

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

Deposición fotoquímica de complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Eu(III) y su posterior formación como óxidos metálicos.

Alumna: Yosselin Huentupil Henríquez
Profesor guía: Gerardo Cabello G.
Diciembre de 2010

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

Deposición fotoquímica de complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Eu(III) y su posterior formación como óxidos metálicos.

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.

Yosselin Huentupil H.
Alumna

Dra. Claudia Caro D.
Profesor Corrector

Dr. Gerardo Cabello G.
Profesor Guía

Quiero agradecer a Dios por haberme dado las herramientas necesarias para culminar el primer paso en mi formación profesional.

A mis padres por su apoyo infinito durante todos los años de mi vida.

A mi querido profesor Gerardo Cabello Guzmán, por su apoyo incondicional como docente e investigador.

A todas las personas que hicieron posible que este trabajo se realizara a cabalidad Alicia Aguilera, Bárbara Flores y Marcela Molina.

Resumen

En esta investigación, complejos de $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Eu}(\text{acac})_3$ se utilizaron como precursores para la deposición de películas delgadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb(III)-Eu(III)}$. Para ello, los complejos β -dicetonatos fueron disueltos en diclorometano y posteriormente depositados sobre sustratos de ITO y cuarzo mediante la técnica spin coating. Posteriormente las películas fueron irradiadas bajo luz UV por 24 horas, para la formación de las películas de Ga_2O_3 co-dopadas. Los depósitos resultantes fueron tratados térmicamente a 500°C durante 3 hrs, con el fin de obtener películas más cristalinas.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar su composición. Las propiedades ópticas tales como transparencia y la determinación del band gap óptico fueron evaluadas por espectroscopía UV-visible. Finalmente se abordó las propiedades luminiscentes de los depósitos co-dopados bajo excitación a los 250 nm.

Índice

Agradecimientos

Resumen

I	Introducción	07
1.	Semiconductores	08
2.	Ga ₂ O ₃ como material óptico	08
3.	Elementos dopantes y co-dopantes:	09-10
3.1	Terbio	09
3.2	Europio	10
4.	Hipótesis	11
5.	Objetivos	11-12
II	Metodología	13
1.	Foto-reactividad y Foto-deposición de los complejos precursores.	13
1.1	Foto-reactividad en solución	13
1.2	Deposición Foto-química	13-14
2.	Caracterización de los depósitos de Ga ₃ O ₂ , Tb ₂ O ₃ y Eu ₂ O ₃ , mediante:	14
2.1	Análisis XPS	14
2.2	Propiedades ópticas: Transmitancia y ancho de banda (Band gap).	14
2.3	Propiedades luminiscentes	15

III	Análisis de los Resultados	15
1.	Caracterización de los depósitos de Ga_3O_2 , Tb_2O_3 y Eu_2O_3	15
1.1	Foto-reactividad en solución de $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Eu}(\text{acac})_3$ en CH_2Cl_2	15-16
1.2.	Análisis XPS	17-19
2.	Propiedades ópticas de las películas foto-depositadas:	20
2.1	Transmitancia	20-21
2.2	Ancho de banda (Band gap)	21-22
2.3	Propiedades luminiscentes de los óxidos formados	23-26
IV	Conclusión	27
V	Referencias	28-29

I. Introducción

En la última década, se ha incrementado el estudio de las propiedades fotoluminiscentes de muchos óxidos, debido a su amplia utilización en dispositivos optoelectrónicos. Se han reportado las propiedades luminiscentes en materiales, tales como TiO_2 [1], ZnO [2], In_2O_3 [3], SiO_2 [4,5], GeO_2 [6], entre otros.

Recientemente, ha despertado el interés en estudiar las propiedades de los óxidos dopado con iones de las tierras raras, pues se cree que a partir de ellos se pueden fabricar dispositivos aun más eficientes y con un bajo impacto para el medio ambiente, debido a las transiciones 4f-4f características de estos tipos de elementos [7].

Se han utilizado diversos métodos de foto-deposición, técnicas que utiliza la radiación UV como fuente de energía para la preparación de películas delgadas de óxidos metálicos, tales como foto-deposición en fase líquida (LPPD) [8,9], deposición fotoquímica (PCD), entre otros. El PMOD (deposición foto-química de complejo metal-orgánico), el cual consiste en el depósito de una película amorfa de un complejo metálico u organometálico sobre una superficie, mediante la técnica de spin-coating. Las películas son irradiadas mediante luz UV, 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.

En este trabajo se aplicó la técnica PMOD para preparar películas delgadas de óxido de galio co-dopado con terbio y europio.

1. Semiconductores

Un semiconductor es un material cuya conductividad eléctrica puede ser considerada entre las de un aislante y la de un conductor [10]. Los materiales semiconductores se unen a través de enlaces covalentes compartiendo sus electrones, en ellos no existen electrones libres (portadores de corriente), por lo que a través de un cristal semiconductor, no existe corriente eléctrica, pero a través de ellos puede circular corriente eléctrica, mediante el dopado del material [11].

Los anchos de banda de los semiconductores son pequeños, lo que permite un movimiento fluido de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción aplicando una pequeña cantidad de energía.

2. Ga₂O₃ como material óptico

El Óxido de Galio es un compuesto químico utilizado principalmente en la fabricación de dispositivos semiconductores, pues puede adoptar 5 estructuras cristalinas (α , β , γ , δ y ϵ), de las cuales sólo una de ellas, la estructura monoclinica β -Ga₂O₃, es la más estable debido a su amplio band gap (4.9 e.V) [12,13].

El β -Ga₂O₃ puede ser utilizado como un semiconductor tipo p de naturaleza aceptora [11]. Los cristales de β -Ga₂O₃ son transparentes en un rango amplio del espectro UV hasta 280 nm [14], pudiéndose aplicar como materiales transparentes en la próxima generación de dispositivos opto-electrónicos.

Otras de las aplicaciones es su utilización para la fabricación de nano-cables que han sido objeto de intenso estudio para aplicaciones como pantallas planas, dispositivos en base a energía solar, limitador óptico de luz ultravioleta y sensores de gases muy estables a alta temperatura [15, 16, 17, 18].

Variados son los métodos utilizados en la preparación de β -Ga₂O₃, tales como el método arc-discharge, carbon thermal reduction, thermal oxidation, laser ablation, corriente directa (DC), etc. [19,20,21].

3. Elementos dopantes y co-dopantes:

El dopaje y co-dopaje consiste en introducir niveles de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción (band gap) del semiconductor, mediante la introducción de otros elementos, en este caso Terbio y Europio. Estos niveles donadores o aceptadores reducen de manera efectiva el band gap y facilitan la conducción, mejorando la conductividad de los materiales electrónicos.

3.1 Terbio

Terbio, posee una configuración electrónica $[Xe]6s^24f^9$, es un lantánido de color blanco-plateado, estable al aire, maleable, dúctil y blando. No se encuentra en estado libre en la naturaleza, sino incluido en minerales (menos de 1%) como la cerita $(Ce_9Fe(SiO_4)_6(SiO_3)(OH)_3)$, gasolinita $((Ce,La,Nd,Y)_2 FeBe_2 Si_2O_{10})$, monadita $((Ln) PO_4)$, la xenotima $(Y(PO_4))$ y la euxenita $((Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6)$.

Los óxidos de terbio han sido ampliamente utilizados como centros luminiscentes en materiales fotónicos, tales como amplificadores de fibra óptica, láser, entre otros. Estas aplicaciones se deben a sus transiciones electrónicas de niveles de energía $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0-6$) y $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ($j=2-6$) que muestran una coloración verde y azul respectivamente [21,23, 24] cuando son excitados con luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm. La Tabla 1 muestra las transiciones eléctricas de terbio, sus respectivas emisiones y colores.

Tabla1: transiciones electrónicas y emisiones de terbio.

Transición	Emisión (nm)	Color observado	Transición	Emisión (nm)	Color observado
$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$	682	Rojo	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	490	Verde-azul
$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$	669	Rojo	$^5D_3 \rightarrow ^7F_2$	470	Azul
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	653	Rojo	$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$	454	Azul
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	621	Rojo	$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$	436	Azul
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	587	Amarillo	$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	414	Violeta
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	545	Verde intenso	$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	380	Violeta

3.2 Europio

El Europio, posee una configuración electrónica $[\text{Xe}]6s^24f^7$, es un metal de color gris, volátil, bastante blando y maleable. Se oxida rápidamente al aire y es el más reactivo de los elementos de las tierras raras.

Este elemento es un buen absorbente de neutrones, por lo cual está siendo estudiado para ser usado en reactores nucleares como veneno nuclear, el cual equilibra el exceso de actividad en el inicio de la reacción nuclear.

El Europio por sí solo tiene grupos de absorción de luz muy débiles, por lo tanto este elemento en solución no presenta una luminiscencia muy brillante, pero ciertos ligandos orgánicos sirven como fotosensibilizadores de luminiscencia para este ión lantánido [23].

El óxido de Europio es ampliamente utilizado en la fabricación de pantallas de televisores, lámparas fluorescentes, guías de onda, filtros ópticos y capacitores [25]. Las propiedades ópticas del óxido de Europio se debe a sus transiciones electrónicas $^5D_0 - ^7F_j$ ($j= 0-5$) y $^5D_1 - ^7F_j$ ($j= 0,1, 2$). La tabla 2 muestra las transiciones electrónicas de ión europio con sus respectivas emisiones y colores.

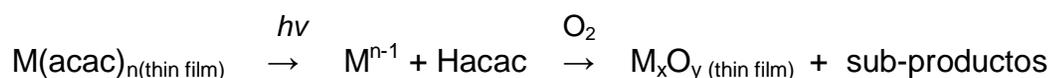
Tabla 2: transiciones y emisiones de ión Eu^{3+}

Transición	Emisión (nm)	Color observado
$^5D_0 - ^7F_0$	580	Amarillo
$^5D_0 - ^7F_1$	590	Anaranjado
$^5D_0 - ^7F_2$	613	Rojo intenso [26,27]
$^5D_0 - ^7F_3$	650	Rojo
$^5D_0 - ^7F_4$	690	Rojo
$^5D_0 - ^7F_5$	710	Rojo
$^5D_1 - ^7F_0$	525	Verde
$^5D_1 - ^7F_1$	(536, 544)	Verde
$^5D_1 - ^7F_2$	555	Verde

El presente trabajo tiene como finalidad estudiar las propiedades ópticas y luminiscentes de películas delgadas de Ga₂O₃ dopado con Tb(III) y co-dopados con Tb(III) y Eu(III) obtenidos por un método foto-químico en fase sólida, como un método alternativo en la preparación de materiales ópticos.

4. Hipótesis de trabajo:

- Los complejos de Ga(acac)₃, Tb(acac)₃ y Eu(acac)₃ al ser foto-químicamente reactivos pueden ser depositados en sustrato de ITO y cuarzo bajo luz UV a una longitud de onda 254 nm, formándose películas delgadas de óxido de galio dopados con Tb(III) y co-dopadas con Tb(III) y Eu(III) bajo condiciones ambientales, según la ecuación general:



Donde M = Ga, Tb, Eu. acac = CH₃COCHCOCH₃

- Las películas de Ga₂O₃ dopadas con Tb(III) y co-dopadas con Tb(III) y Eu(III) depositadas mediante esta metodología presentan propiedades luminiscentes.

5. Objetivos:

General

- Obtener depósitos de Ga₂O₃ dopados y co-dopados a partir de los complejos precursores β-dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Eu(III) mediante la técnica de deposición fotoquímica de metal orgánico (PMOD).

Objetivos Específicos

- Comprobar la foto-reactividad de los complejos β -dicetonatos de Ga(III), Tb(III) y Eu(III) en solución de CH_2Cl_2 , mediante espectroscopía UV-visible, al igual que sus propiedades ópticas en sólido.
- Demostrar que los complejos β -dicetonatos siendo foto-reactivos pueden ser depositados en sustrato de ITO y cuarzo para formar películas delgadas de óxido de galio co-dopadas con Terbio y Europio.
- Caracterizar mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), la composición química de las películas delgadas obtenidas por el método de foto-deposición.
- Analizar las propiedades luminiscentes de las películas delgadas de óxido de galio, dopadas y co-dopadas con terbio y europio.

II. Metodología:

2. Foto-reactividad y Foto-deposición de los complejos precursores.

1.1 *Foto-reactividad en solución*

Se prepararon soluciones de $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Tb}(\text{acac})_3$ y $\text{Eu}(\text{acac})_3$ en 100 ml de CH_2Cl_2 , cuyas concentraciones fueron de $2,724 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $6,838 \cdot 10^{-5}$ mol/L y $5,002 \cdot 10^{-5}$ mol/L respectivamente. Estas soluciones fueron vertidas en cubetas de cuarzo de 1x1 e irradiadas con un juego de lámparas UV de 254 nm durante un tiempo determinado observando los cambios de absorción molecular atribuidos al complejo.

El espectro UV fue obtenido con una resolución de 1 nm mediante un espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer Modelo Lambda 25.

1.2 *Deposición Foto-química*

Para la deposición de las películas se utilizaron sustratos de ITO ($1 \times 1.5 \text{ cm}^2$ aprox.) y cuarzo ($2 \times 2 \text{ cm}^2$), ambos sustratos fueron sumergidos en ácido nítrico concentrado durante un 24 horas, luego fueron limpiadas con agua destilada y secadas a 35°C , para finalmente almacenarlas en recipientes plásticos.

Se prepararon soluciones de complejos $\text{Ga}(\text{acac})_3$, $\text{Ga}(\text{acac})_3\text{-Tb}^{3+}$ y $\text{Ga}(\text{acac})_3\text{-Tb}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ en CH_2Cl_2 . Una porción de 0.1ml de las soluciones precursoras fueron dispensadas sobre sustratos de ITO y cuarzo utilizando la técnica de spin-coating, donde los sustratos se ubican en un dispensador rotatorio que gira a 1500 rpm, lo que permite la formación de una película en la superficie. A continuación las películas depositadas se ubicaron bajo un sistema de lámparas UV de 254nm, para su foto-deposición en condiciones ambientales (Fig.1). Posteriormente los depósitos obtenidos fueron horneados durante 3 horas en una mufla Lindberg / blue, tuber Furnance, modelo TF55030C a 500°C .

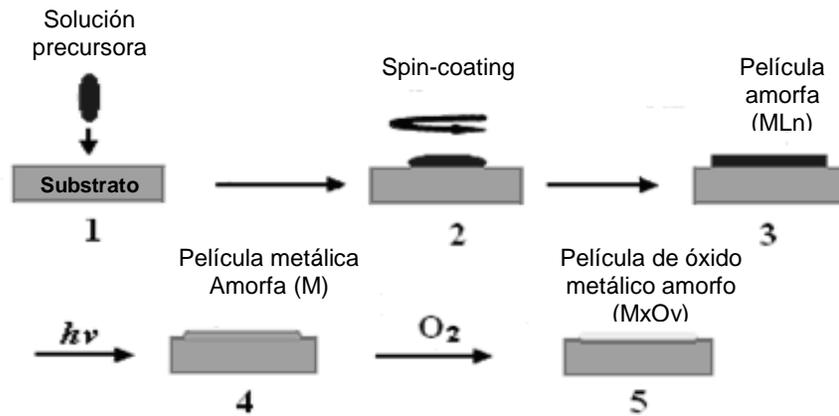


Fig.1: Pasos secuenciales para obtener películas delgadas mediante deposición fotoquímica de metal orgánico.

2. Caracterización de los depósitos de Ga_3O_2 -Tb(III)-Eu(III):

1.1 Análisis XPS

Los depósitos amorfos obtenidos por este método, fueron caracterizados en su composición química mediante una técnica superficial de análisis, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) utilizando XPS-Auger Perkin Elmer Modelo PHI 1257, el cual incluye una cámara de alto vacío (10^{-7} Pa), un analizador y una fuente de rayos X. La energía de enlace fue calibrada usando la posición del carbono a $284,6 \pm 0,1$ eV.

2.2 Propiedades ópticas: Transmitancia y ancho de banda (Band gap).

Los espectros de transparencia de los óxidos amorfos y cristalinos obtenidos, al igual que sus anchos de bandas fueron medidos con espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer Modelo Lambda 25.

2.3 Propiedades luminiscentes

Las emisiones fluorescentes fueron medidas con espectrómetro de Fluorescencia Ocean Optics QE65000 FL (Fig.2) con un rango de detección desde los 200 a los 1100 nm. Todas las muestras fueron excitadas en la región UV, a los 250 nm.

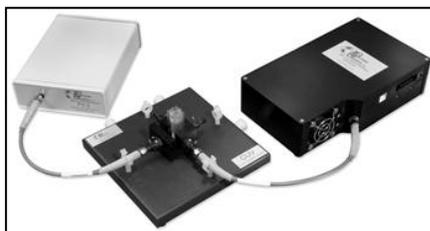


Fig.2: espectrómetro Ocean Optics QE65000 FL

II. Análisis de los Resultados

1. Caracterización de los depósitos de Ga₃O₂-co-dopados.

1.1 Foto-reactividad en solución de CH₂Cl₂

En la Fig. 3 se exhibe el cambio espectral de las soluciones de los complejos Ga(acac)₃, Tb(acac)₃, Eu(acac)₃ disueltos en CH₂Cl₂ y fotolizadas con luz UV a 254 nm. En ellas se observa la disminución gradual de las bandas de absorción de los complejos β-dicetonatos producto de la irradiación. Así por ejemplo, luego de 307 minutos de irradiación para la solución del complejo de Galio, la absorción asociada a este complejo es mínima. Se obtiene un comportamiento similar para los complejos de Terbio y Europio cuyos tiempos de irradiación fueron 395 y 207 minutos respectivamente.

Las asignaciones a estas bandas (Fig 3) corresponden a diversas transiciones electrónicas, en general, las bandas de absorción ubicadas por debajo de los 300 nm se asignan a las transiciones LMCT (transferencia de carga ligando metal), mientras que las bandas de absorción por sobre los 300 nm son atribuidas a las transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ que corresponden a los ligandos acetilacetonatos. Estos resultados

demuestran que los tres complejos precursores son foto-reactivos en solución y son el primer paso para proponer a estos complejos como precursores para la foto-deposición de películas delgadas de óxidos metálicos.

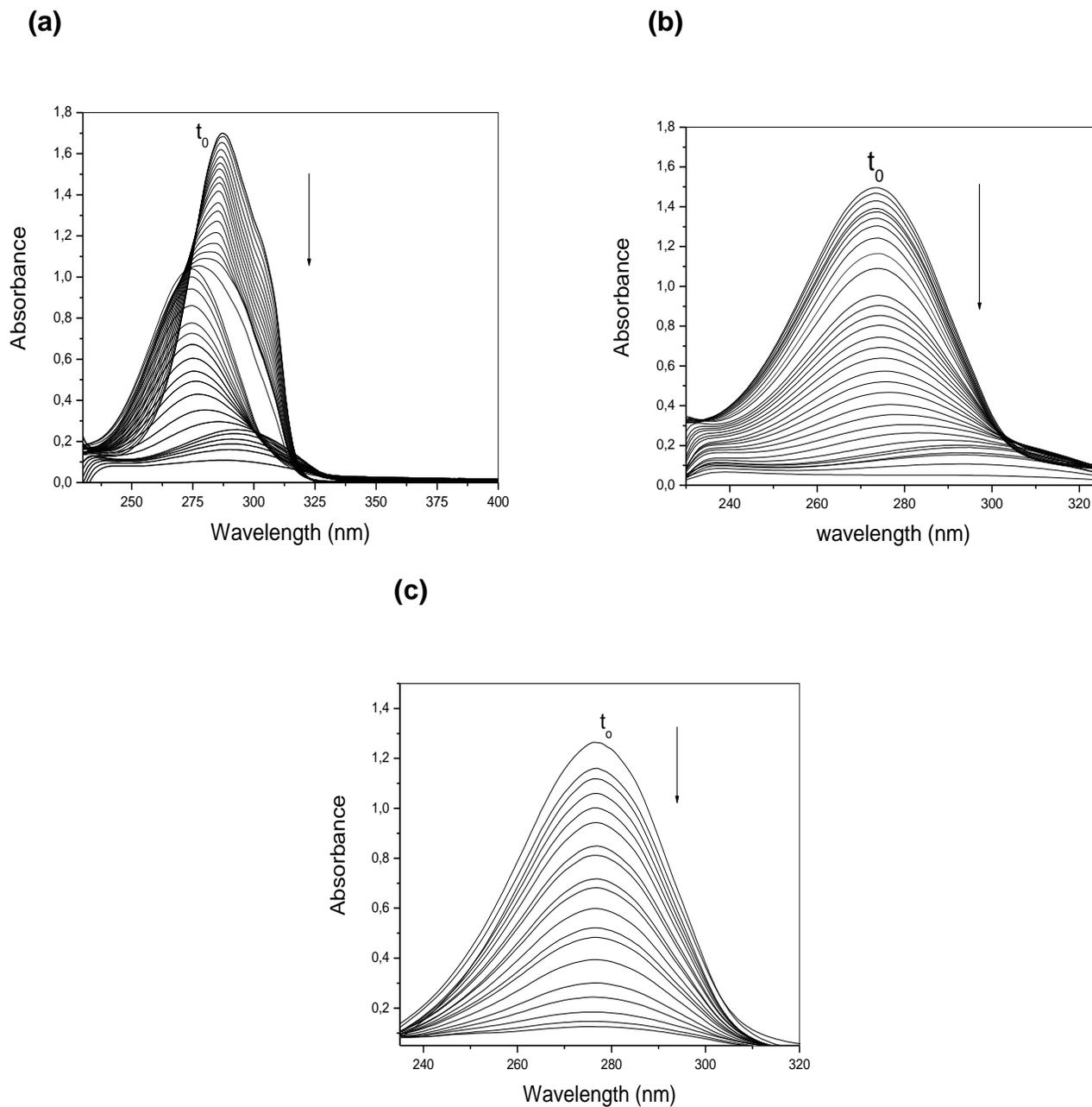


Fig. 3: Cambio espectral UV para los complejos en CH₂Cl₂ **(a)** Ga(acac)₃ ($4,087 \cdot 10^{-5}$ mol/L). $\xi_{\lambda(1,706)} = 417.746 \text{ cm}^{-1} \text{M}^{-1}$. Con tiempo de irradiación total de 307 min. **(b)** Tb(acac)₃ ($6,839 \cdot 10^{-5}$ mol/L). $\xi_{\lambda(1,501)} = 21.945,1 \text{ cm}^{-1} \text{M}^{-1}$. Con tiempo de irradiación total de 395 min. y **(c)** Eu(acac)₃ ($5,002 \cdot 10^{-5}$ mol/L). $\xi_{\lambda(1,266)} = 25.304,5 \text{ cm}^{-1} \text{M}^{-1}$. Con un tiempo de irradiación total de 207 min.

1.2 Análisis XPS

Soluciones de estos complejos fueron depositados sobre sustratos de ITO vía spin-coating, para luego ser ubicados bajo un set de lámparas UV para la formación de las películas delgadas de óxido de Galio co-dopados.

La composición química de las películas resultantes fueron analizadas por espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS). La Fig. 4 muestra el amplio espectro de análisis de XPS, en el rango de energía de enlace de 0-1300 eV.

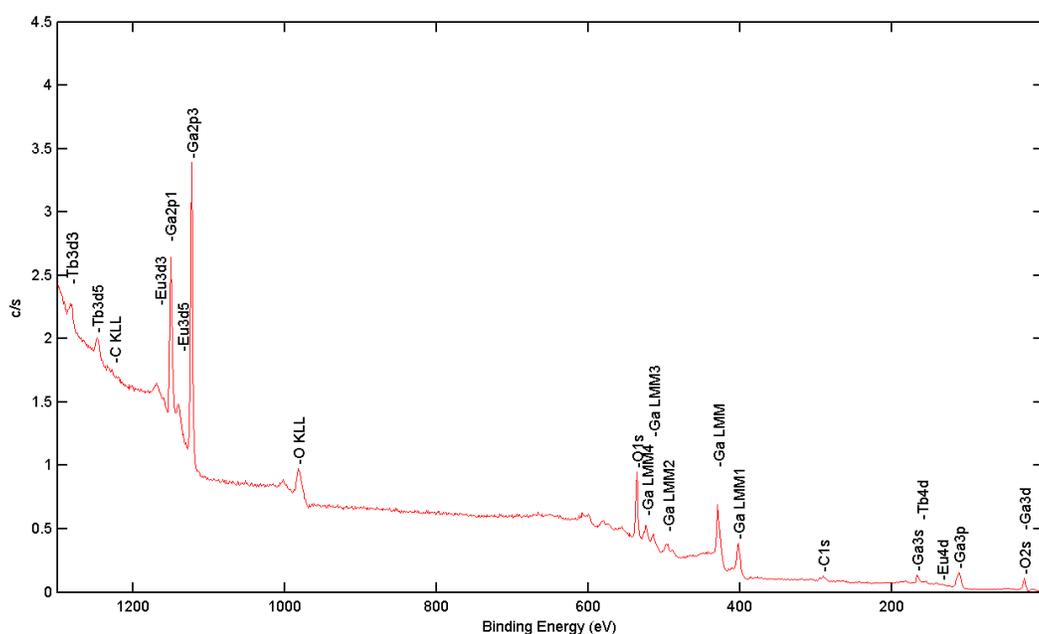


Fig. 4: Espectro general XPS de películas delgadas amorfas de Ga_2O_3 co-dopadas producidas por irradiación UV a 254 nm.

Este espectro muestra la presencia de Galio (38,32%), Terbio (0,46%), Europio (6,79%), Oxígeno (39,59%) y Carbono (14,84%), este último atribuido a los residuos orgánicos de los complejos precursores y/o adsorbido del aire. Las curvas de todos los elementos fueron ajustadas en base a los datos de carbono residual, el cual arrojó una diferencia de 4,14 eV, este valor fue sustraído a los datos de los demás elementos para los análisis posteriores.

Se observan dos peaks a 1116,4 eV y 1118,6 eV atribuidas al átomo de Galio. Para el Galio metálico $2p_{3/2}$ se espera una energía de enlace de 1118,1 eV [28], mientras que para el óxido de galio (Ga_2O_3) $2p_{3/2}$ se espera una energía de 1116,9 eV [29], en base

a lo reportado el primer valor (1116,4 eV) corresponde al Ga metálico, mientras que el segundo al óxido (1118,6 eV).

Como se esperaba, la cantidad de óxido de galio es mucho mayor que el galio metálico, lo que nos indica que nuestra película delgada tiene una alta proporción de óxido.

En el análisis del oxígeno, también encontramos dos estados químicos, uno a 531,5 eV, atribuido al oxígeno residual, es decir, oxígeno que se adhiere a la muestra, pero no forma parte del óxido (O_{abs}) y el otro a 528,9 eV (O_L), el cual pertenece al oxígeno que forma parte del óxido en la muestra (Fig.5).

El O_L 1s se atribuye principalmente a la contribución del enlace Ga-O y O_{abs} 1s al enlace O-H de moléculas de agua que pudiese haber adsorbido la muestra en su preparación [30].

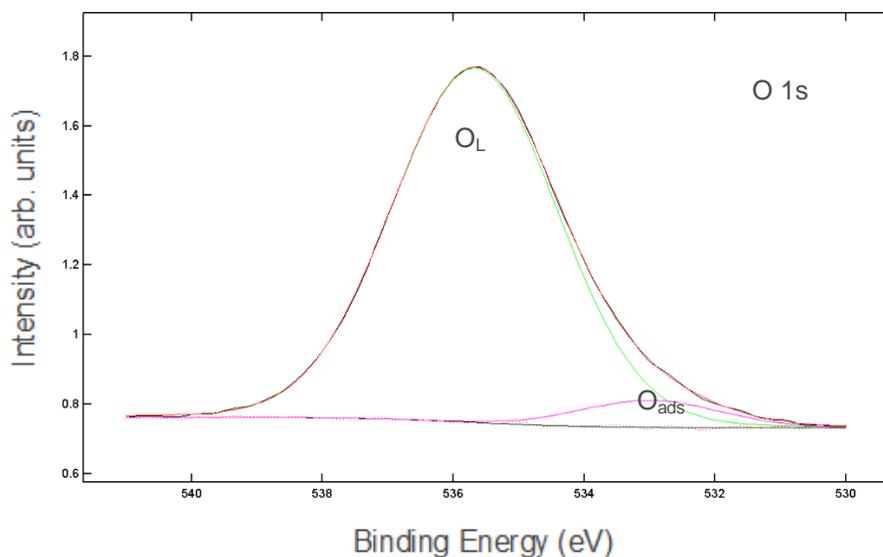


Fig. 5: Espectro de alta resolución de las bandas de O_L y O_{ads} 1s.

Sin embargo, para obtener la estequiometría del óxido de galio analizamos los porcentajes obtenidos en el XPS de galio y oxígeno (39,59/38,32) alcanzando un valor de $1,0 \pm 0,1$, que está por debajo del valor para Ga_2O_3 (3/2) con una relación de 1,5, esto nos indica que la estequiometría del óxido esperado (Ga_2O_3) no fue alcanzada, sino que se obtuvo óxido de galio (II). La estequiometría obtenida puede atribuirse a dos factores a) la fuente de energía, en este caso la irradiación UV no fue suficiente para alcanzar la estequiometría deseada y b) que este análisis ha sido efectuado en un

solo punto en la superficie de la muestra, de modo que este resultado no es representativo.

Si ajustamos la curva para Terbio, tenemos tres peaks, uno a 157,9 eV, 161,9 eV y 164,8 eV, la primera energía de enlace es atribuido a la formación de Tb_2O_3 $4d_{5/2}$, valores similares se han reportado para este óxido [31] y las dos últimas a la formación de TbO_2 $4d_{5/2}$ [32].

Algo similar ocurre con el análisis XPS en la señal del $Eu\ 3d_{5/2}$ (Fig. 6), donde se observan dos peaks a 1143,3 eV y 1145,5 eV atribuidos a Eu^{2+} (EuO) y Eu^{3+} (Eu_2O_3) respectivamente. Datos similares han sido reportados por otros autores [33].

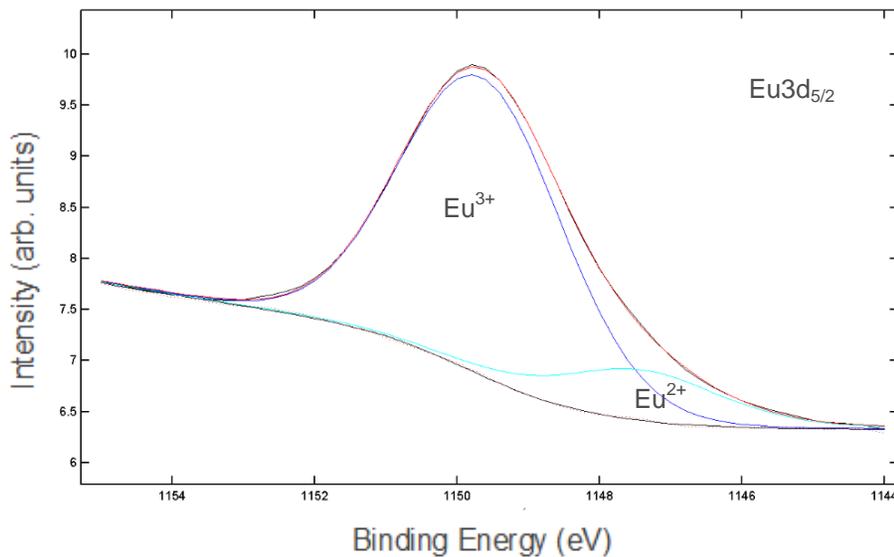


Fig. 6: Espectro de alta resolución de las bandas $Eu\ 3d$ de Eu^{3+} y Eu^{2+} .

2. Propiedades ópticas de las películas foto-depositadas:

2.1 Transmitancia

La transparencia de las películas delgadas, amorfas y tratadas térmicamente a 500 °C, se midieron en sustrato de cuarzo, utilizando un espectrofotómetro UV-Visible con un rango de 200-900nm.

En la Fig. 7a se exhibe el paso de la luz a través de la película delgada. Se observa que para óxido de galio sin dopar, en el rango de luz visible (380-740 nm aprox.) tiene una transparencia de más de 90%, a medida que se dopa con Terbio disminuye drásticamente la transparencia de la película a menos de 40% y al co-dopar con Europio aumenta sustancialmente el paso de la luz en más del 50%. Esto se atribuye a que las películas de óxido de galio co-dopadas son más homogéneas, lográndose con esta mezcla una mejor deposición de la película. Por el contrario, la Fig. 7b muestra la transparencia de las películas tratadas térmicamente. Se observa que la transparencia del Ga_2O_3 también está sobre un 90% en el rango de luz visible. A medida que se dopa con Terbio, nuevamente se observa un decaimiento de la transmitancia por debajo el 50%, y cuando se co-dopa con Europio aumenta su transparencia en más de un 60% (ver Tabla 3).

Cabe destacar que ambas películas, tanto amorfas como tratadas térmicamente decaen sustancialmente su transparencia en el rango del UV, esto nos indica que las películas deben ser excitadas en la región UV, zona donde se produce la mayor absorción de luz en las películas.

Tabla 3: % transmitancia para películas delgadas en el rango del espectro visible **(a)** amorfas y **(b)** cristalinas

(a)	Rango visible (Películas amorfas)	(b)	Rango visible (Películas cristalinas)
Ga ₂ O ₃	Más de 90%	Ga ₂ O ₃	Más de 90%
Ga ₂ O ₃ -Tb	Menos de 40%	Ga ₂ O ₃ -Tb	Menos de 50%
Ga ₂ O ₃ -Tb-Eu	Más de 50%	Ga ₂ O ₃ -Tb-Eu	Más de 60%

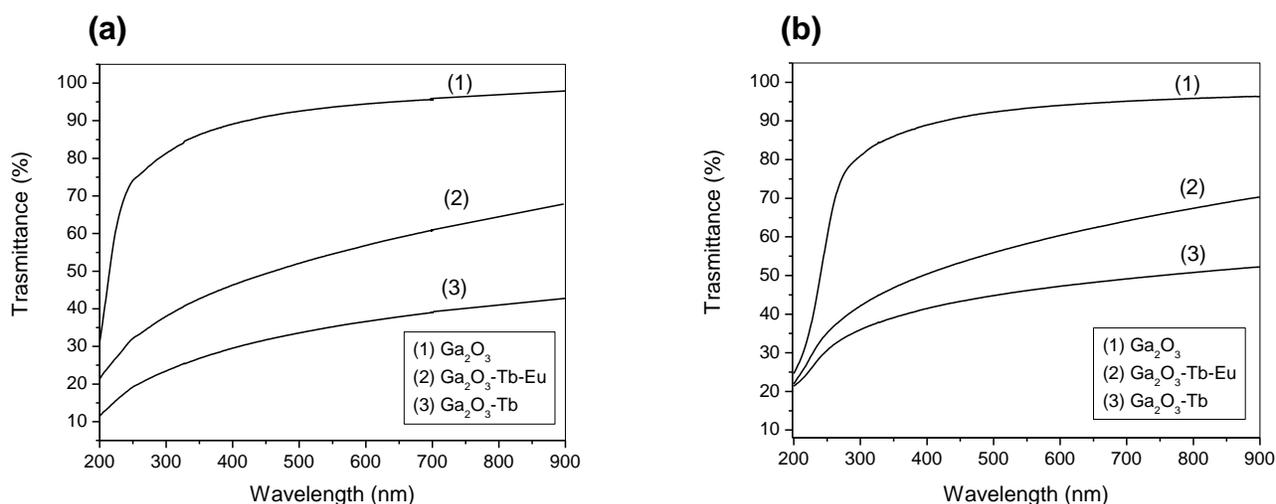


Fig. 7: Espectro de transmisión de películas delgadas depositadas sobre cuarzo **(a)** películas amorfas y **(b)** películas tratadas térmicamente a 500 °C.

2.2 Ancho de banda (Band gap)

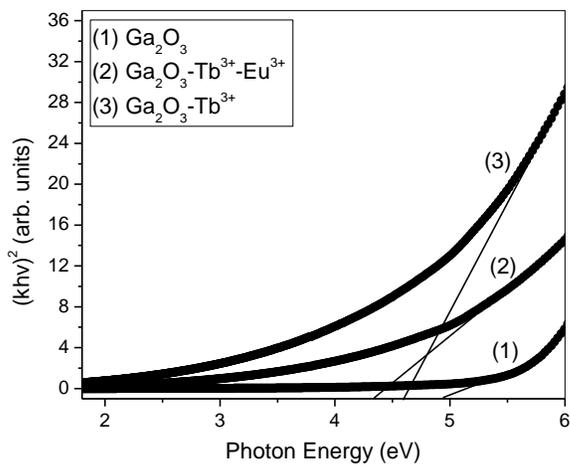
Los band gap fueron obtenidos a partir de los espectros de transmitancia (Fig. 8). Se determinó que para las películas amorfas, el ancho de banda para galio es de 4.9 eV, al igual que en su forma tratada térmicamente, valor que está de acuerdo con otras fuentes bibliográficas [34]. La película amorfa Ga₂O₃-Tb arrojó un valor de 4,6 eV, pero para su forma tratada se obtiene un valor de 4,3 eV. Lo mismo sucede con la película de Ga₂O₃-Tb-Eu amorfas y tratadas, para la primera se obtuvo un valor de 4,4 eV, valor que ha sido reportado por otros autores [33] y para la segunda 4,7 eV. El cambio de valores para las formas tratadas con respecto a la forma amorfa se atribuye a que se favorece la formación total del Ga₂O₃ en la superficie de la muestra, y también al cambio cristalino que adopta la película, análisis que merece un estudio posterior.

La tabla 4 resume los anchos de banda para las formas tratadas térmicamente y amorfas de las películas delgadas en sustrato de cuarzo.

Tabla 4: Band gaps de las películas delgadas **(a)** amorfas y **(b)** cristalinas

(a)	Band gap (eV) Películas amorfas	(b)	Band gap (eV) Películas cristalinas
Ga ₂ O ₃	4,9	Ga ₂ O ₃	4,9
Ga ₂ O ₃ -Tb	4,6	Ga ₂ O ₃ -Tb	4,3
Ga ₂ O ₃ -Tb·Eu	4,4	Ga ₂ O ₃ -Tb·Eu	4,7

(a)



(b)

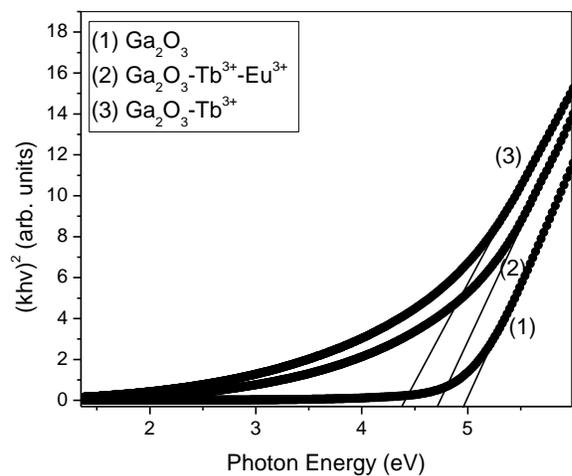


Fig. 8: Determinación de Band gap óptico para las formas **(a)** amorfas y **(b)** cristalinas.

2.3 Propiedades luminiscentes de los óxidos formados.

Para el estudio de las propiedades luminiscentes de las películas foto-depositadas, estas fueron excitadas a una longitud de onda 250 nm.

La Fig 9 muestra los espectros de emisión en el rango visible de películas amorfas. Se observa una pequeña emisión a 435 nm atribuida a óxido de galio [34]. Las intensas bandas de emisión a 542 nm y 631 nm, para las muestras $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}$, pertenecen a transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ asociadas a Terbio respectivamente [35]. Las transiciones $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ del ión Terbio genera la intensa coloración verde de las películas sobre ITO [36]. Por otra parte para las películas $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb-Eu}$ se observan señales ubicadas a 542 nm, 606 nm, 699 nm y 714 nm, que pertenecen a las transiciones electrónicas $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ asociadas a Europio [36], cuyas intensidades son significativamente menores si se compara con las señales de las muestras $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Tb}$.

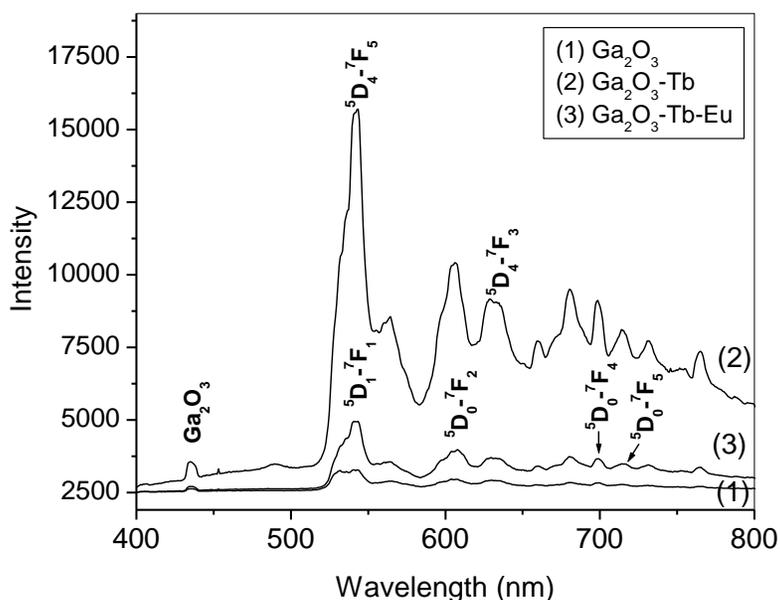


Fig. 9: Espectro de emisión de películas delgadas amorfas. Excitación 250 nm.

Cuando las películas son tratadas térmicamente a una temperatura de 500°C por 3 horas, las señales de Terbio y Europio son modificadas (Fig.10), es decir, las emisiones de Terbio (dopante) son menos intensas que las de Europio (co-dopante). Otra diferencia que es posible observar es el aumento en el número de señales de Terbio y la disminución de número de señales de Europio. Ahora para Terbio tenemos tres emisiones a 542 nm, 630 nm y 680 nm correspondientes a niveles de energía $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ y para Europio sólo se observan dos señales, pero intensas a 699 nm y a 714 nm, donde las emisiones corresponden a niveles de energía $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ respectivamente.

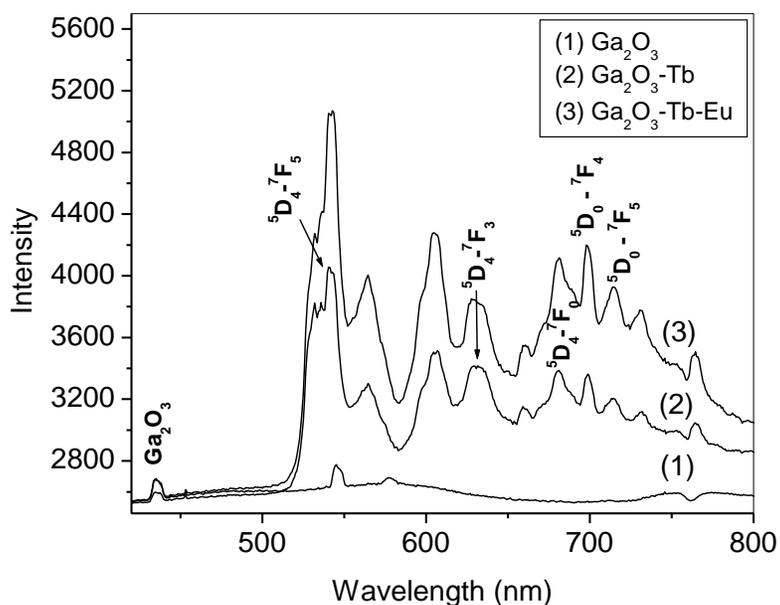


Fig. 10: Espectro de emisión de películas delgadas tratadas térmicamente a 500°C. Excitación 250 nm.

En base a los resultados obtenidos, se observa que independiente de la naturaleza de las películas, si son amorfas ó tratadas térmicamente, prevalecen ciertas señales que corresponden a las transiciones $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ asociadas a Terbio y las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ correspondientes a Europio. Sin embargo para las películas amorfas Ga_2O_3 -Tb (dopadas) exhiben una gran intensidad en las señales de emisión, pero cuando estas mismas películas son co-dopadas (Ga_2O_3 -Tb-Eu) las señales disminuyen drásticamente. Con esta información es posible proponer el siguiente mecanismo que explique este comportamiento.

En la Fig. 11a se exhibe el mecanismo de transferencia energética para las emisiones de luminiscencia para los depósitos amorfos. En el caso de las películas Ga_2O_3 -Tb se proponen las siguientes etapas: (1) la muestra es excitada por luz UV a 250 nm, cuya energía es suficiente dado el band gap (4.9 eV) del óxido de galio. Para las películas dopadas (2) la energía absorbida es transferida preferentemente a los niveles 5D_4 del ión Terbio (3) que finalmente decaen hacia los niveles 7F_5 , y 7F_3 que responden a la emisión verde característica de Terbio. En el caso de las películas co-dopadas (Ga_2O_3 -Tb-Eu), las señales asociadas a Terbio disminuyen, lo cual atribuimos a la presencia de un segundo elemento (Eu) produciendo (4) que parte de la energía absorbida por la matriz sea transferida predominantemente hacia el nivel 5D_0 del ión Eu, por otro lado, puede ocurrir que (5) parte de la energía recibida por el nivel 5D_4 del ión Terbio sea transferida hacia el nivel 5D_0 de Europio (transferencia de energía no radiativa), la cual finalmente decaen hacia los niveles 7F_4 y 7F_5 que corresponden a la emisión roja de Eu. Por otro lado en la Fig. 11b se observa el mecanismo propuesto para los depósitos tratados térmicamente: (1) excitación de la muestra a 250 nm. Para las películas dopadas, (2) la energía absorbida por la matriz es transferida hacia los niveles 5D_4 de Tb, (3) la cual posteriormente decae hacia los niveles 7F_5 , y 7F_3 de Terbio emitiendo el color verde característico. Para las películas co-dopadas (4) la energía absorbida por la matriz es transferida de modo simultáneo hacia los niveles 5D_4 y 5D_0 correspondientes a Tb y Eu respectivamente (5) parte de la energía recibida en el nivel 5D_4 de Tb es transferida de forma no radiativa hacia el nivel 5D_0 de Eu, (6) la cual finalmente decae hacia los niveles 7F_4 y 7F_5 del ión Eu emitiendo luz roja, de ahí que las señales correspondiente al Eu aumenten y las asociadas al Tb disminuyan.

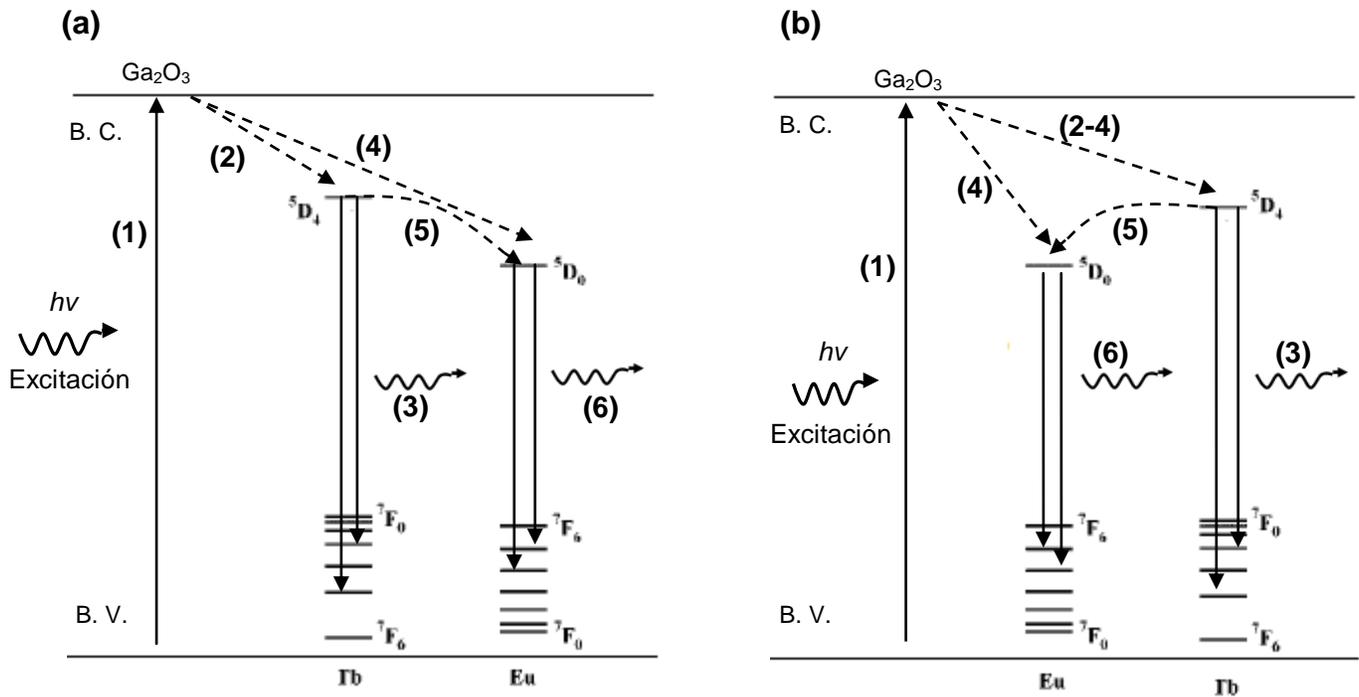


Fig. 11: Mecanismo propuesto para el proceso de fotoluminiscencia en películas delgadas **(a)** amorfas y **(b)** cristalinas. Las flechas continuas representan emisiones. Flechas segmentadas energía no radiativa.

IV. Conclusión

En este trabajo se ha demostrado que es posible obtener películas delgadas de óxido Galio dopadas y co-dopadas con terbio y europio mediante la técnica PMOD. Las películas pudieron ser depositadas pues los complejos precursores en solución se descomponen mediante irradiación directa de luz ultravioleta, provocando el rompimiento total y/o parcial de los enlaces intermoleculares (metal-ligando), indicándonos que son químicamente foto-reactivos.

Las películas delgadas amorfas se analizaron mediante XPS, este análisis muestra que las películas contenían una baja concentración de oxígeno absorbido, y la presencia de carbono residual atribuido a los residuos orgánicos provenientes de los ligandos. De acuerdo a los datos proporcionados por esta técnica, se observa la formación de Ga_2O_3 y mediante un tratamiento cualitativo la formación de GaO en la superficie de la muestra, que probablemente contenga la formación de ambos óxidos. Es por esta razón que se estimó tratar térmicamente las muestras para favorecer la formación del Ga_2O_3 , el cual requiere un análisis posterior.

De acuerdo a las propiedades ópticas de las películas estas mostraron ser transparentes en el rango visible pero al producir el dopaje, se observa una disminución en la transmitancia, sin embargo en el co-dopaje de las muestras se exhibe un leve aumento de la transparencia, probablemente a que el efecto del co-dopaje genera una película más homogénea.

Con respecto a los valores obtenidos de band gap óptico para todas las muestras (amorfas y tratadas térmicamente) están acorde a lo que establece la literatura.

En el estudio de las propiedades luminiscentes para los depósitos dopados y co-dopados se observaron bandas de emisiones comunes para ambos estados, tanto amorfos como cristalinos, asignados a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, y $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ correspondiente al terbio y las transiciones $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ asociados al europio. Con estos datos ha sido posible postular un mecanismo de transferencia de energía preliminar, el cual merece un estudio posterior para confirmar tal propuesta.

De acuerdo con estos antecedentes, esta metodología puede ser un potencial método de fabricación de materiales opto-electrónicos.

V. Referencias

- [1] Z. Liu, J. Zhang, B Han, J. Du, T. Mu, Y. Wang, Z. Sun, *Micropor. Mesopor. Mater.* 81 (2005) 169.
- [2] P. Che, J. Meng, L. Guo, *J. Lumin.* 122&123 (2007) 168.
- [3] J. H. Hao, J. Gao, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5590.
- [4] Z.L. Wang, R.P. Gao, J.L. Gole, J.D. Stout, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1938.
- [5] Y.Q. Zhu, W.B. Hu, W.K. Hsu, M.Terrones, N. Grobert, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, H. Terrones, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 3173.
- [6] Z. G. Bai, D.P. Yu, H.Z. Zhang, Y. Ding, X.Z. Gai, Q.L. Hang, G.C. Xiong, S.Q. Feng, *Chem. Phys. Lett.* 303 (1999) 311.
- [7] C. Echevarría: caracterización y crecimiento de películas delgadas de GaN dopadas con tierras raras por el método de deposición por láser pulsado, Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario De Mayagüez, 2005.
- [8] C. Crisafulli, S. Scire, S. Giuffrida, G. Ventimiglia, R. Lo Nigro, *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 51-57.
- [9] S. Giuffrida, L. Costanzo, G. Condorelli, G. Ventimiglia, I. Fragala, *Inorganica Chimica Acta* 358 (2005) 1873-1881.
- [10] Rubén Darío Cárdenas Espinosa: Diseños electrónico análogo, Universidad Autónoma de Manizales, Departamento de Caldas, Colombia, 2009.
- [11] C. Sanchez, Capítulo 7 Semiconductores. Disponible en: <http://www.juntadeandalucia.es/averroes/iesbahiadecadiz/pdf/electr/cesarsanchez/modulo8/tema7.pdf>
- [12] P. Gollakota: Investigation of Europium doped wide band gap oxides and an annealing study of the amorphous oxide semiconductor-indium gallium zinc oxide, Faculty of North Carolina, State University, (2006).
- [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] H. Woo Kim, N. Ho Kim, *Journal of Compounds* 389 (2055) 177-181.
- [15] X. Liu; G. Qiu; Y. Zhao; N. Zhang; R. Yi: Gallium oxide nanorods by the conversion of gallium oxide hydroxide nanorods, Department of Inorganic Materials, Central South University, Changsha, Hunan, China, (2007).
- [16] F. Zhu; Z. Yang; W. Zhou; Y. Zhang: Large well-aligned nanostructures of β -Ga₂O₃ synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition, National Key Laboratory of Nano/Micro Fabrication Technology, Institute of Micro and Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, (2006).
- [17] K.F. Cai; S. Shen; C. Yan; S. Bateman: Preparation, characterization and formation mechanism of gallium oxide nanowires, Functional Materials Research Laboratory, Tongji University, Siping Road, Shanghai, China, (2008).
- [18] Z. Li; B. Zhao; P. Liu; Y. Zhang: Synthesis of gallium oxide nanowires and their electrical properties, Department of Physics, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, China, (2008).
- [19] J. Zhang; Z. Liu; C. Lin; J. Lin: A simple method to synthesize β -Ga₂O₃ nanorods and their photoluminescence properties, Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, China, (2005).

- [20] X. Xiang; C. Cao; Y. Guo; H. Zhu: A simple method to synthesize gallium oxide nanosheets and nanobelts, Research Center of Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing, China, (2003).
- [21] Ch. Jin; H. Kim; K. Baek; H. W. Kim; Ch. Lee: Preparation, structure, and photoluminescence properties of Ga₂O₃/ SnO₂ coaxial nanowires, Department of Materials Science and Engineering, Inha University, India, (2010).
- [22] F. Li, N. Li, M. Wang, S. Xu, H. Zhang, The Journal of Biological and Chemical Luminescence DOI 10.1002/bio.1166.
- [23] Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 5 (2004) 183-202.
- [24] D. Fernandes, A. Mucciolo, H. Felinto, Wiley InterScience DOI 10.1002/app.20771.
- [25] S. Wang, W. Wang, Y. Qian, Materials Research Bulletin 35 (2000) 2057-2062.
- [26] Choo Hwan Chang, Myung Hee Yun, Won Jong Choi. Synthetic Metals 145 (2004) 1–6
- [27] R. Chora-Corella, M. García-Hipólito, O. Álvarez-Fragoso, M. A. Álvarez-Pérez, C. Falcony. Revista Mexicana de Física. 55 (3) 226-231.
- [28] Romand R., Roubin M., Deloume J-P. J. Solid State Chem. 25, 59 (1978).
- [29] Battistoni C., Dormann J.L. Fiorani D., Paparazzo E., Viticoli S. Solid State Commun. 39, 581 (1981).
- [30] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000) 1319.
- [31] Uwamino Y., Ishizuka Y., Yamatera H. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 34, 69 (1984)
- [32] Sarma D.D., Rao C.N.R. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 20, 25 (1980)
- [33] G.Cabello, L. Lillo, C. Caro, G.E. Buono-Core, B. Chornik, M.a. Soto. Journal of Non-Crystalline Solids. 354 (2008) 3919-3928.
- [34] G. Sinha, A. Patra. Chemical Physics Letters 473 (2009) 151-154.
- [35] Arunachalam R. Lakshmanan, Seon-Bae Kim, Hyun M. Jang, Byung G. Kum, Bong K. Kang, Soonyeong Heo, and Dongsung Seo. Advanced Functional Materials DOI: 10.1002/adfm.200600010.
- [36] F. Li, N. Li, M. Wang, S. Xu, H. Zhang. The Journal of Biology and Chemical Luminescence DOI 10.1002/bio.1166.