

Universidad del Bío-Bío
Facultad de Educación y Humanidades
Escuela de Pedagogía en Ciencias Naturales
Carrera de Pedagogía en Ciencias Naturales mención Química



UNIVERSIDAD DEL BÍO-BÍO

Estudio de deposición fotoquímica de complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Cr(III) en la formación de películas delgadas codopadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$.

Alumna: Marcela Molina Gajardo
Profesor guía: Gerardo Cabello G.

Diciembre 2010

Universidad del Bío-Bío
Facultad de Educación y Humanidades
Escuela de Pedagogía en Ciencias Naturales
Carrera de Pedagogía en Ciencias Naturales mención Química

Estudio de deposición fotoquímica de complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Cr(III) en la formación de películas delgadas codopadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$.

Tesis para ser presentada a la Escuela de Pedagogía en Ciencias Naturales en cumplimiento a los requisitos para optar al grado Licenciado en Educación y al título profesional de Profesor de Enseñanza Media en Ciencias Naturales mención Química.

Marcela Molina Gajardo
Alumno

Dr. Luis Lillo A.
Profesor Corrector

Dr. Gerardo Cabello G.
Profesor Guía

AGRADECIMIENTOS.

La realización de esta tesis, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré.

Primero que todo, dar gracias a Dios, por permitir que su presencia me acompañe en cada paso que doy, en todo mi periodo de estudio y por sobre todo en la finalización de mi etapa universitaria. Por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente en todo momento y por haber puesto en mi camino a personas que desinteresadamente brindaron mucho apoyo.

Agradecer infinitamente a mi familia, a mis padres, Susana y Juvenal, por creer siempre en mí, por su gran esfuerzo, comprensión y amor, brindado para lograr esta gran meta. A mi hermana Massiel, por su incondicional apoyo, ánimo y cariño en cada momento de mis estudios. Sin ellos nada hubiese logrado, dándome así la fortaleza necesaria para seguir adelante.

A todas las personas que en el transcurso de mis estudios dejaron un gran significado y una huella imborrable en mí, en especial a mi pololo Pedro, por su gran amor y apoyo incondicional en muchos momentos, dándome fuerza para superarlos. A mis amigas y compañeras, Barbará, Inés, Yosselin y Evelyn, por su gran amistad, apoyo y complicidad en cada una de nuestra etapa universitaria.

A nuestro profesor Gerardo Cabello por su gran paciencia, dedicación y cariño, durante toda nuestra etapa universitaria, permitiendo lograr con éxito este proyecto.

Resumen

Mediante una metodología fotoquímica, PMOD (Deposición fotoquímica de metal orgánico), se foto-depositaron capas de complejos β -dicetonatos de Ga (III) sobre sustratos de Si (100) y cuarzo, mediante la técnica spin coating, la que permite obtener películas homogéneas y delgadas de Ga_2O_3 como material de base, y co-dopadas con Tb (III) y Cr (III).

Las películas resultantes fueron caracterizadas por técnicas de análisis superficiales tales como XPS (espectroscopía Foto-electrónica de rayos X) y sus propiedades ópticas y luminiscentes fueron evaluadas mediante espectroscopía UV-visible y por espectroscopia de fluorescencia.

Índice

Resumen	03
I. Introducción	05
Ga ₂ O ₃	06
Elementos Dopantes	07
Hipótesis	09
Objetivos	10
II. Metodología	11
Foto-reactividad del complejo β–dicetonato de Ga(III)– Tb(III) – Cr(III).	11
Formación y deposición de delgadas películas de complejos β–dicetonato en un sustrato de Si.	11
Caracterización de las películas foto-depositadas de Ga(III)– Tb(III) – Cr(III)	12
Evaluación de las propiedades Ópticas y luminiscentes.	12
III. Análisis de los Resultados	13
a. Foto-reactividad del complejo β–dicetonato de Ga(III)– Tb(III) – Cr(III)	13
a.1. Foto-reactividad en solución del complejo Ga(acac) ₃ .	13
a.2. Foto-reactividad en solución del complejo Tb(acac) ₃	14
a.3. Foto-reactividad en solución del complejo Cr(acac) ₃ .	15
b. Caracterización de las películas foto-depositadas de Ga(III)– Tb(III) – Cr(III).	16
b.1. Análisis XPS	16
c. Propiedades Ópticas y luminiscentes.	19
c.1. Propiedades ópticas	19
c.2. Propiedades Luminiscentes.	22
c.3. Mecanismo de transferencia de energía.	25
IV. Conclusión	26
V. Referencias	27

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la utilización de complejos β – dicetonatos como compuestos precursores en los métodos de deposición fotoquímica han llamado su atención debido a la obtención de películas delgadas de óxidos metálicos, depositados a temperaturas moderadas y con fáciles sistemas de ejecución. Ya que estos complejos tienden a absorber los rayos UV, lo cual provoca la excitación del mismo y su posterior foto-reactividad, la cual se traduce en la liberación del ión metálico desde los ligandos que conforman el complejo dando lugar a la formación del depósito metálico como película delgada [1].

Existen variadas técnicas de deposición, para la formación o confección de depósitos metálicos. En el caso de la deposición de Ga_2O_3 , podemos encontrar: las técnicas de sputtering, método químico de deposición de vapor (CVD), foto-deposición en fase líquida (LPPD) entre otros. En este trabajo se propone utilizar un método de deposición fotoquímica conocida como Photochemical Metal Organic Deposition (PMOD) [2,3,4], que consiste en el depósito de una película amorfa del complejo metálico sobre una superficie, mediante la técnica de spin-coating, la que posteriormente es fotolizada, provocando la pérdida de los ligandos desde el sustrato y generando la deposición del metal o el óxido metálico dependiendo de las condiciones ambientales de reacción. Para el desarrollo de este método requiere que el complejo precursor forme películas amorfas fotosensibles que deben ser expuestas a irradiación directa con luz ultravioleta.

En esta investigación se utilizarán complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Cr(III) para la confección de películas delgadas de Ga_2O_3 -Tb y Ga_2O_3 -Tb-Cr, los cuales se han reportado propiedades luminiscentes de estos materiales [5,6]. Es decir, emiten luz en cierta región del espectro como consecuencia de su absorción de energía. Estos materiales luminiscentes requieren de una estructura cristalina huésped, el cual es dopado con una pequeña cantidad de un activador, o también con un segundo tipo de dopante que actúa como sintetizador [5,6]. Estas propiedades luminiscentes permiten su potencial aplicación en la confección de materiales opto-electrónicos tales como display, paneles, indicadores, etc.

Óxido de Galio.

Es un importante semiconductor de tipo n, el cual exhibe un band gap $E_g = 4,9$ eV [7,8,9], posee diferentes fases polimórficas, entre ellas está la estructura β -monoclínico ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) la cual se caracteriza por tener una excelente estabilidad térmica y química. Estas propiedades lo hacen muy atractivo en la manufactura de sensores de gases resistentes a altas temperaturas, dispositivos de conversión de energía solar y emisores ultravioleta. [8,9,10].

El óxido de galio es también utilizado para aplicaciones ópticas, de acuerdo a sus propiedades luminiscentes, pues es utilizado como material huésped para el dopaje de iones lantánidos, los cuales presentan emisiones en el espectro visible, siendo por lo tanto una característica atractiva para la viabilidad de aplicaciones opto-electrónicas [7].

Se ha reportado emisiones [7,9], en el rango del azul y verde que dependen de las condiciones de preparación de la muestra y la naturaleza cristalina y de los defectos del band gap en la foto-excitación.

Los activadores pueden ser incorporados voluntariamente a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ para producir luminiscencia, característica de las transiciones d-d y f-f de los iones metálicos de transición (3-d) y los iones de tierras raras [5]. En el caso de este proyecto uno de los elementos de dopaje corresponde al Terbio, en donde los iones de terbio pueden ser ampliamente utilizados como centros luminosos en una serie de aplicaciones debido a su fuerte emisión verde, correspondiente a la transición $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ (Tabla 1) [11].

Tabla 1: Niveles de transición del ión Tb^{3+} (emisión).

Ión	Transiciones	Longitud de onda (nm)
Tb^{3+}	$^5D_3 \longrightarrow ^7F_6$	381
	$^5D_3 \longrightarrow ^7F_5$	416
	$^5D_3 \longrightarrow ^7F_4$	435
	$^5D_4 \longrightarrow ^7F_6$	490
	$^5D_4 \longrightarrow ^7F_5$	530
	$^5D_4 \longrightarrow ^7F_4$	540

Otro de los elementos propuestos para el dopaje en la matriz Ga_2O_3 es el Cr^{3+} , que gracias a su excelente capacidad de sustitución con los iones Ga^{3+} , permitiría una mayor concentración de dopaje. Este iones Cr^{3+} poseen emisiones en el rango 490 – 560 nm (verde) correspondientes a las transiciones $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ [12].

Elementos dopantes

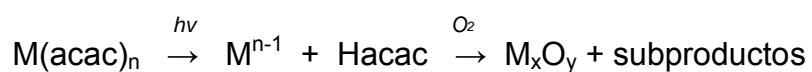
El terbio, es un metal sólido de color blanco y de brillo plateado. Pertenece a los metales de transición interna, de la familia de los lantánidos en el periodo 6. Los elementos de este grupo, se caracterizan por pertenecer al bloque f, en donde poseen el orbital 4f, incompleto o parcialmente lleno. Este elemento además posee características de transiciones ópticas eficientes dentro del nivel 4f. El Tb se puede encontrar como óxido (+3), y los iones de tierras raras trivalentes han llamado su atención en las últimas décadas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. La utilización de Tb^{3+} , propiamente tal, en los compuestos inorgánicos es de gran importancia debido a las potenciales aplicaciones tecnológicas como materiales fotónicos, tales como amplificadores de fibra óptica, medio de láser y dispositivos de conversión de frecuencia [11,13,14,15].

El cromo es un metal duro, frágil, gris acerado y brillante, capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI). Pertenece a los elementos del grupo de metales de transición, que se caracterizan principalmente por poseer su orbital d parcialmente incompleto y/o que pueden dar lugar a cationes con una subcapa d incompleta. La mayoría de los iones de los metales de transición e iones complejos y aniones que contienen metales de transición son distintivamente coloreados. El origen del color, se debe a las transiciones electrónicas que contienen electrones d. Generalmente el color verde se debe a las transiciones 3d de los iones de Cr (III) [12,16].

La intención del presente proyecto, es la aplicación de una metodología fotoquímica en la preparación de películas delgadas de Ga_2O_3 como material de base co-dopadas con elementos lantánidos, Tb^{3+} y elementos de transición, Cr^{3+} , que no han sido estudiados como materiales luminiscentes.

HIPÓTESIS DE TRABAJO:

- ∂ Los complejos β–dicetonatos de Ga (III), Tb (III) y Cr (III) son fotoquímicamente reactivos en estado sólido (películas delgadas) el cual bajo irradiación UV genera la formación de películas delgadas del óxido de galio co – dopado con Tb (III) y Cr (III) de acuerdo a la siguiente reacción general:



Donde: M = Ga, Tb, Cr. acac = CH₃COCHCOCH₃

- ∂ Los depósitos de óxido de galio co-dopados con Tb (III) y Cr (III) obtenidos por esta técnica fotoquímica presentan características luminiscentes.

Objetivos generales:

- ∂ Generar la foto-deposición de las películas delgadas de Ga_2O_3 co-dopados con Tb(III) y Cr(III).
- ∂ Estudiar las propiedades ópticas y luminiscentes de las películas obtenidas por esta metodología fotoquímica.

Objetivos específicos:

- ∂ Estudiar la foto-reactividad en solución de los complejos de $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Cr}(\text{acac})_3$ para verificar su foto-sensibilidad y su potencial uso como precursores en la foto-deposición de películas delgadas de óxidos metálicos.
- ∂ Depositar foto-químicamente la formación de películas delgadas de Ga_2O_3 co-dopado con Tb (III) y Cr (III) a partir de complejos β -dicetonatos de $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Cr}(\text{acac})_3$ como precursores.
- ∂ Caracterizar por espectroscopia de Foto-electrones de rayos X (XPS), la composición química de los depósitos obtenidos de Ga_2O_3 , Tb(III), Cr(III), mediante esta metodología fotoquímica.
- ∂ Evaluar las propiedades ópticas como transparencia, band gap óptico de los foto-depósitos obtenidos mediante espectroscopía UV-visible.
- ∂ Estudiar las potenciales propiedades luminiscentes de los foto-depósitos obtenidos y evaluar el efecto del dopaje y co-dopaje de las películas de Ga_2O_3 .

II. Metodología:

Métodos Generales.

La foto-reactividad de los complejos β -dicetonatos en solución se monitoreo en un espectrofotómetro UV-Visible (Perkin Elmer Modelo Lambda 25). Irradiando los complejos con lámparas UV (254 nm), durante tiempos que fueron estimados de acuerdo a la descomposición del complejo.

Se foto-depositaron los complejos disueltos en diclorometano, en un sustrato de Silicio y Curazo, dispuestos en una base giratoria a 1500 rpm, durante algunos segundos, para luego ser irradiados con Luz UV (254 nm) por 24 horas, hasta completar 6 depositaciones de estos complejos sobre el sustrato. Seguidamente se llevaron las películas a tratamiento térmico en una mufla Lindberg / blue a 700°C por 3 horas.

La calidad de las películas depositadas y su composición elemental se llevo a cabo mediante la técnica de XPS (Espectroscopía foto-electrónica de rayos X), en una cámara de alto vacio. Irradiando las muestras con rayos X, para el análisis espectroscópico de la energía de los electrones extraídos, desde los niveles interiores, con una radiación de mayor energía, entre 50 y 1200 eV.

Las propiedades ópticas, de los depósitos de los complejos β -dicetonatos realizados en sustratos de cuarzo, se estudiaron en un espectrofotómetro UV-visible, obteniendo la transparencia de cada una de las muestras.

La luminiscencia de las películas depositadas en un sustrato de Silicio, se realizaron con un fluorímetro Ocean Optics, excitándolas con un haz de luz fija a los 250 nm.

Metodología

1. Foto-reactividad del complejo β -dicetonato de Ga(III) – Tb(III) – Cr(III).

Se utilizaron complejos comerciales (Sigma-Aldrich) de Ga(acac)₃, Tb(acac)₃ y Cr(acac)₃, disueltos en diclorometano (CH₂Cl₂). Se realizó un estudio de su foto – reactividad de las soluciones de cada complejo, utilizando un espectrofotómetro UV-Visible (Perkin Elmer Modelo Lambda 25). En donde se observaron las bandas de absorción de cada complejo, después de la irradiación con una lámpara UV de $\lambda = 254$ nm, desde el t₀, es decir sin irradiación, hasta la completa desaparición de las bandas de absorción, lo que permitió la fotólisis completa de los complejos.

2. Formación y deposición de delgadas películas Ga₂O₃-Tb-Cr a partir de los complejos β -dicetonatos sobre Si(100)

Una porción de la solución del complejo de Ga (III) disuelto en CH₂Cl₂, se depositaron sobre el sustrato de Si(100), que posteriormente se dopo y co-dopo con los complejos precursores, Tb (III) y Cr (III) al 10 % (mol), mediante la técnica de spin-coating. La que consiste en el depósito de las soluciones de los complejos sobre el sustrato ubicado sobre una superficie rotatoria que gira a 1500 rpm, permitiendo que la solución se extienda sobre la placa, formando una capa lisa y uniforme, por rotación constante durante algunos segundos.

Las placas dopadas y co - dopadas con los complejos, se expusieron a irradiación UV a una λ de 254 nm por 24 horas a temperatura ambiente, repitiéndose este proceso 6 veces hasta formar una capa o película de espesor deseado. Una vez culminada la irradiación de las placas, estas se hornearon en una mufla Lindberg / blue, tuber Furnance, modelo TF55030 a 700°C por un lapso de tres horas.

3. Caracterización de las películas foto-depositadas de dopadas (Ga_2O_3-Tb) y co-dopadas ($Ga_2O_3-Tb-Cr$)

La calidad de las películas depositadas se hace efectiva mediante el estudio de Espectroscopia Foto-electrónica de rayos X (XPS), pues permite identificar la composición elemental de las películas, y su naturaleza química, permitiendo ver la existencia de contaminantes del medio ambiente en la superficie de la película.

Los depósitos obtenidos, se caracterizaron mediante esta técnica superficial de análisis, utilizando el equipo de Espectroscopia Foto-Electrónica de rayos X (XPS), XPS-Auger Perkin Elmer Modelo PHI 1257, el cual incluye cámara de alto vacío (10^{-7} Pa), un analizador y una fuente de rayos X. La energía de enlace (BE) fue calibrada usando la posición del carbono a 284.6 ± 0.1 eV.

4. Evaluación de las propiedades Ópticas y luminiscentes.

Las propiedades ópticas como transparencia y la determinación del band gap óptico fueron evaluadas usando espectroscopia ultravioleta-visible en un equipo Perkin Elmer Modelo Lambda 25.

Las características luminiscentes fueron determinadas mediante un fluorímetro Ocean Optics Spectra modelo QE65000-FL. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

III. Análisis de Resultados

a. Foto-reactividad en solución de los complejos de $Ga(acac)_3$, $Tb(acac)_3$ y $Cr(acac)_3$.

Para estudiar la foto-reactividad en solución de los complejos de $Ga(acac)_3$, $Tb(acac)_3$ y $Cr(acac)_3$, se evaluó la foto-sensibilidad de los complejos disueltos en CH_2Cl_2 . Las Figs.1, 2 y 3 muestran el espectro de absorción de los complejos, irradiados con luz UV a 254 nm.

a.1. Foto-reactividad en solución del complejo $Ga(acac)_3$.

En la Fig.1 se observa las bandas de absorción del complejo $Ga(acac)_3$, en donde la desaparición completa de las bandas de absorción del complejo se observó después de 307 min de irradiación. Esto demuestra que el complejo es foto-sensible a la irradiación UV, es decir, foto-reactivo en solución.

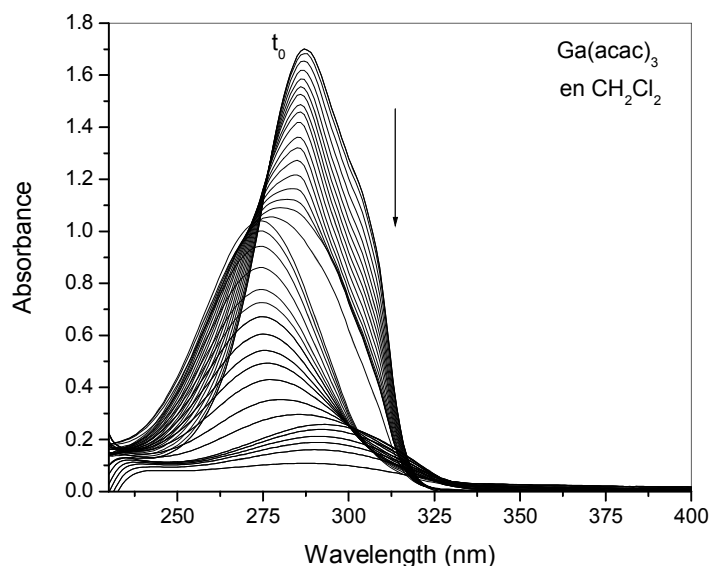


Fig.1. Cambio en el espectro UV-visible asociado al complejo $Ga(acac)_3$ en CH_2Cl_2 (4.087×10^{-5} M), bajo irradiación UV (254 nm) durante 307 min. $\epsilon=417745,66 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=287 \text{ nm}$.

Las bandas de absorción de $\text{Ga}(\text{acac})_3$ observada a 287 nm, se asigna a transiciones de transferencia de carga, Ligando-Metal (LMCT) o transiciones reductivas, pues el metal se reduce al recibir la transferencia de electrones desde el ligando, permitiendo también la degradación propiamente tal del complejo [17].

a.2. Foto-reactividad en solución del complejo $\text{Tb}(\text{acac})_3$.

La Fig. 2 muestra el espectro de absorción del complejo $\text{Tb}(\text{acac})_3$, en donde la degradación completa del complejo se produce a los 425 minutos de irradiación, demostrando que este complejo es foto-sensible.

La banda de absorción máxima se observa a los 273 nm, indicando por lo tanto la existencia de transferencias electrónicas de carga Ligando-Metal [17].

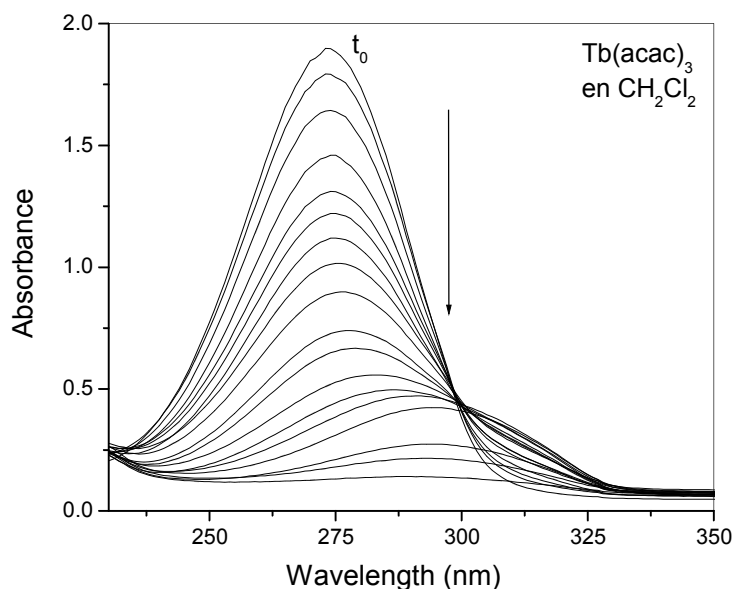


Fig.2. Cambio en el espectro UV-visible asociado al complejo $\text{Tb}(\text{acac})_3$ en CH_2Cl_2 ($8.976 \times 10^{-6}\text{M}$), bajo irradiación UV (254 nm) durante 425 min. $\epsilon=211436,05 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=273 \text{ nm}$.

a.3. Foto-reactividad en solución del complejo $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

La foto-reactividad del complejo se puede observar en la Fig. 3, donde las bandas de absorción van disminuyendo a medida que se va irradiando el complejo, demostrando su completa degradación a los 345 minutos de irradiación.

La banda de absorción a los 335 nm indica que este complejo corresponden a las transiciones $\pi - \pi^*$ asociadas al ligando y su disminución gradual confirma la descomponiéndose el complejo [17].

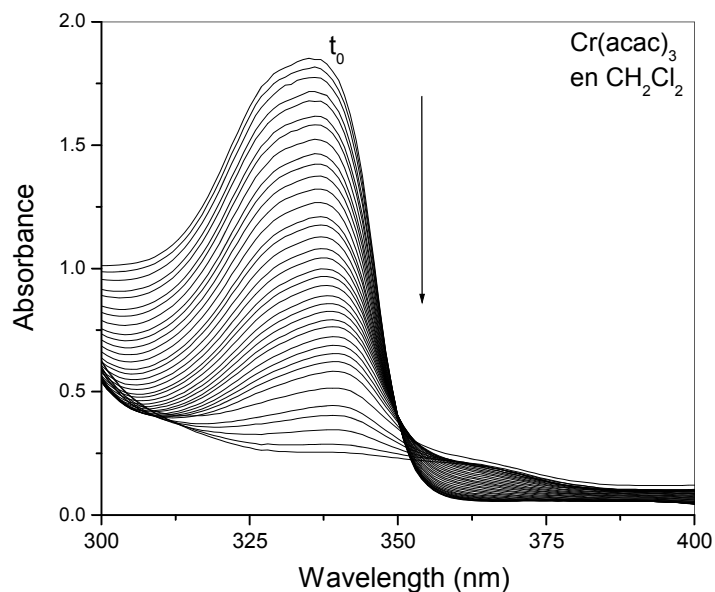


Fig.3. Cambio en el espectro UV-visible asociado al complejo $\text{Cr}(\text{acac})_3$ en CH_2Cl_2 (1.1794×10^{-5} M), bajo irradiación UV (254 nm) durante 345 min. $\epsilon=157679,32 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}}=335 \text{ nm}$.

En términos generales se observa que todos los complejos utilizados presentan ser foto-reactivos en solución, dada esta propiedad es posible utilizar estos complejos como precursores para la foto-deposición de películas delgadas de óxidos metálicos respectivos.

b. Caracterización de las películas foto-depositadas de $Ga_2O_3-Tb-Cr$.

Análisis XPS.

La composición superficial y elemental de las películas delgadas se analizó mediante Espectroscopia Foto-electrónica de Rayos X (XPS) a fin de investigar su naturaleza química [18,19]. La Fig. 4 presenta un espectro general de exploración de una película amorfa en el rango de 0 eV a 1200 eV, que muestra señales de C, Ga, O, Tb y Cr. En donde la visualización de las señales de C 1s a los 288.05 eV, pueden atribuirse a residuo orgánico, debido a la contaminación del medio o del complejo utilizado [20], y que es utilizado para ajustar las curvas de los demás elementos, dando como diferencia 3.45 eV, siendo restados a los datos de los elementos posteriores. Para el caso del O1s se han encontrado dos señales (Fig.4), una a 528.93 eV (4.00%), perteneciente al oxígeno atmosférico (O_{ads}) y la otra a 530.85 eV (96.00%) atribuible al oxígeno propiamente del óxido formado ($Ga_2O_3-Tb^{3+}Cr^{3+}$).

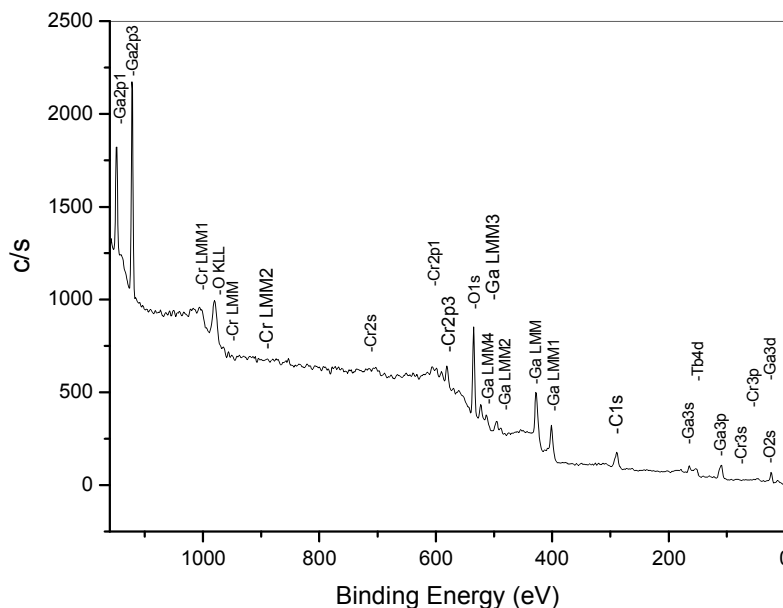


Fig.4. Espectro general XPS de películas amorfas de $Ga_2O_3-Tb^{3+}-Cr^{3+}$, irradiadas a 254nm.

El espectro general de XPS (Fig.4) muestra la presencia de dos peaks correspondiente a Ga $2p_{3/2}$ a los 1117.66 eV (97.43%) [24(21)] para Ga_2O_3 , y a los 1114.63 eV (2.57%) para Ga metálico [19]. De esta forma las películas amorfas obtenidas poseen un porcentaje mayor de óxido [22].

La Fig. 5 muestra un espectro ampliado correspondiente a Terbio, en donde se pueden visualizar 4 curvas correspondientes a Tb $4d_{5/2}$, a los 163.79 eV (41.8%), 160.58 eV (40.52%), 149.68 eV (14.4%) y a 146.29 eV (3.28%). De acuerdo a estudios anteriores [23,24], se atribuye que a los 163.79 eV se esta en presencia de una buena cantidad de iones TbO_2 (Tb^{4+}), mientras que a los 160.58, 149.68 eV y 146.29 eV encontramos Tb_2O_3 (Tb^{3+}).

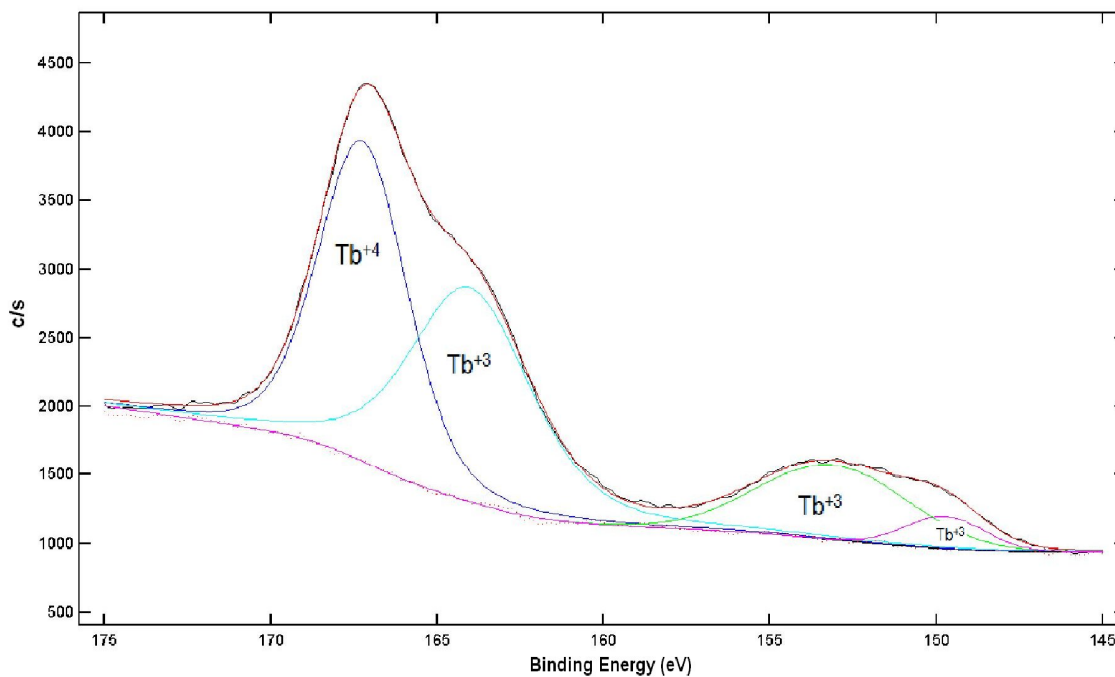


Fig.5. Espectro ampliado XPS de la banda Tb 4d.

Para la señal Cr 2p_{3/2} presente en el espectro general de las películas amorfas, se puede encontrar una única señal (Fig.6) a los 576.34 eV (100%), atribuible a el estado de oxidación Cr³⁺, de la formación de Cr₂O₃ [25].

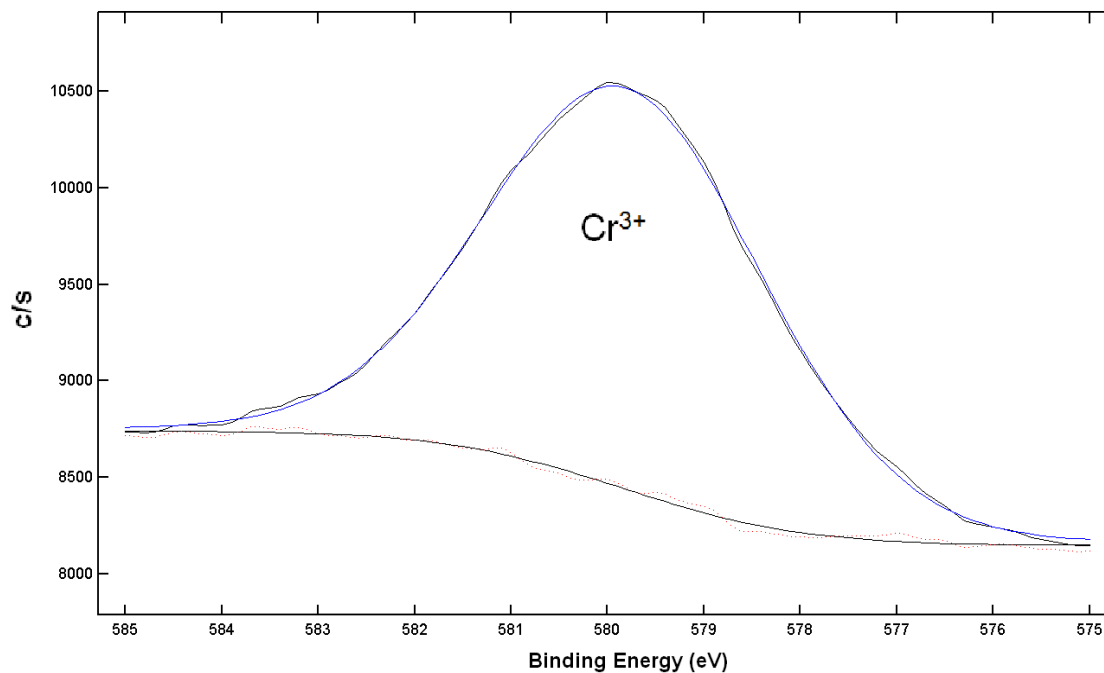


Fig. 6. Espectro ampliado XPS de la banda Cr 2p

c. Propiedades Ópticas y luminiscentes.

c.1 Propiedades Ópticas.

Las propiedades ópticas de los depósitos de Ga_2O_3 , $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ en sustrato de cuarzo, fueron evaluadas después de foto-depositar 10 capas de espesor de cada complejo dopado y co-dopado, para su posterior tratamiento a 500°C .

Los espectros de transmisión óptica para las películas Ga_2O_3 , $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, se muestran en la Fig 7. En donde es posible visualizar que los depósitos de Ga_2O_3 poseen mayor % de transparencia, que las películas dopadas con Tb^{3+} y co-dopadas con $\text{Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$. Indicando que las fracciones de luz incidentes que pasa a través de la película de acuerdo a las longitudes de onda, fue mayor en las de Ga_2O_3 , con un porcentaje transparencia sobre el 80%, en el intervalo visible del espectro, mientras que con el dopaje con Tb(III) el valor de transparencia disminuye, alcanzando un 70% de transparencia en el mismo intervalo del espectro, y por su parte con el co-dopaje la transparencia nuevamente disminuye alcanzando un 50% de transparencia, indicando que a medida que se realizaba el dopaje el porcentaje de luz que logra pasar a través de la película es menor.

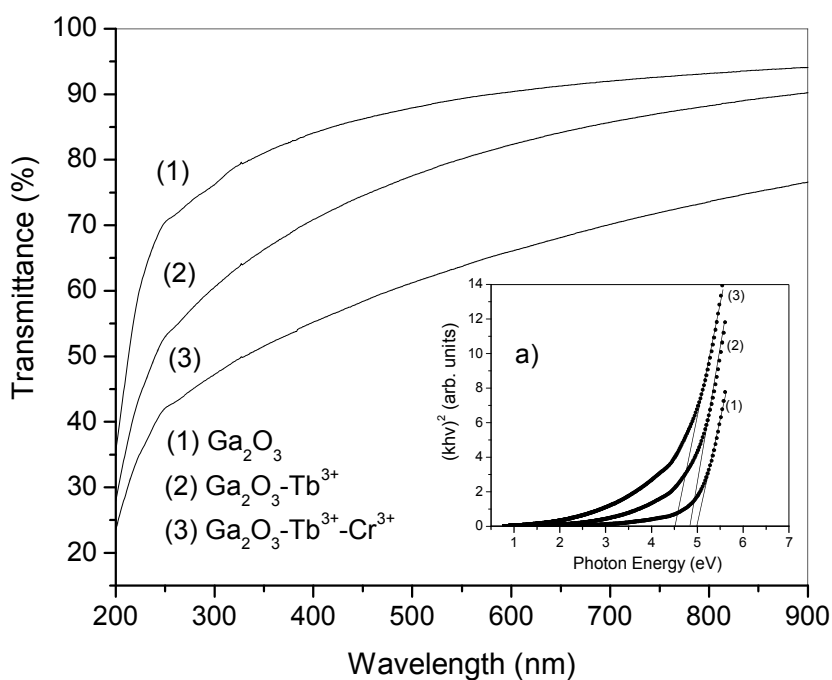


Fig.7. Espectro Transmitancia vs longitud de onda correspondiente a películas amorfas en un sustrato de cuarzo. **a)** El recuadro muestra el band gap óptico de muestras sin tratamiento térmico.

La Fig 8, muestra los espectros de transmisión óptica para las películas Ga_2O_3 , $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$ y $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ horneadas a 500°C por 3 horas. En donde la transparencia de las películas, al igual que sin tratamiento térmico (Fig.7), poseen el mismo orden, pero el porcentaje de transparencia aumento con la aplicación de calor. En este caso las fracciones de luz incidentes que pasa a través de la película de acuerdo a las longitudes de onda, fue mayor en las de Ga_2O_3 , con un porcentaje transparencia de 80% en el rango visible, mientras que con el dopaje el valor de transparencia esta sobre el 70% y con el co-dopaje sobre el 60% de transparencia ambos en el rango del espectro visible.

En términos generales para todas las muestras estudiadas, se observa una disminución gradual de las transparencias de las películas por debajo de los 400 nm, vale decir absorben la luz en el espectro UV, de este modo para el estudio de la luminiscencia de estos depósitos las fuentes de excitación deben estar en el rango UV.

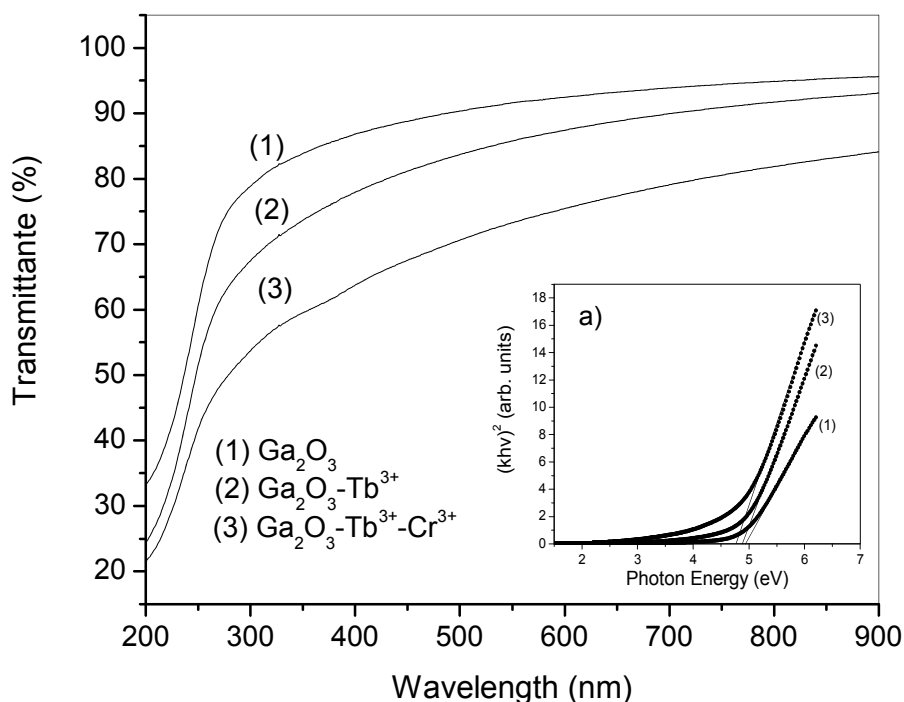


Fig.8. Espectro Transmitancia vs longitud de onda correspondiente a películas en un sustrato de cuarzo tratadas térmicamente a 500°C . **a)** El recuadro muestra el band gap óptico de las películas tratadas.

De acuerdo a los espectros de transmitancia obtenidos anteriormente, podemos obtener los valores de band gap presentes en las Figuras insertas: 7a) para películas amorfas y 8a) para películas con tratamiento térmico. De acuerdo a estudios señalados por otros autores [26] el band gap óptico puede disminuir con el dopaje. En el caso del depósito óxido de galio, este posee un band gap de 4.9 eV [27,28], se espera que con el aumento del dopaje sobre esta matriz, el valor del band gap óptico disminuiría.

Tal como lo demuestra la Tabla 2, los valores de band gap óptico para las muestras amorfas van disminuyendo de acuerdo se va realizando el dopaje y co-dopaje con Tb^{3+} y Cr^{3+} . El mismo fenómeno ocurre con las películas que han sido tratadas térmicamente.

Tabla 2: Valores band gap (Fig. 7 a), 8 a)).

Muestras	Ga₂O₃	Ga₂O₃-Tb³⁺	Ga₂O₃-Tb³⁺-Cr³⁺
Amorfas (sin tratamiento térmico)	4.9	4.8	4.5
Cristalinas (con tratamiento térmico)	4.9	4.8	4.7

c.2 Propiedades Luminiscentes.

Para evaluar las propiedades luminiscentes de películas amorfas y cristalinas se excitó la muestra presente en un sustrato de silicio, mediante un haz de luz fijada a una λ de 250 nm.

La Fig. 9 presenta un espectro de luminiscencia de 400 nm a 1200 nm. Entre los 800 nm y 1000 nm aproximadamente, encontramos señales que son pertenecientes al sustrato utilizado, Si 100 y que por ende no interfieren en las transiciones buscadas para los demás elementos en el espectro visible (400-700 nm). En el espectro visible no se visualizan datos pertenecientes a emisiones de Ga_2O_3 , mientras que las películas dopadas ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}$) y co-dopadas ($\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$) si se observan señales. Para las películas amorfas (Fig.9) se observan bandas de emisión asociadas a terbio, a los 530 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 541 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 632 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 680 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$) y 698 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$) respectivamente [29,30], mientras que las bandas a 530 nm y 541 nm de acuerdo a reportes anteriores permiten la emisión verde [29]. Por otra parte para las películas co-dopadas, se observa una leve disminución de las bandas de emisión, a esto se suma que la transición asociada al cromo (III), $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$, correspondiente al verde, se confunden con las emisiones de las películas dopadas con terbio (III), de modo que no es posible distinguir cuales son las señales asociadas específicamente al cromo (III).

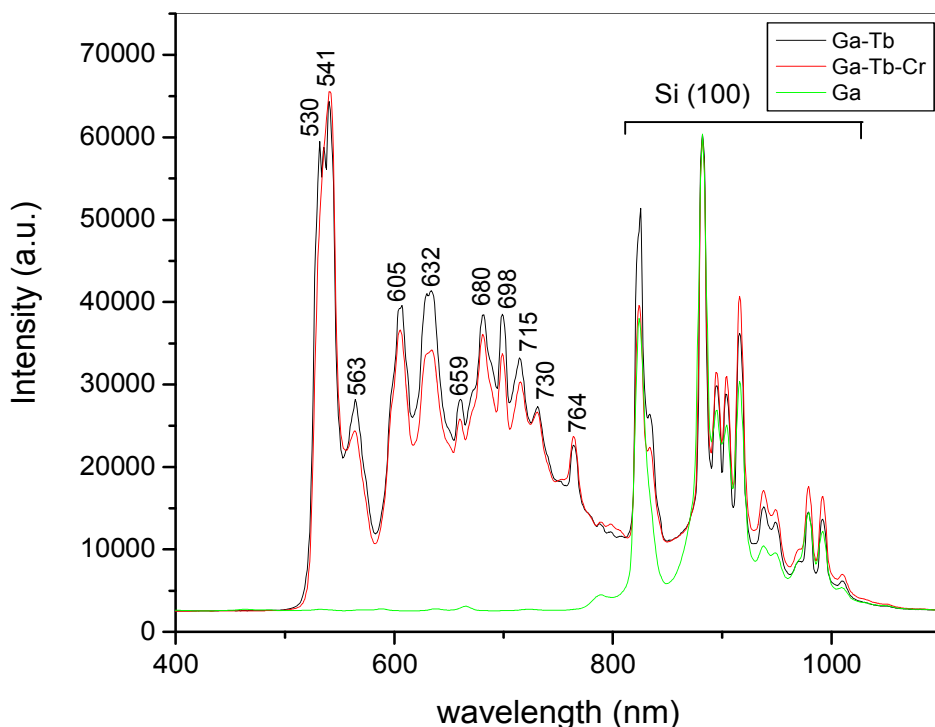


Fig.9 Espectro electrónico de luminiscencia de películas amorfas. λ excitación 250 nm.

En el caso de las películas tratadas térmicamente como se muestran en el espectro de emisión (Fig. 10), al igual que en el espectro anterior no existe la presencia de bandas correspondiente a Ga_2O_3 . Las bandas de emisión correspondientes a Terbio se observan en el espectro, a los 543 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 632 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 680 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$) y a 700 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$) respectivamente [23,24]. A diferencia de las características luminiscentes de las películas amorfas, en los depósitos tratados se produce una diferencia más significativa en las intensidades de las señales de emisión entre las películas dopadas y co-dopadas, pero en términos generales al igual que en las películas amorfas el co-dopaje de las películas tiende a disminuir las emisiones.

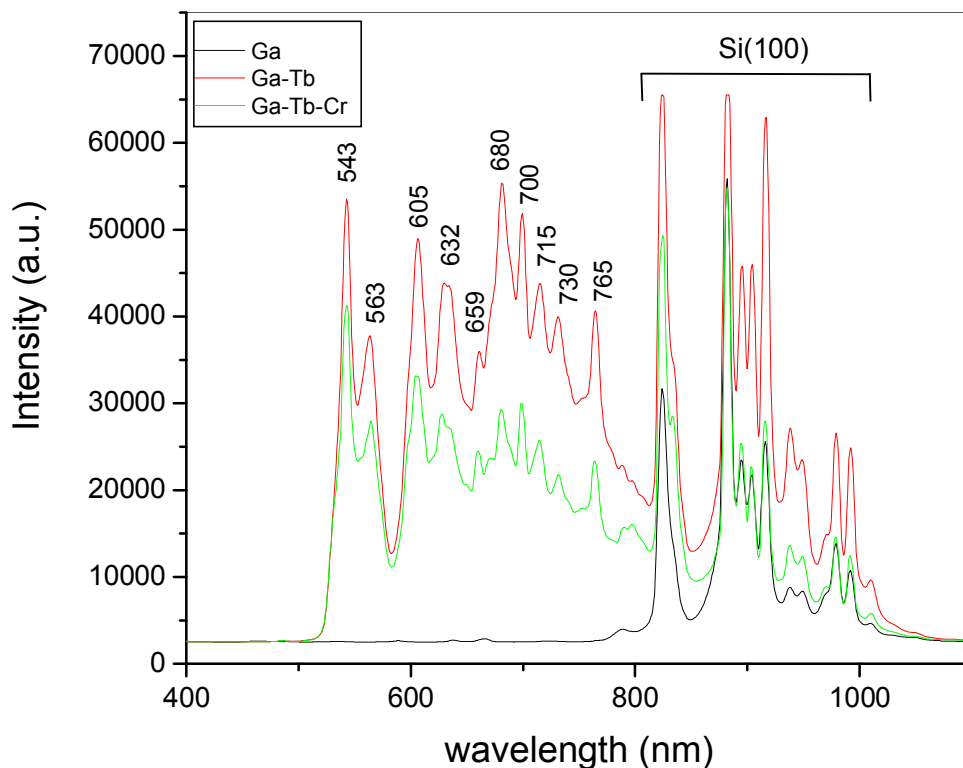
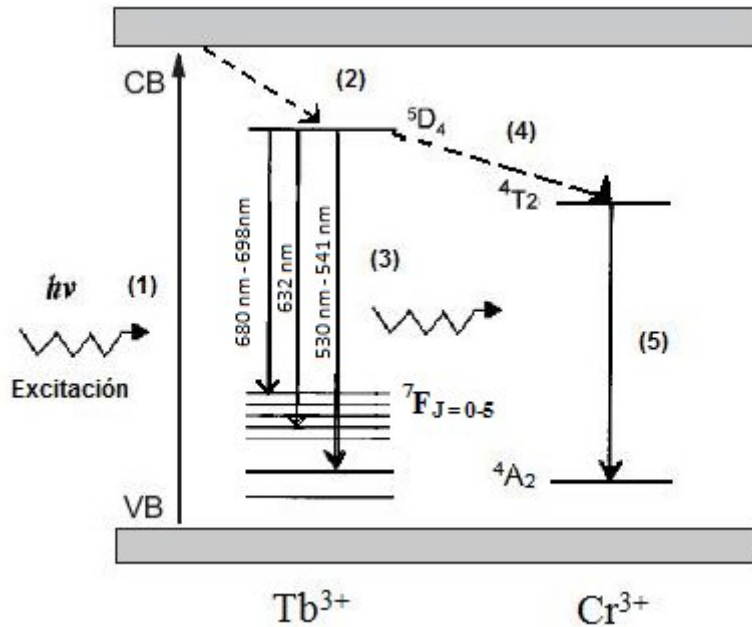


Fig.10 Espectro electrónico de luminiscencia de películas tratadas térmicamente. λ excitación 250 nm.

De acuerdo a los datos obtenidos en ambos espectros, se encuentra una similitud en las bandas de emisión tanto para las películas amorfas (sin tratamiento térmico) como para las películas cristalinas (con tratamiento térmico), pues prevalecen las mismas transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ asociadas al ión Tb(III) [23,24], por otra parte al producir el co-dopaje en los depósitos estas disminuyen las intensidades de las emisiones, de este modo la contribución del cromo(III) en el co-dopaje es prácticamente nula e indistinguible.

Este comportamiento da pie para postular un mecanismo de transferencia de energía que interprete los datos obtenidos tanto en la evaluación óptica en especial la foto-luminiscencia de ambas películas con y sin tratamiento térmico propiamente tal.

Mecanismo de transferencia de Energía.



El mecanismo propuesto de transferencia de energía se lleva a cabo de acuerdo a los siguientes pasos:

(1) Excitación de la muestra a $\lambda=250$ nm; (2) Parte de la energía absorbida es transferida hacia los niveles 5D_4 del ión terbio (III); (3) Proceso de emisión de energía del ión terbio (III), que corresponde a las películas dopadas; (4) Proceso de transferencia de energía no radiativa, desde el nivel 5D_4 del ión terbio (III) hacia el nivel 4T_2 del ión cromo (III) el cual se traduce en una disminución de las intensidades en las películas co-dopadas; y (5) proceso de relajación no radiativa, debido a que no se observan señales asociadas al Cromo (III).

IV. Conclusiones.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir lo siguiente:

Es posible foto-depositar películas delgadas de Ga_2O_3 dopadas con Tb(III) y co-dopadas con Tb(III) y Cr(III) a partir de complejos β -dicetonatos de $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Cr}(\text{acac})_3$, como materiales precursores, los cuales demostraron ser foto-reactivos tanto en solución como en estado de película delgada.

La composición propiamente tal de las películas amorfas, se llevo a cabo mediante XPS, que confirma la deposición de Ga_2O_3 -Tb(III)-Cr(III) efectuada por esta metodología foto-química, la presencia de carbono residual probablemente corresponda a los sub-productos generados en la fotólisis de los complejos.

Las películas delgadas de Ga_2O_3 , dopadas y co-dopadas con Tb^{3+} y Cr^{3+} , sometidas a evaluación óptica, demostraron que a medida que se dopa la película esta presenta un menor porcentaje de transparencia y una leve disminución en la determinación del band gap óptico, resultados que están en concordancia a lo reportado por otros autores.

El estudio de las propiedades luminiscentes, indica la predominancia del ión terbio con respecto al ión cromo, por otro lado al producir el co-dopaje de ambos iones sobre la matriz de óxido galio, se observó una disminución de las señales asociados al terbio, sobre la base de estos resultados se ha propuesto un potencial mecanismo de transferencia de energía que permita explicar la emisión observada en las películas dopadas y co-dopadas.

V. REFERENCIAS.

- [1] Salvatore Giuffrida*, Guglielmo Guido Condorelli, Lucia Laura Costanzo, Giorgio Ventimiglia, Alessandro Di Mauro, Ignazio Luciano Fragal`a. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 195 (2008) 215–222
- [2] G.Cabello*, L. Lillo, C. Caro, G.E. Buono-Core, B. Chornik, M.A. Soto. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3919-3928.
- [3] Plata O. P, Flórez Londoño A, Herrera Carrillo A. *BISTUA* Vol. 5 No.1 (2007) Pag. 53 – 60.
- [4] Yanlin Huang, Kiwan Jang*, Ho Sueb Lee, Eunjin Cho, Junho Jeong, Soung-Soo Yi, Jung Hyun Jeong, Jong Ho Park. *Physics Procedia* 2 (2009) 207–210.
- [5] Shinobu Fujihara, Yoshiki Shibata. *Journal of Luminescence* 121 (2006) 470–474.
- [6] Godhuli Sinha, Amitava Patra. *Chemical physics letters* 473 (2009) 151-154.
- [7] Qingjun Xu, Shiyang Zhang. *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 715-720.
- [8] P. K. Manimozhi, G. Muralidharan*, S. Selvasekarapandian, and J. Malathi. *phys. stat. sol. (b)* 244, No. 2, 726–734 (2007).
- [9] Shinobu Fujihara, Yoshiki Shibata. *Journal of Luminescence* 121 (2006) 470–474.
- [10] G. Cabello*, L. Lillo, G.E. Buono-Core. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 982–988.
- [11] C. Crisafulli, S. Scire, S. Giuffrida, G. Ventimiglia, R. Lo Nigro, *Applied Catálisis A: General* 306 (2006) 51-57.
- [12] S. Giuffrida, L. Costanzo, G. Condorelli, G. Ventimiglia, I. Fragala, *Inorganica Chimica Acta* 358 (2005) 1873-1881.
- [13] G. Liu; X. Duan; H. Li; D. Liang: Preparation and photoluminescence properties of Eu-doped Ga₂O₃ nanorods, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Yuelu Mountain Road, Changsha, China, (2008).
- [14] F. Li, N. Li, M. Wang, S. Xu, H. Zhang, *The Journal of Biological and Chemical Luminescence* DOI 10.1002/bio.1166.
- [15] Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 5 (2004) 183-202.
- [16] D. Fernandes, A. Mucciolo, H. Felinto, *Wiley InterScience* DOI 10.1002/app.20771.
- [17] Tema 16. Espectroscopía de electrones. Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5º curso, 2004/2005.

- [18] C.R. Brundle*, Giuseppina Conti, Paul Mack. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 178–179 (2010) 433–448.
- [19] R. Carli *, C.L. Bianchi. *Applied Surface Science* 74 (1994) 99-102.
- [20] G. Cabello*, L. Lillo, C.Caro, B. Chornik, M.A. Soto., R. del Río, M. Tejos. *Journal of Physics and chemistry of solids* 71 (2010) 1367-1372.
- [21] Romand R., Roubin M., Deloume J-P. *J. Solid State Chem.* 25, 59 (1978).
- [22] Dayana Lonappan, N.V. Chandra Shekar*, P.Ch. Sahu, J. Kumar, Ranita Paul, Pinaki Paul. *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 47–49.
- [23] Fan Guodong , Feng Changgen , Zhang Zhao. *JOURNAL OF RARE EARTHS* 25 (2007) 42 – 47.
- [24] Wagner C.D. *Discuss. Faraday Soc.* 60, 291 (1975)
- [25] *J. Chem. Phys. Solids* 41, 75 (1980); Howng W.Y., Thorn R.J.
- [26] Yoshihiro Kokubun*, Torataro Abe, and Shinji Nakagomi. *Phys. Status Solidi A*,1–5 (2010).
- [27] G.Sinha, K.Adhikary, S.Chaudhuri*. *Journal of cristal Growth* 276 (2005) 204-207.
- [28] Godhuli Sinha, Amitava Patra*. *Chemical Physics Letters* 473 (2009) 151-154.
- [29] Fang Wang, Hongwei Song*, Guohui Pan, Libo Fan, Biao Dong, Lina Liu, Xue Bai, Ruifei Qin, Xinguang Ren, Zhuhong Zheng, ShaoZhe Lu. *Journal of luminescence* 128 (2008) 2013-2018.
- [30] Qing Li, Vivian Wing-Wah Yam. *Angew. Chem.* 119, 2007, 3556-3559.
- [31] Tema12: Metales de transición:
http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/Docencia/Inorganica/tema12/Trans_T12IQ.pdf .