

## ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS INHERENTES AL CICLO DE MOLIENDA DEL PbTe

H. Rojas-Chávez<sup>1\*</sup>, F. Reyes-Carmona<sup>2</sup>, M.L. Mondragón-Sánchez<sup>3</sup>, D. Jaramillo-Vigueras<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Profesor, Instituto Tecnológico de Tláhuac II, Camino Real 625, Col. Jardines del Llano, San Juan Ixtayopan, Del. Tláhuac, D.F. 13508, México

<sup>2</sup> Investigador, Facultad de Química – UNAM, Circuito de la Investigación Científica s/n, C.U. Del. Coyoacán, D.F. 04510, México

<sup>3</sup> Investigadora, Instituto Tecnológico de Morelia, Av. Tecnológico 1500, Col. Lomas de Santiaguillo, Morelia, Mich. 58120, México

<sup>4</sup> Investigador, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica – IPN, Cerrada de CECATI s/n, Col. Santa Catarina, Del. Azcapotzalco, D.F. 02250, México

\*Contacto: rojas\_hugo@ittlahuac2.edu.mx

### RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó el compuesto intermetálico nanoestructurado de telururo de plomo, PbTe, vía molienda mecánica de alta energía, bajo condiciones de presión y temperatura alcanzadas en el vial. La transformación de precursores a productos de reacción ocurre en tres etapas principales: (i) oxidación y reoxidación de los precursores, (ii) etapa intermedia, formación de un óxido mixto, y (iii) reducción del oxígeno en la mezcla de óxidos. El ciclo de molienda concluye cuando se obtiene el calcogenuro de plomo de alta pureza con una apariencia plenamente cúbica.

**Palabras clave:** *Molienda mecánica de alta energía, Sistema PbO–Te, PbTe, Nanocubos*

### ABSTRACT

A nanostructured intermetallic compound of lead telluride, PbTe, was obtained by high-energy milling under pressure and temperature vial conditions. Transformations take place in three major stages, namely: (i) oxidation and re-oxidation of precursors, (ii) middle stage where precursors prevails as a complex oxide, and (iii) reduction of the oxide mixture. Subsequently, the milling cycle is completed when a homogeneous chalcogenide is obtained with high both crystallinity and purity.

**Key words:** *High-energy milling, PbO–Te System, PbTe, Nanocubes*

## **1 INTRODUCCIÓN**

Debido a sus propiedades, los calcogenuros de plomo han sido utilizados en diferentes aplicaciones científicas y tecnológicas en el área de los semiconductores. Entre los calcogenuros de plomo, el PbTe tiene un amplio intervalo de aplicaciones como son: componentes en la industria de las telecomunicaciones, sensores para la radiación infrarroja, celdas solares y componentes termoeléctricos, por mencionar algunos [1-3].

La síntesis del PbTe se puede realizar por diferentes técnicas; entre éstas el aleado mecánico (AM) por molienda mecánica de alta energía (MMAE), se ha convertido en los últimos años en una técnica versátil para la fabricación de nuevos materiales [4]. La síntesis a través de esta técnica se atribuye a las reacciones químicas que ocurren en el estado sólido y su cinética es controlada por el exceso de defectos cristalinos y por la formación de especies gaseosas reductoras [4-5]. La MMAE también induce reacciones gas-sólido entre la atmósfera de molienda y los polvos. Vía la MMAE, las reacciones, sólido-sólido y gas-sólido, pueden llevarse a cabo a temperaturas cercanas a la ambiente [5].

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización estructural de los polvos de PbTe nanométricos obtenidos a partir del sistema PbO-Te.

## **2 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Preparación de las muestras**

En el presente estudio se emplearon polvos comerciales de alta pureza de Te (99.9 % en peso, Aldrich) y PbO (99.9 % en peso, Aldrich). El tamaño de partícula fue: 5 y 50  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Con el propósito de homogeneizar y refinar, así como evitar la segregación y reducir la distribución del tamaño de partícula, y principalmente para obtener fases cercanas al equilibrio [3], los polvos fueron procesados vía MMAE en un molino SPEX 8000 mixer/mill. La molienda se realizó conforme a las siguientes condiciones: material del vial y del medio de molienda, nylamid y  $\text{ZrO}_2$ ; relación en peso de bolas: peso de la muestra, 10:1; tiempo de molienda, 4 h. El proceso de molienda se realizó en viales de nylamid con caras hemisféricas internas para evitar gradientes de composición química de los productos de reacción. Las partículas obtenidas durante los diferentes tiempos de molienda se analizaron mediante diversas técnicas.

### 2.1.1 Caracterización microestructural

La evolución microestructural de los polvos se rastreó por difracción de rayos-X [5]. La identificación de las fases se realizó con las tarjetas del “Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) del International Centre for Diffraction Data (ICDD)”.

La microscopía electrónica de barrido (MEB), JEOL JSM-35 F, se empleó para revelar los cambios superficiales en la morfología de las partículas. Los mapeos elementales realizados con esta técnica permitieron conocer la distribución de los elementos presentes en las diferentes fases obtenidas durante las diversas etapas de la MMAE.

La determinación del tamaño de partícula y morfología, fue posible con la microscopía electrónica de transmisión (MET), JEOL JEM-1200 EX Electron Microscope. La difracción de área selecta (DAS) en diversas áreas ( $\sim 0.1 \mu$ ) de las partículas, se utilizó para identificar las fases presentes.

### 2.1.2 Área superficial específica

La evolución del área superficial específica de los polvos obtenidos tras la MMAE, se determinó al medir isotermas de  $N_2$  a baja temperatura en un equipo Gemini 2360 (Micromeritics). Previo a las mediciones, los polvos fueron secados al vacío a una temperatura de 378 K. El área superficial específica se determinó utilizando el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) para presiones relativas de nitrógeno  $P/P_0$  entre 0.1 y 0.5.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Difracción de rayos-X

En la figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos-X del PbTe en la relación atómica deseada, 1:1, después de 4 h de molienda. Como se muestra en esta figura, no hay presencia de impurezas de ningún tipo: medio de molienda, contenedor, etc.

Se determinó que la fase PbTe es de alta simetría (cúbica) y para el caso del  $PbTeO_3$  y  $PbO_2$ , se determinó que éstas son de menor simetría (tetragonal y ortorrómbico, respectivamente).

En el inserto de la figura 1, se observa el pico de difracción de Bragg (200) del PbTe (fase *Altaite*), en esta misma figura se muestra en detalle como disminuye la cantidad de los óxidos  $PbO_2$  y  $PbTeO_3$ , d) 1 h, c) 2 h y b) 3 h, conforme aumenta el tiempo de molienda hasta tener homogénea la fase PbTe, a) 4 h.

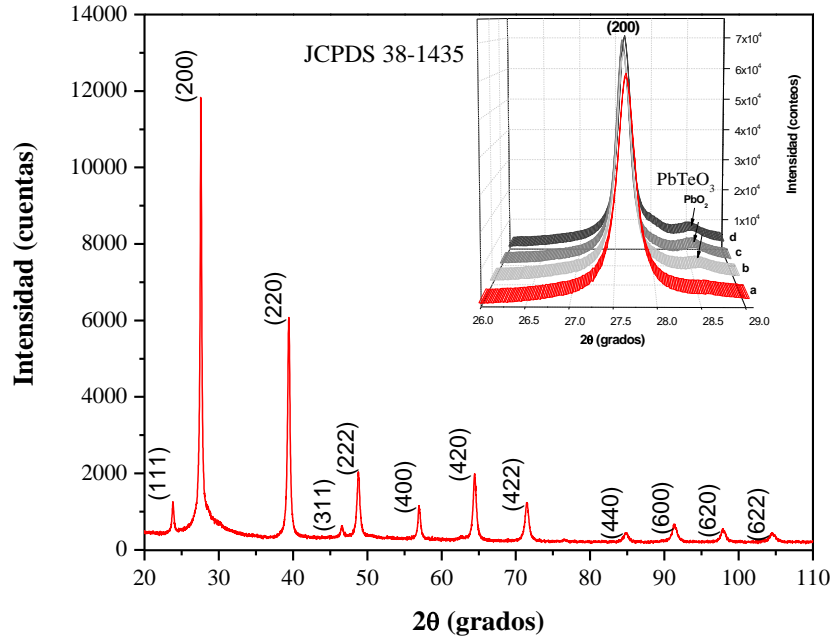


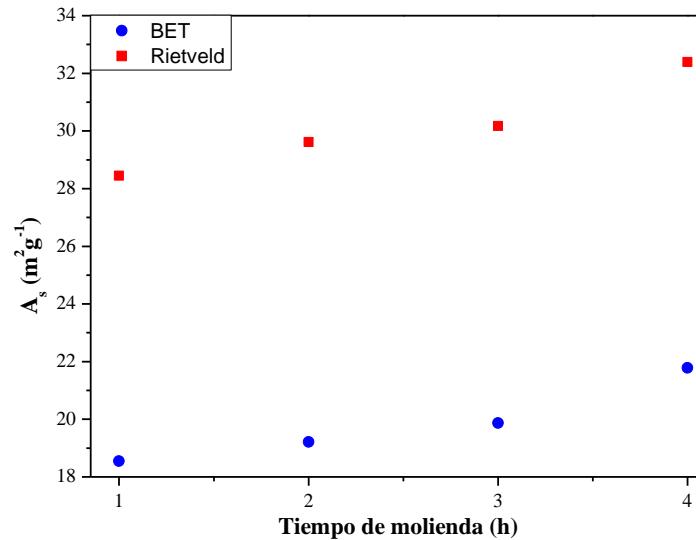
Figura 1. Patrón de difracción de rayos-X de la fase PbTe.

### 3.2 Área superficial específica

En la figura 2, se muestra la influencia del tiempo de molienda sobre el área superficial específica ( $A_s$ ) del cristalito de PbTe. Los valores del área superficial específica del PbTe obtenido a diferentes tiempos de molienda están muy por encima de los valores de los polvos precursores: óxido de plomo ( $A_s = 0.43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) y telurio elemental ( $A_s = 0.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) [6-7].

Como se muestra en esta figura, al incrementar el tiempo de molienda se incrementa el  $A_s$  tanto en los valores determinados por el método BET así como en los obtenidos por el refinamiento Rietveld. Como se ha reportado anteriormente [5, 7], la alta energía de los impactos durante la MMAE induce la reducción del tamaño de partícula. De allí, que nuevas superficies sean creadas continuamente durante la molienda y éstas den lugar a áreas superficiales muy grandes [5].

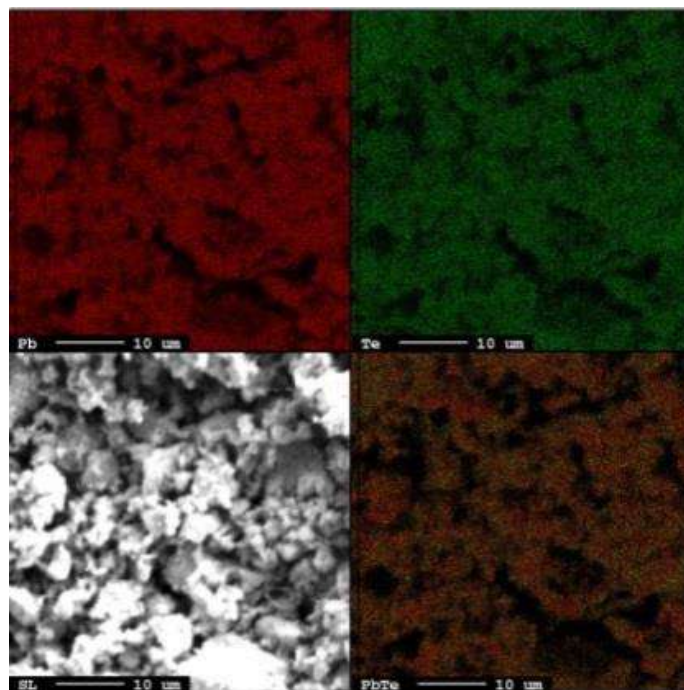
En la figura 2, se compara el método BET contra los valores generados por el método Rietveld. Como se muestra en esta figura, conforme se incrementa el tiempo de molienda aumenta el  $A_s$ . Los valores del  $A_s$  determinados tanto por el método BET como por el refinamiento Rietveld son del mismo orden de magnitud.



**Figura 2.** Variación del área superficial específica del PbTe en función del tiempo de molienda.

### 3.3 Microscopía electrónica

Con un tiempo de molienda de 4 h se consigue un compuesto completamente homogéneo, cuya composición química se identificó claramente con la relación estequiométrica unitaria correspondiente al PbTe, ver figura 3.



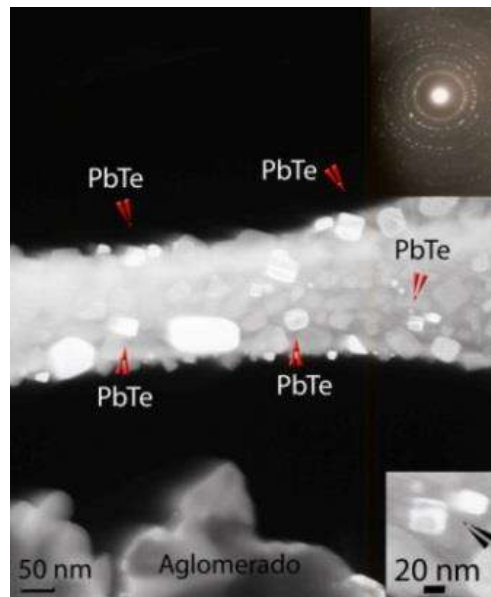
**Figura 3.** Mapeo elemental del compuesto PbTe obtenido después de 4 h de molienda mecánica de alta energía.

Al término de la mecano-síntesis, no se presentan gradientes de composición química como en el caso de los procesos convencionales (fusión-crecimiento) [3]. En este mapeo se observa una distribución homogénea de los elementos Pb y Te en toda la muestra.

Las propiedades que presenta el PbO durante el proceso de mecano-síntesis, le confieren un comportamiento de tipo lubricante [8]. De allí, que éste no se le pueda incluir en ninguno de los sistemas conocidos en la MMAE (dúctil-dúctil, dúctil-frágil o frágil-frágil) [3-4]. Además, las partículas no adquieren una morfología de una microestructura laminada o de capas con orientación aleatoria. Para este sistema en específico, las partículas frágiles son cubiertas por el lubricante sólido (PbO); y son las partículas frágiles las que fungirán como base de las partículas de la nueva fase, PbTe.

La figura 4, muestra una imagen de MET obtenida en campo oscuro. Las flechas en rojo claramente indican una mayor cantidad de partículas con morfología cúbica cuyos tamaños están comprendidos en la escala nanométrica. En el inserto de la parte superior derecha, se aprecia la evolución de los puntos dispersos a la formación de anillos continuos bien definidos.

El patrón de área selecta, muestra que los puntos dispersos tienden a formar anillos continuos bien definidos que son característicos de los materiales nanocrystalinos [3-4].

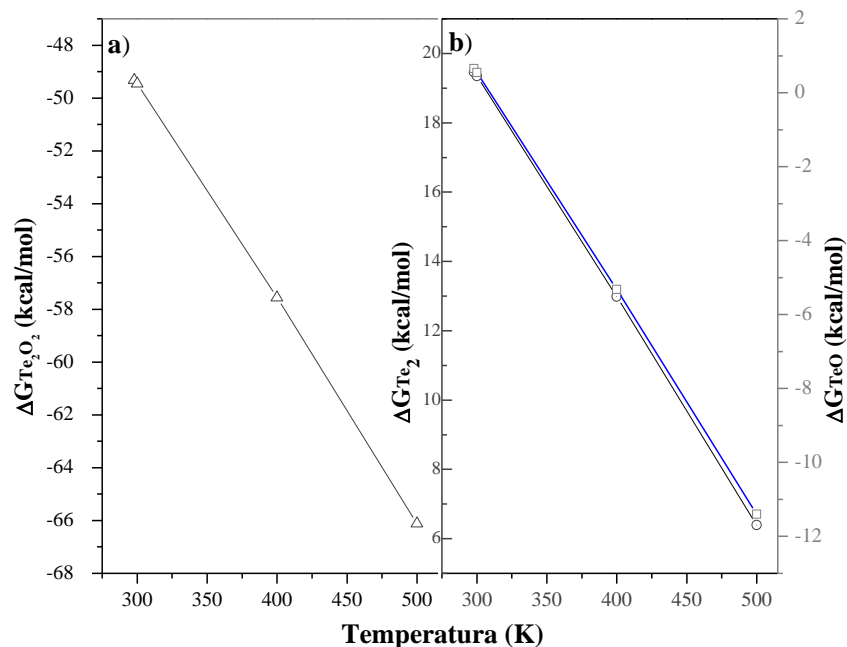


**Figura 4.** Micrografía obtenida por MET de los polvos obtenidos a 4 h de molienda de alta energía.

En el caso del inserto inferior derecho, como se observa en la figura 4 (esta imagen es un acercamiento de la parte central derecha), las nanopartículas presentan una morfología cúbica bien definida. El tamaño de las partículas está comprendido en la escala nanométrica, entre 20 y 35 nm.

### 3.4 Atmósfera reductora

La mecano-síntesis del PbTe se ha realizado por una ruta que evita el uso de: 1) atmósferas inertes, 2) vacío o 3) una mezcla de ambas. Vía el sistema PbO–Te, la especie calcógeno se utiliza tanto como precursor así como agente reductor. Los resultados muestran claramente que es posible reducir los óxidos formados durante la MMAE hasta obtener nanopartículas de alta pureza y cristalinidad de PbTe [9].



**Figura 5.** Especies gaseosas obtenidas durante la MMAE en el intervalo de temperaturas alcanzadas en el proceso.

Durante la MMAE existen tres posibles especies gaseosas que se pueden obtener:  $\text{Te}_2$ ,  $\text{TeO}$  y  $\text{Te}_2\text{O}_2$ . Como se muestra en la figura 5, los datos reportados en la literatura [10] representan la ecuación de una línea recta, para el intervalo de temperaturas alcanzadas de proceso.

Como se muestra en la figura 5, altas temperaturas de procesamiento están asociadas con valores muy pequeños de  $\Delta G$ . Al considerar las tres especies gaseosas, el  $\text{Te}_2$  (g) tiene valores positivos de  $\Delta G$  (línea gris oscuro con círculos); por lo tanto, esta especie no se forma durante la MMAE. Por otro lado, las especies  $\text{TeO}$  y  $\text{Te}_2\text{O}_2$  tienen valores negativos de  $\Delta G$  (línea gris claro con cuadrados y línea negra con triángulos, respectivamente). Como consecuencia, el dímero gaseoso  $\text{Te}_2\text{O}_2$  es la especie más estable que se forma durante la MMAE, ver figura 5 a). Es decir, esta especie sobre pasa el potencial de oxígeno presente en la atmósfera de molienda hasta reducir plenamente los óxidos formados,  $\text{PbO}_2$  y  $\text{PbTeO}_3$ .

## 4 CONCLUSIONES

- La principal ventaja de la mecano-síntesis del PbTe vía MMAE es el uso de condiciones de presión (P) y temperatura (T) alcanzadas en el vial; condiciones cercanas a la atmosférica.
- Al término de la mecano-síntesis, no se presentan gradientes de composición química en el producto como en el caso de los procesos convencionales (fusión-crecimiento). El tamaño de las partículas del PbTe está comprendido entre 20 y 35 nm.
- Vía el sistema PbO–Te, la especie calcógeno se utiliza tanto como precursor así como agente reductor. Por lo tanto, no es necesario el uso de: *i*) atmósferas inertes, *ii*) vacío o *iii*) una mezcla de ambas.

## AGRADECIMIENTOS

Al CA “Caracterización mecánica y microestructural de materiales” del ITM.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bouad N., Record M.-C. et al., “Mechanical alloying of a thermoelectric alloy  $Pb_{0.65}Sn_{0.35}Te$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 221-226, 2004.
2. Bouad N., Marin-Ayral R. M. y Tédénac J. C., “Mechanical alloying and sintering of lead telluride”, *Journal of Alloys and Compounds*, 297, 312-318, 2000.
3. Rowe D. M., “Thermoelectrics Handbook Macro to Nano”, Estados Unidos de Norteamérica, CRC Taylor & Francis Group, 2006.
4. Soni P. R., “Mechanical Alloying Fundamentals and Applications”, Inglaterra, Stevenage, Cambridge International Science Publishing, 2001.
5. Rojas-Chávez H., Díaz-de la Torre S. et al., “PbTe mecano-síntesis from PbO and Te”, *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 275-278, 2009.
6. Trindade T., Monteiro O. C., O’Brien P. et al., “Synthesis of PbSe nanocrystallites using a single source-method”, *Polyhedron*, 18, 1171-1175, 1999.
7. Achimovičová M., Daneu N., Rečnik A., et al., “Characterization of mechanochemically synthesized lead selenide”, *Chemical Papers*, 63, 5, 562-567, 2009.
8. Erdemir A., “A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides”, *Tribology Letters*, 8, 97-102, 2000.
9. Rojas-Chávez H., Reyes-Carmona F., L. Huerta et al., “Intermediate surface reactions to obtain nanocrystalline PbTe via high-energy milling”, *Materials Research Bulletin*, 14, 1381-1387, 2013.
10. Barin I., “Thermochemical Data of Pure Substances”, 3<sup>a</sup> Ed., Nueva York, VCH Weinheim, 1995.