



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**“MOLIENDA MECÁNICA Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE
LOS NITRUROS Nb Y Al CON LOS ELEMENTOS B Y Ni PARA
LA OBTENCIÓN DE NANOESTRUCTURAS”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS
EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

ING. JESÚS CHIHUAQUE ALCANTAR

ASESOR: DR. GERARDO A. ROSAS TREJO

MORELIA, MICH., JULIO DEL 2007.



Índice	<i>i</i>
Índice de Figuras.	<i>iv</i>
Resumen	<i>xii</i>
Objetivos	<i>xiv</i>
Justificación	<i>xv</i>
Capítulo I. Introducción.	1
Capítulo II. Revisión Bibliográfica.	3
II. 1. Materiales para Nanotecnología.	3
II. 2. Propiedades del Nitruro de Aluminio (AlN).	10
II. 3. Historia del Aleado Mecánico.	13
II. 3. 1. Atributos del Aleado Mecánico (AM).	15
II. 3. 2. Definición.	16
II. 3. 3. Características.	16
II. 3. 4. Parámetros del proceso.	17
a) Tipos de molinos.	18
a). 1. Molinos experimentales.	19
a) 1.1. Molino Spex.	20
a). 1. 2. Molino de bolas planetario.	21

a). 2. Molinos Comerciales.	22
b) El Contenedor y las Bolas.	23
c) Velocidad de Molienda.	24
d) Tiempo de Molienda.	25
e) Bolas utilizadas durante la molienda.	25
f) Relación peso de bolas a peso de muestra.	27
II. 3. 5. Etapas del Procesamiento de los polvos.	27
II. 4. Papel que puede jugar la Mecanosíntesis en la Nanociencia y la Nanotecnología.	31
Capítulo III. Metodología Experimental.	33
I. Metodología a seguir	33
II. Equipo de Laboratorio.	37
1.- Molino vibratorio experimental.	37
2.- Cámara de vacío.	37
3.- Horno de atmósfera controlada.	38
4.- Microscopio Electrónico de Transmisión.	38
5.- Microscopio Electrónico de Barrido.	39
6.- Difractómetro de Rayos X.	40
Capítulo IV. Resultados.	42
IV. 1 Molienda de Nitruro de niobio (NbN) en contenedor de acero endurecido.	42
a).- Resultados obtenidos en Difractometría de Rayos X.	42
b).- Microscopia Electrónica de Transmisión.	43

IV.2 Nitruro de aluminio (contenedor de nitruro de silicio).	47
a).- Difracción de Rayos X.	47
b) Microscopía Electrónica de Barrido.	50
c) Microscopía Electrónica de Transmisión.	54
1) Muestra sin tratamiento térmico.	54
2) Muestra con tratamiento térmico (TT) a 600 °C.	57
3) Muestra con tratamiento térmico a 800 °C.	60
4) Muestra con tratamiento térmico a 1100 °C.	62
IV.3 Nitruro de aluminio (contenedor de acero endurecido).	65
a).- Resultados obtenidos en Difractometría de Rayos X.	66
b) Microscopía Electrónica de Barrido.	69
c) Microscopía Electrónica de Transmisión.	73
1) Espécimen sin tratamiento térmico.	73
2) Espécimen con tratamiento térmico a 600 °C.	75
3) Espécimen con tratamiento térmico a 800 °C.	79
4) Espécimen con tratamiento térmico a 1100 °C.	80
Capítulo V. Conclusiones.	85
Referencias Bibliográficas.	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo II

Figura 1. Escala de dimensiones, comparación de las estructuras naturales y manufacturadas.	6
Figura 2. Áreas relacionadas para la nanotecnología.	9
Figura 3. Imágenes de la estructura del AlN.	11
Figura 4. Evolución cronológica del proceso de aleado mecánico	15
Figura 5. Molino UP-S Atricionador.	19
Figura 6. a) Molino de bolas planetario y b) Molino Spex 8000D Mixer/Miller	20
Figura 7. Batería industrial de molinos de bolas Cortesía de INCO, Alloys international.	23

Capítulo III

Figura 1. Imagen del Microscopio Electrónico de Transmisión (PHILLIPS TECNAI F-20), la particular característica de tener emisión de campo electrónica es muy especial que permite concentrar el haz hasta en un área de aproximadamente 10 nm.	39
---	----

Figura 2. Imagen del Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JMS-6400) utilizado en la caracterización de los polvos.	40
Figura 3. Imagen del Difractómetro de Rayos X (SIEMENS D-5000) utilizado para la caracterización de los polvos.	41

Capítulo IV

Figura 1. Difractogramas de especímenes de NbN, a) Estructura hexagonal antes de la molienda, b) Después de 3 hrs.	43
Figura 2. Imágenes de MET, a) campo claro, b) campo oscuro, se observa que a pesar del poco tiempo de molienda el tamaño de cristal es nanométrico.	44
Figura 3. Imágenes de MET en alta resolución (a) y transformada de Fourier (b) del NbN.	45
Figura 4. Imágenes de MET e imágenes filtradas (A) alta resolución, (O) recuadro bajo estudio, (F) imagen filtrada y (T) transformada de Fourier.	46

-
- Figura 5. Imágenes de MET de un nanorodillo con maclado múltiple (A) alta resolución, (O) recuadro bajo estudio, (F) imagen filtrada en donde se aprecian las líneas encontradas y (T) transformada de Fourier, los múltiples puntos confirman el maclado. 47
- Figura 6. Difractogramas obtenidos de las muestras de AlN (a) sin molienda, (b) después de 3 hrs. y c) después de 30 h. de molienda. 48
- Figura 7. Difractogramas obtenidos de las muestras de AlN después de distintos tratamientos térmicos (a) sin calentamiento, (b) 600, c) 800 y c) 1100 °C. 49
- Figura 8. Imágenes de Barrido electrónico a bajas (a) y altas amplificaciones. 50
- Figura 9. Micrografías de MEB, diferentes condiciones, (a) molidos 30 hrs. (b) tratamiento postmolienda 600, (c) tratamiento postmolienda 800 (10 mins), (d) tratamiento postmolienda 800 (2 hrs.) y finalmente (c) tratamiento postmolienda 1000 C (10 mins). 52
- Figura 10 Análisis químico por EDs de los polvos postmolienda. 53

Figura 11. Imágenes de barrido a altas ampliaciones de los polvos después del tratamiento térmico, puede claramente ser observada una tela de crecimientos posiblemente de material post-molido.	54
Figura 12. Imágenes de MET para una muestra sin tratamiento térmico molida por 30 horas a) campo claro, b) campo oscuro, c) análisis por EDS y d) Alta resolución.	56
Figura 13. Imágenes por TEM del espécimen de 30 horas, tratado a 600 oC de temperatura por las técnicas de (a) campo oscuro y (b) campo claro respectivamente.	57
Figura 14. Imágenes en campo claro y análisis de EDS por MET del espécimen tratado a 600 oC de temperatura, (a) Mostrando una forma tipo tela, (b) posible nanoestructura amorfa, (c) contraste en las orillas de nanoestructuras en (b), (d) Alta resolución sin arreglos planares, (e) FFT amorfo de la tela y (f) EDS de la misma.	59
Figura 15. Análisis químico general de esta muestra realizado por EDS en TEM.	60

-
- Figura 16. Muestra tratada por 800 oC (10 minutos), tamaño de cristal en (a) campo claro y (b) campo oscuro, (c) alta resolución de una nanoestructura inestable en forma de nanotubo o nanorodillo, (d) arreglos planares en forma de nanorodillo. 61
- Figura 17. Se presentan diferentes aspectos estructurales de las muestras tratadas a 1100 oC (a) y (b) imágenes en campo claro diferentes zonas de la evidencia de la presencia y abundancia de las nanoestructuras crecidas bajo estas condiciones. Los incisos (c) y (d) muestran la evidencia del crecimiento en distintas direcciones [001] y [210]. 63
- Figura 18 En (a) se muestra una imagen de un nanotubo integrado con varias imágenes en alta resolución cuyo espaciamiento planar corresponde a la dirección [001]. El inciso (b) muestra el análisis por EDS efectuado al nanorodillo. 65
- Figura 19. Difractogramas de NAl, para diferentes condiciones (a) NAl sin moler, (b) 30 hrs. de molienda, (c) 30 hrs. 600 oC (10 mins.), (d) 30 hrs. 800 oC (10 mins), 30 hrs. 800 oC (2 hrs.) y (e) 30 hrs. 1100 oC (10 mins). 68

-
- Figura 20. Micrográficas a 1000 X, de las muestras a 30 hrs de molienda tratadas térmicamente (a) 600 oC (10 mins.), (b) 800 oC (10 mins.), (c) 600 oC (2 hrs.) y (d) 1100 oC (10 mins). 69
- Figura 21. Análisis químicos efectuados por EDS, (a) análisis general a bajas ampliaciones, (b) y (c) análisis efectuados a diferentes regiones en donde se muestra la contaminación por hierro desde el contenedor. 71
- Figura 22. (a) y (b), muestran regiones cuya morfología indica presencia de nanoestructuras en (c) el correspondiente análisis de dichas regiones. 72
- Figura 23. Varias imágenes de la muestra molida por 30 hrs. sin tratamiento térmico: (a), (b) y (c) nanotubos tipo caña en (d) contraste Z (HAADF), (e) y (f) imágenes de alta resolución. 74
- Figura 24. Análisis efectuado por EDS en donde se puede notar el resultado de los elementos que pueden componer al nanotubo. 74
- La figura 25, corresponde a varias imágenes obtenidas por la técnica de campo claro de la muestra molida por 30 hrs. y calentada a 600 oC, en donde se observa el crecimiento de nanoestructuras. 75

Figura 26. Análisis químicos efectuados a diferentes zonas del espécimen; (a) y (b) análisis generales y (c) zona densa de nanoestructuras.	77
Figura 27. Imagen integrada de varias fotos de alta resolución, en las que se observa un espaciado atómico correspondiente a 2.07 Å, que corresponde a la dirección [110] del hierro.	78
Figura 28. Muestra el análisis químico efectuado al nanotubo en donde se puede apreciar el alto % de hierro en el mismo.	79
Figura 29. Imágenes de campo claro en donde se observa en (a), (b) y (c), la desaparición de nanotubos por efectos de la temperatura y en (d) una tela de carácter amorfo.	80
Figura 30. Diferentes imágenes obtenidas por la técnica de campo claro en donde se aprecia la calidad de los nanorodillos obtenidos y la cantidad.	81
Figura 31. Análisis Químicos puntuales efectuados en diferentes zonas de esta muestra (a) realizado en el nanotubo, (b) realizado en una zona general.	82

Figura 32. Diferentes imágenes en alta resolución, que muestran el comportamiento de la estructura de los nanorodillos encontrados de la composición del nitruro de aluminio.

83

RESUMEN

Este trabajo consistió en la síntesis de nanoestructuras de Nitruro de Aluminio (AlN)+B+Ni, utilizando el proceso Mecano-Térmico, el cual consiste en utilizar dos pasos, molienda mecánica de alta energía y subsiguiente tratamiento térmico, este último fue realizado bajo atmósfera de Nitrógeno a la temperatura de 600,800 y 1100°C por un tiempo de 5,10 y 120 minutos. Para evaluar la energía suministrada por los medios de molienda (contenedor y las bolas) y la contaminación al material, fueron realizados experimentos empleando medios de dos tipos; Nitruro de silicio y acero endurecido, las demás variables del proceso de molienda tales como, relación peso de bolas-peso de muestra, diámetro de las mismas, etc., se mantuvieron fijas excepto el tiempo el cual varió de 3 a 30 hrs. Los elementos B y Ni fueron agregados para formar una mezcla de polvos de composición 97 % peso de AlN y 3 % peso de (B+Ni). La presencia de B tuvo como finalidad inducir a la estructura hexagonal de AlN mediante la solubilidad de B, cuya estructura es compatible (hexagonal), al doblar de los planos, similar a lo que sucede en el caso de nitruro de boro, por lo cual se obtienen nanotubos. Por otro lado, ha sido ampliamente reportado que la presencia de elementos tales como: Fe y Ni catalizan la formación de nanotubos.

La caracterización química, morfológica y estructural de los polvos molidos, fue realizada empleando Difractometría de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica Barrido (MEB).

Así, en el presente trabajo se determinaron las condiciones adecuadas de molienda mecánica y tratamiento térmico, para obtener cristales de tamaño nanométrico del semiconductor AlN, con morfologías en forma de nanorodillos,

encontrándose que presentan una relación de aspecto igual a 4, con una longitud de 100 nm. de largo y un ancho de 25 nm. El uso de este contenedor (SiN) introdujo una pequeña contaminación de Si, que no afectó la estructura del AlN, (dado ningún indicio de solubilidad) por lo que se considera poco influyente sobre la formación de estas nanoestructuras. Se estima también, que poca o nula influencia tuvieron la presencia de los elementos menores ya que estos fueron agregados para el caso de la formación de nanotubos de AlN.

Los resultados obtenidos después del proceso de molienda (30 hrs), empleando un contenedor de acero endurecido mostraron que la estructura original (hexagonal) del AlN, se descompone, apareciendo altos contenidos de hierro como resultado de la abrasión del contenedor. Este cambio se debe a que la energía suministrada por dicho contenedor fue mayor en comparación a la suministrada por el contenedor de nitruro de silicio, suficiente para amorfizar o incluso descomponer al material, proceso en el cual parece tener influencia la presencia de Fe. Sin embargo, las observaciones experimentales después del tratamiento térmico a 600 y 1100 °C de los polvos postmolienda, indicaron la producción de nanorodillos de Fe, Fe₂O₃, y AlN, lo que sugiere que esta técnica puede ser empleada para sintetizar diversos tipos de nanoestructuras evitando vías más sofisticadas y caras.

OBJETIVOS.

El objetivo de este trabajo es evaluar la posibilidad de producir nanoestructuras tales como: nanotubos, nanoalambres, nanorodillos, nanopartículas, etc. en nitruros de aluminio y niobio (AlN, y NbN), utilizando la técnica de molienda mecánica. Será evaluada también la influencia en la formación de las nanoestructuras, del uso de dos contenedores diferentes; nitruro de silicio y acero endurecido, como la influencia de la presencia de elementos como Ni y B.

Cabe mencionar que a partir de la reducción del tamaño de cristal obtenida por molienda hasta lograr niveles nanométricos, las nanoestructuras como nanotubos o nanoalambres de los materiales utilizados serán crecidas empleando tratamientos térmicos, para así observar sus dimensiones y características nanoestructurales mediante DRX, MEB y MET. Además, observar como se comportan las nanoestructuras después de la molienda con los elementos particulares adicionados a cada sistema, los cuales pueden mejorar las propiedades de los mismos. El Boro presenta una estructura coherente con el AlN, por lo tanto se espera solubilidad del mismo, ya que este compuesto forma nanotubos, por otro lado, El Fe y el Ni han sido muy utilizados como catalizadores en la formación de nanotubos y nanoalambres, sin embargo, estos no tienen una fase coherente con AlN, ya que son de estructura cúbica, por lo que se espera que estos, no tengan o tengan poca solubilidad con la fase.

JUSTIFICACIÓN.

El costo de producción de nanoestructuras utilizando mecano-síntesis es menos elevado con respecto a otros métodos de obtención de materiales avanzados. Esto se debe principalmente a la facilidad y versatilidad de esta técnica. Además, de contar con la posibilidad de la producción a gran escala o bien, lo que sería una producción masiva de materiales. Explorar la posibilidad de formar nuevas nanoestructuras, o cambiar las características de las mismas a partir de partículas metálicas que puedan catalizar su formación, ha sido y será siendo un motivo de nuevas investigaciones en el ámbito de la nanociencia. Previamente se ha investigado que partículas metálicas pueden ayudar como catalizadores en la formación de nanotubos y nanoalambres.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

Cuando se manipula la materia a escala nanométrica, se descubren fenómenos y propiedades totalmente nuevas, comparadas con las del mundo macro y micrométrico, de aquí surge el interés en sintetizar nanoestructuras de AlN. Los nitruros del grupo III-V, están siendo objeto de estudio debido a sus amplias perspectivas de aplicación en dispositivos semiconductores debido a que estos sistemas tienen un ancho de banda de energía prohibida en un rango de 0.8-6.2 eV. Específicamente, el aluminio, es un metal que es muy electronegativo dentro de la tabla periódica y que adicionándole átomos de nitrógeno en su estructura se vuelve un material semiconductor. Cuando es unido con materiales apropiados sirviendo como sustrato, demuestra tener tan buenas propiedades que lo constituye en muchas aplicaciones comerciales, como uno de los transistores de la próxima generación. Esta es una de las razones por la que este nitruro pueden ser utilizado en dispositivos optoelectrónicos que activen los rangos de longitud de onda desde el rojo hasta el ultravioleta^[1-3]. El nitruro de aluminio, es el nitruro semiconductor con la banda de energía prohibida más amplia (alrededor de 6.2 eV) se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad (punto de fusión 3000°C.) y su excelente conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmico, alta respuesta a comportamiento piezoeléctrico, baja constante dieléctrica, buena resistencia mecánica y química. El descubrimiento reciente de los nanoalambres basados en nitruro de aluminio han despertado mucho interés debido a sus propiedades físicas únicas y a sus potenciales aplicaciones basadas en dispositivos nanoelectrónicos. Por otro lado, el descubrimiento de nanotubos de carbón ha despertado una gran atención en la fabricación de materiales con estructura en forma de tubo. Estos materiales llamados unidimensionales deberán jugar un papel importante en el entendimiento del ensayo y los conceptos fundamentales de nuevos dispositivos y tecnologías que tienen potenciales y significantes aplicaciones. A pesar de haber predicciones teóricas^[4-7], varios esfuerzos han sido dirigidos a la fabricación de nanotubos de AlN^[8], pero hasta el

momento no se ha reportado la formación de los mismos. Además, en general ha habido relativamente pocos reportes de intentos de fabricación de AlN con estructura en forma de nanotubo, y algunos más con estructura en forma de nanoalambre. Aunque esta última nanoestructura sí ha sido fabricada exitosamente^[8].

Varias técnicas han sido desarrolladas para la síntesis de nanoalambres de AlN, las cuales incluyen, Descarga por arco^[9], Pirolisis^[10], Ablación por Laser^[11] y Depositación por vapor químico (CVD)^[12-16]. Entre estos métodos al parecer en CVD se puede controlar mejor el crecimiento selectivo de nanoalambres de AlN. Muchos esfuerzos que involucran procesos de CVD, han sido realizados para la síntesis a gran escala de otros nanoalambres de alta calidad. Especialmente, ha habido algunos reportes del crecimiento de nanoalambres por reacción directa de polvos de AlN en un medio de NH₃, sin embargo, estas técnicas son consideradas no viables tanto técnica como económicamente. Mientras que la molienda mecánica es actualmente una técnica muy útil para el procesamiento y producción de una diversidad de nuevos materiales con propiedades físicas diferentes a las de los materiales convencionales. En el presente trabajo se han determinado las condiciones para producir nanorodillos de AlN mediante síntesis mecano-térmica con el objetivo de mostrar que estos materiales también pueden ser producidos por técnicas simples, para posteriormente evaluar su producción comercial. Explorar además también, la posibilidad de conocer la influencia en la formación ya sea de nanoalambres o nanotubos como función de la adición de los elementos B y Ni en pequeñas proporciones (3 %wt), así como la variación de las variables de proceso, tiempo de molienda y tipo de contenedor.

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

II. 1. Materiales para Nanotecnología.

Debemos tomar en consideración que el avance tecnológico en el campo de la electrónica, medicina, ciencia de los materiales y otras mas, se encuentra basado actualmente 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. Esta línea de investigación que es llamada “Nanociencia” y que conlleva a la “Nanotecnología”, pretende elaborar y utilizar materiales y estructuras funcionales (nanoestructuras) con al menos una de sus dimensiones en la escala de nanómetros. El nanómetro equivale a una milésima parte de una micra, por lo que una nanoestructura es mil veces más pequeña que una estructura típica de la tecnología actual (microtecnología). Por lo tanto se puede asegurar que en el futuro, la nanotecnología será la base no sólo de los dispositivos optoelectrónicos, sino en el diseño y fabricación de casi todo lo que nos rodea. Estas nanoestructuras tendrán múltiples aplicaciones por ejemplo, en el área de las electrónicas utilizadas como sensores o en la fabricación de nanomáquinas inteligentes cuya aplicación bastante novedosa se encuentra en la medicina con información para rastrear células deterioradas del cuerpo humano a través del flujo sanguíneo. Los nanomateriales harían posible multiplicar por mil el rendimiento actual de los circuitos electrónicos, la velocidad de los ordenadores, la capacidad de almacenamiento de información, la capacidad de detección de partículas y contaminantes, todo ello dividiendo entre mil el consumo de energía. Todo esto dará lugar a un avance revolucionario en la industria electrónica y de la información, en el ahorro energético, y en general en las aplicaciones industriales y medioambientales. Debe entenderse aquí que este desarrollo de la nanotecnología esta 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 nanotecnología es la tecnología que nos permite fabricar cosas a escala nanométrica (se abrevia nm.) que equivale a la millonésima parte de un milímetro o la billonésima parte de un metro.

El prefijo "nano" identifica el orden de escala de 10^{-9} , en dimensiones espaciales significa estar únicamente un orden de magnitud por encima de las dimensiones típicas de los diámetros atómicos, 1Å (10^{-10} m). La Nanotecnología se define como la investigación y el desarrollo de tecnología en los niveles atómicos, moleculares o macromoleculares, en el rango de escalas de longitud de aproximadamente 1 a 100 nanómetros, que proporciona una comprensión fundamental de fenómenos y materiales en la nanoescala, para poder crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas que tienen propiedades y funciones nuevas como consecuencia de su pequeño tamaño^[17].

También se le puede definir como la ciencia que manipula en forma individual átomos y moléculas para crear maquinarias de tamaño molecular, que usualmente se mide en nanómetros. Así como las computadoras 'rompen' la información a su más básica forma, es decir, 1 y 0, la nanotecnología juega con la materia en sus más elementales formas: Átomos y Moléculas^[18].

Con una computadora, una vez que la información se ha convertido y organizado en combinaciones de 1 y 0, la información se puede reproducir y distribuir fácilmente. Con la materia, los elementos básicos de la construcción molecular son los átomos, y la combinación de átomos se convierten en moléculas. La nanotecnología le permite manipular estos átomos y moléculas, haciendo posible la fabricación, reproducción y distribución de cualquier sustancia conocida por el hombre, tan fácil y barata como reproducir datos en una computador.

El motivo de tanto interés no es extraño. La nanotecnología tiene potencial para cambiarlo todo^[19]: las medicinas y la cirugía, la potencia de la informática, los

suministros de energía, los alimentos, los vehículos, las técnicas de construcción de edificios y la manufactura de tejidos. Muchas cosas más que ni imaginamos.

La nanotecnología al aplicarse a la medicina se le conoce como nanomedicina^[20]. Con la descripción de los nanorobots, se puede intuir que la utilidad de éstos en las ramas medicas será muy importante. Para empezar los nanorobot medirán de alrededor de 0.5-3 micras, por lo cual podrán flotar libremente por los vasos sanguíneos. Las principales aplicaciones de estos será la interacción de los nanorobots con las células sanguíneas (eritrocitos y leucocitos) en la reparación de los tejidos, la cura del cáncer o SIDA y la posible terapia de enfermedades genéticas.

Sin lugar a dudas la nanotecnología cambiara en gran medida a la medicina, ya que aunque la medicina de hoy comprende que la mayoría de las enfermedades se deben a cambios estructurares en las moléculas de las células, dista mucho ahora de corregirlas. Esto es el caso con el cáncer ya que se sabe que se debe a una reproducción anormal de un tejido, pero la solución sigue siendo extirpar el tejido afectado, seguimos dando soluciones macroscópicas, sin resolver las microscópicas y este tipo de problemas es de lo que sé encargar de resolver la nanomedicina.

Por lo tanto, la nanotecnología puede significar el final de las enfermedades como la conocemos ahora^[21-25]. Si pesca un resfrío o se contagia de SIDA, sólo tendrá que tomar una cucharada de un líquido que contenga un ejercito de nanobots de tamaño molecular programados para entrar a las células de su cuerpo o combatir los virus. Si sufre una enfermedad genética que azota a su familia, al ingerir algunos nanobots que se introducirán en su ADN, repararán el gen defectuoso. Inclusive la cirugía plástica tradicional será eliminada, ya que nanobots médicos podrán cambiar el color de sus ojos, alterar la forma de su nariz, y más aún, podrán hacerle un cambio total de sexo sin el uso de cirugía.

El primer paso fue la reducción de los procesadores hasta convertirlos en micro-procesadores, pero eso no es suficiente. La Nanotecnología entra entonces en escena. Esta disciplina tiende a reducir los componentes a un tamaño increíblemente pequeño.

El objetivo es reunir un grupo de funciones que podríamos llamar lógicas-en reacciones dentro de un compuesto ideado para provocar los efectos deseados, en este caso, ciertas tareas. Este nano-componente realiza sus funciones de manera independiente, es decir, tiene un alto grado de autonomía. El reducido tamaño de estos elementos hace necesaria la intervención de robots que aportan su altísima precisión para su construcción.

La nanotecnología es, más bien, por ahora, nanociencia. Trata de estudiar y encontrar formas de manipular la materia en una escala que el ojo humano no puede discernir, la escala de los nanómetros. Una bacteria puede medir una millonésima de metro (mil nanómetros), un virus está entre los 100 y los 10 nanómetros, y más pequeñas son las proteínas, otras moléculas biológicas y no biológicas, y finalmente los átomos figura 1^[26].

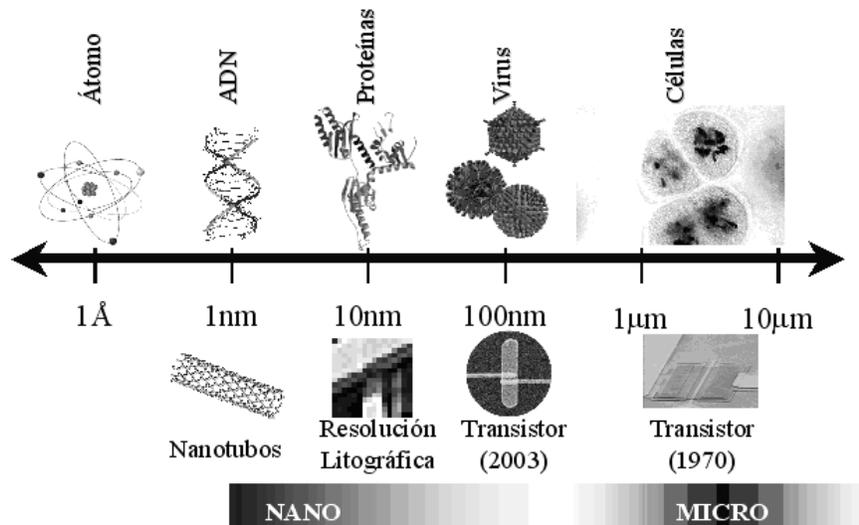


Figura 1. Escala de dimensiones, comparación de las estructuras naturales y manufacturadas^[26].

El químico estadounidense George Whitesides quiere dejar las cosas claras, para empezar: 'La nanotecnología no existe todavía ni está claro lo que es'. Whitesides recuerda que hasta ahora la fabricación de cosas pequeñas ha sido el campo de los ingenieros electrónicos y los físicos de la materia condensada y, con ironía, señala que una ciencia que se define por la escala de longitud en que funciona recuerda mucho a lo que antes se llamaba química. Seguramente tiene razón, pero la nanotecnología fue impulsada, en principio y sobre todo, por la industria electrónica, que cree necesitar superar con urgencia los límites de tamaño que le marca la utilización del silicio en los circuitos integrados. Su enfoque en principio fue la aplicación, pero ahora ha superado su primera infancia y se va desarrollando autónomamente en el ámbito científico, mientras se diluyen los sueños de soluciones rápidas para la electrónica.

'Hay ciencia nueva en la nanotecnología', afirma Whitesides^[26], que da varios ejemplos de áreas a estudiar: la estructura a la escala atómica, la influencia de los fenómenos cuánticos, el comportamiento de moléculas aisladas, la comprensión de la célula y el genoma a escala molecular y atómica... Sin embargo, en tecnología, los frutos no están claros, reconoce Whitesides: 'No sabemos todavía qué áreas se van a beneficiar'. Lo que sí está claro en Estados Unidos es que hay miedo de perder la posición dominante en tecnologías de la información y electrónica, con sus importantes derivaciones militares, y de ahí las cuantiosas inversiones que se han empezado a realizar en nanotecnología, dentro de una estrategia federal. Igual sucede en el Programa Marco Europeo de Naciones.

Todavía no ha llegado la crisis, el desencanto en las grandes esperanzas para la nanoelectrónica, pero los científicos empiezan a matizar: quizá la nanotecnología no sea la solución para todo, sino sólo para aplicaciones muy específicas, dado que el coste de la miniaturización puede no compensar el aumento de ventas si no va acompañada de innovaciones importantes. Se inclinan

por pensar que la nanoelectrónica y la microelectrónica se complementarán, incluso cohabitarán en los mismos circuitos, al menos en el próximo futuro. 'Saber lo que va a salir de la nanotecnología en lo que se refiere a aplicaciones es como mirar una bola de cristal', dice el especialista Peter Grütter^[27], de origen suizo. 'La base científica es todavía bastante débil, no se entienden bien los fundamentos, serán necesarios 10 o 15 años de investigación básica, realmente interesantes, en este área'. Grütter explica que se pueden ir encontrando materiales o procesos interesantes en el camino, pero que no se puede afirmar que en cinco años vaya a haber una industria multimillonaria basada en la nanotecnología. 'Y lo más interesante, lo que más impactará este área', añade, 'serán cosas que no estamos buscando ahora, que ni siquiera podemos imaginar. Es algo difícil de vender a los políticos, pero es como funciona el progreso. Ni el sistema de posicionamiento global [GPS], ni la resonancia magnética nuclear, ni el láser surgieron de investigaciones dirigidas a tecnologías determinadas. No me gustaría justificar la nanociencia por sus resultados. Si conseguimos controlar la materia a esa escala, eso tendrá un impacto grande en cómo viviremos, pero no puedo decir ni cuándo ni exactamente en qué.

Las áreas de conocimiento involucradas en este nuevo campo científico / tecnológico esfuerzo colaborativo común de investigadores a lo largo del mundo se encuentran interrelacionadas y se muestran en la figura 2.

Por otro lado, el comportamiento de los nanomateriales no puede, en general, deducirse a partir del comportamiento observado a mayor escala. Los cambios más importantes no derivan de la mera reducción de las dimensiones, sino de la aparición de nuevas propiedades intrínsecas de la escala atómica, como el confinamiento de los electrones, el papel preponderante de las superficies e interfaces, y en general toda la fenomenología que predice la física cuántica. En este sentido las agrupaciones de átomos a escala nanométrica abren nuevos campos teórico-experimentales de estudio debido a la necesidad de redefinir los conceptos macroscópicos de transporte, elasticidad, reactividad, etc. De hecho, la

escala nanométrica permite, por primera vez dentro de la física de materiales, el avance paralelo de la síntesis de materiales y la teoría de modelación, ambos trabajando sobre el mismo sistema real y no sobre idealizaciones o simplificaciones, un campo interdisciplinario en el que se mezclan conceptos tanto de química como de física atómica, molecular y del estado sólido con un objetivo común: el diseño de nuevos materiales a escala nanométrica con propiedades específicas requeridas. La descripción de las propiedades estructurales y electrónicas de sistemas nanométricos es uno de los grandes retos tanto experimentales como teóricos debido a la complejidad y pérdida de la simetría espacial. Por otro lado, la constante miniaturización de los dispositivos microelectrónicos, memorias, fibras ópticas, etc., hace que el estudio de sistemas a pequeña escala sea de vital importancia.

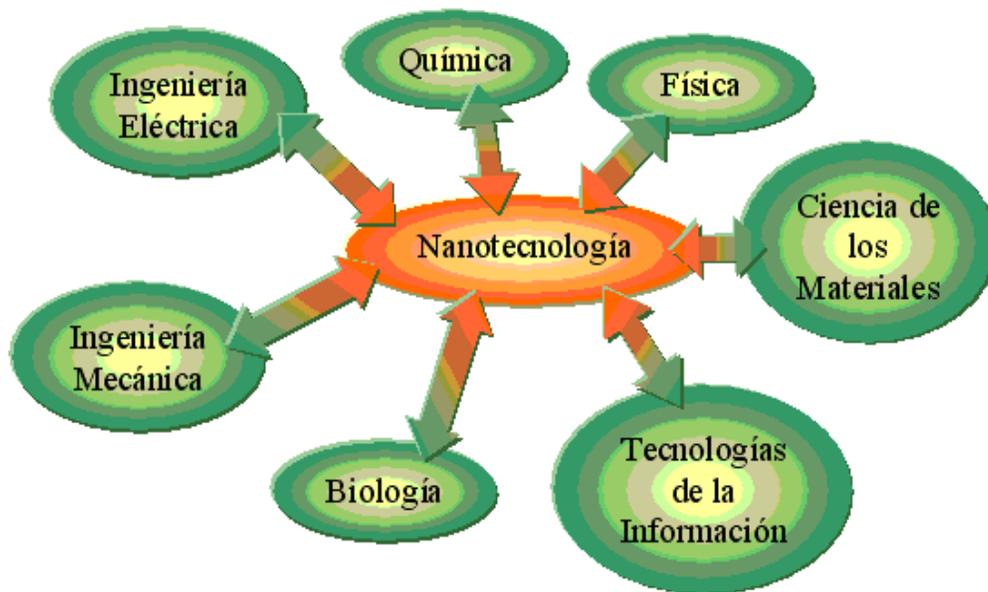


Figura 2. Áreas relacionadas para la nanotecnología^[27].

En los últimos años se ha despertado un gran interés por los materiales y compuestos covalentes formados por carbono, nitrógeno y boro (C-N-B). 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 microagregados y

nanotubos, cuyas propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas son muy interesantes desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas. Tal es el caso de los nitruros de boro (BN), galio (GaN) y aluminio (AlN), el último de los cuales será estudiado en la presente tesis por contar con una amplia gama de aplicaciones en la nanotecnología.

II. 2. Propiedades del Nitruro de Aluminio (AlN).

El nitruro de aluminio (AlN) es un compuesto sintético no ocurre en la naturaleza. Originalmente fue sintetizado en 1862 reaccionando el aluminio fundido con gas nitrógeno^[28]. Es usado principalmente en la industria del acero y de los semiconductores.

El nitruro de aluminio es el nitruro semiconductor con la banda de energía prohibida más amplia (6,2 eV), se caracteriza por su alta temperatura de estabilidad y su excelente conductividad térmica, comparable a la del cobre. Químicamente es más estable que el GaN. Esa conductividad térmica puede alcanzar 6 a 7 veces la de la alúmina, y tiene la importante particularidad de no ser tóxico. Esta última cualidad es muy importante para el caso de obtener nanoestructuras como nanoalambres, y su funcionalización como sensores dentro del cuerpo humano. Su coeficiente de expansión térmica es muy similar al del silicio, factor fundamental para evitar rupturas al emplearse en circuitos integrados sin encapsular, también posee excelentes características mecánicas y eléctricas.

El AlN tiene una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, con una densidad teórica de 3.26 g/cm³, se descompone a 2300 °C en una atmósfera de argón. La fusión es reportada cerca de los 2740 °C en nitrógeno a 1500 psi^[29].

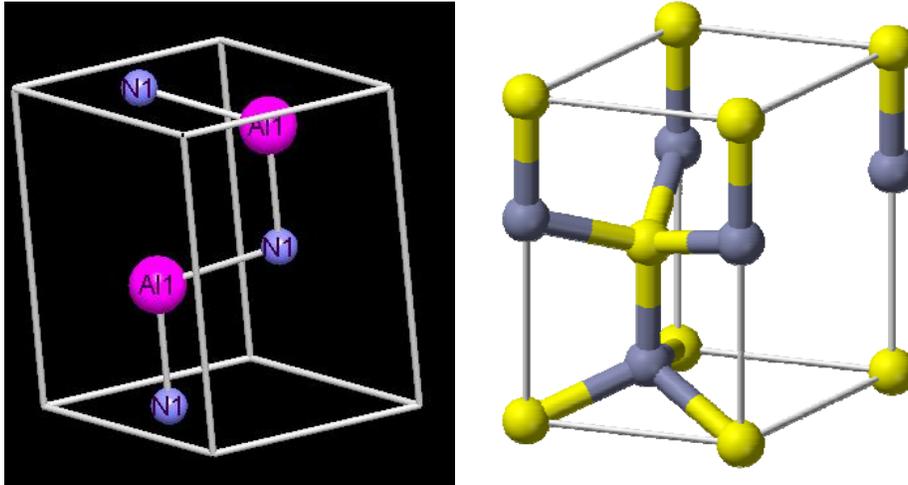


Figura 3. Imágenes de la estructura del AlN.

El nitruro de aluminio es un material muy prometedor en la industria de la microelectrónica debido a su buena conductividad térmica, buenas propiedades dieléctricas y bajos coeficientes de expansión térmica muy cercanos a los del silicio. La presencia de óxido de aluminio en el cerámico tiene profundos efectos sobre las propiedades citadas de este material. La oxidación de AlN en el aire puede ocurrir a temperaturas superiores a 700 °C. Una capa delgada de óxido de aluminio protege al nitruro hasta una temperatura de 1370°C, arriba de la cual la capa protectora se rompe permitiendo que la oxidación continúe. El nitruro de aluminio no es afectado apreciablemente por el hidrógeno u óxidos de carbón a 980°C. Se disuelve lentamente en ácidos minerales y se descompone en agua. Es compatible con el aluminio a 1980°C, galio 1300°C, fierro y níquel a 1400°C y el molibdeno a 1200°C, si se mantienen estos en bajos porcentajes podrían influir fuertemente en las propiedades del material y en la utilidad del mismo. Significantes esfuerzos se han dedicado a este problema y a la reproducibilidad de los mismos intentando por varios métodos de síntesis.

Las aplicaciones del nitruro de aluminio justo comienzan a desarrollarse como una consecuencia de la introducción comercial relativamente reciente. Hasta

el momento muchas de las aplicaciones se encuentran en el área electrónica como substrato y soporte mecánico con cierto interés específico en la Metalurgia^[30-33].

Los siguientes datos han sido colectados y son representativos de muestras comerciales prensadas isostáticamente con densificaciones por arriba del 99 % de pureza del nitruro^[34].

Propiedades Físicas	Unidades del ensayo*	Valor
Densidad	g/cm ³	3.26
Dureza	Knoop100g	1200
Punto de fusión		2300°C (decompose)
Color		Grey
Estructura Cristalina		Hexagonal

Propiedades mecánicas	Medición del ensayo*	Valor
Modulo de Young's	10 psi	63
Resistencia a la Compresión	10 ³ psi	N/A
Resistencia Flexural	10 ³ psi	39

Propiedades Térmicas	Medición del ensayo*	Valor
Conductividad Térmica	W/m ^{°K}	140-170
Calor Específico	cal/g °C	N/A
Coeficiente de Expansión	10 /°C(25°-1000°C)	4.2
Máximo temperatura de uso	(oxidizing)	800°C

Propiedades Eléctricas	Medición del ensayo*	Valor
Constante Dieléctrica	1Mhz	10.0
Resistencia Dieléctrica	1/4" thick V/.001" (AC)	300
Resistividad en volumen	ohm.cm ² /cm (DC)	10
* Valores colectados a temperatura ambiente excepto los que sean especificados		

II. 3. Historia del Aleado Mecánico.

El AM fue desarrollado por J. S. Benjamin y colaboradores alrededor de 1968 en el Laboratorio de Investigaciones Paul D. Merica (INCO). Era un derivado de la investigación que apuntaba para superar las desventajas de las mezclas de polvo sin encontrar las dificultades asociadas con los polvos ultra finos. La fuerza impulsora detrás de la investigación fue el deseo de incrementar el perfeccionamiento de los componentes de las turbinas de gas^[35-37].

El procesamiento de materiales en condiciones fuera de equilibrio, ha atraído recientemente a un numeroso grupo de científicos, debido a la posibilidad

de producir nuevos materiales y del mejoramiento de los ya existentes que son fabricados por técnicas convencionales^[38]. El aleado mecánico (AM), comenzó utilizándose industrialmente en 1966, para producir superaleaciones basadas en Ni y Fe reforzadas con óxidos (Superaleaciones ODS), para aplicaciones en turbinas en la industria aeroespacial^[35-37]. Se ha visto recientemente que la ciencia de esta “aparentemente simple” tecnología de procesamiento ha comenzado a desarrollarse plenamente. El AM, es una técnica de procesamiento de polvos en seco que se ha utilizado para producir fases de equilibrio y metaestables de muchos materiales con interés comercial y científico. Además, el AM es una técnica muy versátil y simple con ventajas técnicas importantes que al mismo tiempo es económicamente viable. Una de sus grandes ventajas es la posibilidad de evaluar nuevas aleaciones, por ejemplo, aleaciones de elementos que normalmente son inmiscibles^[39], 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.

La figura 4 muestra el avance cronológico de este proceso (AM), en donde se aprecia su desarrollo durante aproximadamente 100 años, observando el creciente interés en la producción de diferentes tipos de materiales en los últimos años^[40-42]. El crecimiento en el desarrollo de nuevos materiales se ha extendido recientemente a la producción de fases amorfas, cuasicristales, materiales nanocristalinos, sistemas inmiscibles, aleaciones ligeras, molienda reactiva y recientemente en la nanociencia. Esta evolución claramente deja ver que esta técnica de síntesis de materiales avanzados tiene actualmente y tendrá mucho más importancia en el desarrollo de nuevas y novedosas fases del estado sólido, además, de contar con la gran ventaja de que puede ser aplicada industrialmente para la producción masiva de materiales.

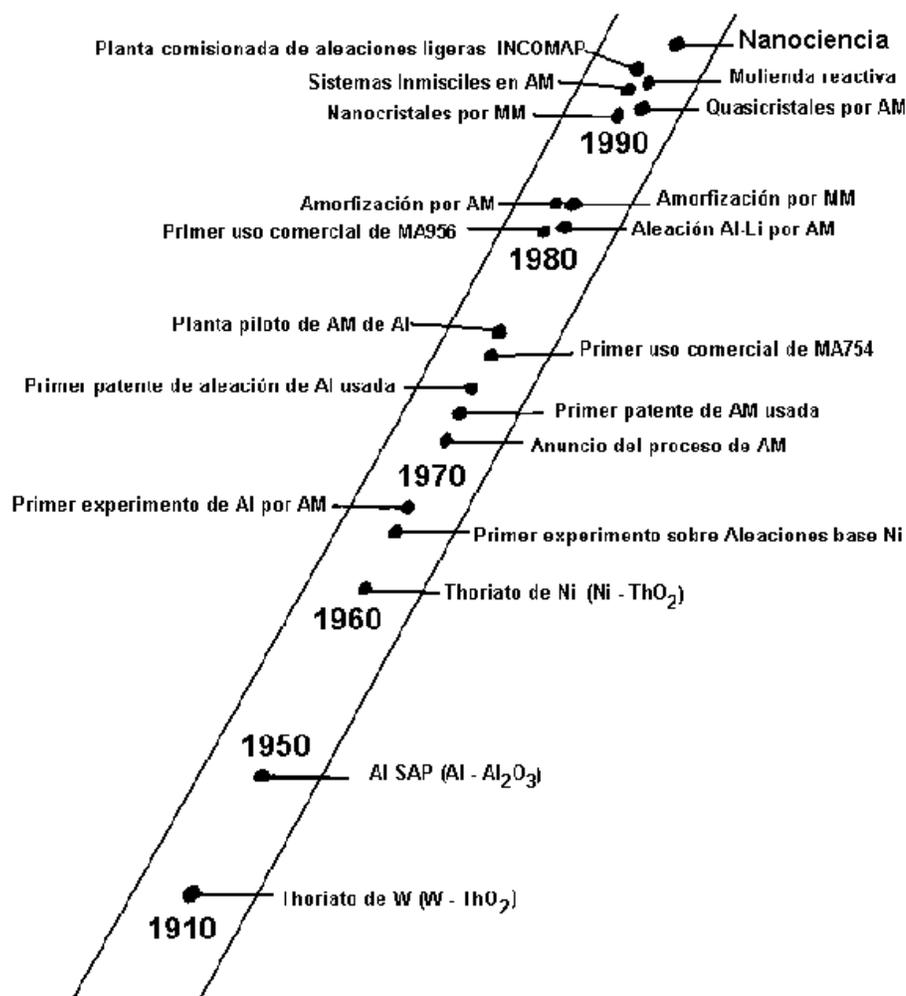


Figura 4. Evolución cronológica del proceso de aleado mecánico

II. 3. 1. Atributos del Aleado Mecánico (AM).

El aleado mecánico (AM) se ha desarrollado como una técnica alternativa a otras rutas de procesamiento de polvos, la cual es muy versátil en la preparación de diferentes composiciones químicas y estructuras cristalinas. Generalmente los materiales producidos por AM, presentan tamaños de cristal nanométricos^[43] lo cual mejora las propiedades en comparación con los materiales producidos por los métodos convencionales. Este método involucra condiciones fuera de equilibrio durante el procesamiento, lo cual permite obtener aleaciones que por otros

métodos no podrían ser obtenidas. Otra de las ventajas de este procedimiento es la homogenización ocasionada por la continua mezcla de las partículas, lo que reduce la posibilidad de segregación química y asegura el control de la composición. Esto se debe a que el AM se considera como una fundición en frío y que comparada con la fundición en caliente evita las fronteras de grano. Por todas esas ventajas, actualmente el AM tiene mucho auge en la producción de una diversidad de materiales avanzados, como se menciona más adelante.

II. 3. 2. Definición.

El AM 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. Durante el proceso, ocurre una difusión en estado sólido forzada, en donde en cada impacto, átomos de una partícula se difunden hacia otra y viceversa.

II. 3. 3. Características.

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, el proceso de difusión forzada deseado para la formación de una variedad de materiales que actualmente pueden ser preparados por esta técnica.

Entre éstos se encuentra la preparación de; nanocompositos^[44], amorfos^[45], intermetálicos^[46], cuasicristales^[47], nanotubos^[48], nanorodillos^[49], etc. Los procesos que pueden ser efectuados en el molino pueden ser:

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

Reacción Mecánica.- Aprovechamiento de la energía del molino para que se efectúe una reacción de sustitución o descomposición.

Aleado Mecánico.- Difusión de átomos de una partícula hacia átomos de otra para formar una aleación.

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

II. 3. 4. Parámetros del proceso.

El aleado mecánico es un complejo proceso de ahí que requiera de la optimización de un número de variables para lograr la fase deseada y o la microestructura. Algunos parámetros importantes que tienen efecto en la constitución final de los polvos son:

- a)-Tipo de molino
- b)-Contendor y bolas de la molienda

- c)-Velocidad de molienda
- d)-Tiempo de molienda
- e)-Tipo, tamaño y distribución de las bolas
- f)-Relación peso de bolas a peso de muestra
- g)-Cantidad de llenado del vial
- h)-Atmósfera de la molienda
- i)-Agente controlador del proceso y
- j)-Temperatura de la molienda.

Estas variables no son completamente independientes. Por ejemplo el tiempo óptimo del molino puede depender del tipo de molino, tamaño de las bolas, temperatura de la molienda, relación peso de bolas a peso de muestra, etc. A continuación se discuten algunas de estas variables y el efecto en la molienda sobre el producto final obtenido por AM.

a) Tipos de molinos.

Estos molinos difieren principalmente en su capacidad, velocidad de operación, y el control de su operación para variar la temperatura de molienda así como minimizar la contaminación de los polvos por los medios de molienda.

Existen molinos de bolas convencionales que realizan la molienda llamada de baja energía, en donde el molino se presenta de manera horizontal y es rotado a través de bandas, este tipo de molinos son ampliamente utilizados de manera industrial, no solo en la fabricación de materiales sino también en el procesamiento de minerales. También existen molinos, llamados atricionadores (figura 5) en donde una flecha en posición axial agita bolas y material fuera de secuencia de rotación del contenedor del molino. Por esta característica este tipo

de molinos presentan mayores energías de coalición que los primeros y también son utilizados industrialmente.



Figura 5. Molino UP-S Atricionador.

A nivel de laboratorio, actualmente son acostumbrados los molinos de alta energía, debido a que los tiempos de molienda experimentales se reducen importantemente. Entre estos, se encuentran el molino planetario y el vibratorio, este último efectivamente presenta un movimiento al azar en las tres direcciones y es el que será utilizado durante el presente trabajo.

a). 1. Molinos experimentales.

Existe diferente equipo para la molienda de alta energía experimental. Principalmente difieren entre ellos en su capacidad, eficiencia de molienda y disposición o arreglo especial para realizar la molienda en frío en caliente, a continuación daremos una breve descripción de ellos. Las figuras 6a y 6b, muestran molinos experimentales de alta energía, el primer inciso (a) corresponde

a un molino tipo planetario, mientras que el inciso (b) un molino vibratorio, este último es considerado aún de menos energía que el primero y será el que se utilizará en el presente trabajo.



Figura 6. a) Molino de bolas planetario y b) Molino Spex 8000D Mixer/Miller

a) 1.1. Molino Spex.

El cual tiene una capacidad de molienda de 4 a 20 grs. Es el más comúnmente empleado en el laboratorio para la fabricación de aleaciones. Este molino es manufacturado por Spex, CertPrep, Metuchen N.J. Generalmente es diseñado para su uso con un vial el cual contiene la muestra y las bolas. Asegurado con un tapa de seguridad con una oscilación energética de varios miles de veces por minuto, combinando este movimiento con otro lateral. La figura 4, presenta una descripción de vial y las bolas utilizadas. Con cada oscilación del vial, las bolas impactan contra los polvos de la muestra, provocando el mezclado y la molienda de los mismos. Debido a la amplitud (cerca de 5 cm) y a la velocidad (cercana a 1200 rpm) del movimiento del vial, la velocidad de las bolas es mayor

(del orden de 5 m/s) y consecuentemente la fuerza de los impactos de las bolas es inusualmente enorme. Por lo tanto, este tipo de molienda es considerada como de alta energía.

Un diseño reciente de este tipo de molinos considera esta provisto de dos viales para la molienda simultanea incrementando con esto la capacidad del molino. Existe en el mercado una variedad de materiales de los que están contruidos los viales y las bolas entre los que figuran acero endurecido, alumina, carburo de tungsteno, circonita, acero inoxidable, nitruro de silicio, ágata, plástico de metacrilato.

a). 1. 2. Molino de bolas planetario.

Otro popular molino de bolas de tipo experimental es el Planetario para realizar los experimentos de AM el cual es mejor conocido como Pulverisette. Este molino tiene una capacidad de muy pocos gramos (figura 6a). Es manufacturado por Fritsch, Gilson Co., en EUA y Canadá. El molino planetario es llamado así por el movimiento de sus viales similar al planeta. Este esta constituido de un disco rotatorio y un mecanismo especial de manejo que hace rotar al vial alrededor de su propio eje. La fuerza centrífuga producida por los viales alrededor de su propio eje y la producida por el disco rotatorio actúa sobre el contenido del vial, que contiene al material y las bolas del proceso de molienda. La fuerza de molienda es obtenida a partir de que el disco rotatorio gira en sentido opuesto al eje que hace rotar a los viales, la fuerza centrífuga actúa en dirección opuesta en ambos mecanismos. Esto causa que la molienda de las bolas se de alrededor de la pared del vial, por el efecto de la fricción en el material que esta siendo molido. Aunque la velocidad lineal de las bolas es mayor que en el molino tipo SPEX, la frecuencia de impactos es mucho mayor en este último, por lo que el Pulverisette es considerado de menor energía que aquel. Los materiales de que están hechos los

viales y las bolas disponibles son, agata, nitruro de silicio, corundum sinterizado, circona, Acero al cromo, Acero Cr-Ni, Carburo de Tungsteno, y poliamida plástica.

a). 2. Molinos Comerciales.

Los molinos comerciales para AM son mucho más grandes que los molinos anteriormente descritos y pueden procesar hasta una capacidad de más de una tonelada (1250 kg). La figura 6 muestra una batería de este tipo de molinos. Se entiende claramente que el tiempo de molienda disminuye con el incremento en la energía del proceso. Se ha reportado que 20 min. de molienda en un equipo SPEX equivalen a 20 horas de molienda en una molino de baja energía de tipo convencional (Invicta BX 920/2)^[50], se estimó que un proceso que puede tomar unos cuantos minutos en un SPEX, puede llevar horas en un molino del tipo atricionador (figura 5) y días en un molino comercial aunque los detalles pueden hacer esto diferente dependiendo de la eficiencia del molino. La figura 7 muestra el tiempo que se requiere para alcanzar un tamaño de partícula específico durante la molienda realizada tanto en un molino de tipo planetario como en un atricionador. Puede notarse que el tiempo es de un orden de magnitud más pequeño en el atricionador^[51] Actualmente el AM, se encuentra teniendo mucho auge tanto científicamente como comercialmente de tal forma que nuevos diseños se están realizando actualmente^[52].

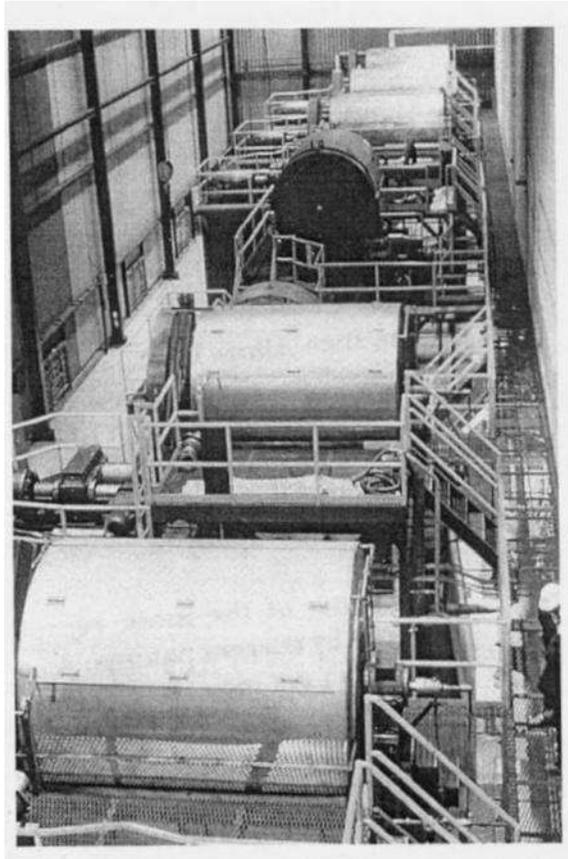


Figura 7. Batería industrial de molinos de bolas Cortesía de INCO, Alloys international.

b) El Contenedor y las Bolas.

El vial o contenedor de los polvos regularmente cilíndrico, tiene la función de resguardar a los polvos que serán pulverizados. Es en este, donde se efectúa la molienda, aleado o reacción mecánica de la materia prima originalmente cargada. Un procedimiento para elegir tal o cual contenedor puede basarse en los siguientes aspectos; la dureza del material que se pulverizará, deberá ser mayor preferentemente al material que será molido, esto con el fin de reducir la abrasión mecánica del mismo. La maleabilidad del contenedor, a los efectos del impacto de las bolas con él, es un factor importante ya que esto mismo podrá reducir la abrasión y a la postre la contaminación. Por otro lado, se conoce que la

contaminación por este medio siempre se presenta, de tal forma que lo que se desea es una contaminación controlada o preferente, esto es, utilizar contenedores y bolas de un material del cual se prefiere la difusión de los elementos constituyentes. Se debe considerar también que actualmente no se tienen contenedores comerciales de una amplia gama de materiales, en ocasiones estos pueden ser también fabricados especialmente para un tipo de material, sin embargo, en general, la contaminación de este medio de molienda es siempre una desventaja del proceso de aleado mecánico^[38].

c) Velocidad de Molienda.

La velocidad del molino depende del diseño del mismo y es fácil deducir que a mayor velocidad del molino, mayor será la energía que sea transferida a los polvos. Pero dependiendo del diseño del molino existen limitaciones en la velocidad máxima empleada, por ejemplo, en un molino de bolas convencional el incremento en la velocidad de rotación puede incrementar la velocidad con la cual las bolas se mueven, pero a una velocidad crítica de rotación, las bolas se quedan como flotando sobre las paredes interiores del vial y no bajan para impactarse sobre el mismo. Por lo tanto, la velocidad máxima que debe ser empleada es justo por abajo de ese valor crítico para que se logró aprovechar el máximo de la energía en la colisión de las mismas con el material.

Otra limitación importante sobre la máxima velocidad o alta intensidad del molino utilizado estriba en que la temperatura del vial puede alcanzar un gran valor, esto podría ser ventajoso en los casos donde se requiere difusión para promover la homogenización y/o la aleación de los polvos. Pero en algunos casos este incremento en la temperatura podría constituirse como una desventaja debido a que el incremento en la temperatura acelerara el proceso de transformación y resultará en la descomposición de una solución sólida supersaturada u otras fases metaestables que se formen durante la molienda^[53]. Altas temperaturas también

podrán provocar el incremento en la contaminación de los polvos. La máxima temperatura alcanza para un material en específico varía ampliamente en cada tipo de molino empleado.

d) Tiempo de Molienda.

El tiempo de molienda es el parámetro más importante empleado. Normalmente este valor es elegido para lograr el estado estable entre la fractura y resoldadura de las partículas de los polvos. Los tiempos requeridos varían de molino en molino usado así como de la intensidad de molienda, la relación peso de bolas a peso de muestra y la temperatura del molino. Estos tiempos deben ser elegidos dependiendo de la combinación de estos parámetros anteriores y dependiendo del sistema de polvos a moler. Debe considerarse que con el incremento de esta variable el nivel de contaminación también se incrementa y que fases indeseables se forman si los polvos son molidos a tiempos mayores que los requeridos^[54].

e) Bolas utilizadas durante la molienda.

Bolas de acero endurecido, acero para herramientas, aceros al cromo endurecido, aceros templados, aceros inoxidable y de carburo de tungsteno son los tipos de bolas más comúnmente empleados como medios de molienda. La densidad debe ser alta capaz de crear una fuerza de impacto suficiente que sea transmitida a los polvos. Sin embargo, si se trata de solo moler al material, algunos materiales especiales para reducir la contaminación son utilizados como; cobre^[55], titanio^[56], niobio^[57], circonita ZrO_2 ^[58,59], ágata^[60,61], circonita estabilizada con itrio (YSZ)^[62], Circonita estabilizada parcialmente + yttria^[62,63], zafiro^[64], nitruro de silicio (Si_3N_4)^[65] y Cu-Be^[66]. Siempre será recomendable y en cuanto se pueda, que las bolas y los contenedores sean del mismo material que los polvos que están siendo molidos para evitar la contaminación.

El tamaño de las bolas utilizadas también guarda una influencia en la eficiencia de la molienda. Generalmente hablando un mayor tamaño y una alta densidad son adecuados, debido a que el mayor peso transfiere una mayor energía de impacto hacia las partículas. También ha sido reportado que la constitución final de los polvos es dependiente del tamaño de las bolas empleadas. Por ejemplo, cuando bolas de 15 mm de diámetro fueron empleadas para moler una mezcla elemental de polvos de Ti-Al. Una solución sólida de Al en Ti fue producida. Por otro lado, usando bolas de diámetro de 20 y 25 mm el resultado fue solo una mezcla de titanio y aluminio, aun después de haber molido los polvos por larga duración^[67]. En otro grupo de investigaciones ha sido reportado que una fase amorfa puede ser producida más rápidamente en aleaciones de Ti-Al usando bolas de acero de 3/16" de diámetro que usando bolas de 3/4" de diámetro, de hecho en algunos casos, una fase amorfa no fue producida y solo el compuesto cristalino estable se formó cuando la molienda se efectuó con bolas de acero grandes^[68]. Otras investigaciones reportaron que una fase amorfa se forma solo cuando una mezcla de polvos de Ti y Al fueron molidos usando bolas de diámetro de 5 y 8 mm de diámetro; por el contrario esta no fue formada cuando se usaron bolas de 12 mm de diámetro^[68,69]. Una situación similar fue también reportada en el sistema paladio Si donde tamaños de bolas más pequeños favorecen la formación de una fase amorfa^[70]. En ese trabajo se sugirió que las bolas más pequeñas producen una intensa acción de fricción, la cual promovió la formación de la fase amorfa. Así condiciones más "suaves" de molienda (tamaños pequeños de bolas, bajas energías y bajas relaciones de peso de bolas a peso de muestra) parecen favorecer la amorfización o la formación de fases metaestables^[55, 71-73]. De esta forma en los diferentes tipos de sistemas, parece ser la cinética del proceso la que gobierna la formación de tal o cual fase, incluyendo la amorfización, en vez de necesitarse más energía en el proceso de molienda. Se ha predicho que altas energías de colisión pueden ser obtenidas si bolas con diferentes diámetro son utilizadas^[74]. Esto es como consecuencia del choque interno entre las bolas de diferente tamaño en donde se asegura un movimiento al

azar de las mismas y como consecuencia un número promedio de impactos sobre el material^[75].

f) Relación peso de bolas a peso de muestra.

Algunas veces es llamada la relación de carga, y esta es una importante variable en el proceso de molienda. Esta relación se ha variado en las investigaciones desde valores 1:1^[76] hasta una muy grande de 220:1^[77]. Generalmente hablando, una relación 10:1 es la más comúnmente empleada, por ejemplo en un molino Spex. Pero, cuando la molienda se realiza en un molino de gran capacidad, por ejemplo un atricionador, la relación se eleva hasta 50:1 o aún 100:1. Esta relación, tiene un efecto significativo en el tiempo que se requiere para lograr una fase en particular. A mayor relación el tiempo requerido se reduce. Por ejemplo, la formación de una fase amorfa en Ti 33% at. Al efectuando la molienda en un Spex, duró 7 horas con una relación 10:1, 2 horas con una relación 50:1 y 1 hora con una relación 100:1^[78]. A medida que incrementamos esta relación peso de bolas/ peso de muestra, se tiene un incremento en la proporción peso de las bolas, el número de colisiones por unidad de tiempo se incrementa y consecuentemente mayor energía se transfiere a las partículas y por lo tanto la aleación mecánica se efectúa más rápidamente. También es posible que debido a la mayor energía, se genere mayor calor lo cual puede causar un cambio en la constitución de los polvos. La fase amorfa formada podrá cristalizar si la temperatura se eleva sustancialmente.

II. 3. 5. Etapas del Procesamiento de los polvos.

a) Preparación de los polvos.- El aleado mecánico comienza con el mezclado inicial de los polvos elementales constituyentes, los cuales se prefiere contengan diámetros entre 1 y 500 micras^[79], los polvos contienen, y dependiendo de la aleación deseada, uno o más metales dúctiles. La morfología de estos polvos

iniciales (materia prima) es siempre muy variada, incluyendo polvos que pueden ser procesados por electrodeposición, atomización por gas o vapor, polvos prealeados, etc. Constituyentes adicionales pueden incluir polvos intermetálicos por pulverizado de aleaciones maestras coladas. La adición de elementos reactivos tales como el aluminio o titanio reducirá su actividad comparada con la de adiciones elementales. Partículas finas e inertes dispersas pueden también ser adicionadas para elevar la resistencia de los materiales. Óxidos refractarios tales como ThO_2 y Y_2O_3 y otros son generalmente adicionados en la forma de polvos alrededor de 1 micra, a estas partículas se les llama pseudoamorfos los cuales están compuestos de agregados de cristalitos de 50 nm.

b) Etapa inicial del procesamiento.- En esta etapa las partículas forman capas de los materiales constituyentes iniciales, como se muestra en la figura 3. Esta partícula se comporta como si fuera un compuesto de los materiales A y B iniciales. Las partículas obtenidas varían en tamaño desde 2 o 3 μm hasta 100 μm . En esta etapa puede haber fragmentos de los polvos iniciales que no han sido unidos. La composición química de las partículas varía significativamente entre las partículas y de partícula a partícula^[79].

c) Etapa intermedia del proceso.- En esta etapa la producción de partículas compuestas se refina, así como se continúa la fractura y soldadura de otras más. La morfología de las partículas consiste de láminas unidas, comenzando en esta etapa el proceso de disolución de los elementos del soluto y la formación de áreas con solución sólida, que se favorecen por el ligero calentamiento la formación de defectos de red y las pequeñas distancias para la difusión. El calentamiento ocurre durante el procesamiento conforme la energía cinética de las bolas es absorbida por los polvos que están siendo procesados. El severo trabajado en frío resultante de la aleación mecánica también ayuda a la difusión proveyendo muchos sitios para disminuir la energía de activación y como consecuencia la difusión. Además, la mezcla íntima de los polvos constituyentes disminuye las distancias de difusión

a rangos micrométricos, como consecuencia de esto la precipitación o la formación de fases metaestables ocurrirá. A medida que las partículas del composito sean fracturadas, la dispersión de óxidos se vuelve mejor.

La dispersión oxida puede combinarse con elementos reactivos y un exceso de oxígeno para formar óxidos refractarios complejos tales como itrio aluminio^[79-81].

d) Etapa final del procesamiento. Cada vez más las laminas son más finas y se unen más hacia el final del procesamiento, figura 4. La composición de partículas individuales cada vez se acerca a la composición global de los polvos cargados inicialmente en los contenedores. El espaciamiento laminar es ahora un micrómetro o menor y se aproxima al espaciamiento del dispersoide óptimo.

Las partículas contienen ahora áreas diminutas que son mayores en concentración de un constituyente metálico particular o contienen un intermetálico o remanente embebido. La precipitación de fases en equilibrio en este momento puede efectuarse por el mezclado casi completo de los componentes. En este momento la microdureza de los polvos individuales alcanza un nivel de saturación. La severa deformación plástica que ocurre durante el aleado mecánico causa que los polvos tengan muy alta dureza, por ejemplo para aleaciones FeCr (650 kg/mm²)^[80]. La dureza se incrementa de manera muy lineal durante la etapa inicial del proceso de aleado mecánico alcanzando un valor de saturación después del cual se presume un balance en el trabajo de endurecido y en el trabajo (softening).

e) Etapa concluyente del procesamiento. En esta etapa las partículas tienen una estructura metaestable extremadamente deformada que contienen partículas dispersas (dispersoides) figura 5. Este paso del proceso laminar no es resoluble por microscopía óptica. La distancia entre las partículas del óxido a lo largo de la interfase soldada es aproximadamente iguales al espaciamiento entre las

soldaduras. El máximo espaciado soldado está alrededor de 0.7 micras, mientras que el valor promedio es considerablemente más fino. Este espaciado también coincide con el espaciado al azar que guardan cada una de las partículas del óxido disperso (oxide dispersoids), calculado sobre la base del tamaño de partícula promedio del óxido y la fracción volumen adicionada a la mezcla de polvos originales. Más allá de este punto el aleado mecánico no puede físicamente mejorar la distribución del dispersoide. Las composiciones de las partículas individuales son ahora equivalentes a la mezcla de polvos originales. Los polvos son calentados a temperaturas mayores a la temperatura media de fusión, con el fin de consolidarlos. Esto homogeniza la estructura de los polvos aún más a una escala atómica. Se tiene la ventaja de que cualquier impureza introducida al sistema inadvertidamente, como por ejemplo el hierro o el carbón proveniente de la degradación de las bolas durante el proceso o de la superficie del contenedor, son refinadas y uniformemente distribuidas. Consecuentemente las impurezas no se encuentran en forma de grandes inclusiones que pueden estar presentes en la fabricación de polvos por otros procesos tales como atomización. La microestructura deformada extremadamente de partículas de polvos se transforma en una que contiene tamaños de partícula submicrónicos.

f) Consolidación.- Actualmente los polvos molidos mecánicamente son consolidados por compactación en caliente seguidos por extrusión, o por extrusión en caliente a temperaturas mayores a la mitad del punto de fusión. Las barras extruídas pueden entonces ser procesadas termodinámicamente hasta estructuras de grano deseadas, tales como granos elongados que sirven para darle al material resistencia al creep a alta temperatura como el caso de las aleaciones de INCONEL o el rolado en frío para generar hojas, tales como las aleaciones ferríticas INCOLOY, o las superaleaciones base níquel ODS. Los polvos generados en aleación mecánica son también consolidados por técnicas de alta optimización como es el caso del prensado isotático en caliente^[82]. Como aún el

prensado y sinterización simples no han satisfecho las condiciones de consolidación para alcanzar éxito en aleaciones de alta temperatura y aunado a esto la alta dureza característica de los polvos producidos por aleado mecánico impide su prensado en frío, como en las aleaciones ODS las cuales no se densifican durante el sinterizado. Sin embargo, otros sistemas sin dispersión de óxidos quizá encuentren aplicaciones con la consolidación, prensado y sinterizado. Finalmente, otras técnicas de consolidación pueden ser aplicadas^[82-86].

II. 4. Papel que puede jugar la Mecanosíntesis en la Nanociencia y la Nanotecnología.

Se considera que los siguientes factores son de importancia primordial, en el papel que juega esta técnica (AM) en la nanociencia y la nanotecnología:

- El costo de la producción de nanomateriales es más económico con respecto a otros métodos de obtención. La elevación en el costo de muchas técnicas, se debe a lo sofisticado de las mismas, por ejemplo el uso de un láser, Un Microscopio de Transmisión, etc.
- El AM podría llegar a ser una técnica en donde podrían generarse nanotubos a gran escala (o cantidades importantes), ya que esta técnica actualmente se utiliza para la producción masiva de materiales como Fe, acero, Cu, WC (de notas) [referencia? Buscar acerca de los mater, que se producen a nivel industrial y referencias]
- La versatilidad o facilidad de ésta técnica para producir materiales avanzados permite con lujo de detalle el estudio de los mismos. Evaluar la posibilidad de producir nanotubos de materiales que han sido ya producidos por otras técnicas más costosas y sofisticadas, permitirá en caso positivo un estudio más completo

de los mismos. Así como ver la posibilidad de producir nanotubos de nuevos materiales que no se hayan producido.

- Específicamente evaluar las propiedades nanoestructurales de los nanotubos, nanolambres, etc.. como función de los diferentes parámetros o variables del proceso. Por ejemplo, la forma o la estructura, dimensiones, así como el mecanismo de formación de los mismas.

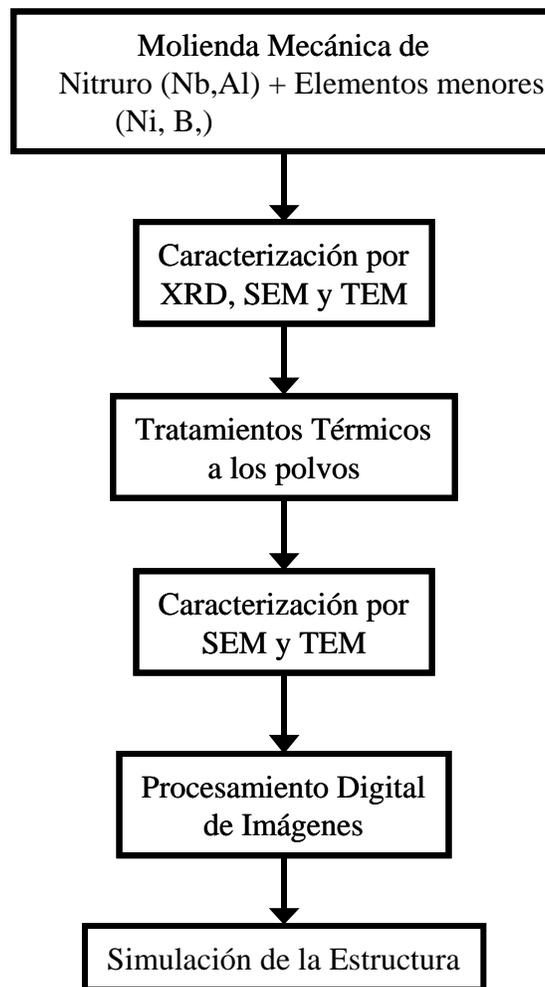
- Explorar la posibilidad de formar nanoestructuras, o cambiar las características de ellos a partir de partículas metálicas que puedan catalizar la formación o posibles cambios. Ya se ha determinado, que partículas metálicas pueden ayudar como catalizadores en la formación^[17,26].

- Otra alternativa es analizar el comportamiento que tienen los óxidos de los metales y óxidos de los elementos en cuestión u óxidos diferentes a estos (por ejemplo Al_2O_3 en AlN o diferentes a ese), ya que se ha determinado que los óxidos también actúan como catalizadores^[86].

CAPÍTULO III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

I. Metodología a seguir

El desarrollo experimental de esta investigación consistirá de los siguientes pasos indicados en el siguiente diagrama; los cuales se describen mas adelante.



Se utilizarán materiales de alta pureza, como materia prima en la realización de la experimentación del presente trabajo: nitruros de niobio y

aluminio, así como de los elementos menores, Ni y B. Se buscará que todos los elementos sean del 99.99 % de pureza.

Descripción de la metodología utilizada durante el desarrollo experimental del presente trabajo.

- **Preparación de los polvos a moler:** En esta etapa, serán preparados los polvos a moler, al nitruro de niobio y aluminio se le adicionarán los elementos Ni, B 3 %wt. Los pesos serán obtenidos utilizando una balanza analítica de una precisión de 0.001 gr. Posteriormente serán colocados en los contenedores correspondientes de Nitruro de silicio y acero endurecido. El material molido deberá ser evaluado en cada contenedor para el cual no se presente contaminación al final del proceso, el uso ideal de un contenedor es que este sea del mismo material que se va a moler o bien de un material cuya dureza sea mayor al material a moler, no existen diferentes contenedores para cada caso 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. Referente a las bolas para la molienda estas deben ser del mismo material del contenedor. Se usaran dos bolas de acero endurecido, las cuales tienen un peso de 8.27 gramos cada una y un diámetro de 25 milímetros.
- **Proceso de molienda:** Aquí los polvos ya depositados en los contenedores con sus respectivas bolas serán colocados en el molino de alta energía (SPEX) para llevar a cabo el proceso de molienda siendo los tiempos 3 y 30 horas a temperatura ambiente, con el objeto de reducir abruptamente casi hasta la amorfización a los cristales de trabajo y teniendo como base de observación las diferentes técnicas de caracterización.

- **Recuperación de los polvos:** En esta parte se llevará 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 (análisis).

- **Caracterización por Difracción de Rayos X:** Por esta técnica de caracterización los polvos serán analizados 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. El equipo utilizado será un SIEMENS D5000, utilizando radiación Kalfa de Cobre.

- **Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido:** Este tipo de caracterización se realizará para determinar la variación en el tamaño obtenido de las partículas de los polvos sometidos al proceso de molienda y a distintos tratamientos térmicos para comparar con ello las características de los mismos como las dimensiones y morfología

- **Selección de polvos:** Esta etapa consistirá en el análisis y comparación de todos los resultados obtenidos por las dos técnicas anteriormente utilizadas; y con este análisis poder seleccionar algún polvo molido, con la mejor uniformidad de las partículas y con menor aglomeración de estas, y análisis de la estructura para su posterior caracterización por Microscopía Electrónica de Trasmisión.

- **Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión:** A través de esta técnica se llevará a cabo la exploración de los polvos de los nitruros sometidos al proceso de molienda simple y reactiva para conocer si son amorfos o presentan alguna transformación de fase. Las características de la nanoestructura como forma, composición, tamaño etc. todo esto utilizando microscopía electrónica de transmisión, y el uso de sus técnicas como: campo claro, campo oscuro, patrón de difracción, nanoanálisis por EDS e EELS, HAADF (para contraste por número atómico) y alta resolución.

- **Tratamientos térmicos a los polvos molidos:** En este punto cabe mencionar que el objetivo es crecer empleando tratamientos térmicos de recocido, y a partir de la reducción del tamaño de cristal hasta niveles nanométricos obtenidos en molienda, nanoestructuras como nanotubos o nanoalambres de los materiales utilizados, así observar sus dimensiones y características nanoestructurales, además, observar como se comportan estas cualidades con los elementos particulares adicionados a cada sistema, los cuales pueden mejorar en las propiedades de los mismos, cabe mencionar que los elementos adicionados algunos serán coherentes con la fase y otros no, es decir, algunos serán de estructura hexagonal y otros de estructura cúbica, sin embargo, también se desea que unos entren en solución y otros solo sirvan como elementos catalizadores o sustratos en donde el nanotubo pueda crecer.

- **Procesamiento digital de imágenes de alta resolución y simulación de la estructura:** En este paso se realizará el procesado digital de las imágenes utilizando el software de Gatan, instalado en el propio microscopio, como también la simulación de la estructura atómica

realizando un modelo, utilizando para esto programas especializados como el Simulatem.

II. Equipo de Laboratorio.

Actualmente la Universidad Michoacana cuenta con los equipos siguientes en donde se realiza este trabajo: Molino de bolas vibratorio de alta energía (SPEX 8000-D), Horno de alta temperatura, cámara de vacío (de autoequipamiento), microscopio electrónico de barrido (JEOL JMS-6400), microscopio electrónico de transmisión (PHILLIPS TECNAI F-20) y difractor de rayos X (SIEMENS D-5000).

1.- Molino vibratorio experimental:

Este opera mediante la agitación de pequeños contenedores a alta frecuencia en ciclos complejos, los cuales involucran movimientos en tres dimensiones. Este molino es considerado como de alta energía, fue desarrollado originalmente para pulverizar muestras espectrográficas. El contenedor tiene una capacidad superior a $55 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, lo que lo hace ideal para propósitos de investigación, puesto que se producen pequeñas cantidades de polvos (menores a 15 gr) en tiempos relativamente cortos con un nivel granulométrico de 1 a 10 micras.

2.- Cámara de vacío:

Es una cámara construida empíricamente, con la cual se obtiene el vacío suficiente para generar las atmósferas controladas necesarias y requeridas por algunos materiales para su procesamiento y realización de algunas investigaciones. El vacío se genera por medio de una bomba, mediante la cual se

extrae de la cámara el aire u oxígeno que se encuentre dentro de ésta; y una vez obtenido el vacío se suministra el gas requerido para obtener la atmósfera controlada requerida. El flujo del gas y la presión suministrada para la generación de la atmósfera es regulada por medio de un barómetro que permite controlar la presión y la cantidad de gas.

3.- Horno de atmósfera controlada:

Horno de cámara regular para uso a escala laboratorio, es eléctrico, programable desde 800 a 1600 °C y cuenta con un termopar; esta construido con resistencias de carburo de silicio que se encuentran colocadas en las partes laterales, techo y piso del horno. Estas resistencias son la fuente de generación de calor, y por medio de sus paredes refractarias se guarda el calor, manteniendo la temperatura requerida en el horno. El control de la temperatura se realiza con un regulador electrónico que posee un visualizador digital.

4.- Microscopio Electrónico de Transmisión:

Consiste en dirigir un haz de electrones hacia el objeto que se desea magnificar; este haz es dispersado cuando pasa a través de una fina sección del espécimen, y luego son detectados y proyectados hacia una imagen sobre una pantalla fluorescente. Esto es debido a que una parte de los electrones se reflejan y son absorbidos por el objeto, los otros atraviesan al objeto formando una imagen aumentada del espécimen. Por lo que se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para que se registre la imagen aumentada. Este microscopio tiene un límite de resolución alrededor de 0.24 nm.



Figura 1. Imagen del Microscopio Electrónico de Transmisión (PHILLIPS TECNAI F-20), la particular característica de tener emisión de campo electrónica es muy especial que permite concentrar el haz hasta en un área de aproximadamente 10 nm.

5.- Microscopio Electrónico de Barrido:

El microscopio de barrido electrónico (MEB) presenta un menor límite de resolución que el MET. Con éste igualmente, se crea una imagen ampliada de la superficie del objeto; ya que el objeto es barrido por un haz de electrones (barrido electrónico del microscopio), y explora la superficie de la imagen punto a punto, al contrario del microscopio electrónico de transmisión que examina una gran parte de la muestra cada vez. Por lo que el funcionamiento del (MEB), se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión.

Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen en el monitor. Con este tipo de microscopio se pueden ampliar los objetos unas 100,000 veces o más; además de producir imágenes tridimensionales de la superficie real del objeto, ver figura 2.



Figura 2. Imagen del Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JMS-6400) utilizado en la caracterización de los polvos.

6.- Difractómetro de Rayos X:

Es un instrumento usado para realizar un análisis estructural cuando un polvo tiene muchos componentes o fases cristalinas que con muchas líneas de difracción. El campo de interés se alinea usando un láser y entonces los datos de la difracción se recogen. Para realizar el análisis de la fluorescencia de la radiografía el material de la muestra se irradia con los rayos X, que excitan una fluorescencia secundaria de la radiografía (fotografía obtenida de los rayos X). La separación de las longitudes de onda individuales de la emisión fluorescente de la radiografía es hecha por la difracción de Bragg de los cristales de los espaciamentos particulares del enrejado.

La intensidad de la radiación fluorescente permite la determinación de las concentraciones del elemento en la muestra. En análisis cuantitativo, las intensidades se comparan con estándares de tarjetas de composición ya

conocida, debido a que cuenta con una base de datos que consiste de una gran diversidad de patrones que permiten la identificación de la fase; ver figura 3.



Figura 3. Imagen del Difractómetro de Rayos X (SIEMENS D-5000) utilizado para la caracterización de los polvos.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

IV. 1 Molienda de Nitruro de niobio (NbN) en contenedor de acero endurecido.

a).- Resultados obtenidos en Difractometría de Rayos X.

Cabe mencionar que inicialmente se eligieron tiempos cortos de molienda por la experiencia que se tenía del trabajo en nitruro de boro, la cual dice que esos nanotubos se forman preferentemente hacia tiempos pequeños de molienda 2.5 horas. Similarmente por la compatibilidad en composición y estructura al nitruro de boro, fueron elegidos dos sistemas de estudio el nitruro de niobio y nitruro de aluminio ambos compuestos de estructura hexagonal, justo en la cual los nanotubos de Carbón y Nitruro de boro existen.

La figura 1, muestra los difractogramas obtenidos para los especímenes de NbN, para condiciones de 0 hrs. de molienda (muestra sin moler), inciso a y 3 hrs. de molienda inciso b. En el primer inciso, se muestra la estructura tipo hexagonal del NbN, cuyos parámetros de red son $a = 2.952$, $b=2.952$ y $c= 11.25$ Å, perteneciente al grupo espacial P 63/m m c (194). Sin embargo, después de tres horas de molienda puede apreciarse que el número de picos disminuye abruptamente y aparecen en distintas posiciones angulares, además, del cambio en las intensidades, lo cual puede sugerir una reducción en la simetría de la red cristalina, se encontró que dicho patrón se indexa ahora con la estructura cúbica de parámetros de red (a cúbica), este resultado indica que la molienda mecánica fue lo suficientemente energética en este caso, para efectuar una transformación de fase en dicho compuesto. Se debe mencionar que los nanotubos o nanorodillos han sido preferentemente encontrados, en estructuras hexagonales, por lo que muy posiblemente pensaría uno, que debido a dicha transformación la posibilidad de encontrar nanoestructuras se reduce. Este argumento fue principalmente

utilizado para dejar la investigación en este sistema y continuar con la de nitruro de aluminio, sin embargo, este sistema fue estudiado por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) y los resultados se presentan aquí, siendo emotivamente novedosos.

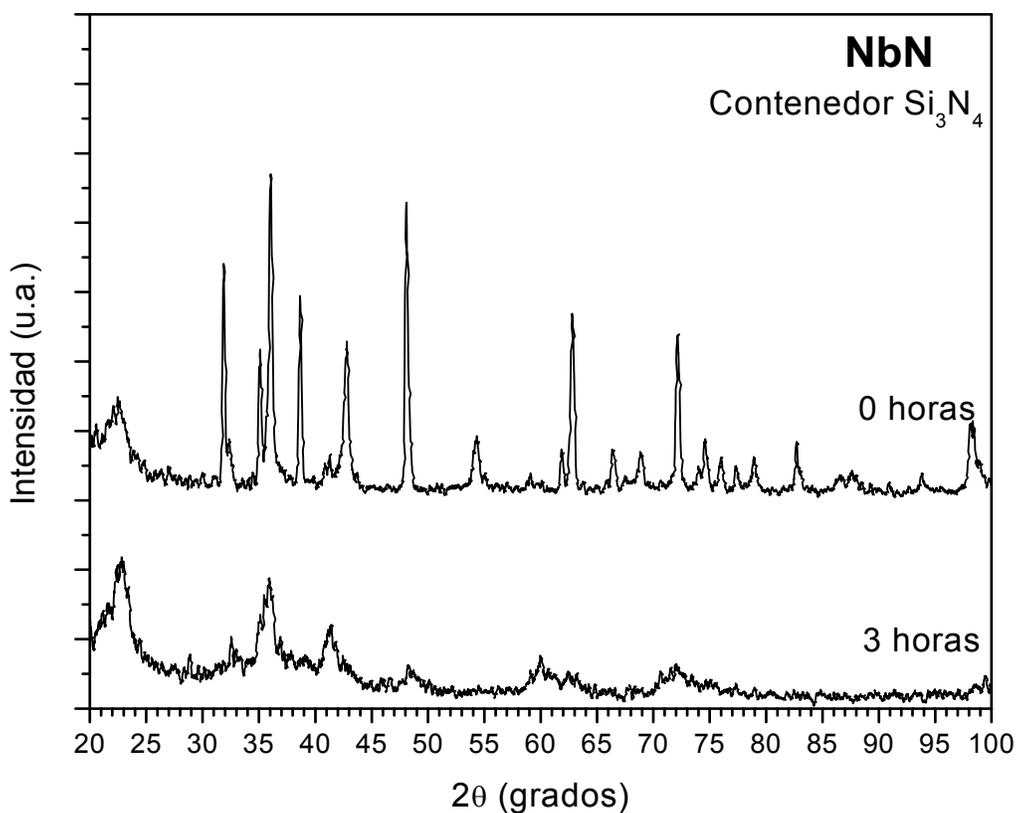


Figura 1. Difractogramas de especímenes de NbN, a) Estructura hexagonal antes de la molienda, b) Después de 3 hrs.

b).- Microscopía Electrónica de Transmisión.

La figura 2 a y b, corresponde a imágenes en campo claro y campo oscuro respectivamente obtenidas por STEM, en donde puede apreciarse el tamaño de cristal obtenido después de solo 3 horas de molienda. Puede ser notado que el tamaño de cristal oscila alrededor de 10 a 25 nm. Por lo cual se considera una muestra nanocrystalina. Generalmente, la cinética de reducción del tamaño de

crystal a través de este proceso de molienda mecánica, dice que para tiempos cortos, la reducción de tamaño de cristal es grande, pero posteriormente, tiende a reducirse aún con grandes tiempos de molienda, por lo que para eliminar la estructura, es decir, descomponer el material o volverlo amorfo, los tiempos de molienda suelen ser bastante prolongados (hasta cientos de horas). Sin embargo, para algunos materiales, en este caso el NbN esto es novedoso que exista una gran reducción de tamaño de cristal con una transformación de fase, después de muy poco tiempo de molienda.

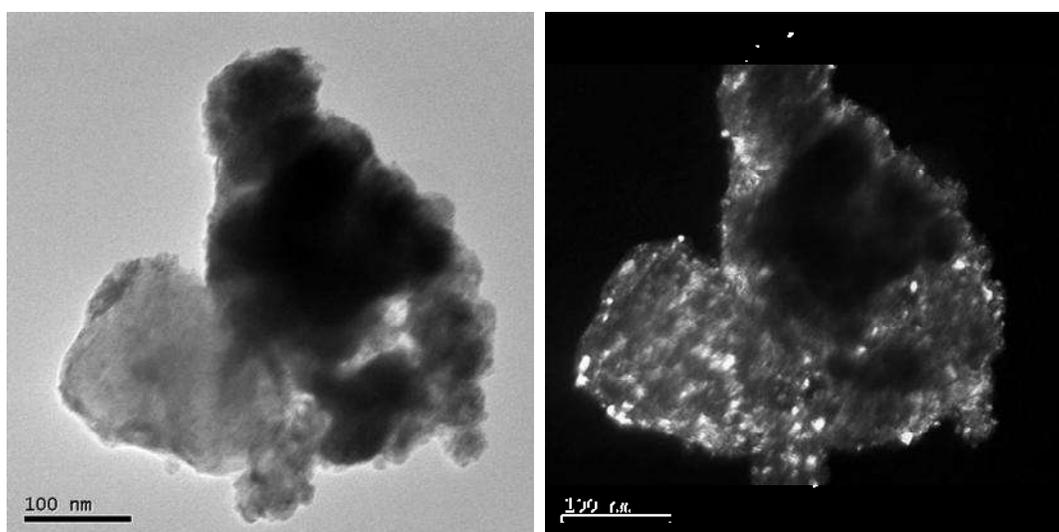


Figura 2. Imágenes de MET, a) campo claro, b) campo oscuro, se observa que a pesar del poco tiempo de molienda el tamaño de cristal es nanométrico.

La figura 3, muestra en el inciso a) una imagen de MET, en alta resolución, en la que se presenta en el inciso b), su transformada rápida de Fourier. En esta imagen se observan las distancias correspondientes a la estructura cúbica, las cuales corresponderían a la dirección [], con lo cual comprueba los resultados obtenidos a través de RX. Sin embargo, no es hasta que se realiza el procesamiento de las imágenes de alta resolución cuando podemos darnos cuenta con mayor precisión del carácter de la estructura que estamos observando, ya que de otra manera no podríamos realizar mediciones confiables.

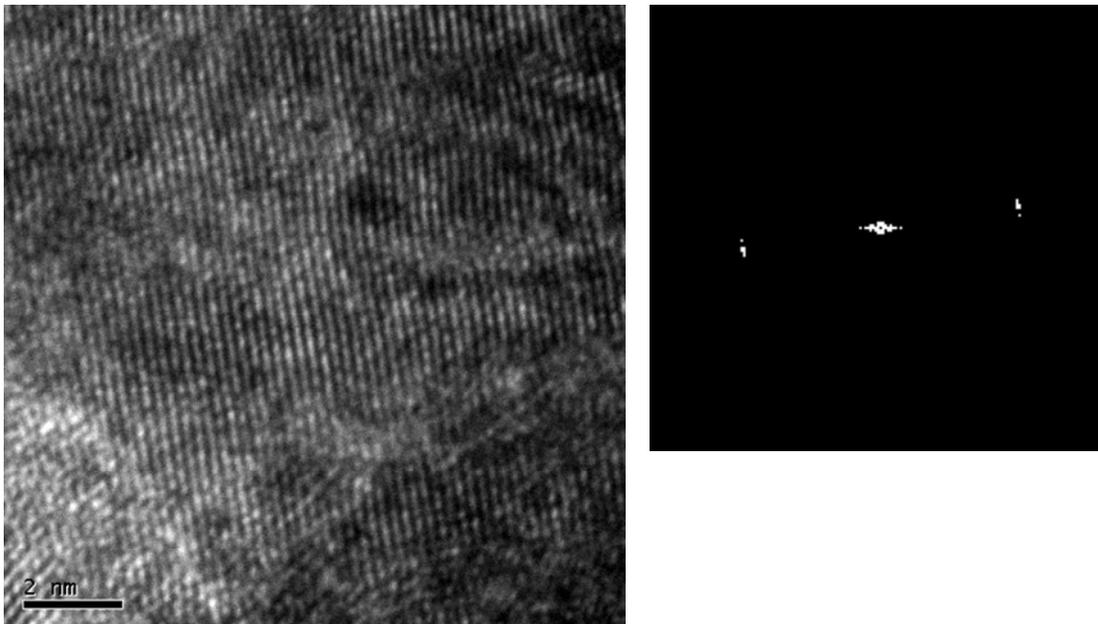


Figura 3. Imágenes de MET en alta resolución (a) y transformada de Fourier (b) del NbN.

La figura 4, muestra una imagen en alta resolución (A), de donde se estudia una parte de la misma (recuadro), presentada nuevamente en la imagen marcada como (O), de imagen original. Posteriormente a dicha imagen se le extrajo la FFT (T) (transformada rápida de Fourier) para finalmente, generar la imagen del recuadro marcado como (F) (imagen filtrada). Es claro distinguir de ambas imágenes (recuadros), la calidad de observación obtenida, por supuesto siendo mejor en la imagen filtrada, con lo cual podemos distinguir la simetría de dicha estructura, la cual pertenece a la estructura cúbica, en la dirección [], confirmando con esto la transformación obtenida en NbN, después de muy pocas horas de molienda. Como se mencionó esto es novedoso ya que se ha trabajado con otros nitruros y a mayores tiempos de molienda y sin embargo, la estructura hexagonal ha prevalecido.

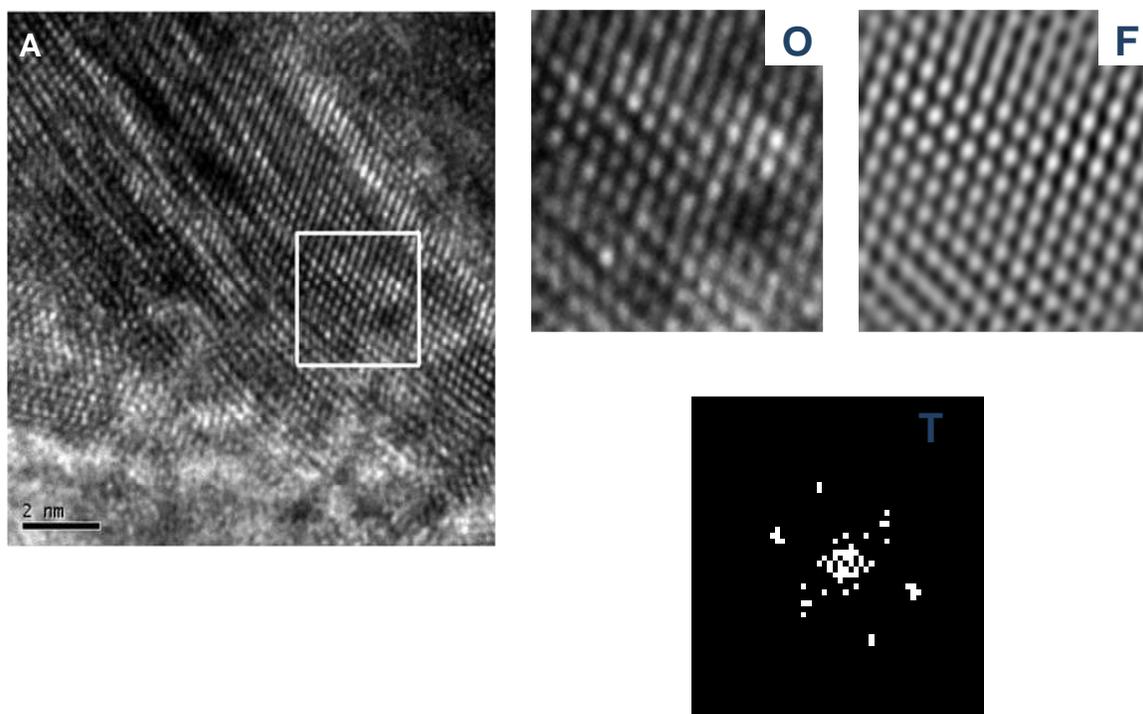


Figura 4. Imágenes de MET e imágenes filtradas (A) alta resolución, (O) recuadro bajo estudio, (F) imagen filtrada y (T) transformada de Fourier.

Otra característica observada por MET a través de las imágenes de alta resolución, es la observación de la formación de maclados múltiples, los cuales, parecen ser el mecanismo de formación de los nanorodillos ó bien que se encuentran comúnmente en este tipo de estructuras. La figura 5 muestra otra serie de imágenes que corresponden igualmente a una sección de la imagen original, recuadro grande, se presenta además, la imagen de la sección seleccionada (O) y la imagen filtrada (F) y su correspondiente FFT (T). De estas figuras principalmente de la imagen filtrada podemos observar, el contraste generado por un nanorodillo con un maclado múltiple, el cual se nota por el enfrentamiento en forma de espejo de varios planos en este cristal (ver imagen filtrada). Cabe mencionar que este tipo de maclado múltiple ya ha sido reportado anteriormente en nanorodillos y en muestras de composición basadas en oro (). Este comportamiento del material es razonablemente justificado a partir del método de procesamiento utilizado el cual fomenta los esfuerzos cortantes en el material.

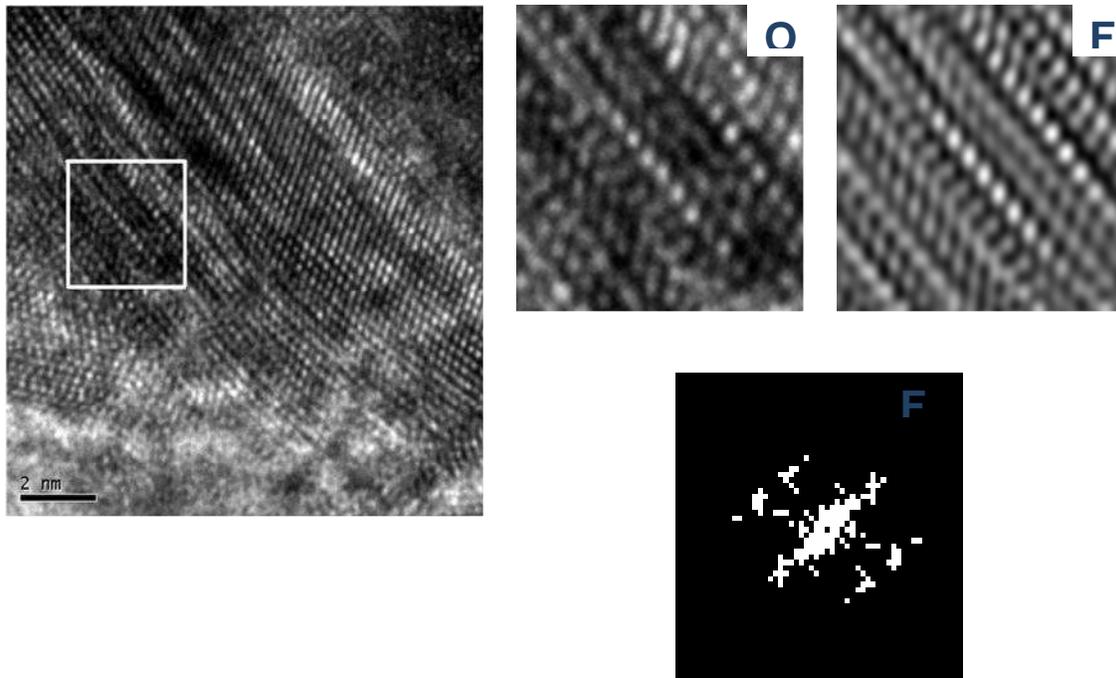


Figura 5. Imágenes de MET de un nanorodillo con maclado múltiple (A) alta resolución, (O) recuadro bajo estudio, (F) imagen filtrada en donde se aprecian las líneas encontradas y (T) transformada de Fourier, los múltiples puntos confirman el maclado.

IV.2 Nitruro de aluminio (contenedor de nitruro de silicio).

a).- Difracción de Rayos X.

La figura 6, presenta los difractogramas obtenidos para los polvos de trabajo como función del tiempo de molienda, el inciso a, corresponde a la muestra de 0 hrs. (sin moler) la cual indica la estructura del nitruro de aluminio hexagonal de grupo espacial P63mc, cuyos parámetros de red son $a = 3.1114$ y $c = 4.9792$, obtenida para los polvos materia prima de este trabajo. Posteriormente los incisos b y c muestran la misma estructura después de un tiempo de molienda de 3 y 30 horas respectivamente. Puede notarse que las intensidades de los picos disminuyen importantemente, aún para 3 hrs. de molienda, lo que sugiere una

reducción considerable en el tamaño de cristal. Sin embargo, debe recalcar la estabilidad química de esta estructura después de un largo tiempo de molienda (inciso c), al menos para las condiciones impuestas en esta sección.

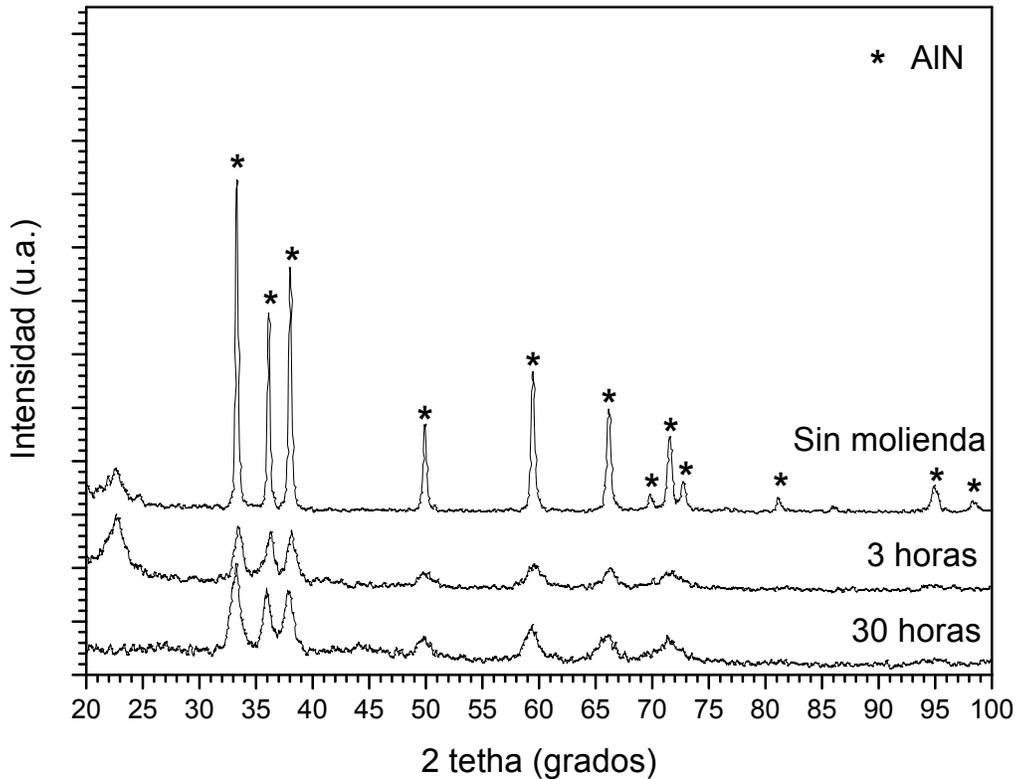


Figura 6. Difractogramas obtenidos de las muestras de AlN (a) sin molienda, (b) después de 3 hrs. y c) después de 30 h. de molienda.

La figura 7, corresponde a los análisis de difracción de rayos X efectuados, para diferentes condiciones de tratamiento térmico y con adiciones en nitruro de aluminio de Ni y B (3 % at). Los patrones mostrados en los incisos a, b, c y d, pertenecen a la misma muestra molida por 30 hrs. a) sin calentamiento y las demás con un tratamiento posterior de 600, 800 (10 min.), 800 (120 min) y 1100 °C respectivamente. En general puede ser observado que la estructura de tipo hexagonal del nitruro de aluminio, prevalece para los diferentes tratamientos

térmicos efectuados y tiempo del mismo, lo cual sugiere la buena estabilidad química de la estructura y la posibilidad de encontrar nanocristales crecidos.

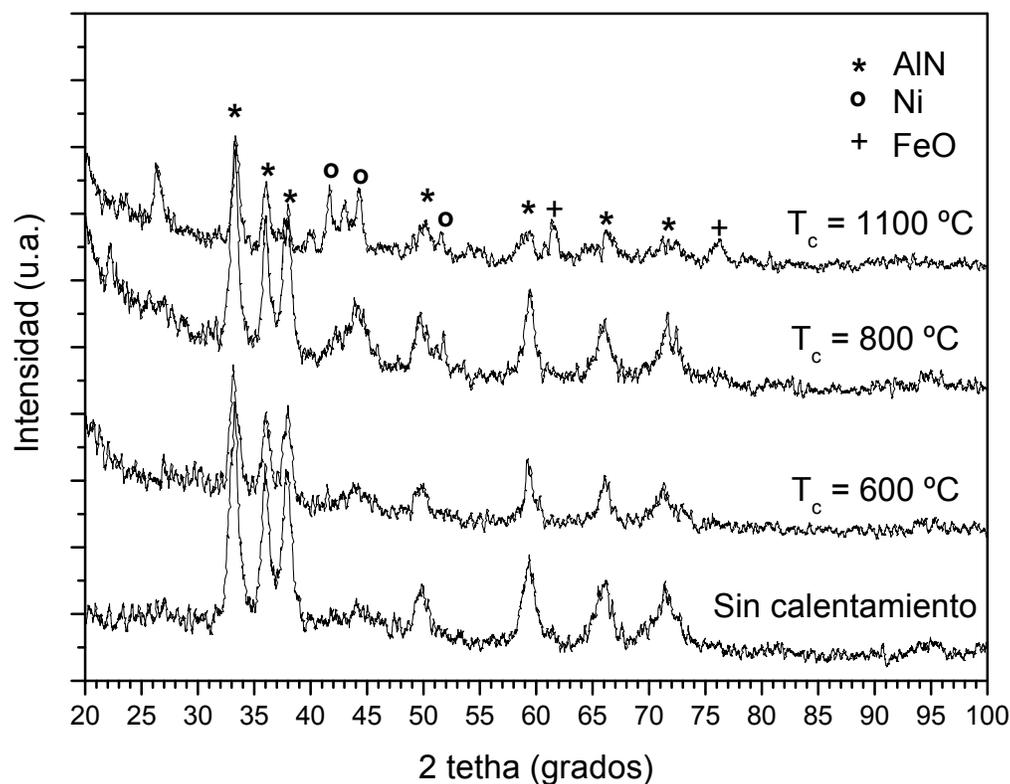


Figura 7. Difractogramas obtenidos de las muestras de AlN después de distintos tratamientos térmicos (a) sin calentamiento, (b) 600, c) 800 y c) 1100 °C.

En el inciso d, además de la estructura hexagonal, aparecen picos relacionados con la oxidación de los polvos, este proceso involucró principalmente al elemento níquel. Puede observarse que el tratamiento térmico solo fue para crecer a partir del tamaño de cristal nanométrico los nanocristales en forma de nanotubos o nanoalambres. Los difractogramas no muestran que la intensidad y ancho de los picos de difracción se comporten como si el cristal creciera dado que el tiempo de este proceso fue muy bajo (10 mins.), inducido así para emplear la energía solo en el pequeño crecimiento de las nanoestructuras. Así estos resultados de DRX, indican que dichos tratamiento fueron aplicados al menos

cualitativamente en forma correcta, dado que la energía inyectada no se manifestó suficiente para descomponer el tamaño de las nanoestructuras crecidas.

b) Microscopía Electrónica de Barrido.

La figura 8, muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido a bajas (a) y altas ampliaciones (b) de las muestras sin moler o los polvos de partida de este trabajo. Puede observarse lo homogéneo del tamaño de partícula y además la calidad del análisis químico puntual realizado (c), en donde solo aparecen los picos de nitrógeno y aluminio. 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.

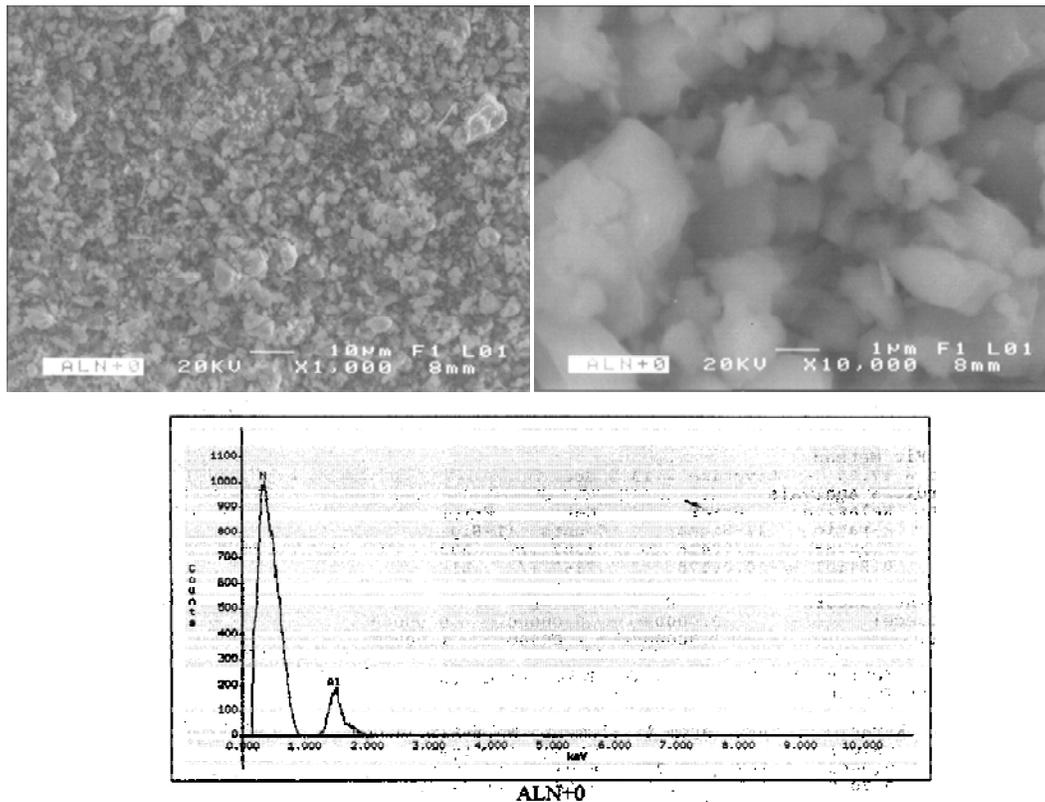


Figura 8. Imágenes de Barrido electrónico a bajas (a) y altas ampliaciones.

La figura 9, muestra ahora imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en donde se ilustran las características de los polvos molidos por 30 hrs. (a) y tratados térmicamente bajo las siguientes condiciones; (b) 600°C (10 mins.), (c) 800 °C (10 mins.), (d) 1100 °C (10 mins.) y finalmente (e) 800 °C (2 hrs.). En general, se puede apreciar que a medida que avanzo el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico, la aglomeración de los mismos se incrementó como resultado de la reducción del tamaño de partícula y del sinterizado. Para el propósito de este trabajo, el cual se basa en el crecimiento y producción de nanoestructuras por la asistencia de la molienda, sería mejor que los polvos tardarán un mayor tiempo en aglomerarse para dar lugar al mayor crecimiento y distribución de estas nanoestructuras, sin embargo, el crecimiento de diferentes nanoestructuras, son dependientes de sus propias condiciones para las cuales ellos crecen, de tal forma que aunque los polvos de 600 °C, presentan mayor área superficial y por lo tanto mayor área para el crecimiento de esas nanoestructuras, sí estos, no encuentran que esta es su condición adecuada de temperatura para crecer, simplemente no se producirán.

Durante el proceso de molienda mecánica nos encontramos expuestos inevitablemente a las impurezas derivadas del uso de los medios de molienda, regularmente estas se incorporan hacia nuestro material, en este caso se está discutiendo precisamente los resultados derivados del uso de un contenedor y bolas de nitruro de silicio. La figura 10, ilustra un análisis químico realizado por EDS (espectroscopia de energía dispersa), en donde se aprecia la presencia de los elementos en orden de cuantificación, Ni, Al, Cu, y Si, lo que constituye una mera aproximación en cuanto a la cantidad de los mismos, por encontrarse estos en forma de polvos. El cobre se encuentra como resultado de la evaporación del mismo en la muestra y en forma de película delgada para volver a la misma conductora, el aluminio y el níquel son elementos que fueron adicionados durante el proceso (AlN + 1% at Ni, B), por lo tanto, el Si, representa contaminación a nuestro sistema, el que proviene del contenedor de SiN utilizado, ya que el Si es

parte de los componentes del mismo. La presencia de este último deja la experiencia de que por ninguna razón, (aunque esta sea económica, ya que este contenedor rebasa actualmente los \$25,000.00 pesos, y los tiempos de uso previo del mismo no superaron solo las 2.5 hrs.), deberá emplearse un contenedor previamente usado. Ya que el desgaste de los medios se presentará con mayor rigor.

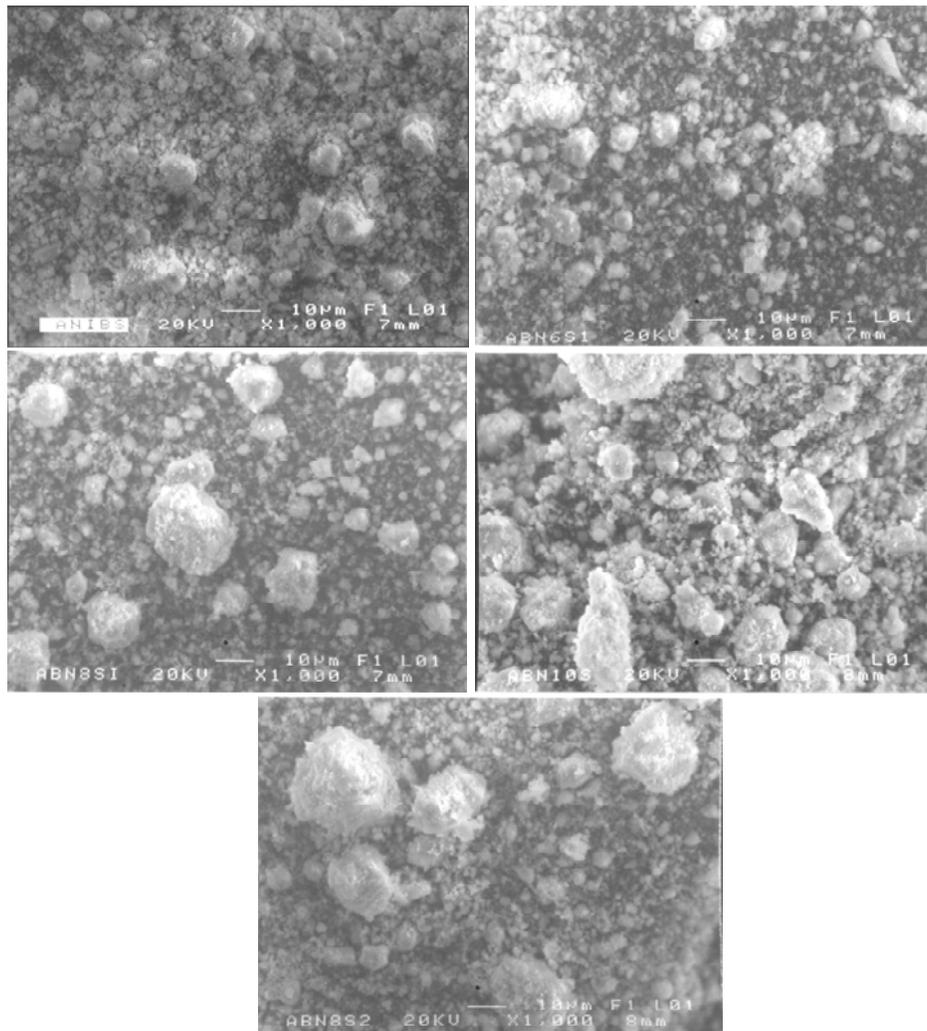


Figura 9. Micrografías de MEB, diferentes condiciones, (a) molidos 30 hrs. (b) tratamiento postmolienda 600, (c) tratamiento postmolienda 800 (10 mins), (d) tratamiento postmolienda 800 (2 hrs.) y finalmente (c) tratamiento postmolienda 1000 C (10 mins).

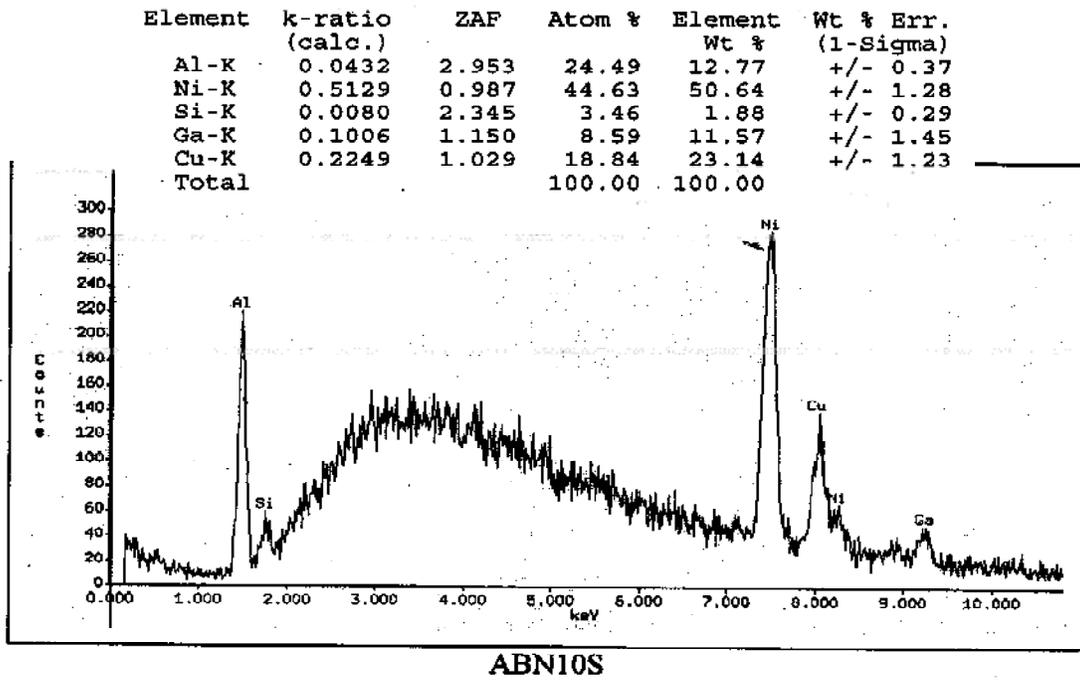


Figura 10 Análisis químico por EDs de los polvos postmolienda.

La figura 11a y b muestra imágenes del mismo espécimen a altas ampliificaciones en donde se puede notar una especie de tela (tipo telaraña), derivada del material molido y tratado térmicamente a 1100 °C. Es importante hacer notar que este comportamiento puede ser debido a una red de crecimiento asociado con nanoestructuras por las dimensiones de la misma observadas y como resultado del crecimiento a alta temperatura. Por ser la muestra de 30 horas de molienda esto sugiere que dicho crecimiento puede ser consecuencia de la amorfización del material ya en esta etapa de molienda.

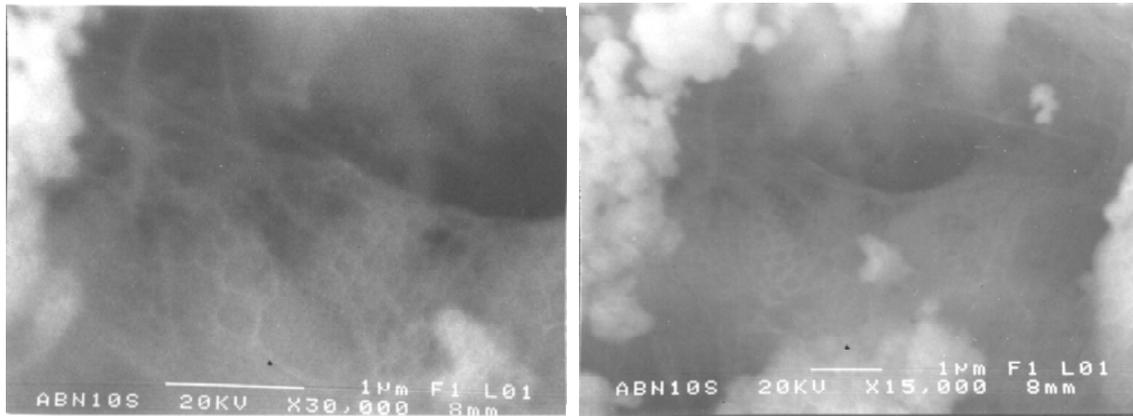


Figura 11. Imágenes de barrido a altas ampliaciones de los polvos después del tratamiento térmico, puede claramente ser observada una tela de crecimientos posiblemente de material post-molido.

c) Microscopía Electrónica de Transmisión.

1) Muestra sin tratamiento térmico.

El estudio de las nanoestructuras, es por excelencia realizado por medio del análisis de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión, en este caso particular a través principalmente de la técnica de alta resolución. Las figuras 12 a, b, c y d, muestran varias imágenes correspondientes a la muestra molida por 30 horas sin tratamiento térmico, en (a) y (b) se presentan imágenes obtenidas por STEM en campo claro y campo oscuro respectivamente, donde podemos observar el tamaño de cristal obtenido para este material. Después de ese tiempo de molienda, puede notarse que el tamaño de los cristalitas del material va desde 23 nm., entre los de mayor tamaño y 5 nm e inclusive menores., perteneciendo obviamente a un rango nanocristalino. En comparación con la muestra de NbN, se presentan más pequeños pero distribuidos en un rango mayor de variación. Puede ser notado que existen regiones en donde se presenta coalescencia de los mismos debido muy probablemente al tamaño tan pequeño de cristal obtenido. El inciso (c) muestra el análisis químico por EDS, realizado a dicha zona en donde

observamos la presencia de elementos como N, Al y Ni, los cuales son parte de nuestro material y las impurezas como Fe, y Si, además de Cu, proveniente de la rejilla. Aunque en la sección de SEM, se mencionó el origen de la presencia de Si, llama la atención que ahora en estas muestras aparezca un poco de Fe, el cual consideramos podría provenir de dos fuentes que consistirían en primer lugar, de la pureza de los elementos utilizados y en segundo lugar de trazas derivadas de la abrasión del contenedor por el uso previo, sin embargo, posteriormente fueron realizados análisis químicos por EDS, aunque aquí no se presentan, a los medios de molienda específicamente a las bolas de SiN y no hubo evidencia alguna de Fe en este material, por lo que esta contaminación, debe responsabilizarse a la pureza de los reactivos utilizada específicamente al Ni, ya que fue adicionado con una pureza de 98.5 % wt. siendo el elemento de menor pureza utilizada, tal y como se expuso en el capítulo de la metodología experimental.

La figura 12 d, ilustra una imagen en alta resolución de una zona amplificada de los granos anteriores en donde se aprecia en primer lugar el carácter ordenado de la estructura (AlN), debido a la presencia de diferentes contrastes en las líneas de resolución observadas, esto debido a la diferencia en factores de dispersión de electrones entre el Al y N, para formar el compuesto AlN, que presenta predominantemente un enlace de carácter iónico.

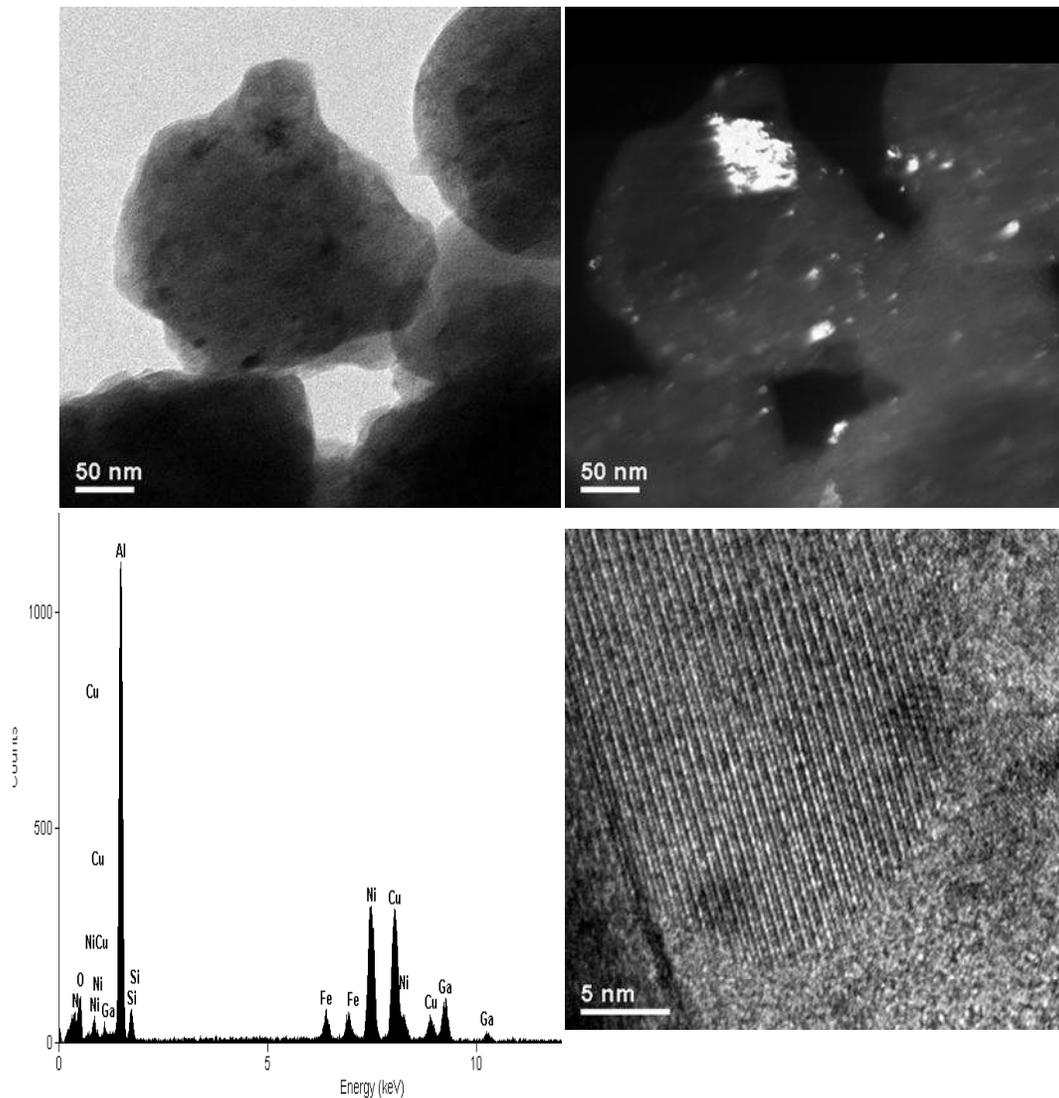


Figura 12. Imágenes de MET para una muestra sin tratamiento térmico molida por 30 horas a) campo claro, b) campo oscuro, c) análisis por EDS y d) Alta resolución.

Además, en este caso el espaciamento interplanar observado corresponde a la distancia 1.65 \AA , que se aproxima a la distancia 1.56 \AA , de intensidad 30% y de planos tipo $[110]$ correspondiente a la estructura hexagonal del AlN. Cabe mencionar las condiciones tan drásticas a las que ha sido sujeta el enlace iónico de esta estructura, sin que esta se haya descompuesto, ya que después de un tratamiento mecánico tan fuerte como el que ha recibido de la molienda por 30

horas, el material se mantiene aún conservando su orden estructural. Otros espaciamentos planares fueron observados aquí, derivados de imágenes de alta resolución, pero no se presentan, por ejemplo, el 1.24 Å correspondiente a los planos [004] de la misma estructura hexagonal.

2) Muestra con tratamiento térmico (TT) a 600 °C.

Las figuras 13a y b, muestran ahora por las técnicas de campo claro y campo oscuro respectivamente, el espécimen de 30 horas, tratado a 600 °C de temperatura de donde se puede observar que el tamaño de cristal oscila entre 30 y 5 nanómetros, aunque éste se halla realizado aún por un tiempo corto (10 mins). Se encuentra ligeramente más grande por efecto del mismo en comparación a la muestra sin TT.

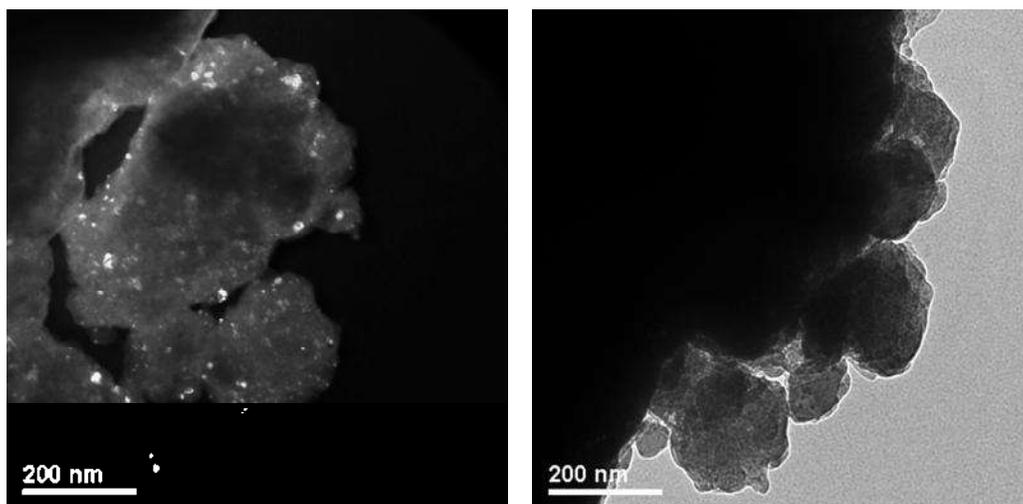


Figura 13. Imágenes por TEM del espécimen de 30 horas, tratado a 600 °C de temperatura por las técnicas de (a) campo oscuro y (b) campo claro respectivamente.

En estas muestras no fueron encontrados nanorodillos, sin embargo, la presencia de hierro como elemento contaminante, condujo a varios descubrimientos en

primer lugar, la figura 14a, muestra una morfología de un cuerpo en forma de tela de aproximadamente la misma morfología observada en éstas mismas muestras por la técnica de SEM, dentro de esta tela encontramos formas alargadas (morfología tubular) figura 14b, en donde se aprecia diferencia de contraste en los extremos de la misma como lo muestra la figura 14c, además derivado de la observación de ésta última y en conjunción con las figuras 14d y e, que representan imágenes en alta resolución y de la transformada rápida de Fourier respectivamente, se demuestra que ésta estructura es amorfa. Esto se debe, a que no presenta arreglos planares que indiquen el orden natural de un cristal (primeras dos figuras) y segundo la figura 14 e, correspondiente a la transformada de Fourier, no indica un arreglo discretos de puntos de difracción, sino que solo aparece un anillo alrededor del haz central. Así, estas evidencias indican un comportamiento amorfo del material cuya composición por análisis químico puntual, efectuado por EDS, se presenta en la figura 14 f, en donde solo hubo registro de la presencia de Fe y posibles trazas de Ni. Se debe mencionar que la molienda mecánica es un proceso en el cual las impurezas que se incorporan son inevitables como resultado del uso de contenedores o reactivos de baja pureza, al menos se espera se encuentren uniformemente distribuidas dentro de nuestro material base, sin embargo, en este caso, la presencia de esta tela amorfa, da pie a pensar en una segregación mayor de estos elementos los cuales se amorfizaron con el proceso. Además, después de este proceso de amorfización del material, la energía sobrante del sistema, por así decirlo, comienza con el proceso de difusión y cristalización y esta puede ser la razón de encontrar agrupaciones pequeñas de átomos en forma de estructura alargada figuras 14 b y c.

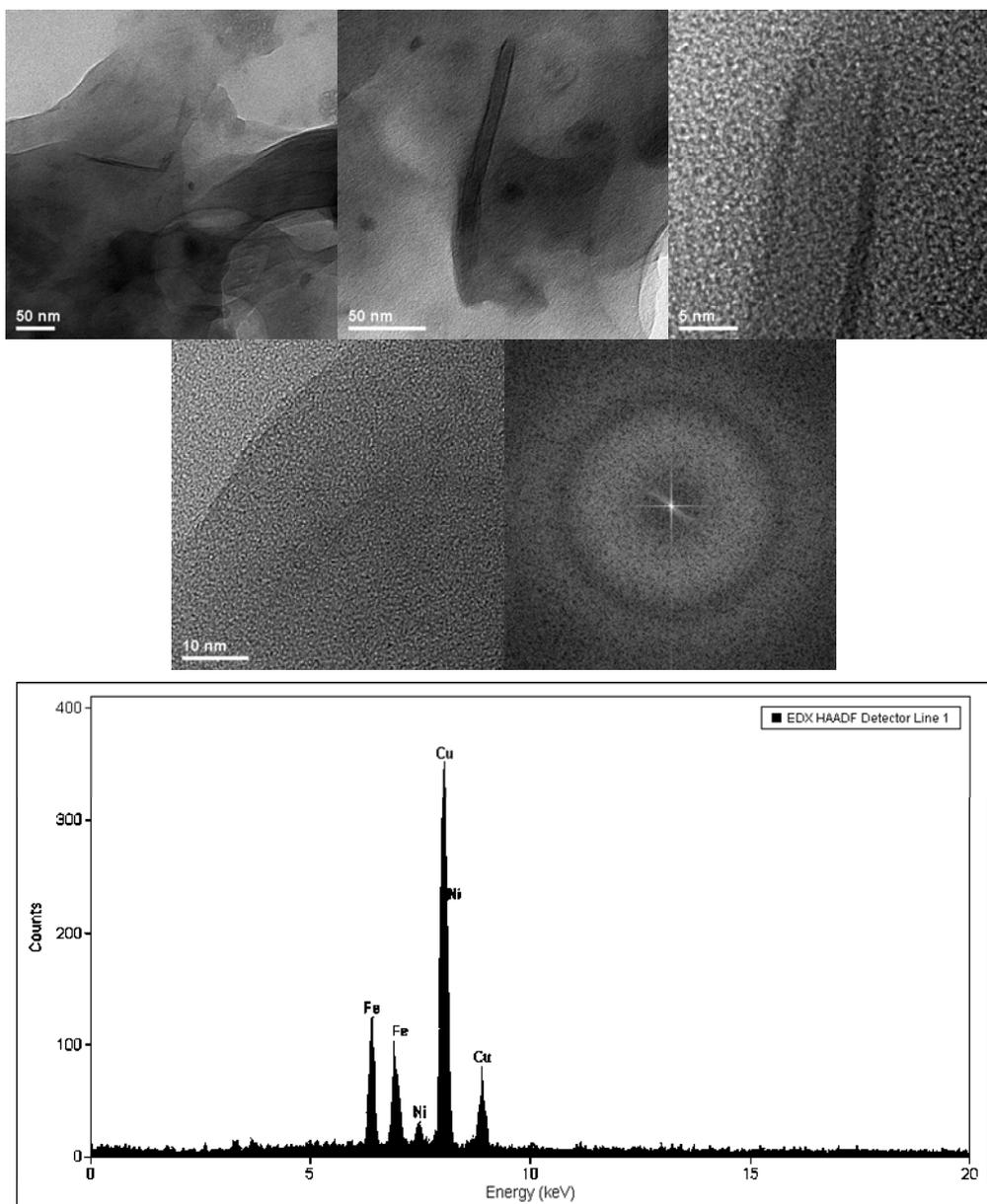


Figura 14. Imágenes en campo claro y análisis de EDS por MET del espécimen tratado a 600 °C de temperatura, (a) Mostrando una forma tipo tela, (b) posible nanoestructura amorfa, (c) contraste en las orillas de nanoestructuras en (b), (d) Alta resolución sin arreglos planares, (e) FFT amorfo de la tela y (f) EDS de la misma.

Por otro lado, el análisis químico general de esta muestra o sea un análisis al bulto realizado por EDS en TEM, indica los mismos elementos determinados cualitativamente en SEM, con lo cual la composición de las muestras son consistentes, como lo ilustra la figura 15.

3) Muestra con tratamiento térmico a 800 °C.

En lo que respecta a la muestra tratada por 800 °C (10 minutos), se observó lo siguiente, la figura 16a y b, muestra las imágenes en campo claro y campo oscuro para el tamaño de cristal en donde se puede observar un tamaño mayor del mismo en comparación con las muestras sin tratamiento y a 600 °C, esto se debe a que el mayor tamaño alcanza hasta los 50 nm., lo cual es evidente desde el punto de vista de crecimiento con la temperatura. La morfología de esta muestra con respecto a las anteriores no cambia solo la aglomeración de las partículas se encuentra más comúnmente.

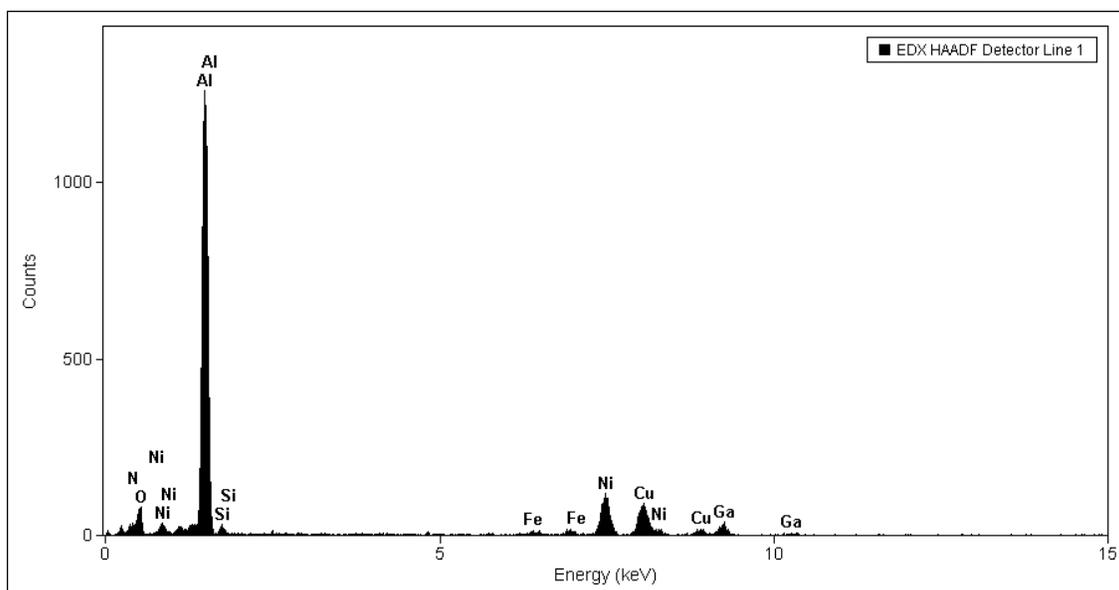


Figura 15. Análisis químico general de esta muestra realizado por EDS en TEM.

Otra característica es que prácticamente no hubo evidencia de la presencia de nanorodillos de AlN como se presenta en la figura 16 c y d, las cuales representan imágenes de alta resolución de un cuerpo aislado observado, siendo este además, muy inestables al haz bajo estas condiciones.

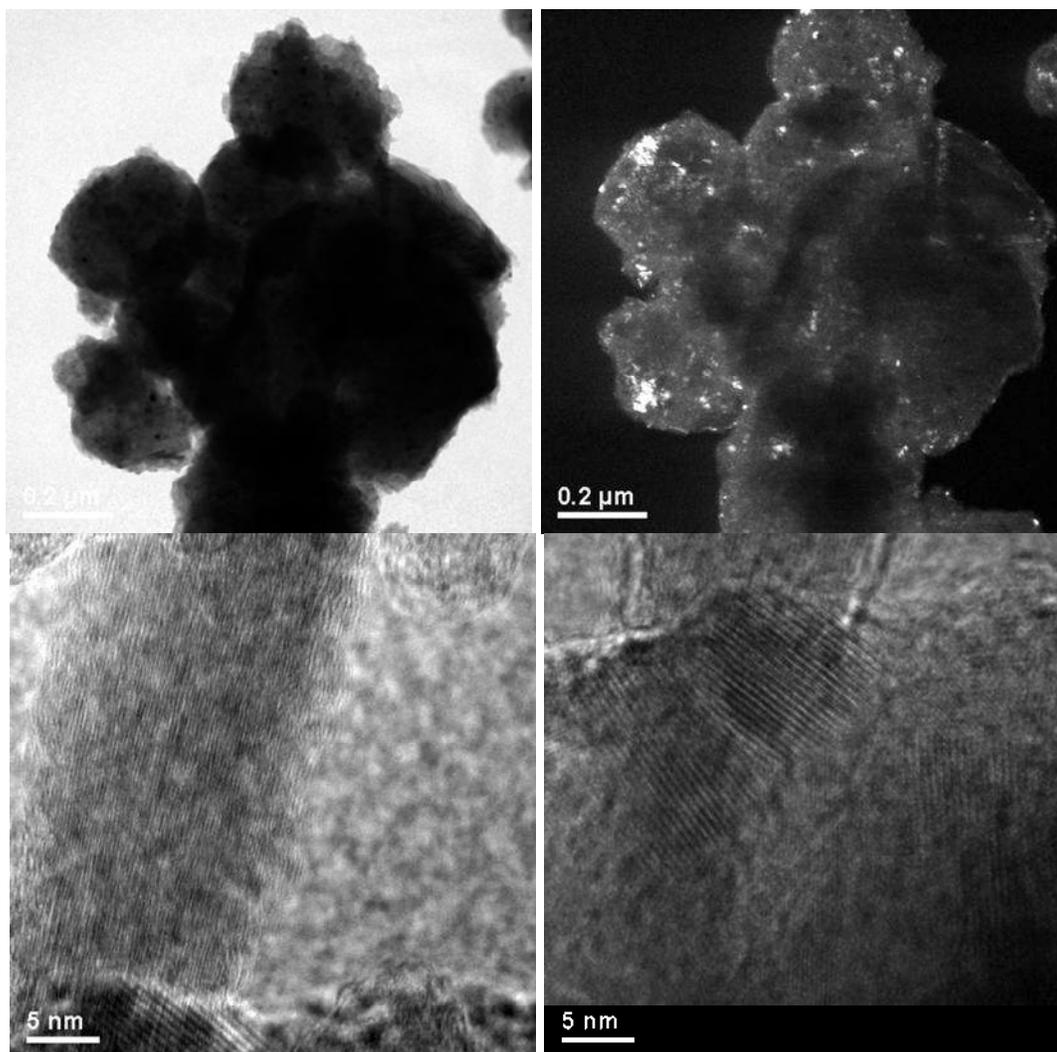


Figura 16. Muestra tratada por 800 °C (10 minutos), tamaño de cristal en (a) campo claro y (b) campo oscuro, (c) alta resolución de una nanoestructura inestable en forma de nanotubo o nanorodillo, (d) arreglos planares en forma de nanorodillo.

4) Muestra con tratamiento térmico a 1100 °C.

En las muestras analizadas a 1100 °C, la morfología de los nanocristales observados cambio radicalmente como se muestra en la figura 17, en donde se presentan diferentes aspectos estructurales. En primer lugar, la figura 17a, muestra la presencia en forma abundante de nanocristales, crecidos en forma alargada llamados nanorodillos los cuales se presentan orientados entre ellos en diferentes direcciones, aunque preferentemente y de forma aproximada, en la dirección perpendicular a la partícula creciente. 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. La figura 17b, constituye otra evidencia más de esa abundancia de dichas nanoestructuras. Si observamos, por ejemplo, las imágenes de las partículas analizadas a 800 o 600 °C (13a,b) y (16a,b) y las correspondientes a 1100 °C (17 a,b), para comparar la morfología y la presencia de los nanocristales, aunque las primeras se encuentran a 200 nm. la comparación aun puede valer con estas últimas las cuales se encuentran a solo 100nm., es decir, a solo el doble de la cota ilustrada, esto para comprobar que, la presencia de los nanorodillos únicamente se dio a la temperatura de tratamiento de 1100 °C, además, de la gran cantidad presente de estos cuerpos a esta temperatura.

Con respecto a sus dimensiones se puede observar de la figura 17b, que la mayoría de estas formaciones tienen aproximadamente 80 nm. de largo y 15 nm. de ancho en su media. Las dimensiones de estos son de gran interés, ya que en caso de ser utilizados en la electrónica se requeriría de mayor tamaño para lograr su alineación, sin embargo, presentados de esta forma y con respecto a su área superficial estos podrían ser utilizados en el área catalítica.

Las distintas direcciones de crecimiento también son de llamar la atención, esto es, las figuras 17 c y 17 d, muestran dos imágenes en alta resolución de la cabeza, por así decirlo, del nanorodillo, en donde se aprecia que el espaciado atómico es diferente, la primera de estas imágenes muestra el espaciado [001] mientras que la segunda el [210], ambas correspondientes a la estructura hexagonal del nitruro de aluminio, de esta forma se puede concluir que el crecimiento de la nanoestructura se dio en diferente dirección lo que permite suponer que a esta escala de tamaño, se presenta un mecanismo de crecimiento independiente de la dirección y muy posiblemente dependiente de las energías de unión entre los átomos participantes del sólido. Cabe mencionar aquí el orden observado de tal estructura denotado en la figura 17d.

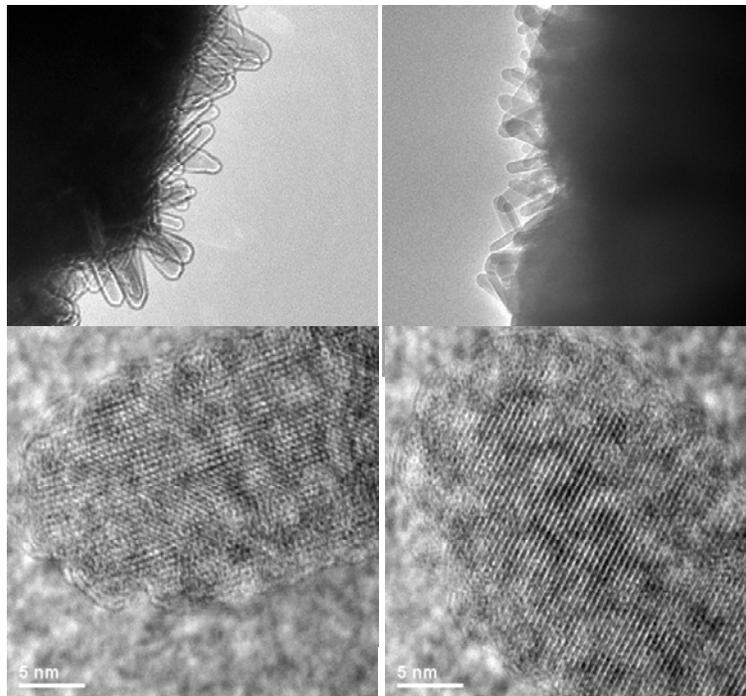


Figura 17. Se presentan diferentes aspectos estructurales de las muestras tratadas a 1100 °C (a) y (b) imágenes en campo claro diferentes zonas de la evidencia de la presencia y abundancia de las nanoestructuras crecidas bajo estas condiciones. Los incisos (c) y (d) muestran la evidencia del crecimiento en distintas direcciones [001] y [210].

La figura 18a, muestra una imagen integrada de un nanorodillo en varias fotos correspondientes a alta resolución, en donde sus características estructurales casi son perfectas solo por la presencia en la cabeza, de otro nanorodillo a 90° de este último, sin embargo, aquí fue medida también la dirección [001], que claramente corroboran la presencia de la estructura hexagonal, además, la figura 18b, se muestra el análisis por EDS efectuado al mismo nanorodillo en donde se aprecia la presencia tanto de los elementos que fueron adicionados (N, Al, Ni) como del contaminante ya mencionados anteriormente (Si), en este caso también aparece oxígeno como resultado de una oxidación parcial de alguno de los elementos, principalmente el Ni, como fue analizado en la sección correspondiente a difracción de rayos X.

Otros análisis químicos por EDS fueron efectuados a estas muestras en donde podemos observar que la composición aproximadamente se mantiene tanto en las muestras sin tratamiento térmico como en el bulk del material y el nanorodillo (muestras con TT) lo que hace suponer en primer lugar, la abundancia de estas nanoestructuras y en segundo lugar, la homogeneidad en la composición de las mismas.

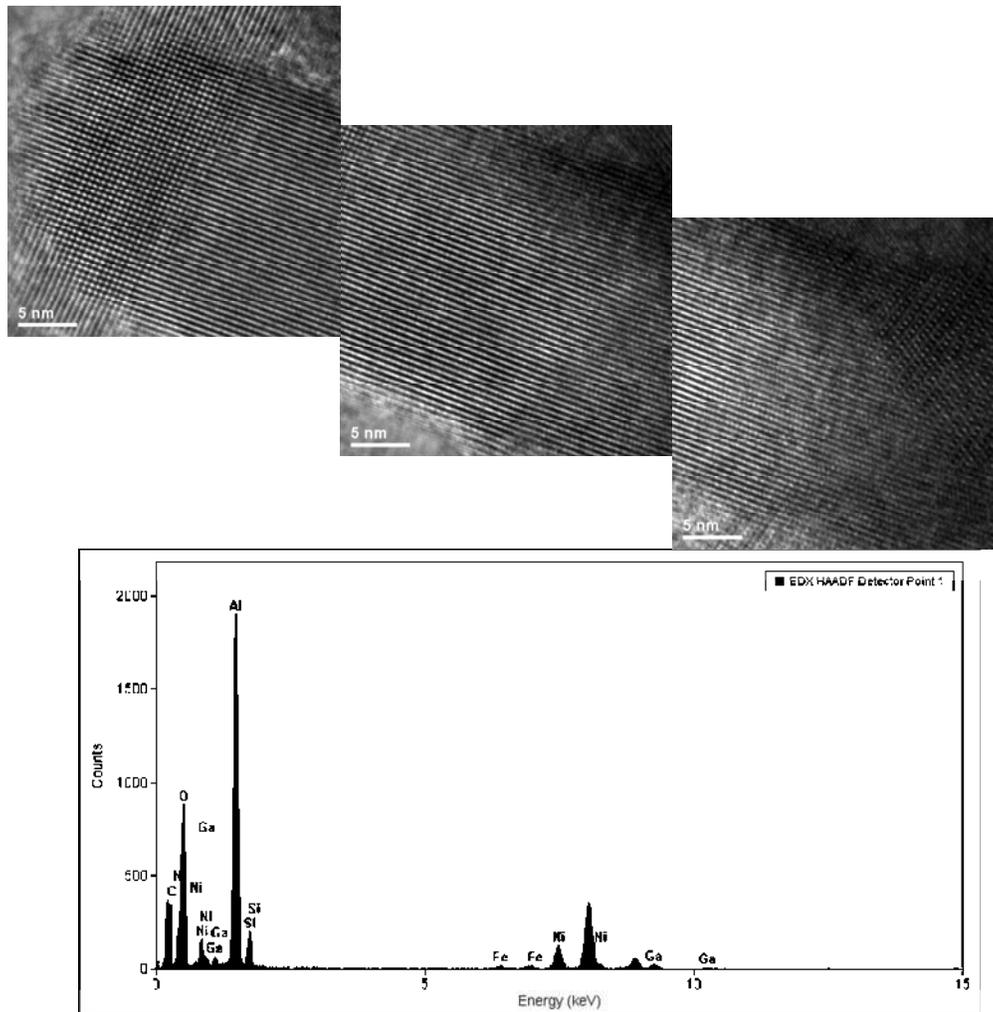


Figura 18 En (a) se muestra una imagen de un nanotubo integrado con varias imágenes en alta resolución cuyo espaciamiento planar corresponde a la dirección [001]. El inciso (b) muestra el análisis por EDS efectuado al nanorodillo.

IV.3 Nitruro de aluminio (contenedor de acero endurecido).

Los propósitos fundamentales de la molienda de nitruro de aluminio utilizando tanto contenedores de nitruro de silicio como de acero endurecido, consistieron en evaluar por una lado la energía suministrada durante el proceso, de uno u otro contenedor a los polvos objeto de nuestro estudio, así como, el efecto de los elementos contaminantes que se introducen durante el proceso, por

parte de los medios de molienda. A continuación se muestran los resultados obtenidos en el contenedor de acero endurecido, del cual preferentemente se espera una contaminación de Fe.

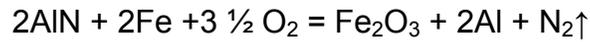
a).- Resultados obtenidos en Difractometría de Rayos X.

La figura 19, muestra los resultados obtenidos por difracción de rayos X, para las muestras molidas en el contenedor de acero endurecido y tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Para propósitos de comparación, la figura 19a, ilustra el difractograma obtenido para la muestra sin moler, mostrando ésta la estructura hexagonal del AlN ya descrita. La figura 19 b, corresponde al difractograma de la muestra molida por 30 hrs. sin tratamiento térmico, de este logramos observar en primer lugar, una desaparición de los picos de la estructura del nitruro de aluminio, esto es, se aprecia que hubo mayor energía suministrada por los medios de molienda (contenedor y bolas) a este sistema (AlN), en comparación con la molienda efectuada en el contenedor de SiN, causando una tendencia importante a amorfizar al material o posiblemente descomponerlo. Otro aspecto no deseable, pero que aparece en el difractograma es la presencia, en cantidad importante, de picos relacionados con hierro proveniente del contenedor. La aparición de picos de hierro y su forma, sugiere que este se ha incorporado muy posiblemente y en mayor cantidad hacia el final del proceso de molienda, si bien en este proceso las impurezas son controladas y se presentan homogéneamente distribuidas, finalmente son indeseables como en todos los procesos, en este caso, como se mencionó anteriormente el objeto del uso de distintos contenedores era para observar el comportamiento de las impurezas en el material molido, ya que el hierro ha sido reportado ampliamente que cataliza la formación de nanoestructuras, por tal es importante conocer la influencia del mismo en el nitruro de aluminio. Sin embargo, los presentes resultados sobre DRX, indican una contaminación substancial por la abrasión del material con el propio contenedor hecho de acero, además dicho contenedor suministro una mayor cantidad de

energía al sistema de tal manera que al parecer fue destruida la estructura del AlN. En este sentido y en algunos sistemas se ha sugerido que la destrucción del material, sea una condicionante para fomentar, mediante algún tratamiento térmico o inclusive mayores tiempos de molienda, el crecimiento de las nanoestructuras lo cual suena lógico desde el punto de vista de los procesos fuera de equilibrio, sin embargo, siendo molienda mecánica un proceso de producción de materiales fuera de equilibrio, no se puede predecir hasta el momento y con facilidad, el comportamiento, con el tiempo y la energía suministrada al sistema, que sucederá en un material dado, al parecer es más importante considerar durante la molienda o aleado mecánico la cinética de formación de tal o cual compuesto, antes que la cantidad de energía que se pueda suministrar al mismo, para su formación, descomposición o amorfización.

La figura 19c, muestra el comportamiento estructural por DRX, del espécimen molido por 30 hrs. y tratado térmicamente a 600 °C, por 10 minutos. El comportamiento de esta muestra solo indica un crecimiento de los picos de hierro y como consecuencia su mejor cristalinidad por el incremento de la temperatura. Por otro lado, la estructura del nitruro de aluminio sigue sin recrystalizar o bien se encuentra desaparecida, lo que sigue sugiriendo la descomposición de la estructura del material, por la alta energía suministrada por el contenedor y en comparación a la muestra molido por 30 hrs. en el contenedor de nitruro de silicio.

La figura 19 d, corresponde a la muestra tratada a 800 °C, por 10 mins. En donde se puede observar la presencia de varios picos de difracción los cuales pertenecen en primer lugar al hierro, elemento contaminante y en segundo lugar a la oxidación del mismo a hematita (Fe_2O_3). En el mismo difractograma se observa la aparición de picos de aluminio, lo que definitivamente sugiere la descomposición de la estructura, posiblemente debida al siguiente mecanismo de reacción.



Los difractogramas mostrados en las figuras 19e y 19f, correspondientes a las condiciones de tratamiento térmico 800 °C (2 hrs.) y 1100 °C (10 mins.), comprueban el mismo comportamiento obtenido para la muestra anterior, en donde se confirma la presencia de hierro oxidado y esto a pesar de realizar el tratamiento bajo condiciones de atmósfera inerte (N₂), además de picos más cristalinos del aluminio como elemento independiente, producto de la descomposición del NAl, sobre todo esto es mejor apreciado en la última de estas muestras (1100 °C). Cabe mencionar aquí que la estructura de la hematita es hexagonal, es decir, idéntica al AlN.

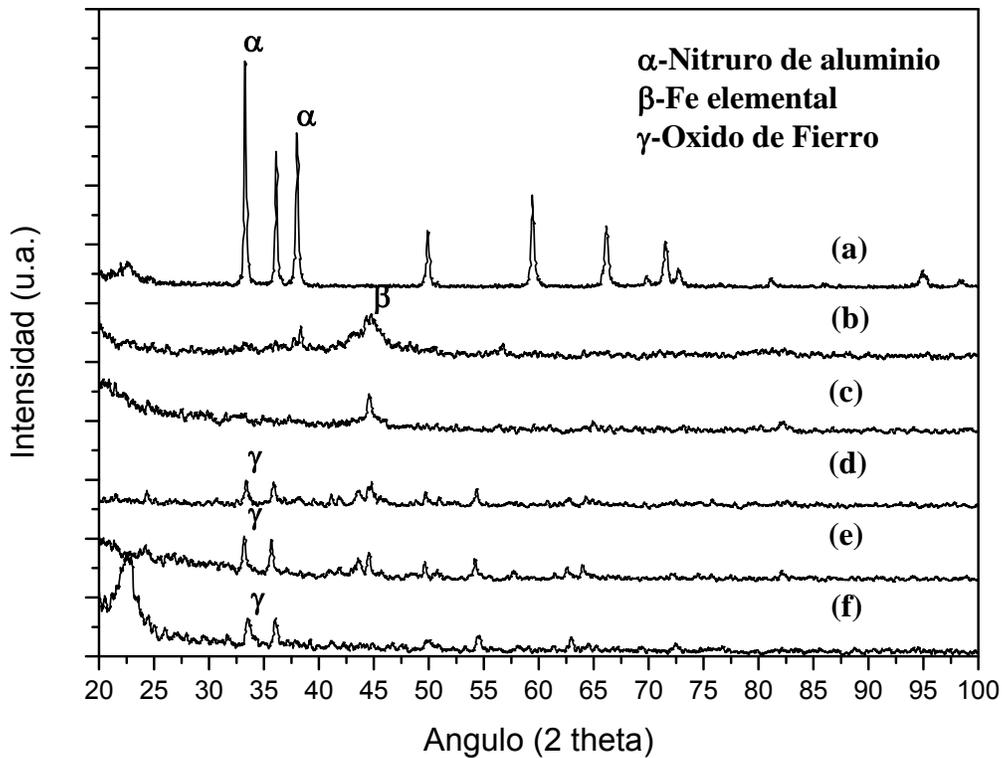


Figura 19. Difractogramas de NAl, para diferentes condiciones (a) NAl sin moler, (b) 30 hrs. de molienda, (c) 30 hrs. 600 °C (10 mins.), (d) 30 hrs. 800 °C (10 mins), 30 hrs. 800 °C (2 hrs.) y (e) 30 hrs. 1100 °C (10 mins).

b) Microscopía Electrónica de Barrido.

Las microfotografías mostradas en las figuras 20a, b, c y d, corresponden a las imágenes obtenidas por electrones secundarios (SEM) 1000 ampliaciones, de las muestras tratadas térmicamente. Puede verse claramente como a medida que la temperatura se incrementa desde 600 °C, figura 20a, hasta 1100 °C, figura 20d pasando por 800 °C (10 mins) figura 20b y 800 °C (2hrs.) figura 20 c, aumentan los aglomerados y aumenta la consolidación de los polvos por efectos de sinterizado. Lo que se desea en general para las condiciones de búsqueda de nanoestructuras, es que los polvos se encuentren sin mayor aglomeración ya que esto genera un área superficial más grande para el crecimiento de las mismas.

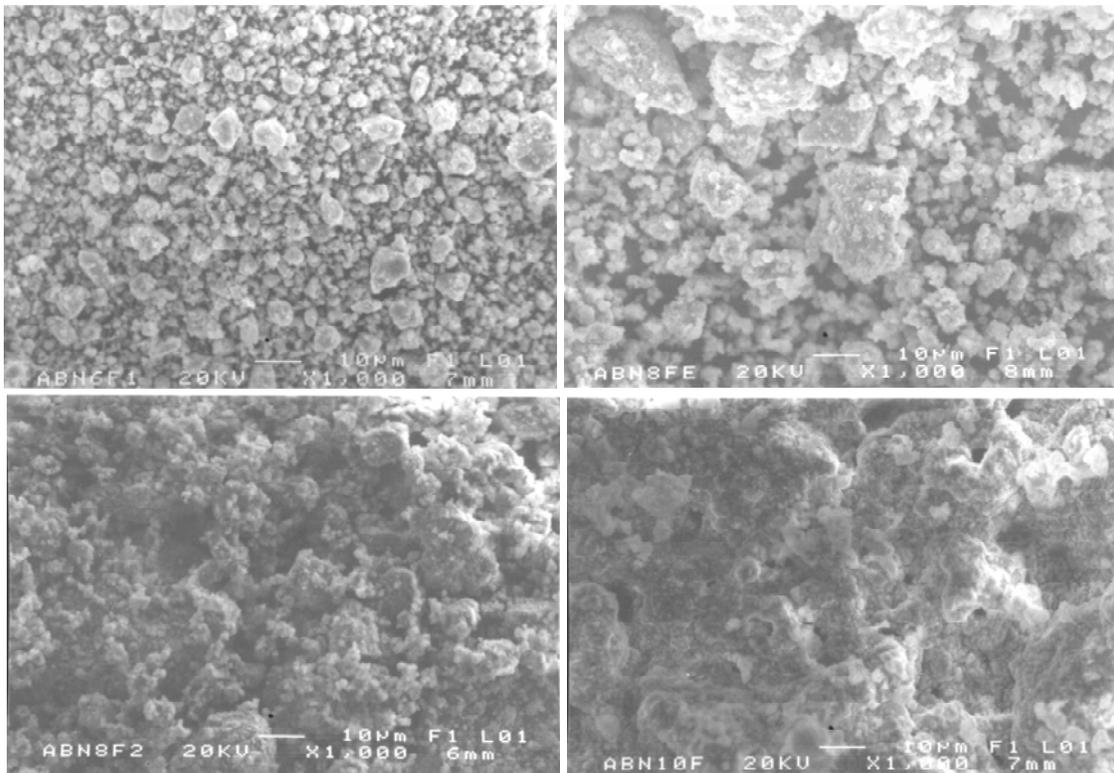


Figura 20. Micrografías a 1000 X, de las muestras a 30 hrs de molienda tratadas térmicamente (a) 600 °C (10 mins.), (b) 800 °C (10 mins.), (c) 600 °C (2 hrs.) y (d) 1100 °C (10 mins).

A pesar de que fueron cargados 1.5 grs. de muestra del nitruro de aluminio y habiendo un 0.987 grs. de aluminio en la muestra se nota bastante que en los análisis realizados por EDS, tanto a las muestras con y sin tratamiento y realizados en diferentes zonas de los polvos, los resultados mostraron cantidades importantes de hierro sobre la muestra. Se debe recordar que estas molidas se efectuaron con medios de molienda (contenedor y bolas) de acero y por largos tiempos, aunque durante el proceso se retiraron periódicamente las bolas del material, para evitar un desgaste mayor de las mismas y la contaminación.

La contaminación de hierro fue muy considerable con la evolución del proceso alcanzando de manera aproximada un 125 %, basándonos en las intensidades relativas de los picos del espectrograma mostrado en la figura 21a. Este análisis fue efectuado de manera general a los polvos, es decir, a muy bajas amplificaciones. Aunque el proceso mecánico siendo de homogenización ayuda un poco para confiar en estos resultados, se debe considerar que es muy aproximado dado que la muestra se encuentra en forma de polvos. Es importante observar aquí en primer lugar, la ausencia de los picos de nitrógeno, lo cual coincide con lo mencionado en la sección de DRX, en donde se sugiere la descomposición de nitruro de aluminio con la consecuente volatilización del N_2 , cabe mencionar que este elemento se encuentra en un 34.2 %wt en el nitruro, por lo que habría 0.51 grs. en la muestra considerable cantidad para la presencia del pico alfa del mismo, en segundo lugar, identificamos también los elementos Cr y Mn, constituyentes del acero de las bolas lo cual reafirma, la contaminación importante de hierro. Por otro lado, se efectuaron diferentes análisis químicos de las muestras, los que son mostrados en las figuras 21 b y c, que corresponden respectivamente a un análisis efectuado a 1000 X en dos zonas distintas, en general observamos de ambos la aparición muy pronunciada de los picos de hierro, lo cual indica la contaminación importante de este material a la muestra, resultando ahora ser hierro más el aluminio, además de la presencia de elementos

como Cr, proveniente de las bolas, Ni adicionado en nuestro sistema y Cu de la preparación de los polvos.

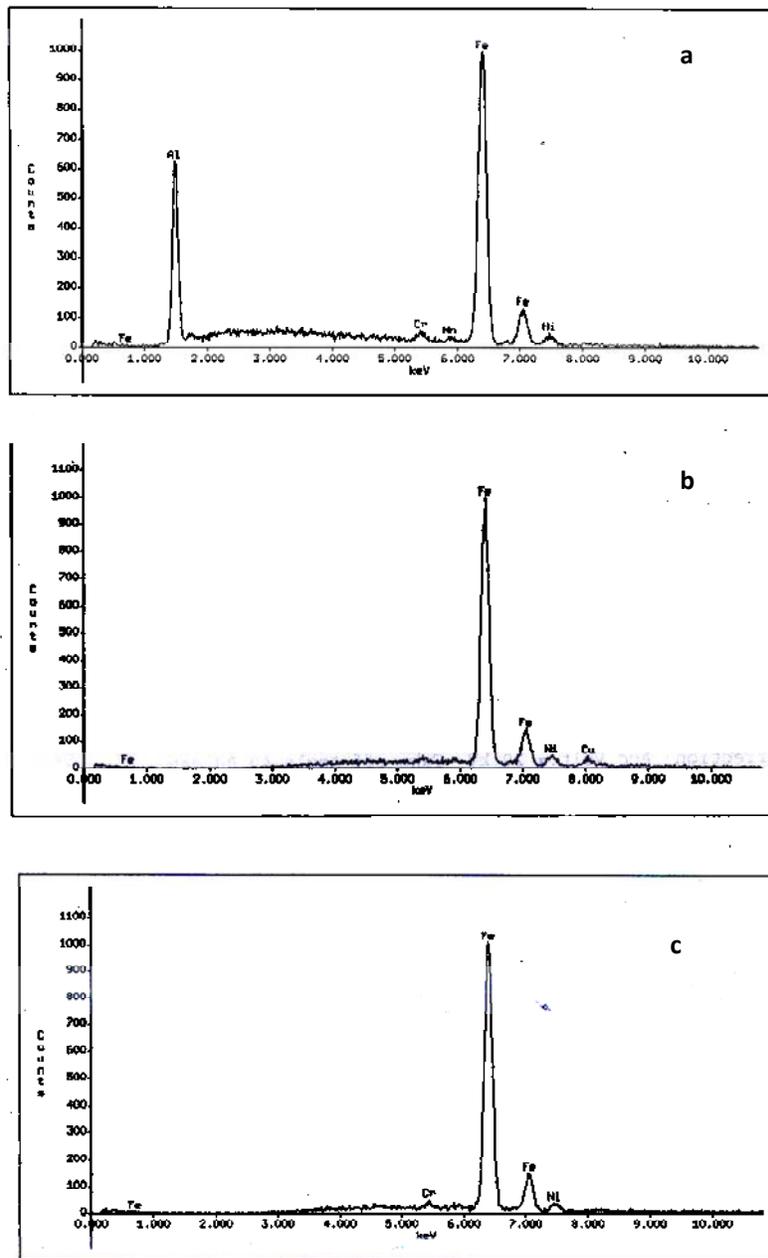


Figura 21. Análisis químicos efectuados por EDS, (a) análisis general a bajas ampliaciones, (b) y (c) análisis efectuados a diferentes regiones en donde se muestra la contaminación por hierro desde el contenedor.

La figura 22 a y b muestra un par de imágenes obtenidas a mayores ampliaciones (40,000X), en donde se aprecian aparentemente nanoestructuras crecidas con la temperatura, las condiciones de esta muestra fueron 600 °C por 10 mins y solamente en estas condiciones fueron observadas por SEM. El análisis químico por EDS efectuado a esta zona en particular, es mostrado en la figura 22 c, de donde se puede apreciar la presencia de Fe predominantemente y Ni, Cr y Al en pequeñas cantidades, lo cual sugiere que estas posibles nanoestructuras tengan al hierro como estructura base, lo que sería un resultado de considerar dado que, en caso de ser nanotubos la estructura de estos materiales no sería compatible por ser cúbica.

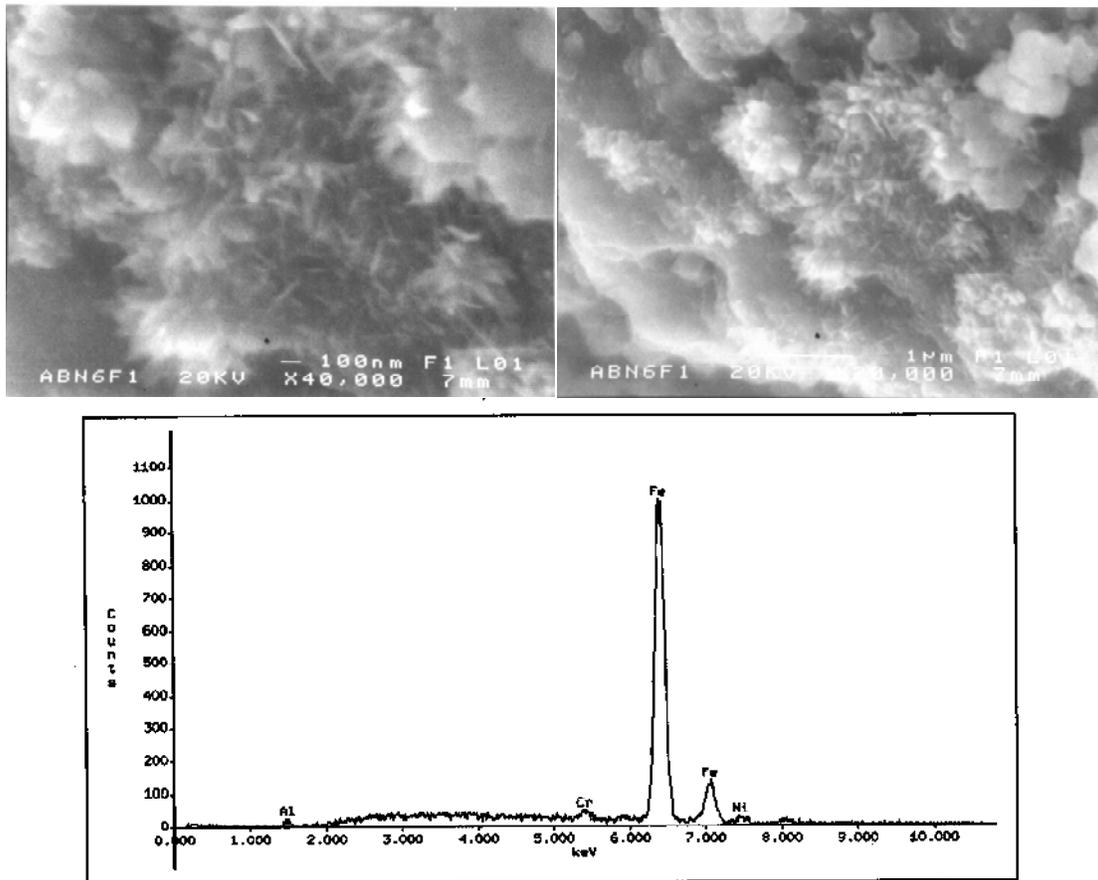


Figura 22. (a) y (b), muestran regiones cuya morfología indica presencia de nanoestructuras en (c) el correspondiente análisis de dichas regiones.

c) Microscopía Electrónica de Transmisión.**1) Espécimen sin tratamiento térmico.**

La figura 23, corresponde a varias imágenes de la muestra molida por 30 hrs. sin tratamiento térmico. En la figura 23a, b y c, se aprecia que fueron encontrados nanotubos tipo caña, estos nanotubos han sido antes reportados principalmente en muestras basadas en carburos y en carbón. La figura 23d, corresponde a una imagen obtenida por la técnica de HAADF, la cual representa el contraste generado en la pieza por número atómico, en donde se puede observar que el contraste aproximadamente se mantiene, de tal forma que el nanotubo es homogéneo en composición sin embargo aparecen sobre todo en las orillas un contraste diferente tanto en las imágenes de campo claro como en la de HAADF.

Las figuras 23 f y g, muestran imágenes en alta resolución, las cuales ilustran una curvatura característica de los nanotubos ya reportada anteriormente, con lo cual uno puede deducir que se trata de nanotubos. El análisis efectuado por EDS, es mostrado en la figura 24, en donde, se puede notar el resultado de los elementos que pueden componer al nanotubo tales como: Carbón, Silicio, Oxígeno y Fierro, ya que el cobre es de la rejilla. Lo que indica una casualidad, ya que el contenedor y los polvos presentan muy bajo contenido de carbón y silicio, de esta forma es posible que este nanotubo se encuentre como resultado de la contaminación.

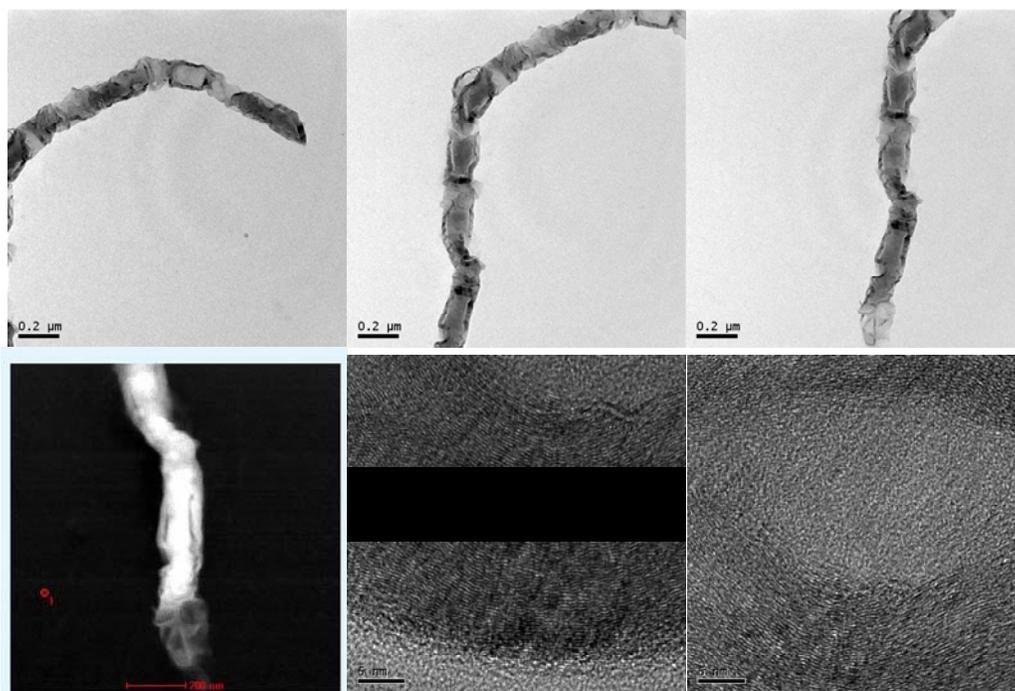


Figura 23. Varias imágenes de la muestra molida por 30 hrs. sin tratamiento térmico: (a), (b) y (c) nanotubos tipo caña en (d) contraste Z (HAADF), (e) y (f) imágenes de alta resolución.

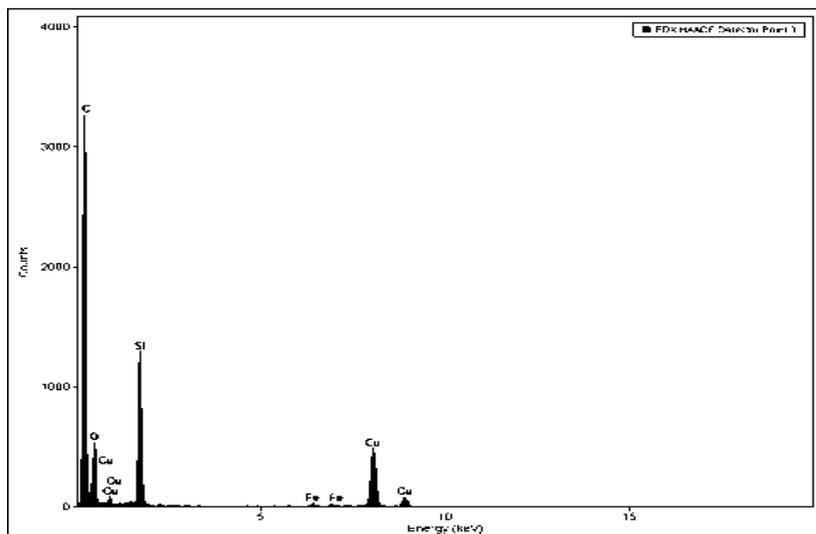


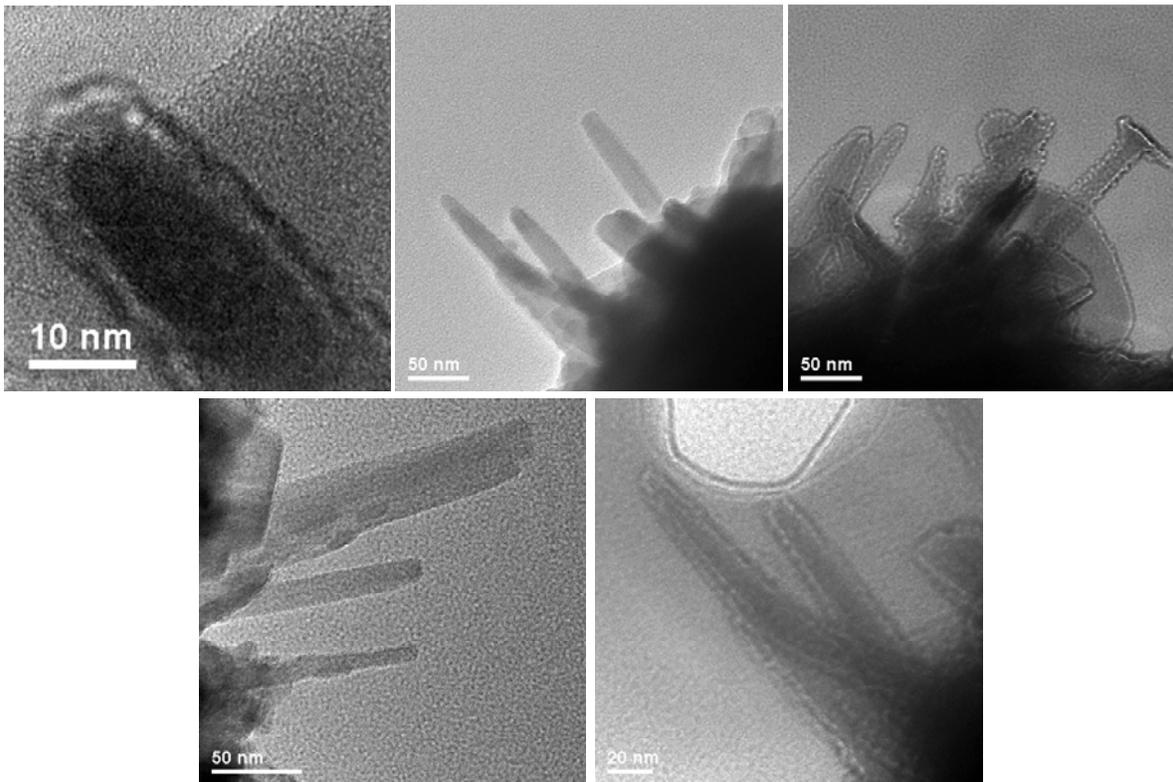
Figura 24. Análisis efectuado por EDS en donde se puede notar el resultado de los elementos que pueden componer al nanotubo.

2) Espécimen con tratamiento térmico a 600 °C.

La figura 25, corresponde a varias imágenes obtenidas por la técnica de campo claro de la muestra molida por 30 hrs. y calentada a 600 °C, en donde se observa el crecimiento de nanoestructuras. La figura 25a, ilustra el contraste obtenido de las mismas a altas ampliaciones en la cual no se aprecia alta resolución pero sí un contraste hacia las orillas de la nanoestructura, denotado por la interferencia destructiva que hace ver a este cuerpo como si no existiera material en la orilla del mismo, lo cual se observa de casi todas la fotografías mostradas en esta figura 25. Sin embargo, hasta este punto no es posible saber si éstas nanoestructuras formadas corresponden a un nanorodillo o nanotubo, dado que esto solo se puede concluir de imágenes obtenidas en alta resolución. La figura 25 b, c, d y e, presentan varios aspectos de estos cuerpos en primer lugar, puede ser notado que principalmente crecen en la dirección perpendicular al material o sea aproximadamente orientados, se aprecia que son espigados por la relación longitud-ancho con la que cuentan ya que aproximadamente tienen 200 nm. de largo y 25-30 nm. de ancho. Se presentan todas estas imágenes como evidencia de la abundante cantidad de estas nanoestructuras en los especímenes analizados. Cabe mencionar que esta morfología de los nanorodillos coincide con las imágenes que, de alguna forma se había observado en el análisis de Microscopía de Barrido.

La figura 26, corresponde a los análisis químicos efectuados a diferentes zonas de este espécimen; (a) corresponde a un análisis efectuado a lo que llamamos el bulk, es decir en una zona no específica sino general de los polvos, de este análisis, llama la atención la ausencia muy evidente del elemento Nitrógeno, lo cual coincide con los análisis de EDS efectuados por microscopía de barrido, posiblemente debido al mecanismo ilustrado en la sección de DRX, en donde se propone la descomposición del mismo debido a la alta energía de la molienda. Otros elementos se encuentran presentes como el Cr, contaminación de

las bolas, poco oxígeno a pesar de realizar los experimentos con atmósfera controlada y carbón, posiblemente de la rejilla. Además aquí se aprecia un contenido de fierro importante en el espécimen y una relación mayor de Al a Fe con respecto al EDS de barrido. La figura 26 b, corresponde al EDS efectuado en otra zona general de la muestra en donde ahora se aprecia, una relación mayor de fierro a aluminio, situación más coincidente con los EDS de barrido.



La figura 25, corresponde a varias imágenes obtenidas por la técnica de campo claro de la muestra molida por 30 hrs. y calentada a 600 °C, en donde se observa el crecimiento de nanoestructuras.

Un análisis por EDS, efectuado en la zona densa de nanoestructuras se aprecia en la figura 26 c, donde se puede observar principalmente la presencia en buena cantidad de fierro y la ausencia del aluminio, lo que permite sugerir que, éstas nanoestructuras tengan como elemento base al fierro, en vez del nitruro de

aluminio o en dado caso el aluminio, situación que es consistente con los estudios efectuados tanto de MEB como de DRX, en los cuales se realiza EDS de nanoestructuras con base Fe y en donde se propone la descomposición del AlN, respectivamente. Por otro lado, este análisis (fig. 26 c) muestra una oxidación de la muestra y al elemento carbón resultante del soporte de la rejilla. Esta oxidación puede ser debida a la formación del compuesto Fe_2O_3 , lo cual coincidiría con el mecanismo de descomposición del nitruro de aluminio propuesto en la sección de DRX.

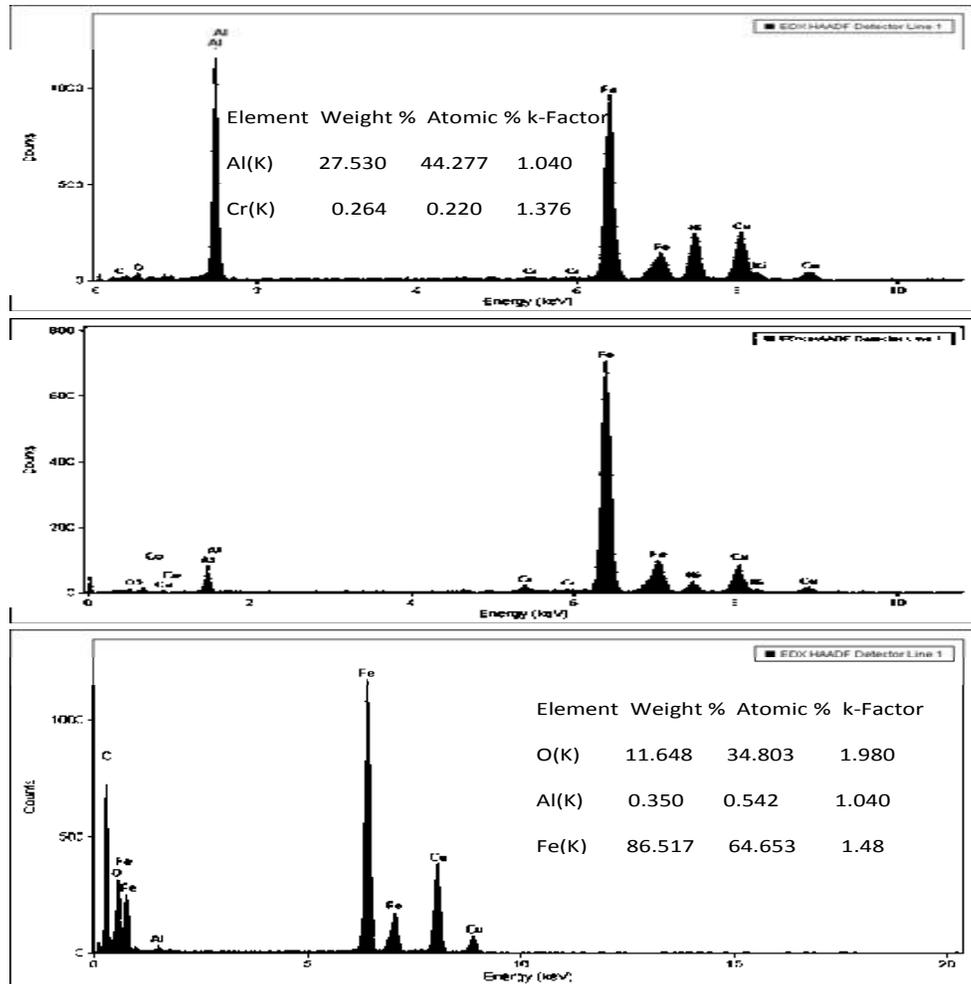


Figura 26. Análisis químicos efectuados a diferentes zonas del espécimen; (a) y (b) análisis generales y (c) zona densa de nanoestructuras.

La figura 27 constituye una imagen integrada de 3 fotografías de alta resolución de una de las nanoestructuras observadas en la figura 25, en donde se aprecia la presencia de un nanocristal perfecto en forma de nanorodillo, cuyos espaciamientos interplanares medidos directamente son 2.07 \AA , correspondientes a la dirección $[110]$ del hierro cúbico BCC,

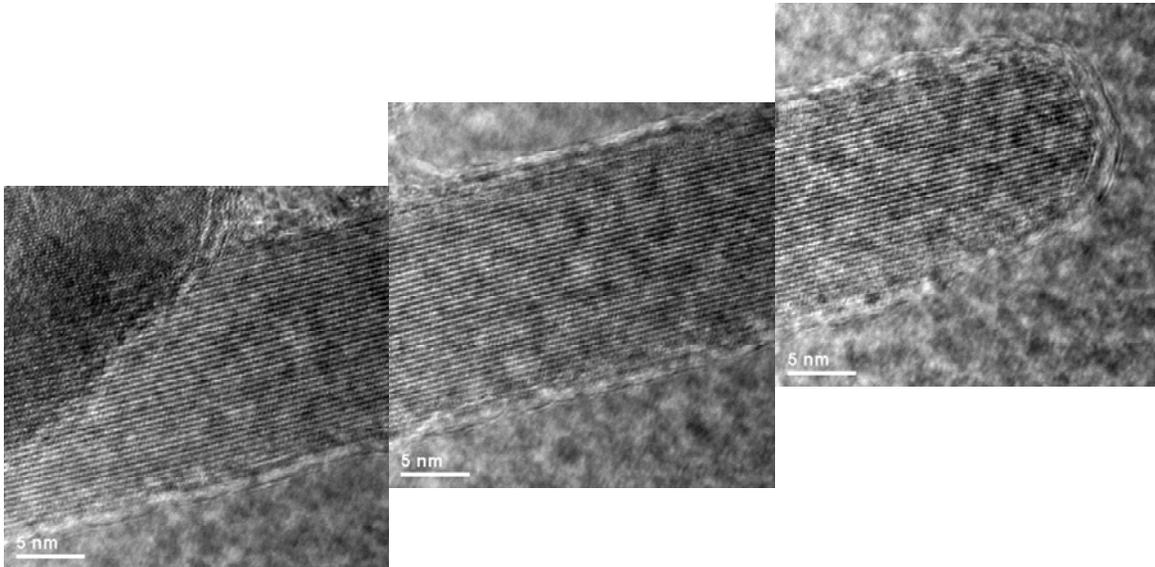


Figura 27. Imagen integrada de varias fotos de alta resolución, en las que se observa un espaciado atómico correspondiente a 2.07 \AA , que corresponde a la dirección $[110]$ del hierro.

Además, la figura 28, muestra un análisis químico puntual realizado por EDS de este cuerpo en particular con el ajuste por ZAF, en donde se puede apreciar la presencia principal del elemento Fe, y trazas de Aluminio, por tal puede concluirse que las nanoestructuras observadas a esta temperatura son nanorodillos, compuestos a base de hierro como resultado de la contaminación del material.

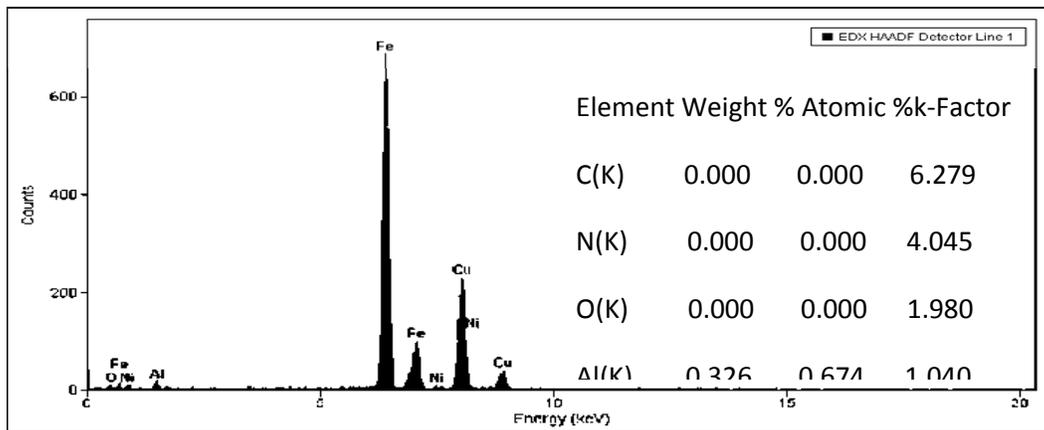


Figura 28. Muestra el análisis químico efectuado al nanotubo en donde se puede apreciar el alto % de hierro en el mismo.

3) Espécimen con tratamiento térmico a 800 °C.

La figura 29, muestra varias imágenes de campo claro de las características de los polvos de nitruro de aluminio calentados a 800 °C. Se aprecian los efectos de la temperatura sobre los nanorodillos de Fe, ya que el monocristal comienza a deformarse en su estructura, al parecer por efectos de sinterizado como puede ser observado de las fotografías 29 a, b y c, las cuales aparecen a las mismas ampliificaciones. Por otro lado, la figura 29 d, ilustra una imagen en campo claro de la cual se observa una especie de tela con un aspecto morfológico amorfo.

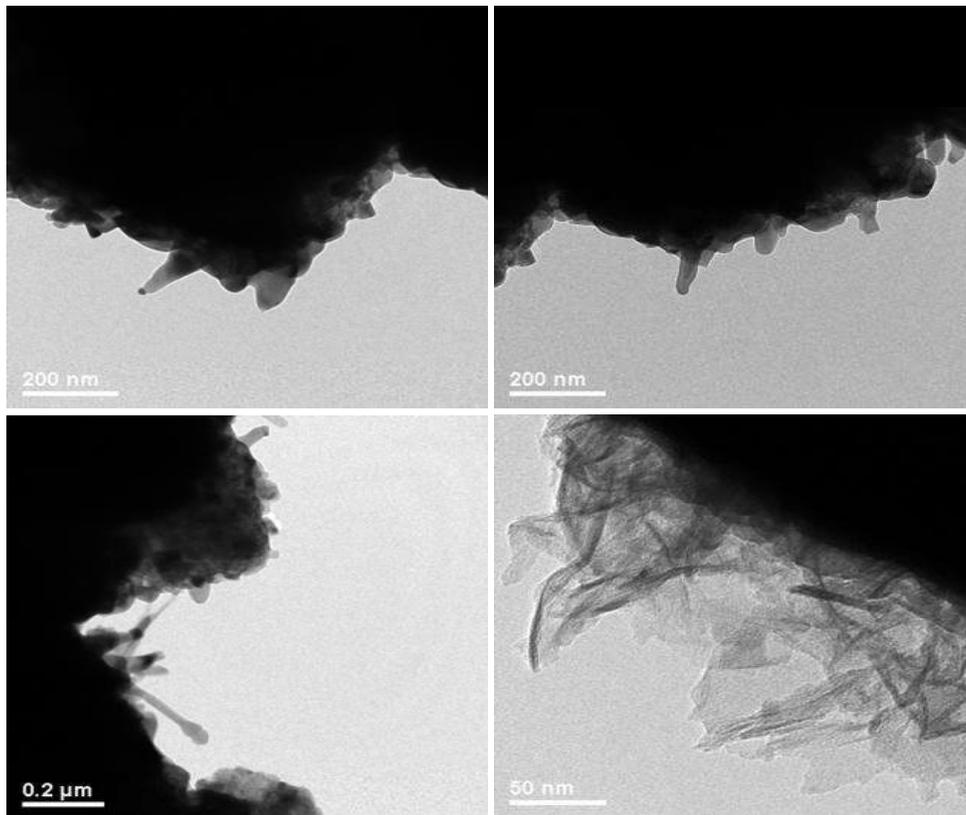


Figura 29. Imágenes de campo claro en donde se observa en (a), (b) y (c), la desaparición de nanotubos por efectos de la temperatura y en (d) una tela de carácter amorfo.

4) Espécimen con tratamiento térmico a 1100 °C.

La figura 30, ilustra un conjunto de imágenes, obtenidas por la técnica de campo claro, de nanorodillos encontrados en el espécimen tratado a 1100 °C. Cabe mencionar el gran aspecto de forma que presentan aparentando ser monocristales perfectos. De ésta figura también se puede constatar la abundante cantidad de nanorodillos formados bajo estas condiciones y sus dimensiones, las cuales aproximadamente alcanzan 600 nanómetros de largo y 180 nm. de ancho, constituyéndose así como los más grandes y perfectos encontrados durante el presente trabajo.

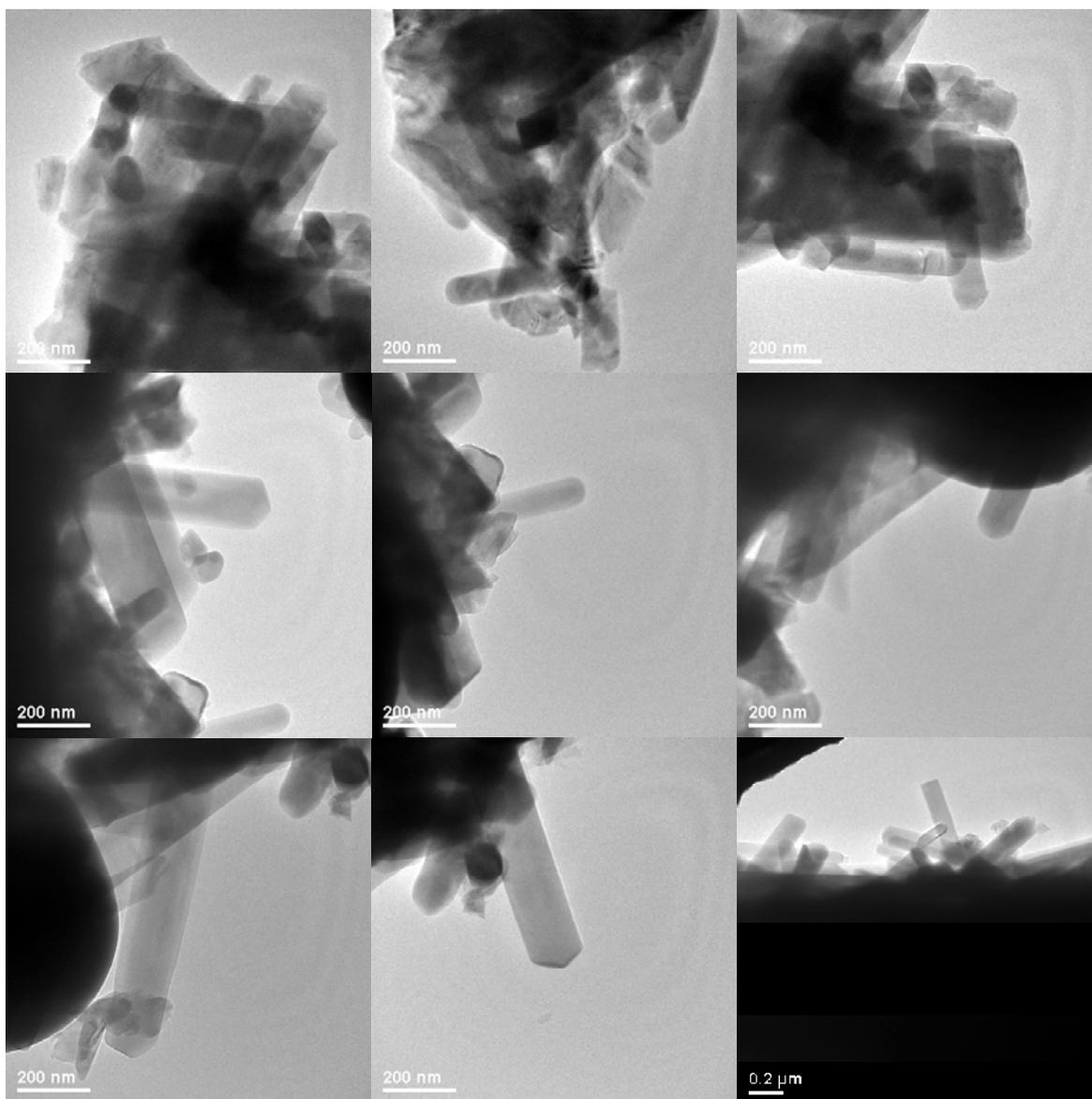


Figura 30. Diferentes imágenes obtenidas por la técnica de campo claro en donde se aprecia la calidad de los nanorodillos obtenidos y la cantidad.

Las figuras 31 a,b muestran ahora los análisis químicos puntuales realizados por EDS, en diferentes zonas en donde se aprecia la composición química consistente, con los elementos adicionados y la contaminación de las muestras como previamente se ha mencionado. Sin embargo, es importante mencionar que

la composición del nanotubo (fig. 31 a) es aproximadamente igual a la composición obtenida en todo el material general (fig. 31 b).

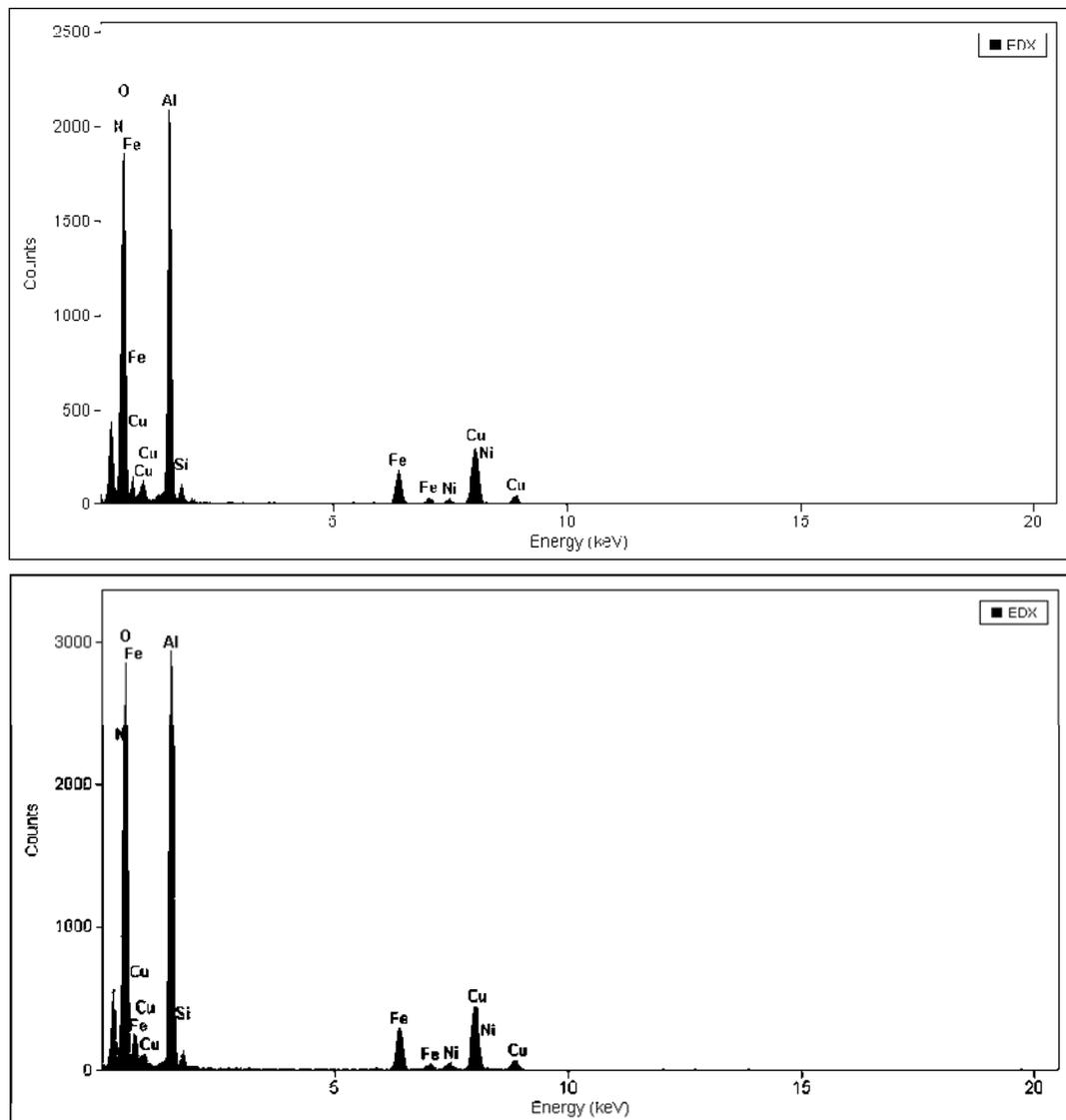


Figura 31. Análisis Químicos puntuales efectuados en diferentes zonas de esta muestra (a) realizado en el nanotubo, (b) realizado en una zona general.

Las figuras 32 a y b, muestran las características estructurales de los nanotubos formados a través de imágenes de alta resolución, en donde se aprecian los espaciamentos planos que corresponden a la estructura del nitruro de aluminio,

reafirmando con esto la formación de estos nanotubos a partir del material estudiado bajo el presente trabajo.

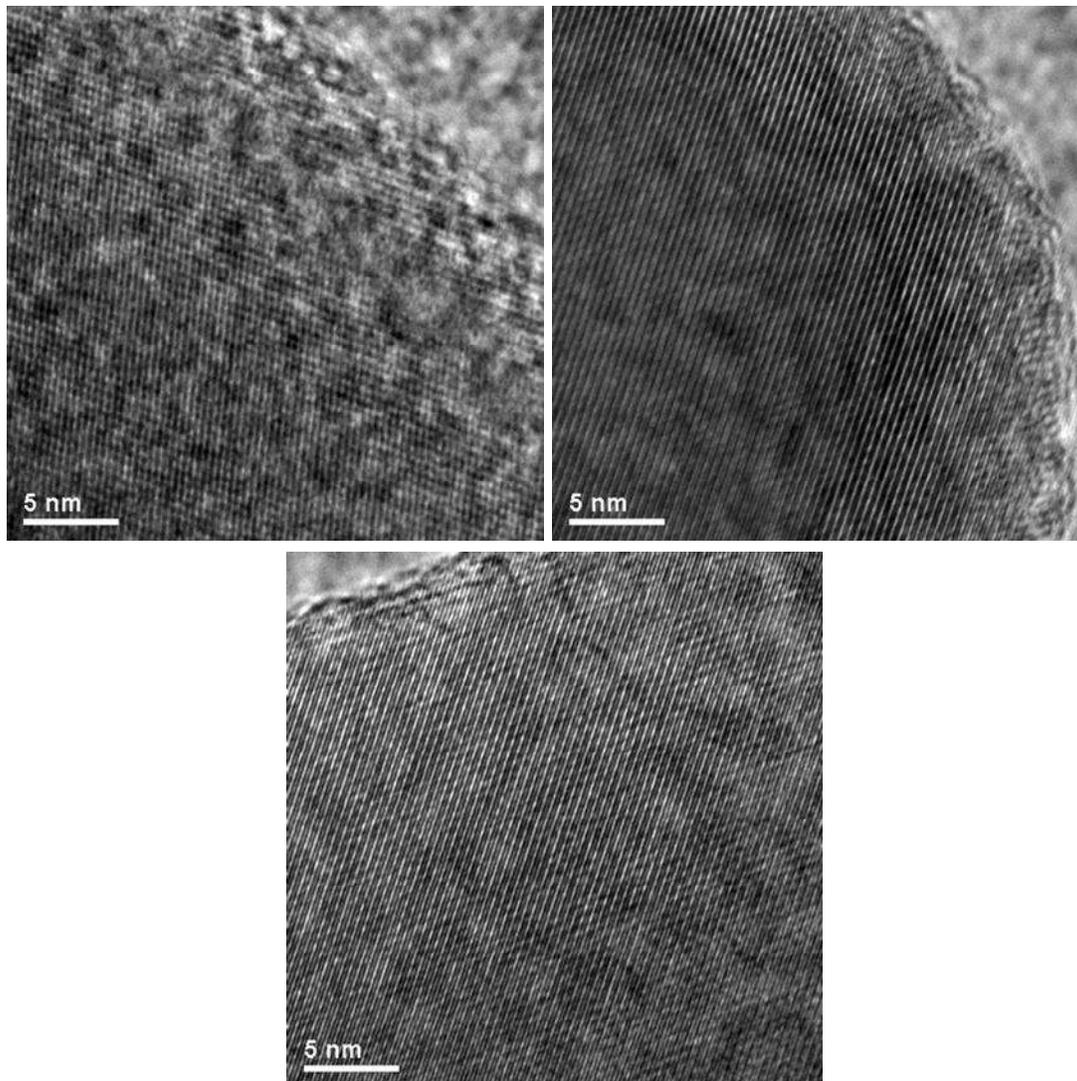


Figura 32. Diferentes imágenes en alta resolución, que muestran el comportamiento de la estructura de los nanorodillos encontrados de la composición del nitruro de aluminio.

Es importante mencionar que éstas nanoestructuras se formaron en el contenedor de nitruro de silicio a la temperatura de 1100 °C, por lo que al parecer no es novedoso que se hallan encontrado en este otro tipo de contenedor a la misma

temperatura, sin embargo, las nanoestructuras aquí formadas presentan una morfología mejor, casi perfecta con respecto a aquellas encontradas en el contenedor de nitruro de silicio. Esto podría ser debido a la presencia de hierro dado que este se ha reportado que puede actuar como un elemento catalizador de estructuras como nanotubos, sin embargo, aquí parece haber tenido alguna influencia en la formación de estos nanorodillos de nitruro de aluminio.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.

Fue comprobado que el proceso mecano-térmico, es útil para fabricar nanoestructuras en este caso nanoalambres principalmente pero también nanotubos.

En las muestras de NbN, fue identificado que para tiempos de molienda pequeños, la estructura hexagonal de este compuesto transforma durante la molienda a una estructura de menor simetría (cúbica). Sin, embargo, fueron localizados nanotubos de carbón, los cuales pudieron formarse dada la descomposición del material desaglomerante (alcohol) el cual fue utilizado y descompuesto durante el proceso de molienda, de esta forma la presencia de los elementos Fe y Ni pudieron influir para la formación de dichas estructuras. Por otro lado, nanocristales muy similares a los nanorodillos fueron observados asociados con la presencia de maclado múltiple dentro de su estructura similar a lo que sucede en las nanoestructuras de Au.

Los resultados del proceso mecano-térmico de muestras de AlN utilizando un contenedor de SiN, mostraron que el proceso puede ser eficiente para la producción de nanoalambres del mismo material, sin embargo, las condiciones de temperatura y molienda deben ser aun optimizadas.

Los resultados obtenidos del proceso mecano-térmico de muestras de AlN utilizando contenedores de acero endurecido, mostraron que este contenedor provee mayor cantidad de energía a estos polvos induciendo en buena proporción su descomposición. Debido a la dureza del AlN con respecto al Fe, fue observado que hubo abrasión del contenedor y medios de molienda, por tal se presentó una contaminación substancial de Fe en la muestra de polvos original.

Durante el tratamiento térmico de la muestra de polvos contaminada, se presentaron varios resultados interesantes por ejemplo, la obtención a 600 C, de nanorodillos de Fe, sin embargo, deberá ser estudiado si la influencia de los demás materiales influyeron en la molienda para la formación de estas estructuras. Además, con el incremento en la temperatura de estos polvos los mismos fueron oxidados a pesar de realizar el tratamiento en atmósfera controlada. Sin embargo, esto dio pie a encontrar otro resultado muy importante, la formación de nanorodillos de Fe_2O_3 . En cuyo caso es para estudiar también la influencia de la presencia de la demás composición de los polvos. durante la molienda y tratamiento térmico en la formación de dichas estructuras.

Referencias Bibliográficas

1. The structure and optical properties of AlN nanocrystals prepared by Schlenk techniques at atmospheric pressure and low temperature, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005), PP. 1.
2. Tecnología, Mayo de 2006, "Fabrican los primeros LED ultravioletas".
3. S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1684.
4. *Chemical Physics Letters* 371 (2003) 426–432, "Theoretical prediction on aluminum nitride nanotubos" Dongju Zhang, R.Q. Zhang , February 2003
5. First-principles calculations on the open end of single-walled AlNnanotubes, *Physica E* 27 (2005) 45–50, Shimin Hou_, Jiaxing Zhang, Ziyong Shen, Xingyu Zhao, Zengquan Xue.
6. Theoretical prediction on aluminum nitride nanotubes, *Chemical Physics Letters* 371 (2003) 426–432, Dongju Zhang, R.Q. Zhang
7. "Cálculo de los primeros principios de las propiedades electrónicas de nitruros del grupo III-V "Superficies y Vacío 17(1), marzo de 2004, PP.21.S.X. Lua,b, Y.H. Tongc, Y.C. Liua, C.S. Xua, Y.M. Luc, J.Y. Zhangc, D.Z. Shenc X.W.
8. Kripasindhu Sardar, C.N.R. Rao "AlN nanocrystals by new chemical routes" *Solid State Sciences* 7 (2005) 217–220.
9. *Chemical Physics Letters* 418 (2006) 152–157, "Structural evolution of AlN nano-structures: Nanotips and nanorods".
10. W. Q. Han, A. Zettl, *Appl. Pys. Lett.* 80 (2002) 303.
11. X. F. Duan, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 188.
12. W. Q. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science* 277 (1997) 1287.
13. M. Q. He, P. Z. Zhou, S. N. Mohammad, G. L. Harris, J. B. Halpern, R. Jacobs, W. L. Sarney, L. S. Riba, *J. Cryst. Growth* 231 (2001) 357.
14. M. W. Lee H. Z. Twu, C. C. Chen, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3693.

15. Tang, S. Fan, H. Y. Dang, P. Li, Y. M. Liu, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 1961.
16. Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, Nano Lett. 2 (2002) 101.
17. Edited by R. W. Kelsall, I. W. Hamley and M. Geoghegan, Nanoscale Science and Technology, 2005 John Wiley & Sons, Ltd
18. <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/etan/Webpages/introduction>
19. Institute Of Physics Publishing Reports On Progress In Physics, Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 297–381 [Www.lop.org/Journals/Rp](http://www.lop.org/Journals/Rp) Pii: S0034-4885(01)04041-6.
20. Eric Drexler and Chris Peterson, with Gayle Pergamit, Unbounding the Future: the Nanotechnology Revolution , William Morrow and Company, Inc. New York, 1991 by K. Eric Drexler, Chris Peterson, and Gayle Pergamit.
21. National Nanotechnology Initiative, internal NSTC/CT/IWGN report, reviewed by the President's Committee of Advisors on Science and Technology (PCAST) Nanotechnology Panel. Expected release in February 2000 (see <http://www.nsf.gov/nano/>).
22. Nanostructure Science and Technology (NSTC report). R.W. Siegel, E. Hu, and M.C. Roco, eds. 1999. Worldwide study on status and trends; available on the Web: <http://itri.loyola.edu/nano/IWGN.Worldwide.Study/>, Kluwer Academic Publishers (1999).
23. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. M.C. Roco, R.S. Williams, and P. Alivisatos, eds. 1999. Provides input from the academic, private sector and government communities; available on the Web: <http://itri.loyola.edu/nano/IWGN.Research.Directions/>.
24. Nanotechnology – Shaping the World Atom by Atom (NSTC report). I. Amato. 1999.
25. R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices in the United States (includes review of U.S. funding), sponsored by 7 agencies in 1997, Proceedings published in January 1998, R.W. Siegel, E. Hu and M.C. Roco, eds., WTEC, on the Web: <http://itri.loyola.edu/nano/US.Review/>.

26. Edited By Kenneth J. Klabunde Nanoscale Materials In Chemistry, 2001 By John Wiley & Sons.
27. N. Katherine Hayles, Nanoculture Implications Of The New Technoscience, 2004 Intellect Ltd.
28. Pradyot Patnaik, Handbook of Inorganic Chemicals, 2003 by The McGraw-Hill Companies.
29. Pearson's Crystal Data CD-ROM, CSDIC Version 1.0 Demo
30. http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_nitride
31. <http://www.draper.com/digest03/paper103.pdf>
32. <http://www.answers.com/topic/aluminium-nitride>
33. [http://doc.tms.org/ezMerchant/prodtms.nsf/ProductLookupItemID/JOM-9806-56/\\$FILE/JOM-9806-56F.pdf?OpenElement](http://doc.tms.org/ezMerchant/prodtms.nsf/ProductLookupItemID/JOM-9806-56/$FILE/JOM-9806-56F.pdf?OpenElement)
34. <http://www accuratus.com/alumni.html>
35. Benjamin JS. Sci Amer 1976;234(5):40±8.
36. Benjamin JS. In: Arzt E, Schultz L, editors. New materials by mechanical alloying techniques. Oberursel, Germany: DGM Informationgesellschaft, 1989. p. 3±18.
37. Benjamin JS. Metal Powder Rep 1990;45:122±7.
38. C. Suryanarayana, (Ed.), Non Equilibrium Processing of Materials, Pergamon Press, Oxford, 1999.
39. C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Boldyrev, Materials Science and Engineering A304-306 (2001) 152-152.
40. F. H. FROES: J. Met., 1990, 42, (12), 24-25
41. F. H. FROES, J. J. De Barbadillo, and c. s. S Suryanarayana: in "Structural applications of mechanical alloying", (Ed. F. H. Froes and J. J. de Barbadillo). 1-14; 1990. Materials Park. OH. ASM International.
42. Murty, B. S. & Ranganathan, S. Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying/Milling. Int. Mater. Rev. 43, 101- 141 (1998).
43. B. Huang, K. N. Ishihara, P. H. Shingu, Mat. Sci. Eng. A231(1997) 72-79.

-
- 44.D. Oleszak and M. Krasnowski, *Mat. Sci. Forum* 360-362 (2001) pp. 235-240.
 - 45.R. Tsuzuki, E. Yuasa and T. Aizawa, *Int. Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, Proceedings of the Thermec 2000, Las Vegas, USA.*
 - 46.C. Angeles-Chavez, G. Rosas, J. Reyes-Gasga and R. Pérez, *ATM* 3 (2001) 1-6.
 - 47.G. Rosas, R. Pérez, *Mat. Sci. Eng. A298* (2001) 79-83.
 - 48.Y. Chen, J. Fitz Gerald, J. S. Williams, S. Bulcock, *Chem. Phys. Letters* 299 (1999) 260-264.
 - 49.Wei- Qiang Han and zettl *Appl. Phys. Lett.* Vol. 81 num. 26 (2002) 5051-5053
 - 50.Yamada K, Koch CC. *J Mater Res* 8 (1993) 1317-26.
 - 51.Thümmeler F, Oberacker R. In: *Introduction to powder metallurgy.* London, UK: The Institute of Materials (1993) p. 12
 - 52.P. S. Gilman, J. S. Benjamin *Ann. Rev. Mater. Sci.* 13 (1983) 279-300.
 - 53.Kaloshkin SD, Tomlin IA, Andrianov GA, Baldokhin UV, Shelekhov EV. *Mater Sci Forum* 1997;235-238:565-70.
 - 54.Suryanarayana C. *Intermetallics* 1995;3:153±60.
 - 55.Suryanarayana C, Ivanov E, Nou® R, Contreras MA, Moore JJ. *J Mater Res* 1999;14:377-83.
 - 56.Chu B-L, Chen C-C, Perng T-P. *Metall Trans* 1992;A23:2105±10.
 - 57.Larson JM, Luhman TS, Merrick HF. In: Meyerho€ RW, editor. *Manufacture of superconducting materials.* Materials Park, OH: ASM International, 1977. p. 155-63.
 - 58.Biswas A, Dey GK, Haq AJ, Bose DK, Banerjee S. *J Mater Res* 1996;11:599±607.
 - 59.Katamura J, Yamamoto T, Qi X, Sakuma T. *J Mater Sci Lett* 1996;15:36±7.
 - 60.Ohtani T, Maruyama K, Ohshima K. *Mater Res Bull* 1997;32:343±50.

61. El-Eskandarany MS. *Metall Mater Trans* 1996;A27:2374±82.
62. Tokumitsu K. *Mater Sci Forum* 1997;235-238:127±32.
63. Yen BK, Aizawa T, Kihara J. *Mater Sci and Engng* 1996;A 220:8±14.
64. Yen BK, Aizawa T, Kihara J. *Mater Sci Forum* 1997;235-238:157±62.
65. El-Eskandarany MS, Sumiyama K, Aoki K, Masumoto T, Suzuki K. *J Mater Res* 1994;9:2891-8.
66. Abe O, Suzuki Y. *Mater Sci Forum* 1996;225-227:563±8.
67. Lai MO, Lu L. *Mechanical alloying*. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998.
68. Watanabe R, Hashimoto H, Park Y-H. In: Pease III LF, Sansoucy RJ, editors. *Advances in Powder metallurgy* 1991, vol. 6. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1991. p.119-30.
69. Park Y-H, Hashimoto H, Watanabe R. *Mater Sci Forum* 1992;88±90:59±66.
70. Padella F, Paradiso E, Burgio N, Magini M, Martelli S, Guo W, Iasonna A. *J Less-Common Metals* 1991;175:79±90.
71. Guo W, Iasonna A, Magini M, Martelli S, Padella F. *J Mater Sci* 1994;29:2436±44.
72. Gerasimov KB, Gusev AA, Ivanov EY, Boldyrev VV. *J Mater Sci* 1991;26:2495±500.
73. Liu L, Casadio S, Magini M, Nannetti CA, Qin Y, Zheng K. *Mater Sci Forum* 1997;235-238:163±8.
74. Gavrilov D, Vinogradov O, Shaw WJD. In: Poursartip A, Street K, editors. *Proc. Inter. Conf. on Composite Materials, ICCM-10*, vol. III. Woodhead Publishing, 1995, p. 11.
75. Takacs L. In: Suryanarayana C, et al., editors. *Processing and properties of nanocrystalline materials*. Warrendale, PA: TMS, 1996. p. 453±64.
76. Chin Z-H, Perng T-P. *Mater Sci Forum* 1997;235-238:121±6.
77. Kis-Varga, Beke DL. *Mater Sci Forum* 1996;225-227:465±70.

-
- 78.Suryanarayana C, Chen GH, Froes FH. Scripta Metall Mater 1992;26:1727±32.
- 79.Froes FH, Suryanarayana C, Russell K, Ward-Close CM. In: Singh J, Copley SM, editors. Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials. Warrendale, PA: TMS, 1994. p. 1±21.
- 80.P. S. Gilman, J. S. Benjamin Ann. Rev. Mater. Sci. 13 (1983) 279-300.
- 81.Benjamin, J. S. Volin, T. E., Weber, J. H. 1974. High Temp. Pressures 6: 443-46.
- 82.He, L., and Ma, E., J. Mater. Res., 11:73 (1996)
- 83.El-Eskandarany, M. S., Omori, M., Konno, T. J., Sumiyama, K., Hirai, T., and Suzuki, K., Metall. Trans. A, 29:1973 (1998)
- 84.Nash, P., Kim, H., Choo, H., Ardy, H., Hwang, S. J., and Nash, A. S., Mater. Sci. Forum, 88–99:603 (1992)
- 85.El-Mahdy, A. A., El-Eskandarany, M. S., Ahmed, H. A., and Amer, A. A., J. Alloys Comp. 299:244 (2000)
- 86.Hwang, S. J., Nash, P., Dollar, M., and Dymek, D., Mater. Sci. Forum, 88–99:611 (1992)