



**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**“ESTUDIO POR DISPERSION RAMAN DE
NANOPARTICULAS DE Si OBTENIDAS POR
SINTESIS MECANICA A PARTIR DE SiO₂”**

Tesis que presenta

Cuauhtémoc Araujo Andrade

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias en la Especialidad de

Materiales

Director de la tesis:

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán.

**CINVESTAV I. P. N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

Santiago de Querétaro, Qro. Enero de 2003.

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

CLASIF.: _____
ADQUIS.: 551-021
FECHA: 10-VII-2005
PROCED.: Tesis-2005
\$ _____

Agradecimientos

Primeramente agradezco a Dios por permitirme la vida y seguir adelante en mi vida como persona y estudiante. De forma muy especial agradezco a mi asesor, el Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, por todo su apoyo primeramente como coordinador académico, al inicio de mis estudios de maestría y después por confiar en mi para la realización de este trabajo de tesis, motivándome y apoyándome en mis decisiones. Por compartir su conocimiento en el área, para la realización de este trabajo y fortalecer en mi la capacidad de investigación y análisis. Fue un orgullo y placer trabajar con usted. Al Dr. Jesús González Hernández por sus atenciones, apoyo y confianza durante mis estudios de maestría, y en la realización de este trabajo de tesis, enriqueciéndolo con sus sugerencias y aportando la escritura de un artículo derivado de los resultados obtenidos en esta tesis, así también, su participación como sinodal. Por todo esto muchas gracias. Al Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, por su ayuda y atenciones para obtener los espectros Raman de mis muestras, así mismo por sus enseñanzas como profesor de la materia de estado sólido. Así mismo a Francisco Rodríguez Melgarejo. También agradezco al Rivelino Flores, por su ayuda en el laboratorio, a Luz Ma. Avilés, a Martín Adelaido Hernández, por su gran ayuda durante la realización de este trabajo de tesis. De igual forma agradezco al Dr. Arturo Mendoza Galván, por su disponibilidad y atenciones durante todo este tiempo, así como para la realización de los tramites de titulación. También agradezco a Elvia Araujo Gudiño por sus atenciones durante estos mas de dos años de maestría. En general agradezco a todos los que me ayudaron y apoyaron a lo largo de este tiempo en la maestría, a todos Gracias.

Agradezco también de manera muy especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca-crédito otorgada para la realización de mis estudios de Maestría y al proyecto de investigación G33178-U.

Dedicatorias

Dedico esta tesis a mi esposa:

Alma Guadalupe Vázquez Durán

Por su amor, apoyo y comprensión en el transcurso de nuestro matrimonio y durante la elaboración de este trabajo de tesis.

A mi familia:

A mis padres y hermanos que me han apoyado a lo largo de mis estudios y lo siguen haciendo hasta ahora.

A mis amigos :

A todos aquellas personas que he conocido a lo largo de mi vida como estudiante y se han comportado como lo que son, amigos.

Resumen

El objetivo de este trabajo de tesis es la obtención de nanopartículas de silicio por síntesis mecánica. Para esto se utilizó un molino de bolas de alta energía, partiendo de óxido de silicio (SiO_2) y aluminio (Al) como reactantes, obteniéndose finalmente nanopartículas de silicio (Si) y de óxido de aluminio (Al_2O_3). Las muestras obtenidas fueron estudiadas por espectroscopia de dispersión Raman, utilizando el modelo de correlación espacial (CE), para explicar los cambios en la forma de línea de la banda Raman de primer orden y poder estimar el tamaño de las partículas obtenidas. Así mismo, se siguió la cinética de reacción del proceso de síntesis, en forma indirecta, por espectroscopia de absorción infrarroja (IR) observando los cambios en las bandas de absorción correspondientes al SiO_2 y Al_2O_3 (óxido de aluminio).

Como parte del desarrollo de esta investigación se exploraron los alcances y límites de la técnica de molienda, en reacciones que requieren altas temperaturas para llevarse a cabo. Como la requerida para la reacción mecano-química entre el SiO_2 y grafito (C) como reactantes, para obtener nanopartículas de Si y gas de CO_2 . Así mismo, se evaluó la capacidad de sintetizar mecano-químicamente nanopartículas metálicas, utilizando óxido de cobre (CuO) y grafito (C) como reactantes para obtener nanopartículas de cobre (Cu) y dióxido de carbono en fase gaseosa (CO_2). Todas las muestras obtenidas fueron analizadas por espectroscopia Raman y difracción de rayos X. Para estimar la distribución de tamaño de grano cristalino por medio del método de Warren-Averbach se utilizó el programa de cómputo WinFit.

Palabras clave: Nanopartículas, Dispersión Raman, espectroscopia infrarroja, silicio, grafito, cobre, mecano-síntesis, mecanoquímica, modelo de correlación espacial, confinamiento cuántico, fonón, IR, programa WinFit, Warren-Averbach, Pearson VII.

Summary

The purpose of this work is to obtain silicon nanoparticles by using mechanochemical synthesis in a high energy ball miller, using as reactants silicon oxide (SiO_2) and aluminum (Al). Raman scattering measurements were achieved to study the silicon nanoparticles, using the spatial correlation model (SC), to explain the changes in shape line of Raman bands and to estimate the particle size obtained. Furthermore, by infrared spectroscopy (IR) was possible to follow, indirectly, the reaction kinetics of the synthesis process, observing the change in the absorption bands due to SiO_2 (silica) and Al_2O_3 (alumina).

During the develop of this thesis, we explore the capabilities and restrictions of the mechanochemical synthesis technique in reactions that need high temperature to carry out, like the required for the reaction between SiO_2 and graphite (C), like reactants, to produce silicon nanoparticles and CO_2 gas. Explore too, the capability to mechanochemically synthesize metallic nanoparticles, using copper oxide (CuO) and graphite (C) like reactants to obtain cooper nanoparticles (Cu) and carbon dioxide in gaseous phase (CO_2). The obtained samples were analyzed by Raman spectroscopy and X-ray diffraction, to calculate the grain-size distributions employing WinFit program.

Keywords clave: Nanoparticles, Raman scattering spectroscopy, Infrared spectroscopy, silicon, graphite, copper, mechanosynthesis, mechanochemical, spatial correlation model, quantum confinement, phonon, WinFit program, Warren-Averbach, Pearson VII.

Contenido General

	<i>Página.</i>
Agradecimientos.	i
Dedicatorias	ii
Resumen	iii
Summary	iv
Contenido general	v
Lista de figuras.	viii
Lista de tablas.	xi
Capítulo 1. Introducción y Objetivos.	1
Capítulo 2. Síntesis mecano-química o mecano-síntesis.	5
2.1 Reacciones en estado-sólido.	6
2.2 Parámetros del proceso.	9
2.2.1 Temperatura de molienda.	9
2.2.2 Razón en peso bolas-a-polvo (RBP).	11
2.2.3 Atmósfera de molienda.	13
2.2.4 Agente controlador de proceso (ACP).	13
2.2.5 Proporción relativa de los reactantes.	14
2.2.6 Diámetro de las bolas de trituración.	14
2.3 Reacción de combustión.	15
2.4 Contaminación de los polvos.	17
2.5 Tipo de molino.	18
Capítulo 3. Espectroscopia de dispersión Raman y difracción de rayos X.	20
3.1 Espectroscopia de dispersión Raman.	20
3.1.2 Efecto Raman.	20
3.1.3 Proceso de dispersión.	21
3.1.4 Energías vibracionales.	23
3.1.5 Reglas de selección e intensidades.	24

3.2 Difraccion de rayos X.	26
3.2.1 Ley de Bragg.	26
3.2.2 Los rayos X.	27
3.2.3 Determinación del tamaño de grano.	28
3.2.4 Software WinFit.	29
3.2.4.1 Parámetros de los picos.	30
3.2.4.2 Sección de tamaño de cristal.	32
3.2.4.3 Procedimiento utilizado para el análisis de Fourier.	34
3.2.4.4 Características adicionales.	35
Capitulo 4. mecano-síntesis a partir de SiO_2 usando grafito como reductor.	36
4.1 Muestras preparadas a una RBP 1:0.7	39
4.1.1 Procedimiento experimental.	40
4.1.2 Resultados y discusión.	41
4.2 Muestra preparada a RBP 20:1.	44
4.2.1 Procedimiento experimental.	45
4.2.2 Resultados y discusión.	46
4.3 Conclusiones.	53
Capitulo 5. Síntesis mecano-química de Cu partiendo de CuO y grafito como reductor.	54
5.1 Procedimiento experimental.	56
5.2 Resultados y discusión.	57
5.3 Conclusiones.	64
Capitulo 6. Síntesis mecano-química de Si partiendo de SiO_2 usando Al como reductor.	65
6.1 Procedimiento experimental.	67
6.2 Resultados y discusión.	68
6.3 Conclusiones.	78

Capítulo 7. Conclusiones generales.

80

Bibliografía.

81

Lista de Figuras

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
1	Variación de la temperatura en el vial durante la molienda, cuando se da la reacción de combustión.	8
2	Esquemas de la evolución microestructural durante la molienda de un sistema de polvos dúctil-frágil.	8
3	A medida que aumenta la razón en peso bolas-a-polvo el tamaño de la partícula decrece, dependiendo también del tiempo de molienda.	12
4	Representación esquemática de la variación de T_{ig} y T_c con el tiempo de molienda. El punto de intersección tig representa el tiempo de ignición mínimo.	16
5	Molino Spex 8000 mixer/mill, vial y bolas de trituración	18
6	Representación del proceso de dispersión Raman.	21
7	Diagrama del nivel de energía para la dispersión Raman; se pueden apreciar la dispersión Raman Stokes y la anti-Stokes.	23
8	Representación de la ley de Bragg.	27
9	Ventana del software WinFit, para la modificación de parámetros de los picos.	30
10	Ventana donde se muestra gráficamente el ajuste realizado a los datos originales por WinFit. En la parte inferior de la ventana se muestra gráficamente el error del ajuste.	31
11	Gráfica de distribución de tamaño de cristal, distribución de frecuencia acumulativa y curva reducida.	35
12	Espectros de dispersión Raman para muestras molidas a 6, 29, 79 horas y 79 horas a 150 °C por una hora.	43
13	Espectros de dispersión Raman de las muestras a 23, 50 hrs y 79 hrs a 150 °C por una hora, en el rango de 200 a 1200 cm^{-1} , observándose solo señal de SiO ₂ amorfo	44
14	Espectro Raman de las muestras molidas a 6, 24 y 45 horas a una razón en peso bolas-a-polvo de 20:1.	46

15	Espectro de dispersión Raman en el rango de 200 a 700 cm^{-1} , no se observa formación de nanopartículas de silicio.	47
16	Difractogramas de rayos X, para las muestras de SiO_2 y grafito molidas a una razón en peso bolas-a-polvo 20:1 y 1:0.7. Picos de difracción del grafito(♦).	48
17	Ajuste teórico realizado a la curva experimental por el software WinFit, de la muestra molida por 6 horas a un RBP 1:07.	49
18	Distribución de tamaño de partícula, realizada por el software WinFit, para la muestra molida por 6 horas, a una RBP 1:07	50
19	Ajuste teórico realizado a la curva experimental por el software WinFit, de la muestra molida por 6 horas a un RBP 20:1.	51
20	Distribución de tamaño de partícula, realizada por el software WinFit, para la muestra molida por 6 horas, a una RBP 20:1.	52
21	Difractogramas de rayos X, para las muestras molidas a 3, 6, 9, 12 y 24 hrs. CuO (*), Cu_2O (●), Cu (▲).	59
22	Ajuste realizado por el software a la curva experimental para el pico de difracción principal del cobre en 43.27° , para la muestra con 12 horas de molienda continua.	60
23	Gráfica de distribución de tamaño de partícula en la muestra. El tamaño de partícula en la muestra es de aproximadamente 5 nm.	61
24	Ajuste realizado por el software a la curva experimental para el pico de difracción principal del cobre en 43.27° , para la muestra con 24 horas de molienda continua.	62
25	Gráfica de distribución de tamaño de partícula, para la muestra molida 24 horas.	63
26	Espectros de absorción infrarroja, para las muestras molidas por 3, 6, 9, 12, y 15 horas. La banda señalada con el número (1) corresponde al SiO_2 , y con (2) al Al_2O_3 .	70
27	Espectros Raman en un rango de 200-800 cm^{-1} , obtenidos para las muestras molidas 0, 6, 9, 12 y 15 horas continuas, bajo una atmósfera de argón.	74

- 28 Ajuste teórico a la curva experimental para obtener el tamaño de grano de las partículas de silicio para 6 horas de molienda continua, obteniéndose un tamaño de partícula de 5 nm aproximadamente. 76
- 29 Ajuste teórico (línea sólida), a la curva experimental (círculos) para obtener el tamaño de grano de las partículas de silicio para 9 horas de molienda continua, obteniéndose un tamaño de partícula de 4 nm aproximadamente. 77
- 30 Ajuste teórico (línea sólida), a la curva experimental (círculos) para obtener el tamaño de grano de las partículas de silicio para 12 horas de molienda continua, obteniéndose un tamaño de partícula de 3 nm aproximadamente. 77
- 31 Ajuste teórico (línea sólida), a la curva experimental (círculos) para obtener el tamaño de grano de las partículas de silicio para 15 horas de molienda continua, obteniéndose un tamaño de partícula de 2 nm aproximadamente. 78

Lista de Tablas

Tabla		<i>Pagina</i>
1	Propiedades termodinámicas del SiO ₂ , C, Si, CO ₂ .	37
2	Datos proporcionados del ajuste para la muestra a una RBP 1:0.7, por el software WinFit.	49
3	Datos proporcionados del ajuste para la muestra a una RBP 20:1, por el software WinFit.	51
4	Propiedades termodinámicas del Cu ₂ O, CuO, Cu, C.	55
5	Datos proporcionados por el software WinFit, del pico de difracción del Cu para 12 hrs de molienda continua.	60
6	Datos proporcionados por el software WinFit del pico de difracción de Cu, para 24 horas de molienda continua.	62

Capítulo 1

Introducción y objetivos

El trabajo de tesis que se presenta, es referente al estudio y la obtención de nanopartículas de Silicio por el método conocido como síntesis mecano-química o mecano-síntesis. Por este método es posible sintetizar partículas metálicas o semiconductoras como el silicio, partiendo de óxido de silicio (SiO_2) y grafito (C) como reductor, y por medio de molienda mecánica llevada a cabo en un molino de bolas de alta energía es posible causar una reacción química. Los polvos que se obtuvieron fueron caracterizados principalmente por dispersión Raman, ya que esta técnica ha comprobado ser una herramienta poderosa para la investigación de materiales a una escala nanométrica [1], pero también nos apoyamos en la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) y difracción de Rayos X.

El interés principal de esta investigación es debido a que en la electrónica moderna, el silicio cristalino es el principal material de los microcircuitos integrados. Hoy en día, con la introducción de la fibra óptica, la elección natural ha sido usar el silicio como el material base para transmisores y detectores ópticos, por lo que en el campo de la física del estado sólido y la ciencia de materiales, muchos investigadores están produciendo estructuras y composites de silicio, cada vez más complejos, los cuales tienen propiedades únicas [2].

Los semiconductores de tamaño nanométrico son un ejemplo de estas estructuras notables [3, 4]. Las propiedades ópticas y electrónicas de los nanocristales son de llamar la atención, ya que estos exhiben nuevos fenómenos cuánticos con aplicaciones potenciales para llegar a ser novedosos. Recientemente la ciencia y

tecnología del silicio, junto con el deseo de integrar aparatos optoelectrónicos con microcircuitos de silicio, ha llevado a la investigación de materiales y estructuras basadas en Silicio, los cuales sean capaces de emitir luz con una alta eficiencia cuántica.

El silicio cristalino es uno de los materiales dominantes en la microelectrónica, y es hasta la fecha, uno de los materiales mas estudiados.

Es conocido, que el silicio cristalino no muestra una eficiente emisión de luz a temperatura ambiente, esto debido a que las transiciones de menor energía entre la banda de valencia y conducción, son indirectas, ya que se requiere de la participación de fonones para conservar el momento.

Una aproximación alentadora para superar la naturaleza de las transiciones ópticas indirectas en el silicio es la relajación de la regla de transiciones en $q=0$, debido al confinamiento espacial de baja dimensionalidad de las nanoestructuras de silicio. En sistemas semiconductores de baja dimensionalidad existen tres categorías: bi-dimensional (2D) o pozos cuánticos, mono-dimensional (1D) o alambres cuánticos, y cero-dimensional (0D) o puntos cuánticos.

Se ha reportado que para cristales de silicio de tamaño nanométrico o sistemas 0D, ha sido observada eficiente emisión de luz a temperatura ambiente [5].

El descubrimiento de luminiscencia en cristales de silicio de tamaño nanométrico es un avance científico extremadamente importante, con enormes aplicaciones tecnológicas, lo cual abre nuevas posibilidades para semiconductores del grupo IV con ancho de banda prohibida, para posibles aplicaciones optoelectronicas [6].

Estas nanoestructuras de silicio incluyen silicio poroso [7,8] y partículas de silicio de tamaño nanométrico [9,10]. Actualmente, continúa la controversia acerca de los mecanismos que dan origen a la intensa emisión de luz de estas estructuras,

haciéndose necesario un modelo consistente que explique este fenómeno antes de su incorporación en circuitos optoelectrónicos.

En 1990 se reportó que una película delgada anodizada electro-químicamente sobre silicio cristalino (conocido como silicio poroso) exhibía fotoluminiscencia visible [13]. Este hecho dio lugar al inicio de extensivos estudios dirigidos a conocer el origen de la emisión de luz observada a explotar sus potenciales aplicaciones en diodos emisores de luz (LEDs), sensores químicos, biomateriales, recubrimientos antirreflectores en celdas solares, etc. El poro activo fotoluminiscente en este material es silicio nanocristalino (1-5 nm).

Algunos investigadores han extraído nanocristales luminiscentes de Si poroso e incorporado en matrices de sílice por el método de sol-gel [11]. Este método ha mostrado funcionar adecuadamente, formándose sistemas coloidales de Si nanocristalino. Sin embargo, los sistemas fabricados de esta manera no son estables como consecuencia de la tendencia termodinámica del Si a oxidarse.

La técnica de molienda usando molinos de bolas ha sido ampliamente utilizado para obtener polvos de metales de partículas nanométricas [12]. Con esta técnica es posible obtener nanocristales de Cr, Cu, Si, Fe, Nb,...etc. de tamaño del orden de 10 nm.

Para evitar efectos de oxidación en ocasiones se utiliza una atmósfera de gas inerte durante el proceso de molienda. La utilización de esta técnica para obtener polvos de nanopartículas semiconductoras abre muchas expectativas en sus potenciales aplicaciones.

Con la presente propuesta, se busca fabricar, usando la técnica de molienda, polvos de nanopartículas de silicio con tamaño de partícula entre 5 y 10 nm.

Objetivos

El objetivo de este trabajo de tesis, es la obtención de nanopartículas de silicio por la técnica síntesis mecano-química, partiendo de óxido de silicio (SiO_2) y aluminio (Al) como reactantes a diferentes tiempos de molienda.

Analizar las nanopartículas de silicio obtenidas, por espectroscopia de dispersión Raman y determinar su tamaño utilizando el modelo de "correlación espacial", para cristales nanométricos. Así mismo, seguir la cinética de reacción del proceso, utilizando la espectroscopia de absorción infrarroja, para monitorear los cambios de las bandas de absorción del SiO_2 y Al_2O_3 como resultado de la síntesis del silicio.

Además, como parte de este trabajo de tesis, se reprodujeron experimentos reportados en la literatura por C. Lam. y H. Yang, para la síntesis mecano-química de silicio (Si) y cobre (Cu), partiendo de SiO_2 y CuO (óxido de cobre) respectivamente, utilizando grafito (C) como reductor. Lo anterior, con el fin de explorar los alcances y límites de la técnica de molienda para la síntesis de nanopartículas metálicas y semiconductoras.

Estudiar la evolución de las propiedades estructurales de las muestras con el tiempo de molienda y la razón en peso bolas-a-polvo, utilizando la técnica de difracción de rayos X para calcular la distribución del tamaño de grano cristalino, haciendo uso del programa de cómputo WinFit.

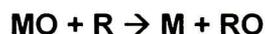
Capítulo 2

Síntesis mecano-química o mecano-síntesis

En este capítulo se presenta en forma general, en que consiste proceso de síntesis mecano-química para la obtención de nanocristales, así como los parámetros que influyen en este proceso.

Se le llama síntesis mecano-química o mecano-síntesis al proceso mediante el cual la energía mecánica es convertida en energía química para llevar a cabo una reacción química[14].

La mayoría de las reacciones de mecano-síntesis estudiadas son reacciones químicas de desplazamiento del tipo:



Donde un óxido metálico (MO) es reducido por un metal más reactivo (R) a un metal puro (M)[12].

2.1 Reacciones en estado-sólido

Una característica de todas las reacciones en estado-sólido, es que ellas involucran la formación de fases productos a través de las interfaces de los reactantes. Aún más, la evolución de las fases producto involucra la difusión de átomos de las fases reactantes a través de la fase producto, la cual constituye una barrera delgada previniendo más reacciones. Así, para estas reacciones en estado-sólido requieren temperaturas elevadas para continuar a valores razonables.

El aleado mecánico puede proveer los medios para el incremento substancial de la cinética de reacción de reacciones químicas de sustitución. Esto es porque las repetidas soldaduras y fracturas de las partículas de polvo incrementan gradualmente el área de contacto de los polvos reactantes. La reducción en el tamaño de partícula permite áreas de contacto en los materiales reactantes nuevas y más extensas; permitiendo que la reacción se lleve a cabo, no necesariamente por difusión entre capas.

Estas reacciones, las cuales normalmente requieren de altas temperaturas ocurren a bajas temperaturas debido al proceso de molienda, sin la aplicación de calor externo.

Además, la gran densidad de defectos inducida por la molienda acelera el proceso de difusión. Alternativamente, la partícula es refinada (reducida en tamaño) y por consecuencia las distancias de difusión (debido al refinamiento estructural) pueden reducir las temperaturas de reacción significativamente, aún si no ocurrieran a temperatura ambiente [12].

Dependiendo de las condiciones de molienda, dos cinéticas de reacción totalmente diferente son posibles[16,17].

1. La reacción puede extenderse a valores muy pequeños de volumen durante cada colisión, resultando en una transformación gradual.

2. Si la entalpía de reacción es suficientemente alta, puede iniciarse una auto propagación de la reacción de combustión.

El ultimo tipo de reacciones requiere un tiempo de molienda crítica para que la reacción de combustión sea iniciada.

Si la temperatura del vial se monitorea durante el proceso de molienda, la temperatura inicial se incrementa lentamente con el tiempo. Después de algún tiempo, la temperatura se incrementa abruptamente, sugiriendo que la ignición ha ocurrido, esto es seguido por un descenso relativo de la temperatura. El tiempo para el cual se incrementa la temperatura rápidamente es conocido con el nombre como el tiempo de ignición, t_{ig} [12].

En la figura 1, se muestra un esquema de la variación de la temperatura con el tiempo de molienda. La medición del tiempo de ignición provee medios necesarios para la caracterización de la evolución estructural y química durante la molienda [18].

Se ha encontrado que solo existe refinamiento de la partícula durante la molienda hasta que la reacción de combustión ocurre. Así, el contacto intimo entre las partículas de los polvos reactantes es un requisito esencial para que la combustión ocurra. Esta condición es fácilmente conocida durante la molienda de un sistema dúctil-frágil. En estas mezclas la microestructura consiste de partículas de un óxido frágil, disperso en una matriz dúctil (maleable), por lo tanto existe un contacto intimo entre estos dos tipos de partículas. De otra forma, si el óxido y el reductor fueran duros y frágiles, los aglomerados de las partículas no pueden evolucionar y por lo tanto la combustión no puede iniciar [12].

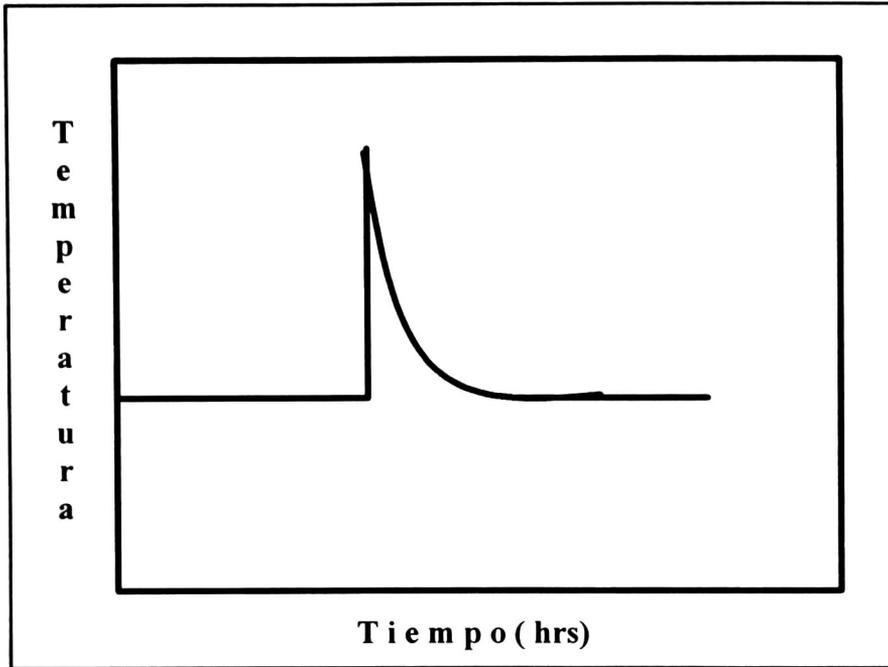


Figura 1. Variación de la temperatura en el vial durante la molienda, cuando se da la reacción de combustión.

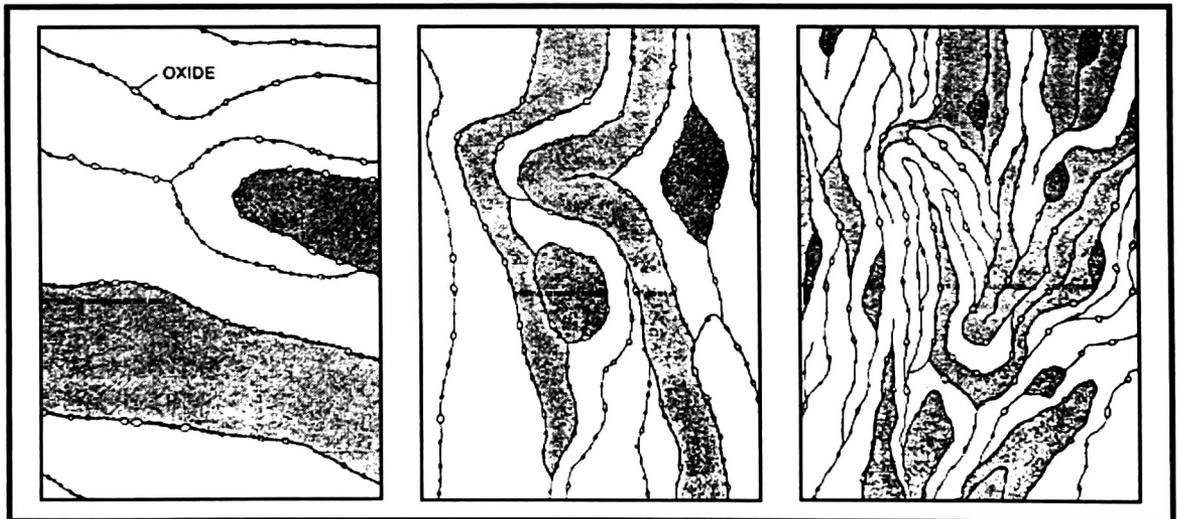


Figura 2. Esquemas de la evolución microestructural durante la molienda de un sistema de polvos dúctil-frágil.

El producto de las reacciones de desplazamiento normalmente consiste de dos fases, el metal (o una solución sólida o un compuesto) y el óxido o cloruro asociado con el reductor.

La eliminación de las reacciones no deseadas por producto, puede ser difícil debido a la alta reactividad de la fase metálica asociada con el tamaño de grano nanocristalino y a una mezcla de las fases inducidas por el proceso de molienda. La fase producto no deseada puede ser removida filtrándola en un ácido diluido, agua caliente, destilación por vacío, etc. El uso de carbón o hidrogeno como reductores, produce gas de CO_2 o vapor de agua, lo cual hace mas fácil la separación de estas fases no deseadas.

2.2 Parámetros del proceso

En el proceso de molienda, parámetros como la temperatura de molienda, el diámetro de las bolas de trituración, la razón en peso bolas-a-polvo, la atmósfera de molienda, la utilización de un agente de control, y la relativa proporción de los reactantes tienen un papel importante en la naturaleza y cinética de las fases producto obtenidas por las reacciones químicas de desplazamiento.

2.2.1 Temperatura de molienda

Se refiere a la temperatura necesaria para que los reactantes se encuentren en estado sólidos, esto debido a la gran eficiencia de las colisiones en estado-sólido durante la molienda.

Sin embargo, si ambos reactantes estuvieran en estado sólido a la misma temperatura la gran difusividad para altas temperaturas incrementara la cinética de reacción y consecuentemente los tiempos requeridos para la reducción serán cortos.

La temperatura experimentada por los polvos durante la molienda, depende de la energía cinética de las bolas de trituración, también puede determinar la naturaleza de los polvos producto. Si la temperatura generada es alta, la gran difusividad asociada (gran movilidad atómica) que acompaña al proceso resulta en una recuperación (recristalización), en dicho caso una fase estable podría formarse, como por ejemplo un intermetálico. En otro caso, si la temperatura es baja, los defectos recobrados serian menos y una fase amorfa podría formarse (o un nanocristal).

La temperatura de los polvos durante la molienda puede ser alta debido a dos razones diferentes:

Primera: como se menciona arriba, esto es debido a la energía cinética del medio de molienda.

Segunda: es posible que el proceso exotérmico, ocurra durante la molienda, generando calor.

Pero en la práctica, cuando la temperatura del polvo o del contenedor se mide, ésta es debida a una combinación de estos dos factores. Se ha reportado que la temperatura macroscópica del vial (o polvos) ha sido medida con termopares en algunos casos. Se han reportado experimentos llevados a cabo sin bolas de trituración obteniéndose una temperatura máxima de 40-42 °C [19], y otro con 13 bolas de trituración en un molino Spex, en este caso la temperatura reportada fue alrededor de 50°C. Por lo tanto se ha visto que la temperatura macroscópica en el vial proviene en su mayoría del motor.

Hay que recalcar que estas son las temperaturas macroscópicas reportadas, aunque se han identificado temperaturas locales (o microscópicas) que pueden ser muy altas, y que a menudo exceden los puntos de fusión de algunos componentes metálicos. Debido a la dinámica natural del proceso de molienda, es muy difícil medir las temperaturas microscópicas locales durante la molienda, sin embargo estas temperaturas pueden ser estimadas utilizando algunos modelos

propuestos por investigadores en esta área. Sin embargo también se puede estimar la temperatura observando los cambios en la microestructura o la estructura cristalina de las muestras durante la molienda.

2.2.2 Razón en peso bolas-a-polvo (RBP)

La razón en peso bolas-a-polvo (RBP), también nombrada razón de carga, es una variable importante en el proceso de molienda. Esta razón puede ser baja como 1:1 o tan alta como 220:1 [20]. Generalmente para contenedores de poca capacidad se acostumbra RBP de 10:1, como es el caso del molino Spex, pero cuando los contenedores son de gran capacidad, generalmente se utilizan grandes RBP arriba de 50:1, o incluso de 100:1.

La RBP tiene un efecto importante en el tiempo requerido para alcanzar una fase en particular, en los polvos molidos. Las grandes RBP requieren tiempos más cortos para alcanzar el producto deseado que las RBP bajas.

El tiempo requerido para la reacción de reducción sea completada decrece con el incremento en la razón en peso bolas-a-polvo (RBP).

Esto es debido a que a mayor razón bolas-a-polvo, la energía de colisión es alta, y por lo tanto puede llevarse a cabo la reducción a un metal puro.

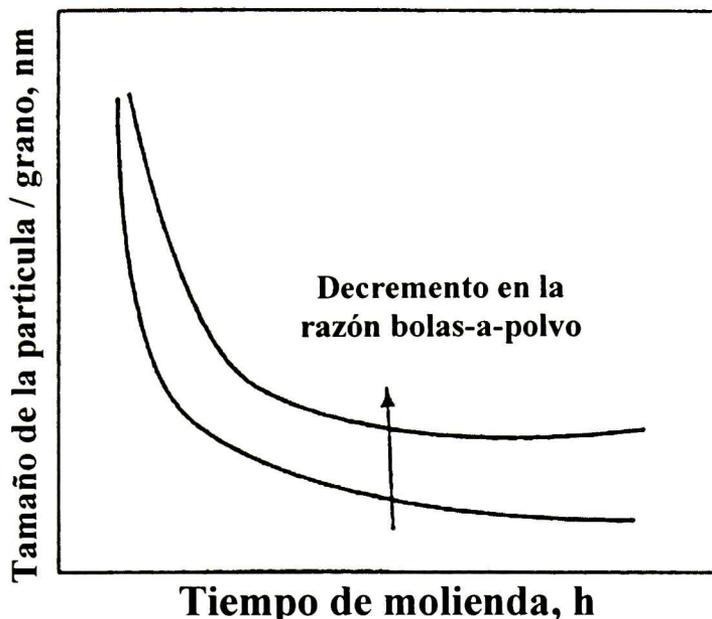


Figura 3. *A medida que aumenta la razón en peso bolas-a-polvo el tamaño de la partícula decrece, dependiendo también del tiempo de molienda.*

Se ha reportado [18] que la temperatura de ignición (T_{ig}) decrece con el incremento en el tiempo de molienda, sugiriendo que la cinética de reacción se incrementa durante la molienda; durante las reacciones en estado sólido convencionales, el porcentaje de reacción decrece con el tiempo. Aun más, el porcentaje de decremento del T_{ig} incrementa con el incremento en el RBP lo cual se relaciona con la disminución en el tamaño de la partícula.

Así mismo los valores de t_{ig} disminuyen también con el incremento en la RBP. Ambos efectos se relacionan con la frecuencia promedio de colisiones, las cuales incrementan con el incremento en la RBP.

2.2.3 Atmósfera de molienda

El principal efecto de la atmósfera de molienda es evitar la contaminación de los polvos. Debido a esto, los polvos son molidos en contenedores que han sido evacuados o llenados con gases inertes, tales como argón o helio. (se ha encontrado que el nitrógeno reacciona con algunos polvos metálicos, y por lo tanto no se utiliza para evitar contaminación durante la molienda, a menos que se desee obtener nitruros.) Generalmente para prevenir los efectos de oxidación y/o contaminación de las muestras a moler se utiliza argón de alta pureza.

También se ha reportado que se pueden reducir o minimizar los efectos de oxidación en presencia del nitrógeno ambiental, aunque esto no es totalmente cierto para polvos reactivos como el titanio [12].

Normalmente la carga y descarga de las muestras en el vial se llevan a cabo dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada. Esta caja de guantes es llenada y evacuada repetidamente con gas argón.

Se pueden utilizar atmósferas diferentes durante molienda para propósitos específicos. Por ejemplo, atmósferas de nitrógeno o amoniaco se utilizan para producir nitruros [21]. La atmósfera de hidrogeno ha sido utilizada para producir hidruros [22]. Se ha reportado que la presencia de aire produce óxidos y nitruros en los polvos molidos, específicamente si los polvos son reactivos naturalmente.

2.2.4 Agente controlador de proceso (ACP)

Las partículas en las muestras presentan lo que se denomina soldadura en frío una con otra, específicamente si ellas son dúctiles, esto debido a una gran deformación plástica experimentada por las partículas durante la molienda. Para reducir el efecto de la soldadura en frío, se añade un agente controlador de proceso (ACP) a la mezcla de polvos durante la molienda.

Los ACP pueden ser sólidos, líquidos, o gases. La mayoría de estos ACP son compuestos orgánicos, los cuales actúan como agentes sobre las superficies activas. Los ACP son adsorbidos en la superficie de las partículas y estos minimizan la soldadura en frío entre las partículas, y por lo tanto inhiben la aglomeración. En la práctica generalmente se utilizan del 1-5% en peso de la carga total de la muestra de ACP.

Los agentes controladores de proceso (ACP) actúan como un aditivo (disolvente) para cualquiera de los dos y retrasa o suprime completamente la combustión, un ejemplo de ACP son el etanol, el tolueno, etc. Los ACP también inhiben la soldadura en frío entre las partículas durante las colisiones.

Las reacciones de combustión pueden ser evitadas, si lo que se desea es producir metal en estado nanocrystalino, esto es debido a que la combustión puede resultar en una fundición parcial y subsecuentemente la solidificación puede llevar a la formación de aglomerados. Otro requisito para la formación de partículas de tamaños nanométrico es que la fracción de volumen de la fase producto debe ser suficiente para prevenir la aglomeración de partículas.

2.2.5 Proporción relativa de los reactantes

Normalmente se utiliza un exceso estequiométrico en reductor de aproximadamente el 10-15%. Este exceso de agente reductor es utilizado parcialmente para compensar la oxidación superficial de las partículas de los polvos reductores [23].

2.2.6 Diámetro de las bolas de trituración

Se ha reportado que el tiempo de ignición, t_{ig} , para la reacción de combustión decrece conforme se incrementa el diámetro de las bolas de trituración [24].

La combustión requiere que la mezcla de polvos alcance la temperatura de ignición, T_{ig} . Mientras T_{ig} depende de las características de la microestructura, se ha encontrado que la T_{ig} decrece de acuerdo con el refinamiento en la microestructura.

Durante la molienda, las colisiones entre las partículas de los polvos y las bolas de trituración, aumenta la temperatura de los polvos, T_c . Por lo cual se ha postulado que el tiempo de ignición, t_{ig} , es igual al tiempo de molienda necesario para que T_{ig} descienda a la temperatura de combustión T_c [15]. Así al incrementar el tamaño de las bolas de trituración las colisiones se vuelven más energéticas, y por lo tanto T_c , es de esperarse que el tiempo de ignición, t_{ig} decrezca conforme incrementa el diámetro de las bolas.

2.3 Reacción de combustión

La combustión inducida por molienda fue observada primeramente por Tschakarov et al. [25] durante la síntesis mecano-química de calcogenuros metálicos de una mezcla de polvos elementales. Subsecuentemente fueron reportadas reacciones similares durante la reducción química de óxidos con metales reactivos, bajo las condiciones de molienda. Los grandes cambios de entalpía asociados con las reacciones químicas han sido identificadas como las responsables de que la reacción de combustión ocurra.

Si la temperatura generada durante el proceso de la molienda debido a las colisiones bola-bola y bola-polvo, T_c es mas alta que la temperatura de ignición, T_{ig} , entonces la reacción de combustión puede ocurrir.

La temperatura de ignición es una función del cambio de entalpía y de los parámetros de la microestructura, tales como tamaño de partícula y tamaño del cristal, la temperatura de ignición decrece conforme el tiempo de molienda. Pero conforme aumentamos el tiempo de molienda, la T_c incrementa hasta alcanzar un

estado estacionario. Así, el tiempo para el cual la temperatura de ignición, T_{ig} , y la temperatura de combustión T_c , se intersectan, es conocido como el tiempo crítico de molienda o tiempo de ignición, t_{ig} , para el cual la combustión puede ocurrir, como se esquematiza en la figura 4.

La reacción de combustión se ve favorecida debido a que durante el t_{ig} , existe una mezcla entre partículas, un refinamiento de las mismas, y una acumulación de defectos de la red [15].

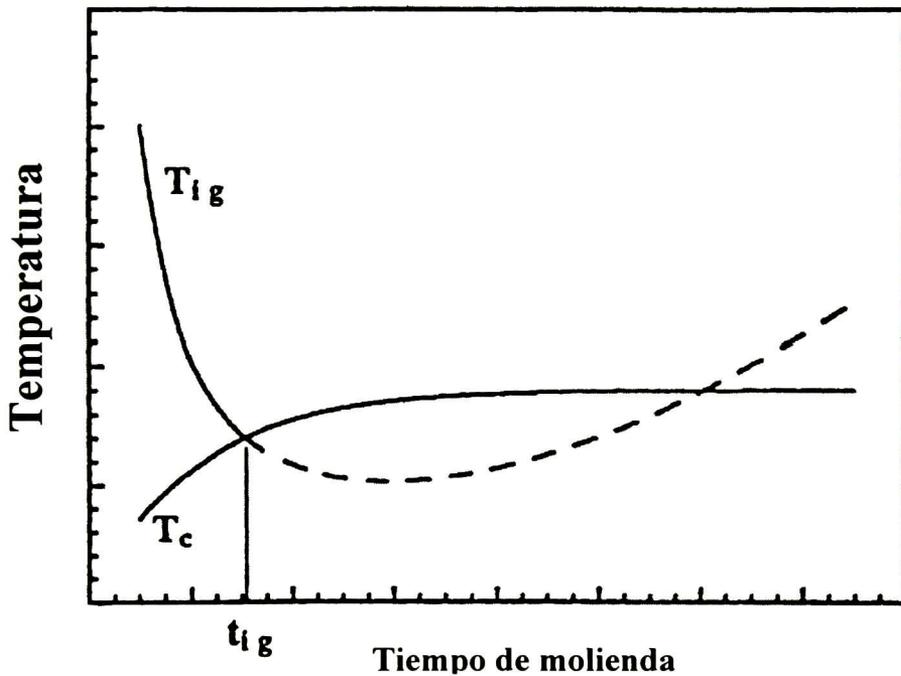


Figura 4. Representación esquemática de la variación de T_{ig} y T_c con el tiempo de molienda. El punto de intersección t_{ig} representa el tiempo de ignición mínimo.

2.4 Contaminación de los polvos

Uno de los cuidados principales, en el procesamiento de polvos metálicos por molienda mecánica, es la naturaleza y cantidad de las impurezas contenidas en los polvos y sus contaminantes. El pequeño tamaño de las partículas en las muestras, la disponibilidad de grandes áreas superficiales, y la formación de nuevas superficies durante la molienda, contribuyen a la contaminación de las muestras. Este tipo de contaminación es uno de los inconvenientes de la técnica de molienda en un molino de bolas.

En las primeras etapas de la molienda, los polvos metálicos cubren la superficie del medio de trituración y las paredes del contenedor. Lo cual se esperaba previniera la contaminación de los polvos, por lo que no se ponía mucha atención en las primeras etapas de la molienda.

La magnitud de la contaminación depende del tiempo de molienda, la intensidad de la molienda, la atmósfera en la cual la muestra es molida, la fuerza o dureza de los polvos y el medio de molienda.

La contaminación de las muestras puede ser trazada por [12]:

- La pureza química de los polvos iniciales: esta contaminación puede ser de naturaleza sustitucional o intersticial.
- La atmósfera de la molienda: esta contaminación es de naturaleza esencialmente intersticial.
- El equipo de molienda (vial y medio de trituración): esta contaminación es principalmente sustitucional.
- Por los ACP: esta es una contaminación intersticial.

2.5 Tipo de molino

El molino utilizado en nuestros experimentos, es un molino Spex 8000 Mixer/Mill. Este tipo de molino es uno de los más utilizados en los laboratorios de investigación en esta área.

Este tipo de molino cuenta con un vial, el cual contiene la muestra y las bolas de tritución, el vial esta asegurado en una trampa la cual oscila energéticamente con un movimiento de ida y vuelta cientos de veces en un minuto. El movimiento de ida y vuelta es combinado con movimientos laterales, así, el movimiento describe la forma de un ocho. En cada oscilación del vial, las bolas de tritución se impactan contra la muestra y la mezclan.

Debido a la amplitud del vial (alrededor de 5 cm) y una velocidad de la trampa del vial (alrededor de 1200 rpm), la velocidad de las bolas de tritución es alta (del orden de 5 m/s), teniendo como consecuencia un impacto de las bolas con la muestra es muy grande, por lo cual este molino es considerado de alta energía.

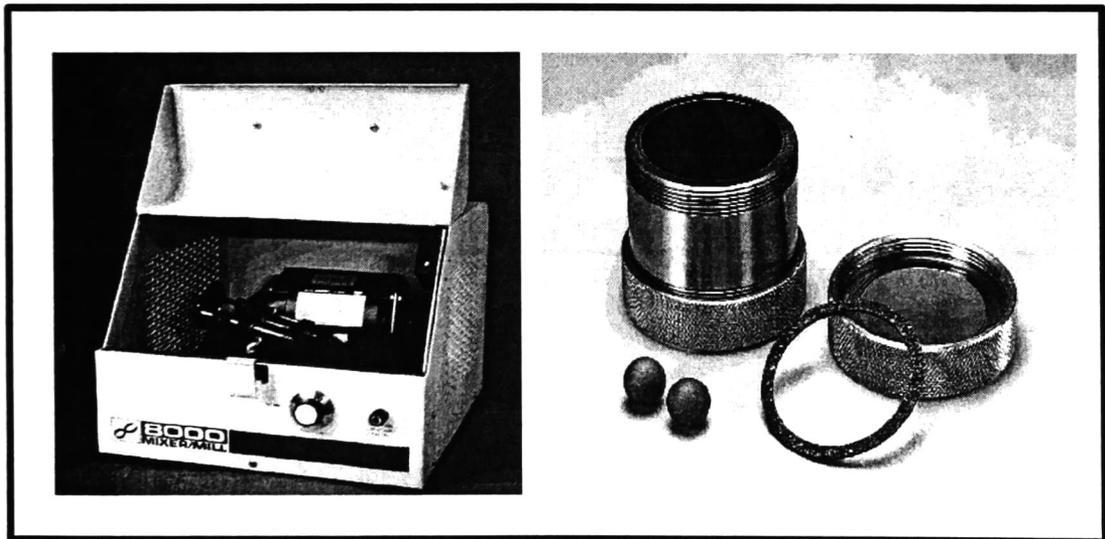


Figura 5. Molino Spex 8000 mixer/mill, vial y bolas de tritución.

El vial y bolas de trituración utilizadas en nuestros experimentos fueron de acero inoxidable. El vial tenía 4.25 cm de diámetro interno y 7.25 cm de longitud, se utilizaron bolas (de acero) de trituración de 0.5 cm y 1.0 cm de diámetro.

Capítulo 3

Espectroscopía de dispersión Raman y difracción de rayos X

3.1 Espectroscopia de dispersión Raman

La espectroscopia de dispersión Raman, es una herramienta poderosa en el análisis y caracterización de este tipo de muestras, ya que por medio de ella es posible hacer mediciones cualitativas y cuantitativas tanto estructurales como de composición química, así como observar cambios estructurales a nivel atómico [26].

3.1.2 Efecto Raman

Cuando la luz es dispersada por una molécula, la mayoría de los fotones incidentes son elásticamente dispersados. Los fotones dispersados tienen la misma energía (frecuencia) y, por lo tanto, la misma longitud de onda de los fotones incidentes. Sin embargo, una pequeña fracción de luz (aproximadamente 1 en 10^6 fotones) son dispersados con diferentes frecuencias ópticas [27]. El espectro Raman de primer orden tiene dos componentes, la Stokes y la anti-Stokes. La primera que es la más intensa a temperatura ambiente, corresponde a la excitación de un fonón, la segunda a la desexcitación o aniquilación de un fonón.

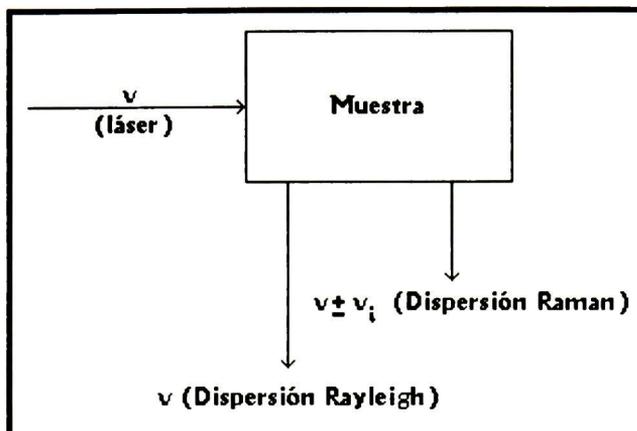


Figura 6. Representación del proceso de dispersión Raman.

En este trabajo de investigación, solo nos referiremos a la componente Stokes. El proceso de dispersión Raman, ocurre cuando existe un cambio en la energía vibracional, rotacional, o electrónica de una molécula. En esta tesis llamaremos efecto Raman, únicamente al cambio en la energía vibracional. Por lo tanto, la diferencia en energía entre el fotón incidente y el fotón Raman dispersado, es igual a la energía del modo de vibración excitado. Así, gráficamente la intensidad de luz dispersada “versus” la diferencia de energía, se obtiene un espectro Raman.

3.1.3 Proceso de dispersión

El efecto Raman ocurre cuando un fotón incide en una sustancia como una molécula ó cristal, e interactúa con el dipolo eléctrico de estos. Esta es una forma de espectroscopia electrónica, aunque el espectro contenga frecuencias vibracionales. En términos clásicos, la interacción puede ser vista como una perturbación del campo eléctrico de la sustancia. En mecánica cuántica, la dispersión es descrita como una excitación a un estado virtual de menor energía, que para una transición electrónica real, seguida de una pronta des-excitación y

un cambio en la energía vibracional. El evento de dispersión puede ocurrir en 1×10^{-14} segundos o menos.

$$\nu = \frac{1}{\lambda_{inc}} - \frac{1}{\lambda_{disp}} \quad (3)$$

La diferencia de energía entre los niveles vibracionales, inicial y final, (ν), desplazamiento Raman o números de ondas (cm^{-1}), es calculado por la ecuación (3), en la cual λ_{inc} y λ_{disp} son las longitudes de onda (en cm) de los fotones incidentes y de los dispersados, respectivamente. La energía vibracional finalmente es disipada en forma de calor, así, debido a la baja intensidad de la dispersión Raman, la disipación de calor no alcanza temperaturas que afecten el material.

Cabe mencionar que a temperatura ambiente, la población de estados vibracionales excitados térmicamente es baja, pero diferente de cero. Por lo tanto, el estado inicial, es el estado base, y el fotón dispersado será de menor energía que el fotón de excitación. A este tipo de dispersión se le conoce como Stokes, y es la que usualmente se observa en la espectroscopia Raman. Pero, cuando el fotón dispersado es de mayor energía que el fotón de excitación, se le denomina dispersión anti-Stokes.

Así, cuando una pequeña fracción de moléculas se encuentran en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman de moléculas vibracionalmente excitadas lleva a la molécula a su estado base.

El espectro anti-Stokes casi siempre es de menor intensidad que el espectro Raman Stokes, pero a temperatura ambiente este es lo suficientemente fuerte para ser utilizado en frecuencias por debajo de los 1500 cm^{-1} . Los espectros Stokes y anti-Stokes contienen la misma información en frecuencia, por lo tanto la

razón en intensidades Stokes y anti-Stokes para cualquier frecuencia vibracional es una medición de temperatura[28].

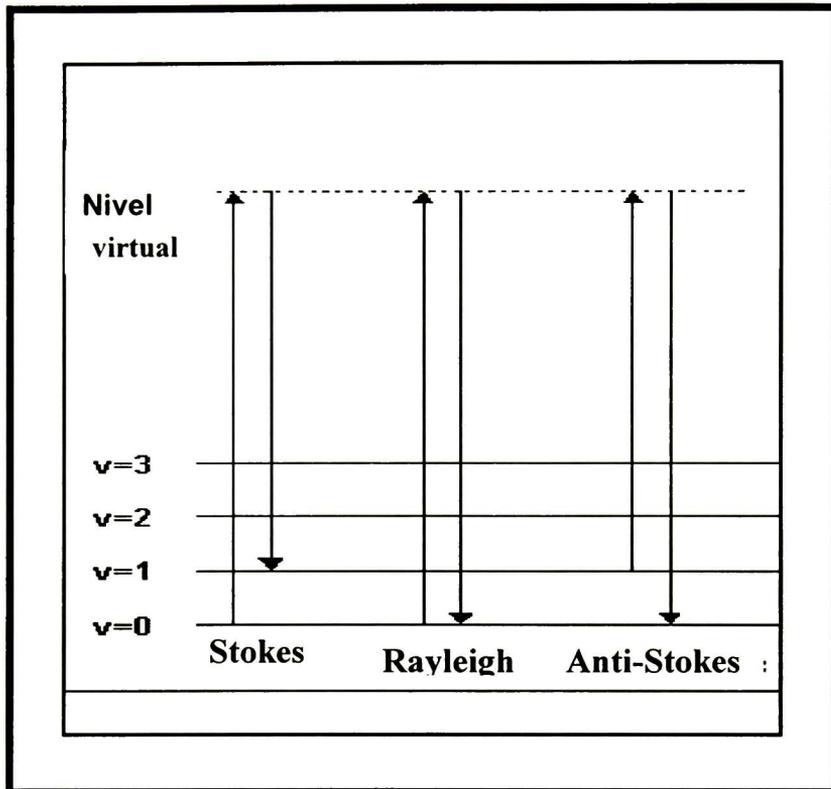


Figura 7. Diagrama del nivel de energía para la dispersión Raman; se pueden apreciar la dispersión Raman Stokes y la anti-Stokes.

3.1.4 Energías vibracionales

La energía de un modo vibracional depende de la estructura molecular o cristalina y su ambiente, como masa atómica, orden de enlace, sustituyentes moleculares, geometría molecular y enlaces de hidrogeno. La espectroscopia vibracional Raman, no se limita a vibraciones intramoleculares solamente, sino que también las vibraciones de la red cristalina y otros movimientos de los sólidos son Raman activos.

3.1.5 Reglas de selección e intensidades

Una simple descripción clásica del campo electromagnético en la espectroscopia Raman, puede ser utilizada para explicar muchas de las características importantes acerca de las intensidades de las bandas Raman. El momento dipolar \mathbf{P} , inducido en una molécula por un campo eléctrico externo \mathbf{E} , es proporcional a este donde α es el tensor de polarizabilidad de la molécula.

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E} \quad (4)$$

La polarización, es generalmente dada por la posición de los átomos en la red, y puede ser expandida con un grupo de coordenadas normales del cristal.

$$\alpha = \alpha + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \sum \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (5)$$

si se representa la oscilación de la red, por una onda propagándose con una frecuencia vibracional ν_k y vector de onda \mathbf{q}_k , por ejemplo:

$$Q_k = A_k \exp(\pm \mathbf{q}_k \mathbf{r} - 2\pi \nu_k t) \quad (6)$$

El momento dipolar inducido, para el primer orden es:

$$P = \alpha E \exp\{-i(K_i r - 2\pi \nu_i t)\} + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 A_k E \exp\{\pm i[(k_i \pm q_k) r - 2\pi(\nu_i \pm \nu_k) t]\} \quad (7)$$

El primer termino corresponde a la dispersión Rayleigh, el segundo termino corresponde a la dispersión Raman de primer orden, y las frecuencias

$\nu_i \pm \nu_k$ corresponden a las frecuencias Stokes y anti-Stokes respectivamente[27,28].

La polarizabilidad es vista como la facilidad con la cual se puede distorsionar la nube electrónica, de esta forma, el dipolo inducido en la molécula, emite o dispersa luz para frecuencias ópticas de ondas de luz incidentes. La dispersión Raman, puede ocurrir debido a que una vibración molecular es capaz de cambiar la polarizabilidad de la molécula, de forma que este cambio, esta descrito por la derivada de la polarizabilidad, $\partial\alpha/\partial Q$, donde Q es la coordenada normal de la vibración. La Regla de selección para una vibración Raman-activa, donde exista un cambio en la polarización durante la vibración esta dada por (8):

$$\frac{\partial\alpha}{\partial Q} \neq 0 \quad (8)$$

Por lo tanto, la intensidad dispersión es el cuadrado de la derivada de la polarizabilidad (9).

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q}\right)^2 \quad (9)$$

Así, si una vibración no cambia en gran manera la polarizabilidad, entonces la derivada de esta sera casi cero, y la intensidad de la banda Raman será baja.

Las leyes de conservación y las reglas de selección para la dispersión Raman en cristales: $\nu = \pm(\nu_i - \nu_s)$ y $q_k = \pm(k - k_s)$ donde ν_s y k_s , son las frecuencias y el vector de onda de la luz dispersada, respectivamente. Mientras que la longitud de onda para la luz dispersada, difiere muy poco de la luz incidente (λ), $k_s \sim k_i = 2\pi/\lambda$, la magnitud del vector de onda de la red esta dado por:

$$q_k = 2k_i \sin(\theta/2) \quad (10)$$

Donde θ es el ángulo de dispersión, con respecto a la luz incidente. Los valores de q_k , no exceden el valor de $4\pi/\lambda$.

3.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de Rayos X, es una técnica experimental que nos permite estudiar la estructura atómica de los sólidos cristalinos, obtener información cualitativa de los materiales, así como determinar esfuerzos y tamaño de partícula de estos. En esta sección se mencionaran los principio de la difracción de rayos X, así como una descripción del programa de cómputo WinFit , el cual fue utilizado como una herramienta para obtener la distribución de tamaño de partícula de nuestras muestras.

3.2.1 Ley de Bragg

La estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones. La difracción depende de la estructura cristalina del sólido y de la longitud de onda utilizada. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable, e incluso menor que la constante de red, pueden aparecer haces difractados en direcciones muy diferentes de la correspondiente al haz incidente.

W. L. Bragg dedujo una sencilla formula para explicar la difracción de los haces en un cristal. La formula deducida por Bragg, es simple, pero resulta convincente, ya que reproduce los resultados correctos. Supongamos que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos del átomo del cristal, de forma que cada plano refleja solo una pequeña fracción de la radiación, como si se tratara de un espejo ligeramente plateado. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia, es igual al ángulo de reflexión, de modo que, aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos, interfieren constructivamente.

Considerando la separación entre planos paralelos de la red como d , entonces la diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes

será de $2d \text{sen}\theta$, midiéndose θ a partir del plano. Así que, se produce interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos, cuando la diferencia de trayectos es un numero entero n de longitud de onda λ , obteniendo la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d \text{sen}\theta \quad (11)$$

Esta es la ley de Bragg, de forma que, la reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda $\lambda \leq 2d$ [29].

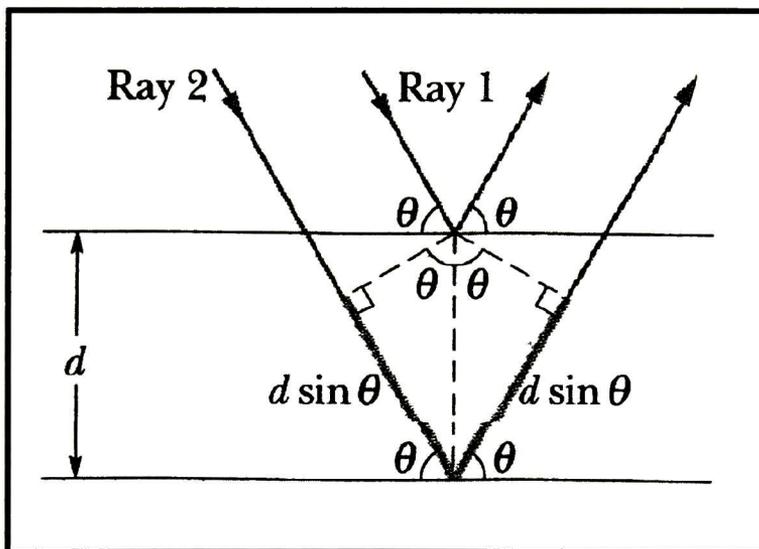


Figura 8. Representación de la ley de Bragg.

3.2.2 Los rayos X

Los rayos X, son emitidos por elementos pesados, cuando sus electrones hacen transiciones entre los niveles atómicos de energía más bajos. La emisión característica de los rayos X, al graficar la longitud de onda (nm) contra la intensidad relativa, muestra dos picos agudos. Uno se forma cuando se producen vacancias en $n=1$ o en la capa K del átomo, y los electrones, saltan de niveles superiores a los de inferiores para llenar los huecos.

Los rayos X producidos por transiciones de los niveles $n=2$ a $n=1$ son llamados rayos X $K\alpha$, y los producidos por transiciones de $n=3 \rightarrow 1$, son llamados rayos X $K\beta$.

3.2.3 Determinación del tamaño de grano

El análisis de los defectos de materiales policristalinos por la técnica de difracción de rayos X, abarca lo que se conoce como imperfecciones de la red cristalina. Este tipo de análisis son a menudo llamados análisis de tamaño/esfuerzo, y usualmente evalúan el promedio de tamaño de los cristales, la distribución de tamaño de cristal, los micro-esfuerzos, la densidad de dislocaciones (defecto cristalino en torno del cual existe una des-alineación atómica), y probabilidad de acumulación de defectos. Estos análisis, generalmente se basan aproximaciones matemáticas, las cuales se encargan de la determinación del perfil físico de línea de difracción intrínseco (puro) de la muestra, y la extracción de los parámetros de imperfecciones de la red [30].

Una de las aproximaciones mas utilizadas en esta área, es el denominado método de *Warren-Averbach* (conocido también como método de Warren-Averbach-Bertaut), el cual, emplea el método de deconvolución de transformada de Fourier (conocido también como método de Stokes) para la determinación del perfil físico de línea intrínseco, seguido de por el método de Fourier para la evaluación de las imperfecciones de la red. Este método establece que los coeficientes de Fourier, para el perfil físico de línea intrínseco son el producto de dos términos: el coeficiente de tamaño y el coeficiente de esfuerzo, los cuales son calculados numéricamente.

Para esto, los perfiles de difracción son transformados a la escala s , donde $s=2 \sin\theta/\lambda$, donde θ es el ángulo de Bragg y λ es la longitud de onda. Así, la forma del doblete $K\alpha$, puede ser ajustado por una superposición de la función de *Pearson VII* para cada pico $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$.

La función de Pearson VII, es una aproximación para funciones Gaussianas y Cauchy[31]:

$$I(x) = \begin{cases} \frac{I_0 (aw)^{2m}}{\left[(aw)^2 + (2^{1/m} - 1)(1+a)^2 (x-x_0)^2 \right]^m} & (x \leq x_0) \end{cases} \quad (12)$$

$$I(x) = \begin{cases} \frac{I_0 w^{2m}}{\left[w^2 + (2^{1/m} - 1)(1+a)^2 (x-x_0)^2 \right]^m} & (x \geq x_0) \end{cases} \quad (13)$$

Donde I_0 es la intensidad máxima del perfil, x_0 es la posición del pico para una intensidad máxima, w es el ancho total para la intensidad máxima, a determina la asimetría del pico, y m es el parámetro de forma, con $m=1$ se representa una función de Cauchy, y con $m \rightarrow \infty$ se representa una Gaussiana. En los ajustes w , a y m se restringen para ser los mismos para las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ [32].

3.2.4 Software WinFit

El programa de cómputo WinFit, es un programa de computadora para el análisis del perfil de la línea de difracción de rayos X. Este programa corre bajo Microsoft Windows, y es capaz de leer datos de difracción en varios formatos. A continuación se dará una descripción de este programa de cómputo, el cual utilizamos para analizar nuestros difractogramas.

El programa WinFit se divide en dos secciones de trabajo:

- Descomposición de patrones complejos o de ruido por el ajuste de la función de perfil de forma.
- Redefinir los perfiles para la determinación de las posiciones, anchos, áreas, tamaño de cristal y distorsiones de la red.

Después de cargar el difractograma en el programa, el usuario marca un rango angular para el ajuste, seleccionando los picos a refinar utilizando el mouse.

Después de esto se hace una aproximación inicial de los parámetros de ajuste, los cuales son refinados posteriormente por el método de Levenberg-Marquardt [34]. La función de perfil de forma utilizada es una parte de la función de Pearson VII. Uno puede elegir entre una forma de línea única para todas las reflexiones o formas individuales para cada línea. La descomposición de la componente $K\alpha_2$ del patrón puede ser seleccionada, debido a que esta puede ser modelada partiendo de la línea $K\alpha_1$, ya que la intensidad de la línea $K\alpha_2$ es aproximadamente la mitad de la $K\alpha_1$ y su posición es la misma del pico $K\alpha_1$ [33].

3.2.4.1 Parámetros de los picos

La ventana con el dialogo parámetro de picos (Peak parameter), nos permite hacer modificaciones a los parámetros de los picos. También pueden ser excluidos del ajuste parámetros de un solo pico o un grupo de ellos (Figura 9).

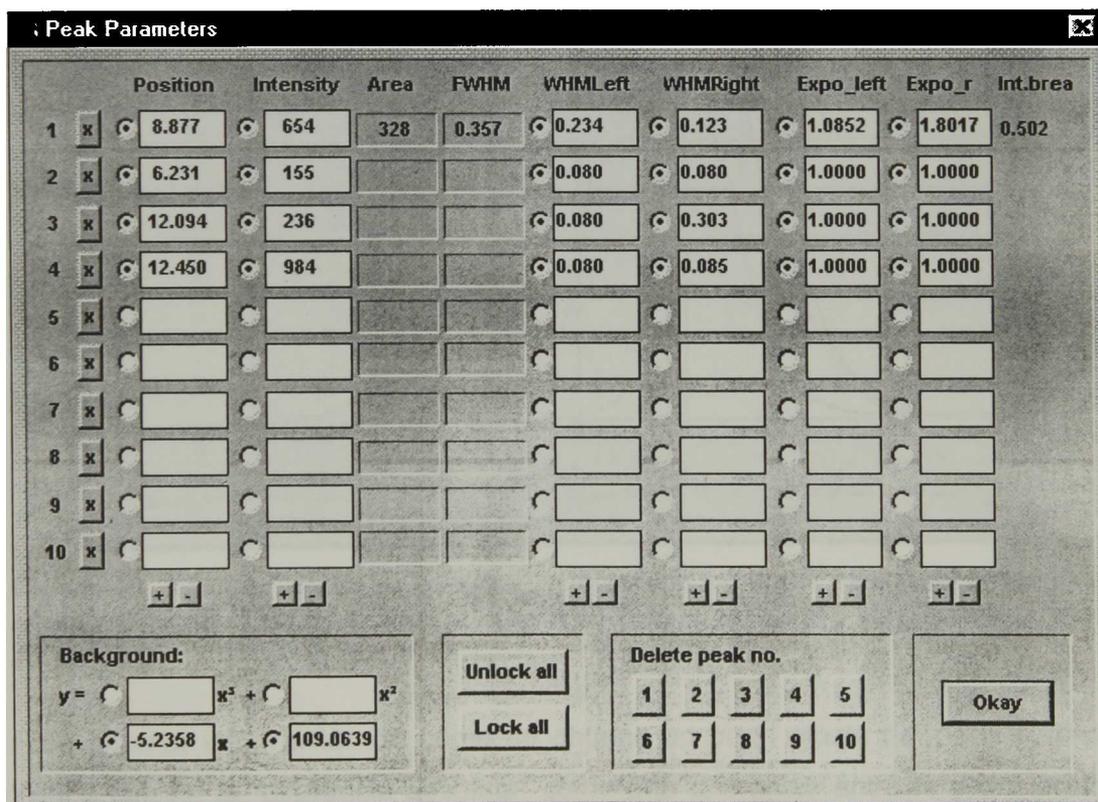


Figura 9. Ventana del programa WinFit, para la modificación de parámetros de los picos.

El refinamiento en los picos de ajuste, llevado a cabo por el programa, puede ser interrumpido por el usuario, o después de tres iteraciones que fallen o mejoren el ajuste. El fondo (background) es refinado por un polinomio de tercer orden.

Los datos originales, el ajuste de las reflexiones y los patrones de diferencia son gráficamente desplegados en una ventana aparte (figura 10). El programa WinFit realiza sus cálculos utilizando un buen criterio de ajuste, donde la contabilidad o el error residual [35], son obtenidos del cuadrado de la desviación entre las intensidades observadas y las calculadas. De tal forma que si existe ruido en los datos originales, este criterio indicara un ajuste "pobre", aun si las formas de los picos corresponden perfectamente con los picos experimentales.

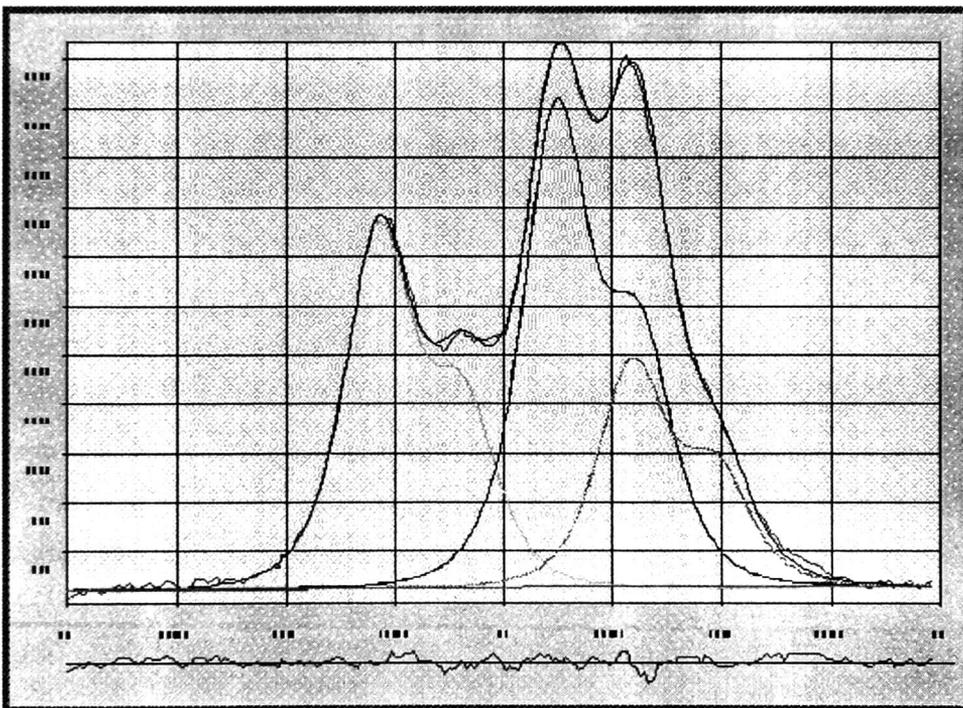


Figura 10. Ventana donde se muestra gráficamente el ajuste realizado a los datos originales por WinFit. En la parte inferior de la ventana se muestra gráficamente el error del ajuste.

Para obtener información de cómo se obtiene un buen ajuste del perfil original, WinFit calcula la "diferencia absoluta" como una diferencia entre la suma de los datos observados y calculados dividido por la suma de las intensidades

observadas, también debe tomarse en cuenta que el ruido aleatorio causa desviaciones positivas o negativas con igual probabilidad. Por eso, un patrón ruidoso con baja confiabilidad puede dar una "diferencia absoluta" cercana a cero e indicar un ajuste perfecto.

3.2.4.2 Sección de tamaño de cristal.

Los parámetros de forma para el refinamiento de los picos, son utilizados para calcular el tamaño del cristal y los esfuerzos de la red. Algunos métodos basados en el FWHM (ancho medio) y anchos integrales son descritos en detalle en la literatura [36,37]. Este programa utiliza la aproximación de variancia de línea simple descrito por Toht y Arkai [38,39]. Adicionalmente, dispone de un procedimiento para la separación del tamaño y esfuerzos propuesta por Dehlez et al. [33,40]. Partiendo del exponente de Pearson de la función de perfil de línea, se puede calcular la contribución de las componentes Gausiana y Lorentziana, asumiendo que los anchos son proporcionales a la cantidad de cristales de tamaño pequeño y de esfuerzos. Finalmente, los parámetros de esfuerzo y tamaño son calculados por análisis de Fourier, estos procedimientos son ampliamente discutidos en la literatura [37,41].

Para ejemplificar lo anterior, consideremos un perfil de difracción experimental $[h(i)]$ el cual esta formado de varias componentes. El perfil relativo al estado del cristal de la muestra $[f(i)]$ es ensanchado por una convolución del perfil debido a los efectos instrumentales $[g(i)]$. Adicionalmente, se presenta un fondo (background) debido a dispersión difusa y fluorescencia.

$$h(i) = [f(i) \text{ o } g(i)] + \text{backgr.} \quad (14)$$

El ancho instrumental, puede ser removido por métodos de Fourier, como la corrección de Stokes. Así, la deconvolución produce un perfil de difracción puro, el cual es el producto de la función de interferencia (I), la función dependiente de θ del factor de polarización (LP) y el factor de estructura de capa (F) [42].

$$I(i) = I(i) * LP(i) * F(i) \quad (15)$$

Si el dominio de dispersión consiste de solo unas cuantas capas, la variación de F y LP con el ángulo, causara un ensanchamiento asimétrico aunado a un desplazamiento del pico, debido a la extensa superficie angular sobre la cual ocurre la dispersión [42], por lo tanto el método de corrección de Stokes para el error instrumental no cuenta para las funciones LP y G, lo cual es obvio para los picos que permanecen asimétricos después de la corrección de Fourier.

El método implementado en este programa utiliza solo la mitad del perfil del pico, donde, la forma del perfil es calculada del lado donde F es diferente de cero. De forma que aplicando la corrección para F y LP, los picos se vuelven simétricos copiando un lado al otro. Este método se justifica de la siguiente manera:

- Después de remover el ancho instrumental y corregir F y LP, los picos deben ser simétricos (sino, un esfuerzo de la red esta presente).
- El análisis convencional de Warren-Averbach utiliza solo los términos cosenoidales de la serie de Fourier, lo que significa que aun si los picos fueran asimétricos, el análisis procedería como si fuera simétrico.

Un problema en determinar la distribución de tamaño de cristal, por análisis de Fourier, es adoptar una función específica de perfil de forma [40] como influencia "a priori" para la forma de la distribución del tamaño obtenido. Esto es superado por WinFit debido a la posibilidad de utilizar un "cluster"(grupo) de picos para representar un pico de difracción simple.

3.2.4.3 Procedimiento utilizado para el análisis de Fourier

Cada pico es modelado por una o mas funciones de perfil de forma. Los perfiles son calculados de un parámetro de perfil obtenido, y son expresados en términos de variables angulares de $2\text{sen}\theta/\lambda$ en lugar de 2θ [41]. Estos cálculos son realizados en el espacio recíproco.

Los perfiles obtenidos son deconvolucionados por la corrección de Stokes utilizando una rutina modificada reportada por Press et al. [34]. El factor LP y el factor de estructura es calculado para cada incremento angular. La mitad del perfil deconvolucionado es dividido por el factor LP y el factor de estructura y finalmente reflejado hacia el lado donde los valores de F son cero.

Esta corrección es una transformada de Fourier y el coeficiente $[A_n(n)]$ es gráficoado “versus” un numero armónico (n). La pendiente de esta función, es linealmente extrapolada para $A_n(0)$, y todos los valores son re-normalizados para dar $A_n(0)=1$. La extrapolación lineal de la pendiente hacia $A_n(n)=0$ produce el numero principal de dominios de difracción.

La gráfica de la segunda derivada de $A_n(n)$ “versus” n, nos da la distribución de tamaño de cristal. La derivada es determinada por un ajuste a 9 puntos de un polinomio de segundo grado para la curva [43].

3.2.4.4 Características adicionales

El programa no solo calcula la distribución de tamaño de cristal (figura 11) y la distribución de frecuencia acumulativa, también gráfica una curva reducida, la cual es obtenida dividiendo el tamaño del cristal entre el promedio del tamaño de cristal, y grafificado contra frecuencia / frecuencia máxima.

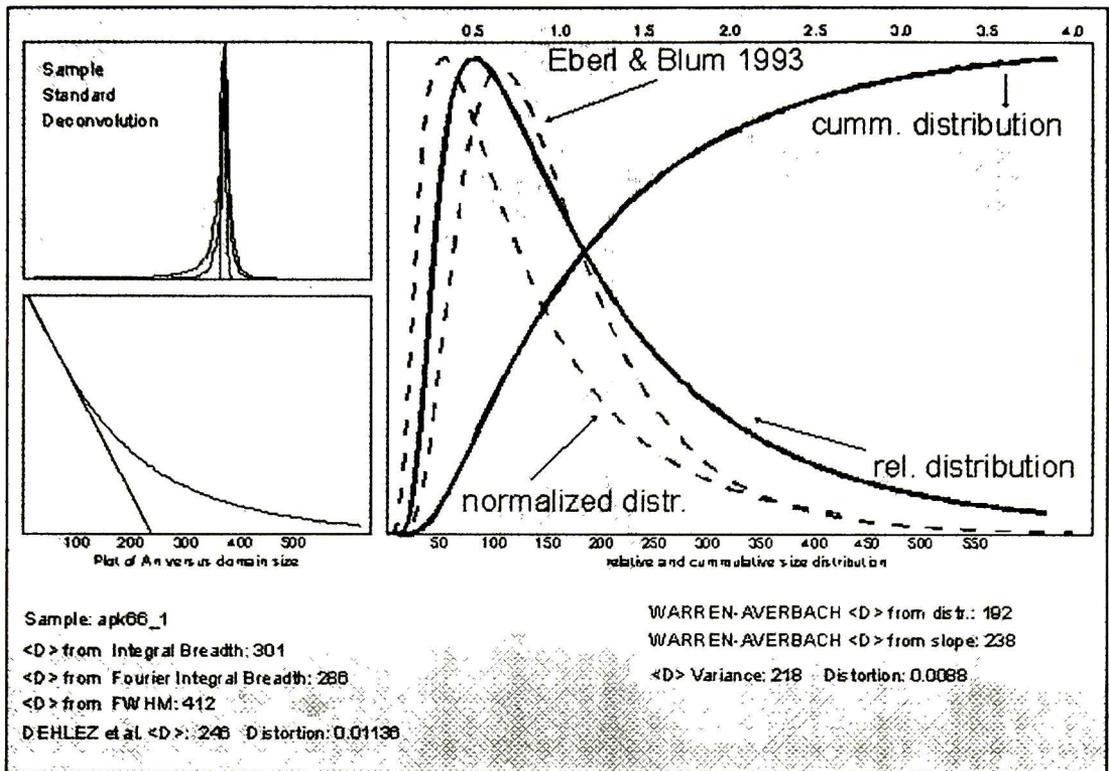


Figura 11. Gráfica de distribución de tamaño de cristal, distribución de frecuencia acumulativa y curva reducida.

Capítulo 4

Mecano-síntesis a partir de SiO_2 utilizando grafito como reductor.

En este capítulo se presentan los cálculos teóricos y resultados experimentales para la reacción mecano-química entre el SiO_2 (óxido de silicio) y C (grafito), con el propósito de obtener nanopartículas de silicio. Se realizaron dos experimentos a dos diferentes RBP de 1:0.7 y 20:1 con el fin de ver la influencia de este parámetro en la estructura final de los polvos molidos.

El grafito es un material dúctil o maleable, que tiende a laminarse cuando se le aplica presión, así, al mezclarse con el SiO_2 , que es un material frágil, se obtiene un sistema dúctil-frágil. Este tipo de sistema, como ya se menciono anteriormente en el capítulo 2, es ideal para que se lleven a cabo reacciones químicas de desplazamiento durante el proceso de molienda, ya que existe un contacto íntimo entre los dos tipos de partículas permitiendo que los procesos de difusión se aceleren, promoviendo reacciones químicas.

Para estos experimentos se partió de la siguiente reacción mecano-química entre el óxido de silicio (SiO_2), y grafito (C) como agente reductor, a una razón molar 1:1, para obtener nanopartículas de silicio.

En esta reacción al SiO_2 y C se les conoce como reactantes, y al Si y CO_2 mostrados del lado derecho de la reacción (1) se les conoce como productos. En esta ecuación el grafito tiene como función, despojar al óxido de silicio de sus dos átomos oxígenos, formando dióxido de carbono en fase gaseosa, y partículas de silicio (Si).



A las reacciones químicas, se les denomina como espontáneas, cuando estas liberan energía en forma de calor, es decir, tienen una entalpía negativa ($H < 0$), o también, cuando en el desorden del sistema se incrementa ($S > 0$), estos es que tienen una entropía positiva.

Cuando uno de los dos potenciales termodinámicos, ya sea la entalpía o la entropía, es favorable y el otro no, se recurre a encontrar la energía libre de Gibbs para ese sistema, este potencial refleja el equilibrio entre ambas fuerzas.

Basándonos en las propiedades termodinámicas individuales de los reactantes y productos de la reacción (1) que se muestran en la tabla 3.1. Se realizaron los cálculos necesarios para obtener la energía libre de Gibbs de la reacción (1), ya que este parámetro nos determina que tan favorable o desfavorable es la reacción. Si $\Delta G > 0$, la reacción es muy desfavorable y no ocurre espontáneamente; ya que se requiere de la aplicación de energía; al contrario si $\Delta G < 0$ la reacción es muy favorable.

	ΔG_f° KJ / mol	ΔH_f° KJ/mol	S_f° J/mol K
SiO₂	-856	-911	42
C	0	0	6
Si	0	0	19
CO₂	-394	-394	214

Tabla 1. Propiedades termodinámicas del SiO_2 , C , Si , CO_2 .

Donde ΔG_f° , ΔH_f° , S_f° son la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía individuales para cada reactante y producto de la reacción (1), respectivamente.

Por lo tanto tenemos:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactantes})$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactantes})$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = \sum S_f^\circ(\text{productos}) - \sum S_f^\circ(\text{reactantes})$$

Sustituyendo los valores de la tabla 3.1 en las ecuaciones anteriores obtenemos:

$$\Delta G_{\text{rxn}}^\circ = (-394) - (-856) = + 462 \text{ kJ/ mol.}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = (-394) - (911) = + 517 \text{ kJ/ mol.}$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^\circ = (214 + 19) - (42+6) = 0.185 \text{ kJ/mol K.}$$

De los resultados anteriores podemos darnos cuenta que la reacción es desfavorable en condiciones de equilibrio termodinámico, que no es el caso del proceso de molienda, el cual es un proceso fuera de equilibrio.

De la relación (2) podemos obtener la temperatura para la cual esta reacción puede ocurrir.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

Para condiciones de equilibrio termodinámico, esto es cuando el cambio en la energía libre de Gibbs es cero.

$$0 = \Delta H - T \Delta S$$

Despejando la temperatura obtenemos :

$$T = - \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T = (-517 \text{ kJ/ mol}) / (-0.185 \text{ kJ/ mol K}) = 2794.59 \text{ K}$$

$$T = 2521 \text{ }^\circ\text{C}.$$

De los resultados anteriores podemos ver que esta reacción es termodinámicamente desfavorable en condiciones de equilibrio termodinámico, ya que se necesita de una temperatura muy alta para que la reacción se lleve a cabo. Aun con estos resultados se prosiguió con el experimento, con la finalidad de explorar también los límites de la técnica de molienda.

Se prepararon muestras a dos diferentes razones en peso bolas-a-polvo (**RBP**), la primera fue a una RBP 1:0.7 y la segunda a una RBP 20:1, bajo una atmósfera de aire y otra de argón respectivamente. La atmósfera de argón en la muestra con una RBP 20:1, se utilizó con el fin de evitar los efectos de oxidación por aire en los polvos, de tal forma que el grafito arranque el oxígeno de óxido de silicio y no de la atmósfera, ya que la cantidad de muestra era relativamente poca, en comparación a la de RBP 1.07. Para los dos experimentos se utilizaron 2 bolas de trituración de 1 cm de diámetro, y cuatro de 0.5 cm de diámetro.

4.1 Muestras preparadas a una RBP 1:0.7

Se prepararon muestras a una RBP de **1:0.7** para 6, 29 y 79 horas de molienda continua.

El peso total del polvo esta RBP fue de:

15 gr.

Donde fueron:

$\text{SiO}_2 = 60 \text{ gr / mol} \rightarrow 12 \text{ gr / mol}$.

$\text{C} = 12 \text{ gr / mol} \rightarrow 3 \text{ gr / mol}$, con 25% de exceso en grafito.

El peso total de las bolas de trituration fue de:

20.88 gr.

Las muestras fueron molidas bajo una atmósfera de aire, ya que los efectos de oxidación para estas muestras podría despreciarse debido a la gran cantidad de la misma. Los polvos fueron molidos utilizando un molino Spex 8000 Mixer/Mill, con vial y bolas de trituration de acero.

4.1.1 Procedimiento experimental

Para cada muestra, los polvos de grafito y óxido de silicio en las cantidades mencionadas arriba se pesaron haciendo uso de una balanza digital marca Ohaus, analytical Plus. Se introdujeron en el vial los polvos de grafito y óxido de silicio junto con las bolas de trituration, haciéndose así para cada tiempo de molienda. Se utilizo polvo de grafito amorfo de la empresa "especialidades de grafito", en presentación de -6A + 30 mallas, el óxido de silicio fue obtenido por el método sol-gel utilizando 68 ml de TEOS, 69.6 ml de etanol, 62 ml de H_2O y 0.4 ml de HNO_3 , para obtener 200 ml de solución. Las muestras se molieron a 6, 29 y 79 horas respectivamente.

Los polvos obtenidos fueron analizados por espectroscopia Raman a temperatura ambiente, usando un sistema Micro Raman Labram-Dilor, equipado con un láser de He-Ne con línea de excitación de 632.8 nm a una potencia 20 mW, un filtro notch, un detector CCD de 256 x 1024 pixeles, una plataforma XY controlada por computadora con una resolución espacial de $0.1\mu\text{m}$, dos rejillas intercambiables de 600 y 1800 g mm^{-1} , y un microscopio con objetivos de 10, 50 y 100X.

Los difractogramas de rayos X, fueron medidos en un equipo Rigaku modelo D-Max 2100, con una radiación de cobre $K\alpha_1$ y una longitud de onda (λ) de 1.5406 Å, trabajando a 30Kv y 16mA. El barrido de todas las muestras se realizo de 5° a 80° en escala de 2θ , en incrementos de 0.02° cada 0.3 segundos, a un ángulo de incidencia de 5° .

4.1.2 Resultados y discusión

Las muestras obtenidas después de la molienda se caracterizaron principalmente por dispersión Raman, ya que esta es una técnica muy sensible para la detección del grafito, debido a la fuerte dispersión Raman por enlaces de tipo sp^2 . El espectro Raman del grafito muestra dos bandas Raman, una conocida como D (1335 cm^{-1}) y la otra como G (1580 cm^{-1}) [13]. La primera atribuida a un efecto de desorden, principalmente debido a efecto de tamaño de partícula, y la segunda es característica del grafito cristalino. Los espectros de dispersión Raman que se obtuvieron se muestran en la figura 12.

Para 0 horas de molienda, se muestran dos bandas características de primer orden del grafito localizadas en aproximadamente 1335 y 1580 cm^{-1} , la primer banda, línea D, es debida al modo activo A_{1g} que nos da información acerca del tamaño finito del cristal, la segunda banda, línea G, es producida por uno de los modos activos E_{2g} , el cual es asociado al cristal de grafito simple. Podemos observar que la banda en 1335 cm^{-1} se muestra con una menor intensidad, respecto a la segunda banda (línea G) [44].

Para 6 horas de molienda continua aparece un pequeño hombro en aproximadamente 1609 cm^{-1} , el cual es atribuido a un desdoblamiento del modo degenerado E_{2g} . Este se incrementa en intensidad respecto al pico G, donde el crecimiento de este hombro (línea D'), también es asociado con el desorden

causado en el grafito por la molienda, el cual es mayor conforme se incrementa el tiempo de molienda. [44].

Así mismo, se observa que la intensidad de la línea G decrece significativamente, con respecto a la línea D'. a este fenómeno se le ha asociado con una desviación de la energía de resonancia de transiciones $\pi-\pi^*$ en el grafito. De modo que la aparición de las líneas D y D' aparecen debido a un desorden en la estructura del grafito.

También conforme aumenta el tiempo de molienda, la línea G va disminuyendo su intensidad relativa, con respecto a la banda en 1335 cm^{-1} (línea D), Así mismo, es posible observar un ligero corrimiento hacia números de onda menores de los picos centrados en 1335 (línea D) y 1580 cm^{-1} (línea G), en relación con la banda centrada en 1609 cm^{-1} (línea D'). Así mismo, se ha reportado que cuando el tamaño de partícula es de unos cuantos nanómetros la línea G se vuelve mas sensible a la radiación láser y se mueve de su posición original, esto debido a efectos cuánticos de tamaño [44].

Se obtuvieron también los espectros Raman de estas muestras en el rango de los 200 a los 1200 cm^{-1} , con el fin de buscar evidencia de la formación de nanopartículas de silicio, como se muestra en la figura 13.

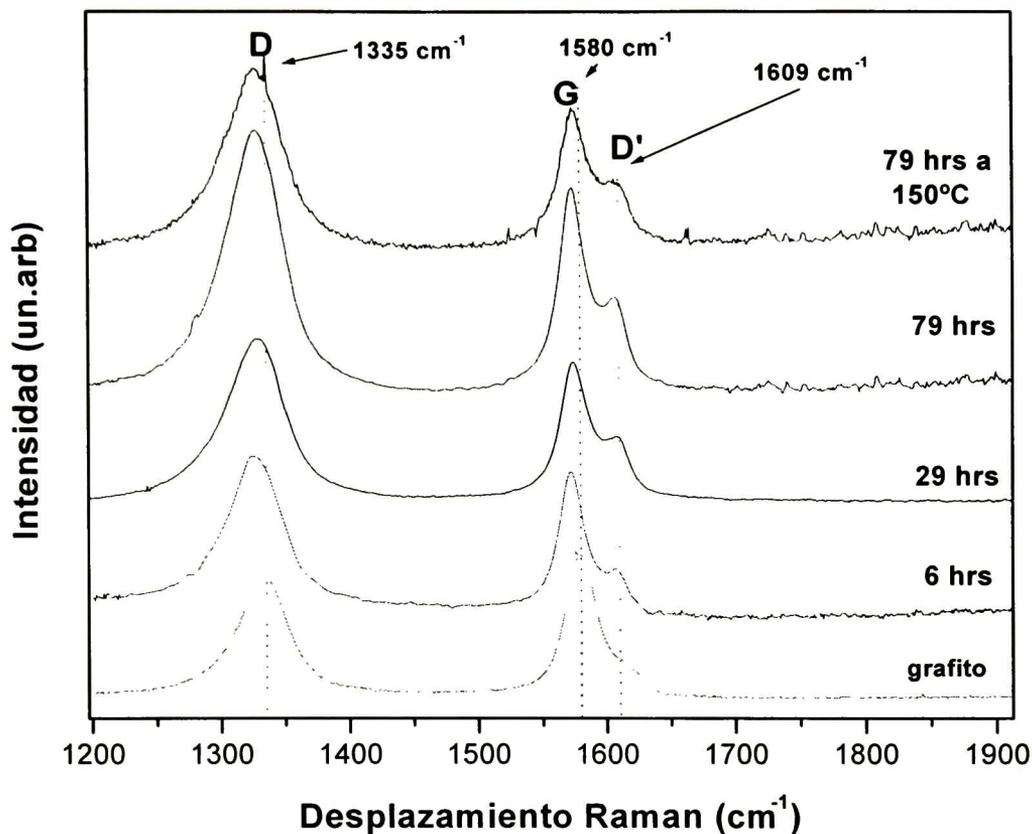


Figura 12. Espectros de dispersión Raman para muestras molidas a 6, 29, 79 horas y 79 horas a 150 °C por una hora.

Debido a las condiciones termodinámicas desfavorables para que esta reacción se lleve a cabo, tales como la alta temperatura requerida para la síntesis, no se observa una formación evidente de nanopartículas de silicio, aún para 79 horas de molienda a 150°C por una hora, mostrándose solo un espectro típico del SiO₂ amorfo en aproximadamente 483 cm⁻¹. El tratamiento térmico que se dio a esta muestra fue con la intención de observar el efecto de la temperatura en la estructura del producto final, sin notarse un cambio apreciable.

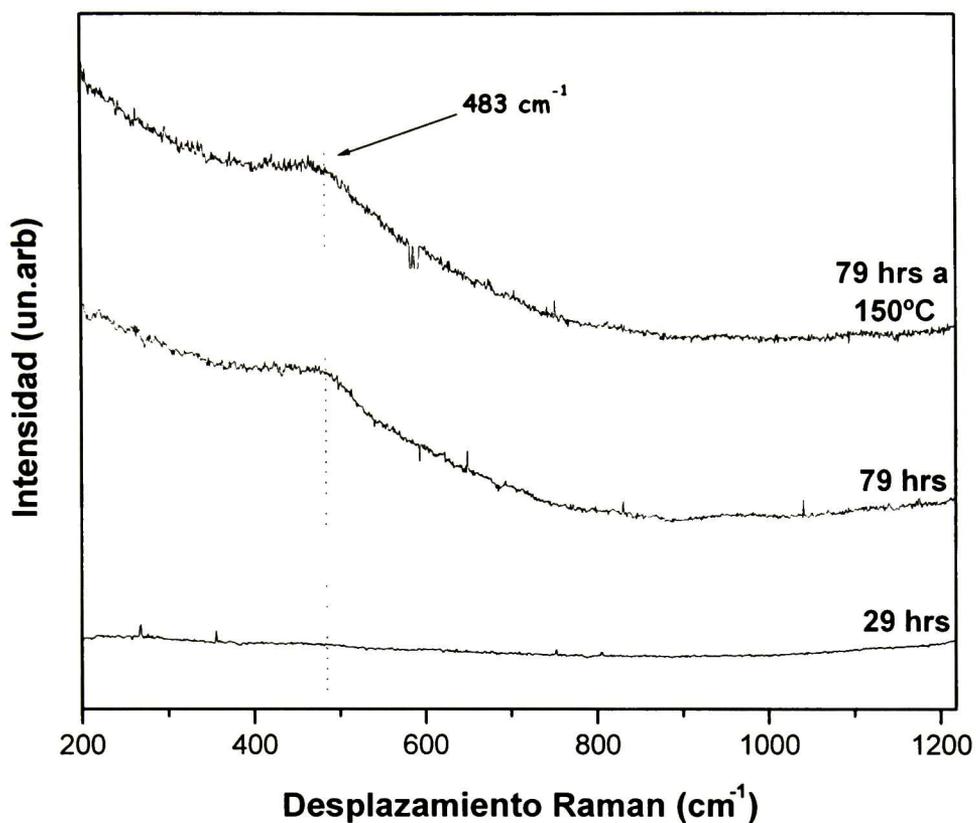


Figura 13. Espectros de dispersión Raman de las muestras a 29, 79 hrs y 79 hrs a 150 °C por una hora, en el rango de 200 a 1200 cm^{-1} , observándose solo señal de SiO_2 amorfo.

4.2 Muestra preparada a RBP 20:1

Se prepararon muestras a una RBP de 20:1 para 6, 24 y 45 horas de molienda.

El peso total del polvo a una RBP 20:1 fue de:

1.044 gr.

Donde fueron:

$\text{SiO}_2 = 60 \text{ gr / mol} \rightarrow 0.87 \text{ gr / mol.}$

$\text{C} = 12 \text{ gr / mol} \rightarrow 0.17 \text{ gr / mol.}$

El peso total de las bolas de trituración fue de:

20.88 gr.

4.2.1 Procedimiento experimental

Para cada muestra, los polvos de grafito y óxido de silicio en las cantidades mencionadas arriba se pesaron haciendo uso de una balanza digital marca Ohaus, analytical plus. Posteriormente, dentro de una caja de guantes para atmósferas controladas, se introdujeron en el vial los polvos de grafito y óxido de silicio junto con las bolas de trituración, ya que se requería que las muestras en el vial fueran selladas bajo una atmósfera de argón, para realizar esto, primeramente se extrae el aire de la caja de guantes (con el vial destapado dentro de la caja) por medio de dos bombas mecánicas de extracción, después de esto se hacia fluir gas argón de alta pureza dentro de la caja hasta conseguir una atmósfera casi completamente de argón, posteriormente se cerraba el vial dentro de la caja, el cual contaba con un empaque del tipo O-ring, para sellar perfectamente la atmósfera dentro del vial, y por ultimo se extraía el vial de la caja de guantes y era llevado al molino, haciéndose así para cada muestra.

Las muestras se dejaron moler a 6, 24 y 45 horas respectivamente. Los polvos fueron molidos utilizando un molino Spex 8000 Mixer/Mill, con vial y bolas de trituración de acero. Las muestras obtenidas se caracterizaron por Dispersión Raman y difracción de rayos X.

4.2.2 Resultados y discusión

Los espectros Raman obtenidos para las muestras molidas a esta RBP, fueron obtenidos por un sistema micro Raman Labram-Dilor, excitando la muestra con un láser He-Ne, y la señal fue analizada por un detector CCD de 256 x 1024 pixeles. En las figuras 14 y 15 se muestran estos espectros, para dos diferentes rangos de número de onda.

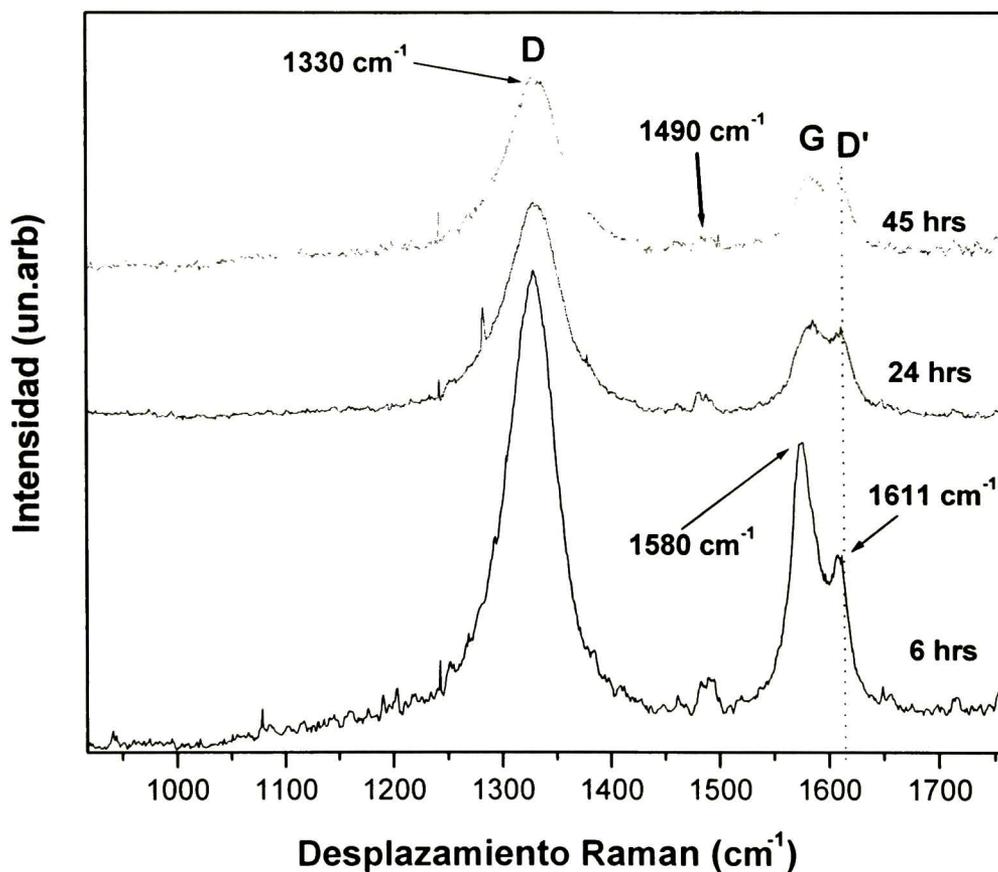


Figura 14. Espectro Raman de las muestras molidas a 6, 24 y 45 horas a una razón en peso bolas-a-polvo de 20:1.

Se puede apreciar en la figura 14 que para estas muestras aparecen tres bandas, que concuerdan con las mostradas en la figura 12, estas bandas Raman pertenecen como ya se menciona, a los modos Raman activos para el grafito y se

encuentran centradas en aproximadamente 1330 (línea D), 1580 (línea G) y 1611 cm^{-1} (línea D') las cuales coinciden con las mencionadas en la sección 3.1.5.

Se puede ver que para 6 horas de molienda continua, el desorden causado por la molienda para estas muestras fue mayor que para las molidas a una razón 1:0.7 para un tiempo igual. Este daño se ve reflejado las líneas G y D' en 1580 y 1611 cm^{-1} respectivamente, llegando estas bandas a ser comparables en intensidad, lo cual como se menciona anteriormente es debido a una severa desviación de la energía de resonancia para transiciones $\pi-\pi^*$. También se obtuvo el espectro Raman para el rango entre los 200 y 700 cm^{-1} , con el fin de encontrar evidencia de la formación de nanopartículas de silicio, pero no se encontró, como se muestra en la figura 15.

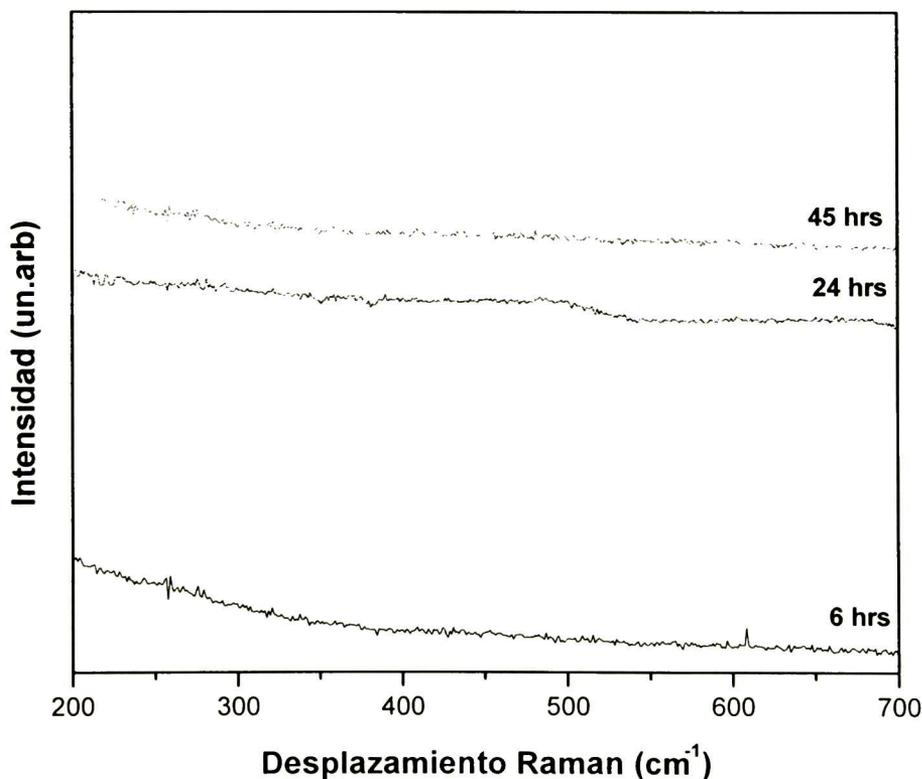


Figura 15. Espectro de dispersión Raman en el rango de 200 a 700 cm^{-1} , no se observa formación de nanopartículas de silicio.

Las muestras también fueron caracterizadas por difracción de rayos X, utilizando un equipo Rigaku modelo D-Max 2100, con una línea $\text{CuK}\alpha_1$ de $\lambda = 1.5406$ a 30Kv y 16mA, con un ángulo de incidencia de 5° , en un rango de 5 a 80° de 2θ , en incrementos de 0.02° , a una velocidad de $0.3^\circ/\text{min}$, encontrándose únicamente evidencia de grafito, en 26.38° y en 44.39° de 2θ , como se muestra en la figura 16.

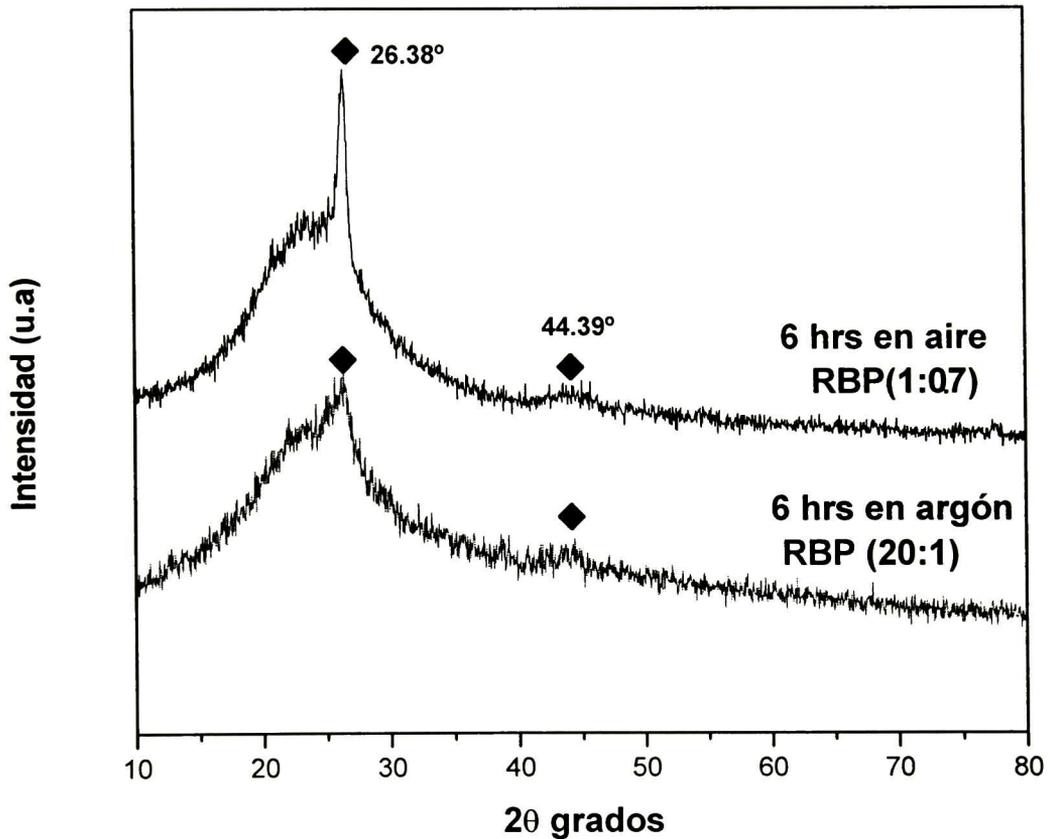


Figura 16. Difractogramas de rayos X, para las muestras de SiO_2 y grafito molidas a una razón en peso bolas-a-polvo 20:1 y 1:0.7. Picos de difracción del grafito(◆).

En la figura 16, se muestra una comparación entre las muestras molidas a una RBP de 20:1 y a una RBP 1:0.7, para el mismo tiempo de molienda. El daño causado al grafito de las muestras es mayor pero en un tiempo menor, esto es

debido a que las colisiones bolas-polvo son más energéticas y más frecuentes que para una RBP menor, teniendo como consecuencia un tamaño de partícula más pequeño en un menor tiempo. Lo dicho anteriormente, puede constatarse por medio de los ajustes hechos por el programa WinFit, para obtener la distribución del tamaño de partícula, mostrados en las figuras 17, 18, 19 y 20.

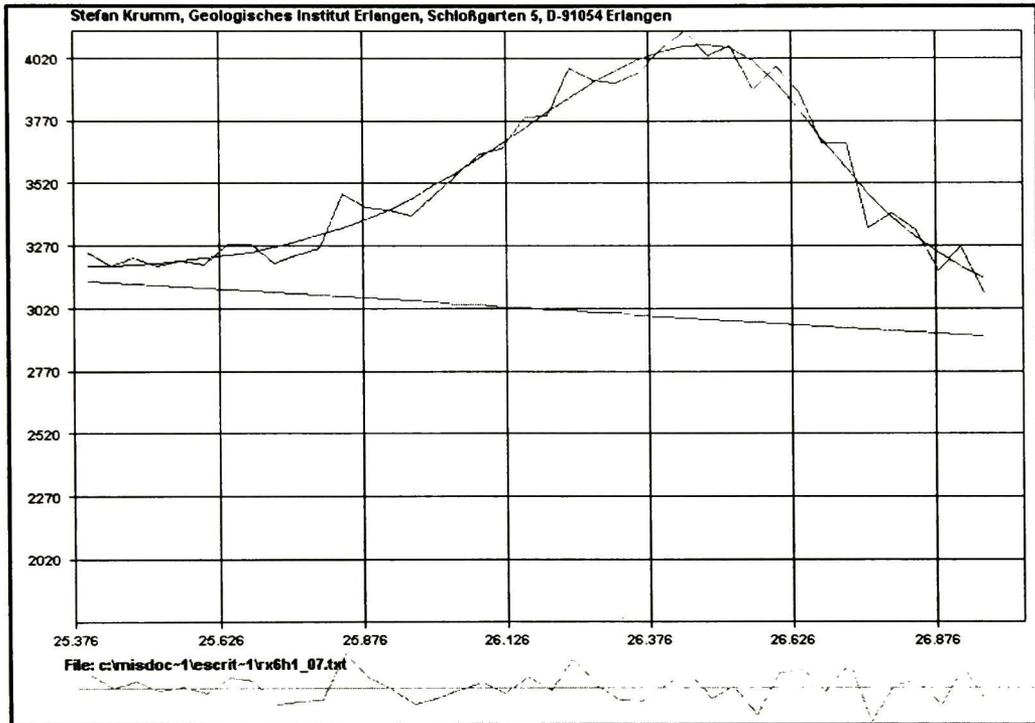


Figura 17. Ajuste teórico realizado a la curva experimental por el programa WinFit, de la muestra molida por 6 horas a un RBP 1:0.7.

De los ajustes realizados al pico de difracción del grafito, por el programa, se obtuvieron los datos mostrados en la tabla 2.

POSICIÓN EN 2θ GRADOS	26.49°	ANCHO INTEGRAL	0.845
INT. MÁXIMA (UNI. ARB)	1099	CONFIABILIDAD	98.24%
AREA	924	ERROR RESIDUAL	-0.57424600%
FWHM	0.699	CORRECCIONES	Comp. Alfa1 y 2

Tabla 2. Datos proporcionados del ajuste para la muestra a una RBP 1:0.7, por el programa WinFit.

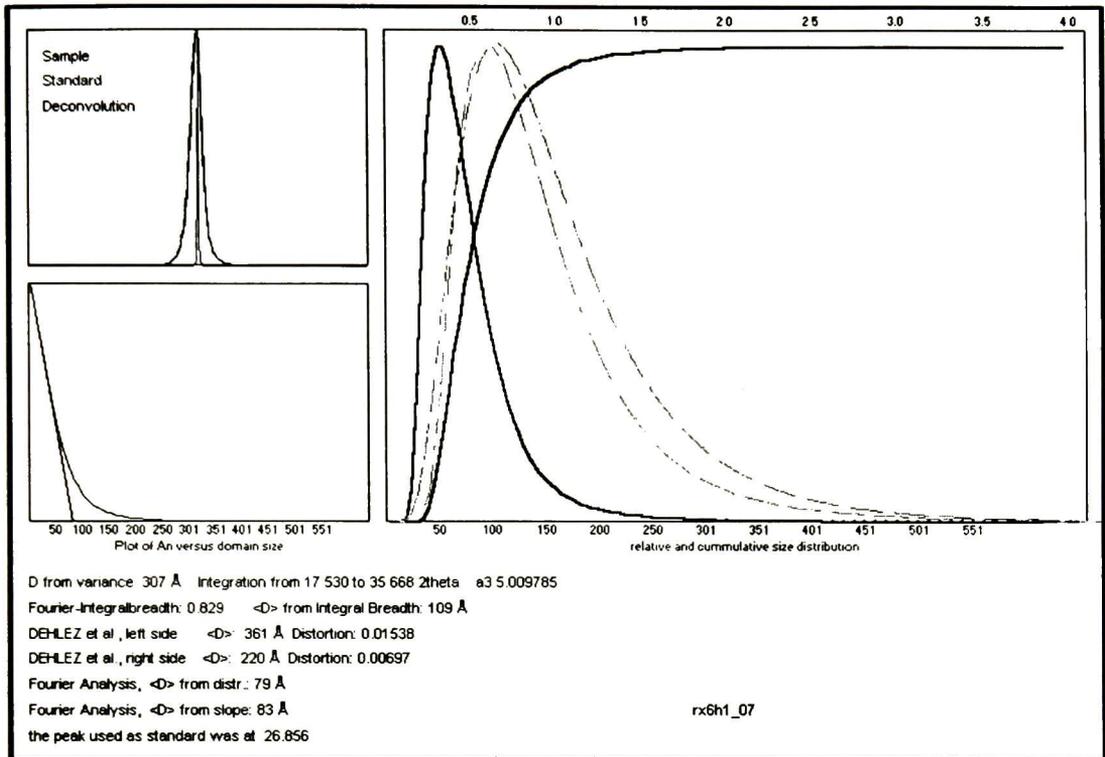


Figura 18. Distribución de tamaño de partícula, realizada por el programa WinFit, para la muestra molida por 6 horas, a una RBP 1:0.7.

En la figura 18 se muestra la distribución de tamaño de partícula, para la muestra molida por 6 horas a un RBP de 1:0.7. Esta distribución nos da un tamaño de partícula de 7.9 a 8.3nm aproximadamente.

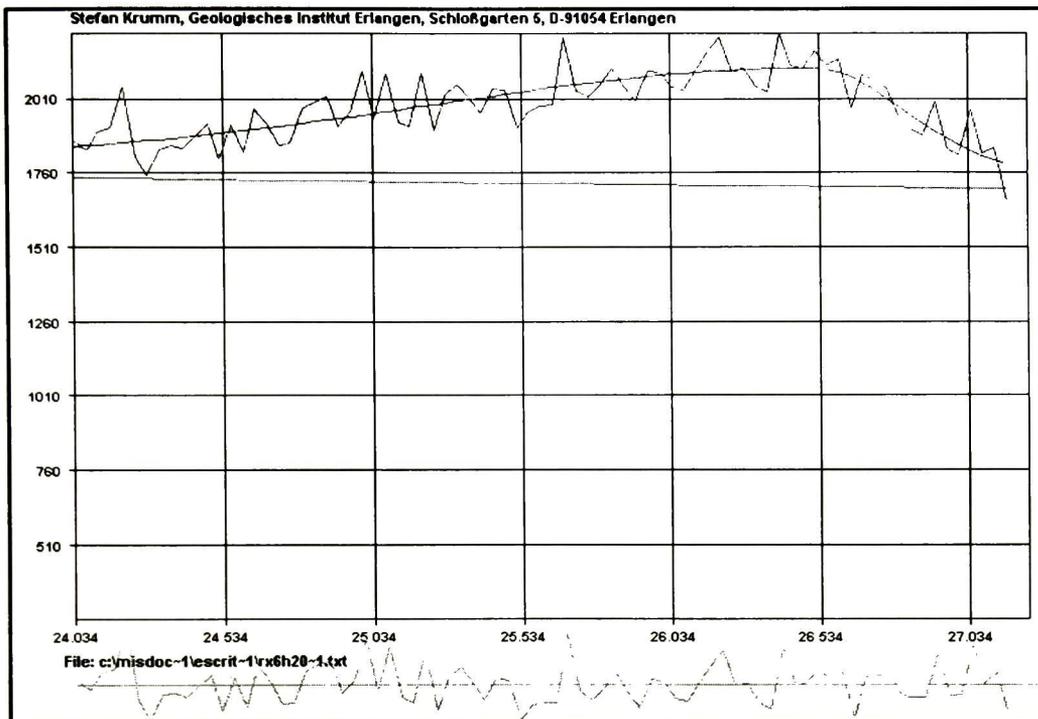


Figura 19. Ajuste teórico realizado a la curva experimental por el programa WinFit, de la muestra molida por 6 horas a un RBP 20:1.

Del ajuste mostrado en la figura 19 se obtuvieron los datos mostrados en la tabla 3.

POSICIÓN EN 2θ GRADOS	26.53	ANCHO INTEGRAL	2.424
INT. MÁXIMA (UNI. ARB)	400	CONFIABILIDAD	96.62%
AREA	964	ERROR RESIDUAL	-0.09965715%
FWHM	2.066	CORRECCIONES	Comp. Alfa1 y 2

Tabla 3. Datos proporcionados del ajuste para la muestra a una RBP 20:1, por el programa WinFit.

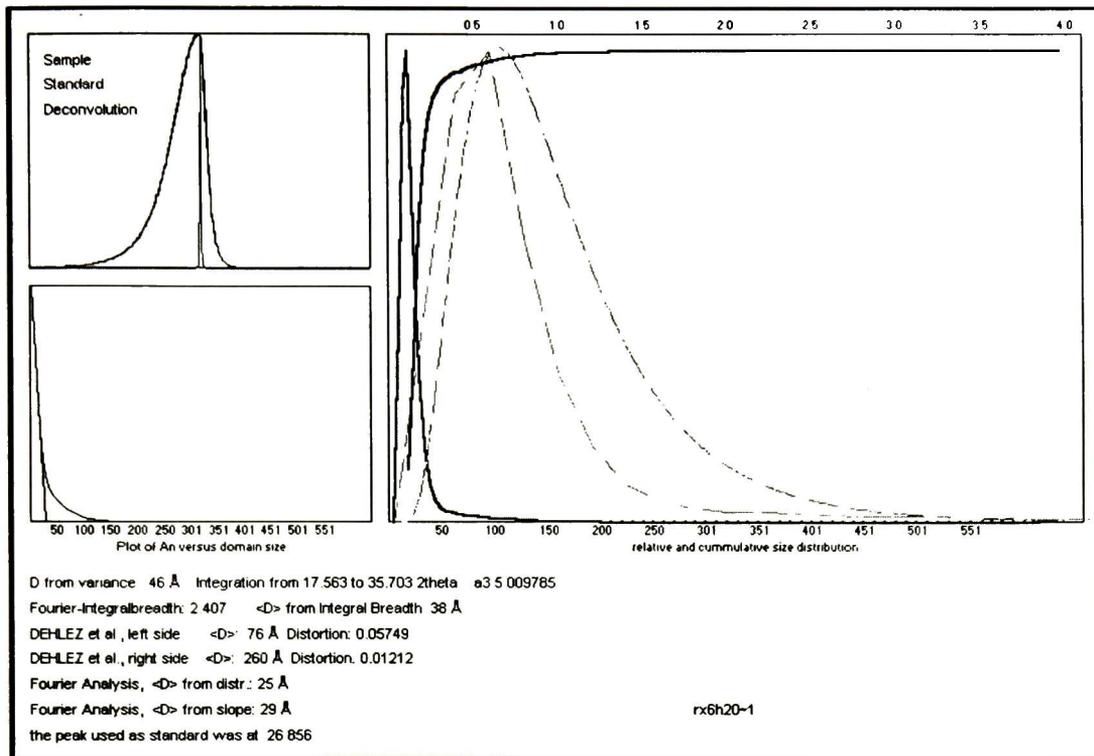


Figura 20. Distribución de tamaño de partícula, realizada por el programa WinFit, para la muestra molida por 6 horas, a una RBP 20:1.

Observamos de la figura 20, que el tamaño de partícula disminuyo considerablemente, obteniéndose una distribución de tamaño de partícula de 2.5 a 2.9 nm aproximadamente.

Basándose en las tablas 3.1 para una RBP 1:0.7 y 3.2 para una RBP 20:1, se observa un aumento en el FWHM de 0.699 a 2.066 cm^{-1} , y junto con la distribución de tamaño de partícula, se confirma una reducción en el tamaño de partícula del grafito.

4.3 Conclusiones

Debido a la gran cantidad de energía requerida para llevar a cabo la síntesis de silicio por medio de molienda partiendo de la reacción mecano-química (1), no se pudo obtener evidencia de la formación de nanopartículas de silicio, lo cual nos indica que el proceso de la molienda no provee la energía suficiente para que se lleve a cabo la síntesis, esto debido a que la temperatura generada por las colisiones bola-bola y bola-polvo es baja en comparación con la temperatura de ignición T_{ig} , por lo cual la reacción no se lleva a cabo.

Se constato que la RBP es un parámetro fundamental que afecta el producto final, así, conforme la RBP aumenta, las colisiones se vuelven más energéticas, debido a la baja cantidad de muestra, con relación al peso de las bolas de trituración, de tal forma que el proceso de colisión entre bola-polvo-bola se vuelve mas frecuente, causando un daño mayor en la estructura cristalina, así como también una reducción en el tamaño de partícula en un tiempo menor.

Se pudo corroborar, que la espectroscopia Raman, es una herramienta poderosa para el análisis de este tipo de muestras, debido a su sensibilidad de detección. También es posible observar los cambios estructurales, así como evitar ruido por la presencia de contaminantes del proceso de molienda, tales como el fierro, ya que este no presenta actividad Raman.

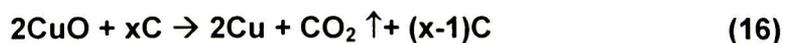
Para complementar los datos obtenidos por espectroscopia Raman, se utilizo la técnica de difracción de rayos X, los difractogramas obtenidos se analizaron utilizando el programa WinFit, por medio del cual se obtuvo la distribución del tamaño de partícula para ambas RBP

Capítulo 5

Síntesis mecano-química de Cu partiendo de CuO y grafito como reductor

En este capítulo se presentan algunos resultados obtenidos de la síntesis de nanopartículas de cobre partiendo de CuO (óxido cúprico o tenorita) y C (grafito) como reductor. Este experimento se realizó con el fin de explorar la síntesis mecano-química, debido a que en el experimento reportado en el capítulo 4 con óxido de silicio y grafito, no se pudieron sintetizar nanopartículas de silicio de una manera evidente. Por tal motivo se eligió una reacción termodinámicamente favorable y que sucediera a una temperatura relativamente baja. La obtención de nanopartículas de cobre por este método ya ha sido reportada [45], y en esta parte del trabajo buscamos reproducir esos resultados.

Para la realización de este experimento se partió de la reacción mecano-química (16) a una razón molar 1:1 entre el óxido cúprico (CuO) y grafito (lado izquierdo de la reacción 16), para obtener como producto final nanopartículas de cobre y dióxido de carbono en fase gaseosa (lado derecho de la reacción).



Para una $x = 1.4$, fuera de estequiometría, esto es con un 40% de exceso en grafito, el cual sirve para compensar los efectos de oxidación de la muestra.

Al igual que en el capítulo 4, se realizaron los cálculos termodinámicos para encontrar la energía libre de Gibbs de esta reacción en condiciones de equilibrio termodinámico, que no es el caso para el proceso de molienda. Así, basándose en las propiedades termodinámicas de los reactantes y productos mostrados en la tabla 4.

Fórmula	ΔH_0 kJ/mol	ΔG_0 kJ/mol	ΔS_0 J/molK
Cu ₂ O (c, cuprita)	-168.6	-146.0	93.14
CuO (c, tenorita)	-157.3	-129.7	42.63
Cu(c)	0.0	0.0	33.150
C(c)	0.0	0.0	6.0

Tabla 4. Propiedades termodinámicas del Cu₂O, CuO, Cu, C.

Tenemos que ΔG_f° , ΔH_f° , S_f° son la energía libre de Gibbs, entalpía y entropía individuales para cada reactante y producto de la reacción mostrada en la ecuación (16).

Tomando las siguientes potenciales:

$$\Delta G_{rxn}^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{reactantes})$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reactantes})$$

$$\Delta S_{rxn}^\circ = \sum S_f^\circ(\text{productos}) - \sum S_f^\circ(\text{reactantes})$$

Substituyendo los valores dados en la tabla 4, en las expresiones anteriores obtenemos:

$$\Delta G_{rxn}^\circ = (-394) - 2(-129.7) = \underline{-134.6 \text{ kJ/ mol.}}$$

$$\Delta H_{rxn}^\circ = (-394) - 2(-157.3) = \underline{-79.4 \text{ kJ/ mol.}}$$

$$\Delta S_{rxn}^\circ = (214 + 2(33.150)) - (2(42.63) + 1.4(6)) = \underline{0.186 \text{ kJ/mol K.}}$$

Se puede observar, que para la ecuación (16), estamos hablando de una reacción espontánea, es decir, que posee una entalpía de formación negativa ($\Delta H < 0$), lo cual favorece la reacción, al igual que la entropía, que es favorable ($\Delta S > 0$).

Así, de la relación (17), es posible calcular la temperatura para la cual la reacción (16) ocurre.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (17)$$

Para condiciones de equilibrio termodinámico ($\Delta G = 0$) tenemos:

$$0 = \Delta H - T \Delta S \quad (18)$$

Entonces despejando la temperatura y substituyendo los datos obtenidos, tenemos que la temperatura requerida para que la reacción se lleve a cabo para condiciones de equilibrio termodinámico es :

$$T = (-79.4 \text{ kJ/mol}) / (-0.186 \text{ kJ/mol K}) = \underline{426.88 \text{ K.}}$$

$$T = \underline{153.88 \text{ °C.}}$$

5.1 Procedimiento experimental

Para estas muestras utilizamos una RBP de 12:1. La molienda se llevo a cabo bajo una atmósfera de aire.

Las cantidades empleadas de reactantes fueron:

$$2\text{CuO} = 159 \text{ gr/mol} \rightarrow 1.87 \text{ gr.}$$

$$1.4C = 16.8 \text{ gr/mol} \rightarrow 0.20 \text{ gr.}$$

Para obtener una cantidad de 2.072 grs de muestra, utilizando dos bolas de trituración de 1cm de diámetro y ocho de 0.5cm de diámetro, con un peso de 24.87 grs. Además, se utilizó el 40% de exceso en grafito,

Los polvos de óxido cúprico y grafito en las cantidades mencionadas arriba, se pesaron utilizando una balanza digital marca Ohaus, analytical Plus.

Una vez realizadas las mediciones, se introdujeron en el vial los polvos de grafito (C) y óxido cúprico (CuO), junto con las bolas de trituración, haciéndose así para cada tiempo de molienda.

Las muestras se dejaron moler 3, 6, 9, 12 y 24 horas respectivamente, y posteriormente fueron analizadas solo por difracción de rayos X, utilizando un equipo Rigaku modelo D-Max 2100, con una radiación de cobre $K\alpha_1$ y una longitud de onda (λ) de 1.5406 Å, a 30Kv y 16mA, el barrido se realizó de 20 a 80° de 2θ a una velocidad de barrido de 3°/min, en incrementos de tiempo de 0.4 segundos y a un ángulo de incidencia 5°.

Se decidió utilizar esta técnica con el propósito de seguir la cinética del proceso de molienda y síntesis, eficazmente.

5.2 Resultados y discusión

Los patrones de difracción obtenidos para las muestras molidas en la figura 21, muestran el proceso de reducción del CuO por grafito. Para 0 horas de molienda, se puede ver que ya existen partículas de Cu_2O , esto podría deberse a la tendencia termodinámica del Cu a formar CuO y Cu_2O , ya que estas son dos fases estables con entalpías de formación (ΔH) de -156.063 KJ/mol y -170.707 KJ/mol respectivamente. En la figura 21 se observa que a medida que aumenta el tiempo de molienda los picos relativos al Cu_2O aumentan en intensidad, lo cual

nos muestra que en el proceso primeramente se favorece la producción de Cu_2O , y después la de Cu .

El incremento inicial en la cantidad de Cu_2O se asocia con el alto índice de reducción del CuO , considerando que el decremento subsecuente en Cu_2O resulta de la formación de Cu . Esto es notorio para las últimas horas de molienda.

Las síntesis de cobre se completo para 12 horas de molienda continua, apareciendo los picos de difracción del cobre en aproximadamente 43.29° , 50.43° y 74.13° grados de 2θ . Se continuó la molienda hasta 24 horas, con el fin de causar una reducción en el tamaño de partícula. Puede observarse que la señal proveniente de Cu_2O se obtiene aun para 12 y 24 horas, lo que indica que la reducción no es del 100%.

El tamaño del cristal de cobre y los esfuerzos de la red en las muestras, puede ser determinado analizando el ancho del pico de difracción de rayos X. Este ensanchamiento es debido al pequeño tamaño de partícula y a esfuerzos en el material, y en menor medida al ancho instrumental.

Utilizando el programa WinFit descrito en el capítulo 3, se obtuvo una distribución del tamaño de partícula, así como un ajuste teórico a las curvas experimentales, como se muestra en las figuras 22, 23, 24 y 25.

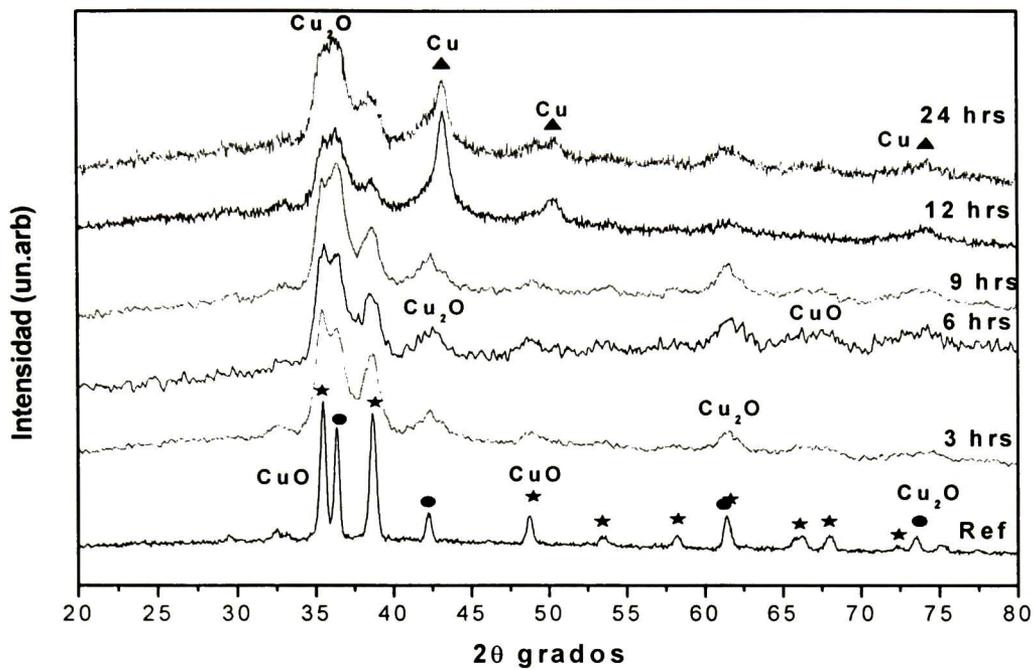


Figura 21. Difractogramas de rayos X, para las muestras molidas a 3, 6, 9, 12 y 24 hrs. CuO (*), Cu_2O (●), Cu (▲).

En las figura 22 y 23 se muestran los ajustes realizados al pico de difracción principal del cobre y datos obtenidos para la muestra con 12 horas de molienda continua.

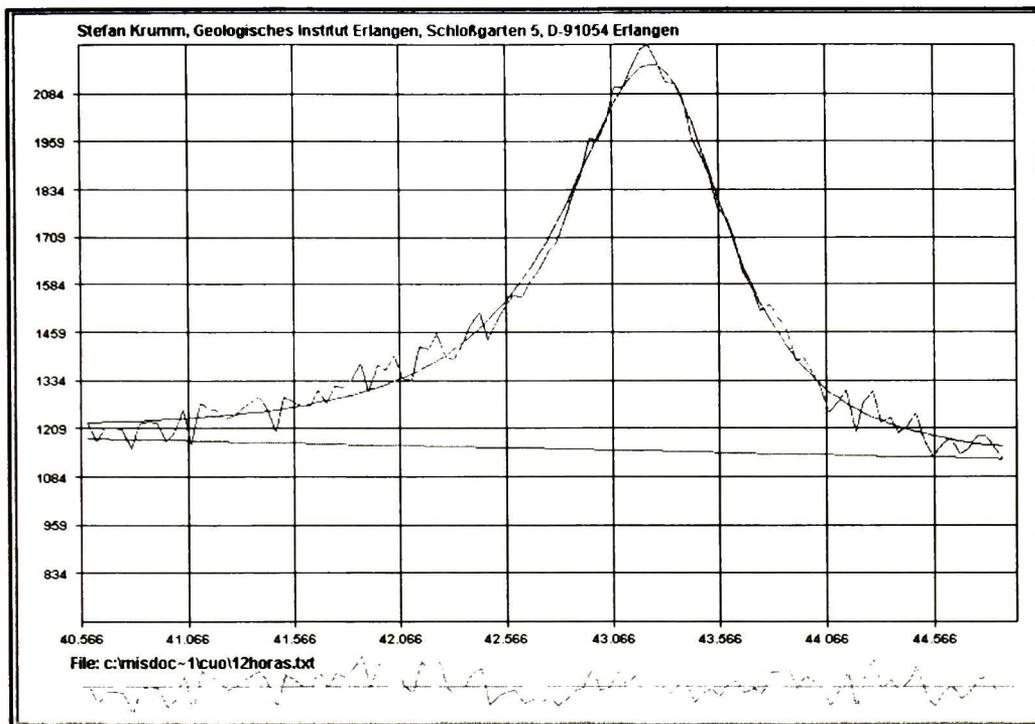


Figura 22. Ajuste realizado por el programa a la curva experimental para el pico de difracción principal del cobre en 43.27, para la muestra con 12 horas de molienda continua

Como se muestra en la figura 22, el ajuste teórico a la curva experimental es de buena calidad, obteniéndose los siguientes datos:

POSICIÓN EN 2θ GRADOS	43.261	ANCHO INTEGRAL	1.385
INT. MÁXIMA (UNI. ARB)	1010	CONFIABILIDAD	97.74%
AREA	1399	ERROR RESIDUAL	0.04685062%
FWHM	0.950	CORRECCIONES	Comp. Alfa1 y 2

Tabla 5. Datos proporcionados por el programa WinFit, del pico de difracción del Cu para 12 hrs de molienda continua.

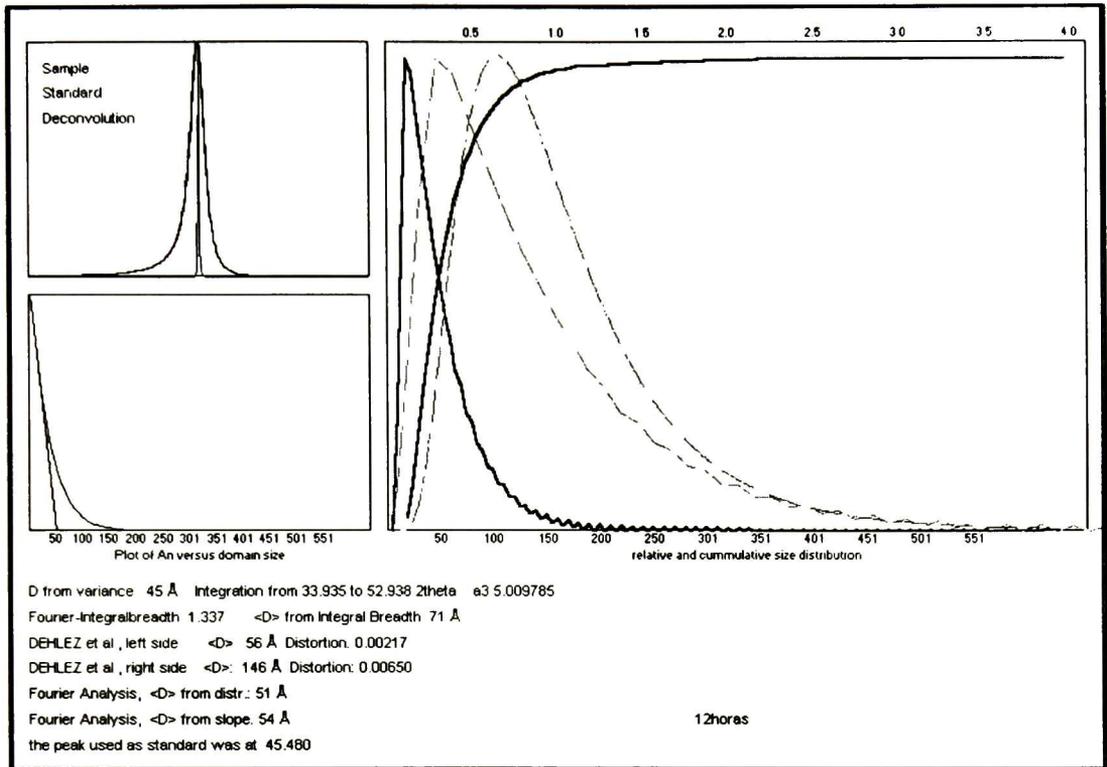


Figura 23. Gráfica de distribución de tamaño de partícula en la muestra. El tamaño de partícula en la muestra es de aproximadamente 5 nm.

El rango de integración fue de 34 a 54° de 2θ, y se encontró que el tamaño de partícula fue de 5 nm aproximadamente. También se realizó el mismo análisis para la muestra a 24 horas de molienda continua como se muestra en las figuras 24 y 25.

Para 24 horas de molienda continua la distribución del tamaño de partícula obtenido fue de 4 nm aproximadamente, lo que era de esperarse, debido al ensanchamiento del pico de difracción del cobre mostrado en la figura 21.

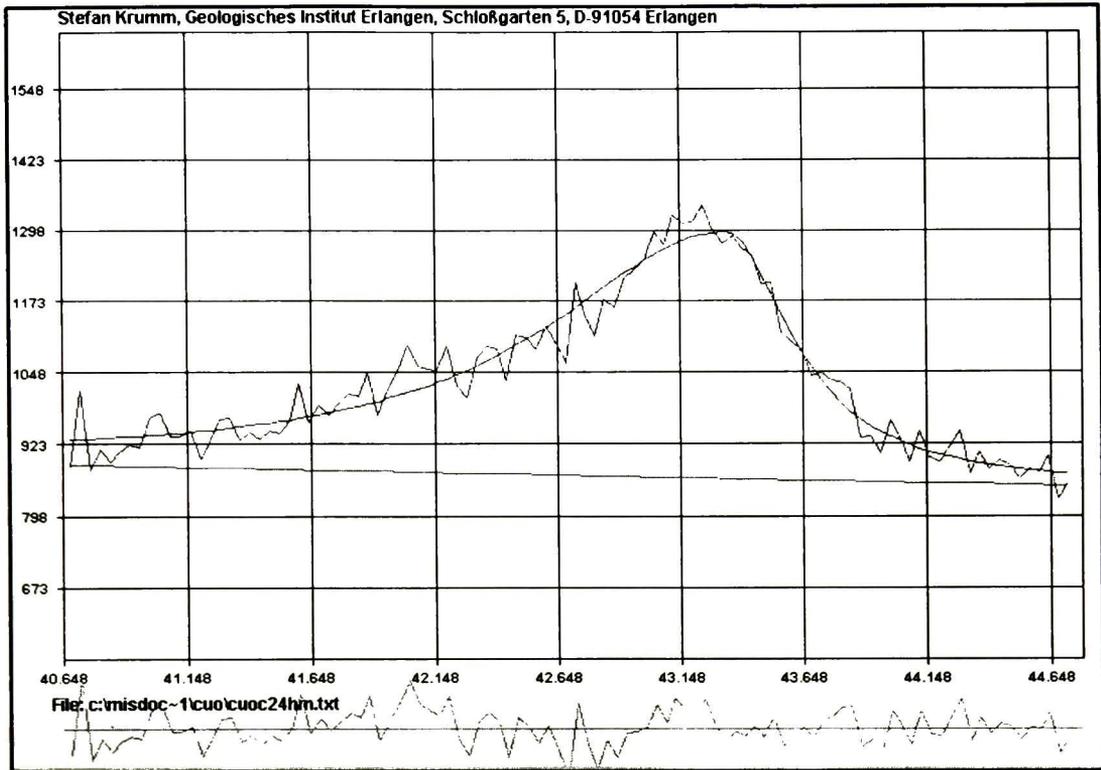


Figura 24. Ajuste realizado por el programa a la curva experimental para el pico de difracción principal del cobre en 43.27° , para la muestra con 24 horas de molienda continua.

En la figura anterior 24 se aprecia el ajuste realizado para la muestra molida 24 horas, obteniéndose los datos mostrados en la tabla 6.

POSICIÓN EN 2θ GRADOS	43.334	ANCHO INTEGRAL	1.886
INT. MÁXIMA (UNI. ARB)	433	CONFIABILIDAD	96.90%
AREA	816	ERROR RESIDUAL	0.09793102
FWHM	1.205	CORRECCIONES	Comp. Alfa1y2

Tabla 6. Datos proporcionados por el programa WinFit del pico de difracción de Cu, para 24 horas de molienda continua.

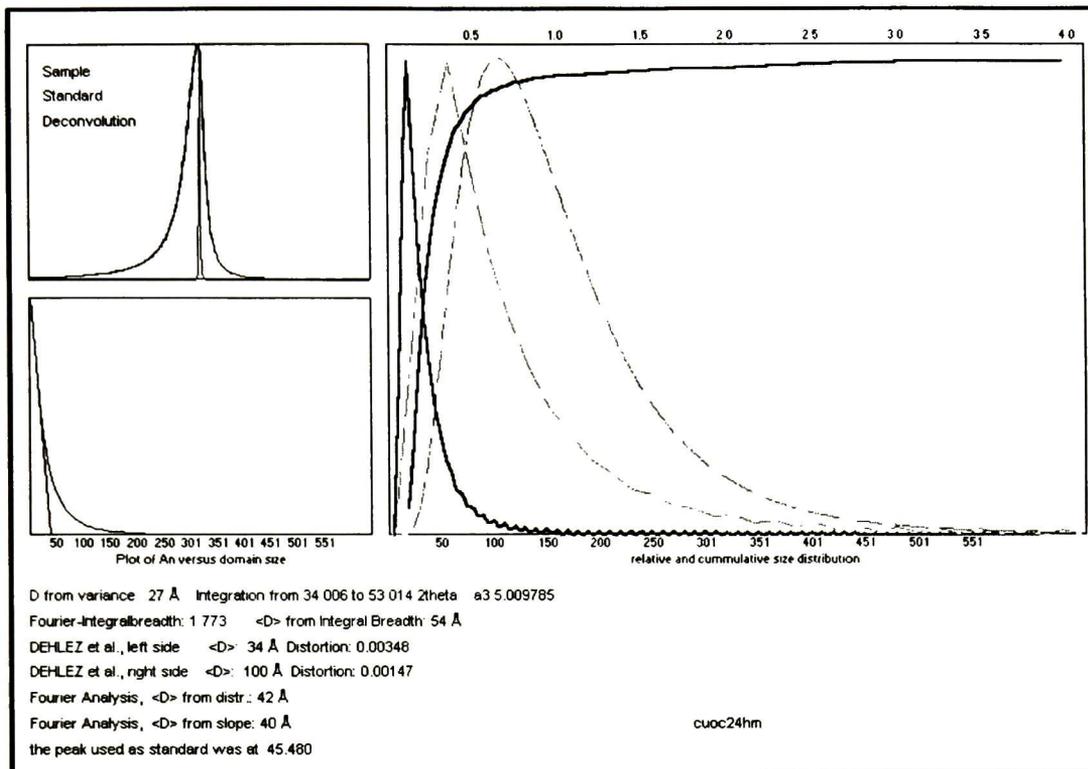


Figura 25. Gráfica de distribución de tamaño de partícula, para la muestra molida 24 horas.

En la figura 25, se muestra la distribución de tamaño de partícula obtenido para una molienda de 24 horas continuas, para este tiempo se obtuvieron nanopartículas de cobre de aproximadamente 4 nm.

Comparando los datos obtenidos en las tablas 5 y 6, podemos ver que existió un aumento en el ancho medio (FWHM) del pico de difracción principal en 43.29° de 2θ y un decremento en intensidad para las muestras molidas 24 horas.

5.3 Conclusiones

Por medio de molienda mecánica en un molino de bolas de alta energía, fue posible sintetizar nanopartículas de cobre con un tamaño de 4 y 5 nm, partiendo de CuO (óxido cúprico) y grafito como reactantes.

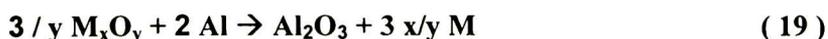
El emplear grafito como agente reductor tiene la ventaja de que al final del proceso, es posible obtener las partículas del metal puro, ya que el grafito se une con el oxígeno para formar CO₂. En nuestro caso, la síntesis no se llevó a tal grado, debido a que lo primordial de este experimento fue comprobar que realmente se podían obtener nanopartículas de cobre, utilizando esta técnica.

Capítulo 6

Síntesis mecano-química de Si partiendo de SiO₂ usando Al como reductor

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y teóricos, para la síntesis de silicio nanocristalino por molienda de alta energía, partiendo de óxido de silicio (SiO₂) y aluminio (Al). Debido a que el proceso de síntesis utilizando grafito como reductor es termodinámicamente muy desfavorable, se recurrió al uso de un metal mas reactivo como aluminio, que al igual que el grafito, también nos permite tener un sistema dúctil-frágil.

La diferencia al utilizar aluminio como reductor en lugar de grafito, es que el producto obtenido es un compósito, este compósito consiste de un óxido metálico como fase mayoritaria, que en este caso es óxido de aluminio (Al₂O₃) que puede alcanzar del 48 al 73 vol%, y un metal o semiconductor, como en este caso el Si (silicio), de acuerdo a la siguiente reacción [12]:



Para este tipo de sistemas en los cuales están involucrados dos sólidos, se han reportado el empleo de solventes orgánicos para separar las dos fases sólidas, cuando se requiera, ya que las nanopartículas de silicio quedarían dispersas en una matriz de alúmina, y se podrían presentar efectos interesantes, o simplemente

retardar el efecto de oxidación de las nanopartículas de silicio, al ser expuestas al medio ambiente. En este trabajo de tesis no se profundizará en dicho tema, así que solo se mostraran resultados relativos a la cinética de reacción del proceso, los cálculos teóricos y el procedimiento experimental para la obtención de nanopartículas de silicio.

Se partió de la reacción mecano-química (20), a una razón molar de 3:4 entre el óxido de silicio y el aluminio (reactantes), para obtener silicio y alúmina (productos).



Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la energía libre de Gibbs es un parámetro importante que nos indica que tan favorable o desfavorable es nuestra reacción, por tal motivo se realizaron los cálculos que a continuación se muestran.

A diferencia de los cálculos termodinámicos realizados en capítulos anteriores, en este capítulo se utilizó la ayuda del software HSC Chemistry ver. 2.03, para obtener la información acerca de ΔG^0_{rxn} , ΔH^0_{rxn} , ΔS^0_{rxn} .

$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = - 297.188 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = - 308.988 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta S^0_{\text{rxn}} = - 39.578 \text{ J/mol K}$$

De los datos anteriores se puede observar que la reacción (20) puede llevarse a cabo, aún a temperatura ambiente de manera favorable en condiciones de equilibrio termodinámico, y debido a que su entalpía es negativa ($H < 0$) al igual que la energía libre de Gibbs, se constata que esta reacción es termodinámicamente favorable.

6.1 Procedimiento experimental

Para este experimento se utilizó una RBP de **23:1** para diferentes tiempos de molienda.

El peso total del polvo a una RBP 23:1 fue de:

1.08 gr.

Donde fueron:

$3 \text{ SiO}_2 = 180 \text{ gr / mol} \rightarrow 0.67 \text{ gr / mol.}$

$4.1 \text{ Al} = 110.7 \text{ gr / mol} \rightarrow 0.41 \text{ gr / mol, con 10\% de exceso en aluminio.}$

El óxido de silicio (SiO_2) utilizado fue obtenido por el método sol-gel utilizando 68 ml de TEOS, 69.6 ml de etanol, 62 ml de H_2O y 0.4 ml de HNO_3 , y se utilizó aluminio metálico en polvo de la marca spectrum. Las cantidades de óxido de silicio y aluminio fueron pesadas en una balanza digital marca Ohaus, analytical plus.

El peso total de las bolas de trituration fue de:

24.87 gr.

Los polvos de óxido de silicio y aluminio, fueron introducidos en el vial y sellados, junto con las bolas de trituration bajo una atmósfera de argón, utilizando un empaque del tipo O-ring, para evitar efectos de oxidación por aire, este procedimiento se llevó a cabo en una caja de guantes para atmósferas controladas, siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo 4, sección 4.2.1. Las muestras fueron molidas a 3, 6, 9, 12, y 15 horas continuas utilizando un molino de alta energía Spex 8000 Mixer/Mill, con vial y bolas de trituration de acero. Los polvos obtenidos se analizaron por espectroscopia Raman y de absorción infrarroja (IR).

Los espectros infrarrojos fueron efectuados en un espectrometro Nicolet 205 FT-IR, utilizando la técnica de transmisión, en un rango los 400 a los 4000 cm^{-1} . Esta técnica consiste en utilizar KBr como celda para nuestros polvos, ya que el KBr no presenta gran actividad en el infrarrojo. Primeramente el KBr es secado en un horno, esto con el fin de eliminar moléculas de agua absorbida por el KBr, ya que este absorbe la humedad muy fácilmente. Posteriormente la muestra usada para efectuar las mediciones IR fue preparada moliendo una pequeña cantidad de muestra y mezclando con el KBr,. Se molió finamente con el fin de minimizar la contribución del KBr en los espectros IR. Una vez realizado lo anterior, se fabrica una pastilla delgada de estos polvos molidos y se procede a hacer la medición en el modo de transmisión.

Los espectros Raman fueron obtenidos en un sistema Micro Raman Labram-Dilor, equipado con un láser de He-Ne con línea de excitación de 632.8 nm a una potencia 20 mW, un filtro notch, un detector CCD de 256 x 1024 pixeles, una plataforma XY controlada por computadora con una resolución espacial de 0.1 μm , dos rejillas intercambiables de 600 y 1800 g mm^{-1} , y un microscopio con objetivos de 10, 50 y 100X.

6.2 Resultados y discusión

En la figura 31 se muestran los espectros de absorción infrarroja de estas muestras molidas a diferentes tiempos. Debido a que el silicio no tiene modos vibracionales activos en el infrarrojo no es posible observar de una forma directa la formación de partículas de silicio por esta técnica, lo que se hizo, fue monitorear de forma indirecta la formación de silicio observando los cambios en las bandas de absorción IR del SiO_2 y la Al_2O_3 (alúmina), ya que estos si presentan actividad en el IR. En especial la presencia del óxido de aluminio (Al_2O_3), es indicador de que el proceso de síntesis del silicio, se esta llevando acabo como puede ver en la reacción (20).

En la figura 26 se muestra el espectro de absorción infrarroja de las muestras, tomando el óxido de aluminio (Al_2O_3) como referencia, el cual exhibe una banda de absorción ancha de 520 a 900 cm^{-1} aproximadamente, identificada con el número 2. Para 0 horas de molienda se obtuvo un espectro típico del SiO_2 , el cual exhibe una banda en 950-1350 cm^{-1} aproximadamente, identificada con el número 1, y algunos otros picos asociados a los modos vibracionales del agua y grupos O-H, esto debido a que el óxido de silicio fue obtenido por sol-gel.

Para 3 horas no se aprecian grandes cambios en las bandas de absorción IR, lo cual nos indica que aun no se ha llevado a cabo la reacción de combustión, continuando para 6 horas de molienda continua, la banda asociada con el SiO_2 comienza a disminuir en intensidad, al mismo tiempo que empieza a formarse una pequeña banda de absorción en el rango de 520 a 900 cm^{-1} , debido a la presencia de partículas de alúmina, lo cual nos indica que la reacción de combustión ha iniciado, dando paso a las reacciones químicas entre el óxido de silicio y el aluminio.

Este crecimiento en la banda identificada con el número 2, se vuelve más evidente conforme aumenta el tiempo de molienda, aunado con el decremento en intensidad de la banda señalada con el número 1, esto es debido a que el aluminio comienza a arrancar los oxígenos del silicio, por medio de reacciones químicas de sustitución, para formar óxido de aluminio, obteniéndose una mezcla de partículas de $\text{SiO}_2 + \text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

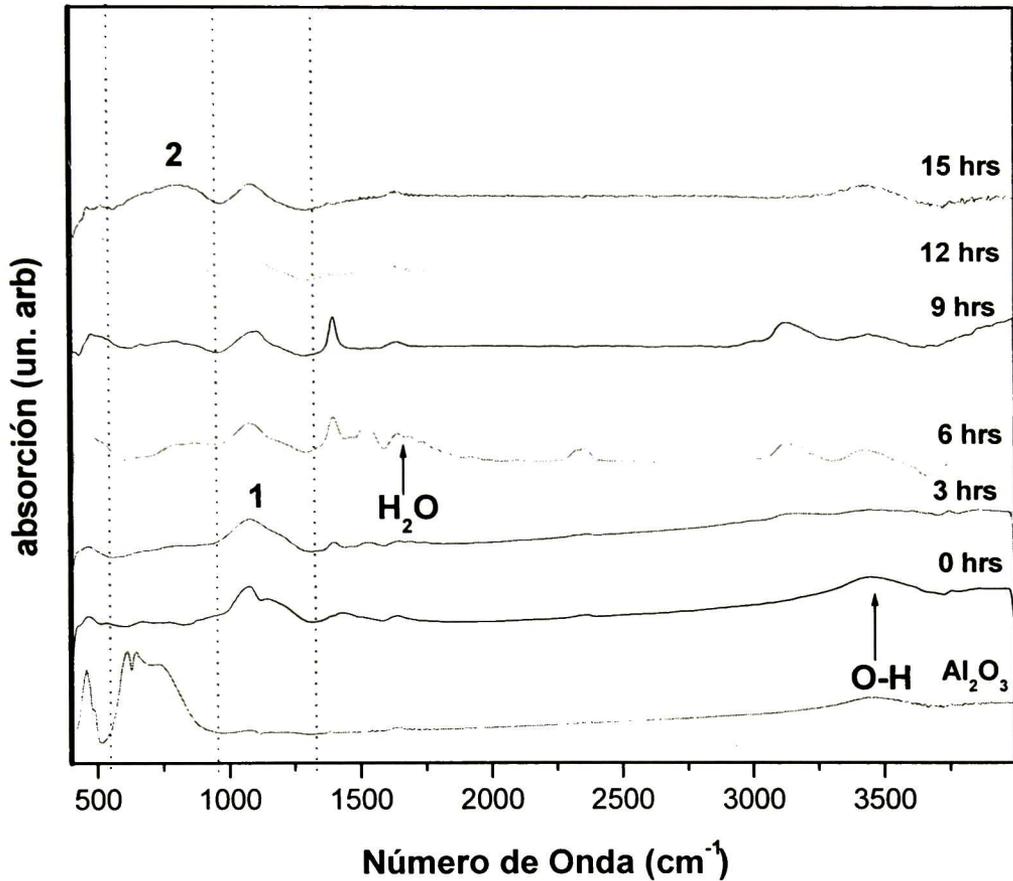


Figura 26. Espectros de absorción infrarroja, para las muestras molidas por 3, 6, 9, 12, y 15 horas. La banda señalada con el número (1) corresponde al SiO_2 , y con (2) al Al_2O_3 .

También se obtuvieron los espectros Raman de las muestras molidas, mostrados en la figura 27. Como ya se mencionó anteriormente, la espectroscopia Raman, es una herramienta poderosa para el análisis de este tipo de muestras, ya que por medio del cambio en la forma de las bandas Raman, es posible determinar el tamaño de las partículas de silicio, así como su concentración, en nuestras muestras [43, 50].

El espectro Raman de cristales de silicio se ve modificado por la introducción de desorden, este cambio en las bandas Raman es resultado, principalmente del confinamiento de los fonones ópticos del silicio nanocristalino en las muestras molidas. El pequeño tamaño de las partículas cristalinas de silicio, lleva a un corrimiento aunado a un ensanchamiento de la línea Raman de primer orden, debido a la relajación de la regla de selección para transiciones en $q=0$.

Debido al pequeño tamaño del cristal, existe un momento correspondiente $q=\pm 2\pi/d$, donde d , es el tamaño del cristal. Por lo tanto, un fonón de dispersión q diferente de cero, en el cual están incluidos los fonones ópticos longitudinales y transversales (LO y TO) del silicio, pueden participar en el proceso Raman. Este fenómeno ocasiona un ensanchamiento de la línea Raman y un corrimiento de esta hacia bajas frecuencias. Así, cuando el diámetro de las nanopartículas de silicio es pequeño, el pico Raman se ensancha y se vuelve más asimétrico, extendiéndose a bajas frecuencias.

Lo anterior puede ser explicado por el modelo de correlación espacial (CE). En este modelo, el grado de desorden en el cristal puede ser estimado cuantitativamente en términos de la longitud de correlación fonónica, L , la cual corresponde al tamaño de confinamiento del fonón debido al tamaño microcristalino o por defectos.

Como se menciona en el capítulo 3, la regla de selección $q=0$, restringe la dispersión Raman de primer orden cuando el fonon esta descrito por una onda plana, por ejemplo, cuando la función de correlación espacial del fonon se extiende infinitamente. Sin embargo, en presencia del desorden del cristal, la función de correlación llega a ser finita, y por lo tanto la regla de selección $q=0$ se relaja. Esto permite a los modos fonónicos de un amplio rango en la primera zona de Brillouin contribuir al espectro Raman. Este rango permitido esta descrito por $\Delta q \sim 1/L$, donde L es llamada "longitud de correlación fonónica".

En un cristal perfecto, la función de onda de un fonón, con un vector de onda q_0 es descrito por:

$$\Phi(q_0, r) = u(q_0, r) \exp(iqr) \quad (21)$$

Donde $u(q_0, r)$ tiene la periodicidad de la red. Si consideramos un fonón en un cristal defectuoso sea restringido a una región esférica de diámetro L , el confinamiento fonónico modificara la función de onda en:

$$\Psi(q_0, r) = W(r, L) \Phi(q_0, r) = \Psi^o(q_0, r) u(q_0, r) \quad (22)$$

Donde $W(r, L)$ es la función de peso, la cual es generalmente una función Gaussiana de la forma $\exp(-\alpha r^2/L^2)$, aunque no exista un requerimiento para la función. Richter et al. [47], quien fue el creador del modelo CE, eligió $\alpha=2$ para silicio microcristalino. Tiong et al [48], tomo $\alpha=8\pi^2$ para un ion implantado de GaAs, así mismo, Campebell y Fauchet [49] discutieron el valor de α y el efecto de la forma del espectro Raman en microcristales.

El espectro Raman de un cristal con defectos, es calculado basándose en el modelo CE, expandiendo la función de onda Ψ en una serie de Fourier:

$$\Psi^o(q_0, r) = \int d^3q C(q_0, q) \exp(iqr) \quad (23)$$

con el coeficiente de Fourier $C(q_0, q)$ determinado por:

$$C(q_0, q) = 1/(2\pi)^3 \int d^3r \Psi^o(q_0, r) \exp(iqr) \quad (24)$$

La función de onda para cristales con defectos, es descrita como una superposición de eigenfunciones con vectores de onda centrados en q_0 , de modo que, para la función Gaussiana de peso, el coeficiente de Fourier es:

$$|C(0, q)|^2 \sim \exp(q^2 L^2 / 2\alpha) \quad (25)$$

Donde se desprecia el factor de escala y se asume que $q_0=0$ es el apropiado para la dispersión de fonones. Así que la línea Raman de primer orden esta dada por:

$$I(\omega) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4a^2)}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} d^3 q \quad (26)$$

Donde $\omega(q)$ es la relación de dispersión fonónica, Γ_0 es el ancho de línea experimental. Así, con una L finita, el espectro Raman sufrirá un corrimiento y un ensanchamiento, si la dispersión de fonones varia en torno a $q=0$.

Para calcular el tamaño de las partículas de silicio, se utilizo un modelo de fuerte confinamiento óptico (Strong Confinement Model).

En este modelo, el espectro Raman de primer orden $I(\omega)$, esta dado por la ecuación (26).

$$I(\omega) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4a^2)}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0 / 2)^2} d^3 q \quad (26)$$

Donde q esta expresado en unidades de $2\pi/a$, donde a es la constante de red, y Γ_0 es el ancho de línea del fonón LO del silicio en el bulto del c-Si ($\sim 4.0 \text{ cm}^{-1}$ incluyendo contribuciones experimentales). También se considero la dispersión $\omega^2(q) = A + B \cos(\pi q/2)$, donde $A = 1.714 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ y $B = 1.000 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ [46].

Espectro Raman de nanoparticulas de silicio

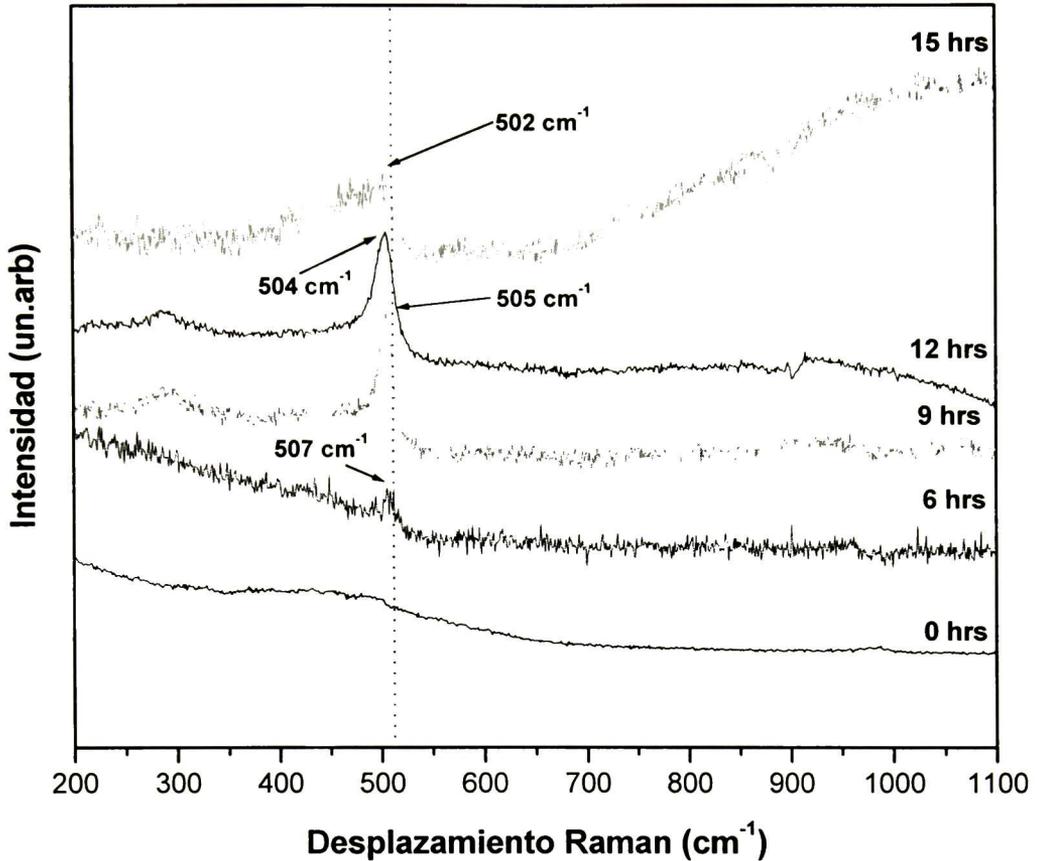


Figura 27. Espectros Raman en un rango de 200-800 cm^{-1} , obtenidos para las muestras molidas 0, 6, 9, 12 y 15 horas continuas, bajo una atmósfera de argón.

En los espectros Raman mostrados en la figura 27, se puede apreciar, que para un tiempo de 6 horas de molienda, el pico Raman de primer orden asociado al silicio cristalino en $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$, aparece con un corrimiento hacia bajas frecuencias en aproximadamente 507 cm^{-1} , y con poca intensidad. Este corrimiento también se presenta para las muestras a 9, 12 y 15 horas de molienda, mostrando picos centrados en aproximadamente 505, 504 y por ultimo en 502 cm^{-1} , respectivamente. Cabe mencionar, que para 9 y 12 horas, estos picos muestran un ensanchamiento, así como un incremento significativo en intensidad. Este incremento en intensidad se asocia con un aumento en la concentración de

partículas de silicio en los polvos [50], el ensanchamiento y el corrimiento esta aunado con la reducción en el tamaño de partícula, debido a la relajación de la regla de selección para transiciones en $q=0$, como se menciono anteriormente en esta sección.

Así, de lo descrito anteriormente, se puede inferir el hecho que la reacción de combustión comienza para 6 horas de molienda (tiempo de ignición t_{ig}) y termina para las 12 horas de molienda, prosiguiendo únicamente con una reducción del tamaño de partícula.

Para 15 horas de molienda, esta banda centrada en 504 cm^{-1} , decrece en intensidad al mismo tiempo que se vuelve asimétrica centrandose en aproximadamente 502 cm^{-1} , este fenómeno, se asocia con el hecho de que en esta etapa de la molienda, la reacción de combustión ha concluido, causando la reducción de los cristales de silicio, de forma considerable.

También se puede observar en la gráfica 27 como el espectro Raman para 15 horas, presenta una señal de emisión de luz para los 650 cm^{-1} ($\sim 682\text{ nm}$) [13], esta emisión podría atribuirse al confinamiento espacial de baja dimensionalidad de las nanoestructuras de silicio, lo cual coincide con lo reportado para emisión de luz de nanocristales de silicio [13], pero en este trabajo de tesis, no profundizaremos en este tema.

Cabe recalcar el hecho de que los espectros Raman para las muestras molidas a 6, 9, y 12 horas, no muestran este efecto de luminiscencia como se ve en la figura 27, incluyendo el vidrio (0 horas de molienda).

En las figuras 28, 29, 30 y 31 se pueden apreciar los ajustes teóricos realizados por el modelo de fuerte confinamiento óptico, dado por la ecuación 26, a los espectros Raman obtenidos, para las muestras a diferentes tiempos de molienda. Las gráficas fueron realizadas por el programa de cómputo Mathcad 2001 profesional. Para esto, primeramente se introdujo la ecuación 26 y sus variables

en la hoja de trabajo de Mathcad, asignándoles valores para el caso del silicio, tales como los valores A y B [46] de la relación de dispersión fonónica, la constante de red del silicio, y el ancho de línea instrumental Γ_0 , dejando solo como única variable el diámetro de la partícula. Una vez declaradas todas las constantes y variables, se procedía a hacer el ajuste variando el diámetro de la partícula, hasta encontrar, el tamaño que se ajustara a nuestro espectro de dispersión Raman del silicio.

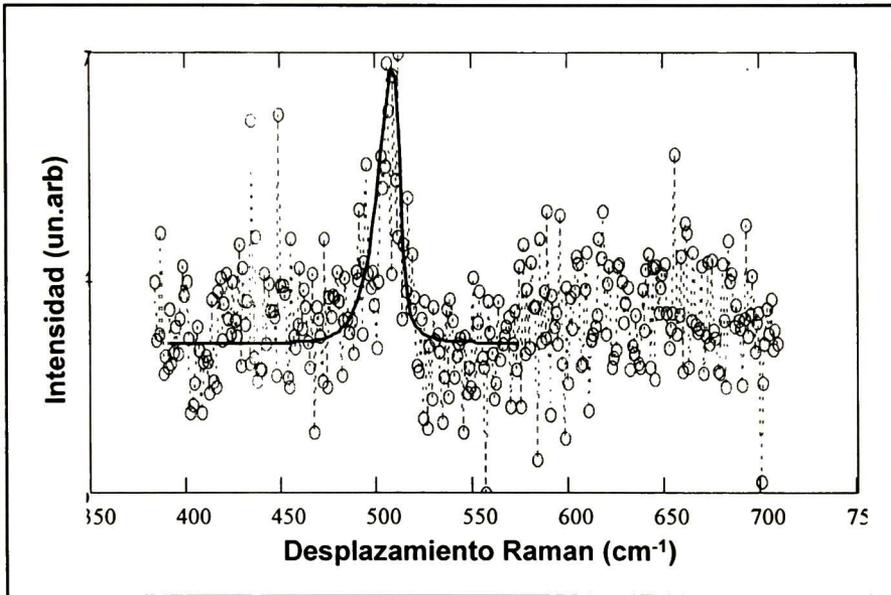


Figura 28. Ajuste teórico a la curva experimental para obtener el tamaño de grano de las partículas de silicio para 6 horas de molienda continua, obteniéndose un tamaño de partícula de 5 nm aproximadamente.

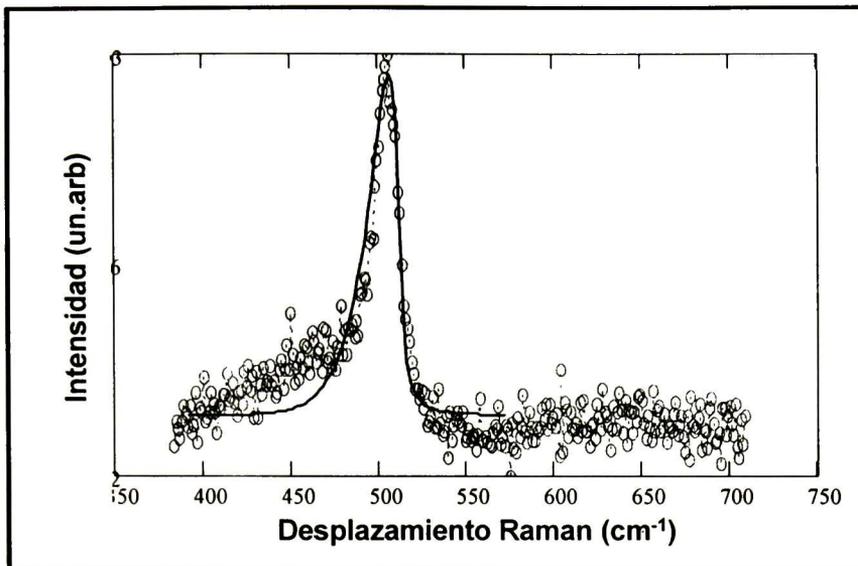


Figura 29. Ajuste teórico (línea sólida), a la curva experimental (círculos) para obtener el tamaño de grano de las partículas de silicio para 9 horas de molienda continua, obteniéndose un tamaño de partícula de 4 nm aproximadamente

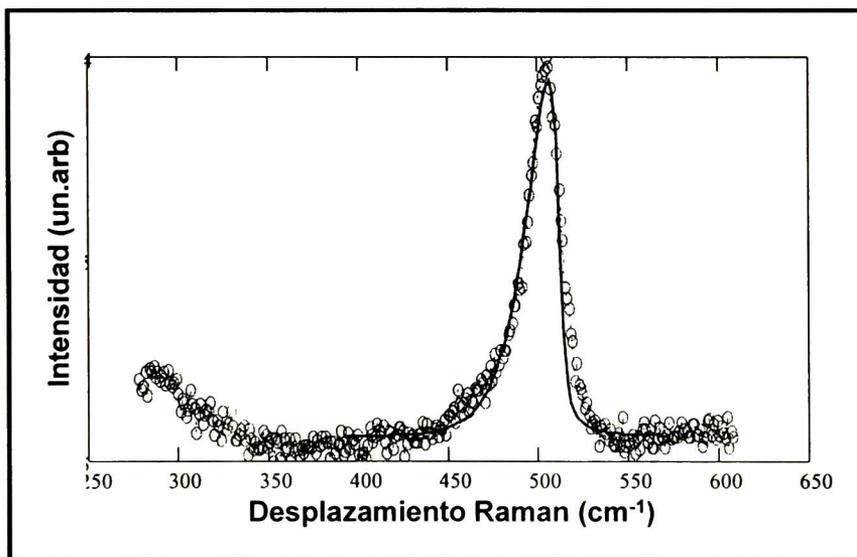


Figura 30. Ajuste teórico (línea sólida), a la curva experimental (círculos) para obtener el tamaño de grano de las partículas de silicio para 12 horas de molienda continua, obteniéndose un tamaño de partícula de 3 nm aproximadamente.

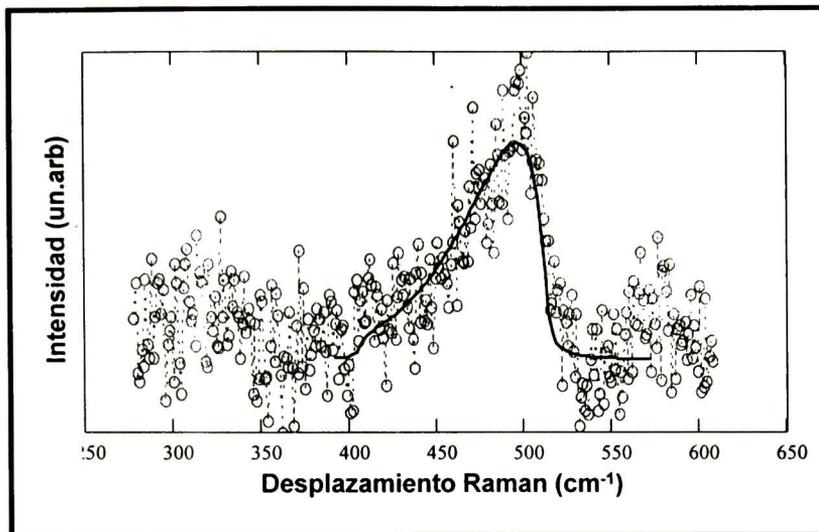


Figura 31. Ajuste teórico (línea sólida), a la curva experimental (círculos) para obtener el tamaño de grano de las partículas de silicio para 15 horas de molienda continua, obteniéndose un tamaño de partícula de 2 nm aproximadamente.

6.3 Conclusiones

Por medio de molienda, en un molino de bolas de alta energía, fue posible sintetizar nanopartículas de silicio de entre 5 y 2 nm, partiendo de óxido de silicio (SiO_2) y aluminio metálico en polvo (Al) como reactantes en la reacción (20) a una relación molar 3:4, y una RBP de 23:1.

Utilizando la espectroscopia de dispersión Raman y el modelo de correlación espacial para fuerte confinamiento óptico, fue posible determinar el tamaño de las partículas de silicio obtenidas por molienda, simulando los espectros Raman con el programa Mathcad 2001, y ajustando estos a los espectros Raman de nuestras muestras. Se puede descartar el efecto de esfuerzos en la línea de primer orden Raman debido a que estos producen un corrimiento hacia altos números de onda y no cambian la forma de la línea Raman de primer orden, así lo que se observa en nuestros espectros Raman es debido a la disminución de tamaño cristalino del silicio[51]. También se pudo determinar que el tiempo para el cual la reacción de

combustión da inicio, es a las 6 horas de molienda, continuando hasta las 12 horas de molienda, lo cual se confirma con los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción infrarroja, donde de forma indirecta, se pudo observar la cinética de reacción del proceso de síntesis de silicio por molienda, observando los cambios en las bandas de absorción para el SiO_2 y Al_2O_3 .

Se encontró, que desde las primeras etapas de la síntesis existe una producción de partículas de tamaño nanométrico, reduciendo su tamaño conforme aumenta el tiempo de la molienda.

Así mismo, se confirma que la espectroscopia Raman, por sus características, es una herramienta poderosa para observar los cambios estructurales en muestras de este tipo.

Capítulo 7

Conclusiones generales

Se logró la obtención de partículas de silicio de aproximadamente de 5, 4, 3, y 2 nm por la técnica de molienda en un molino de bolas de alta energía spex 8000 mixer/mill. Así, para 6, 9, 12 y 15 horas de molienda continua, utilizando óxido de silicio (SiO_2) y aluminio (Al) como reactantes. Fue posible identificar las nanopartículas de silicio mediante espectroscopia de dispersión Raman y determinar su tamaño mediante los cambios en el perfil de la forma de la línea Raman de primer orden para el silicio cristalino, utilizando el modelo de "correlación espacial", para el confinamiento de fonones en cristales nanométricos. Este modelo se ajusta muy bien a los espectros Raman obtenidos para nuestras muestras. También por medio de espectroscopia de absorción infrarroja (IR), se pudo seguir de forma indirecta el proceso de síntesis, observando los cambios en las bandas de absorción del SiO_2 y Al_2O_3 . Determinándose el tiempo para el cual inicia (tiempo de ignición) y termina la reacción de combustión para una RBP de 23:1. Además, se pudieron sintetizar partículas de cobre de tamaño nanométrico, partiendo de óxido de cobre (CuO) y grafito (C) como reactantes, a una RBP de 12:1 corroborando así, los datos reportados para esta reacción mecanoquímica. El proceso de síntesis, se monitoreó por difracción de rayos X, y utilizando el programa de cómputo WinFit se calculó la distribución del tamaño de partícula. Los resultados para la reacción mecano-química utilizando SiO_2 y C como reactantes a dos diferentes RBP de 1:07 y 20:1, para obtener nanopartículas de silicio, nos permitieron confirmar que la molienda no suministra la energía requerida para la síntesis, causando solo defectos en la estructura de grafito. Así también, se pudo observar por espectroscopia Raman y difracción de rayos X, que a una RBP mayor, el daño en el material es mayor en un menor tiempo, que para RBP bajas.

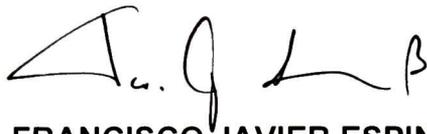
Bibliografía

1. R.E.Hummel, M.H Ludwing, S.S. Chang, Solid State Commun. 93 (1995) 237.
2. Physics Today 45, (10)-(1992)].
3. L. Banyai and S.W. Koch. Semiconductor Quantum Dots (World Scientific, Singapore, 1993].
4. T. Ogawa and Y. Kanemitsu, eds., Optical Properties of Low-Dimensional Materials (World Scientific, Singapore,1995).]
5. Y. Kanemitsu, M. Kondo and K. Takeda. eds., Light Emission from Novel Silicon Materials Takeda (The Physical Society of Japan, Tokyo, 1994).
6. D.J. Lockwood, Solid State Commun. 92 (1994) 101.
7. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990).
8. V. Lehmann and U. Gosele, Appl. Phys. Lett. 58, 856 (1991).
9. D. Zhang, R. M. Kolbas, P. Mehta, A. K. Singh, D. J. Lichtenwalner, K. Y., Hsieh, and A. I. Kingon, in Light Emission from Silicon (Materials Research Society, Boston, MA, 1992), Vol. 256, p. 35.
10. S. Furukawa and T. Mijasato, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L2207 (1989).
11. Libing Zhang, Jeffrey L. Coffey, T. Waldek Zerda, Journal of Sol-Gel Science and Technology 11, 267-272 (1998).
12. C. Suryanarayana, Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184.
13. C. Lam, Y.F. Zhang, Y.H. Tang, C.S. Lee, I. Bello, S.T. Lee, Journal of Crystal Growth 220 (2000) 466-470.
14. Carry M. Phil. Mag. 34 (1894); 470-475.
15. Shaffer G.B, McCormick P.G, Metall. Trans. A22 (1991) 3019-3024.
16. Shaffer G.B, McCormick P.G. Metall. Trans. A21 (1990) 2789-2794.
17. Shaffer G.B, McCormick P.G. J. Mater. Sci. Lett. 9 (1990) 1014-1016.
18. Shaffer G.B, McCormick P.G. Metall. Trans. A23 (1992) 1285-1290.
19. Koch C.C. Internat. J. Mechanochem. And Mech Alloying 1 (1994) 56-67.
20. Kis-Varga, Beke D.L. Mater. Sci. Forum 225-227 (1996) 465-470.

21. Miki M, Yamasaki T, Ogino Y. *Mater. Trans. Jpan Inst. Metals* 33 (1992) 839-844.
22. Chen Y, Williams J.S. *Mater. Sci. Forum* 225-227 (1996) 881-888.
23. Pardavi-Hovarth M, Takacs L. *IEEE Trans. Mag.* 28 (1992) 3186-3188.
24. Yang H, McCormick P.G. *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 1088-1091.
25. Tschakarov Chr. G, Gospodinov G.G, Bontschev A. *J. Solid State Chem.* 41 (1982) 244.
26. R.E. Hummel, M.H. Ludwig, S.S. Chang, *Solid State Comm.* 93 (1995) 237.
27. Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy*; Schrader, B. ed., VHC Publisher Inc. New York, 1995; Chapter 4.
28. *Infrared and Raman Spectra of inorganic and Coordination Compounds*; ed. John Wiley & Son, Inc. New York, 1997; Chapter 1.
29. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, sixth edition, John Wiley & Son, New York (1995).
30. Bojan Marinkovic, Roberto Ribeiro de Avillez, et al. *Materials Research*, 4 (2001) 71-76.
31. H.H. Tian and M. Atzmoni, *Philosophical Magazine A*, 79 (1999) 1796-1786.
32. Brown, A., and Edmonds, J.W, *Adv. X-Ray Anal.* 23 (1980) 361.
33. S. Krumm, *Acta Universitatis Carolinae Geologica*, 38 (1994) 253-261.
34. Press, W. H, Teukolsky, S.A, Vetterling, W. T. & Flannery, B.P. *Numerical recipes in C- the art of scientific computing.- Second edition*; Cambridge University Press, (1992) 994p.
35. Howard, S. A. & Preston, K. D., Profile fitting of powder diffraction patterns. In Bish, D. L. & Post, J. E. (eds.) *Modern Powder diffraction. Reviews in Mineralogy*, (1989) 20, 217-275.
36. Williamson, G.K. & Hall, W.H. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram; *Acta Metallica* 1 (1953) 22-31.
37. Klug P.H. & Alexander E.L, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*; (1974) 966p.

38. Toth M.N. X-ray variance method to determine the domain size and lattice distortion of ground kaolinites samples; *Acta Miner. Petrogr.*, Szeged 24 (1979) 115-119.
39. Araki P. & Toth M.N. *Acta Geologica Hungaria*, 26 (1983) 341-358.
40. Dehlez R. et al. *International Union of Crystallography monographs on crystallography* 5 (1993) 30-57.
41. Wagner C.N.J & Aqua E.N. *Advanced in X-ray Analysis* 7 (1964) 46-65.
42. Reynolds R.C. *Review in Mineralogy* 20 (1989) 145-181.
43. Savitzky A. & Golay M.J.E. *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627-1638.
44. Zhaoxiang Wang, Xuejie Huang, et al. *Journal of Applied Physics* 48 (1998) 227-231.
45. H. Yhang, G. Nguyen and P.G. McCormick, *Scripta Metallurgica et materialia* 5 (1995) 681-684.
46. Yoshihiko Kanemitsu, Hiroshi Uto, and Yasuaki Masumoto, *Physical Review B* 48 (1993) 2827-2830.
47. H. Richter, Z.P. Wang and L. Ley, *Solid State Commun.* 39 (1981) 625.
48. K.K. Tiong , P.M. Amirtharaj, F.H. Pollak and D.E. Aspnes, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 122.
49. I.H. Campbell and P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* 58, (1986) 739.
50. *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*, J.J. Laserna; John Wiley & Sons, New York (1996).
51. Yury Gogotsi and Vladislav Domnich, *Raman Microanalysis of Silicon Wafers*, University of Illinios at Chicago.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERETARO DEL CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, APROBO LA TESIS DEL C. CUAUHTEMOC ARAUJO ANDRADE TITULADA: "ESTUDIO POR DISPERSION RAMAN DE NANOPARTICULAS DE Si OBTENIDAS POR SINTESIS MECANICA A PARTIR DE SiO₂", FIRMAN AL CALCE DE COMUN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 16 DIAS DE DICIEMBRE DE 2002.



DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRAN



DR. JESUS GONZALEZ HERNANDEZ



DR. SERGIO JOAQUIN JIMENEZ SANDOVAL



DR. FACUNDO RUIZ



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003802