



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Obtención y estudio de las propiedades ópticas de nanoestructuras
semiconductoras de GaN, GaInN y GaAlN

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JUAN IVÁN GÓMEZ PERALTA

DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, DICIEMBRE DE 2016
CD. MX.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE
NANOESTRUCTURAS SEMICONDUCTORAS DE GaN, GaInN Y
GaAlN**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. Juan Iván Gómez Peralta



México, D. F. 2016

Este trabajo fue desarrollado en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM.

Los resultados de este trabajo fueron presentados en el “6th Mexican Workshop on Nanostructured Materials”, celebrado en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, los días 12 – 14 de Octubre de 2016

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría (No. de becario: 336003)

Se agradece, por el tiempo y las observaciones hechas a fin de mejorar la redacción de este trabajo, al Dr. José Saniger Blesa, al Dr. Mario Villalobos Peñalosa, a la Dra. Verónica García Montalvo, a la Dra. Margarita Rivera Hernández y a la Dra. Pilar Carreón Castro, quienes son miembros integrantes del sínodo.

Agredezco a la Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, por su amistad, apoyo y asesoría académica en mis estudios cursados y en la dirección de esta tesis.

Se agradece a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio (FES – Cuatitlán), al Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez (IF – UNAM) y al I.Q. Antonio Morales Espino (IF – UNAM), por las facilidades prestadas con el equipo de difracción de rayos X. Con la Dra. Fernández Osorio también se está en deuda por las facilidades con el equipo de luminiscencia.

Se agradece al Dr. Roberto Sato Berrú (CCADET – UNAM) y a la Dra. María Esther Mata Zamora (CCADET – UNAM), por su apoyo en la adquisición de los espectros Raman y su asistencia en la manipulación del horno de calentamiento, respectivamente.

Por la adquisición de las micrografías HR – TEM, se agradece al Fís. Roberto Hernández Reyes (IF – UNAM) y al Dr. Daniel Bahena Uribe (LANE – CINVESTAV).

A mis papás. Con ellos estoy agradecido para toda la vida.

A la Sra. Margarita Peña. A María García Peña y a Natali García Peña.

A Nidia García Peña: Hay tantas cosas que tengo que agradecerte.

Índice

| | |
|---|----|
| Agradecimientos | i |
| Índice | ii |
| Índice de Figuras y Tablas | iv |
| Abreviaturas y anglicismos | vi |
| | |
| Presentación | 1 |
| 1. Antecedentes | 3 |
| 1.1.1 Metátesis en estado sólido | 3 |
| 1.2 Síntesis solvotérmica | 4 |
| 1.3 Nitruración de precursores bajo flujo de amoníaco | 4 |
| 1.4 Nitruración con urea | 7 |
| 2. Planteamiento del problema | 10 |
| 3. Hipótesis | 11 |
| 4. Objetivo | 12 |
| 4.1 Objetivo general | 12 |
| 4.2 Objetivos particulares | 12 |
| 5. Materiales y Métodos | 14 |
| 5.1 Reactivos | 14 |
| 5.2 Procedimiento de síntesis | 14 |
| 5.3 Caracterización | 17 |
| 6. Resultados y Discusión | 19 |
| 6.1 Nitruro de galio sin dopar | 19 |
| 6.2 Nitruro de galio dopado con aluminio | 24 |

| | |
|---|----|
| 6.3 Nitruro de galio dopado con indio | 30 |
| 6.4 Comparaciones entre los nitruros puros cristalinos sintetizados | 37 |
| 7. Conclusiones | 44 |
| 8. Referencias | 45 |
| Apéndice: Fichas cristalográficas | 49 |

Índice de figuras y tablas

En este trabajo, la convención para ubicar y ordenar las figuras y tablas es la siguiente:

1. El primer número hace referencia al capítulo de la tesis.
2. El segundo número se refiere a la sección del capítulo.
3. El último número enumera la figura o tabla en la sección de un capítulo.

Ejemplo:

Figura 6.2.3: Se encuentra en el capítulo 6, en la sección 2 y es la tercera figura de esa sección.

A. Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 6.1.1: Difractograma del GaN sintetizado. | 20 |
| Figura 6.1.2: El espectro de absorción de IR del GaN sintetizado. | 20 |
| Figura 6.1.3: El espectro de absorción electrónica del GaN sintetizado. | 22 |
| Figura 6.1.4: Espectro de emisión del GaN sintetizado en este trabajo. | 23 |
| Figura 6.1.5: Resumen gráfico de absorción y emisión del GaN. | 23 |
| Figura 6.2.1: Difractogramas de rayos X de las muestras $Ga_{1-x}Al_xN$. | 26 |
| Figura 6.2.2: Espectros de absorción de infrarrojo de las muestras $Ga_{1-x}Al_xN$. | 27 |
| Figura 6.2.3: Espectros de absorción UV – visible de las muestras $Ga_{1-x}Al_xN$. | 28 |
| Figura 6.2.4: Espectros de emisión de las muestras $Ga_{1-x}Al_xN$. | 29 |
| Figura 6.3.1: Difractogramas de rayos X de las muestras $Ga_{1-x}In_xN$. | 31 |
| Figura 6.3.2: Espectros de infrarrojo de las muestras $Ga_{1-x}In_xN$. | 33 |
| Figura 6.3.3: Espectros de absorción UV – visible de las muestras $Ga_{1-x}In_xN$. | 34 |
| Figura 6.3.4: Espectros de emisión de las muestras $Ga_{1-x}In_xN$. | 36 |
| Figura 6.4.1: Micrografías HR – TEM del GaN sintetizado en este trabajo. | 39 |
| Figura 6.4.2: Micrografías HR – TEM del $Ga_{1-x}Al_xN$, $x = 0.50$ | 40 |

| | |
|--|----|
| Figura 6.4.3: Micrografías HR – TEM de la muestra $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, $x = 0.50$. | 41 |
| Figura 6.4.4: Espectros Raman de las muestras sintetizadas en este trabajo | 42 |
| Figura 6.4.5: Comparación entre las intensidades de emisión. | 43 |

B. Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 5.2.1: Cantidades de las mezclas para obtener $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ | 16 |
| Tabla 5.2.2: Cantidades de las mezclas para obtener $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ | 17 |
| Tabla 6.1.1: Brechas energéticas registradas para el GaN | 22 |
| Tabla 6.2.1: Convención de colores para la sección 6.2 | 24 |
| Tabla 6.2.2: Rendimientos de reacción en la síntesis de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ | 25 |
| Tabla 6.2.3: Información sobre la absorción de IR de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ | 28 |
| Tabla 6.2.4: Brechas energéticas para el $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ | 29 |
| Tabla 6.3.1: Convención de colores para la sección 6.3 | 30 |
| Tabla 6.3.2: Rendimientos de reacción en la síntesis de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ | 32 |
| Tabla 6.3.3: Información sobre la absorción de IR de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ | 33 |
| Tabla 6.3.4: Brechas energéticas del $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ | 35 |
| Tabla 6.4.1: Convención de colores para la sección 6.4 | 37 |
| Tabla 6.4.2: Estequiometrías propuestas para los nitruros cristalinos | 38 |

Abreviaturas y anglicismos

| | |
|----------|---|
| XRD | Difracción de rayos X (por sus siglas en inglés). |
| FESEM | Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (por sus siglas en inglés). |
| TGA | Análisis termogravimétrico (por sus siglas en inglés). |
| MOCVD | Depósito químico de vapores por precursores organometálicos (por sus siglas en inglés). |
| MBE | Epitaxia de haces moleculares (por sus siglas en inglés). |
| HR – TEM | Microscopía electrónica de alta resolución (por sus siglas en inglés). |
| IR | Infrarrojo. |
| UV – vis | Ultravioleta visible. |

A mi maravillosa compañera de vida.

PRESENTACIÓN

El nitruro de galio, GaN, es un importante material semiconductor de tipo III – V que cristaliza en las estructuras blenda y wurtzita, siendo esta última la estructura más estable ($a = 3.18962 \text{ \AA}$, $c = 5.18674 \text{ \AA}$) a la temperatura de operación de los dispositivos electrónicos, que va de $0 - 70^\circ\text{C}$ cuando el uso es comercial a -40 a 80°C si es industrial ^[1,2]. Dicho semiconductor es ampliamente utilizado en la fabricación de diodos láser y de diodos emisores de luz (LD y LED, por sus siglas en inglés, respetivamente), debido principalmente a que:

1) La brecha energética(o *band – gap*) de este material, en la estructura tipo wurtzita, es de 3.39 eV bajo condiciones estándar, y por lo tanto pertenece a los *semiconductores de brecha amplia*. Dicha brecha energética puede ser modificada añadiendo impurezas tanto de aluminio como de indio para ampliar el espectro de longitudes de onda de emisión que se requieren en la fabricación de los LEDs. Los valores de las brechas energéticas determinadas para el nitruro de aluminio, AlN, y el nitruro de indio, InN, son 6.2 y 0.9 eV , respectivamente.

2) El GaN puede doparse tanto tipo *n* como *p*, lo cual permite la formación de homouniones *p – n*, que a su vez permiten tener una alta eficiencia en la recombinación radiativa entre electrones y huecos, que es necesaria para la emisión de luz.

3) Otras propiedades que hacen al nitruro de galio un material tecnológicamente interesante es su alta dureza mecánica y resistencia a la fractura, así como su alta velocidad de saturación, pequeña constante dieléctrica, alta conductividad térmica y baja sensibilidad a la radiación ionizante, lo cual hace a este compuesto adecuado para la producción de dispositivos de alto poder, frecuencia y temperatura.

No obstante, la síntesis de GaN y sus derivados dopados se consigue normalmente a través de técnicas de capas delgadas como la epitaxia de haces

moleculares (MBE, por sus siglas en inglés) o el depósito químico de vapores metalorgánicos (MOCVD, por sus siglas en inglés), las cuales son técnicas poco accesibles y que operan en condiciones fuera del equilibrio químico, razón por la que se acarrearán problemas como la formación de fases secundarias o la falta de reproducibilidad en la síntesis, además de ser técnicas costosas y de difícil acceso.

En el presente trabajo presentamos los resultados de la síntesis de nanoestructuras de GaN, GaAlN y GaInN a partir de galio metálico, urea y nitratos de indio o aluminio, los cuales son reactivos accesibles y poco peligrosos durante su manipulación. La forma en la que se trataron los reactivos mencionados fue a través de mezclas por molienda, seguido de calentamientos a temperatura constante bajo flujo de nitrógeno.

La presente tesis está estructurada de la siguiente manera: En el capítulo 1 se hace una revisión sobre los reportes en la literatura sobre la síntesis del GaN por métodos químicos, entre ellos, la metátesis en estado sólido y la nitruración por flujo de amoníaco. También se hace mención de los tamaños de partícula obtenidos y de los métodos que utilizaron para caracterizar dichos sistemas.

En los capítulos 2, 3 y 4 se presentan el planteamiento del problema, la hipótesis en torno al trabajo de investigación y los objetivos de éste, respectivamente. En el capítulo 5 se presenta los materiales utilizados y la metodología seguida para la obtención y estudio de los nitruros sintetizados.

En el capítulo 6 se exponen los resultados obtenidos y se efectúa un análisis en torno a ellos. Finalmente, se plasman las conclusiones de esta tesis en el capítulo 7.

A continuación se presenta una revisión de los métodos químicos que se han utilizado en la obtención de nitruro de galio nanométrico.

1.1. Metátesis en estado sólido

A través de metátesis en estado sólido se han obtenido nitruros de titanio (TiN), zirconio (ZrN), hafnio (HfN), vanadio (VN), lantano (LaN) y galio (GaN) ^[3 – 5]. Dicho método consiste en formar una mezcla de nitruros de metales alcalinos o alcalinotérreos, con cloruros del metal precursor bajo atmósfera inerte, o bien, el uso de técnicas Schlenk, para posteriormente colocar la mezcla dentro de una ampula al vacío. Posteriormente, dicha ampula se calienta hasta alcanzar una temperatura que ocasiona una detonación, dando origen al nitruro de interés. Las temperaturas que se utilizan para detonar se encuentran en el intervalo de 300 – 600 °C. La fase y estequiometría de los nitruros que se obtienen con este método puede modularse según la naturaleza del agente nitrurante y de la cantidad de precursor. En general, el uso de azida incrementa el grado de nitruración del producto pero disminuye su cristalinidad.

Cumberland^[6] *et al.* reporta la formación de nitruro de galio, aunque con bajos rendimientos, partiendo de Ga₃ y Li₃N en presencia de LiNH₂ y NH₄Cl. El uso del amiduro de litio favorece la formación GaN en lugar de la del Li₃GaN₂, mientras que el NH₄Cl tiene como fin disminuir la temperatura de reacción y la velocidad de propagación del calor de la misma.

Otra manera de obtener el GaN a través de detonación es la que ha sido reportada por Fischer *et al.* ^[7 – 8]: se parte de GaCl₃ recién sublimado, el cual se disuelve en THF. A la disolución obtenida se le añade NaN₃ disuelta en THF. Así, se obtiene el complejo Na[Ga(N₃)₄], el cual se hace reaccionar con trietilamina para formar otro complejo de fórmula (Et₃N)Ga(N₃). Este último compuesto es el

que se introduce a un recipiente de acero para su detonación a 400°C. Los tamaños de partícula obtenidos van de 2 – 7 nm.

1.2. Síntesis solvotérmica

Se ha informado de la obtención del GaN a través de síntesis solvotérmica partiendo del Ga₂O₃^[9-10]. Hong Zhang y colaboradores^[9] parten de una mezcla de óxido de galio con NH₄Cl y magnesio elemental, la cual se manipula dentro de una caja de guantes bajo flujo de nitrógeno. Posteriormente, la mezcla se pone dentro de una autoclave bajo atmósfera de argón, durante 8 horas a 650 °C. El tamaño de las partículas de GaN se determinó a través de SEM y resultó ser menor de 30 nm, aunque éstas presentan aglomeración. El autor también informa que con esta ruta de síntesis existe la presencia del Ga₂O₃ si se trabaja por debajo de 600°C.

Liangbiao Wang *et al.*^[10] parten de una mezcla de Ga₂O₃ con magnesio y NaNH₂. Dicha mezcla se mantiene entre 400 y 550°C por 12 h. Los tamaños que se obtienen (medidos por XRD) con esta variante son de 9, 18 y 30 nm a las temperaturas de 400, 450 y 550°C, respectivamente. La presencia del magnesio en el medio de reacción es crucial para la formación del nitruro de galio, pues sin éste la reacción pasa de exotérmica a endotérmica.

Los dos autores mencionados efectúan pruebas de estabilidad al aire utilizando análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés). Los resultados muestran que el GaN no aumenta su masa por debajo de los 750°C. En el caso de Hong Zhang, el estudio se hace hasta los 1000°C. A esa temperatura el aumento de masa de la muestra es de 8.722 %. Si la oxidación del GaN fuera completa, la muestra presentaría un aumento del 11.93%.

1.3. Nitruración de precursores bajo flujo de amoníaco

Muchos autores han informado sobre la obtención del GaN mediante la formación de un precursor que posteriormente es tratado térmicamente bajo flujo de algún agente nitrurante, que por lo regular es amoníaco. Jacob^[11] hace un análisis termodinámico sobre la formación de diferentes nitruros metálicos a partir

de la reacción que existe entre óxidos, sulfuros y halogenuros de los metales precursores con amoníaco o hidracina, N_2H_4 .

Por un factor predominantemente entrópico, se espera que el equilibrio esté desplazado hacia la formación de los nitruros cuando el precursor se trate de algún halogenuro que reacciona con la hidracina ($\Delta G_f^\circ = 149.3 \text{ kJ/mol}$ a 298 K). Otros factores como la velocidad de flujo del agente nitrurante y el tamaño de las partículas del precursor así como su amorficidad también tienen efecto en la reacción de formación del nitruro.

Por otro lado, Keyan Bao ^[12] parte de una disolución acuosa de $GaCl_3$ a la cual le adiciona etanolamina, la mezcla obtenida se lleva a un autoclave a $180^\circ C$ por 12 horas. Así, se obtienen microesferas ($1.5 - 2.5 \mu m$, determinado por FESEM) de Ga_2O_3 , las cuales, después de purificar y secar, se ponen bajo flujo de NH_3 durante una hora utilizando una pendiente de $1^\circ C/min$. La transformación de óxido a nitruro de galio se da conservando la forma de las partículas iniciales. El GaN como única fase se obtiene cuando la temperatura se ajusta a $800^\circ C$, mientras que a $700^\circ C$ se obtiene una mezcla de GaN y Ga_2O_3 . Además, cuando se varía el tiempo de calentamiento, manteniendo la temperatura a $800^\circ C$, se observa que por debajo de los 30 minutos el producto obtenido es una mezcla de nitruro – óxido.

La síntesis de GaN a partir del oxohidroxido de galio, $GaO(OH)$, también ha sido informada ^[13 - 15]. Gopalakrishnan obtiene el $GaO(OH)$ por digestión via sonicación de galio metálico en ácido nítrico concentrado, en relación molar 1:6. El producto obtenido es dispersado en una relación (1:90) con 2 – propanol bajo agitación constante durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó NH_4OH bajo agitación constante. El producto se filtra, lava y seca para posteriormente tratarse térmicamente a las temperaturas de 900, 950 y $1000^\circ C$ durante dos horas bajo flujo de NH_3 . De esta manera, se sintetizan partículas de GaN de tamaños de 29, 31 y 61 nm (FESEM), de menor a mayor temperatura. Con esta ruta de síntesis, el mismo autor también ha sintetizado $In_xGa_{1-x}N$ ^[13]. Con base en la difracción de

rayos X y el uso de la fórmula de Vergard, Gopalakrishnan determina que la sustitución del indio por el galio es de 0.4962.

Keyan Bao^[15] parte de 20 mL de una disolución acuosa del GaCl_3 que se adiciona a 25 mL de DMF. El pH de la disolución se ajusta entre 6 y 7 con NH_4OH para transferirse después a una autoclave y calentar a 190°C por un día. El producto purificado resulta ser $\text{GaO}(\text{OH})$, el cual se trata térmicamente con flujo de NH_3 a 850°C por 90 minutos. Las partículas que se obtienen, con esta ruta, tienen forma de barra y oscilan entre 50 – 150 nm de tamaño (FESEM).

El método sol – gel ha sido explorado por Hailian Qiu^[16]. En este caso se parte de 6 g de galio metálico que se digiere en 10 mL de ácido nítrico concentrado y cuyo pH se ajusta con NH_4OH después de la digestión. Posteriormente se adicionan 1.5 g de ácido cítrico para formar un gel tras la agitación por 2 horas a 80°C . El gel se somete a flujo de amoníaco a 900°C por una hora, utilizando una pendiente de $8^\circ\text{C}/\text{min}$, para obtener nanopartículas de GaN de 11.2 nm (XRD).

El complejo de Ga – EDTA ha sido explorado para la formación del GaN por Ganesh y colaboradores^[17]: se parte de una disolución acuosa de GaCl_3 y EDTA con un pH = 9, el cual se mantiene fijo a través del sistema $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. La disolución se agita por 6 horas a 70°C para posteriormente poner el complejo bajo flujo de amoníaco durante 8 horas, entre $600 - 900^\circ\text{C}$. Con este método, se obtiene como fase única la wurtzita de GaN a 900°C , pues debajo de esa temperatura, coexisten Ga_2O_3 y $2\text{GaONO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$. El tamaño de partícula que se obtiene a 900°C es de 20 nm (TEM).

La síntesis del GaN se ha probado utilizando otros flujos, o atmósferas, menos reactivos. Wook – Sik Jung *et al.*^[18] calentó $\beta - \text{Ga}_2\text{O}_3$ bajo flujo de acetonitrilo diluido en argón y de melanina diluida en argón a diferentes temperaturas por 3 horas. La fase única de GaN se consigue desde los 900°C con acetonitrilo y desde los 800°C con la melanina. Además, los autores monitorean la reacción a través de resonancia magnética nuclear de ^{71}Ga con giro en el ángulo

mágico. La señal del nitruro de galio aparece en 327 ppm, con un ancho aproximado de 100 ppm. Vale la pena mencionar que se obtiene otra señal, poco intensa, en 410 ppm para la síntesis con melanina a 900°C, la cual se atribuye a una deficiencia de nitrógeno en el GaN o a la presencia de electrones en la banda de conducción (ajuste Knight).

1.4. Nitruración con urea

Buha *et al.*^[19] han reportado la síntesis de los nitruros TiN, VN, TaN y GaN a partir de la reacción de nano-óxidos de los metales precursores con exceso de cianamida o de urea, en atmósfera de argón y calentando entre 800 – 900 °C. La síntesis del GaN se consigue a partir de la urea o la cianamida y el γ - Ga₂O₃, a 800°C. En esas condiciones, el nitruro de galio es fase única. Los tamaños obtenidos rondan en los 3 nm (XRD). Algunos resultados interesantes que se obtienen de esta publicación es que la formación del VN se consiguió mediante la reacción entre nanobarras de V₂O₃ (25 – 50 nm x 150 – 250 nm) con urea o cianamida, mientras que las nanopartículas esféricas de V₂O₃ (20 – 50 nm) sólo reaccionaron con la cianamida para formar el nitruro. La amorficidad es otro factor que influye en la síntesis del TaN, que sólo se consigue cuando se parte de óxido de Tántalo amorfo y cianamida.

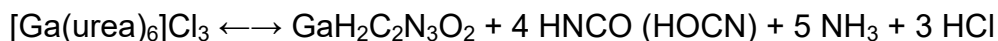
Giordano *et al.*^[20] y Yao *et al.*^[21] han incursionado en la obtención de nitruros metálicos a partir de geles de urea y cloruros metálicos. El procedimiento experimental consiste en disolver 1 g de la sal del metal (MoCl₅, WCl₄, NbCl₅, CrCl₃·6H₂O, TiCl₄, GaCl₃, VOCl₃) en 2 g de etanol, seguido de la incorporación de urea, el proceso que se describe toma dos horas normalmente. El gel obtenido se trata en flujo de nitrógeno a 800°C por 3 horas. La pendiente de calentamiento se ajusta de manera que la temperatura deseada se alcance después de 4 horas. En general, los resultados obtenidos con esta ruta muestran que una relación alta de urea: metal, favorece la formación de carburos, mientras que si ésta es pequeña, la formación de nitruros predomina. Además, con base en los resultados obtenidos por XRD y TGA, la ruta en la que los precursores se transforman en sus nitruros se sugiere que es diferente. Por ejemplo, la síntesis del TiN parece necesitar de la

formación del TiO_2 para posteriormente nitrurarse por acción de los derivados de la urea. El mecanismo de nitruración también se ve que depende de la relación urea: metal, y lo descrito anteriormente sobre la formación del TiN ocurre sobre todo a valores pequeños del cociente mencionado, pues de lo contrario, la ruta se parece más a aquella que ocurre con el vanadio, el cual se transforma a nitruro mediante la formación de un intermediario vítreo.

Se ha reportado ^[22] que tanto el aluminio como el galio forman un complejo con la urea de fórmula $[\text{M}(\text{urea})_6\text{Cl}_3]$, el cual pertenece al grupo espacial P3c1 . Por otra parte, el indio forma el compuesto de fórmula $[\text{In}(\text{urea})_3]\text{Cl}_3$, el cual pertenece al grupo espacial Pa3 . Los complejos anteriores han sido utilizados para la obtención de nitruros por descomposición en flujo de nitrógeno entre $800 - 1000^\circ\text{C}$ o por descomposición solvotérmica en trioctilamina^[23] o tolueno a 450°C durante un día. La obtención del InN viene acompañada de la formación de In_2O_3 con los métodos expuestos.

Zhuang *et al.* ^[24] produjeron el complejo $[\text{Ga}(\text{urea})_6\text{Cl}_3]$ mediante la digestión de 2 g de Ga_2O_3 en HCl concentrado seguido de la evaporación del disolvente a sequedad. Posteriormente se adicionaron 15 g de urea en 20 mL de isopropanol bajo agitación magnética durante dos horas. El complejo se filtra, lava con etanol y seca para después ser tratado térmicamente a 350°C durante 1 – 4 horas bajo flujo de amoníaco para formar el GaN . La difracción de rayos X revela que los tamaños del cristal van de 5.6 – 7 nm y que las impurezas dejan de ser visibles por espectroscopía IR con un tiempo de 3 horas. De manera independiente, el complejo $[\text{Ga}(\text{urea})_6\text{Cl}_3]$ es sintetizado por Yu Qiu *et al.* ^[25] a partir de galio metálico y HCl concentrado, mediante un procedimiento similar al descrito anteriormente; sin embargo, el tratamiento térmico se efectúa en primer lugar en atmósfera de argón, seguido de flujo de amoníaco por una hora entre 500 y 900°C .

A través del uso de TGA y DSC, Zhuang propone que el complejo $[\text{Ga}(\text{urea})_6\text{Cl}_3]$ se descompone en biurato de galio, $\text{GaH}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{O}$, y otras sustancias volátiles (HNCO , HOCN , NH_3 , HCl).



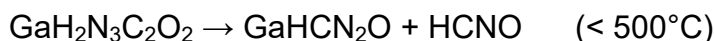
La descomposición del biurato de galio se sugiere que acontece de acuerdo a la siguiente reacción:



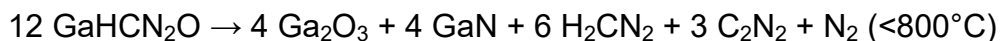
La formación del biurato de galio como intermediario en la síntesis del GaN también ha sido reportada por Podsiadlo^[26], quien parte de una mezcla de galio y urea en relación 1:3 y la trata térmicamente en atmósfera de nitrógeno y de amoníaco. El mecanismo de formación del GaN se sugiere que comienza con las siguientes reacciones:



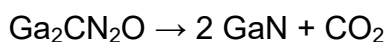
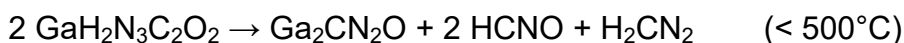
Si la reacción transcurre en atmósfera de nitrógeno, el biurato de galio se descompone como a continuación se indica:



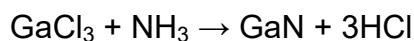
El GaHCN₂O se descompone posteriormente a óxido de galio y nitruro de galio:



No obstante, si la reacción acontece en atmósfera de amoníaco, se obtiene únicamente nitruro de galio:



Por otra parte, el mecanismo de síntesis del GaN por el método explorado por Yu Qiu involucra la formación del GaCl₃ en la atmósfera de argón y su posterior reacción con el flujo de amoníaco como a continuación se indica:



Una variante al método de síntesis que involucra a la urea consiste en partir de la sal de nitrato del metal precursor. Yu Qiu^[25] parte de una disolución concentrada de sales de nitrato en etanol (en concreto, sales de aluminio, cromo y hierro) a las cuales adiciona urea hasta obtener una relación 1:9 metal – urea. El producto precipita, se filtra y seca para posteriormente tratarse bajo flujo de NH₃ o N₂. Mediante este método, se propone que la obtención del nitruro pasa por la formación de partículas de óxido metálico, debido al poder oxidante del ion nitrato, los cuales reaccionan con los productos de descomposición de la urea.

Por otro lado, Lei^[27] parte de 0.2 g de Ga(NO₃)₃ en 2 mL de metanol con 0.3 g de urea. El complejo obtenido es tratado térmicamente bajo flujo de nitrógeno. Vale la pena mencionar que el nitrato de galio comercial posee 8 moléculas de hidratación ^[28]. Las transformaciones del complejo se siguen por análisis termogravimétrico. A partir de los termogramas obtenidos sugieren la formación de un intermediario de estructura vítrea después de los 200°C, el cual se mantiene estable hasta los 700°C. Con base en la difracción de rayos X, se determina que el tamaño de las nanopartículas de GaN obtenidas es menor a 10 nm. Utilizando el mismo método de síntesis, Lei^[27] y coautores obtienen Ga_{0.80}In_{0.20}N, Ga_{0.90}In_{0.10}N y Ga_{0.95}In_{0.05}N partiendo de nitrato de galio, nitrato de indio y urea. La estequiometría de dichos compuestos se propone con base en análisis elemental y el uso de ICP. En ese trabajo, se encuentra que la eficiencia de la incorporación de indio a la red de GaN disminuye cuando la relación galio – indio, en la mezcla precursora, rebasa la fracción molar de 0.05, lo cual se ha atribuido a la volatilidad del InN ^[11].

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA **2**

Debido a la importancia del GaN, así como de los compuestos relacionados con éste, en aplicaciones en optoelectrónica y como diodos emisores de luz, y a que la mayoría de los métodos de síntesis informados en la literatura para obtener nanopartículas de dichos compuestos involucran reactivos muy tóxicos y/o inflamables (azida de sodio, nitruro de litio, hidracina, amoníaco y cianamida) ^[29]. En este trabajo se pretende desarrollar un método de síntesis para la obtención de nanopartículas de GaN, y de GaN dopadas con In (III) y Al (III), a partir de la activación mecanoquímica mediante molienda y posterior tratamiento térmico, en atmósfera de nitrógeno, de los reactivos de partida (Ga, urea, In(NO₃)₃ y Al (NO₃)₃). Este trabajo se diferencia a los reportes hechos por Buha^[19], Giordano^[20], Zhang^[24], Yu Qiu^[25] y Lei^[27] en el sentido de que se parte de galio metálico y se utiliza flujo nitrógeno en lugar de amoníaco.

- i. La activación mecanoquímica mediante molienda de galio (Ga^0), así como de las sales de nitrato de indio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y de nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) favorecerá la formación de regiones de especial reactividad química que facilitarán el desarrollo de los procesos en fase sólida.
- ii. La obtención de las nanoestructuras de nitruro de galio dopadas con aluminio ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$) ó indio ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$) a partir del galio metálico, urea y las sales de nitrato de aluminio o indio, se verá favorecida si la síntesis se efectúa en flujo de nitrógeno y a temperaturas moderadas.
- iii.
- iv. La incorporación de los cationes de Al (III) e In (III) en la estructura cristalina de GaN, se verá favorecida debido a que el nitruro de aluminio (AlN) así como el nitruro de indio (InN) cristalizan en fase wurtzita.
- v. La incorporación de Al (III) se verá más favorecida que la de In (III) debido a que el radio covalente del aluminio (121 pm) es igual que el del Ga (III) (122 pm), siendo el del In (III) de (142 pm) ^[30].
- vi.

4.1. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de nitruro de galio y de nitruro de galio dopadas con aluminio ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$) e indio ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$), en donde el metal se inserte en la red cristalina del GaN.

4.2. Objetivos particulares

- a) Caracterizar estructuralmente a los sistemas que se obtienen.
- b) Estudiar las propiedades ópticas de los sistemas sintetizados.

5.1. Reactivos

A continuación se presenta una lista de los reactivos empleados en este trabajo, los cuales fueron usados sin llevar a cabo una purificación previa:

- Urea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Merck Grado ACS, Reag. Ph. Eur.)
- Galio, Ga (99.99%, Aldrich)
- Nitrato de Aluminio nonahidratado, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.997%, Aldrich)
- Nitrato de Indio (III) hidratado, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich)
- Nitruro de Galio (III), GaN (99.99%, Aldrich)
- Nitruro de Aluminio (III) AlN (>98%, Aldrich)
- Nitruro de indio (III), InN (99.9%, Aldrich)
- Metanol, CH_3OH (99.8+%, A.C.S., Sigma – Aldrich)
- Acetona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ($\geq 99.5\%$, ACS, Sigma – Aldrich)

5.2. Procedimiento de síntesis

Los calentamientos bajo flujo de nitrógeno se efectuaron utilizando una pendiente de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 800°C . Todos los productos obtenidos después del tratamiento térmico, fueron lavados con metanol por triplicado, separando en cada caso por centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos.

5.2.1 Preparación de la mezcla A de galio elemental – urea (1:6 mol)

A fin de preparar la mezcla **A**, alrededor de 7 mmol de galio elemental y 42 mmol de urea, se molieron en un mortero de ágata alrededor de 2 hrs hasta tener un polvo negro homogéneo. El porcentaje en masa de galio en la mezcla es de 16.186 %.

5.2.2 Síntesis de GaN

500 mg de la mezcla **A** se calentó bajo flujo de nitrógeno a 300°C por 2 horas. Sin embargo, para conseguir que desaparecieran las gotas metálicas de galio fue necesario efectuar otros dos tratamientos térmicos a 300°C por 4 horas, en donde se añadieron en total 15 mmol extra de urea. Tras conseguir que se obtuviera un sólido rosado homogéneo libre de gotas de galio sin reaccionar, se efectuó un calentamiento de 800°C durante 10 horas.

5.2.3 Preparación de la mezcla **B** de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con Urea (1:9 mol)

A fin de prepara la mezcla **B**, alrededor de 4 mmol de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 36 mmol de urea se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un sólido blanco seco. La concentración en masa teórica de aluminio elemental es de 2.95 %.

5.2.4 Síntesis de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

Con el fin de obtener los compuestos $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ con $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 , se partió de las mezclas **A** y **B** en las proporciones que se muestran en la siguiente tabla (Tabla 5.1). Las mezclas **A** y **B** se molieron en mortero de ágata durante 15 minutos para posteriormente calentarse hasta 300°C por 2 h bajo flujo de nitrógeno, en crisoles de alta alúmina utilizando una pendiente de 5 °C/min. El producto obtenido se molió y se sometió nuevamente a calentamiento, esta vez a 800°C bajo las mismas condiciones de flujo y pendiente de calentamiento.

5.2.5 Determinación de las moléculas de hidratación del $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ comercial.

Por separado, se pesaron 0.4116 y 0.5362 g del nitrato de indio comercial y se sometieron a calentamiento hasta 600°C por 4 horas. Las masas que se tienen después de calentar son 0.1469 y 0.1916 g, respectivamente. A la temperatura de calentamiento y bajo las condiciones de la atmósfera normal, es de esperar que el producto formado sea el óxido de indio. La formación del In_2O_3 se confirma a través de difracción de rayos X. Así, se obtiene que el nitrato de indio comercial tiene 4.88 moles de H_2O por mol de esta sal; en otras palabras, la masa molar del $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ es 388.748 g/mol.

| Compuesto | Masa de la mezcla A (mg) | Masa de la mezcla B (mg) |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| Ga_{1-x}Al_xN, x = 0.25 | 500 | 370 |
| Ga_{1-x}Al_xN, x = 0.50 | 690 | 1500 |
| Ga_{1-x}Al_xN, x = 0.75 | 170 | 1100 |

Tabla 5.2.1: Cantidades de las mezclas de los precursores usados para obtener Ga_{1-x}Al_xN, donde x = 0.25, 0.50 o 0.75

5.2.6 Preparación de la mezcla **C** de In(NO₃)₃ con urea (1:6 mol)

A fin de preparar la mezcla **C**, se pesaron 12 mmol de urea con 2 mmol del nitrato de indio comercial. Los polvos se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un sólido blanco seco. El porcentaje en masa de indio elemental en esta mezcla es del 15.328 %.

5.2.7 Síntesis de Ga_{1-x}In_xN

Con el fin de obtener los compuestos Ga_{1-x}In_xN con x = 0.25, 0.50 y 0.75, se partió de las mezclas **A** y **C** en las proporciones que se muestran en la siguiente tabla (Tabla 5.2). Las mezclas **A** y **C** se molieron en mortero de ágata durante 15 minutos para posteriormente calentarse hasta 300°C por 2 h bajo flujo de nitrógeno, en crisoles de alta alúmina utilizando una pendiente de 5 °C/min. El producto obtenido se molió y se sometió nuevamente a calentamiento durante 10 horas, esta vez a 800°C bajo las mismas condiciones de flujo y pendiente de calentamiento.

| Compuesto | Masa de la mezcla A (mg) | Masa de la mezcla C (mg) |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Ga_{1-x}In_xN, x = 0.25 | 370 | 210 |
| Ga_{1-x}In_xN, x = 0.50 | 370 | 640 |
| Ga_{1-x}In_xN, x = 0.75 | 80 | 430 |

Tabla 5.2.2: Cantidades de las mezclas de los precursores usados para obtener Ga_{1-x}In_xN, donde x = 0.25, 0.50 o 0.75

5.3. Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras comerciales (GaN, AlN y InN) así como las correspondientes a los compuestos de Ga_xAl_{1-x}N se obtuvieron en un equipo Siemens D5000, de la Facultad de Estudios Superiores Cuatitlán; mientras que los correspondientes a las muestras sintetizadas de nitruro de galio dopado con indio, Ga_xIn_{1-x}N, se obtuvieron en un equipo Bruker Advance D – 8 del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas del Instituto de Física de la UNAM. La radiación usada en ambos casos fue la del Cu – Kα (λ = 1.5406 Å).

Los espectros de IR, se obtuvieron en un espectrofotómetro modelo Nicolet Nexus 670 FT – IR, en un intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹, empleando pastillas de KBr, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico. El número de escaneos para el registro del espectro fue de 64.

Los espectros de absorción óptica en la región UV–visible se obtuvieron en un equipo Ocean Optics, en el modo de reflectancia difusa, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico.

Los espectros de emisión en la región del visible de los polvos obtenidos, fueron registrados en un espectrofluorímetro F7000 Hitachi, con una lámpara de 150 W de Xenón como fuente de excitación, en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. La longitud de onda de excitación fue de 280 nm.

Mediante el depósito de una gota de dispersiones en alcohol etílico de GaN, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ sobre una rejilla de cobre – carbono de 300 divisiones, se adquirieron las micrografías HR – TEM en un microscopio analítico FastTEM JEOL 2010 (IF – UNAM), para la muestra $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ $x = 0.25$, y en un microscopio JEM – ARM200F (CINVESTAV – Zacatenco) para las muestras GaN y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ con $x = 0.25$. El voltaje de operación en ambos microscopios fue de 200 kV.

6.1 Nitruro de galio sin dopar

La reacción efectuada dio lugar a 72 mg de GaN, lo cual corresponde a un 73.30 % de rendimiento de la reacción.

Por otra parte, las reflexiones que se observan en el difractograma de rayos X del producto de la mezcla de urea con galio elemental después del tratamiento térmico a 800°C corresponden únicamente a las que se reportan en la ficha cristalográfica 89–8624 para el GaN en su fase wurtzita (Figura 6.1.1). El ensanchamiento de los picos es un reflejo del tamaño nanométrico de las partículas. A fin de estimar el tamaño de éstas se utilizó la fórmula de Scherrer^[31-32].

$$p = \frac{K\lambda}{b \cos \theta}$$

Donde p es el tamaño promedio de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, b es el ensanchamiento a la mitad de la altura del pico (expresado en radianes) y θ es el ángulo de difracción del cristal. K es una constante adimensional relacionada con la forma del cristal y que tiene un valor cercano a 0.9. La fórmula de Scherrer se aplicó a cada uno de los picos observados en el difractograma, determinándose un tamaño promedio de 12.40 ± 1.18 nm.

Por otra parte, el espectro de absorción de infrarrojo de la misma muestra de GaN nanoestructurado (Figura 6.1.2) presenta una banda que va desde 497 a 749 cm^{-1} , con un máximo alrededor de 600 cm^{-1} que es la envolvente de los fonones de la estructura wurtzita del nitruro de galio, los cuales tienen las simetrías A_1 (TO), E_1 (TO), A_1 (LO) y E_1 (LO) y que absorben en 553 , 559 , 736 y 743 cm^{-1} , respectivamente^[33].

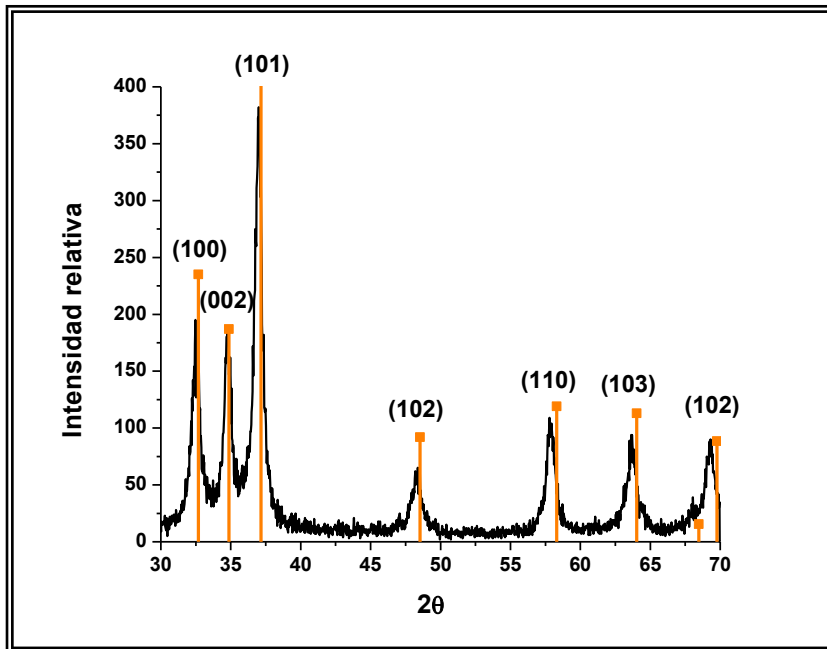


Figura 6.1.1: Difractograma del GaN sintetizado en este trabajo. Las líneas verticales en negro corresponde a las reflexiones de este compuesto en fase wurtzita, de acuerdo a la ficha cristalográfica 89 - 8624

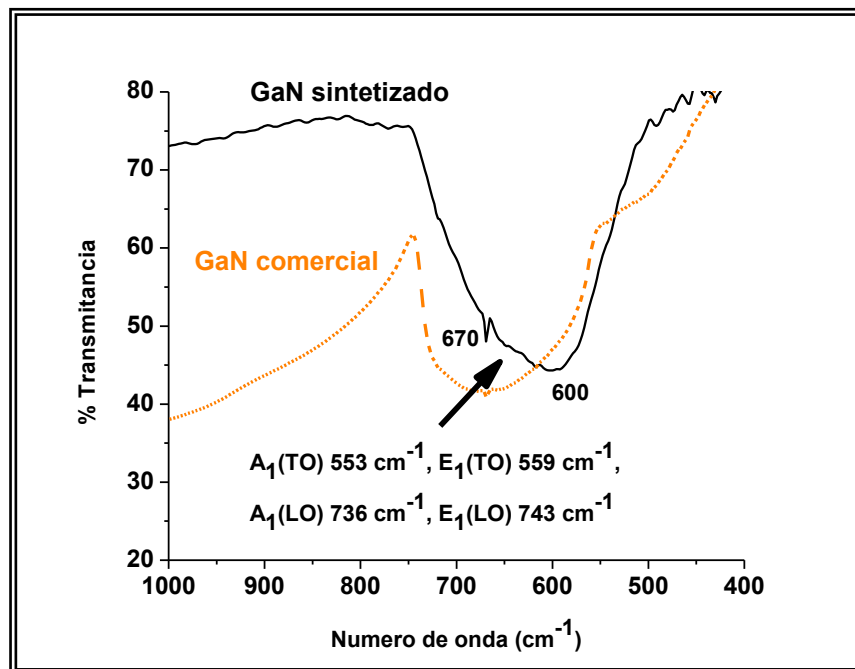


Figura 6.1.2: El espectro de absorción de IR del GaN sintetizado en este trabajo contra el de una muestra comercial del mismo compuesto.

El análisis por teoría grupos de los modos de vibración (fonones) en la estructura wurtzita nos da como resultado que éstos presentan la siguiente representación irreducible ^[34]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

Los modos con simetría E_2 son activos en Raman; aquellos con las simetrías A_1 y E_1 son activos tanto en Raman como en infrarrojo y los modos B_1 son silentes, es decir, están prohibidos tanto en Raman como en absorción de infrarrojo.

A través del espectro de absorción óptica se ha estimado el valor de la brecha energética de los semiconductores. Por una parte, la absorbancia A de un material está relacionada con el coeficiente de atenuación α mediante la siguiente expresión ^[35]:

$$A = \int_0^l \alpha(z) dz$$

Si el coeficiente de atenuación es constante a lo largo de la trayectoria l seguida por la luz, entonces $A = \alpha l$. Por otro lado, la ecuación de Tauc ^[36] permite relacionar la absorbancia de la muestra con la energía de un fotón $h\nu$ responsable de una transición de la banda de conducción a la banda de valencia:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = B(h\nu - E_g)$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación, B es una constante de proporcionalidad, E_g es la brecha energética entre los bordes de las bandas de valencia y de conducción, y n es un exponente que depende de la naturaleza de la transición entre las bandas y que puede valer 1/2, 3/2, 2 o 3 si la transición es directa y permitida, directa y prohibida, indirecta y permitida o indirecta y prohibida, respectivamente. El GaN es un semiconductor de brecha directa y permitida, por lo que la ecuación anterior se puede escribir como:

$$(h\nu\alpha)^2 = B(h\nu - E_g)$$

Es decir, el cuadrado de la absorbancia es directamente proporcional a la energía del fotón $h\nu$ irradiado sobre la muestra, razón por la que el borde de absorción en la gráfica de $(h\nu\alpha)^2$ vs. E_g corresponde a la energía de la brecha energética.

La brecha energética determinada para el GaN sintetizado en este trabajo fue de 3.3 eV, el cual es muy cercano al reportado en la literatura para este compuesto (Figura 6.1.3). Lo que podemos sugerir es que el tamaño que presentan las nanopartículas sintetizadas no es suficiente para alcanzar un régimen de confinamiento cuántico intenso que ocasione el incremento de la brecha entre las bandas (radio de Bohr ≈ 3 nm) ^[37].

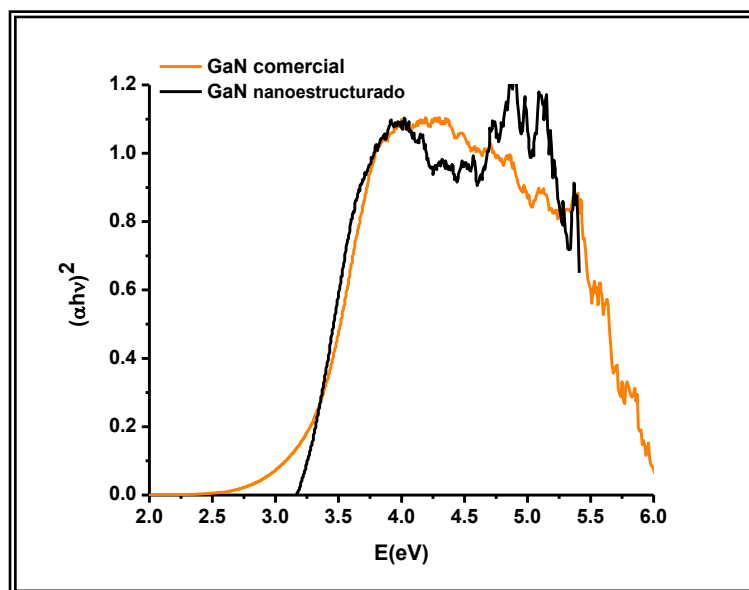


Figura 6.1.3: El espectro de absorción óptica del GaN sintetizado en este trabajo se muestra en rojo. Para el mismo compuesto se presenta en color negro el que corresponde a una muestra comercial.

| Muestra | Brecha energética (eV) |
|-----------------|------------------------|
| GaN comercial | 3.4 |
| GaN sintetizado | 3.3 |

Figura 6.1.1: Brechas energéticas registradas para el nitruro de galio.

El espectro de emisión en la región del visible de las nanoestructuras de GaN obtenidas en este trabajo (Figura 6.1.4), presentan máximos entre 442 y 466

nm (2.80 y 2.66 eV, emisión en el azul) y un hombro en 545 nm (2.27 eV, emisión en el verde). Por un lado, la luminiscencia entre 2.2 – 2.3 eV ^[38 – 40] se presenta inclusive en el GaN en *bulk* y es un efecto compite con la emisión asociadas a la transición entre bandas. Dicha emisión está relacionada con defectos nativos ^[41] de la red de nitruro de galio. Ogino y Aoki ^[43] han propuesto un modelo que involucra la transición entre un estado cercano a la banda de conducción (donador superficial) y un estado cercano a la banda de valencia (aceptor profundo, figura 6.1.5). El origen de dichos estados está relacionado con la formación de vacancias de galio, V_{Ga} , e impurezas de oxígeno que sustituyen a los átomos de nitrógeno (O_N) ^[41,43]. Por otra parte, la emisión en el azul se ha asociado a una transición que va desde la banda de conducción a un acepto profundo ^[44 – 45].

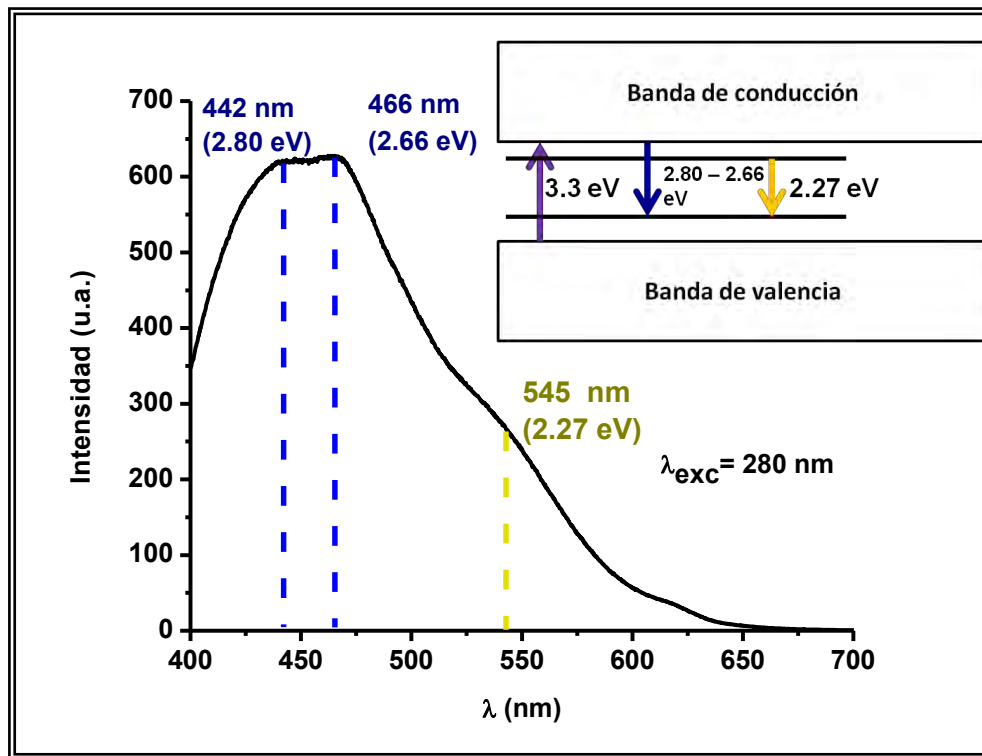


Figura 6.1.4: Espectro de emisión del GaN sintetizado en este trabajo.

Figura 6.1.5 (Inscrita): Resumen gráfico de la absorción (en morado) y emisión (en azul y amarillo) observadas para el GaN nanoestructurado.

6.2. Nitruro de galio dopado con aluminio

La convención de colores para cada muestra en cada gráfica será la siguiente (Tabla 6.2.1):

| Muestra | Color |
|--|----------------------------|
| GaN comercial | Naranja (líneas punteadas) |
| GaN sintetizado | Negro |
| Ga_{1-x}Al_xN, x = 0.25 | Azul |
| Ga_{1-x}Al_xN, x = 0.50 | Verde |
| Ga_{1-x}Al_xN, x = 0.75 | Rojo |
| AlN comercial | Morado (líneas punteadas) |

Tabla 6.2.1: Convención de colores para cada muestra a lo largo de esta sección.

En este trabajo, no se sintetizó nitruro de aluminio nanométrico porque éste demanda una temperatura mayor de síntesis ^[11].

En los difractogramas de rayos X sólo se observan las reflexiones correspondientes a la fase wurtzita del GaN para las muestras etiquetadas como Ga_{1-x}Al_xN con x = 0.25 y 0.50, respectivamente (Figura 6.2.1). Nuevamente, el ensanchamiento de los picos revela la formación de nanopartículas, y empleando la fórmula de Scherrer, se estimó que el tamaño de éstas es de 12.32 ± 1.25 nm. No obstante, para la muestra con la mayor concentración de aluminio, Ga_{1-x}Al_xN con x = 0.75, no se obtuvo un sólido cristalino.

Por otra parte, los rendimientos en la síntesis de los nitruros nanocristalinos (x = 0.25 y 0.50) son de aproximadamente del 40% (Tabla 6.2.2). Es importante señalar que ninguno de los trabajos informados en la literatura reporta los rendimientos de la síntesis de GaN ya sea dopado o sin dopar. Es probable que los rendimientos obtenidos se deban a la fusión y descomposición de la urea, la

cual ocurre entre 130 – 180°C, y que viene acompañada de la proyección y pérdida de nitrato de aluminio. Esta pérdida de nitrato de aluminio puede influir en la eficiencia de la incorporación del metal dopante a la red de GaN.

| Muestra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ | Masa del producto | Rendimiento | Fracción molar de Ga |
|---|-------------------|-------------|----------------------|
| x = 0.25 | 45 mg | 38.46 % | 11.89 % |
| x = 0.50 | 79 mg | 39.50 % | 7.67 % |
| x = 0.75 | 70 mg | 84.52 % | 3.71 % |

Tabla 6.2.2: Rendimientos de reacción de la síntesis de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

El rendimiento en la síntesis de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ con $x = 0.75$ puede deberse a la presencia de carbono producto de la descomposición de la urea ya que la muestra presentó una coloración negra, a diferencia de aquellas con $x = 0.25$ y 0.50 donde la coloración fue amarilla.

Dado que la estructura cristalina más estable del nitruro de aluminio a estas condiciones de temperatura y presión es la wurtzita, se espera que los fonones activos en IR presenten la misma representación irreducible que se comentó en la sección anterior. Lo mismo podemos afirmar para el nitruro de indio, que también cristaliza en estructura hexagonal en estas condiciones. Los fonones del AlN con simetrías: A_1 (TO), E_1 (TO), A_1 (LO) y E_1 (LO) absorben en 611, 670.8, 890 y 912 cm^{-1} , respectivamente ^[46]. Por otra parte, el espectro de absorción de infrarrojo de una muestra de AlN comercial presenta una banda que se extiende por debajo de 1143 cm^{-1} hasta el borde de la ventana espectral, con un máximo centrado en 708 cm^{-1} , también se observa un hombro en 846 cm^{-1} . Es probable que esta banda contenga a las cuatro frecuencias de absorción de los fonones descritos anteriormente ^[47].

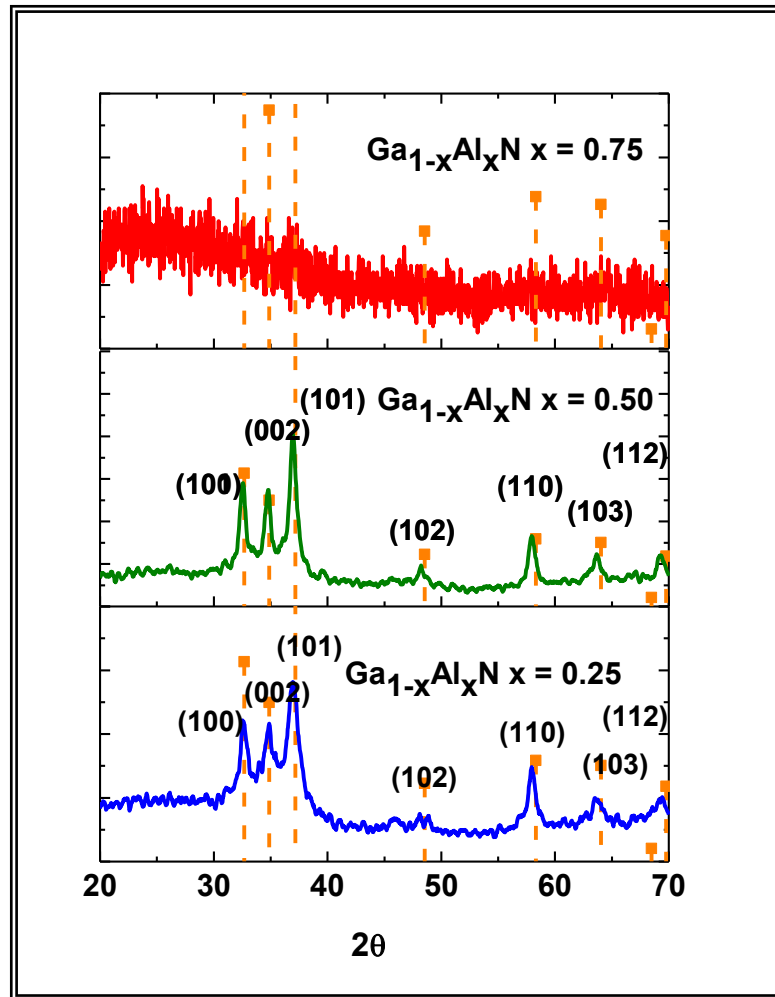


Figura 6.2.1: Difractogramas de rayos X del nitruro de galio dopado con aluminio a diferentes concentraciones. La fórmula que se presenta en cada recuadro es hipotética y se basa en las cantidades de partida de los reactivos usados.

Las muestras de nitruro de galio dopadas con aluminio (Figura 6.2.1, Tabla 6.2.2) también presentaron bandas que entre 400 a 1000 cm^{-1} . Incluso para el $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ con $x = 0.75$, el cual presenta una estructura amorfa. Con base en lo que se observa en el espectro de absorción de infrarrojo se puede sugerir la presencia de enlaces Al – N y Ga – N en los compuestos sintetizados.

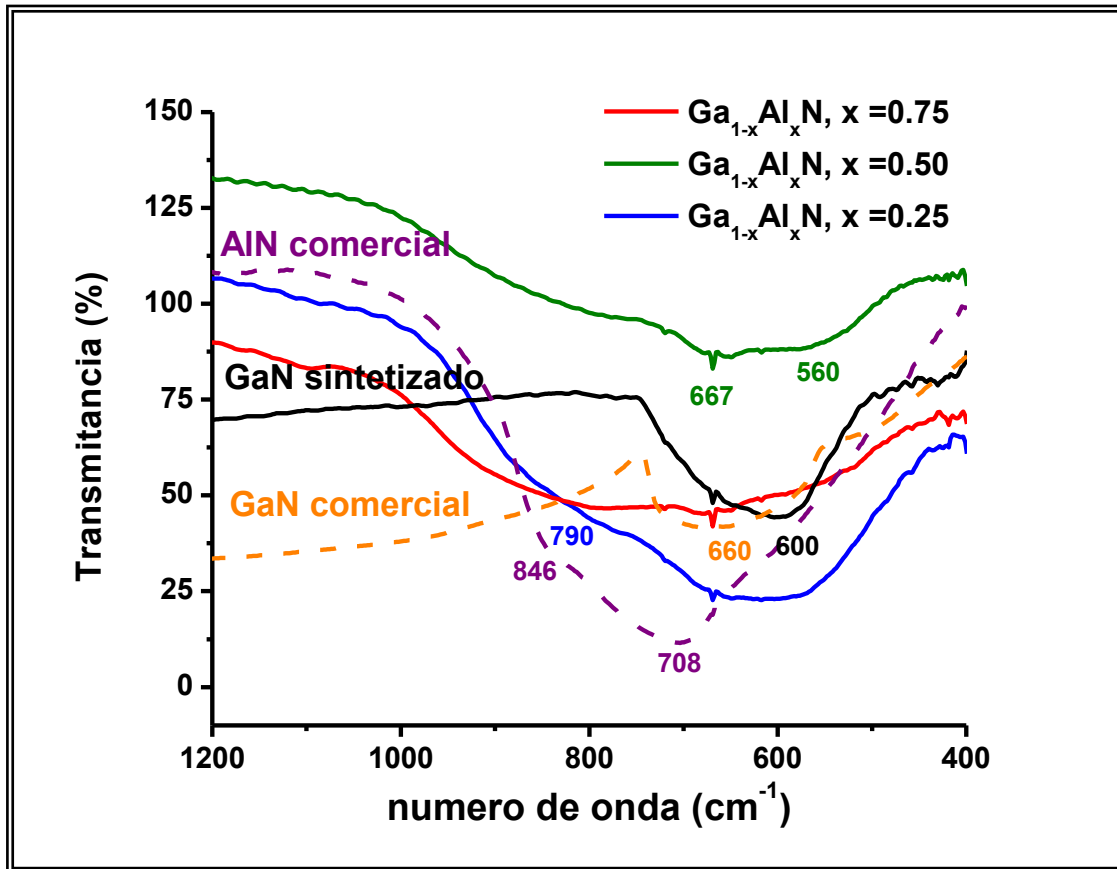


Figura 6.2.2: Espectros de absorción de infrarrojo de las muestras de nitruro de galio y aluminio sintetizadas en esta tesis. En líneas punteadas, y con los colores morado y naranja, aparecen los espectros correspondientes a las muestras comerciales de AlN y GaN, respectivamente.

El espectro de absorción óptica del Ga_{1-x}Al_xN (Figura 6.2.3) con x = 0.50 presentó un borde de absorción de 3.2 eV, es decir que disminuyó alrededor del 3% en el valor de la energía asociada al borde de absorción del GaN (3.3 eV). No obstante, para la muestra con la más baja concentración de aluminio, Ga_{1-x}Al_xN con x = 0.25, este no tiene ningún cambio en la energía del borde de absorción. Para el Ga_{1-x}Al_xN con x = 0.75 la absorción se da en toda la ventana espectral.

En los espectros de emisión de los compuestos dopados con aluminio (Figura 6.2.4) se observa la existencia de una banda en el azul centrada en 436 nm (2.76 eV), además de un hombro alrededor de 547 nm (2.26 eV). La luminiscencia observada se ubica en la misma región que aquella que se presentó para el GaN nanoestructurado; sin embargo, se ha reportado la emisión del nitruro

de AlN en la región del visible, en particular en el azul, ha sido reportada por Tang [48], Schulz [49], Berzina y Trinkler [50 – 51]. En particular, Berzina y Trinkler proponen la existencia de estados intermedios en la brecha energética entre bandas, los cuales tienen su origen en vacancias de aluminio y defectos sustitucionales de oxígeno por nitrógeno. No obstante, con base en la información recogida en absorción óptica, la brecha energética de las muestras $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ donde $x = 0.25$ o 0.50 corresponde a la del GaN, por lo que se puede considerar que la emisión registrada para dichas muestras tiene su origen en las vacancias de galio de las que se comentó en la sección anterior.

| Muestra $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ | $\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1}) | $\bar{\nu}_{mimo}$ (cm^{-1}) |
|--|--|---|
| $x = 0.00$ (GaN sintetizado) | 749 – 497 | 600 |
| $x = 0.25$ | 413.76 – 976.52 | 790 y 610 |
| $x = 0.50$ | 403.83 – 1018.74 | 667 y 560 |
| $x = 0.75$ | 428.93 – 1072.36 | 790 y 660 |
| $x = 1$ (AlN comercial) | < 1143 | 846 y 708 |

Tabla 6.2.3: Información recogida de los espectros de infrarrojo de los nitruros de galio y aluminio aquí sintetizados.

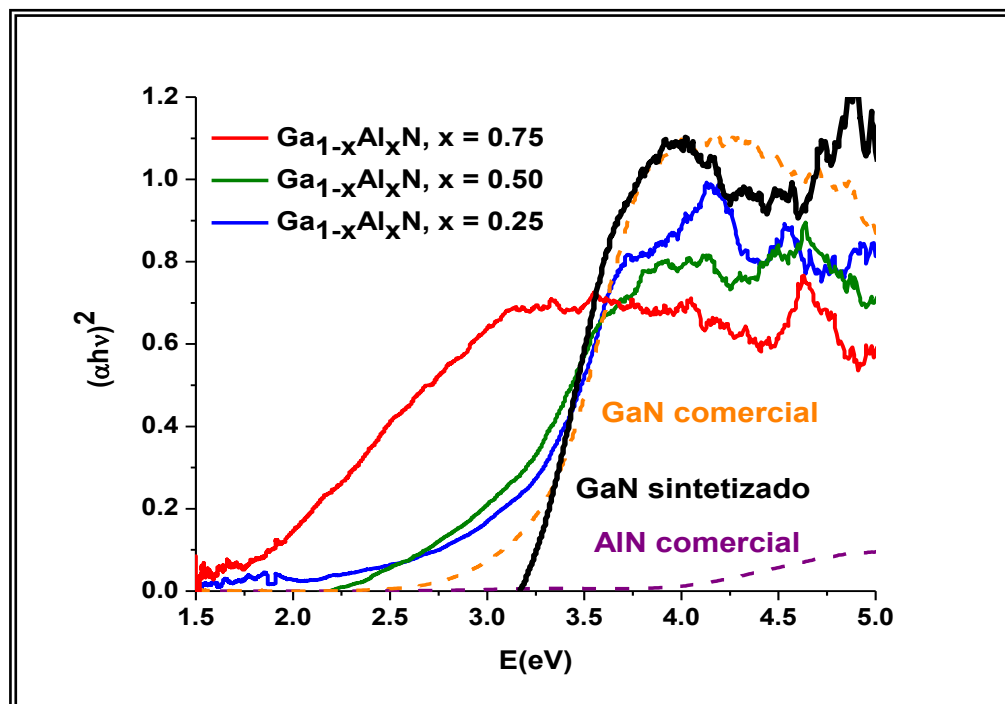


Figura 6.2.3: Espectros de absorción óptica en la región de UV – visible de las muestras $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

| Muestra | Brecha energética (eV) |
|---|----------------------------|
| GaN comercial | 3.4 |
| GaN sintetizado | 3.3 |
| Ga _{1-x} Al _x N, x = 0.25 | 3.3 |
| Ga _{1-x} Al _x N, x = 0.50 | 3.2 |
| Ga _{1-x} Al _x N, x = 0.75 | Absorbe en toda la ventana |
| AlN comercial | 3.9 |

Tabla 6.2.4: Brechas energéticas medidas con base en la fórmula de Tauc.
 El Ga_{1-x}Al_xN, x = 0.75 resultó ser amorfo.

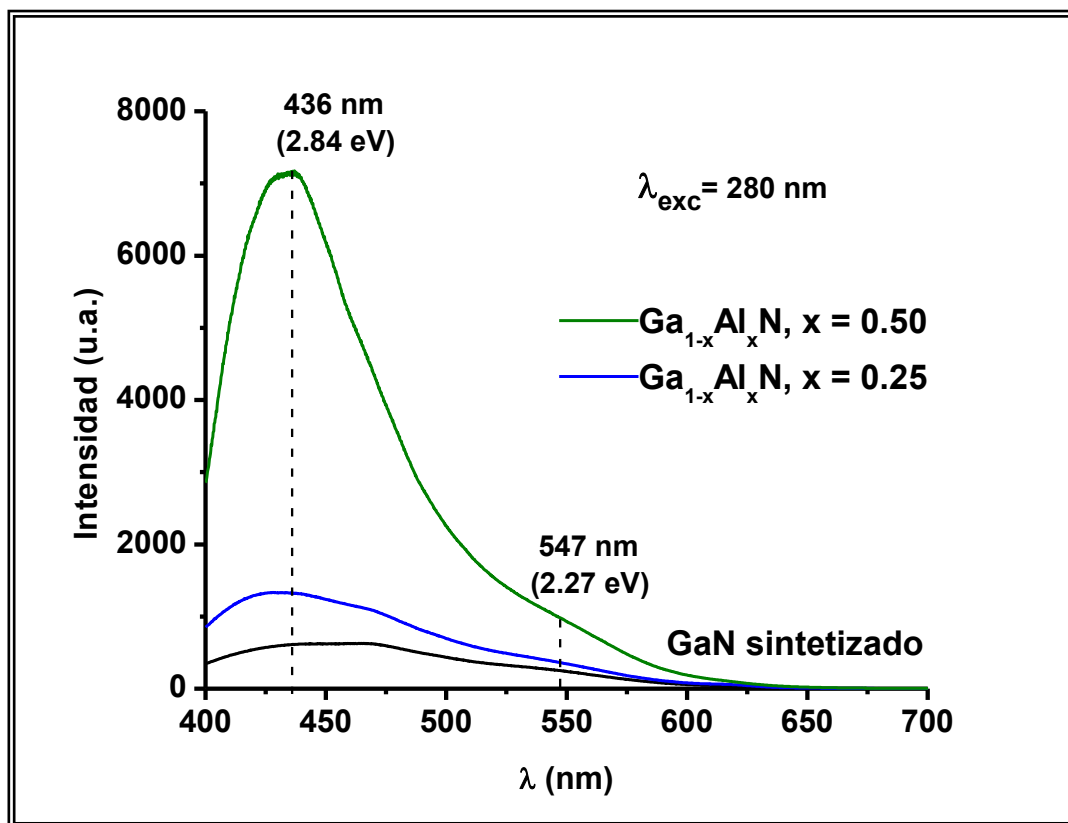


Figura 6.2.4: Espectros de emisión de las muestras de Ga_{1-x}Al_xN cristalinas

6.3. Nitruro de galio dopado con indio

En esta parte de los resultados y discusión, la convención de colores para cada muestra en cada gráfica es la siguiente (Tabla 6.3.1):

| Muestra | Color |
|--|----------------------------|
| GaN comercial | Naranja (líneas punteadas) |
| GaN sintetizado | Negro |
| Ga_{1-x}In_xN, x = 0.25 | Azul |
| Ga_{1-x}In_xN, x = 0.50 | Verde |
| Ga_{1-x}In_xN, x = 0.75 | Rojo |
| InN comercial | Morado (líneas punteadas) |
| In₂O₃ comercial | Rosa (líneas punteadas) |

Tabla 6.3.1: Convención de colores para cada muestra a lo largo de esta sección

En este trabajo, no se sintetizó nitruro de indio nanométrico porque este metal es volátil a las temperaturas de 800°C [11].

La información que se puede obtener de los difractogramas de rayos X (Figura 6.3.1) sobre el nitruro de galio dopado con indio es diversa. La muestra con fórmula Ga_{1-x}In_xN con x = 0.50 presenta una sola fase que corresponde al GaN en estructura wurtzita. El tamaño promedio de los cristales es de 8.26 ± 0.67 nm. El difractograma del compuesto con x = 0.75 presentó una única fase de In₂O₃ en estructura bixbyita (ficha cristalográfica 71 – 2194). El tamaño promedio de los cristales que se determina con la fórmula de Scherrer es de 28.78 ± 2.55 nm. La muestra con x = 0.25 presenta GaN y In₂O₃: el tamaño determinado de los cristales fue de 7.07 ± 0.14 nm y 18.79 ± 3.85 nm para el GaN y el In₂O₃, respectivamente.

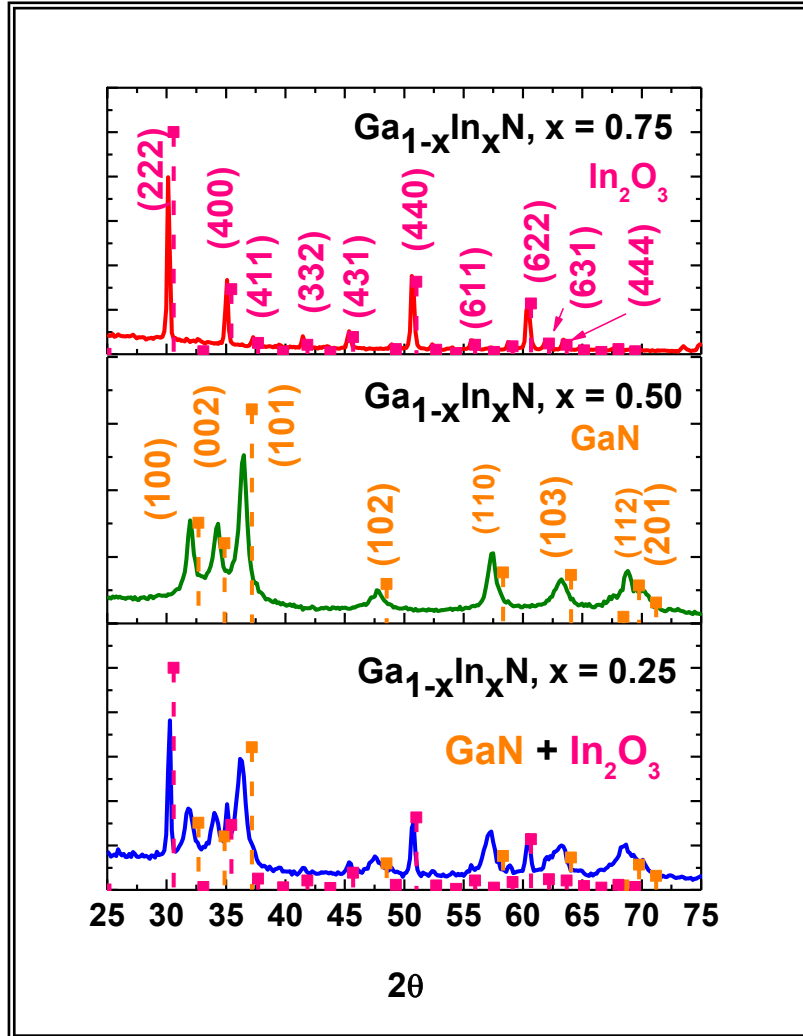


Figura 6.3.1: Difractogramas de rayos X de los compuestos de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Con rosa se indican las reflexiones correspondientes al óxido de indio y con naranja las del GaN, Las muestras con $x = 0.50$ y $x = 0.75$ dan fase única de GaN y de In_2O_3 , respectivamente.

Los rendimientos encontrados en la síntesis de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ se especifican en la siguiente tabla (Tabla 6.3.2). Los rendimientos están calculados con base en la cantidad de galio metálico en la mezcla final. Para determinar el rendimiento en la muestra con $x = 0.25$, se asumió que toda el producto correspondía al nitruro ternario y de que la muestra no contenía óxido, debido a que no se cuenta con esa información (la cual se podría determinar a través de un refinamiento del patrón de difracción ^[52 – 53]). Por otro lado, el rendimiento para la muestra con $x = 0.75$ y que

viene acompañado de un asterisco, se determinó asumiendo que lo que se formó fue In_2O_3 .

| Muestra de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ | Masa del producto | Rendimiento | Fracción molar de Ga |
|---|-------------------|-------------|----------------------|
| $x = 0.25$ | 31 mg | 29.63% | 11.89 |
| $x = 0.50$ | 35 mg | 19.34 | 7.67 |
| $x = 0.75^*$ | 69 mg | 86.93 % | 3.71 % |

Tabla 6.3.2: Rendimientos de reacción de la síntesis de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. El asterisco indica que el cálculo se hizo considerando la formación de In_2O_3

Las vibraciones de los fonones de la red de wurtzita del InN , que son visibles en absorción de IR, aparecen en 447, 476, 586 y 593 cm^{-1} y portan las representaciones irreducibles $A_1(\text{TO}), E_1(\text{TO}), A_1(\text{LO})$ y $E_1(\text{LO})$, respectivamente^[54]. Sin embargo, el espectro IR de una muestra comercial de InN presenta una banda ancha que es la envolvente de las vibraciones anteriormente mencionadas. Por otro lado, los espectros de IR de las muestras sintetizadas en este trabajo con las fórmulas $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ $x = 0.50$ y $x = 0.25$ (Figura 6.3.1, tabla 6.3.2) presentan bandas anchas por debajo de los 980 cm^{-1} , con un máximo centrado cerca de los 600 cm^{-1} . Con base en esto que se observa se sugiere la formación de enlaces $\text{In} - \text{N}$ y $\text{Ga} - \text{N}$ en las muestras mencionadas. Por otra parte, el compuesto con fórmula $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ con $x = 0.75$ presenta las vibraciones características de los fonones que caracterizan a la bixbyita, de óxido de indio en 601, 565 y 538 cm^{-1} .

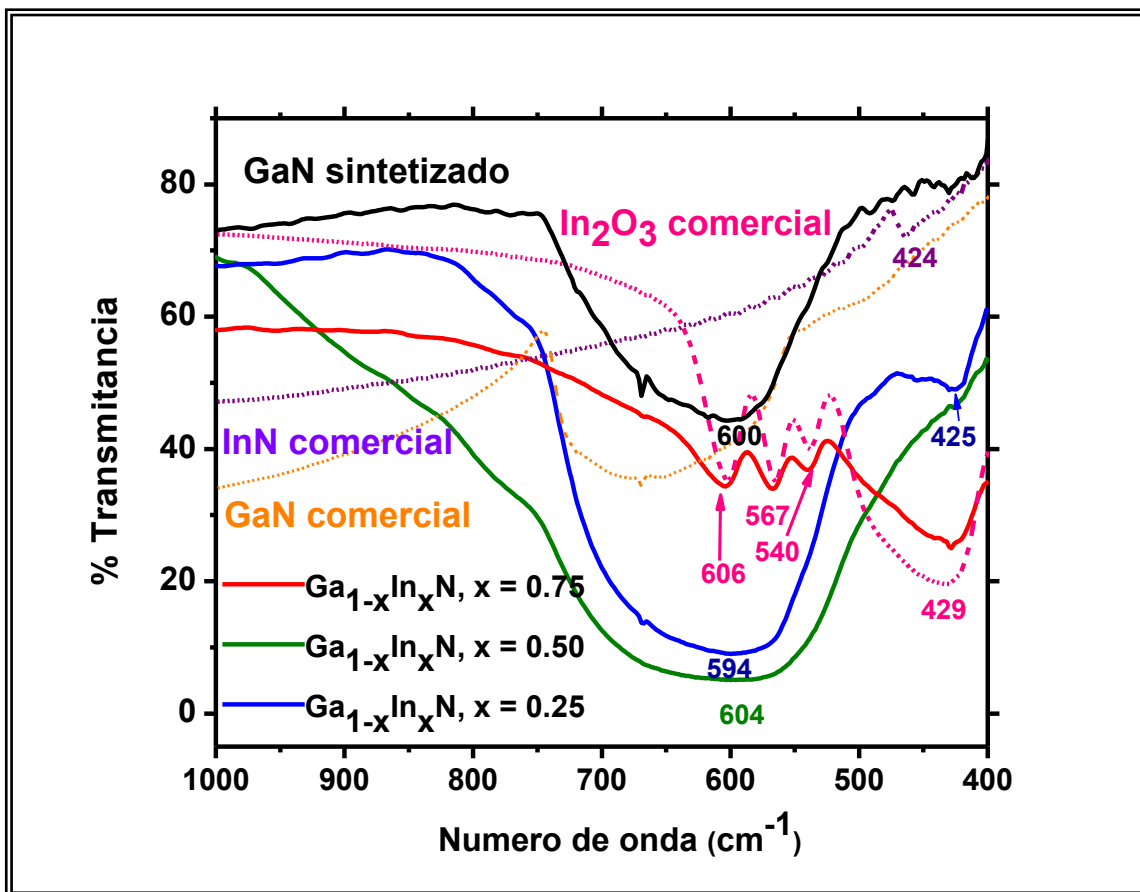


Figura 6.3.2: Espectros de infrarrojo de los compuestos $Ga_{1-x}In_xN$. En líneas punteadas se presentan los espectros de muestras comerciales de GaN (naranja), InN (morado) y del In_2O_3 (rosa).

| Muestra $Ga_{1-x}In_xN$ | $\Delta\bar{\nu}(cm^{-1})$ | $\bar{\nu}_{m_x}(cm^{-1})$ |
|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $x = 0.00$ (GaN sintetizado) | 749 – 497 | 600 |
| $x = 0.25$ | 468.84 – 828.50 | 594, 425 |
| $x = 0.50$ | < 979.53 | 604 |
| $x = 0.75$ (In_2O_3 puro) | Señales bien definidas | 606, 567, 540, 429 |
| $x = 1.00$ (InN comercial) | No se definen | 464 |

Tabla 6.3.2: Información recogida de los espectros de infrarrojo de los nitruros de galio e indio sintetizados.

Hasta aquí, de acuerdo a los resultados obtenidos, podemos sugerir que el compuesto $Ga_{1-x}In_xN$ con $x = 0.50$ está dopado con cationes de indio (III). Sin embargo, en el compuesto con $x = 0.25$ se favorece la mezcla de In_2O_3 y de GaN, y finalmente para el compuesto con $x = 0.75$ se forma el In_2O_3 en fase bixbyita.

En la figura 6.3.3 se presentan los espectros de absorción en el UV-Visible de todos los sistemas descritos previamente, así como los obtenidos en muestras comerciales de InN, GaN y del In_2O_3 .

El compuesto con $x = 0.25$ (correspondiente a la mezcla de GaN y In_2O_3) presenta un borde de absorción que inicia en 3.1 eV, mientras que el compuesto con $x = 0.5$ presenta del inicio en 3.2 eV. Por otra parte, el borde de absorción para el compuesto con $x = 0.75$ inicia en 2.8 eV, el cual, cómo era de esperarse corresponde al que se determinó para una muestra comercial de In_2O_3 (2.8 eV).

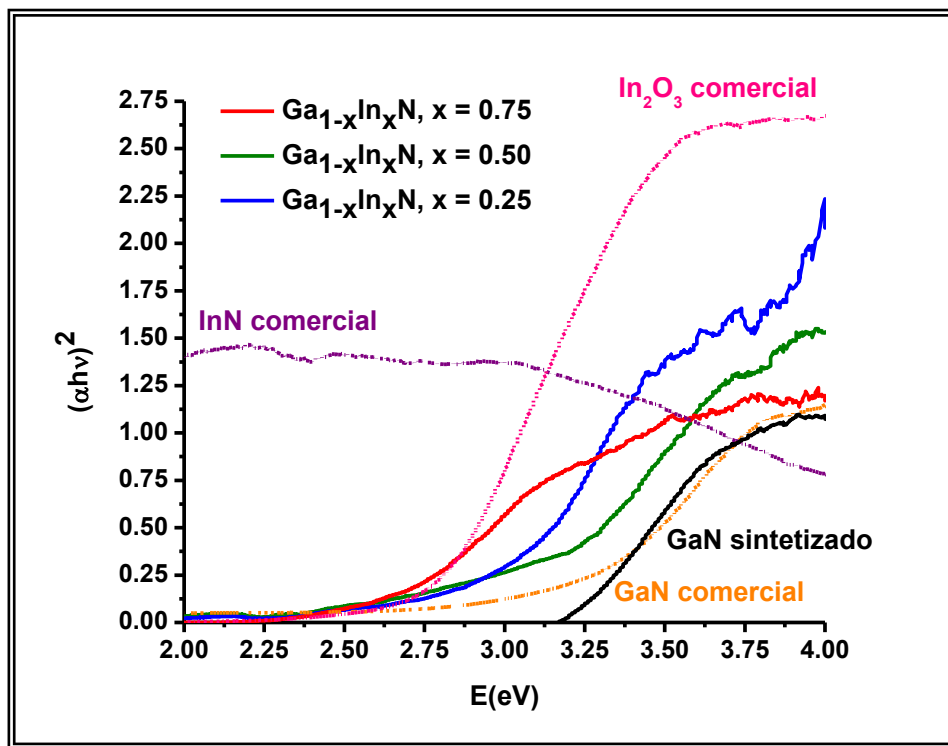


Figura 6.3.3: Espectros de absorción óptica de las muestras de nitruro de galio e indio. En líneas discontinuas, se muestran los espectros de muestras comerciales de GaN (naranja), InN (morado) y In_2O_3 (rosa).

| Muestra | Brecha energética (eV) |
|---|----------------------------|
| GaN comercial | 3.4 |
| GaN sintetizado | 3.3 |
| Ga _{1-x} In _x N, x = 0.25 | 3.1 |
| Ga _{1-x} In _x N, x = 0.50 | 3.2 |
| Ga _{1-x} In _x N, x = 0.75 | 2.8 |
| InN comercial | Absorbe en toda la ventana |
| In ₂ O ₃ comercial | 2.8 |

Tabla 6.3.4: Brechas energéticas estimadas por espectroscopia óptica.

El espectro de emisión del compuesto Ga_{1-x}In_xN con x= 0.50, es muy similar al que se obtuvo para el GaN nanoestructurado, mientras que el compuesto identificado como la mezcla de In₂O₃ y GaN, con x = 0.25 es menos intenso. La emisión de estas muestras puede atribuirse a las vacancias de galio en la red, debido a que la emisión del InN se ha reportado que ocurre en el infrarrojo ^[55 – 56]. Por otro lado, se sabe que el óxido de indio en bulto no presenta emisión; sin embargo, hay reportes de que hablan de una emisión alrededor de 550 nm para dicho compuesto en forma nanométrica ^[57].

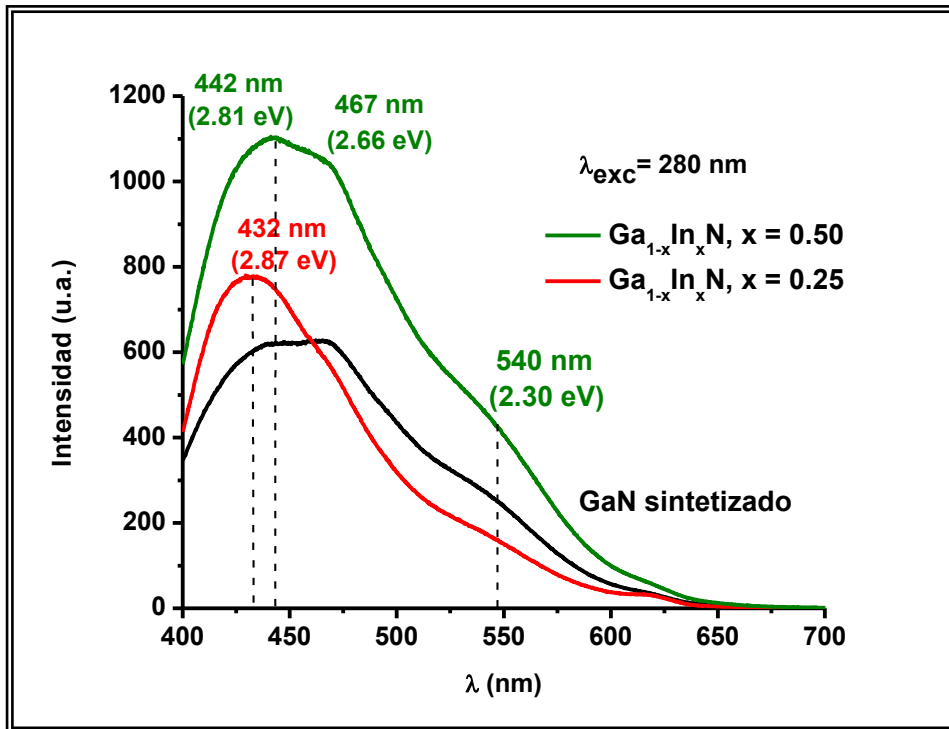


Figura 6.3.4: Espectros de las muestras con indio que contienen nitrógeno.

6.4. Comparaciones entre los nitruros puros cristalinos sintetizados

En esta parte de los resultados y discusión, la convención de colores para cada muestra en cada gráfica es la siguiente (Tabla 6.4.1):

| Muestra | Color |
|---|-------|
| GaN sintetizado | Negro |
| Ga _{1-x} Al _x N, x = 0.25 | Azul |
| Ga _{1-x} Al _x N, x = 0.50 | Verde |
| Ga _{1-x} In _x N, x = 0.75 | Rojo |

Tabla 6.4.1: Convención de colores para cada muestra a lo largo de esta sección.

Se ha determinado la concentración de un ion dopante en la estructura cristalina a través de la fórmula de Vegard [15, 58 - 59]. Dicha fórmula parte del supuesto que la variación en el parámetro de red del compuesto dopado sigue una relación lineal con la concentración del compuesto dopante. En nuestro caso, lo anterior se expresa de la siguiente manera:

$$c_{\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x\text{N}} = (1 - x)c_{\text{GaN}} + xc_{\text{MN}}$$

donde c es un parámetro de red y x la fracción del compuesto dopante en la estructura.

En los nitruros en fase wurtzita, la fracción del ion dopante se ha determinado a través de la segunda reflexión que aparece en el difractograma de la muestra aproximadamente en $35^\circ 2\theta$, la cual corresponde a los planos con índice (002) y que se orientan de forma paralela al eje c de la estructura wurtzita.

La relación que existe entre la distancia interplanar d y los índices de Miller hkl en una estructura hexagonal es [60]:

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{al}{c}\right)^2}}$$

Vale la pena recordar que la relación que hay entre la distancia interplanar d y el ángulo de difracción θ está dada por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Tomando en cuenta lo anterior, la fracción x en cada uno de los nitruros puros cristalinos se resume en la siguiente tabla 3:

| Muestra, fórmula ideal con Al o In agregado | Fórmula a partir de XRD y la fórmula de Vegard |
|--|---|
| $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, $x = 0.25$ | $\text{Ga}_{0.94}\text{Al}_{0.06}\text{N}$ |
| $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, $x = 0.50$ | $\text{Ga}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{N}$ |
| $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, $x = 0.50$ | $\text{Ga}_{0.87}\text{In}_{0.13}\text{N}$ |

Tabla 6.4.2: Fórmulas propuestas para los compuestos de GaN dopados sintetizados. Los faltantes no se incluyeron porque mostraron evidencias de formación de compuestos amorfos o mezclas de compuestos.

Las micrografías de transmisión electrónica de alta resolución (Figuras 6.4.1 – 6.4.3) muestran aglomeración de las nanopartículas, razón por la que no fue posible realizar un histograma de distribución de tamaños. Sin embargo, los tamaños de los cristales observados son del orden de 10 nm y muestran que los planos cristalinos crecen en la dirección $\langle 100 \rangle$. Por otro lado, tanto en las micrografías de las muestras $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ como en la transformada rápida de Fourier se pudo determinar que la distancia entre los planos (100) tiene un valor cercano al del compuesto sin dopar.

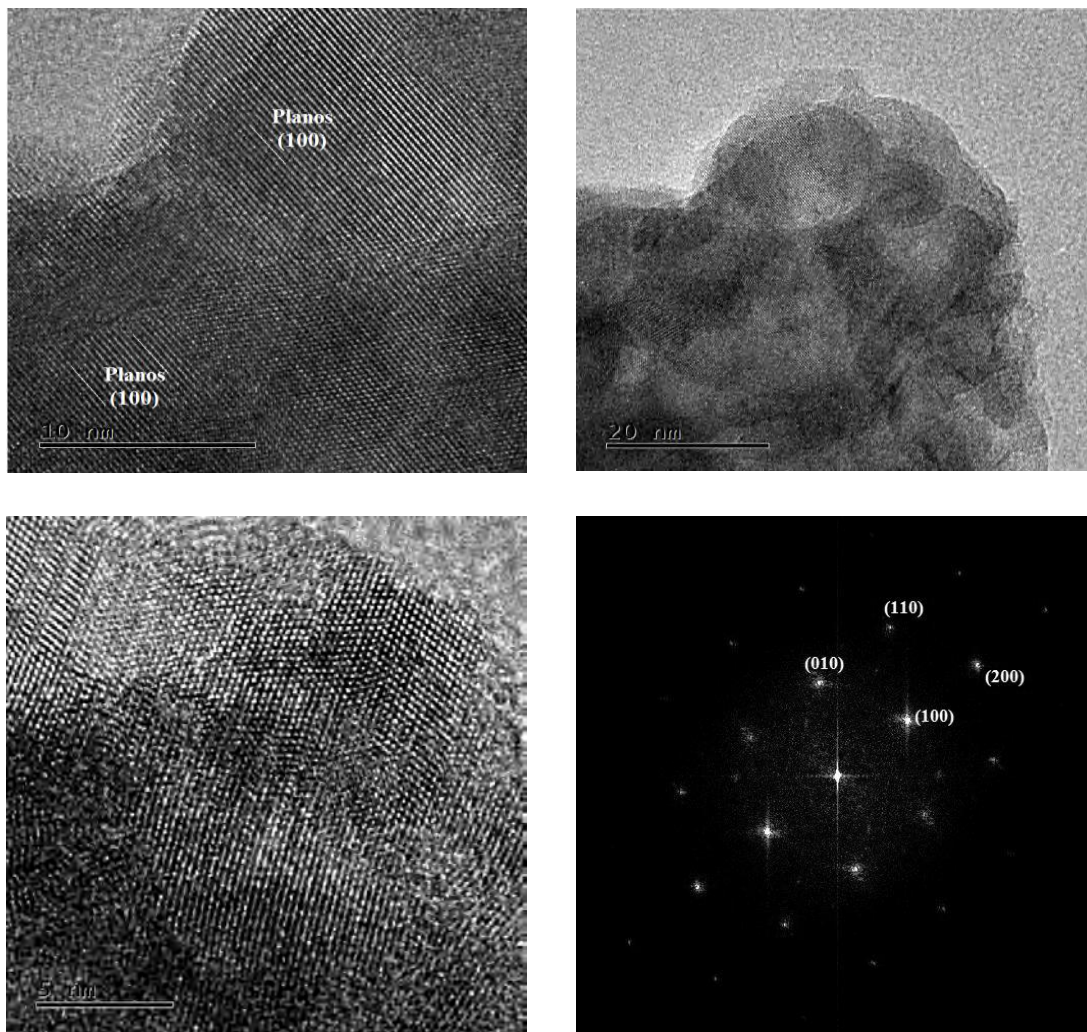


Figura 6.4.1: Micrografías HR – TEM del GaN sintetizado en este trabajo. Los planos cristalinos se orientan de forma perpendicular a la dirección $\langle 100 \rangle$. La imagen de la derecha inferior es la transformada rápida de Fourier de la imagen superior izquierda, la cual muestra que el paso del haz de electrones es paralelo al eje más largo de la wurtzita.

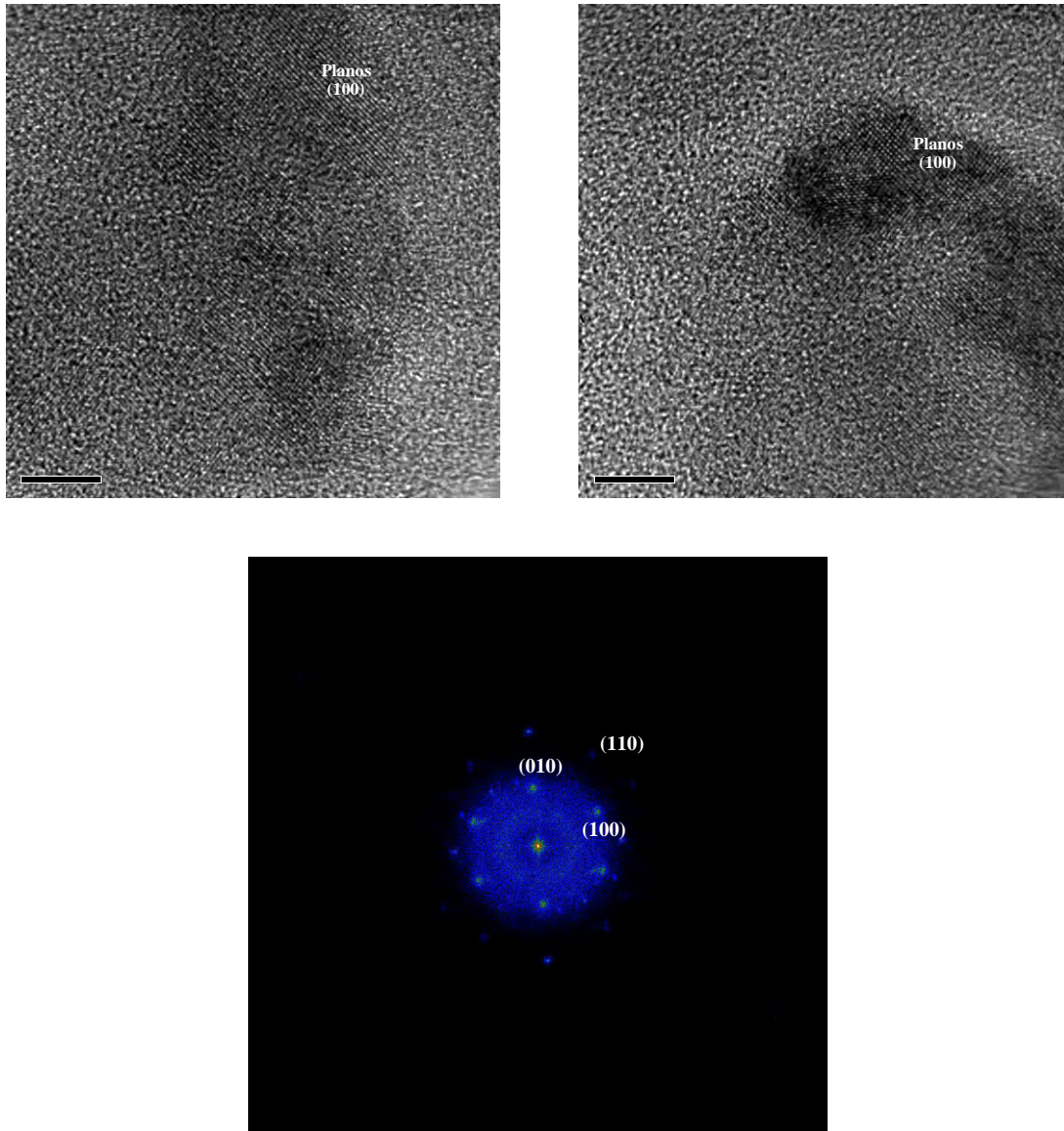


Figura 6.4.2: Micrografías HR – TEM del $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($x=0.50$) sintetizado en este trabajo. Los planos cristalinos se orientan de forma perpendicular a la dirección $\langle 100 \rangle$. La imagen de la derecha inferior es la transformada rápida de Fourier de la imagen superior izquierda, la cual muestra que el paso del haz de electrones es paralelo al eje más largo de la wurtzita.

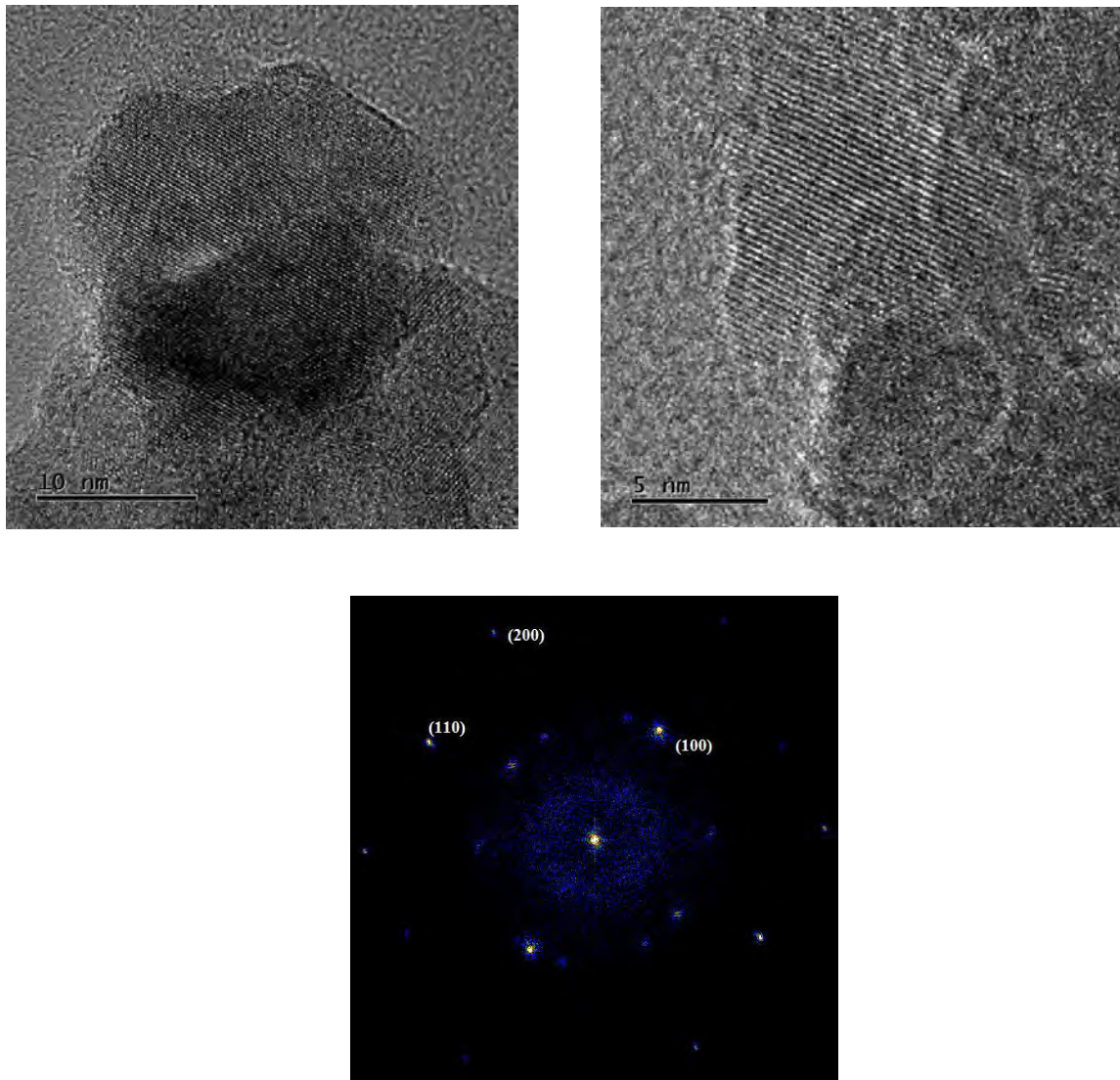


Figura 6.4.3: Micrografías HR – TEM de la muestra $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ($x=0.50$) sintetizado en este trabajo. Los planos cristalinos se orientan de forma perpendicular a la dirección $\langle 100 \rangle$. La imagen inferior es la transformada rápida de Fourier de la imagen superior izquierda.

El espectro Raman del GaN nanoestructurado (Fig. 6.4.4) presenta los tres picos característicos de la fase wurtzita localizados en 139 (modo E_2 bajo), 559 (modos $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ y $E_2(\text{alto})$) y 713 cm^{-1} (modo $A_1(\text{LO})$). Las señales que aparecen en 198, 249 y 293 cm^{-1} se han atribuido a la existencia de fonones en la frontera mientras que aquel en 409 cm^{-1} se debe a la existencia de un fonón en el punto k de la zona de Brillouin^[14].

En las secciones anteriores se ha comentado sobre la localización de los fonones con representación irreducible A_1 y E_1 , los cuales son activos tanto en absorción de IR como en Raman. En lo que respecta a los modos E_2 , que sólo son visibles en Raman, Davydov ha informado que éstos se localizan en 248.6 (bajo) y 657.4 (alto) cm^{-1} en el AlN ^[46], mientras que en el InN ^[54] se posicionan en 87 (bajo) y 488 (alto) cm^{-1} . Otros autores, como Gorczyca^[34], Sanz – Hervás^[347] y Wang^[61] han reportado las señales de dichos nitruros en posiciones similares.

Las señales de los espectros Raman de las muestras $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, con $x = 0.25$ y 0.50 , y $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ con $x = 0.50$, presentan similitudes entre ellas aún cuando la concentración real del ion dopante en la red del GaN es baja (Tabla 6.4.2). Las diferencias de este grupo de espectros con el GaN nanoestructurado puede atribuirse a la presencia de defectos de superficie ^[9,12,15].

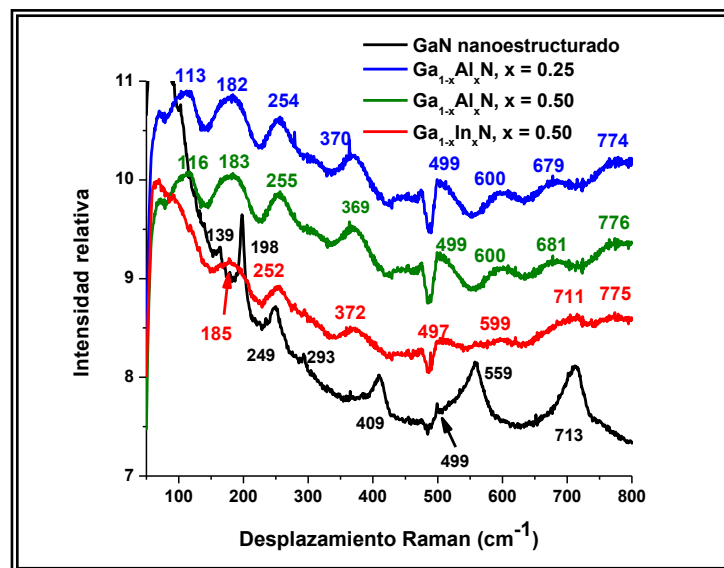


Figura 6.4.4: Espectros Raman de las muestras sintetizadas en este trabajo.

A continuación (Fig. 6.4.5), se comparan las intensidades de emisión de los nitruros mixtos obtenidos y el GaN. Con base en lo visto en las secciones anteriores, podemos sugerir que las emisiones observadas se deben a la presencia de vacancias de galio en la red del GaN. Hace falta realizar más estudios para determinar la concentración de portadores de carga o el área total de las partículas a fin de explicar las diferencias en las emisiones presentadas por los nitruros ternarios.

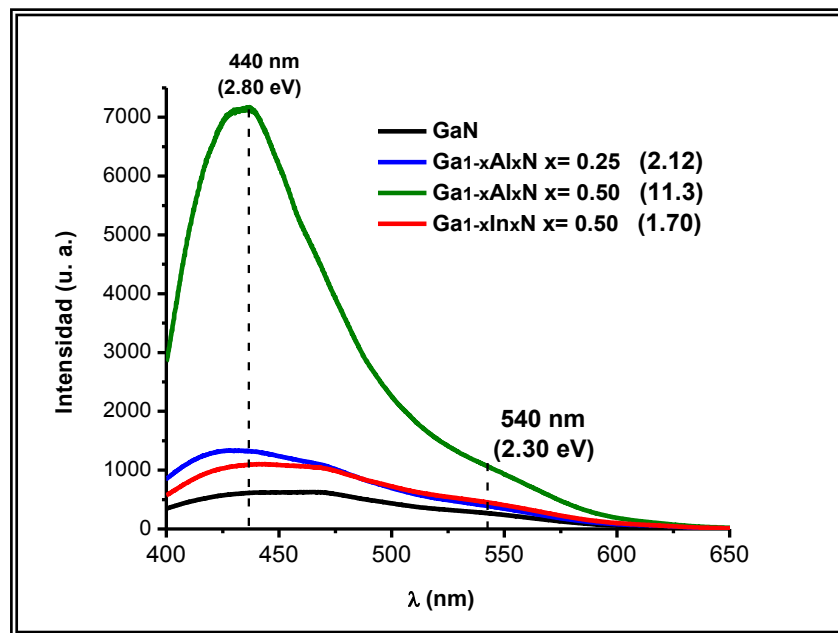


Figura 6.4.5: Comparación entre las intensidades de emisión de los nitruros cristalinos aquí sintetizados. Los números dentro de los paréntesis corresponden al factor por el cual se incrementa la emisión en comparación de la muestra sin dopar.

- Se sintetizaron nanopartículas de GaN con diámetro promedio de 12 nm en fase hexagonal a partir de la activación mecanoquímica de galio metálico y urea, calentando a 800°C, en flujo de nitrógeno.
- El confinamiento en dichas nanopartículas es débil, por lo que la energía de brecha prohibida presenta un valor muy similar al del GaN en *bulk* de 3.3 eV.
- Empleando el mismo procedimiento se obtuvieron nanocristales de $Ga_{1-x}Al_xN$ y $Ga_{1-x}In_xN$, con diámetros promedio de 15 y 8 nm respectivamente.
- Mediante la fórmula de Vegard se sugiere que la composición promedio de las muestras obtenidas es la siguiente: $Ga_{0.94}Al_{0.06}N$, $Ga_{0.96}Al_{0.04}N$ y $Ga_{0.87}In_{0.13}N$.
- Los nanocristalitos de nitruro de galio dopados con Al (III) y con In (III) presentaron un valor de energía de brecha prohibida de 3.3 eV, el cual corresponde a la brecha energética del GaN reportado en la literatura.
- De acuerdo a los resultados obtenidos, consideramos que este método de síntesis presenta problemas en el control de la introducción de dopante en la red de GaN, debido a pérdidas por proyección de urea. No obstante, se determinaron que los rendimientos en la síntesis de $Ga_{0.94}Al_{0.06}N$ y $Ga_{0.96}Al_{0.04}N$ fue del 40%, mientras que del $Ga_{0.87}In_{0.13}N$ fue del 20%.
- El GaN nanoestructurado presentó una emisión en la región del visible. La posición de los máximos entre este sistema y aquellos en donde se dopa con aluminio o indio resultó ser la misma, localizándose alrededor de 440 nm (2.80 eV) y 540 nm (2.30 eV).

1. R. Mishra, M. Keimaisi, D. Das *"The temperature ratings of Electronic Parts"* Electronics Cooling **10** (2004) 20 – 29
2. Buttay, D. Planson, B. Allard, D. Bergogne, P. Bevilacqua, C. Joubert, M. Lazar, C. Martin, H. Morel, D. Tournier, C. Raynaud *"State of the art of high temperature power electronics"* Mat. Science and Engineering **B176** (2001) 283 – 288
3. Shahbano Ali, Marco D. Aguas, Andrew L. Hector, Geoff Henshaw, Iván Parkin *"Solid state metathesis routes to metal nitrides; use of strontium and barium nitrides as reagents and dilution effects"* Polyhedron **16** (1997) 3635 – 3640
4. I.P. Parkin, A.M. Nartowski *"Solid State metathesis routes to Group IIIa nitrides: comparison of Li_3N , NaN_3 , Ca_3N_2 and Mg_3N_2 as nitride agents"* Polyhedron **17** (1998) 2617 – 2622
5. A.L. Héctor, G. Henshaw, A.V. Komarov, I.P.Parkin *"Nitrides from solid state methathesis reactions: synthesis and mechanistic"* J. Materials Processing Technology **77** (1998) 103 – 107
6. Robert W. Cumberland, Richard G. Blair, Charles H .Wallace, Thomas K. Reynolds, Richard B. Kaner *"Thermal control of methathesis reactions producing GaN and InN"* J. Phys. Chem. B **105** (2001), 11922 – 11927
7. Roland A. Fischer, Alexander Miehr, Eberhardt Herdtweck, Michael R. Mattner, Oliver Ambacher, Thomas Metzger, Eberhard Born, Sevil Weinkauff, Colin R. Pulham, Simon Parson *"Triazidogallium and derivatives: New precursors to thin films and nanoparticles of GaN"* Chem. Eur. J. **2** (1996) 1353 – 1358
8. Alissa C. Frank, Frank Stowasser, Harald Sussek, Hans Pritzkow, Claudio R. Miskys, Oliver Ambacher, Michael Giersig, Roland A. Fischer *"Detonations of Gallium Azides: A Simple Route to Hexagonal GaN Nanocrystals"* J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 3512 – 3513
9. Hong Zhang, Youkian Chen, Li Fu, Jianhua Ma *"Synthesis, thermal stability, and photocatalytic activity of nanocrystalline gallium nitride via the reaction of Ga_2O_3 and NH_4Cl at low temperature"* J. Alloys and Compounds **499** (2010) 269 – 272
10. Liangbiao Wang, Liang Shi, Qianwen Li, Lulu Si, Yongchun Zhu, Yitai Qian *"Low temperature solid – state synthesis of nanocrystalline gallium nitride"* Mat. Res. Bull. **47** (2012) 3920 – 3922
11. K.T. Jacob, R. Verma, R.M. Mallya *"Nitride synthesis using ammonia and hydrazine – a thermodynamic panorama"* J. Mat. Science **37** (2002) 4465 – 4472
12. Keyan Bao, Xiaoyu Bao, Hongxian Sun, Linju Yang, Shenzhen Huang, Wenjie Yuan *"Synthesis of GaN microspheres and their properties"* Sensors and Actuators B **176** (2013) 789 – 795
13. M. Gopalakrishnan, V.Purushothaman, V. Ramakrishnan, G.M. Bhalerao, K. Jeganathan *"The effect of nitridation temperature on the structural, optical and electrical properties of GaN nanoparticles"*. Crys. Eng. Comm. **16** (2014) 3584 – 3591
14. M. Gopalakrishnan, V. Purushothaman, P. Sundara Venkatesh, V. Ramakrishnan, K. Jeganathan *"Structural and optical properties of GaN and InGaN nanoparticles by chemical co – precipitation method"* Mat. Res. Bull. **47** (2012) 3323 – 3329
15. Keyan Bao, Wenmin Liu, Aihua Wang, Xiaodi Liu, Ruiting Guo, Yapei Wu *"Shape – controlled synthesis of GaN microrods by ammonolysis route"* App. Surf. Science **263** (2012) 682 – 687
16. Hailian Qiu, Chuanbao Cao, Hesun Zhu *"Synthesis of nanocrystalline GaN by the sol – gel method"* Materials Science and Engineering B **136** (2007) 33 – 36
17. V. Ganesh, S. Suresh, M. Balaji, K. Baskar *"Synthesis and characterization of nanocrystalline gallium nitride by nitridation of Ga – EDTA complex"* J. Alloys and Compounds **498** (2010) 52 – 56
18. Wook – Sik Jung *"Synthesis and characterization of GaN poder by the cyanonitridation of gallium oxide powder"* Ceramics International **38** (2012) 5741 – 5746

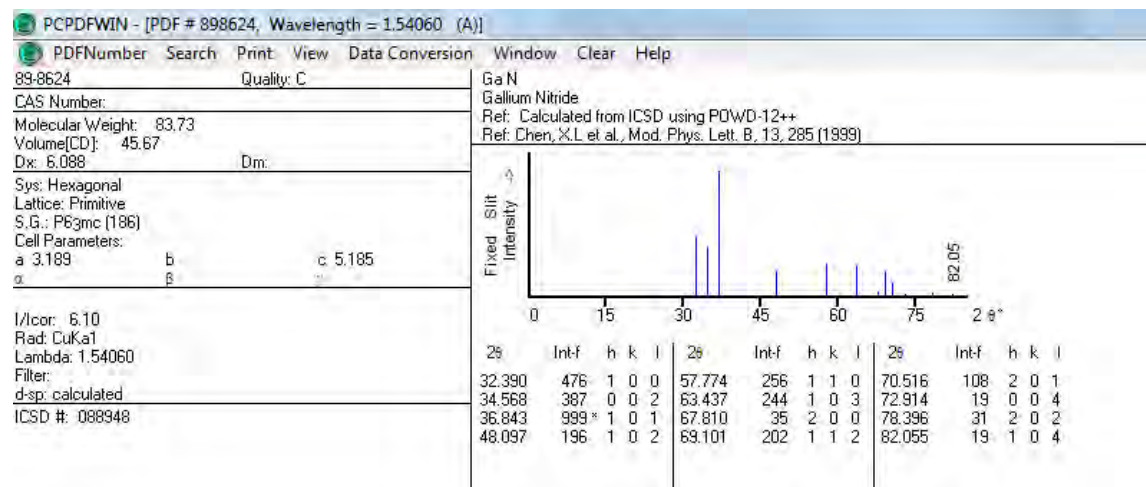
19. Jelena Buha, Igor Djerdj, Markus Antonietti, Markus Niederberger "Thermal Transformation of Metal Oxide Nanoparticles into Nanocrystalline Metal Nitrides Using Cyanamide and Urea as Nitrogen Source" Chem. Mater. **19** (2007) 3499 – 3505
20. Cristina Giordano, Christian Erpen, Weitang Yao, Bettina Milke, Markus Antonietti "Metal nitride and metal carbide nanoparticles by a soft urea pathway" Chem. Mater. **21** (2009) 5136 – 5144
21. Weitang Yao, Philippe Makowski, Cristina Giordano, Frédéric Goettmann "Synthesis of Early – Transition – Metal Carbide and Nitride Nanoparticles through the Urea Route and Their Use as Alkylation Catalysts" Chem. Eur. J. **15** (2009) 11999 – 12004
22. Kripasindhu Sardar, Meenakshi Dan, Birgit Schwenzer, C. N. R. Rao "A simple single – source precursor route to the nanostructures of AlN, GaN, and InN" J. Mat. Chem. **15** (2005) 2175 – 2177
23. Basant Chitara, Dattatray J. Late, S.B. Krupanidhi, C.N.R. Rao "Room – temperatura gas sensors based on gallium nitride nanoparticles" Solid State Communications **150** (2010) 2053 – 2056
24. Nai – Feng Zhuang, Xing Wang, Fei Fei, Chun – Chen Liu, Lin Wei, Yong Fan Zhang, Xiao – Lin Hu, Jian – Zhong Chen "Mild – temperatur synththesis and first principle fluorescence simulation of GaN nanoparticles" J. Nanopart. Res. **15** (2013) 1458 – 1465
25. Yu Qiu, Lian Gao "Metal – Urea Complex – A Precursor to Metal Nitrides" J. Am. Ceram. Soc., **87**[3] (2004) 352 – 357
26. Slawomir Podsiadlo "Stages of the synthesis of gallium nitride with the use of urea" Thermochimica Acta **256** (1995) 367 – 373
27. WeiWei Lei, Marc Georg Willinger, Markus Antonietti, Cristina Giordano "GaN and Ga_xIn_{1-x}N nanoparticles with tunable Indium content: Synthesis and Characterization" Chem. Eur. J. **21** (2015) 18976 – 18982
28. V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A. Marini "Thermal decomposition of Gallium nitrate hydrate Ga(NO₃)₃·xH₂O" J. Therm. Analysis and Calorimetry **82** (2005) 401 – 407
29. Hojas de seguridad. Fecha de consulta: 08.11.2016.
 - Azida de Sodio: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927588>,
 - Hidracina: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924279>,
 - Nitruro de litio: <http://www.guidechem.com/msds/26134-62-3.html>,
 - Amoníaco: <https://www.airgas.com/msds/001003.pdf>,
 - Cianamida: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923608>
30. B. Cordero, V. Gómez A. Platero – Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Álvarez "Covalent radii revisited" Dalton Transactions (2008) 2832 – 2838
31. Paul Scherrer "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen" Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaft zu Göttingen, Mathematisch – Physikalische Klasse **1918** (1918), 98 – 100
32. J. I. Langford, A.J.C Wilson "Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size" J. Appl. Cryst. **11** (1978) 102 – 113
33. C. Wetzel, I. Akasaki "Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and Related Semiconductors" INSPEC, IEE. London, UK (1999) pp. 121 – 122
34. Gorczyca, N.E. Christensen, E.L. Peltzer y Blancá, C.O. Rodríguez "Optical phonon modes in GaN and AlN" Physical Review B **51** (1995) 11936 – 11939
35. Eugene Hecht, Alfred Zajac "Óptica" Addison – Wesley Iberoamericana (1986). Estados Unidos.
36. J.Tauc, R.Grigorovici, A.Vancu "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium" Phys. Stat. Sol. **15** (1966) 627 – 637
37. P. Ramvall, S. Tanaka, S. Nomura, P. Riblet, Y. Aoyagi, "Observation of confinement – dependent exciton binding energy of GaN quantum dots" Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1104 – 1106

38. P. Huang, H. Zong, J. Shi, M. Zhang, X. Jiang, H. Zhong, Y. Ding, Y. He, J. Lu, X. Hu "Origin of 3.45 eV Emission Line and Yellow Luminescence Band in GaN Nanowires: Surface Microwire and Defect" ACS Nano **9** (2015) 9276 – 9283
39. B. Liu, F. Yuan, B. Dierre, T. Sekiguchi, S. Zhang, Y. Xu, X. Jiang "Origin of Yellow – Band Emission in Epitaxially Grown GaN Nanowire Arrays" Appl. Mater. Interfaces **6** (2014) 14159 – 14166
40. S. Xu, Y. Hao, J. Zhang, T. Jiang, L. Yang, X. Lu, Z. Lin "Yellow Luminescence of Polar and Nonpolar GaN Nanowires on r - Plane Sapphire by Metal Organic Chemical Vapor Deposition" Nanoletters **13** (2013) 3654 – 3657
41. R. Helbig "Festkörperprobleme" Advances in Solid State Physics **35** (1996) 25 – 43
42. T. Ogino, M. Aoki "Mechanism of Yellow Luminescence in GaN" Jpn. J. App. Phys. **19** (1980) 2395 – 2405
43. J. Neugebauer, C. G. Van de Welle "Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN" App. Phys. Lett **69** (1996) 503 – 505
44. J. Zhang, L. Zhang, F. Jiang, Z. Dai "Intensive blue – light emission from semiconductor GaN nanowires sheathed with BN layers" Chem. Phys. Lett. **383** (2004) 423 – 427
45. Y. J. Park, J. H. Kang, H. K. Kim, Y. S. Katharria, N. Han, M. Han, B. D. Ryu, E. K. Suh, H. K. Cho, C. H. Hong "Two – step lateral growth of GaN for improved emission for blue light – emitting diodes" **372** (2013) 157 – 162
46. Davydov V. Yu, Kitaev Yu E. Goncharuk I. N., Smirnov A. N., Graul J., Semchinova O., Uffmann D., Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., Evarestov R.A., "Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN" Physical Review B **58** (1998) 12899 – 12907
47. Sanz – Hervás, E. Iborra, M. Clement, J. Sangrador, M. Aguilar "Influence of crystal properties on the absorption IR spectra of polycrystalline AlN thin films" Diamond and Related Materials **12** (2003) 1186 – 1189
48. Y. Tang, H. Cong, F. Li, H.M. Chen "Synthesis and photoluminescent property of AlN nanobelt array" Diamond & Related Materials **16** (2007) 537 – 541
49. T. Schulz, M. Albrecht, K. Irscher, C. Hartmann, J. Wollweber, R. Fornari "Ultraviolet luminescence in AlN" Phy. Status Solidi B **248** (2011) 1513 – 1518
50. B. Berzina, L. Trinkler, J. Sils, K. Atobe "Luminescence mechanism of oxygen related defects in AlN" Radiation Effects & Defects in Solids **157** (2002) 1089 – 1092
51. L. Trinkler, B. Berzina "Localised transitions in luminescence of AlN ceramics" Radiation Measurements **71** (2014) 232 – 236
52. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez "Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol – Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalyst" J. Sol. State Chem. **135** (1998) 28 – 35
53. E. Sánchez, T. López, R. Gómez, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro "Synthesis and Characterization of Sol – Gel Pt/TiO₂ Catalyst" J. Sol. State Chem. **122** (1996) 309 – 314
54. V. Yu Davydov, V.V. Emtsev, I.N. Goncharuk, A.N. Smimov, V.D. Petrikov, V. V. Mamutin, V.A Vekshin, S. V. Ivanov, M.B. Smirnov, T. Inushima "Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN" Applied Physics Letters **75** (1999) 3297 – 3299
55. S. Kolli, C. S. Pendyala, M. Sunkara, J. Jasinski, B. Alphenaar "Thermally activates luminescence in InN nanowires" J. Luminescence **141** (2013) 162 – 165
56. K. Wang, T. Araki, T. Yamaguchi, Y.T. Chen, E. Yoon, Y. Nanishi "InN nanocolumns grown by molecular beam epitaxy and their luminescence properties" J. Cryst. Growth **430** (2015) 93 – 97
57. X. S. Peng, G. W. Meng, J. Zhang, Y. W. Wang, C. Z. Wang, L. D. Zhang. "Synthesis and photoluminescence of single – crystalline In₂O₃ nanowires" J. Mater. Chem. **12** (2002) 1602 – 1605

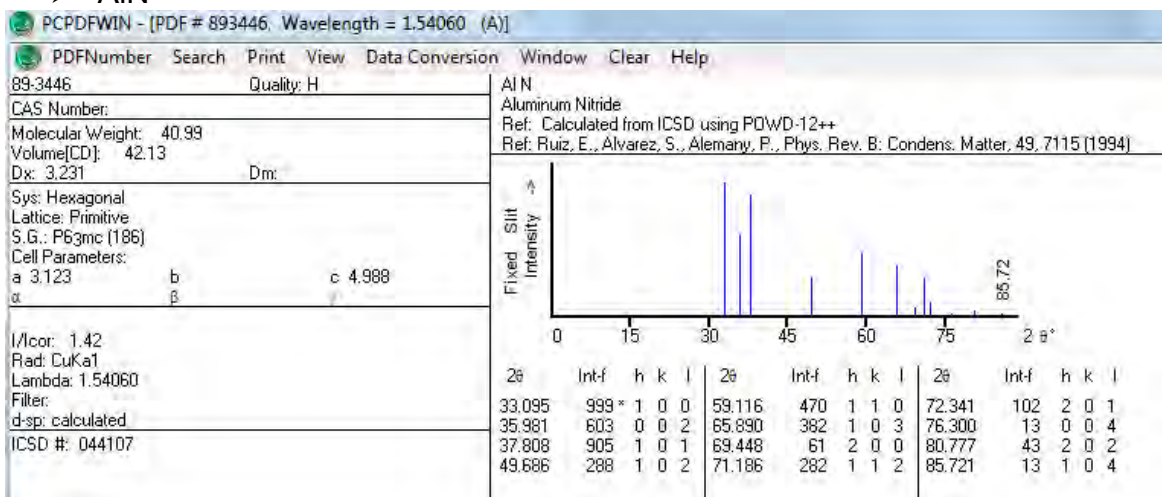
58. L. Vegard *"Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome"* Zeitschrift für Physik **5** (1921) 17 – 26
59. F.K. Yam, Z. Hassan *"InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms"* Superlattices and Microstructures **43** (2008) 1 – 23
60. L. Reimer, H. Kohl "Transmission Electron Microscopy" Springer 5th Edition (2008).
61. J.B. Wang, Z.F. Li, P.P. Chen, Wei Lu, T. Yao *"Raman study of gap mode and lattice disorder in InN films prepared by plasma – assisted molecular beam epitaxy"* Acta Materialia **55** (2007) 183 – 187

APÉNDICE: Fichas cristalográficas

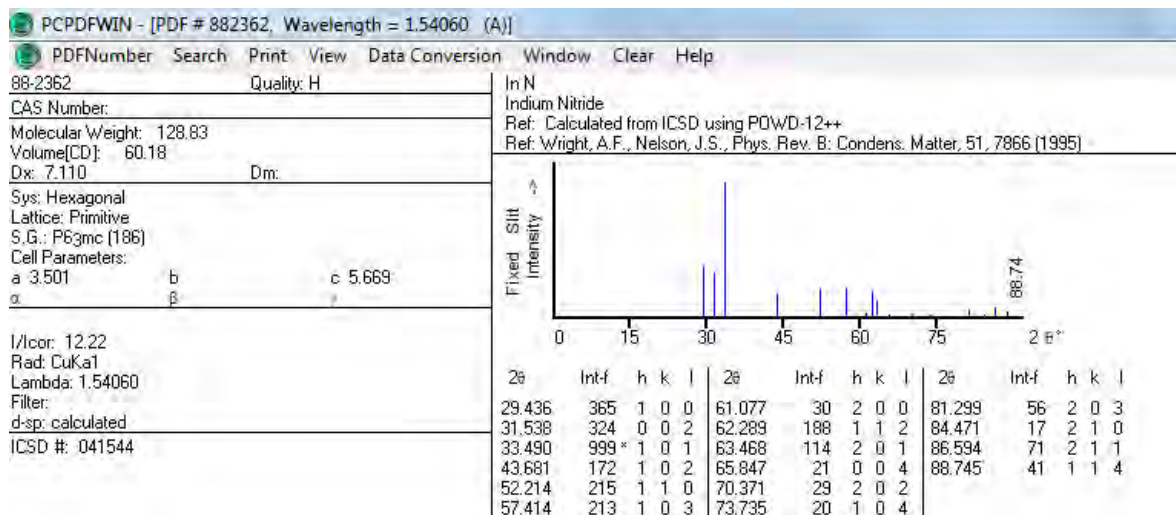
➤ GaN



➤ AlN



➤ InN



➤ In₂O₃

