hacer notar que la mayoría de ellas requieren de equipos sofisticados y relativamente costosos. La técnica de molienda y un tratamiento térmico posterior, conocida como síntesis mecanotérmica aplicada para la obtención de estas estructuras, busca simplificar el procedimiento para obtener materiales nanoestructurados sin tener mayores complicaciones y sin tantas operaciones unitarias intermedias. De este análisis se concluye que es necesario experimentar y ahondar en ella para determinar la efectividad de este proceso de producción en esta área de investigación.

I.2.2. Propiedades y aplicaciones.

El GaN es un compuesto del tipo III-V. De hecho, el Galio (Ga) con electronegatividad de 1.81 y el Nitrógeno (N) con electronegatividad de 3.04, pertenecen a los grupos III y V de la Tabla Periódica, respectivamente. Este material se encuentra en dos estructuras cristalinas: esfalerita y wurtzita [48,49]. Esto es particularmente importante para el crecimiento de nitruro de galio que se hace generalmente en un sustrato de zafiro, que a su vez tiene la misma red de Bravais hexagonal subyacente de la estructura de la wurtzita. La estructura cristalina del GaN Wurtzita, basado en empaquetamiento HCP. Donde la red de aniones forma la estructura HCP y los cationes llenan la mitad de los huecos.

La figura 1.11, muestra la estructura de la esfalerita y la wurtzita ambas de nitruro de galio. En el caso del nitruro de galio wurtzita, hay dos parámetros de red, la figura 1 muestra la disposición de los parámetros de red. El parámetro 'c' indica la altura de la celda primitiva, mientras que el parámetro 'a' indica la separación entre los átomos en el plano inferior de la celda primitiva.

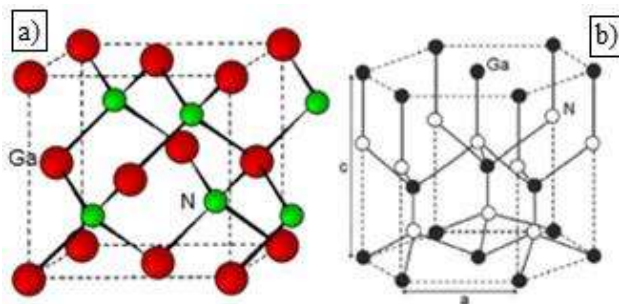


Figura 1.11. Estructuras del GaN; a) Zinc blenda y b) Wurtzita.

Los valores teóricos típicos de los parámetros de red 'a' y 'c' son 3.174 Å y 5.169 Å respectivamente, [48,49] mientras que los valores típicos experimentales 3.189 Å y 5.185 Å. El nitruro de galio tipo wurtzita crece sobre un sustrato (0001) de zafiro, en donde el valor típico de coincidencia es del 16,1% con respecto a la constante de red 'a' [48,49]. Las propiedades eléctricas y mecánicas del GaN lo convierten en un material adecuado para la detección del hidrógeno. Sensores de GaN son capaces de funcionar a temperaturas altas debido a que el GaN tiene un alto punto de fusión y una banda prohibida amplia y directa. La fabricación de sensores resistentes de GaN es más económica que muchos otros sensores, debido a que se usan materiales de bajo costo y al reducido número de pasos de procesamiento.

El GaN tiene una amplia banda prohibida, en comparación con otros semiconductores, como se muestra en la tabla 1.2, que permite la operación del sensor a temperaturas más altas.

Tabla 1.2. Propiedades de la Zona Prohibida en Semiconductores. [50]

Material	E_g (eV)	Tipo
GaN	3.42	Directo
Si	1.1	Indirecto
SiC(α)	2.86	Indirecto
GaP	2.26	Indirecto
GaAs	1.43	Directo

Los electrones ocupan diferentes bandas de energía en semiconductores. La energía de banda prohibida (E_g) es la diferencia de energía, en eV, entre las bandas de valencia y de conducción de un semiconductor [50-52]. El gap también se llama zona o banda prohibida porque los electrones no pueden ocupar estados de energía dentro de esta región [50-52]. La estructura de bandas de los semiconductores crea propiedades únicas de diferentes metales y aislantes. Dos clasificaciones existen para bandas prohibidas en semiconductores, los cuales son directos e indirectos, esto se encuentra basado en cómo cambia el momentum del electrón entre las bandas de conducción y de valencia [50,52]. Debido a que la banda prohibida es directa en GaN, la transición electrónica entre los niveles de energía no requiere un cambio en el momentum, dando una mejor absorción de energía.

La función de onda (ψ) describe matemáticamente las propiedades de onda de los electrones, tales como la dirección de la propagación de la onda designada por el vector de onda (k). La figura 1.12, muestra que hay un cambio en k , en la transición de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción de una banda prohibida indirecta, pero el momentum no se altera en una banda prohibida directa. La transición a través de una banda prohibida indirecta resulta en la emisión de calor [50,52]. Esta pérdida de calor afecta negativamente a las operaciones del sensor, pero se evita con materiales de banda prohibida directa.

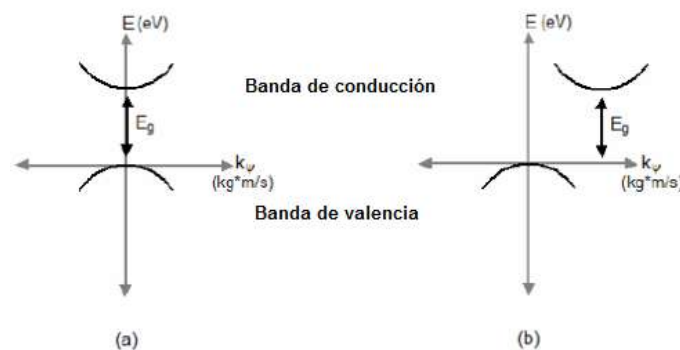


Figura 1.12. Transiciones de energía en la zona prohibida; a) directa, b) indirecta.

Los materiales que se usan como sensores deben tener un alto punto de fusión para su operación a alta temperatura. Una mejor estabilidad térmica corresponde directamente a un punto de fusión elevado. El GaN es estable a altas temperaturas debido a que su punto de

fusión es de 2700 °C, siendo esta temperatura a la que otros semiconductores existen en fase líquida [50].

Las propiedades físicas y químicas de los materiales nanoestructurados (como la absorción óptica y de fluorescencia, punto de fusión, actividad catalítica, magnetismo, electricidad y conductividad térmica, etc.) suelen diferir significativamente de las correspondientes al material a granel. Una amplia gama de propiedades de los materiales pueden ser ajustados de forma selectiva mediante la estructuración a escala nanométrica (ver tabla 1.3).

Tabla 1.3. Propiedades ajustables de los nanomateriales [2].

Propiedad	Ejemplo
Catalítica	Una mayor eficiencia catalítica a través de una mayor relación superficie-volumen.
Eléctrica	Aumento de la conductividad eléctrica en cerámica y nanocompuestos magnéticos, aumento de la resistencia eléctrica de los metales.
Magnética	Mayor coercitividad magnética, hasta un tamaño de grano crítico, comportamiento superparamagnético.
Mecánica	Mejora la dureza y la tenacidad de los metales y aleaciones, ductilidad y superplasticidad de cerámica.
Óptica	Desplazamiento espectral de absorción óptica y las propiedades de fluorescencia, el aumento de la eficiencia cuántica de los cristales semiconductores.
Estérico	Incremento de la selectividad, esferas huecas para el transporte de drogas específicas y de liberación controlada.
Biológica	Aumento de la permeabilidad a través de barreras biológicas (membranas, barrera hematoencefálica, etc.), mejora de la biocompatibilidad.

La nanotecnología, ya no es, solo una promesa del futuro. Un informe del Instituto de Nanotecnología (iniciativa británica parecida a la National Nanotechnology Initiative de los Estados Unidos) sobre la nanotecnología en Europa hace un balance de las aplicaciones que utilizan técnicas de la nanotecnología y que ya están disponibles para el consumo o están a punto de lanzarse al mercado.

Una visión de los productos esperados a surgir y ser comercialmente significativos en un futuro próximo se representan en la tabla 1.4. Sin embargo, el relativamente pequeño número de aplicaciones que se han hecho a través de los usos industriales representa " la evolución en lugar de avances revolucionarios ", según un informe del Grupo Especial de la Royal Society de Londres y de la Academia Real de Ingeniería, evaluación que sigue siendo correcta [9].

Tabla 1.4. Aplicaciones existentes y a corto plazo de materiales nanométricos.

Industria automotriz	Industria Química	Construcción	Cosméticos
<ul style="list-style-type: none"> *Construcción ligera *Pintura *Catalizadores *Llantas *Sensores *Revestimiento de parabrisas y carrocerías 	<ul style="list-style-type: none"> *Materiales compuestos *Impregnación de papeles *Adhesivos *Fluidos magnéticos 	<ul style="list-style-type: none"> *Materiales aislantes *Retardantes de llama *Recubrimientos para maderas, pisos, azulejos, techos, etc. *Mortero 	<ul style="list-style-type: none"> *Protectores solares *Labiales *Cremas para la piel *Pasta dental
Electrónica	Energía	Ingeniería	Alimentos y bebidas
<ul style="list-style-type: none"> *Memoria de datos *Diodos laser *Fibra óptica *Conmutadores ópticos *Filtros *Recubrimientos conductores antiestáticos 	<ul style="list-style-type: none"> *Pilas de combustible *Pilas solares *Baterías *Condensadores 	<ul style="list-style-type: none"> *Revestimientos protectores para maquinas y herramientas *Rodamientos sin lubricante 	<ul style="list-style-type: none"> *Embalaje *Sensores para vida de almacenamiento *Aditivos *Clarificadores (para jugos)
Casa	Medicina	Deportes	Textiles
<ul style="list-style-type: none"> *Revestimientos cerámicos para planchas *Eliminadores de olor *Limpiadores de vidrio, cerámica, metales, etc. 	<ul style="list-style-type: none"> *Sistemas de suministro de fármacos *Medios de contraste *Sistemas de pruebas rápidas *Prótesis e implantes *Agentes antimicrobianos *Sistemas de diagnostico en cuerpo 	<ul style="list-style-type: none"> *Pelotas de tenis *Raquetas de tenis, palos de golf *Cera para esquí *Recubrimientos para barcos *Recubrimientos para lentes y goggles 	<ul style="list-style-type: none"> *Revestimientos de superficies *Textiles inteligentes

I.3. Procesamiento por Molienda Mecánica.

La molienda mecánica es un procesamiento de materiales en condiciones fuera de equilibrio, esta técnica de procesamiento de polvos en seco se ha utilizado para producir fases de equilibrio y metaestables de muchos materiales con interés comercial y científico. Una de sus grandes ventajas es la posibilidad de evaluar nuevas aleaciones, por ejemplo, aleaciones de elementos que normalmente son inmiscibles, esto se debe a que es completamente una técnica de procesamiento en estado sólido y por lo tanto las limitaciones impuestas por los diagramas de fase no se aplican aquí. Se ha visto recientemente que la ciencia de esta “aparentemente simple” tecnología de procesamiento ha comenzado a desarrollarse plenamente [53].

Una forma sencilla de diferenciar entre los procesos mecánicamente activados y métodos de procesamiento mecanoquímico (MCP por sus siglas en inglés) es que no hay reacciones químicas o transformaciones de fase que tengan lugar durante la activación mecánica, dentro de este término MCP se puede incluir aleación mecánica (AM), molienda mecánica (MM), y la molienda de reacción (RM) [54].

La MM es un proceso en el cual los polvos sometidos a la energía del molino se deforman y fracturan continuamente por medio de esfuerzos cortantes resultado de la coalición de los mismos con las bolas y la pared del contenedor. Los polvos que serán pulverizados, generalmente son colocados en pequeños cilindros llamados contenedores dentro de los cuales se introducen también bolas o balines. Simplemente la transmisión generada por el motor del molino, con un alto número de revoluciones en el caso de un molino de alta energía, permite la vibración del mismo que se trasmite hacia dentro del contenedor en donde se da la agitación regularmente aleatoria de las bolas, produciendo impactos continuos sobre el material a moler. Con el tiempo del proceso, se conseguirá una actividad repetida y múltiple la cual finalmente generará la reducción en el tamaño de cristal y de partícula de los polvos, logrando con el tiempo el proceso de difusión forzada generando la formación de una variedad de materiales que actualmente pueden ser preparados por esta técnica [53].

Además de los posibles ahorros que puedan derivarse de la reducción del número de pasos de procesamiento necesarios, los beneficios adicionales se acumulan debido a que las reacciones se producen a temperatura ambiente. De hecho, la tendencia en los últimos tiempos ha sido la utilización de la ruta de mecanosíntesis para producir materiales de utilidad comercial a un costo reducido [54].

I.3.1. Definiciones.

En el proceso de molienda mecánica existen varios tipos de sistemas de trabajo, que se definen en base a las propiedades físicas de los materiales presentes en el procesamiento. Como se mencionó anteriormente, es posible clasificar el procesamiento mecánico, en tres combinaciones diferentes de metales y aleaciones.

a) Sistemas Dúctil – Dúctil.

Esta es la combinación ideal de los materiales para lograr el AM. Esto se debe a que la verdadera aleación ocurre dada la repetida operación de la unión en frío y la fractura de las partículas de polvo. En las primeras etapas de molienda mecánica, los componentes dúctiles se aplanan o aplastan hasta formar estructuras tipo plaqueta/hojuela delgada, por un proceso de micro-forjado. En una próxima etapa, esas partículas aplastadas se unen en frío y forman un compuesto de estructura laminar de los metales constituyentes, en esta etapa, se observa también un incremento en el tamaño de partícula. Con el incremento en el tiempo de molienda las partículas de polvo del compuesto reciben trabajo por endurecimiento, consecuentemente la dureza y la fragilidad se incrementan y las partículas fragmentadas resultan en partículas equiaxiales con mayores dimensiones. Con la subsiguiente molienda, las láminas elementales de las capas soldadas, unidas a partir de los polvos finos como de los polvos gruesos, se pliegan o se enroscan, en vez de comportarse linealmente. La aleación, es decir, la difusión en estado sólido comienza en esta etapa debido a la combinación de:

- Disminución en las distancias de difusión.
- Incremento en la densidad de defectos de la red.
- Calentamiento que puede haber durante la operación de molienda.

En esta etapa, la dureza y el tamaño de partícula tienden a alcanzar un valor de saturación, llamado la etapa del procesamiento en estado estable. La aleación mecánica ocurre resultando la formación de soluciones sólidas, intermetálicos o aún fases amorfas, el espaciamiento laminar se vuelve muy fino o desaparece en esta etapa, esto es, no se vuelve visible mediante un microscopio óptico [54].

b) Sistemas Dúctil – Frágil.

Las tradicionales aleaciones ODS (aleaciones con óxidos dispersados) caen en esta categoría porque las partículas de óxido frágil son dispersadas en una matriz dúctil. En las etapas iniciales de molienda, las partículas de los polvos del metal dúctil son aplastadas por las colisiones bola-polvo-bola, mientras que en un óxido frágil o partículas intermetálicas se fragmentan o se trituran. Estas partículas frágiles fragmentadas tienden a ocluirse en los constituyentes dúctiles y/o atraparse en las partículas dúctiles como puede apreciarse en la figura 1.13. Los constituyentes frágiles se encuentran espaciados a lo largo de los espaciamientos interlaminares. Con el incremento de molienda las partículas de polvo dúctiles adquieren endurecimiento por trabajado, las láminas se pliegan o se enroscan y se refinan. Con el incremento en el tiempo de molienda, las láminas se siguen refinando, el espaciamiento interlaminar disminuye y las partículas frágiles se encuentran uniformemente dispersas, esto se da, si ellas son insolubles en la matriz dúctil [54].

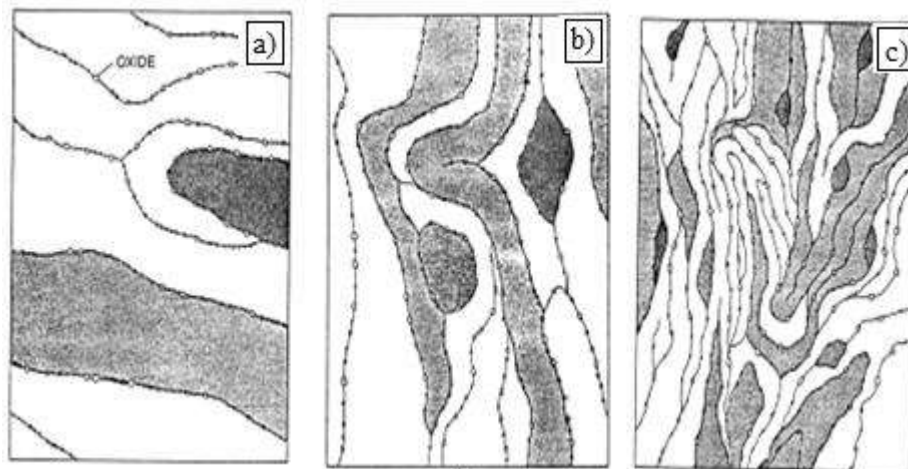


Figura 1.13. Evolución microestructural durante la molienda de un sistema dúctil-frágil. Este es el típico comportamiento de una aleación ODS.

Si la fase frágil fuera soluble una aleación ocurrirá entre los componentes dúctil y frágil y habrá homogeneidad química. La aleación en un sistema dúctil-frágil, depende entonces, de la solubilidad sólida del componente frágil en la matriz dúctil. Si la solubilidad sólida es despreciable entonces es improbable que la aleación ocurra. Por ejemplo, el Boro y el Hierro. De este modo la aleación entre componentes dúctil-frágil durante la molienda, requiere de la fragmentación de las partículas frágiles para facilitar la difusión de corto alcance y la solubilidad sólida improbable del componente frágil en la matriz del componente dúctil [54].

c) Sistemas Frágil – Frágil.

Desde un intuitivo punto de vista, debería considerarse que la aleación mecánica es improbable en un sistema de dos o más componentes frágiles. Esto se debe a la ausencia de un componente dúctil que provee unión ó soldadura. Este tipo de molienda de mezclas de intermetálicos frágiles también ha producido fases amorfas. Los componentes frágiles solo se fragmentan durante la molienda y su tamaño de partícula se reduce continuamente. Sin embargo, para tamaños de partícula muy pequeños, las partículas de polvo se comportan de una forma dúctil (solamente en algunos nanomateriales y es debido al tipo de enlace que presentan), y la sucesiva reducción del tamaño no es posible; esto es llamado el límite de trituración. Durante la molienda de estos sistemas, ha sido observado que el componente más duro (más frágil), fragmentado se embebe en el componente más suave (menos frágil) [54].

A partir de que la difusión a nivel atómico es esencial para que se produzca la aleación en todo tipo de sistemas se puede mencionar que los posibles mecanismos que pudieran contribuir a la transferencia de material durante la molienda de componentes frágiles quizá incluyan deformación plástica, la cual es posible por:

- Elevación de la temperatura local
- Microdeformación en volúmenes libres de defectos,
- Deformación de la superficie y/o

- Un estado de esfuerzos hidrostáticos en los polvos durante la molienda de los polvos.

I.3.2. Parámetros de control.

Los parámetros del proceso tales como temperatura de molienda, diámetro de la bola de molienda, la relación en peso bola-a polvo (BPR), el uso de un agente de control de proceso, y la proporción relativa de los reactivos parecen jugar un papel importante en la naturaleza y la cinética de la fase producto obtenido. En consecuencia, los resultados de diferentes laboratorios pueden ser compararse efectivamente sólo si las condiciones exactas en las que la reacción se lleva a cabo son reportadas. Estas condiciones deben ser optimizadas para el mejor rendimiento [54].

Un ejemplo muy claro se muestra en el trabajo de McCormick y Co. [55] que investigó la reducción de $TiCl_4$ con Mg, tanto a temperatura ambiente (20 °C) cuando $TiCl_4$ está en el estado líquido y a 55 °C cuando se encuentra en el estado sólido. Se observó que el tiempo de molienda necesaria para sintetizar Ti fue reducido por un factor de 6 cuando la molienda se realizó a 55 °C. Esto se explica en base a la mayor eficiencia de eventos de colisión sólido-sólido que ocurren durante AM. Sin embargo, si tanto los reactivos estuvieron en el estado sólido a ambas temperaturas, la difusividad aumenta a temperaturas más altas incrementando la cinética de reacción y por consiguiente los tiempos requeridos para la reducción son más cortos. Otra de las variaciones en los parámetros de control observadas fue que el tiempo requerido para que la reacción de reducción se complete disminuyó con un aumento en el BPR. Por ejemplo, el tiempo requerido para formar Ti durante la reducción de $TiCl_4$ con Mg en 20 °C fue de 48 hrs. a una BPR de 3:1, mientras que era sólo de 18 hrs. en una BPR de 12:1. Una reducción triple similar en el tiempo con el aumento de la BPR se observó también en 55 °C; el tiempo mínimo de molienda requerida fue de 3 horas a una BPR de 12:1 a esta temperatura. Resultados similares fueron reportados también para otras reacciones de desplazamiento, por ejemplo, entre CuO y Fe [56].

Algunos de los parámetros de proceso que es posible controlar durante la molienda mecánica además de los ejemplificados anteriormente, pueden incluir los siguientes:

- Tipo de molino (molinos de alta y baja energía)
- Tipo de contenedor (material)

- Tipo y tamaño de medios de molienda
- Relación peso de bolas – peso de la muestra
- Atmósfera de molienda
- Agente controlador del proceso
- Tipo de molienda (seco – húmedo)
- Temperatura de molienda
- Tiempo de molienda.

a) Tipo de molino.

Una variedad de equipos de molienda, como molinos de atrición, molinos vibratorios, mezcladores y agitadores de alta velocidad, molinos planetarios y los molinos de bolas convencionales y de alta energía, incluso los de grandes diámetro se han utilizado para llevar a cabo molienda MM, AM y RM. La molienda hace referencia en el número máximo de partículas individuales de polvo en una masa que puede someterse a deformación plástica o iniciar la fractura con un mínimo de energía.

El movimiento del medio de molienda y la carga varía con respecto al movimiento y las trayectorias de las bolas individuales, el movimiento de la masa de las bolas y el grado de energía aplicada al impacto, además del desgaste de cizallamiento y las fuerzas de compresión que actúan sobre las partículas de polvo. El impacto es el contacto instantáneo de un objeto con otro, ambos objetos pueden estar en movimiento o uno puede ser estacionario. Puede generarse también la producción de partículas de desgaste o partículas creadas por el roce de la acción entre dos cuerpos. Este tipo de fuerza de molienda se prefiere cuando el material es disgregable y presentan mínima abrasividad y cizallamiento y por lo general se combina con otros tipos de fuerza. La cizalla contribuye a la fractura por romper las partículas en piezas individuales, con la creación de un mínimo de finos. Una elección entre estos es probable y puede determinar los resultados finales requeridos, así como las propiedades químicas y físicas del polvo después del proceso de molienda [57].

b) Diámetro de medios de molienda.

Se ha observado que el tiempo de encendido o de activación de los polvos, t_{ig} , para la reacción de combustión disminuye con el aumento del diámetro de la bola cargada en el

molino. La combustión requiere que la mezcla de polvo alcance la temperatura de ignición, T_{ig} . Puesto que T_{ig} es dependiente de las características estructurales, disminuye con el aumento en el refinamiento de la microestructura. Durante el MA, la colisión entre las partículas de polvo y las bolas eleva la temperatura del polvo, T_c , y por lo tanto T_c aumenta con el incremento del tiempo de molienda. Se ha postulado que el t_{ig} , es igual al tiempo de molienda requerido para que T_{ig} disminuya a T_c , dado que el tamaño de la bola aumenta la energía de colisión y por tanto T_c . Por otro lado, se espera que t_{ig} disminuya con el aumento en el diámetro de la bola [56].

c) Relación peso de bolas – peso de muestra.

El tiempo requerido para que la reducción de los polvos se complete, así como pare que las reacciones de reducción se lleven a cabo depende en gran medida de la relación peso de bolas – peso de muestra (BPR). La velocidad de amorfización depende en gran medida de la energía cinética de las bolas cargadas en el molino y de esto dependerá el número de oportunidades para que las partículas de polvo reaccionen e interdifundan. El incremento en la proporción bolas a polvo (BPR) reduce el camino libre medio del movimiento, mientras que una baja BPR reduce la frecuencia de las colisiones. Por lo tanto, la frecuencia de impacto y la energía total consumida por segundo, se incrementa con el incremento de la BPR, mientras que la energía de impacto promedio por colisión disminuye con el aumento de la BPR y minimiza la frecuencia de la colisión.

En general, se ha encontrado que una efectiva BPR está en el rango de 5 a 30. Para casos de amorfización, se ha comprobado que a medida que aumenta la BPR la velocidad de amorfización aumenta considerablemente, pero la contaminación, por el hierro de las herramientas de molienda también aumenta. En general para lograr la amorfización, se utiliza con frecuencia una BPR cercana a 100. En general para grandes valores de BPR mas rápido es el proceso de AM. Esto se debe a que el número de colisiones por unidad de tiempo se incrementa conforme el número de bolas se incrementa. Al mismo tiempo, el incremento en la frecuencia de la colisión resulta en un incremento en la temperatura de molienda, la cual en cambio conlleva a un proceso rápido de difusión. Una desventaja del

uso de una BPR alta, es la contaminación en gran concentración de hierro que se introduce a los polvos molidos durante el proceso de MA [58].

d) Tiempo de molienda.

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes en el procesamiento de polvos. Normalmente, el tiempo se elige para lograr un estado de equilibrio entre la fractura y la soldadura en frío de partículas de polvo para facilitar la aleación. Los tiempos requeridos varían en función del molino empleado, configuración del molino, la intensidad de la molienda, BPR y la temperatura de molienda. Los tiempos necesarios tienen que ser decididos para cada combinación de los parámetros anteriores y para el sistema de polvo en particular consideración. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el nivel de contaminación aumenta y algunas fases indeseables se forman si el polvo se muele durante mucho más tiempo del necesario. Por lo tanto, es deseable que el polvo sea molido solo la duración requerida y no más. Como regla general, se puede apreciar que los tiempos tomados para lograr las condiciones de estado estacionario son cortos para molinos de alta energía y más largos para molinos de baja energía. Además, los tiempos son más cortos para valores altos de BPR y más largos para valores bajos de BPR [59].

CAPÍTULO II

Desarrollo experimental.

II. Desarrollo Experimental.

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

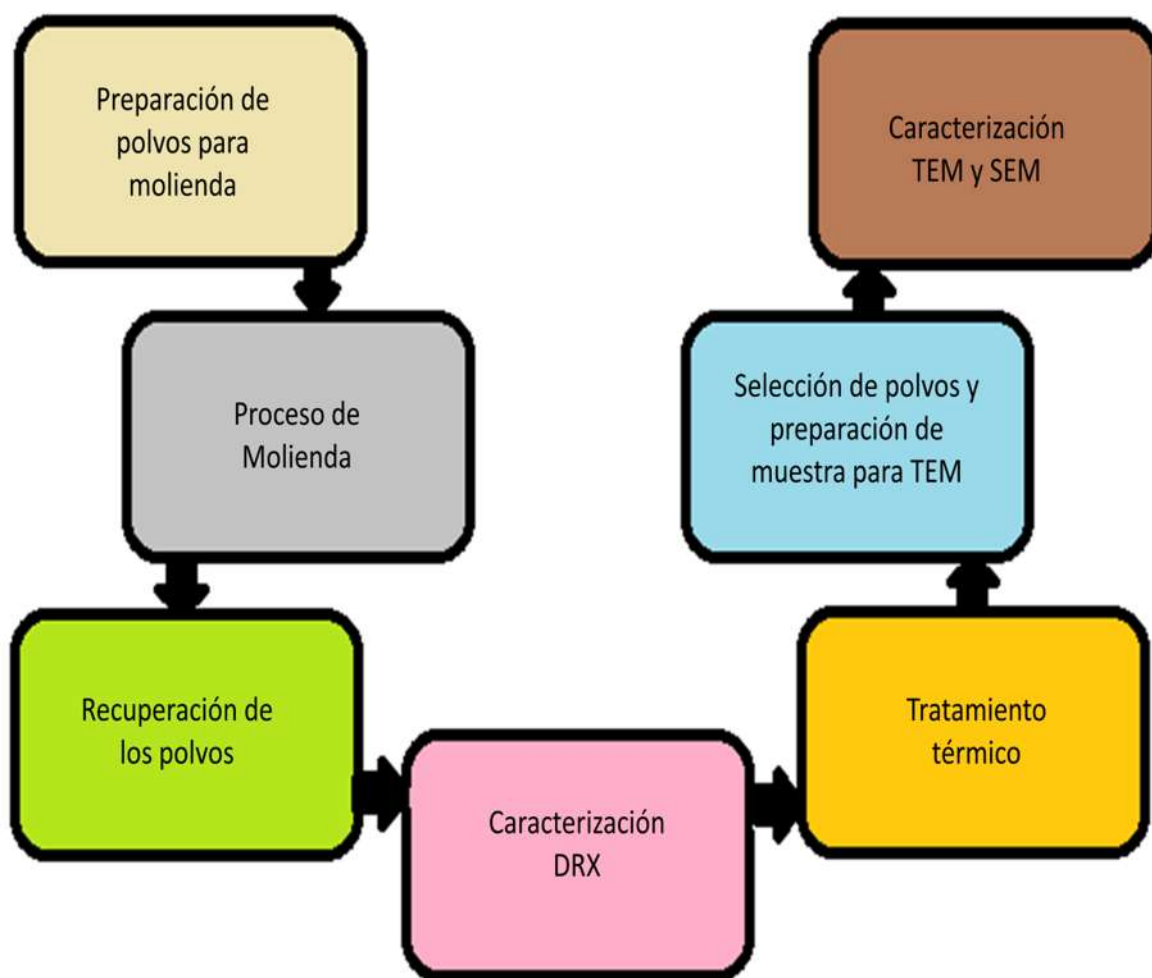


Figura 2.1. Diagrama general de la metodología experimental.

A continuación, se describe la metodología utilizada durante el desarrollo experimental del presente trabajo, la tabla 2.1 menciona los experimentos realizados con sus respectivos parámetros variables.

Tabla 2.1. Relación de experimentos.

	Elemento Agregado	%	Tiempo de Molienda (hrs)	Contenedor	Tratamiento Térmico.
GaN +	B	10	5	SiC	1100 °C, 10 min
	B	10	10	SiC	1100 °C, 10 min
	B	10	20	SiC	1100 °C, 10 min 1000 °C, 20 min
	B	20	10	SiC	1100 °C, 10 min 1000 °C; 10, 20 y 40 min
	Fe	10	5	Acero endurecido	1100 °C, 10 min 1000 °C, 10 min
	Fe	10	10	Acero endurecido	1100 °C, 10 min 1000 °C, 10 min
	Fe	20	10	Acero endurecido	1100 °C, 10 min

II.1. Preparación de los polvos a moler.

Se utilizaron materiales de alta pureza de nitruro de galio y polvos elementales de Fe y B, empleados como materia prima en la realización de la experimentación del presente trabajo. En esta etapa, fueron preparados los polvos a moler, al nitruro de galio se le adicionó en diferentes proporciones 10 y 20% en peso los elementos B y Fe. Tales proporciones respecto a un 100% = 3g de peso total de la carga en el vial. en base a trabajos anteriores dentro del grupo de trabajo.

II.2. Proceso de molienda.

Los polvos fueron colocados en el vial correspondiente, cada composición con adiciones de B fue molida en un contenedor de carburo de silicio y las composiciones con adiciones de Fe fueron molidas en un contenedor de acero D2 endurecido. El uso ideal de un contenedor

es que su composición sea del mismo material o bien con una dureza superior al material a moler, no existen diferentes contenedores para cada caso de molienda y debido a esto una pequeña fracción del material del contenedor contamina, en muchos casos, los polvos de trabajo, así debe elegirse al menos un material del contenedor que provea lo que llamamos una contaminación preferente, con esto el contenedor elegido, en particular, para la molienda de los polvos de GaN + B y GaN +Fe, tendrá una contaminación preferente de Si y Fe, respectivamente.

Referente a las bolas para la molienda estas deben ser del mismo material del contenedor, se efectuó la molienda con un tamaño de bolas de 25 milímetros de diámetro, además fue necesario endurecer los medios de molienda, sometiendo a las bolas a un periodo de molienda de 1 hr.

Los polvos fueron pesados en cantidades de 2.7 g de GaN con adición de 0.3 g de elemento agregado para el caso de 10% en peso y 2.4 g de GaN con adición de 0.6g de elemento agregado para 20% en peso, las relaciones empleadas se ilustran a continuación en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Pesos cargados en vial.

GaN %peso	Elemento agregado %peso	Peso GaN (g)	Peso Elemento Agregado (g)
90	10% B	2.7	0.3
80	20% B	2.4	0.6
90	10% Fe	2.7	0.3
80	20% Fe	2.4	0.6

Los polvos ya depositados en los contenedores con sus respectivas bolas fueron colocados en el molino de alta energía (SPEX, 8000) para llevar a cabo el proceso de molienda, utilizando tiempos de 5, 10 y 20 horas como se muestra en la tabla 2.3. Estas condiciones se

emplearon con el objeto de reducir abruptamente cerca de la amorfización, los cristales del material de trabajo y teniendo como base la observación de las diferentes técnicas de caracterización, en particular la técnica de difracción de rayos X.

Tabla 2.3. Tiempos de molienda

	Elemento agregado %wt	Tiempo de molienda, MM (hrs)	Tipo de Vial
GaN +	B 10%	5, 10, 20	SiC
	B 20%	10	SiC
	Fe 10%	5, 10	Acero
	Fe 20%	20	Acero

II.3. Recuperación de los polvos.

En esta parte, se llevó a cabo la recuperación de los polvos, recogiendo estos de los contenedores respectivos en donde fueron sometidos al proceso de molienda durante los tiempos anteriormente mencionados y con esto realizar su posterior caracterización. Proceso durante el cual no se presentó pérdida o ganancia de material que nos pudiera sugerir una contaminación significativa después de la molienda.

II.4. Caracterización por Difracción de Rayos X

Por esta técnica de caracterización, fueron analizados los polvos para determinar la composición química y la estructura de los mismos después de sus determinados tiempos de molienda y hacer una comparación con los polvos usados como materia prima (sin moler), además de su observación para posibles cambios estructurales, reducción del tamaño del cristal y determinar si hubo alguna contaminación de los polvos durante su proceso de molienda. Se utilizó una radiación de trabajo que fue de Cu-K α , usando un portamuestras de aluminio y un barrido de 15 segundos por paso para asegurar una buena colección de datos.

II.5 Análisis de patrones de difracción de RX utilizando bases de datos y programas especializados.

Los difractogramas de las muestras molidas fueron obtenidos usando un difractómetro marca Siemens D5000 (figura 2.2), cuya radiación de trabajo fue de Cu-K α , usando un portamuestras de aluminio y un barrido de 15 segundos por paso.



Figura 2.2. Difractómetro marca Siemens D5000

El análisis de los patrones para la identificación de las fases, fue realizado a través del programa Match versión 1.9a. De los datos de difracción, fueron obtenidos el tamaño de cristal, los esfuerzos internos y los parámetros de red, utilizando el programa FullProff y CelRef, además el programa Carine v3.1 se utilizó para el modelado de la estructura.

II.6 Tratamientos térmicos a los polvos molidos

El objetivo de los tratamientos térmicos, es hacer crecer las nanoestructuras de los materiales utilizados, así como observar sus dimensiones y características estructurales, además, observar cómo se comportan estas cualidades como función de la cantidad de GaN empleado, tiempo de molienda y de los elementos adicionados a cada sistema, los cuales pueden mejorar las propiedades de los mismos. Los tratamientos fueron efectuados a temperaturas de 1000 °C para tiempos de permanencia de 10, 20 y 40 minutos, y 1100 °C por un tiempo de permanencia de 10 minutos, tal como se muestra en la tabla 2.4, todo con el objetivo de observar su influencia sobre la nanoestructura formada.

Tabla 2.4. Tratamientos realizados.

	Composición	Tiempo MM (hrs)	Temperatura (°C)	Tiempo de permanencia (min)
GaN +	10% B	5	1100	10
	10% B	10	1100	10
	10% B	20	1000	20
			1100	10
	20% B	10	1000	10, 20, 40
			1100	10
	10% Fe	5	1000	10
			1100	10
	10% Fe	10	1000	10
			1100	10
20% Fe	10	1100	10	

Los tratamientos fueron realizados en una mufla Thermolyne 1500, bajo una atmósfera controlada con flujo de gas nitrógeno, donde las muestras fueron tratadas térmicamente en crisoles de alúmina con dimensiones de 5mm de diámetro y 3mm de profundidad (ver figura 2.3). Para asegurar la limpieza de los crisoles entre cada proceso de tratamiento térmico fue necesario sumergir el crisol en agua regia durante aproximadamente 24 hrs para dejar actuar el ácido como un agente limpiador, posteriormente, el crisol fue calentado en la mufla hasta una temperatura de 1300 °C durante un tiempo de 3 hrs para lograr la completa evaporación o escurrimiento de los posibles residuos del material.

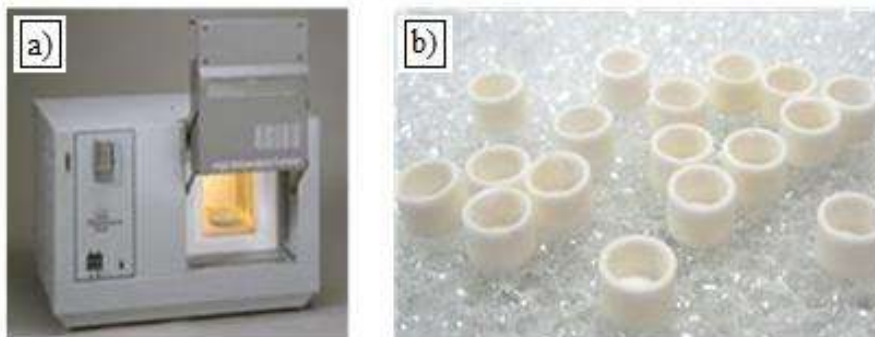


Figura 2.3. a) Mufla Thermolyne 1500, b) crisol de alúmina.

II.7 Selección de polvos para caracterización.

Esta etapa consistió en el análisis y comparación de todos los productos obtenidos después del proceso de molienda y con esta observación poder seleccionar algún polvo molido, con la mejor uniformidad de las partículas y con menor aglomeración de éstas, lo que se consideró para su posterior caracterización por microscopía electrónica de transmisión. Se observaron las características físicas del polvo tales como el cambio del color, de grisáceo oscuro a un color más claro.

II.8 Preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión.

Para la preparación de la muestra a observar en el microscopio de transmisión fue necesario seguir un procedimiento sencillo pero meticuloso que consiste, en preparar una suspensión de partículas de tamaños suficientemente pequeños para que posteriormente queden adheridos a la superficie del carbón de la rejilla de cobre que se muestra en la figura 2.4 a).



Figura 2.4. a) Rejilla de Cu. b) Tina de ultrasonido.

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

A continuación los contenedores fueron colocados en una tina de ultrasonido marca ELMA (figura 2.4 b) con capacidad de 1 litro, de manera que el agua de la tina cubra la mitad del líquido contenido. En este instrumento se mantuvo la agitación de los polvos suspendidos durante 20 minutos, con la finalidad de obtener una buena dispersión de partículas.

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

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

Se seleccionó la muestra más indicada y en la que fue más probable observar resultados favorables, tomando en consideración variables como el tiempo de molienda, los porcentajes adicionados (B y Fe) en la molienda mecánica, además del tiempo y temperatura de tratamiento térmico.

Contando con la rejilla lista en la pinza perfectamente segura, se utilizó un capilar para tomar una gota de la suspensión del alcohol y el polvo, procurando fuera de la parte más cercana a la superficie y depositándola sobre la rejilla, sin dejar que la boca del capilar hiciera contacto con la misma. Se dejó que la gota secase por sí sola, es decir, que el alcohol de la suspensión se evaporara para que las partículas suspendidas en él, quedaran depositadas en la superficie de la rejilla. En caso de ser necesario se dejó caer otra gota de la suspensión para una mayor cantidad de muestra, dejando el tiempo necesario entre una gota y otra para que secase y no quedara la rejilla húmeda a la hora de ser almacenada. Una vez que la rejilla estuvo perfectamente seca, se colocó en un porta rejillas para evitar que se maltratara o se contaminara. Posteriormente la muestra fue dispuesta en el portamuestras del microscopio de transmisión para su admisión a la columna del mismo y su consecuente observación por las técnicas especializadas.

II.9. Observación de las muestras por diferentes técnicas en el microscopio electrónico de transmisión y barrido.

A través de esta técnica se llevó a cabo la exploración de los polvos del nitruro sometidos al proceso de molienda y tratamientos térmicos, para conocer las características de las nanoestructuras obtenidas como forma, composición, tamaño, relación de aspecto, etc. Se observaron las muestras depositadas en las rejillas de cobre así como las depositadas en el portamuestras del MEB microscopio de barrido en el que se observó principalmente la

morfología de las nanoestructuras obtenidas. Así se determinó la presencia de algunos tipos de nanoestructuras. En TEM también se utilizaron las técnicas de nanoanálisis químico tales como: EDS, EELS y HAADF (para contraste por número atómico). El microscopio electrónico de transmisión utilizado fue un Phillips TECNAI F20 (figura 2.5) que trabaja a un voltaje de 200 KeV y opera con un filamento de tungsteno de emisión de campo cuya resolución alcanza 0.21nm.



Figura 2.5. a) Microscopio Electrónico de Transmisión Phillips TECNAI F20 y b) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-76000F

II.10. Análisis y medición de las imágenes obtenidas mediante programas especializados.

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

CAPÍTULO III

Resultados y Discusión

III. Resultados preliminares

III.1. Resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX).

III.1.1. Muestras de Nitruro de Galio (GaN) con adiciones de Fe.

La figura 3.1, corresponde a los análisis obtenidos por difracción de rayos X de los polvos de Nitruro de Galio (GaN), que fue la materia prima de este trabajo, en donde se ilustra su estructura tipo wurzita hexagonal, cuyos parámetros de red son: $a=b= 3.186$ y $c = 5.178 \text{ \AA}$, grupo espacial G.E. = P63mc (186) y volumen de celda, $V = 45.52 \text{ \AA}^3$, cuyas posiciones atómicas están expresadas en la tabla 3.1. Dicho difractograma representa la estructura observada tal y como fue recibida del proveedor es decir, sin ningún proceso en ellos. Se pueden notar el juego de reflexiones acordes a la estructura hexagonal del GaN, la radiación utilizada fue la $K\alpha$ de Cobre cuya longitud de onda es 1.541874 \AA .

Tabla 3.1. Posiciones atómicas de GaN

Átomo	#	Estado de oxidación	Sitio	Coordenadas		
				x	y	z
Ga	1	3	2b	-0.3333	-0.6667	0
N	1	-3	2b	-0.3333	-0.6667	0.375

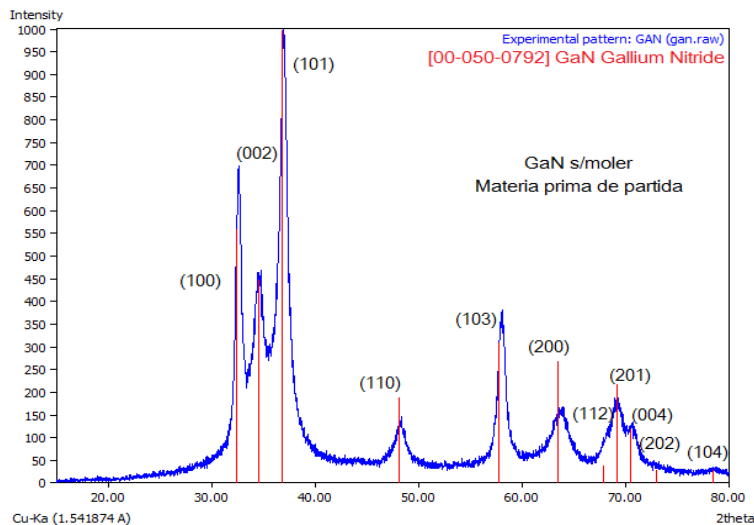


Figura 3.1. Patrón de difracción de rayos X del GaN para la muestra materia prima utilizada.

La tarjeta de la base de datos de difracción de polvos (powder diffraction file, PDF) la cual coincide con el material en cuestión fue la No. 00-050-0792, que tiene una calidad de coincidencia C, cuyo significado es comprobada. En lo sucesivo esta misma tarjeta, dado su grado de coincidencia con el material, será utilizada en los polvos tratados mecánicamente del mismo material.

La Figura 3.2, muestra esquemáticamente los tres planos principales de esta estructura cuyos índices de Miller son (100), (002) y (101) y que respectivamente corresponden a los picos de mayor intensidad. También se muestra en la parte inferior los patrones de difracción teóricos de cada serie de planos. Como puede notarse la densidad atómica es mayor en los planos del tipo (101), mientras que es menor en los planos (100) y (002).

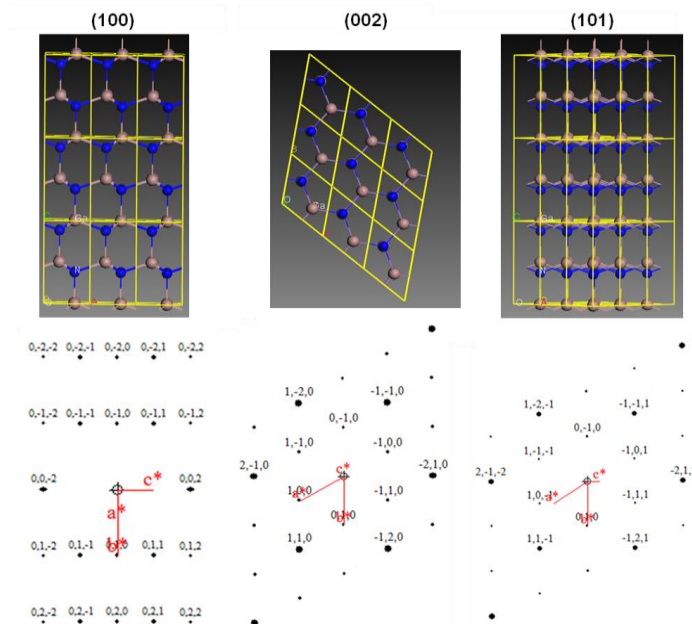


Figura 3.2. Patrones de difracción simulados de los planos importantes de la estructura hexagonal del GaN.

Posteriormente, estos polvos fueron sometidos a molienda con el objeto de disminuir el tamaño de cristal del material hasta niveles del orden nanométrico, justamente la molienda mecánica es un proceso ideal para obtener cristales de ese tamaño. La obtención de cristales nanométricos es fundamental y se requiere que estos alcancen esos órdenes de magnitud,

dado que se asemejan a pequeñas agrupaciones de átomos en forma de embriones o núcleos, emulando un proceso convencional de crecimiento de cristal, justo antes del inicio de ese proceso.

Se puede observar en la figura 3.3 el difractograma de la muestra correspondiente a 5 horas de molienda adicionando un 20% de Fe, en donde se observa que después del proceso aún se conserva la estructura hexagonal con sus reflexiones relativamente intensas, lo que indica primeramente que la molienda para estas condiciones, no afecta la estructura de este material y la energía es invertida en una reducción del tamaño de cristal o el incremento en los esfuerzos internos de la red, manifiesta por el incremento en el ancho y reducción de la intensidad de los picos en el difractograma. Del patrón de DRX, también se logra observar el pico correspondiente a la reflexión (110) del hierro.

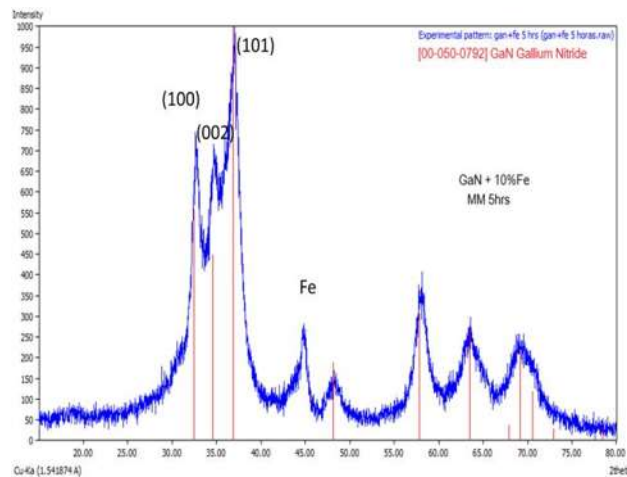


Figura 3.3. Patrón de difracción de rayos X del GaN para la muestra molida por 5 hrs en un molino de alta energía con 20% de Fe, en donde se aprecia la estructura de GaN y un pico de Fe.

Otro rasgo que se aprecia de este difractograma, son los cambios en la intensidad relativa de los picos del patrón de difracción con respecto a la muestra sin moler, por ejemplo, los planos que corresponden a los índices de Miller (100) y (002) sufren una clara diferencia en intensidad. Cabe mencionar que estos planos son perpendiculares en la celda unitaria hexagonal. En este caso los planos del tipo (002) tienden a incrementar su intensidad, o bien los planos (100) y (101) tienden a disminuirla lo cual puede deberse al incremento de

defectos cristalinos como vacancias y dislocaciones en el material. Sobre todo, en los planos que pierden intensidad, siendo esto típico de los materiales molidos mecánicamente, aunque, también podría ser debido a la posible solubilidad del hierro en la estructura del GaN, sin embargo, los radios de los elementos difieren considerablemente.

La figura 3.4, muestra ahora el patrón de DRX que corresponde a la muestra de GaN molida por 10 hrs, con adiciones de 10% en Fe. En este patrón se notan los efectos de la molienda en comparación con la muestra sin moler, por ejemplo, al igual que la muestra anterior los picos se ensanchan, lo que puede ser debido a una reducción en el tamaño de cristal y/o por el incremento en los esfuerzos internos de la red, que, en este caso genera un ligero traslape entre las reflexiones cercanas del tipo (002) y (101).

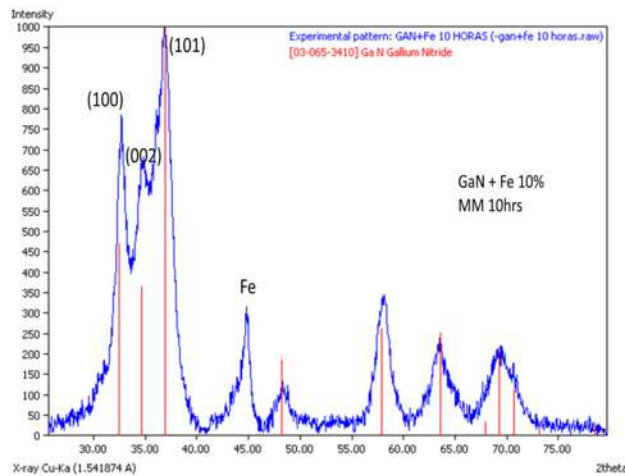


Figura 3.4. Patrón de difracción de rayos X del GaN para muestra molida por 10 hrs en un molino de alta energía con 10% de Fe.

Sin embargo, otra diferencia que se observa es que la intensidad de los planos (002), se incrementa relativamente con la molienda, en comparación con las reflexiones (100) y (101). Como se mencionó estos trastornos estructurales pueden ser debido a la presencia de defectos cristalinos en los planos tales como vacancias o fallas de apilamiento, que provocan el incremento relativo del pico (002), o la disminución relativa de las intensidades (100) y (101). Nuevamente se aprecia el pico de difracción (110) del Hierro a la que le corresponde el 100% de intensidad.

La figura 3.5 corresponde al difractograma de la muestra de GaN molida por 10 hrs con adiciones de 20% en Fe. En este patrón se ilustra que la intensidad relativa de los planos (002) se ve más incrementada con respecto a los planos (100) y (101) y en comparación a las muestras anteriores, es decir, en la molienda de GaN con este elemento se generan los mayores trastornos estructurales debidos a una posible solubilidad y a la mayor cantidad de defectos de red y además a una orientación preferente. Se obtiene también una reducción mayor en el tamaño de cristal o esfuerzos internos de la red, dado el mayor ensanchamiento de los picos de difracción.

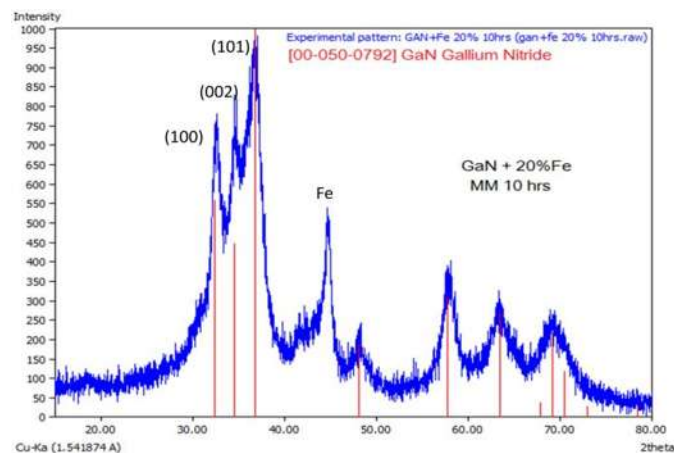


Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X del GaN para muestra molida por 10 hrs en un molino de alta energía con 20% de Fe.

III.1.2. Muestras de Nitruro de Galio (GaN) con adiciones de Boro.

La figura 3.6 b), corresponde a la muestra de GaN molida por 10 hrs. con adiciones de boro en la proporción de 20% en peso. En estos patrones se pueden observar los cambios estructurales conseguidos por la molienda en comparación con la muestra sin moler (nuevamente colocada aquí para propósitos de comparación directa), se puede observar que los picos se ensanchan, como consecuencia de la reducción de tamaño de cristal. Ese ensanchamiento de los picos conlleva a un traslape de algunas reflexiones más cercanas, como por ejemplo, las que corresponden a los planos (002), (100) y (101) y a los planos

(201) y (004). Otro rasgo que igual se observó en las muestras anteriores de GaN + Fe, también es apreciado en las actuales muestras, se notan cambios en la intensidad relativa de los picos de cada patrón de difracción, por ejemplo en los planos que corresponden a los índices de Miller (100) y (002). Cabe mencionar que estos planos son perpendiculares en la celda unitaria hexagonal. En este caso, los planos (002) tienden a incrementar su intensidad, y los planos (100) y (101) tienden a disminuirla, lo cual puede deberse al incremento de vacancias en el material sobretodo en los planos que pierden intensidad, y a la posible solubilidad del boro en la estructura.

El difractograma presente en la figura 3.6 c), corresponde a la misma muestra anterior, muestra también los picos cuya indexación corresponde a la estructura hexagonal del boro, cuyos datos cristalográficos son: $a = b = 10.952$ y $c = 23.824$ Å, de grupo espacial, G.E. = R-3m (166) y volumen de celda, $V = 2474.75$ Å³, cabe mencionar que aunque la adición de boro fue de 20%, la intensidad de los picos no reflejan esa presencia, dado que los factores de dispersión y absorción difieren claramente para ambas fases, puesto que una fase contiene nitruro de metal pesado (Ga) y otra fase de un elemento ligero (B), de esta forma el elemento ligero debe dispersar menos y absorber más la onda de rayos X, siendo esa razón por la que la intensidad de ese elemento se ve disminuida. Podría interpretarse también que la intensidad es poca debido a que la mayor parte del B entra en solución sólida en la red del GaN.

Los resultados obtenidos por la medición precisa de la variación en los parámetros de red son mostrados en la tabla 3.2. Para propósitos de comparación, estas mediciones fueron realizadas tanto en los especímenes molidos como en la muestra de partida, es decir, el nitruro de galio sin moler. En esta tabla se indican los porcentajes de variación de los parámetros “a” y “c”. Cabe mencionar que estas mediciones fueron realizadas utilizando un programa de cómputo comercial “Find It”. Como se deduce de la comparación entre los datos del patrón ideal y la muestra de partida de nitruro de galio, estos últimos se encuentran por encima de los encontrados en la literatura para la tarjeta de GaN 00-050-0792 correspondiente a la base de datos (Powder Diffraction File, PDF).

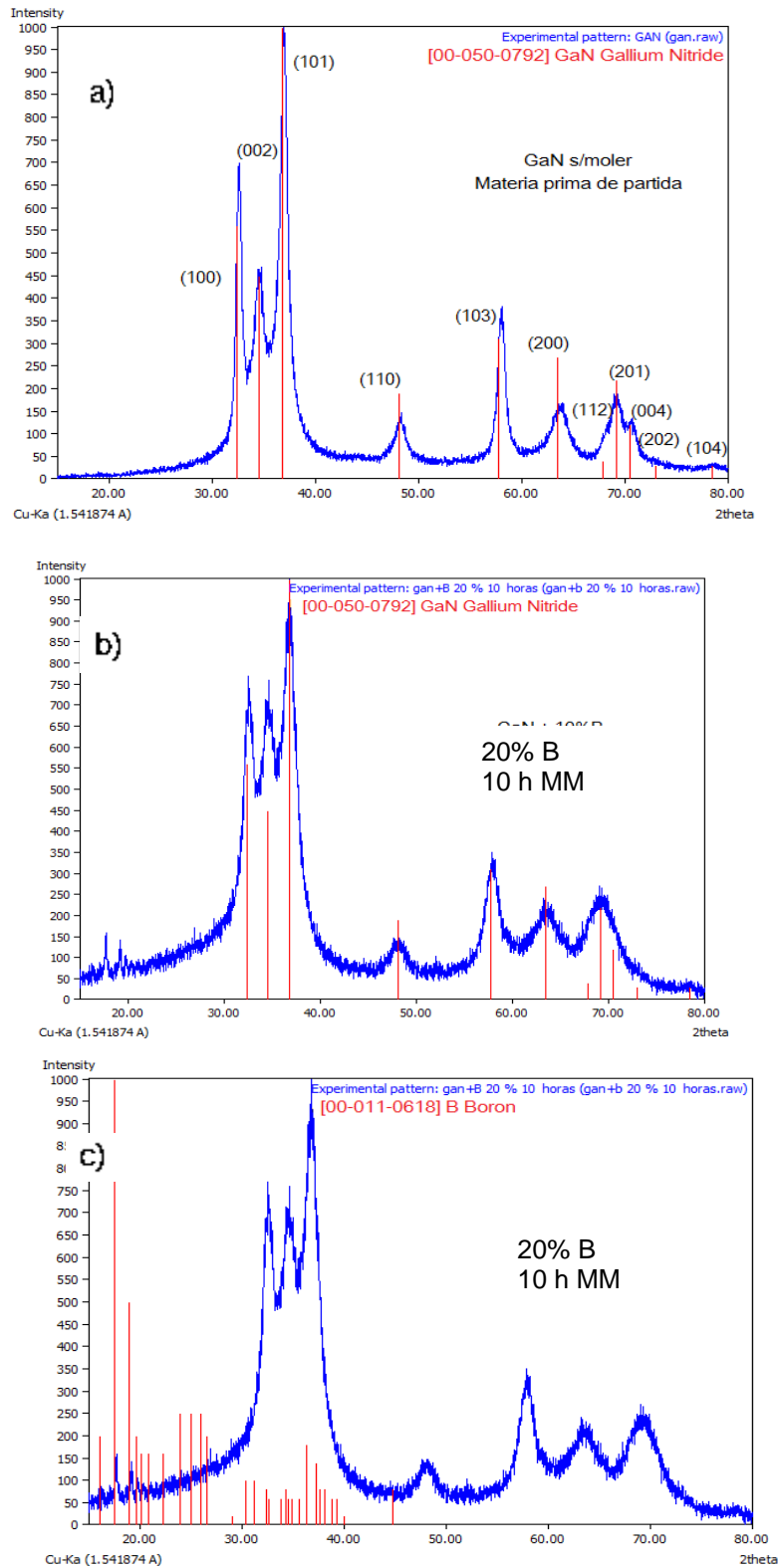


Figura 3.6. Patrones de difracción de rayos X del GaN en (a) muestra materia prima y (b) muestra molida por 10 hrs en un molino de alta energía con 20 % de boro, en donde se aprecia la estructura de GaN y c) misma muestra identificando la estructura de Boro.

Esto se debe a que las condiciones de obtención de los datos difieren con respecto a la preparación del material, regularmente, las muestras ideales estudiadas y reportadas por la base de datos, se encuentran libres de defectos cristalinos, debiéndose esto a que comúnmente, un tratamiento de recocido adecuado se efectúa previamente con el objeto de eliminar los esfuerzos internos, y hacer crecer el tamaño del cristal, con esto se aseguran mejores condiciones de difracción en las muestras, también en ocasiones el material que se ensaya durante la prueba de DRX, es de tipo monocristalino, a diferencia de las muestras policristalinas estudiadas aquí.

Tabla 3.2. Variación en los parámetros de red.

Parámetros de Red Å				
Muestra	a	% a	c	% c
GaN ideal	3.186		5.178	
GaN de Partida	3.202449	0.42	5.233441	0.923
20% B 10hrs	3.056212	4.56	4.977534	4.89
20% Fe 10hrs	3.046271	4.62	4.938856	4.87

Como se aprecia en la tabla 3.2 únicamente fueron realizados los cálculos para las muestras de 10 hrs de molienda con adiciones de 20% de cada uno de los elementos. La tabla indica que se obtuvo una reducción sustantiva en los valores de ambos parámetros de red, con respecto a la muestra de partida, tanto en la muestra con adiciones de B como en las adiciones Fe. Estos resultados sugieren que una solubilidad de los elementos no es probable dado que los radios del Fe y B son muy diferentes (B=0.23 Å, Fe=0.55 Å, Ga=0.62 Å, N=1.71 Å), lo que debía causar diferentes variaciones en los valores de los parámetros. Contrariamente, esto permite suponer que la molienda de bolas afecta en forma similar a la estructura del GaN, cuando es molida con uno u otro elemento.

III.2. Resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET).

III.2.1. Polvos de GaN sometidos a atrición mecánica.

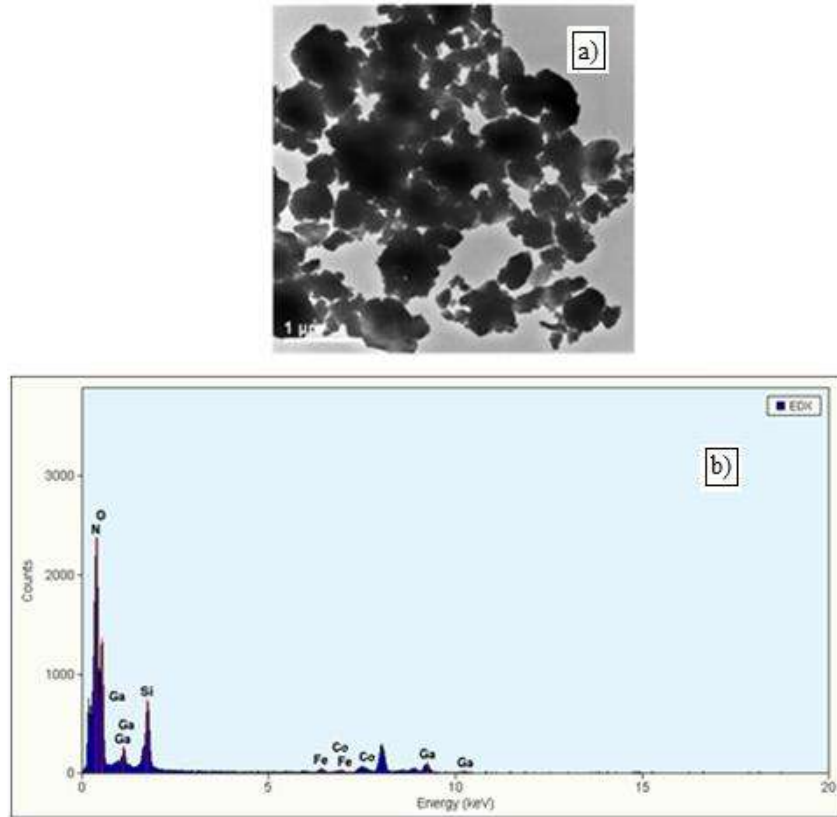
La Figura 3.7a, muestra una imagen de microscopía electrónica de trasmisión a bajas ampliaciones de la muestra de GaN sin tratamiento térmico (TT) obtenida de los llamados polvos de partida. Puede observarse cierta homogeneidad en el tamaño de partícula, además de la calidad del análisis químico puntual realizado (3.7b), en donde solo aparecen los picos de nitrógeno y galio. Aunque cabe mencionar que esta técnica no es la adecuada para determinar señales de nitrógeno, de cualquier forma, el espectrograma nos indica una limpieza de los materiales utilizados y del proceso de molienda realizado.

El estudio de las nanoestructuras, es por excelencia realizado, por medio del análisis de las imágenes de microscopía electrónica de trasmisión, en este caso particular, a través principalmente de la técnica de alta resolución. Las figuras 3.8a-b, muestran varias imágenes correspondientes a la muestra molida por 10 horas sin tratamiento térmico, en donde se observan las imágenes de alta resolución donde podemos constatar el tamaño de cristal obtenido para este material. Puede notarse que el tamaño varía desde 5 nm, hasta aproximadamente 23 nm, perteneciendo obviamente a un rango nanocristalino. En comparación con los resultados obtenidos por DRX (66 nm), este tamaño es más pequeño lo cual puede deberse a que hay, muchos picos de difracción que se encuentran traslapados siendo así la medición más imprecisa en DRX.

La figura 3.9 a), ilustra diversos espaciamentos interplanares determinados de las imágenes anteriores y su correspondiente transformada rápida de Fourier (FFT) que ilustra que para la primera de estas se presenta una distancia de 2.51 Å, que se aproxima a la distancia que corresponde a los planos (002) de la tarjeta de rayos X 000-050-0792 y que corresponde a una intensidad de 45% perteneciente a la estructura hexagonal del GaN.

También en esta figura aparecen imágenes de alta resolución con su respectiva FFT, en donde logramos identificar los planos (100) y (101) (figuras 3.9 b) y c), respectivamente),

de la estructura hexagonal de GaN. Como puede notarse estos planos son los más importantes en la estructura del material, además, son los únicos que pueden resolverse de acuerdo a la resolución máxima que el microscopio tiene.



**Figura 3.7. a) Imagen de MET, muestra de GaN sin tratamiento térmico
b) Análisis químico EDS.**

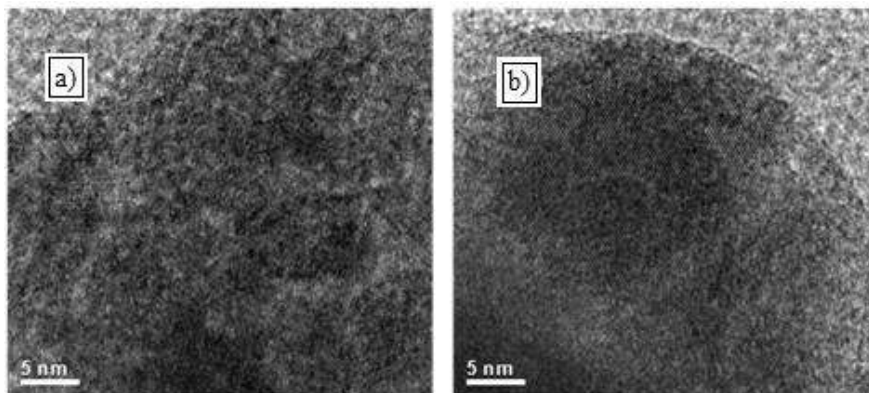


Figura 3.8a-b. Imágenes de alta resolución obtenidas en MET, de la muestra de GaN sin tratamiento térmico.

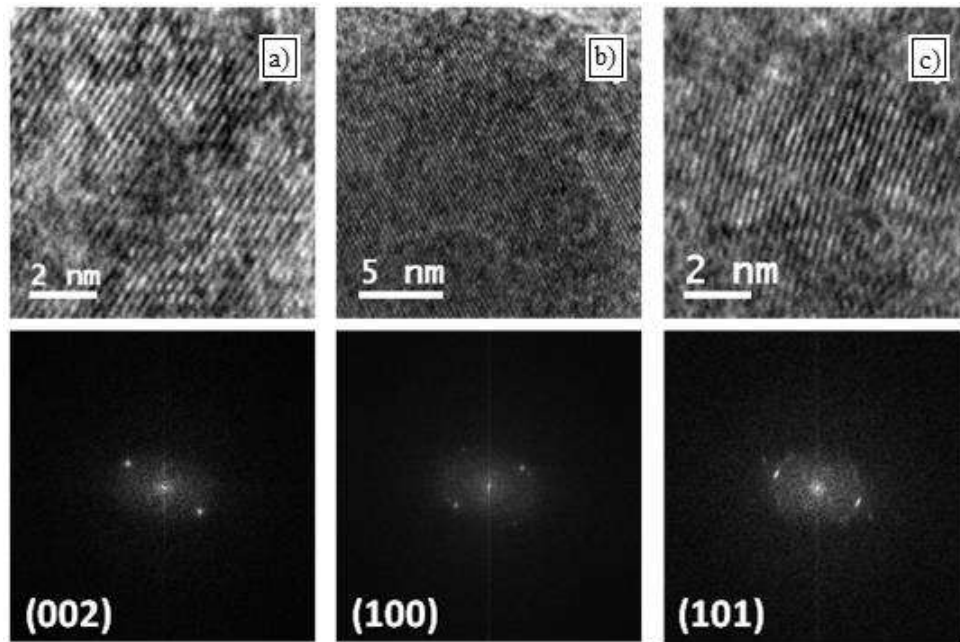


Figura 3.9. Espaciamientos interplanares del GaN correspondientes a los planos: a) (002), b) (100) y c) (101) de su estructura hexagonal.

Cabe mencionar que a pesar de las condiciones tan drásticas a las que ha sido sujeto este material, dada la aplicación de un tratamiento mecánico excesivo por 10 horas, no se aprecian indicios de transformación local conservando aún su estructura, empero, con un gran desorden estructural, por ejemplo en las figuras 3.9 a y c, las cuales son un acercamiento de la imagen en alta resolución, se aprecia una gran deformación en los planos de difracción, siendo aún mayor para los planos (101), estos resultados coinciden con los obtenidos a través de DRX, en donde se observó microdeformación de la estructura.

III.2.2. Polvos de GaN + Fe sometidos a tratamientos de recocido

La figura 3.10, muestra imágenes de campo claro de las características de los polvos de nitruro de galio calentados a 1000 °C. Esta muestra corresponde a 5 horas de molienda y 10% de Fe adicionado. Se aprecian los efectos de la temperatura sobre el material, ya que bajo estas condiciones un monocristal comienza a formarse en su estructura. Sin embargo, estas condiciones no son aún las adecuadas para los objetivos del presente trabajo.

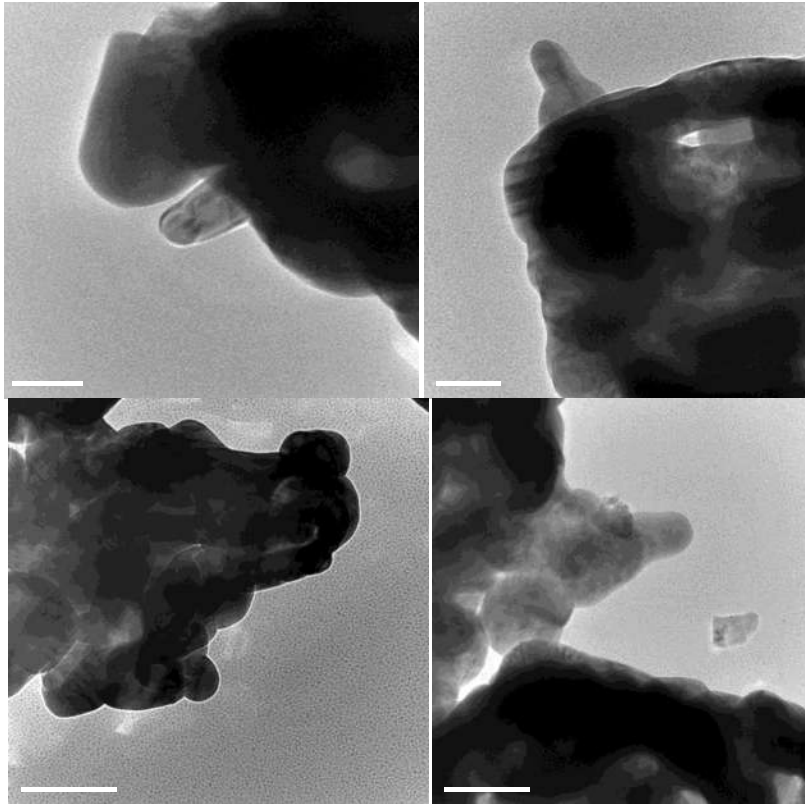


Figura 3.10. Imágenes de campo claro obtenidas en el MET para la muestra tratada a 1000 °C por 5 hrs de molienda y con una adición de 10% de Fe.

En lo que respecta a la muestra tratada a 1100 °C misma composición, se observaron en la figura 3.11 nanoestructuras alargadas formadas en comparación con la muestra anterior. La morfología de estas indica que pueden comenzar a formarse el tipo de nanoestructura llamada nanorodillo, estos últimos teniendo futuras aplicaciones en lo que es la llamada la nanotecnología, dichas estructuras son cilíndricas rellenas de material crecidas unidireccionalmente. Este crecimiento se obtiene dada la mayor temperatura de tratamiento empleada con respecto a la muestra anterior, ya que esta se traduce en una mayor cantidad de energía para el crecimiento unidireccional de la misma, lo cual es evidente desde el punto de vista termodinámico.

La figura 3.12 a), b) y c), ilustra de igual forma por las técnicas de campo claro, los resultados obtenidos del espécimen GaN + Fe 10% en peso, molido por 5 horas, después del tratamiento térmico a 1100 °C con permanencia de 10 minutos. Se muestra la presencia

de algunos nanocristales crecidos en forma alargada, en donde sus dimensiones constan de aproximadamente varias micras de longitud ($10\ \mu$) y $150\ \text{nm}$ de espesor.

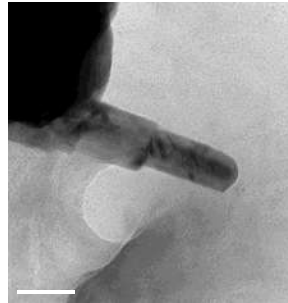


Figura 3.11. Imágenes de campo claro obtenidas en el MET para la muestra tratada a $1100\ ^\circ\text{C}$ por 5 hrs de molienda y con una adición de 10% de Fe.

Cuando la relación de aspecto es muy grande (longitud vs ancho >20), a estos cristales se les conoce como nanoalambres, en caso contrario son nanorodillos. Es importante mencionar que para que un cuerpo de estos sea considerando como una nanoestructura una de sus dimensiones debe ser nanométrica, en este caso, aunque el ancho de las presentes estructuras es muy pequeño ($150\ \text{nm}$) y su relación de aspecto es muy grande no se consideran estructuras estrictamente nanométricas ($<100\ \text{nm}$).

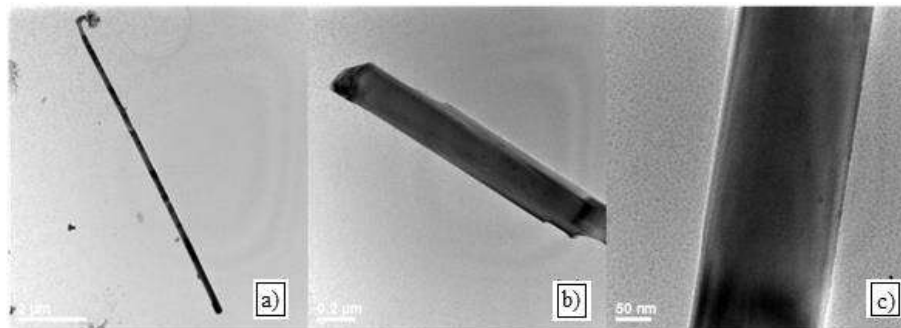


Figura 3.12. a) Nanoalambre, b) y c) Nanorodillos obtenidos en MET por técnica de campo claro.

Para conocer la composición química y estructura de estos cuerpos un análisis químico se efectuó, a través del uso de las técnicas de análisis elemental anexas (EDS) al microscopio de transmisión. La figura 3.13 ilustra el análisis químico en donde se puede notar la presencia de Ga que es el elemento principal que puede ser determinado mediante EDS, ya que el nitrógeno es un elemento ligero y es difícil detectarlo por esta técnica, de esta forma

se considera que el análisis químico de estas formaciones debe ser de GaN con cantidades de Hierro pequeñas, tal y como fue determinado por los estudios de DRX. Se debe aclarar que el Cu y el C pueden aparecer en los análisis debido a la rejilla que es de cobre y al soporte que es de C.

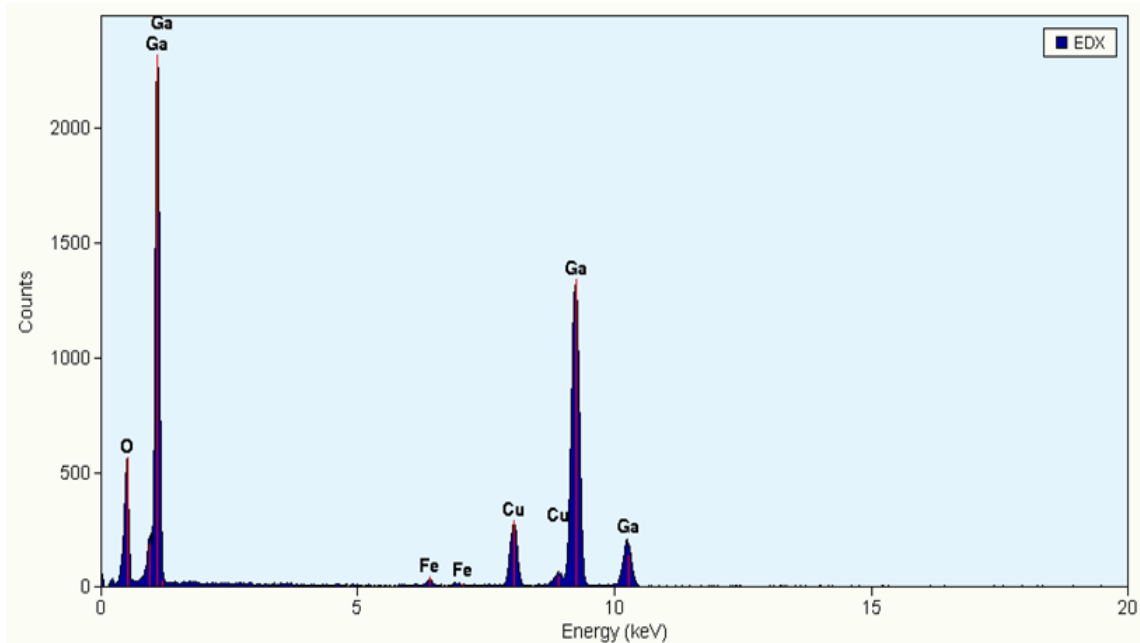


Figura 3.13. Análisis químico de nanorodillos.

Por otro lado, para conocer la estructura de estas formaciones y complementar los estudios arriba mencionados, fueron realizados estudios de microscopía por la técnica de alta resolución, así la figura 3.14 ilustra dos micrografías en donde se aprecia una resolución puntual y lineal. Fueron extraídas porciones de las imágenes anteriores para un mejor tratamiento de ellas, en donde la figura 3.15 ilustra estos segmentos amplificados junto a su correspondiente transformada de Fourier (FFT). Como se puede notar las mediciones de los espacios interatómicos, que se encontraron las distancias correspondientes a los planos (100) y (101), de la estructura hexagonal del GaN. De esta forma, queda comprobado también que la composición a la que pertenecen estos cuerpos es precisamente la estructura que nos interesa.

El crecimiento de estos materiales se encuentra basado en que el eje c o eje axial, es mayor que los demás ejes (a y b) y por lo tanto, ésta debe tender a crecer unidireccionalmente a lo

largo del eje mismo. Anteriormente, este tipo de estructuras se han obtenido utilizando técnicas sofisticadas y caras, por lo que es novedoso aquí obtenerlas por técnicas económicas que consisten en molienda de bolas del material y un posterior tratamiento térmico de recocido.

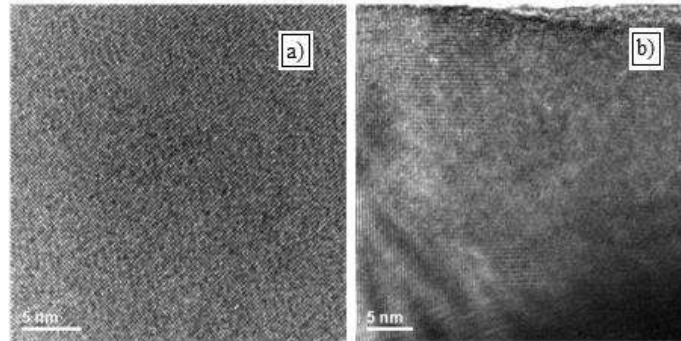


Figura 3.14. Imágenes obtenidas en alta resolución de los nanorodillos de GaN.

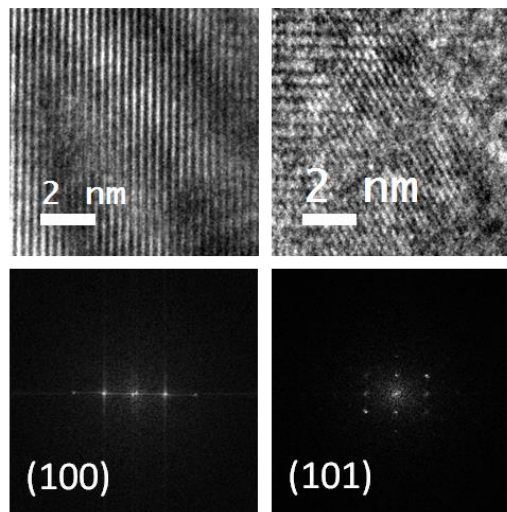


Figura 3.15. Segmentos amplificados.

La figura 3.16 muestra un conjunto de imágenes de los nanorodillos encontrados, presentadas por la técnica de campo claro, en el espécimen tratado térmicamente a 1000 °C durante 10 minutos, molido por 10 hrs y con un 10% de Fe. Cabe mencionar el gran aspecto de forma que presenta la nanoestructura de estos monocristales perfectos, aunque

en algunos, como se aprecia en los incisos c) y d), se observan interfases que indican haberse conformado por secciones durante el crecimiento.

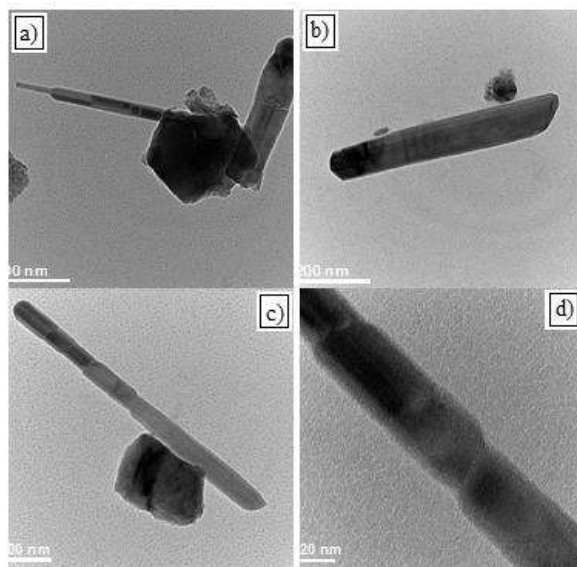


Figura 3.16. Imágenes de campo claro obtenidas en el MET para la muestra tratada a 1000 °C por 10 hrs de molienda y con una adición de 10% de Fe.

Por otra parte, la figura 3.17 ilustra nanocristales crecidos en forma de nanoalambres los cuales se presentan orientados en diferentes direcciones. La presencia de estos nanocristales fue observada en gran cantidad, ya que se encontraban alrededor de cualquier partícula que se analizaba, de tal forma que fue muy fácil identificar y realizar inclusive alta resolución y los análisis químicos correspondientes. Estos resultados sugieren que la presencia del Fe influye evidentemente en el crecimiento de estas nanoestructuras. Se conoce por investigaciones pasadas [59] que el Fe es un buen catalizador en el crecimiento de nanoestructuras unidimensionales (1D) tales como nanotubos, nanoalambres y nanorodillos. Aquí se demuestra igualmente la gran influencia catalizadora de este elemento en la formación de alambres de GaN, como se notó en los difractogramas en el aumento de la intensidad de ciertos picos, lo que indica un crecimiento preferencial en cierta dirección.

La figura 3.18, constituye otra evidencia más de la abundancia de dichas nanoestructuras. Se comprueba mediante estas imágenes que sus dimensiones no caen en el rango

nanométrico, sin embargo, presentan una relación de aspecto muy grande. Es importante señalar que para controlar el crecimiento de estas estructuras, se deben variar las condiciones de crecimiento tanto la cantidad agregada de Fe en este caso como la temperatura de tratamiento y el propio tiempo de tratamiento, esto con el fin de controlar más sus dimensiones.

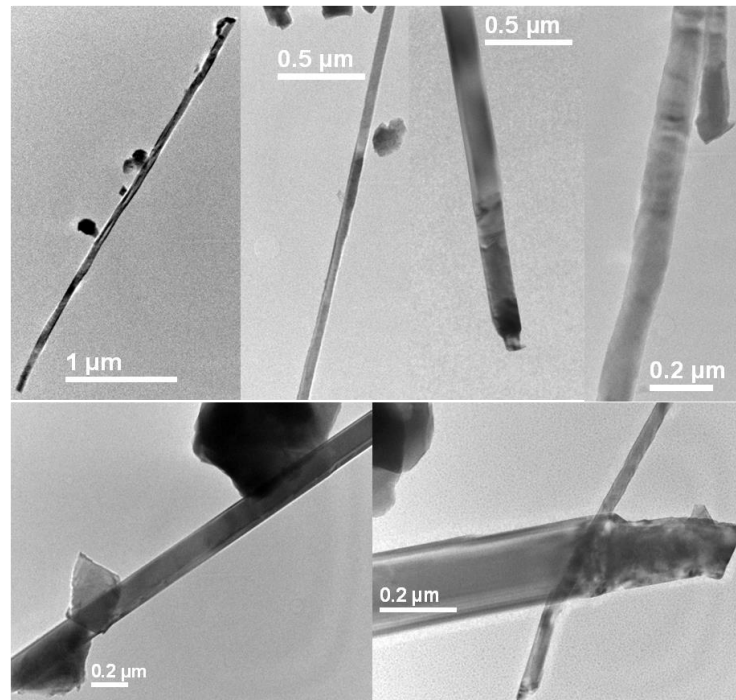


Figura 3.17. Nanocristales crecidos en forma de alambres y rodillos.

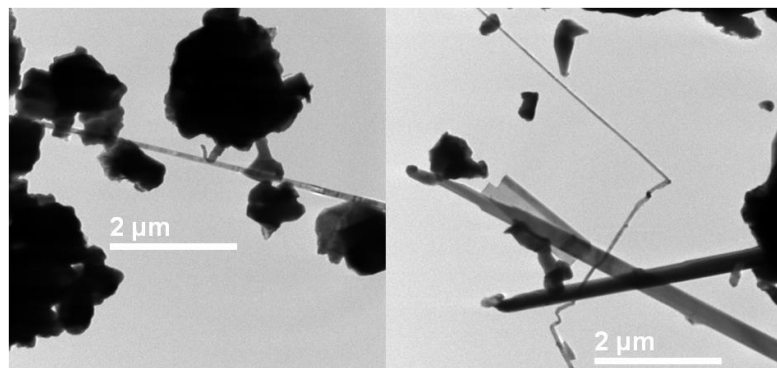


Figura 3.18. Nanorodillos y nanoalambres en mayor abundancia.

Las figuras 3.19 a), b) y c), muestran imágenes en alta resolución del cuerpo con morfología de alambre, en donde se aprecia que el espaciado atómico es diferente en cada una de ellas, la primera de estas imágenes muestra un espaciado que corresponde a los planos (100) y de la estructura hexagonal del GaN, en donde además se aprecia una resolución puntual y se define claramente la dirección [001], esta imagen puede claramente ser comparada con la imagen simulada del patrón de difracción correspondiente a la dirección [002] aunque ambas son iguales, debido a que son planos múltiplos, estos resultados comprueban contundentemente que estos alambres están constituidos de la estructura de GaN.

Otras imágenes de alta resolución mostradas en esta figura denotan la presencia de los planos (101) en donde el espaciamiento corresponde a una distancia 2.4nm de la estructura hexagonal del nitruro de galio, de esta forma se puede concluir que el crecimiento de la nanoestructura se dio con mayor facilidad cuando hubo más Fe, sin embargo, la estructura llamada alambre por su alta relación de aspecto no es estrictamente nanométrica.

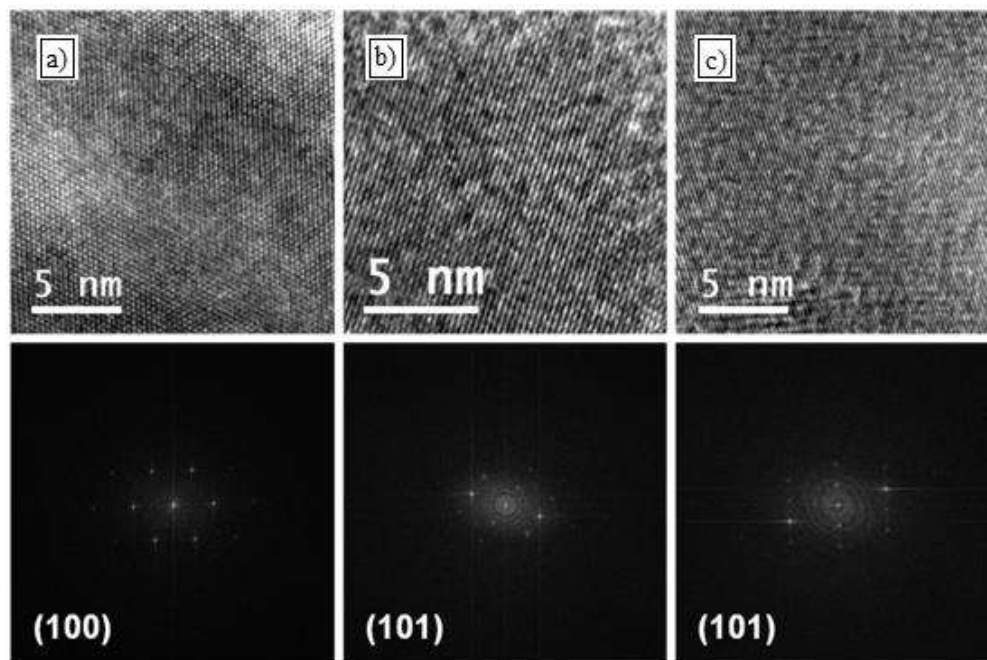


Figura 3.19. a), b) y c) Imágenes de alta resolución obtenidas en MET de diferentes secciones de un nanoalambre.

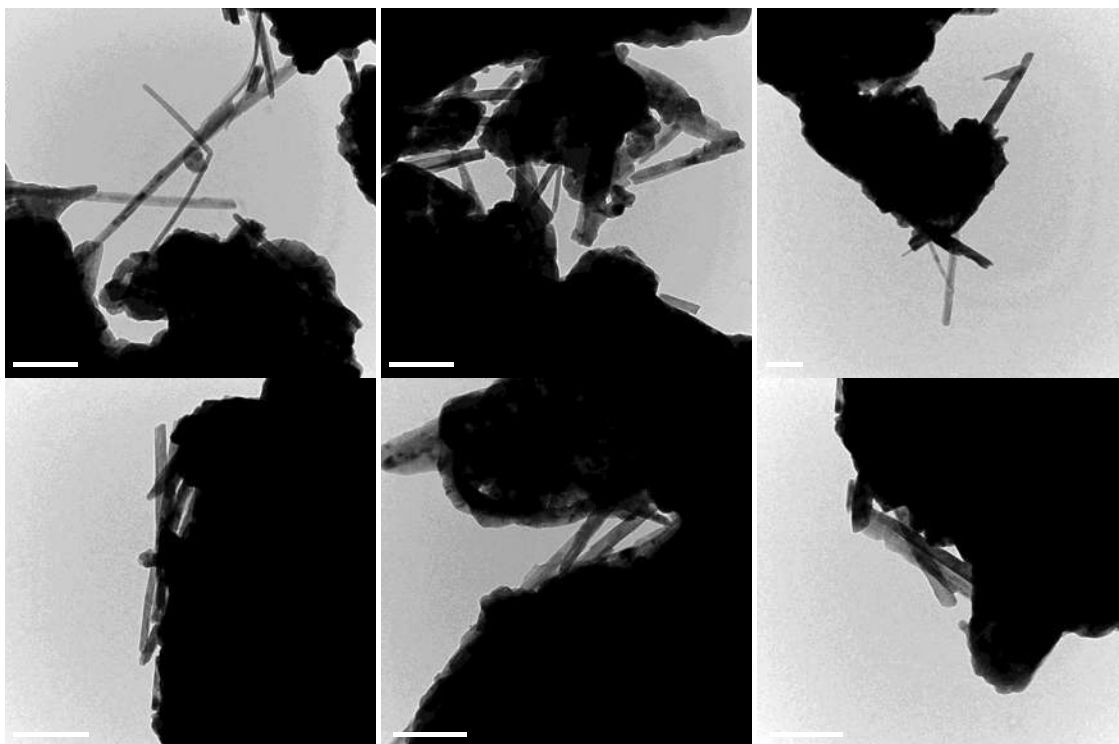


Figura 3.20. Imágenes de campo claro obtenidas en el MET para la muestra tratada a 1100 °C por 10 hrs de molienda y con una adición de 20% de Fe.

Finalmente, la figura 3.20 presenta los resultados obtenidos para la muestra molida por 10 hrs con 20% de adición de Fe y calentada a 1100 °C. De estas figuras se puede constatar la abundante cantidad de nanorodillos formados bajo estas condiciones y el incremento en sus dimensiones con respecto a las muestras anteriores, las cuales aproximadamente alcanzan hasta 1 micra de longitud y 180nm de ancho, constituyéndose así como los más grandes encontrados durante este análisis.

La figura 3.21 a) muestra un nanoalambre cuyo espesor tiene 15 nm lo que comprueba que sus dimensiones caen en la escala nanométrica. En la figura 3.21 c) se ilustra la transformada rápida de Fourier (FFT), que aproximadamente representa el patrón de difracción del cristal. Como se observa, dos puntos definidos aparecen en él, los cuales representan la integración de los planos periódicos de la imagen que a la vez corresponde a la periodicidad del cristal bajo condiciones de difracción de electrones. La distancia medida directamente sobre la imagen de ambos puntos, corresponde al valor de 8.17 nm^{-1} que dividida entre dos da igual a 4.085 nm^{-1} . Esta reciprocidad es debida a que la FFT representa la red recíproca,

que es el resultado de la convolución de los planos a través del fenómeno de difracción en esta red, por lo tanto, las distancias son recíprocas a las de la red.

De esta forma, el inverso de esa distancia corresponde a 2.447 \AA que es muy aproximado a la distancia 2.437 \AA , obtenida entre los planos (101) de la red real del GaN, siendo esta la correspondiente a la mayor intensidad (100 %), esto de acuerdo al número de la tarjeta de rayos X 00-050-0792, siendo esta una de las mejores. Este resultado comprueba que se pueden obtener nanoalambres de GaN con estructura hexagonal, a través de la técnica de molienda mecánica y tratamiento térmico de recocido a los polvos post-molienda.

Dado que el microscopio tiene una resolución nominal entre puntos de 0.21 nm , las distancias interplanares por debajo de esa resolución pueden ser muy difíciles de observar.

La figura 3.22 muestra imágenes de campo claro de los nanorodillos crecidos de GaN. Como se aprecia estos no son exactamente monocristales, ya que presentan una especie de interfase que aparece indicada por las flechas en la imagen a lo largo de su estructura.

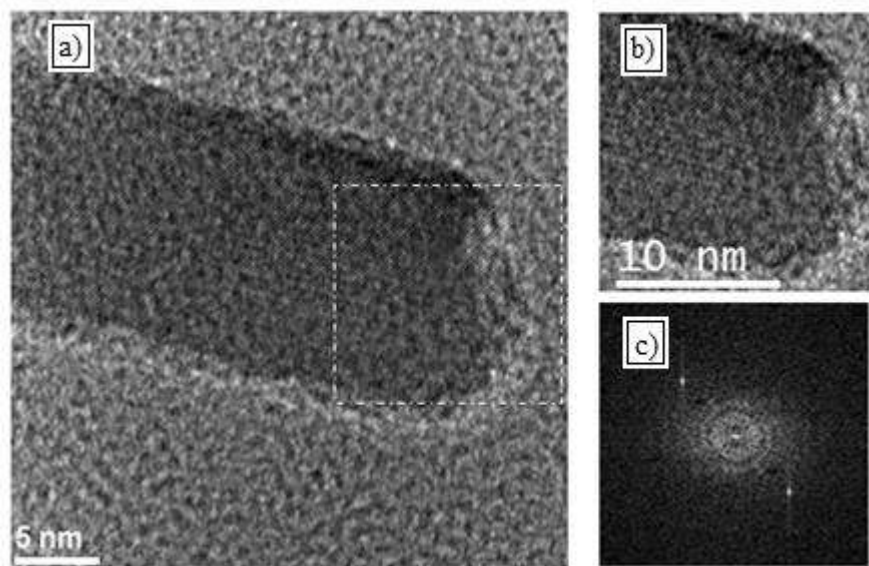


Figura 3.21. Muestra de un nanoalambre cuyo espesor es de 15 nm. (a) Nanorodillo, (b) amplificación del segmento señalado, (c) la trasformada rápida de Fourier (FFT).

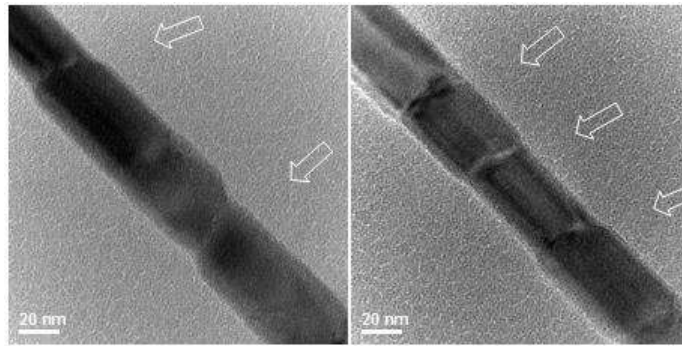
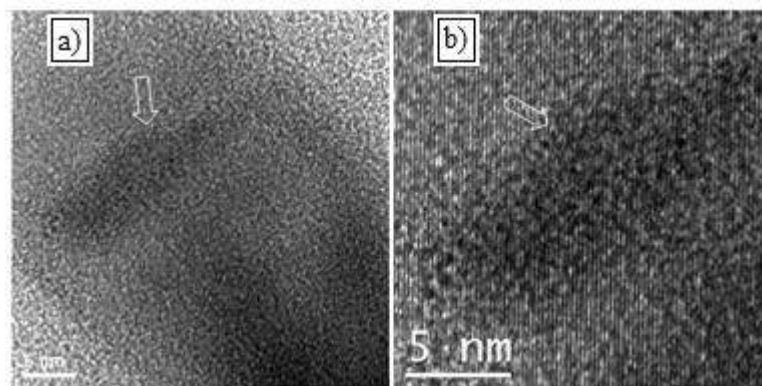


Figura 3.22. Imágenes de campo claro de los nanorodillos crecidos de GaN.

La figura 3.23 a) muestra una imagen de alta resolución de la interfase antes mencionada, en la parte central se nota que la interfase aparece oscura en contraste, esto sugiere la ausencia de material justamente ahí, por otro lado, hacia arriba y hacia abajo de la superficie se puede apreciar la distancia entre los planos del tipo (101). Este comportamiento puede ser mejor notado en la imagen con mayor amplificación obtenida la que se ilustra en la figura 3.23 b) como se comprueba existe poco material justamente en esa región, también denotado por la interrupción de las líneas de difracción.



Figuras 3.23. Imágenes de alta resolución de las interfaces. a) En la parte central se nota la interfase, b) aumento de la interfase.

En este sentido se podría suponer que las partículas policristalinas originalmente con una morfología irregular o tal vez cercanas a la forma equiaxiada obtenidas después de la molienda (ver esquema en la figura 3.24) crecen siguiendo la dirección de solidificación [001], los cristales en el interior alimentan el crecimiento en la dirección axial de la estructura hexagonal. Cristales que se encuentran en partículas anexas siguen la misma

dirección de crecimiento, hasta que el material interior se agota, empero, partículas cercanas contribuyen en el crecimiento de la entidad, siendo posiblemente aquí cuando se generan las interfases entre las diferentes partículas que se van agregando.

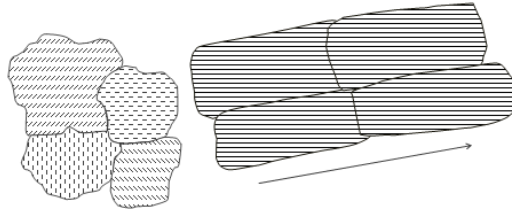


Figura 3.24. Esquema que muestra la dirección preferencial que se observa en las partículas.

La figura 3.25 a) muestra otro nanorodillo en el cual se presenta una interfase, sin embargo, en este se nota con mayor claridad, la falta de material, además de que los cristales adyacentes formados se encuentran ligeramente desorientados entre ellos, situación que puede ser notada, tanto en la imagen, por la diferencia en el paralelismo de las líneas de difracción, como también en la presencia del doble punto indicada en la FFT. Este resultado puede confirmar que los nanorodillos crecen alimentándose originalmente de material dentro de una partícula y posteriormente de partículas adjuntas que van también contribuyendo a la formación del mismo.

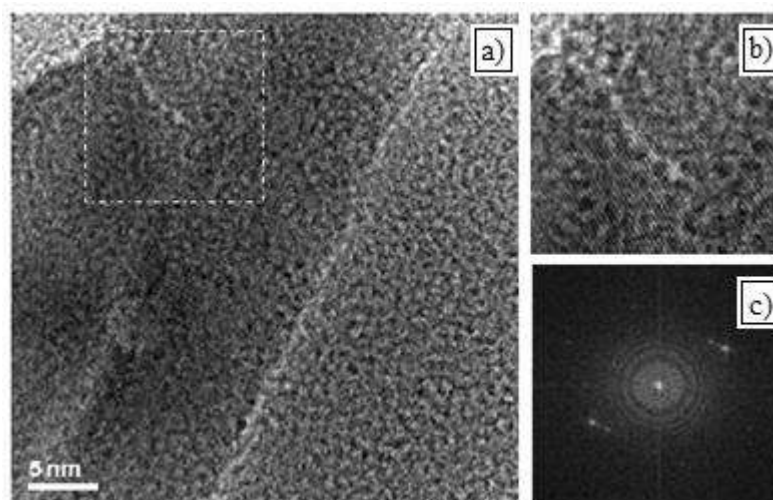


Figura 3.25. Imagen de alta resolución de la interfase. a) Interface con falta de material b) amplificación del segmento señalado, c) FFT.

Con esto, se sugiere que durante el tratamiento de recocido, mayor tiempo o mayor temperatura, pueden mejorar la cristalinidad del nanorodillo borrando la presencia de estas interfases. En general fue observado que las nanoestructuras tienen baja cristalinidad presentando tanto defectos cristalinos como deformación en los planos, la figura 3.26, muestra una imagen de alta resolución en donde se aprecian microdeformaciones asociadas con el proceso de molienda, las cuales aún bajo estas condiciones de recocido, no se han liberado, esta microdeformación se puede notar en los planos de difracción y en comparación con la línea trazada sobre la imagen, la misma puede causar alguna variación en la medición de las distancias interplanares obteniéndose distancias mayores a las correspondientes, como es el caso de esta imagen, dando una distancia de 2.81 \AA , cuando esta corresponde a los planos (100) cuya distancia correcta es 2.72 \AA . Durante el análisis de estos resultados varias distancias se mostraron con un valor superior debido a la solubilidad del Fe en la estructura.

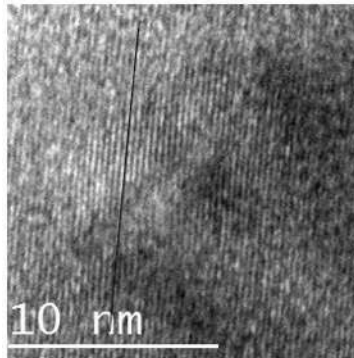


Figura 3.26. Partícula policristalina con una morfología irregular.

Pocas nanoestructuras presentan una buena cristalinidad, como puede observarse de la figura 3.27, en donde las orillas de la misma se aprecian bastante rectas y sus líneas de difracción no presentan deformación. El recuadro muestra la correspondiente FFT. Sin embargo, en estas imágenes debe de cuidarse al medir directamente sobre la FFT ya que podría haber una falta de resolución en la misma.

En la figura 3.28 se observa que aparecen unas líneas de difracción tenues que no quedan registradas en la FFT, muestra cómo en cada línea intensa, hay una débil que aparece, lo

que justamente se marca en la imagen ampliada, como se puede notar esta línea débil no se encuentra completamente a la misma distancia de cada pico fuerte, por lo que se tendría que realizar un modelo y calcular la imagen de alta resolución para conocer cuál sería la orientación de este cuerpo, esta situación ya se sale de los objetivos del presente trabajo y podría ser causa de una nueva futura investigación.

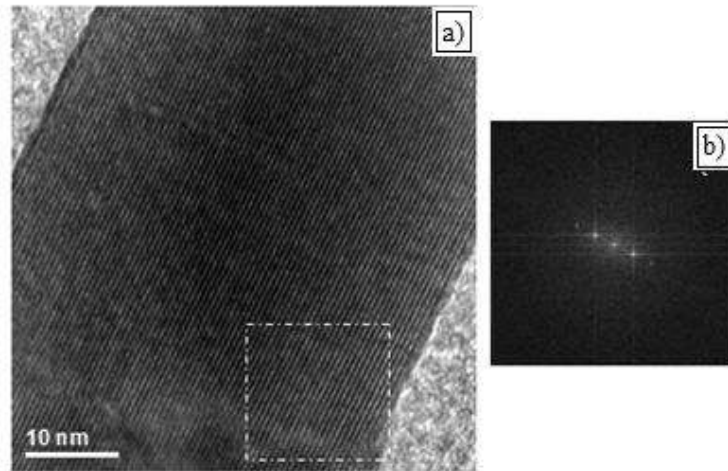


Figura 3.27. Nanorodillo con buena cristalinidad, sus planos son más paralelos. (a) Imagen del nanorodillo, b) su FFT.

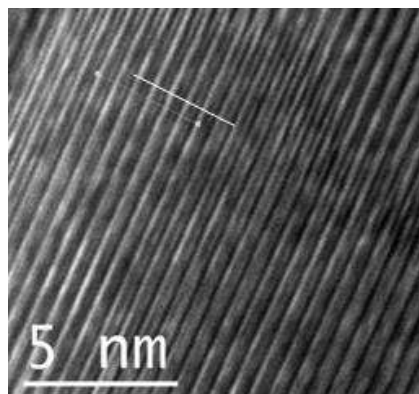
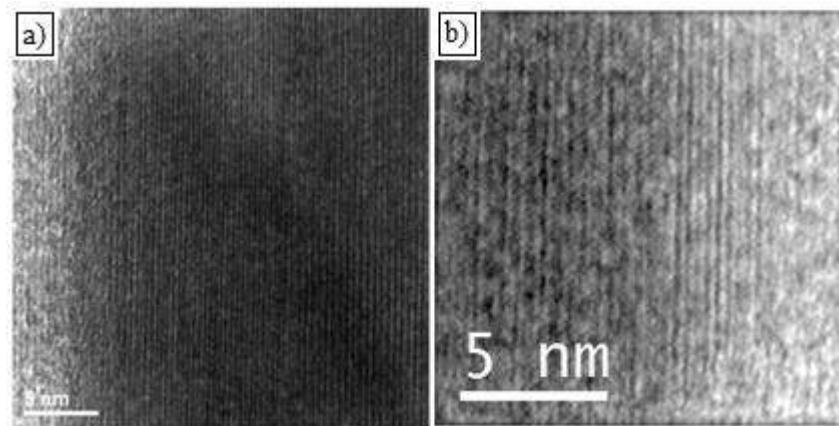


Figura 3.28. Nanoestructura con buena cristalinidad.

Otros efectos en la difracción, que pueden confundir las distancias interplanares en el crecimiento de los nanorodillos, pueden notarse en la figura 3.29. En la primera imagen se aprecia que aparecen unos espacios vacíos que aparentemente no son periódicos entre sí,

observando con mayor detalle en la segunda imagen ampliada se pueden apreciar estos huecos de una mejor manera.



Figuras 3.29. Nanoestructuras donde se aprecian los vacíos no periódicos. a) Nanoestructura no periódica, b) aumento de la misma.

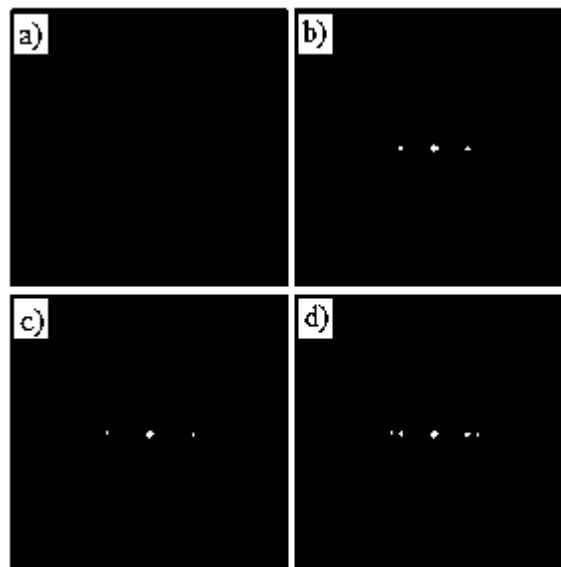


Figura 3.30. Imágenes de la última FFT. a) FFT, b) puntos con periodicidad, c) puntos con distancia interplanar distinta, d) suma de las dos donde se aprecia la confusión.

Obteniendo la FFT de la última imagen, la cual es mostrada en el primer recuadro a) de la figura 3.30, se observa que aparecen puntos cuya periodicidad se puede confundir, sin

embargo, eligiendo algunos puntos sobre el eje trasversal indicado, se puede dar uno cuenta que esta selección genera puntos periódicos, estos puntos elegidos están representados en la FFT procesada del recuadro b), eligiendo otros puntos sobre el mismo eje trasversal, se aprecia que esta selección genera otra red periódica, empero, con diferente distancia interplanar c). La suma de estas dos redes d) es la que causa esta confusión en la imagen, como puede ser notado de las inversas obtenidas para cada FFT en la figura 3.31.

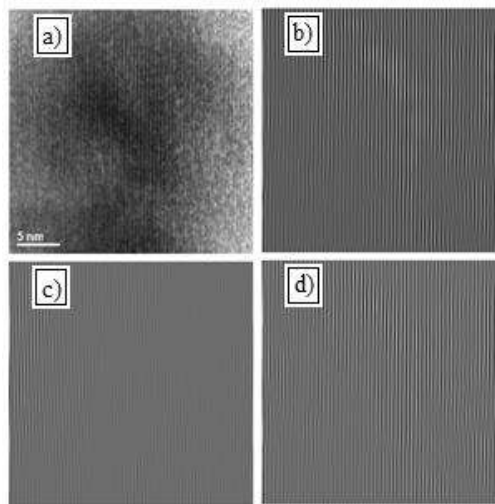


Figura 3.31. Inversas de las FFT anteriores. (a, b, c, d). Imágenes de las nanoestructuras, respectivamente.

Este comportamiento solamente puede ser explicado sobre la base del crecimiento de dos nanoestructuras con diferente distancia interplanar que crecieron una sobre la otra quizá empleando las mínimas condiciones de energía a través de una nucleación heterogénea, tal y como se muestra esquemáticamente en la figura 3.32.

Otras imágenes que evidencian este hecho son mostradas en la figura 3.33 la primera a) de estas corresponde a una imagen de campo claro en donde se aprecia claramente el crecimiento de varios nanorodillos juntos que han seguido la misma dirección de crecimiento, en la segunda b) dos estructuras de dimensiones diferentes una más pequeña sobre la más grande se aprecian, muy probablemente el más pequeño creciendo sobre el mayor utilizando como una especie de templete o base para su crecimiento bajo condiciones heterogéneas. La figura 3.34 es una muestra clara de la sobreposición de varias estructuras creciendo a lo largo de la misma orientación. Es importante señalar que estos

crecimientos irregulares en la estructura podrían corregirse aumentando ya sea el tiempo de tratamiento como también la temperatura del mismo, para mejorar la cristalinidad y las dimensiones de los mismos.

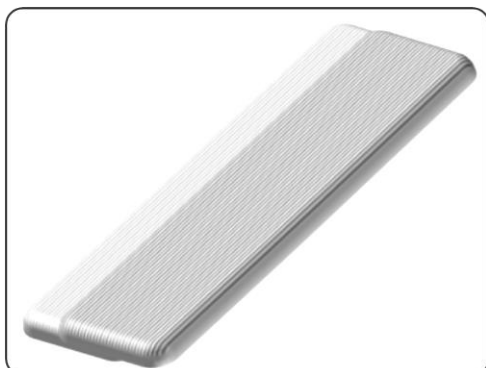


Figura 3.32. Estructuras con diferente distancia interplanar que crecieron una sobre otra.

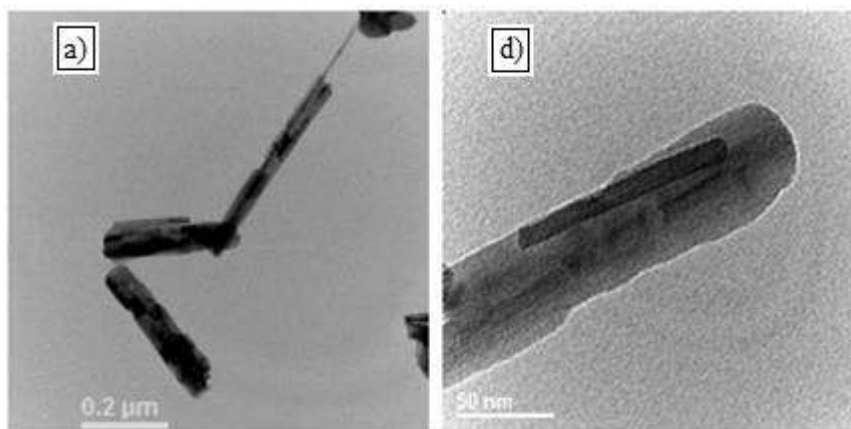


Figura 3.33. Imágenes de distintas nanoestructuras superpuestas. a) Crecimiento de varios nanorodillos juntos, b) estructuras de dimensiones diferentes uno sobre el otro.

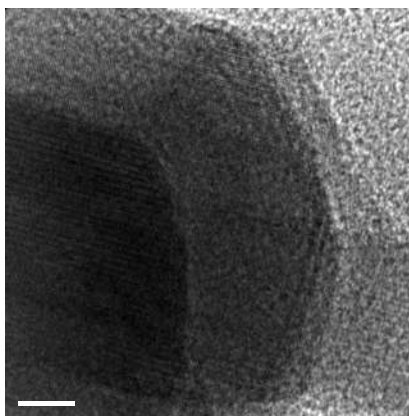


Figura 3.34. Muestra de nanoestructuras con clara sobreposición, creciendo unas sobre otras en la misma orientación.

La figura 3.35 muestra varias imágenes de campo claro en donde se aprecian nanorodillos, cuya característica en su estructura es una especie de rayado continuo no periódico, en este caso, parecería que la estructura está alimentándose, por así decirlo, de material que posiblemente depositado sobre su superficie mejoraría el crecimiento y su arreglo atómico. Acercándose a uno de esos cuerpos se puede notar que esas líneas traslapadas que se observan en la imagen corresponden al defecto de maclado, tal y como se puede apreciar en la figura 3.36, la que presenta una frontera de maclado cuyas líneas a cada lado son exactamente la imagen especular una de la otra. A este tipo de maclado se le conoce como maclado coherente, la FFT, enmarcada de esta figura comprueba este hecho en donde las líneas trazadas sobre la imagen siguiendo los puntos correspondientes a cada macla justamente denotan una imagen especular entre ellas.

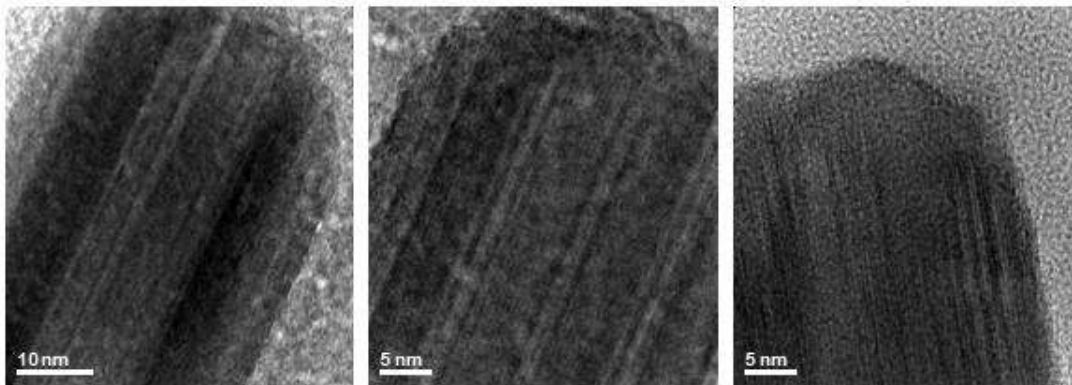


Figura 3.35. Imágenes de campo claro donde se aprecian nanorodillos con una especie de rayado continuo no periódico.

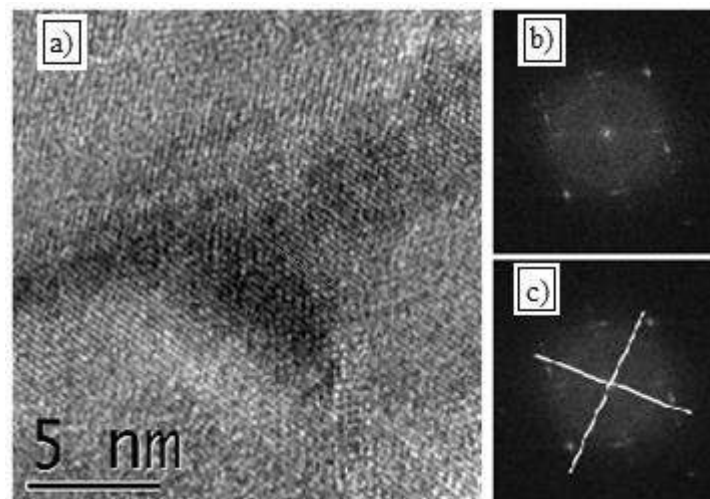


Figura 3.36. Nanoestructura que presenta un maclado coherente. a) Nanoestructura, b) FFT, c) trazos sobre la FFT que denotan una imagen especular.

Cuando se presenta maclado pero las líneas no coinciden exactamente en una imagen especular la macla es llamada incoherente. La figura 3.37 a) muestra una imagen de alta resolución de este defecto observado en un nanorodillo.

En ocasiones las maclas se presentan sucesivamente en el material, en donde las partes similares vuelven a sufrir ese proceso, en este caso cuando se presentan sucesivamente durante el crecimiento de la nanoestructura se puede asegurar que el crecimiento de la misma se va dando por maclaje de los planos y en la medida que el cristal recibe más energía durante el tratamiento, este seguirá creciendo a través de este mecanismo sobre todo por la alimentación del material adjunto o depositado que se va incorporando. Cuando hay presencia de varias maclas se dice que el material tiene maclado múltiple.

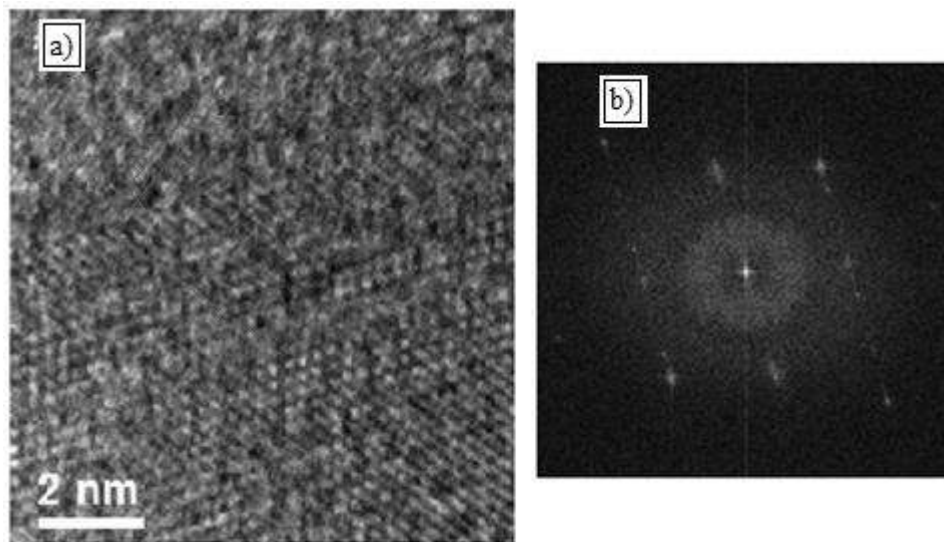


Figura 3.37. Nanoestructura que presenta un maclado incoherente. a) Nanoestructura, b) su FFT.

La figura 3.38 muestra una imagen de alta resolución en donde se puede observar varias maclas orientadas en la misma dirección de crecimiento, estas son originadas durante ese crecimiento o bien, es la forma en la que el material irregular cerca del nanorodillo se va agregando y difundiendo para aumentar las dimensiones de la nanoestructura. Esto sugiere que el tamaño de polvo del material materia prima deba ser controlado en sus dimensiones

para lograr una homogeneidad consecuente en las partículas nanoestructuradas formadas después de aplicar el tratamiento térmico.

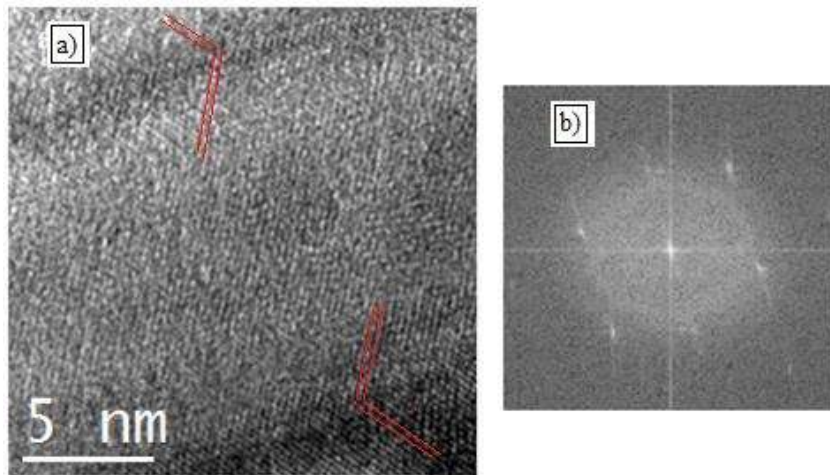


Figura 3.38. Imagen de alta resolución de TEM donde se pueden observar varias maclas. a) Nanoestructura, b) FFT.

Aunque se ha mencionado mucho a través de las distancias interplanares medidas en este material que los nanorodillos corresponden a la nanoestructura del GaN, con adiciones de Fe para catalizar el crecimiento de la nanoestructura, la figura 3.39 a) muestra una imagen en donde aparecen los puntos obtenidos con la mayor resolución, esta imagen tiene mayores ampliaciones y corresponde a la figura 3.39 b), donde se aprecia más fácilmente la resolución puntual del cuerpo, y las distancias interplanares que corresponden a los planos (100) y (002) como se aprecia en la FFT, comprobando esa estructura de los nanorodillos.

La figura 3.40 ilustra el espectrograma y la regresión del análisis químico, en donde se pueden apreciar los elementos galio y hierro principalmente, que son los elementos de interés, mientras que aparece también el Cu, y el C provenientes de la rejilla, y el O que superficialmente puede provenir de la formación parcial de un óxido de galio. A la temperatura de 1100 °C, se lograron observar los tamaños mayores de nanorodillos y quizá con menores defectos cristalinos, mientras que al agregar 20% de Fe las entidades formadas fueron mayores en cantidad.

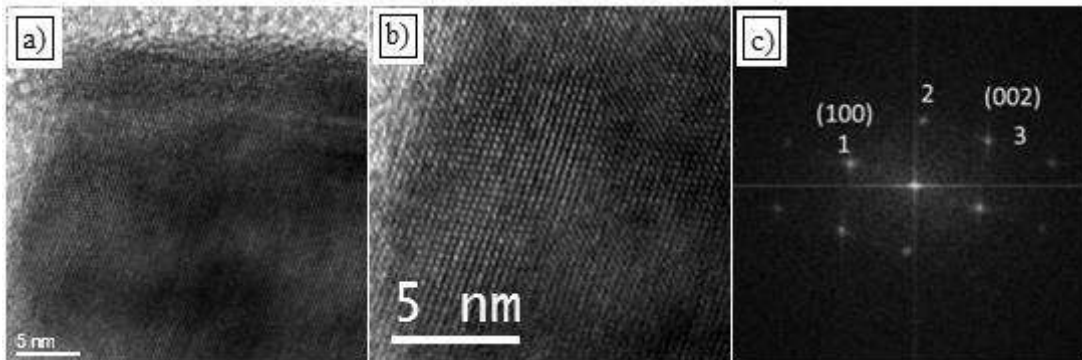


Figura 3.39. Imagen puntual de mayor resolución. a) Se observa la mayor resolución puntual del cuerpo, b) aumento, c) FFT y las distancias interplanares de los planos (100) y (002).

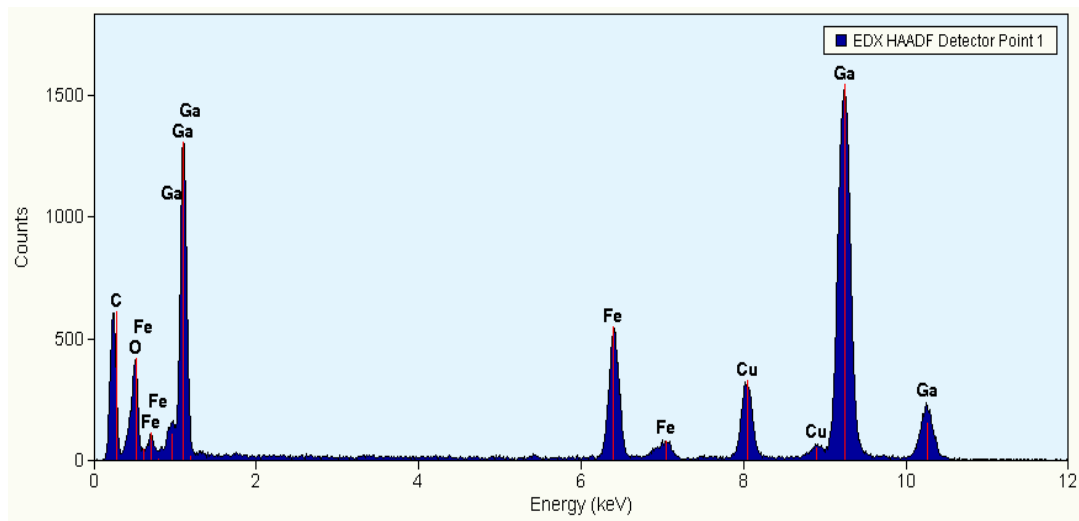


Figura 3.40. Espectrograma del análisis químico, se aprecian los elementos Ga y Fe.

III.2.3. Polvos de GaN + B sometidos a tratamientos de recocido

La figura 3.41, corresponde a varias imágenes obtenidas por la técnica de campo claro de la muestra con adiciones de boro molida por 10 hrs. y calentada bajo las mismas condiciones de TT que las demás muestras (1100 °C, 10 min) en donde se observa el crecimiento de una estructura altamente porosa cuyos poros se presentan en forma de anillos. El diámetro de

estos anillos es muy variado, encontrándose que los más pequeños tienen desde 100 nm hasta los más grandes con dimensiones de cerca de 1 μm .

Estas partículas conglomeradas se presentan en aproximadamente 50 anillos por cada una. De esta imagen también se han señalado mediante círculos, varias partículas pequeñas que se encuentran presentes en el material, algunas de ellas se encuentran en el rango nanométrico.

Para conocer más detalles acerca de estas novedosas partículas fueron obtenidas imágenes de los anillos a mayores ampliaciones, la figura 3.42, ilustra que las partículas no porosas, en este caso, de tamaño nanométrico, se encuentran bien relacionadas con la formación de los anillos, dado que se localizan en lugares estratégicos de los mismos. Realizando un acercamiento a la partícula, se observa claramente que conviven íntimamente partícula y parte de lo que sería un anillo, inclusive se observa que la misma tiende a dar la curvatura al anillo, por lo que la sería fundamental su existencia en el crecimiento de los poros. La figura 3.43 obtenida por la técnica de alta resolución, comprueba con mayor certidumbre este hecho, en esta imagen se puede apreciar claramente una resolución lineal del anillo a la derecha de la imagen y de la partícula a la izquierda.

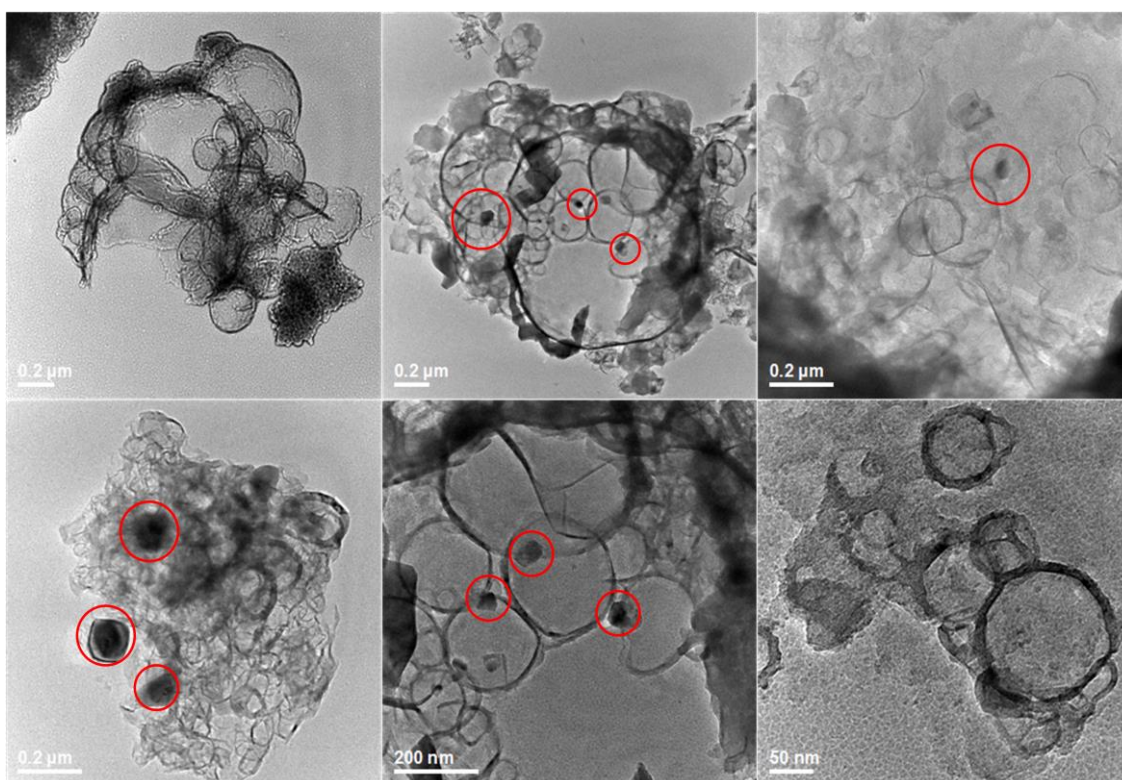


Figura 3.41. Anillos de diversos tamaños algunos se encuentran en el rango nanométrico.

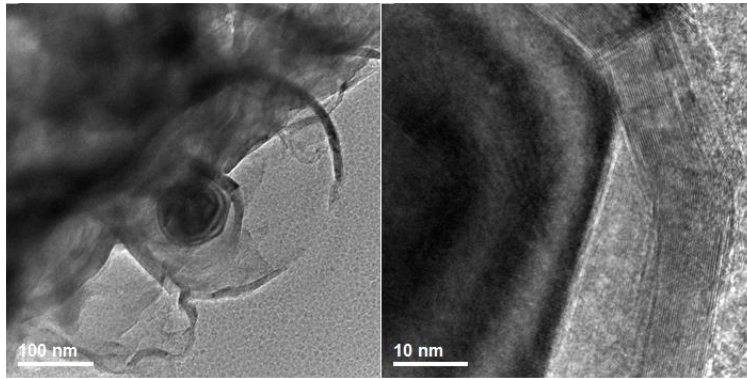


Figura 3.42. Nanoanillos y partículas.

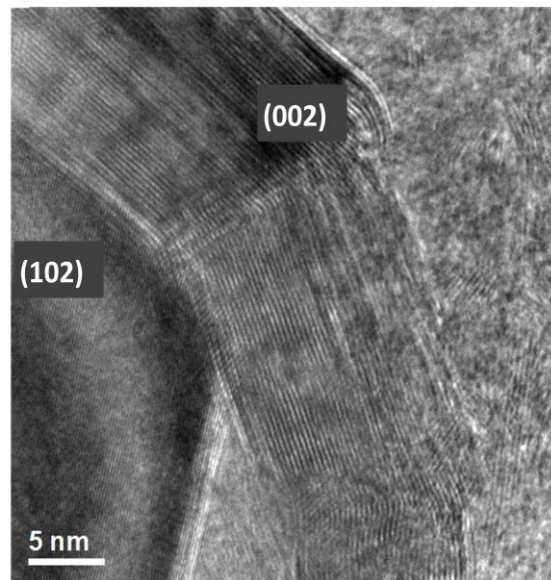


Figura 3.43. Partícula y anillo relacionados

Las mediciones efectuadas del espaciamiento interplanar en ambas indican que la partícula tiene una distancia, aproximadamente igual a 1.95 \AA , que podría corresponder a los planos (102) del GaN. Mientras que el espaciamiento interplanar correspondiente a la parte derecha indica una distancia aproximada de 3.16 \AA que no corresponde a la estructura del GaN ni a la estructura de B, por el contrario esta es una distancia muy representativa de la estructura del nitruro de boro hexagonal la que corresponde a los planos (002). Aún mas, las figuras 3.44 a) y b) muestran micrografías individuales de los anillos formados, en este caso, los anillos presentan un diámetro de 30 y 55 nm, en donde se reafirma que estos tienen la distancia interatómica que corresponde a los planos (002) de la estructura hexagonal del BN. Esto sugiere que las partículas a base de GaN podrían estar

reaccionando con el B y a la vez catalizando la formación de estos anillos que presumiblemente hasta aquí tienen una composición de nitruro de boro.

El boro que se encuentra en un porcentaje de 20% en peso, reaccionaría a alta temperatura con el nitrógeno, este último proveniente de su utilización como “gas inerte” para el control de la oxidación del GaN durante el tratamiento. Sin embargo, cabe la posibilidad de que esta estructura sea una nueva formada de GaN. En este sentido como se ha de intuir quedan algunas preguntas para resolver acerca de estas formaciones, de tal forma que en el futuro será realizada más investigación al respecto.

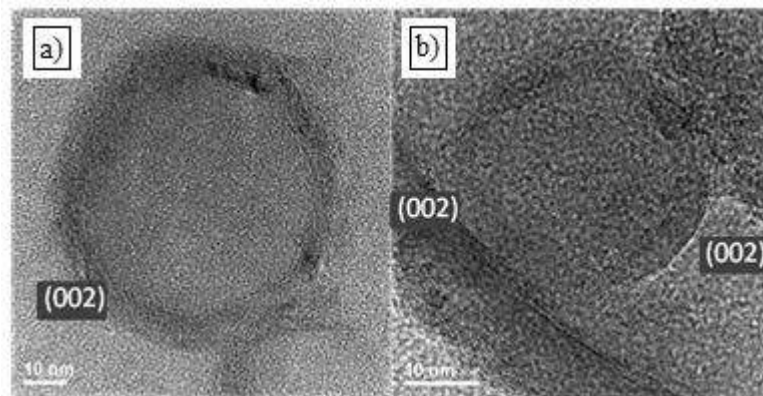


Figura 3.44. Anillos individuales, a) planos (002) de BN y b) nuevamente los planos de BN (002) misma tarjeta de DRX 00-018-0251.

Durante la observación por microscopía otro tipo de formaciones fueron encontradas en esta muestra por ejemplo, la figura 3.45, ilustra una estructura con cierto grado de doblez que parecen anillos que no pudieron cerrarse. Es importante mencionar que este tipo de estructura ha sido ampliamente reportada en Nitruro de Boro. La figura 3.46, corresponde a imágenes de alta resolución realizadas a uno de esos “brazos” por así decirlo, en donde se aprecia que la distancia interplanar, nuevamente corresponde a la estructura hexagonal de BN. Estos aspectos permiten afirmar que el boro pudo haber reaccionado con el nitrógeno usado como atmósfera de control, para formar la estructura hexagonal del BN. Aún más, durante este análisis también se observaron nanoalambres, cuyas distancias interplanares corresponden a las del GaN, tal y como se observa de las imágenes 3.47 a) y b). Cabe mencionar que alrededor de estas entidades fueron encontradas varias formaciones aleatorias de BN, todo esto afirmando que efectivamente los nanoalambres o partículas de

GaN tienen influencia en la formación de BN producido durante el TT, el cual principalmente tiene forma de partículas con nano-anillos.

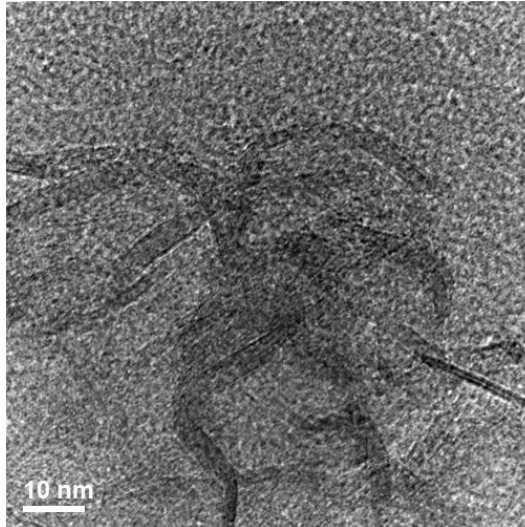


Figura 3.45. Estructura parcialmente doblada.

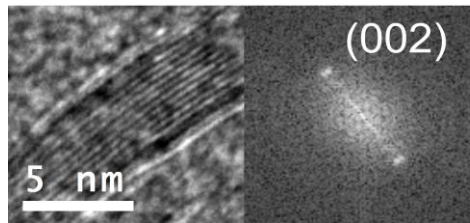


Figura 3.46. Alta resolución en uno de los brazos.

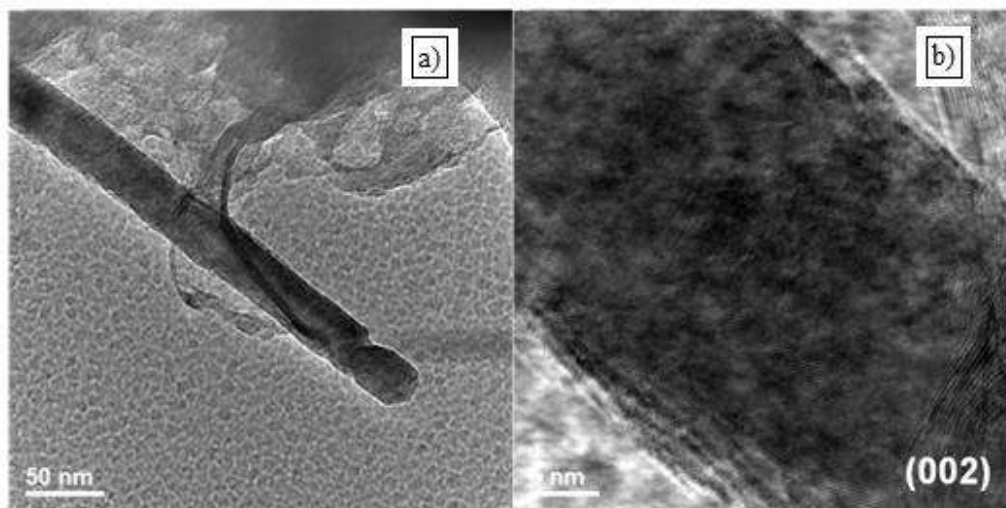


Figura 3.47. Nanoalambre observado, a) imagen a bajas ampliaciones, b) alta resolución del mismo nanoalambre direcciones (002) de la tarjeta DRX 000-050-0792.

Con la presentación de estas imágenes se reconfirma la formación del nitruro de boro, causada en principio por las altas temperaturas del tratamiento térmico y dado el tamaño nanométrico de cristal obtenido después de la molienda mecánica, el cual contribuye activando los polvos para la reacción.

La figura 3.48, presenta varias imágenes obtenidas por la técnica de campo claro de la muestra con adiciones de boro molida por 5 hrs. y calentada a 1100 °C, por 10 min, en donde se puede ver también el crecimiento de la estructura porosa, en esta muestra fueron observadas más estructuras de este tipo.

De igual forma imágenes de microscopía electrónica de barrido acerca de esta muestra se ilustran en la figura 3.49, en donde se aprecia lo semiesférico de las partículas cuyas porosidades presentan diámetros variados en algunos casos estando estos completamente en el orden nanométrico. Cabe mencionar que este tipo de nanoestructuras no existen como tal en nitruro de galio, por lo que estas imágenes son hasta ahora inéditas siendo estas lo que demuestra la existencia en este sistema, siendo su característica principal la cantidad de porosidad abierta que presentan y por la cual pueden ser utilizadas como medios de almacenamiento o en aplicaciones catalíticas.

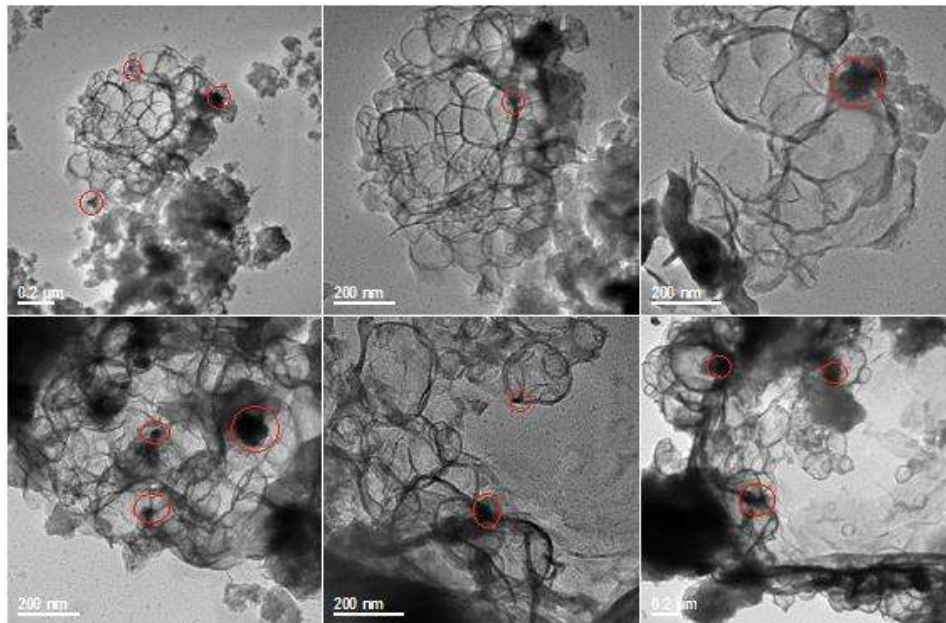


Figura 3.48. Imágenes de MET de conglomerados de poros, estos últimos cuyas dimensiones son diferentes, estando sus brazos con dimensiones nanométricas.

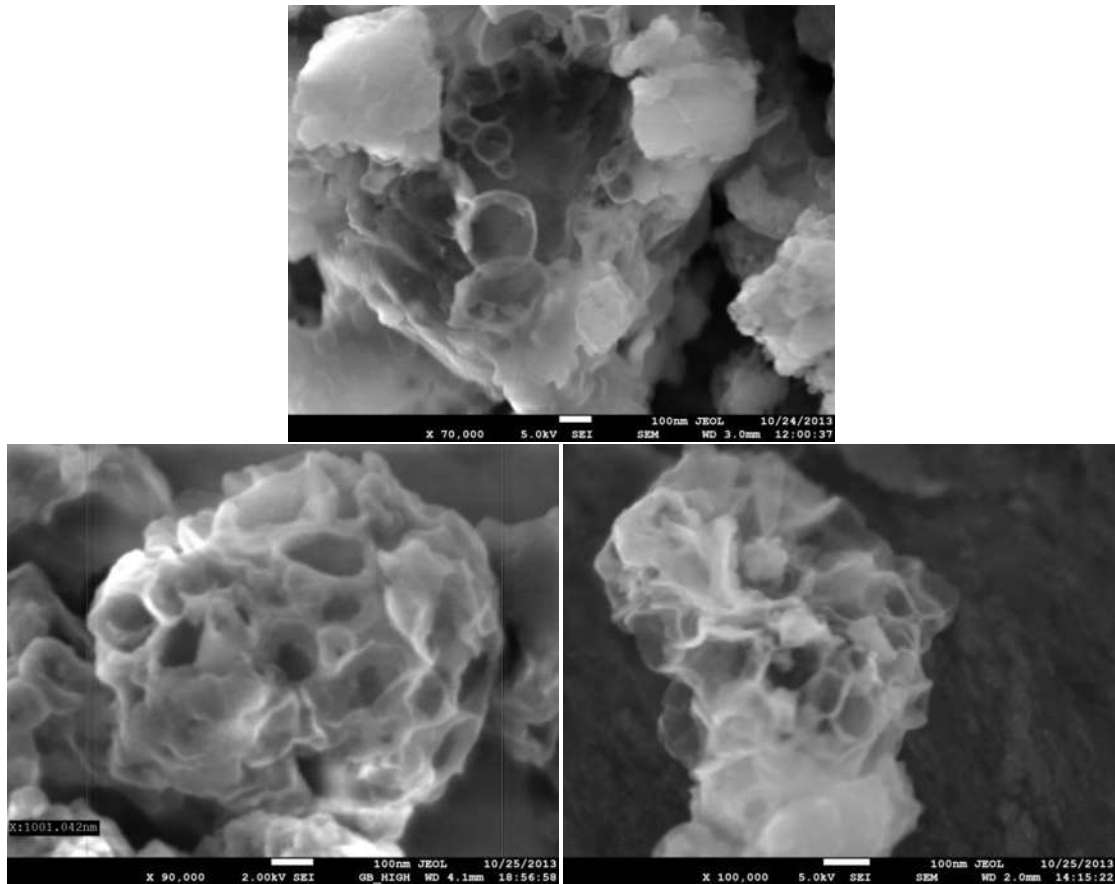


Figura 3.49 Imágenes de MEB de partículas cuyas dimensiones son inferiores a $1\ \mu$ conformadas de múltiples poros, se aprecia que algunos poros presentan dimensiones nanométricas.

Otro rasgo característico de esta muestra son las formaciones esféricas compactas presentes en medio de la estructura semiesférica porosa tal como se observa en las figuras 3.50 a y b. En la primera de estas figuras, se aprecia una esfera (que es aproximadamente marcada con líneas punteadas para su apreciación) en medio de una gran porosidad semiesférica, la cual en su interior también contiene varias esferas huecas, en la última de estas figuras, se pueden apreciar en mejor forma, el carácter esférico compacto de las mismas. Alrededor de estas esferas fueron encontradas también partículas con una estructura altamente deformada, además de las partículas porosas cuya estructura interna presenta varios anillos. Tanto la estructura altamente deformada como la estructura en forma de anillos presentan distancias interplanares que corresponden a las distancias del nitruro de boro. El análisis químico efectuado a esa zona también muestra al elemento boro presente (figura 3.50 b). En un trabajo previo [59] se indicó que estas partículas correspondían a una composición basada en Ga. El análisis químico realizado a estas entidades en este trabajo,

(figura 3.51a) arroja únicamente Ga, por lo que en principio se creyó que fueran de la estructura de GaN. Sin embargo, el mapeo químico efectuado y presentado en la figura 3.52 a y b, es contundente ante esta situación. Previamente también se había discutido [59] y después de la observación mediante imágenes de microscopía electrónica de alta resolución, que estas estructuras carecen de resolución y que por lo tanto su carácter amorfo [59], existiendo así la posibilidad de la descomposición del GaN después de haber efectuado los procesos de molienda por bolas y tratamiento térmico subsiguiente.

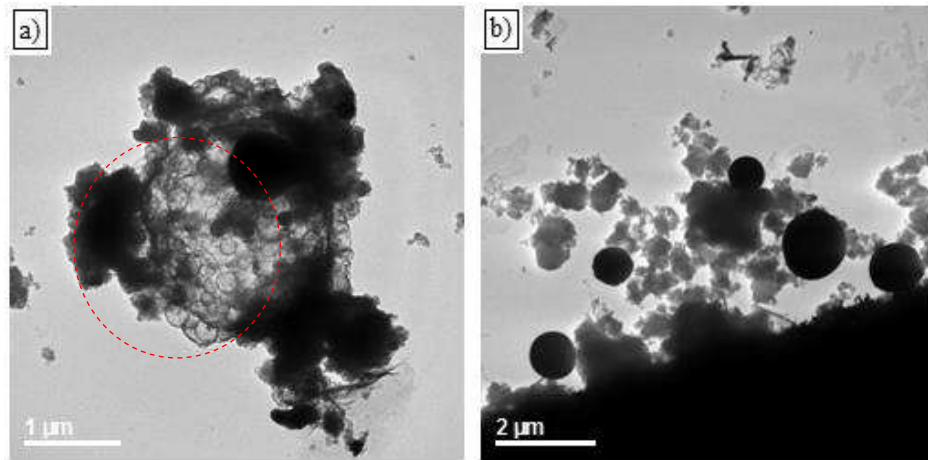


Figura 3.50. Partículas esféricas presentes en el material, las cuales podrían influir en la forma de las partículas en forma de anillos.

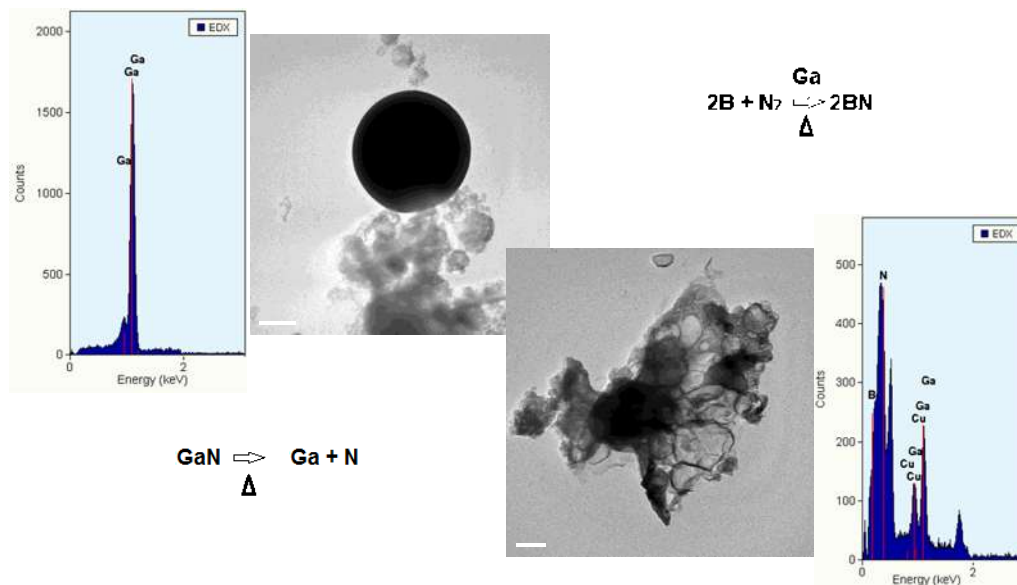


Figura 3.51. a) Microanálisis de EDS de las partículas esféricas, b) microanálisis de EDS de las partículas altamente porosas.

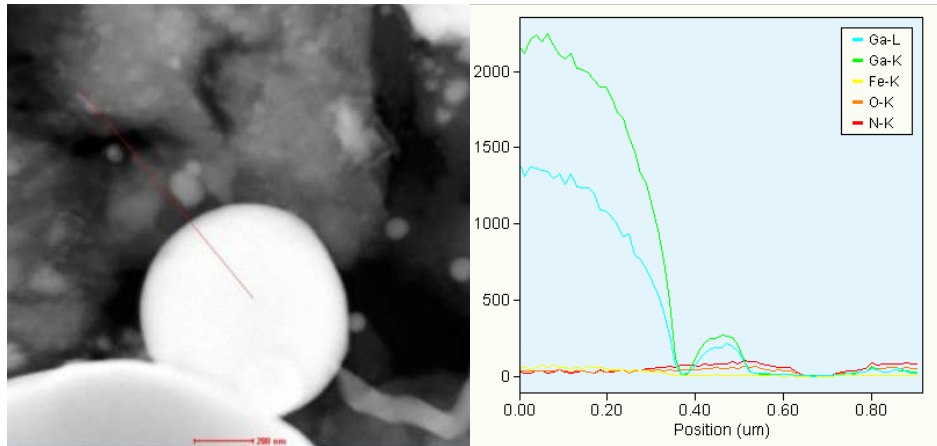


Figura 3.52. Análisis químico de barrido lineal indicado en la partícula de la izquierda, a la derecha se observan las cuentas obtenidas de rayos X tipo Ga-L y Ga-K, las cuales indican la irrefutable composición de las partículas compactas esféricas.

Las mismas conclusiones se obtuvieron en esa investigación anterior [59]. De esta forma, las presentes aseveraciones se basan en que el GaN presenta mucha deformación durante la molienda que asociado con el menor valor de energía libre de Gibbs del BN en comparación con GaN a alta temperatura (1100 °C), conlleva a pensar en una reacción de sustitución simple en donde el BN se forma, esto explica porqué alrededor de las partículas esféricas compactas se presenta siempre la estructura deformada de BN, además, la atmósfera del tratamiento térmico siendo un flujo de 3 cm³/min de N₂, mantiene aún mejores condiciones termodinámicas para la formación de ese compuesto.

Otro punto discutido en aquel trabajo [59], fue que toda vez descompuesto el GaN y habiendo alrededor de estas partículas el elemento boro, la reacción de sustitución simple en donde se forma BN, produce al elemento galio libre fundido, debido a las altas temperaturas del tratamiento térmico y a su bajo punto de fusión (alrededor de 28 °C) de esta forma el mismo galio líquido puede estar actuando en reacciones subsiguientes como un agente catalizador. La misma morfología esférica de las partículas de Ga serviría para entender su proceso de fusión. Al mismo tiempo, se observa un fenómeno en el que la energía superficial de la partícula fundida que posteriormente solidifica rápidamente convirtiéndose en una partícula esférica, daría la morfología al BN durante su reacción de formación emitiendo nanoestructuras porosas, esto de acuerdo a los presentes resultados e inclusive a los resultados presentados en aquel trabajo [59]. En este sentido la presencia de partículas de diferentes tamaños de Ga inicialmente líquido y posteriormente solidificado

en ausencia de partículas porosas, confirmarían también el hecho de la reacción de descomposición del GaN como se presenta de las imágenes correspondientes a la figura 3.53 a) y b), obtenidas por las técnicas de campo claro y de campo oscuro respectivamente.

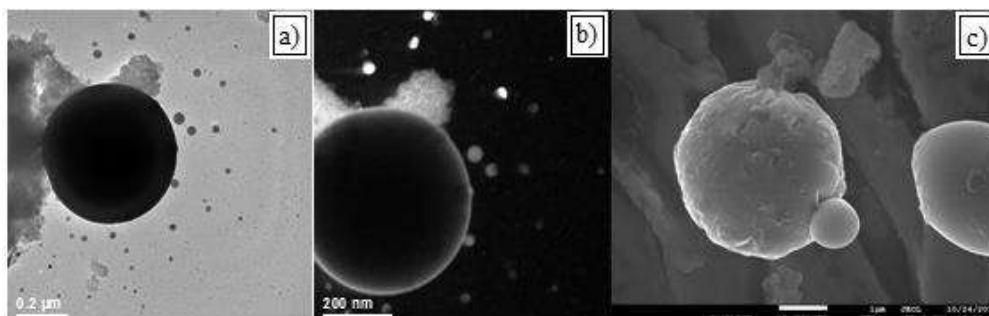


Figura 3.53. Imágenes de MET, mostrando diferentes tamaños de partículas esféricas compactas de Ga que demuestran el fenómeno de descomposición del mismo a) imagen de campo claro, b) imagen de campo oscuro y c) imagen morfológica de MEB.

Las imágenes mostradas en la figura 3.54, confirman rotundamente que el nitruro de galio se descompone y posteriormente sirve como máscara para la formación de partículas de BN poroso y en forma esférica el cual aparece depositado alrededor de las partículas resultantes de Ga. Como se ha mencionado la descomposición de GaN se origina de la reducción de su tamaño de cristal obtenida durante la molienda, así como la incorporación de esfuerzos internos y defectos cristalinos, en donde después de la aplicación del TT, la presencia del B cuya ΔG es mejor para su estabilidad a alta temperatura enfrente del GaN, contribuye termodinámicamente para la formación de BN, además, se trabaja bajo un flujo de N_2 durante el TT, lo que resulta en condiciones favorables termodinámicas para la formación de N_2 .

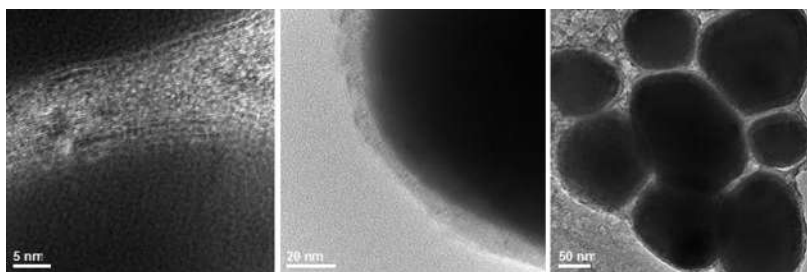


Figura 3.54. Amplificaciones a 5, 20 y 50nm de la cubierta de BN en las partículas redondas.

Finalmente, la figura 3.55a ilustra nanopartículas de BN en forma de cebollas (señaladas mediante flechas) morfologías que son comunes en carbón y que consisten en anillos concéntricos cerrados y semi-cerrados. Las figuras 3.55 a y b muestran estas nanoestructuras a altas ampliaciones en donde se pueden localizar en mejor forma los detalles de la nanoestructura.

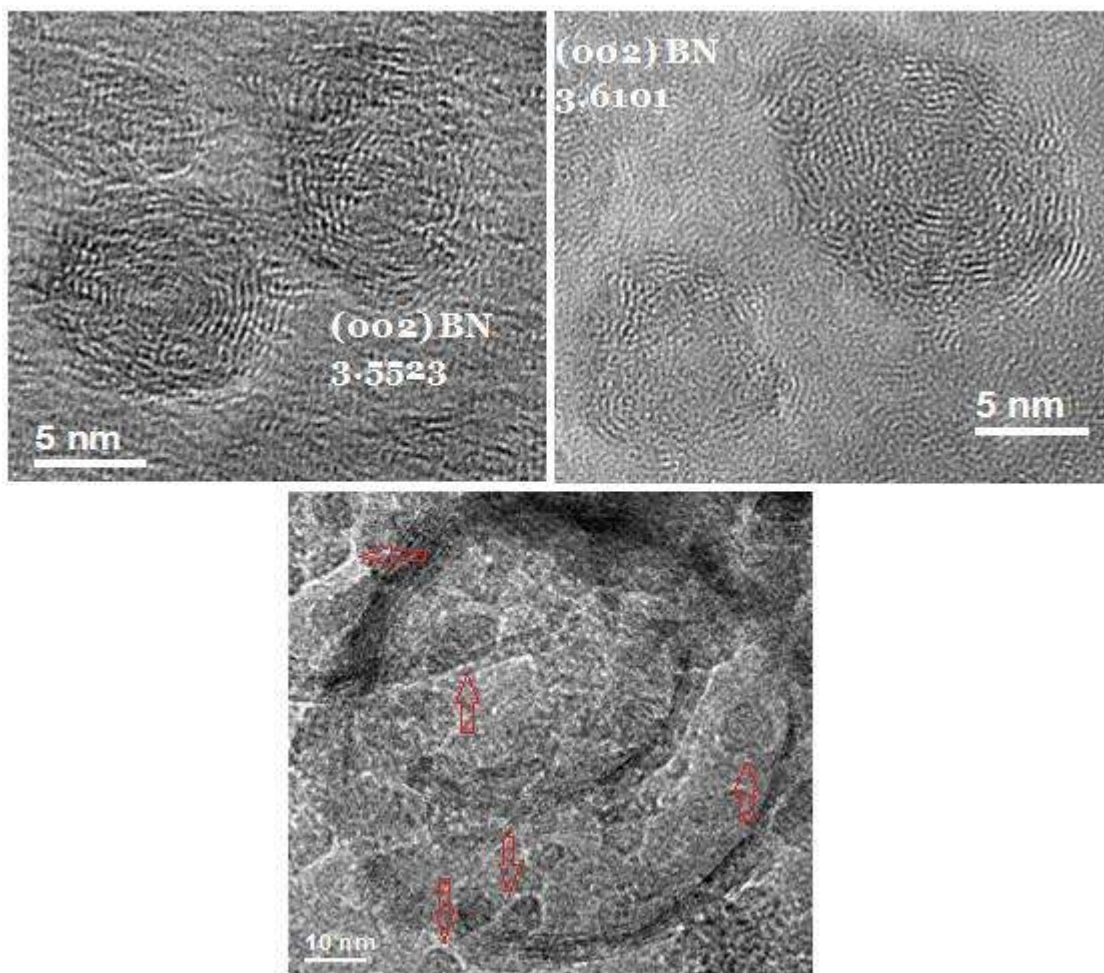


Figura 3.55. Imágenes de HRTEM de nanopartículas con estructura de cebolla o anillos concéntricos.

CAPÍTULO IV
Conclusiones

IV.1. Conclusiones.

Después de la molienda de bolas de GaN – Fe y GaN – B tratados térmicamente a diferentes temperaturas se puede concluir que:

Los resultados del proceso mecano-térmico de muestras de GaN mostraron que este es eficiente para la síntesis de nanoestructuras en forma de rodillos del mismo material, así como nanoanillos (partículas porosas) presumiblemente de BN.

Los resultados del proceso mecano-térmico de muestras de GaN mostraron que este proceso puede ser eficiente para la producción de nanoalambres, sin embargo, las condiciones de temperatura y molienda deben ser aun optimizadas y la atmosfera de control debe ser modificada posiblemente a una basada en Ar debido a su carácter inerte. Estas estructuras de BN pudieron formarse utilizando el nitrógeno de la atmosfera y al boro de la muestra en donde fue adicionado, de esta forma la presencia de Ga pudo influir para la formación de dichas estructuras.

Fue comprobado que el proceso mecano-térmico, es útil para fabricar nanoalambres de GaN con adiciones de Fe en porcentajes de 10 y 20 para tiempos de MM de 5 y 10 hrs respectivamente, empero, también para el caso de la muestra de GaN con adiciones de 20% B y 10 hrs de MM, nanoanillos o partículas porosas cuya composición puede estar basada en BN.

Con el aumento en la temperatura de 1000°C y 1100°C, los nanorodillos incrementaron sus dimensiones y mejoraron su cristalinidad. El porcentaje de Fe adicionado influyó en la cantidad de cuerpos observados, esto es, en la medida que se incrementa desde 10% hasta 20%, se observó una mayor cantidad de cuerpos.

De manera concreta tenemos entonces que:

- Fueron obtenidas nanoestructuras 1D en forma de nanorodillos en las composiciones de GaN – Fe.
- La temperatura más adecuada de TT para el crecimiento de los nanorodillos entre las utilizadas en el presente trabajo fue de 1100 °C.
- Con el incremento en la concentración de Fe utilizada más nanorodillos fueron observados.
- Nanopartículas porosas de BN con un tamaño de poro en algunos casos nanométrico e interconectado se obtuvieron en las muestras de GaN – B.
- Las mejores condiciones de temperatura para el tratamiento y obtención de estas partículas fue de 1100 °C.
- La muestra con mayor contenido de B mostró mayor cantidad de nanopartículas porosas aunque también influyó las condiciones de mezclado durante el tratamiento mecánico por bolas indicando que a medida que las partículas están menos aglutinadas mejores condiciones para el crecimiento se obtienen.

CAPÍTULO V
Referencias.

- [1] JESUS CHIHUAQUE, *Molienda mecánica y tratamientos térmicos de los nitruros de Nb y Al con los elementos B y Ni para la obtención de nanoestructuras*, tesis de maestría en metalurgia y ciencias de los materiales, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Enero 11, 2008.
- [2] J. FABIOLA AGUILAR PRADO, *Caracterización de nanoestructuras sintetizadas por el proceso mecano-térmico*, tesis de licenciatura, departamento de Ingeniería en Materiales, Instituto Tecnológico de Morelia, Noviembre 3, 2011.
- [3] Bougrov V., Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Zubrilov A., *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001, 1–30.
- [4] JOEL AYALA SIXTOS, *Síntesis y estructura de nanotubos de BN + Nf obtenidos por un proceso mecano-térmico*, tesis de maestría en metalurgia y ciencias de los materiales, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Abril 6, 2006
- [5] Zhenjiang Lia, Weidong Gaoa, Alan Mengb, Zaidan Gengc, Libing Wana, *Effects of Fe and Ni on the yield and morphology of the 1D SiC nanostructures prepared by chemical vapor reaction*, Journal of Crystal Growth, Volume 310, 1 October 2008, 4401–4406
- [6] Gogotsi, Yury, ed. *Nanomaterials handbook*. CRC press, 2006.
- [7] K.T. RAMESH, *Nanomaterials*, Springer US, 2009. 1-20
- [8] Bandyopadhyay, A.K., *Nano Materials*. 2008 New Delhi: New Age International (P) Limited Publishers.
- [9] MARTÍN-PALMA, Raúl J.; LAKHTAKIA, Akhlesh. *Nanotechnology: A Crash Course*. SPIE Press, 2010.
- [10] KELSALL, Robert W.; HAMLEY, Ian W.; GEOGHEGAN, Mark (ed.). *Nanoscale science and technology: classification and fabrication*. Chichester: Wiley, 2005
- [11] Wolfgang, L., *Industrial Application of Nanomateriales: Chances and Risks*. 2004, Germany: VDI Technologiezentrum.
- [12] Yongjun CHEN, Zhangfa TONG, Lijie LUO, *Boron Nitride Nanowires Produced on Commercial Stainless Steel foil*, [Chinese Journal of Chemical Engineering](#), Volume 16, June 2008, Pages 485–487

- [13] Junhong Duana, Shaoguang Yanga, Hongwei Liua, Jiangfeng Gongga, Hongbo Huangga, Xiaoning Zhaoa, Jili Tangb, Rong Zhanga, Youwei Dua, *AlN nanorings*, Journal of Crystal Growth Volume 283 (2005) 291–296
- [14] Tiffany Kaiser, *Boron/Carbon Nanosponges used to absorb oil from water*, <http://www.dailytech.com/BoronCarbon+Nanosponges+Used+to+Absorb+Oil+from+Wate+r+/article24481.htm>, consultado 05/11/2013
- [15] Seung Yong Bae, Hee Won Seo, Jeunghye Park, Hyunik Yang, Se Ahn Song, *Synthesis and structure of gallium nitride nanobelts*, Chemical Physics Letters 365 (2002) 525–529
- [16] Jianye Li, Zhiyu Qiao, Xiaolong Chen, Yongge Cao, Meng He, Gallium nitride nanoribbon rings, *Journal Physics.: Condens. Matter* 13, 285-289, 2001.
- [17] Nakamura, Shuji, The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes, *Science* 281, 956-961, 1998.
- [18] Brown SA, Reeves R J and Haase CS, Reactive-ion-etched gallium nitride: Metaestable defects and yellow luminescence. *Applied Physics Letters* 75, 3285, 1999.
- [19] Wang W, Xie Y, Qian Y, Zhang S and Zhang Y, A benzene-thermal synthetic route to nanocrystalline GaN, *Science* 272, 1926. 1996
- [20] Han W Q, Fan SS, Li QQ and Hu YD, *Science* 277, 1287. 1997
- [21] Cheng GS, Zhang LD, Zhu Y, Fei GT, Li L, Mo CM, Mao YQ, Large-scale synthesis of single crystalline gallium nitride nanowires, *Applied Physics Letters* 75, 2455, 1999.
- [22] Duan X and Lieber CM, *J. Am. Chem. Soc.* 122-188 Letter to the Editor L289, 2000.
- [23] Chen CC, Yeh CC, *Large-scale catalytic synthesis of crystalline gallium nitride nanowires*, Advanced Materials 12, 738, 2000.
- [24] Li, J., Chen, X., Qiao, Z., He, M., & Li, H., *Large-scale synthesis of single-crystalline β -Ga₂O₃ nanoribbons, nanosheets and nanowires*. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 13, no 48, p. L937, 2001.
- [25] W.Q. Han, S.S. Fan, Q.Q. Li, Y.D. Hu, *Science* 277, 29, 1997.
- [26] X. Yi, Y.T. Qian, W.Z. Wang, S.Y. Zhang, Y.H. Zhang, *Science* 272, 1926, 1996.

- [27] G.S. Cheng, S.H. Chen, X.G. Zhu, Y.Q. Mao, L.D. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A* 286, 165, 2000.
- [28] X. Chen, J. Xu, R.M. Wang, D. Yu, *High-Quality Ultra-Fine GaN nanowires synthesized via chemical vapor deposition*, *Advanced Materials* 15, 419, 2003.
- [29] J.Y. Li, Z.Y. Qiao, X.L. Chen, Y.G. Cao, Y.C. Lan, C.Y. Wang, *Morphologies of GaN one-dimensional materials*, *Applied Physics A* 71, 587, 2000.
- [30] M. He, I. Minus, P.Z. Zhou, S.N. Mohammed, et al., *Appl. Phys. Lett.* 77, 3731, 2000.
- [31] J.Y. Li, X.L. Chen, Z.Y. Qiao, Y.G. Cao, M. He, T. Nu, *Appl. Phys. A* 71, 349, 2000.
- [32] Y.U. Peng, T.X. Zhou, N. Wang, F.Y. Zheng, S.L. Liao, S.W. Shi, S.C. Lee, T.S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 327, 263, 2000.
- [33] Chengshan Xue, Li Yang, Cuimei Wang, Huizhao Zhuang, *Growth of GaN nanowires through nitridation Ga₂O₃ films deposited by electrophoresis*, *Applied Surface Science* 217, 78–81, 2003.
- [34] Martel R, Shea HR, Avouris P, Rings of single-walled carbon nanotubes, *Nature* 398, 299, 1999.
- [35] Vossmeier T, Chung SW, Gelbart WM and Heath JR, *Surprising superstructures: rings*, *Advanced Materials* 10, 351, 1998.
- [36] Liu J, Dai HJ, Hafner JH, Colbert DT, Smalley RE, Tans SJ and Dekker C, *Nature* 385, 780, 1997.
- [37] Woo-Sik Jung, *Growth of One-dimensional Gallium Nitride Nano- and Microstructures in an Alumina Matrix Containing Gallium Oxide*, *BULLETIN KOREAN CHEMICAL SOCIETY* 27, No. 8 1235, 2006.
- [38] X. Xiang, H Zhu., *One-dimensional gallium nitride micro/nanostructures synthesized by a space-confined growth technique*, *Applied Physics A* 87, 651-659, 2007.
- [39] H. W. Seo, Q. Y. Chen†, L. W. Tu, C. L. Hsiao, M. N. Iliev, W. K. Chu, *Catalytic nanocapillary condensation and epitaxial GaN nanorod growth*, *Physical Review B* 71, 2005.

- [40] Z.J. Li, X.L.Chen, H.J. Li, Q.Y. Tu, Z. Yang, Y.P.Xu, B.Q.Hu, *Synthesis and Raman scattering of GaN nanorings, nanoribbons and nanowires*, Applied Science A 72, 629, 2001.
- [41] G. Rosas, J. Sistos, J.A. Ascencio, A. Medina, R. Perez, *Multiple-walled BN nanotubes obtained with a mechanical alloying technique*, Applied Physics A 80, 377–380, 2005.
- [42] K.W. Chang, J.J.Wu, *Temperature-controlled catalytic growth of one-dimensional gallium nitride nanostructures using a gallium organometallic precursor*, Applied Physics A 77, 769–774, 2003.
- [43] Baxter, Jason B., Eray S. Aydil, *Epitaxial growth of ZnO nanowires on a- and c- plane shapphire*, Journal of crystal growth 407-411, 2005.
- [44] Zdenek Sofer, David Sedmidubsky, Stepan Huber, Petr Simek , Filip Sanek, Ondrej Jankovsky, Eva Gregorova, Roman Fiala, Stanislava Matejkova, Martin Mikulics, *Rapid thermal synthesis of GaN nanocrystals and nanodisks*, Journal Nanopart Reserchs 15, 1-7, 2013.
- [45] A.K. Narayana Swamy,E.Shafirovich,C.V.Ramanan, *Synthesis of one-dimensional Ga2O3 nanostructures via high-energy ball milling and annealing of GaN*, Ceramics International, 2013.
- [46] Enling Li, Zhen Cui, Yuanbin Dai, Danna Zhao, Tao Zhao, *Synthesis and field emission properties of GaN nanowires*, Applied Surface Science, 2011.
- [47] Keyan Bao, Xiaovu Bao, Hongxian Sun, Linju Yang, Shenzhen Huang, Wenjie Yuan, *Synthesis of GaN microspheres and their properties*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2012.
- [48] Shuji Nakamura, Gerhard Fasol; *The Blue Laser Diode: the complete story (GaN Based Light Emitters and Lasers)*, Springer, 2000.
- [49] CARLO REQUIAO DA CUNHA, *Processing And Characterization Of Contacts On Mbe Grown Gallium Nitride*, Tesis de Master of Science, College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University, 2001.
- [50] CHRISTOPHER NICHOLAS MONTEPARO, *Gallium Nitride Sensors for Hydrogen/Nitrogen and Hydrogen/Carbon Monoxide Gas Mixtures*, tesis de Master of Science in Chemical Engineering, Department of Chemical and Biomedical Engineering, College of Engineering, University of South Florida, March 6, 2009.

- [51] Simon M. Sze, Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices*, John Wiley & Sons ed., New York, 2008.
- [52] B.G. Streetman, *Solid State Electronic Devices*, 4th Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1995.
- [53] Harris, Peter JF, and Peter J. Peter John Frederich Harris. *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century*. Cambridge University press, 2001.
- [54] C. SURYANARAYANA, *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, 2004.
- [55] McCormick, P. G., Wharton, V. N., Reyhani, M. M., Schaffer, G. B. In: Van Aken, D. C., Was, G. S., Ghosh, A. K., eds. *Microcomposites and Nanophase Materials*. Warrendale, PA: TMS, pp. 65–79, 1991.
- [56] SCHAFFER, G. B.; MCCORMICK, P. G. *Anomalous combustion effects during mechanical alloying*, Metallurgical Transactions A, 1991, vol. 22, no 12, p. 3019-3024.
- [57] SONI, P. R. *Mechanical alloying: fundamentals and applications*. Cambridge International Science Publ, 2001.
- [58] EL-ESKANDARANY, M. Sherif. *Mechanical Alloying: For Fabrication of Advanced Engineering Materials*. Access Online via Elsevier, 2001.
- [59] AISH VALDEMAR ESCAMILLA FLORES, *Mecano-síntesis y Caracterización Estructural de Nitruros Combinados (Ga y B) para la Obtención de Nanoestructuras 1D*, tesis de maestría en metalurgia y ciencias de los materiales, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Agosto, 2013.