



Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño



*Síntesis y caracterización de las propiedades vibracionales e isotópicas de  
Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, para el crecimiento de películas delgadas de GaN mediante la técnica  
Depósito por Capa Atómica.*

Tesis

Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ingeniería

Presenta:

Jorge Luis Vazquez Arce

Directores:

Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez

Dr. Rafael García Gutiérrez

Ensenada, Baja California, México 2018

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

FACULTAD DE INGENIERÍA  
UNIDAD ENSENADA

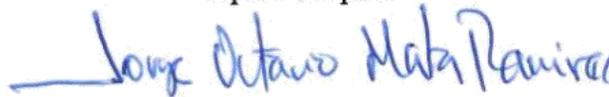
**“Síntesis y Caracterización de las propiedades vibracionales e isotópicas de Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, para el crecimiento de películas delgadas de GaN mediante la técnica de Deposito por Capa Atómica”**

**TESIS**

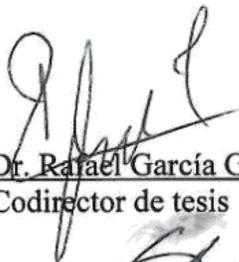
Que para obtener el grado de maestría en ingeniería presenta:

**JORGE LUIS VAZQUEZ ARCE**

Aprobada por:



Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez  
Director de tesis



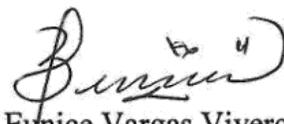
Dr. Rafael García Gutiérrez  
Codirector de tesis



M.I. Guillermo Amaya Parra  
Miembro del comité



Dr. Ulises Tamayo Pérez  
Miembro del comité



Dra. Eunice Vargas Viveros  
Miembro del comité

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se realizó el estudio de las propiedades vibracionales e isotópicas de trimetilgalio  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  sintetizado vía aducto de  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  a partir de una aleación eutéctica de galio y magnesio  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$ , yodometano ( $\text{ICH}_3$ ) e isoamil-éter  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . La fase cristalina de la aleación de  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  fue caracterizada por la técnica de Difracción de Rayos X (*XRD*) y la morfología superficial por Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*). Los modos vibracionales de  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  fueron caracterizados por Espectroscopia Infrarroja asistida por Transformada de Fourier (*FTIR*) complementada por Espectroscopia de Reflexión Interna (*ATR-IR*), y el patrón isotópico mediante espectroscopia de masas. Además, se realizó el estudio espectroscópico de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (*XPS*) de la comparación del estado químico y la estructura electrónica de películas delgadas de GaN crecidas por la técnica de depósito por capas atómicas asistido por plasma (*PE-ALD*, por sus siglas en inglés; *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*) a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  donde se utilizó el  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  sintetizado,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  comercial, y radicales de nitrógeno como reactante. El patrón de difracción de la aleación confirma la formación de la fase  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$ ; sin embargo, un halo claramente observable en el difractograma y la diferencia de contrastes encontrados en la morfología superficial muestran la formación de una parte amorfa en el material. El espectro infrarrojo del  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  revela la contribución de la vibración simétrica típica del enlace Ga-C en  $521\text{ cm}^{-1}$ , la cual apoyada por la contribución isotópica del  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  encontrada en el espectro de masas (69, 71, 84, 86, 99, 101, 114 y 116 m/z) confirman la presencia del material. Los resultados de la Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (*XPS*) para la película delgada crecida con el  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  sintetizado exhiben contribuciones en 284.8, 399.1, 531.8 y 1117.7 eV que representan las energías de

enlace del C 1s, N sp<sup>2</sup>, O 1S y Ga 2p<sub>1/2</sub> mientras que para la película delgada crecida con el Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> comercial, las contribuciones aparecen en 285.0, 398.1, 532.0 y 1117.7 eV respectivamente.

## Agradecimientos

Debo agradecer de manera especial a los doctores Jorge Octavio Mata Ramírez y Rafael García Gutiérrez por su capacidad de guía y aportes invaluable para realizar esta tesis de maestría bajo su dirección.

A mi comité de sinodales, Dra. Eunice Vargas Viveros, M.I. Guillermo Amaya Parra y Dr. Ulises Tamayo Pérez, por su tiempo y espacio que me dedicaron durante este tiempo.

A cada uno de los investigadores y estudiantes del laboratorio de Nano-Fabricación (NanoFab) de la Universidad de Sonora por el apoyo y la amistad brindada durante mi estancia.

A la Universidad Autónoma de Baja California por la formación y apoyos brindados para la realización de este trabajo

A la Red de Energía Solar y al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de esta tesis.

A mi familia y amigos, en especial a mi madre por ser la luz que ilumina mi camino.

## INDICE

	Resumen. . . . .	iii
	Agradecimientos. . . . .	v
	Lista de figuras. . . . .	ix
	Lista de tablas. . . . .	xiii
1	Introducción. . . . .	1
2	Antecedentes. . . . .	3
2.1	Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	3
2.1.1	Preparación. . . . .	3
2.2	Nitruro de Galio (GaN). . . . .	4
2.2.1	Crecimientos de GaN mediante depósito de capas atómicas (ALD). . . . .	5
3	Hipótesis y objetivos. . . . .	8
3.1	Hipótesis. . . . .	8
3.2	Objetivo general. . . . .	8
3.3	Objetivos específicos. . . . .	8
4	Procedimiento experimental. . . . .	9
4.1	Diseño experimental para la síntesis de Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> . . . . .	9
4.2	Descripción general del arreglo experimental para la síntesis de Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	10
4.2.1	Síntesis de Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	11
4.2.2	Descripción del arreglo experimental durante la síntesis de Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	12
4.3	Síntesis de películas delgadas de GaN. . . . .	15
5	Métodos de caracterización. . . . .	17
5.1	Difracción de Rayos X. . . . .	17

5.1.1	Interacción de los rayos X con la materia. . . . .	18
5.1.2	Proceso de difracción. . . . .	19
5.2	Microscopía Electrónica de Barrido. . . . .	20
5.2.1	Electrones retrodispersados. . . . .	20
5.2.2	Electrones secundarios. . . . .	21
5.3	Espectroscopia Infrarroja. . . . .	22
5.3.1	Espectrómetro <i>FTIR</i> . . . . .	24
5.3.2	Espectroscopia de Reflexión Interna. . . . .	25
5.4	Espectroscopia de Masas. . . . .	26
5.4.1	Sistema de introducción de muestras. . . . .	26
5.4.2	Ionización de la muestra. . . . .	28
5.4.3	Analizador cuadrupolar. . . . .	29
5.4.4	Detector fotomultiplicador. . . . .	31
5.5	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). . . . .	32
5.5.1	Caracterización de la superficie de películas delgadas. . . . .	32
5.5.2	Proceso de emisión. . . . .	33
5.6	Parámetros de medición. . . . .	33
6	Resultados y Discusiones. . . . .	35
6.1	Síntesis de $Mg_5Ga_2$ . . . . .	35
6.1.1	Caracterización estructural y cristalográfica. . . . .	35
6.2	Síntesis de $Ga(CH_3)_3$ . . . . .	37
6.2.1	Identificación y preparación de las muestras para análisis de espectroscopia infrarroja y espectroscopia de masas. . . . .	38
6.2.2	Análisis del espectro infrarrojo del aducto $Ga(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11})_2O$ . . . . .	40
6.2.3	Análisis del espectro de masas del aducto $Ga(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11})_2O$	41
6.2.4	Análisis del espectro infrarrojo del $Ga(CH_3)_3$ diluido en $C_7H_8$	43

6.2.5	Análisis del espectro de masas del $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ diluido en tolueno. . . . .	46
6.3	Espectro <i>XPS</i> de la película de GaN crecida con el $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ sintetizado. . . . .	47
6.3.1	Comparación del espectro <i>XPS</i> de la película de GaN sintetizada con $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ comercial. . . . .	50
7.	Conclusiones. . . . .	52
	Perspectivas. . . . . ,	54
	Referencias. . . . .	55

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Configuración del sistema de experimental . . . . .	9
	utilizado para la síntesis de $Mg_5Ga_2$	
Figura 2	Arreglo experimental general para la síntesis . . . . .	11
	de $Ga(CH_3)_3$	
Figura 3	Cambio en el arreglo experimental general . . . . .	13
	durante la síntesis de $Ga(CH_3)_3$	
Figura 4	Configuración final del arreglo experimental . . . . .	14
	para la síntesis de $Ga(CH_3)_3$ . En verde se muestra el $(C_5H_{11})_2O$ y el $Ga(CH_3)_3$ en amarillo retenidos en la primer y segunda trampa respectivamente	
Figura 5	Equipo construido en el laboratorio de PE- . . . . .	15
	ALD utilizado para el crecimiento de películas delgadas de GaN	
Figura 6	Diagrama de un ciclo de PE-ALD dónde se . . . . .	16
	representan las dosis en cada paso necesarias para el crecimiento de GaN	
Figura 7	Descripción ilustrativa del fenómeno de . . . . .	18
	difracción. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a $2\pi$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg: $n\lambda=2d\text{sen}\vartheta$ , donde: n es un número entero, $\lambda$ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y, $\vartheta$ es el ángulo entre los rayos	

incidentes y los planos de dispersión.

Figura 8	Ejemplo de un difractograma de ZnS donde el eje X representa los ángulos de incidencia y el eje Y la intensidad en unidades arbitrarias . . . . .	19
Figura 9	Diagrama ilustrativo del proceso de emisión de electrones secundarios y retrodispersados en una muestra irradiada con fotones de rayos X . . . . .	21
Figura 10	La imagen a) muestra una micrografía de electrones retrodispersados para óxido de uranio [38] mientras que b) muestra una micrografía de electrones secundarios del Zinc en polvo [39] . . . . .	22
Figura 11	Espectro infrarrojo del alcohol isopropílico ( $C_3H_8O$ ) . . . . .	23
Figura 12	Esquema del funcionamiento del interferómetro de Michelson, base del funcionamiento de un espectrómetro infrarrojo . . . . .	25
Figura 13	Esquema del funcionamiento de la espectroscopia de reflexión interna, mejor conocida como Reflectancia total atenuada (ATR-IR, por sus siglas en inglés <i>Attenuated Total Reflectance Infrared</i> ) . . . . .	26
Figura 14	El sistema de introducción de muestras de un espectrómetro de masas cuenta con una sonda . . . . .	27

para introducción de la muestra, un calefactor para vaporizarla, un haz de electrones de alta energía que ionizan la muestra entrante, y electrodos para el enfoque y aceleración de la muestra ionizada con dirección hacia el cuadrupolo y el analizador

Figura 15	Esquema de un analizador de masas . . . . .	30
	Cuadrupolar	
Figura 16	Esquema de un detector fotomultiplicador . . . . .	31
Figura 17	Muestra una transición XPS. En ella, a) el . . . . .	33
	electrón quitado de la capa K en, b) es emitido de la superficie del material con una energía cinética $E_k$	
Figura 18	Aleación obtenida antes y después de la . . . . .	35
	molienda en un mortero de ágata ( $Mg_5Ga_2$ )	
Figura 19	a) Patrón de difracción del $Ga_2Mg_5$ obtenido . . . . .	36
	en el que podemos ver los planos característicos de la fase eutéctica de este material, así como un pequeño halo que va de 30 a 100 en el eje $2\theta$ . b) micrografía superficial de electrones retrodispersados del $Ga_2Mg_5$ obtenido en la que señalamos un par de fases con mayor abundancia, la del $Ga_2Mg_5$ eutéctico y $Ga_2Mg_5$ amorfo	
Figura 20	Contenido de las trampas frías en el sistema . . . . .	38
	de síntesis de $Ga(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11})_2O$ . a) Contenido de la trampa fría 1 y b) contenido	

	de la trampa fría	
Figura 21	Modos vibracionales del tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ), . . . . . 39 isoamil-éter ( $C_5H_{11}O$ ), una mezcla de isoamil-éter y tolueno, y el aducto TMG. isoamil éter diluido en tolueno ( $Ga(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11}O)$ )	
Figura 22	Patrón isotópico del aducto . . . . . 42 $Ga(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11}O)$ . La contribución señalada en $m/z=327.2$ corresponde al aducto $Ga^{69}(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11}O)(H_2O)_3$ , $m/z= 273.1$ , 258.1 y 243.1 a la pérdida de un grupo metilo ( $CH_3$ ) a la vez por parte del $Ga^{69}(CH_3)_3$ en el aducto, y $m/z=114.1$ corresponde al $Ga^{69}(CH_3)_3$	
Figura 23	Espectro infrarrojo del contenido de la . . . . . 45 trampa 1 y trampa 2 diluidos en tolueno y tolueno de referencia	
Figura 24	Patrón isotópico del aducto $Ga(CH_3)_3$ diluido . . . . . 49	
Figura 25	Espectros xps deconvolucionados de N 1s y . . . . . 49 $Ga 2p_{3/2}$ para la película de GaN depositada con el TMG sintetizado (a y c) y con TMG comercial (b y d)	
Figura 26	Figura 26. Espectros xps . . . . . 50 deconvolucionados de O 1s y C 1s para la película de GaN depositada con el TMG sintetizado (a y c) y con TMG comercial (b y d).	

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Principales contribuciones al crecimiento de películas delgadas de GaN utilizando la técnica de deposición de capas atómicas (ALD)	. . . . . 6
Tabla 2	Condiciones de presión, flujo, tiempo y temperatura para la aleación de Ga <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub>	. . . . . 10
Tabla 3	Parámetros para la reacción de síntesis de Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	. . . . . 12
Tabla 4	Grupos funcionales y su región de absorción en infrarrojo	. . . . . 24
Tabla 5.	Frecuencias vibracionales del tolueno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ), isoamil-éter (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O, una mezcla de isoamil-éter y tolueno, y el aducto TMG·isoamil-éter diluido en tolueno (Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O)	. . . . . 40
Tabla 6.	Asignación a las contribuciones encontradas en el patrón isotópico del aducto Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> O	. . . . . 43
Tabla 7	Frecuencias vibracionales del contenido de la trampa 1 y trampa 2 diluidos en tolueno y tolueno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	. . . . . 46
Tabla 8	Energías de enlace para el N 1s, O 1s, Ga 2p <sub>3/2</sub> y C 1s para las películas de GaN depositadas	. . . . . 51

## 1. Introducción

En las últimas décadas los compuestos organometálicos de galio (Ga) han sido ampliamente utilizados como precursores para la fabricación de dispositivos semiconductores de película delgada en las que se combinan elementos de la familia III y V de la tabla periódica (GaAs, GaN, InGaN, entre otros). Industrialmente, estos dispositivos son crecidos principalmente mediante la técnica de deposición de vapor químico metalorgánico (*MOCVD*) y como principal precursor organometálicos se utiliza el trimetilgalio  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  (TMG). A la par del crecimiento en la demanda de tales dispositivos, se ha producido un aumento considerable en el número de documentos que resumen el conocimiento hasta la actualidad de la síntesis, propiedades y aplicaciones del TMG. Infiriendo que la naturaleza del dispositivo semiconductor está fuertemente ligada a la calidad del precursor con el que se fabrica, el estudio y escalamiento de las ya existentes, y nuevas rutas de síntesis de TMG ha tomado relevancia comparable a la de la síntesis del dispositivo como tal. A pesar del éxito y calidad en el crecimiento de semiconductores utilizando la técnica *MOCVD*, el interés reciente apunta hacia la técnica de depósito por capas atómicas (*ALD*). Relativamente más nueva que *MOCVD*, *ALD* ofrece un control ultra fino del espesor de la película depositada debido a que la reacción auto saturable, se lleva a cabo en la superficie a diferencia del *MOCVD* que se lleva a cabo en fase gaseosa. Como resultado, *ALD* ofrece un crecimiento con mayor uniformidad, calidad, control y repetitividad que el *MOCVD*. Entre los dispositivos electrónicos sintetizados que utilizan TMG más relevantes se encuentra el nitruro de galio (GaN). La importancia de este material radica en el gran auge del crecimiento de estructuras, en el campo de dispositivos semiconductores emisores (diodos). La síntesis de este material ha sido ampliamente estudiada mediante *MOCVD* y el crecimiento ideal ha sido reportado entre 800 y 1100 °C. El crecimiento de GaN

a bajas temperaturas puede ser estudiado mediante *ALD* con el fin de reducir el gasto energético durante el crecimiento, mejorar la calidad del depósito y utilizar sustratos sensibles a la temperatura. Además, variaciones de la técnica *ALD*, como el *ALD* asistido con plasma (*PE-ALD*) ofrecen un paso adelante en la calidad del crecimiento y control del mismo. En el presente trabajo de investigación se resume el estudio de las propiedades vibracionales e isotópicas de TMG sintetizado vía aducto de  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  e  $(\text{C}_5\text{H}_7)_2\text{O}$  y la comparación de estructura electrónica para películas delgadas depositadas mediante *PE-ALD* utilizando el TMG sintetizado y TMG comercial.

## 2. Antecedentes

En este capítulo se describen los principios involucrados en este trabajo. Se presentan las propiedades y particularidades de el  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  y su síntesis, los principales aportes en la aplicación de este material en el crecimiento de películas delgadas, resaltando el GaN vía Deposito por Capa Atómica (ALD).

### 2.1 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$

El trimetilgalio (TMG,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ) es un material organometálico que se utiliza como precursor en técnicas de fabricación de dispositivos semiconductores como el depósito de vapor químico metalorgánico (*MOCVD*) y el depósito por capas atómicas (*ALD*) para el crecimiento de películas delgadas y ultradelgadas principalmente de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , GaN, InGaN, GaAs (Comstock et al., 2012; Qi et al., 2015; Mountziaris et al., 1993). Es un líquido transparente con un punto de ebullición de 55.7 °C y un punto de fusión de -15 °C. Tiene una presión de vapor aproximado de 180 torr a 25 °C y es inflamable al contacto con el aire, específicamente a partir de 50 ppm de oxígeno o humedad (The dow chemical company, 2011).

#### 2.1.1 Preparación

El TMG ha sido sintetizado por distintas rutas:

Vía aducto de  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  por medio de un reactivo de *grignard* utilizando  $\text{CH}_3\text{BrMg}$  y  $\text{GaBr}_3$  (Renwanz, 1932), por acción de  $\text{GaCl}_3$  en alquilos metálicos como  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  (Johnson et al., 1932),  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (Gaines et al., 1974) y  $\text{Li}(\text{CH}_3)$  (kovar et al., 1975), por reacción de intercambio de metales entre galio

metálico y mercurio di-alquílico  $2\text{Ga} + 3\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  (Coates, 1951(2003)), a partir de: una mezcla de Ga/Mg mediante el aislamiento del aducto  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , y la formación del aducto  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{KF}$  (Bregadze et al., 1973(2002)).

Además ha sido sintetizado a partir de una reacción de  $\text{CH}_3\text{I}$  con  $\text{Mg}_5\text{Ga}_2$  en un éter de alto punto de ebullición, por electrólisis de compuestos de *grignard* en altas concentraciones usando ánodos de galio, reacción de  $\text{GaCl}_3$  con compuestos de *grignard* en éter de alto punto de ebullición o reacción de intercambio de éter entre  $[\text{Me}_3\text{Ga} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}]$  y éteres de alto punto de ebullición (Jones et al., 1984), mediante una mezcla o aleación de Ga/Mg sin disolvente orgánico (Zakharkin y Gavrilenko, 1999), por reacción de  $\text{GaCl}_3$  con  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (CAIPA et al., 2017) y partir de una mezcla de  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  y  $\text{GaCl}_3$  en presencia de  $\text{NaCl}$  (Starowievski et al., 2000).

## - 2.2 Nitruro de Galio (GaN)

Entre las aplicaciones más destacadas para el trimetilgalio se encuentra el crecimiento de estructuras de nitruro de galio (GaN) en película delgada. Este compuesto semiconductor descubierto a comienzos del siglo pasado (Johnson et al. 1932), ha tomado gran relevancia en los últimos 30 años por el gran campo de aplicación que tiene dentro de los dispositivos optoelectrónicos, específicamente en los diodos emisores de alta eficiencia color azul y verde debido a su apreciablemente alta banda óptica prohibida de 3.4 eV, alta constante dieléctrica, gran transporte de electrones y buena conductividad térmica; siendo la técnica de “Depósito de vapores químicos vía organometálicos” (*MOCVD*) la técnica más utilizada para el crecimiento de este material (Adhikary y chaudhuri, 2014; Amano et al., 1989).

Existe una gran cantidad de documentos relacionados con el crecimiento de GaN vía *MOCVD*, cada uno de ellos con distinto enfoque en el desarrollo del proceso, que produce consistentemente una mejora en la calidad del dispositivo. Esta técnica tiene como temperaturas de crecimiento ideal de GaN un rango de 800-1100 °C y aprovecha la disociación del amoníaco  $\text{NH}_3$  para llevar a cabo el proceso de nitruración del galio metálico (Gibart, 2004; Neumayer y Ekerdt, 1996). Aunque existen diferentes sustratos para depositar GaN como el SiC, SiC-Au y zafiro; el más utilizado hasta la actualidad es el Si. Una de las consideraciones importantes a tener en cuenta es la orientación del sustrato, la cual está fuertemente ligada a la calidad de la película. Normalmente se deposita GaN sobre sustratos de Si(111), ya que esta cara del Si proporciona una simetría hexagonal y un mejor crecimiento que la cara (001) (Lee et al., 2005).

#### - 2.2.1 Crecimientos de GaN mediante depósito de capas atómicas (*ALD*)

La gran relevancia de los materiales semiconductores III-V, entre los que se encuentra el GaN, y las limitaciones de la técnica *MOCVD* y *MBE* como: la alta temperatura de depósito (800-1100 °C), dificultad para el depósito de InN (Nanishi et al., 2003) y la imposibilidad de depositar sobre sustratos flexibles (Jin et al., 2012); han abierto la posibilidad para utilizar nuevas técnicas de depósito como la de ALD. Entre las ventajas más destacadas que ofrece esta técnica se encuentra la reducción del gasto energético durante el depósito, aumento en la calidad del depósito y la posibilidad de utilizar sustratos sensibles a la temperatura como las matrices poliméricas flexibles (George, 2010). El

crecimiento de películas delgadas de GaN monocristalino utilizando *ALD* ha sido resumido en la tabla 1.

Tabla 1. Principales contribuciones al crecimiento de películas delgadas de GaN utilizando la técnica de deposición de capas atómicas (*ALD*)

Técnica	Precursor (fuente de Ga)	Reactante (fuente de N)	Sustrato	Temperatura (°C)	Referencia
<i>PE-ALD</i>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga	Mezcla de N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Zafiro	275	Motamedi et al., 2015
<i>PE-ALD</i>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga	NH <sub>3</sub>	Si	[185, 385]	Ozgit et al., 2012
<i>HCPA-ALD</i>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga	Mezcla de N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Naftalato depolietileno	200	Bolat et al., 2016
<i>HCPA-ALD</i>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga y (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga	Mezcla de N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Si	(250, 450)	Haider et al., 2016
<i>PE-ALD</i>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga/H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Si (111)	100	Sprenger et al., 2016
<i>RP-ALD</i>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga	NH <sub>3</sub>	Si (100)	[25, 400]	Pansila et al., 2015
<i>HCPA-ALD</i>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ga	NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	Nylon 6,6	200	Ozgit et al., 2015
<i>PE-ALD</i>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga	Mezcla de N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	zafiro	[150, 425]	Motamedi y Cadien, 2015
<i>RP-ALD</i>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ga	NH <sub>3</sub>	Si (100)	(200, 500)	Huan et al., 2015

Entre las variantes de la técnica ALD utilizadas para el crecimiento de películas delgadas de GaN se encuentra el ALD asistido por plasma (*PE-ALD*, *Plasma enhanced atomic layer deposition*), el ALD asistido por plasma de cátodo hueco (*HCPA-ALD*, *Hollow cathode plasma-assisted atomic layer deposition*) y el ALD asistido por plasma remoto (*RP-ALD*, *Remote plasma atomic layer deposition*) que como precursor de galio utilizan principalmente TMG y (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Ga (TEG). Además, como fuente de nitrógeno (reactante) se ha utilizado una mezcla de gases conocida como forming gas (una mezcla de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> en proporciones

especificadas solo en el experimento de Motamedi y Cadien,  $N_2$  puro y  $NH_3$ . Entre la variedad de sustratos utilizados para el crecimiento de GaN se encuentran; el zafiro, Si (111), Si (100), Nylon 6.6 y Naftalato de polietileno (PEN) y las temperaturas reportadas para estos crecimientos se encuentran en el rango de 100 a 500 °C. En este trabajo utilizamos la técnica *ALD* asistido por plasma para el crecimiento de películas de GaN, un plasma de  $N_2$  puro como reactante, Si (111) como sustrato a una temperatura de 150 °C.

### 3. Hipótesis y objetivos

#### 3.1 Hipótesis

El uso de trimetilgalio  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  sintetizado en el laboratorio para el crecimiento de películas delgadas de Nitruro de Galio (GaN) vía depósito por capas atómicas (*ALD*) asistido por plasma, permite obtener películas electrónicamente similares a las obtenidas vía  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  comercial.

#### 3.2 Objetivo general

Sintetizar películas delgadas de GaN utilizando  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  sintetizado en el laboratorio y comparar sus propiedades electrónicas con una película delgada de GaN sintetizada utilizando  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  comercial.

#### 3.3 Objetivos particulares

- Diseñar y elaborar un sistema para la síntesis de complejos metálicos, y sintetizar  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$
- Obtener la microestructura superficial y la fase cristalográfica de  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$
- Diseñar y elaborar un sistema para la síntesis de  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$
- Sintetizar  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  vía aducto  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$
- Obtener las características vibracionales e isotópicas del  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$
- Diseñar y elaborar un sistema de depósito por capas atómicas asistida por plasma (*PE-ALD*)
- Crecer películas delgadas de GaN vía *PE-ALD* utilizando el  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  sintetizado.
- Comparar la calidad de las películas de GaN mediante Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (*XPS*) con películas de GaN sintetizadas con  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  comercial.

## 4. Procedimiento experimental

### 4.1 Diseño experimental para la síntesis de $Mg_5Ga_2$

El proceso de aleación entre el galio y el magnesio metálicos se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable 316 que cuenta con una entrada burbujeante para gas y una salida a un costado controladas por válvulas de paso, un sello de cobre y un espacio en el fondo suficiente para colocar un contenedor para la reacción (Figura 1).

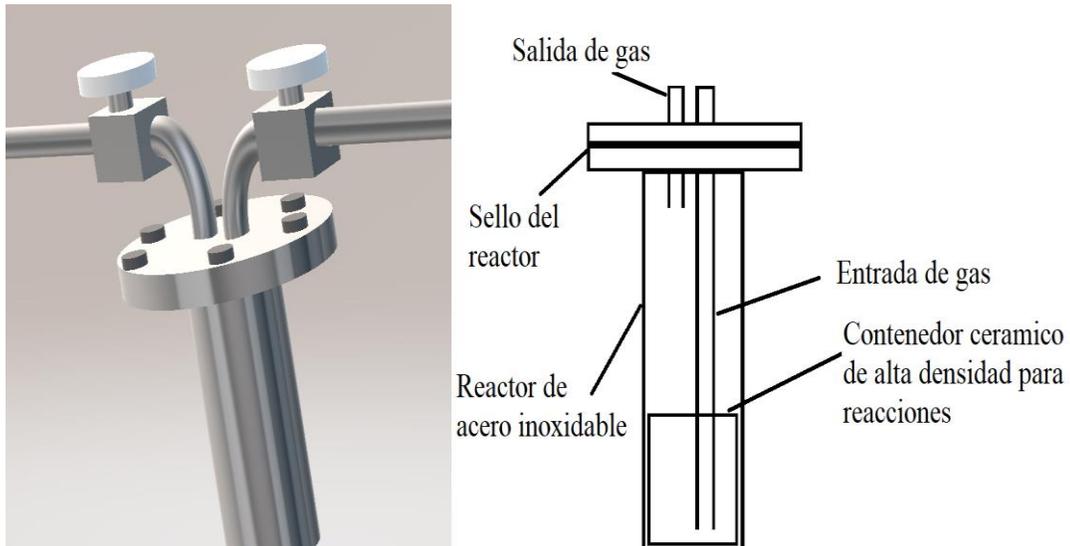


Figura 1. Configuración del sistema de experimental utilizado para la síntesis de  $Mg_5Ga_2$ .

Como contenedor de reacción se utilizó un crisol de alúmina ( $Al_2O_3$ ) de alta densidad. Dentro de este se colocaron 3 g de Galio (Ga) 99.999% y 3 g de Magnesio (Mg) 98% y la reacción se llevó a cabo bajo las condiciones indicadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de presión, flujo, tiempo y temperatura para la aleación de Ga<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>.

Parámetro	Valor
Presión de H <sub>2</sub>	Atmosférica
Flujo de H <sub>2</sub>	30 ml/min
Temperatura de purga	200 °C
Tiempo de purga	1 h
Temperatura de reacción	750 °C
Tiempo de reacción	2h

#### 4.2 Descripción general del arreglo experimental para la síntesis de Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

La síntesis de TMG se llevó a cabo en un arreglo de matraces y condensadores de vidrio *pyrex* con uniones 24/40 como se muestra en la Figura 2. El arreglo consiste en un matraz de reacción de dos bocas, conectado en una de ellas a un condensador de reflujo que cuenta con un par de entradas (para gas y reactivos). La otra de sus bocas está conectada a un condensador de *Liebig* con una válvula de paso que llega a un matraz de dos bocas que funciona como trampa fría. Éste a su vez se conecta a otro condensador de *Liebig* para llegar de nuevo a un segundo matraz de dos bocas que funciona de la misma manera que el anterior, como una trampa fría. Para dicho matraz, la segunda boca funciona como la salida de gas.

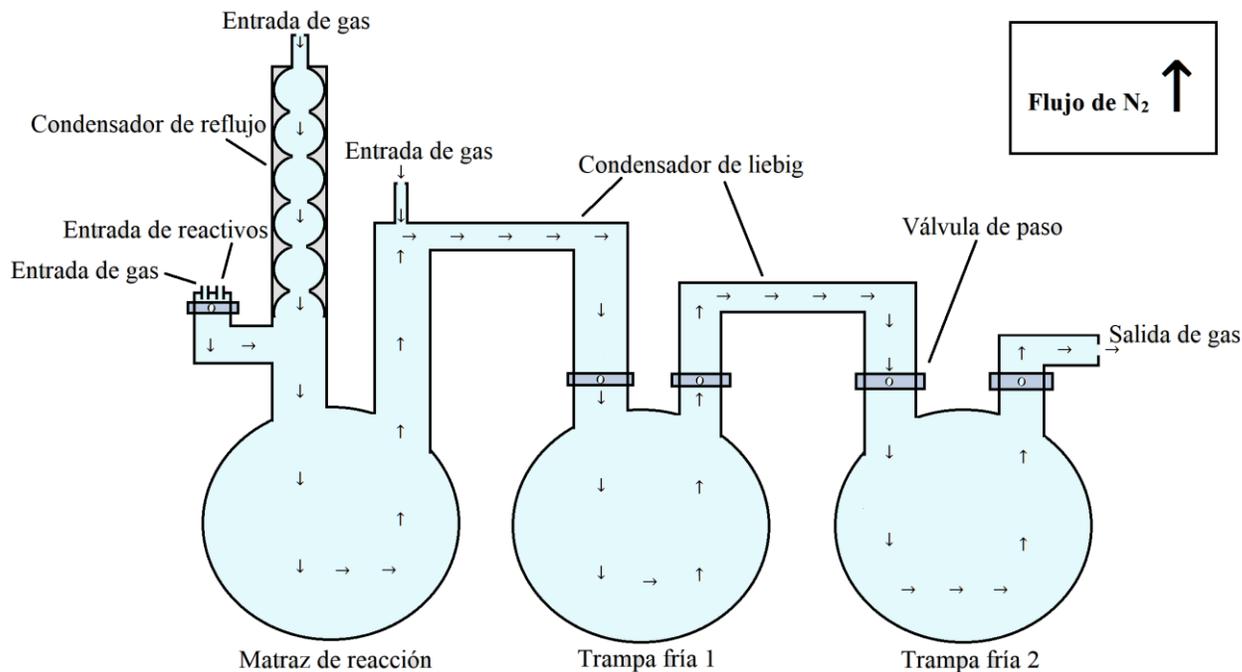


Figura 2. Arreglo experimental general para la síntesis de  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$

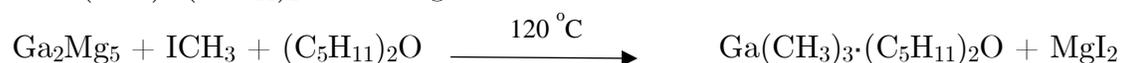
#### 4.2.1 Síntesis de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$

El experimento comienza con la purga del sistema con un gas inerte para desplazar el oxígeno y la humedad que existen dentro del sistema, los parámetros del proceso se encuentran resumidos en la Tabla 2. En este caso se utilizó  $\text{N}_2$  de 99.999% de pureza durante una hora a presión atmosférica. Para fines del experimento, antes del comienzo de la purga, se colocaron 6 g de  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  dentro del matraz de reacción. Una vez terminado el tiempo de purga se añadieron 16 mL de  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  a 35 °C y 12 mL de  $\text{ICH}_3$  a goteo durante el transcurso de 30 minutos.

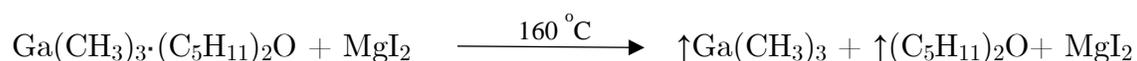
Tabla 3. Parámetros para la reacción de síntesis de Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Parámetro	Valor
Presión de N <sub>2</sub> gas	Atmosférica
Flujo de N <sub>2</sub> gas	30 ml/min
Temperatura de purga	25 °C
Tiempo de purga	1 h
Temperatura de reacción	120 °C
Tiempo de reacción	8 h

La reacción global que describe el comienzo de la síntesis de Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> vía aducto de Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>O es la siguiente:



Una vez terminado de añadir los reactivos, se procedió a elevar la temperatura por debajo del punto de ebullición del (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>O, 160 °C, la cual es la temperatura de descomposición del aducto Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>O.



#### 4.2.2 Descripción del arreglo experimental durante la síntesis de Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Durante la adición de CH<sub>3</sub>I y (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>O a temperatura ambiente 25 °C, el sistema mantiene la configuración inicial. Una vez añadidos los reactivos al matraz de reacción y llevada la temperatura a 120 °C, la configuración de

entradas y salidas para la circulación del  $N_2$  cambia dentro de nuestro sistema (Figura 3). El cambio más importante es el de la salida. La válvula de paso en nuestra segunda trampa fría pasa a cerrarse y se añade una salida a un costado de la entrada de  $N_2$  en el condensador de reflujo. La entrada de reactivos también se clausura de tal modo que queden tres entradas de  $N_2$  y una salida justo en el condensador de reflujo. Esta configuración tiene dos funciones principales:

1. Mantener la circulación de  $N_2$  por todo el sistema durante las 8 horas de reacción y 2. Dirigir los gases de reacción hacia el condensador de reflujo y así evitar grandes pérdidas en el rendimiento de la reacción.

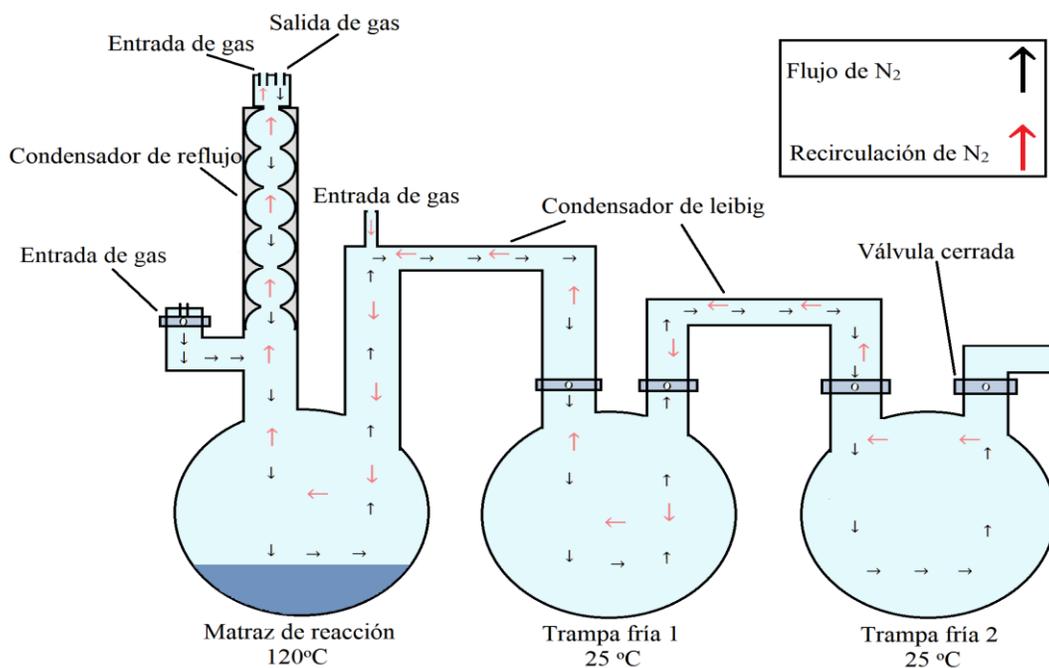


Figura 3. Cambio en el arreglo experimental general durante la síntesis de  $Ga(CH_3)_3$

Una vez terminada la reacción de 8 horas, el proceso de destilación comienza y la configuración en la circulación, además de la temperatura en las trampas frías vuelve a cambiar (Figura 4). Para este paso la salida de  $N_2$  junto a la entrada en el

condensador de reflujo se clausura y se regresa a la salida original del sistema en la segunda trampa fría. Adicional a esto, una mezcla de hielo seco y acetona  $C_3H_6O$  es usada como baño frío para las trampas y se alcanza aproximadamente una temperatura de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Con esto es posible retener el  $(C_5H_{11})_2O$  y el  $Ga(CH_3)_3$  en la primera y segunda trampa respectivamente.

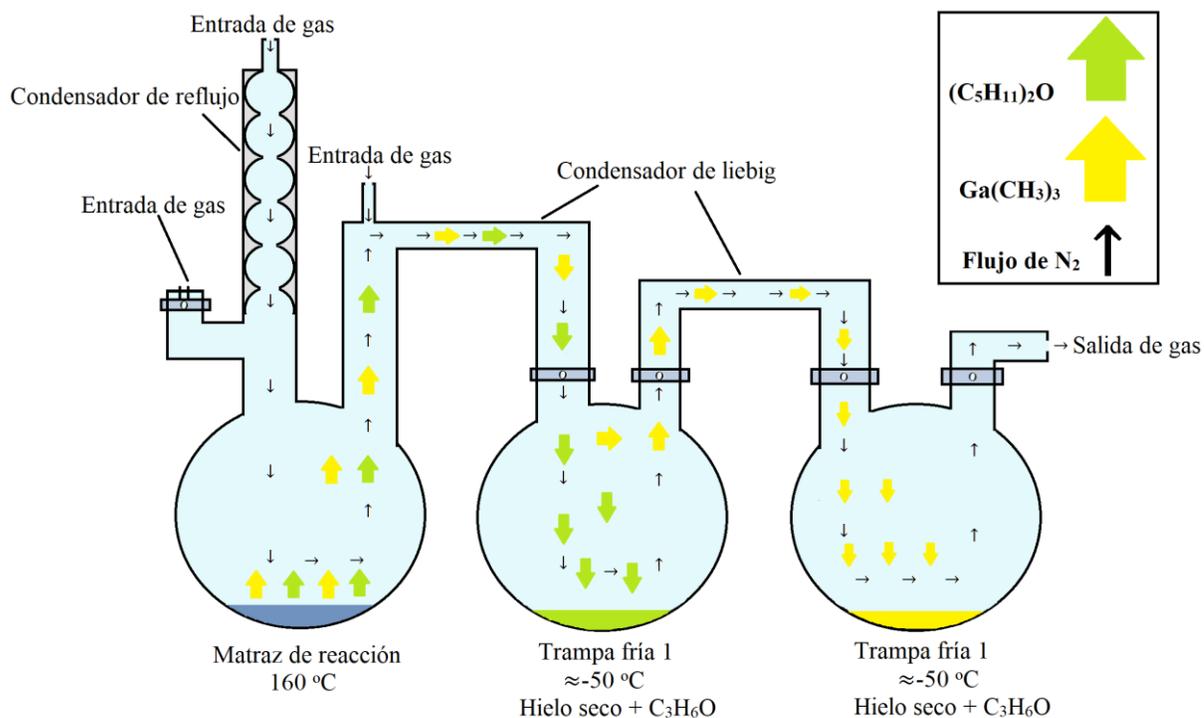


Figura 4. Configuración final del arreglo experimental para la síntesis de  $Ga(CH_3)_3$ . En verde se muestra el  $(C_5H_{11})_2O$  y el  $Ga(CH_3)_3$  en amarillo retenidos en la primer y segunda trampa, respectivamente.

### 4.3 Síntesis de películas delgadas de GaN

La metodología a seguir para crecer las películas consta de una serie cíclica de pasos. Las películas de GaN fueron depositadas sobre una oblea de silicio con orientación (111), utilizando un equipo construido en el laboratorio de depósito de capa atómica asistido por plasma *PE-ALD* (Figura 5). Para eliminar la contaminación de óxido de silicio se realizó un tratamiento *in-situ*, que consistió en un bombardeo sobre la oblea con iones de nitrógeno dentro del reactor por 30 minutos.

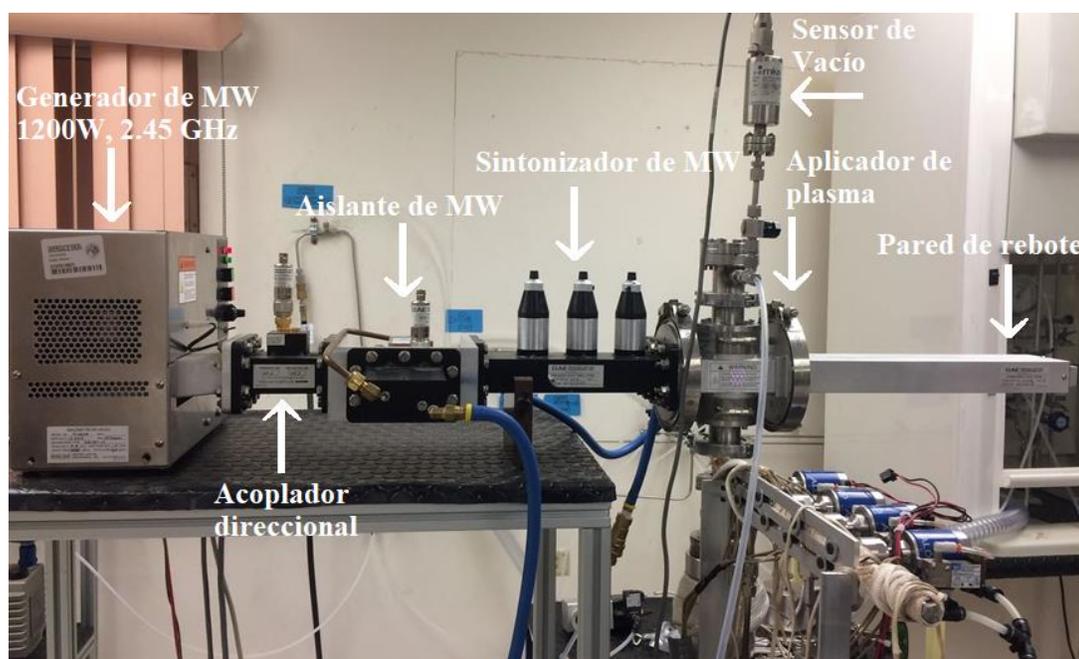
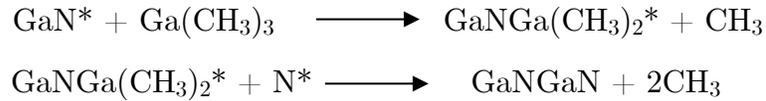


Figura 5. Equipo construido en el laboratorio de *PE-ALD* utilizado para el crecimiento de películas delgadas de GaN.

Para el crecimiento de las películas, se utilizó como precursor de galio el compuesto organometálico sintetizado en este trabajo, trimetilgalio (TMG) a  $-10$  °C, gas de  $N_2$  UHP (99.999%) como reactante y como gas de arrastre se utilizó argón UHP. Las películas de GaN fueron depositadas sobre el sustrato de silicio a  $150$  °C y una presión base de  $350$  *mTorr* con flujo de argón. Para el

crecimiento de películas utilizando TMG comercial, se utilizó TMG de 99% de pureza marca Strem. Los parámetros esenciales para el crecimiento de GaN fueron los siguientes: 15 ms para la dosis de TMG y 20 s para su purga, 60 s para la dosis de N<sub>2</sub> y 10 s para su purga. La reacción se lleva a cabo de la siguiente manera.



De acuerdo con las ecuaciones anteriores, la reacción ocurre una vez que el reactante (N<sub>2</sub>) llega al TMG adsorbido en la superficie del sustrato. Los productos de reacción son GaN y un radical CH<sub>3</sub> en la primera reacción y dos radicales CH<sub>3</sub> que forman etano CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> que son expulsados de la cámara por la bomba de vacío. El asterisco representa la especie adsorbida en la superficie del sustrato.

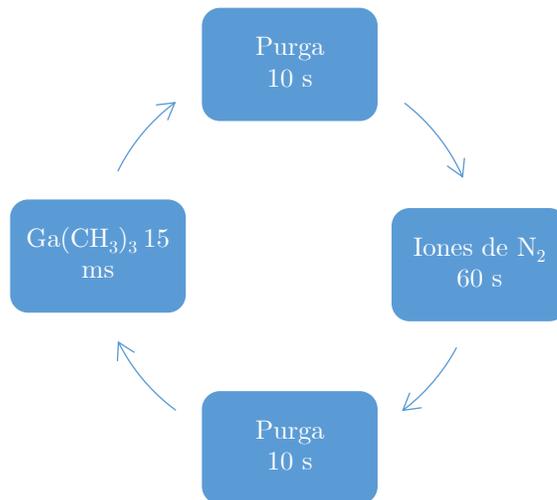


Figura 6. Diagrama de un ciclo de PE-ALD donde se representan las dosis en cada paso necesarias para el crecimiento de GaN.

## 5. Métodos de caracterización

A continuación, se da una breve descripción de las técnicas utilizadas para el estudio de los materiales sintetizados y las condiciones en las que se llevaron a cabo las mediciones. Para conocer la estructura cristalina y la microestructura superficial del  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  se utilizó la difracción de rayos X (*XRD*) y el detector de electrones retro dispersados del microscopio electrónico de barrido (*SEM*) respectivamente. Los modos vibracionales y el estudio del patrón isotópico del aducto TMG·isoamil-éter y el TMG aislado, ambos diluidos en tolueno, fueron estudiados por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (*FTIR*), Reflectancia total interna (*ATR-IR*) y espectroscopia de masas. Por último, el estudio de comparación de estructura electrónica para las películas de GaN crecidas utilizando TMG sintetizado y TMG comercial, fue evaluado mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X (*XPS*).

### 5.1 Difracción de rayos X

La fase cristalina de un material, puede ser determinada utilizando la difracción de rayos x. Esta técnica no destructiva, es una de las más importantes gracias a su gran versatilidad que le permite analizar todo tipo de materia donde se incluyen cristales líquidos polvos y cristales sólidos. El análisis consiste en determinar la estructura atómica tridimensional de un material. Las propiedades de los materiales son fuertemente dependientes de su estructura cristalina por lo que la técnica de difracción de rayos X es ampliamente utilizada en el desarrollo de materiales.

### 5.1.1 Interacción de los rayos X con la materia

Los rayos X son radiación electromagnética con longitudes de onda entre  $.02 \text{ \AA}$  y  $10 \text{ nm}$ . Esta longitud de onda, más pequeña y energética que la luz visible, permite explorar la estructura atómica de la materia debido a que el rango de longitudes de onda de los rayos X está en el nivel atómico. Cuando un haz de rayos X interactúa con la superficie de un material algunos fotones pueden ser desviados sin pérdida de energía dispersándose exactamente con la misma longitud de onda  $\lambda$  que la del rayo X incidente originando así el fenómeno de difracción. Además, algunos fotones pueden chocar inelásticamente calentado la muestra o generando algún fenómeno de fluorescencia.

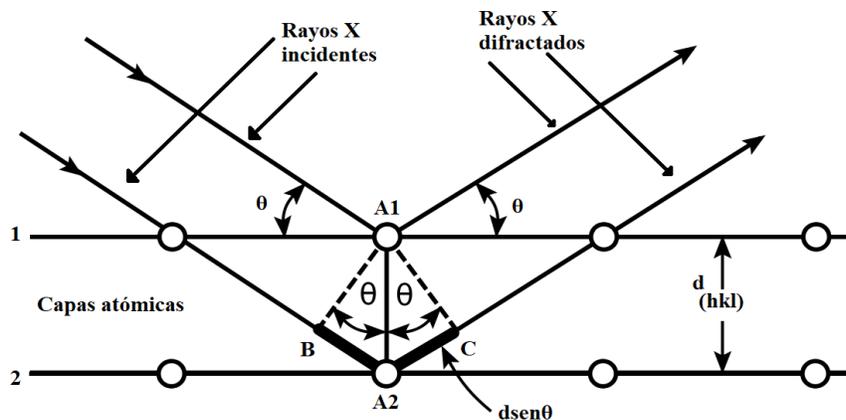


Figura 7. Descripción ilustrativa del fenómeno de difracción. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:  $n\lambda=2d\text{sen}\vartheta$ , donde:  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,  $\vartheta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

### 5.1.2 Proceso de difracción

La ecuación de *Bragg*:  $n\lambda=2dsen\vartheta$  es la ecuación fundamental que describe el proceso de difracción de rayos X. Esta relación dónde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X que inciden sobre la muestra,  $d$  es el espacio interplanar de los átomos y el ángulo de incidencia; describe el comportamiento de los rayos X dispersados en fase a un ángulo  $\vartheta$  característico. Básicamente un difractograma consiste en un conjunto de intensidades difractadas a un ángulo determinado y este patrón puede considerarse una huella dactilar química del material (Sharma, 2000; Dann, 2002; Skoog et al., 2007).

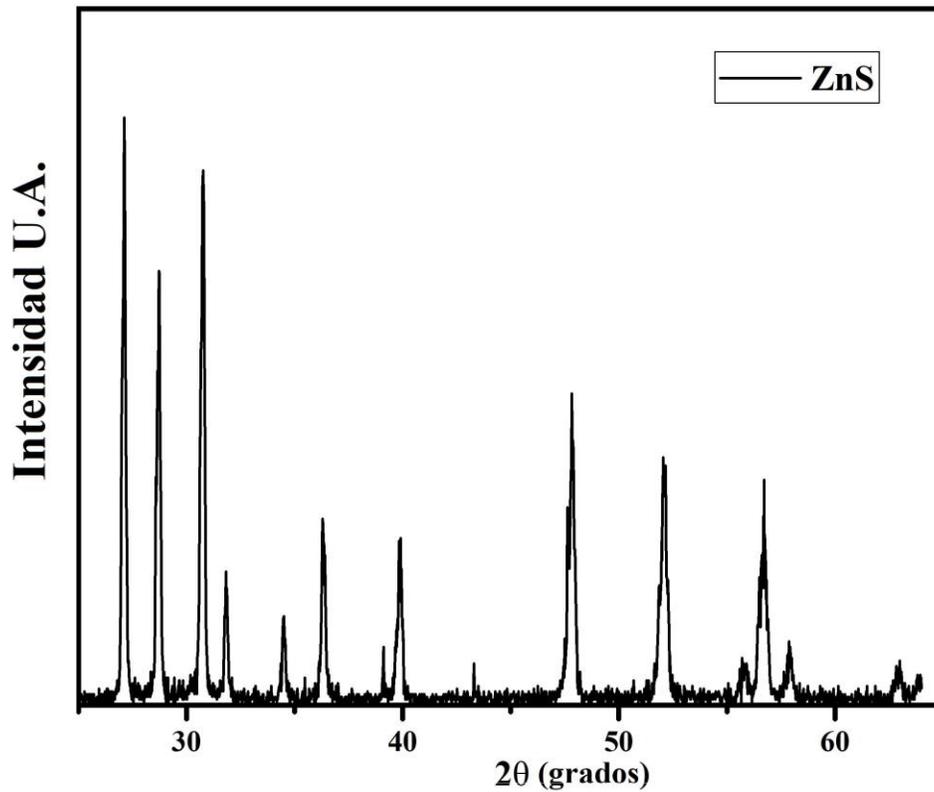


Figura 8. Ejemplo de un difractograma de ZnS donde el eje X representa los ángulos de incidencia y el Y la intensidad en unidades arbitrarias

## 5.2 Microscopía electrónica de barrido

En el microscopio electrónico de barrido (*SEM*) un haz de electrones enfocados incide sobre la muestra. Esto genera una gran cantidad de señales entre las cuales se encuentra la de electrones. Hay dos tipos de fenómenos de los que se pueden obtener señales de electrones suficientes para producir una imagen en un *SEM*, los electrones secundarios y los retrodispersados.

### 5.2.1 Electrones retrodispersados

Cuando el haz de electrones incide sobre una muestra, los electrones interactúan con el núcleo mediante una variedad de colisiones elásticas e inelásticas. La colisión o dispersión elástica cambia la trayectoria de los electrones del haz incidentes sin un cambio significativo en su energía cinética. El electrón con carga negativa es atraído por el núcleo positivo de tal forma que gracias a la fuerza gravitatoria el electrón puede caer atrapado en una trayectoria alrededor del núcleo, sin embargo, en el Angulo de incidencia correcto el electrón vuelve a salir retrodispersado de la muestra directo hacia el detector. Los átomos más grandes ( $Z$  mayor), dispersan electrones con mayor energía que los átomos pequeños por lo que en imágenes de electrones retrodispersados (*BSE*) los vemos más brillantes e intensos debido a la gran señal que producen.

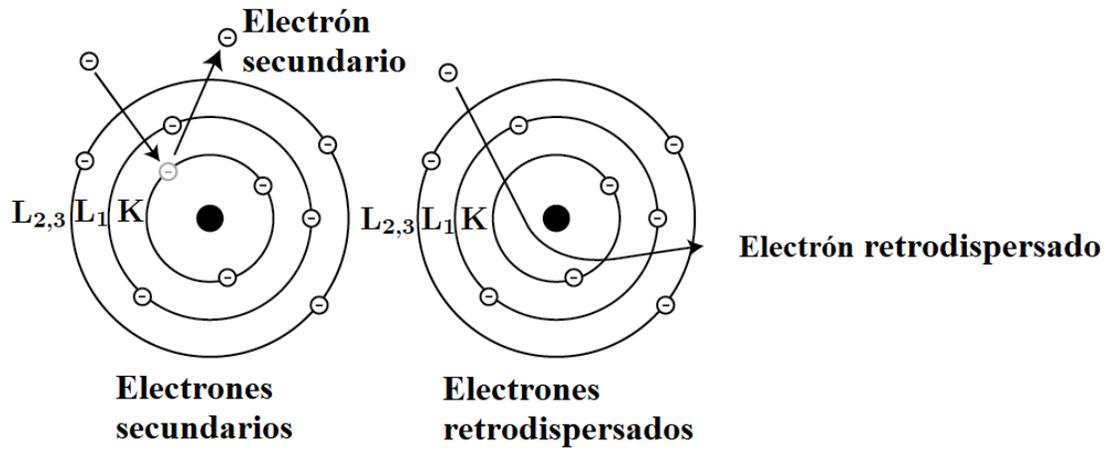


Figura 9. Diagrama ilustrativo del proceso de emisión de electrones secundarios y retrodispersados en una muestra irradiada con fotones de rayos X.

### 5.2.2 Electrones secundarios

Los electrones secundarios se originan en la superficie del material y al contrario de la dispersión de electrones retrodispersados, este fenómeno es debido a un choque inelástico entre el haz de electrones incidente y la muestra. Los electrones dispersados inelásticamente contienen menor energía y en cantidad, son desde la mitad hasta una quinta parte menor que los dispersados elásticamente. Se producen por la interacción de los electrones de alta energía provenientes del haz incidente con los electrones de la banda de conducción y son utilizados principalmente para la inspección de la topografía de los materiales sólidos (Reimer y Volbert, 1979; Bradley et al., 2005).

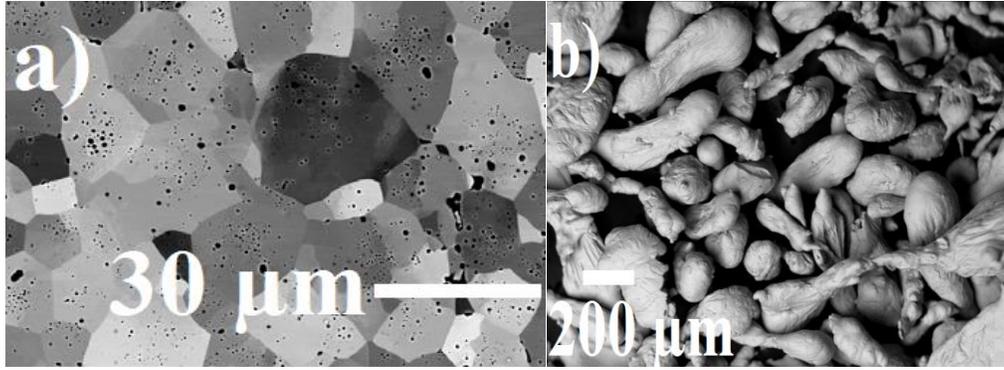


Figura 10. La imagen a) muestra una micrografía de electrones retrodispersados para óxido de uranio (Saada et al, 2017) mientras que b) muestra una micrografía de electrones secundarios del Zinc en polvo (Mpinga, 2014).

### 5.3 Espectroscopia Infrarroja

Las técnicas de caracterización para los modos vibracionales de moléculas son de gran interés por ser no invasivas y porque permiten obtener una huella digital característica de cada molécula. La Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (*FTIR*) es una técnica que se utiliza para identificar grupos funcionales químicos en moléculas. Su versatilidad permite estudiar materiales en fase sólida, líquida y gaseosa, y en algunos casos ofrece la posibilidad de obtener información cuantitativa. Su fundamento se basa en la interacción de la luz infrarroja con las moléculas, y dependiendo de la absorptividad en las bandas energéticas de las moléculas obtenemos un espectro infrarrojo característico para ellas. Si nos apoyamos en que la energía de la luz es directamente proporcional al número de onda:

$$E = h C W$$

Donde  $E$  representa la energía,  $W$  número de onda,  $h$  la constante de Planck ( $6.64 \times 10^{-34}$  j/s) y  $C$  la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s, la luz infrarroja se define en el rango 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Todas las moléculas a una temperatura mayor a la del cero absoluto 0 K ( $-273.5$  °C) emiten luz infrarroja y al ser

irradiadas con una luz infrarroja externa, la energía absorbida causa una vibración en los enlaces a nivel atómico.

Cada grupo funcional específicamente tiende a absorber de una manera determinada luz infrarroja de un cierto número de onda independiente de los demás grupos funcionales que pueda tener la molécula. Esta cualidad de la luz infrarroja es la que permite identificar estructuras moleculares. En la Figura 11 se muestra un espectro típico *FTIR* de las bandas características para el alcohol isopropílico, la intensidad de las bandas de absorción es proporcional al momento dipolar por lo que grupos como el  $-OH$  con momento dipolar fuerte, generalmente muestran bandas de absorción más fuertes (Pimentel, 1960).

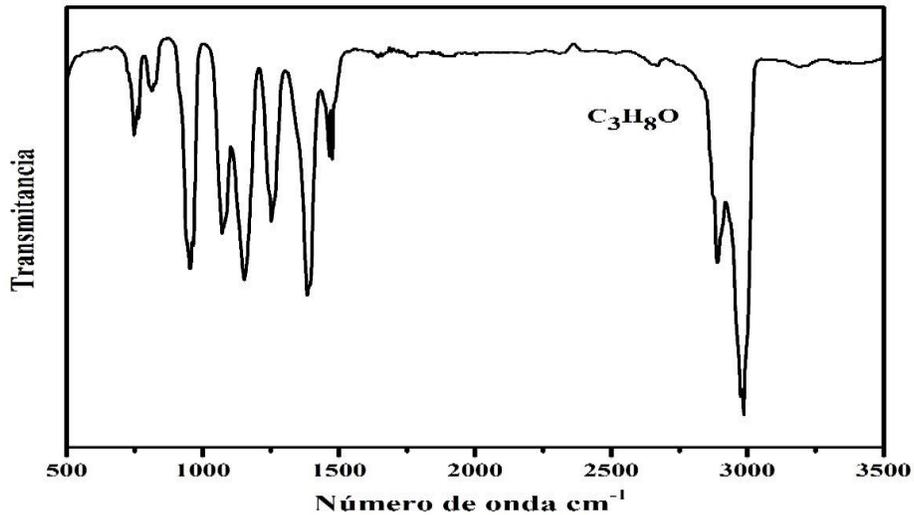


Figura 11. Espectro infrarrojo del alcohol isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)

Por ejemplo, los grupos funcionales que se muestran en la Tabla 4, se identifican por absorber en un característico número de onda.

Tabla 4. Grupos funcionales y su región de absorción en infrarrojo.

Grupo funcional	Número de onda $\text{cm}^{-1}$
-OH, -NH	3750-3300
-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> , -CH, -COH	3000-2700
C=O	1900-1650
-CN, -CO	1200-1000

### 5.3.1 Espectrómetro *FTIR*

El espectrómetro *FTIR* consiste en una fuente de luz infrarroja, espejos móviles y fijos, y un detector. El funcionamiento de un espectrómetro infrarrojo se basa en la interferometría diseñada por Michelson en 1891. Un interferómetro es un instrumento que permite dividir un haz de luz en dos y recombinarse luego de recorrer una ruta distinta uno del otro (Figura 12). El divisor, generalmente de germanio recubierto de bromuro de potasio (KBr), al ser irradiado por la fuente de luz infrarroja dirige aproximadamente el 50% hacia un espejo móvil y el otro 50%. Una vez reflejados, se recombinan de manera constructiva o destructiva dependiendo de la posición del espejo móvil, generando un patrón de interferencia. Un desplazamiento en el espejo móvil genera un cambio en el camino óptico del haz, por lo tanto, se introduce un cambio de fase entre los haces que se traduce en un cambio en la amplitud de la interferencia. El haz resultante pasa a través de la muestra donde se produce la absorción y finalmente llega al detector (Giacomo, 1987).

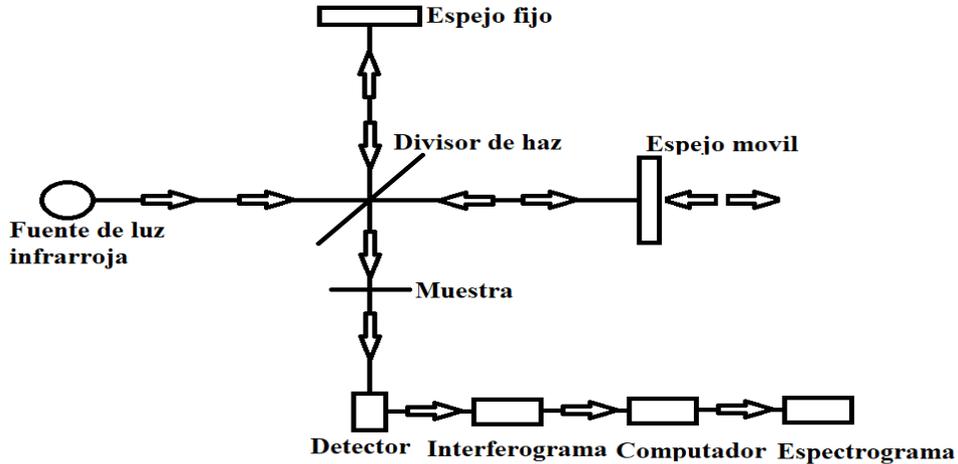


Figura 12. Esquema del funcionamiento del interferómetro de Michelson, base del funcionamiento de un espectrómetro infrarrojo.

### 5.3.2 Espectroscopia de Reflexión Interna.

La espectroscopia de reflexión interna conocida como reflectancia total atenuada de radiación infrarroja (*ATR-IR*) se produce cuando un haz de luz infrarroja se dirige con un cierto ángulo hacia un cristal con alto índice de refracción (Figura 13). Esta reflectancia interna crea una onda evanescente que se propaga más allá de la superficie del cristal, es decir, en la muestra que está en contacto con el cristal. En las regiones del espectro infrarrojo donde la muestra absorba energía, la onda se atenuará. Este rayo atenuado vuelve al cristal y es dirigido hacia el detector del espectrómetro para ser registrado como una señal del interferograma y generar el espectro infrarrojo de la muestra. Esta variación de la espectroscopia infrarroja, permite analizar muestras sólidas y películas delgadas en estado puro y en el caso de muestras líquidas, la ventaja principal es el hecho de que sólo se requiere colocar una pequeña gota sobre el cristal (Ramer y Lendl, 2013).

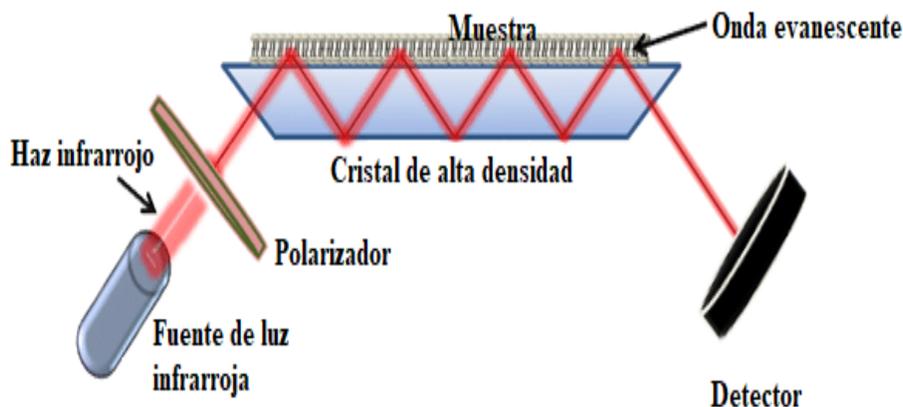


Figura 13. Esquema del funcionamiento de la espectroscopia de reflexión interna, mejor conocida como Reflectancia total atenuada (*ATR-IR*, por sus siglas en inglés *Attenuated Total Reflectance Infrared*)

#### 5.4 Espectroscopia de Masas.

La espectroscopia de masas es una técnica de análisis químico que ayuda a identificar la cantidad y tipo de productos químicos presentes en una muestra. Se basa en la medición de la abundancia de iones generados de una molécula en función de relación masa/carga. Los fragmentos iónicos medidos, se utilizan para determinar la composición elemental o isotópica de un compuesto. Cada espectrómetro consta principalmente de cuatro partes: 1. Sistema de introducción de muestras. 2. Fuente de iones, 3. Analizador con cuadrupolo y 4. Detector.

##### 5.4.1 Sistema de introducción de muestras.

Existe una variedad de procesos mediante los cuales se lleva a cabo la introducción de la muestra al sistema de medición (entre los que destaca la

cromatografía de gases) dependiendo principalmente de la posibilidad de vaporización de la muestra. Por lo general, la condición necesaria para la obtención de un espectro de masas es que la presión de vapor de la muestra a medir sea igual o superior a  $10^{-6}$  mm hg a una temperatura a la cual la molécula no se descomponga.

De esta manera, la muestra puede ser introducida “indirectamente” a través de la vaporización de la muestra en un recipiente metálico externo y se utiliza por ejemplo para sólidos sublimables. La introducción directa, como la que se realizó en este trabajo (Figura 14), es el procedimiento por el cual la muestra se introduce por medio de una varilla metálica. La muestra se vaporiza calentando la varilla y se introduce a la fuente de iones por medio de un sistema de válvulas que mantienen el vacío al interior del sistema.

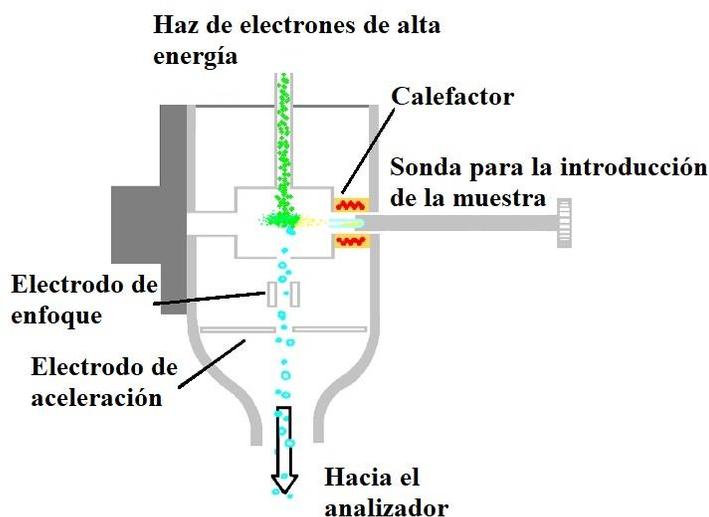


Figura 14. El sistema de introducción de muestras de un espectrómetro de masas cuenta con una sonda para introducción de la muestra, un calefactor para vaporizarla, un haz de electrones de alta energía que ionizan la muestra entrante, y electrodos para el enfoque y aceleración de la muestra

ionizada con dirección hacia el  
cuadrupolo y el analizador.

#### 5.4.2 Ionización de la muestra.

Principalmente existen dos métodos para producir la ionización de la muestra, ionización química y por colisión. Para producir una ionización química, se introduce metano ( $\text{CH}_4$ ) o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) en un haz de electrones de alta energía que al entrar en colisión se realiza la siguiente reacción bimolecular.



El ion metonio  $\text{CH}_5^+$  es el que ionizará las moléculas de la muestra en un proceso primario a través de la siguiente reacción.

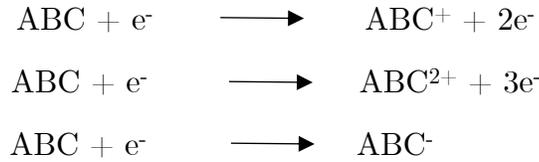


El ion generado presenta una unidad de masa más que el ion molecular, por lo que se le denomina ion cuasi molecular. Este ion presentará tendencia a descomponerse por lo que en distintos procesos se generan diversas especies.



La ionización por colisión electrónica se produce con electrones provenientes de un filamento incandescente que emite por efecto termoeléctrico que son acelerados por un potencial variable de entre 5 y 70 V. El haz de moléculas procedente del sistema de introducción de la muestra, atraviesa el haz de

electrones que al colisionar entre ellos produce especies ionizadas de tal manera que las moléculas de la muestra pierdan uno o dos  $e^-$ , y en algunos casos ganen  $e^-$ , siendo la pérdida de un electrón la especie más probable.



### 5.4.3 Analizador cuadrupolar

Este tipo de analizador está formado por cuatro barras metálicas dispuestas en pares diagonales dibujando una circunferencia en su centro (Figura 15). A través de las barras se superponen un potencial constante  $V$  y uno alterno de radiofrecuencia que hacen resonar los iones a través del cuadrupolo de manera lateral. Este potencial  $\Phi$  definido como función de tiempo, en cualquier punto se expresa como.

$$\Phi = \frac{(V + V_0 \cos \omega t)(x^2 - y^2)}{r^2}$$

Donde  $V$  es el potencial constante,  $V_0$  el potencial de radiofrecuencia  $\omega$  aplicado y  $r$  la distancia entre el centro de la circunferencia dibujada por las cuatro barras metálicas y la misma barra. La fuerza que actúa sobre las especies iónicas con carga  $e$  en las direcciones horizontal y vertical, pueden obtenerse diferenciando el potencial respecto a  $x$  y  $y$ .

$$F_x = -e \frac{\partial \Phi}{\partial x} = -e \frac{(V + V_0 \cos \omega t) 2x}{r^2}$$

$$F_x = -\frac{e\partial\Phi}{\partial y} = \frac{+e(V + V_0\cos\omega t)2x}{r^2}$$

Y si obtenemos la segunda derivada, como descripción de la aceleración y teniendo en cuenta que esta magnitud está relacionada con la masa ( $F=ma$ ) las ecuaciones de movimiento quedan como

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{2e(V + V_0\cos\omega t)x}{r^2m} = 0$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{2e(V + V_0\cos\omega t)y}{r^2m} = 0$$

Estas ecuaciones muestran la dependencia por relación masa/carga de los iones en movimiento. Además, existe un pequeño rango de frecuencias en el cual la trayectoria del ion es estable, fuera de este, los iones tienden a chocar con las barras metálicas lo que da la posibilidad de tener un filtro iónico. El barrido se realiza manteniendo constante la frecuencia  $\omega$  y variando los valores de  $V$  y  $V_0$  manteniendo una relación constante entre ellos.

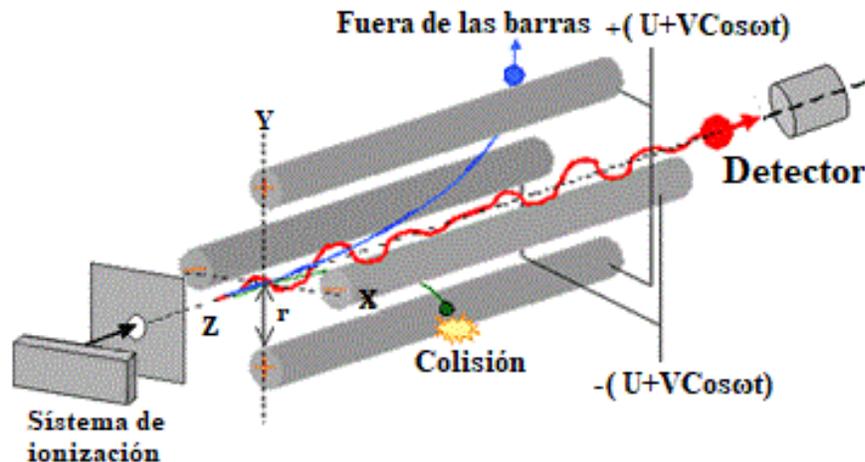


Figura 15. Esquema de un analizador de masas Cuadrupolar.

#### 5.4.4 Detector fotomultiplicador

Un fotomultiplicador es un detector de radiación extremadamente sensible el cual proporciona una salida de corriente de hasta  $10^6$  veces mayor. Las corrientes generadas por los iones que provienen del cuadrupolo analizador, son de una intensidad de entre  $10^{-8}$  y  $10^{-14}$  por lo que su precisa medición es de suma importancia. Este detector consiste en fotocátodo semiconductor III-V que al recibir el impacto de los iones provenientes del analizador emite electrones por efecto fotoeléctrico que son dirigidos hacia una serie de electrodos adicionales, o dinodos (figura 16); con un potencial positivo cada vez mayor compuesto de materiales como óxido de magnesio (MgO), fosfuro de galio (GaP), óxido de berilio (BeO), entre otros; lo que lleva a un aumento de los electrones emitidos en cada dinodo hasta que se alcanza el dinodo final (Elsevier science, 1995; Campana, 1980).

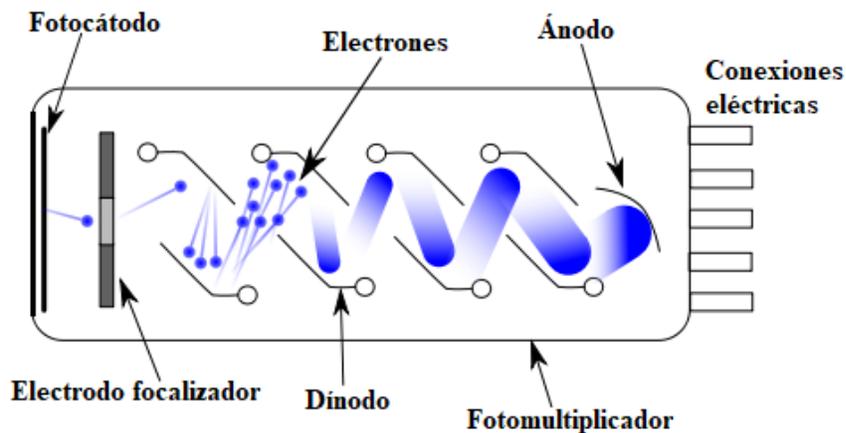


Figura 16. Esquema de un detector fotomultiplicador.

## 5.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica de análisis superficial, es capaz de determinar la composición elemental, formula empírica, estado químico y estado electrónico de los elementos dentro de un material. El proceso para la obtención de un espectro *XPS* consiste en irradiar una superficie sólida con un haz de rayos X y medir simultáneamente la energía cinética de los electrones que se emiten. Esta técnica permite obtener información desde la superficie hasta aproximadamente 10 *nm* de profundidad en el material que se analiza. Un espectro de fotoelectrones se registra contando los electrones emitidos en un rango de energía cinética. Cada átomo emite electrones en un valor de energía cinética característico del mismo por lo que las energías e intensidades registradas permiten la identificación y cuantificación de los elementos superficiales del material analizado.

### 5.5.1 Caracterización de la superficie de películas delgadas

A grandes rasgos y dependiendo de la aplicación del material, una capa superficial puede ir de una hasta tres capas atómicas de un grosor aproximado de 1 nm. En el rango 1 hasta 10 nm se considera como una película ultradelgada, mientras que hasta aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  se denominan películas delgadas. De 1  $\mu\text{m}$  hacia adelante, se considera que el material está en bulto. Lo interesante de las capas superficiales y las películas ultradelgadas radica en que la mayor parte de este material. Estas secciones de la superficie representan un cambio de fase entre ellas debido a que la densidad de átomos superficiales que se encuentran rodeados en todas sus direcciones disminuye mientras nos acercamos a la superficie. Existe una gran gama de propiedades y procesos en función de la profundidad o el espesor del material, de ahí la importancia de esta técnica.

### 5.5.2 Proceso de emisión.

Cuando un átomo absorbe un fotón de rayos X, un electrón es emitido hacia fuera del mismo (Figura 17). La energía cinética del electrón depende de la energía de enlace del electrón (Energía necesaria para dissociar un electrón de la superficie de un material). Midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible determinar el elemento del cual fue emitido, su estado químico y su energía de enlace (Taucher et al., 2016; Knop, 2012).

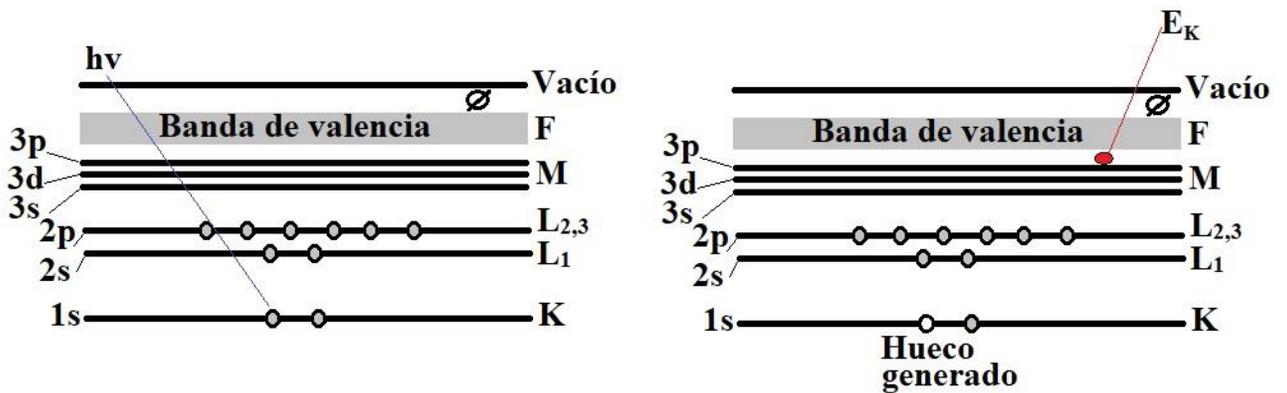


Figura 17. Muestra una transición XPS. En ella, *a*) el electrón quitado de la capa K en, *b*) es emitido de la superficie del material con una energía cinética

$$E_k.$$

### 5.6 Parámetros de medición

Para la medición del patrón de difracción del  $\text{Ga}_2\text{Mg}_3$  eutéctico se utilizó un difractómetro *Bruker™ D2 Phaser*, la medición se realizó desde la posición  $2\theta$  de 20 a  $90^\circ$  utilizando una radiación  $K\alpha$  de Cu con una longitud de onda de  $1.54 \text{ \AA}$ . El detector de electrones retrodispersados de un Microscopio electrónico de barrido (*SEM*) modelo *JEOL JIB-4500* se utilizó para conocer su morfología superficial. Las micrografías obtenidas, fueron tomadas con una energía de 15 keV en el haz de electrones.

Los modos vibracionales del aducto TMG·isoamil-éter fueron estudiados en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (*FT-IR*) *Frontier de Perkin Elmer*. Las mediciones se realizaron de 500 a 400  $\text{cm}^{-1}$  usando una pastilla de KBr para la medición tradicional *FT-IR* y un porta muestras de Ge para la medición *ATR-IR*.

El patrón isotópico del aducto TMG·isoamil-éter y el TMG aislado fue revelado por un espectrómetro de masas cuadrupolar *agilent 6100*. Las muestras fueron introducidas a temperatura ambiente. El método de ionización fue el de “ionización química a presión atmosférica” y se utilizó como fuente de ionización al metanol con 5V para la energía de los iones  $\text{CH}_3\text{OHH}$ , la temperatura del analizador cuadrupolar fue de 100 °C. El voltaje de aceleración fue de 35 V y la medición se realizó de  $m/z=60$  a 440 con un paso de 0.1.

El estudio de comparación de las películas depositadas se realizó de la siguiente manera. La medición de la película de GaN depositada utilizando TMG sintetizado se realizó en el rango de 0 a 1300 eV, utilizando una radiación  $\text{K}\alpha$  de 1.48 KeV, emitida por un ánodo de aluminio, en un sistema *XPS* de alta resolución *SPECS™*. Para la película de GaN depositada utilizando el TMG comercial la medición se realizó en el rango de 0 a 1300 eV, se utilizó una radiación  $\text{K}\alpha$  de 1.253 KeV emitida por un ánodo de magnesio.

## 6. Resultados y Discusiones

### 6.1 Síntesis de $Mg_5Ga_2$ eutéctico

Una vez terminada la reacción, se identificó la muestra y se molió mecánicamente en un mortero de ágata( Figura 18).

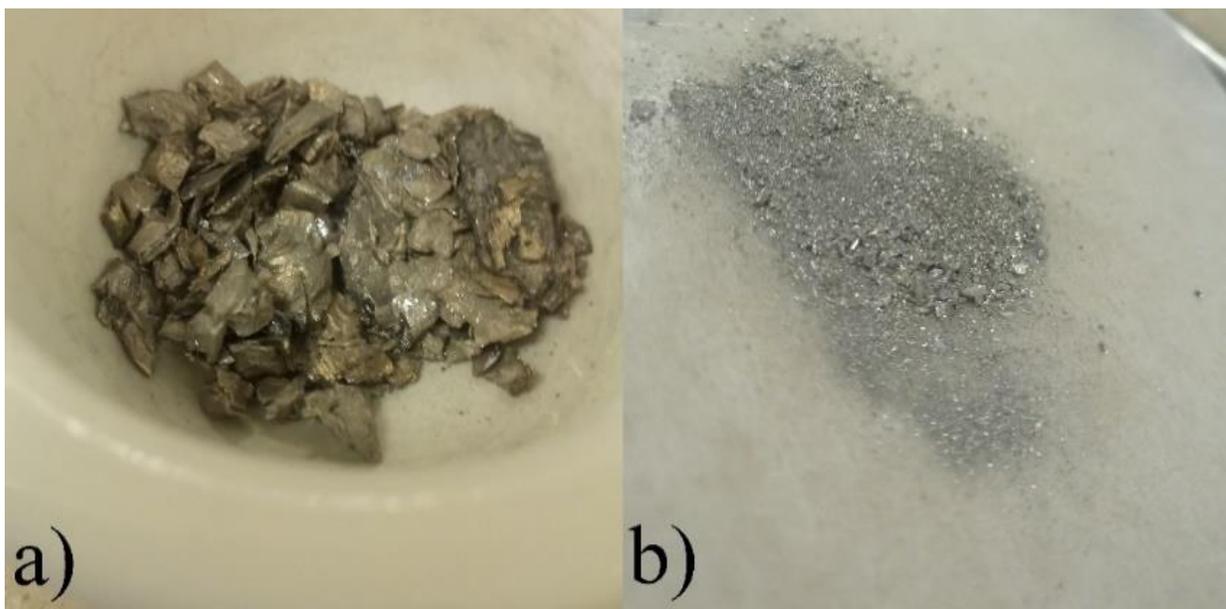


Figura 18. Aleación obtenida antes y después de la molienda en un mortero de ágata ( $Mg_5Ga_2$ ).

#### 6.1.1 Caracterización estructural y cristalográfica de $Mg_5Ga_2$

A través del detector de electrones retrodispersados observamos la microestructura superficial de la fase formada entre el galio y el magnesio en nuestra aleación. En la Figura 19b se observa un par de fases principales en ella. Una aparentemente cristalina y una amorfa. Para determinar con exactitud las fases que existen en la aleación se analizó el patrón de difracción de la aleación. En este (Figura 19a) podemos observar el patrón característico de la fase eutéctica con estructura ortorrómbica de  $Ga_2Mg_5$ . Dicho patrón fue confirmado gracias a la carta cristalográfica teórica *03-065-2561 de NIST*.

Comparando las mediciones realizadas por *BSE* y *XRD* podemos observar que en nuestro material tenemos un par de fases. Además, en el patrón de difracción (Figura 19a) no fue posible identificar el total de los planos de la fase ortorrómbica  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  y un halo ligeramente pronunciado entre 30 y 100 del eje  $2\theta$  se observa claramente. Este halo, apoyado de la fase difusa observada en la microestructura nos da la pauta para sustentar la idea de una componente amorfa en nuestra aleación. Para la obtención de una aleación 100% cristalina de  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  se ha reportado un método que consiste en fundir el material a 850 °C (Daifeng et al., 2015).

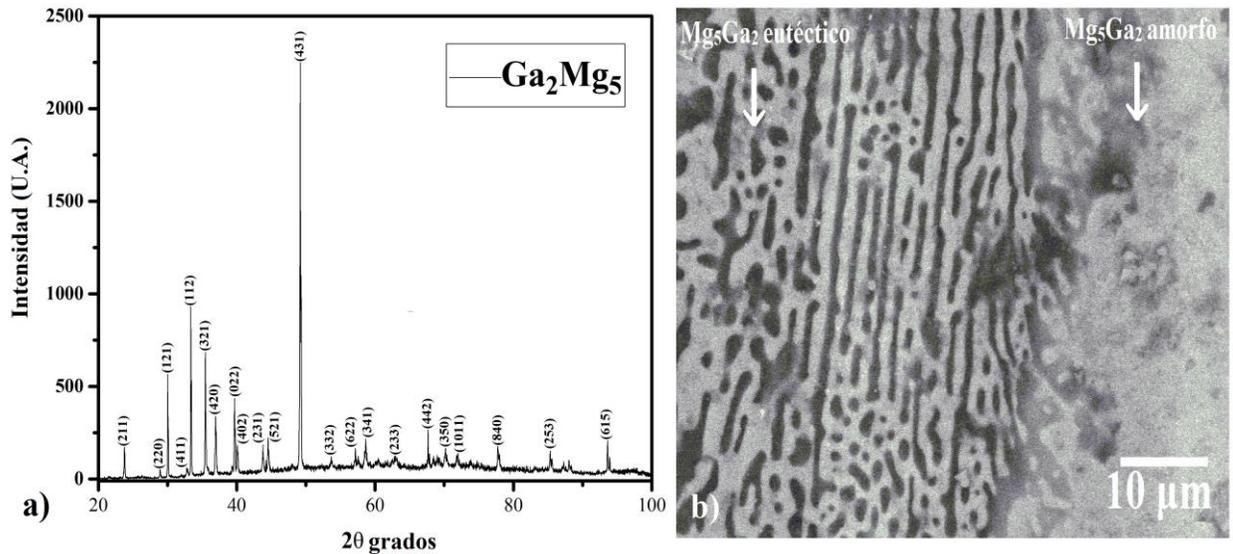


Figura 19. a) Patrón de difracción del  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  obtenido en el que podemos ver los planos característicos de la fase eutéctica de este material, así como un pequeño halo que va de 30 a 100 en el eje  $2\theta$ . b) Micrografía superficial de electrones retrodispersados del  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  obtenido en la que señalamos un par de fases con mayor abundancia, la del  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  eutéctico y  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  amorfo.

## 6.2 Síntesis de $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$

### 6.2.1 Identificación y preparación de las muestras para análisis de espectroscopia infrarroja y espectroscopia de masas.

Al finalizar el proceso de destilación en el experimento de la síntesis de TMG, se procedió a identificar las muestras en las trampas. Como se muestra en la Figura 20, el contenido en las trampas difiere una de la otra. Si se relaciona el aspecto, resultado experimental esperado y propiedades intensivas de los materiales esperados podemos inferir que el contenido de la trampa 1 es  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  ya que su punto de fusión es de  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  y se muestra un estado líquido en la trampa mientras que el contenido de la trampa dos está completamente congelado.

De esta manera podemos deducir que el material en la trampa dos es TMG ya que su punto de fusión es de  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . Una vez identificadas las muestras se realizó la dilución de estas en un solvente elegido, en este caso tolueno  $\text{C}_7\text{H}_8$ . El procedimiento para llevar a cabo la dilución consiste en una purga con  $\text{N}_2$  de una pre-cámara creada en la parte superior de la válvula de paso con un tapón *septum*. Se inyecta la jeringa con el tolueno y después de 10 minutos se abre la válvula, se diluye la muestra en tolueno, se extrae e inmediatamente se coloca un tapón de hule a la jeringa.

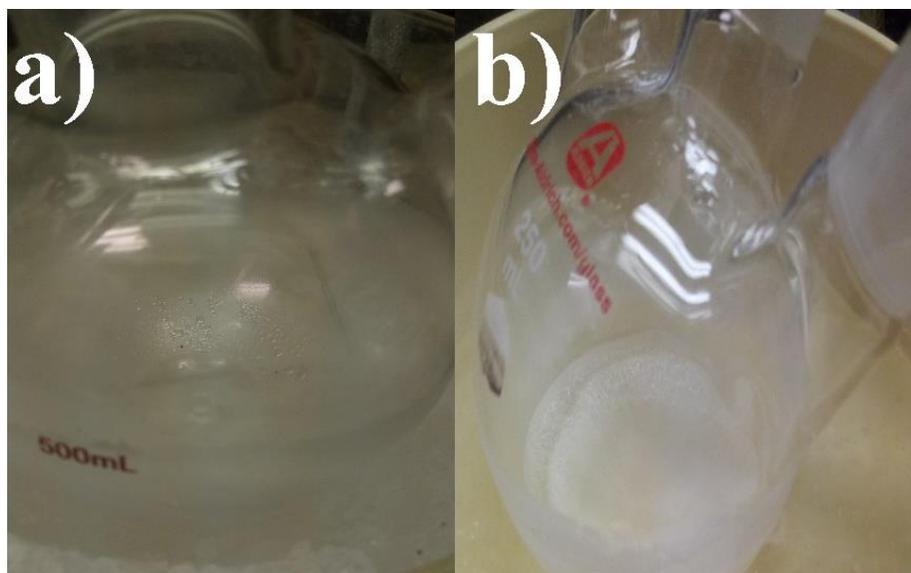


Figura 20. Contenido de las trampas frías en el sistema de síntesis de  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ : a) Contenido de la trampa fría 1 y b) contenido de la trampa fría 2.

### 6.2.2 Análisis del espectro infrarrojo del aducto $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$

Para el caso del análisis de los modos vibracionales del aducto  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  se prepararon tres muestras de referencia para poder identificar con más claridad las bandas más características del aducto. En la Figura 21 se muestra el espectro infrarrojo del tolueno, isoamil-éter, una mezcla de tolueno e isoamil-éter, y el aducto TMG·isoamil-éter diluido en tolueno. El espectro del aducto muestra nuevas contribuciones, de tal manera que podemos observar dos absorciones características del enlace Ga-C en el 558 atribuido al estiramiento simétrico  $\text{GaC}_3$  y 590  $\text{cm}^{-1}$  asignado al estiramiento anti simétrico de  $\text{Ga-C}_3$  (estas contribuciones están enumeradas en la tabla 5). En este caso y haciendo referencia a la literatura, el comportamiento característico de los aductos de TMG han sido reportados para los complejos TMG·dimetil-éter,

TMG·dimetil sulfuro y TMG·dimetil selenio así como TMG·Arsina (Sennikov et al., 1996). Además, en  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $738\text{ cm}^{-1}$  y  $989\text{ cm}^{-1}$  podemos distinguir la vibración C-H rock de entre las contribuciones del tolueno e isoamil-éter. En la región del  $1000$  al  $2000\text{ cm}^{-1}$  observamos las contribuciones en  $1094$ ,  $1369$ ,  $1384$ ,  $1469\text{ cm}^{-1}$  del isoamil-éter,  $1206\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la formación del aducto con asignación de  $\text{CH}_3$  rock simétrico,  $1496$  y  $1605$  que corresponde al tolueno, y  $1732\text{ cm}^{-1}$  que seguramente corresponde a la interacción entre el isoamil-éter y el tolueno.

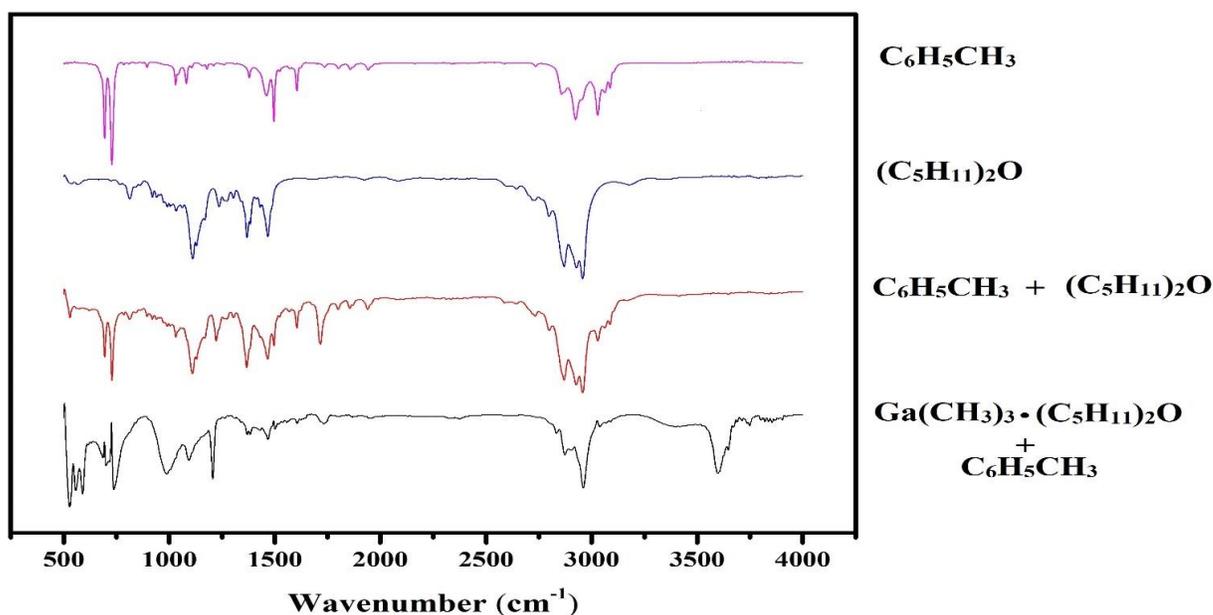


Figura 21. Modos vibracionales del tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ), isoamil-éter ( $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$ ), una mezcla de isoamil-éter y tolueno, y el aducto TMG. Isoamil-éter diluido en tolueno ( $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$ ).



Al comparar la región entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  del aducto con los espectros de referencia, se observa un ligero desplazamiento hacia la derecha para la absorbancia de 2833  $\text{cm}^{-1}$ , una disminución en la intensidad en 2873  $\text{cm}^{-1}$ , un corrimiento a la izquierda en 2906 y un aumento en la intensidad de la absorbancia en 2960  $\text{cm}^{-1}$ . En la región de 3500 a 3750  $\text{cm}^{-1}$  observamos una banda característica de la humedad ( $\text{H}_2\text{O}$ ) con lo cual podemos inferir que nuestro aducto es además higroscópico.

### 6.2.3 Análisis del espectro de masas del aducto $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$

El aducto  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  tiene muchas contribuciones en su patrón isotópico por ello, las contribuciones del patrón isotópico de referencia (tolueno) así como las del metanol utilizado para la ionización fueron eliminadas. La disociación del compuesto original  $m/z=273$  produjo fragmentos asociados con la pérdida de grupos como Ga,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OC}_5\text{H}_{11}$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_{15}$ ,  $\text{OC}_7\text{H}_{16}$ . La Figura 22 muestra el patrón isotópico obtenido para el aducto y el total de las contribuciones isotópicas se encuentra en la tabla 5. Las contribuciones isotópicas  $m/z$  protonadas  $[\text{M}+\text{H}]^+$  del aducto  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  ( $m/z=275.1$ ,  $274.1$  y  $273.1$ ) como los fragmentos iónicos como el de  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  ( $m/z=258.1$  y  $260.1$ ),  $\text{Ga}(\text{CH}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  ( $m/z=243.1$  y  $245.1$ ) y  $\text{Ga} \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  ( $m/z=228.1$  y  $230.1$ ) son generados por la pérdida de una molécula del grupo funcional metilo  $\text{CH}_3$  del  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ .

Además, se presentan fragmentos iónicos que se forman por la fragmentación del  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$  en el aducto como el  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})\text{OCH}_2$  en  $m/z=216.1$ ,  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})\text{OCH}_2$  en  $m/z=201.1$  y  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{OGa}$  en  $m/z=171.1$  atribuidos a la pérdida de una molécula de  $\text{C}_4\text{H}_9$ . No hubo rastros de  $\text{Ga}(\text{CH}_3) \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})\text{OCH}_2$  en  $m/z=186.1$  ya que la contribución registrada en ese

valor, se atribuye al fragmento iónico del  $(C^{12}_5H_{11})Ga^{69}(CH_3)_3$ , cuya abundancia en relación con los fragmentos de  $m/z=184.1$   $(C^{10}_5H_{11})Ga^{69}(CH_3)_3$  y  $185.1$   $(C^{11}_5H_{11})Ga^{69}(CH_3)_3$  corresponden a una fragmentación típica del  $(C_5H_{11})_2O$ .

Contribuciones designadas a  $Ga(CH_3)_3 \cdot C_4H_9$  en  $m/z=172.0$ ,  $173.0$  y  $174.0$ , y a  $Ga(CH_3)_3 \cdot C_3H_7$  en  $m/z=156.1$  y  $158.1$  relacionados con la pérdida de un grupo de  $OC_6H_{13}$  y  $OC_7H_{15}$ . También observamos en  $m/z=143.0$ ,  $144.1$  y  $145.0$ , en  $m/z=141.0$  y en  $m/z=112.9$  asignada a  $(C_3H_7)Ga(CH_3)_2$ ,  $(C_5H_{11})Ga$  y  $(C_3H_7)Ga^{69}$  atribuida a la pérdida de un grupo  $OC_7H_{15}CH_3$ ,  $OC_5H_{11}(CH_3)_3$  y  $C_7H_{15}OCH_3$  respectivamente. También observamos contribuciones típicas correspondientes a la fragmentación del  $Ga(CH_3)_3$  en  $m/z=116$ ,  $114$ ,  $101$ ,  $99$ ,  $86$ ,  $84$ ,  $71$  y  $69$ . Además, se observa una contribución en  $m/z=329.1$ ,  $328.1$  y  $327.1$  asignada al  $Ga(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11})_2O \cdot H_2O$  el cual coincide con los datos obtenidos en espectroscopia infrarroja en el rango de  $3500$  a  $3750$   $cm^{-1}$  que nos muestran que el aducto  $Ga(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11})_2O$  es higroscópico.

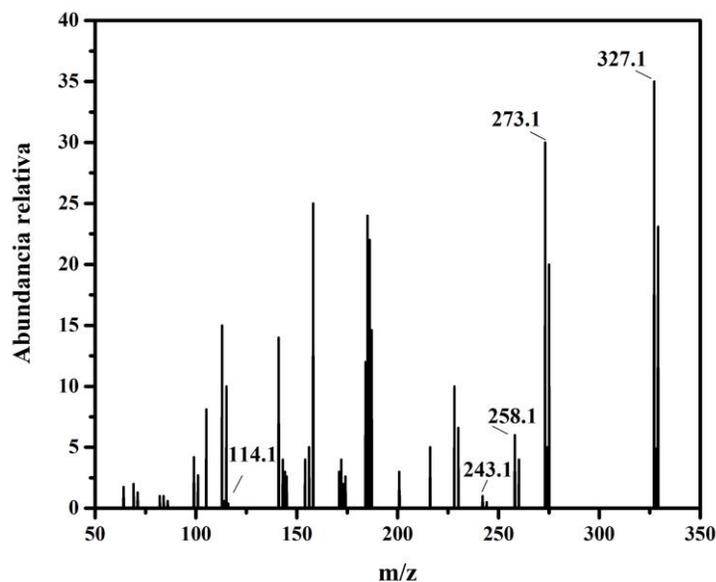


Figura 22. Patrón isotópico del aducto  $Ga(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11})_2O$ . Las contribuciones señaladas en  $m/z=327.2$  corresponde al aducto  $Ga^{69}(CH_3)_3 \cdot (C_5H_{11})_2O \cdot (H_2O)_3$ ,  $m/z=273.1$ ,  $258.1$  y  $243.1$  a la pérdida de un grupo metilo ( $CH_3$ ) a la vez por parte del  $Ga^{69}(CH_3)_3$  en el aducto, y  $m/z=114.1$  corresponde al  $Ga^{69}(CH_3)_3$ .

Tabla 6. Asignación a las contribuciones encontradas en el patrón isotópico del aducto  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$

M/Z	Asignación	M/Z	Asignación
329.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{71}(\text{CH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{+1}$	173	$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$
328.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{70}(\text{CH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{+1}$	172.1	$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Ga}^{70}(\text{CH}_3)_2]^{+1}$
327.2	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{69}(\text{CH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{+1}$	171	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{OGa}^{69}]^{+1}$
275.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{71}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	158.1	$[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$
274.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{70}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	156.1	$[(\text{C}^{10}_3\text{H}_7)\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$
273.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	145	$[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Ga}^{71}(\text{CH}_3)_2]^{+1}$
260.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{71}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	144.1	$[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Ga}^{70}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$
258.1	$(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{69}(\text{CH}_3)_2]^{+1}$	143	$[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_3]^+$
245.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{71}(\text{CH}_3)]^{+1}$	141	$(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{Ga}^{69}]^{+1}$
243.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{69}(\text{CH}_3)]^{+1}$	116	$[\text{Ga}^{71}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$
230.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{71}]^{+1}$	114	$[\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$
228.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{OGa}^{69}]^{+1}$	112.9	$[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Ga}^{69}]^{+1}$
216.1	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{OGa}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	101	$[\text{Ga}^{71}(\text{CH}_3)_2]^{+1}$
201	$[(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{OGa}^{69}(\text{CH}_3)_2]^{+1}$	99	$[\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_2]^{+1}$
186.1	$[(\text{C}^{12}_5\text{H}_{11})\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	86	$[\text{Ga}^{71}(\text{CH}_3)]^{+1}$
185.1	$[(\text{C}^{11}_5\text{H}_{11})\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	84	$[\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)]^{+1}$
184.1	$[(\text{C}^{10}_5\text{H}_{11})\text{Ga}^{69}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	71	$[\text{Ga}^{71}]^{+1}$
174.1	$[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Ga}^{71}(\text{CH}_3)_3]^{+1}$	69	$[\text{Ga}^{69}]^{+1}$

#### 6.2.4 Análisis del espectro infrarrojo del $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ diluido en $\text{C}_7\text{H}_8$

Para el análisis de los modos vibracionales de las trampas 1 y 2 TMG se prepararon 3 muestras de referencia para poder identificar con más claridad las bandas más características del TMG diluido en  $\text{C}_7\text{H}_8$ . Una de ellas una mezcla de tolueno y presumiblemente isoamil-éter (trampa 1), tolueno y TMG (trampa 2) y tolueno grado reactivo. La Figura 23 muestra el espectro infrarrojo obtenido con un espectrómetro infrarrojo asistido por reflexión interna (*ATR-IR*) de las tres muestras. Para el caso del TMG diluido en tolueno observamos la

contribución de la vibración asimétrica en el plano en  $521\text{ cm}^{-1}$  del enlace Ga-C, valor que se encuentra en el rango de los experimentos reportados. El comportamiento de esta contribución para el TMG diluido en hidrocarburos, ha sido reportado utilizando benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) (Kurbakova et al., 1974). Aunque el valor encontrado para esta vibración concuerda en  $521\text{ cm}^{-1}$ , su medición ha obtenido mayor intensidad en el pico. Además, ha reportado una contribución en  $467\text{ cm}^{-1}$  que no ha sido posible observar en nuestro espectro obtenido. Las contribuciones de la vibración asimétrica en el plano del enlace C-H en el del aducto TMG-Isoamil-éter se observaron en  $700$ ,  $738$  y  $989\text{ cm}^{-1}$ , para el caso del TMG diluido en tolueno se pueden observar en  $745$  y  $764\text{ cm}^{-1}$ . Probablemente, el estrés en los enlaces causado por la formación del aducto, genera el corrimiento de las contribuciones.

En  $1181\text{ cm}^{-1}$  aparece la contribución de la vibración  $\text{CH}_3$  simétrica, cuyo valor ha sido reportado en el rango de  $1180$  y  $1210\text{ cm}^{-1}$  para el TMG en estado sólido, líquido o gaseoso (During y Chatterjee, 1981; Coates y Downs, 1984; Hall et al., 1964; Kvisle y rytter, 1984; ativa et al., 1991). Para el caso de la región del  $1200$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  no se ha distinguido ninguna contribución atribuible al TMG dado que las contribuciones  $\text{CH}_3$  antisimétrico, CH simétrico y CH antisimétrico del tolueno y el isoamil-éter aparecen en la misma posición que las del TMG por el grupo funcional  $\text{CH}_3$ .

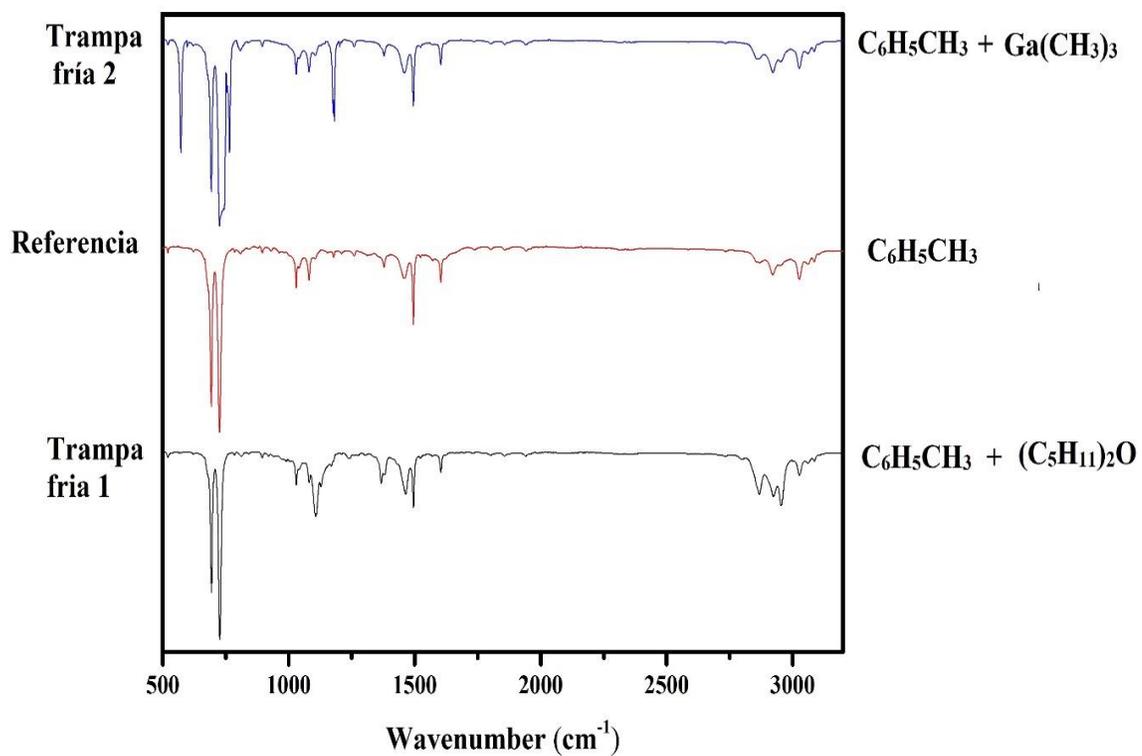


Figura 23. Espectro infrarrojo del contenido de la trampa 1 y trampa 2 diluidos en tolueno y tolueno de referencia.

Tabla 7. Frecuencias vibracionales del contenido de la trampa 1 y trampa 2 diluidos en tolueno y tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ).

Trampa 1 ( $C_5H_{11}$ ) $_2O+$ $C_7H_8$	Trampa 2 $Ga(CH_3)_3+$ $C_7H_8$	Referencia $C_7H_8$	Asignación	Trampa 1 ( $C_5H_{11}$ ) $_2O+$ $C_7H_8$	Trampa 2 $Ga(CH_3)_3+$ $C_7H_8$	Referencia $C_7H_8$	Asignación
3087	3087	3087	$\Upsilon$ (C-H)	1106		1106	
3062	3062	3062		1081	1081	1081	$\beta$ (C-H)
	3029	3029	$\Upsilon$ (C-H)	1040	1040	1040	
3027	3027	3027		1029	1029	1029	
2955	2955	2955		895	895	895	$\Upsilon$ (C-H)
2924			$\Upsilon$ (C-H <sub>3</sub> )	809	809	809	
	2922				764		
		2921			745		
2868				726	726	726	$\Upsilon$ (C-H)
		2858		693	693	693	$\delta$ (C-C-C)
	2857				521		$\Upsilon$ (Ga-C)
1604	1604	1604	$\Upsilon$ (C-C)	$\Upsilon$ = vibración por tensión $\delta$ = Torsión fuera del plano $\Upsilon$ = aleteo fuera del plano de flexión $\beta$ = balanceo en el plano			
	1855	1855					
	1800	1800					
		1736					
1732							
	1716						
1604	1604	1604	$\Upsilon$ (C-C)				
	1460	1460					
1382	1382	1382	$\delta$ (C-H <sub>3</sub> )				
1369							
	1260	1260					
	1181	1181	$\Upsilon$ (C-J)				
1128							

### 6.2.5 Análisis del espectro de masas del $Ga(CH_3)_3$ diluido en tolueno

Una vez confirmado el contenido de las trampas con su espectro infrarrojo. Únicamente se obtuvo el patrón isotópico para el contenido de la trampa 2. La disociación del compuesto original  $m/z=116$  produjo fragmentos iónicos típicos del TMG,  $DMGa^{71}$ ,  $DMGa^{69}$ ,  $MGa^{71}$ ,  $MGa^{69}$ ,  $Ga^{71}$  y  $Ga^{69}$  en  $m/z=116$ , 114, 101, 99,

84, 82, 71 y 69 debido a la pérdida de cada uno de los grupos metilos ( $\text{CH}_3$ ), de esta manera confirmamos el aislamiento del TMG del aducto TMG/Isoamil éter. Además, podemos observar las contribuciones del metanol utilizado para la ionización de la muestra en  $m/z= 64.1, 82.1, 105.1$  y  $115.1$

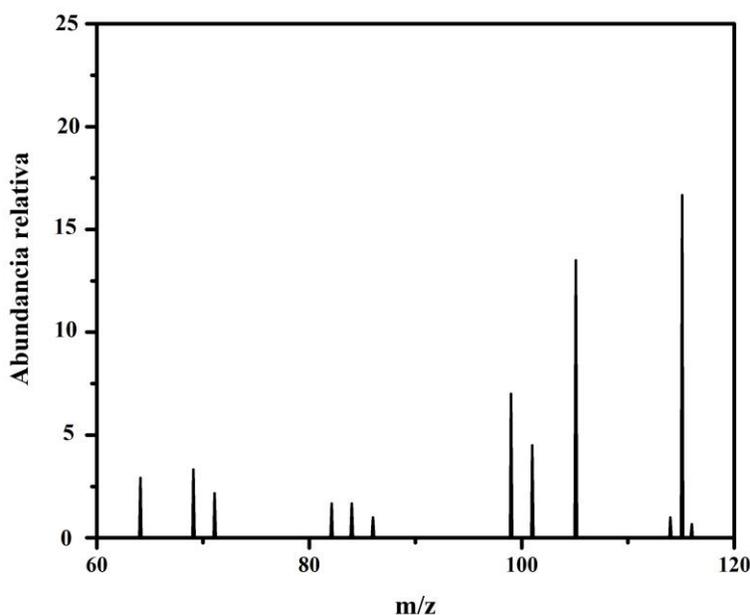


Figura 24. Patrón isotópico del aducto  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  diluido en tolueno.

### 6.3 Espectro *XPS* de la película de GaN crecida con el $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ sintetizado.

En los resultados del análisis de *XPS*, Se observan contribuciones en 396.4 eV y 399.1 eV en el Nitrógeno 1s (Figura 25a). Estas contribuciones son atribuidas a los enlaces N-C  $\text{sp}^2$  y N-Ga (Kim et al., 2016), las contribuciones de N-C  $\text{sp}^2$  es atribuida a que en la ionización del TMG se generan especies activas de Carbón e Hidrogeno que se enlazan con el Nitrógeno superficial en cada ciclo ALD. Para el caso del O1s el pico centrado en 531.8 (Moldovan et al., 2006) corresponde al enlace O-Ga del compuesto  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (figura 26a). Este óxido aparece debido tanto a la semilla de crecimiento que ofrece el  $\text{SiO}_2$  como a la pequeña porción de  $\text{O}_2$

que existe en el N<sub>2</sub> UHP a una presión base de  $\approx 10$  mTorr. Este resultado corrobora que la limpieza del sustrato con un bombardeo de iones de N<sub>2</sub> no ha sido suficiente. Además, se observa una pequeña contribución en 530.0 eV atribuida al oxígeno absorbido en la superficie por la exposición de la muestra al ambiente, O-O y en 532.1 eV observamos una contribución asignada al enlace O-H producido por el impacto de especies activas de carbón e hidrogeno provenientes de la descomposición del TMG.

El análisis del Ga 2p<sup>3/2</sup> (Figura 25c) se pueden presentar 3 contribuciones. La principal del enlace Ga-N en 1117.7 eV (Kumar et al., 2014), 1117.0 asignada al enlace de galio metálico Ga-Ga por especies de Ga metálico que no reaccionaron por razones desconocidas y 1119.8 eV atribuido al enlace Ga-O (Walter et al., 1997) similar al descrito en el O1s.

El espectro XPS del carbón muestra como pico principal el atribuido al enlace C-C en 284.4 eV, también se observan señales del enlace C-O-C en 286.0 eV y del enlace O-C=O en 288.5 eV (figura 26c) producidas tanto por el oxígeno superficial absorbido por el manejo de la muestra cómo por el oxígeno absorbido en cada ciclo ALD dentro del experimento.

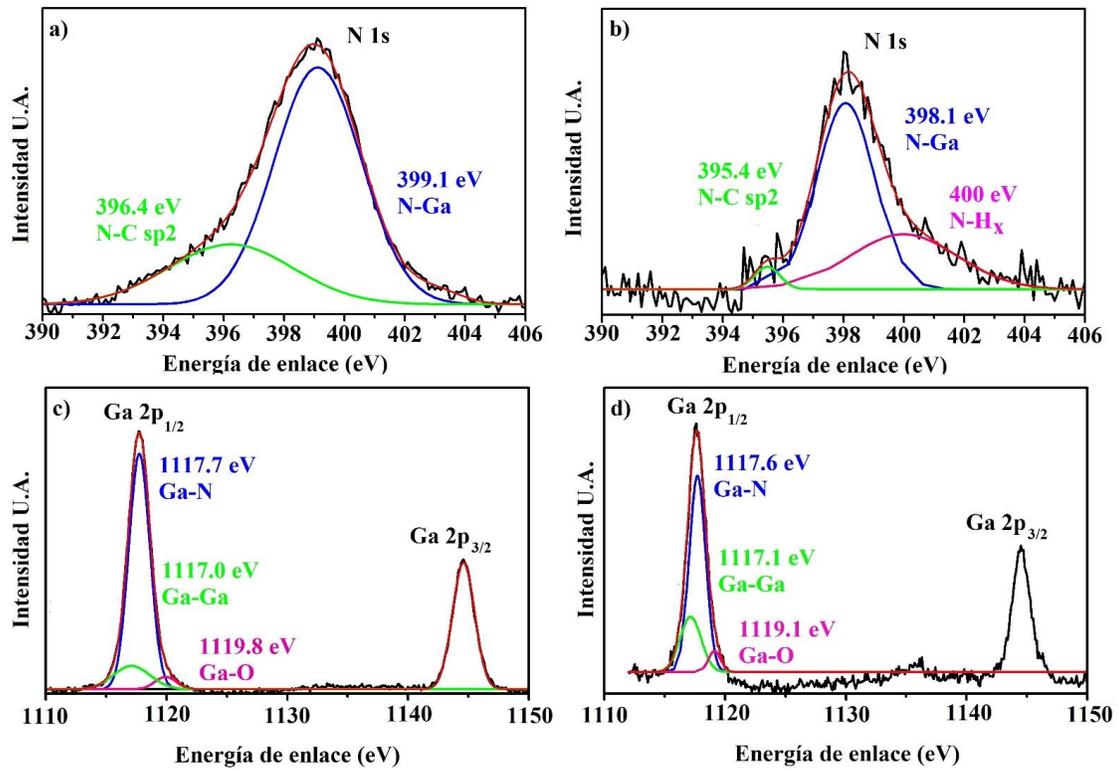


Figura 25. Espectros xps deconvolucionados de N 1s y Ga 2 p<sub>3/2</sub> para la película de GaN depositada con el TMG sintetizado (a y c) y con TMG comercial (b y d).

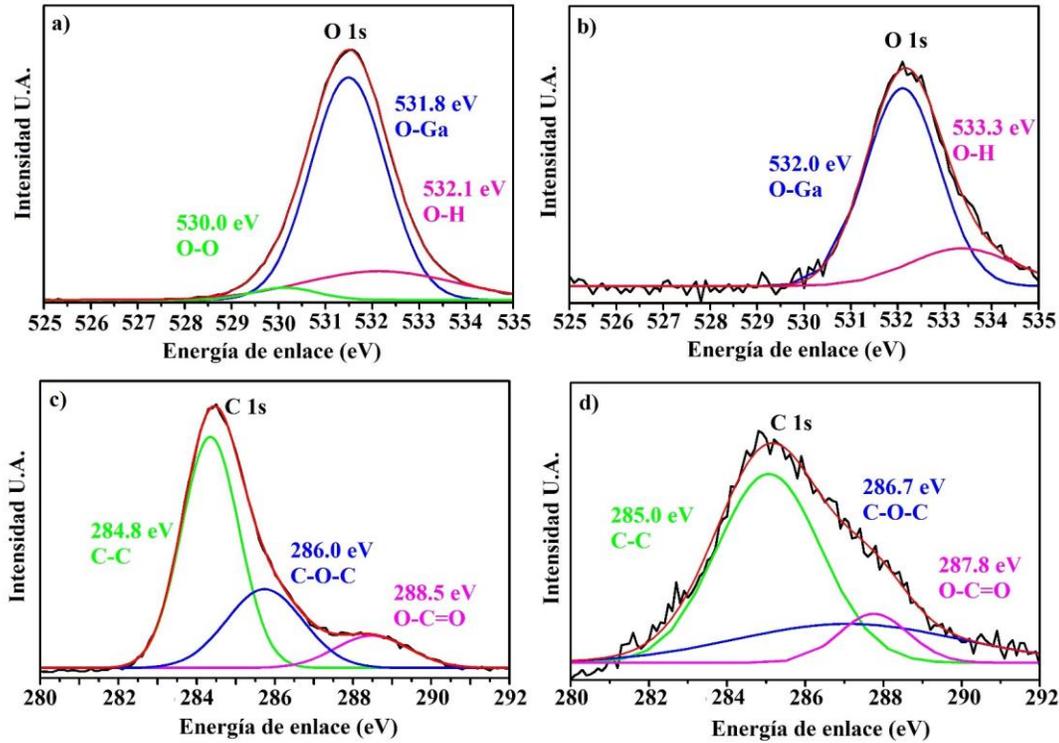


Figura 26. Espectros de XPS deconvolucionados de O 1s y C 1s para la película de GaN depositada con el TMG sintetizado (a y c) y con TMG comercial (b y d)

### 6.3.1 Comparación del espectro XPS de la película de GaN sintetizada con $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ comercial.

Para el caso del N 1s las contribuciones de los enlaces N-C  $\text{sp}^2$  y N-Ga se observan en 395.4 eV y 398.1 eV (Figura 25b). Además, se aprecia claramente una contribución del enlace N- $\text{H}_x$  en 400.0 eV [56]. Esta contribución no aparece en el espectro XPS de la película de GaN depositada con el  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  sintetizado. Probablemente, el aumento en el espesor de la película genera una mayor concentración de átomos de nitrógeno enlazados a átomos de H, además el tiempo de adquisición en la medición de esta película fue mayor, por lo que existe más probabilidad de detectar la señal.

También la alta concentración del enlace N- $\text{H}_x$  puede generar el corrimiento a la izquierda de las señales asignadas al N-C y al N-Ga. El pico principal del O

1s aparece en 532 eV y corresponde al enlace O-Ga (Figura 26b), no ha sido encontrada una señal para el enlace O-O debido a una mayor profundidad de la medición. Además, esta señal corresponde al oxígeno absorbido en la superficie.

En 533.3 eV se observa la señal asignada al enlace O-H. El espectro XPS del C 1s muestra como contribución principal la del enlace C-C en 285.0 eV, también se observan las señales del enlace C-O-C y O-C=O en 286.0 eV y 288.5 eV (Figura 26d). De manera muy similar a la película de GaN depositada con TMG La señal del enlace Ga-N para el Ga  $2p_{3/2}$  ha sido detectada en 1117.6 eV (Figura 25d), en 1117.1 eV se observa la señal del enlace Ga-Ga y en 1119.1 el Ga-O.

Tabla 8. Energías de enlace para el N 1s, O 1s, Ga  $2p_{3/2}$  y C 1s para las películas de GaN depositadas

Estado electrónico	Especie	Película de GaN depositada con Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> sintetizado (eV)	Película de GaN depositada con Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> comercial (eV)
N 1s	N-Ga	399.1	398.1
	N-C sp <sup>2</sup>	396.4	395.4
	N-H <sub>x</sub>	-	400.0
O 1s	O-Ga	531.8	533.3
	O-H	532.1	532.0
	O-O	530.0	-
Ga $2p_{3/2}$	Ga-N	1117.7	1117.6
	Ga-O	1119.8	1119.1
	Ga-Ga	1117.0	1117.1
C 1s	C-C	284.4	285.0
	C-O-C	286.0	286.7
	O-C=O	288.5	287.8

## 7. CONCLUSIONES

- Como conclusión general, se resalta el diseño exitoso de un sistema de síntesis de TMG vía aducto de TMG/Isoamiléter en el que el acoplamiento de un par de trampas frías a  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  hace posible el aislamiento y la identificación del TMG.
- También se diseñó un sistema para la formación de complejos metálicos en el que se sintetizó una aleación de  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  eutéctico. Estrechamente relacionadas con la reactividad del material, se realizó el estudio de la microestructura superficial y la estructura cristalográfica que confirmó la fase cristalina  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$  y nos mostró una fase amorfa en la aleación. Estos resultados nos indican que la cristalización total del material debe llevarse a una temperatura superior a los  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que es el punto de fusión del  $\text{Ga}_2\text{Mg}_5$ .
- Se ha desarrollado un procedimiento de preparación de muestras de TMG para el análisis de espectroscopia infrarroja y de masas para ambientes no controlados, en el que se utilizó tolueno como solvente. El procedimiento desarrollado proporciona herramientas suficientes para la identificación del TMG y, en consecuencia, una determinación con mayor grado de seguridad.
- Los resultados obtenidos por medio de la espectroscopia infrarroja muestran que la vibración simétrica y antisimétrica del enlace Ga-C en el aducto TMG/Isoamil-éter diluido en tolueno se encuentra en  $529$  y  $558\text{ cm}^{-1}$  mientras que la vibración simétrica del TMG diluido en tolueno aparece en  $521\text{ cm}^{-1}$ .
- La caracterización del patrón isotópico del aducto tiene como ion molecular  $m/z=327.2$ , que, complementado con la región de  $3500$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  de su espectro infrarrojo, muestra que el aducto es higroscópico. Además, fue

posible identificar las contribuciones del patrón isotópico del TMG aislado en  $m/z=69, 71, 84, 86, 99, 101, 114$  y  $116$ .

- Los espectros XPS de alta resolución para las ventanas del N 1s, O 1s, Ga  $2p_{3/2}$  y C 1s muestran pequeñas variaciones en las posiciones de las especies encontradas. Para el N 1s en la película depositada con TMG comercial, la aparición de la contribución asignada al enlace N-H<sub>x</sub> y la deformación del espectro del el C 1s es atribuida a la mayor profundidad y tiempo de adquisición en la medición. En el O 1s la especie de oxígeno superficial O-O aparece por una menor profundidad en la medición y el Ga  $2p_{3/2}$  es prácticamente el mismo espectro en los dos casos. Finalmente, podemos afirmar que el comportamiento del estado electrónico en las películas de GaN estudiadas es similar.

## Perspectivas

- Diseñar un experimento para la medición de pureza para muestras de TMG preparadas en ambiente no controlado, mediante la técnica de Resonancia magnética nuclear (*RMN*) o espectroscopia de masas acoplada con plasma (*ICP-MS*).
- Sintetizar diferentes fases cristalinas del complejo metálico de galio y magnesio para caracterizar el rendimiento de reacción.
- Establecer la limpieza ideal del sustrato para el crecimiento de GaN. Explorar la limpieza utilizando ácidos y el bombardeo con iones de hidrógeno *in-situ*.
- Optimizar las temperaturas del crecimiento de GaN.
- Experimentar con la variante del ALD, RP-ALD (plasma remoto).
- Caracterizar la fase cristalina del GaN crecido, banda prohibida (Band Gap), y mediciones eléctricas.
- Utilizar amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como fuente de nitrógeno para el crecimiento de GaN.

## REFERENCIAS

- [1] Comstock, David J. y Elam Jeffrey, W. (2012). Atomic Layer Deposition of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  Films Using Trimethylgallium and Ozone. *Chemistry of Materials*, 24 (21).
- [2] An, Qi, Jaramillo-Botero, Andres, Liu, Wei G. y Goddard William, A. (2015). Reaction Pathways of GaN (0001) Growth from Trimethylgallium and Ammonia versus Triethylgallium and Hydrazine Using First Principle Calculations III. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (8), pp. 4095-4103.
- [3] Mountziaris, T.J., Kalyanasundaram, S. y Ingle, N.K. (1993). A reaction-transport model of GaAs growth by metalorganic chemical vapor deposition using trimethyl-gallium and tertiary-butyl-arsine. *Journal of Crystal Growth*, 131 (3-4), pp. 283-299.
- [4] The dow chemical company (2011). Trimethylgallium High Purity Grade, recuperado de: [http://www.smfl.rit.edu/pdf/msds/msds\\_trimethylgallium.pdf](http://www.smfl.rit.edu/pdf/msds/msds_trimethylgallium.pdf).
- [5] Renwanz, G. (1932). Organogalliumverbindungen: Trimethylgallium-Ätherat (Vorläuf. Mitteil.). *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 65 (A/B) pp. 1308-1309.
- [6] Johnson W. C., Parsons J. B. y Crew M. C., 1932, Nitrogen Compounds of Gallium. III. *J Phys. Chem.*, 36 (26) pp. 51-54.
- [7] Gaines, D.F., Borln, J. y Fody, E.P. (1974). Trimethylgallium. *Inorg. Synthesis* 15 pp. 203-207.
- [8] kovar, R.A., Derr, H., Brandau, D. y Callaway, J.O. (1975). Preparation of organogallium compounds from organolithium reagents and gallium

- chloride. Infrared, magnetic resonance, and mass spectral studies of alkylgallium compounds. *Inorg. Chem.*, 14 (11), pp 2809–2814.
- [9] Coates, G.E. 1951-(2003). Trimethylgallium. Part I. The relative stabilities of its co-ordination compounds with the methyl derivatives of groups VB and VIB, and the thermal decomposition of some trimethylgallium–amine complexes *J. Chem. Soc.* pp. 446.
- [10] Bregadze, V.I., Golubinskaya, L.M., Tonoyan, L.G., Kozyrkin, B.I. y Gribov, B.G. 1973-(2002). Development of Methods of Synthesis of Volatile Organogallium and Organoindium Compounds Used to Prepare Semiconductors, *Journal of Cluster Science*, 13 (4), pp. 631–636.
- [11] Jones, A. C., Holliday, A. K., Cole-Hamilton, D. J., Ahmad, M. M. y Gerrard N. D. (1984). Routes to ultra-pure alkyls of indium and gallium and their adducts with ethers, phosphines and amines. *Journal of Crystal Growth*, 68 (1), pp. 1-9.
- [12] Zakharkin, L. I. y Gavrilenko, V. V. (1999). A Simple Synthesis of Non-Solvated Trimethylgallium and Triethylgallium, *Journal of Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 29(7), pp. 1243-1247.
- [13] CAIPA, C.M.A., Rosini, G., Woudenberg, R.H., KURNIAWAN, K. y Te N.M.A.M (.2017). WO2017036899A1, Amsterdam-Holanda.
- [14] Starowieyski, K. B., Chwojnowski, A., Jankowski, K., Lewiński, J. y Zachara, J. (2000). Synthesis and purification of trimethylgallium for MOCVD: molecular structure of  $(\text{KF})_4 \cdot 4(\text{Me}_3\text{Ga})$ . *Appl. Organometal. Chem.*, 14, pp. 616-622.
- [15] Adhikary, Kalyan y Chaudhuri, Subhadra (2014). Gallium Nitride: Synthesis and Characterization, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 66 (1), pp.1-16.

- [16] Amano, H., Kito, M., Hiramatsu, K. y Akasaki, I. (1989). P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *J. Appl. Phys.*, 28 (12).
- [17] Gibart, P. (2004). Metal Organic Vapour Phase Epitaxy of GaN and Lateral Overgrowth. *Rep. Prog. Phys.*, 67, pp. 667–715.
- [18] Neumayer, D. A. y Ekerdt, J. G. (1996). Growth of Group III Nitrides. A Review of Precursors and Techniques. *J. Chem. Mater.*, 8, pp. 9–25.
- [19] Lee, S.C., Sun, X.Y., Hersee, S.D. y Brueck, S.R.J. (2005). Orientation-dependent nucleation of GaN on a nanoscale faceted Si surface. *Journal of Crystal Growth* 279, pp. 289-292.
- [20] Nanishi, Y., Saito, Y. y Yamaguchi, T. (2003). Influence of growth condition on superconducting characteristics of InN on sapphire (0001). *J. Appl. Phys.*, 42 (1), pp. 364-367.
- [21] Jin H., Zhou, J., Dong, S. R., Feng, B., Luo, J. K., Wang, D. M., Milne, W. I. y Yang, C. Y. (2012). Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible polymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 520, pp. 4863–4870.
- [22] George, S. M. (2010). Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chem. Rev.*, 110, pp. 111–131.
- [23] Motamedi, Pouyan, Dalilib, Neda y Cadien, Kenneth (2015). A route to low temperature growth of single crystal GaN on sapphire. *J. Mater. Chem.* 3 (C), pp. 7428-7436.
- [24] Ozgit, Cagla, Donmez, Inci, Alevli, Mustafa y Biyikli, Necmi (2012). Atomic layer deposition of GaN at low temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 30(1).
- [25] Bolat, S., Sisman, Z. y Okyay, A. K. (2016). Demonstration of flexible thin film transistors with GaN channels. *Appl. Phys. Lett.*, 109 (23).

- [26] Haider, Ali, Kizir, Seda y Deminskyi, Piter (2016). "Effect of substrate temperature and Ga source precursor on growth and material properties of GaN grown by hollow cathode plasma assisted atomic layer deposition," IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), Kiev, pp. 132-134.
- [27] Sprenger, Jaclyn K., Cavanagh, Andrew, S., Sun, Huaxing, Wahl, Kathryn, J., Roshko, Alexana y George Steven M. (2016). Electron Enhanced Growth of Crystalline Gallium Nitride Thin Films at Room Temperature and 100 °C Using Sequential Surface Reactions. *Chemistry of Materials* 2016 28 (15), pp. 5282-5294
- [28] Pansila, P., Kanomata, K., Miura, M., Ahmmada, B., Kubota, S. y Hirose F. (2015). Growth kinetics for temperature-controlled atomic layer deposition of GaN using trimethylgallium and remote-plasma-excited NH<sub>3</sub>. *Applied surface science*, 357 (B1), pp. 1920-1927
- [29] Ozgit-Akgun, C., Goldenberg, E., Bolat, S., Tekcan, B., Kayaci, F., Uyar, T., Okyay, A. K. y Biyikli, N. (2015). Low-temperature hollow cathode plasma-assisted atomic layer deposition of crystalline III-nitride thin films and nanostructures. *Physica status solidi*, 12(c), pp. 394-398.
- [30] Motamedi, P. y Cadien, K. (2015). Structure–property relationship and interfacial phenomena in GaN grown on C-plane sapphire via plasma-enhanced atomic layer deposition. *RSC Adv.*, 5, pp. 57865-57874.
- [31] Huan-Yu, Shih, Ming-Chih Lin, Liang-Yih, Chen y Miin-Jang, Chen (2015). Uniform GaN thin films grown on (100) silicon by remote plasma atomic layer deposition. *Nanotechnology*, 26 014002.
- [32]. Sharma B.K. (2000) *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. Krishna Prakashan Media, Meerut, India, pp. 514.

- [33] Dann, S.E. (2002). Reactions and Characterization of Solids. Royal Society of Chemistry, 10.
- [34] Skoog, DA, Holler, FJ y Crouch, S.R. (2007). Principles of Instrumental Analysis. Sixth Edition, Thomson Brooks, USA.
- [35] Reimer, L. y Volbert, B. (1979). Detector System for Backscattered Electrons by Conversion to Secondary Electrons. SCANNING 2, pp. 238-248.
- [36] Bradley, L. Thiel y Milos, Toth (2005). Secondary electron contrast in low-vacuum/environmental scanning electron microscopy of dielectrics. Journal of Applied Physics 97(5).
- [37] Saada, M. Ben, Gey, N., Guitton, A., Beausir, B., Iltis, X. y Maloufi, N. (2017). Multi-scale approach for analyzing sub-boundaries induced during dislocational creep of uranium dioxide. Journées Annuelles, SF2M
- [38] Mpinga, C.N., Bradshaw, S.M., Akdogan, G., Snyders, C.A. y Eksteen J.J. (2014). Evaluation of the Merrill–Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions. Hydrometallurgy, 142, pp. 36-46.
- [39] Pimentel, George C. (1960) Infrared spectroscopy: A chemist's tool. Journal of Chemical Education, 37(12), pp. 651.
- [40] Giacomo, P. (1987) The Michelson interferometer. Mikrochim Acta, 93(1-6), pp. 19-31.
- [41] Ramer, G. y Lendl, B. (2013). Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In Encyclopedia of Analytical Chemistry (eds R. A. Meyers and R. A. Meyers).
- [42] (1995) Basic theory of mass spectrometry, Clinica Chimica Acta, 241–242, pp. 15-71.

- [43] Campana, J.E. (1980). Elementary theory of the quadrupole mass filter. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 33(2), pp. 101-117.
- [44] Taucher, T. C., Hehn, I., Hofmann, O. T., Zharnikov, M. y Zojer, E. (2016) Understanding Chemical versus Electrostatic Shifts in X-ray Photoelectron Spectra of Organic Self-Assembled Monolayers. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 120(6), pp. 3428–3437.
- [45] Knop, Gericke A. (2012). X-ray Photoelectron Spectroscopy. An Introduction to Principles and Practices. By Paul van der Heide. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, pp. 9218-9218.
- [46] Daifeng, Wu, Liuzhang, Ouyang, Cong, Wu, Hui, Wang, Jiangwen, Liu, Lixian, Sun y Min Zhu (2015). Phase transition and hydrogen storage properties of Mg–Ga alloy. *Journal of alloys and compounds*, 642, pp. 180-184.
- [47] Piocos, Elizabeth A. y Ault, Bruce S. (1993). Matrix isolation spectroscopic study of the 1/1 complexes of trimethylgallium with Group VI alkyls. *Inorganic Chemistry*, 32(23), pp. 5246-5250.
- [48] Sennikov, P.G., Raldugin, D. A. y Nabiev Sh. Sh. (1996). IR spectroscopic study of the interaction between trimethylgallium and arsine in the liquid phase. *Russian Chemical Bulletin*, 45(9).
- [49] Kurbakova, A. P., Leimes, L. A., Aleksanyan, V. T., Oolubinskaya, L. M., Zorina, E. N. y Bregadze V. I. (1974). Vibrational, Spectra and Structure of Alkyl Gallium Derivatives. Institute of Heterorganic Compounds, Academy of Sciences of the USSR. Translated from *Zhurnal StrukmrnoiKhimii*, 15(6), pp. 1088-1092.

- [50] During, J. R. y Chatterjee, K. K. (1981). Spectra and structure of gallium compounds: V—Infrared and Raman spectra of gaseous, liquid and solid trimethylgallium. *J. Raman Spectrosc.*, 11, pp. 168-173.
- [51] COATES, G. E. y DOWNS, A. J. (1964). The Vibrational Xpectrum and Xtructure of Trimethylgallium. *J. Chem. Soc.*, 0, pp. 3353-3356.
- [52] HALL, J. R., Woodward, L. A. y ebsworths, E.A.V. (1964). Raman and infra-red spectra of gallium trimethyl and indium trimethyl. *Spectrochimica Acta*, 20, pp. 1240-1256.
- [53] Kvisle, S. y rytter E. (1984). Infrared matrix isolation spectroscopy of trimethylgallium, trimethylaluminium and triethylaluminium. *Specrochimica Acre*, 40 (IO), pp. 939-951.
- [54] atiya Ghalib, A., grady, Andrew S., Russell, Douglas K. y Claxton, Thomas A. (1991). Vibrational spectra of monomeric trimethylaluminium and trimethylgallium. *Spectmchimica Acla*, 41A(314), pp. 461-416.
- [55] Kim, Tae-Hee, Choi, Sooseok y Park, Dong-Wha. (2016). Thermal Plasma Synthesis of Crystalline Gallium Nitride Nanopowder from Gallium Nitrate Hydrate and Melamine. *Nanomaterials*, 6(3), pp.38.
- [56] Moldovan, G., Roe, M. J., Harrison, I., Kappers, M., Humphreys, C. J. y Brown P. D. (2006). Effects of KOH etching on the properties of Ga-polar n-GaN surfaces. *Philosophical Magazine*, 86(16), pp. 2315-2327
- [57] Kumar, Mukesh, Kumar, Ashish, Thapa, S.B., Christiansen, S. y Singha, R. (2014). XPS study of triangular GaN nano/micro-needles grown by MOCVD technique. *Materials Science and Engineering: B*, 186, pp. 89-93.
- [58] Wolter, S, Luther, D., Waltemyer, B. P., Önnby, D. L. y Mohny, S. E. (1997). *X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray diffraction study of the thermal oxide on gallium nitride*. *Applied Physics Letters*, 70(16), pp. 2156-2158.

