

**Centro de Investigación Científica y de  
Educación Superior de Ensenada**



**NUEVAS RUTAS DE PREPARACION DE OXIDOS  
Y NITRUROS DE GALIO-INDIO**

**TESIS**

**DOCTORADO EN CIENCIAS**

**RAFAEL GARCIA GUTIERREZ**

**Ensenada, Baja California, Mexico. Diciembre de 2001.**



TESIS DEFENDIDA POR  
**RAFAEL GARCIA GUTIERREZ**  
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE



---

Dr. Gustavo Alfonso Hirata Flores

*Director del Comité*



---

Dr. Mario Humberto Farías Sánchez

*Miembro del Comité*



---

Dr. Mufei Xiao

*Miembro del Comité*



---

Dr. Jose Ricardo Rangel Segura

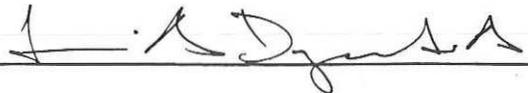
*Miembro del Comité*



---

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

*Jefe del Departamento de Física de  
Materiales*



---

Dr. Luis Alberto Delgado Argote

*Director de Estudios de Posgrado*

04 de diciembre del 2001

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y EDUCACION  
SUPERIOR DE ENSENADA**

**DIVISION DE FISICA APLICADA  
FISICA DE MATERIALES**

**NUEVAS RUTAS DE PREPARACION DE OXIDOS Y NITRUROS  
DE GALIO-INDIO**

**TESIS:**

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA  
OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA:**

**RAFAEL GARCIA GUTIERREZ**

*ENSENADA BAJA CALIFORNIA, MEXICO, DICIEMBRE DEL 2001*

**RESUMEN** de la Tesis de **RAFAEL GARCIA GUTIERREZ**, que se presenta como requisito parcial para la obtención del grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** en **FISICA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Diciembre del 2001.

## **NUEVAS RUTAS DE PREPARACION DE OXIDOS Y NITRUROS DE GALIO-INDIO.**

Resumen aprobado por:



---

**Dr. Gustavo A. Hirata Flores**  
**Director de Tesis**

En el presente trabajo se describen dos métodos nuevos para sintetizar óxidos de galio-indio,  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  con  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  y nitruros de galio-indio,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con  $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$ . Las metas de la investigación fueron: implantar nuevas rutas de síntesis para producir compuestos semiconductores luminiscentes en polvo, caracterizar dichos polvos por medio de técnicas microscópicas y espectroscópicas, y encontrar una relación entre las propiedades opto electrónicas y la composición de los materiales sintetizados. Los óxidos de galio-indio se prepararon por la técnica de síntesis por combustión, utilizando nitratos de indio y galio como precursores e hidracina como combustible en un ambiente inerte de argón dentro de un reactor para altas presiones. Los nitruros de galio-indio se obtuvieron por pirolisis de una sal compleja de hexafluoruro amoniacal de galio-indio  $((\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6)$  en una atmósfera de amoniaco ultra-puro dentro de un reactor tubular de cuarzo para altas temperaturas. Los materiales sintetizados por estos nuevos métodos se caracterizaron por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), espectroscopía de electrones Auger (AES), espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS). En las imágenes SEM se apreció una distribución de tamaño de partícula uniforme tanto en los óxidos como en los nitruros; las micro-partículas de los óxidos presentaron una forma de plaquetas porosas y las sub-micropartículas de los nitruros una forma hexagonal bien definida. La concentración de los elementos constituyentes y la pureza de las soluciones sólidas se estimaron por medio de los espectros de EDS. En los difractogramas de rayos X de los óxidos de galio-indio se observó una disminución gradual en la intensidad y un corrimiento de los picos conforme se aumentaba la concentración de indio en las soluciones sólidas. En los difractogramas de rayos X de los de nitruros de galio-indio se observó una disminución de intensidad de los picos de GaN y un aumento de los picos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  e InN conforme se aumentaba la concentración de indio. Los espectros de XPS y AES mostraron que los polvos producidos por las nuevas técnicas tienen un alto grado de pureza. Por medio de la espectrofotometría UV/VIS se encontró una relación lineal entre la composición y la brecha de energía de los materiales sintetizados en esta investigación.

Palabras clave: materiales luminiscentes, óxidos de galio-indio, nitruros de galio-indio.

**ABSTRACT** of the thesis of **RAFAEL GARCIA GUTIERREZ**, presented as partial requirement to obtain the **DOCTOR IN SCIENCE** grade in **PHYSICS OF MATERIALS**. Ensenada, Baja California, México. December, 2001.

## **NEW ROUTES FOR THE PRODUCTION OF GALLIUM-INDIUM OXIDES AND NITRIDES POWDERS.**

In this work two novel methods to synthesize monoclinic gallium-indium oxides powders  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$  and  $0.3$ ) and wurtzite-type gallium-indium nitrides powders  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N})$ ,  $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$  and  $1$ ) with small particle size, high purity and high crystallinity have been developed. The goals of this research were introducing new routes of synthesis to produce semiconductor powders, to characterize that powder by spectroscopy and microscopy techniques and to relate optoelectronic properties with their stoichiometry. The gallium-indium oxide powders were produced through an exothermic reaction between the precursors, the process starts with aqueous solutions of  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  as the precursors and hydrazine as the (non-carbonaceous) fuel. The combustion reaction occurs when heating the precursors between  $150$  and  $200^\circ\text{C}$  in a closed vessel filled with an inert gas (argon), which yields  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  directly. The gallium-indium nitride powders were produced via the pyrolysis reaction of a complex salt (ammonium hexafluoroindium-gallate,  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$ ) in an ultrahigh purity ammonia flow inside of a quartz tubular reactor at relatively low temperature,  $630^\circ\text{C}$ . The conditions of this process avoid the formation of metallic indium, oxides or fluorides. All materials produced by these two new methods were studied with the following techniques: scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV/VISS). The SEM images of the gallium-indium oxide and nitride powders showed a uniform particle-size distribution. The morphology of the  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  powders is a mixture of high porous particles with plake-like shape, and the morphology of the sub-micron  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  particles are rounded hexagonal polyhedra. The EDS, XPS and AES spectra showed a high purity in the powder produced by the two new methods. The X-ray diffraction spectra of the  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  powders showed a decrease in the crystallite size and a shift of the main peaks toward the left, due to the increase of the concentration of indium into the monoclinic structure. The results of X-ray diffraction of the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  powder showed a hexagonal wurtzite structure very similar to the crystalline structure of  $\text{InN}$ . A linear relation between the stoichiometry and the energy gap of the gallium-indium nitride synthesized in this work was found by UV/VIS spectroscopy.

Keywords: luminescent materials, gallium-indium oxide, gallium-indium nitride

## Dedicatoria

### A mi esposa, Thelma

Porque has seguido mis pasos sin importar el camino. Tu fe me ha salvado.

### A mis hijos, Rafael Carlo y Saramarén

Mi orgullo ha sido colmado. Gracias por hacer realidad mis más dulces anhelos.

### A Mamá

Porque me hiciste soñador como tú, porque me hiciste luchador como tú, espero retribuir con creces tus afanes y desvelos.

### A Papá

Tu apoyo incondicional siempre me ha mantenido firme en la búsqueda de la verdad. Esto no es el final, la aventura apenas comienza...

### A mis hermanos: Ramón, Rosario, Héctor, Rigoberto, Marco Antonio, Linda, Cristina, Teresita, Carlos Eduardo y David.

Porque han creído en mí más que yo mismo. Espero no defraudarlos.

### A los Acosta

Ser un agregado cultural, ha sido todo un honor y un privilegio. Gracias por su apoyo y confianza.

### A los Camacho, Don Guillermo y Consuelo

Su ayuda benefactora y sus sabios consejos han dejado en mí una huella imborrable.

### A mi amigo y compañero, Ricardo Rangel

Siempre presente en los momentos críticos para darme una mano.

### A mis compañeros y amigos:

Francisco Ramos, Juan Manuel Quintana, Maria Elena González, Alberto Hernández, Alejandro Martínez, Manuel García, Gerardo Soto, Abel Fundora, Wencel de la Cruz, Oscar Contreras, Antonio Díaz, Eduardo Martínez, Eduardo Pérez, Roberto Núñez, Diego Soto, Víctor Soto, Eric Flores, etc.

Con los cuales he compartido buenos momentos que han enriquecido mi vida estudiantil.

### A mis compadres y comadres:

Armando Acosta, Ramón Corral, Jesús Hernández, Cesar López, Martín Rosas, y Manuel Díaz Gómez.

Luli, Georgina, Mosita, Ednita, y Maribel Fisher.

Su amistad, respeto y cariño siempre han prevalecido.

### A mis amigos y ex-compañeros de: Petróleos Mexicanos, Toastmaster y MFC

La amistad y el apoyo que siempre me brindaron fortalecieron mi espíritu para sacar adelante esta empresa.

## **Agradecimientos**

Al doctor Gustavo A. Hirata Flores, asesor de tesis, por su invaluable ayuda para formarme como investigador científico y llevar a buen término el presente trabajo.

A los doctores Mario H. Farias, Mufei Xiao y Ricardo Rangel, por haber formado parte de mi comité de tesis. Sus sugerencias y recomendaciones enriquecieron este proyecto.

A mis maestros, doctores: Leonel Cota, Enrique Sámano, Noboru Takeuchi, José Valenzuela, Leonardo Morales, Sergio Fuentes, Homero Galván y Ernesto Cota que me enseñaron a disfrutar el camino del conocimiento y la belleza de las ciencias naturales.

Al Centro de Ciencias de la Materia Condensada (CCMC– UNAM), especialmente a los técnicos: Israel Gradilla (SEM), Eloisa Aparicio (Rayos-X), Gumesindo Vilchis (fotografía), Antonio Díaz (XPS), Eric Flores (Espectrofotometría), Margot Saenz (Cómputo) y Alejandro Tiznado (Taller mecánico), cuya excelente disponibilidad hizo posible realizar este proyecto.

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada (CICESE), en especial al personal del Departamento Escolar y Biblioteca: Margarita Jáuregui, Citlali Romero, Ivonne Best, Cecilia González y Dolores Sarracino.

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC), en especial a los maestros: Ernesto Campos y Marcelo Rodríguez, por el apoyo recibido.

A la University of California in San Diego (UCSD), especialmente a la doctora Joanna McKittrick por el apoyo que me brindó durante mi estancia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por otorgarme una beca para realizar mis estudios de maestría y doctorado en el periodo: Septiembre 1996 – Agosto 2001.

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
I. INTRODUCCION	1
I.1. Organización	5
I.2. Objetivos	6
I.3. Generalidades	7
I.3.1. Materiales cerámicos y semiconductores	7
I.3.2. Luminiscencia en los materiales semiconductores	14
I.3.3. Soluciones sólidas de materiales semiconductores	18
I.3.4. Métodos de preparación	22
II. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES	26
II.1. Síntesis de los óxidos de galio-indio	26
II.2. Síntesis de los nitruros de galio-indio	30
II.3. Microscopía de barrido (SEM)	35
II.4. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)	35
II.5. Difracción de rayos-X (XRD)	36
II.6. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)	36
II.7. Espectroscopía de electrones Auger (AES)	37
II.8. Espectrofotometría ultravioleta - visible (UV/VIS)	38
III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	39
III.1. Métodos de preparación	39
III.1.1. Óxidos de galio-indio	39
III.1.2. Nitruros de galio-indio	41
III.2. Microscopía de barrido (SEM)	42
III.2.1. Óxidos de galio-indio	42
III.2.2. Nitruros de galio-indio	43
III.3. Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)	46
III.3.1. Óxidos de galio-indio	46
III.3.2. Nitruros de galio-indio	47
III.4. Difracción de rayos-X (XRD)	50

## CONTENIDO (Continuación)

	<b>Página</b>
III.4.1. Óxidos de galio-indio	50
III.4.2. Nitruros de galio-indio	52
III.5. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)	60
III.5.1. Óxidos de galio-indio	60
III.5.2. Nitruros de galio-indio	61
III.6. Espectroscopía de electrones Auger (AES)	64
III.6.1. Nitruros de galio-indio	64
III.7. Espectrofotometría ultravioleta – visible (UV/VIS)	67
III.7.1. Nitruros de galio-indio	67
IV. CONCLUSIONES	70
IV.1. Óxido de galio-indio	70
IV.1. Nitruro de galio-indio	71
LITERATURA CITADA	73
APENDICES:	
1. Artículos publicados durante los estudios de doctorado	78
2. Cálculos estequiométricos para las síntesis de óxidos, hidróxidos y hexafluoruros amoniacales de galio-indio	80
3. Cálculos de las entalpías de reacción y temperaturas finales para las reacciones de síntesis por combustión	83
4. Tarjetas de difracción (JCPDS) correspondientes a los compuestos sintetizados	87

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama bidimensional de bandas de energía de un semiconductor intrínseco.	9
2	Gráficas de energía (E) vs. Vector de onda ( <b>k</b> ) para semiconductores con (a) brecha de energía directa y (b) brecha de energía indirecta.	10
3	(a) Representación esquemática de un átomo donante (arsénico, As) en un cristal de silicio. (b) Diagrama bidimensional de bandas de energía para dicho cristal (semiconductor extrínseco tipo n).	11
4	(a) Representación esquemática de un átomo aceptor (aluminio, Al) en un cristal de silicio. (b) Diagrama de bandas de energía bidimensional para dicho cristal (semiconductor extrínseco tipo p).	12
5	Representación esquemática de la relación existente entre la brecha de energía y la luminiscencia. (a) En los metales, (b) en los semiconductores intrínsecos, y (c) en los semiconductores extrínsecos.	16
6	La estructura de un diodo emisor de luz (LED) de pared cuántica simple (SQW) que emite luz verde.	18
7	La estructura de un diodo láser (LD) de múltiples paredes cuánticas (MQW).	18
8	Diagrama de flujo del proceso de síntesis por combustión para producir $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ .	29
9	Representación esquemática del reactor utilizado en las síntesis por combustión.	29
10	Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los nitruros de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ).	33
11	Representación esquemática del reactor utilizado en las síntesis de polvos sub-microcristalinos de nitruro de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ).	34

## LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura		Página
12	Entalpía de reacción a 298.15 K vs. Concentración de indio (x) para el $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ sintetizado por el método nitrato metálico / hidracina.	41
13	Temperatura final vs. Concentración de indio (x) para el $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ sintetizado por el método nitrato metálico / hidracina.	41
14a	Micrografía de barrido de electrones de los polvos de $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$ producidos por el método NMH.	42
14b	Micrografía de barrido de electrones de los polvos de $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$ producidos por el método NMC.	42
15	Micrografía de barrido de electrones de los polvos policristalinos de $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ .	44
16	Micrografía de barrido de electrones de los polvos policristalinos de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ .	44
17	Micrografía de barrido de electrones de los polvos policristalinos de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ .	44
18	Representación esquemática de una sub-micropartícula de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .	44
19	Micrografía de barrido de electrones de los polvos de $\text{InN}$ .	45
20	Micrografía de barrido de electrones de los polvos de $\text{GaN}$ .	45
21	Micrografía de barrido de electrones de los polvos de $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{OH})_3$ . Precursor de la sal $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$ .	45
22	Micrografía de barrido de electrones de los polvos de $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$ . Sal precursora de los nitruros.	45
23	Espectro de dispersión de energía de los polvos de $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$ sintetizados por el método de síntesis por combustión usando hidracina como combustible.	46

## LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura		Página
24	Espectro de dispersión de energía de los polvos de $(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_2\text{O}_3$ sintetizados por el método de síntesis por combustión usando hidracina como combustible.	46
25	Espectro de dispersión de energía de los polvos de $(\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_2\text{O}_3$ sintetizados por el método de síntesis por combustión usando hidracina como combustible.	47
26	Espectro de dispersión de energía de los polvos de $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja $[(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{F}_6]$ .	48
27	Espectro de dispersión de energía de los polvos de $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja $[(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{F}_6]$ .	48
28	Espectro de dispersión de energía de los polvos de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja $[(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{F}_6]$ .	49
29	Espectro de dispersión de energía de los polvos de GaN sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja $[(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6]$ .	49
30	Espectro de dispersión de energía de los polvos de InN sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja $[(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6]$ .	49
31	Difractograma de rayos X de los polvos de $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ con $x = 0, 0.1, 0.2$ y $0.3$ , producidos por el método NMH. Se marcaron los picos principales con respecto a la tarjeta JCPDS #43-1012.	51
32	Difractograma de rayos X de los polvos de $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ con $x = 0, 0.1, 0.2$ y $0.3$ , producidos por el método NMC. Se marcaron los picos principales con respecto a la tarjeta JCPDS #43-1012.	52
33	Difractograma de rayos X de polvos de una mezcla homogénea de InN (30% molar) y GaN (70% molar) con estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita).	53

## LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura		Página
34	Representación esquemática de la estructura hexagonal tipo wurtzita para (a) el GaN y (b) el InN.	53
35	Espectros de difracción de rayos X correspondientes a los polvos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ con $x = 0, 0.1, 0.3$ y $0.5$ , con estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita), producidos por el método de pirolisis de una sal compleja.	54
36	Difractograma de rayos X de polvos de una solución sólida de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ con estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita), producida por el método de pirolisis de una sal compleja.	55
37	Espectro de difracción de rayos X con deconvoluciones de picos en el rango de $25$ a $40$ grados $-2\theta$ . Correspondiente a los polvos policristalinos de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ con estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita), producidos por el método de pirolisis de una sal compleja.	57
38	Difractograma de rayos X de la sal compleja $(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{F}_6$ con estructura tetragonal.	58
39	Difractograma de rayos X de la sal compleja $(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{F}_6$ con estructura tetragonal.	59
40	Espectro XPS de los polvos de $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$ sintetizados por el método NMH. Se marcaron las principales transiciones.	60
41	Espectro XPS de los polvos de $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$ sintetizados por el método NMC. Se marcaron las principales transiciones.	61
42	Espectro XPS de los polvos de $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.	62
43	Espectro XPS de los polvos de $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.	63

## LISTA DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura		Página
44	Espectro XPS de los polvos de $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.	63
45	Espectro de electrones Auger de los polvos de $\text{InN}$ sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.	65
46	Espectro de electrones Auger de los polvos de $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.	66
47	Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para el $\text{GaN}$ .	67
48	Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para el $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ .	68
49	Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para el $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ .	68
50	Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para el $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ .	69
51	Gráfica de $E_g$ vs. Porcentaje de indio en el compuesto. Se observa un comportamiento aproximadamente lineal.	69

## LISTA DE TABLAS

TABLA		Página
I	Valores de las brechas de energía $E_g(x)$ para el $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .	20
II	Propiedades físicas de los elementos galio e indio.	21
III	Materiales sintetizados por la técnica de síntesis por combustión.	23
IV	Entalpías de reacción, temperatura final calculada y temperatura final medida para los óxidos de galio-indio $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ preparados por el método NMH.	40
V	Tamaño del cristal de los polvos de $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ estimados por XRD.	51
VI	Parámetros de la celda unitaria de los polvos de GaN, $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ e InN estimados por difracción de rayos X.	57

# NUEVAS RUTAS DE PREPARACION DE OXIDOS Y NITRUROS DE GALIO-INDIO.

## I. INTRODUCCION

En años recientes los óxidos de composición compleja han incrementado su importancia en varias aplicaciones, tales como materiales ferro eléctricos para memorias dinámicas de acceso aleatorio ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ), superconductores de alta temperatura ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ) y materiales luminiscentes para pantallas de televisión ( $(\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Los óxidos de galio-indio ( $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ) en polvo son utilizados en espectroscopía óptica, y en películas como protectores en espejos metálicos y como electrodos transparentes en pantallas electrónicas. Por otra parte, este material puede ser utilizado como un precursor en la síntesis de polvos nanocristalinos de nitruros de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) [Balkas y Davis, 1996], un material luminiscente y prometedor en dispositivos opto electrónicos y celdas solares de alta eficiencia y bajo costo [Ponce y Bour, 1997; Srite y Morkoc, 1992]. Debido a esto, ha surgido un gran interés en la preparación de óxidos complejos nanocristalinos y químicamente homogéneos. Actualmente existen ya muchas técnicas de síntesis [Hlavacek y Puszynski, 1996] tales como sol-gel, precipitación en soluciones acuosas y síntesis por combustión, entre otras.

La síntesis por combustión es una técnica importante para producir óxidos complejos en polvo con alta pureza, de una sola fase y con un tamaño de grano fino [Venkatachari *et al.*, 1995; Yi y Moore, 1990; Huang *et al.*, 1995]. Esta técnica se basa en una reacción de óxido-reducción auto sostenida y auto propagada altamente exotérmica entre un combustible reductor y los nitratos metálicos en solución [Kourtakis, 1989]. El material resultante es un polvo voluminoso y poroso debido a la gran cantidad de gases

que escapan de la solución sólida durante la reacción [Zhang y Stangle, 1994]. En estos procesos de síntesis por combustión se utilizan, normalmente, combustibles que contienen carbón, tales como la carbohidracina ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ ) y la urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) y las reacciones se llevan a cabo en un horno precalentado a  $500^\circ\text{C}$  abierto a la atmósfera [McKittrick *et al.*, 1999]. Debido a los combustibles y a las condiciones del proceso, frecuentemente, los materiales resultantes presentan trazas de carbón como elemento contaminante además de pérdidas por derrames durante la combustión [García *et al.*, 2001]. Con la finalidad de mejorar la calidad de los materiales sintetizados, en este trabajo se presenta un nuevo método para producir óxidos complejos con alta pureza y cristalinidad, utilizando la técnica de síntesis por combustión, pero variando las condiciones del proceso. En este nuevo método, se lleva a cabo una reacción altamente exotérmica entre los nitratos de los metales, disueltos en agua, en proporción estequiométrica con un combustible que no contiene carbón como la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) dentro de un reactor para altas presiones en atmósfera inerte (Ar).

La utilización de un combustible poderoso, como es la hidracina, comprende las siguientes ventajas: se integra rápidamente en la solución, tiene bajas temperaturas de ignición ( $<200^\circ\text{C}$ ), no deja residuos de carbón, mejora la cristalinidad del material y produce polvos porosos con tamaño de grano mayor a los polvos producidos por otros combustibles. Sin embargo existe una desventaja al utilizar este tipo de combustibles debido a que forma mezclas explosivas con el oxígeno del aire. Para evitar cualquier condición insegura, la hidracina debe manejarse en ambientes inertes dentro de una cámara de guantes y la reacción debe llevarse a cabo en un recipiente cerrado de alta presión.

Por otra parte, en las últimas décadas también ha surgido un creciente interés en investigar materiales semiconductores que posean brechas de energía anchas, para ser utilizados como material luminiscente o como materiales huésped de iones ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Tm}^{3+}$ ) emisores de luz de alta eficiencia [Steckl y Zavada, 1999]. Entre los materiales cerámicos más prometedores para estos usos por contar con una brecha de energía directa se encuentran los nitruros del grupo III (In, Ga y Al) y sus soluciones sólidas. Los nitruros de indio (InN), galio (GaN) y aluminio (AlN) forman un sistema continuo de soluciones sólidas cuyos GAPs, van desde 1.9 eV para el InN puro, hasta 6.2 eV para el AlN puro, por lo tanto se pueden fabricar dispositivos optoelectrónicos, que pueden emitir longitudes de onda que van desde el color rojo hasta el ultravioleta, que son las longitudes de onda correspondientes a dichas energías.

Recientes avances en las técnicas para la síntesis de nitruros de los elementos del grupo III (aluminio, galio e indio) han conducido a la producción comercial de diodos emisores de luz (LEDs, por sus siglas en inglés), dispositivos de alta eficiencia óptica que emiten luz roja, verde y azul. Estos LEDs se están aplicando en la producción de pantallas planas de televisión y láseres azules y ultravioletas, los cuales a su vez pueden ser aplicados en el almacenamiento óptico de información de alta densidad e impresoras de alta resolución [Ponce y Bour, 1997].

Las soluciones sólidas de los nitruros de aluminio-galio-indio se han venido sintetizando y estudiando en películas delgadas por métodos modernos como: haz molecular epitaxial (MBE), depósito por vapores químicos metal-orgánicos (MOCVD) y depósito por capas atómicas epitaxiales (ALE) entre otros, sin embargo no se han efectuado síntesis de estas soluciones sólidas en polvos para posteriormente analizarlas y

aplicarlas en los dispositivos anteriormente mencionados. En este trabajo se presenta un método nuevo para sintetizar polvos de nitruros de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , estructura: tipo wurtzita) nano y microcristalinos con alta pureza en un reactor tubular de alta temperatura.

La preparación de los nitruros se lleva a cabo en tres fases: primero se sintetiza el hidróxido de galio-indio partiendo de una solución de los nitratos correspondientes y agregando hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a temperatura ambiente; después se hace reaccionar el hidróxido de galio-indio con una solución de fluoruro de amonio a temperatura ambiente dentro de un vaso de teflón en proporciones estequiométricas para producir el hexafluoruro amoniacal de galio-indio; y por último se lleva a cabo una reacción pirolítica de esta sal compleja ( $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$ ) en un flujo de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) dentro de un reactor tubular de cuarzo a  $630^\circ\text{C}$  para producir los polvos nanocristalinos de nitruro de galio-indio.

Todos los materiales producidos por estas dos técnicas: óxidos, hidróxidos, hexafluoruros amoniacales y nitruros, fueron analizados utilizando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), Espectroscopía de electrones Auger (AES) y Difracción de Rayos X (XRD).

Finalmente se utilizó la técnica de Espectrofotometría ultravioleta – visible (UV/VIS) para analizar las soluciones sólidas de los nitruros de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) y relacionar la intensidad y las energías de emisión y absorción con la concentración de indio ( $x$ ) en el material.

## I.1. ORGANIZACION

En el capítulo I se exponen los antecedentes, objetivos y bases teóricas que alientan y justifican el desarrollo de esta investigación, y se comentan las posibles aplicaciones que pueden darse a los nuevos materiales cerámicos aquí sintetizados. En el capítulo II se exponen los métodos experimentales para producir los materiales cerámicos, así como los aparatos diseñados y construidos con la misma finalidad o para utilizarlos en otras posibles aplicaciones. También en este capítulo se da una breve descripción de las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales sintetizados y se explica la importancia de éstas en la comprensión de la microestructura y propiedades de dichas cerámicas. En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos en los análisis y se hacen los comentarios necesarios para dar una explicación que relacione dichos resultados con los métodos experimentales de tal manera que se obtenga una retroalimentación que sirva para mejorar la calidad de los materiales sintetizados. En el capítulo IV se exponen las conclusiones generales del presente estudio con base en los resultados obtenidos en el capítulo anterior. En el capítulo V se enumeran la bibliografía y los artículos consultados en el desarrollo de la presente tesis. En el apéndice 1 se presentan los artículos que se publicaron durante los estudios de doctorado. En el apéndice 2 se presentan los cálculos estequiométricos para las síntesis de óxidos y nitruros de galio-indio. En el apéndice 3 se presentan los cálculos de las entalpías de reacción y temperaturas finales para las reacciones de síntesis por combustión. En el apéndice 4 se anexan las tarjetas de difracción (JCPDS) utilizadas en la identificación de los compuestos sintetizados.

## 1.2. OBJETIVOS

El objetivo general de esta investigación es introducir nuevas técnicas para sintetizar materiales cerámicos luminiscentes, específicamente óxidos y nitruros de galio-indio. Los objetivos particulares se presentan enseguida:

- 1) Establecer un método nuevo para sintetizar soluciones sólidas de óxidos de galio-indio en polvo con alta pureza y cristalinidad.
- 2) Implantar un método nuevo para sintetizar soluciones sólidas de nitruros de galio-indio en polvo con alta pureza y cristalinidad.
- 3) Caracterizar los materiales producidos ( $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) empleando las técnicas de SEM, EDS, XRD, XPS y AES.
- 4) Estudiar las propiedades ópticas de los nitruros de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) empleando Espectrofotometría UV/VIS.

### I.3. GENERALIDADES

#### I.3.1. Materiales cerámicos y semiconductores

El término cerámica abarca a todos aquellos materiales formados esencialmente por componentes inorgánicos; son compuestos no metálicos los cuales superan en muchas aplicaciones a sus precursores metálicos, sin embargo, tienen las desventajas de ser quebradizos y de baja conductividad térmica.

Los materiales cerámicos emplean una gran variedad de compuestos químicos mezclados, los cuales se pueden dividir en tres grandes grupos: silicatos, óxidos y no-óxidos. Estas cerámicas tienen usos importantes en electrónica, óptica y en la industria química [Oxtoby y Nachtrieb, 1996].

Las cerámicas silicatos incluyen materiales con una amplia variedad de composiciones, estructuras y usos, desde simples ladrillos y alfarería hasta los cementos, porcelana fina y vidrios. La estructura de estos materiales se basa en iones tetraédricos ( $\text{SiO}_4$ ) unidos, formando cadenas y redes. Las cerámicas óxidos son materiales que contienen oxígeno en combinación con uno o varios metales, por ejemplo: óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) y óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) entre otros. En las cerámicas no-óxidos, el nitrógeno o el carbón toman el lugar del oxígeno y forman: nitruro de galio (GaN), nitruro de indio (InN), nitruro de aluminio (AlN), nitruro de silicio ( $\text{Si}_2\text{N}_4$ ) y carburo de silicio (SiC), entre otros.

Las cerámicas luminiscentes (óxidos y no-óxidos) son materiales semiconductores que tienen la propiedad de emitir fotones con gran eficiencia cuando se le excita con alguna fuente de energía como luz ultravioleta (UV), campos eléctricos o electrones acelerados. Una lámpara fluorescente, por ejemplo, es un tubo con vapor de mercurio el

cual ha sido recubierto internamente con un material luminiscente, este material absorbe la luz violeta y ultravioleta emitida por el vapor de mercurio y emite luz con longitudes de onda mayores, dando un color casi blanco. Las cerámicas luminiscentes son utilizadas también en las pantallas de televisión. La imagen se forma barriendo un haz de electrones sobre una pantalla recubierta por un material luminiscente. Los electrones golpean la pantalla y excitan al material causando la emisión de luz. Una televisión a color utiliza tres diferentes cañones de electrones y tres diferentes materiales luminiscentes sobre la pantalla. El sulfuro de zinc dopado con plata ( $\text{ZnS:Ag}$ ) emite el color azul; el silicato de zinc dopado con manganeso ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ ) es usado para producir el color verde; y el vanadato de itrio dopado con europio ( $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ ) da la luz roja [Oxtoby y Nachtrieb, 1996].

Los procesos opto electrónicos en las cerámicas pueden ser explicados por la teoría cuántica de bandas de energía, la cual establece que en la formación del sólido, las funciones de onda de los electrones de los átomos constituyentes se traslapan formando bandas de energía, las bandas de valencia y de conducción separadas por una brecha de energía ( $E_g$ ) (ver figura 1).

En la figura 2 se presenta un diagrama de  $E$  vs.  $\mathbf{k}$  para dos direcciones cristalográficas de un material semiconductor, (a) con una brecha de energía directa, donde el valor mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia para el mismo valor del vector de onda  $\mathbf{k}$ , y (b) con una brecha de energía indirecta, donde el valor mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia. La ocupación de los electrones en dichas bandas, que está regida por el principio de exclusión de Pauli, determina las propiedades opto electrónicas del

sólido. Así dependiendo de la ocupación de estas bandas y del tamaño del  $E_g$ , los sólidos son clasificados como conductores, semiconductores y aislantes. Los sólidos con las bandas parcialmente llenas son metales; los sólidos con una  $E_g$  angosta ( $< 3$  eV) separando una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía son semiconductores; y los sólidos con una  $E_g$  ancha ( $> 3$  eV) son aislantes.

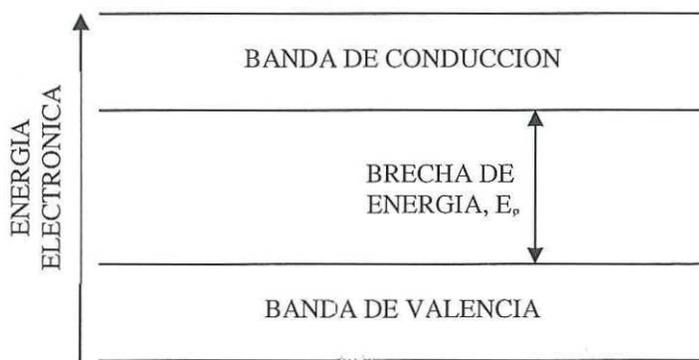


Figura 1 Diagrama bidimensional de bandas de energía de un semiconductor intrínseco.

Cuando un semiconductor no contiene impurezas o defectos, se dice que es un semiconductor intrínseco. En estos materiales, debido a la excitación térmica, se pueden formar lo que se conoce como par electrón-hueco, lo cual puede explicar tanto la conductividad eléctrica como los procesos opto electrónicos.

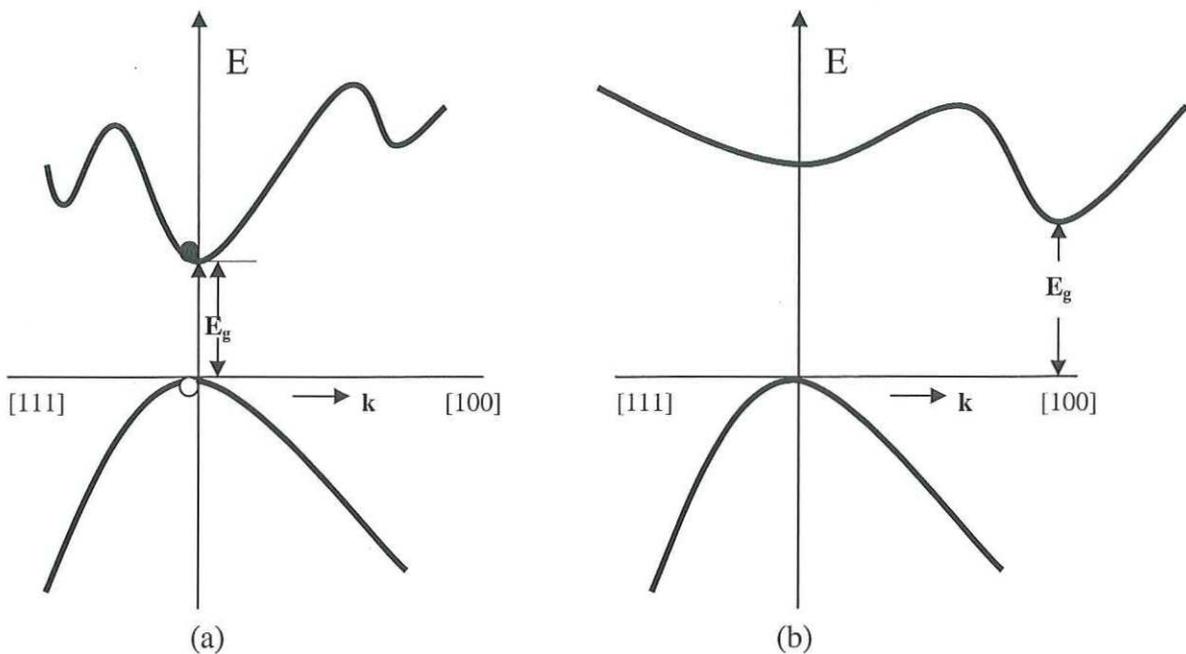


Figura 2. Gráficas de energía ( $E$ ) vs. vector de onda ( $k$ ) para semiconductores con (a) brecha de energía directa y (b) brecha de energía indirecta.

La disponibilidad de los portadores de carga (electrones y huecos) en las bandas de valencia y conducción es afectada de gran manera por la presencia de impurezas introducidas en forma intencional en la estructura cristalina del sólido. En este caso, se dice que el material es un semiconductor extrínseco. A las impurezas que contribuyen con electrones a la banda de conducción se les conoce como donantes y aquéllas que contribuyen con huecos en la banda de valencia se les llama aceptores. Los donantes son impurezas sustitucionales que tienen una valencia mayor que la de los átomos del material huésped y se dice que el semiconductor extrínseco es del tipo  $n$ . Las impurezasceptoras tienen una valencia menor que la de los átomos del material huésped, lo cual conduce a un enlace atómico incompleto y captan electrones del material huésped por los que contribuyen con huecos en la banda de valencia, a estos semiconductores extrínsecos

se les conoce como del tipo *p*. En la figura 3 se presenta un arreglo de átomos de silicio el cual ha sido dopado con un átomo de arsénico, convirtiéndolo en un material semiconductor extrínseco tipo *n*. En la figura 4 se presenta un arreglo de átomos de silicio también pero en esta ocasión se incluye un átomo de aluminio, convirtiéndolo en un semiconductor extrínseco tipo *p*.

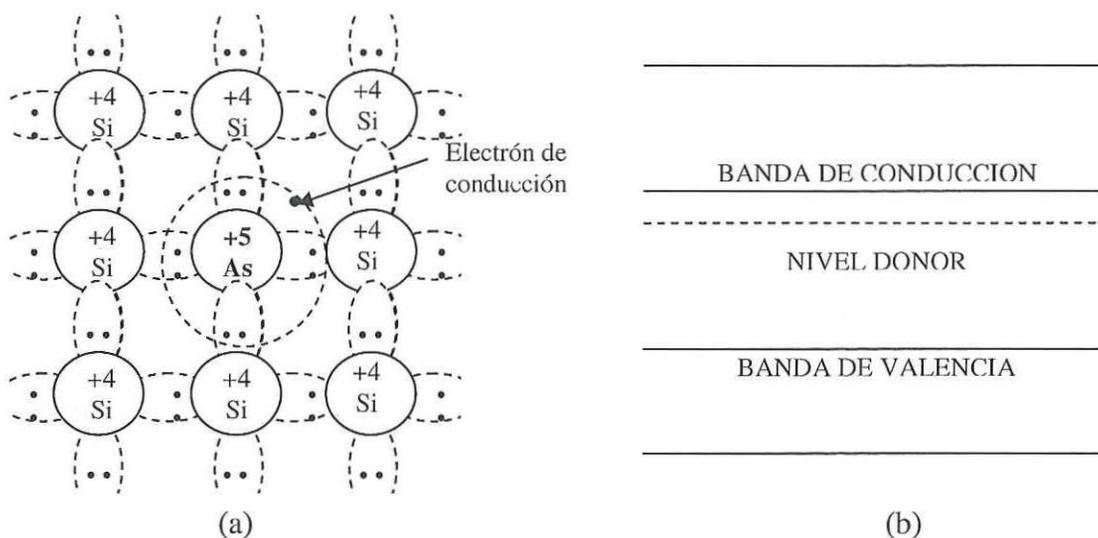


Figura 3 (a) Representación esquemática de un átomo donante (arsénico, As) en un cristal de silicio. (b) Diagrama bidimensional de bandas de energía para dicho cristal (semiconductor extrínseco tipo *n*).

La densidad de electrones ( $n_0$ ) en la banda de conducción se puede calcular por la ecuación:

$$n_0 = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{E_c - E_F}{kT} \right] \quad (1)$$

donde  $m_e$  es la masa efectiva del electrón,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $h$  es la constante de Planck,  $E_c$  es la energía asignada a la banda de conducción y  $E_F$  es la energía del nivel de Fermi.

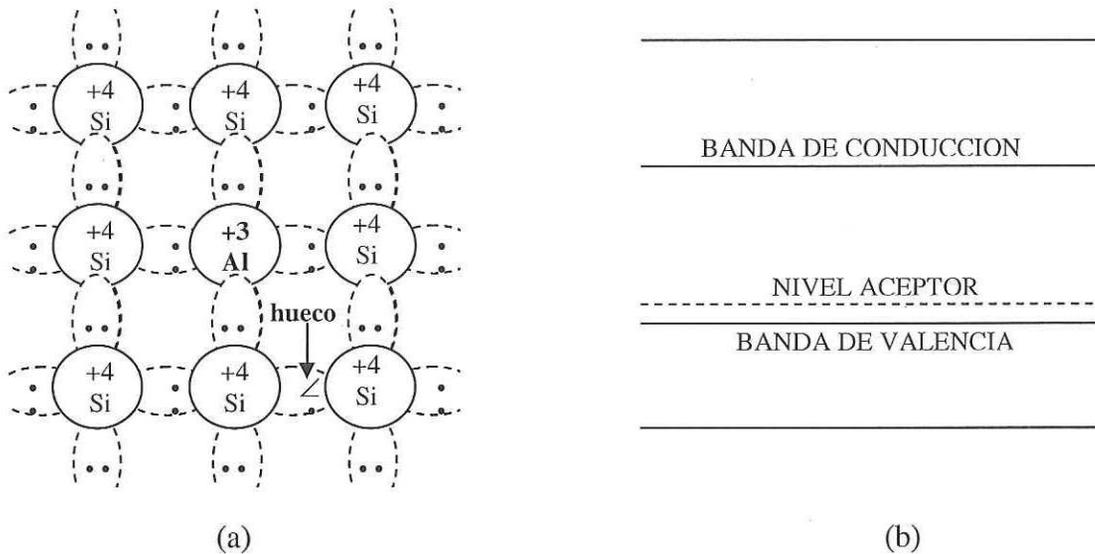


Fig. 4 (a) Representación esquemática de un átomo aceptor (aluminio, Al) en un cristal de silicio. (b) Diagrama de bandas de energía bidimensional para dicho cristal (semiconductor extrínseco tipo p).

Para calcular la concentración de huecos ( $p_0$ ) en la banda de valencia se utiliza la ecuación:

$$p_0 = 2 \left( \frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{E_F - E_V}{kT} \right] \quad (2)$$

Donde  $m_h$  es la masa efectiva del electrón,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $h$  es la constante de Planck,  $E_V$  es la energía asignada a la banda de valencia y  $E_F$  es la energía del nivel de Fermi.

Las ecuaciones 1 y 2 son válidas para cualquier semiconductor, sea extrínseco o intrínseco, siempre y cuando el nivel de Fermi se encuentre en la brecha de energía y al

menos a  $3kT$  de los márgenes de las bandas de valencia y de conducción. Multiplicando las ecuaciones 1 y 2 se obtiene una relación importante entre la concentración de los contaminantes y la brecha de energía del material semiconductor.

$$p_0 n_0 = 32 \left( \frac{\pi^2 m_e m_h kT}{h^4} \right)^{3/2} T^3 \exp \left[ -\frac{E_g}{kT} \right] = n_i^2 \quad (3)$$

Donde  $n_i$  representa la concentración de electrones en un semiconductor intrínseco, mostrado con esto, que el producto de los electrones y huecos en el semiconductor es independiente de la impurificación [Tyagi, 1991]. El nivel de Fermi y la brecha de energía ( $E_g$ ) en el semiconductor se pueden calcular por medio de las ecuaciones 1 y 2, conociendo la concentración de las impurezas ionizadas en el material.

### I.3.2 Luminiscencia en los materiales semiconductores

La luminiscencia es la conversión de radiación y otras formas de energía (electrones, campos eléctricos, etc.) en luz visible. La luminiscencia en un semiconductor intrínseco ocurre cuando una fuente de energía (electrones, fotones, campos eléctricos, etc.) excita electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción haciéndolos pasar a través de la brecha de energía. Los electrones excitados se quedan brevemente en los niveles superiores de energía. Cuando los electrones regresan a la banda de valencia, emiten fotones y/o fonones (vibraciones de la red cristalina). Si la longitud de onda de los fotones está dentro del espectro de luz visible, y la intensidad (cantidad de fotones emitidos) es suficientemente grande, se observará luminiscencia. Sin embargo, ésta no ocurre en los metales. Los electrones simplemente son excitados para pasar a niveles superiores de energía dentro de la banda de valencia no totalmente ocupada y, cuando el electrón excitado regresa al nivel inferior de energía, el fotón producido tiene una energía muy pequeña y una longitud de onda superior a la de la luz visible (véase figura 5a).

En ciertos materiales cerámicos y semiconductores la brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción es tal que un electrón, que pasa a través de esta brecha, producirá un fotón dentro del espectro visible. En estos materiales luminiscentes se observan dos efectos distintos: la fluorescencia y la fosforescencia. En la fluorescencia todos los electrones excitados vuelven a la banda de valencia y los fotones correspondientes son emitidos una fracción de segundos después de haberse eliminado el estímulo (véase figura 5b) predomina una longitud de onda, que corresponde a la brecha de energía  $E_g$ . La longitud de onda de los fotones que emitirá el semiconductor, previa excitación, se puede calcular con la ecuación de Einstein:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (4)$$

Las lámparas de iluminación, que están recubiertas de un material fluorescente, se comportan de esta forma. Al desconectar la energía, de inmediato la lámpara deja de emitir luz.

En contraposición, los materiales fosforescentes contienen niveles de dentro de la brecha de energía (ver figura 5c) donde los electrones estimulados bajan primero al nivel de donante y quedan atrapados. Los electrones deberán escapar de la trampa antes de volver a la banda de valencia, por lo que existe un retardo antes de que los fotones sean emitidos. Cuando se elimina la fuente, los electrones en las trampas escapan gradualmente, emitiendo luz a lo largo de un cierto periodo. La intensidad de la luminiscencia está dada por:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{-t}{\tau} \quad (5)$$

Donde  $\tau$  es el tiempo de relajación, que es una constante del material. Después del tiempo  $t$  posterior a la eliminación de la fuente, la intensidad de la luminiscencia bajará de  $I_0$  a  $I$ . Los materiales fosforescentes son muy importantes para la operación de las pantallas de televisión. En este caso, el tiempo de relajación no debe ser demasiado largo o de lo contrario las imágenes empezarían a superponerse.

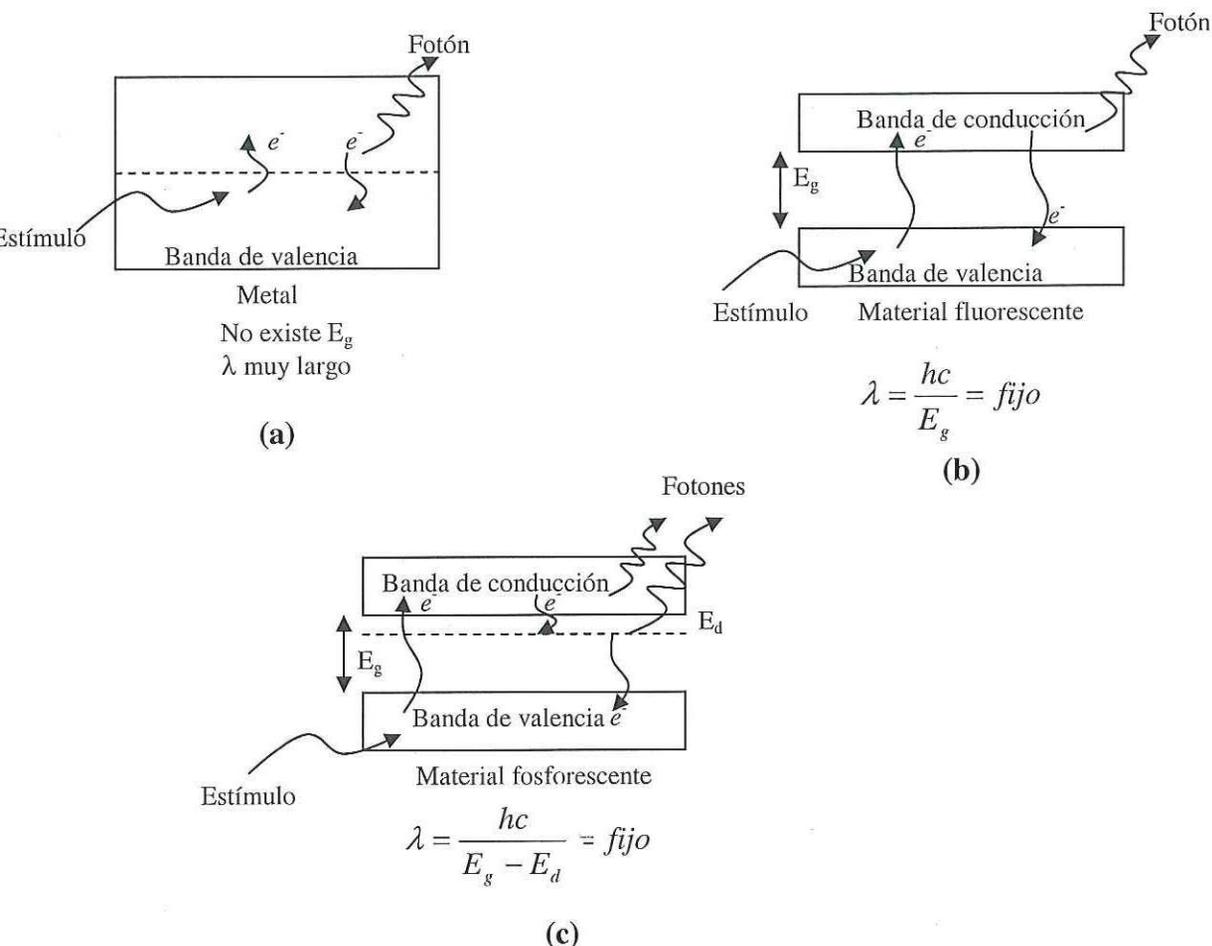


Figura 5 Representación esquemática de la relación existente entre la brecha de energía y la luminiscencia. (a) En los metales. (b) En los semiconductores intrínsecos. (c) En los semiconductores extrínsecos.

Los materiales fluorescentes se pueden utilizar en la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs) y diodos láser (LD). Los cuales se utilizan en las pantallas de relojes, calculadoras, pantallas planas de televisión y almacenamiento óptico de datos. El estímulo para estos dispositivos (LEDs y LDs) es la aplicación de un voltaje externo (campo eléctrico), que causa transiciones electrónicas y electroluminiscencia. Los LEDs son dispositivos de unión  $p-n$  diseñados de tal manera que la brecha de energía ( $E_g$ ) queda en el espectro visible. Un voltaje aplicado al diodo en la dirección de polarización directa hace que en la unión se recombinen huecos y electrones y emitan fotones (véase

figura 6). En estos procesos compiten las transiciones radiativas, que producen fotones, con las no radiativas que producen fonones o calentamiento de la red cristalina del semiconductor. La eficiencia cuántica  $\eta$  se define como:

$$\eta = \frac{\tau_{nr}}{\tau_{nr} + \tau_r} \quad (6)$$

Donde  $\tau_{nr}$  es el tiempo de vida de la transición no radiativa y  $\tau_r$  es el tiempo de vida de la transición radiativa. Es necesario que  $\tau_r$  sea corto tal que la eficiencia cuántica esté lo más cerca posible de la unidad.

El GaAs, el GaP, el GaAlAs y el GaAsP son materiales típicos para la fabricación de LEDs, sin embargo, en la última década ha surgido un gran interés en utilizar: GaN, InGaN y AlGaN como materiales para producir LEDs y LDs que emitan desde el ultravioleta hasta el verde, dependiendo de la concentración de indio en el GaN (véase sección I.3.3). Estos nuevos materiales semiconductores (nitruros del grupo III) no son tóxicos y superan en potencia de salida y confiabilidad a los materiales convencionales (GaAlAs y AlInGaP) [Nakamura *et al.*, 2000].

En la fabricación de láseres se utiliza una diversidad de materiales. El rubí, que es  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con una pequeña cantidad de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y el granate de itrio aluminio (YAG) dopado con neodimio, son dos láseres comunes de estado sólido. También se utilizan rayos laseres semiconductores fabricados con GaAs e InGaN, con una brecha de energía ( $E_g$ ) que corresponde a una longitud de onda dentro del visible. La figura 7 muestra de manera esquemática un diseño de un láser semiconductor basado en InGaN.

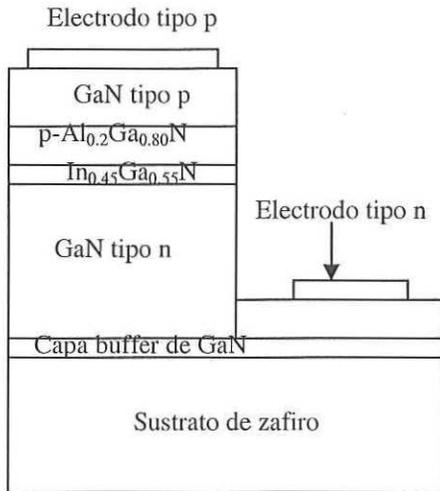


Figura 6 La estructura de un diodo emisor de luz (LED) de pared cuántica simple (SQW) que emite luz verde.

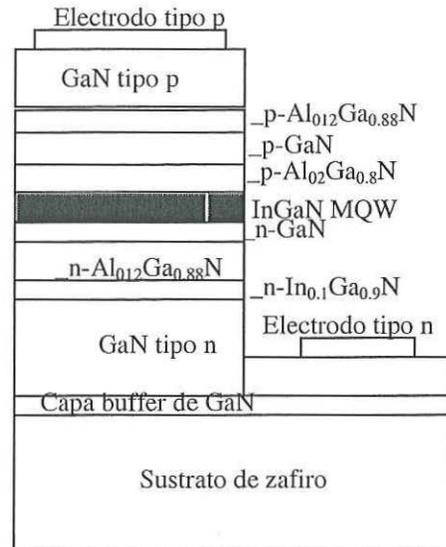


Figura 7 La estructura de un diodo láser (LD) de múltiples paredes cuánticas (MQW).

### I.3.3 Soluciones sólidas de materiales semiconductores

Las propiedades de los materiales pueden controlarse por la adición de defectos puntuales como átomos sustitucionales e intersticiales y formando soluciones sólidas con estequiometría variable. Esto es, las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas dependerán de la estequiometría de la solución sólida. Prácticamente se puede decir que las soluciones sólidas son una extensión de la tabla periódica. Por ejemplo, sólidos como el  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) frecuentemente forman soluciones sólidas sustitucionales, esto significa que los átomos de germanio remplazan aleatoriamente a los átomos de silicio (o

viceversa), por lo tanto sólo se puede inferir probabilísticamente sobre la certeza de localizar un átomo de germanio en cierta posición donde debería estar un átomo de silicio. Una fórmula como  $\text{Si}_{0.283}\text{Ge}_{0.717}$  significa que en cualquier sitio de la solución sólida, existe un 28.3% de probabilidad de encontrar un átomo de silicio y un 71.7% de probabilidad de hallar un átomo de germanio [Ellis *et al.*, 1993]. Esta variabilidad en la estequiometría es extremadamente importante en la tecnología de los semiconductores, en la cual, por ejemplo, los colores absorbidos y emitidos por estos sólidos pueden ser sintonizados en función de su composición y por lo tanto es posible controlar por métodos químicos el tamaño de las brechas de energía ( $E_g$ ).

El poder controlar el tamaño de la  $E_g$  en materiales como  $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  y  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  es usado extensivamente en el diseño de diodos emisores de luz (LEDs) y diodos láser (ver sección I.3.2).

Los valores de las brechas de energía  $E_g(x)$  para el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con estructura hexagonal (tipo wurtzita) a 300 K se muestran en la tabla I. Dichos valores fueron calculados por la ecuación:

$$E_g(x) = (x)E_{g(\text{InN})} + (1-x)E_{g(\text{GaN})} - (b)(x)(1-x) \quad (7)$$

Encontrada como el mejor ajuste para los datos experimentales [Nakamura, 1997] para  $0 \leq x \leq 1$ , donde  $b$  es el parámetro “bowing” de la curva  $E_g(x)$  y los valores de  $x$  para cada una de las muestras de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  fueron determinados por difracción de rayos X de los parámetros de red de la muestra y aplicando la ley de Vegard. Los valores para  $E_{g(\text{InN})}$  y  $E_{g(\text{GaN})}$  se fijaron en 1.950 y 3.437 respectivamente según mediciones experimentales.

TABLA I Valores de las brechas de energía  $E_g(x)$  para el  $In_xGa_{1-x}N$  [Palmer, 2000]

Concentración de indio $x$	Brecha de energía $E_g$ eV	Longitud de onda correspondiente (nm)
0.000	3.437	360.8
0.100	3.198	387.7
0.200	2.980	416.2
0.300	2.781	445.9
0.400	2.602	476.5
0.500	2.444	507.5
0.600	2.305	538.0
0.700	2.186	567.2
0.800	2.087	594.0
0.900	2.009	617.3
1.000	1.950	635.9

La sintonización de la brecha de energía en el  $In_xGa_{1-x}N$  se debe a que los átomos de indio que se introducen en la red cristalina del GaN, tienen un mayor tamaño que los átomos de galio (ver tabla II) a los que sustituyen y esto hace que aumenten los parámetros de la celda del GaN (ver tabla IV) separando a los átomos constituyentes y reduciendo el traslape de los orbitales en el enlace químico, lo cual hace que disminuya la brecha de energía ( $E_g$ ) en el sólido. Lo anterior es porque a mayor energía de enlace (enlaces más cortos) de los átomos constituyentes, se reduce el ancho de las bandas de energía en el sólido, aumentando con esto el ancho de la brecha de energía ( $E_g$ ) entre las dos bandas.

Para que una solución sea de solubilidad ilimitada, o sea que cualquier cantidad de un componente pueda agregarse a los demás sin que se forme una nueva fase u otro compuesto, deberá satisfacer las reglas de Hume-Rothery [Askeland, 1998]:

1. Factor de tamaño: los átomos deben ser de tamaño similar, con no más del 15 por ciento de diferencia en su radio atómico, a fin de minimizar deformaciones en la red.

2. Estructura cristalina: los materiales deberán tener una misma estructura cristalina; de lo contrario, existirá algún punto en el cual ocurrirá la transición de una fase a otra con estructura distinta.
3. Valencia: los átomos deberán tener la misma valencia; de lo contrario, la diferencia de electrones de valencia alentarán la formación de compuestos, en vez de la formación de soluciones.
4. Electronegatividad: los átomos deben tener aproximadamente la misma electronegatividad. Si las electronegatividades difieren de manera significativa, de nuevo se formarán compuestos.

En la tabla II se muestran las propiedades físicas de los elementos indio y galio, en donde puede observarse que guardan una gran similitud y por lo tanto se puede inferir un alto grado de solubilidad en el  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

*Tabla II Propiedades físicas de los elementos galio e indio [Oxtoby y Nachtrieb, 1996]*

<b>Propiedad física</b>	<b>galio (Ga)</b>	<b>indio (In)</b>
Número atómico	31	49
Masa atómica	69.723	114.82
Configuración electrónica	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$
Energía de ionización (kJ/mol)	578.8	558.3
Afinidad electrónica (kJ/mol)	29	29
Electronegatividad	1.81	1.78
Radio iónico (Å)	0.62 (+3)	0.81 (+3)
Radio atómico (Å)	1.22	1.63

### I.3.4 Métodos de preparación

Los materiales cerámicos complejos óxidos y no-óxidos pueden ser sintetizados y procesados usando una gran variedad de diferentes técnicas. En esta sección se describen superficialmente algunas de las más importantes y se explican detalladamente aquéllas que estén relacionadas con los dos métodos implementados en esta investigación.

El proceso Sol-Gel, por ejemplo, ha probado ser un método muy efectivo para producir cerámicas nucleares tales como: óxidos de torio, uranio y plutonio [Wilson y Heatcote, 1990] y materiales electrónicos [Yan, 1981] entre otros. Este método permite sintetizar polvos muy finos (1 –100 nm) con tamaño y forma de partícula uniforme. La microestructura de las cerámicas fabricadas depende fuertemente de las características de los precursores, como la forma, tamaño y distribución de partícula. Estas propiedades pueden ser controladas por los parámetros del proceso, tales como concentración de los reactantes, ionización, pH y temperatura. La técnica Sol-Gel también ha sido usada en la preparación de vidrios y fibras policristalinas, en la formación de películas delgadas y recubrimientos [Mackenzie, 1984].

La síntesis hidrotérmica es una técnica alternativa de baja temperatura que se utiliza en los siguientes procesos: (a) preparación de cristales que se funden incongruentemente o tienen transformación de fase; (b) crecimiento de cristales con alta presión de vapor; (c) síntesis de compuestos que se descomponen aún a moderadas temperaturas; (d) impurificación homogénea con iones extraños; (e) control de condiciones óxido – reducción y (f) purificación de monocristales [Dawson, 1988]. Por otra parte, la síntesis de materiales cerámicos por precursores en fase gaseosa ha recibido una considerable atención en los últimos años. Por esta técnica es posible generar polvos

ultra finos a bajas temperaturas. Dicha técnica puede clasificarse en cuatro categorías [Pierson, 1992]: (1) reacciones de descomposición térmica, (2) reducción con hidrógeno, (3) reducción de aluros metálicos y (4) oxidación y reacciones de hidrólisis.

La síntesis por combustión es un método nuevo y simple para producir ciertos materiales cerámicos avanzados y materiales intermetálicos (véase Tabla II). Este método ha recibido una considerable atención como una alternativa para la tecnología de horno convencional. El principal concepto de esta técnica es que, una vez iniciada una reacción altamente exotérmica, pueda ser auto-sostenida y propagarse a través de la mezcla reactante en la forma de una onda de combustión. Para que esto pase, la reacción química debe tener una energía de activación relativamente alta y tiene que generar una cantidad suficiente de calor.

*Tabla III Materiales sintetizados por la técnica de síntesis por combustión [Hlavacek y Puszynski, 1996]*

Carburos	TiC, ZrC, TaC, Ta <sub>2</sub> C, Mo <sub>2</sub> C, SiC, VC, HfC, NbC, Nb <sub>2</sub> C
Boruros	TiB, TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , HfB <sub>2</sub> , NbB <sub>2</sub> , TaB <sub>2</sub> , CrB <sub>2</sub> , WB, W <sub>2</sub> B, LaB <sub>6</sub>
Nitruros	TiN, ZrN, HfN, VN, Nb <sub>2</sub> N, NbN, Ta <sub>2</sub> N, TaN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BN, AlN, UN
Silisuros	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , TiSi, TiSi <sub>2</sub> , ZrSi <sub>2</sub> , NbSi <sub>2</sub> , MoSi <sub>2</sub> , Mo <sub>3</sub> Si, Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> , WSi <sub>2</sub>
Sulfuros	CdS, CeS, MnS, MoS, MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub>
Fosfuros	Ni <sub>2</sub> P, Co <sub>2</sub> P, AlP, Mg <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
Intermetálicos	Ni <sub>3</sub> Al, NiAl, NiAl <sub>3</sub> , TiAl, TiAl <sub>3</sub> , NiTi, CoAl, ZrAl, ZrAl <sub>3</sub> , FeAl
Compositos	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -SiC, TiC-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiB <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiC-TiB <sub>2</sub> , MoSi <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Soluciones sólidas	TiC-TiN, WC-TiC, $\alpha$ - y $\beta$ -sialones

En general, la síntesis por combustión puede ser categorizada como (a) combustión sin gases y (b) combustión gas-sólido. En el primer caso, los reactantes sólidos son mezclados en soluciones acuosas o en seco, dependiendo del proceso y a veces se comprimen formando cápsulas, para incrementar el contacto entre las partículas individuales. La mezcla reactante, es colocada en un contenedor refractario, se desgasifica y se provoca la ignición en vacío o en una atmósfera inerte. La pureza de los



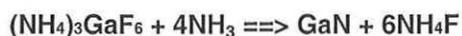
gases inertes y los reactantes sólidos, junto con la degasificación del proceso y nula reactividad del contenedor reducen el contenido de oxígeno como contaminante en el producto final. En algunos casos, la pureza del material resultante puede ser mayor que la de los reactantes debido a la evaporación de las especies volátiles y sub-óxidos en la zona de combustión. El producto resultante de la combustión, dependiendo del proceso, puede ser en forma de polvo o un sólido compacto.

Los mecanismos para la síntesis por combustión han sido estudiados durante la última década. Se encontró que el proceso por combustión es controlado por: la velocidad de calentamiento, la relación entre el combustible y el agente oxidante, el tipo de combustible, la temperatura de ignición y el volumen de los precursores. Kingsley y Patil [1988] reportaron que las mezclas ricas en combustible conducen a productos con impurezas de carbono y que la relación existente entre la masa del precursor y el volumen del recipiente donde se lleva a cabo la reacción es crítica para la fase gaseosa de la reacción exotérmica. En otros estudios, Zhang y Stangle [1994] indicaron que la temperatura de reacción y el tiempo de reacción son dos importantes factores que controlan el desarrollo de la fase durante el proceso. Las condiciones óptimas de la razón temperatura/tiempo varía de material a material, y son determinadas primeramente por la temperatura intrínseca de transformación de fase que es característica de cada sistema. Ekambaram y Patil [1995] sintetizaron óxido de itrio por el proceso de combustión y encontraron que el área superficial del óxido dependía del tipo de combustible usado, lo cual fue atribuido a las diferentes energías exotérmicas de los combustibles.

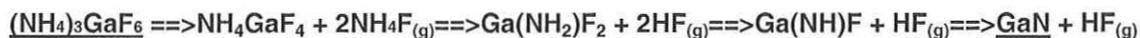
En contraste con la relativamente fácil preparación de óxidos, la síntesis de nitruros puros siempre ha sido más complicada, ya que muy frecuentemente ocurren

contaminaciones con oxígeno y carbón. La técnica de síntesis por combustión se puede utilizar sólo en los casos en que los nitruros son estables a altas temperaturas, sin embargo, aquellos nitruros que se descomponen a temperaturas menores a los 1000°C, como es el caso de los nitruros de indio (> 640°C) y galio (> 800°C), no es posible aplicar dicha técnica.

Juza y Hahn [1940] implementaron un método para preparar nitruro de galio mediante la descomposición pirolítica de la sal compleja,  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ , en una corriente de amoníaco, de acuerdo a la reacción química:



Ellos prepararon la sal de acuerdo al método de Hannebohm y Klemm [1936] y calentaron a una temperatura de 900°C por 10 minutos. Para la descomposición térmica del hexafluoruro amoniacal de galio, Brewer *et al.* [1959] sugirieron la siguiente serie de reacciones químicas:



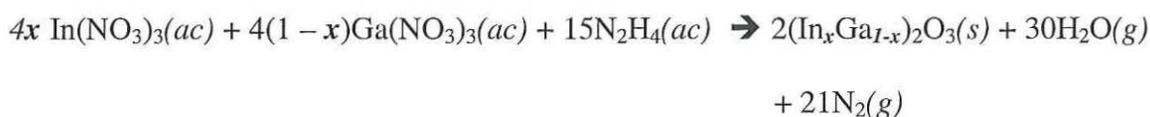
El color de los nitruros preparados por este método es siempre amarillo, lo cual indica que hay impurezas presentes. Estas pueden ser trazas de flúor u oxígeno. Por lo tanto, el problema a resolver es liberar de flúor y oxígeno a los nitruros producidos por este método.

## II MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

### II.1 Síntesis de los óxidos de galio-indio

En la producción de los óxidos de galio-indio en polvo se utilizó la técnica de síntesis por combustión usando hidracina ( $N_2H_4$ ) como combustible en un reactor de alta presión con atmósfera inerte.

El procedimiento para la síntesis de  $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , se ilustra en la figura 8. Los precursores fueron:  $In(NO_3)_3 \cdot H_2O$ ,  $Ga(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Las cantidades necesarias de cada reactante fueron calculadas dependiendo de la masa deseada de los productos (véase apéndice 2), de acuerdo a la siguiente ecuación química:



Se seleccionó la cantidad y la concentración de indio ( $x$ ) deseadas en la solución sólida (producto óxido), típicamente de 1 a 2 gramos y  $x$  de 0 a 0.3. Los nitratos de galio y de indio se pesaron en balanza analítica con una precisión de 0.0001 gr y se colocaron en un vaso de precipitado de vidrio PYREX de 250 ml, al cual se le agregó 5 ml de agua deionizada (18 Mohms.cm) para la disolución. Para aumentar la velocidad de disolución, el vaso de precipitado con los reactivos dentro se colocó en un plato caliente hasta que la temperatura alcanzó 50° C. Después de la disolución, lo cual lleva entre 5 y 10 minutos, el vaso con la solución (PH = 1) se introdujo en un caja de guantes. Se hizo vacío y se suministró una atmósfera inerte de argón, enseguida se agregó aproximadamente 1.5 ml de combustible para la reacción (hidracina,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , PH = 14), se observa una fuerte

reacción exotérmica ( $\Delta T \cong 30^\circ\text{C}$ ) y la formación de un precipitado viscoso. Después de 5 minutos de agitación, se abrió la caja de guantes y rápidamente se colocó el vaso de precipitado con la solución viscosa dentro del reactor el cual se cerró en forma hermética.

Las ventajas de utilizar un reactor para llevar a cabo la síntesis por combustión con respecto a un horno abierto son: (1) seguridad personal debido a las propiedades del combustible; (2) cero pérdidas de material producido (polvo), el cual debido a la reacción violenta que se lleva a cabo, sale disparado fuera del vaso de precipitado; (3) se lleva a cabo un control preciso de los parámetros de la reacción, es posible medir temperatura, presión y flujo; (4) se puede controlar la atmósfera donde se lleva a cabo la reacción, evitando contaminantes en el producto final.

En la figura 9 se representa esquemáticamente el reactor (2 litros de capacidad) que se utilizó para llevar a cabo las reacciones de síntesis por combustión. El reactor está equipado con una válvula de entrada de gas, una válvula de salida de gas, un tubo de profundidad conectado a la válvula de entrada, un medidor de presión, un disco de ruptura de seguridad, un termopar para medir temperaturas, una resistencia eléctrica para calentamiento de la cámara de reacción y un control automático de temperatura.

Una vez que el reactor ha sido cerrado, se hizo fluir argón (200 ml/min) a través de la válvula de entrada para remover el aire del reactor y se creó una atmósfera limpia e inerte. El argón continuó fluyendo a través del reactor hacia la atmósfera, de tal manera que las reacciones de síntesis se llevaron a cabo a presión atmosférica ( $\sim 1 \text{ kg/cm}^2$ ). Una vez que el flujo se estabilizó, se inició el calentamiento por medio de las resistencias eléctricas internas (véase figura 9). Las temperaturas de ignición, entre  $150$  y  $200^\circ\text{C}$  dependiendo de la concentración de indio ( $x$ ) en la solución, se midieron con el termopar

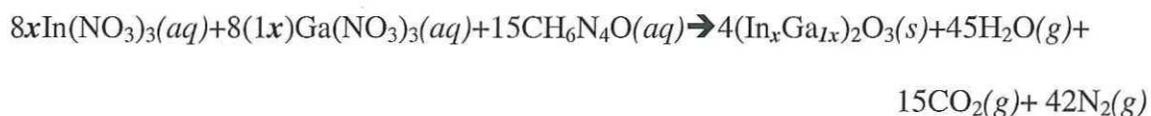


acoplado directamente dentro del vaso de precipitado donde se encontraban los reactivos y el combustible. En cuanto se inició la reacción, se suspendió en calentamiento externo (resistencias eléctricas) y la reacción prosigue en forma auto sostenida.

El inicio y conclusión de la reacción se observó indirectamente en los cambios de temperatura y flujo de salida de los gases.

Una vez que la reacción se hubo llevado a cabo, se esperó aproximadamente 1 hora para permitir el enfriamiento de la cámara de reacción, se suspendió el flujo de argón y enseguida se abrió el reactor para retirar el vaso de precipitado con los productos dentro. También se recuperaron los polvos que salieron del vaso y que quedaron en las paredes de la cámara de reacción. Los polvos producidos se colocaron en un mortero y se procedió a molerlos por 10 minutos para después proceder a analizarlos.

Con la finalidad de comparar los resultados de los materiales obtenidos por este nuevo método, se prepararon otras soluciones sólidas de óxidos de galio-indio por la técnica tradicional de síntesis por combustión, utilizando carbohidracina como combustible ( $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ ). Esta técnica se describe con mayor detalle en la referencia McKittrick [1999]. En este caso la reacción:



se llevó a cabo en un horno abierto a la atmósfera con una temperatura de ignición de  $500^\circ\text{C}$ .

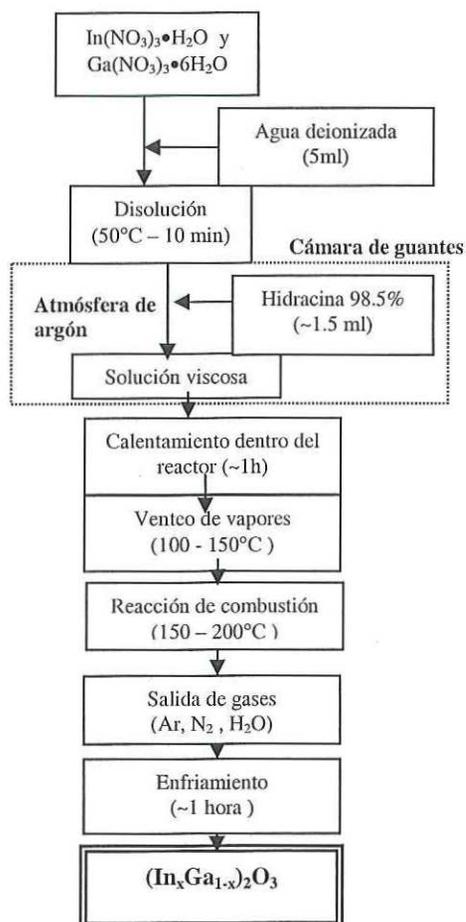


Figura 8 Diagrama de flujo del proceso de síntesis por combustión para producir  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ .

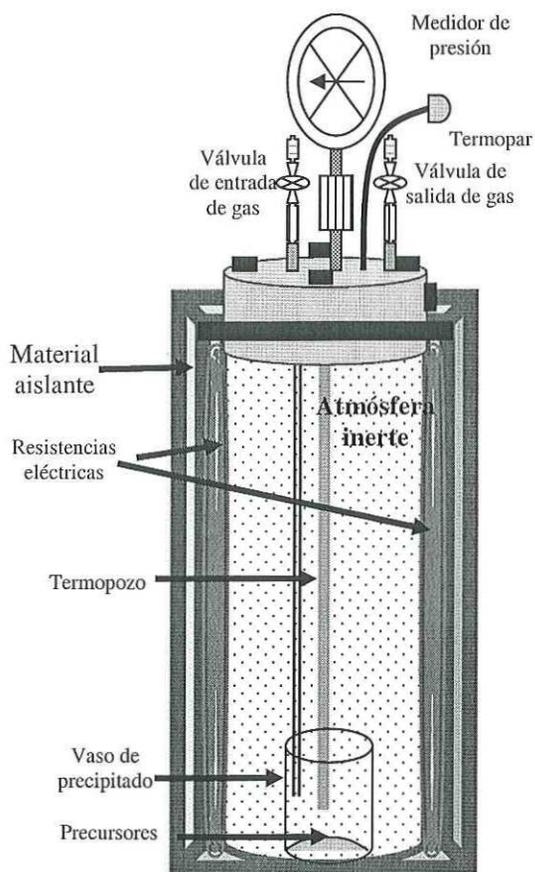
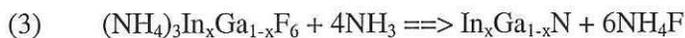
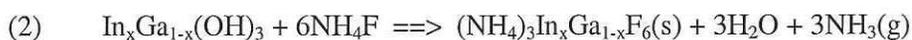


Figura 9 Representación esquemática del reactor utilizado en las síntesis por combustión.

## II.2 Síntesis de los nitruros de galio-indio

En la síntesis de los nitruros de galio-indio en polvo se utilizó la técnica de pirolisis de una sal compleja, empleada por Juza y Hahn [1940] para producir el nitruro de galio (GaN), con algunas modificaciones para mejorar la calidad de los polvos disminuyendo las concentraciones de los elementos contaminantes (flúor y oxígeno).

El procedimiento para la síntesis de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), se ilustra en la figura 10. Los precursores fueron sales complejas amoniacaes  $[(\text{NH}_4)_3 \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6]$ , las cuales a su vez fueron sintetizadas a partir de la reacción de los hidróxidos  $[\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{OH})_3]$  con el fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). Así mismo los hidróxidos también fueron preparados en el laboratorio a partir de la reacción de los nitratos metálicos  $[\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  con el hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Las cantidades necesarias para cada reactante fueron calculadas dependiendo de la cantidad de producto (nitruros) deseados (véase apéndice 1), de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



Se seleccionó la cantidad y la concentración de indio ( $x$ ) deseadas en la solución sólida (nitruro), típicamente de 1 a 2 gramos y  $x$  de 0 a 0.3. Los nitratos de galio y de indio se pesan en una balanza analítica con precisión de 0.0001 gr y se colocan en un vaso de teflón, de 100 ml, al cual se le agrega aproximadamente 5 ml de agua deionizada (18 Mohms.cm) para la disolución (~10 min.). Una vez que se tienen los nitratos en solución ( $\text{PH} \cong 1.5$ ) se agrega la cantidad requerida de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%,  $\text{PH} = 12$ ) e inmediatamente se observa una solución viscosa, según la ecuación química (1) se

sabe que el sólido es el hidróxido y el nitrato de amonio queda en solución. Aprovechando la gran diferencia en solubilidades entre el hidróxido y el nitrato, se procede a separarlos por filtración y lavados con agua caliente (50-80°C) monitoreando la solución con un potenciómetro. Se necesitan entre 2 y 3 lavadas para limpiar completamente el hidróxido (sólido gelatinoso) el cual queda en el papel filtro. Después de esto, se disuelve la cantidad necesaria de fluoruro de amonio en un vaso de teflón (100 ml) con la menor cantidad de agua deionizada posible (1-2 ml) y se le agrega con agitación el hidróxido antes lavado, un olor a amoníaco indica que se está llevando a cabo la reacción química (2). Para secar la sal de hexafluoruro amoniacal, se coloca el vaso de teflón con la solución en un horno a 200°C durante 12 horas. Una vez que se obtiene la sal compleja seca, se coloca en un crisol tipo canoa de nitruro de boro y se introduce en la entrada del reactor tubular (véase figura 11). Después de cerrar herméticamente el reactor, se hace vacío dentro con bomba mecánica (~0.001 Torr), se suministra un flujo continuo de  $N_2$  (200 ml/min) y se calienta el horno a 1000°C, de manera tal que el crisol encontrándose entre 5 y 10 cm. de la entrada del horno alcanza temperaturas entre 150 y 200°C, en esas condiciones se opera durante 1 hora. Con estos procedimientos se asegura un secado perfecto de los cristales de hexafluoruro amoniacal de galio-indio, lo cual reduce las posibilidades de contaminación con oxígeno. Después de esto, se suspende el vacío y se hace fluir a través del reactor hacia un recipiente con agua (presión atmosférica) una mezcla de  $N_2-NH_3$  de ultra-alta pureza (500-200 ml/min) con el horno a 1000°C para terminar de limpiar las paredes internas del tubo de cuarzo de cualquier impureza ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ , etc.) y crear la atmósfera apropiada para la reacción. Después de 1 hora, se suspende el flujo de  $N_2$ , se inicia el descenso de temperatura de



1000 a 640°C y se deja fluyendo NH<sub>3</sub> puro (1000 ml/min), la temperatura se estabiliza a 640°C en aproximadamente 30 minutos y se pasa el crisol con los reactivos al centro del reactor por medio del manipulador magnético de cuarzo; inmediatamente se observa una reducción de temperatura de aproximadamente 10°C, un aumento en el flujo de salida y una capa blanca se forma en las paredes (NH<sub>4</sub>F) internas del tubo. Se deja la temperatura en 630°C durante 10 min. y después se va reduciendo manualmente en forma escalonada: 600°C (25 min) y 520 (20 min); después de este escalón térmico, se deja enfriar el reactor hasta temperatura ambiente. Cuando la temperatura del centro del horno alcanza los 400°C, se utiliza el manipulador magnético para pasar el crisol a la parte más fría del reactor, se abre el flujo de N<sub>2</sub> (500 ml/min) y se cierra el flujo de NH<sub>3</sub>. Cuando las tapas del reactor están suficientemente frías se abre el reactor y se saca el crisol con los polvos producidos para su caracterización.

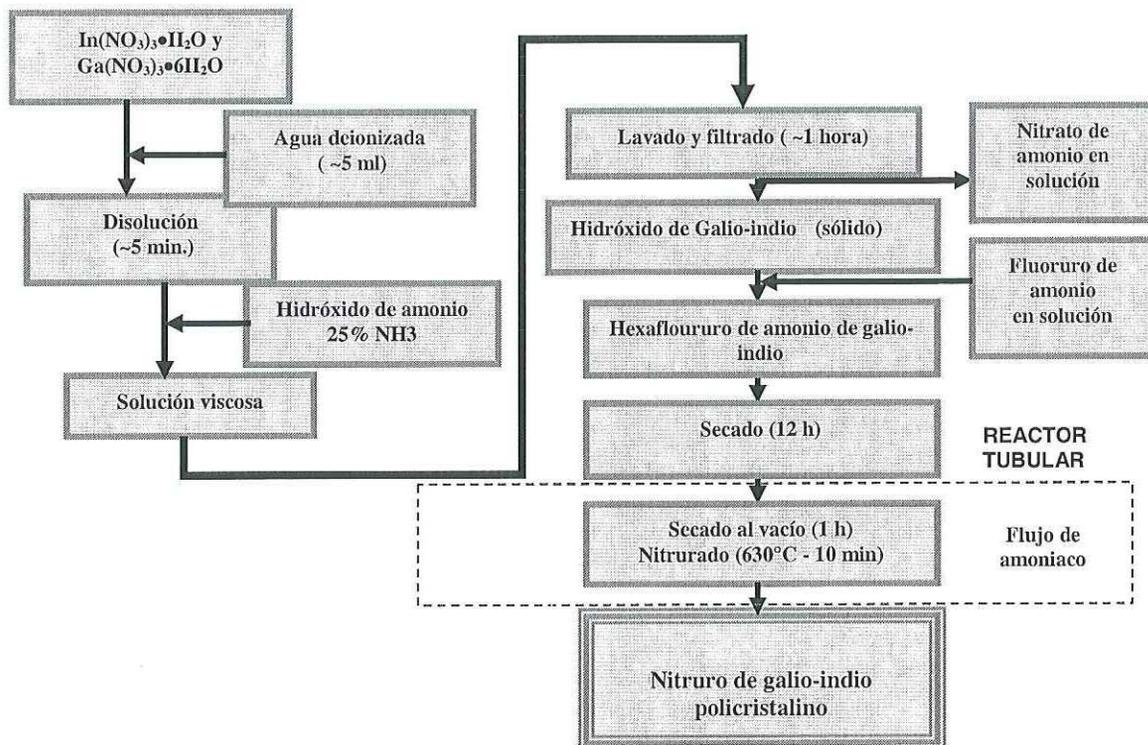


Figura 10. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de los nitruros de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ).

En la figura 11 se muestra un diagrama esquemático del reactor tubular de cuarzo de 1600 ml de capacidad que se utilizó para llevar a cabo las reacciones de síntesis por pirolisis de una sal compleja. El reactor consta de un tubo de cuarzo de 2" de diámetro x 30" de longitud, éste se encuentra introducido en un horno tubular (ThermoLyne 21100) de  $1200^\circ\text{C}$  de capacidad con controlador automático de temperatura. El tubo de cuarzo se cierra con dos tapaderas de acero inoxidable, cada una provista con tres empaques de neopreno (tipo O'ring) para cierre hermético, lleva un sello en cada una de las uniones de las tapaderas con el filo del tubo, y dos entre las paredes externas del tubo y las tapaderas. La tapadera de la entrada del reactor consta de una válvula en la periferia para la entrada de amoníaco o para colocar un termopar. También, en el centro de esta tapadera se

encuentra conectado un tubo de acero inoxidable antiferromagnético de 0.5" de diámetro x 32" de longitud por donde corre el manipulador magnético. Este manipulador es una varilla de cuarzo de 0.350" de diámetro x 30" de longitud con un extremo en forma de "L" para empujar y jalar los crisoles y en el otro extremo tiene conectada una varilla de acero ferromagnético niquelado de 0.4" de diámetro y 2" de longitud que es la pieza donde actúa el imán que se encuentra en la parte exterior del tubo, de tal manera que este manipulador se puede girar y mover hacia adelante y hacia atrás desde afuera. En el extremo final del tubo-manga se encuentra otra válvula que permite la entrada de  $N_2$  el cual viaja por el espacio anular que deja el manipulador. En la tapadera opuesta del reactor, se encuentran conectados un medidor de presión vacío y dos válvulas que permiten la salida de los gases hacia la atmósfera o hacia una bomba de vacío.

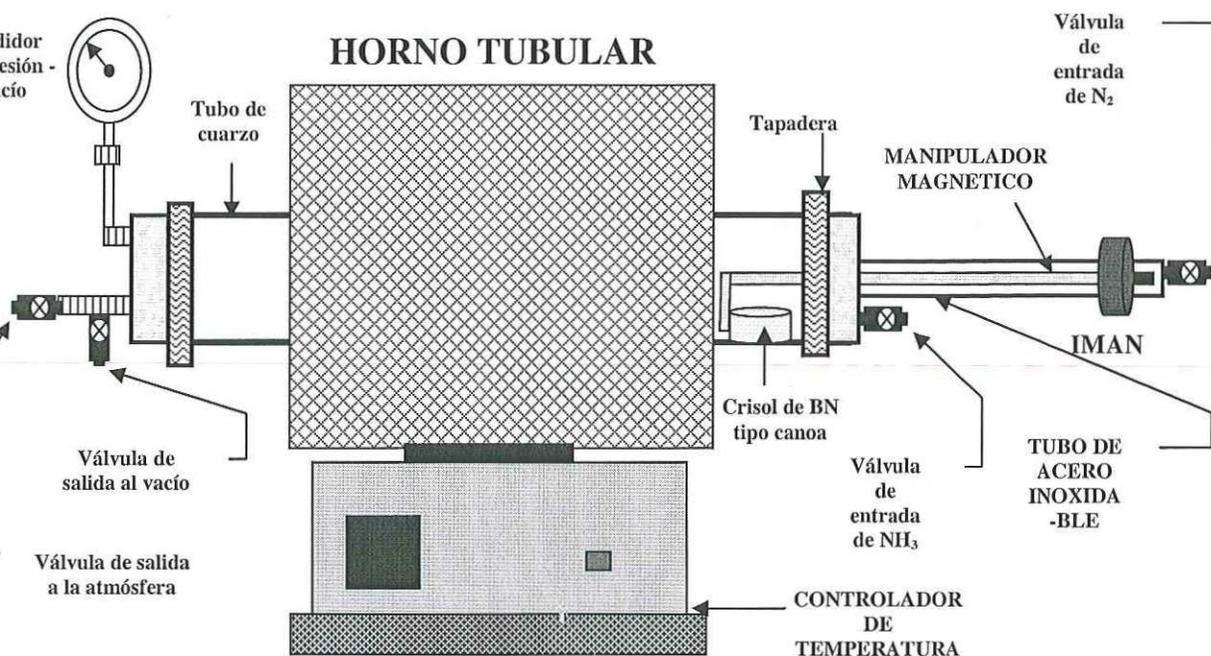


Figura 11 Representación esquemática del reactor utilizado en las síntesis de polvos sub-microcristalinos de nitruro de galio-indio ( $In_xGa_{1-x}N$ ).

### II.3 Microscopía de barrido (SEM)

La morfología y el tamaño de grano de los materiales producidos por ambos métodos nuevos, síntesis por combustión para los óxidos y pirolisis de una sal compleja para los nitruros, fue estudiada con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300 operado a 10 kV.

En esta técnica de análisis, se barre un haz de electrones acelerados (10 keV) sobre la muestra (que se encuentra en un vacío de  $10^{-5}$  Torr) y se detectan los electrones secundarios expelidos por los átomos de los elementos que la conforman. Con estos electrones secundarios se forma una imagen sobre una pantalla fluorescente, donde es posible observar la topografía (tamaños de partícula, forma de los granos, fronteras de grano, etc.) de la muestra.

### II.4 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

La composición elemental de los de los polvos producidos por ambos métodos nuevos, síntesis por combustión para los óxidos y pirolisis de una sal compleja para los nitruros, fue estudiada con un sistema KEVEX que se localiza en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5300. Este sistema cuenta con un detector de rayos X dentro de la cámara de análisis y como al hacer incidir un haz de electrones de alta energía (10 keV) sobre un material también se generan fotones de alta energía (rayos X) característicos de los niveles energéticos de los átomos, es posible identificar a los elementos que constituyen la muestra. Además si se cuenta con patrones de concentración, es posible también determinar la estequiometría de material analizado. Por

lo tanto, con este sistema, se puede obtener resultados tanto cualitativos como cuantitativos dentro de la precisión del aparato (~1% en peso).

## II.5 Difracción de rayos-X (XRD)

La estructura cristalina de los polvos de  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  producidos por los métodos nuevos fue analizada por medio de la difracción de rayos X, empleando un equipo de difracción PHILIPS modelo X'PERT, utilizando la radiación característica  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda = 0.15406$  nm) y operándolo a un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA. Esta técnica se basa en el hecho de que las caras (planos) de los materiales cristalinos reflejan (difractan) los rayos X de acuerdo a la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (8)$$

donde  $d$  representa la distancia entre los planos paralelos y  $\theta$  es el ángulo de reflexión, por lo tanto, midiendo  $\theta$  y conociendo  $\lambda$ , es posible calcular las distancias interplanares y los parámetros de la red cristalina de los materiales en estudio.

## II.6 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Las energías de enlace y las concentraciones atómicas relativas de los elementos que integran los polvos de  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  producidos por los métodos nuevos, fueron medidas en una cámara de análisis a una presión base de  $10^{-9}$  Torr, por medio de un sistema XPS-AES, CAMECA MAC 3, utilizando un ánodo de magnesio que emite fotones (rayos X) con una energía de 1253.6 eV y un analizador de fotoelectrones

cilíndrico con una resolución de 0.5 eV. La ventaja de esta técnica con respecto a la técnica EDS para el análisis elemental, es que esta técnica es de mayor sensibilidad para detectar trazas de los elementos constituyentes, pudiendo alcanzar sensibilidades del 0.1% en peso, lo cual es muy importante para el análisis de materiales opto electrónicos. La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se basa en el hecho de que cuando se hacen incidir rayos X sobre un material, éste puede emitir electrones característicos de sus niveles atómicos por lo cual midiendo la energía de dichos electrones es posible determinar de qué elemento y nivel electrónico provienen.

## II.7 Espectroscopía de electrones Auger (AES)

La composición elemental de los polvos de nitruro de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) producidos por el método de pirolisis, fue analizada en forma más precisa (puntual) por medio de un microscopio de barrido Auger (SAM) operando con una energía de 1 keV y una presión base de  $10^{-9}$  Torr. El análisis de electrones Auger se basa en un fenómeno físico que le ocurre a los átomos constituyentes de un material cuando se hace incidir un haz de electrones acelerados sobre su superficie. Los átomos constituyentes del material irradiado, expelen un electrón (tercer electrón en el proceso) de un nivel electrónico característico, lo cual permite identificar a los elementos constituyentes de la muestra problema. Debido a que los electrones de los átomos internos del material interaccionan fuertemente con las capas internas, esta técnica sólo permite analizar los elementos que se encuentran muy cerca de la superficie del material.

## II.8 Espectrofotometría ultravioleta – visible (UV/VIS)

Las propiedades ópticas de los polvos de nitruro de galio-indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) producidos por el método de pirolisis, fueron medidas experimentalmente en un espectrofotómetro VARIAN Cary 300. Se midió la absorbancia en las regiones ultravioleta – visible del espectro electromagnético (de 6 a 1.7 eV aproximadamente). Utilizando las mediciones de absorbancia se calcularon los coeficientes de absorción ( $\alpha$ ) y las brechas de energía ( $E_g$ ) de los materiales sintetizados. Esta técnica de análisis es extremadamente potente en el análisis de materiales compuestos, debido a que puede discernir entre los efectos de cada componente de la mezcla. El método se basa en que las radiaciones ultravioleta – visible son absorbidas por los átomos constituyentes del material bajo estudio para llevar a cabo las transiciones electrónicas. Por lo que conociendo las intensidades (número de fotones) y las energías en las que absorbe un determinado material, se puede inferir sobre sus propiedades ópticas, siguiendo la ecuación de Lamber – Beer:

$$A = \log (I_0/I) = \alpha b \quad (9)$$

Donde A es la absorbancia,  $I_0$  es la intensidad del haz incidente, I es la intensidad del haz transmitido,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y b es la longitud del camino recorrido por el rayo de luz.

### III RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### III.1 Métodos de Preparación

##### III.1.1 Óxidos de galio-indio

Los óxidos de galio-indio  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.3$  fueron sintetizados con la técnica de síntesis por combustión, utilizando el nuevo método (nitrato metálico/hidracina, NMH) y el método tradicional (nitrato metálico/carbohidracina, NMC).

Por el método NMH, la mezcla de precursores conteniendo combustible no-carbonoso reaccionaron vigorosamente con el calor de la cámara de reacción ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ), liberando grandes cantidades de gases y calor. Se observó que una vez iniciada la reacción se auto sostenía y se propagaba por toda la mezcla encontrándose varios fragmentos del material producido, en las paredes de la cámara de reacción debido a la naturaleza explosiva de la reacción.

Las entalpías de reacción calculadas ( $\Delta H_R$ ) varían linealmente respecto a la concentración de indio (véase figura 12) desde  $-10.016$  hasta  $-9.540$  kJ/gramo de óxido producido como se muestra en la Tabla IV. Las entalpías de cada sustancia fueron consultadas en tablas termodinámicas [Wagman, 1982; Chase, 1985; Barin y Platzki, 1995].

Debido a las condiciones del proceso y para facilitar los cálculos para las temperaturas finales, fue posible considerar un proceso adiabático a presión constante (atmosférica), lo cual implica que la suma de las entalpías de los productos debe ser igual a la suma de las entalpías de los reactantes. Por lo tanto, las temperaturas finales (temperatura adiabática,  $T_{ad}$ ) de las reacciones pueden ser determinadas de la gráfica de

las entalpías de los reactantes y productos sobre un rango de temperaturas. La interpolación lineal (véase apéndice 3) entre la suma de las entalpías de los productos a 800 K y 1600 K revelan que  $T_{ab} = 1258$  K para  $x = 0.1$ ,  $T_{ab} = 1274$  K para  $x = 0.2$  y  $T_{ab} = 1289$  para  $x = 0.3$ . Las entalpías de reactantes y productos a diferentes temperaturas fueron consultadas en las tablas termodinámicas [Wagman, 1982; Chase, 1985; Barin y Platzki, 1995]. Como se puede observar en la figura 13, al igual que en las entalpías de reacción ( $\Delta H_R$ ), también la temperatura final ( $T_{ab}$ ) en la cámara de reacción varía linealmente con la concentración de indio en la solución sólida. A pesar de que las temperaturas medidas directamente (véase Tabla IV) en la cámara de reacción con un termopar, no son iguales que las calculadas por el método anteriormente expuesto, debido principalmente a las pérdidas de energía calorífica y a la cantidad de material producido en el reactor, la tendencia ha aumentar conforme aumenta la fracción de indio en la solución sólida lleva una tendencia lineal conforme a lo calculado (véase figura 13).

*TABLA IV Entalpías de reacción, temperatura final calculada y temperatura final medida para los óxidos de galio ( $In_xGa_{1-x}$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por el método NMH.*

Concentración de indio (x)	Entalpía de reacción $\Delta H_R$ (kJ/g)	Temperatura final calculada (K)	Temperatura final medida (K)
0.1	-10.016	1257.7	573
0.2	-9.768	1273.64	620
0.3	-9.540	1289.20	653

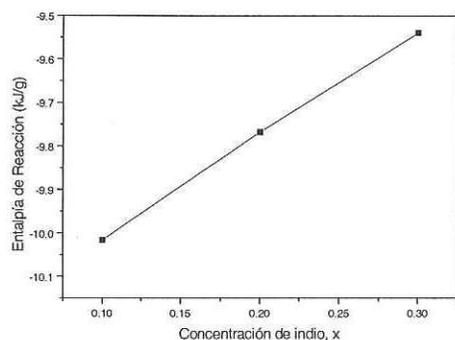


Figura 12 Entalpía de reacción a 298.15 K vs. Concentración de indio (x) para el  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  sintetizado por el método nitrato metálico/hidracina.

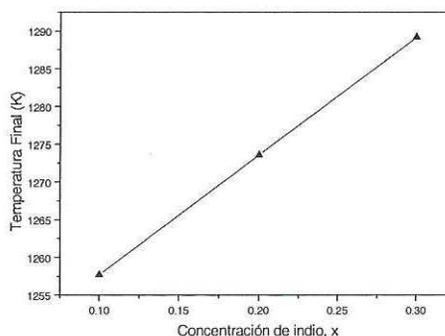


Figura 13 Temperatura final vs. Concentración de indio (x) para el  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  sintetizado por el método nitrato metálico/hidracina.

### III.1.2 Nitruros de galio-indio.

Los nitruros de galio-indio  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  fueron sintetizados utilizando el nuevo método de pirolisis de una sal compleja, hexafluoruro amoniacal de galio-indio  $[(\text{NH}_3)_4\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6]$ .

La sal compleja reaccionó vigorosamente con el amoníaco y el calor de la cámara de reacción (630°C) en un intervalo de tiempo de 10 minutos, liberando grandes cantidades de gases, algunos de los cuales ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) se condensaron en las paredes del tubo de cuarzo formando una capa blanca en las partes frías del tubo. De acuerdo a Brewer *et al.* [1959] se llevaron a cabo las siguientes reacciones químicas intermedias en la síntesis del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ :

- (1)  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6 \implies \text{NH}_4\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_4 + 2\text{NH}_4\text{F}(\text{g})$
- (2)  $\text{NH}_4\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_4 \implies \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{NH}_2)\text{F}_2 + 2\text{HF}(\text{g})$
- (3)  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{NH}_2)\text{F}_2 \implies \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{NH})\text{F} + \text{HF}(\text{g})$
- (4)  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{NH})\text{F} \implies \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N} + \text{HF}(\text{g})$

## III.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

### III.2.1 Óxidos de galio-indio

En las figuras 14(a) y 14(b) se muestran las imágenes de SEM de los polvos de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$  producidos por los dos métodos de síntesis por combustión. El tamaño de partícula de los polvos sintetizados por el método NMH se encuentra entre 3 y 6  $\mu\text{m}$ . Estas partículas tienen la forma de plaquetas y se alcanza a observar una alta porosidad debida a la gran expulsión de gases desde la solución sólida durante la combustión. Por otra parte, los polvos sintetizados por el método NMC muestran una forma de espuma y por esta técnica no se alcanza a observar el tamaño de partícula. Si uno quiere obtener partículas de tamaño observable por el método NMC, debe llevar a cabo un tratamiento de compactación con lo cual se obtendrán partículas del orden de 11.2  $\mu\text{m}$  [Bosze *et al.*, 2001].

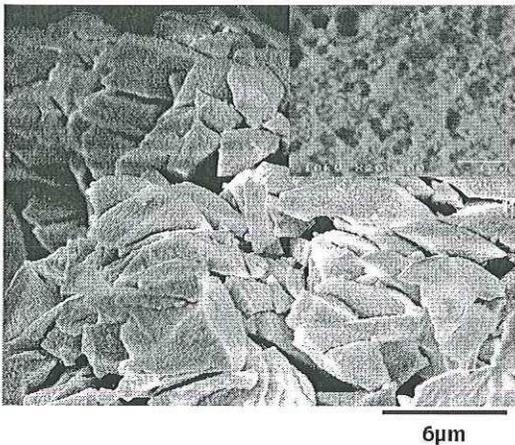


Fig. 14a Micrografía electrónica de barrido de los polvos de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$  producidos por el método NMH.

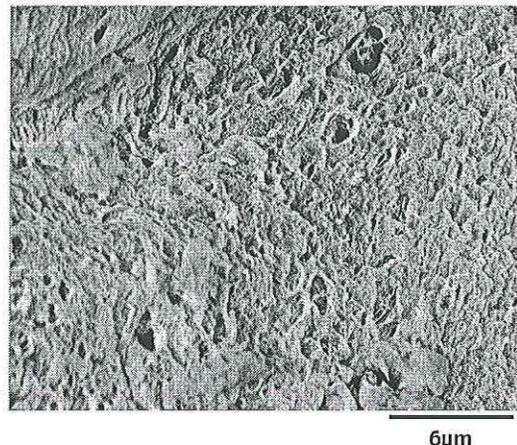


Fig. 14b Micrografía electrónica de barrido de los polvos de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$  producidos por el método NMC.

### III.2.1 Nitruros de galio-indio

En las figuras 15, 16 y 17 se muestran las imágenes de SEM de los polvos de  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ,  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  y  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  respectivamente producidos por el método de pirolisis de la sal compleja  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$  con  $x = 0.1, 0.3$  y  $0.5$ . En estas micrográficas se puede observar que el tamaño de partícula de los polvos sintetizados se encuentra entre 100 y 300 nm para el  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ , entre 150 y 600 nm para el  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  y entre 300 y 800 nm para el  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . Por lo tanto se puede decir que el tamaño de partícula aumenta en forma proporcional con la concentración de indio ( $x$ ) en las soluciones sólidas. Por otra parte, la forma de las partículas tiende a ser hexagonal debido a la estructura cristalina de los nitruros de indio y galio (véase figura 18). Las formas esféricas que se observan en las figuras 15, 16 y 17, se deben a que los micro y nanocristales hexagonales de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  se fusionan formando micro esferas, esta tendencia puede observarse mejor en la figura 20, en donde se presentan el GaN puro. En la figura 19 se observan los microcristales hexagonales de InN los cuales no presentan tendencia a fusionarse y por lo tanto no se observan formaciones esféricas. Los microcristales de InN presentan un tamaño aproximado a 2  $\mu\text{m}$ . En las figuras 21 y 22 se muestran las imágenes de SEM de los precursores del  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ , donde se pueden observar tamaños de partícula grandes y formas regulares y homogéneas para ambos compuestos: el hidróxido de galio-indio  $[\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{OH})_3]$  y el hexafluoruro amoniacal de galio-indio  $[(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6]$  respectivamente.

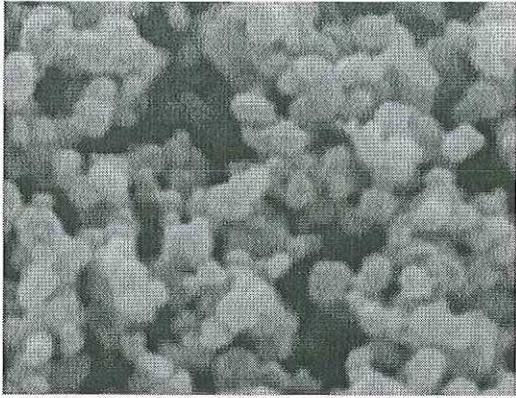


Figura 15 Micrografía de barrido de electrones de los polvos policristalinos de  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ .

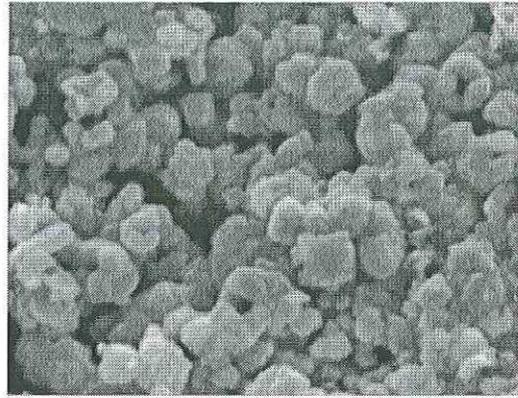


Figura 16 Micrografía de barrido de electrones de los polvos policristalinos de  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ .

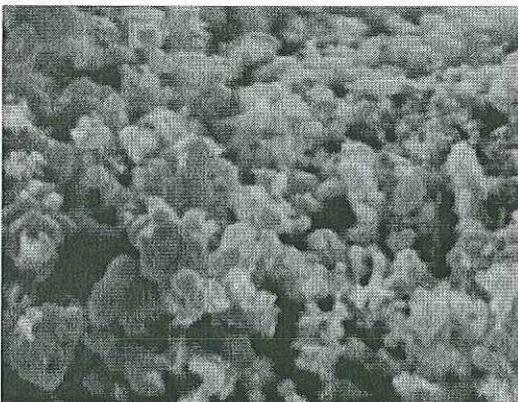


Figura 17 Micrografía de barrido de electrones de los polvos policristalinos de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ .

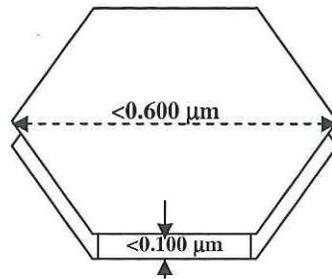


Figura 18 Representación esquemática de una sub-micropartícula de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ .

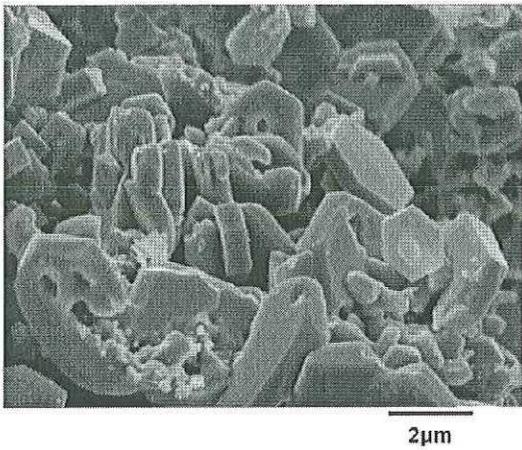


Fig. 19 Micrografía de barrido de electrones de los polvos de InN.

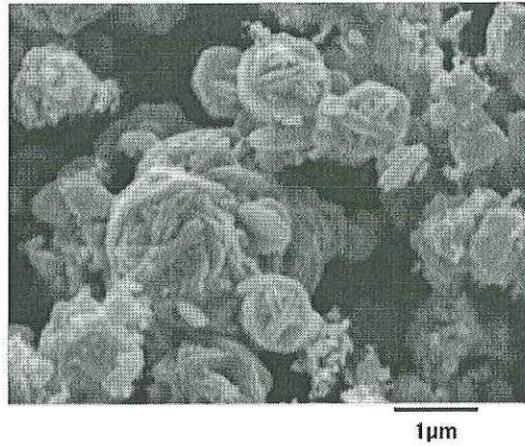


Fig. 20 Micrografía de barrido de electrones de los polvos de GaN.

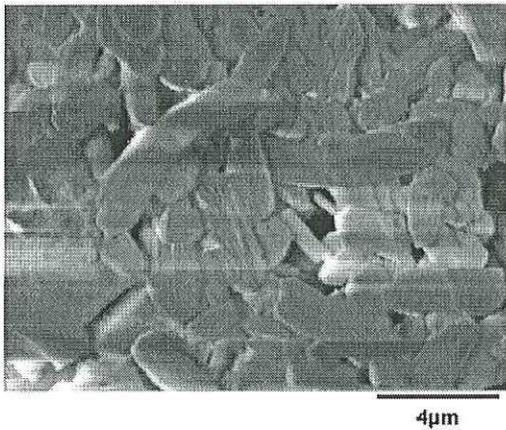


Fig.21 Micrografía de barrido de electrones de los polvos de  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}(\text{OH})_3$ . Precursor de la sal  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{7-x}\text{F}_6$ .

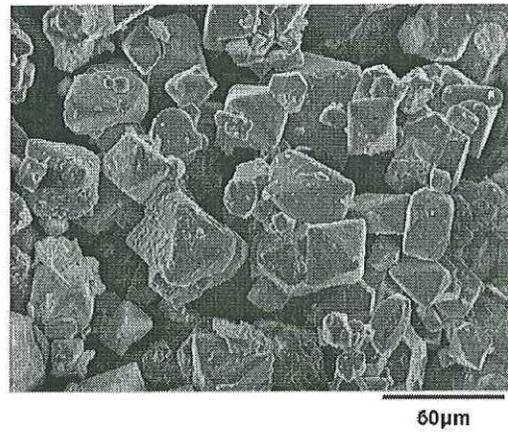


Fig. 22 Micrografía de barrido de electrones de los polvos de  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{7-x}\text{F}_6$ . Sal precursora de los nitruros.

### III.3 Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

#### III.3.1 Óxidos de galio-indio

Las figuras 23, 24 y 25 muestran los espectros de EDS de los polvos de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$ ,  $(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_2\text{O}_3$  y  $(\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_2\text{O}_3$  respectivamente producidos por el método de síntesis por combustión utilizando hidracina como combustible. En estos espectros se puede observar que solo aparecen los picos correspondientes a los elementos constituyentes de la solución sólida (oxígeno, galio e indio), indicando que no se encuentran presentes otros elementos como contaminantes, dentro de la precisión del instrumento. El incremento en la altura del pico correspondiente al indio, nos da una idea de como va aumentando la concentración de dicho elemento dentro de la solución sólida.

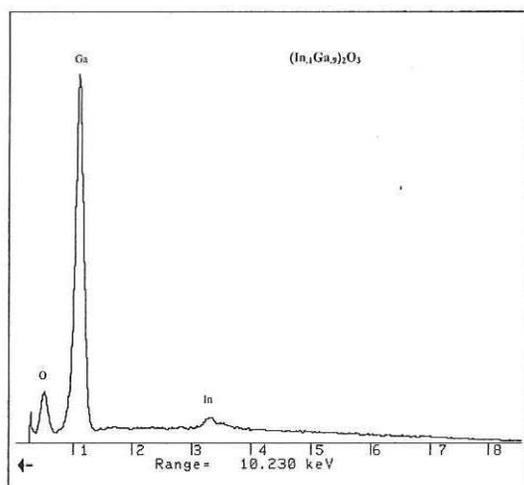


Fig. 23 Espectro de dispersión de energía de los polvos de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$  sintetizados por el método de síntesis por combustión usando hidracina como combustible

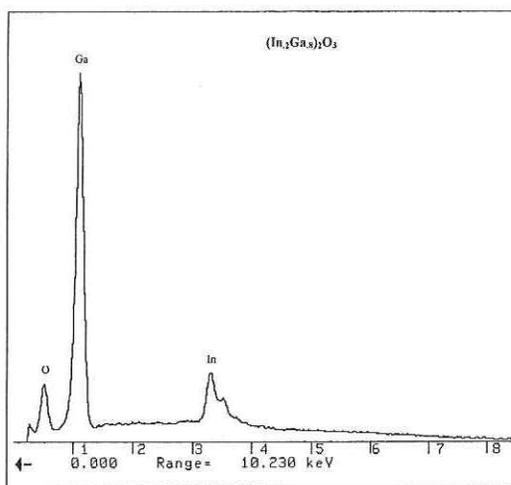


Fig. 24 Espectro de dispersión de energía de los polvos de  $(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_2\text{O}_3$  sintetizados por el método de síntesis por combustión usando hidracina como combustible

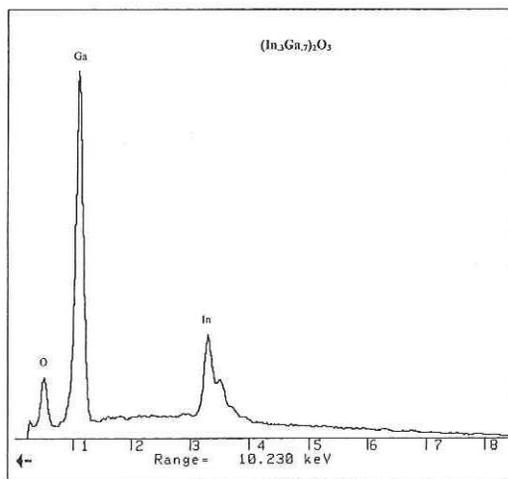


Fig. 25 Espectro de dispersión de energía de los polvos de  $(\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_2\text{O}_3$  sintetizados por el método de síntesis por combustión usando hidracina como combustible

### III.3.2 Nitruros de galio-indio

Las figuras 26, 27, 28, 29 y 30 muestran los espectros de EDS de los polvos de  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ,  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ ,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ ,  $\text{GaN}$  e  $\text{InN}$  respectivamente producidos por el métodos de pirolisis de la sal compleja  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$  con  $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$ . En los cinco espectros de EDS aparecen los picos representativos a cada elemento, los cuales corresponden a las transiciones siguientes: para el nitrógeno, la transición  $\text{K}_\alpha$  en 0.392 keV; para el galio, las transiciones  $\text{L}_\alpha^1$  en 1.096 keV y  $\text{L}_\beta^1$  en 1.122 keV; y para el indio, las transiciones  $\text{L}_\alpha$  en 2.904 keV,  $\text{L}_\alpha^1$  en 3.287 keV,  $\text{L}_\beta^1$  en 3.487,  $\text{L}_\beta^2$  en 3.713 keV y  $\text{L}_\gamma^1$  en 3.920 keV. En estos espectros se puede observar que solo aparecen los picos correspondientes a los elementos constituyentes de la solución sólida (nitrógeno, galio e indio), indicando que no se encuentran presentes oxígeno, flúor u otros elementos

extraños como contaminantes, dentro de la precisión del instrumento. El incremento en la altura del pico correspondiente al indio en las figuras 26, 27 y 28 nos da una idea de como va aumentando la concentración de dicho elemento dentro de la solución sólida. Las concentraciones atómicas relativas para el indio y galio en los polvos se obtuvieron considerando los factores de sensibilidad del aparato y las intensidades de los picos. Los factores de sensibilidad fueron obtenidos a partir de estándares preparados con mezclas homogéneas de InN y GaN puros, con 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 fracciones molares ( $x$ ) de InN en cada estándar. Las diferencias entre los valores de  $x$  reales y los valores medidos por el aparato estuvieron abajo del 1% en todos los casos [García *et al.*, 2001], por lo tanto, se considera que la precisión obtenida por este método es alrededor del 1%.

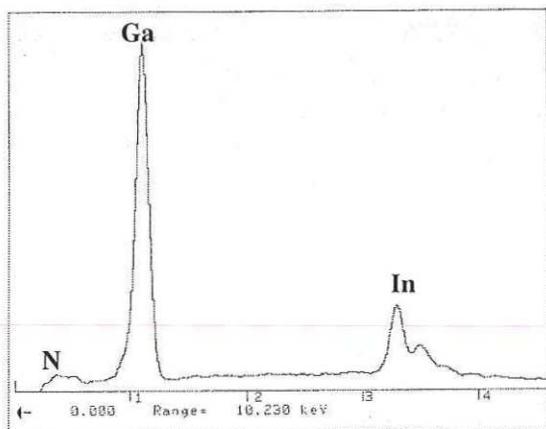


Fig. 26 Espectro de dispersión de energía de los polvos de  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja  $[(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{F}_6]$ .

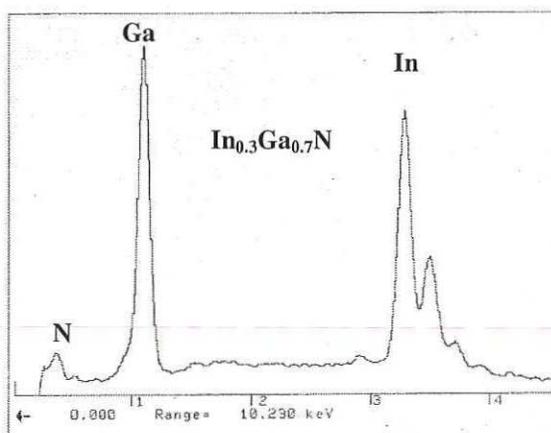


Fig. 27 Espectro de dispersión de energía de los polvos de  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja  $[(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{F}_6]$ .

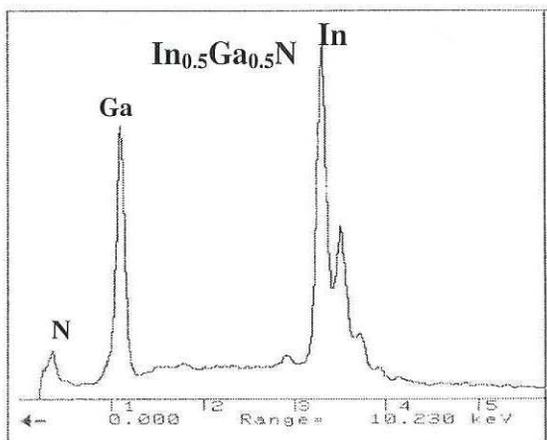


Fig. 28 Espectro de dispersión de energía de los polvos de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja  $[(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{F}_6]$ .

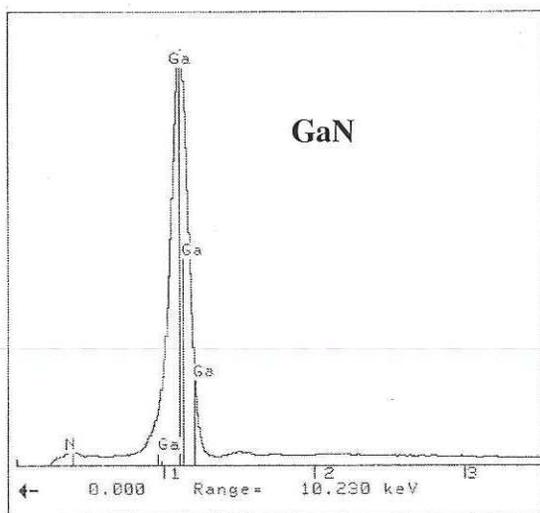


Fig. 29 Espectro de dispersión de energía de los polvos de  $\text{GaN}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja  $[(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6]$ .

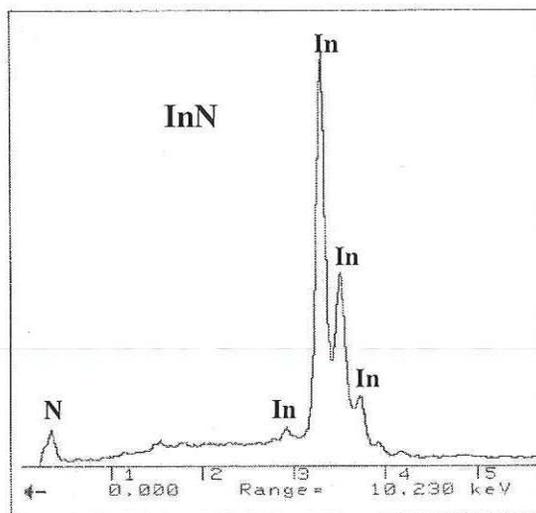


Fig. 30 Espectro de dispersión de energía de los polvos de  $\text{InN}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja  $[(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6]$ .

### III.4 Difracción de rayos-X (XRD)

#### III.4.1 Óxidos de galio-indio.

Los resultados de difracción de rayos X (XRD) mostraron que los óxidos producidos por el método de síntesis por combustión utilizando hidracina como combustible (NMH) tienen una mejor cristalinidad comparada con aquellos resultados de los polvos producidos por el método de síntesis por combustión utilizando carbohidracina (NMC). Con el método NMH se producen materiales óxidos que muestran en el difractograma picos más altos y delgados comparados con aquellos producidos por el método NMC, como se puede observar en las figuras 31 y 32. Ambos métodos mostraron una disminución en el tamaño del cristal cuando se incrementa la concentración de indio ( $x$ ) en la solución sólida, sin embargo el tamaño del cristal de los polvos producidos por las reacciones de NMH es de dos a siete veces más grande que el de los polvos producidos por el método NMC (véase Tabla V). El tamaño del cristal de los polvos de  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  se calculó con la ecuación de Scherrer [Cullity, 1978]:

$$t = 0.9\lambda / B \cos\theta_B \quad (10)$$

Donde  $t$  representa el diámetro de la partícula,  $B$  es el ancho del pico medido a la mitad del máximo de intensidad y  $\theta_B$  es el ángulo donde aparece el pico. Para los cálculos se utilizaron los picos correspondientes a los planos principales 111 y 002 del cristal.

Tabla V Tamaño del cristal de los polvos de  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  estimados por XRD

Compuesto	Método NMH (nm)	Método NMC (nm)
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	>200	31
$(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$	159	26
$(\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_2\text{O}_3$	83	40
$(\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_2\text{O}_3$	54	26

Los difractogramas de rayos X de los polvos de  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  con  $x = 0.1, 0.2$  y  $0.3$  producidos por ambos métodos muestran un corrimiento en los picos hacia la izquierda con respecto al difractograma del compuesto puro  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , como puede observarse en las figuras 31 y 32, esto es debido al incremento de la concentración de indio ( $x$ ) dentro del estructura monoclinica del óxido de galio, lo cual hace que se distorsione la estructura cristalina.

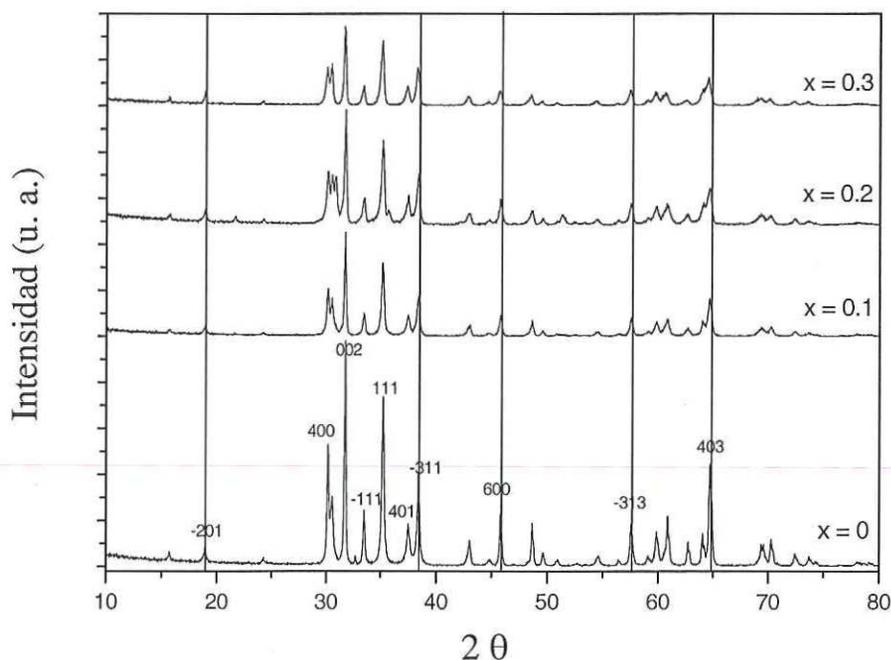


Figura 31 Difractograma de rayos X de los polvos de  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  con  $x = 0, 0.1, 0.2$  y  $0.3$ , producidos por el método NMH. Se marcaron los picos principales con respecto a la tarjeta JCPDS #43-1012.

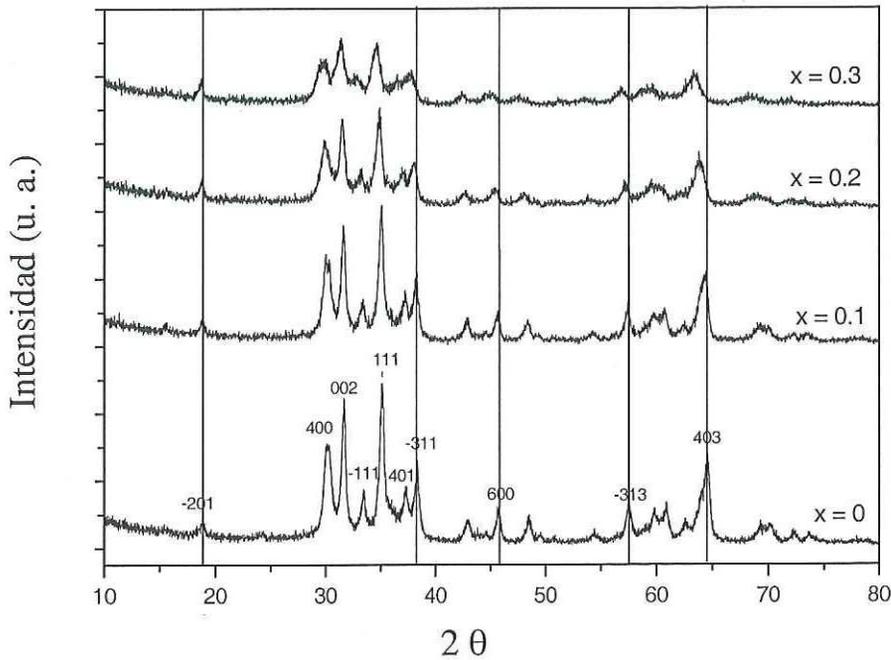


Figura 32 Difractograma de rayos X de los polvos de  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  con  $x = 0, 0.1, 0.2$  y  $0.3$ , producidos por el método NMC. Se marcaron los picos principales con respecto a la tarjeta JCPDS #43-1012.

### III.4.2 Nitruros de galio-indio

En la figura 33 se muestra un difractograma de rayos X de una mezcla homogénea de polvos de nitruro de galio (GaN) puro y nitruro de indio (InN) puro, ambos producidos por el método de pirólisis de  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$ , con  $x = 0$  y  $x = 1$  respectivamente. En dicha figura se pueden observar las reflexiones correspondientes a los planos de los respectivos nitruros, los cuales han sido marcados de acuerdo a las tarjetas de difracción 76-0703 para el GaN y 79-2498 para el InN respectivamente. Ambos nitruros muestran una estructura hexagonal tipo wurtzita (véase figura 34), y no se observa otra fase cristalina, por lo cual se puede inferir que el método produce polvos con alta pureza.

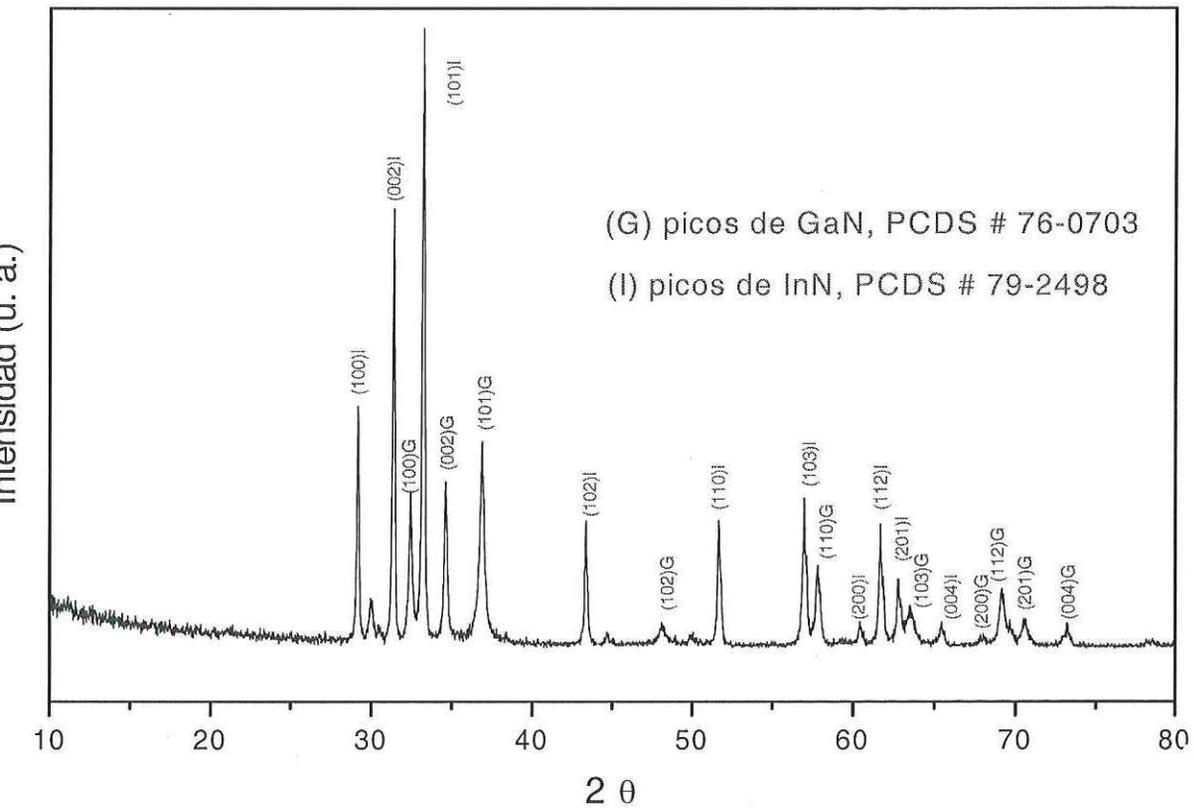


Figura 33 Difractograma de rayos X de polvos de una mezcla homogénea de InN (30% molar) y GaN (70% molar) con estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita).

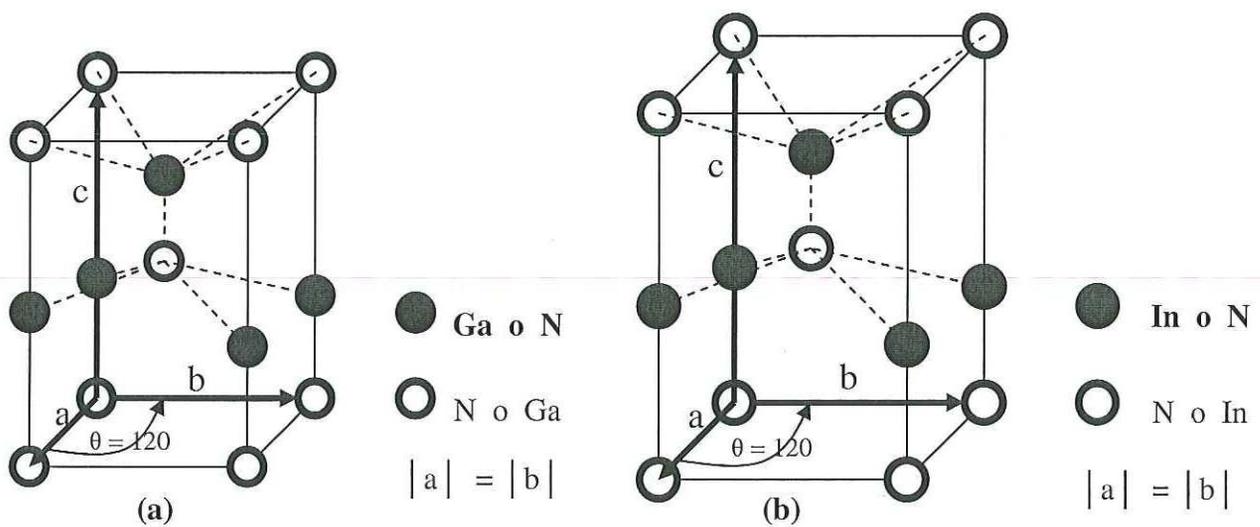


Figura 34 Representación esquemática de la estructura hexagonal tipo wurtzita para (a) el GaN y (b) el InN.



En la figura 35 se presentan una serie de difractogramas de rayos X de los nituros de galio indio ( $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con  $x = 0, 0.1, 0.3$  y  $0.5$ ) sintetizados por el método de pirolisis de  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$ . En esta figura se puede observar como la estructura de GaN se va modificando conforme se aumenta el contenido de indio (In) en la solución sólida. Los picos que corresponden al GaN son sustituidos paulatinamente con unos nuevos que corresponden a una estructura hexagonal intermedia entre el GaN y el InN.

El espectro de difracción de rayos X que se presenta en la figura 36 corresponde a la solución sólida de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ , en la cual se puede observar que dicho material presenta una estructura hexagonal tipo wurtzita.

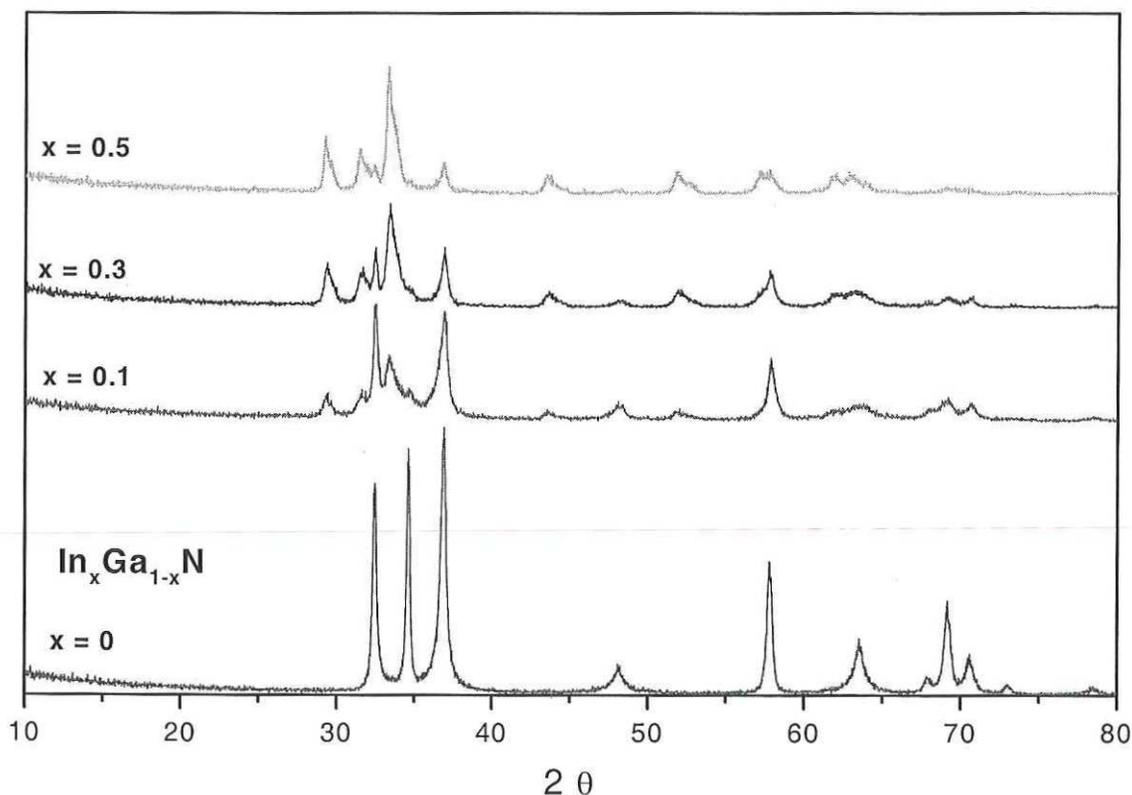


Figura 35 Espectros de difracción de rayos X correspondientes a los polvos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con  $x = 0, 0.1, 0.3$  y  $0.5$ , con estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita), producidos por el método de pirolisis de una sal compleja.

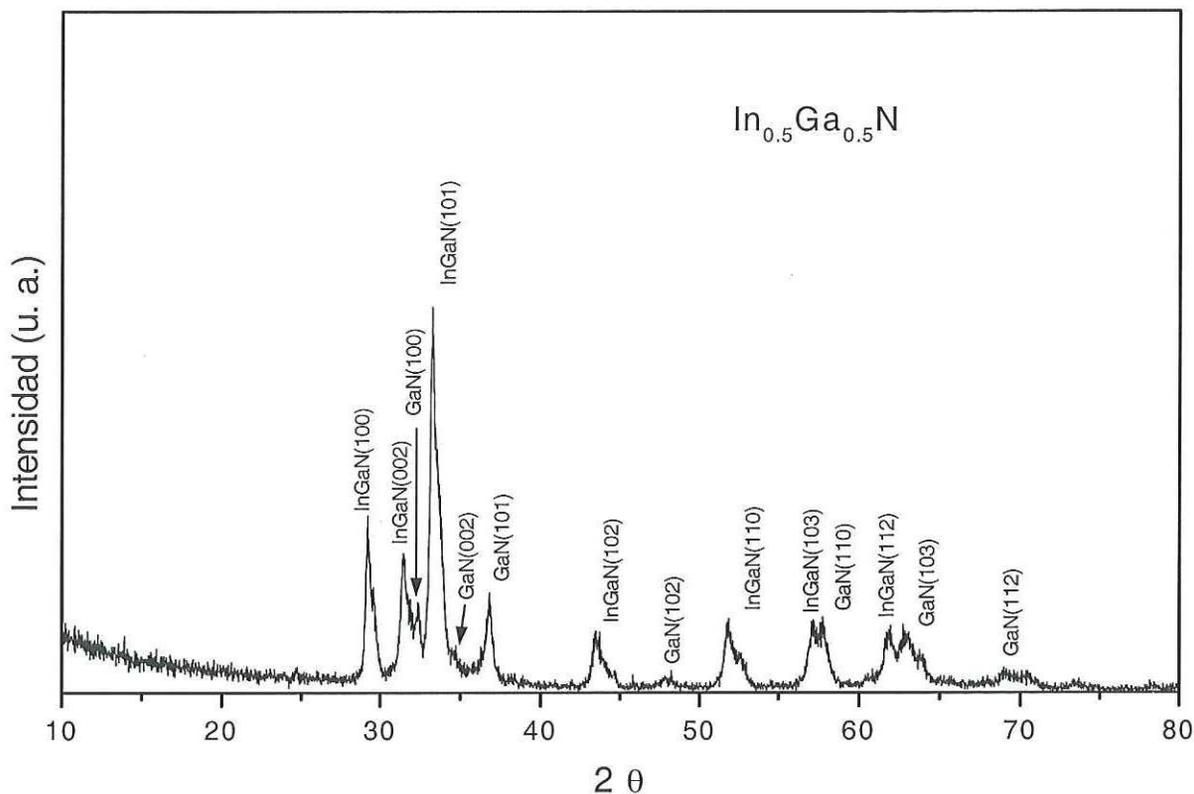


Figura 36 Difractograma de rayos X de polvos de una solución sólida de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  con estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita), producida por el método de pirolisis de una sal compleja.

Con la finalidad de mostrar con detalle los picos correspondientes a cada compuesto, en la figura 37 se presenta un difractograma de rayos X de alta resolución en el rango de  $25$  a  $40^\circ$  en  $2\theta$  del compuesto  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  sintetizado por el método de pirolisis de la sal compleja  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{F}_6$ . Las deconvoluciones de los picos principales nos muestran que la solución sólida guarda una gran similitud con la estructura cristalina del  $\text{InN}$ . Según Bedair *et al.* [1997] la solución sólida  $\text{InGaN}$  se

caracteriza por un pico principal alrededor de  $33.6^\circ - 2\theta$  y en la figura 37 se puede observar dicho pico en  $33.494^\circ - 2\theta$ .

En la Tabla VI se pueden observar los parámetros de red ( $a$  y  $c$ ) del GaN, InN e  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  calculados usando los planos (100) y (002) en la ecuación: [Cullity, 1978]

$$\text{Sen}^2\theta = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2 \quad (11)$$

Esta ecuación relaciona los índices de Miller con los parámetros de la celda unitaria hexagonal compacta del  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  y las propiedades físicas de los rayos X incidentes, donde  $A = \lambda^2/3a^2$  y  $C = \lambda^2/4c^2$ .

Los parámetros de red calculados por este método analítico, que se basa en las mediciones de difracción sobre los polvos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , están muy cercanos, y en algunos casos iguales, a los valores reportados por Edgar [1994] para el GaN e InN con estructura hexagonal tipo wurtzita. Por otra parte, Srinivasan *et al.* [2001] reporta el pico correspondiente al plano 002 de la celda unitaria del InGaN (en película delgada) en la misma posición ( $2\theta$ ) en que aparece en este trabajo. De estas comparaciones se puede inferir que el nuevo método de síntesis (pirolisis de una sal compleja) produce soluciones sólidas policristalinas de InGaN similares a las producidas por los métodos convencionales de síntesis de películas delgadas.

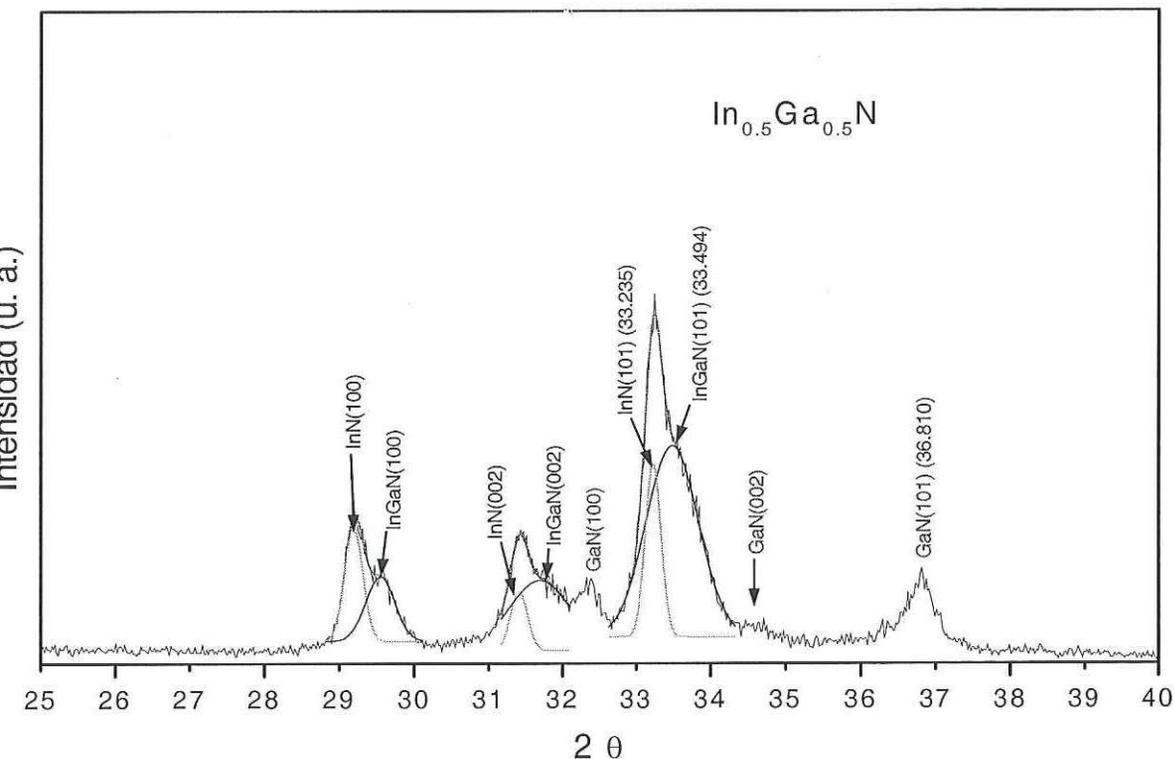


Figura 37 Espectro de difracción de rayos X con deconvoluciones de picos en el rango de 25 a 40 grados- $2\theta$ . Correspondiente a los polvos policristalinos de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  con estructura cristalina hexagonal (tipo wurtzita), producidos por el método de pirolisis de una sal compleja.

Tabla VI. Parámetros de red de los polvos de GaN,  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  e InN.

Parámetro	GaN <sup>+</sup>	GaN <sup>**</sup>	InN <sup>+</sup>	InN <sup>***</sup>	$\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$
Estructura Cristalina	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita
Constante de red, $a$ (nm)	0.3187	0.3186	0.3536	0.3536	0.3485
Constante de red, $c$ (nm)	0.5185	0.5178	0.5700	0.5709	0.5488

+ Este trabajo

\*\* PCDS 76-0703

\*\*\* PCDS 79-2498



En las figuras 38 y 39 se muestran los espectros de difracción de la sal precursora del  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  y del  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  respectivamente. Los difractogramas muestran que esta sal  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$  es altamente cristalina y que cristaliza en una estructura tetragonal. Se identificaron los picos principales de acuerdo a la tarjeta JCPDS # 27-1010 correspondiente al  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ . En estos difractogramas se puede observar que la introducción de indio en la red cristalina del  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$  reduce el tamaño del cristal (ensanchamiento de picos) pero se mantiene la estructura cristalina original. La importancia de estudiar estas sales complejas  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{F}_6$  radica en el hecho de que siendo ellas las precursoras de los nitruros de galio-indio, el poder controlar su estequiometría y solubilidad, se puede controlar la estequiometría de los nitruros.

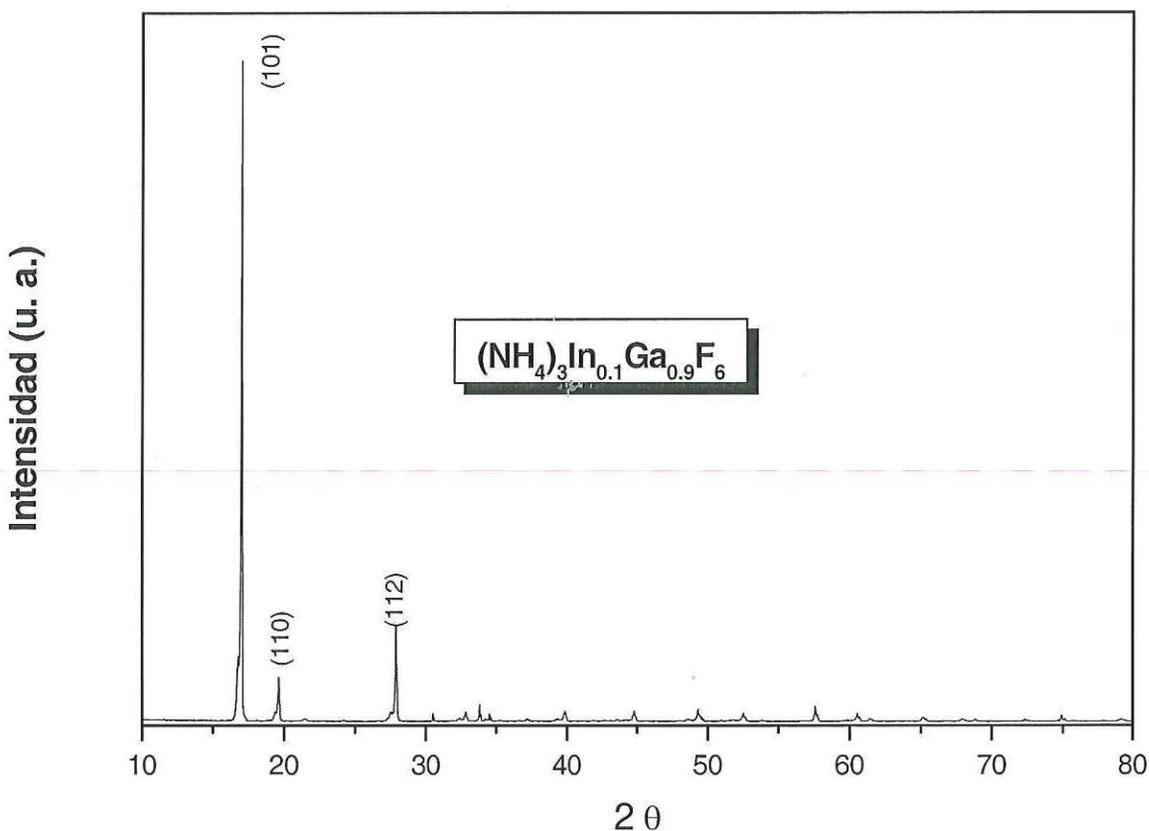


Figura 38 Difractograma de rayos X de la sal compleja  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{F}_6$  con estructura tetragonal.

Intensidad (u. a.)

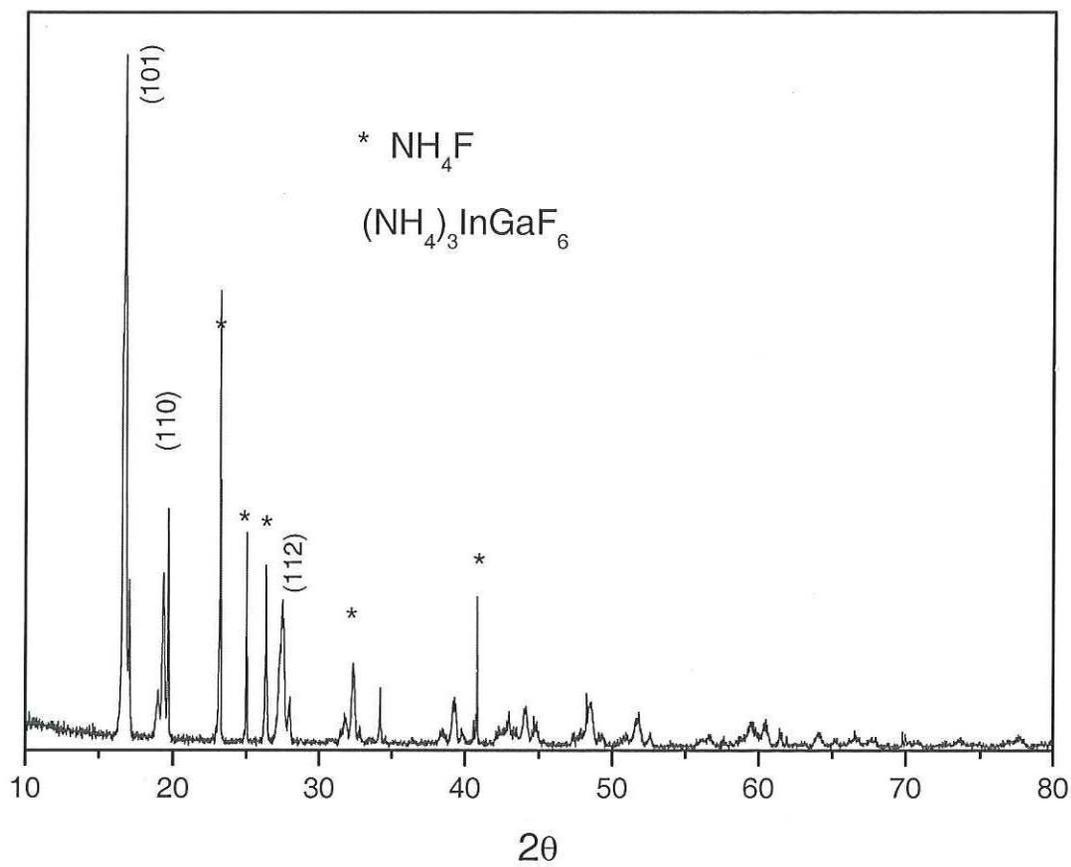


Figura 39 Difractograma de rayos X de la sal compleja  $(\text{NH}_4)_3\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{F}_6$  con estructura tetragonal.

### III.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

#### III.5.1 Óxidos de galio-indio

Los espectros de XPS de los polvos de óxido de galio-indio sintetizados por ambos métodos (NMH y NMC) se muestran en las figuras 40 y 41 respectivamente. En la figura 40 se observan las principales transiciones de los elementos que conforman la solución sólida de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$  sintetizada por el método NMH, en la cual no se observan contaminaciones apreciables de otros elementos, el pico de carbón se puede considerar dentro de la señal de ruido del aparato. En la figura 41 se observan las principales transiciones de los elementos que conforman la solución sólida de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$  sintetizada por el método NMC, en esta figura se puede observar que además de las transiciones de los elementos oxígeno, galio e indio, se encuentra presente en cantidades apreciables el carbón como contaminante, aún después de haber efectuado una limpieza iónica de la superficie de la muestra con iones de argón ( $\text{Ar}^+$ ), lo cual se debe al método utilizado para la síntesis de los polvos.

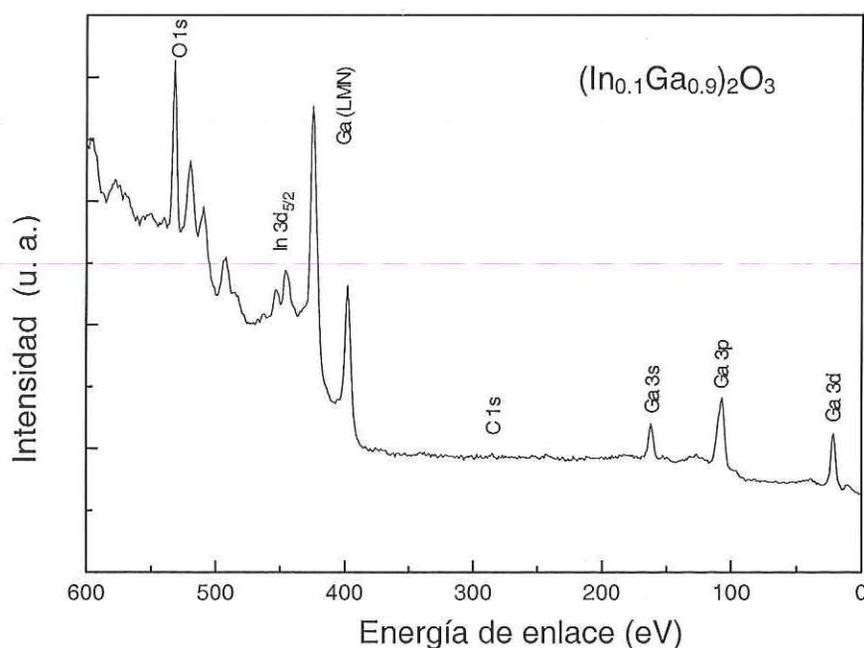


Figura 40 Espectro XPS de los polvos de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$  sintetizados por el método NMH. Se marcaron las principales

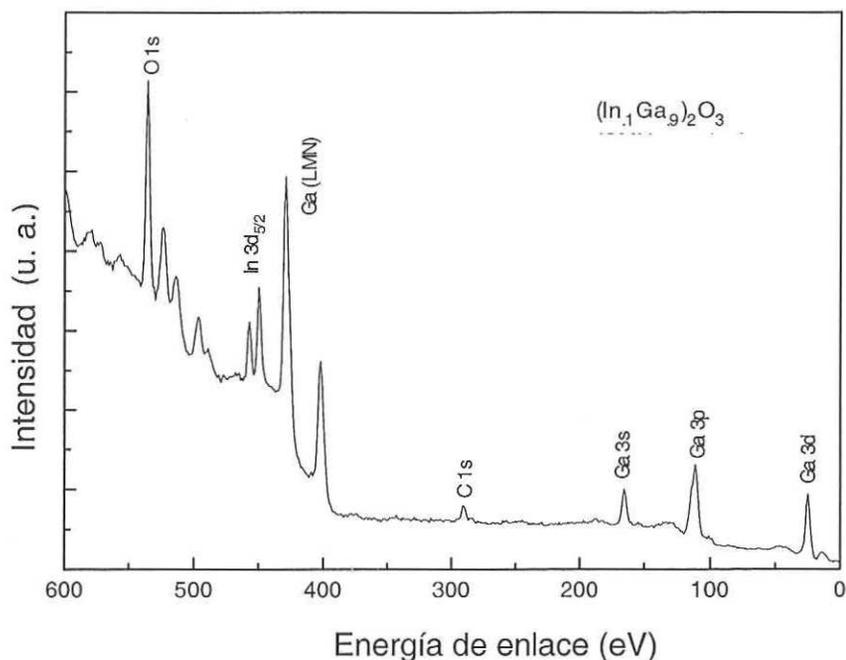


Figura 41 Espectro XPS de los polvos de  $(\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$  sintetizados por el método NMC. Se marcaron las principales transiciones.

### III.5.2 Nitruros de galio-indio

Los espectros de XPS de los nitruros de galio-indio:  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ ,  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  e  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ , sintetizados por el método de pirólisis de una sal compleja se muestran en las figuras 42, 43 y 44 respectivamente. En la figura 42 se observan las principales transiciones de los elementos que conforman la solución sólida de  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ , en este espectro se puede observar la presencia de carbono y oxígeno como contaminantes, sin embargo la mayor parte del oxígeno presente se encuentra en combinación con el carbono formando CO fisisorbido en la superficie. En la figura 43 se observan los mismos elementos que en la figura anterior, solo que en ésta, la concentración de indio en el

compuesto es mayor. En la figura 44 se observa el mismo patrón anterior, aumenta el tamaño del pico correspondiente al indio respecto al pico del galio.

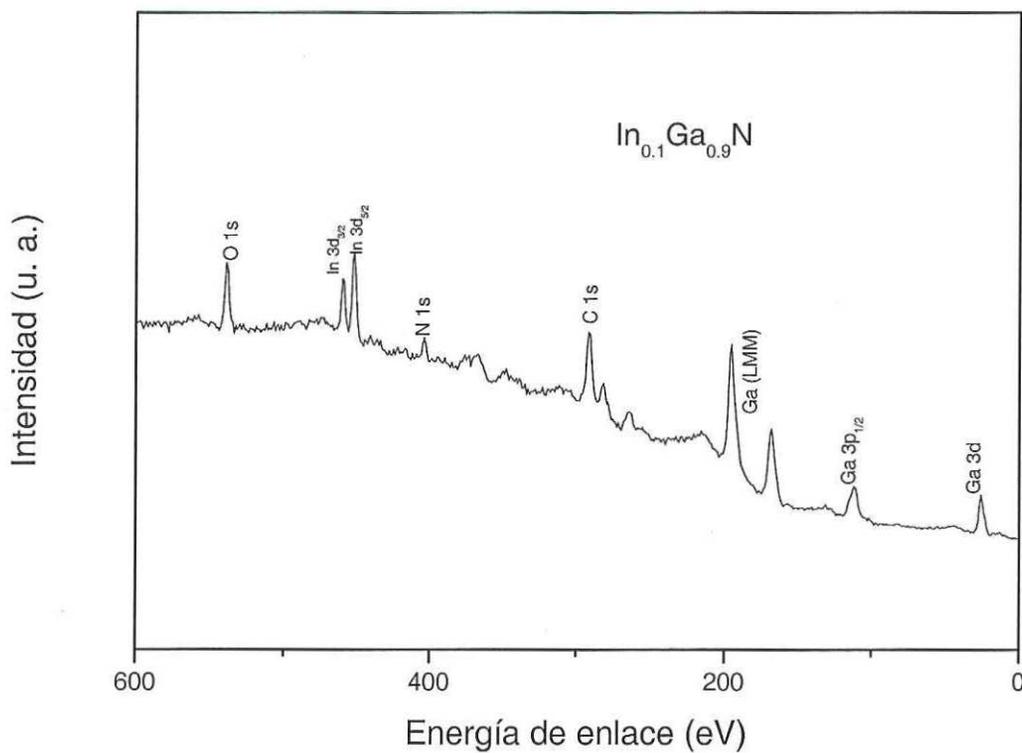


Figura 42 Espectro XPS de los polvos de  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.

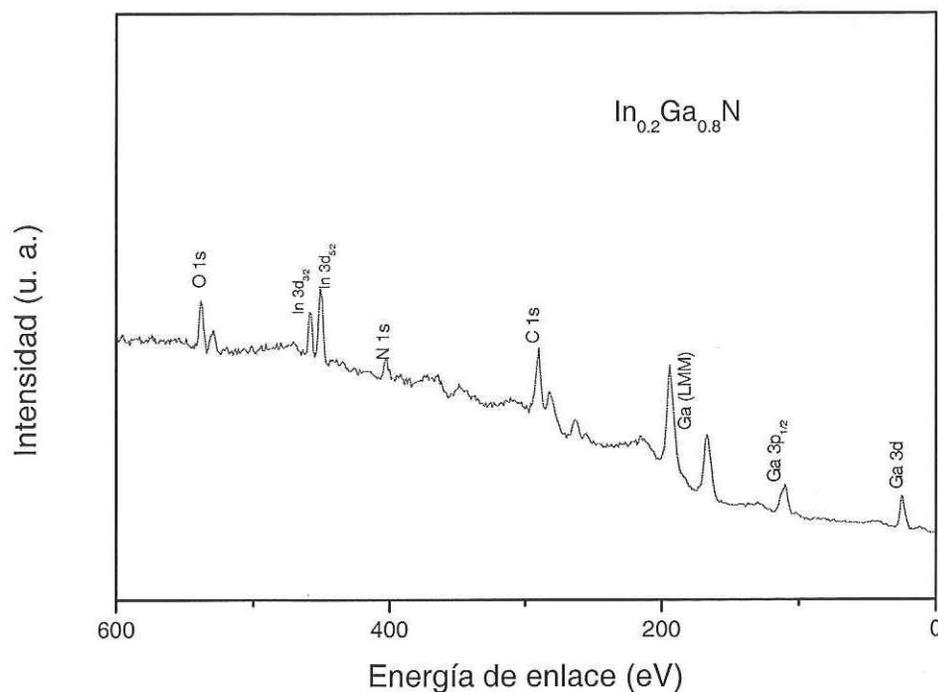


Figura 43 Espectro XPS de los polvos de  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.

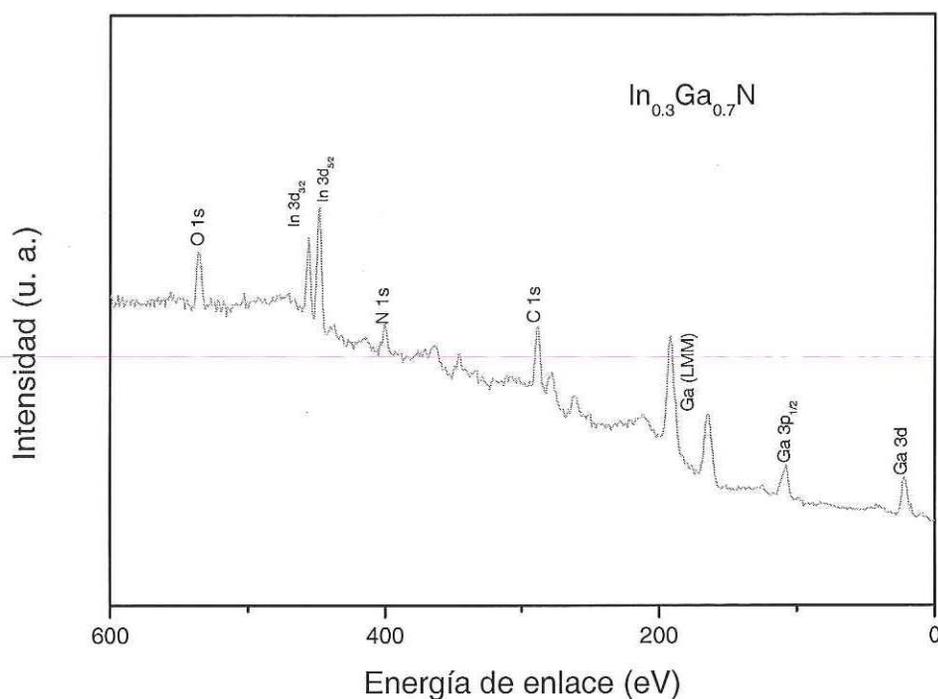


Figura 44 Espectro XPS de los polvos de  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.

## III.6. Espectroscopía de electrones Auger (AES)

### III.6.1. Nitruros de galio-indio

En las figuras 45 y 46 se muestran los espectros Auger de los polvos de InN e  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  respectivamente. Por medio de estos espectros es posible hacer una apreciación semi-cuantitativa de los elementos que componen la muestra. En la figura 45 se observan los picos (transiciones Auger) correspondientes a los elementos: indio, nitrógeno, oxígeno, carbón y plata. La baja intensidad de los picos correspondientes al carbón y oxígeno nos indica una baja concentración de dichos elementos en los polvos sintetizados por la nueva técnica, y como no se aprecia algún otro elemento contaminante como podría ser el flúor, se puede inferir que el nuevo método produce materiales de alta pureza. En la figura 46 se observan los picos correspondientes a los elementos: indio, galio, nitrógeno, oxígeno, carbón y plata. La intensidad del pico de oxígeno nos indica que existe cierta contaminación de oxígeno en esa muestra, sin embargo observando la intensidad del pico correspondiente al carbón se puede inferir que la mayoría del oxígeno se encuentra en la superficie del material en forma de CO. Por otra parte como lo menciona Jenkins *et al.* [1995] el pico del nitrógeno queda apantallado por un pico del indio por lo cual no se pueden hacer estimaciones cuantitativas de ese elemento en el material. Debido a que los polvos de InN e  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  fueron fijados al portamuestras con pintura de plata, aparecen los picos correspondientes a dicho elemento en los espectros Auger.

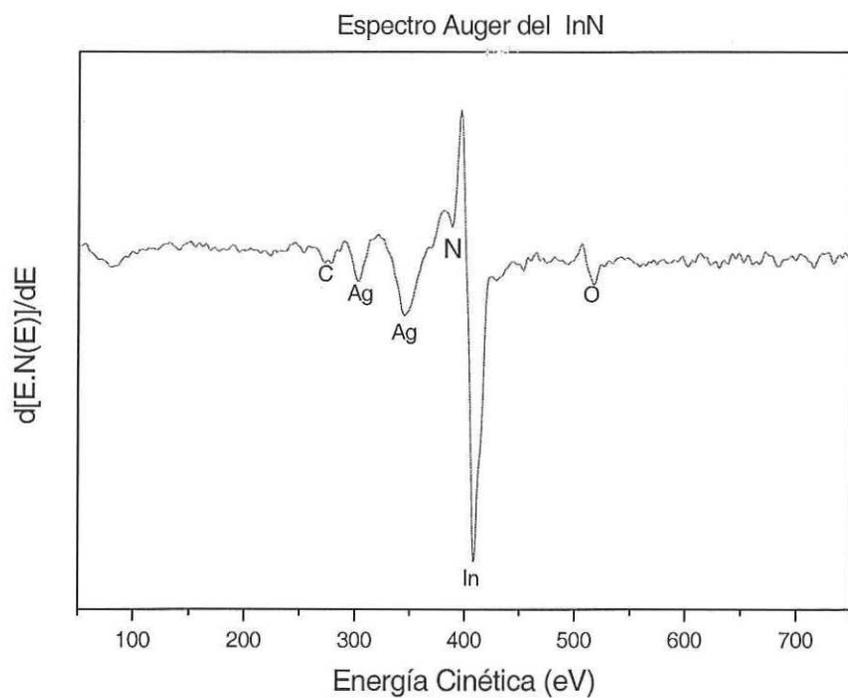


Figura 45 Espectro Auger de los polvos de InN sintetizados por el método de pirólisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.

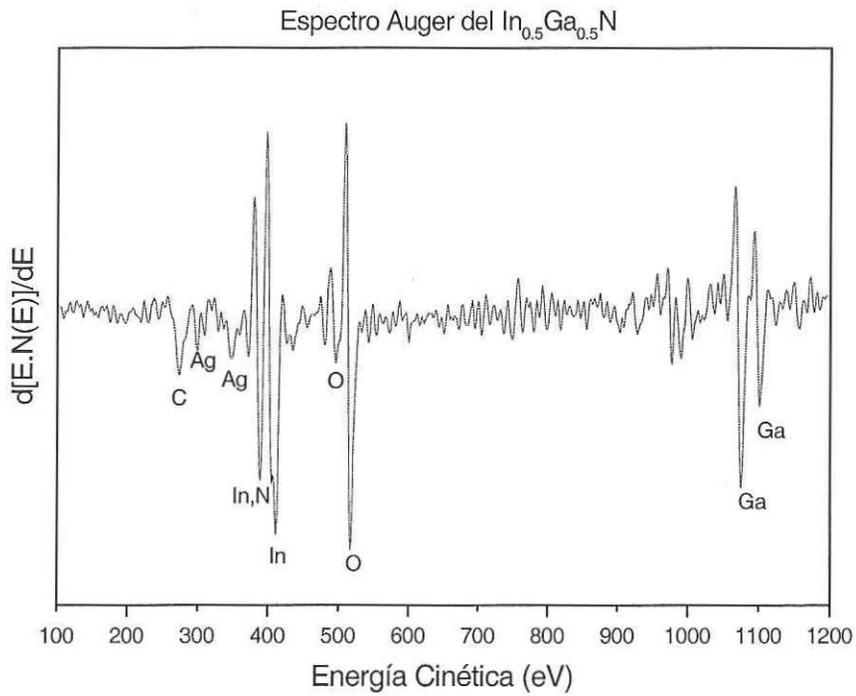


Figura 46 Espectro Auger de los polvos de  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$  sintetizados por el método de pirolisis de una sal compleja. Se marcaron las principales transiciones.

### III.7. Espectrofotometría ultravioleta – visible (UV/VIS)

#### III.7.1. Nitruros de galio-indio

Las brechas de energía ( $E_g$ ) de los polvos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con  $x = 0, 0.1, 0.3$  y  $0.5$ , fueron determinadas con base en los perfiles de absorción. Para materiales con  $E_g$  directa, como es el caso del InGaN tipo wurtzita, la relación entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del haz incidente esta dada por la ecuación [Yeung *et al.*, 2001]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (12)$$

Donde B es una constante que depende del material,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la luz incidente. En las figuras 47, 48, 49 y 50 se muestran las gráficas de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$ . Extrapolando la porción lineal de la curva a cero, se obtuvieron las siguientes brechas de energía: 3.10 eV para el GaN, 2.98 eV para el  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ , 2.51 eV para el  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$  y 2.41 eV para el  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ . En la figura 51 se muestra la gráfica de  $E_g$  vs. porcentaje de indio en el compuesto, donde se puede observar una relación aproximadamente lineal entre estos dos parámetros.

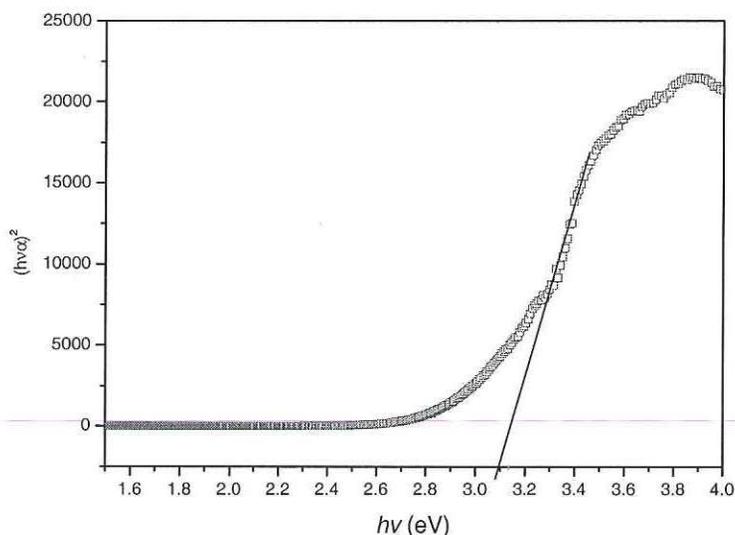


Figura 47 Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  para el GaN.

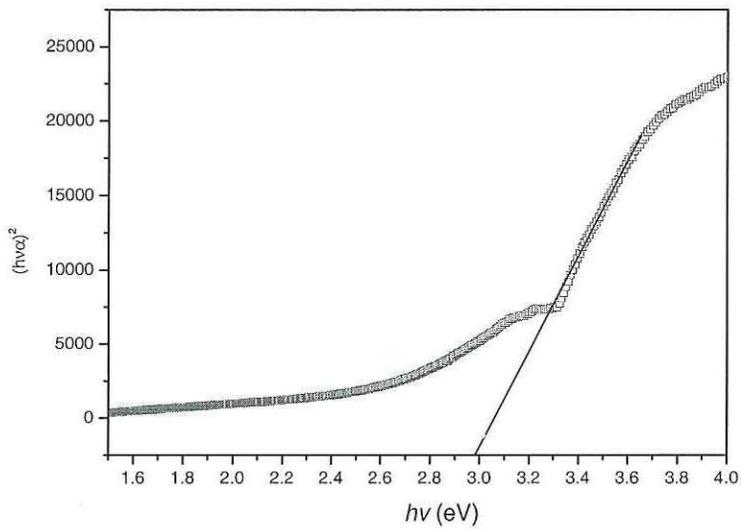


Figura 48 Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  para el  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ .

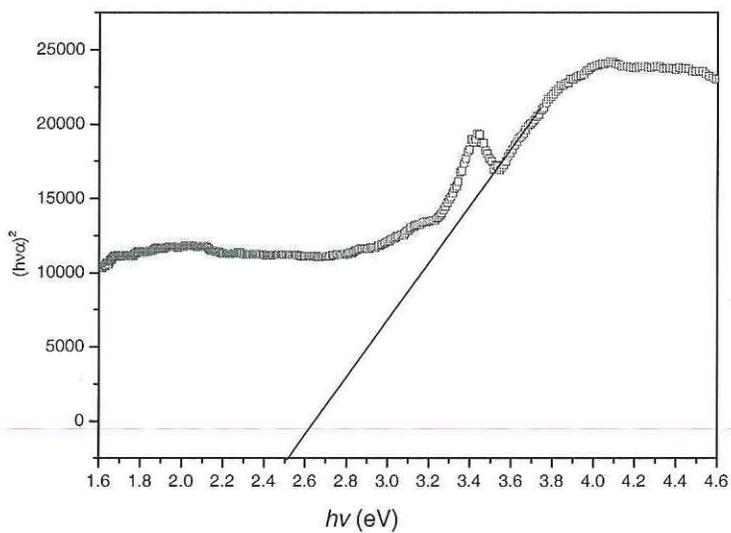


Figura 49 Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  para el  $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ .

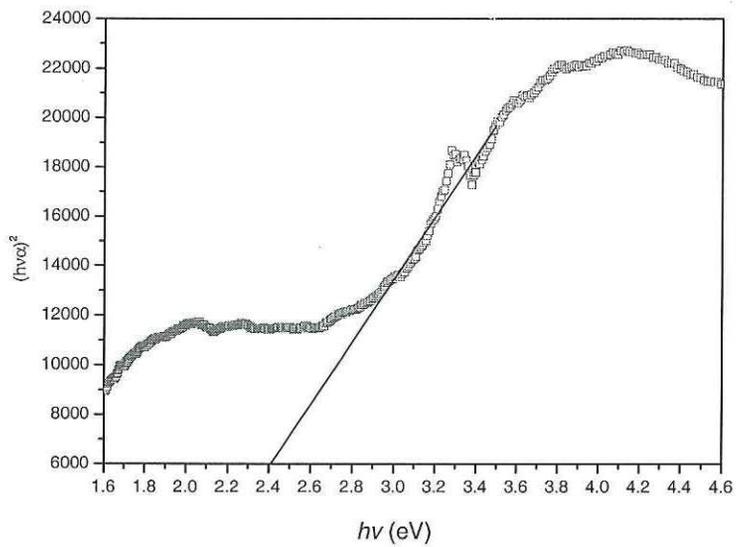


Figura 50 Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs.  $hv$  para el  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ .

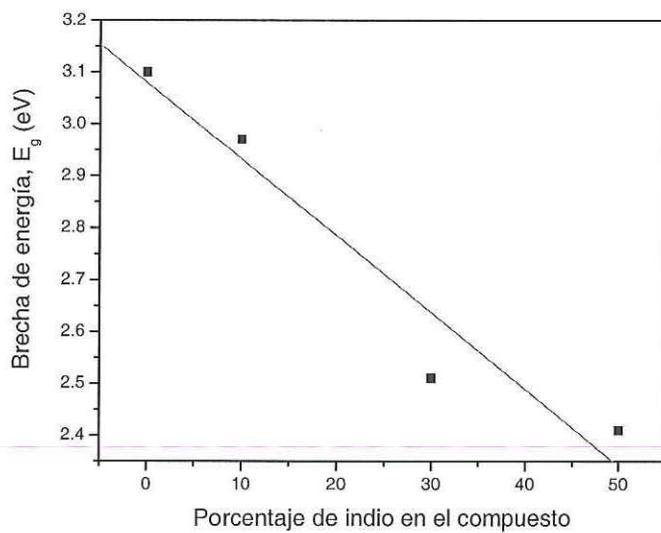


Figura 51 Gráfica de  $E_g$  vs. Porcentaje de indio en el compuesto. Se observa un comportamiento aproximadamente lineal.

## IV CONCLUSIONES

### IV.1 Óxidos de galio-indio

En esta investigación se encontró un método nuevo para sintetizar soluciones sólidas de óxidos de galio-indio en polvos,  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ , con alta pureza y cristalinidad.

El nuevo método de síntesis economiza energía debido a que funciona con bajas temperaturas de ignición ( $<200^\circ\text{C}$ ) y al llevarse a cabo la reacción dentro de una cámara herméticamente cerrada se evitan pérdidas de productos por derrames.

Este nuevo método es más seguro que los métodos tradicionales de síntesis por combustión, ya que al llevar a cabo la síntesis dentro de una cámara de reacción (reacción altamente exotérmica) reduce los riesgos (flamas, gases y polvos tóxicos) a los que puede estar expuesto el investigador.

Como se observó en los resultados de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X y en los espectros de difracción de rayos X, este nuevo método de síntesis por combustión utilizando hidracina como combustible produce polvos de mayor pureza y cristalinidad que los métodos tradicionales de síntesis por combustión.

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los polvos producidos por el nuevo método de síntesis, se observó una distribución de tamaño de partícula uniforme, entre 3-6  $\mu\text{m}$ , mientras que en los polvos producidos por los métodos tradicionales solo se observó un material de morfología espumosa, lo cual indica un tamaño de partícula mucho menor a los obtenidos por el nuevo método.

Los espectros de dispersión de energía de los polvos producidos por el nuevo método, mostraron una relación directa entre la concentración de indio en la solución

sólida y la intensidad relativa de los picos. Así mismo con esta técnica de análisis se observó una alta pureza en el material producido.

Los resultados anteriormente expuestos, indican que el nuevo método de síntesis por combustión utilizando hidracina como combustible, es un excelente método para producir materiales policristalinos químicamente homogéneos con alta pureza.

Aprovechando las ventajas de esta nueva técnica se pueden producir otros compuestos cerámicos como el óxido de galio-aluminio  $(Al_xGa_{1-x})_2O_3$ , el óxido de galio con europio  $(Eu_xGa_{1-x})_2O_3$ , y el óxido de aluminio con europio  $(Eu_xAl_{1-x})_2O_3$  [Ramos *et al.*, 2001] entre otros.

## IV.2 Nitruros de galio-indio

En esta investigación se encontró un método nuevo para sintetizar soluciones sólidas de nitruros de galio-indio,  $In_xGa_{1-x}N$  policristalino con alta pureza y cristalinidad.

Este método de síntesis es más sencillo y económico que otras técnicas debido a que se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperaturas relativamente bajas ( $< 630^\circ C$ ) y produce cantidades mayores de InGaN en comparación a las técnicas convencionales de películas delgadas (MOCVD, MBE, ALE).

En las imágenes de microscopía de barrido de electrones se observó que los polvos producidos por este nuevo método, tienen un tamaño de partícula menor a  $1 \mu m$  y el cual varía proporcionalmente con la concentración de indio en la solución sólida. Así mismo en estas imágenes se puede apreciar la forma hexagonal de las partículas y como éstas tienden a unirse en el GaN puro para formar partículas con forma esférica.

Los espectros de dispersión de energía de los polvos producidos por el nuevo método, mostraron una relación directa entre la concentración de indio en la solución sólida y la intensidad relativa de los picos, por lo que fue posible calcular en forma aproximada la estequiometría del compuesto. Así mismo con esta técnica de análisis se observó una alta pureza en el material producido debido a que no se presentaron transiciones de otros elementos como el carbono, oxígeno, o flúor.

Los espectros de difracción de rayos X de los polvos producidos por el nuevo método, mostraron la formación de la solución sólida de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  con una estructura hexagonal tipo wurtzita.

Los espectros de fotoelectrones de rayos X y los espectros de electrones Auger de los polvos de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  al igual que los espectros de dispersión de energía indicaron que el nuevo método de síntesis produce materiales de alta pureza.

Las mediciones llevadas a cabo por espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) indicaron que los nitruros de galio-indio producidos con el nuevo método son materiales semiconductores, con una brecha de energía ( $E_g$ ) cuyo valor es proporcional a la concentración de indio en la solución sólida.

Los resultados anteriormente expuestos, indican que el nuevo método de síntesis por pirolisis de una sal precursora, es una buena técnica para producir soluciones sólidas policristalinas de los nitruros de galio-indio. Además este método puede ser utilizado en las síntesis de otros materiales cerámicos como pueden ser los nitruros de galio-aluminio ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ), nitruros de galio con europio ( $\text{Eu}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ) [Hirata *et al.*, 2001] y nitruros de aluminio con europio ( $\text{Eu}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ), entre otros.

**LITERATURA CITADA**

- Askeland, D.R. 1998.; Ciencia e ingeniería de los materiales. International Thomson Editores. México.
- Balkas, C.M. y R.F. Davis. 1996. Synthesis routes and characterization of high-purity, single-phase gallium nitride powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (9): 2309-2312.
- Barin, I. y G. Platzki. 1995. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH. New York.
- Bedair, S.M., F.G. McIntosh, J.C. Roberts, E.L. Piner, K.S. Boutros y N.A. El-masry. 1997. Growth and characterization of In-based nitride compounds. *Journal of Crystal Growth.* **178**: 32-44.
- Brewer, F.M., G. Garton y D.M.L. Goodgame. 1959. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**: 56.
- Bosze, E.J., J. McKittrick, G. A. Hirata y L.E. Shea. 2000. Effects of combustion synthesis processing and particle size on  $(Y_{1-m-n}Ce_mGd_n)_2SiO_5$  phosphor. *J. Electrochem. Soc.* **99**(40): 174.
- Chase, M.W. 1985. JANAF thermochemical tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **14**(1): 156.
- Cullity, B.D. 1978.; Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley. USA.
- Dawson, W.J. 1988. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **67**: 1673.
- Edgar, J.H. 1994.; Properties of Group III Nitrides. INSPEC-IEE. London, UK.
- Ekambaram, S. y K.C. Patil. 1995. Combustion synthesis of yttria. *Journal of Materials Chemistry.* **5**: 905-908.
- Ellis, A.B., M. J. Geselbracht, B. J. Johnson, G. C. Lisensky y W. R. Robinson. 1993. Teaching General Chemistry: A Material Science Companion. American Chemical Society. Washington DC.

- García, R., G.A. Hirata, y J. McKittrick. 2001. New combustion synthesis technique for the production of  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  powder: Hydrazine/metal nitrate method. *J. Mater. Res.* **16**: 1059-1065.
- García R., G.A. Hirata, M.H. Farías y J. McKittrick. 2001. A novel method for the synthesis of sub-microcrystalline wurtzite-type  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  powders. *Materials Science and Engineering (B): Solid State Materials for Advanced Technology*. Aceptado para publicación (Julio 17 2001), referencia MSB 4264.
- Hannebohm, O. y W. Klemm. 1936. *Z. anorg. Allg. Chem.* **229**: 341.
- Hirata G.A., F. Ramos, R. García, E.J. Bosze, J. McKittrick, O. Contreras y F.A. Ponce. 2001. A New Combustion Synthesis Method for  $\text{GaN:Eu}^{3+}$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Luminescent Powders. *Phys. Stat. Sol. (a)* **188**: 179-182.
- Hlavacek, V. y J.A. Puszynski. 1996. Chemical engineering aspects of advanced ceramic materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**: 349-377.
- Huang, D., K.R. Venkatachari y G.C. Stangle. 1995. Influence of yttria content on the preparation of nanocrystalline yttria-doped zirconia. *J. Mater. Res.* **10**: 762-773.
- Jenkins, L. C., T. S. Cheng, C. T. Foxon, S. E. Hooper, J. W. Orton, S. V. Novikov y V. V. Tret'yakov. 1995. Auger electron spectroscopy, x-ray diffraction, and scanning electron microscopy of  $\text{InN}$ ,  $\text{GaN}$  and  $\text{Ga(AsN)}$  films on  $\text{GaP}$  and  $\text{GaAs(001)}$ . *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**(4): 1585-1590.
- Juza, R. y H. Hahn. 1940. *Z. anorg. allg. Chem.* **244** (133): 111-147.
- Kingsley, J.J. y K.C. Patil. 1988. A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$  - alumina and related oxide materials. *Materials Letters.* **6**: 427-432.

- Kourtakis, K., M. Robbins, P.K. Gallagher and T. Tiefel. 1989. Synthesis of  $Ba_2YCu_4O_8$  by anionic oxidation – reduction. *J. Mater. Res.*, **4**: 1289-1291.
- Mackenzie, J.D. 1984.; Application of sol-gel methods for glass and ceramic processing. John Wiley & Sons Inc. New York.
- McKittrick, J., E.J. Bosze, C.F. Bacalski y L.E. Shea. 1999. Physical properties of combustion synthesized oxide powders. *The Minerals, Metals & Materials Society*. 139-157.
- Nakamura, S. y G. Fasol. 1997. The Blue Laser Diode – GaN Based Light Emitters and Lasers. Springer-Verlag. New York.
- Nakamura S., S. Pearton y G. Fasol. 2000.; The blue laser diode. Springer-Verlag. Berlin.
- Oxtoby, D.W. y N.H. Nachtrieb. 1996.; Principles of Modern Chemistry. Saunders College Publishing, USA.
- Palmer, D. W. 2000. [www.semiconductores.co.uk](http://www.semiconductores.co.uk).
- Pierson, H.O. 1992. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD). Principles, Technology and Application. Noyes publications. Park Ride, NJ.
- Ponce, F.A. y D.P. Bour. 1997. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. *Nature*. **386**: 351-359.
- Ramos F.E., R. García, G.A. Hirata, E.J. Bosze y J. Mckittrick. 2001. A New Combustion Synthesis Technique for Rare Earth-Doped III-Nitride Luminescent Powders. *Modern Physics Letter B*. **15**: 655-658.
- Srinivasan, S., R. Liu, F. Bertram, F. A. Ponce, S. Tanaka, H. Omiya y Y. Nakgawa. 2001. A Comparison of Rutherford Backscattering Spectroscopy and X-Ray

- Diffraction to Determine the Composition of Thick InGaN Epilayer. *Phys. Stat. Sol. (b)*. **228**: 41-44
- Srite, S. y H. Morkoc. 1992. GaN, AlN and InN: A review. *J. Vac. Sci. Technol. B*. **10** (4): 1237-1262.
- Steckl, A.J. y J.M. Zavada. 1999. Optoelectronic properties and applications of rare earth-doped GaN, *MRS Bulletin*. **24**: 33-38.
- Tyagi M. S. 1991.; Introduction to semiconductor materials and devices. John & Sons. USA.
- Venkatachari, K.R., D. Huang, S.P. Ostrander y W.A. Schulze. 1995. A combustion synthesis process for synthesizing nanocrystalline zirconia powders. *J. Mater. Res.* **10**: 748-755.
- Wagman, D.D. 1982. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **11** (2): 129.
- Wilson, G. y R. Heatcote. 1990. Role of sol-gel powders in thermal spraying processes. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (7): 1137.
- Yan, M.F. 1981. Microstructure control in processing of electronic ceramics. *Mater. Sci. Eng.* 48-53.
- Yeung, K.M., S.G. Lu, C.L. Mak y K.H. Wong. 2001. Structural and Optical Properties of ZnS:Mn Films Grown by Pulsed Laser Deposition. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **667**: G5.2.1-G5.2.6.
- Yi, H.C. y J.J. Moore. 1990. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials. *J. Mater. Sci.* **25**: 1159-1168.

Zhang, Y. y G.C. Stangle. 1994. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *J. Mater. Res.* **9**: 1997-2004.

## APÉNDICE 1

Artículos publicados durante los estudios de doctorado.

- 1) García, R., G.A. Hirata, y J. McKittrick. 2001. New combustion synthesis technique for the production of  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  powder: Hydrazine/metal nitrate method. *J. Mater. Res.* **16**: 1059-1065.
- 2) García R., G.A. Hirata, M.H. Farías y J. McKittrick. 2001. A novel method for the synthesis of sub-microcrystalline wurtzite-type  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  powders. *Materials Science and Engineering (B): Solid State Materials for Advanced Technology*. Aceptado para publicación (Julio 17 2001), referencia MSB 4264.
- 3) Hirata G.A., F. Ramos, R. García, E.J. Bosze, J. McKittrick, O. Contreras y F.A. Ponce. 2001. A New Combustion Synthesis Method for  $\text{GaN}:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Luminescent Powders. *Phys. Stat. Sol. (a)* **188**: 179-182.
- 4) Ramos F.E., R. García, G.A. Hirata, E.J. Bosze y J. Mckittrick. 2001. A New Combustion Synthesis Technique for Rare Earth-Doped III-Nitride Luminescent Powders. *Modern Physics Letter B.* **15**: 655-658.

## APÉNDICE 2

Cálculos estequiométricos para las síntesis de óxidos y nitruros de galio-indio.

---

**REACCION:**

$$x = \boxed{0.300}$$

COMPUESTO	P. M	# Mol H <sub>2</sub> O	TOTAL
4x In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	360.9984	1	366.4029
4(1-x) Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	716.058	6	791.721
15 N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	480.69		480.69
2(In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473.5764		473.5764
30 H <sub>2</sub> O	540.45		540.45
			0
21 N <sub>2</sub>	588.294		588.294

oxido deseado, grams?

gr de In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

gr de Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

gr de combustible necesario =

2.060956

ml

**REACCION:**

$$x = \boxed{0.500}$$

SUBSTANCIA	P. M.	# MOL H <sub>2</sub> O	TOTAL
x In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	150.4174	1	159.4249
(1-x) Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	127.8689	6	181.9139
3 NH <sub>4</sub> OH	105.1368		105.1368
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> (OH) <sub>3</sub>	143.2934		143.2934
3NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	240.1296		240.1296

hidroxido deseado, grams?

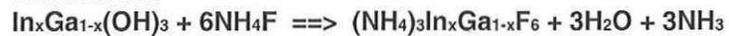
gr de In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

gr de Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> necesarios =

gr de NH<sub>4</sub>OH necesario =

7.33717

ml

**REACCION:**

$$x = \boxed{0.500}$$

SUBSTANCIA	P. M.	# Mol		TOTAL
		H <sub>2</sub> O		
In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> (OH) <sub>3</sub>	143.2943	0		143.2943
6NH <sub>4</sub> F	222.2244	0.5		276.2694
	480.69	0		480.69
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> F <sub>6</sub>	260.3789			260.3789
3H <sub>2</sub> O	54.045			54.045
3NH <sub>3</sub>	51.093			51.093

gr de In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> (OH) <sub>3</sub>		2.00000
disponibles		
gr de NH <sub>4</sub> F	NECES.	3.855972
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> In <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> F <sub>6</sub>	PROD.	3.634184

### APÉNDICE 3

Cálculos de las entalpías de reacción y temperaturas finales para las reacciones de síntesis por combustión.

---





### CALCULOS TERMODINAMICOS PARA LA FORMACION DEL $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$

REACTION: $4x \text{In}(\text{NO}_3)_3 + 4(1-x) \text{Ga}(\text{NO}_3)_3 + 15\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 2(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3 + 30\text{H}_2\text{O} + 21\text{N}_2$							
		$\Delta H_r = -9.540 \text{ kJ}$					
MOLES DE OXIDO =		1		CONCENTRACION DE INDIIO, $x =$			0.3
SUSTANCIA	# MOLES	TEMPERATURA [K]					
		ENTALPIA ( $\Delta H_f$ ) [kJ/mol]					
		298.15	800	1000	1200	1400	1600
$(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3 (\text{s})^{***}$	0.005	-1040.103	-983.245	-958.199	-932.574	-906.524	-880.122
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})^{**}$	0.049	0.000	15.046	21.463	28.109	34.936	41.904
$\text{N}_2 (\text{g})^{**}$	0.070	-285.830	-223.842	-215.836	-207.326	-198.338	-188.921
$\text{N}_2 (\text{g})^{**}$	0.082	0.000	10.431	14.589	18.746	22.903	27.060
$\text{H}_2 (\text{productos})$		-24.837	-18.645	-17.313	-15.933	-14.508	-13.044
$\text{In}_2\text{O}_3 (\text{s})^*$	0.007	-1852.633					
$\text{Ga}_2\text{O}_3 (\text{s})^*$	0.003	-1574.830					
$\text{H}_2 (\text{aq})^*$	0.035	34.310	<b>TEMP. FINAL = 1289.20 K</b>				
$\text{H}_2 (\text{g})^{**}$	0.082	0.000					
$\text{H}_2 (\text{reactantes})$		-15.297					

TABLES OF CHEMICAL THERMODYNAMIC PROPERTIES

OF THERMOCHEMICAL TABLES

THERMOCHEMICAL DATA OF PURE SUBSTANCES

#### APÉNDICE 4

Tarjetas de difracción de los compuestos  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GaO}_2\text{H}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ ,  
 $\text{GaN}$ ,  $\text{InN}$ .

Wavelength= 1.54056												C	
				2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Side				15.713	4	0	0	1	57.644	24	3	1	3
				18.951	9	2	0	1	59.190	7	6	0	3
				24.184	4	2	0	1	59.891	22	1	1	3
				30.053	46	4	0	0	60.536	12	8	0	1
1 $\lambda$ : 1.54056 Filter: Mono d-sp: Calculated				30.325	<1	1	1	0	60.897	20	0	2	0
0 Int.: Calculated l/cor.: 2.02				30.484	56	4	0	1	61.240	<1	7	1	1
D., McCarthy, G., North Dakota State University,				31.738	93	0	0	2	62.477	<1	8	0	0
North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)				31.738	93	2	0	2	62.627	12	7	1	0
				33.471	26	1	1	1	63.188	1	5	1	3
				35.178	100	1	1	1	63.322	1	0	2	1
clinic S.G.: C2/m (12)				37.248	<1	3	1	0	63.438	1	6	0	2
b: 3.04 c: 5.80 A: 4.0230 C: 1.9079				37.392	35	4	0	1	64.177	16	2	0	4
β: 103.7 γ: Z: 4 mp:				38.404	61	3	1	1	64.396	11	2	2	1
				38.404	61	4	0	2	64.651	58	4	0	3
				38.404	61	2	0	2	64.651	58	5	1	2
				42.823	9	3	1	1	64.651	58	7	1	2
				43.080	8	1	1	2	66.296	1	0	0	4
				44.738	5	6	0	1	66.296	1	4	0	4
Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 117 (.0067, 38 )				45.805	24	6	0	0	66.509	1	2	2	1
				45.805	24	3	1	2	67.415	1	3	1	3
				45.805	24	1	1	2	69.049	7	8	0	1
				47.125	1	2	0	3	69.399	8	4	2	0
t intensity. Calculation of diffractometer peak				48.236	3	5	1	1	69.628	11	4	2	1
done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K.				48.422	<1	0	0	3	70.315	14	0	2	2
g default instrument broadening function (NBS				48.589	18	5	1	0	70.315	14	2	2	2
acted beam monochromator polarization				49.551	7	4	0	2	70.899	2	8	0	3
and atomic scattering factors corrected for				49.551	7	6	0	2	72.472	6	2	0	4
dispersion. Cell parameters from 11-370.				50.955	3	4	0	3	72.472	6	6	0	4
ditions from Geller, S., J. Chem. Phys., 33 676-684				52.434	2	6	0	1	72.563	2	7	1	3
1) in 4i with x=.0904, z=..2052, Ga(2) in 4i with				53.418	1	3	1	2	72.621	<1	3	1	4
z=..3143; O(1) in 4i with x=.1674, z=.1011; O(2) in				53.418	1	5	1	2	73.686	7	4	2	1
957, z=.2533; O(3) in 4i with x=.8279, z=.4365.				54.402	6	5	1	1	74.361	2	2	2	2
ermal parameters also from Geller: B=0.2 and				54.574	6	2	0	3	74.361	2	4	2	2
ia and O, respectively. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> type. PSC: mC20.				56.492	3	1	1	3	76.609	1	1	1	4
4. Volume[CD]: 209.50.													

2 $\theta$  Int h k l

76.609 1 5 1 4

76.763 1 9 1 1

77.878 3 6 0 3

78.105 2 10 0 1

78.511 1 5 1 3

78.649 2 6 2 1

78.897 <1 7 1 2

78.897 <1 9 1 2

78.999 20 9 1 0

79.407 1 6 2 0

79.756 <1 8 0 2

80.399 <1 2 2 3

81.369 <1 0 2 3

82.230 2 4 2 2

82.230 2 6 2 2

82.341 <1 4 0 4

82.367 <1 8 0 4

83.331 1 4 2 3

83.331 <1 2 0 5

84.312 <1 4 0 5

84.448 7 3 1 4

84.448 7 7 1 4

84.448 7 6 2 1

85.348 <1 9 1 3

85.534 2 0 1 1

Wavelength= 1.54060 C													
				2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
				17.518	2	2	0	0	68.043	23	6	3	3
				21.497	123	2	1	1	69.469	12	6	4	2
				24.873	1	2	2	0	73.671	17	1	5	6
				30.586	999*	2	2	2	75.051	29	8	0	0
1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated				33.104	13	3	2	1	76.422	27	8	1	1
				35.463	292	4	0	0	77.785	15	8	2	0
7 Int.: Calculated I/Icor.: 13.02				37.693	50	4	1	1	79.141	16	3	5	6
ated from ICSD using POWD-12++				39.815	11	4	2	0	80.491	10	8	2	2
o, M., Acta Crystallogr., 20, 723 (1966)				41.847	42	3	3	2	81.835	23	8	3	1
				43.802	9	4	2	2	83.175	50	6	6	2
				45.689	77	4	3	1	84.512	1	7	5	2
S.G.: Ia $\bar{3}$ (206)				49.295	22	5	2	1	85.846	35	0	4	8
b: c: A: C:				51.025	326	4	4	0	87.176	7	8	3	3
β: γ: Z: 16 mp:				52.714	20	4	3	3	88.505	8	2	4	8
				54.366	4	6	0	0	89.835	16	6	5	5
				55.985	42	6	1	1					
				57.573	10	0	2	6					
				59.134	35	5	4	1					
Dm: 7.040 ICSD #: 014387				60.669	228	6	2	2					
				62.182	47	6	3	1					
				63.675	42	4	4	4					
intensity. R-factor: 0.032. Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> type. PSC:				65.148	17	5	4	3					
77.64. Volume[CD]: 1035.51.				66.603	10	0	4	6					

Wavelength= 1.5418													
				2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
ide Hydrate				18.066	6	0	2	0	65.141	4	0	6	1
				19.380	2	1	0	0	66.822	2	0	7	0
				21.495	100	1	1	0	67.921	4	3	3	0
				26.689	10	1	2	0	69.060	2	3	0	1
a $\lambda$ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:				33.706	35	1	3	0	70.241	4	1	7	0
Int.: Diffract. I/lor.:				35.293	12	0	2	1	72.740	2	1	3	2
al., J. Am. Chem. Soc., 74, 719 (1952)				36.070	2	1	0	1	74.747	2	0	4	2
				36.680	4	0	4	0	76.154	2	3	3	1
				37.247	40	1	1	1	80.754	2	3	4	1
				39.416	4	2	0	0	86.034	4	0	8	1
				40.754	8	1	2	1	87.976	4	2	4	2
rhomboh S.G.:				41.799	11	1	4	0					
b: 9.80 c: 2.97 A: 0.4673 C: 0.3031				45.803	4	1	3	1					
$\beta$ : $\gamma$ : Z: mp:				48.036	2	0	4	1					
f, Foster, J. Am. Chem. Soc., 73, 1590 (1951)				51.297	8	2	1	1					
				54.036	30	2	2	1					
				54.947	10	2	4	0					
				56.077	2	0	5	1					
Dm: SS/FOM: F <sub>30</sub> = 6 (0.078, 61)				58.285	4	2	3	1					
				60.034	12	1	5	1					
				62.500	8	0	0	2					
3. Volume[CD]: 133.31.				64.086	6	3	2	0					

Wavelength= 1.5418

i

	2 $\theta$	Int	h	k	l
aF6					
Gallium Fluoride	16.985	100	1	0	1
	19.423	25	0	0	2
	19.684	40	1	1	0
	27.880	40	1	1	2
	32.559	8	1	0	3
a $\lambda$ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:	32.991	11	2	1	1
Int.: Diffract. I/cor.:	39.524	10	0	0	4
	40.036	20	2	2	0
L. et al., J. Solid State Chem., 8, 312 (1973)	43.377	30	2	1	3
	44.498	5	1	1	4
	44.964	8	2	2	2
gonal S.G.: I	49.027	5	2	0	4
b: c: 9.14 A: C: 1.4371	49.539	10	3	1	2
$\beta$ : $\gamma$ : Z: [2] mp:					

Dm: SS/FOM: F<sub>13</sub> = 17 (0.046 , 17 )

40 C. PSC: tl44. Mwt: 237.83. Volume[CD]:

Wavelength= 1.54060											C
F6	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Indium Fluoride	16.465	999*	1	0	1	50.881	12	3	0	3	
	18.685	238	0	0	2	51.316	73	3	2	1	
	19.207	363	1	1	0	52.908	4	3	1	3	
	26.921	207	1	1	2	54.162	1	3	2	2	
	27.292	177	2	0	0	55.492	48	2	2	4	
Ka1 $\lambda$ : 1.54060 Filter:	30.588	26	2	1	0	56.309	21	4	0	0	
d-sp: Calculated	31.397	93	1	0	3	57.898	35	2	1	5	
17.7 Int.: Calculated I/lor.: 6.30	32.041	158	2	1	1	58.289	9	0	0	6	
culated from ICSD using POWD-12++, (1997)	33.283	6	2	0	2	58.694	30	3	2	3	
e, V.H., Voss, E., Z. Anorg. Allg. Chem., 290, 1 (1957)	36.086	29	2	1	2	59.089	43	4	1	1	
	37.892	89	0	0	4	59.279	62	3	1	4	
ragonal S.G.: P4/mnc (128)	38.981	110	2	2	0	59.868	7	4	0	2	
) b: c: 9.49(1) A: C: 1.4533	42.076	34	2	1	3	60.063	9	3	3	0	
$\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:	42.579	39	3	0	1	61.694	2	4	1	2	
	42.819	56	1	1	4	61.968	16	1	1	6	
	43.561	31	2	2	2	63.491	8	3	3	2	
	43.805	87	3	1	0	63.680	34	4	2	0	
	44.886	9	3	1	1	64.519	1	4	2	1	
2 Dm: 2.200 ICSD #: 019074	47.324	45	2	0	4	64.699	1	3	2	4	
	48.011	93	3	1	2	65.159	12	3	0	5	
	49.457	8	2	1	4	65.524	4	2	0	6	
ght intensity. R-factor: 0.160. PSC: tP44. Mwt:	50.003	48	1	0	5	65.903	18	4	1	3	
/volume[CD]: 404.66.	50.342	2	3	2	0	67.003	15	4	2	2	

2 $\theta$	Int	h	k	l
69.887	14	4	0	4
70.944	5	1	0	7
71.576	1	4	1	4
72.015	24	3	2	5
72.288	13	4	3	0
72.363	8	2	2	6
73.079	12	4	3	1
73.249	9	3	3	4
73.954	7	5	1	0
74.739	1	5	1	1
75.681	19	3	1	6
76.552	25	4	2	4
77.074	10	5	1	2
77.574	4	2	1	7
78.612	16	4	1	5
78.877	8	5	2	0
79.301	6	4	3	3
79.646	11	5	2	1
80.571	1	3	2	6
80.986	3	5	1	3
80.986	3	0	0	8
81.940	1	5	2	2
83.456	1	4	2	5
83.718	3	4	4	0
84.039	3	3	0	7
84.203	3	1	1	8
85.392	3	4	0	6
85.738	6	5	2	3
86.241	7	5	1	4
86.749	2	4	4	2
86.918	6	5	3	0
86.918	6	4	1	6
87.401	3	2	0	8
87.674	2	5	3	1
88.586	3	3	3	6
88.996	1	2	1	8

Wavelength= 1.54060

C

	2 $\theta$	Int	h	k	l
side	32.381	463	1	0	0
	34.543	373	0	0	2
	36.828	999*	1	0	1
	48.071	193	1	0	2
1 $\lambda$ : 1.54060 Filter:	57.756	254	1	1	0
	63.395	255	1	0	3
7 Int.: Calculated	67.788	35	2	0	0
ated from ICSD using POWD-12++, (1997)	69.070	204	1	1	2
, H., Thiemann, K.H., Solid State Commun., 23, 815	70.490	111	2	0	1
	72.854	20	0	0	4
	78.361	32	2	0	2
gonal	81.991	20	1	0	4
	S.G.: P6 <sub>3</sub> mc (186)				
b:	c: 5.189(1)	A:	C: 1.6266		
$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:		

Dm: ICSD #: 034476

Intensity: R-factor: 0.026. S Zn type. PSC: hP4.  
Volume[CD]: 45.73.

79-2498

Wavelength= 1.54060

C

h	k	l	2 $\theta$	Int
1	0	0	29.138	369
0	0	2	31.311	323
1	0	1	33.171	999*
1	0	2	43.297	174
1	1	0	51.658	220
1	0	3	56.924	214
2	0	0	60.410	30
1	1	2	61.660	192
2	0	1	62.781	116
0	0	4	65.328	21
2	0	2	69.626	29
1	0	4	73.090	20
2	0	3	80.439	57
2	1	0	83.445	34
2	1	1	85.542	73
1	1	4	87.835	42

Rad.: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/cor.: 12.19

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Yeh, C et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 46, 10086 (1992)

Sys.: Hexagonal

S.G.: P6<sub>3</sub>mc (186)

a: 3.536 b: c: 5.709 A: C: 1.6145

x:  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 6.921 Dm: ICSD #: 067768

Peak height intensity. S Zn type. PSC: hP4. Mwt: 128.83.  
Volume[CD]: 61.82.





