

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA

**Mecanosíntesis del PbTe a partir del sistema PbO-Te
para el desarrollo de Materiales Termoeléctricos**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA:

HUGO ROJAS CHÁVEZ

DIRECTORES DE TESIS:

Dr. DAVID JARAMILLO VIGUERAS

Dr. FIDEL REYES CARMONA



MÉXICO D.F.

JUNIO 2014





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 13:00 horas del día 13 del mes de Junio del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis titulada:

Mecanosíntesis del PbTe a partir del sistema PbO-Te para el desarrollo de Materiales Termoeléctricos.

Presentada por el alumno:

<u>ROJAS</u>	<u>CHÁVEZ</u>	<u>HUGO</u>							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)							
		Con registro:	B	0	6	1	5	0	3

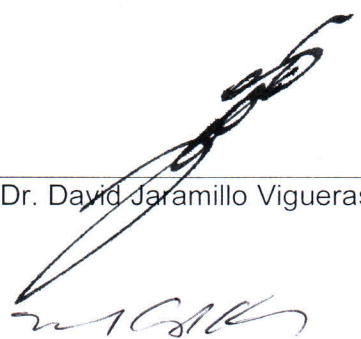
aspirante de:

DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA


Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis




Dr. David Jaramillo Viguera



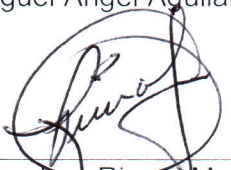
Dr. Fidel Reyes Carmona



Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis



Dr. José Guzmán Mendoza



Dr. Teodoro Rivera Montalvo


PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL I.P.N.



Dr. José Antonio Calderón Arenas

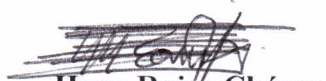


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de **México D.F.** el día 21 del mes Mayo del año **2014**, el (la) que suscribe **Hugo Rojas Chávez** alumno (a) del Programa de **Doctorado en Tecnología Avanzada** con número de registro **B061503**, adscrito al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN (Unidad Legaria)**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de **Dr. David Jaramillo Viguera** y **Dr. Fidel Reyes Carmona** y cede los derechos del trabajo intitulado **Mecanosíntesis del PbTe a partir del sistema PbO-Te para el desarrollo de Materiales Termoeléctricos**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **hrojash0601@egresado.ipn.mx**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Hugo Rojas Chávez

Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS:

Al Instituto Politécnico Nacional

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a: la Facultad de Química, el Instituto de Investigaciones en Materiales (Materia Condensada y Criogenia) y al Instituto de Física (Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas).

Al Instituto Mexicano del Petróleo, en especial al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Ultra Alta Resolución.

Al Centro Nacional de Metrología. En especial al Área de Metrología de Materiales, y muy en particular al Grupo de Materiales Avanzados.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Zacatenco.

En el Extranjero

Jozef Stefan' Institute, Department for Nanostructured Materials, Slovenia.

Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Slovakia.

Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik, Plausthal-Zellerfeld, Deutschland.

Universidad de Alicante, Departamento de Química Física, España.

Y muy en especial a mis Padres José Antonio e Irene, a mi hermano Arturo, a mi Esposa Karla D. y a mis hijas: Michell, María Fernanda y Vinahí.

También quiero reconocer el esfuerzo, la paciencia y la dedicación del Dr. Fidel Reyes Carmona así como la confianza, comprensión y tolerancia del Dr. David Jaramillo Figueroa.

"...más lejos tienes las pestañas de tus ojos que Yo de ti..."

SOY POLITÉCNICO

Porque aspiro a ser todo un hombre.

SOY POLITÉCNICO

Porque exijo mis deberes antes que mis derechos.

SOY POLITÉCNICO

Por convicción y no por circunstancia.

SOY POLITÉCNICO

Para alcanzar las conquistas universales y ofrecerlas a mi pueblo.

SOY POLITÉCNICO

Porque me duele la Patria en mis entrañas y aspiro a calmar sus dolencias.

SOY POLITÉCNICO

Porque ardo en deseos de despertar al hermano dormido.

SOY POLITÉCNICO

Para prender una antorcha en el altar de la Patria.

SOY POLITÉCNICO

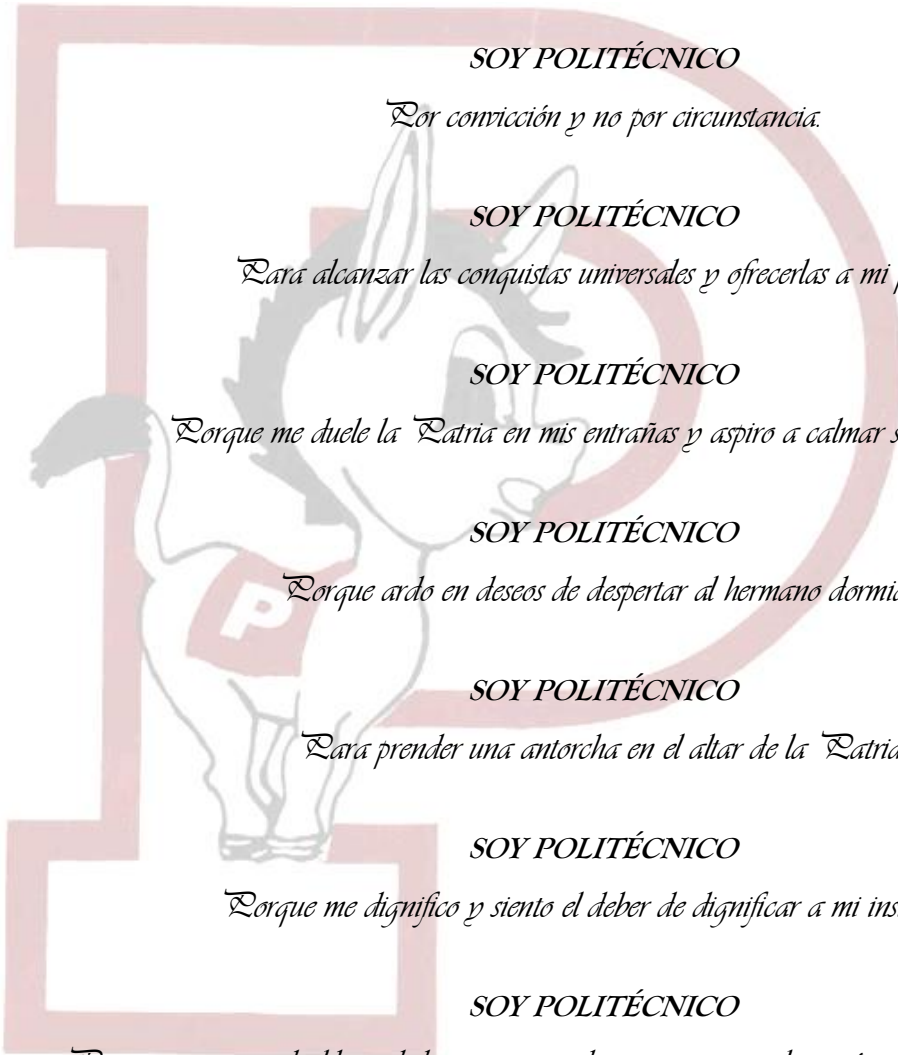
Porque me dignifico y siento el deber de dignificar a mi institución.

SOY POLITÉCNICO

Porque mi respetada libertad de joven y estudiante me impone la razón de respetar este recinto.

SOY POLITÉCNICO

Porque traduzco la tricromía de mi bandera como trabajo, deber y honor.



Índice

	Página
Lista de figuras	i
Lista de tablas	vi
Resumen	vii
Abstract	ix
1 Introducción	1
2 Antecedentes	5
2.1 Defectos generados en la fusión (reacción en el estado líquido)	6
2.2 Intermetálicos obtenidos por fusión	6
2.3 Intermetálicos obtenidos por el método de polvos	7
2.4 Síntesis en el estado sólido	7
2.4.1 Mecanosíntesis	8
2.4.1.1 Sistema dúctil-dúctil	9
2.4.1.2 Sistema dúctil-frágil	10
2.4.1.3 Sistema frágil-frágil	11
2.4.2 Mecanismo de la mecano-síntesis	11
2.4.2.1 Difusión en la mecano-síntesis	11
2.4.2.2 Energía de activación en la mecano-síntesis	12
2.4.3 Factores que afectan la mecano-síntesis	13
2.4.3.1 Modo de molienda	14
2.4.3.2 Tiempo de molienda	15
2.4.3.3 Atmósfera de molienda	16
2.4.3.4 Relación peso de la muestra a peso de las bolas	16
2.4.3.5 Agente de control del proceso	17
2.5 Intermetálicos obtenidos por mecano-síntesis	18
2.5.1 PbTe obtenido por mecano-síntesis	19
2.5.2 El PbTe como un material termoe-léctrico	20
3 Marco teórico	24
3.1 Cálculo de ΔG y factibilidad de la reacción	25
3.1.1 Cálculo de la entalpía de formación	26
3.1.2 Reacciones químicas en el estado sólido	26
3.2 Transiciones de fase de primer orden	31

4	Naturaleza del problema	35
	4.1 Propuesta de investigación	37
	4.2 Objetivos	38
5	Experimentación	41
	5.1 Fabricación y preparación de los compuestos termoeléctricos	42
	5.2 Técnicas experimentales	43
	5.2.1 Difracción de rayos-X	44
	5.2.1.1 Método Rietveld	45
	5.2.1.2 Morfología de los cristalitas obtenidos por el método Rietveld	45
	5.2.1.3 Poliedros de coordinación obtenidos por el método Rietveld	45
	5.2.2 Microscopía electrónica	46
	5.2.3 Área superficial específica	47
	5.2.4 Espectroscopía de fotones por rayos-X	47
	5.2.5 Análisis termodinámico y termoquímico de los compuestos	48
6	Resultados y discusión	50
	6.1 Sistema PbO-Te	51
	6.1.1 Difracción de rayos-X	51
	6.1.2 Refinamiento de los patrones de DRX del PbTe	55
	6.1.2.1 Morfología del cristalito a partir del refinamiento de los patrones de DRX del PbTe	58
	6.1.2.2 Poliedros de coordinación obtenidos a partir del refinamiento de los patrones de DRX del PbTe	59
	6.1.3 Área superficial específica	61
	6.1.4 Microscopía electrónica de barrido	62
	6.1.5 Microscopía electrónica de transmisión	65
	6.1.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	69
	6.1.7 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X	75
	6.1.8 Análisis termodinámico de la mecano-síntesis del PbTe	81
	6.1.9 Representación ternaria para el sistema Pb-Te-O	84
	6.1.9.1 Transformaciones asimétricas	89
	6.2 Sistema PbO-Se	92
	6.2.1 Difracción de rayos-X	92
	6.2.2 Refinamiento de los patrones de DRX del PbSe	95
	6.2.2.1 Morfología del cristalito a partir del refinamiento de los patrones de DRX del PbSe	97
	6.2.2.2 Poliedros de coordinación obtenidos a partir del refinamiento de los patrones de DRX del PbSe	99
	6.2.3 Área superficial específica	101

6.2.4	Microscopía electrónica de barrido	103
6.2.5	Microscopía electrónica de transmisión	105
6.2.6	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	107
6.2.7	Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X	110
6.2.8	Análisis termodinámico de la mecosíntesis del PbSe	115
6.2.9	Representación ternaria para el sistema Pb-Se-O	118
6.3	Fuerzas motrices	120
6.4	Comparación de la cinética de transformación de micro a nanopartículas	122
6.5	Mecanismo de reacción	123
7	Conclusiones	130
	Trabajo a futuro	132
	Apéndices	136

Lista de figuras

Figura	Descripción	Página
1	La mecano-síntesis es un proceso pionero en la fabricación de una amplia variedad de aleaciones y compuestos obtenidos en condiciones cercanas a la atmosférica. La fabricación de aleaciones amorfas estables a elevadas temperaturas, de materiales nanocristalinos y nanocompositos obtenidos a temperatura ambiente son algunas de las ventajas de este proceso ^[7-10] .	9
2	Vista esquemática de la energía de activación ^[6] .	13
3	Esquema del procedimiento de la obtención y caracterización de los compuestos PbTe y PbSe.	44
4	Diagrama de bloques del análisis termodinámico para los sistemas PbO-Te y PbO-Se.	48
5	Patrones de difracción de rayos-X para las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda: a) 0.083 b) 0.25 y c) 0.50 h.	51
6	Patrones de difracción de rayos-X para las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda: a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 h.	53
7	Patrón de difracción de rayos-X de la fase telururo de plomo al completar el ciclo de molienda.	54
8	Representación de la intensidad de DRX para la reflexión de la difracción de Bragg (200) del PbTe en función del tiempo molienda: a) 4 b) 3, c) 2 y d) 1 h.	54
9	Refinamiento del patrón de difracción de rayos-X de la fase PbTe al completar el ciclo de molienda.	55
10	a) Tamaño promedio de cristalita de la fase PbTe. b) Variación del parámetro de red en función del tiempo de molienda para la fase PbTe.	57
11	Imagen de la morfología del cristalito promedio de PbTe obtenido a partir del refinamiento Rietveld en función del tiempo de molienda: a) 1 h, b) 2 h, c) 3 h y d) 4 h.	58
12	Imagen de la morfología del cristalito promedio de PbTe obtenido al completar el ciclo de molienda, 4 h, a partir del refinamiento Rietveld.	59
13	Octaedro representativo de la estructura cristalina del PbTe. Los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld son: $a = b = c = 6.462 \text{ \AA}$. Utilizando los parámetros de red y las posiciones atómicas, las	

	longitudes de enlace en la figura tienen los siguientes valores $A_1 = 4.14516 \text{ \AA}$ y $A_2 = 3.02458 \text{ \AA}$. La esfera blanca representa iones de Pb y las esferas grises representan iones de Te.	59
14	Estructura cristalina del PbTe proyectada sobre plano perpendicular al eje c. Las esferas grises representan los iones de Te, Te^{2-} .	60
15	Octaedro irregular representativo de la estructura cristalina del PbTeO_3 . Los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld son: $a = 5.456 \text{ \AA}$, $b = 4.327 \text{ \AA}$ y $c = 3.412 \text{ \AA}$. Utilizando los parámetros de red y las posiciones atómicas, las longitudes de enlace en la figura tienen los siguientes valores $b_1 = 2.23$, $b_2 = 3.19$, $b_3 = 4.17$, $b_4 = 3.18$, $b_5 = 4.45$, $b_6 = 2.89$, $b_7 = 2.59$, $b_8 = 4.22$, $b_9 = 3.49$, $b_{10} = 3.09$ y $b_{11} = 2.18$. Las esferas grises representa iones de Pb y Te, las esferas blancas representan iones de O del tipo 1 y las esferas azules representan iones de O del tipo 2.	61
16	Variación del área superficial específica del PbTe en función del tiempo de molienda.	62
17	Micrografías obtenidas por MEB de los polvos obtenidos en las primeras etapas de molienda: a) 0.083 b) 0.25 y c) 0.50 h.	63
18	Micrografías obtenidas por MEB de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda: a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 h.	63
19	Mapeo elemental del compuesto PbTe obtenido al completar el ciclo de molienda de 4 h.	65
20	Micrografías obtenidas por MET de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda: a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 h.	66
21	Acercamiento de la micrografía obtenida por MET de los polvos de PbTe procesados durante 3 h de molienda.	68
22	Acercamiento de la micrografía obtenida por MET de los polvos de PbTe procesados durante un ciclo completo de molienda, 4 h.	68
23	Imágenes de METAR de los polvos obtenidos por molienda mecánica de alta energía después del sub enfriamiento súbito en salmuera. a) Zona de alta densidad de dislocaciones, b) Límites de grano de bajo ángulo, c) Crecimiento de una nueva fase a través de una interfase, d) EDS obtenido de la zona de la interfase, e) Superposición de las intercaras y f) Recristalización de una nueva fase a partir de las intercaras.	70
24	a) Imagen de METAR de los polvos obtenidos por molienda mecánica de alta energía después del sub enfriamiento súbito en salmuera y b) EDS	

	obtenido de la zona PbO/PbTe.	71
25	Fases que por evaporación se depositan sobre las partículas y evolucionan hasta convertirse en partículas cristalinas. Imágenes de METAR obtenidas después del sub enfriamiento súbito en salmuera y sus respectivos EDS.	73
26	Imágenes de METAR de los polvos obtenidos después de completar el ciclo de molienda de 4 h.	75
27	XPS de barrido amplio para el PbTe obtenido al completar el ciclo de molienda de 4 h.	76
28	XPS de alta resolución para el orbital Te $3d_{5/2}$ y el Te $3d_{3/2}$: a) Te elemental, b) Mezcla de PbO-Te y c) PbTe al completar el ciclo de molienda.	77
29	XPS de alta resolución para el Pb $4f_{7/2}$ y el Pb $4f_{5/2}$: a) PbO, b) Mezcla de PbO-Te y c) PbTe al completar el ciclo de molienda.	80
30	XPS de alta resolución para el O 1s: a) Te, b) PbO, c) Mezcla de PbO-Te y d) PbTe al completar el ciclo de molienda.	81
31	Gráfico de $\Delta G-T$, para las reacciones químicas en los estados sólido-sólido y gas-sólido presentes en el sistema PbO-Te durante la MS.	83
32	Representación esquemática del sistema Pb-Te-O. Los vértices representan los elementos puros. <i>i</i> representa la condición química inicial.	85
33	Condiciones de oxidación respecto a la composición de los precursores. En donde <i>ii a</i> representa la oxidación del Te y <i>ii b</i> representa la reoxidación del PbO.	86
34	Esquema ternario del sistema Pb-Te-O donde los óxidos están considerados por unidad de átomo tanto de Pb como de Te. La adición directa de átomos así como la adición de moles por unidad de óxido metálico permiten establecer el balance entre los óxidos complejos de Pb-Te. Note que los potenciales de iso-O ₂ que van de (a) hasta (f) están restringidos por la relación atómica Pb:Te del PbTe.	87
35	Equivalencia termodinámica del punto triple del subsistema PbO-PbTeO ₃ -PbTe. Note que la especie gaseosa Te ₂ O ₂ (g) se grafica como 1/2 [Te ₂ O ₂ (g)].	87
36	Evolución del PbTeO ₃ al PbTe como productos de reacción hipotéticos.	88
37	Reducción del calcóxido desde PbTeO ₃ hasta el PbTe al disminuir el potencial de oxígeno. Note que los óxidos están representados por unidad	

	de metal, y el PbO tiende a la fase no-estequiométrica PbO _{0.5} (fase amorfa).	89
38	Patrones de difracción de rayos-X para las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda: a) 0, b) 2, c) 4, d) 6, e) 8 y f) 10 h.	92
39	Patrón de difracción de rayos-X de la fase selenuro de plomo al completar el ciclo de molienda.	94
40	Patrón de difracción de rayos-X de la fase del óxido mixto.	94
41	Refinamiento del patrón de difracción de rayos-X de la fase PbSe al completar el ciclo de molienda.	96
42	a) Tamaño promedio de cristalita de la fase PbSe. b) Variación del parámetro de red en función del tiempo de molienda para la fase PbSe.	97
43	Imagen de la morfología del cristalito promedio de PbSe obtenido a partir del refinamiento Rietveld en función del tiempo de molienda: a) 2 h, b) 4 h, c) 6 h, d) 8 h y e) 10 h.	98
44	Imagen de la morfología del cristalito promedio de PbSe, obtenido al concluir el ciclo de molienda, a partir del refinamiento Rietveld.	99
45	Octaedro representativo de la estructura cristalina del PbSe. Los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld son: $a = b = c = 6.1324 \text{ \AA}$. Utilizando los parámetros de red y las posiciones atómicas, las longitudes de enlace en la figura tienen los siguientes valores $A_1 = 4.336 \text{ \AA}$ y $A_2 = 3.066 \text{ \AA}$. La esfera blanca representa iones de Pb y las esferas grises representan iones de Se.	99
46	Estructura cristalina del PbSe proyectada de forma paralela a la dirección: a) [00-1], b) [10-1] y c) [0-10]. Las esferas grises representan los iones de Pb, Pb ²⁺ .	100
47	Octaedro representativo de la estructura cristalina del PbSeO ₃ . Los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld son: $a = 6.87769 \text{ \AA}$, $b = 5.51025 \text{ \AA}$ y $c = 4.52586 \text{ \AA}$. Utilizando los parámetros de red y las posiciones atómicas las longitudes de enlace en la figura tienen los siguientes valores $b_1 = 2.88$, $b_2 = 3.31$, $b_3 = 4.26$, $b_4 = 3.26$, $b_5 = 4.53$, $b_6 = 2.93$, $b_7 = 2.68$, $b_8 = 4.17$, $b_9 = 3.52$, $b_{10} = 3.03$ y $b_{11} = 2.25$. Las esferas grises representa iones de Pb, las esferas blancas representan iones de O del tipo 1 y las esferas azules representan iones de O del tipo 2.	101
48	Variación del área superficial específica del PbSe en función del tiempo de molienda.	102

49	Micrografías obtenidas por MEB de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda: a) mezcla, b) 2, c) 4, d) 6, e) 8 y f) 10 h.	104
50	Acercamiento de la micrografía 48 e) en la cual se aprecia la formación de la zona de contacto del tipo PbO Se.	105
51	Mapeo elemental del compuesto PbSe obtenido al concluir el ciclo de molienda.	105
52	Micrografías de MET de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda: a) 2, b) 4, c) 6, d) 8 y e) 10 h.	106
53	Imágenes de METAR de los polvos obtenidos al completar el ciclo de molienda.	108
54	Imágenes de METAR de los polvos obtenidos por molienda mecánica de alta energía después de 8 h de procesamiento.	109
55	Imagen de METAR de una cristalita aislada de PbSe al concluir el ciclo de molienda.	110
56	XPS de barrido amplio para el PbSe obtenido al concluir el ciclo de molienda.	111
57	XPS de alta resolución para el Se $3d_{5/2}$ y el Se $3d_{3/2}$: a) Se elemental, b) Mezcla de PbO-Se y c) PbSe al concluir el ciclo de molienda.	112
58	XPS de alta resolución para los orbitales Pb $4f_{7/2}$ y el Pb $4f_{5/2}$: a) PbO, b) Mezcla de PbO-Se y c) PbSe al concluir el ciclo de molienda.	114
59	XPS de alta resolución para el O 1s: a) PbO, b) Mezcla de PbO-Se y c) PbSe al concluir el ciclo de molienda.	114
60	Gráfico de G-T, reacciones químicas en los estados sólido-sólido y gas-sólido presentes en el sistema PbO-Se durante la MS.	116
61	Representación del sistema Pb-Se-O en el triángulo de Gibbs donde las fases PbO-PbSeO ₃ -PbSe, son las fases detectadas por DRX en la experimentación. Note que el punto 2 representa el PbSeO ₃ balanceado estequiometricamente.	119
62	Representación esquemática de las fuerzas motrices mecano-térmica y físico-metalúrgica presentes en el ciclo de molienda. De i a iii por un lado y de I a III por el otro lado representan los posibles sub estados propios de ambas fuerzas motrices.	121
63	Diagrama esquemático del proceso de nucleación del PbTe en el sistema	

	PbO-Te.	125
64	Diagrama esquemático del proceso de nucleación del PbSe en el sistema PbO-Se.	126

Lista de tablas

Tabla	Descripción	Página
1	Composición química (% peso) de las muestras en polvo en el presente estudio.	42
2	Parámetros del proceso de molienda mecánica de alta energía para el PbTe y PbSe.	43
3	Fases detectadas por DRX de las muestras obtenidas a: 0.083, 0.25 y 0.50 h de molienda.	52
4	Fases detectadas por DRX de las muestras obtenidas a: 1, 2, y 3 h de molienda.	52
5	Distancia interplanar d en los anillos PDAS y su comparación con ICSD del compuesto PbTe.	67
6	Resultados de la energía de enlace (EE) de los orbitales de Pb y Te para los precursores PbO-Te, la mezcla y el compuesto intermetálico conforme a los análisis XPS de alta resolución.	77
7	Datos termoquímicos y termodinámicos de las reacciones que experimenta el sistema PbO-Te a temperatura ambiente 27 °C ^[39-43] .	83
8	Fases detectadas por DRX de las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda.	93
9	Distancia interplanar d en los anillos PDAS y su comparación con ICSD del compuesto PbSe.	107
10	Resultados de la energía de enlace (EE) de los orbitales de Pb y Se para los precursores PbO-Se, la mezcla y el compuesto intermetálico conforme a los análisis XPS de alta resolución.	112
11	Datos termoquímicos y termodinámicos de las reacciones que experimenta el sistema PbO-Se a temperatura ambiente 27 °C ^[39-45] .	118

En el presente trabajo se sintetizó el compuesto intermetálico nanoestructurado de telururo de plomo, PbTe. Éste se obtuvo en su forma cristalina cúbica (*halite*) conocida como Altaite y se sintetizó empleando la técnica de mecano-síntesis vía molienda mecánica de alta energía bajo condiciones de presión y temperatura alcanzadas en el vial.

La transformación mecano-química de los precursores (PbO-Te) en compuestos cristalinos de alta pureza, es el resultado de la interacción de diversas variables físicas tales como la deformación plástica o elasto-plástica así como la naturaleza de los precursores. De allí que durante la molienda de alta energía se promuevan altos índices de deformación plástica tal que el precursor dúctil (PbO) acumula energía a manera de volúmenes locales saturados de defectos estructurales mientras el precursor frágil (Te) se fractura repetidamente y genera una mayor relación de área/volumen; en consecuencia se espera obtener una mayor reactividad. Adicionalmente, se debe considerar el efecto físico-metalúrgico el cual induce un incremento en la temperatura global del sistema, alrededor de 150 °C.

A partir de la microscopía electrónica de transmisión, se determinó que la morfología de los cristalitos corresponde a nanopartículas cúbicas altamente cristalinas. Aunque los análisis Rietveld de los patrones de difracción de rayos-X mostraron un tamaño promedio de partícula comprendido entre los 25 nm, la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución reveló la presencia de cristalitos con dimensiones ≤ 5 nm.

Vía la molienda mecánica de alta energía sólo puede ocurrir la transformación química de precursores a productos cuando se satisfagan los balances químico/dinámicos o fisicoquímicos entre fases. En este sentido, es importante establecer que dicha transformación ocurre en tres etapas principales: (i) oxidación (calcógeno) y reoxidación (PbO) de los precursores, (ii) etapa intermedia en la que los precursores reaccionan entre sí, de tal manera que coexisten como un óxido mixto o como una mezcla de óxidos tanto en el estado sólido como en el estado gaseoso y (iii) reducción del oxígeno en la mezcla de óxidos resultantes por el efecto reductor del calcógeno evaporado. Así, la transformación al finalizar el ciclo de molienda concluye cuando se obtiene el calcogenuro homogéneo con una apariencia plenamente cúbica y presenta la más alta cristalinidad y pureza en la escala nanométrica.

Finalmente, para comprobar lo establecido en el sistema PbO-Te, se optó por realizar un estudio paralelo de un sistema equivalente, PbO-Se. Los resultados experimentales de este último sistema se utilizaron para comprobar los mecanismos de síntesis del sistema PbO-Te. Adicionalmente, se racionaliza por qué ambos procesos difieren en la cinética de transformación de precursores a productos de molienda no obstante a que hay congruencia en el ciclo químico de molienda mecánica de alta energía.

This study was designed to obtain a nanostructured intermetallic compound of lead telluride, PbTe. Such compound was obtained in a cubic structure (*halite*) known as Altaite. This compound was mechanosynthesized under pressure and temperature (vial conditions) developed during high-energy milling.

Mechano-chemical transformation from precursors (PbO-Te) to high-purity crystalline compounds is the result of several physical variables as: plastic deformation or elasto-plastic deformation and even the nature of the precursors. So, as the milling time increases high plastic deformation index is promoted in such a way that the ductile precursor (PbO) stores energy as local saturated volumes of defects, meanwhile the fragile precursor (Te) is fractured repeatedly. Hence a larger area/volume ratio is induced; therefore, a higher reactivity is expected. Additionally, physico-metallurgical contributions might be considered, these kinds of contributions increases the global temperature of the system up to 150 °C.

By transmission electron microscopy was found that the morphology of the powders obtained by high-energy milling was integrated mainly of cubic nanoparticles. Although the Rietveld analysis of X-ray diffraction patterns showed that the average particle size can be 25 nm, the technique of high-resolution transmission electron microscopy showed the presence of particles with dimensions ≤ 5 nm.

However, chemical transformations from precursors to products via high-energy milling will occur, solely, when between phases dynamic chemical balances are achieved. In this way, it is important to establish that such transformations take place in three major stages, namely: (i) oxidation (chalcogen) and re-oxidation (PbO) of precursors, (ii) middle stage where precursors prevails as mixtures of both solid or gaseous oxides, and (iii) reduction of the oxide mixture by the chalcogen vapors. Subsequently, the transformation is completed when a homogeneous chalcogenide is obtained with high both crystallinity and purity.

Finally, in order to corroborate the findings related to the PbO-Te system, it was decided to conduct a parallel study on an equivalent system, PbO-Se. Experimental results of the last system were used to corroborate the mechanosynthesis mechanisms of the PbO-Te system. Additionally,

it is rationalized why both processes have different transformation kinetics from precursors to as-milled products. Nonetheless, there is a congruency into the chemical cycle of high-energy milling; the whole transformation kinetic difference prevails.

Capítulo Uno

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la *Nanotecnología* se ha convertido en uno de los campos más importantes de la investigación científica y tecnológica ^[1]. La nanotecnología, resulta bastante promisoría ya que en un futuro cercano se espera nos proporcione más avances que extrapolarán y redefinirán los límites de la tecnología en un campo amplio de aplicaciones ^[1-3]. Las posibles aplicaciones de los materiales nanoestructurados son una de las razones del creciente interés en el tema. Dentro de los materiales nanoestructurados se encuentran los calcogenuros tales como los compuestos del grupo dieciséis de fórmula general $A^{IV}B^{VI}$ (A = Pb, Sn; B = Te, Se, S). Entre las aplicaciones más sobresalientes que tienen estos materiales están: la detección de contaminantes gaseosos, detección de longitudes de onda en el campo IR, dispositivos ópticos y aplicaciones termoeléctricas, por mencionar solo algunas ^[1-5]. Si aunado a las propiedades únicas que presentan los nanomateriales se considera que éstos pueden ser amigables con el medio ambiente, su desarrollo no presentará limitantes.

Gracias a los calcogenuros base plomo, las aplicaciones antes descritas han sido posibles. Este tipo de materiales han sido ampliamente investigados debido a sus propiedades semiconductoras, las cuales les confieren aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y la tecnología como se mencionó previamente. Los calcogenuros metálicos se han empleado para la conversión de energía calorífica en eléctrica, ya que los rendimientos que alcanzan son bastante aceptables ^[5].

Uno de los grandes retos de la nanotecnología, para tener un impacto más pronunciado en el área de los semiconductores, es desarrollar métodos de fabricación más eficientes que aseguren productos con un alto índice de pureza y cristalinidad. Hasta la fecha, los métodos reportados con mayor o menor éxito han sido: (i) la síntesis por descomposición térmica ^[6], (ii) sublimación selectiva de vapor ^[7], (iii) tratamiento de precursores organometálicos ^[8] y (iv) por la vía mecanoquímica ^[9]. Entre éstas, la mecanoquímica (MS) por molienda mecánica de alta energía (MMAE) resulta ser una de las técnicas más aptas para resolver el reto ^[4]. La MS ha ganado interés en el campo de la ciencia de los materiales, entre las aplicaciones actuales se encuentran la formación de soluciones sólidas sobre-saturadas, aleaciones amorfas, materiales compuestos nanoestructurados, aleaciones cuasi-cristalinas, compuestos intermetálicos, fases cristalinas y materiales termoeléctricos, entre muchos otros ^[9-11].

Por la vía de la mecanoquímica los calcogenuros metálicos se han obtenido a partir de elementos puros $A^{IV} + B^{VI}$ ($A = \text{Pb, Sn}$; $B = \text{Te, Se, S}$). Sin embargo, resulta evidente que dada la avidez de los reactivos por el oxígeno, la molienda de los precursores debería realizarse bajo una atmósfera inerte o vacío, o incluso como una combinación de ambas ^[11-14].

A pesar de la popularidad de la MS, algunos de los fenómenos físico-metalúrgicos y mecanoquímicos que intervienen durante los procesos todavía no se han esclarecido y muchas preguntas aún permanecen sin respuestas ^[4-5, 11-19]. Esto se debe, en gran parte al hecho de que la MS ha crecido a un lado de su campo de referencia natural, el cual es obviamente la mecanoquímica (MQ), una parte de la química que tradicionalmente estudia las transformaciones causadas por tratamientos termo-mecánicos. Esas ideas permitieron establecer un concepto de una acción de ‘amasado’ (mezclado mecánico), el cual refinaría la estructura interna de los polvos mientras de forma paralela disminuiría el tamaño de partícula ^[16-19]. Indudablemente, y a pesar de la pluralidad de problemas relacionados y de los fines comunes, a la fecha vía la MS se ha conseguido desarrollar un procedimiento experimental propio y con ello sus metodologías de diagnóstico. Las transformaciones de fase durante la MS son comúnmente reveladas por una secuencia temporal de

patrones de difracción de rayos-X (DRX) ^[16-19]. Asimismo, salvo pocos casos evidentes, las transformaciones de fase durante la MS han sido evaluadas con parámetros ambiguos: la relación de carga de bolas a masa en polvo, este ha sido uno de los parámetro más citados para modificar las condiciones físicas de la MS ^[16-19].

Desde el punto de vista termoquímico, termodinámico y estructural, el presente trabajo pretende esclarecer y contribuir a la comprensión de la mecano-síntesis y formación de los compuestos PbTe y PbSe bajo condiciones cercanas a la atmosférica, es decir bajo la influencia del potencial de oxígeno.

Con las condiciones de operación antes propuestas durante el proceso de MS por medio de la MMAE, se obtuvieron nanopartículas de PbTe y PbSe. La factibilidad de emplear condiciones atmosféricas para la obtención de materiales nanocristalinos de alta pureza y cristalinidad, es la principal motivante en la fabricación de estos compuestos; aunado a que dichos parámetros de operación permiten optimizar el proceso y, paralelamente, abaten los costos de producción.

REFERENCIAS

- [1] A. I. Gusev y A. A. Rempel, *Nanocrystalline Materials*, Cambridge International Science Publishing 2004, Stevenage, Inglaterra.
- [2] Y. Mastai, *Materials Science Advanced Topics*, InTech DTP 2013, Rijeka, Croacia.
- [3] K. Lu, *Nanoparticulate Materials: Synthesis, Characterization and Processing*, Wiley & Sons, Inc. Publication 2013, Canada.
- [4] C. C. Koch, *Processing of Metals and Alloys, Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol.15, ed por R. W. Cahn, VCH 1991, Weinheim, Alemania.
- [5] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, CRC Taylor & Francis Group 2006, Estados Unidos de Norteamérica.
- [6] S. Kertoatmodjo y N. F. Guastavino, *Thin Solid Films* 324 (1) (1998) 25–29.
- [7] A. M. Samoylov, S. V. Belenko, M. K. Sharov, et al., *Journal of Crystal Growth* 351 (1) (2012) 149–154.
- [8] M. Vatanparast, M. Ranjbar, M. Ramezani, et al., *Superlattices and Microstructures* 65 (2014) 365–374.
- [9] J. Schilz, M. Riffel, K. Pixius y H. –J. Meyer, *Powder Technology* 105 (1999) 149–154.
- [10] D. L. Zhang, *Progress in Materials Science* 49 (2004) 537–560.
- [11] N. Bouad, M.–C. Record, et al., *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 221–226.
- [12] O. Tae Sung, C. Jae Shik y H. Dow–Bin, *Scripta Metallurgica et Materialia* 32 (4) (1995) 595–600.
- [13] Y. Gelbstein, Z. Dashevsky y M. P. Dariel, *Physica E* 363 (2005) 196–205.
- [14] G. Cocco, F. Delogu y L. Schiffini, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8 (3–4) (2000) 167–180.
- [15] N. Bouad, R.M. Marin–Ayrál y J.C. Tédénac, *Journal of Alloys and Compounds* 297 (2000) 312–318.
- [16] L. Lu y M. O. Lai, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic Publishers 1998, Boston.
- [17] M. Sopicka–Lizer, *High–Energy Ball Milling Technology: Mechanochemical Processing of Nanopowders*, CRC 2010, Gran Bretaña.
- [18] P. Baláfi, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer 2008, Berlin.
- [19] P. R. Soni, *Mechanical Alloying Fundamentals and Applications*, Cambridge International Science Publishing 2001, Stevenage, Inglaterra.

Capítulo Dos

ANTECEDENTES

Algunos compuestos o aleaciones son muy difíciles o prácticamente imposibles de preparar por el proceso convencional (fusión y solidificación) debido a que la temperatura de fusión de uno de los componentes puede ser mayor que la temperatura de evaporación del otro. En este caso, se presentan dificultades bastante serias para alcanzar la homogeneidad química y cristalina del sólido formado. Otro problema bastante común es la contaminación del sólido, este tipo de problema indica que la muestra no está lo suficientemente mezclada, por consiguiente se vuelve a refundir las veces que sean necesarias hasta asegurar un alto grado de homogeneidad.

2.1 Defectos generados en la fusión (reacción en el estado líquido)

La solidificación es un proceso de gran importancia simplemente porque es una alternativa con mayor aplicación práctica (fundición), además de que es un método muy económico para obtener aleaciones ^[1].

El efecto de la solidificación es más evidente cuando la fusión es el proceso de acabado, ya que las propiedades resultantes dependerán de la estructura de la pieza ^[1-2]. Este efecto también se aprecia en el producto final, incluso antes del maquinado, ya que la estructura dendrítica y los defectos asociados son difíciles de eliminar una vez que se han generado ^[3]. Los defectos de la solidificación tienden a persistir incluso durante las subsecuentes operaciones.

La microestructura de la aleación dependerá de ^[2-4]:

- i. Geometría del lingote (relación: área superficial/volumen).
- ii. Velocidad de enfriamiento y solidificación.
- iii. Evolución del calor latente de fusión durante la solidificación.
- iv. Gradiente de temperatura (ΔT) entre la pared del molde y el metal líquido.
- v. Razón de nucleación y crecimiento cristalino.

En las condiciones prácticas, todas las fundiciones contienen huecos (rechupes) o porosidades, inclusiones, y otro tipo de imperfecciones que contribuyen a la variación de la calidad de éstas ^[4]. Las imperfecciones empiezan a cobrar importancia como verdaderos defectos cuando alteran la vida útil de las piezas. Por ello, hay que tener en cuenta que dichos defectos pueden traer como consecuencia, el rechazo y sustitución de las piezas. Este tipo de decisión no sólo depende de la naturaleza del defecto en sí, sino también de la aplicación de la pieza.

2.2 Intermetálicos obtenidos por fusión

Es un método tradicional de síntesis, frecuentemente utilizado en compuestos intermetálicos; consiste en fundir componentes metálicos (puros) juntos y posteriormente enfriar la mezcla fundida con la finalidad de cristalizar el compuesto intermetálico ^[5].

En la mayoría de los laboratorios de investigación así como en algunas industrias, los materiales intermetálicos son preparados de forma económica y conveniente en hornos de arco eléctrico con atmósfera controlada de argón ^[4-5]. Esto implica verter la materia prima en un crisol de cobre, el cual se enfría con agua, y ahí se funden los constituyentes en una atmósfera de argón o helio. En los lingotes, es común detectar contaminación por cobre ^[5]. Esta observación indica que hay partes de la muestra que no están completamente mezcladas, por consiguiente la muestra se vuelve a refundir las veces que sean necesarias hasta asegurar su homogeneidad. Sin embargo, muchos de los intermetálicos frágiles tienden a sufrir fracturas incluso llegan a explotar cuando se recalientan con el arco ^[5]. Esto dificulta estimar las pérdidas por evaporación o confiar en las propiedades de las piezas.

2.3 Intermetálicos obtenidos por el método de polvos

Si el compuesto intermetálico es frágil generalmente no hay problema en convertirlo en polvo. Esto aparentemente releva los esfuerzos de la muestra, ya que así se evitarán las micro explosiones durante el proceso de refusión. Sin embargo, el arco de argón (plasma inducido) es completamente capaz de incendiar los polvos, por ello se deben tomar las precauciones necesarias por la ionización ^[5]. Los polvos deben ser convertidos a pelets o deben refundirse en un crisol de cobre diseñado especialmente, en el cual la muestra en polvo es enfriada lentamente dentro del arco por medio de un pistón de cobre movable.

La principal desventaja que tiene este método es que requiere demasiado tiempo de procesamiento. Además de que permanece latente la posibilidad de contaminar las muestras o perder parte de éstas durante el pulverizado y el proceso de peletización ^[5].

2.4 Síntesis en el estado sólido

Un método simple y ampliamente usado para realizar reacciones en el estado sólido consiste en: mezclar de manera conjunta los polvos precursores, compactarlos en forma de pelets y, en una atmósfera controlada, calentar en un horno durante periodos prolongados. En la mayoría de los casos, cuando los polvos están bien mezclados y compactados; este tratamiento es suficiente para que reaccionen de forma íntegra ^[5]. En otros casos será necesario el uso de tratamientos más

complejos (por ejemplo pulverizar los pelets para que parcialmente reaccionen y volverlos a mezclar, compactar y calentar otra vez).

2.4.1 Mecanosíntesis

Diferentes métodos (procesos de no-equilibrio) existen entre las técnicas más empleadas para sintetizar y desarrollar nuevas aleaciones con mejora en sus propiedades. Estas técnicas entre otras incluyen el proceso de solidificación rápida, proceso por fusión/calentamiento, por láser, proceso inducido por plasma, mezclado iónico y la mecano-síntesis ^[6-9].

Recientemente, las rutas de procesamiento en el estado sólido como la MMAE han ganado interés como técnicas de procesamiento de no-equilibrio, debido a su versatilidad y viabilidad para producir materiales meta-estables, aleaciones amorfas, materiales cuasi-cristalinos y nanocristalinos, compuestos intermetálicos y cerámicos, como se muestra en la figura 1. La molienda mecánica (MM) puede dividirse principalmente en dos rutas, dependiendo de la materia prima. En la MM de polvos con composición química diferente (mezclas de polvos elementales) donde ocurren reacciones de difusión en el estado sólido y transferencia difusiva del material, se le conoce como aleado mecánico (AM); mientras que en la MM de polvos con composición química única donde no se requiere transferencia de material, se le denomina molienda mecánica (MM) ^[9].

Por otro lado, la síntesis mecano-química (mecanosíntesis) incluye el AM junto con la molienda reactiva (MR) la cuál proviene de la activación mecánica de los precursores ^[10-11]. La MS es un proceso metalúrgico en el que los polvos en el estado sólido están sujetos a impactos de alta energía, los cuales promueven esfuerzos de corte por el medio de molienda dentro de los contenedores. Como las mezclas de los polvos quedan atrapadas entre el medio de molienda y los contenedores o entre bola y bola con cada impacto, el suelde en frío y la fractura de las partículas puede ocurrir repetidamente durante el proceso de MM. El grado de fractura y suelde en frío durante el proceso depende principalmente de la naturaleza de las mezclas en polvo (estructura, ductilidad, resistencia a la fractura y dureza, etc.). De acuerdo al comportamiento de los materiales, el proceso de MM puede ser clasificado en los siguientes 3 sistemas: (i) dúctil-dúctil, (ii) dúctil-frágil y (iii) frágil-frágil ^[6-11].

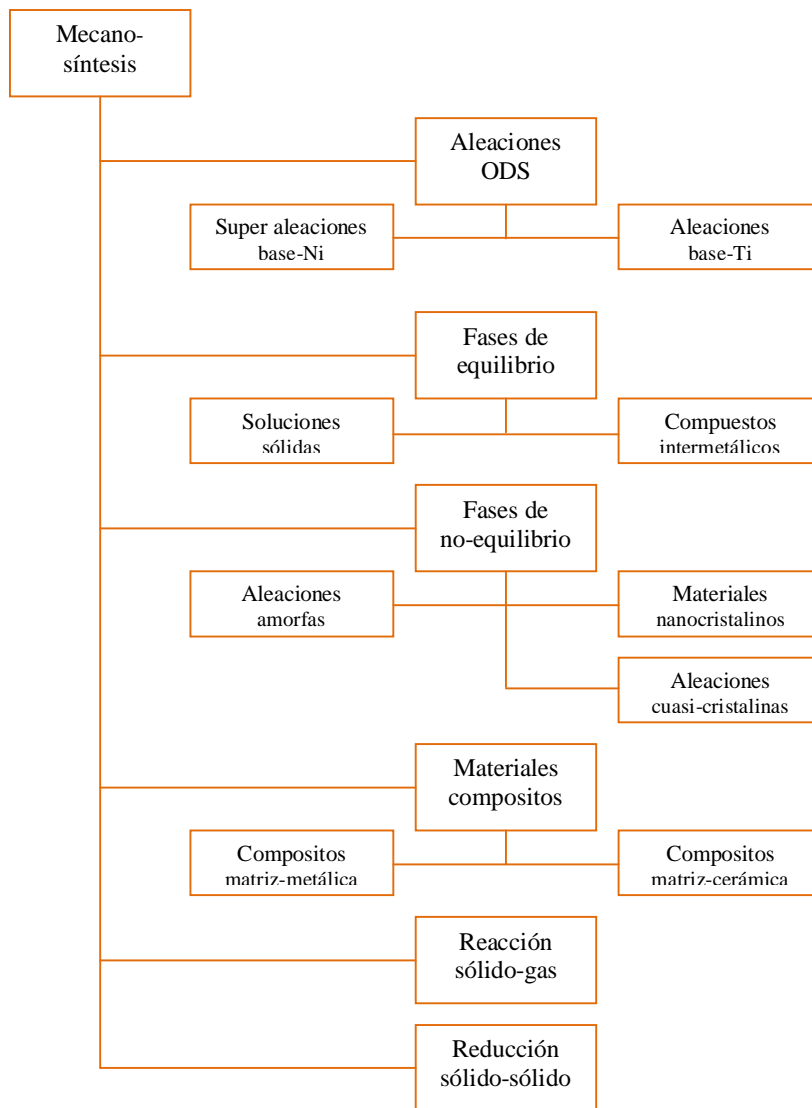


Figura 1. La mecano-síntesis es un proceso pionero en la fabricación de una amplia variedad de aleaciones y compuestos obtenidos en condiciones cercanas a la atmosférica. La fabricación de aleaciones amorfas estables a elevadas temperaturas, de materiales nanocristalinos y nanocompositos obtenidos a temperatura ambiente son algunas de las ventajas de este proceso ^[7-10].

2.4.1.1 Sistema dúctil-dúctil

La mayoría de sistemas que se han trabajado en la MS caen dentro de esta categoría. De acuerdo a Benjamin y colaboradores ^[9], el aleado mecánico de estos sistemas puede dividirse en 5 diferentes etapas:

Etapa 1. Las partículas dúctiles son deformadas plásticamente durante las colisiones entre el medio de molienda y los polvos, lo cual trae como consecuencia la aparición temprana de una morfología de hojuelas.

Etapa 2. El incremento en el área superficial (A_s) de las partículas resulta en un excesivo suelde en frío de los polvos involucrados. Por lo tanto, se obtiene una estructura tipo 'sándwich' y el tamaño de partícula, por lo regular, aumenta por aglomeración en esta etapa.

Etapa 3. La fractura de las partículas llega a ser dominante en esta etapa debido al incremento en la dureza de las partículas como resultado del endurecimiento por deformación. En esta etapa las partículas adoptan una morfología equiaxial.

Etapa 4. Las partículas adoptan morfología de una microestructura laminada con orientación aleatoria.

Etapa 5. Estado estacionario, en dicha etapa los procesos de suelde en frío y fractura alcanzan un balance dinámico. La dureza y el tamaño de las partículas alcanzan su límite y difícilmente pueden cambiar a mayores tiempos de molienda.

Durante la MS, conforme aumenta el tiempo de molienda (t_m) la inter-distancia entre las capas laminares disminuye continuamente, y la microestructura de las laminillas se vuelve irresoluble en el microscopio óptico. El aleado sucede a consecuencia de la difusión de un elemento dentro del otro con la apariencia de capas muy finas de los elementos constituyentes (nucleación de una nueva fase), los cuáles tienen una distancia muy corta. La rapidez con que se lleva a cabo el proceso, depende tanto de la disminución entre las inter-distancias de las capas constituyentes y los 'atajos' en los caminos de difusión propiciados por la alta densidad de defectos cristalinos creados durante la molienda ^[9].

2.4.1.2 Sistema dúctil-frágil

Las partículas dúctiles son deformadas, adelgazadas y soldadas en frío entre sí de tal modo que forman una estructura de capas durante la molienda, mientras que las partículas frágiles son fragmentadas y embebidas en las capas de las partículas dúctiles. Conforme incrementa el tiempo de molienda, las capas disminuyen su espesor a tal grado que resulta irresoluble al microscopio óptico, paralelamente las partículas frágiles son distribuidas uniformemente en la matriz de las partículas dúctiles. En la medida en la que van distribuyéndose las partículas frágiles en la matriz dúctil, la síntesis de la aleación se consigue por reacciones en el estado sólido. La aleación de las

mezclas no solo depende de que tanto se fragmentan las partículas frágiles sino también de la solubilidad que tenga el constituyente dúctil ^[9].

2.4.1.3 Sistema frágil-frágil

Se cree que en la primer etapa de la MS, el proceso de aleado no ocurre en el sistema frágil-frágil porque la molienda de estas mezclas de polvos podría resultar únicamente en la fragmentación de los constituyentes. Por lo tanto, no se obtendrían compositos laminados con inter-espaciamientos muy finos como el que se obtendría en los sistemas dúctil-dúctil. Aunque el mecanismo para este tipo de sistema aún no es claro, se cree que el aleado de estos sistemas se lleva a cabo por el proceso de difusión en micro o nano escala. La difusión, como es de esperarse, se ve favorecida debido al aumento de temperatura que se alcanza por las colisiones de alto impacto ^[9].

2.4.2 Mecanismo de la mecanosíntesis

La MS comúnmente se realiza a temperaturas cercanas a la ambiente, aunque el proceso de molienda *per se* puede incrementar la temperatura del sistema ^[10]. El proceso de aleado en la MS difiere del que ocurre en las reacciones en el estado líquido, las cuáles son activadas térmicamente por difusión, energía de activación e influencia de defectos estructurales.

2.4.2.1 Difusión en la mecanosíntesis

La difusión es un proceso muy importante en el transporte y transformación de material. El proceso de difusión en la MS es diferente al proceso de difusión que ocurre en los procesos estacionarios y no estacionarios. Primero, debido a la fractura continua y suelde en frío que se presenta durante la molienda, el balance en las intercaras o el gradiente de composición química puede cambiar constantemente. Las intercaras con altos gradientes de concentración son creadas repetitivamente durante el proceso de molienda. Por lo tanto, la fuente de difusión en la MS puede ser tratada como infinita y la difusividad de este tipo de difusión siempre se mantiene localmente a un nivel elevado. Segundo, durante el proceso de molienda es probable que en los compositos laminados se forme una estructura de capas. El inter-espacio de esas laminillas puede ser tan pequeño, al grado que resulta irresoluble en el microscopio metalúrgico. De allí, que se tengan distancias de difusión muy pequeñas. Esto trae como consecuencia un proceso de difusión

a escala nanométrica acelerado durante la molienda. Tercero, la deformación plástica continua de las partículas durante el proceso de molienda tiene como consecuencia la creación de un gran número de defectos estructurales. Éstos actúan como auxiliares en el proceso de difusión y proporcionan los ‘atajos’ en el camino de la difusión, disminuyen la energía para lograr la transformación. Cuarto, durante el proceso de MS las mezclas están sometidas a colisiones de alto impacto. La difusión que se lleva a cabo en las partículas bajo tensión es muy diferente a la que ocurre en una partícula normal. Finalmente, en la última etapa de la molienda el tamaño de partícula de los constituyentes se reduce a escala nanométrica, que va desde un par de nanómetros hasta unas cuantas decenas de éstos, debido a la repetitiva fractura y sude de las partículas. Se sabe que a una presión P y a una temperatura T dadas, la difusividad en los límites de grano, D_g , y a lo largo de las superficies libres, D_s , en relación con la difusividad a través de una red libre de defectos, D_d , cumple con ^[6]:

$$D_s > D_g > D_d \quad (1)$$

En los materiales nanoestructurados, los límites de grano pueden ocupar hasta un 30 % en fracción del volumen de una partícula ^[6]. Esa gran cantidad de límites de grano no tiene punto de comparación con los materiales convencionales los cuáles tienen límites de grano en el orden de decenas de micras. El índice de límites de grano puede mejorar en gran medida el proceso difusivo en el material. Además, los diferentes tipos de superficies libres, recién creadas, tales como las microgrietas se pueden encontrar en las aleaciones aleadas mecánicamente. Ese tipo de superficies también facilitan el proceso de difusión ^[6-11]. Durante el proceso de MS, la difusión a través de límites de grano y superficies es considerada como el modo de difusión prevaleciente, mientras que la difusión volumétrica a través de la red comienza a ser significativa solo a temperaturas altas ^[11].

2.4.2.2 Energía de activación en la mecano-síntesis

Para que un átomo se mueva de su posición original a otra posición a su alrededor, los átomos de la matriz deben ser obligados a separarse a posiciones de mayor estado de energía ^[6].

Como se muestra en la figura 2, para que se dé la difusión de un átomo, éste debe pasar una barrera de energía que impide que se mueva. Esta diferencia de energía, se conoce como energía de activación (barrera de Arrhenius). La energía de activación, Q , para la difusión es una

combinación de las energías de activación para formar y desplazar a una vacancia, (Q_f) y (Q_m) respectivamente. Esta energía de activación puede expresarse de la siguiente manera ^[6, 12-14]:

$$Q = Q_f + Q_m \quad (2)$$

Durante el proceso de molienda, una parte de la energía mecánica a la entrada del sistema se disipa como calor y sonido. Sin embargo, otra parte de esa energía a la entrada del sistema será almacenada en los polvos a través de la creación de defectos estructurales ^[13].

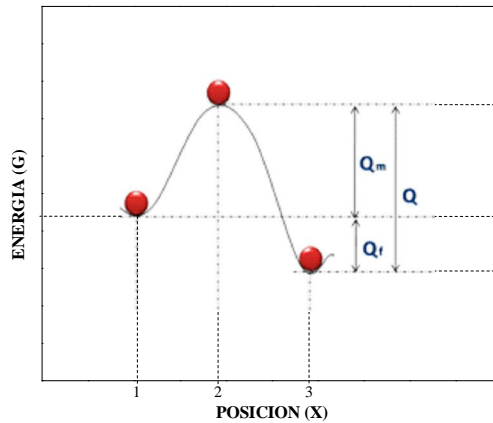


Figura 2. Vista esquemática de la energía de activación ^[6].

Cuando las dislocaciones se mueven a lo largo de los planos de deslizamiento, la energía mecánica se convertirá en energía cinética que inducirá el movimiento de los átomos, la cual puede excitarlos ^[12]. En este sentido, todos los átomos reciben movilidad y energía adicional. Por lo tanto, la energía total de activación, Q , requerida para la difusión disminuye, ya que parte de la energía de activación se suministra a través de la activación mecánica ^[14].

2.4.3 Factores que afectan la mecanosíntesis

La MS es un proceso en apariencia simple pero en realidad es muy complicado. Esto significa que el dispositivo y las operaciones de molienda son relativamente sencillos pero el proceso *per se* en términos de su mecanismo es muy complicado. La complejidad de la MS radica en que ésta es muy sensible a las condiciones de molienda y, por ende, las características del producto final dependen fuertemente de los parámetros de molienda. Dichos parámetros tienen ‘roles’ críticos en la fabricación de materiales homogéneos. Se sabe que las propiedades de los polvos obtenidos durante la molienda, tales como la distribución del tamaño de partícula, grado de desorden,

amorfización, y la estequiometría final, dependen de las condiciones de molienda así como de su control y monitoreo. Estos factores se pueden enumerar de la siguiente manera ^[6, 10]:

- i. Tipo de molino (baja o alta energía).
- ii. Medio de molienda (cerámico, acero endurecido, carburo de tungsteno, etc.).
- iii. Tipo del medio de molienda (bolas o barras).
- iv. Atmósfera de molienda (gas inerte, nitrógeno, vacío, aire, etc.).
- v. Ambiente de la molienda (seco o húmedo).
- vi. Relación peso del medio de molienda y peso de la muestra (RBM).
- vii. Temperatura de molienda.
- viii. Tiempo de molienda.
- ix. Naturaleza química y mecánica de los precursores ^[15].

Conforme a lo reportado en la literatura el: modo de molienda, tiempo de molienda, relación peso de la muestra a peso de las bolas, agente de control del proceso y la atmósfera de molienda son los parámetros que tendrán más influencia en el proceso de la MS ^[6, 11].

2.4.3.1 Modo de molienda

Este se debe a un efecto combinado del tipo de molino, velocidad de la molienda (rpm) y la RBM, y otras variables. Por ejemplo, un molino tipo SPEX trabaja en modo de alta energía mientras que un molino uni-ball opera en modo de baja energía. Por lo tanto, al utilizar un molino de alta energía la MS tomará lugar en un tiempo mucho más corto que al utilizar un molino de baja energía. Por ello, el modo de molienda no solo afectará el tiempo requerido para la síntesis, sino también el producto final ^[11].

El modo de molienda también influye ampliamente en la temperatura que se alcance durante la síntesis, esto se debe principalmente a las colisiones y a las fuerzas de fricción entre el medio de molienda y los polvos, teniendo como consecuencia la síntesis de diferentes productos. Se puede suponer que parte de la energía mecánica se convertirá en calor, de ahí que se tenga un incremento en la temperatura del sistema que se esté utilizando (polvos y atmósfera dentro del vial). La temperatura en la molienda depende principalmente del modo de molienda (o de la energía cinética de las bolas) y de las propiedades de los polvos. La temperatura de los polvos

puede afectar la conducta elasto-plástica de los polvos, la difusividad y la concentración de defectos cristalinos en los polvos, y, en consecuencia, la transformación de fases durante la molienda. Debido a que la molienda es un proceso dinámico, en un contenedor (vial) sellado resulta complicado obtener una medición directa de la temperatura de los polvos al momento de la colisión. Algunos trabajos han reportado valores aproximados al ^[16-20]:

- i. Deducir la temperatura a partir de los cambios microestructurales.
- ii. Modelo teórico para estimar la temperatura.
- iii. Medición indirecta.

Por ejemplo, en el proceso de MS se utilizan agentes de control del proceso (ACP) que por lo regular son sustancias con bajo punto de ebullición. Al analizar las muestras por análisis térmico diferencial, se puede concluir que si el ACP aún está presente en las muestras en polvo el aumento en la temperatura durante la molienda será menor al punto de ebullición de ACP, usualmente es alrededor de 150 °C ^[6]. En el caso de las fases amorfas, se puede inferir que la temperatura está por encima de la temperatura de recristalización de la fase amorfa ^[20]. En las mediciones indirectas, Miller y sus colaboradores al utilizar radiometría con una resolución de μs , encontraron que la temperatura que se alcanza durante el impacto de diferentes materiales es del orden de 127 °C ^[20].

2.4.3.2 Tiempo de molienda

El tiempo, t_m , es otro parámetro importante que gobierna la formación de los productos obtenidos tras la molienda, ya que el proceso de MS es cinéticamente dependiente. Una solución sólida se forma en la etapa inicial de la molienda, seguida por un amorfo o un intermetálico dependiendo de otros parámetros de la molienda.

De acuerdo a Koch ^[8], el refinamiento del tamaño de partícula en la MS se debe a la acumulación de esfuerzos en la red y al proceso continuo de fractura en las partículas. Durante las primeras etapas de la molienda, es muy poco el cambio en el tamaño de partícula ya que el proceso dominante en estas etapas es el sude en frío. Con el incremento del t_m , comienza a prevalecer la fractura y, por ende, el refinamiento. Después de un t_m lo suficientemente prolongado, se obtiene un tamaño de partícula mínimo sin que se aprecie posteriormente una subsecuente disminución

del tamaño de las partículas. La presencia de un tamaño de partícula mínimo se puede relacionar con la estructura de los polvos y con el espaciamiento mínimo de las dislocaciones.

2.4.3.3 Atmósfera de molienda

La MS se realiza en atmósferas de: Ar, N₂, NH₃, He₂, H₂, etc. y/o en condiciones líquidas como alcohol, benceno, etc. ^[21-25]. El proceso repetitivo de fractura durante la MS tiene como consecuencia la formación a escala atómica de un gran número de superficies recién creadas, las cuáles reaccionan fácilmente con el oxígeno, nitrógeno e hidrógeno del aire. Por ello, la MS usualmente se realiza en alto vacío o en Ar anhidro. La presencia de contaminantes no solo conlleva a la formación de fases inesperadas sino también modifica la secuencia de aleado de los sistemas durante la MS ^[10].

El objetivo principal de las atmósferas controladas es prevenir la contaminación y, sobretodo, oxidación de los polvos ^[10-11]. Por lo tanto, los polvos se muelen en contenedores sellados en atmósferas de argón o helio. El argón de alta pureza es la atmósfera más utilizada para prevenir la oxidación y/o contaminación de los polvos. También se ha observado que al disminuir el contenido de nitrógeno en la atmósfera se disminuye la contaminación de los polvos ^[6, 26-27]. Comúnmente la carga y descarga de los polvos dentro del vial se realiza en ‘caja de guantes’ bajo una atmósfera controlada, las cajas de guantes comúnmente son evacuadas y, posteriormente, son cargadas con algún gas inerte. Como el tipo de atmósfera afecta la naturaleza del producto final, es por ello que se debe evitar la presencia de aire en el vial, ya que propicia la formación de óxidos y en algunos casos de nitruros en los polvos ^[26-27].

2.4.3.4 Relación peso de la muestra a peso de las bolas

El producto final obtenido del proceso de MS depende fuertemente de la relación en peso bolas a muestra. La RBM afecta el proceso de MS ya que varía la velocidad y frecuencia de impacto de las bolas con los polvos durante la molienda. Cuanto mayor sea la RBM, más rápido será el proceso de aleación. La RBM está en el intervalo 10:1 – 20:1 para el molino planetario, mientras para el molino tipo SPEX la relación es 10:1 o menor. Por lo regular, en molinos de baja energía se utilizan RBM grandes. Incluso, en casos extremos son RBM del orden de 100:1 o 500:1 ^[10, 26-27]. Se ha encontrado que el tiempo requerido para completar la amorfización de una muestra disminuye

al aumentar la RBM. Sin embargo, una excesiva RBM conlleva a transformar la fase amorfa en cristalina. Esto se debe al resultado del incremento elevado en la temperatura al utilizar una RBM grande durante el proceso de MS, la cual excede la temperatura de cristalización de la fase amorfa. Aunque RBM elevadas pueden acelerar el proceso de MS, esto trae como consecuencia una gran cantidad de contaminación del medio de molienda y se traduce en un rendimiento de producción bajo. Por lo tanto, la RBM se debe elegir apropiadamente de tal modo que se obtenga un balance adecuado entre una velocidad de aleado alta y una baja contaminación en el producto final ^[10, 26-27].

2.4.3.5 Agente de control del proceso

Las partículas dúctiles están sujetas a fuerzas de corte e impactos continuos efectivos durante la MS, que resulta en una deformación plástica local severa y por ende, en fractura. De allí que se promueva la soldadura en frío de las partículas deformadas. El suelde en frío le permite a los polvos estar en contacto íntimo y por lo tanto facilita el proceso de interdifusión durante la molienda. Por otro lado, un suelde en frío excesivo puede causar que los polvos se adhieran firmemente a las paredes del vial y al medio de molienda, de ahí que disminuya en gran medida la eficiencia del proceso. En general, el suelde excesivo es el principal problema en los polvos dúctiles. La cantidad de suelde en frío depende principalmente de la ductilidad de los polvos. Por lo regular, se emplean dos métodos para disminuir el suelde en frío en la MS. El primer método es separar microscópicamente los polvos deformados por medio de una capa delgada de un material orgánico conocido como agente de control del proceso (ACP) ^[10, 26-27]. El segundo método se consigue al ajustar el modo de molienda y fortalecer las condiciones del proceso de fractura durante la molienda. De los dos métodos, el ACP es el más eficiente y el que se utiliza con mayor frecuencia.

El ACP se adsorbe en la superficie de las partículas y ayuda a inhibir las fuerzas de Van der Waals así como el suelde en frío excesivo por medio de la disminución de la tensión superficial del polvo metálico ^[27]. La eficiencia de cualquier ACP depende de su reactividad con el polvo metálico. Un gran número de sólidos orgánicos, sales y líquidos se pueden utilizar como ACP en la MS. Entre éstos se encuentran el ácido estearico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$) que es uno de los más efectivos y que se utilizan con mayor frecuencia. De 1 a 3 % en peso de ACP se utiliza en la MS, aunque la cantidad también depende de la naturaleza de los polvos. Para sistemas dúctiles, se requiere mayor cantidad de ACP, y en sistemas frágiles es lo contrario. El ACP debe ser lo suficientemente estable para no

reaccionar con el sistema durante la molienda. Además, el ACP se debe remover fácilmente al calentar los polvos después de la molienda.

Al inicio del proceso de molienda, la distribución del ACP no es homogénea de donde se obtiene una distribución heterogénea en la distribución del tamaño de partículas. Niu y colaboradores demostraron que al utilizar el ACP adecuado ^[6], se tiene una mayor homogeneidad de las partículas.

2.5 Intermetálicos obtenidos por mecano-síntesis

La formación de los compuestos intermetálicos se puede observar como el resultado de la difusión a través de una intercara entre dos sólidos. La formación transitoria de una fase líquida puede ayudar a los procesos de síntesis y densificación. La velocidad de la reacción se ve impulsada por completo debido a la volatilidad insignificante de los componentes. Un factor importante que influye en la viabilidad de las reacciones entre las mezclas de polvos está representado por el calor de formación de la aleación deseada: la reacción se llevará a cabo más fácil entre más exotérmica sea, como se muestra a continuación ^[12-13]:



El calor generalmente puede ser provisto al inicio de la reacción pero en el caso de las reacciones exotérmicas éstas son autosustentables. A estas reacciones también se les conocen como síntesis por combustión, síntesis por reacción, síntesis autosustentables a elevada temperatura.

Las propiedades de los materiales intermetálicos se deben a la baja movilidad de las dislocaciones (ya que éstas necesitan moverse juntas para mantener la naturaleza ordenada de la red cristalina) y a la baja difusividad. En los últimos años se han realizado diversos esfuerzos para solucionar la problemática que representa la síntesis y propiedades de materiales intermetálicos. Las rutas comúnmente adoptadas para mejorar la ductilidad y obtener una conductividad térmica determinada en los intermetálicos son ^[12-13]:

- i. Reducir el tamaño de grano.
- ii. Promover el desorden de la red cristalina, para mejorar el movimiento de dislocaciones.
- iii. Modificar la estructura cristalina de la fase a otra de mayor simetría.

Con la MS se pueden conseguir todos los efectos antes mencionados de forma simultánea, de allí que esta técnica de procesamiento haya sido ampliamente utilizada para sintetizar compuestos intermetálicos ^[6, 10, 26-27].

2.5.1 PbTe obtenido por mecano-síntesis

El método convencional en la producción de polvos de PbTe es la fusión al vacío (10^{-5} Torr) en conjunto con la MS, este método requiere de tiempos de procesamiento largos, el empleo de temperaturas elevadas para contrarrestar la pO_2 atmosférica, por lo cual al escalarlo lo hace muy costoso ^[5]. Comúnmente en el laboratorio, la síntesis del PbTe intermetálico policristalino se realiza en tubos de sílice que son evacuados y sellados: i) la mezcla se calienta a 627 °C durante 20 h, ii) se funde a 927 °C o a temperatura más elevada para asegurar una fusión íntegra, y iii) posteriormente, las muestras son templadas en agua ^[28].

Diferentes autores han reportado la producción del PbTe por MS ^[29-32]. El PbTe se prepara a partir de hojuelas de Pb y Te con atmósfera de Ar. La molienda, supuestamente, se realiza de acuerdo con el diagrama de fases Pb-Te, ver Apéndice A. De este modo, el PbTe se obtiene aparentemente de forma directa conforme a la siguiente reacción:



Como medio de molienda se emplean bolas de acero o de Si_3N_4 , con viales de cualquiera de las dos composiciones. Se requiere de una hora de molienda para que empiecen aparecer los picos de difracción del PbTe y el proceso requiere de 6 h de molienda para que el PbTe aparezca de forma homogénea, según resultados obtenidos por DRX. Además, no se ha encontrado alguna diferencia significativa en el parámetro reticular obtenido por MS y el obtenido por calentamiento/fusión/molienda/sinterizado, ya que son similares. La forma de la partícula es una de las diferencias que existen en los polvos obtenidos por MS y los del método convencional. Con la MS se obtienen aglomerados de partículas esféricas mientras que con el método convencional se obtienen partículas poliédricas. En los estudios sobre el sinterizado de las muestras, se ha observado que los polvos obtenidos por MS requieren una temperatura menor y durante el sinterizado las partículas consiguen formas de polígonos con esquinas agudas; por otro lado, los polvos obtenidos por el método convencional se sinterizan a temperaturas más elevadas, se obtienen tamaños de grano muy grandes, y se muestra evidencia de esferoidización. Entre las

principales desventajas que han reportado para síntesis del PbTe por MS están: la contaminación de las muestras, la presencia de óxidos y la formación de grietas durante la compactación de las muestras.

2.5.2 El PbTe como un material termoeléctrico

Los materiales termoeléctricos con microestructuras refinadas más utilizados son los materiales base plomo (PbTe, PbSe, PbS, etc) y las aleaciones silicio germanio (Si-Ge) entre otros [29-32]. La demanda de materiales con nuevas composiciones, $Pb_xTe_yM_z$ (M=Bi, Sb, Se, Sn, Cu, Cd, Zn) y B-C, y con gradientes de deformación han hecho de la MS una ruta alterna al proceso de fusión y crecimiento [10, 32]. Esto no es solo debido a su relativa conveniencia y su requerimiento mínimo de equipo complejo, sino también a la naturaleza que presenta el proceso ya que exhibe muchas características de la solidificación rápida [29-32]. Cuando un material intermetálico se somete a la MS, la estructura cristalina de equilibrio puede mantenerse durante el procesamiento. Alternativamente, el compuesto puede amorfizarse o bajo ciertas circunstancias, formar un material polimorfo meta-estable diferente al inicial [12-14]. De hecho, los materiales frágiles ocasionalmente se deforman de forma plástica durante la MS y están acompañados de una evolución en la subestructura [29].

Se sabe que el telururo de plomo y las soluciones sólidas de éste son materiales bastante prometedores en el uso de generación de energía termoeléctrica, en la industria láser y en la industria de la microelectrónica [29-32]. El PbTe es considerado un material termoeléctrico intermedio con un parámetro de red $a_0 = 6.5 + 0.02 \text{ \AA}$, su temperatura máxima de operación es 627 °C. El PbTe tiene una temperatura de fusión alta (sin dopado) 923 °C para 50 % at. Te, buena estabilidad química, baja presión de vapor, alta susceptibilidad a la oxidación superficial, y una densidad de $8.15 \times 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, además de una figura de mérito elevada, Z [29].

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda_T} \quad (5)$$

donde: α es el factor de Seebeck; σ es la conductividad eléctrica y λ_T es la conductividad térmica total [33-39].

La conductividad térmica total, λ_T , es función de dos términos: λ_e : la conductividad electrónica y λ_r : la conductividad de la red cristalina, tal y como se muestra en la siguiente expresión ^[39]:

$$\lambda_T = \lambda_e + \lambda_r \quad (6)$$

Al analizar la ec. (5) se observa que en la medida en que disminuye λ_r se obtiene una figura de mérito más elevada. Es decir, el material tendrá un mejor desempeño como termoelectrico ^[39].

REFERENCIAS

- [1] P. Beeley, *Foundry Technology*, 2a ed., Butterworth-Heinemann 2001, Oxford.
- [2] B. Cantor y K. O'Reilly, *Solidification and Casting*, Institute of Physics Publishing 2003, Gran Bretaña.
- [3] W. Kurz y D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications 1986, Estados Unidos de Norteamérica.
- [4] S. H. Davis, *Theory of Solidification*, Cambridge University Press 2003, Cambridge.
- [5] G. J. Bowden y R. K. Day, *Journal of Physica E: Science Instrument* 4 (1971) 922-923.
- [6] L. Lu y M. O. Lai, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic Publishers 1998, Boston.
- [7] M. Abdellaoui y E. Gaffet., *Acta Metallurgica e Materialia* 43 (1995) 1087-1098.
- [8] C. C. Koch, *Processing of Metals and Alloys, Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, vol. 15, ed por R. W. Cahn, VCH 1991, Weinheim, Alemania.
- [9] J. S. Benjamin, *Science American* 234 (5) (1976) 40-48.
- [10] L. J. Stuart, J. A. Christopher, B. Carsten, et al., *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 413-447.
- [11] M. Sopicka-Lizer, *High-Energy Ball Milling Technology: Mechanochemical Processing of Nanopowders*, CRC 2010, Gran Bretaña.
- [12] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH 1994, Weinheim, Alemania.
- [13] V. I. Dybkov, *Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics*, IPMS Publications 2002, Kyiv, Ucrania.
- [14] B. Cantor, *Novel Nanocrystalline Alloys and Magnetic Nanomaterials*, Cap. 1, IoP Publishing Ltd 2005, Gran Bretaña.
- [15] H. Rojas-Chávez, S. Díaz-de la Torre, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 275-278.
- [16] G. Heinicke, *Tribochemistry*, Hanser Publishers 1984, Berlin.
- [17] L. Schultz, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (5) (1995) 1305-1307.
- [18] G. B. Schaffer y P. G. McCormick, *Journal of Materials Science Letters* 9 (1990) 1014-1016.
- [19] G. Cocco, F. Delogu y L. Schiffini, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8 (3-4) (2000) 167-180.
- [20] P. J. Miller, C. S. Coffey y V. F. De Vost, *Journal Applied Physics* 59 (1986) 913-916.
- [21] C. Zhi-Gang, H. Guang, Y. Lei, et al., *Progress in Natural Science: Materials International* 22 (6) (2012) 535-549.

- [22] M. Ioannou, E. Hatzikraniotis, Ch. Lioutas, et al., *Powder Technology* 217 (2012) 523–532.
- [23] J. E. Ni, E. D. Case, K. N. Khabir, et al., *Materials Science and Engineering: B* 170 (1–3) (2010) 58–66.
- [24] M. Martín–González, O. Caballero–Calero y P. Díaz–Chao., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24 (2013) 288–305.
- [25] K. Byrappa y M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, ELSEVIER 2013, Estados Unidos de Norteamérica.
- [26] P. Baláfi, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer 2008, Berlin.
- [27] P. R. Soni, *Mechanical Alloying Fundamentals and Applications*, Cambridge International Science Publishing 2001, Stevenage, Inglaterra.
- [28] P. Rudolph, H. J. Koh, N. Schafer y T. Fukuda, *Journal of Crystal Growth* 166 (1996) 578–582.
- [29] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, C RC Taylor & Francis Group 2 006, Estados Unidos de Norteamérica.
- [30] N. Bouad, M.–C. Record et al., *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 221–226.
- [31] N. Bouad, R. M. Marin–Ayrál y J. C. Tédénac, *Journal of Alloys and Compounds* 297 (2000) 312–318.
- [32] J. Q. Li, S. P Li, Q. B. Wang et al., *Journal of Alloys and Compounds* 509 (13) (2011) 4516–4519.
- [33] W. Palosz, H. A. Alexander y K. Grasza, *Journal of Crystal Growth* 216 (2000) 283–292.
- [34] Y. Gelbstein, Z. Dashevsky y M. P. Dariel, *Physica E* 363 (2005) 196–205.
- [35] S. B. Riffat y Xiaoli Ma, *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 913–935.
- [36] X. C. Xuan, *Energy conversion and Management* 44 (2003) 399–410.
- [37] H. Beyer, J. Nurnus, H. Böttner et al., *Physica E* 13 (2002) 965–968.
- [38] G. Grabecki, J. Wróbel, P. Zagrajek et al., *Physica E* 35 (2006) 332–337.
- [39] T. M. Tritt, *Thermal Conductivity: Theory, Properties and Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers 2004, Estados Unidos de Norteamérica.

Capítulo Tres

MARCO TEÓRICO

Cuando un número de átomos similares se colocan juntos a una presión P y una temperatura T dadas, en virtud de la interacción entre sí; éstos darán lugar o bien a un gas, un líquido o un sólido. Ahora si consideramos el caso del sólido, éste estará constituido por átomos los cuáles se mantienen unidos por enlaces metálicos, covalentes o iónicos. Es de esperar que los átomos no se puedan apilar juntos ni tampoco se les force a formar una estructura periódica libre de imperfecciones ^[1-3]. Para que se alcance el equilibrio en un sistema con un determinado número de partículas a una presión y temperatura dadas, es necesario que la energía libre de Gibbs, G , se encuentre en un mínimo, cero cuando menos o definitivamente negativa ^[1].

La configuración espacial de las partículas, en consecuencia, se determina por los parámetros siguientes: (i) la energía de interacción, la cual junto con la energía térmica (cinética), da lugar a la energía interna U , y (ii) la entropía S , la cual es una medición cuantitativa de la probabilidad de concretar un estado termodinámico o, menos preciso pero más intuitivo, una medición de la probabilidad de la configuración del sistema ^[3]. Ya que:

$$G = U + PV - TS \quad (7)$$

De la ec. (7) se puede deducir que, a bajas temperaturas la interacción entre las partículas determina completamente la estructura de las mismas; mientras que a elevadas temperaturas el término entrópico llega a ser preponderante en la configuración de las partículas ^[2]. Así, la estructura, la vibración de la red, y los defectos de cada cristal en equilibrio termodinámico representan un balance de la energía de interacción y la entropía, las cuáles, de manera conjunta, determinan el estado del sistema, a través de la disminución de la energía libre de Gibbs ^[1-3]. Cabe mencionar que tanto la energía cinética total de los átomos o las moléculas que integran un material, así como la energía potencial (energía de enlace entre átomos) se le conoce como energía interna (U).

3.1 Cálculo de ΔG y factibilidad de la reacción

El primer paso de un análisis teórico es asegurar que la reacción deseada se llevará a cabo. Esto sucederá si la termodinámica es favorable, es decir, si el potencial de energía (el cambio de energía libre de la reacción conocida G_r) es negativa ^[3]. Para calcular G_r , es necesario conocer las propiedades termodinámicas de cada componente, específicamente sus energías libres de formación (energía libre de Gibbs), G_f . La relación está expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_{f\text{-productos}} - \sum \Delta G_{f\text{-reactivos}} \quad (8)$$

La energía libre de formación no es un valor fijo sino que varía en función de diversos parámetros los cuales incluyen el tipo de reactivos, la relación molar de los reactantes, la temperatura y presión del proceso ^[1-3].

3.1.1 Cálculo de la entalpía de formación

Al considerar el cambio de entalpía (H_f) que acompaña a una reacción química, la entalpía de formación o calor de reacción se define como la diferencia entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reactivos ^[4]:

$$\Delta H_f = \sum \Delta H_{\text{productos}} - \sum \Delta H_{\text{reactivos}} \quad (9)$$

Consideremos de forma general la siguiente reacción:



El calor de reacción de (10) está dado por:

$$\Delta H_f = (c\Delta H_{f-C} + d\Delta H_{f-D}) - (a\Delta H_{f-A} + b\Delta H_{f-B}) \quad (11)$$

La reacción (11) se aplica a los sistemas en los que se llevan a cabo reacciones químicas a presión y temperatura constante bajo los siguientes criterios ^[4].

Si $\Delta H_f > 0$, la reacción se lleva a cabo con absorción de calor de los alrededores (reacción endotérmica).

Si $\Delta H_f < 0$, la reacción se lleva a cabo con liberación de calor de los alrededores (reacción exotérmica).

En el caso de la reacción (11), el valor de H_f no solo indica si la reacción procederá al liberar gradualmente energía o si ésta requerirá energía para proceder. De acuerdo con Swalin ^[4], existe una relación entre el volumen de la red cristalina y el calor de formación del cristal, H_f . Por ello, un valor muy negativo de H_f significa que hay desprendimiento de energía para que se lleve a cabo la formación de un cristal. En el caso de las reacciones altamente exotérmicas, $H_f \ll 0$, se presentará una contracción considerable de la red cristalina. Por otro lado, si la reacción tiene un carácter altamente endotérmico, $H_f \gg 0$, la red cristalina tenderá a sufrir una expansión ^[4].

3.1.2 Reacciones químicas en el estado sólido

Tal y como se postula a través de la segunda ley de la termodinámica. Las imperfecciones en un cristal afectan seriamente las propiedades de los sólidos ^[4]. Por lo tanto, los defectos en la red son

probablemente el aspecto más importante a considerar en el estado sólido ya que resulta imposible evitar las imperfecciones a escala atómica [5-8].

Además, las ventajas ambientales y la condición energética de la molienda, así como la viabilidad económica de los procesamientos en el estado sólido, es posible conseguir productos los cuales no se pueden obtener por otras técnicas [6-7].

Las interacciones mecano-químicas entre los sólidos proceden a través del consumo de los reactivos y la formación de los productos. Esos procesos ocurren de acuerdo a las leyes físico-químicas y pueden ser caracterizados utilizando termodinámica fundamental. De acuerdo con la ecuación de Gibbs-Helmholtz [1]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

donde ΔH es el cambio de entalpía y ΔS es el cambio de entropía. Si la entropía ΔS es pequeña (la estructura del cristal se conserva y su desorden estructural es mínimo), el término $T\Delta S$ es pequeño y la energía libre de Gibbs ΔG es determinada por el cambio de entalpía ΔH . Para sólidos altamente desordenados la entropía ΔS comienza a ser significativa y el término $T\Delta S$ no se debe omitir.

El signo de ΔG determina la factibilidad para que una u otra reacción química proceda. De acuerdo con las leyes de la termodinámica, el proceso ocurrirá de forma espontánea en la dirección donde se disminuya la energía libre de Gibbs [1]. Una reacción entre reactivos procede con la formación de los productos, si:

$$\Delta G_{\text{reactivos}} = \sum \Delta G_{f\text{-productos}} - \sum \Delta G_{i\text{-productos}} \quad \Delta G < 0 \quad (13)$$

y toma la dirección contraria si $\Delta G > 0$. En el caso de que el sistema esté en equilibrio $\Delta G = 0$. Por ejemplo, en la reacción $A_{\text{sólido}} + B_{\text{sólido}} = AB_{\text{sólido}}$, la energía libre de Gibbs estará dada conforme:

$$\Delta G_{\text{reactivos}} = \Delta G_{\text{reactivos}}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{AB}}{a_A a_B} \right) \quad (14)$$

donde a_A , a_B y a_{AB} son las actividades de los reactivos y los productos, respectivamente. Sin embargo, ya que la actividad de los sólidos es igual (o cercana) a la unidad en condiciones normales de presión y temperatura, entonces

$$\Delta G_{\text{reactivos}} = \Delta G_{\text{reactivos}}^{\circ} \quad (15)$$

Por tanto, para determinar la posibilidad de que una reacción proceda, será suficiente conocer $G^{\circ}_{\text{reactivos}}$ en estado estándar ($p = 0.1 \text{ MPa}$, $T = 298.15 \text{ K}$)^[1-3], la cual se calcula como la diferencia entre las energías de formación de Gibbs de los productos menos los reactivos en estado estándar.

Si una reacción en una mezcla de sólidos se acompaña por la formación de gases o fases líquidas, soluciones sólidas, o por la generación de defectos, entonces para un pronóstico termodinámico más estricto, es necesario tomar en cuenta los cambios de entropía y la capacidad calorífica específica durante la transformación de fase de los componentes (fusión, vaporización, disolución) y el cambio de volumen^[4]. Si no se consideran esos factores, se corre el riesgo de tener discrepancias entre los datos experimentales y los cálculos termodinámicos.

La interpretación de la relación entre el estado de un sólido antes y después de la activación mecánica requiere de datos pertinentes para describir esa transición. En contraste con los gases y líquidos, las partículas sólidas no es posible que sean caracterizadas con sólo unos cuantos factores termodinámicos relacionados con dichos estados. Incluso a la temperatura de cero absoluto, los sólidos activados poseen una entropía finita debida al desorden de los componentes en la red cristalina^[1].

Ya que el procesamiento en el estado sólido se basa en reacciones químicas que ocurren en dicho estado, es esencial conocer los antecedentes fisicoquímicos de la reactividad de los sólidos con la finalidad de poder controlar al proceso^[5-7]. Una de las características más importantes de la reactividad de los sólidos es la influencia significativa de los defectos cristalinos en la cinética y termodinámica de las reacciones en el estado sólido^[5-12].

La MS induce condiciones fisicoquímicas para producir una variedad de mezclas de polvos, facilita la preparación mecanoquímica de una gran variedad de aleaciones, compuestos, composites, algunos de éstos nanocristalinos o amorfos. Las reacciones mecanoquímicas son de gran interés debido a su simplicidad, flexibilidad y la facilidad de elaborar materiales en estado sólido a temperaturas cercanas a la ambiente^[12-14].

Durante la MS se produce un gran número de defectos y gran disminución del tamaño promedio de las cristalitas, además del desorden mecánico impuesto. La fractura de las partículas soldadas produce nuevas superficies e impide que éstas se agrupen. La deformación plástica en las partículas

policristalinas, básicamente, produce que los defectos se apilen, y las vacancias y dislocaciones se arreglen, así como los límites de grano de bajo ángulo subdividan los granos originales en pequeños dominios coherentes. En la MS de las mezclas de polvos metálicos una cantidad importante de deformación plástica, fractura y sude en frío de las partículas se produce, consiguiendo así un refinamiento continuo de la microestructura ^[12, 15].

Inicialmente se pensó que cualquier tipo de defecto disminuye la energía de la red e incrementa la entropía del cristal mejorando la reactividad del sólido. Sin embargo, algunos estudios recientes han demostrado que el mecanismo de reacción en el estado sólido no es sensitivo a toda clase de defectos pero sí a algunos en específico. Por ello, al conocer el mecanismo de reacción, podemos intentar controlar la reactividad de los sólidos al introducir, o eliminar, aquellos defectos a los cuales la reacción es más susceptible ^[12, 15].

Una reacción en el estado sólido, en el sentido clásico, ocurre cuando se induce transporte local de materia en las fases cristalinas. Esta definición no implica que las fases gaseosas o líquidas no tomen parte en la reacción. Además, tampoco significa que el producto de la reacción sea una fase sólida ^[16-18]. Si los reactivos se mantienen juntos a temperatura y presión constantes en un sistema cerrado, la reacción se llevará a cabo si la energía libre de Gibbs del sistema disminuye, conforme a la ec. (8). Las interacciones de los átomos en un cristal son mayores comparadas con las interacciones entre las partículas en otros estados de la materia. Por lo tanto, durante el curso de la reacción en el estado sólido, la configuración electrónica de los átomos en la red se puede alterar apreciablemente. Esto se presenta de forma paralela con cambios locales en el potencial químico de los componentes individuales del cristal ^[1].

Después de que el material ha sufrido deformación plástica, parte de la energía adicionada durante la deformación queda almacenada como defectos estructurales responsables del flujo plástico, los cuales se designan como defectos lineales. Estos defectos requieren una muy alta energía, y esta energía interna no puede ser decrecida en términos de entropía, así que esos defectos están fuera del equilibrio termodinámico. La única razón por la que las dislocaciones permanecen en el material es debido a la fricción, en el sólido, que se opone a su movimiento, la fuerte interacción entre las dislocaciones tiende a crear obstáculos a su movimiento (este hecho es responsable del incremento en la dureza de un material deformado). Las dislocaciones son defectos lineales con interacción de largo y corto alcance, y éstas no se conservan, durante el flujo plástico las

dislocaciones se pueden aniquilar o multiplicar, ya que no existe una densidad de dislocaciones al equilibrio. Esos defectos llevan a un campo elástico donde interactúan unas con otras. Las dislocaciones también pueden interactuar en corto alcance con el núcleo del defecto donde el orden cristalográfico está más perturbado ^[19]. El resultado de esas interacciones complejas es la reorganización de las dislocaciones en sub granos.

Las intercaras también juegan un papel importante en las reacciones en el estado sólido. Durante las reacciones en el estado sólido, el transporte de masa ocurre a través de las intercaras. Éstas funcionan como sitios de crecimiento repetitivo, las intercaras permiten el equilibrio entre los defectos inducidos y, a su vez, funcionan como vacancias ocultas y como caminos de transporte rápido en la difusión ^[7-9].

Los límites de fase, al igual que las intercaras, también juegan un papel importante en las reacciones en el estado sólido. Consideremos los sólidos A y B. Éstos reaccionarán sólo cuando estén muy próximos uno del otro, normalmente en una mezcla íntima y cuando se incremente su temperatura. Sin embargo, cuando las partículas no están próximas, no reaccionarán y en el caso donde están en contacto íntimo, reaccionarán fácilmente. Esto se debe al transporte de los cationes y/o aniones de una estructura, o al intercambio por un mecanismo a la otra estructura para formar un compuesto nuevo. Por ello, el grado de dispersión y mezclado de un reactivo sólido con el otro es importante para el mecanismo de reacción en el estado sólido en su conjunto ^[20].

Con el incremento de temperatura en el material deformado plásticamente, ocurren diferentes procesos:

- i.* Hay una gran reducción en el número de defectos puntuales.
- ii.* Las dislocaciones de signo opuesto se atraen y aniquilan unas a otras.
- iii.* Las dislocaciones se re arreglan en configuraciones de menor energía.
- iv.* Tanto defectos puntuales y dislocaciones son ‘engullidas’ por los límites de grano y difunden a través del material.
- v.* Se presenta una reducción en el área de los límites de grano.

A los procesos *i-iii* se les conoce como fenómeno de recuperación. Al proceso *iv* se le conoce como recristalización, el *iii* posiblemente se puede incluir en esta categoría como el proceso de formación de núcleos durante la recristalización. El proceso *v* se le denomina crecimiento de grano ^[21-22].

3.2 Transiciones de fase de primer orden

La ecuación de Clapeyron–Clausius es fundamental en el estudio de las transiciones de fase de primer orden. Un cambio de fase de primer orden de una sustancia pura está caracterizado por discontinuidades en la entropía y en el volumen, teniendo lugar tal cambio de fase a una temperatura T_e fija, que a su vez fija la presión, $P_e = P(T_e)$ ^[4, 23].

Experimentalmente, la discontinuidad en la entropía viene reflejada por la existencia de un cambio (medible) en la entalpía de la sustancia manifestada por una transferencia de energía en forma de calor. La pendiente de la curva de coexistencia, $(dP/dT)_e$, entre dos fases 1 y 2 está dada por la ecuación de Clapeyron–Clausius ^[24]:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_e = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta H_{12}}{T_e(V_2 - V_1)} \quad (16)$$

donde (S_1, S_2) y (V_1, V_2) son las entropías y los volúmenes molares de cada una de las fases en equilibrio, y ΔH_{12} la entalpía molar de cambio de fase.

Las sustancias por sí mismas muestran una relación directa entre sus propiedades termodinámicas y físicas. Por ejemplo, una reacción exotérmica se asocia con la estabilidad de la sustancia mientras que una reacción endotérmica es el caso contrario. En este sentido, la estabilidad asociada con las propiedades físicas de una sustancia puede preverse por: la contracción en volumen, un alto punto de fusión, elevado módulo de elasticidad, etc. Estas propiedades son, por supuesto, solo manifestaciones fundamentales de las energías de enlace entre los átomos dentro de un cristal. Por lo tanto, resulta de gran interés el poder relacionar las propiedades termodinámicas experimentales con ciertas propiedades físicas, con la finalidad de determinar hasta qué punto esos conceptos cualitativos se pueden aplicar.

Entre las relaciones empíricas se encuentra aquella que relaciona la energía de vaporización de un cristal y el punto de ebullición; esta relación se conoce como la regla de Trouton ^[4, 24]. El punto de ebullición debe relacionarse directamente con la energía térmica necesaria para disociar completamente el cristal. Entre mayor sea el punto de ebullición ($T_{\text{ebullición}}$) de una sustancia mayor será la energía de enlace de los átomos en el cristal. La constante de proporcionalidad propuesta por Trouton es 21 ^[4]. Conforme a:

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_{\text{ebullición}}} = 21 \quad (17)$$

donde ΔH_v es el calor de vaporización, el cual representa la energía de entrada necesaria para disociar el cristal en átomos o moléculas libres.

De forma similar, la relación entre el calor de fusión y la temperatura de fusión de una sustancia se conoce como la regla de Richards ^[4]. En este caso, la temperatura de fusión debe reflejar las fuerzas de enlace de los átomos dentro del cristal. Ya que la fusión provoca desorden en el cristal, entre mayor sean las energías de enlace de los átomos éstos se opondrán a dicho desorden. La regla de Richards enuncia que:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_{\text{fusión}}} = 2 \quad (18)$$

La utilidad de estas reglas empíricas se encuentra en la habilidad de predecir, razonablemente, las propiedades de materiales hasta ahora desconocidas ^[4, 23-28]. Es por ello, que dichas correlaciones forman un aspecto importante de la ciencia física y de la ingeniería de los materiales. Además, cuando se proponen estructuras cristalinas o modelos atómicos detallados, las reglas de Trouton y Richards se utilizan para probar la validez de dichas estructuras o modelos ^[4].

REFERENCIAS

- [1] E. Machlin, *An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science*, Elsevier Science & Technology Books 2007, Estados Unidos de Norteamérica.
- [2] K. K. Prasad, H. S. Ray y K. P. Abraham, *Chemical and Metallurgical Thermodynamics*, New Age International (P) Limited Publishers, 2007, Nueva Delhi.
- [3] M. Kaufman, *Principles of Thermodynamics*, Marcel Dekker, Inc. 2002, Estados Unidos de Norteamérica.
- [4] R. A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, Inc. 1967, Estados Unidos de Norteamérica.
- [5] H. Schmalzried, *Chemical Kinetics of Solids*, VCH 1994, Weinheim, Alemania.
- [6] V. I. Dybkov, *Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics*, IPMS Publications 2002, Kyiv, Ucrania.
- [7] R. J. D. Tilley, *Defects in Solids*, John Wiley & Sons, Inc. Publication 2008, Estados Unidos de Norteamérica.
- [8] Y. Kraftmakher, *Lecture Notes on Equilibrium Point Defects and Thermophysical Properties of Metals*, World Scientific 2000, Singapur.
- [9] A. L. G. Rees, *Chemistry of the Defect Solid State*, Wiley 1954, Nueva York.
- [10] C. H. Bamford y C. F. H. Tipper, *Chemical Kinetics, Vol. 22 Reactions in Solid State*, Elsevier Scientific Publishing Company 1980, Holanda.
- [11] A. Torosyan, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 5491–5496.
- [12] D. Michel, L. Mazerolles y E. Gaffet, *Materials Science Forum* 235–238 (1997) 601–606.
- [13] X. Pan y X. Ma, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 4098–4103.
- [14] L. Liu, L. Lu, L. Chen, et al., *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 A (1999) 1097–1100.
- [15] D. Martínez-Blanco, P. Gorria et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 1–10.
- [16] M. R. Paruchuri, D. L. Zhang y T. B. Massalski, *Materials Science and Engineering A* 174 (1994) 119–125.
- [17] D. L. Zhang y T. B. Massalski, *Journal of Materials Research* 9 (1) (1994) 53–60.
- [18] Y. Chen y J. S. Williams, *Journal of Materials Research* 11 (6) (1996) 1500–1506.
- [19] Y. Bréchet y G. Martin, *Comptes Rendus Physique* 7 (2006) 959–976.
- [20] H. Schmalzried, *Solid State Reactions*, Verlag Chemie GmbH 1971, Alemania.
- [21] I. Baker, *Intermetallics* 8 (2000) 1183–1196.

- [22] F. J. Humphreys y M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier Ltd 2004, Holanda.
- [23] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagram and Phase Transformations*, Cambridge 2008, Inglaterra.
- [24] Y. K. Rao, *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes*, Cambridge University Press 1985, Estados Unidos de Norteamérica.
- [25] H. Mostaan, F. Karimzadeh y M. H. Abbasi, *Thermochimica Acta* 529 (2012) 36-44.
- [26] L. N. Patro y K. Hariharan, *Materials Letters* 80 (2012) 26-28.
- [27] C. L. Yeh, P. W. Hwang, W. K. Chen, et al., *Intermetallics* 39 (2013) 20-24.
- [28] J. J. Moore, *Chemical Metallurgy*, Butterworths 1990, Cornwall.

Capítulo Cuatro

NATURALEZA DEL PROBLEMA

No obstante las transformaciones de precursores a productos vía la molienda mecánica de alta energía sea una de las tecnologías más ampliamente usadas ^[1], ya que dicha técnica sobrepasa las limitaciones que presentan los procesos convencionales de síntesis; a la fecha en que este trabajo de investigación se inició, muy poco se conocía acerca del efecto de las variables fisicoquímicas que este proceso involucra ^[2-6]. Mientras se describía al proceso de manufactura de nanocristales de alta pureza, como aleado mecánico y para ello se intentaba introducir a los precursores bajo vacío o bajo una atmósfera inerte (incluso una combinación de ambas) dentro de los viales y medio de molienda (comúnmente acero de alta resistencia al desgaste), no se afrontó la naturaleza del proceso ^[7-11].

Los intentos por racionalizar los efectos mecano-térmicos inducidos durante la MMAE, fueron en principio inadvertidos para que posteriormente se encontrara que pese a las medidas aplicadas previo el proceso, durante y al final de los ciclos de molienda, la presencia de óxidos era inminente ^[1-11]. Esta había sido desde entonces la principal problemática en la MMAE. Es decir, no se aseguraba la síntesis de un producto de molienda libre de contaminantes, óxidos ^[1-11].

También se reconoció que la naturaleza dúctil-frágil de los polvos, no obstante es una clasificación muy burda, era otro parámetro crítico con el cual se podría evaluar la conducta mecánico-metalúrgica de los precursores. Sin embargo, dada la complejidad que emerge del proceso de deformación elasto-plástica tal que involucra: suelde de partículas micro o nanométricas, generación de defectos estructurales, recuperación de micro y nanozonas deformadas, aparición de áreas nuevas inducidas por fractura; todas estas variables de proceso hacían todavía más complejo al proceso de MMAE. Aunado a lo anterior, la interacción física claramente identificada como procesos de aglomeración y/o de físico o quimisorción, claramente llegó a impedir que se realizaran mediciones de la evolución de las partículas durante el proceso de MMAE.

Sin subestimar la variedad de rutas de proceso vía la MMAE publicados, recientemente, en gran número de trabajos; debe tenerse en cuenta que, la obtención de productos intermetálicos libres de impurezas hasta el momento no se ha conseguido plenamente ^[1-11].

Por lo anteriormente descrito, a través del presente trabajo de tesis se propuso realizar un trabajo de investigación que atendiera al esclarecimiento de los mecanismos de reacción en los que se consideren los aspectos siguientes:

- i. La fisicoquímica del proceso en el que se discierna la evolución de las transformaciones.
- ii. Racionalizar, vía estadios químicos dinámicos, la secuencia de las reacciones.
- iii. Dilucidar el o los efectos de la cinética de las transformaciones donde se incluya nucleación y crecimiento de nuevas fases.
- iv. Evaluar la cinética de transformación por comparación entre dos especies quasi-iguales.
- v. Discernir: a) cuales son los parámetros controlantes de la síntesis de nanocristales de alta pureza y cristalinidad, b) potencial de oxígeno contra capacidad auto reductora de la atmósfera que se genera en la MMAE y c) contra la energía acumulada por impactos efectivos que inducen defectos estructurales, soldadura por impacto, fractura, recristalización, etc.

4.1 Propuesta de investigación

La experimentación se diseñó en forma tal que la evolución de las transformaciones permitieran distinguir cuáles son los parámetros controlantes con los que se puede predecir cómo sintetizar nanocristales de alta pureza.

La principal hipótesis con la que se partió para diseñar las campañas experimentales fue aducir que las transformaciones son altamente influenciadas por los efectos de la atmósfera de molienda, esto es por el oxígeno. Dado que la pre experimentación (ver Apéndice B) permitió determinar la viabilidad de reducción del PbO por el Te y obtener gradualmente partículas de PbTe, entonces se realizaron estudios para discernir como se induce la nucleación y crecimiento del PbTe. La hipótesis subsecuente fue la de esclarecer el efecto reductor del Te y el estado en que tal especie decreciera el potencial de oxígeno. Los estudios teóricos de la conducta de la dupla PbO-Te, permitieron establecer que a temperaturas relativamente bajas (150 °C), es factible evaporar Te (v) dado las condiciones mecano-térmicas propias de la MS ^[12]. De aquí que, vía cálculos termodinámicos se advirtió que, al menos, el Te₂ podría actuar como el agente reductor del sistema PbO-Te.

Una vez dilucidado el efecto del telurio evaporado, como agente reductor, las preguntas todavía por responder fueron las siguientes:

¿El fenómeno de reducción es tan simple como parece o hay etapas (reacciones) intermedias que deban discernirse?

¿Cómo influyen los parámetros físico-metalúrgicos en tal fenómeno de reducción? Esto es

¿Cómo influye la deformación elasto-plástica de los polvos para nuclear y crecer nuevas fases o las fases intermedias? O ¿Qué papel juega la fractura del material frágil o la presencia de defectos estructurales en los polvos durante las transformaciones? Y ¿Cómo el proceso de molienda siendo un proceso aleatorio (estocástico) se puede manifestar químicamente sobre las superficies generadas durante la MMAE?

Dada la naturaleza multifactorial del proceso de MMAE, éste al considerarse como un fenómeno fisicoquímico debe atender en primera instancia a condiciones específicas de nucleación y crecimiento. Sin embargo, la naturaleza dinámica del proceso de transformación, éste debe considerarse como un fenómeno, inducido por las variables ordinarias de presión, temperatura y composición, bajo condiciones de no equilibrio. Así, debe considerarse como ocurren tanto los

fenómenos físicos (de un trabajo mecánico-térmico) así como los químicos localizados en una porción de masa y/o superficie activas (óxido-reductoras).

Bajo tales premisas, incluso se debe considerar que si el análisis de los polvos durante la molienda 'se analizan en frío' es probable que no se rastreen transiciones fisicoquímicas que ocurren durante el proceso de MMAE. Por tal razón, se advierte que antes de concluir el ciclo de molienda, deben sub enfriarse súbitamente los productos de molienda para retener estructuras (fases) y etapas químicas que de otra forma no se identificarían.

Con el objeto de dilucidar a los fenómenos de transformación temprana, se anticipan los efectos de aglomeración y físico o quimisorción del oxígeno en los polvos (fuerzas de Van der Waals), por lo tanto para lograr un análisis fidedigno, se espera lograr la separación de estos fenómenos.

Finalmente, es importante señalar que en virtud de la complejidad química y lo exacto que debe ser el rastreo por etapas de las transiciones en un ciclo de molienda, cada tipo de análisis será meticulosamente descrito y comparado entre muestras de micro o nanopolvos. De donde se espera cotejar donde sea requerido, los resultados de los análisis de microscopía electrónica con patrones estandarizados. Los resultados obtenidos con cada una de las técnicas experimentales se analizarán acuciosamente como apartados individuales para substanciar la propuesta teórica que permita enunciar los mecanismos. Asimismo, se utilizará un sistema equivalente, PbO-Se, para encontrar posibles equivalencias y/o diferencias mecano-químicas bajo condiciones de temperatura y de molienda equivalentes.

Al final se anticipa que la cinética de la reacción global de transformación entre especies como Te y Se diferirán entre sí. De donde se tendrá que dilucidar cuál es el efecto en la dinámica de la transformación de precursores a productos.

4.2 Objetivos

De la propuesta anterior, la cual se constituye en una hipótesis así como del planteamiento ya descrito se derivan los siguientes objetivos del trabajo de tesis:

- i. Sintetizar bajo condiciones experimentales diferentes un compuesto nanocristalino de alta pureza, PbTe, a partir del sistema PbO-Te por la técnica propuesta.
- ii. Estudiar el efecto de las variables fisicoquímicas en la molienda mecánica de alta energía para asegurar la síntesis de un compuesto nanocristalino de alta pureza.
- iii. Estudiar el efecto del potencial de oxígeno (pO_2) en la mecano-síntesis del PbTe vía la molienda mecánica de alta energía y esclarecer cómo influye en el paso controlante de la mecano-síntesis de nanocristales.
- iv. Retener estructuras metaestables para determinar de qué manera influyen los defectos estructurales en la nucleación de nuevas fases.
- v. Evaluar la contribución de los efectos físico-metalúrgico y mecano-químico durante la mecano-síntesis del PbTe para demostrar que la fuerza motriz no es únicamente de carácter físico.
- vi. Determinar el efecto reductor de los vapores de Te para asegurar la síntesis de nanocristales de alta pureza de PbTe.
- vii. Postular un mecanismo que se soporte en reacciones químicas, teniendo en cuenta que las transformaciones sobre la superficie son el resultado de frecuencias acumulativas de eventos estadísticos.
- viii. Proponer un modelo teórico de la distribución atómica de las fases detectadas conforme a la terna M-N-O acoplando la información teórica y experimental obtenida.
- ix. Comprobar la hipótesis a partir de un sistema equivalente (PbO-Se).
- x. Comparar parámetros cinéticos de las transformaciones entre PbO-Te y PbO-Se para producir PbTe y PbSe, respectivamente.

REFERENCIAS

- [1] C. E. M. Campos, K. Ersching, J. C. de Lima, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 80–86.
- [2] S. Fang, W. Chen y Z. Fu, *Materials & Design* 54 (2014) 973–979.
- [3] F. Alijani, R. Amini, M. Ghaffari, et al., *Materials & Design* 55 (2014) 373–380.
- [5] H. Barzegar Bafrooei, T. Ebadzadeh y H. Majidian, *Ceramics International* 40 (2) (2014) 2869–2876.
- [6] S. Matthews, C. Doyle y B. James, *Powder Technology* 237 (2013) 221–227.
- [7] L. Lu y M. O. Lai, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic Publishers 1998, Boston.
- [8] L. J. Stuart, J. A. Christopher, B. Carsten, et al., *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 413–447.
- [9] M. Sopicka-Lizer, *High-Energy Ball Milling Technology: Mechanochemical Processing of Nanopowders*, CRC 2010, Gran Bretaña.
- [10] P. Baláfi, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer 2008, Berlin.
- [11] P. R. Soni, *Mechanical Alloying Fundamentals and Applications*, Cambridge International Science Publishing 2001, Stevenage, Inglaterra.
- [12] H. Rojas-Chávez, S. Díaz-de la Torre, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 275–278.

Capítulo Cinco

EXPERIMENTACIÓN

Los experimentos se diseñaron cuidadosamente para evaluar los siguientes aspectos:

- i.* Naturaleza de los precursores (óxidos de plomo y Te/Se, estabilidad del óxido de plomo y la elevada presión de vapor de las especies calcógenos).
- ii.* Inertes del sistema de molienda (contenedor y medio de molienda), ver Apéndice C.
- iii.* Parámetros de molienda para considerarse de alta energía.
- iv.* Rastreo continuo de la evolución de los efectos físico-metalúrgico y mecano-químico.
- v.* Análisis meticolosos de las transformaciones químicas usando técnicas modernas de caracterización.
- vi.* Atención especial a la evolución de los cambios químicos rastreados sobre las superficies de las micro y nanopartículas.

5.1 Fabricación y preparación de los compuestos termoeléctricos

Se analizaron los sistemas PbO-Te y PbO-Se para la obtención de los compuestos intermetálicos PbTe y PbSe por medio de la mecano-síntesis a través de la molienda mecánica de alta energía. Se utilizaron polvos comerciales de alta pureza PbO (5 μ m, Aldrich, < 99.7 %), Te (50 μ m, Aldrich, < 99.97 %) y Se (50 μ m, Aldrich, < 99.97 %). Las mezclas preparadas de acuerdo a las composiciones estequiométricas fueron las correspondientes a los compuestos PbTe y PbSe.

Con el propósito de reducir los gradientes de composición química y tamaño de partícula ^[1-5], la molienda se realizó en un molino de alta energía (SPEX MIXER / MILL 8000). Esta técnica tiene la ventaja de realizar el proceso a temperaturas cercanas a la ambiente; además, disminuye los tiempos de molienda y es una técnica ideal para propósitos de investigación en la cual se puede considerar un reactor tipo Batch (carga única) con mezclado homogéneo ^[6].

Para la síntesis de los compuestos por MMAE se prepararon diferentes mezclas que corresponden al PbTe y PbSe. Los polvos fueron mezclados inicialmente en la relación en peso que se muestra en la tabla 1.

La molienda se realizó en viales de Nylacero polimérico con caras hemisféricas para evitar zonas muertas durante el proceso de síntesis (ver Apéndice C). El selle de los viales se realizó con un empaque (O-ring) hidráulico con la finalidad de no alterar la atmósfera de molienda. El tiempo de molienda estuvo comprendido entre 0.083 y 4 h para el sistema PbO-Te, y entre 2 y 10 h para el sistema PbO-Se. En todas las moliendas, se mantuvo constante la relación de peso de las bolas : peso de la muestra, 10:1 ^[7].

Como medio de molienda se utilizaron esferas de zirconia (ZrO₂, 0.5 y 1 cm de diámetro), ver Apéndice C. Los parámetros de operación durante la MMAE se muestran en la tabla 2. Durante todas las operaciones de molienda no se requirió el uso de algún ACP ^[7].

Tabla 1. Composición química (% peso) de las muestras en polvo en el presente estudio.

Reactivo	Pb-Te	Pb-Se
PbO	61.89	79.58
Te	38.11	-
Se	-	27.59

Una vez concluido un tiempo preestablecido de molienda, una cantidad pequeña de muestra se extrajo antes de concluir el ciclo de molienda del sistema PbO-Te, el polvo fue cubierto y sellado herméticamente para posteriormente sub enfriarlo súbitamente con la finalidad de tener un mejor entendimiento de los cambios que presenta la microestructura durante la síntesis del PbTe.

Tabla 2. Parámetros del proceso de molienda mecánica de alta energía para el PbTe y PbSe.

Parámetro	Pb-Te	Pb-Se
Tipo de atmósfera	Aire	Aire
Ambiente de molienda	seco	seco
Relación bolas : material	10:1	10:1
Material del vial	Nylacero	Nylacero
Diámetro de bolas (mm)	5 y 10	5 y 10
Peso de las bolas (g)	50	50
Tamaño de partícula Te y Se (μm)	5	5
Tamaño de partícula PbO (μm)	50	50
Tiempo de molienda (h)	1 - 4	2 - 10
Medio de molienda	ZrO ₂	ZrO ₂

Con el propósito de estimar si se presenta el fenómeno de recristalización dinámica durante el proceso de molienda mecánica de alta energía, se determinó la temperatura superficial del medio de molienda (esferas de ZrO₂) con la finalidad de obtener un estimado de la temperatura de los polvos (ver Apéndice D). Ya que la recuperación y recristalización de los polvos depende de la naturaleza (cantidad) del estado de deformación y la temperatura a la que éstos se someten.

Debido a la cantidad y al incremento de la temperatura en los polvos, las mediciones se realizaron por un método de termometría infrarroja (Infrared Thermometer, 62 Mini FLUKE, intervalo de operación -30 a 500 °C). La ventaja de este método es determinar la temperatura en condiciones extremas. Todas las mediciones se realizaron a una distancia ≤ 2.5 cm.

5.2 Técnicas experimentales

Para determinar la composición química global de las fases sólidas presentes durante las diferentes etapas de la MS, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X.

El análisis superficial de la microestructura y morfología de las muestras, se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB). Para tener un mejor entendimiento del arreglo atómico de las diferentes fases contenidas en la microestructura, se emplearon las técnicas de microscopía

electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR). Asimismo, se analizó la evolución del área superficial específica de las partículas (A_s). En la figura 3 se muestra el procedimiento experimental en forma de diagrama de bloques.

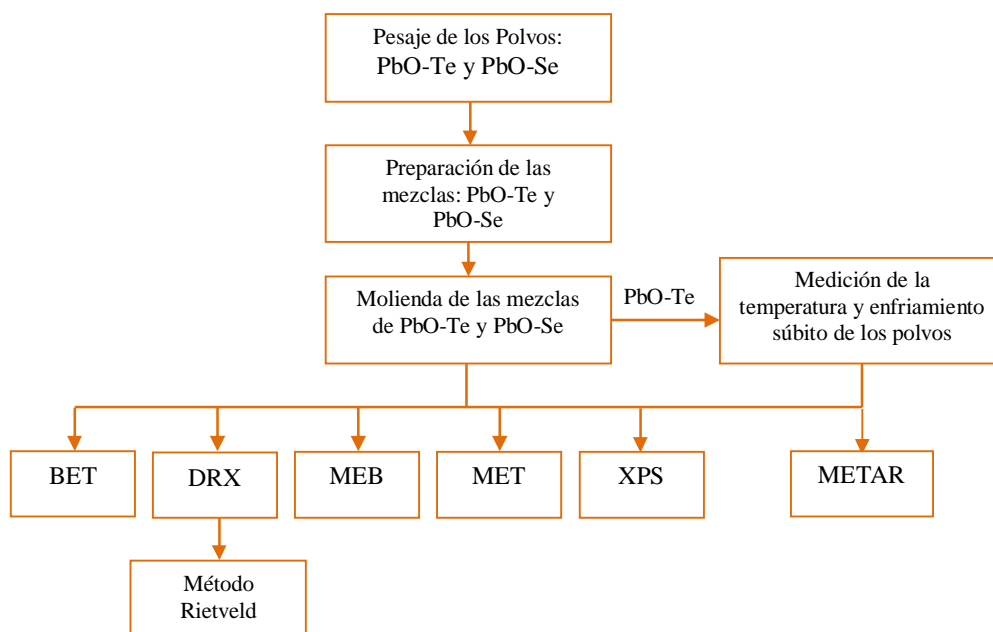


Figura 3. Esquema del procedimiento de la obtención y caracterización de los compuestos PbTe y PbSe.

5.2.1 Difracción de rayos-X

Los cambios estructurales y microestructurales durante las diferentes etapas de la molienda se investigaron con un difractómetro SIEMENS (Modelo D 5000). Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente con un anticátodo de Cu (40 kV, 30 mA) utilizando las siguientes condiciones de trabajo: radiación Cu-K, se empleó un intervalo angular de barrido de 10-110° (2 θ) con incrementos de 0.050°. Debido a las cantidades presentes de muestra el tiempo de conteo fue 0.5 s · paso⁻¹ [8].

Se utilizó la técnica de difracción de polvos y se hizo una comparación exacta entre el patrón de difracción y la muestra sintetizada. Las tarjetas utilizadas fueron las del “Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) del International Centre for Diffraction Data (ICDD)”. Después de identificar e indexar (software PCPDFWIN versión 2.0, (PDF-2 Database, JCPDS-ICDD, Newton Square, PA, 1999 y con el software Phase Identification from Powder Diffraction, MATCH!) las fases cristalinas presentes en las diferentes muestras, el tamaño promedio de cristalita fue calculado por el método Rietveld, usando el software *FullProf Suite* [9].

5.2.1.1 Método Rietveld

Para el análisis de las fases presentes en las muestras se utilizaron los patrones de difracción de polvo de rayos-X (DRX) registrados a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker D-8 Advance con un monocromador de grafito (Cu $K\alpha$) a 40 kV y 40 mA y con la geometría Bragg-Brentano. La intensidad de la difracción en función del ángulo 2θ se midió entre 20° y 110° , empleando un tamaño de paso 2θ de 0.02° y una cuenta de 10 s por punto. En el análisis cuantitativo de las diferentes fases (de los patrones de DRX) se ha empleado el método Rietveld y en el tratamiento de los datos por este método se ha utilizado el programa *Fullprof* ^[9]. La morfología de los cristalitos fue modelada usando armónicos esféricos como funciones base ^[10]; considerando que los microesfuerzos de los cristalitos son isotrópicos; y al modelar el fondo con una función polinomial que; además de los términos constante, cuadrático y cúbico en 2θ , también se incluyeron los términos $(1/2\theta)$ y $(1/2\theta)^2$ ^[11]. Como modelos iniciales para el refinamiento, se utilizaron el PbTe y PbSe (cúbico; grupo espacial $Fm\bar{3}m$) ^[8, 12].

5.2.1.2 Morfología de los cristalitos obtenidos por el método Rietveld

Los datos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld sobre la morfología de los cristalitos fueron utilizados para generar imágenes, áreas y volúmenes de los cristalitos promedio. Como los datos obtenidos corresponden a posiciones espaciales sobre la superficie de los cristalitos, éstos fueron utilizados para generar una malla triangular de nodos la cual permitió calcular el área superficial correspondiente y poder crear una imagen tridimensional del cristalito promedio a partir del software *Medit* (Release2.3b, Feb 2005) ^[13]. La conexión de los triángulos con el centro del cristalito genera una malla de tetraedros la cual se utilizó para crear el volumen del cristalito. De igual forma, se determinó la densidad de los diferentes cristalitos que en conjunto con el volumen y el área superficial sirven para calcular el número de átomos en el cristalito ^[14].

5.2.1.3 Poliedros de coordinación obtenidos por el método Rietveld

Aunque el camino más sistemático para especificar una estructura cristalina es enumerar todas las coordenadas atómicas de un compuesto, dicho camino resulta ineficiente para destacar las características más importantes del cristal. Por ello, con la finalidad de visualizar un cristal de la forma más sencilla se utiliza el modelo de poliedros de coordinación. De allí, que los compuestos

obtenidos se modelen conforme a: i) celda unitaria, ii) simetría descrita por el grupo espacial y iii) las coordenadas atómicas obtenidas a partir del refinamiento Rietveld.

En el modelo de poliedros de coordinación, cada poliedro representa una estructura constituida por un átomo electropositivo el cual está rodeado por sus vecinos electronegativos más cercanos. Este modelo se utilizó con la finalidad de simplificar estructuras complejas, así como para enfatizar la conectividad entre los poliedros y, por ende, determinar la estabilidad estructural de las fases. El modelado se realizó con el software Diamond 3.1 ^[15].

5.2.2 Microscopía electrónica

Por medio de la microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-35 F) se revelaron los cambios superficiales, a nivel volumen, en la morfología de las partículas. Los mapeos elementales realizados con esta técnica permitieron conocer la distribución de los elementos presentes en las diferentes fases (homogeneidad química de la muestra) obtenidas durante las diferentes etapas de la molienda mecánica ^[16].

La preparación de las muestras para MET y METAR se realizó de dos formas ^[17]:

- i. Una pequeña cantidad de las muestras en polvo de las diferentes etapas de la MMAE se dispersaron sobre la rejilla de cobre por una técnica de sedimentación al vacío.
- ii. Las muestras en polvo de las diferentes etapas de la MMAE fueron vertidas en un recipiente con alcohol anhidro, posteriormente las soluciones se colocaron en un equipo de ultrasonido durante 90 minutos. Finalmente, se dispersó una pequeña cantidad de la solución sobre la rejilla de cobre y se dejó secar en condiciones atmosféricas.

La determinación del tamaño de partícula y morfología, fue posible con la microscopía electrónica de transmisión (JEOL JEM-1200 EX Electron Microscope), la MET se utilizó para revelar los cambios que ocurren en la microestructura del material en las diferentes etapas de la MS. La difracción de área selecta (DAS) en diversas áreas (~ 0.1) de las partículas, se utilizó para identificar las fases presentes. Imágenes de campo claro y campo oscuro, así como los patrones de difracción de área selecta (PDAS) fueron adquiridos de las muestras en las diferentes etapas de la molienda.

La técnica de microscopía electrónica de alta resolución (FEI TECNAI G²-F30) se utilizó para el estudio de los defectos en la estructura cristalina (arreglo atómico detallado de las diferentes fases), ya que esta técnica tiene una resolución cercana al ángstrom (0.1 nm). Las imágenes obtenidas por esta técnica son interpretadas de forma directa en términos de proyección de las posiciones individuales de las columnas de átomos en las diferentes fases presentes, de este mismo modo se puede obtener un registro de los defectos estructurales. Por medio de esta técnica, las partículas se pueden examinar directamente en su condición de pulverización. El tamaño promedio de partícula se determinó con el analizador de imágenes Sigma Scan Pro 5 ^[18]. Tanto las micrografías obtenidas por MET como por METAR fueron analizadas con dicho programa.

5.2.3 Área superficial específica

La evolución del área superficial específica (A_s) de los polvos obtenidos tras la MMAE, se determinó al medir isothermas de N₂ a baja temperatura en un equipo Gemini 2360 (Micromeritics). Previo a las mediciones, los polvos fueron secados al vacío a una temperatura de 105 °C. El área superficial específica se determinó utilizando el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para presiones relativas de nitrógeno P/P_0 entre 0.1 y 0.5.

5.2.4 Espectroscopía de fotones por rayos-X

Para el análisis de espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X, XPS (por sus siglas en inglés, X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con un detector analizador CLAM4 MCD. Se utilizó una fuente de rayos-X de Al K_α ($h\nu = 1486.6$ eV) a 22 mA de intensidad de haz, con ánodo polarizado a 12.5 kV. El espectro XPS se obtuvo a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E_0 = 50$ eV para obtener el espectro de barrido amplio y $E_0 = 20$ eV para espectros de alta resolución. Las muestras se limpiaron con Ar⁺ durante 5 min con 3 kV y 0.06 μA/mm².

La presión en la cámara se mantuvo constante durante la medición, en 1×10^{-8} mbar. La posición en energía se calibró con el orbital de Ag 3d_{5/2} en la posición de 368.20 eV, con una resolución (FWHM) de 1.10 eV, Au en 84.00 eV y C 1s en 285.00 eV. Las deconvoluciones de los espectros se hicieron con el software SDPv4.1 ^[19].

5.2.5 Análisis termodinámico y termoquímico de los compuestos

La medición directa de datos termodinámicos en fases metaestables es muy complicada y los datos disponibles para determinar la factibilidad de las reacciones son bastante escasos. Termodinámicamente una reacción o transformación de fase (espontánea) ocurre cuando la energía libre del sistema es muy negativa (G) o cuando la constante de equilibrio es muy grande ($K_{eq} \gg 0$).

El conocimiento de un estado de equilibrio (sin importar los parámetros o condiciones de operación) es el punto de partida en la descripción de cualquier fenómeno o proceso. Por ello, para evaluar la evolución fisicoquímica de los sistemas PbO-Te y PbO-Se se requiere tener un sistema bien definido. La manifestación macroscópica del equilibrio fue dada estequiometricamente por las fases cristalográficas (composición estequiométrica definida) que se detectaron por la técnica de difracción de rayos-X. Una vez establecida la tendencia a alcanzar el equilibrio, se pueden determinar los valores de entalpía (H), los cuáles están únicamente definidos por la tendencia al equilibrio y son independientes del historial del sistema.

La formación de los diversos óxidos producidos durante las diferentes etapas de la molienda mecánica se estimó calculando la G° para las reacciones planteadas en función de la temperatura. Parte de los cálculos realizados en este estudio fue con la ayuda del software: HSC Chemistry 5.11^[20]. La figura 4 muestra el diagrama de bloques del análisis termodinámico de los sistemas PbO-Te y PbO-Se.

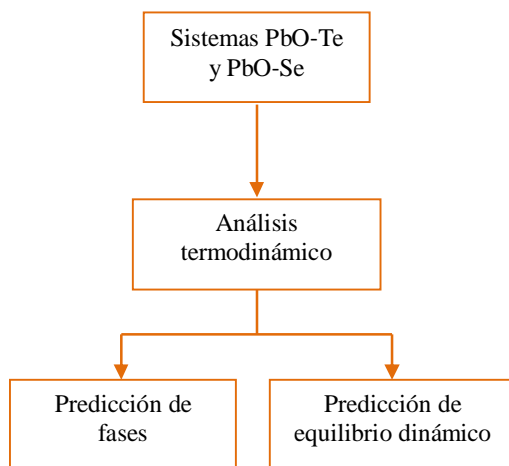


Figura 4. Diagrama de bloques del análisis termodinámico para los sistemas PbO-Te y PbO-Se.

REFERENCIAS

- [1] A. Ebadnejad, G. R. Karimi y H. Dehghani, *Powder Technology* 245 (2013) 292–296.
- [2] M. J. Metzger y B. J. Glasser, *Powder Technology* 237 (2013) 286–302.
- [3] S. Fadda, A. Cincotti, A. Concas, et al., *Powder Technology* 194 (3) (2009) 207–216.
- [4] B. Freireich, J. Litster y C. Wassgren, *Chemical Engineering Science* 64 (15) (2009) 3407–3416.
- [5] A. Concas, N. Lai, M. Pisu, et al., *Chemical Engineering Science* 61 (11) (2006) 3746–3760.
- [6] R. G. Joanna, F. S. James et al., *Materials Processing Handbook*, CRC 2007, Estados Unidos de Norteamérica.
- [7] M. Sherif El-Eskandarany, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, Noyes Publications 2001, Estados Unidos de Norteamérica.
- [8] H. Rojas-Chávez, S. Díaz-de la Torre, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 275–278.
- [9] J. Rodríguez-Carbajal: *FullProf*; Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Saclay, Francia 2006.
- [10] M. Kara y K. Kurki-Suonio, *Acta Crystallographica A* 37 (1981) 201–210.
- [11] M. Järvinen, *Journal of Applied Crystallography* 26 (1993) 525–531.
- [12] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, G. Plascencia y D. Jaramillo-Vigueras, *Materials Science Forum* 644 (2010) 69–74.
- [13] Medit software: “*le logiciel a ete concu et realize au laboratoire Jacques Luois Lions de l’Universite Pierre et Marie CURIE (Paris 6) 2004*”. Laboratoire Jacques Louis Lions, Boite Courrier 187, 75252 Paris cedex 05, Francia.
- [14] X. Bokhimi, R. Zanella and A. Morales, *Journal of Physics Chemistry C* 112 (2008) 12463.
- [15] *Diamond Crystal Impact GbR*, Brandenburg, K. (1999), Bonn, Alemania, 2010.
- [16] A. R. Clarke y C. N. Eberhardt, *Microscopy Techniques for Materials Science*, CRC Press 2002, Inglaterra.
- [17] Patrick Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer 2009, Gran Bretaña.
- [18] Sigma Scan Pro, 5.0, Jandel Scientific, Erkrath, Alemania, 1992.
- [19] SDP v4.1 (32 bit) Copyright© 2004, XPS International, LLC, Compiled in January 2004.
- [20] HSC Chemistry for Windows, version 5.1, outokumpu, Oy, 1994.

Capítulo Seis

RESULTADOS y DISCUSIÓN

La mayoría de los trabajos de investigación en el área de la síntesis de nanomateriales por mecano-síntesis, afirman que el control adecuado de los parámetros de operación son el factor clave de una síntesis exitosa. Cabe mencionar, que un cuidado extremo en la atmósfera de molienda asegura una composición química libre de óxidos. Este tipo de argumentos se encuentran referidos en la mayoría de las publicaciones en el área de la síntesis de nanomateriales vía la molienda mecánica de alta energía. Sin embargo, hasta la fecha el mecanismo por el cual se lleva a cabo la síntesis durante el aleado mecánico aún no es completamente entendido.

Además de la síntesis mecanoquímica de las nanopartículas de PbTe y PbSe, el interés de esta disertación es el análisis teórico/experimental con el fin de dilucidar los mecanismos por los que se lleva a cabo la síntesis de los compuestos intermetálicos.

6.1 Sistema PbO-Te

6.1.1 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X de los polvos obtenidos tras la molienda se muestran en la figura 5. En esta figura se aprecia la secuencia de los patrones para las muestras de 0.083, 0.25 y 0.50 h de molienda. En la figura 5 a), se observa que predomina la presencia de los picos de difracción de la materia prima: PbO y Te, y en menor cantidad e intensidad también se detecta la presencia de los picos de difracción del TeO₂, PbO₂ y PbTe.

Para t_m que exceden 0.083 h, los picos de difracción de las fases Te y TeO₂ desaparecen, quedando únicamente la presencia de las fases PbO, PbO₂ y PbTe. En la muestra con 0.5 h de molienda los picos de difracción del PbO desaparecen completamente y a su vez aparecen nuevos picos de difracción. El patrón de difracción de rayos-X de la figura 5 c) corresponde exclusivamente a las fases: PbTe, PbO₂ y PbTeO₃.

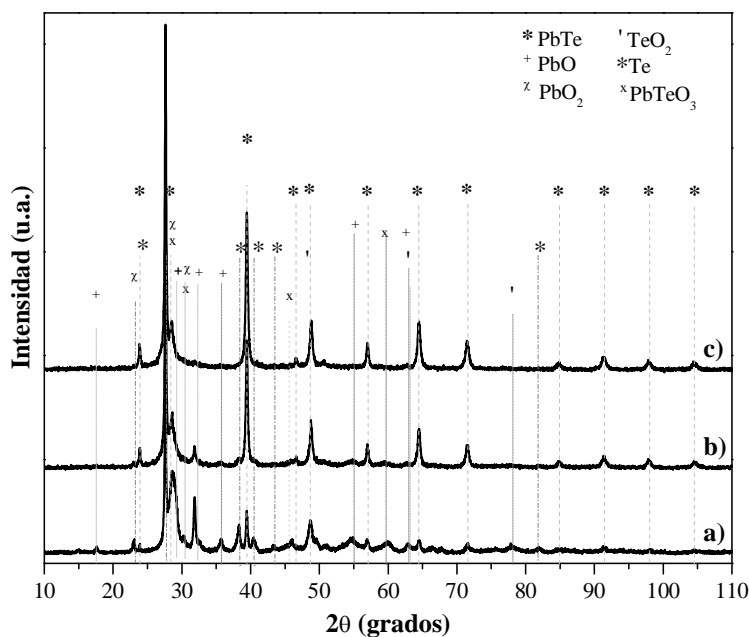


Figura 5. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda: a) 0.083 b) 0.25 y c) 0.50 h.

En la tabla 3, se resumen las diferentes fases detectadas por difracción de rayos-X en las muestras obtenidas con tiempos de molienda hasta de 0.50 h.

De acuerdo al análisis del patrón de DRX de la figura 5 a), se aprecia claramente que se llevan a cabo reacciones sólido-sólido y gas-sólido para la formación de los compuestos PbO₂, TeO₂ y

PbTe a partir de los polvos precursores. Por otro lado, en la figura 5 b)-c) se muestra que conforme incrementa el tiempo de molienda aumenta el número de picos de difracción del PbTe, además de que incrementa su intensidad.

Tabla 3. Fases detectadas por DRX de las muestras obtenidas a: 0.083, 0.25 y 0.50 h de molienda.

Fases presentes	ICSD	Nombre	Estructura cristalina
PbO	85-1739	Litharge	Tetragonal
Te	36-1452	Telurio	Hexagonal
PbTe	38-1435	Altaite	Cúbica
PbO ₂	72-2440	Scrutinyte	Ortorrómico
TeO ₂	42-1365	Paratellurite	Tetragonal
PbTeO ₃	39-0287	Óxido de plomo-telurio	Tetragonal

El punto más interesante en las primeras etapas del ciclo de molienda ($t_m \leq 0.5$ h) es que los polvos de PbO y Te se transformaron casi en su mayoría, para la formación del compuesto cristalino PbTe, además de este compuesto sólo se detecta la presencia de trazas de PbO₂ y PbTeO₃. Como se muestra en la figura 5 c), el TeO₂ permanece estable para $t_m \leq 0.25$ h.

Por otro lado, una posible explicación de la presencia de los picos de difracción del PbTe en las primeras etapas de la molienda puede ser debida a que de acuerdo con el diagrama de fases Pb-Te (ver Apéndice A), no existen otras fases intermedias en este sistema^[1-4].

En la figura 6, los patrones de difracción para las muestras con 1, 2 y 3 h de molienda muestran picos de difracción correspondientes a las fases PbTe, PbO₂ y PbTeO₃. Para un $t_m > 2$ h desaparecen los picos de difracción del PbTeO₃ y únicamente se detectan como fases estables al PbO₂ y PbTe. Conforme aumenta el tiempo de molienda, los picos de difracción del PbO₂ desaparecen ($t_m = 4$ h) y sólo se detecta la presencia de una fase homogénea y estable, el PbTe.

Las fases PbTeO₃ y PbO₂ se mantienen estables hasta 1 y 3 h de molienda, respectivamente. En la tabla 4, se resumen las diferentes fases detectadas por difracción de rayos-X en las muestras obtenidas con tiempos de molienda de 1 hasta 3 h.

Tabla 4. Fases detectadas por DRX de las muestras obtenidas a: 1, 2, y 3 h de molienda.

Fases presentes	ICSD	Nombre	Estructura cristalina
PbTe	38-1435	Altaite	Cúbica
PbO ₂	72-2440	Scrutinyte	Ortorrómico
PbTeO ₃	39-0287	Óxido de plomo-telurio	Tetragonal

Después de 4 h de molienda la transformación fue completa, desaparecen los picos de difracción de las fases PbTeO_3 y PbO_2 ; únicamente se detectan los picos de difracción de la fase PbTe .

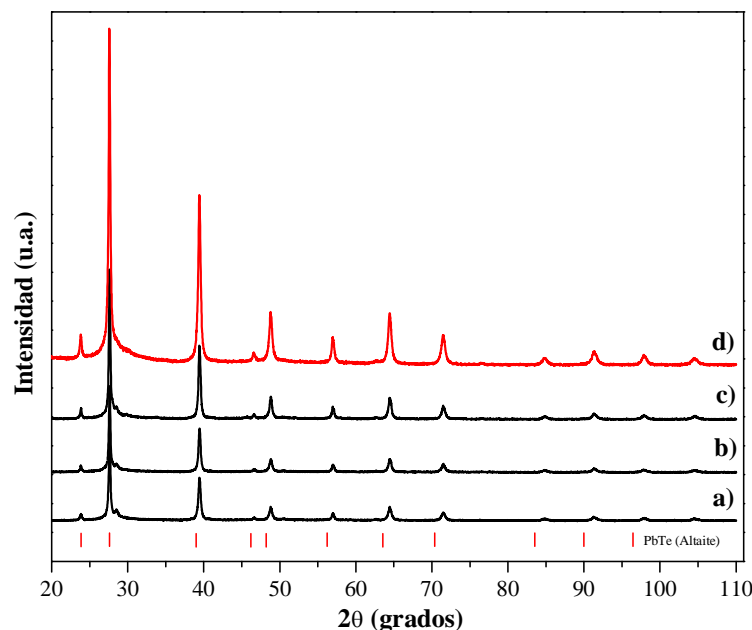


Figura 6. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda: a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 h.

La figura 6 muestra, que los picos de difracción del PbTe permanecen sin ensancharse para $1 \text{ h} \leq t_m \leq 4 \text{ h}$. La falta de ensanchamiento en los picos de difracción se atribuye a un proceso de recristalización dinámica, ya que dicho proceso se favorece al aumentar la relación entre la cantidad de deformación plástica y la temperatura de molienda ^[5-6]. La deformación plástica induce una gran cantidad de energía en las partículas y ésta incrementa conforme transcurre el ciclo de molienda. Por lo tanto, se espera que la temperatura de recristalización de las partículas disminuya al tener una gran cantidad de deformación almacenada sin importar que no se alcancen temperaturas elevadas durante el proceso de MMAE; de ahí que se tenga un tamaño de partícula nanométrico sin presentarse ensanchamiento de los picos de difracción.

El indexado de las muestras se llevó a cabo usando el software *PCPDFWIN*. Se determinó que la fase PbTe es de alta simetría (cúbica) y en el caso del PbTeO_3 y PbO_2 son de menor simetría (tetragonal y ortorrómbico, respectivamente).

La figura 7 muestra el patrón de difracción de rayos-X del telururo de plomo en la relación atómica deseada, 1:1, después de 4 h de molienda. De acuerdo con lo establecido en el desarrollo

experimental, no se detectaron impurezas de ningún tipo (contenedores, medio de molienda o de la atmósfera) según lo confirman los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos-X.

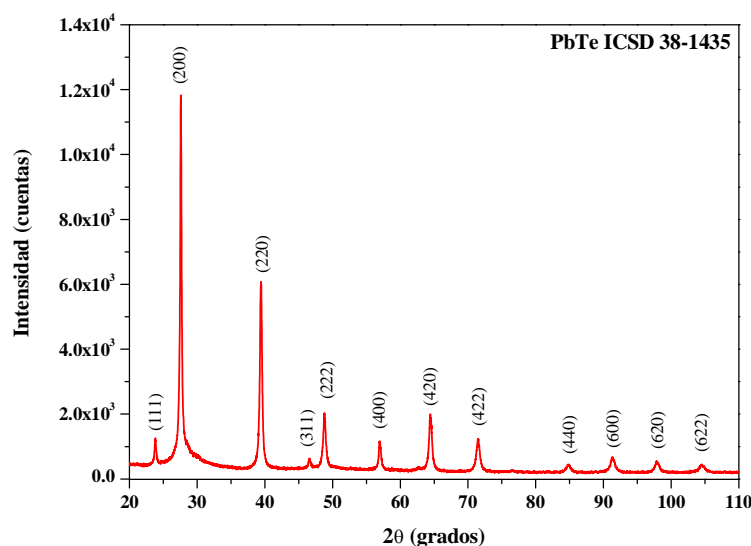


Figura 7. Patrón de difracción de rayos-X de la fase telururo de plomo al completar el ciclo de molienda.

La figura 8, es un acercamiento de la reflexión de la difracción de Bragg (200) del PbTe, en esta figura se muestra en detalle como disminuye la cantidad de la fase PbO_2 (figuras 8 b-d) conforme aumenta el tiempo de molienda hasta tener homogénea la fase PbTe ($t_m = 4$ h), figura 8 a.

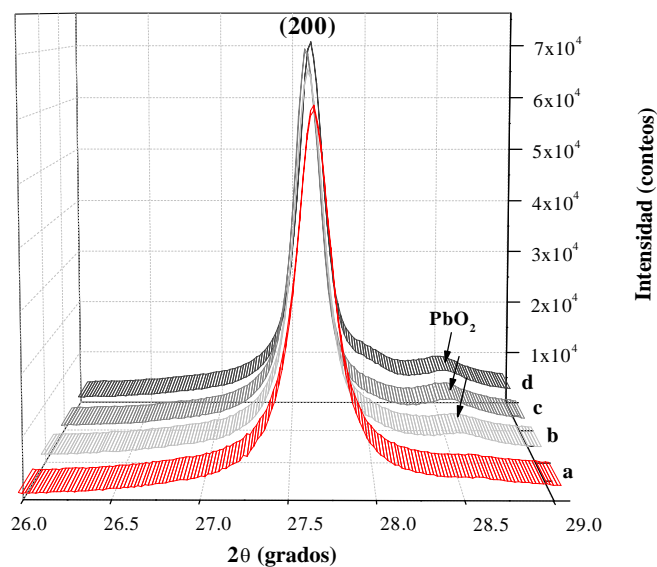


Figura 8. Representación de la intensidad de DRX para la reflexión de la difracción de Bragg (200) del PbTe en función del tiempo molienda: a) 4 b) 3, c) 2 y d) 1 h.

6.1.2 Refinamiento de los patrones de DRX del PbTe

Las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda fueron analizadas cuantitativamente por el método Rietveld ^[7]. En cada caso la calidad del refinamiento fue confirmada por factores de confiabilidad y por examinación visual de la diferencia graficada entre los picos de difracción calculados y los determinados experimentalmente, cabe mencionar que sólo se presenta el refinamiento de la muestra que completó el ciclo de molienda de 4 h.

Para el análisis de las fases presentes en las muestras se utilizaron los patrones de DRX. Mediante el análisis DRX de las muestras en polvo obtenidas a diferentes tiempos de molienda, se determinó que las muestras son puras. Dado que no se encontraron fases ajenas a las esperadas. Una vez realizada la indexación de las fases; la información fue ingresada al fichero del programa *Fullprof* ^[7], con la finalidad de conseguir una sobre posición de las curvas experimentales con las curvas teóricas, refinando para ello diversos parámetros, ver Apéndice E.

En la figura 9, se muestra el empate de las intensidades integradas a partir del refinamiento por el método Rietveld. En los diferentes ajustes por el método Rietveld, los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra (continua) es la curva calculada, la línea gris es la diferencia entre los datos experimentales y los teóricos, finalmente las marcas rojas (líneas verticales) representan la posición de los picos de difracción de la fase PbTe.

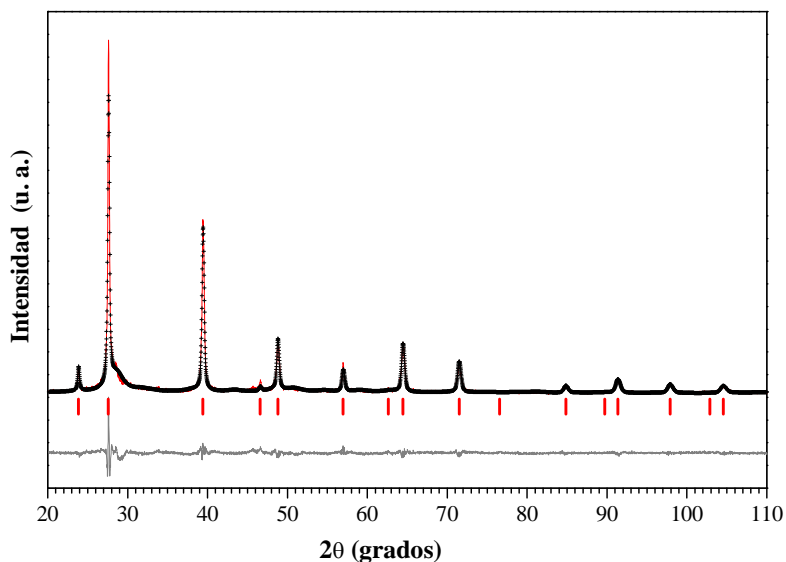


Figura 9. Refinamiento del patrón de difracción de rayos-X de la fase PbTe al completar el ciclo de molienda.

De acuerdo con la estrategia empleada para el refinamiento del patrón DRX de la muestra con 4 h de molienda, se obtuvieron las siguientes figuras de mérito $R_{\text{exp}} = 4.98$; $R_{\text{wp}} = 9.56$ y $\chi^2 = 5.49$. Como se mencionó anteriormente y debido a que el refinamiento microestructural es otra consecuencia del proceso de MMAE, se emplearon los resultados de DRX para estimar el tamaño de cristalito del PbTe tras la molienda.

El análisis cuantitativo del tamaño promedio de cristalito del PbTe en función del tiempo de molienda se muestra en la figura 10 a). Como se aprecia claramente en esta figura, la reducción del tamaño de partícula es considerable desde las primeras etapas de molienda (0.086 h), ya que al partir de un tamaño promedio de partícula inicial de 50 μm , éste disminuye hasta un tamaño promedio de ~ 32 nm y permanece prácticamente inalterable conforme procede el ciclo de molienda (25 nm para 4 h).

El parámetro de red (a) del PbTe es ligeramente menor al que se reporta en la tarjeta ICSD 38-1435 ($a = 6.459$ Å). Conforme incrementa el tiempo de molienda en las primeras etapas, el parámetro de red del PbTe ($a \sim 6.41$ Å para $t_m \leq 0.5$ h) tiende a mantenerse constante. Para un $t_m = 1$ h, el parámetro de red disminuye hasta $a = 6.446$ Å y a medida que aumenta t_m , a alcanza un valor de 6.462 Å para la muestra con 4 h de molienda, ver figura 10 b). Por lo tanto, conforme incrementa el trabajo mecánico se obtiene un $\Delta a = 0.052$ Å.

Como se observa en la figura 10 a), en las primeras etapas de la mecano-síntesis, $t_m \leq 0.5$ h, la energía mecánica que se transmite a los polvos causa deformación. Conforme se incrementan los impactos del medio de molienda con las partículas de las fases presentes, la deformación plástica en el PbTe cambia a un proceso de fractura, y por ende, a un refinamiento continuo de la microestructura, pasando las partículas de un tamaño micrométrico a otro nanométrico.

Asimismo, el tamaño de partícula de la muestra con 1 h de molienda se encuentra en las condiciones críticas de energía almacenada y tamaño de partícula. La disminución tan pronunciada en el período de 0.5 a 4 h de molienda, se debe a la reducción, liberación del O_2 (g), de los óxidos PbO_2 y PbTeO_3 , para formar el PbTe.

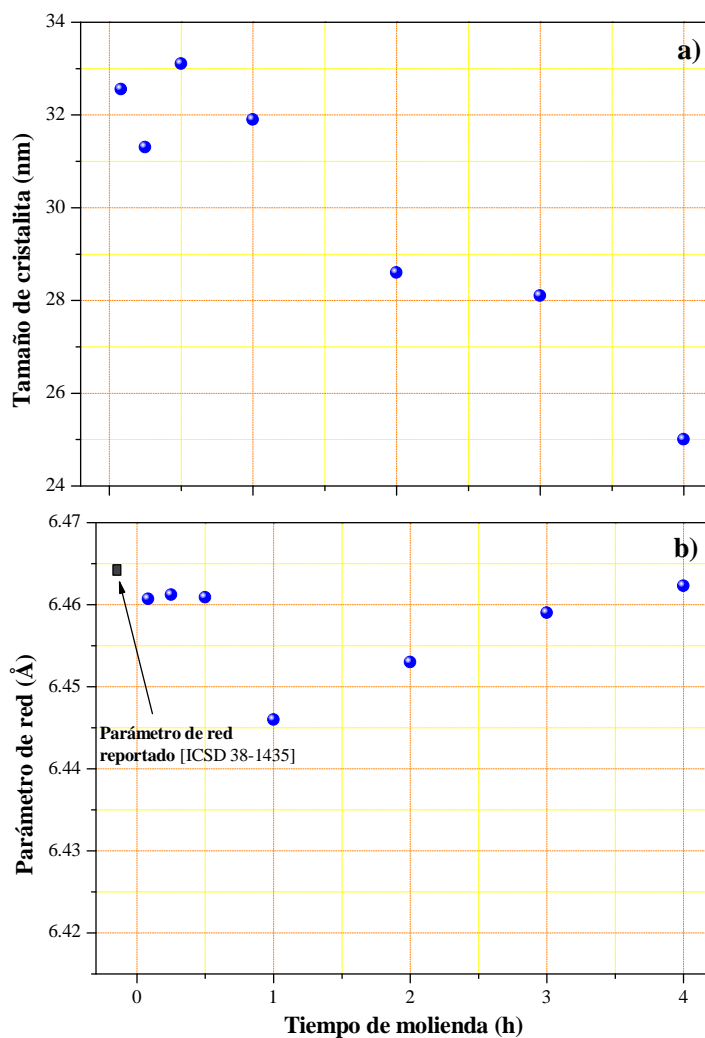


Figura 10. a) Tamaño promedio de cristalita de la fase PbTe. b) Variación del parámetro de red en función del tiempo de molienda para la fase PbTe.

La expansión del parámetro de red (a) sugiere un ligero incremento en la cantidad del Te en la red cristalina; este incremento es paulatinamente disuelto conforme aumenta el tiempo de molienda. Como consecuencia, de forma simultánea se lleva a cabo un balance de la estequiometría del compuesto. A pesar del ligero incremento en el parámetro de red del PbTe, los resultados confirman que el compuesto sintetizado contiene 50 % at. de Te y la diferencia en Pb.

El PbTe se identificó como una fase pura, la cual es cúbica con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ ($Z = 4$). Tanto los átomos de Pb y Te están fijos en las posiciones $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(0, 0, 0)$ respectivamente. De acuerdo con el diagrama de fases Pb-Te, el Pb o Te tienen una solubilidad muy limitada en el PbTe (no mayor de 0.006 % at. para Pb y 0.013 % at. para Te, ver Apéndice A).

6.1.2.1 Morfología del cristalito a partir del refinamiento de los patrones de DRX del PbTe

Con la finalidad de clarificar el efecto de estructura de los polvos obtenidos tras la molienda, se refinó la estructura reticular a partir de los patrones de difracción de rayos-X para los diferentes tiempos de molienda. Ya que todas las fases contenidas en las muestras cuentan con una cristalografía bien definida, las diversas contribuciones a sus respectivos patrones de difracción de rayos-X fueron modelados de forma adecuada ^[1, 8-10].

Al modelar la morfología del cristalito se consideró su anisotropía. Con la finalidad de derivar información acerca del tamaño y morfología de los cristalitos, el modelo asume que todos los cristalitos tienen la misma forma y dimensiones. Los cristalitos de PbTe fueron anisotrópicos como se muestra en la figura 11. Los cristalitos obtenidos con tiempos de molienda < 4 h muestran una morfología de cuboides (cristalitos redondeados) que conforme incrementa el tiempo de molienda transforman a cubos, y simultáneamente disminuyen sus dimensiones.

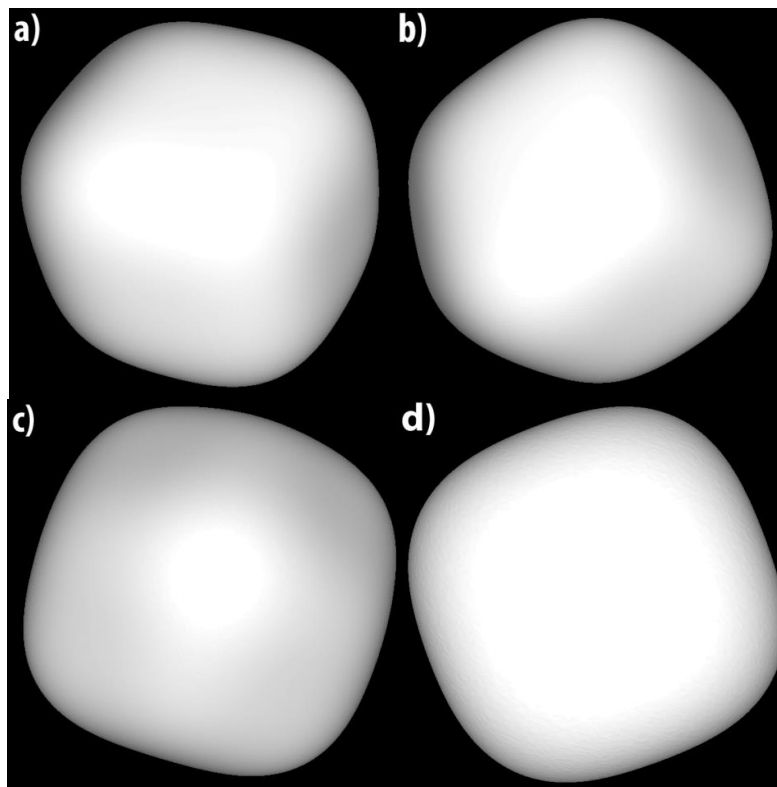


Figura 11. Imagen de la morfología del cristalito promedio de PbTe obtenido a partir del refinamiento Rietveld en función del tiempo de molienda: a) 1 h, b) 2 h, c) 3 h y d) 4 h.

En la figura 12, se observa una imagen representativa obtenida para un cristalito aislado de PbTe después que se completó el ciclo de molienda, 4 h. La imagen que se muestra, es generada a partir de la cara (100) del cristalito.

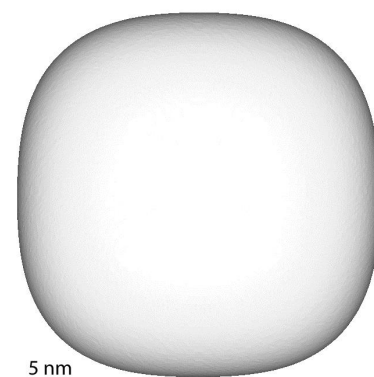


Figura 12. Imagen de la morfología del cristalito promedio de PbTe obtenido al completar el ciclo de molienda, 4 h, a partir del refinamiento Rietveld.

6.1.2.2 Poliedros de coordinación obtenidos a partir del refinamiento de los patrones de DRX del PbTe

La distribución local de los átomos del PbTe puede ser descrita con un octaedro típico como el que se muestra en la figura 13. Como puede apreciarse los vértices representan arreglos simétricos de seis puntos alrededor de un punto céntrico. Por ello, los octaedros de PbTe son poliedros estables ya que el Pb^{2+} (esfera blanca) está rodeado por seis Te^{2-} (esferas grises) ^[11-16].

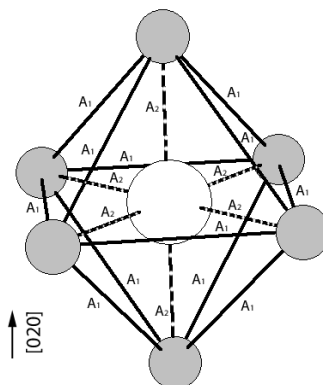


Figura 13. Octaedro representativo de la estructura cristalina del PbTe. Los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld son: $a = b = c = 6.462 \text{ \AA}$. Utilizando los parámetros de red y las posiciones atómicas, las longitudes de enlace en la figura tienen los siguientes valores $A_1 = 4.14516 \text{ \AA}$ y $A_2 = 3.02458 \text{ \AA}$. La esfera blanca representa iones de Pb y las esferas grises representan iones de Te.

El octaedro de la figura 13 solo tiene dos tipos de longitudes de enlace, A_1 y A_2 ; una de estas longitudes, A_2 , representa la interacción más fuerte y corresponde a la interacción entre los átomos de Pb y Te. A_1 es la longitud de enlace más largo y está dada entre los átomos de Pb, dicha

longitud es de 4.14516 Å y corresponde a las aristas compartidas con otros octaedros. La celda unitaria de PbTe contiene solo un octaedro y conforme incrementa el tiempo de molienda, los poliedros de coordinación del PbTe son más compactos. De esta manera es como se asegura la estabilidad del PbTe ^[16].

Como se muestra en la figura 14, el arreglo de los octaedros no produce una estructura cristalina con túneles a lo largo de los ejes. Por ello, cuando el PbTe se utiliza como un material termoeléctrico dopado, durante el dopaje se debe de sustituir a cualquiera de los iones originales. Incluso, los iones pequeños utilizados, en el dopaje del PbTe, deben sustituir a los iones originales del octaedro PbTe.

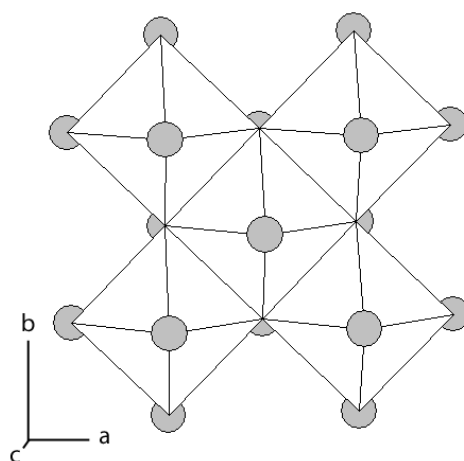


Figura 14. Estructura cristalina del PbTe proyectada sobre plano perpendicular al eje c. Las esferas grises representan los iones de Te, Te^{2-} .

Como se demostró en la sección 6.1.1, el PbTeO_3 se detecta por DRX como una fase meta estable hasta un tiempo de molienda de 3 h. En la figura 15 se muestra el poliedro de coordinación que representa a este óxido mixto.

En la figura 15 se muestra que los átomos de oxígeno tienen dos posiciones diferentes. La distribución local atómica de los átomos del PbTeO_3 puede ser descrita con un octaedro irregular. En dicho octaedro el ión Pb y Te se encuentran en el centro del octaedro irregular y en los vértices hay dos tipos de átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno del tipo 1 están distribuidos en la parte superior del octaedro irregular, mientras que los átomos de oxígeno del tipo 2 están distribuidos en las caras paralelas.

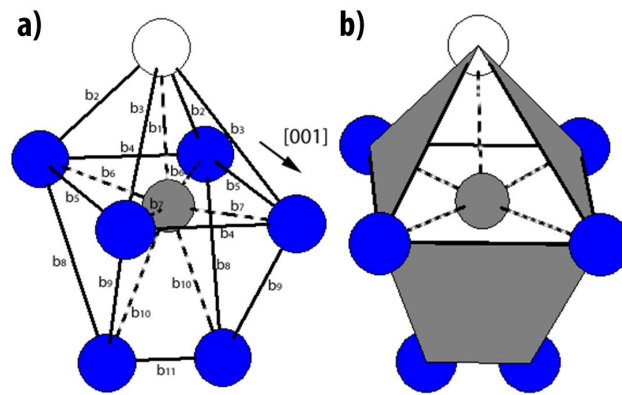


Figura 15. Octaedro irregular representativo de la estructura cristalina del PbTeO_3 . Los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld son: $a = 5.456 \text{ \AA}$, $b = 4.327 \text{ \AA}$ y $c = 3.412 \text{ \AA}$. Utilizando los parámetros de red y las posiciones atómicas, las longitudes de enlace en la figura tienen los siguientes valores $b_1 = 2.23$, $b_2 = 3.19$, $b_3 = 4.17$, $b_4 = 3.18$, $b_5 = 4.45$, $b_6 = 2.89$, $b_7 = 2.59$, $b_8 = 4.22$, $b_9 = 3.49$, $b_{10} = 3.09$ y $b_{11} = 2.18$. Las esferas grises representa iones de Pb y Te, las esferas blancas representan iones de O del tipo 1 y las esferas azules representan iones de O del tipo 2.

Como se muestra en la figura 15 a), las longitudes de enlace entre los iones de Pb y los átomos de oxígeno son todas diferentes. Las interacciones más fuertes corresponden a la interacción con el átomo de oxígeno del tipo 1 (b_1). En la medida en que incrementa el tiempo de molienda, los enlaces b_3 y b_4 comienzan a debilitarse (crecer) hasta el punto de romperse, y en consecuencia comienzan a generarse vacancias de oxígeno (del tipo 2) como se muestra en la figura 15 b). Es a partir de este tipo de vacancias que el PbTeO_3 comienza a transformarse en PbTe.

6.1.3 Área superficial específica

En la figura 16, se muestra la influencia del tiempo de molienda sobre el área superficial específica (A_s) del cristalito de PbTe. Los valores del área superficial específica del PbTe que se obtuvo a diferentes tiempos de molienda están muy por encima de los valores de los polvos precursores: óxido de plomo ($A_s = 0.43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y telurio elemental ($A_s = 0.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)^[17].

En la figura 16, se muestra que conforme incrementa el tiempo de molienda incrementa el A_s tanto en los valores determinados por el método BET así como en los obtenidos por el refinamiento Rietveld. Después de 2 h de molienda solo hay un ligero incremento del A_s . Como se ha reportado anteriormente^[18], la alta energía de los impactos durante la molienda tiene como consecuencia la reducción del tamaño de partícula. De allí, que nuevas superficies sean creadas continuamente durante la molienda y éstas den lugar a áreas superficiales muy grandes.

Los valores del A_s determinados tanto por el método BET como por el refinamiento Rietveld son del mismo orden de magnitud. La diferencia entre el área superficial específica medida y la calculada por el método Rietveld puede ser debida a que con esta última técnica, se considera un cristalito de PbTe aislado para determinar dicho valor.

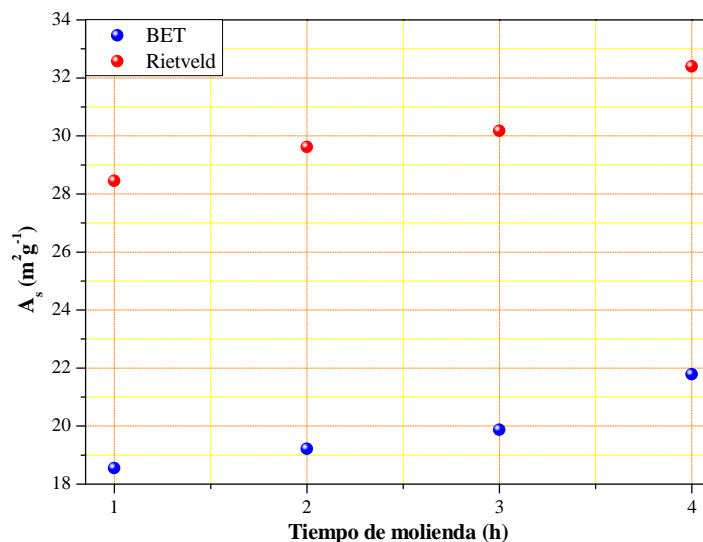


Figura 16. Variación del área superficial específica del PbTe en función del tiempo de molienda.

Por otro lado, mediante el método BET es muy probable que la medición no corresponda a un solo cristalito de PbTe debido a la aglomeración de éstos. Por lo tanto, no toda el área de cada cristalito individual en las partículas de PbTe estuvo disponible para adsorber las moléculas de nitrógeno utilizadas en los experimentos para determinar el A_s .

6.1.4 Microscopía electrónica de barrido

Durante las primeras etapas de la mecano-síntesis, por microscopía electrónica de barrido (MEB) se identificaron cambios en la morfología de las partículas. En la figura 17 a), se observa como los óxidos de plomo se deforman plásticamente y cambian de una morfología de hojuelas (materia prima) a otra que tiende a láminas alargadas. Posteriormente, figuras 17 b)-c), las hojuelas y las láminas de PbO disminuyen su espesor al grado de capas, las cuáles cubren a las partículas de Te.

La intensidad de los diferentes tipos de colisiones promueven que las partículas de Te presenten una disminución en tamaño sin modificar su morfología facetada.

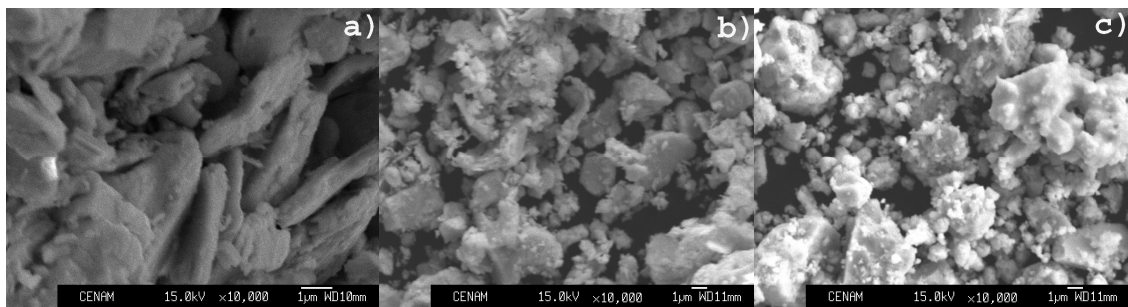


Figura 17. Micrografías obtenidas por MEB de los polvos obtenidos en las primeras etapas de molienda: a) 0.083 b) 0.25 y c) 0.50 h.

La figura 18, muestra las micrografías de MEB para el sistema PbO-Te antes de completar el ciclo de molienda. Un efecto de la MS, es la disminución del tamaño de partícula conforme incrementa el tiempo de procesamiento. Asimismo, otro de los efectos de la MS es el crecimiento aparente de las partículas debido a la aglomeración, la cual resulta más evidente para t_m entre 1 y 2 h, figuras 18 a)-b). Como se muestra en la figura 18 c), aún se aprecia la aglomeración de partículas pequeñas, las cuáles disminuyen en tamaño por efecto de los impactos conforme aumenta el t_m . En esta misma figura, se observa como las partículas de Te conservan su morfología facetada en un amplio intervalo de tamaños. En la figura 18 d), se muestra la morfología y el tamaño de partícula aparente de los aglomerados del compuesto PbTe.

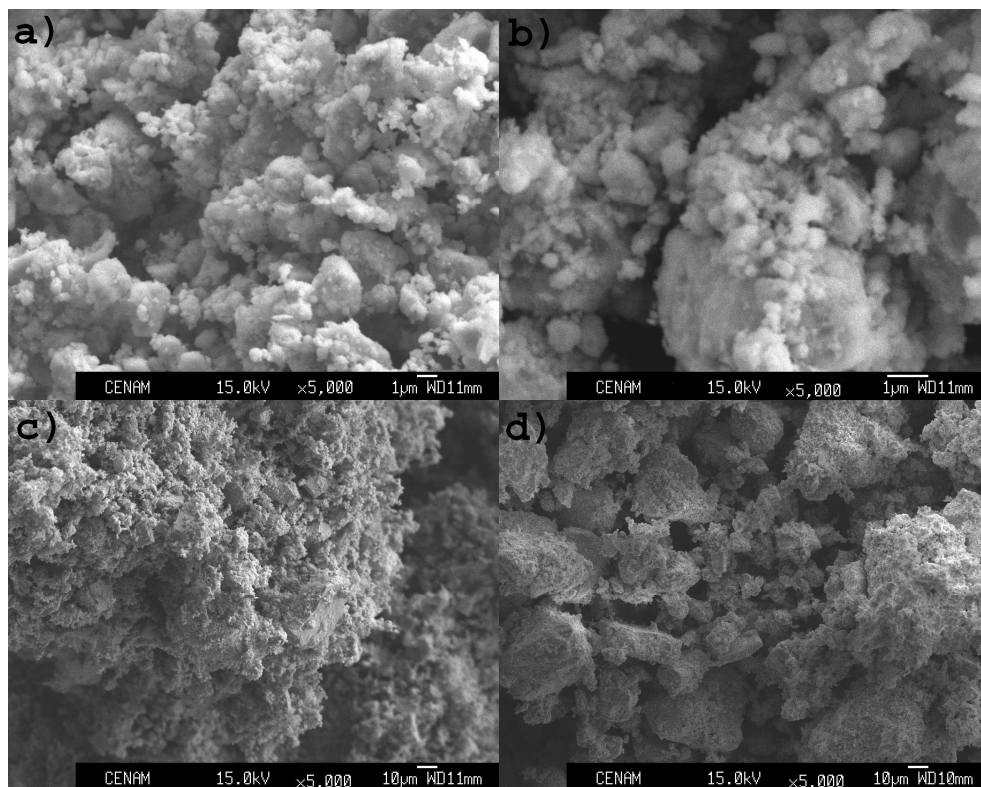


Figura 18. Micrografías obtenidas por MEB de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda: a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 h.

En las micrografías que se muestran en la figura 17, se observa que el cambio en la morfología del PbO es más evidente en comparación con el Te. Durante las primeras etapas de la molienda, la disminución del tamaño de partícula es muy pronunciada y la aglomeración no es tan evidente.

En la sección anterior se observó que, a medida que incrementa el t_m disminuye el tamaño de partícula. En las figuras 18 a)-b), no resulta evidente el que se siga refinando el tamaño de partícula, esto se debe al fenómeno de coalescencia de partículas (fuerzas de atracción física). En la medida que disminuye el tamaño de partícula el fenómeno de adhesión cobra más importancia, debido a que este fenómeno es una de las diversas causas que promueven la aglomeración. Otros factores que favorecen los mecanismos de unión en la aglomeración son: (i) los puentes sólidos: éstos se desarrollan por la difusión de una especie molecular u atómica de una partícula a otra en los puntos de contacto, también pueden ser construidos por efecto de reacciones químicas y (ii) las fuerzas de atracción entre las partículas sólidas; las fuerzas de corto alcance como son las de Van der Waals o electrostáticas propician que las partículas se mantengan juntas si éstas están lo suficientemente cerca una de otra ^[19]. Al disminuir el tamaño de partícula este mecanismo es más evidente.

Pese a que la aglomeración es un efecto indeseado, ya que disminuye la eficiencia de la molienda al incrementar el tiempo de procesamiento y el requerimiento energético, para el sistema en estudio no mostró efecto nocivo aparente. De ahí que no fue necesario el uso de algún agente de control de proceso ^[20]. Por el contrario, para este estudio se postula que el efecto de aglomeración es debido en parte a los mecanismos previamente descritos en (i) y (ii).

Cabe mencionar que las micrografías de la figura 18 fueron adquiridas en el modo de electrones retrodispersados. En este modo, las partículas más brillantes son asociadas a los óxidos de plomo y las partículas más oscuras al Te (y sus sub-óxidos). Como se observa en las diferentes micrografías, las partículas de Te (y sub-óxidos) la mayoría de las veces permanecieron cubiertas por los óxidos de plomo, esto se deduce del hecho que no se presentan contrastes tan notorios. En la figura 18 c), se observa como las partículas facetadas fungen como la base de los aglomerados, este efecto es más evidente en la figura 18 d), ya que se aprecia claramente que los aglomerados no están formados por partículas redondeadas sino por partículas facetadas.

Como se muestra en el mapeo de la figura 19, al completar el ciclo de molienda de 4 h se consigue un compuesto completamente homogéneo, cuya composición química se identificó claramente con la relación estequiométrica unitaria correspondiente al PbTe.

Al término de la mecano-síntesis, no se presentan gradientes de composición química como en el caso de los procesos convencionales (fusión-crecimiento) ^[21].

En el mapeo se observa una distribución homogénea de los elementos Pb y Te en toda la muestra, ver la figura 19.

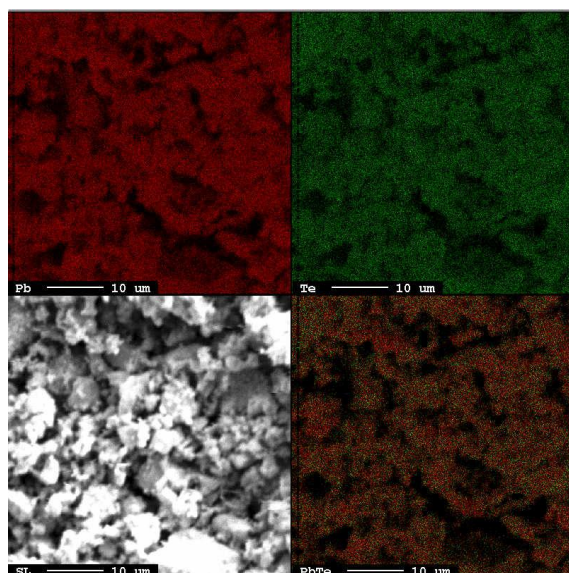


Figura 19. Mapeo elemental del compuesto PbTe obtenido al completar el ciclo de molienda de 4 h.

Las propiedades que presenta el PbO durante el proceso de MS, le confieren un comportamiento de tipo lubricante ^[22]. De allí, que no se le pueda incluir en ninguno de los sistemas conocidos en el AM ^[23-26]. Además, las partículas no adquieren una morfología de una microestructura laminada o de capas con orientación aleatoria. Para este sistema en específico, las partículas frágiles son cubiertas por el lubricante sólido (PbO).

6.1.5 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 20, las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) muestran los cambios estructurales para tiempos de molienda que van desde 1 hasta 4 h. La figura 20 a), pertenece a la micrografía para la muestra con 1 h de molienda. Con este tiempo de procesamiento la estructura resulta irresoluble debido a la aglomeración de las partículas; sin

embargo, en el contorno del aglomerado principal se puede apreciar que está constituido por partículas en el intervalo nanométrico cuya morfología es redondeada tal y como lo denotan las flechas. El inserto en la parte superior derecha de la figura 20 a), corresponde al patrón de difracción de área selecta (PDAS), para esta muestra exhibe puntos dispersos que tienden a formar anillos.

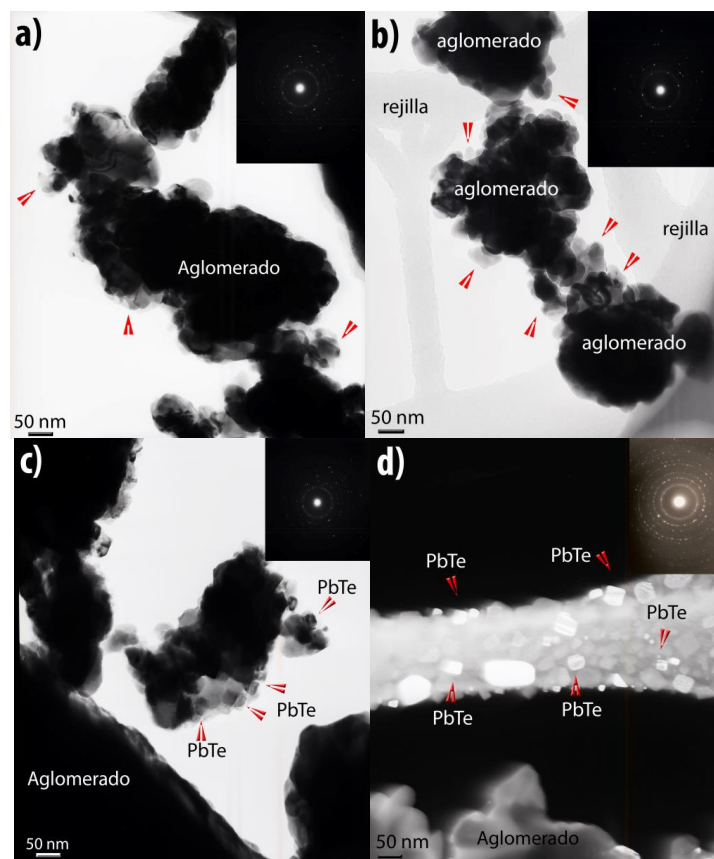


Figura 20. Micrografías obtenidas por MET de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda: a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 h.

Después de 1 h de molienda, pese a que aún se observan aglomerados; en los bordes de los aglomerados, como lo señalan las flechas, se aprecian partículas redondeadas perfectamente definidas con tamaños comprendidos en la escala nanométrica, figura 20 b). En el caso del inserto de la figura 20 b), aún se muestran puntos dispersos en el exterior y en la parte interna se aprecian varios anillos bien definidos. Después de 3 h de molienda comienza a ser evidente en el contorno de los aglomerados la presencia de partículas cúbicas, como lo denotan las flechas de la figura 20 c). En el inserto de esta figura, es mayor la cantidad de anillos bien definidos en el interior y sólo al exterior de éstos se observan algunos puntos dispersos.

En el caso de la figura 20 d), tomada en campo oscuro, las flechas claramente indican una mayor cantidad de partículas con morfología cúbica cuyos tamaños están comprendidos en la escala nanométrica; en el inserto correspondiente a esta figura, se aprecia la evolución de los puntos dispersos a la formación de anillos continuos bien definidos.

La tabla 5, muestra la comparación de las distancias interplanares, d_{exp} , experimentales y las reportadas para el PbTe (ICSD: 38-1435). Los resultados obtenidos por DRX concuerdan con los resultados que se encontraron por MET. Los resultados de las distancias interplanares de la tabla 5 y la evolución que se muestra en los insertos de la figura 20, permiten identificar que se trata de un compuesto con estructura cúbica.

Los PDAS, muestran que los puntos dispersos tienden a formar anillos continuos bien definidos que son característicos de los materiales nanocrystalinos. Asimismo, la comparación de las distancias interplanares de dichos anillos con las de la carta ICSD 38-1435 confirman que el compuesto cúbico corresponde al PbTe.

Tabla 5. Distancia interplanar d en los anillos PDAS y su comparación con ICSD del compuesto PbTe.

Anillo	d_{exp} (Å)	d_{ICSD} (Å)	(hkl)
1	3.2952	3.2325	200
2	2.3128	2.2845	220
3	1.9052	1.8650	222
4	1.6334	1.6151	400
5	1.4222	1.4447	420
6	1.3273	1.3185	422
7	1.0866	1.0766	600
8	1.0368	1.0213	620
9	0.9931	0.9837	622

Los primeros resultados obtenidos por MET, figura 20, muestran aglomeración de los polvos nanométricos. Estas muestras fueron preparadas por la técnica de sedimentación al vacío. En la figura 21, se observa a detalle la morfología de las nanopartículas. Esta imagen es un acercamiento al contorno del aglomerado de la parte indicada por las flechas en la figura 20 c).

Como se observa en la figura 22 (esta imagen es un acercamiento de la parte central de la figura 20 d), al igual que la figura 21, las nanopartículas presentan una morfología cúbica bien definida. El tamaño de las partículas está comprendido en la escala nanométrica, entre 20 y 35 nm.

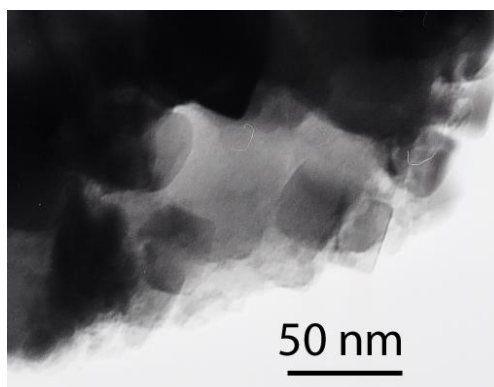


Figura 21. Acercamiento de la micrografía obtenida por MET de los polvos de PbTe procesados durante 3 h de molienda.

Al observar una gran cantidad de aglomerados como resultado de la microscopía electrónica de transmisión, se optó por la segunda técnica para la preparación de las muestras de MET con la finalidad de dispersar los aglomerados.

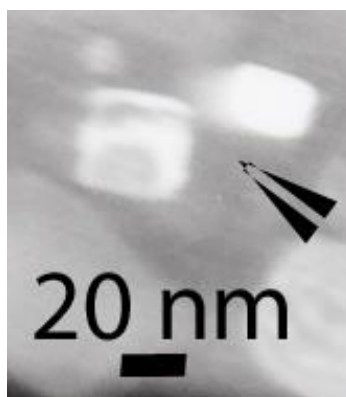


Figura 22. Acercamiento de la micrografía obtenida por MET de los polvos de PbTe procesados durante un ciclo completo de molienda, 4 h.

De acuerdo a los resultados obtenidos por MET, el tamaño de partícula no varía al incrementar el t_m . En la figura 20, sólo se aprecia un crecimiento aparente de las partículas pero éste es debido a la aglomeración de las mismas. Por otro lado, la evolución que presentan los PDAS en la figura 20, confirman que la microestructura se refina hasta el punto de obtenerse polvos nanocristalinos, ya que los anillos continuos son característicos de dichos materiales.

Los resultados obtenidos por MET son consistentes con el tamaño promedio de partícula obtenido por el refinamiento de los patrones de DRX por el método Rietveld, ya que son del mismo orden de magnitud.

6.1.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

La técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) se utilizó para analizar la microestructura retenida durante el sub enfriamiento súbito de los polvos obtenidos durante el proceso de MS en el sistema PbO-Te. Aunque este tipo de microestructura no es termodinámicamente estable, se le puede analizar ya que el sub enfriamiento súbito la retiene como una microestructura meta estable. Las observaciones realizadas por METAR permiten visualizar la morfología de los nanocristales y de forma paralela permiten entender una parte del mecanismo que se sigue para la mecano-síntesis del PbTe.

El efecto mecano-físico como el termo-químico inducen un incremento en la temperatura global del sistema de molienda (ver Apéndice D). La etapa inicial de la evolución física del proceso de molienda, como se mostró en la figura 20, es la formación de clusters que incluso pueden crecer hasta convertirse en aglomerados de gran tamaño. La fuerza de unión de los polvos, medida por los intentos de dispersión ultrasónica es variable y depende del tipo de precursores y el t_m . Lo establecido por este postulado es de esperarse, ya que dicha unión puede ocurrir debido a cargas electrostáticas diferenciales que se generan ya sea por fricción entre los polvos y/o las paredes del vial o por impactos de baja energía con el medio de molienda. Otra forma de generar uniones más intensas es a partir de las fuerzas de Van der Waals, las cuales resultan de las superficies fracturadas de los calcógenos en un contacto íntimo con la fase dúctil. Adicionalmente, otras formas de unión todavía más permanentes son las que resultan del suelde por impacto entre partículas de igual o diferente naturaleza, el cual se detecta en partículas severamente deformadas, ver figura 23 a). Como se muestra en esta figura, la partícula contiene en varias zonas dislocaciones de borde.

Asimismo, la orientación relativa de las partículas nanocristalinas sobresale debido a las franjas que se aprecian. Con igual o mayor poder de unión entre partículas es el que resulta de una plena sinterización en la que los bordes de grano entre partículas prácticamente desaparecen, ver figuras 23 b)-c). En la parte central inferior de la figura 23 c), se observa el crecimiento de una nueva fase [(200) PbTe] a través de dos partículas con orientaciones diferentes [(110) TeO₂ PbO (101)]. El patrón de energía dispersiva de rayos-X (EDS), figura 23 d), se tomó sobre el área de la interfase de la figura que se muestra en la figura 23 c). Éste indica la presencia de Pb y Te los cuales provienen de sus respectivos óxidos; asimismo se detecta la presencia de Cu el cual proviene de la rejilla utilizada para la METAR.

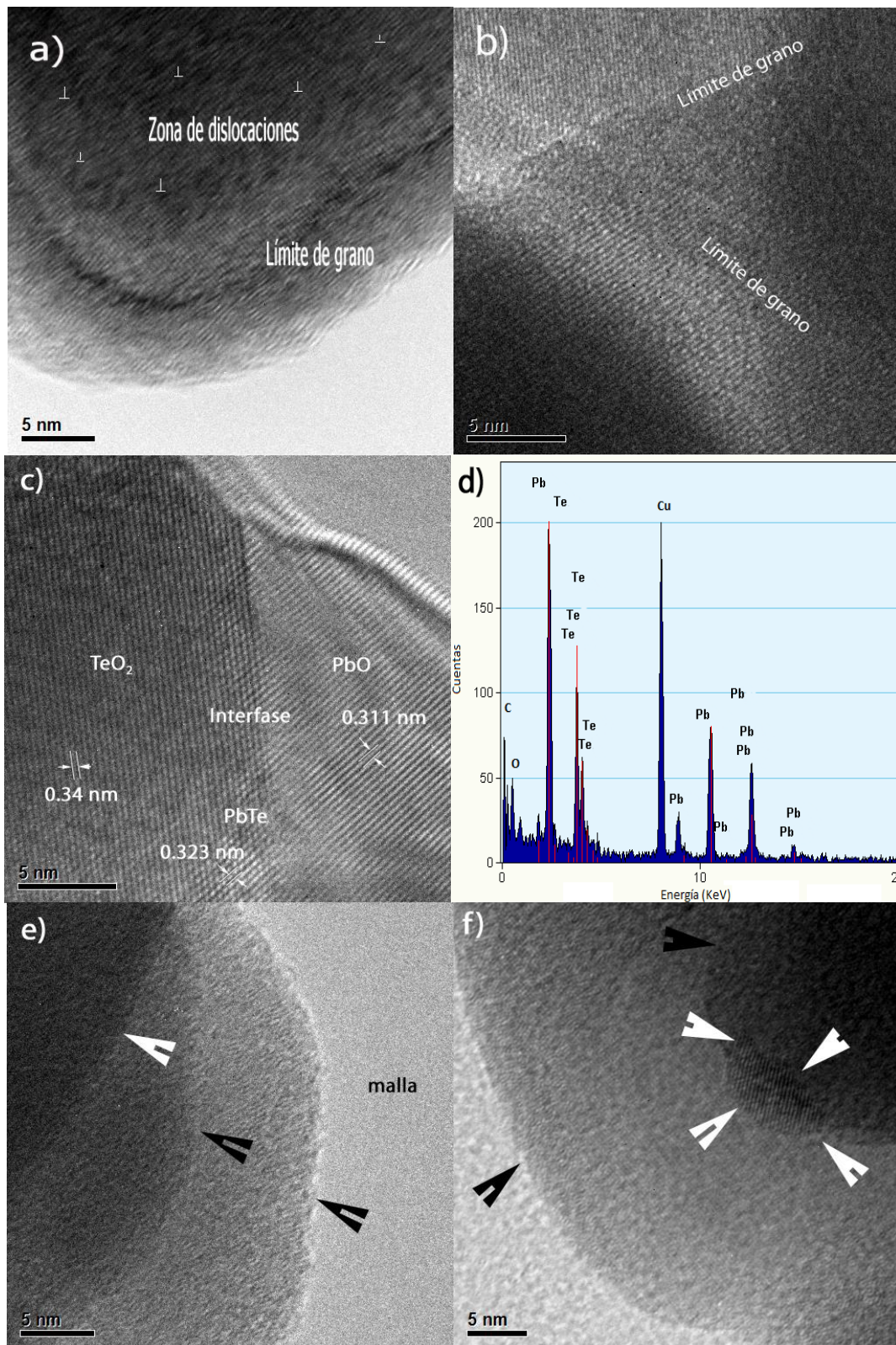


Figura 23. Imágenes de METAR de los polvos obtenidos por molienda mecánica de alta energía después del sub enfriamiento súbito en salmuera. a) Zona de alta densidad de dislocaciones, b) Límites de grano de bajo ángulo, c) Crecimiento de una nueva fase a través de una interfase, d) EDS obtenido de la zona de la interfase, e) Superposición de las intercaras y f) Recristalización de una nueva fase a partir de las intercaras.

El efecto de la deformación plástica debe ser rastreado como volúmenes saturados de dislocaciones, fallas de apilamiento y como el engrosamiento de los bordes de grano en planos cristalinicos específicos. Asimismo, la formación de intercaras se aprecia durante el proceso de MS, ver figura 23 e). Adicionalmente a los eventos descritos y como una manifestación de la deformación plástica severa, aparecen localmente signos evidentes de recristalización, en los que se advierte la aparición de granos con diferente orientación cristalográfica a los de la ‘estructura madre’. Tal evento se muestra contundentemente en la figura 23 f).

La figura 24 a), muestra el crecimiento de las nuevas partículas y éste se lleva a cabo tanto en las intercaras del PbO como en los límites de grano del mismo. El patrón de EDS, figura 24 b), se tomó sobre el área donde se encuentran el PbO/PbTe de la figura 24 a). Éste muestra la presencia de Pb y Te los cuales provienen del PbO y el PbTe; la detección del Cu es debida a la rejilla utilizada para la METAR.

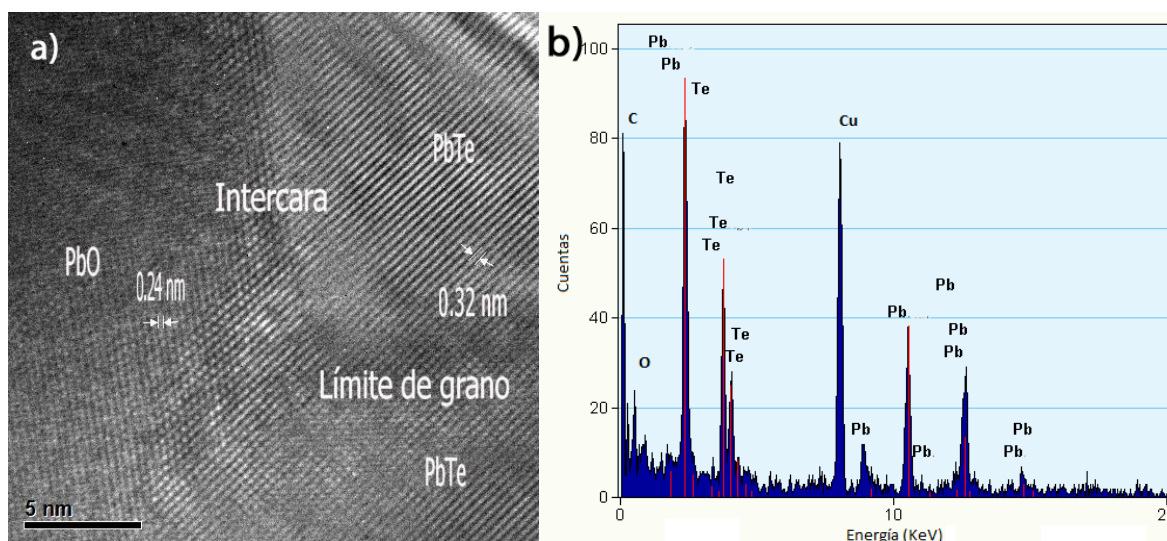


Figura 24. a) Imagen de METAR de los polvos obtenidos por molienda mecánica de alta energía después del sub enfriamiento súbito en salmuera y b) EDS obtenido de la zona PbO/PbTe.

Como un complemento a la identificación de los efectos físico-mecánicos descritos, es importante mencionar la presencia de fases que por evaporación se depositan sobre las partículas. Dicho depósito aparece como una capa amorfa que se localiza sobre la periferia de las partículas que conforman la superficie externa de los aglomerados, ver figura 25 a). El EDS de la partícula cristalina se muestra en la figura 25 b). Éste muestra la presencia de Pb y Te los cuales provienen de la partícula cristalina; la detección del Cu es debida a la interpretación dada anteriormente.

A diferencia de la figura 24 en la cual las muestras son completamente cristalinas, en la figura 25 existe la presencia de una fase amorfa, este tipo de fase es difícil detectar por DRX cuando ésta se encuentra presente en muy bajas cantidades. Sin embargo, ya que la investigación realizada por METAR fue limitada, no fue posible cuantificar la relación amorfo/cristalino de las nanopartículas.

Debido a la naturaleza de la nucleación y crecimiento de tipo topoaxial de los vapores inducidos por el proceso de molienda, esta transformación como se muestra en las figuras 25 c) y e), crecen en forma hemisférica desde la fase deformada, sustrato. Sus respectivos EDS provienen de la zona cristalina.

La naturaleza de los depósitos es casi-cristalina y en la medida en que el tiempo de proceso incrementa, esta fase da lugar a otra fase de mayor grado de cristalinidad.

En el método convencional de síntesis (fusión y crecimiento), las condiciones de inicio para que se lleve a cabo una reacción química son: (i) las partículas sólidas sólo reaccionarán en la intercara de otra partícula, en la medida que éstas se encuentren en contacto y (ii) debe haber un incremento de la temperatura de dichas partículas para que la reacción proceda.

A diferencia del método convencional, la MS vía MMAE se lleva a cabo por reacciones químicas tanto del tipo sólido-sólido y gas-sólido. En este caso, los defectos estructurales juegan un papel muy importante. En los sólidos las dislocaciones son ampliamente responsables del comportamiento plástico: en la mecano-síntesis, las dislocaciones actúan como sitios de crecimiento repetitivo dentro de las partículas (hacen las veces de las intercargas). Asimismo, sirven como 'camino rápido' para la difusión en rango corto (superficies) que promueve la transformación química localmente. Otra de las características importantes de las dislocaciones, es que éstas funcionan como sitios preferenciales en la nucleación y promueven la formación de nuevas fases, ver figuras 23 c) y f), y 24 a).

Por otro lado, es a través de las intercargas donde ocurre el transporte de masa durante las reacciones gas-sólido y sólido-sólido. Al igual que las dislocaciones, las intercargas son sitios de crecimiento repetitivo. Tal y como se estableció en la sección anterior, las superficies recién creadas tienen de forma momentánea 'fuerzas de valencia' las cuales se recombinan para dar origen a enlaces primarios.

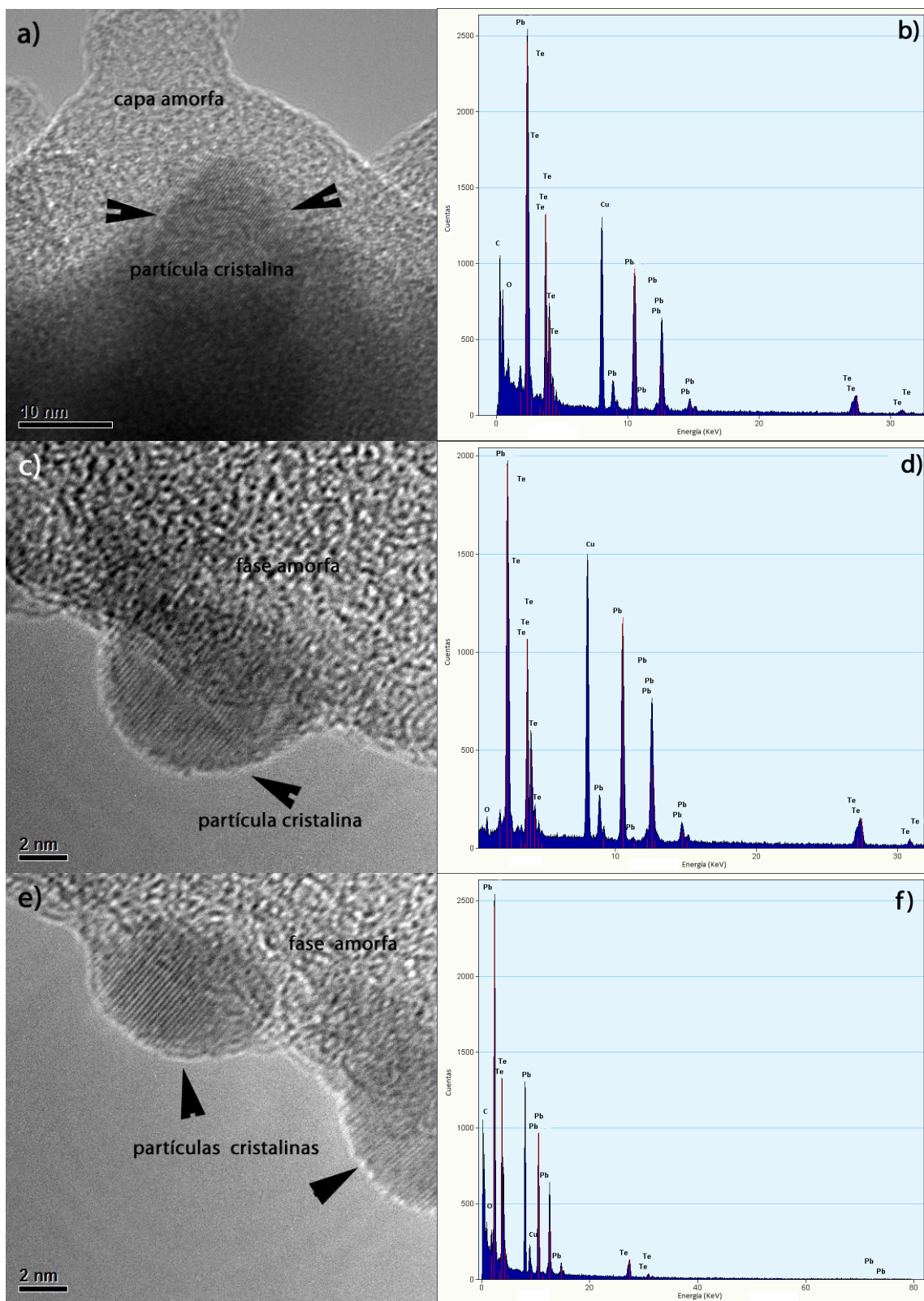


Figura 25. Fases que por evaporación se depositan sobre las partículas y evolucionan hasta convertirse en partículas cristalinas. Imágenes de METAR obtenidas después del sub enfriamiento súbito en salmuera y sus respectivos EDS.

Los tipos de intercaras que fueron más comúnmente observadas en las muestras obtenidas tras la molienda y después de ser sub enfriadas de forma intensa y súbita fueron: superficies externas, límites de fase y límites de grano, ver figuras 23 c) y e), y 24 a). Las zonas de contacto entre las partículas, son las partes preferenciales para que ocurran las reacciones gas-sólido y sólido-sólido.

Por ello, en el límite de esas zonas de contacto se formará un límite de fase nuevo en el cual se inicia la nucleación heterogénea de una fase con composición química diferente al de las partículas adyacentes.

En la figuras 23, 24 y 25, los hallazgos obtenidos por METAR no permiten visualizar la morfología de los nanocristales de PbTe. Por ello, se obtuvieron otras micrografías por METAR de fases termodinámicamente estables, sin sub enfriar las muestras.

En un esfuerzo por dispersar los polvos de forma más uniforme sobre las rejillas, se usó nuevamente la vibración ultrasónica de la suspensión con las nanopartículas de PbTe. Como se aprecia en la figura 26 a), en dicha figura se observan varias partículas cristalinas del PbTe, lo que sugiere que los cristalitos únicamente están unidos por fuerzas débiles propiciadas por la molienda. La mayoría de los cristalitos tienen dimensiones que están dentro de la escala nanométrica.

En la figura 26 b), se observa un cristalito aislado de telururo de plomo. El PbTe tiene una estructura reticular ordenada y la red no muestra distorsión aparente. La distancia reticular calculada a partir de la imagen de METAR muestra una $d_{exp} = 3.295 \text{ \AA}$, dicha distancia es consistente con la distancia reportada, $d_{icsd} = 3.2325 \text{ \AA}$, para el plano (200) conforme a la tarjeta ICSD. Como se observa en la figura 26 b), los cristalitos de PbTe tienen una morfología cúbica, este resultado es consistente con las imágenes generadas a partir de los datos obtenidos por DRX y el posterior refinamiento por el método Rietveld.

Al final del ciclo de molienda, el calcogenuro de plomo que corresponde a la transformación de los precursores PbO-Te concluirá cuando aparezcan estas fases facetadas con una apariencia plenamente cúbica y que muestren la más alta cristalinidad en la escala nanométrica.

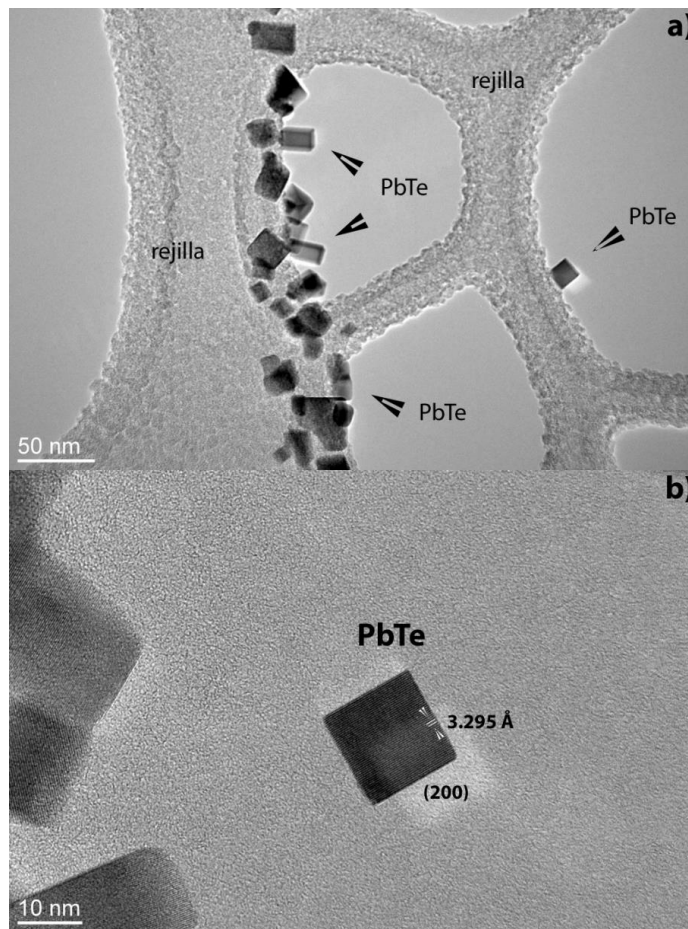


Figura 26. Imágenes de METAR de los polvos obtenidos después de completar el ciclo de molienda de 4 h.

6.1.7 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X

Con la finalidad de entender el estado de oxidación de los productos de reacción tras la molienda de los precursores PbO-Te, se realizó el análisis de espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X.

La figura 27 muestra el espectro XPS de barrido amplio para el PbTe obtenido al completar el ciclo de molienda de 4 h. Como se observa en esta figura, están presentes diferentes orbitales correspondientes al Pb, Te, y O; así como uno pequeño de C (proveniente de la superficie) el cual es observado a pesar de la limpieza con erosión iónica de argón (Ar^+) de 1 keV, esto se debe a que hay un depósito atmosférico de hidrocarburos sobre la superficie de los polvos, y al erosionar el espacio entre éstos conserva el carbono, aún con el decapado de los polvos. Cabe mencionar que, esto no afecta ni la composición elemental de las muestras ni la estructura del material.

Vía XPS, únicamente, se detectó C, O, Te y Pb. Dichos elementos permiten afirmar que el producto tras la molienda es de alta pureza. Sin embargo, por tratarse de muestras en polvo, éstas

tienen una superficie muy grande y por la naturaleza de la técnica XPS no es posible eliminar completamente algunos contaminantes.

La composición química de la superficie de los precursores (Te y PbO), de la mezcla de precursores (PbO-Te) y de los nanopulvos de PbTe fueron analizadas por XPS de alta resolución. Estos resultados se muestran en las figuras 28-30. Los estados de enlace más probables en los componentes se muestran en la tabla 6.

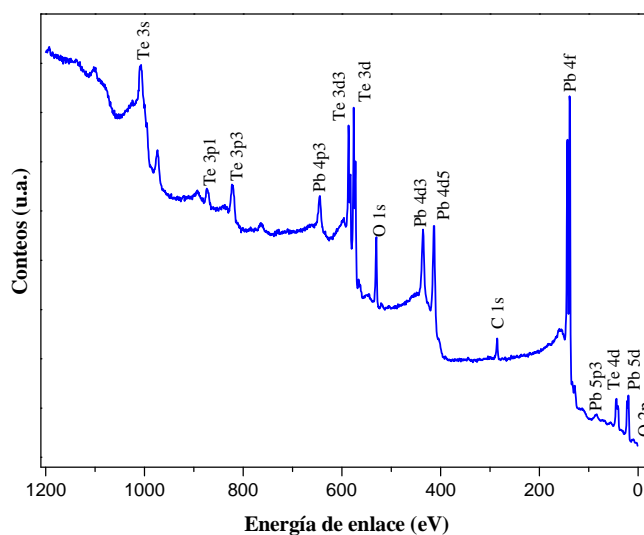


Figura 27. XPS de barrido amplio para el PbTe obtenido al completar el ciclo de molienda de 4 h.

La figura 28, muestra el ajuste para el orbital Te 3d. En esta figura se muestra el ajuste y las contribuciones para: el Te como precursor, la mezcla de precursores (PbO-Te) y los nanopulvos de PbTe. La distancia entre los orbitales del acoplamiento spin-orbita de Te 3d: Te 3d_{5/2} y Te 3d_{3/2} se resuelve perfectamente.

En la figura 28 a), se muestra el espectro del Te como precursor para el orbital Te 3d. En el espectro se observan dos curvas, éstas corresponden al desdoblamiento spin-orbita 3d. Estos resultados confirman la presencia de Te en su estado elemental así como la presencia de un óxido de telurio.

Es de esperarse un cambio positivo en la energía de enlace (EE) en la medida en que se pierden electrones de valencia. Bajo un argumento similar, los aniones deben presentar una EE menor al compararse con átomos neutros. Por lo tanto, se puede inferir que la contribución de Te es el pico

más grande con la EE más alta y tiene una valencia de 4+. El cambio positivo en la EE de este pico sugiere que el Te ha donado 4 electrones al oxígeno para poder formar el TeO₂.

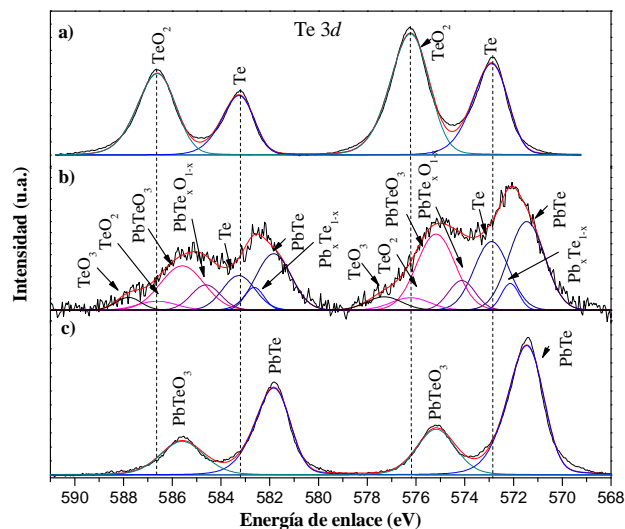


Figura 28. XPS de alta resolución para el orbital Te 3d_{5/2} y el Te 3d_{3/2}: a) Te elemental, b) Mezcla de PbO-Te y c) PbTe al completar el ciclo de molienda.

Al bombardear el Te con iones de argón (Ar⁺), éstos no remueven completamente el oxígeno de la superficie del Te debido a la alta susceptibilidad a la oxidación de este último. Sin embargo, la cantidad de óxido presente en el Te como precursor, no fue posible detectarla a través de la técnica de DRX.

Tabla 6. Resultados de la energía de enlace (EE) de los orbitales de Pb y Te para los precursores PbO-Te, la mezcla y el compuesto intermetálico conforme a los análisis XPS de alta resolución.

Muestra	Nivel del núcleo					Estado de enlace
	4f _{7/2}	4f _{5/2}	3d _{5/2}	3d _{3/2}	1s	
Te como precursor	-	-	572.90	583.27	-	Te-Te
	-	-	576.23	586.62	530.48	Te-O
PbO como precursor	137.30	142.17	-	-	528.54	Pb-O
	-	-	-	-	530.54	-
PbO-Te mezcla	137.30	142.17	571.46	581.84	528.41	-
	139.32	144.19	572.13	582.64	528.55	-
	-	-	572.90	583.27	529.13	Te-Te
	-	-	574.12	584.62	529.81	Pb-Te
	-	-	575.18	585.59	530.54	Pb-O-Te
	-	-	576.23	586.62	531.84	Te-O
PbTe nanopolvos	137.27	142.14	571.46	581.84	529.26	Pb-Te
	139.32	144.19	575.17	585.59	-	Pb-O-Te

Conforme al cálculo utilizado en el XPS de alta resolución, el porcentaje relativo de óxido presente en el Te como precursor fue 60 % y la diferencia estuvo constituida por Te elemental.

La figura 28 b) muestra la deconvolución del espectro de la mezcla de precursores. En esta figura se muestran los orbitales característicos del Te y del TeO_2 a sus EE correspondientes, ver tabla 6. Sin embargo, un nuevo conjunto de componentes aparecen en la superficie de los polvos de la mezcla PbO-Te. En este caso la mezcla de polvos experimenta tres tipos de interacciones: (i) Te-Pb, (ii) Te-O-Pb y (iii) Te-O. El primer tipo de interacción representa compuestos con baja EE al ser comparados con el Te elemental; para este tipo de interacción aparecen dos contribuciones debidas al PbTe. Además, cercanos a este par aparece otra pareja de contribuciones que corresponden al estado 3d del Te. Sin embargo, dichas contribuciones no satisfacen la relación estequiométrica 1:1, $\text{Pb}_x\text{Te}_{1-x}$. De allí que se pueda inferir que en el pico más grande con menor EE, el Te tiene una valencia de 2-, y en el pico más pequeño con mayor EE, el Te tiene una valencia mayor a 2-. En esos compuestos, el Te ha aceptado al menos dos electrones del Pb y, por lo tanto, sus EE correspondientes al estado Te 3d han disminuido. El segundo tipo de interacción representa compuestos con mayor EE al compararse con el Te elemental. Para este caso aparecen dos contribuciones que representan un compuesto no estequiométrico, $\text{PbTe}_x\text{O}_{1-x}$ ^[27-29], el cual asemeja al PbTeO_3 . Además, en una posición adyacente a éstos aparece otro conjunto de contribuciones, debidas al compuesto estequiométrico PbTeO_3 . Siguiendo un argumento similar al antes establecido, en los óxidos complejos, el Te puede tener valencia desde 2+ hasta 6+. Finalmente, el tercer tipo de interacción representa óxidos con la EE más alta. En este caso se detecta la presencia del TeO_3 . Por ello, se puede postular que en el pico más pequeño, con la EE más alta, el Te tiene una valencia de 6+ ^[30]. Como consecuencia, se presenta un cambio positivo en la EE del óxido, lo que sugiere que el Te ha donado hasta seis electrones al oxígeno y, por lo tanto, su EE correspondiente al estado 3d es la más alta. El porcentaje relativo de TeO_3 presente en la mezcla de precursores fue 4.4 %.

La figura 28 c) muestra la deconvolución del espectro de los nanopolvos de PbTe. En este caso aparece un par de contribuciones que corresponden al PbTe; y cercanos a éstos aparece otro conjunto de contribuciones correspondientes al PbTeO_3 . De allí que se pueda inferir que en el pico más grande con menor EE, el Te tiene una valencia de 2- y en el pico más pequeño con mayor EE el Te debe tener una valencia mayor a 2-, es decir 4+ o incluso 6+.

El porcentaje relativo de PbTe presente en la superficie de los nanopulvos de PbTe fue 71 % y la diferencia estuvo constituida por el PbTeO_3 .

En la figura 29 se muestra el ajuste y la deconvolución de los espectros XPS para el nivel Pb 4f. La diferencia entre Pb 4f_{7/2} y Pb 4f_{5/2} queda bien resuelta. El espectro de la figura 29 a) corresponde a la muestra del PbO como precursor. En esta figura se muestran dos curvas; al realizar una examinación minuciosa de los valores de EE (ver tabla 6), se aprecia que dichas curvas pueden ser atribuidas al PbO o al PbO₂. Desafortunadamente, en el espectro correspondiente al nivel Pb 4f resulta difícil observar el componente O, debido a que la diferencia entre las EE del PbO y el PbO₂ es tan solo de apenas 0.1 eV^[31]. Esta diferencia no es lo suficientemente alta para discernirla en el equipo utilizado. Por lo tanto, se puede inferir que en esas contribuciones el Pb debiera tener valencias entre 2+ y 4+.

La figura 29 b) muestra la deconvolución del espectro XPS para la mezcla de polvos PbO-Te. Esta figura muestra las contribuciones características del PbO o PbO₂ a sus EE correspondiente. En la mezcla de polvos PbO-Te, se consigue empatar tres curvas diferentes. La curva más prominente corresponde al PbO o PbO₂. Además están presentes dos contribuciones pequeñas con la misma EE, 137.30 y 142.17 eV, que como se mencionó anteriormente corresponden al nivel Pb 4f. Sin embargo, estas curvas son debidas al compuesto PbTe. De manera adicional, está presente una cantidad muy significativa de un componente cuyas EE son 139.32 y 144.19 eV; que corresponden al nivel Pb 4f. Cabe señalar que este compuesto no tiene una relación estequiométrica bien definida, $\text{PbTe}_x\text{O}_{1-x}$ ^[27-29] Basados en lo enunciado anteriormente, se puede inferir que en las curvas con la misma EE, el Pb tiene valencia 2+ mientras que en las de mayor EE el Pb puede tener valencia desde 2+ hasta 4+. Cabe mencionar que las curvas del PbO aparecen superpuestas a las del PbTe, tal y como se muestra en la figura 29 b). El porcentaje relativo de PbO presente en la superficie de la mezcla de polvos PbO-Te fue 80.8 %, 12.8 % de PbTe y la diferencia estuvo constituida por el compuesto no estequiométrico $\text{PbTe}_x\text{O}_{1-x}$.

La figura 29 c) muestra la deconvolución del espectro XPS para la muestra PbTe. En esta figura se muestran dos curvas cuyas EE son 137.27 y 142.14 eV las cuales corresponden al Pb 4f_{7/2} y 4f_{5/2}, respectivamente. Dichas curvas son atribuidas al compuesto PbTe. Adicionalmente, aparece otro par de curvas con mayor EE, 139.32 y 144.19 eV. Éstas corresponden al nivel Pb 4f. Tales curvas pueden identificarse como el estado intermedio del óxido mixto PbTeO_3 . La contribución con

menor EE, y que es la más intensa, indica que el Pb tiene valencia de 2+ mientras que en la más pequeña pero con mayor EE, el Pb puede tener valencia de 2+ o incluso 4+. El porcentaje relativo de PbTe presente en la superficie de la muestra fue 94 % y la diferencia estuvo constituida por el PbTeO_3 [32-33].

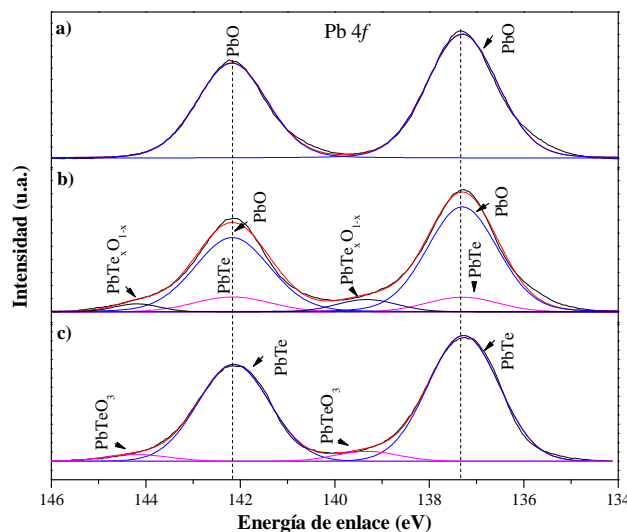


Figura 29. XPS de alta resolución para el $\text{Pb } 4f_{7/2}$ y el $\text{Pb } 4f_{5/2}$: a) PbO , b) Mezcla de PbO-Te y c) PbTe al completar el ciclo de molienda.

La figura 30 muestra el ajuste y la deconvolución de los espectros XPS para el nivel O 1s. El espectro de la figura 30 a) corresponde a la muestra del Te como precursor. En esta figura se muestra una sola contribución con una EE de 530.48 eV la cual corresponde al TeO_2 . Mientras que la figura 30 b) muestra el espectro del PbO como precursor; en dicha figura aparecen un par de curvas con EE de 528.54 y 530.54 eV, éstas corresponden al PbO y su satélite PbO_{sat} .

El espectro de la figura 30 c) muestra el ajuste y la deconvolución del espectro XPS para la mezcla de polvos PbO-Te . En esta figura se muestran las curvas características del PbO y TeO_2 a sus EE correspondientes.

Además de las curvas antes mencionadas, se pueden ajustar otras tres correspondientes al nivel O 1s cuyas EE son: 528.41, 529.13 y 531.84 eV. De dichos valores, se puede inferir que en la curva con la EE más alta, el Te está asociado al oxígeno para formar el TeO_3 ; la EE de 529.13 eV resulta de la unión Pb-O-Te y corresponde al compuesto no estequiométrico PbTeO_x , y la curva de O 1s a 528.41 eV es debida al PbTeO_3 . Finalmente, en la figura 30 d) se observa que la composición de la superficie de la muestra PbTe es debida sólo al PbTeO_3 , el cuál aparece con una EE de 528.41 eV.

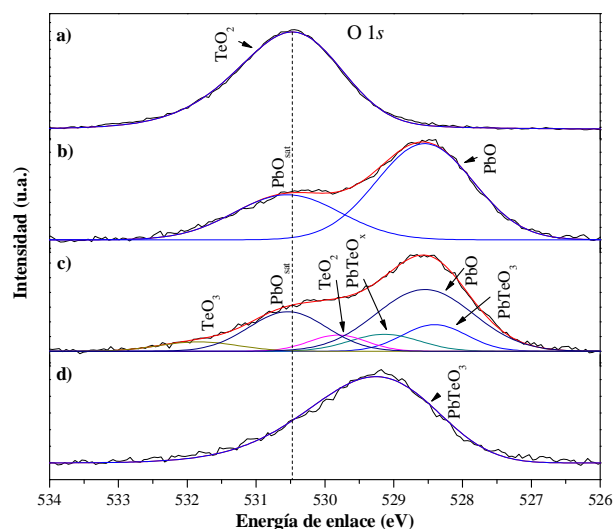


Figura 30. XPS de alta resolución para el O 1s: a) Te, b) PbO, c) Mezcla de PbO-Te y d) PbTe al completar el ciclo de molienda.

Comparado con otros calcogenuros de plomo como son: PbSe y PbS, la superficie del PbTe es más susceptible a formar capas de óxido que al interactuar entre sí éstas forman el $\text{PbTe}_x\text{O}_{1-x}$, posteriormente forman el óxido mixto estequiométrico, PbTeO_3 . Este fenómeno es atribuido al carácter más metálico que presenta el Te en comparación con el Se o S ^[34-36].

Por otro lado, es importante señalar que en los compuestos con relación 1:1, PbO o PbTe, el FWHM es el mismo, lo cual indica un comportamiento químico similar tanto en la micropartículas de Pb en el PbO como en las nanopartículas de Pb en el PbTe. Tanto las superficies de los polvos de Te como precursor y PbTe como producto de reacción son fácilmente oxidadas; por ello, el Te^0 o el Te^{2-} son parcialmente oxidados al estado Te^{4+} . Es importante mencionar que los resultados arrojados por la técnica de XPS sugieren que el porcentaje de Te^{4+} es elevado tanto en el Te como precursor así como en el producto de reacción, PbTe. Sin embargo, este nivel no fue detectado por la técnica de DRX antes descrita. Este mismo argumento puede ser aplicado a los nanopolvos de PbTe.

6.1.8 Análisis termodinámico de la mecanosíntesis del PbTe

Los resultados de DRX para las primeras etapas de la MS, indican que en el sistema PbO-Te las mezclas experimentan diferentes reacciones químicas locales sobre las superficies de las partículas, en los estados sólido-sólido y gas-sólido. Las partículas de PbO cambian superficialmente hacia

condiciones locales de mayor potencial de oxígeno, esto es, cambia la relación estequiométrica hacia un estado con una relación de $O_2 : Pb > 1$ ^[37].

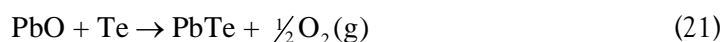
La presencia de O_2 (g) en la atmósfera de molienda favorece localmente estados de mayor oxidación en la materia prima como se muestra a continuación:



Tal y como lo indica la reacción (19), el PbO se reoxida superficialmente. En el caso de las partículas de Te, el óxido más estable en el estado sólido reacciona de acuerdo a:



Por otro lado, como se demostró por DRX, la formación del PbTe se presenta desde las primeras etapas de la MMAE conforme a la siguiente reacción:



En la medida que el $\tau_m \geq 1$ h, se detecta la formación de un nuevo compuesto. De acuerdo con Oufkir ^[38] el compuesto $PbTeO_3$ es debido a la interacción de los óxidos de TeO_2 y PbO en la relación 1:1 conforme a la siguiente reacción:



Debido al papel que juega la atmósfera de molienda, se propone que las reacciones gas-sólido tomen lugar durante el proceso de MMAE conforme a las reacciones (23) y (24). En la mayoría de los casos, el producto de las reacciones gas-sólido puede ser un sólido con una estructura cristalina o bien puede tratarse de una fase gaseosa tal y como se detectó en el sistema en cuestión.

La 'formación teórica' del dímero que se muestra en la siguiente reacción fue uno de los productos gaseosos más estables bajo las condiciones de procesamiento ^[39]:



Otro par de productos gaseosos obtenidos durante el proceso de MS son los que se presentan en las siguientes reacciones:



La tabla 7 muestra los valores termoquímicos y termodinámicos con los que se pronostica las reacciones propuestas en el sistema PbO-Te conforme a los datos disponibles en la literatura [39-43].

Tabla 7. Datos termoquímicos y termodinámicos de las reacciones que experimenta el sistema PbO-Te a temperatura ambiente 27 °C [39-43].

Reacción	ΔH_f (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
19	-64.737	-35.692
20	-320.987	-265.778
21	149.432	121.021
22	-265.373	-227.446
23	-108.804	-115.897
24	81.574	57.501
25	87.059	62.179

En la figura 31, se espera que la formación del PbO₂ y TeO₂ se lleven a cabo de forma espontánea a consecuencia del potencial de oxígeno. Asimismo, al reaccionar este par de óxidos, la formación del PbTeO₃ tomará lugar espontáneamente conforme a la reacción (22).

Al analizar los valores de la tabla 7, se puede observar que la formación de los óxidos sólidos tomará lugar durante la MS. En el caso de la formación del PbTe, éste se formará a partir de una reacción endotérmica, ver figura 31. De allí que durante el proceso de MS, una parte de la energía mecánica queda almacenada en las partículas, por lo cual en las primeras etapas del proceso se da la formación del PbTe conforme a la reacción (21).

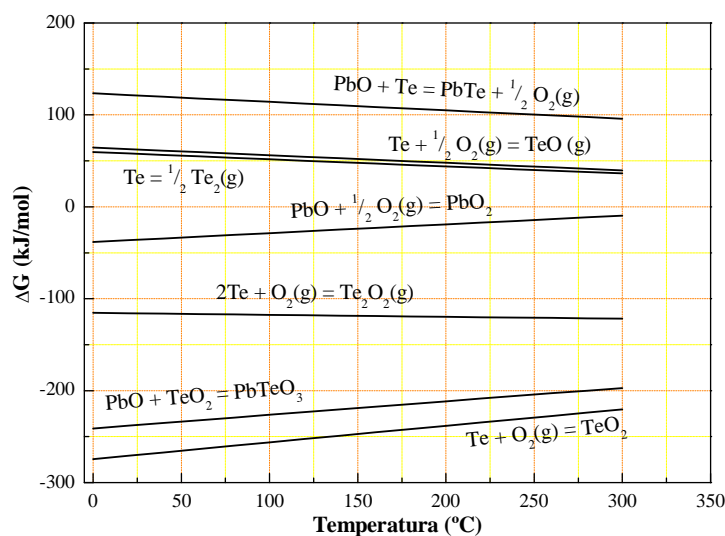


Figura 31. Gráfico de ΔG -T, para las reacciones químicas en los estados sólido-sólido y gas-sólido presentes en el sistema PbO-Te durante la MS.

En el caso de las reacciones gas-sólido promovidas por la MS, las nuevas superficies creadas tras la molienda quedan cubiertas por una capa de moléculas de O_2 (g), teniendo como resultado una absorción considerable del O_2 (g) de la atmósfera de molienda. Parte de las moléculas adsorbidas (o átomos si hay disociación molecular) pueden difundir dentro de la superficie de las partículas durante la MS.

Como se demostró con la técnica de DRX, las partículas tienen un refinamiento considerable (de la escala micrométrica pasan a la nanométrica) desde las primeras etapas de la MS. El refinamiento continuo de la microestructura trae como consecuencia la creación continua de nuevas superficies y, por lo tanto, mayor área superficial a medida que aumenta el t_m . Es por ello, que entre mayor es la relación A_s/V (área superficial/volumen) de la partícula mayor será la posibilidad que el producto de la reacción sea una fase gaseosa ^[39].

Los impactos repetitivos dan lugar a zonas confinadas localizadas de deformación plástica severa, y éstas a su vez a zonas con alta densidad de defectos cristalinos. Las partículas y superficies activadas mecánicamente, así como las zonas con alta densidad de deformación absorben mayor cantidad de O_2 (g) y propician la formación de especies gaseosas, Te_2O_2 (g) y Te_2 (g). En consecuencia, al completar el ciclo de molienda de 4 h, las especies calcógenas gaseosas reductoras aseguran que el compuesto PbTe quede libre de impurezas ^[1].

En el caso del O_2 (g) que se libera de la reacción (21), éste se recombina con las partículas de Te. Por lo tanto, las reacciones (20) y (23) procederán hasta que se agote tanto el O_2 (g) presente en la atmósfera de molienda como el O_2 (g) liberado en la reacción (21).

6.1.9 Representación ternaria para el sistema Pb-Te-O

La figura 32 muestra la representación ternaria para el sistema Pb-Te-O previo al proceso de molienda.

Es importante establecer que en este diagrama ternario, los óxidos están representados por sus relaciones estequiométricas entre el Pb o Te junto con el O. Y, la única fase que está entre el Pb y el Te: es el PbTe ^[44]. En virtud de tal distribución de fases en el sistema Pb-Te-O, resulta evidente que este sistema está constituido de tres subsistemas: Pb-O, Te-O y Pb-Te; donde los vértices del ternario representan a los elementos puros como se muestra en la figura 32.

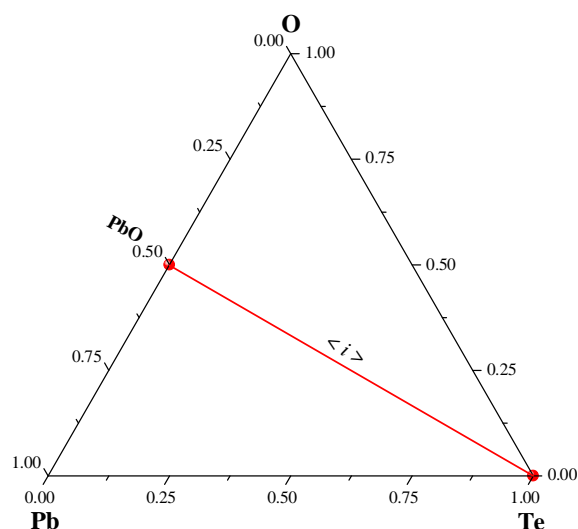


Figura 32. Representación esquemática del sistema Pb-Te-O. Los vértices representan los elementos puros. *i* representa la condición química inicial.

Con el objeto de ubicar los hallazgos experimentales como cambios (químicos) durante las diversas etapas de molienda en el sistema Pb-Te-O, es importante considerar los óxidos como representaciones moleculares en los lados isoclinales en la representación ternaria. Así, los cambios de valencia tanto en el Pb y Te pueden ser previstos ^[44]. De allí que los diferentes estados de oxidación quedan identificados como se muestra en la figura 33.

Una ruta alternativa para representar los estados equivalentes de la molienda es aquella en donde los óxidos son valuados como especies por unidad de átomo tanto de plomo como de telurio, ver figura 33.

Basados en este arreglo de datos, las diferentes etapas de la molienda son fácilmente identificadas en los diagramas ternarios. Por ejemplo, en las figuras 32 y 33 la línea (i) representa la condición de inicio previo a la molienda ^[44].

Por otro lado, en la figura 34 el punto (a) denota un estado intermedio que prevalece por un largo tiempo durante el proceso de molienda: desde que comienzan el procesamiento de los precursores hasta obtener los diferentes productos de reacción. En cuanto a las transiciones químicas representadas por los puntos (b) y (c) éstas son consideradas como un par de etapas intermedias localizadas entre los puntos (a) y (f). Estas etapas deben ser consideradas como condiciones intermedias regidas por el sub-binario PbTe-O ^[44].

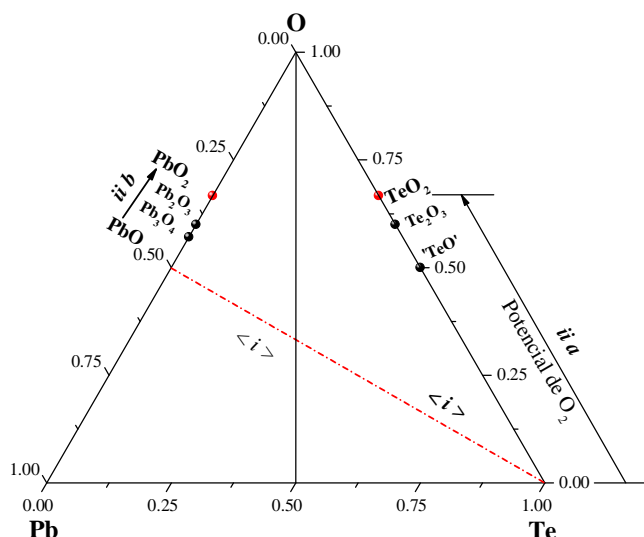


Figura 33. Condiciones de oxidación respecto a la composición de los precursores. En donde *ii a* representa la oxidación del Te y *ii b* representa la reoxidación del PbO.

Debe tenerse en cuenta, que al considerar el subsistema Pb-Te, el PbTe es representado en la figura 34 como el punto (f) y es este punto el que señala la última etapa del ciclo de molienda.

En este punto es importante establecer que la distribución en el sub-binario PbTe-O se convierte en la cuarta relación a través de la cual el sistema ternario Pb-Te-O puede ser valorado ^[44].

Al considerar los cálculos termodinámicos realizados para tomar en cuenta la evaluación del proceso de molienda conforme a la representación PbO-PbTeO₃-PbTe ^[45], la parte más importante del sistema ternario Pb-Te-O se muestra en la figura 35. Resulta pertinente mencionar que la línea punteada en esta figura denota, como un grado de libertad disponible, la fase gaseosa Te₂O₂ (g).

Es importante aclarar que el estado de oxidación más alto que se rastreó en el Te, es el que representa el TeO₃. Sin embargo, este óxido únicamente fue detectado como trazas en la superficie de los polvos a través de la técnica XPS. Incluso, aunque su nivel de detección fue mucho más bajo que el del resto de los óxidos; cabe mencionar que, la presencia del TeO₃ es una clara indicación del máximo estado de oxidación local que se puede alcanzar durante la molienda. Si este postulado se toma como asertivo; entonces, de manera inherente deben reconocerse las fases TeO₂, Te₂O₂ y 'TeO' como aquellas fases formadas bajo las condiciones de molienda apropiadas ^[46].

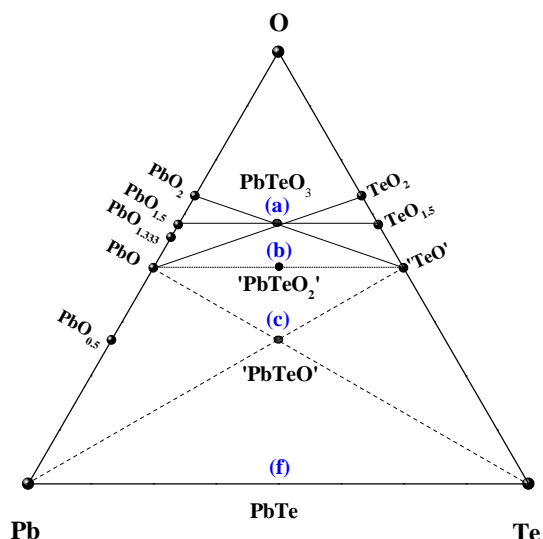


Figura 34. Esquema ternario del sistema Pb-Te-O donde los óxidos están considerados por unidad de átomo tanto de Pb como de Te. La adición directa de átomos así como la adición de moles por unidad de óxido metálico permiten establecer el balance entre los óxidos complejos de Pb-Te. Note que los potenciales de iso-O₂ que van de (a) hasta (f) están restringidos por la relación atómica Pb:Te del PbTe.

Adicionalmente, ya que la fase sólida PbO₂ fue plenamente identificada por la técnica de DRX, resulta evidente que el PbO en presencia del oxígeno fue reoxidado superficialmente para dar lugar al PbO₂.

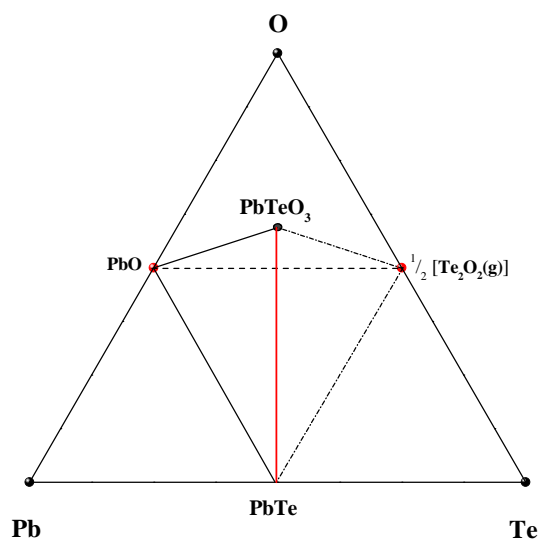


Figura 35. Equivalencia termodinámica del punto triple del subsistema PbO-PbTeO₃-PbTe. Note que la especie gaseosa Te₂O₂ (g) se grafica como 1/2 [Te₂O₂(g)].

Con la finalidad de encontrar el vínculo entre la aparición de la fase más estable, la cual fue identificada como el calcóxido de plomo estequiométrico PbTeO₃, con aquellas fases previamente referidas (PbO₂, TeO₂, PbO, TeO_{1.5} (g) y así sucesivamente), es importante analizar la figura 36. En

esta figura el punto (P) representa a la fase más estable encontrada en el sistema ternario Pb-Te-O; asimismo, describe el paso controlante en la velocidad de transformación final. Lo que significa que el sistema de molienda debe evolucionar desde el PbTeO_3 hasta obtener los nanocristales de PbTe .

Si una ruta de reacción adicional prosigue como se mencionó previamente, la ruta debería de ser aquella que relaciona el PbTe con el O (O_2) en el sistema Pb-Te-O.

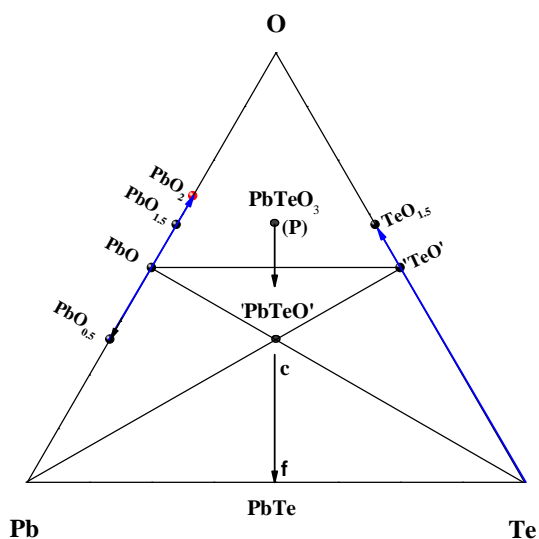


Figura 36. Evolución del PbTeO_3 al PbTe como productos de reacción hipotéticos.

A lo largo de la línea PbTe-O, se puede prever la evolución de las reacciones químicas como aquellas que conducen a los productos de reacción hipotéticos tales como: PbTeO_3 , PbTeO_2 y PbTeO' , ver los puntos de (P) hasta (f) discutidos en las figuras 34 y 36.

A la luz de los resultados anteriores, representados como los cambios más importantes a los que la superficie local de algunos los polvos son sometidos durante la molienda; debe establecerse claramente que: los polvos están sometidos a un potencial de oxígeno significativo que está dado por el PbTeO_3 el cual sobrepasa aquel potencial dado como el oxígeno intrínseco en los precursores, PbTeO' , ver figura 36. Para conciliar aquellos resultados que relacionan ambos tipos de óxidos, uno debe aceptar las condiciones que propician la formación del óxido estequiométrico PbTeO_3 como la fase más estable ^[44].

Sin embargo, la reacción total que controla químicamente las condiciones dinámicas desarrolladas durante la molienda, es aquella que relaciona las fases con el Te^{4+} , i.e. TeO_2 . Conforme a este

enunciado, aquellas condiciones que relacionan al PbO y al TeO₂ son la única fuerza motriz (química) viable para promoverlas ^[44].

Con respecto a aquellas condiciones que disminuyen el potencial de oxígeno, la ruta hipotética más simple debería ser aquella que se desarrolla a lo largo la línea que va desde el O hasta el PbTe, ver figura 37.

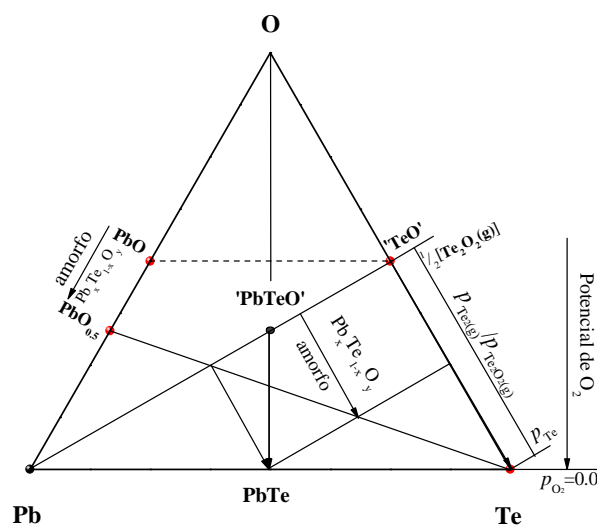


Figura 37. Reducción del calcóxido desde PbTeO₃ hasta el PbTe al disminuir el potencial de oxígeno. Note que los óxidos están representados por unidad de metal, y el PbO tiende a la fase no-estequiométrica PbO_{0.5} (fase amorfa).

Sin embargo, el potencial de oxígeno disminuye al propiciar la formación de fases amorfas o de compuestos no-estequiométricos como son: Pb_xO_{1-x} y Pb_xTe_{1-x}O_y ^[44,46], ver figura 37.

6.1.9.1 Transformaciones asimétricas

La condición química más baja que fue plenamente rastreada como la transformación final, fue aquella donde las nanopartículas casi-esféricas fueron transformadas en nanopartículas cúbicas altamente cristalinas.

Es bastante factible considerar que en la medida en que las nanopartículas presentan una morfología esférica, el oxígeno aún permanece en solución dentro de la matriz de PbTe; y, por lo tanto, las nanopartículas altamente cúbicas deberían mostrar una estructura libre de oxígeno o del óxido.

Los diferentes estados de transformación, desde los precursores hasta los productos obtenidos por MS son bastante bien representados en el sistema ternario Pb-Te-O^[44].

Al considerar los análisis cuantitativos obtenidos por MET y XPS, se identificaron plenamente cuatro cambios químicos, siendo éstos: (i) sobre oxidación del PbO y oxidación del Te para dar lugar a los óxidos más estables PbO₂ y TeO₂, respectivamente, (ii) establecimiento de un potencial de oxígeno mucho mayor que aquel esperado únicamente por los precursores (PbO y Te), (iii) reducción del potencial de oxígeno descrito en el punto (ii), el cual es representado por el PbTeO₃; y (iv) formación de los nanocristales cúbicos altamente cristalinos. Como se espera, esas etapas establecidas anteriormente, tienen que ser consideradas como fenómenos mecano-térmico (o como equilibrios dinámicos estadísticos) en el que se lleva a cabo el proceso de molienda.

En cuanto al enunciado (ii), es importante describir que en los diferentes tipos de análisis practicados, i.e. DRX, MET y XPS, el PbTeO₃ fue la fase estequiométrica más estable que se detectó. Este hecho nos permite postular que esta fase, PbTeO₃, es el resultado global de las diferentes contribuciones de los óxidos. Sin embargo, la contribución más importante es aquella que imponen el Pb⁴⁺ y Te⁴⁺. Este efecto debe entenderse al procesar una fase que resulta de interacciones químicas de: Te⁴⁺O₃²⁻ + Pb²⁺, PbTe + 3/2 O₂ o como una fase vítrea tal y como lo sugieren otros autores, PbO₃²⁻ + Pb²⁺^[44-46].

En lo que concierne al punto (iii), resulta evidente que al establecer un balance de masa que emerge de aquellas condiciones químicas identificadas como el punto (a) que es equivalente al PbTeO₃ en la figura 34, pueden preverse dos efectos: (1) si el potencial de oxígeno en el punto (a) se reduce; entonces, el contenido de oxígeno en equilibrio dinámico con el PbTeO₃ tiene que ser, hasta cierto grado, controlado por la relación Pb:Te y (2) con la finalidad de disminuir el potencial de oxígeno en el sistema, se debe tomar en cuenta un desequilibrio entre el Pb y el O en la fase PbO (aún como parte de los precursores). Debido a esta serie de eventos, se espera la formación de fases amorfas que emergen de las fases PbO y PbTeO₃. Este postulado implica que no se sigue el camino más corto, desde el O hasta el PbTe. En su lugar, se sigue una ruta química (transformación asimétrica^[44]) tal y como lo indica la flecha en la figura 37.

Un punto que debe tenerse en cuenta, es aquel referido a las ‘condiciones de equilibrio dinámico’ como se muestra en la figura 35; donde dicho equilibrio se indica por las líneas continuas como

un conjunto de fases que convergen en un punto triple y evolucionan desde los precursores hasta los productos de reacción. Como un hecho, debe mencionarse que el estado principal de reducción es aquel en el que se disminuye el porcentaje en masa del PbTeO_3 , debido a la formación del PbTe desde las primeras etapas de molienda.

Por lo tanto, las condiciones químicas dinámicas para transformar los precursores al PbTeO_3 y de allí hasta el PbTe , como se señaló previamente ^[1, 44], la relación de las presiones parciales del dímero Te_2O_2 (g) con respecto al TeO (g) o con respecto al Te_2 (g) llega a ser un punto crítico, ver figura 37. El análisis superficial cuantitativo de las especies condensadas y adheridas al medio de molienda (ZrO_2) durante la MS de los polvos, mostraron ambos productos químicos un tanto opacos como con brillo metálico, los cuáles fueron identificados como Te en su forma elemental o en forma de óxido [Te_2O_2 (g)] ^[47-48]. Así, el análisis superficial realizado por la técnica de XPS al igual que los productos de reacción gaseosos, previamente descritos, indican que la fuerza motriz más importante, es aquella que se produce debida a la fuerte interacción durante la transformación mecano-química de los precursores hasta los nanocristales de PbTe .

Con la finalidad de revelar por qué aquellas etapas están presentes en la MS, es importante estipular que el estado de oxidación global debido a la quimisorción o fisiorción no fue detectado por la técnica de DRX. Esto implica que, por esta técnica no es posible detectar los efectos superficiales del oxígeno. Adicionalmente, es un hecho que el oxígeno, quizá como humedad dentro del sistema de molienda o aquel adquirido durante la carga de los polvos, son otras de las fuentes que deben evitarse o, incluso, el oxígeno que traen consigo los precursores.

En este sentido, es importante establecer que XPS es una técnica bastante apropiada para detectar aquellas condiciones extremas de oxidación superficial desarrolladas durante la molienda.

6.2 Sistema PbO-Se

6.2.1 Difracción de rayos-X

Los resultados obtenidos a partir del análisis de difracción de rayos-X de los polvos procesados a diferentes tiempos la molienda, se muestran en la figura 38. En esta figura se aprecia la secuencia de los patrones de difracción para las muestras con 0, 2, 4, 6, 8 y 10 h de molienda.

En la muestra con 0 h de molienda (mezcla), se observa la presencia de los picos de difracción de las fases precursoras PbO y Se. Es importante mencionar que el patrón de difracción de rayos-X de las fases precursoras no muestra picos de difracción adicionales a otras fases, figura 38 a). Los patrones de DRX de las fases de la mezcla inicial tienen los picos correspondientes a las estructuras: hexagonal para Se y tetragonal para PbO. Como se puede observar, la presencia de las fases precursoras únicamente se detectó en la muestra de referencia.

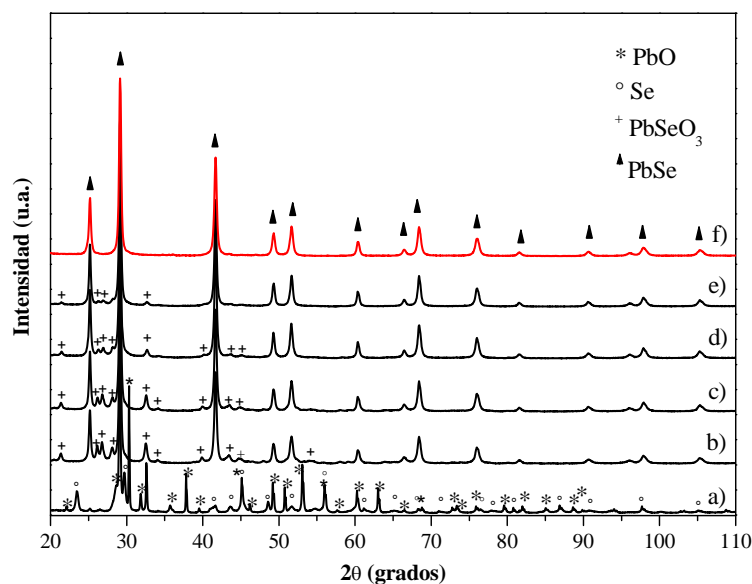


Figura 38. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda: a) 0, b) 2, c) 4, d) 6, e) 8 y f) 10 h.

En el patrón de difracción, figura 38 b), de la muestra con 2 h de molienda, se puede observar la aparición de diferentes picos de difracción de los cuales sobresalen varios picos pequeños atribuidos a la fase PbSeO₃ y otros mucho más intensos de la fase PbSe. Los picos de difracción de las fases detectadas corresponden al de las estructuras siguientes: monoclinica para el PbSeO₃ y cúbica para el PbSe (estructura tipo *Halite*, B1). En el patrón de difracción de rayos-X, fig. 38 b),

de la muestra con 2 h de molienda no hay presencia de los picos de difracción de las fases precursoras.

La fase PbSeO_3 se mantiene estable hasta 8 h de molienda, después de 10 h de molienda la transformación fue completa; ya que desaparecen los picos de difracción de la fase PbSeO_3 y únicamente se detectan los picos de difracción de la fase PbSe . El resumen de las fases detectadas por difracción de rayos-X en las muestras obtenidas con tiempos de molienda hasta de 10 h se muestra en la tabla 8.

La obtención de las fases PbSe y PbSeO_3 inicia con $t_m = 2$ h. Para $t_m \leq 8$ h aún se detecta la presencia de trazas de PbSeO_3 las cuáles desaparecen con $t_m \geq 10$ h.

Al igual que en el sistema anterior (PbO-Te) no hay ensanchamiento de los picos de difracción de la fase PbSe pero sí se detecta una disminución en intensidad de los picos de difracción.

Tabla 8. Fases detectadas por DRX de las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda.

Fases presentes	ICSD	Nombre	Estructura cristalina
PbO	85-1739	Litharge	Tetragonal
Se	06-0362	Selenio	Hexagonal
PbSe	06-0354	Clausthalite	Cúbica
PbSeO_3	71-0831	Molybdomenite	Monoclínico

El indexado de las muestras se llevó a cabo usando el software *PCPDFWIN*. Se determinó que la fase PbSe es de alta simetría (cúbica) y para el caso del PbSeO_3 , se determinó que ésta es de baja simetría (monoclínica).

La figura 39 muestra el patrón de difracción de rayos-X del selenuro de plomo en la relación atómica deseada, 1:1. De acuerdo con lo establecido en la etapa del desarrollo experimental, no se detectaron impurezas de ningún tipo según lo confirman los resultados obtenidos por la técnica de DRX.

Los patrones de difracción de rayos-X de la fase PbSeO_3 , se muestran en la figura 40. Con estos análisis se confirma la estructura de la fase, la cual se identificó de acuerdo a las tarjetas JCPDS del ICDD. Todos los picos (línea punteada) que se muestran en los patrones de difracción de rayos-X fueron asignados al óxido mixto PbSeO_3 .

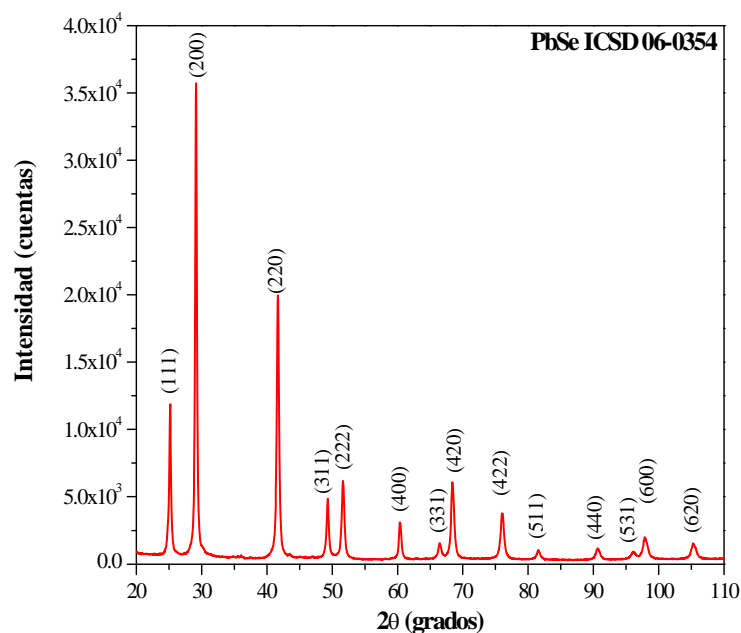


Figura 39. Patrón de difracción de rayos-X de la fase selenuro de plomo al completar el ciclo de molienda.

En la figura 40, se observa que es poca la presencia de picos de difracción de la fase PbSeO_3 y éstos van desapareciendo conforme avanza el ciclo de molienda.

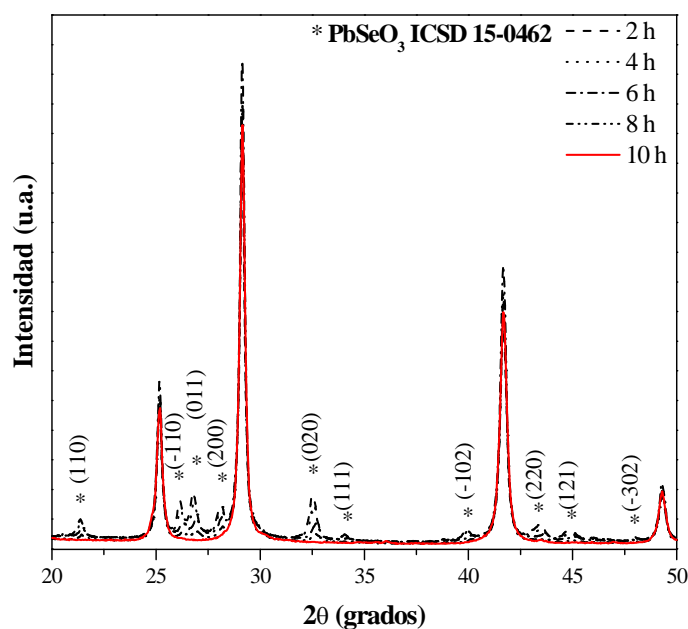


Figura 40. Patrón de difracción de rayos-X de la fase del óxido mixto.

Estos resultados (exclusivamente la obtención de las fases PbSe y PbSeO_3) confirman la pureza y la cristalinidad de cada uno de los reactivos empleados, así como los parámetros de operación y la misma técnica utilizada para la síntesis del PbSe ^[49].

6.2.2 Refinamiento de los patrones de DRX del PbSe

Las muestras obtenidas a diferentes tiempos de molienda fueron analizadas cuantitativamente por el método Rietveld. En cada caso la calidad del refinamiento fue confirmada por factores de confiabilidad y por examinación visual de la diferencia graficada entre los picos de difracción calculados y los determinados experimentalmente, cabe mencionar que sólo se presenta el refinamiento de la muestra que completó el ciclo de molienda, 10 h.

Para el análisis de las fases presentes en las muestras se utilizaron los patrones de DRX previamente obtenidos. Mediante el análisis DRX de las muestras en polvo obtenidas a diferentes tiempos de molienda, se determinó que las muestras son puras. Una vez realizada la indexación de las fases. La información fue ingresada al fichero del programa *Fullprof* ^[7], con la finalidad de conseguir un empate de las curvas experimentales con las teóricas, refinando para ello el cero instrumental, los parámetros de fondo, de perfil de pico, de la celda unitaria y de asimetría.

En la figura 41, se muestra ‘el empate’ de las intensidades integradas a partir del refinamiento por el método Rietveld. En el ajuste por el método Rietveld, los puntos rojos representan los datos experimentales, la línea negra (continua) es la curva calculada, la línea azul es la diferencia entre los datos experimentales y los teóricos, finalmente las marcas en gris (líneas verticales) representan la posición de los picos de difracción de la fase PbSe.

De acuerdo con la estrategia empleada para el refinamiento del patrón DRX de la fase PbSe que completó el ciclo de molienda, se obtuvieron las siguientes figuras de mérito $R_{exp} = 4.58$; $R_{wp} = 8.56$ y $\chi^2 = 3.49$ ^[49].

Como se mencionó anteriormente, y debido a que, el refinamiento microestructural es otra consecuencia del proceso de MMAE, se emplearon los resultados de DRX para estimar el tamaño de cristalito del PbSe tras la molienda.

El análisis cuantitativo del tamaño promedio de partícula de la fase PbSe en función del t_m se muestra en la figura 42 a). Como se aprecia claramente en esta figura, la reducción del tamaño de partícula es muy intenso hasta 2 h de molienda, ya que de un tamaño promedio inicial de 50 nm éste disminuye hasta un tamaño promedio de 23.25 nm y permanece prácticamente inalterable conforme procede el ciclo de molienda (21.7 nm para 10 h de molienda).

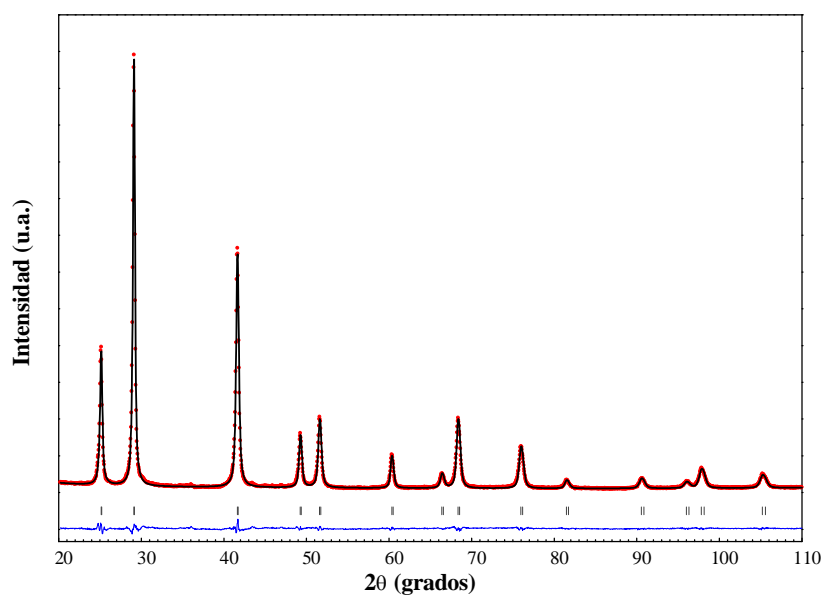


Figura 41. Refinamiento del patrón de difracción de rayos-X de la fase PbSe al completar el ciclo de molienda.

Como se observa en la figura 42 a), en las primeras etapas de la MS, $t_m \leq 2$ h, la energía mecánica que se transmite a los polvos causa deformación (elástico-plástica) en el sistema. Conforme incrementan los impactos del medio de molienda con las partículas de las fases presentes, la deformación plástica cambia a un proceso de fractura y, por ende, a un refinamiento continuo de las partículas y de la microestructura. Pasando las partículas de un tamaño micrométrico a uno nanométrico. Asimismo, el tamaño de partícula de la muestra con 8 h de molienda se encuentra en las condiciones críticas de energía almacenada y tamaño de partícula. La disminución tan pronunciada en el período de 8 a 10 h de molienda, se debe a la reducción (liberación del O_2 (g)) del $PbSeO_3$, para formar el PbSe.

El parámetro de red (a) de la fase PbSe es ligeramente mayor al que se reporta en la tarjeta ICSD 6-0354. Conforme procede el ciclo de molienda, el parámetro de red del PbSe ($a = 6.13$ Å para la muestra con 2h de molienda) tiende a incrementar hasta alcanzar un valor de $a = 6.132$ Å para la muestra con 10 h de molienda, ver figura 42 b). A medida que incrementa el trabajo mecánico, el parámetro de red alcanza un $a = 0.002$ Å. La expansión del parámetro de red sugiere un ligero incremento en la cantidad de Se; este incremento es progresivamente disuelto conforme avanza el ciclo de molienda y simultáneamente se lleva a cabo un balance de la composición química final de la fase PbSe. A pesar del ligero incremento en el parámetro de red del PbSe, estos resultados confirman que la fase sintetizada tiene 50 % at. de Se y la diferencia de Pb.

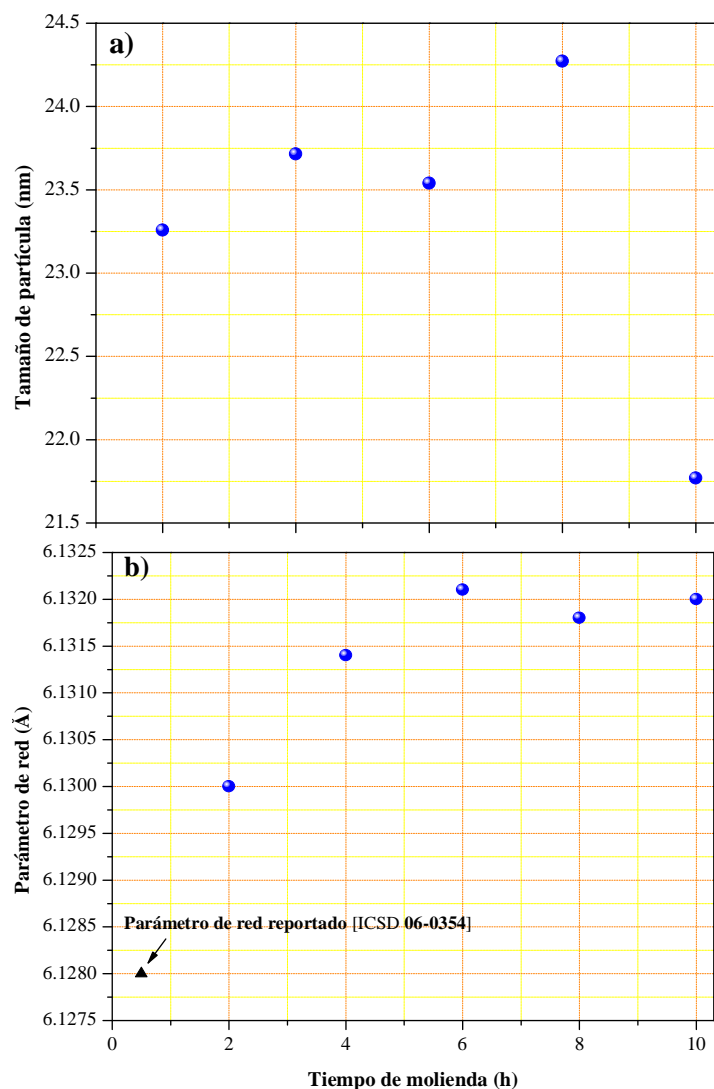


Figura 42. a) Tamaño promedio de cristalita de la fase PbSe. b) Variación del parámetro de red en función del tiempo de molienda para la fase PbSe.

El PbSe se identificó como una fase pura, la cual es cúbica con grupo espacial Fm-3m ($Z = 4$). Tanto los átomos de Pb y Se están fijos en las posiciones $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(0, 0, 0)$ ^[49], respectivamente. De acuerdo con el diagrama de fases Pb-Se, el Pb o Se tienen una solubilidad muy limitada en el PbSe (no mayor de 0.014 % at. para Pb y 0.004 % at. para Te), ver Apéndice A.

6.2.2.1 Morfología del cristalito a partir del refinamiento de los patrones de DRX del PbSe

Con la finalidad de clarificar el efecto de estructura de los polvos obtenidos tras la molienda, se refinó la estructura reticular a partir de los patrones de DRX para los diferentes tiempos de

molienda en el sistema PbO-Se. Ya que todas las fases contenidas en las muestras tienen una cristalografía bien definida, las diversas contribuciones a sus respectivos patrones de DRX fueron modelados adecuadamente ^[49]. Al modelar la morfología del cristalito se consideró su contribución anisotrópica. Con la finalidad de generar información tanto del tamaño como de la morfología de los cristalitos, el modelo asume que todos los cristalitos tienen la misma forma y dimensiones ^[10]. Los cristalitos de PbSe fueron anisotrópicos como se muestra en la figura 43.

Los cristalitos generados a partir de 2 h de molienda, muestran que predomina una morfología de cuboides, figs. 43 a) y b). Después de 6 h de molienda, predomina una morfología redondeada en al menos una de las caras de los cuboides; dicha morfología se mantiene hasta 8 h de molienda, figs. 43 c) y d). En la medida en que se completa el ciclo de molienda, los cristalitos con morfología cuboide transforman a cubos perfectamente definidos ^[10], y de manera simultánea disminuyen sus dimensiones, fig. 43 e).

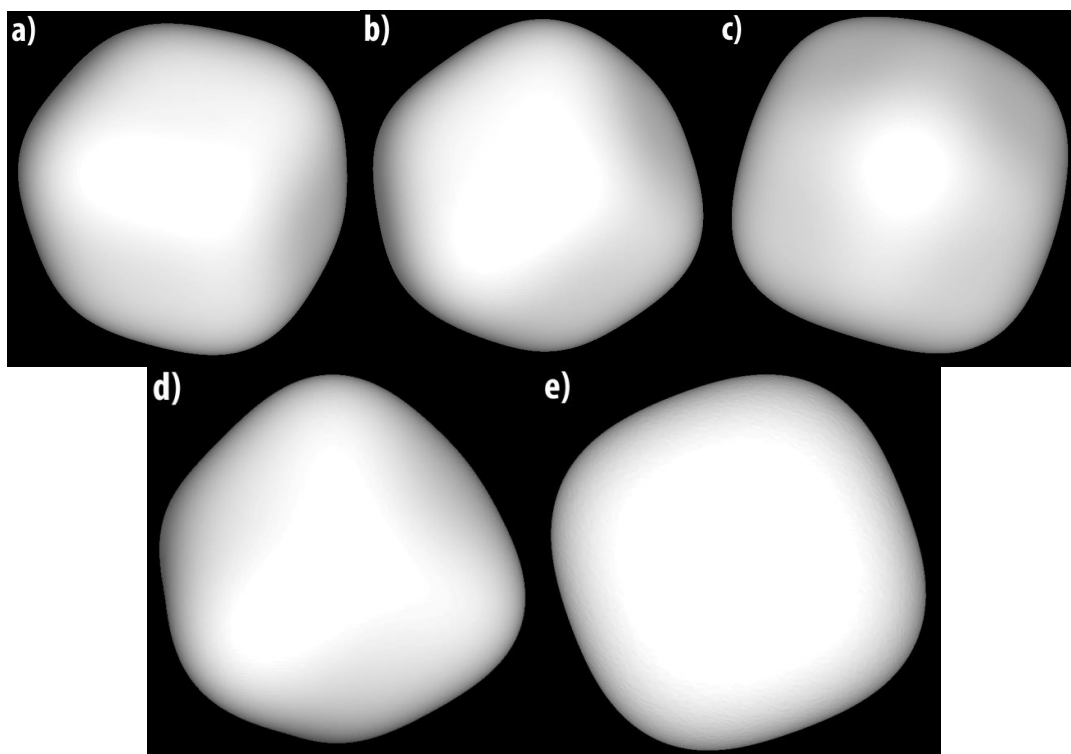


Figura 43. Imagen de la morfología del cristalito promedio de PbSe obtenido a partir del refinamiento Rietveld en función del tiempo de molienda: a) 2 h, b) 4 h, c) 6 h, d) 8 h y e) 10 h.

En la figura 44, se observa una imagen representativa generada para un cristalito aislado de PbSe al concluir el ciclo de molienda, 10 h. La imagen que se muestra es generada a partir de la cara (100) del cristalito, esta es una cara del cristalito paralela al plano (200) del PbSe ^[10].

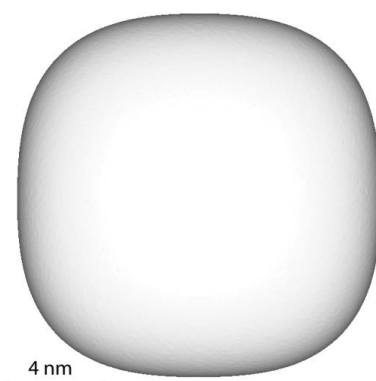


Figura 44. Imagen de la morfología del cristalito promedio de PbSe, obtenido al concluir el ciclo de molienda, a partir del refinamiento Rietveld.

6.2.2.2 Poliedros de coordinación obtenidos a partir del refinamiento de los patrones de DRX del PbSe

La distribución local de los átomos del PbSe es descrita a partir de un octaedro regular como el que se muestra en la figura 45.

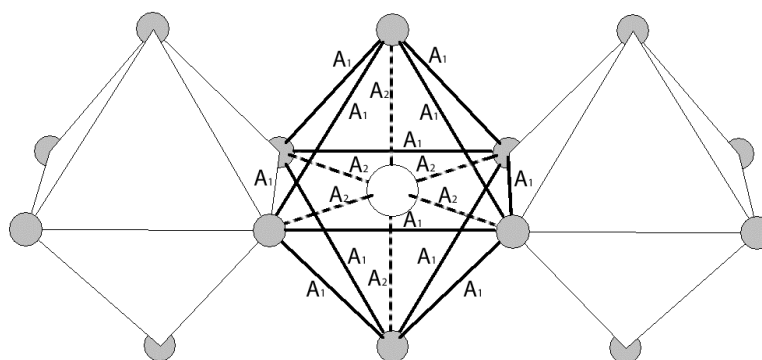


Figura 45. Octaedro representativo de la estructura cristalina del PbSe. Los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld son: $a = b = c = 6.1324 \text{ \AA}$. Utilizando los parámetros de red y las posiciones atómicas, las longitudes de enlace en la figura tienen los siguientes valores $A_1 = 4.336 \text{ \AA}$ y $A_2 = 3.066 \text{ \AA}$. La esfera blanca representa iones de Pb y las esferas grises representan iones de Se.

Como puede apreciarse los vértices representan arreglos simétricos de seis puntos alrededor un punto céntrico. Por ello, los octaedros de PbSe al igual que los del PbTe son poliedros estables. En el caso del poliedro de coordinación del PbSe, el Pb^{2+} (esfera blanca) está rodeado por seis Se^{2-} (esferas grises).

El octaedro de la figura 45 solo tiene dos tipos de longitudes de enlace, A_1 y A_2 . La longitud A_2 , representa la interacción más fuerte y corresponde a la interacción entre los átomos de Pb y Se; por otro lado, A_1 es la longitud de enlace más largo y está dada entre los átomos de Pb, dicha longitud

es de 4.336 Å y corresponde a las aristas compartidas con otros octaedros. La celda unitaria de PbSe posee únicamente un octaedro. A medida que se completa el ciclo de molienda, los poliedros de coordinación del PbSe son más compactos y estables. En la figura 45, se observa como a través de determinadas aristas se realiza la unión de los octaedros de PbSe.

En la figura 46, se muestra el arreglo de los octaedros del PbSe. El arreglo de los octaedros produce una estructura cerrada.

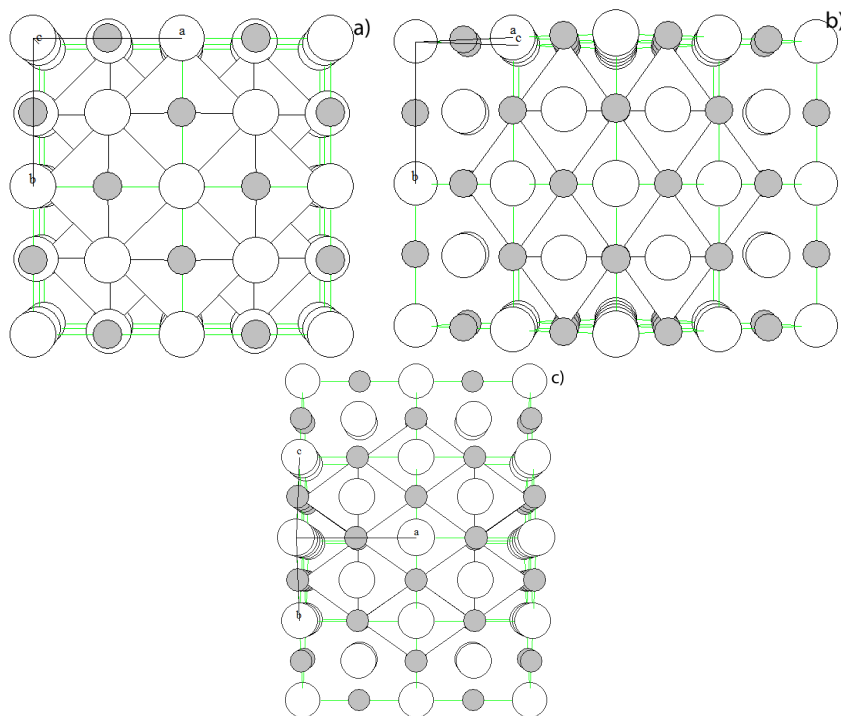


Figura 46. Estructura cristalina del PbSe proyectada de forma paralela a la dirección: a) [00-1], b) [10-1] y c) [0-10]. Las esferas grises representan los iones de Pb, Pb^{2+} .

Como se observa en la figura 46, la estructura de los octaedros del PbSe, al igual que en el PbTe, produce una estructura cerrada a lo largo de los ejes **a**, **b** y **c**. Por ello, cuando el PbSe al igual que el PbTe son utilizados como materiales dopados; durante el dopaje de éstos se debe de sustituir a cualquiera de los iones originales en la red cristalina. Incluso, cuando se utilizan iones pequeños en el dopaje del PbSe, éstos deben sustituir a los iones originales en el octaedro.

Como se demostró en la sección 6.2.1, el $PbSeO_3$ se detecta por DRX como una fase meta estable hasta un tiempo de molienda de 8 h. En la figura 47 se muestra el poliedro de coordinación para este óxido mixto.

En la figura 47, se muestra que la distribución local de los átomos del PbSeO_3 puede ser descrita con un octaedro irregular. En dicho octaedro el ión Pb se encuentra en el centro y en los vértices hay dos tipos de átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno del tipo 1 están distribuidos en la parte superior del octaedro irregular, mientras que los átomos de oxígeno del tipo 2 están distribuidos en las caras paralelas.

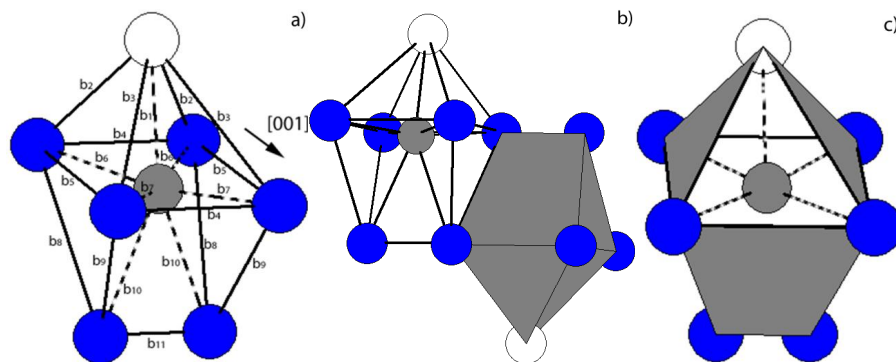


Figura 47. Octaedro representativo de la estructura cristalina del PbSeO_3 . Los datos cristalográficos obtenidos a partir del refinamiento Rietveld son: $a = 6.87769 \text{ \AA}$, $b = 5.51025 \text{ \AA}$ y $c = 4.52586 \text{ \AA}$. Utilizando los parámetros de red y las posiciones atómicas las longitudes de enlace en la figura tienen los siguientes valores $b_1 = 2.88$, $b_2 = 3.31$, $b_3 = 4.26$, $b_4 = 3.26$, $b_5 = 4.53$, $b_6 = 2.93$, $b_7 = 2.68$, $b_8 = 4.17$, $b_9 = 3.52$, $b_{10} = 3.03$ y $b_{11} = 2.25$. Las esferas grises representa iones de Pb, las esferas blancas representan iones de O del tipo 1 y las esferas azules representan iones de O del tipo 2.

Como se muestra en la figura 47 a), las longitudes de enlace entre los iones de Pb y los átomos de oxígeno son todas diferentes. Las interacciones más fuertes corresponden a la interacción con el átomo de oxígeno del tipo 1 (b_1). En la figura 47 b), se aprecia como a través de la arista de la longitud de enlace b_8 se unen los octaedros irregulares del PbSeO_3 . En la medida que avanza el ciclo de molienda, los enlaces b_3 y b_4 del octaedro irregular del PbSeO_3 comienzan a debilitarse hasta el punto de romperse. Es a partir del rompimiento de estos enlaces que comienzan a generarse vacancias de oxígeno del tipo 2 como se muestra en la figura 47 c). En la medida en que se completa el ciclo de molienda, las vacancias de oxígeno del tipo 2 comienzan a ser llenadas por iones de Se en la estructura del PbSeO_3 . Como consecuencia, el óxido mixto comienza a transformarse químicamente en el PbSe.

6.2.3 Área superficial específica

En la figura 48, se muestra la evolución del área superficial específica del PbSe conforme se completa el ciclo de molienda. Los valores del As del PbSe obtenidos a diferentes tiempos de

molienda están muy por encima de los valores de los polvos precursores: óxido de plomo ($A_s = 0.43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y selenio elemental ($A_s = 0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [17].

En la figura 48, se muestran los valores determinados por el método BET así como los obtenidos por el refinamiento Rietveld. En las mediciones realizadas por el método BET, se muestra que conforme se completa el ciclo de molienda el A_s del PbSe incrementa, al menos hasta 8 h de molienda. Después de 8 h de molienda hay una ligera disminución del A_s , dicha disminución puede deberse a un incremento aparente del tamaño de partícula debido a la aglomeración de las mismas.

En los valores del A_s determinados por el refinamiento Rietveld, se observa que el A_s se mantiene prácticamente constante hasta 6 h de molienda. Para un tiempo de 8 h de molienda, el valor del A_s decae ligeramente. Finalmente, cuando se completa el ciclo de molienda, el A_s incrementa. Debe considerarse que en la determinación del A_s por el refinamiento Rietveld, se consideran aislados los cristalitos de PbSe.

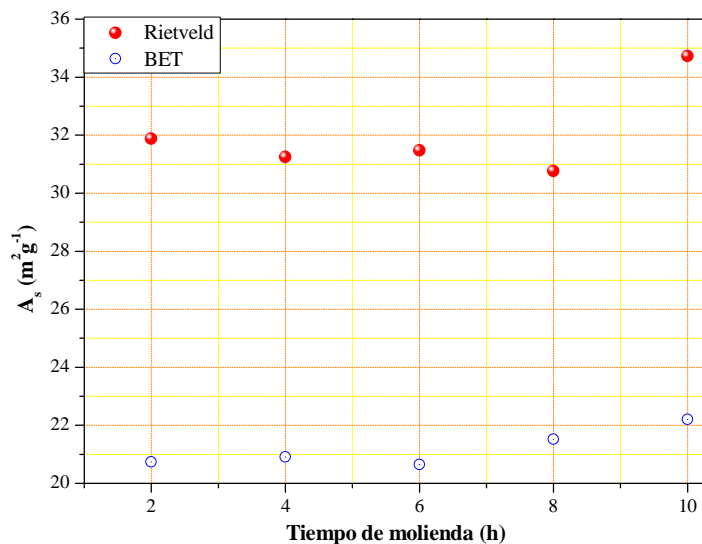


Figura 48. Variación del área superficial específica del PbSe en función del tiempo de molienda.

Los valores del A_s determinados tanto por el método BET así como los determinados por el refinamiento Rietveld son del mismo orden de magnitud. La diferencia entre el A_s específica medida y la calculada por el método Rietveld es debido a que con esta última técnica, se considera un cristalito de PbSe aislado para determinar dicho valor. Por otro lado, mediante el método BET difícilmente se puede aislar un solo cristalito de PbSe para realizar la medición debido a la aglomeración de los polvos. De allí que, no toda el área de cada cristalito individual en las

partículas de PbSe estuvo disponible para adsorber las moléculas de nitrógeno utilizadas en los experimentos para determinar el As por el método BET ^[17].

6.2.4 Microscopía electrónica de barrido

El análisis microestructural y morfológico de las muestras se realizó por MEB, en el modo antes descrito. Con dicha configuración, las imágenes muestran los óxidos de Pb como fases claras (óxido más pesados) y el Se (y su óxido) como fases oscuras (elemento y óxido más ligeros) tal y como se muestra en la figura 49.

Durante las diferentes etapas de la molienda ($t_m \leq 8$ h) por MEB se identificaron cambios en la morfología de las partículas.

En la figura 49 a) se observa como el óxidos de plomo se deforma plásticamente y adquieren una morfología de hojuelas. Posteriormente, figuras 49 b)-c), a medida que se completa el ciclo de molienda, las hojuelas disminuyen su espesor al grado de capas, las cuales cubren por completo a las partículas de Se y SeO₂. La intensidad de los diferentes tipos de colisiones promueven la formación de las zonas de contacto del tipo: PbO|Se y PbO|SeO₂ durante el proceso de MS. En el caso del Se, las partículas (parte más frágil del sistema) únicamente presentan una disminución en tamaño y conservan su morfología facetada.

Para $t_m > 2$ h, es más evidente que las partículas de Se queden cubiertas por el óxido de plomo (figuras 49 b-d) y simultáneamente continúan refinando su tamaño, hasta en el punto que el proceso de aglomeración resulta inevitable; (figuras 49 c-f). La aglomeración se debe a las mismas causas que se analizaron para el sistema PbO-Te. En esta etapa de la MS el óxido de plomo ya no presenta morfologías tan definidas (hojuelas o láminas). Sin embargo, su morfología (óxido de plomo) queda definida prácticamente, por la morfología de las partículas de Se.

La figura 50 es un acercamiento de la figura 49 e), y muestra como una partícula de Se (facetada) queda cubierta por una capa de óxido de plomo. De esta manera, debido al proceso de MS se favorece la formación de zonas de contacto del tipo: PbO|Se y PbO|SeO₂. Como se observó en el sistema anterior (PbO-Te) y como se aprecia en la fig. 50, el PbO tiene un comportamiento de tipo lubricante ^[22].

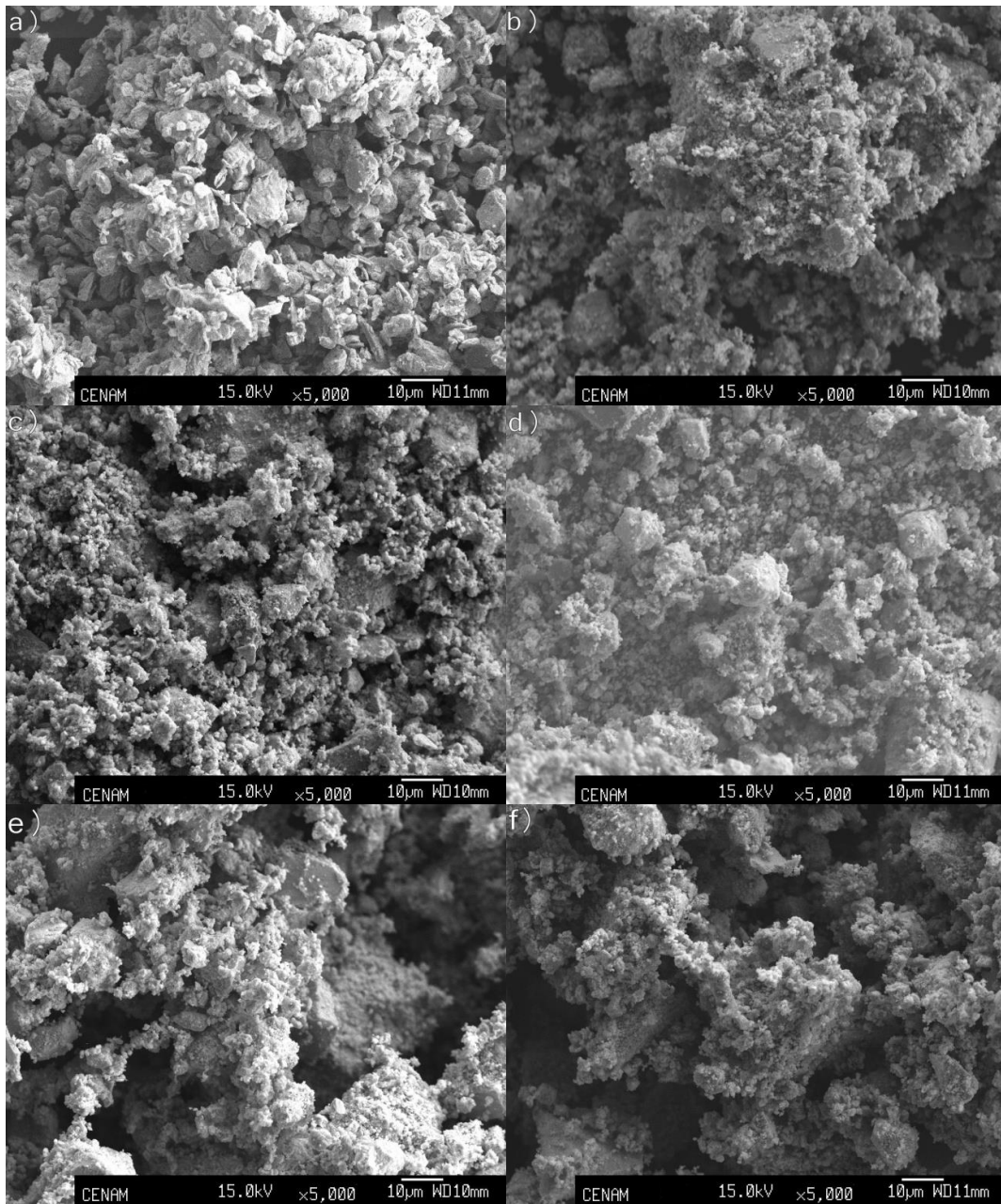


Figura 49. Micrografías obtenidas por MEB de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda: a) mezcla, b) 2, c) 4, d) 6, e) 8 y f) 10 h.

De allí, que al sistema en estudio no se le pueda incluir (como en el caso precedente) en ninguno de los sistemas conocidos en el AM ^[23,26]. Para este sistema al igual que el sistema antes descrito, las partículas frágiles son cubiertas por PbO quien a su vez funge como base de las partículas que dan lugar localmente a nuevas composiciones químicas.

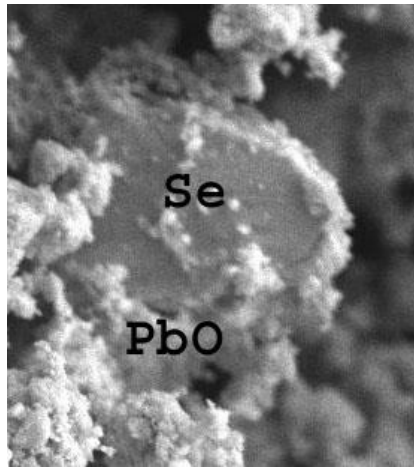


Figura 50. Acercamiento de la micrografía 49 e) en la cual se aprecia la formación de la zona de contacto del tipo PbO|Se.

Finalmente, una vez concluido el ciclo de molienda, se obtiene un compuesto completamente homogéneo. Como se muestra en el mapeo, figura 51, esta fase se identificó claramente con la relación estequiométrica unitaria correspondiente al PbSe y es ligeramente facetada.

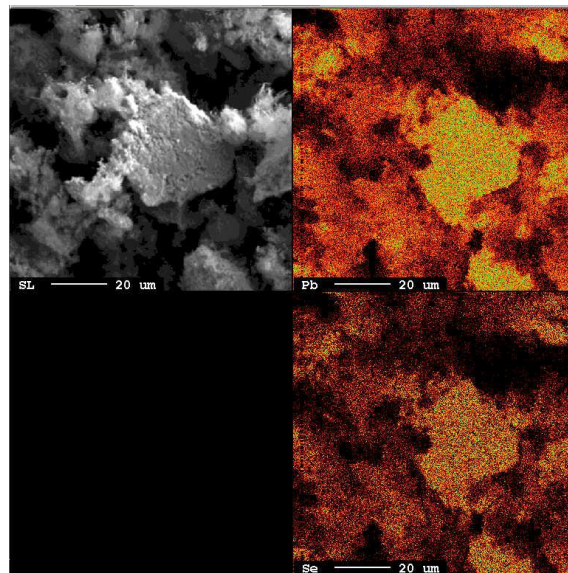


Figura 51. Mapeo elemental del compuesto PbSe obtenido al concluir el ciclo de molienda.

6.2.5 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 52, las micrografías obtenidas por MET muestran los cambios estructurales para $2 \text{ h} \geq t_m \geq 10 \text{ h}$ en el sistema PbO–Se. Las figuras 52 a)-c), pertenecen a las micrografías para las muestras con 2, 4 y 6 h de molienda. Con este tiempo de molienda la estructura resulta irresoluble debido a la aglomeración de las partículas; sin embargo, las flechas señalan en los bordes de los

aglomerados la presencia de partículas redondeadas cuyo tamaño está comprendido en la escala nanométrica. Los insertos en la parte superior derecha corresponden a los PDAS, para estas muestras exhiben algunos puntos dispersos que tienden a formar anillos. Después de 6 h de molienda, pese a que aún se observan aglomerados, las flechas señalan partículas cúbicas perfectamente definidas con tamaños nanométricos, figura 52 d). No obstante, que la morfología de las partículas cúbicas está bien definida, aún se aprecian partículas redondeadas.

El inserto de la figura 52 d), casi no presenta puntos dispersos y en la parte interna se aprecian anillos continuos bien definidos; en estos insertos son mayor la cantidad de anillos bien definidos y sólo al exterior de éstos se observan algunos puntos dispersos. En el caso de la parte superior de la figura 52 e), se infiere la presencia de diversas partículas nanométricas del PbSe con morfología cúbica, las cuales son atribuidas al clivaje perfecto de algún aglomerado.

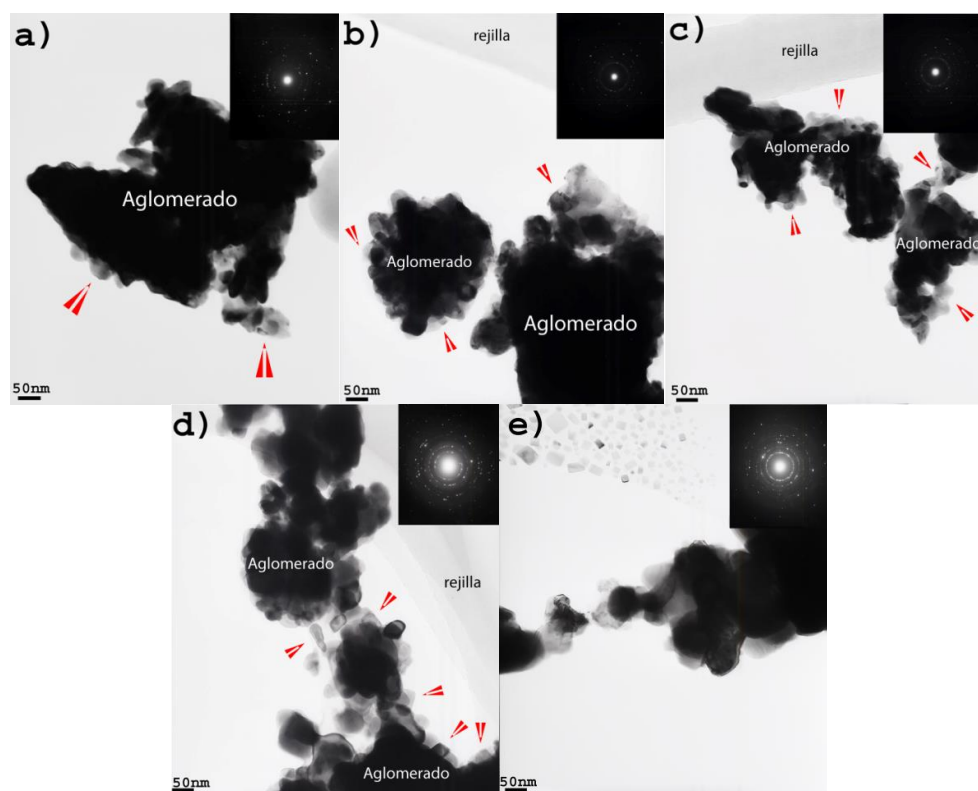


Figura 52. Micrografías de MET de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda: a) 2, b) 4, c) 6, d) 8 y e) 10 h.

Los PDAS de las figuras 52 a)-e), muestran que los puntos dispersos tienden a formar anillos continuos bien definidos, éstos son característicos de materiales nanocrystalinos. Asimismo, la comparación de las distancias interplanares de dichos anillos con las de la carta ICSD 6-0354 confirman que el compuesto cúbico corresponde al PbSe, ver tabla 9.

Las micrografías obtenidas por MET, figuras 52 a)-c), muestran aglomeración de los polvos nanométricos. Estas muestras se prepararon con la técnica de sedimentación al vacío. En las figuras 52 d)-e), se observa con mayor detalle la morfología de las nanopartículas. Estas últimas micrografías, fueron obtenidas por la segunda técnica de preparación de las muestras para MET. Como se aprecia en las figuras 52 d)-e), las nanopartículas presentan una morfología bien definida, cúbica. Su tamaño está comprendido en la escala nanométrica, entre 20 y 30 nm. Sin embargo, también con esta técnica de preparación resulta inevitable la formación de aglomerados.

La tabla 9, muestra la comparación de las distancias interplanares, d_{exp} , experimentales y las reportadas para el PbSe (ICSD: 6-0354). Los resultados obtenidos por DRX son congruentes con los resultados obtenidos por MET.

Tabla 9. Distancia interplanar d en los anillos PDAS y su comparación con ICSD del compuesto PbSe.

Anillo	d_{exp} (Å)	d_{ICSD} (Å)	(hkl)
1	3.08	3.062	200
2	2.162	2.165	220
3	1.759	1.768	222
4	1.527	1.531	400
5	1.366	1.369	420
6	1.248	1.250	422
7	1.081	1.082	600

Los resultados de las distancias interplanares de la tabla 9, y la evolución que se aprecia en los insertos de la figura 52, permiten identificar que se trata de un compuesto con estructura cúbica, PbSe.

De acuerdo con los resultados obtenidos por MET, el tamaño de partícula no presenta cambios significativos conforme se completa el ciclo de molienda. En la figura 52, solo se aprecia un crecimiento aparente de las partículas; sin embargo, éste es debido a la aglomeración. Los resultados obtenidos por MET son consistentes con el tamaño de partícula promedio obtenido por el refinamiento de los patrones de DRX por el método Rietveld.

6.2.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Las observaciones realizadas por METAR permiten visualizar la morfología de los nanocristales de PbSe. En este sistema, a diferencia del sistema PbO-Te, las micrografías de METAR son de fases termodinámicamente estables, ya que para este sistema no se sub enfriaron los polvos.

En las figuras 53 a)-b), se observan varias partículas cristalinas del PbSe con diferentes orientaciones. La mayoría de los cristalitos quedan dentro del intervalo comprendido de 15 a 20 nm. Además, también se puede observar que están presentes otros cristalitos los cuáles tienen dimensiones ≤ 5 nm.

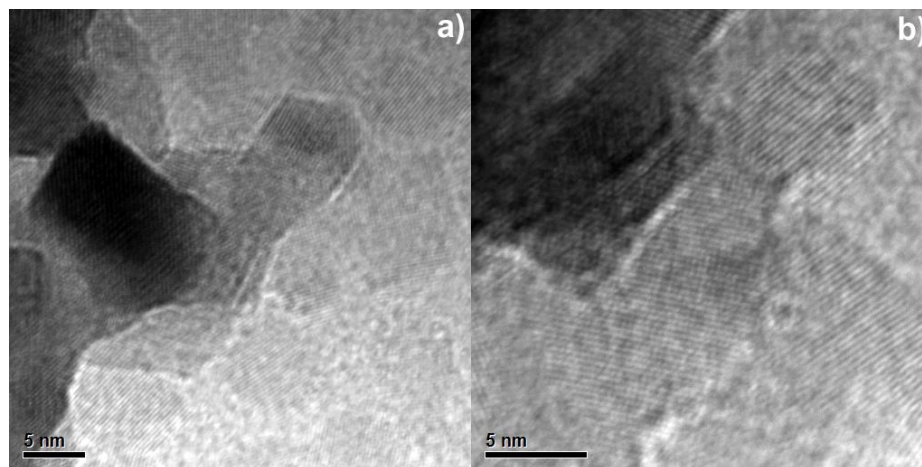


Figura 53. Imágenes de METAR de los polvos obtenidos al completar el ciclo de molienda.

En las diferentes muestras, del sistema PbO-Se, analizadas por METAR no se observaron defectos cristalinos ni fases amorfas en las partículas. Al observar la figura 53, el tamaño de partícula que se aprecia es consistente con los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld del patrón de DRX. Por otro lado, en la misma figura se observa que las partículas con dimensiones ≥ 5 nm son estables. Es decir, partículas con dimensiones < 5 nm son las que propician la formación de vapores y fases gaseosas de acuerdo a lo analizado en el sistema anterior.

En los resultados obtenidos por DRX, se observó que los picos de difracción del PbSe permanecen sin ensancharse. La ausencia del ensanchamiento de los picos de difracción se atribuye a un proceso de recristalización dinámica, éste es función de la cantidad de deformación plástica y la temperatura que se alcanza en el sistema de molienda^[44]. La deformación plástica induce una gran cantidad de energía en las partículas (microestructura termodinámicamente meta estable) y ésta incrementa conforme se completa el ciclo de molienda. De allí que, la temperatura de recristalización de las partículas disminuya al tener una gran cantidad de energía almacenada (deformación) sin importar que no se alcancen temperaturas tan elevadas durante el proceso de MS^[44, 50]. Por lo tanto, en la figura 53 se observan tamaños de partícula nanométrico sin haberse presentado ensanchamiento de los picos de difracción del PbSe.

En la figura 53, las observaciones realizadas por METAR no permiten visualizar de manera detallada la morfología de los nanocristales de PbSe. Por ello, nuevamente se utilizó la vibración ultrasónica de la suspensión con las nanopartículas de PbSe; con la finalidad de dispersar los nanopolvos de forma más uniforme sobre las rejillas, figura 54.

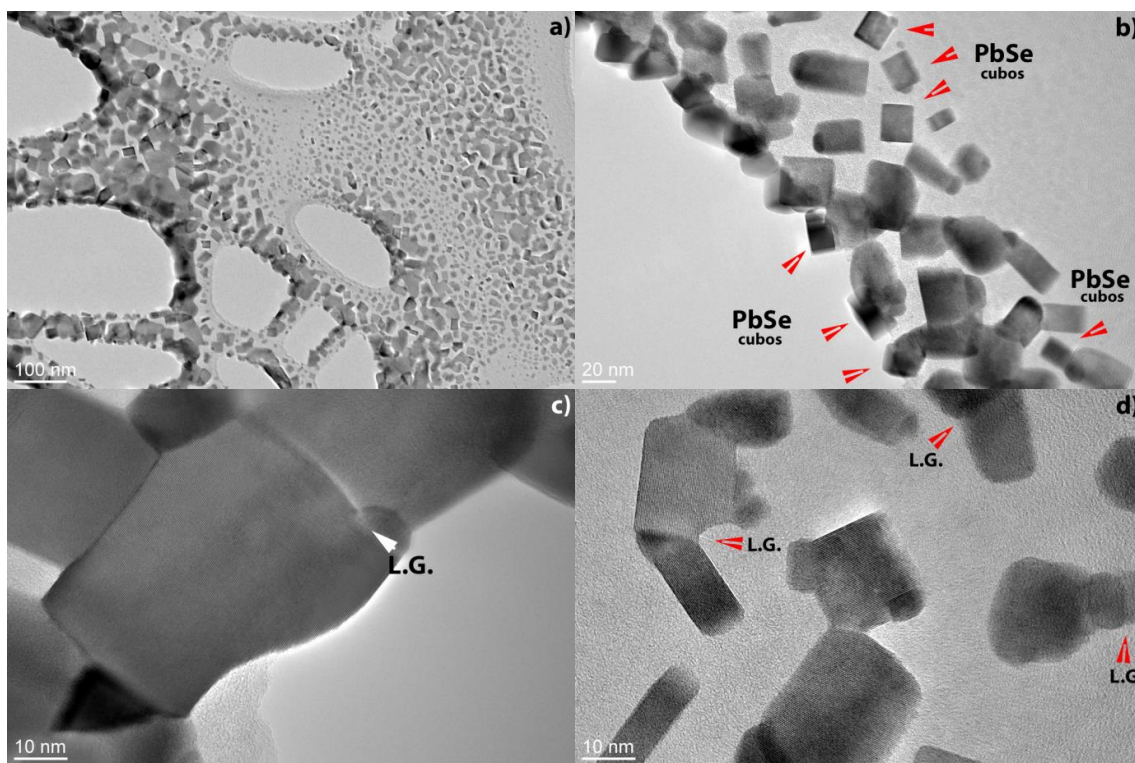


Figura 54. Imágenes de METAR de los polvos obtenidos por molienda mecánica de alta energía después de 8 h de procesamiento.

Como se aprecia en la figura 54 a), hay varias partículas cristalinas del PbSe, lo que sugiere que los cristalitas únicamente están unidos por fuerzas débiles propiciadas por la molienda. Debido al clivaje perfecto del PbSe, los aglomerados obtenidos tras la molienda se separan en cristalitas cúbicas como lo señalan las flechas en la figura 54 b). Es interesante observar que en las regiones cercanas a los aglomerados, los cristalitas de PbSe tienen mayores dimensiones, figura 54 c), que aquéllos que se encuentran más apartados, figura 54 d) y en ambos casos presentan límites de grano que están bien definidos. Sin embargo, sólo en figura 54 c) los nanopolvos tienen la apariencia de nanopartículas sinterizadas.

En la figura 55, se observan un cristallito aislado del PbSe el cual tiene una estructura reticular ordenada donde la red no muestra distorsión aparente ^[10].

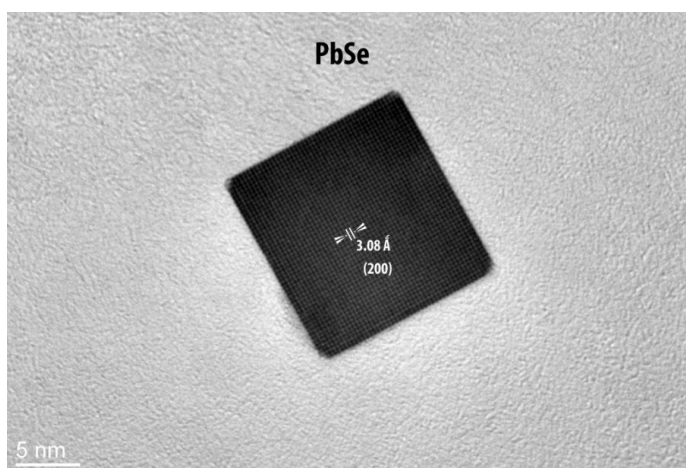


Figura 55. Imagen de METAR de una cristalita aislada de PbSe al concluir el ciclo de molienda.

La distancia reticular calculada a partir de la imagen de METAR muestra una $d_{exp} = 3.08 \text{ \AA}$, dicha distancia es consistente con la distancia reportada, $d_{icsd} = 3.062 \text{ \AA}$, para el plano (200) conforme a la tarjeta ICSD. Como se observa en la figura 55, el cristalito de PbSe tienen una morfología cúbica, este resultado es consistente con las imágenes generadas a partir de los datos obtenidos por DRX y el posterior refinamiento por el método Rietveld.

6.2.7 Espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X

La figura 56 muestra el espectro XPS de barrido amplio para el PbSe obtenido al concluir el ciclo de molienda. En esta figura, se presentan diferentes orbitales correspondientes al Pb, Se, y O; así como uno pequeño del C (proveniente de la superficie) el cual es observado a pesar del repetido bombardeo con iones de argón (Ar^+) de 1 keV.

La composición de los precursores (Se y PbO), mezcla de precursores y nanopulvos de PbSe fueron analizadas por XPS de alta resolución. Estos resultados se muestran en las figuras 57–59. Los estados de oxidación probables obtenidos en los componentes se muestran en la tabla 10.

La figura 57 muestra el ajuste para el nivel Se 3d y la deconvolución de las curvas para: Se como precursor, la mezcla de precursores (Se-PbO) y los nanopulvos de PbSe. Aunque los orbitales $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ para Se están muy cerca uno del otro, la diferencia entre éstos se resuelve perfectamente tras la deconvolución.

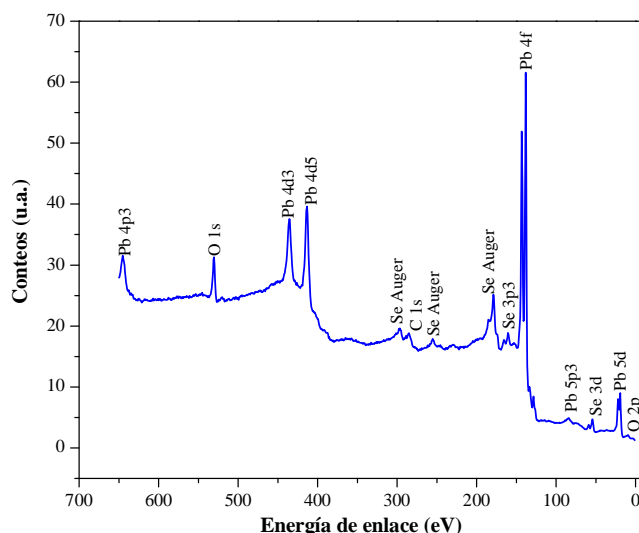


Figura 56. XPS de barrido amplio para el PbSe obtenido al concluir el ciclo de molienda.

La figura 57 a) muestra el espectro del Se como precursor para el nivel Se 3d y se observan dos contribuciones que corresponden al desdoblamiento spin-orbita 3d. Estos resultados confirman la presencia del selenio (Se^0) en su estado elemental. En contraste con el Te no se aprecia ningún cambio en la EE. Por lo tanto, se puede inferir que el Se es mucho más estable al estar en contacto con el O_2 (g), es decir, no forma óxidos tan fácilmente a diferencia del Te ^[39-43].

La figura 57 b) muestra la deconvolución del espectro de la mezcla de precursores. Esta figura muestra las curvas características del Se 3d a sus EE correspondientes, ver tabla 10.

Sin embargo, un nuevo conjunto de componentes aparecen en la superficie de los polvos de la mezcla PbO-Se.

En este caso, la mezcla PbO-Se experimenta dos tipos de interacciones: (i) Se-Pb y (ii) Se-O-Pb. En el primer tipo de interacción son compuestos con baja EE al ser comparados con Se^0 ; en esta interacción aparecen dos curvas del PbSe. Además, cercanos a este par aparece otra pareja de curvas que corresponden al orbital 3d del Se. Sin embargo, dichas contribuciones no satisfacen la relación estequiométrica 1:1, $\text{Pb}_x\text{Se}_{1-x}$. De allí que se pueda inferir que en la curva más pequeña a menor EE, el Se tiene una valencia de 2- y en la más grande a mayor EE, el Se tiene una valencia mayor a 2-. En esos compuestos, el Se ha aceptado al menos dos electrones del Pb y, por lo tanto, sus EE correspondientes al orbital Se 3d han disminuido. La última interacción representa compuestos con mayor EE al compararse con el Se^0 . Para este caso, aparecen dos curvas que representan un compuesto estequiométrico, PbSeO_3 . Siguiendo un argumento similar al

establecido previamente, en los óxidos complejos el Se puede tener valencia desde 2+ hasta 6+. Conforme al cálculo utilizado en el XPS de alta resolución, el porcentaje relativo de PbSeO_3 presente en la mezcla de precursores fue 8.2 %.

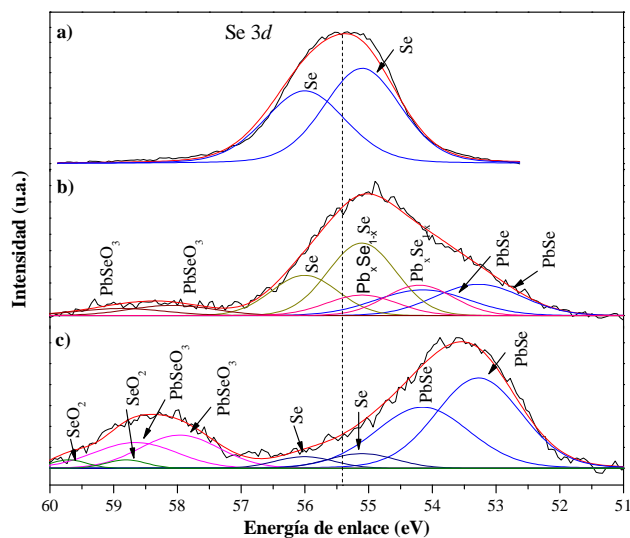


Figura 57. XPS de alta resolución para el $\text{Se } 3d_{5/2}$ y el $\text{Se } 3d_{3/2}$: a) Se elemental, b) Mezcla de PbO-Se y c) PbSe al concluir el ciclo de molienda.

La figura 57 c) muestra la deconvolución del espectro de los nanopolvos de PbSe donde se muestran las contribuciones del Se, PbSe , $\text{Pb}_x\text{Se}_{1-x}$ y PbSeO_3 a sus EE correspondientes, ver tabla 10. Sin embargo, en esta figura aparece un par de curvas que corresponden al SeO_2 .

Tabla 10. Resultados de la energía de enlace (EE) de los orbitales de Pb y Se para los precursores PbO-Se , la mezcla y el compuesto intermetálico conforme a los análisis XPS de alta resolución.

Muestra	Nivel del núcleo					Estado de enlace
	$4f_{7/2}$	$4f_{5/2}$	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	1s	
Se como precursor	-	-	55.10	56.00	-	Se-Se
PbO como precursor	137.30	142.17	-	-	528.54	Pb-O
	-	-	-	-	530.54	-
PbO-Se mezcla	137.60	142.47	53.27	54.15	529.00	Se-Se
	138.00	142.87	54.20	55.10	530.77	Pb-Se
	139.92	144.69	55.10	56.00	-	Pb-O-Se
	-	-	58.08	58.87	-	-
PbSe nanopolvos	137.60	142.47	53.27	54.15	529.00	Pb-Se
	139.92	144.69	55.10	56.00	530.11	Pb-O-Se
			57.96	58.65	530.77	Se-O
			58.80	59.70	532.48	-

Cabe mencionar que estas curvas, aunque son las más pequeñas, tienen la EE más grande. De allí que se pueda inferir que el Se tiene una valencia de 4+. El porcentaje relativo de SeO_2 presente en la superficie de los nanopulvos de PbSe fue 3.0 %.

La figura 58 a) muestra el ajuste y la deconvolución de los espectros XPS para el nivel Pb 4f. Dicho ajuste y deconvolución ya fue descrito previamente en el sistema PbO-Te.

La figura 58 b) muestra la deconvolución del espectro XPS para la mezcla de polvos PbO-Se donde se consigue compatibilizar tres componentes diferentes. La contribución más prominente corresponde al PbSe cuya EE se muestra en la tabla 10. Además, están presentes dos curvas pequeñas con EE de 138.0 y 142.87 eV las cuales corresponden al nivel Pb 4f y son debidas al compuesto $\text{Pb}_x\text{Se}_{1-x}$. De manera adicional, está presente una cantidad muy significativa de un componente cuyas EE son 139.92 y 144.69 eV; que corresponden al nivel Pb 4f. Este compuesto tiene una relación estequiométrica bien definida, PbSeO_3 . Basados en lo enunciado anteriormente, se puede inferir que las contribuciones con la menor EE, el Pb tiene valencia 2+ mientras que en las del compuesto $\text{Pb}_x\text{Se}_{1-x}$, se esperaría que el Pb tuviera una valencia mayor a 2+. Cabe mencionar que en las curvas más pequeñas, el Pb puede tener valencias 2+ o 4+, tal y como se mencionó anteriormente. El porcentaje relativo de PbSeO_3 presente en la mezcla de polvos PbO-Se fue 2.2 %, mientras que el $\text{Pb}_x\text{Se}_{1-x}$ estuvo presente en un 12.3 % y la diferencia la constituyó el compuesto estequiométrico PbSeO_3 .

La figura 58 c) muestra la deconvolución del espectro XPS para la muestra PbSe. En esta figura se muestran dos curvas cuyas EE son 137.60 y 142.47 eV los cuales corresponden al Pb $4f_{7/2}$ y Pb $4f_{5/2}$, respectivamente. Dichas curvas son atribuidas al compuesto PbSe. Adicionalmente, aparece otro par de curvas con mayores EE, 139.92 y 144.69 eV que corresponden al nivel Pb 4f. Tales curvas pueden identificarse como el estado intermedio del óxido complejo PbSeO_3 . La curva con menor EE, y que es la más intensa, indica que el Pb tiene valencia de 2+ mientras que en la más pequeña pero con mayor EE, el Pb tiene valencia de 4+. El porcentaje relativo de PbSe presente en la superficie de la muestra fue 93 % y la diferencia estuvo constituida por el óxido complejo PbSeO_3 .

La figura 59 muestra el ajuste y la deconvolución de los espectros XPS para el nivel O 1s. Como se observó en la figura 57, el Se no presenta ningún óxido al estar como precursor.

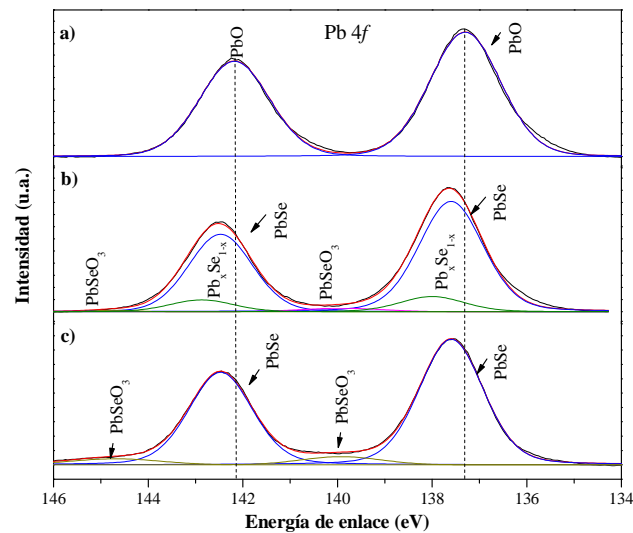


Figura 58. XPS de alta resolución para los orbitales $Pb\ 4f_{7/2}$ y el $Pb\ 4f_{5/2}$: a) PbO , b) Mezcla de PbO - Se y c) $PbSe$ al concluir el ciclo de molienda.

En la figura 59 a) se muestra el espectro del PbO como precursor; en dicha figura aparecen un par de curvas del orbital $O\ 1s$ con EE de 528.54 y 530.54 eV, éstas corresponden al PbO y a su satélite PbO_{sat} .

El espectro de la figura 59 b) muestra el ajuste y la deconvolución del espectro XPS para la mezcla de polvos PbO - Se . En esta figura se muestran las contribuciones características del $PbSeO_3$ a sus EE correspondientes.

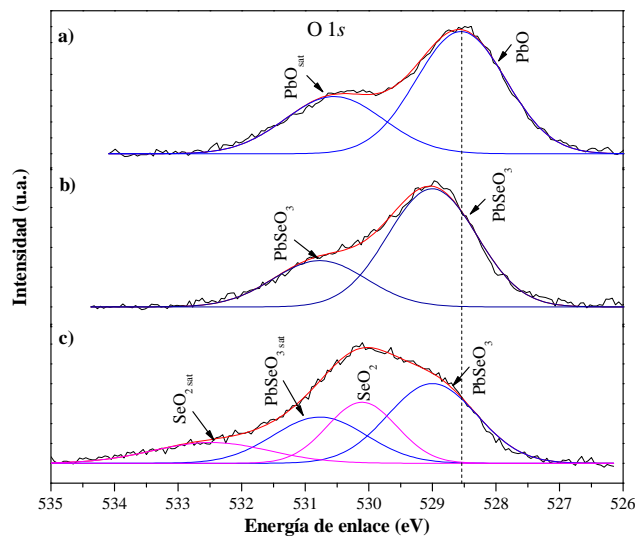


Figura 59. XPS de alta resolución para el $O\ 1s$: a) PbO , b) Mezcla de PbO - Se y c) $PbSe$ al concluir el ciclo de molienda.

Finalmente, en la figura 59 c) se observa que la composición de la superficie del PbSe es debida a las curvas características del PbSeO₃, las cuales aparecen con EE de 529.0 y 530.77 eV. Además de las curvas antes citadas, se consigue ajustar otro par de curvas correspondientes al orbital O 1s cuyas EE son: 530.11 y 532.48 eV y pertenecen al SeO₂.

Comparado con otros calcogenuros de plomo tales como: PbTe y PbS, la superficie del PbSe es mucho más estable lo que impide la formación de tantos subóxidos ^[44, 46].

Por otro lado, es importante señalar que en los compuestos con relación 1:1, PbO o PbSe, el FWHM es el mismo, lo cual indica un comportamiento químico similar tanto en la micropartículas de Pb en el PbO así como en las nanopartículas de Pb en el PbSe. Cabe mencionar, que las superficies de los polvos de Se como precursor no son oxidadas mientras que las superficies de los polvos de PbSe como producto de reacción son fácilmente oxidadas; por consiguiente, solo el Se²⁻ es parcialmente oxidado al estado Se⁴⁺. Es importante mencionar que los resultados obtenidos vía XPS sugieren que el porcentaje de Se⁴⁺ es elevado en el producto de reacción. Sin embargo, este compuesto no fue detectado por la técnica de DRX antes descrita, lo que indica que el SeO₂ está presente en la superficie del PbSeO₃.

6.2.8 Análisis termodinámico de la mecosíntesis del PbSe

De acuerdo a los resultados de DRX, el sistema PbO-Se experimenta diferentes reacciones químicas locales de tipo superficial durante la MS. Como se observó en el primer sistema, las fases metaestables presentan una gran densidad de defectos cristalinos y grandes índices de deformación plástica en el PbO, así como fractura de las partículas frágiles (en este caso Se). En consecuencia, hay un gran incremento en la relación área/volumen. En conjunto, cada una de estas contribuciones se considera como energía almacenada durante la molienda. Por lo tanto, si cada una de esas condiciones se considera como una contribución energética que promueve potencialmente la transformación química en los nanocristales, dichas condiciones se deben considerar principalmente como cambios entrópicos dentro del sistema. Durante el proceso de molienda hay un incremento de la temperatura de aproximadamente 200 °C; en consecuencia, hasta cierto grado el esquema de reacciones en el sistema PbO-Se se modifica termoquímicamente, ver figura 60.

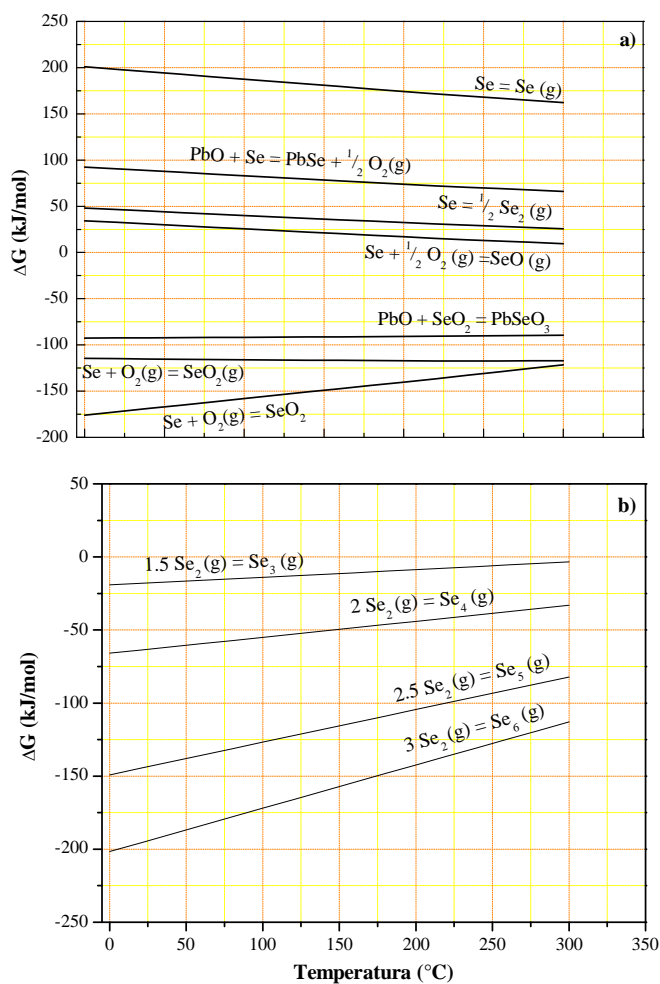


Figura 60. Gráfico de G - T , reacciones químicas en los estados sólido-sólido y gas-sólido presentes en el sistema PbO-Se durante la MS.

Ya que las partículas de PbO y Se se comportan mecánicamente diferente, las capas de PbO al estar en contacto íntimo con los vapores de Se propician la reducción del PbO en sitios puntuales. Como resultado de la energía libre de formación negativa de las fases ricas en Se, se da un balance de transición entre el PbO, Se, SeO y SeO₂ (gas o sólido) hasta el punto en que el PbSeO₃ se forma como el producto de una reacción intermedia [51]. Sin embargo, conforme el ciclo de molienda procede, las fases gaseosas (SeO₂, SeO y Se₆) anulan la presión parcial de oxígeno y dan lugar a los nanocristales de PbSe.

A diferencia del sistema PbO-Te, las partículas de PbO no se degradan hacia condiciones de mayor potencial de oxígeno. La presencia de O₂ (g) de la atmósfera de molienda favorece estados de mayor oxidación superficial únicamente en las partículas de Se, como se muestra a continuación:



La única evidencia indirecta que se tiene de la formación de la fase sólida SeO_2 (ya que no se detectó por DRX) es a través de la reacción en la que se forma el óxido mixto de selenio, de acuerdo a la siguiente reacción:



Como se pudo observar en los resultados de DRX, el PbSeO_3 se mantiene estable a un tiempo de molienda de 8 h. Conforme procede el ciclo de molienda, el PbSe está presente desde las primeras etapas. Por ello, se propone la siguiente reacción para la obtención del PbSe :



El potencial de oxígeno promueve que las reacciones gas-sólido tomen lugar durante el proceso de MS conforme a la reacción (26) y el producto de la reacción gas-sólido puede ser un sólido con una estructura cristalina o bien una fase gaseosa, tal y como se detectó en el sistema en cuestión:



En la figura 60 a), se observa que la reacción:



no resulta viable ya que requiere demasiada energía (el doble del que se requiere para la formación del PbSe) para que se lleve a cabo.

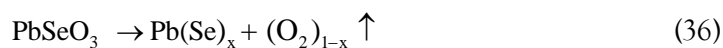
Sin embargo, si se parte del hecho que el PbSe fue detectado desde las etapas tempranas de la MS (según lo confirmó DRX), la reacción que puede proceder, como se muestra en la figura 60 b), con menor cantidad de energía (la mitad) es la siguiente:



Una vez formada esta última especie gaseosa, en la medida que aumenta la cantidad de $\text{Se}_2(g)$ dentro del sistema de molienda, se promueve el siguiente esquema de reacciones como a continuación se muestra:



Siendo Se_6 (g) la especie con mayor capacidad reductora, ver figura 60 b). Aunque la reacción (28) no se espera que tome lugar de forma espontánea. Pese a su carácter endotérmico, esta reacción promueve la formación del PbSe de acuerdo con los resultados de DRX. Conforme a estos resultados, se demostró que las únicas fases presentes durante el ciclo de molienda en el sistema PbO-Se fueron: PbSe y PbSeO_3 . Siendo esta última fase estable hasta un tiempo de 8 h de molienda. Por ello, para tener la fase PbSe en su totalidad la siguiente reacción debió llevarse a cabo:



La reacción (36) muestra el máximo potencial de oxígeno que está presente durante el ciclo de molienda. Sin embargo, en la medida en la que se completa el ciclo de molienda, las especies gaseosas del Se sobrepasarán la presión parcial de oxígeno y, así, tiene lugar la formación de los nanocristales de alta pureza de PbSe.

En la tabla 11 se enlistan los valores termoquímicos y termodinámicos para el marco de reacciones propuesto en el sistema PbO-Se conforme a los datos disponibles en la literatura ^[39-45].

Tabla 11. Datos termoquímicos y termodinámicos de las reacciones que experimenta el sistema PbO-Se a temperatura ambiente 27 C ^[39-45].

Reacción	ΔH_f (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
26	-225.491	-171.199
27	-94.464	-92.375
28	118.052	89.867
29	-110.529	-115.010
30	237.580	197.283
31	69.655	45.841
32	-32.861	-17.720
33	-95.408	-62.974
34	-210.249	-143.110
35	-282.835	-193.621

6.2.9 Representación ternaria para el sistema Pb-Se-O

Como se demostró en la sección anterior, el sistema PbO-Se es sólo una porción de un sistema más grande, Pb-Se-O, este sistema se muestra como una representación triangular en la figura 61. En esta figura uno puede identificar: i) los ejes representan a las sustancias puras (átomos) y ii) hay tres subsistemas: a) Pb-O, b) Pb-Se y c) Se-O donde se encuentran localizadas las especies estequiométricas PbO, PbO_2 , PbSe, SeO y SeO_2 , respectivamente ^[51].

Como se muestra en la figura 61, existen dos tipos de óxidos que dan lugar a la especie bimetálica, PbSe. Al interior de la representación triangular, los puntos del 1 al 4 corresponden a las composiciones químicas que satisfacen las siguientes relaciones estequiométricas: 'PbSeO₄', PbSeO₃, 'PbSeO₂' y 'PbSeO'. Es interesante resaltar que los puntos 1-4 están alineados a lo largo de la dirección O-PbSe. Asimismo, es importante aclarar que las fases 'PbSeO₄', 'PbSeO₂' y 'PbSeO' no fueron detectadas experimentalmente ^[51].

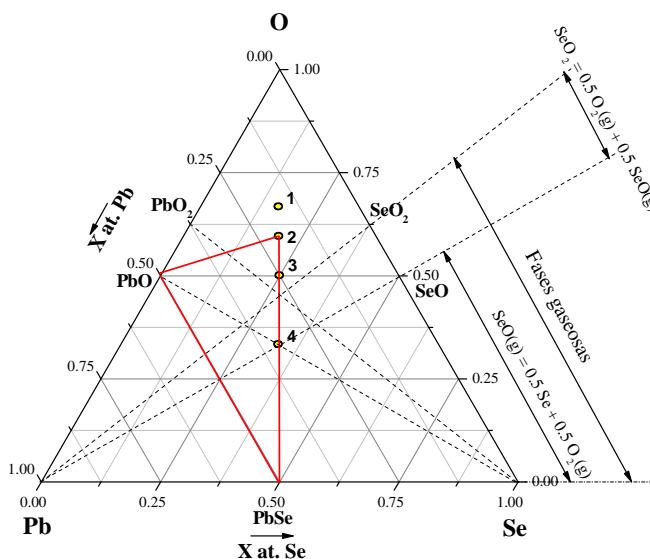


Figura 61. Representación del sistema Pb-Se-O en el triángulo de Gibbs donde las fases PbO-PbSeO₃-PbSe, son las fases detectadas por DRX en la experimentación. Note que el punto 2 representa el PbSeO₃ balanceado estequiométricamente.

Al considerar únicamente las fases detectadas experimentalmente, dentro de la figura 61 resulta evidente la presencia de otro triángulo (más pequeño) cuyos vértices son PbO-PbSeO₃-PbSe. Así para establecer el esquema de reacciones, basado en los resultados experimentales, se prevé que el PbSeO₃ es resultado de la adición de PbO + SeO₂. Por otro lado, el SeO₂ sólo puede estar presente si el PbO es reducido por el Se. Sin embargo, para poder formar el SeO₂, se tiene que considerar el SeO (g) como un estado intermedio entre Se (g) y SeO₂ ^[51].

Hasta este punto es importante resaltar que: i) la mayoría de las transiciones están localizadas en el subsistema Se-O, ii) las reacciones más importantes son aquellas que convergen en el punto (2) de la figura 61 y iii) las reacciones entre SeO₂-SeO-Se deben ser consideradas ^[51]. De esta manera, se prevé un equilibrio entre las fases PbO-PbSeO₃-PbSe ^[45]. Sin embargo, en la medida que se completa el ciclo de molienda, el equilibrio será función de la temperatura que se alcance. De esta manera las especies gaseosas, tanto las que se consideran en esta sección como las descritas en la

sección anterior, promueven una serie de pasos reductores que propician la reducción gradual del PbO.

En la medida que prevalezca un potencial de oxígeno elevado dentro del vial, el SeO (g) estará presente. Asimismo, el PbSeO₃ estará relacionado con el PbO en tanto que un potencial de oxígeno bajo experimente una transición en donde en lugar de presentarse la interacción PbO-SeO₂, la siguiente secuencia de reacciones tendrá lugar: PbO-SeO (g), y PbO-SeO-Se₂ (g). Por lo tanto, una vez que potencial de oxígeno se encuentra en la mínima cantidad; entonces la presión parcial de los vapores y de las especies gaseosas del Se reducirán cualquier óxido que aún esté presente, y de esta manera se asegurará la formación de nanocristales de PbSe de alta pureza ^[10].

Es importante destacar que, no obstante el mecanismo químico y termodinámico es auto consistente con los datos experimentales, la cinética de transformación de precursores a PbSe como producto de molienda indica por sí misma que la formación del selenuro de plomo es altamente favorecida desde que inicia el ciclo de molienda. Por el contrario, como la termodinámica establece que el punto triple debe prevalecer como un punto triple invariante, PbO-PbSeO₃-PbSe ^[45], la presencia de fases que contienen oxígeno prevalecerá hasta el punto (culminación del ciclo de molienda) donde los óxidos den lugar a la transformación total del PbSe.

6.3 Fuerzas motrices

Como se ha demostrado en las secciones anteriores para que se complete el ciclo de molienda, se deben considerar las dos principales fuerzas motrices: mecano-térmica y físico-metalúrgica ^[52], ver figura 62.

Basados en los resultados teóricos y experimentales, hasta el momento, aún no es claro cómo es que una fuerza motriz incide sobre la otra. Para esclarecer esta parte, en la figura 62 se muestran dos conjuntos de condiciones cada una con una serie de eventos físicos y químicos ordenados ^[52].

En esta figura se advierte como las transiciones mecano-térmico y físico-metalúrgicas se interrelacionan entre sí. De allí que el primer conjunto de eventos pueda ser descrito como i) aglomeración de las partículas como consecuencia de las colisiones de baja energía y de la fricción entre el medio de molienda y los micro o nanopulvos. Es decir, la habilidad que tienen las

partículas para unirse vía las fuerzas de Van der Waals, ii) desaglomeración y reaglomeración de las partículas pequeñas como consecuencia de cargas eléctricas locales; iia) deformación plástica que induce defectos en la estructura cristalina, iii) fractura y suelde por impacto como consecuencia de los campos de esfuerzos puntuales. Estos estímulos físicos contribuyen de grande manera a incrementar la relación área/volumen de las partículas y al mismo tiempo favorecen la reactividad de las mismas; y iiiia) la recrystalización como una medida para eliminar los defectos cristalinos vía la difusión de corto alcance de los átomos en las intercaras. Y, es así que a través de este fenómeno, se espera que proceda la nucleación y crecimiento de nuevas fases ^[52].

Si se reúnen todas las condiciones físicas durante el ciclo de molienda; entonces la recrystalización y cristalización será inducida ^[52].

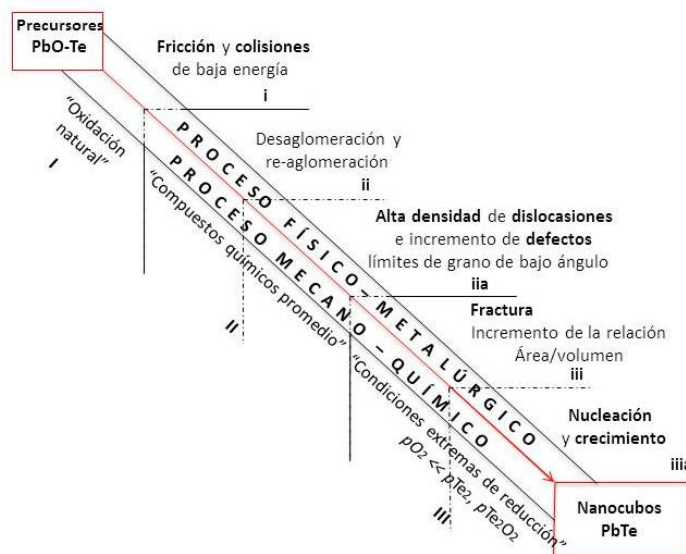


Figura 62. Representación esquemática de las fuerzas motrices mecano-térmica y físico-metalúrgica presentes en el ciclo de molienda. De i a iii por un lado y de I a III por el otro lado representan los posibles sub estados propios de ambas fuerzas motrices.

Adicional al conjunto de condiciones físicas, una serie de pasos mecano-químicos también se espera que tomen lugar. Como se muestra en la figura 62, se puede identificar la siguiente secuencia de eventos: I) oxidación natural de la mezcla de polvos utilizados como precursores (capacidad de oxidación de los precursores al ser cargados en el vial como una función del pO_2 en el aire), posteriormente oxidación, reoxidación y la evaporación de los sólidos conforme al marco de reacciones descrito en las secciones anteriores; II) reacciones intermedias para formar los óxidos complejos, este paso es considerado como la condición química global que representa la etapa más larga del proceso (paso controlante del ciclo de molienda) y se representa conforme al siguiente

equilibrio dinámico: $MNO_3 + N_x(g) + MN$ (donde M representa al Pb; N al calcógeno y $X \geq 2$). En este caso las siguientes condiciones gaseosas prevalecen: $pO_2 > pN_2 > pN_x$; y III) la etapa de transición donde $M_xN_yO_z$ puede ser un compuesto amorfo y/o una fase no estequiométrica que se forma bajo la siguiente condición: $pO_2 \gg pN_2 > pN_x$. Si las condiciones químicas se satisfacen plenamente, entonces, tendrá lugar la formación de los compuestos bimetálicos, del tipo MN, de alta pureza bajo la siguiente condición: $pN_x \gg pN_2 \gg pO_2$ ^[52].

En un intento por considerar todos los efectos de las dos principales vías que se muestran en la figura 62, éstas pueden ser agrupadas como procesos difusivos de corto alcance en el estado sólido-sólido o como estados de evaporación que sobrepasan los potenciales de oxígeno presentes durante el ciclo de molienda.

La primera fuerza motriz proviene de la formación de los granos, de los defectos cristalinos o del sude por impacto de los micro o nanocristales donde la densidad local de dislocaciones es bastante elevada o donde dos cristales de composición química diferente se unen a través de un límite de grano; mientras que la segunda fuerza motriz proviene del vapor de los calcógenos y las superficies sólidas y se manifiesta como un fenómeno de sublimación. Un factor común en ambas fuerzas motrices es el de los volúmenes activados, a través de áreas superficiales muy cercanas, que proveen las condiciones necesarias para reducir la energía acumulada como zonas altamente deformadas y/o inducir nuevos volúmenes libres de defectos cristalinos, condición de recristalización ^[52].

Es importante notar que en el proceso de MS, ambas fuerzas motrices actúan de forma paralela y están íntimamente relacionadas ^[52]. De allí que el proceso de MS se considere como un fenómeno multifactorial ^[52].

6.4 Comparación de la cinética de transformación de micro a nanopartículas

Si el ciclo de molienda se define como el estado químico potencial para pasar de una mezcla de precursores a productos nanocúbicos de alta cristalinidad y pureza; entonces, se puede comparar el tiempo de síntesis si las condiciones de procesamiento son equivalentes. Por lo tanto, si todo el marco de reacciones que se presenta durante el ciclo de molienda son evaluadas como una

respuesta cinética global de transformación, entonces los parámetros físicos y químicos de procesamiento también deben ser considerados como equivalentes.

Al comparar los tiempos de procesamiento para sintetizar los compuestos bimetálicos PbTe y PbSe, hay una diferencia bastante considerable entre ambos. De esta manera, la respuesta cinética de transformación de la mezcla PbO + Te a nanocristales de PbTe se completó plenamente en un ciclo de 4 h. En contraste, la respuesta cinética de transformación de la mezcla PbO + Se a nanocristales de PbSe se completó en un ciclo de molienda mucho mayor, 10 h.

Si uno evalúa los resultados anteriores, la cinética transformación debería estar determinada por la naturaleza química de las especies calcógenas. Estos enunciados, sin embargo, deben ser interpretados de manera cuidadosa, ya que el tiempo en el que ocurre la cinética de transformación se puede modificar. Es decir, si una fuente de energía de alta intensidad se aplica sobre los polvos a la mitad del ciclo de molienda, la cinética transformación alcanzará las condiciones de procesamiento donde la cinética global de transformación de las fases será inducida casi de manera instantánea.

Por lo tanto, de acuerdo a la naturaleza química de las especies calcógenas, los sistemas PbO-Te y PbO-Se, presentan las siguientes diferencias termoquímicas: en el primer sistema prevalecen las especies Te_2 (g) y Te_2O_2 (g) como fases estables; y en el segundo sistema las fases estables son SeO (g) y Se_6 (g). En ambos casos la estabilidad de las fases se evaluó a la temperatura que se alcanza durante el proceso de MS.

6.5 Mecanismo de reacción

Con la finalidad de postular el mecanismo de reacción basado en los datos teóricos y experimentales que se presentaron en las secciones anteriores, es importante establecer los siguientes puntos:

- i) Las reacciones químicas son inducidas por la combinación de los efectos mecano-térmico y físico-metalúrgico.
- ii) La cinética de transformación de reactivos a productos de molienda es una consecuencia de las interacciones sólido-sólido y gas-sólido. Por lo tanto, la nucleación y crecimiento de las partículas es debida al proceso de difusión superficial del tipo sólido-sólido y gas-sólido.

iii) El mecanismo controlante del proceso durante el ciclo de molienda no debe esperarse como una sola reacción química sino como una serie de reacciones químicas tal y como se postuló en las consideraciones termodinámicas de ambos sistemas.

De acuerdo a lo establecido en las secciones anteriores, los sistemas PbO-Te y PbO-Se muestran un comportamiento completamente diferente al que hasta la fecha se había descrito por diversos autores (dúctil-dúctil, dúctil-frágil o frágil-frágil). Sin embargo, las partículas de Pb_xO_y , donde la relación x:y puede ser 1:1 o 1:2, son deformadas y adelgazadas (laminadas) pero no se presenta sude en frío entre las mismas partículas de Pb_xO_y . Esto es debido a las propiedades lubricantes que tiene el Pb_xO_y , (baja estabilidad química, coeficiente de fricción 0.1 - 0.2, de temperatura ambiente hasta 200 C ^[53]). De allí que no se observara en el análisis por MEB una microestructura de capas durante el ciclo de molienda. Por otro lado, las partículas frágiles (Te y Se) se fragmentan y quedan cubiertas parcialmente por capas de óxido (al no haber una estructura de capas, éstas no quedaron embebidas) como se observó en las secciones anteriores. Al quedar las partículas frágiles cubiertas por los óxidos de plomo, dieron lugar a las siguientes intercaras (zonas de contacto):



En la medida en que se completa el ciclo de molienda, las capas de los óxidos de plomo disminuyen su espesor, al mismo tiempo las partículas de Te y Se pueden reaccionar tanto con la atmósfera de molienda, O_2 (g), como con la cubierta de Pb_xO_y . Cuando el Te y Se reaccionan con la atmósfera forman el TeO_2 y el SeO_2 , conforme a las reacciones (20) y (26) para cada sistema respectivamente. Estos óxidos recién formados al igual que las partículas elementales quedan cubiertas por las capas de los óxidos de plomo y originan nuevas intercaras:



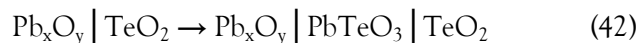
Desde las primeras etapas del ciclo de molienda, la síntesis de los compuestos bimetálicos se consigue por reacciones superficiales: sólido-sólido y gas-sólido. La mecanosíntesis de los compuestos intermetálicos no solo depende de que tanto se fracturan las partículas frágiles sino de la capacidad que éstas presentan para formar vapores y especies gaseosas reductoras así como de los defectos cristalinos presentes.

La presencia del O_2 (g) en la atmósfera de molienda y los diferentes tipos de colisiones favorecen la formación de las zonas de contacto (37) y (39) en el sistema PbO-Te. Una vez formadas estas intercarras proceden a llevarse a cabo las reacciones (20), (21) y (22) en el sistema PbO-Te; en el caso del sistema PbO-Se las intercarras (38) y (40) promueven las reacciones (28) y (27).

Cuando la relación del Pb_xO_y es 1:1 en la intercarras (37), comienza el crecimiento del PbTe en esta intercarras de acuerdo con la reacción (21):



Por otro lado, cuando el Pb_xO_y tiene la relación 1:1 pero en la intercarras (39), se da el crecimiento del óxido mixto $PbTeO_3$ conforme a la reacción (22) del sistema PbO-Te como se muestra a continuación:



En el caso del sistema PbO-Se, la formación del PbSe se lleva a cabo en la intercarras (38) conforme a la reacción (28).



En este mismo sistema, la formación del óxido mixto $PbSeO_3$ se lleva a cabo en la intercarras (44) conforme a la reacción (27).



En la figura 63, se muestra un diagrama esquemático del proceso de nucleación y crecimiento del PbTe en la intercarras PbO|Te.

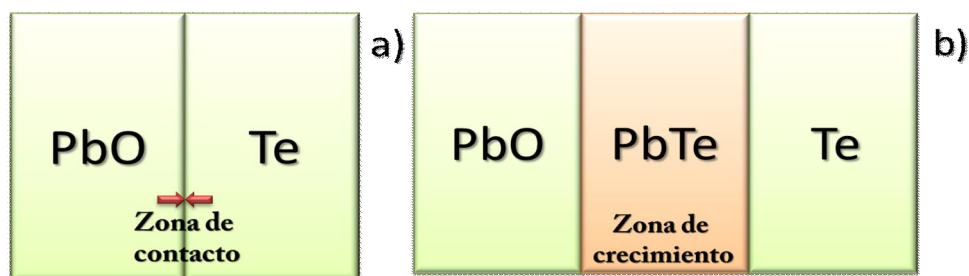


Figura 63. Diagrama esquemático del proceso de nucleación del PbTe en el sistema PbO-Te.

De manera análoga sucede con el sistema PbO-Se, el proceso de nucleación y crecimiento se muestra en la figura 64.

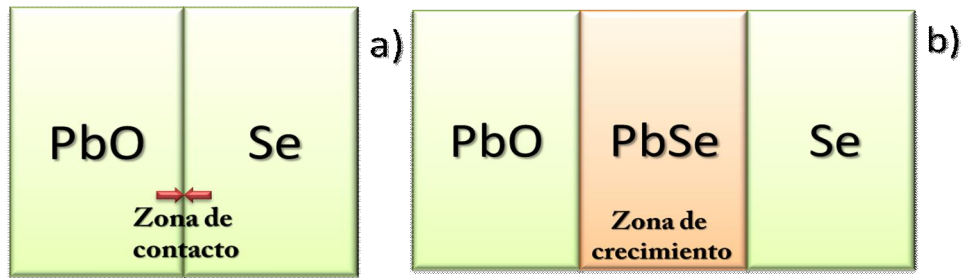


Figura 64. Diagrama esquemático del proceso de nucleación del PbSe en el sistema PbO-Se.

REFERENCIAS

- [1] H. Rojas-Chávez, S. Díaz-de la Torre, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 275–278.
- [2] O. Tae Sung, Ch. Jae Shik y H. Dow-Bin, *Calphad* 32 (4) (1995) 595–600.
- [3] T. Leo Kgai, D. Marshall, et al., *Monatshefte für Chemie* 118 (1987) 277–300.
- [4] U. Kattner, H. L. Lukas y G. Petzow, *Calphad* 10 (2) (1986) 103–116.
- [5] F. J. Humphreys y M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, ELSEVIER Ltd 2004, Holanda.
- [6] J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann 2001, Oxford.
- [7] J. Rodríguez-Carbajal: *FullProf*; Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), Saclay, Francia 2006.
- [8] X. Bokhimi, R. Zanella y A. Morales, *Journal of Physics Chemistry C* 112 (2008) 12463.
- [9] A. García y A. A. Rempel, *Journal of Alloys and Compounds*, Stevenage, Inglaterra.
- [10] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, M. Achimovi ová et al., *Journal of Nanoparticle Research* 14 (897) (2012) 1–8.
- [11] C. Theocharis, C. Stamatatos, J. C. Vlahopoulou et al., *Polyhedron* 28 (2009) 1656–1663.
- [12] M. Scott, y C. Richard, *Proceedings of The Royal Society A* 467 (2011) 1880–1884.
- [13] P. Dorenbos, *Journal of Luminescence* 99 (2002) 283–299.
- [14] F. G. Swiegers y T. J. Malefetse, *Coordination Chemistry Reviews* 225 (2002) 91–121.
- [15] A. V. Teplukhin, *Russian Chemical Bulletin* 48 (5) (1999) 842–848.
- [16] T. Trindade, O. C., Monteiro, P. O'Brien et al., *Polyhedron* 18 (1999) 1171–1175.
- [17] M. Achimovi ová, N. Daneu, A. Re nik, et al., *Chemical Papers* 63 (5) (2009) 562–567.
- [18] M. Sherif El-Eskandarany, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, Noyes Publications 2001, Estados Unidos de Norteamérica.
- [19] M. E. Fayed y L. Otten, *Handbook of Powder Science & Technology*, 2ª ed., International Thomson Publishing, CHAPMAN & HALL 1997, Estados Unidos de Norteamérica.
- [20] L. Lu y M. O. Lai, *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic Publishers 1998, Boston.
- [21] S.H. Davis, *Theory of Solidification*, Cambridge University Press 2003, Cambridge.
- [22] A. Erdemir, *Tribology Letters* 8 (2000) 97–102.
- [23] V. V. Boldyrev, *Materials Science Forum* 225–227 (1996) 511–520.
- [24] M. Abdellaoui y E. Gaffet, *Acta Metallurgica e Materialia* 43 (1995) 1087–1098.
- [25] G. Cocco, F. Delogu y L. Schiffini, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8 (3–4) (2000) 167–180.

- [26] C.C. Koch, *Nanostructured Materials* 9 (1-8) (1997) 13-22.
- [27] C. Gautier, M. Cambon-Muller y M. Averous, *Applied Surface Science* 141 (1999) 157-163.
- [28] M. Bukala, P. Sankowski, R. Buczko, et al., *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 126-132.
- [29] N. N. Berchenko, A. Yu. Nikiforov, y S. V. Fadeyev, *Surface and Interface Analysis* 38 (2006) 518-521.
- [30] U. K. Klänning y K. Sehested, *Journal Phys Chem A* 105 (2001) 6637-6645.
- [31] Q. Wang, F. Wang X. Qiao, et al., *Semiconductor Science and Technology* 24 (2009) 105027-105031.
- [32] B. A. Orłowski, A. Szczerbakow, B. J. Kowalski, et al., *Journal of Spectroscopy and Related Phenomena* 184 (2011) 199-202.
- [33] Z. Dashevsky, E. Shufer, V. Kasiyan, et al., *Physica B* 405 (2010) 2380-2384.
- [34] E. I. Rogacheva, T. V. Tavrina, O. N. Nashchekina, et al., *Physica E* 17 (2003) 310-312.
- [35] S. Kumar, Z. H. Khan, M. A. Majeed Khan, et al., *Current Applied Physics* 5 (2005) 561-566.
- [36] F. R. McFeely, S. Kowalczyk, L. Ley, et al., *Physical Review B* 7 (12) (1973) 5228-5237.
- [37] D. Risold, J. -I Nagata y R.O. Suzuki, *Journal of Phase Equilibria* 19 (3) (1998) 213-223.
- [38] A. Oufkir, M. Dutreilh, P. Thomas, et al., *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 693-703.
- [39] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3a ed., Weinheim, VCH 1995, NuevaYork.
- [40] Y. A. Chang y W.A. Oates, *Materials Thermodynamics*, Wiley 2010, Estados Unidos de Norteamérica.
- [41] T. Chivers, *A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry*, World Scientific 2005, Singapur.
- [42] M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*, Springer 2010, Berlin.
- [43] F. A. Devillanova, *Handbook of Chalcogen Chemistry*, RSC Publishing 2007, Gran Bretaña.
- [44] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, L. Huerta y D. Jaramillo-Vigueras, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 1381-1387.
- [45] HSC Chemistry for Windows, version 5.1, outokumpu, Oy, 1994.
- [46] R. A. H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook Physical Properties and Data*, CRC Press 2002, Estados Unidos de Norteamérica.
- [47] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, L. Huerta y D. Jaramillo-Vigueras, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 45 (2013) 012028.
- [48] V. Chandrasekhar, A. Kumar, M. D. Pandey, et al., *Polyhedron* 52 (2013) 1362-1368.
- [49] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, G. Plascencia y D. Jaramillo-Vigueras, *Materials Science Forum* 644 (2010) 69-74.
- [50] I. Baker, *Intermetallics* 8 (2000) 1183-1196.

- [51] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona y D. Jaramillo-Vigueras, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 1560-1565.
- [52] H. Rojas-Chávez, F. Reyes-Carmona, V. Garibay-Febles et al., *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1-11.
- [53] P. H. Plesch, *High Vacuum Techniques for Chemical Syntheses and Measurements*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS 2005, Gran Bretaña.

Capítulo Siete

CONCLUSIONES

De acuerdo al planteamiento del problema y la hipótesis formulada en el presente trabajo. Se concluye lo siguiente:

- ✓ Se demostró, en el estudio preliminar, que al completar el ciclo de molienda (4 h) partiendo del sistema PbO-Te, sí es viable la obtención del compuesto nanocristalino PbTe.
- ✓ Las etapas químicas intermedias que ocurren en el ciclo de molienda hasta la fecha no se habían reportado. Para validar estas etapas, se realizó un sub enfriamiento súbito de los polvos a la mitad del ciclo de molienda. Las microestructuras retenidas se analizaron vía microscopía electrónica.
- ✓ Se detectó que el PbTeO₃ tiene un potencial de oxígeno mayor al que representa la fase PbO. Sin embargo el poder reductor de las fases evaporadas del Te son lo suficientemente altas (a las condiciones de P y T) que reducen cualquier óxido que se forme durante el ciclo de molienda.
- ✓ Las principales fuerzas motrices en el ciclo de molienda son del tipo: mecano-térmica y físico-metalúrgica; éstas actúan de forma paralela y están íntimamente relacionadas. La naturaleza física de los precursores es la debida a su respuesta mecánica frente a los diferentes tipos de colisiones. De esta manera, el PbO constituye, por su ductilidad, la especie que se deforma y almacena energía mecánica mientras que el calcógeno al tener un carácter frágil, tras los impactos de alta energía se fractura generando una mayor relación de As / V y, por ende, inducen una mayor reactividad.
- ✓ Los defectos estructurales juegan un papel muy importante, en la difusión superficial de corto alcance, para que se lleven a cabo las reacciones en los estados sólido-sólido y gas-sólido. Éstos fungen como sitios preferenciales en la nucleación y promueven la formación de nuevas fases durante la molienda.

- ✓ La cinética de transformación se diferenció a través de un sistema equivalente, PbO-Se. A diferencia del sistema PbO-Te, las especies vapor del Se (SeO y Se₂-Se₆) tienen un poder reductor menor y, por lo tanto, el ciclo de molienda es más prolongado (10 h).
- ✓ La cinética de transformación de precursores a productos nanocrystalinos depende de la naturaleza de las especies evaporadas, éstas dictan la rapidez de reducción del calcóxido formado en la etapa intermedia, PbTeO₃ o PbSeO₃.
- ✓ Previo a concluir el ciclo de molienda en los sistemas PbO-Te y PbO-Se, se detectaron las siguientes transformaciones Te⁴⁺ → Te²⁺ → Te²⁻ y Se⁴⁺ → Se²⁺ → Se²⁻, respectivamente.
- ✓ El mecanismo de transformación de PbO + Te a PbTe o PbO + Se a PbSe no es directo sino que involucra diferentes etapas intermedias así como la presencia de fases evaporadas.
- ✓ La evolución del proceso se expuso mediante una representación ternaria. La etapa inicial representó una transformación en la que se rastreó al PbTe o PbSe; y se promovió la reoxidación del PbO y la formación del Te₂O₂ (g) o SeO (g). En la segunda etapa coexistieron las fases: PbO-PbTeO₃-PbTe o PbO-PbSeO₃-PbSe, respectivamente. Esta etapa alcanzó un estado casi estable durante el ciclo de molienda; y en la tercera etapa el potencial de oxígeno disminuyó, desde el impuesto por las fases PbTeO₃ o PbSeO₃, al ser sobrepasado por las especies Te₂ (g) y Se₆ (g). Una vez concluido el ciclo de molienda, la alta calidad y pureza de los cristalitos cúbicos nanométricos se alcanza al eliminar cualquier vestigio del oxígeno.

De la disertación acerca de los conceptos entre molienda mecánica de alta energía o de la mecano-síntesis (o el concepto de triboquímica) emergen dos definiciones diferentes mediante las cuales se pueden distinguir los procesos para producir nanomateriales. Así, mientras del primer concepto, la mecano-síntesis debe entenderse básicamente como un proceso mediante el cual directamente de precursores de alta pureza se logra obtener una aleación cuya distribución de átomos alcanza la escala nanométrica. Por el otro lado, la mecano-síntesis es un proceso en el que los reactivos dan lugar a una serie de pasos químicos intermedios. Y, desde éstos, debe esperarse una etapa final controlante antes de que tales especies den lugar a la formación de cristales nanométricos. Los cuáles deben satisfacer una composición, estructura y propiedades.

No obstante tal dualidad de procesos conduzca a la obtención de especies nanocrystalinas, es importante puntualizar algunas características de cada uno de éstos: *i)* la cinética de las transformaciones es altamente dependiente de la naturaleza de los precursores, *ii)* lo anterior significa que sin importar el tipo de proceso, las especies participantes en la molienda de alta energía deben sujetarse a: deformación plástica y/o fractura, procesos de aglomeración inducidos por interacciones superficiales entre polvos y medio de molienda; así como por fricción entre polvos y vial, *iii)* como una consecuencia directa de las colisiones efectivas entre los polvos y el medio de molienda se espera generar energía de donde al existir una reacción de formación de una especie, la de un intermetálico, entonces el proceso de mecano-síntesis puede llegar a ser térmicamente autosuficiente.

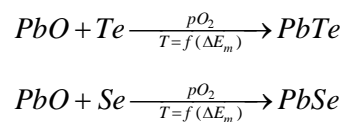
La evolución de la transformación de precursores a productos en esta investigación fue en primera instancia la referida a la distribución de tamaños, esto es de la escala micrométrica a la nanométrica. El segundo parámetro rastreado fue el químico, el cual se manifestó en las primeras etapas del ciclo de molienda como un efecto de reoxidación superficial de las partículas.

Sin embargo, la relación entre los eventos descritos a esta etapa, no mostró una correlación directa. Mientras las partículas decrecieron rápidamente en tamaño, la formación del intermetálico sólo se rastreó incipientemente.

Tomando en cuenta estos resultados, se estableció que la formación del telururo o selenuro de plomo, cuando se parte de $\text{PbO} + \text{Te}$ o $\text{PbO} + \text{Se}$, no era la etapa controlante (decisiva) de la

transformación. Así que, no se podría discernir un mecanismo cuando en la primera etapa de la molienda, la reoxidación superficial de los polvos se había detectado y simultáneamente también en parte las nanopartículas de PbTe o PbSe ya estaban presentes.

Así, al considerar tales resultados uno puede postular que la razón de transformación de precursores a productos, es una de dos, altamente dependiente del potencial de oxígeno o de la temperatura interna del vial. De aquí que la pregunta formulada como la primera hipótesis, se postuló a través de las siguientes reacciones:



donde E_m es la energía térmica autogenerada por la molienda.

Seguido de un trabajo analítico instrumental exhaustivo, se encontró que la especie que representa al potencial químico intermedio del oxígeno era la fase PbTeO₃ o PbSeO₃. Este postulado debe estipularse con bastante claridad, ya que este parámetro sólo se refiere a la fase que se rastreó sobre las superficies de las partículas y que, por lo tanto, no se refiere a una transformación masiva, sino sólo local.

Como una consecuencia del discernimiento de la etapa oxidante intermedia, se postuló representar mediante una distribución triangular a los átomos de Pb-Te-O o Pb-Se-O. Simultáneamente, también se realizaron cálculos termodinámicos para encontrar las reacciones sólido-sólido y gas-sólido que pueden ocurrir a las temperaturas medidas. Efectivamente, tales cálculos de los equilibrios dinámicos indican que las fases ya sean PbO-PbTeO₃-PbTe o PbO-PbSeO₃-PbSe pueden coexistir durante la MS. Es importante mencionar que, el potencial de oxígeno equivalente del PbO es casi equivalente al dado por, ya sea, el Te₂O₂ (g) o SeO (g).

La etapa final de un ciclo de molienda en el que se alcanza la transformación completa no sólo debe esperarse por la reducción del calcóxido complejo (en el que se espera la formación de una fase equivalente con una estequiometría no del todo definida). En su lugar, los cristalitos nanométricos de alta pureza y de alta simetría cúbica ocurrirán cuando a través de la mecanosíntesis, se reduzca el potencial de oxígeno hasta el más mínimo nivel. Esta etapa del proceso se alcanzará cuando $pO_2 \ll pTe_2$ (o pSe_6).

Al considerar los potenciales reductores de ambos calcógenos (Te y Se) vía la reducción del PbO y cualquier otro óxido presente en el ciclo de molienda. Se pretende sintetizar un compuesto nanocristalino de alta pureza partiendo de los precursores PbO-Te-Se.

En la figura T, se muestra la composición química interrelacionada de los dos subsistemas ternarios los cuáles se encuentran superpuestos 'Pb-Te-O' y 'Pb-Se-O' y representan al sistema cuaternario 'Pb-Te-Se-O'.

En esta figura, los puntos 1 y 2 representan: TeO_2 (g) y $\frac{1}{2} \text{Te}_2\text{O}_2$ (g) respectivamente; los puntos 3, 4 y 5 representan: PbTeO_3 , PbTeO_2 y PbTeO , respectivamente; los puntos 6 y 7 representan: PbO_2 y PbO , respectivamente. Los puntos 8, 9 y 10 representan: PbSeO_3 , PbSeO_2 y PbSeO , respectivamente; los puntos 11 y 12 representan: SeO_2 y SeO , respectivamente.

La fase intermetálica mezclada ($\text{PbTe} + \text{PbSe}$) es la que se predice en el punto 13, Pb_2TeSe (o $\text{PbTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$), y la que se pretende sintetizar.

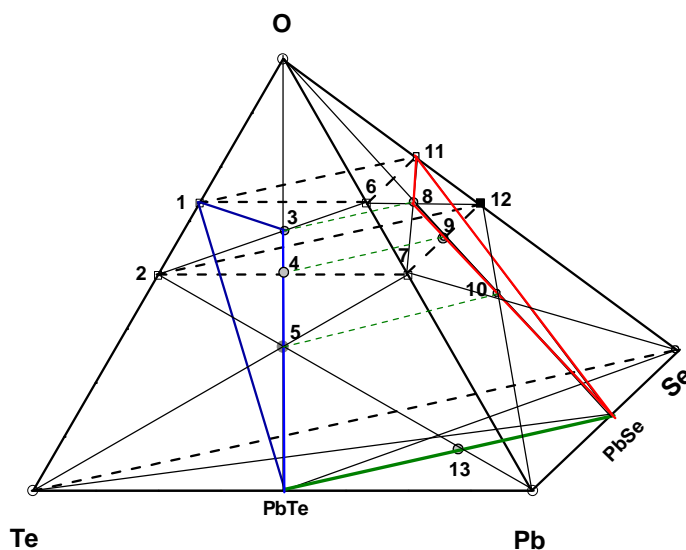


Figura T. Representación cuaternaria del sistema Pb-Te-Se-O para la síntesis del Pb_2TeSe .

Se espera que el siguiente equilibrio dinámico: PbTeO_3 - PbTe - Pb_2TeSe - PbSe - PbSeO_3 sea la etapa controlante del ciclo de molienda del Pb_2TeSe .

De esta misma manera, se pretende: establecer, modificar y mejorar la ingeniería del reactor de carga única (vial) con la finalidad de escalar el proceso (Físico-Químico) a producción industrial.

Para ello, se considera, determinar la cinética química (sólido-sólido y gas-sólido).

Orden de las reacciones (oxidación y reducción).

Transporte de masa de corto alcance (razón).

Etapas controlantes (oxidación y reducción).

Evaporación/Condensación.

Evaluación de las transformaciones.

Evaluación de la energía generada (razón) y en qué medida afecta a la mecosíntesis.

Diagramas de equilibrio de fases.

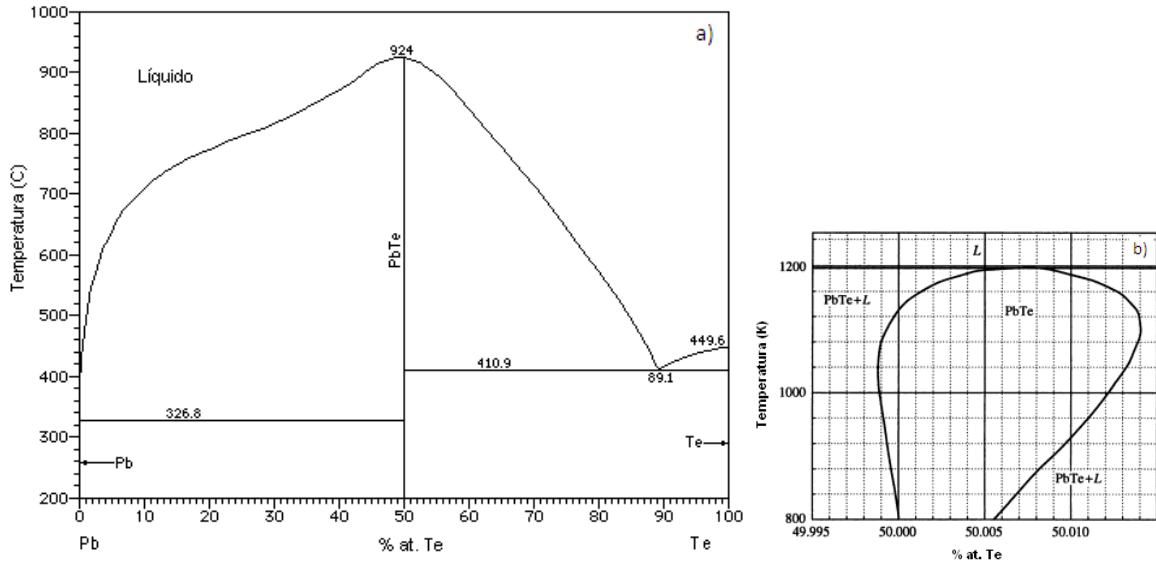


Figura A1. a) Diagrama de fases Pb-Te y b) Intervalo de estabilidad del PbTe.

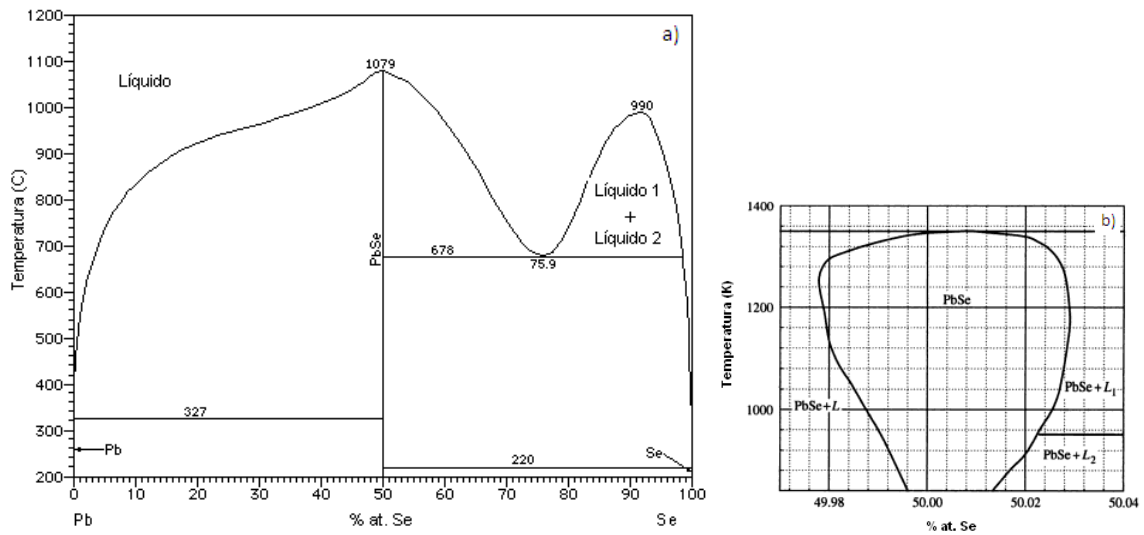


Figura A2. a) Diagrama de fases Pb-Se y b) Intervalo de estabilidad del PbSe.

Pre experimentación

El análisis del equilibrio químico y las consideraciones estequiométricas, facilitan la determinación del número de reacciones independientes que pueden ocurrir en el sistema Pb-Te-O. A partir de la mezcla de precursores PbO y Te durante la MS. Experimental y teóricamente, se detectaron diversos productos de reacción (sólidos y especies gaseosas) tal y como se demostró en el desarrollo del trabajo de Tesis.

La figura B1 muestra la representación gráfica de los productos de reacción obtenidos durante la MS. En la figura B1 a) se muestran los precursores atómicos los cuales se encuentran en las direcciones x , y y z conforme a las siguientes componentes: $M = (1\ 0\ 0)$, $N = (0\ 1\ 0)$ y $O = (0\ 0\ 1)$, para el Pb, Te y O respectivamente; y en la figura B1 b) se muestran los productos de reacción durante el ciclo de molienda.

Un análisis acucioso de la representación vectorial nos permite establecer que: si hay nueve productos de reacción, tanto sólidos como gaseosos dictados por tres elementos en el sistema Pb-Te-O. Podemos suponer que en principio (bajo las condiciones de molienda impuestas) se obtuvieron N productos de reacción tras la molienda, y éstos fueron obtenidos a partir de M elementos (átomos). Consideremos que A_i representa el i -enésimo producto de reacción y e_j representa el j -enésimo átomo que puede constituir un producto de reacción.

Por lo tanto, en notación matricial, podemos decir que:

$$A_i = \sum_{j=1}^M a_{ij} e_j \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{B1})$$

donde a_{ij} es el coeficiente que denota el número de átomos del j -enésimo elemento presente en una molécula del i -enésimo producto de reacción. En este sentido, tanto los precursores como las diferentes especies de reacción obtenidas tras la molienda, se pueden representar como vectores fila, los cuales tienen una valencia determinada.

De esta manera, el sistema Pb-Te-O se puede describir con una matriz $n \times m$. Para enmarcar todas las posibles fases estequiométricas detectadas en el sistema M-N-O (Pb-Te-O) a partir de la representación vectorial. Por lo tanto, los precursores así como cualquier producto de reacción son representados por un vector fila. De allí que el elemento básico a considerar es el vector fila. A partir de este punto, es importante destacar y delimitar las propiedades que tendrá el vector fila:

- i) no puede contener elementos negativos, ii) una fila completa no puede estar constituida de elementos ceros (vector nulo), y iii) tiene las propiedades de un vector físico tridimensional.

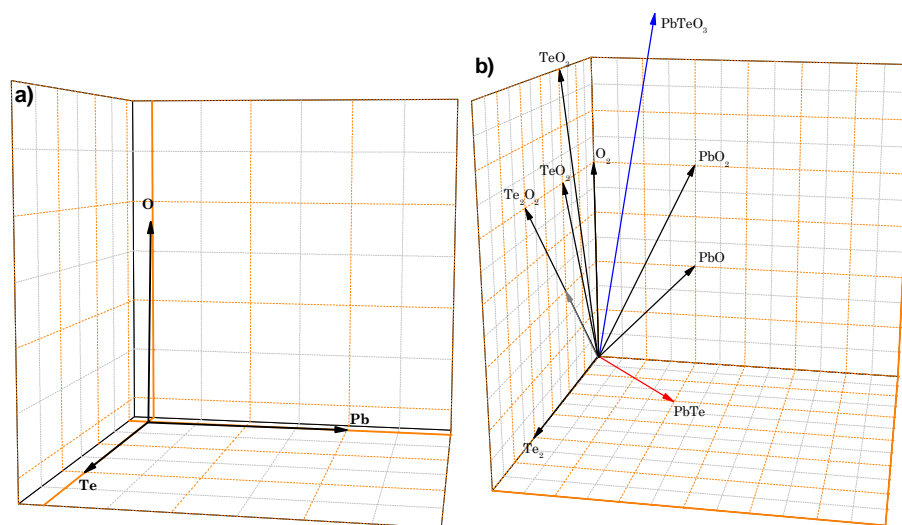


Figura B1. Representación gráfica: a) precursores y b) productos de reacción obtenidos durante un ciclo de molienda. El vector azul representa el paso controlante de la reacción y el vector rojo representa el producto final tras completar el ciclo de molienda.

En la tabla B se muestra la distribución atómica de las especies (sólidas o gaseosas) detectadas experimental y teóricamente durante las diferentes etapas de la mecano-síntesis.

Tabla B. Precursores y fases detectadas experimental y teóricamente durante la mecano-síntesis en el sistema Pb-Te-O.

i	Especies	Pb ($j=1$)	Te ($j=2$)	O ($j=3$)
1	O ₂	0	0	2
2	TeO	0	1	1
3	Te ₂	0	2	0
4	TeO ₂	0	1	2
5	Te ₂ O ₂	0	2	2
6	TeO ₃	0	1	3
7	PbO	1	0	1
8	PbO ₂	1	0	2
9	PbTeO ₃	1	1	3
10	PbTe	1	1	0

En notación matricial A representa la matriz atómica donde cada especie está representada por un vector fila de coeficientes atómicos. Así, el sistema completo puede ser descrito por una matriz de 9×3 . Es importante señalar que, la especie TeO_3 únicamente se puede esperar en condiciones de alto potencial de oxígeno. En consecuencia, con una matriz de 10×3 se describen las condiciones de alto potencial de oxígeno, matriz B .

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & 2 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 3 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 3 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Como se muestra en la matriz atómica A , algunos de los vectores fila (productos de reacción obtenidos tras la molienda de los precursores) se pueden representar como combinaciones lineales de otros vectores fila.

En el caso de bajo potencial de oxígeno, durante la MS se identificaron tres etapas principales.

D) Etapa de oxidación donde se manifiesta la oxidación y reoxidación de los precursores conforme a las siguientes combinaciones lineales:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ donde } = \frac{1}{2} \text{ y } = 1.$$

Asimismo, la reoxidación superficial del óxido de plomo se describe conforme la siguiente combinación lineal:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ en este caso, } = 1 \text{ y } = \frac{1}{2}.$$

En esta misma etapa se presenta la formación de los vapores y especies gaseosas conforme a las siguientes combinaciones lineales:

La formación del TeO :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ donde } = \frac{1}{2} \text{ y } = \frac{1}{2}.$$

La formación del dímero Te_2O_2 :

$$\begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ donde } = 1 \text{ y } = 1.$$

Conforme a los resultados obtenidos de las combinaciones lineales y los datos termodinámicos disponibles, la etapa de oxidación se describe perfectamente con una matriz atómica de 5×3 .

La etapa intermedia o la de formación de los óxidos complejos se manifiesta conforme a las siguientes combinaciones lineales.

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ en este caso, } = 1 \text{ y } = 1.$$

Otra posibilidad es:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ para este último caso, } = 1 \text{ y } = \frac{1}{2}.$$

Como se demostró en la sección 6.1.9, el PbTeO_3 resulta ser el paso controlante durante la MS. Esta especie se puede obtener como la adición directa de: (i) $\text{PbO}_2 + \frac{1}{2}[\text{Te}_2\text{O}_2]$ y (ii) $\text{PbO} + \text{TeO}_2$. Esta etapa intermedia se describe perfectamente con una matriz atómica de 2×3 . Es importante destacar que los compuestos PbTe y PbTeO_3 son las especies mínimas necesarias para que prevalezca la etapa intermedia.

Resulta imperante establecer que el proceso de MS se efectúa bajo condiciones cercanas a la atmosférica (P y T alcanzadas dentro del vial). El compuesto TeO_3 sólo fue detectado superficialmente durante los análisis de espectroscopía de fotoelectrones por rayos-X. Es en este sentido como se consiguió detectar un elevado potencial de oxígeno, matriz atómica B. Bajo estas condiciones, de potencial de oxígeno, las siguientes combinaciones lineales son viables:

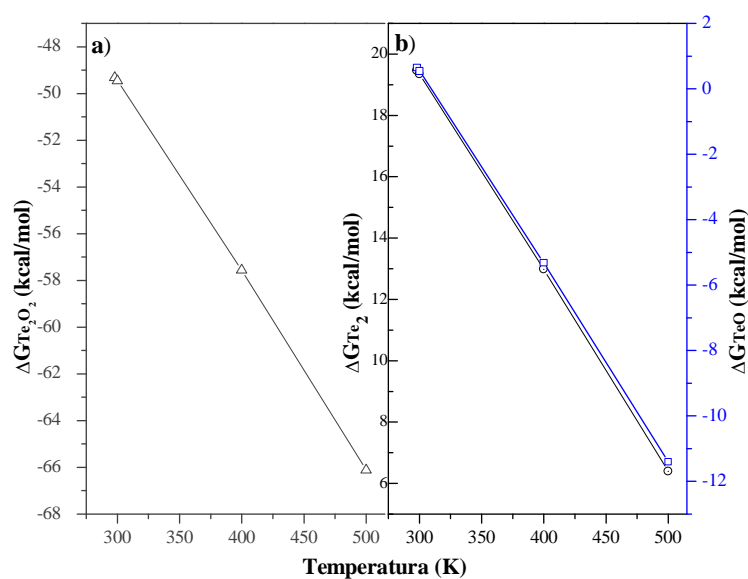
$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ en este caso, } = 1 \text{ y } = \frac{1}{2}.$$

Y otra posibilidad es:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} \text{ en este caso, } = \frac{1}{2} \text{ y } = 1.$$

Esta condición de elevado de potencial de oxígeno no es dable, ya que como se estableció previamente, el PbTeO_3 es el paso controlante en la mecano-síntesis del PbTe , lo cual implicaría que éste se obtuviera conforme a $\text{Pb} + \text{TeO}_3$.

La mecano-síntesis del PbTe se realizó por una ruta que evita el uso de: 1) atmósferas inertes, 2) vacío o 3) una mezcla de ambas. Vía el sistema $\text{PbO}-\text{Te}$, la especie calcógeno se utiliza tanto como precursor así como agente reductor. Los resultados muestran claramente que es posible reducir los óxidos formados durante la MS hasta obtener nanopartículas de alta pureza y cristalinidad de PbTe . Durante la MS existen tres posibles especies gaseosas que se pueden obtener: Te_2 , TeO y Te_2O_2 , ver figura B2.



B2. Especies gaseosas obtenidas durante la MS en el intervalo de temperaturas alcanzadas en el proceso.

La figura B2 muestra que, altas temperaturas de procesamiento están asociadas con valores muy pequeños de ΔG . Las primeras especies en formarse son TeO y Te_2O_2 , línea gris claro con cuadrados y línea negra con triángulos, respectivamente. En esta primer etapa el dímero gaseoso Te_2O_2 es la especie más estable que se forma durante la MS, ver figura B2 a). Conforme procede el ciclo de molienda, el Te_2 (g) comienza a formarse (línea gris oscuro con círculos); hasta el punto que sobre pasa el potencial de oxígeno presente en la atmósfera de molienda y reduce plenamente los óxidos formados, PbO_2 y PbTeO_3 .

Estabilidad del sistema de molienda

En la figura C1 a), se observa en el vial como en la unión de la base con la pared quedan zonas muertas en donde el material queda sin reaccionar debido a la geometría del contenedor convencional. En la figura C1 b), se observa que al modificar la geometría del contenedor convencional se eliminan las zonas muertas.

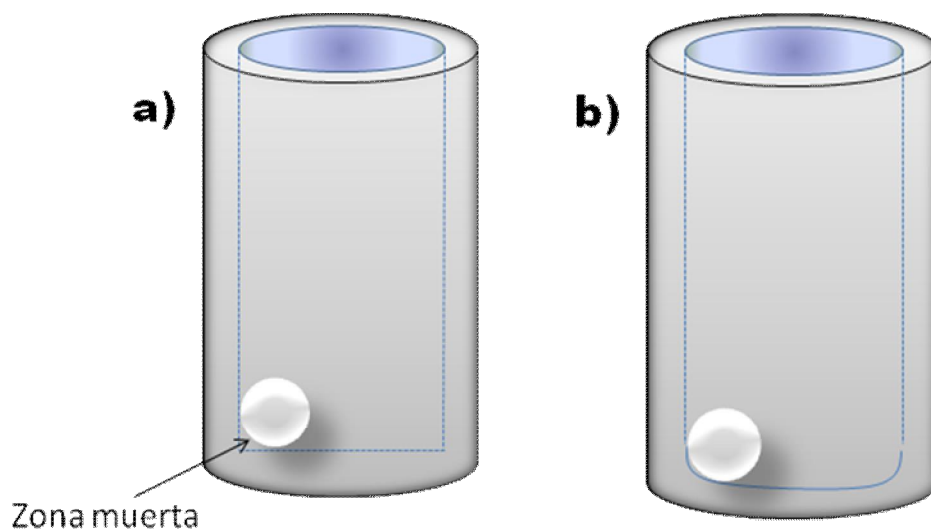


Figura C1. Vial: a) convencional y b) propuesto.

Con la finalidad de prever la contaminante sólida del proceso de molienda, el material (acero resistente al desgaste) de los viales se substituyó por Nylacero polimérico para evitar contaminación por Fe. Al modificar la geometría y el material del vial, se aseguró que toda la mezcla reaccionara sin tener presencia de contaminantes externos. Adicionalmente, el sello de los viales se realizó mediante un empaque hidráulico para no alterar la atmósfera de molienda.

El óxido de circonio (ZrO_2) comúnmente llamado circonia, es un material cerámico que presenta gran dureza y es altamente estable a elevadas temperaturas. Como se muestra en la figura C2, el ZrO_2 no reacciona con ninguna de las especies que se forman en los sistemas PbO-Te y PbO-Se durante de los diferentes ciclos de molienda.

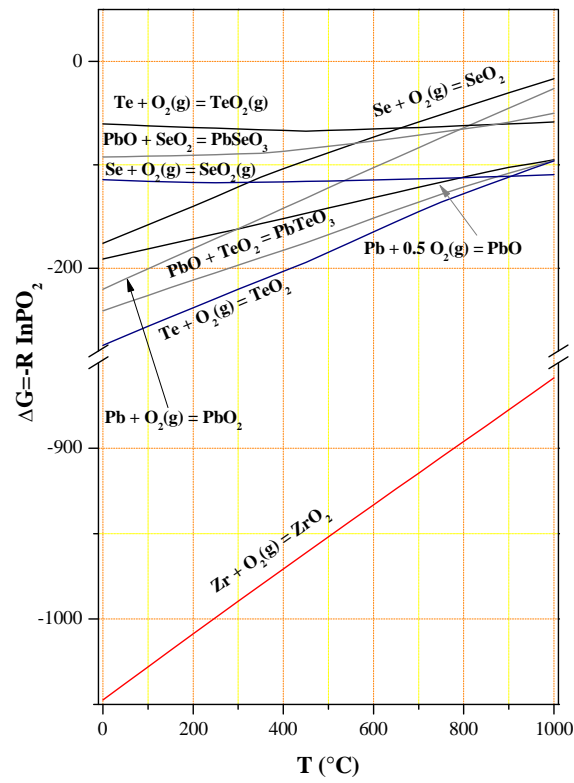


Figura C2. Estabilidad del medio de molienda.

Al elegir nylacero polimérico para la fabricación de los viales con una geometría que evita las zonas muertas así como el ZrO_2 como medio de molienda, se aseguró eliminar la componente sólida de la contaminación en el proceso de molienda.

Termometría infrarroja

Todas las mediciones se realizaron directamente sobre el ZrO_2 a una distancia ≤ 2.5 cm.

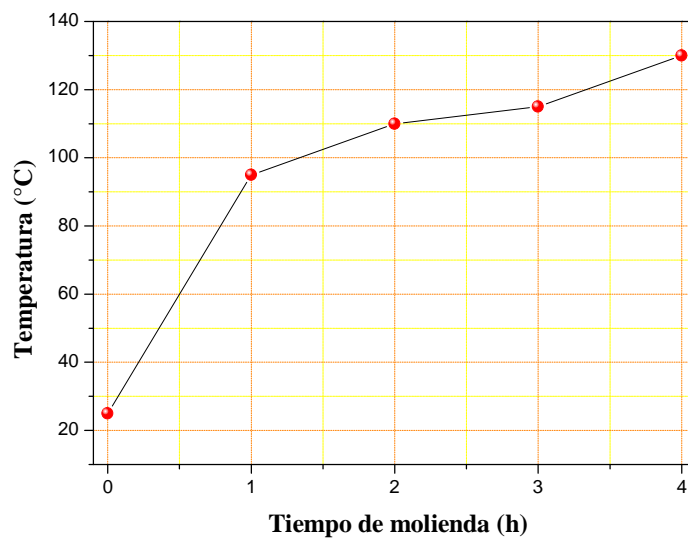


Figura D1. Temperatura detectada en el medio de molienda para el sistema PbO-Te.

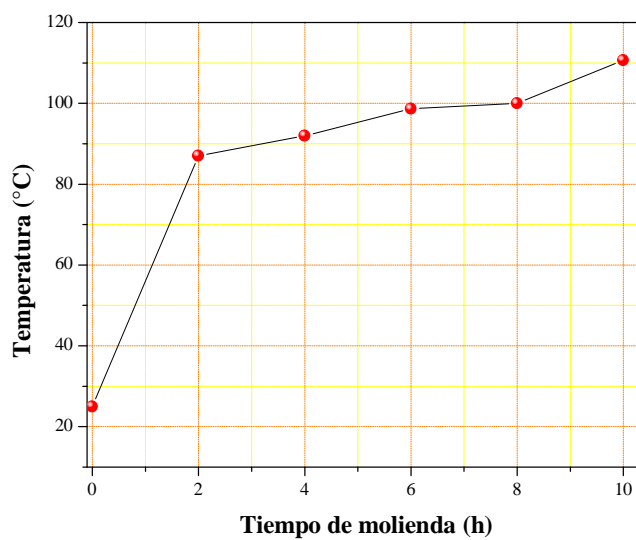


Figura D2. Temperatura detectada en el medio de molienda para el sistema PbO-Se.

Apéndice E

Parámetros utilizados en el refinamiento Rietveld

De acuerdo con la estrategia empleada para el refinamiento de los patrones de difracción de rayos-X de las fases PbTe y PbSe, se refinaron: 9 parámetros de perfil (factor de escala, parámetros de celda, forma, asimetría y orientación preferencial) y 18 parámetros estructurales (posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación), ver tablas E1 y E2.

Tabla E1. Datos del fichero para el refinamiento Rietveld del sistema PbO-Te.

Fase	Grupo espacial	Número SG	Sistema	Parámetros de red (Å)
PbTe	F m -3 m	225	Cúbico	6.461
Fase	Mineral	Z	Strain model	Size model
PbTe	Altaite	4	14	17

Átomo	No. átomos	Estado de oxidación	x	y	z
Pb	1	+2	0.5	0.5	0.5
Te	1	-2	0	0	0

Tabla E2. Datos del fichero para el refinamiento Rietveld del sistema PbO-Se.

Fase	Grupo espacial	Número SG	Sistema	Parámetros de red (Å)
PbSe	F m -3 m	225	Cúbico	6.128
Fase	Mineral	Z	Strain model	Size model
PbSe	Clausthalite	4	14	17

Átomo	No. átomos	Estado de oxidación	x	y	z
Pb	1	+2	0.5	0.5	0.5
Se	1	-2	0	0	0