

**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**

**Caracterización óptica de películas delgadas  
foto-depositadas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  co-dopadas con  
 $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$**

**Alumno: Francisco Cabrera Valenzuela**

**Profesor guía: Gerardo Cabello G**

**Enero 2011**



**Universidad del Bío-Bío**

**Facultad de Educación y Humanidades**

**Escuela de Pedagogía en Ciencias Naturales**

**Carrera de Pedagogía en Ciencias Naturales mención Química**

# **Caracterización óptica de películas delgadas foto-depositadas de $\text{Ga}_2\text{O}_3$ co-dopadas con $\text{Dy}^{3+}$ y $\text{Cr}^{3+}$**

**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.**

**Francisco Cabrera V.**

**Alumno**

**Dra. Claudia Caro D.**

**Profesor Corrector**

**Dr. Gerardo Cabello G.**

**Profesor Guía**

## **Agradecimientos**

Esta tesis, si bien ha requerido de bastante esfuerzo y mucha dedicación por parte de mi persona, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré y muchas de las cuales han sido un soporte muy fuerte en momentos de angustia y desesperación.

Primero y antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo mi periodo de estudio.

A mi profesor guía Dr. Gerardo Cabello Guzmán, por su incondicional ayuda, por toda su sabiduría entregada, su paciencia y su buena disposición para enseñar. Por la hermosa persona que es y por toda la comprensión que siempre tuvo.

Al profesor corrector Dra. Claudia Caro D., por su buena disposición en la corrección y sugerencias de este trabajo y por todos y cada uno de los consejos que me dio durante mi formación académica.

A una persona muy especial que me llena amor y de alegría cada día, mi polola Daniela, y a cada uno de mis amigos y compañeros que me ayudaron en esta etapa de mi vida.

Y por último esta tesis está dedicada a mis Padres y a mi hermana por el amor que me brindan cada día, por su eterna preocupación y por todo el esfuerzo realizado para que yo pudiese alcanzar mis sueños.

Gracias a todos.

## ÍNDICE

Resumen	05
<b>I. Introducción</b>	<b>06</b>
Óxido de galio	07
Óxido de galio dopado con Dy <sup>3+</sup>	08
Óxido de galio dopado con Cr <sup>3+</sup>	08
Hipótesis	09
Objetivos	10
<b>II. Metodología</b>	<b>11</b>
Monitoreo de la foto-reactividad de los complejos	11
Preparación y foto-deposición de complejos	11
Caracterización de las películas foto-depositadas:	12
a) Determinación de las transparencias de películas	12
b) Determinación de la composición de las películas	12
c) Determinación de las propiedades foto-luminiscentes	12
<b>III. Análisis de Resultados</b>	<b>13</b>
Foto-reactividad del complejo en solución	13-15
Caracterización de los foto-depósitos:	16
a) Análisis XPS	16-17
b) Análisis XRD	18
c) Transparencia de las películas	19-21
d) Evaluación de las propiedades foto-luminiscentes	22-24
e) Mecanismo propuesto	25-26
<b>IV. Conclusión</b>	<b>27</b>
<b>V. Referencias</b>	<b>28</b>

## RESUMEN

A través de un método de deposición fotoquímica, se depositaron capas de complejos metálicos  $\beta$ -dicetonatos de  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  dopada con  $\text{Dy}(\text{acac})_3$  y co-dopada con  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  al 20% en mol sobre sustratos de Si (100). Las soluciones de los complejos fueron depositadas sobre sustratos de Si y cuarzo, los cuales fueron irradiadas bajo luz UV a 254 nm durante 24 horas por un periodo de diez días, para generar la formación de películas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ .

Los depósitos obtenidos mediante esta técnica, fueron caracterizados en su composición por Espectroscopia de foto-electrónica de rayos X (XPS) y en su estructura por Difracción de Rayos X (XRD).

Las propiedades ópticas y foto-luminiscentes (PL) de las películas formadas se determinaron por espectroscopía UV-visible y por espectroscopía de fluorescencia respectivamente.

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas ha despertado un gran interés desarrollar métodos de deposición de materiales nano-estructurados a bajas temperaturas, principalmente por que involucran un menor gasto energético en el proceso y por que los parámetros involucrados son de fácil manipulación y no requieren de medidas extremas.

Es por esto, que se han diseñado una gran variedad de técnicas de deposición de materiales, siendo una de estas la técnica de sol-gel, la cual ha sido utilizada en la preparación de materiales poli-cristalinos y amorfos a baja temperatura [1], y el éxito de esta tecnología ha permitido su uso en gran número de estudios y aplicaciones como por ejemplo; sensores, celdas solares y dispositivos opto-electrónicos en general [1].

Últimamente se han desarrollado algunas metodologías de deposición fotoquímica, en las cuales utilizan la radiación UV como fuente de energía para la preparación de películas delgadas de óxidos metálicos semiconductores. Producto de esto, se ha logrado desarrollar el método fotoquímico llamado **Liquid Phase Photodeposition (LPPD)** que consiste en la utilización de complejos metálicos  $\beta$ -dicetonados, los que son disueltos en disolventes orgánicos e irradiados a longitudes de onda de 254 nm y 300 nm. Gracias a esta técnica se han obtenido partículas nano-métricas o películas delgadas de Cu sobre sustratos de Si [2-3] y depósitos de haluros metálicos ( $\text{SrCl}_2$   $\text{SrF}_2$ ). [4-5]

Otro método fotoquímico recientemente reportado es the **photochemical deposition (PCD)** que consiste en la inmersión de un sustrato en una solución acuosa que contiene sales del metal a depositar la que es irradiada con luz UV, la película depositada es el resultado de diversas reacciones fotoquímicas que ocurren en la solución. Así por ejemplo se han depositado películas delgadas de CdSe [6], PbS [7], ZnSe [8],  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_3$  [9],  $\text{SnO}_2$ [10],  $\text{Cu}_x\text{S}$  [11] y  $\text{CuInS}_2$ [12], por esta metodología. El uso de este método ha permitido un buen control en la deposición, debido a los ajustes en la iluminación sobre la solución, la utilización de una gran variedad de sustratos (conductores y no conductores), y algunos parámetros como la asistencia de una fuente sonicadora en la solución que ayuda a dirigir la reacción y en consecuencia favorece la deposición del film [13-14].

Cabe mencionar, la técnica de foto-deposición en fase sólida (películas delgadas), la cual ha sido encabezada por R.H. Hill y colaboradores [15-16]. Este método conocido como **Photochemical Metal organic deposition (PMOD)** consiste en el depósito de una película amorfa de un complejo metálico u órgano-metálico sobre una superficie, mediante la técnica de spin-coating, la que 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. Por medio de esta metodología se han logrado depositar una gran variedad de metales u óxidos con diseños litográficos de 2-50  $\mu\text{m}$  (fotolitográfica) [17].

### **Óxido de Galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )**

Recientemente el óxido de galio ha despertado un gran interés, debido a sus notables propiedades físicas y mecánicas, que lo convierten en un material útil para muchas aplicaciones ópticas, opto-electrónicas y como material huésped para el dopaje de iones lantánidos como material luminiscente.

El óxido de galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) es un semiconductor tipo n, el cual puede adoptar cinco estructuras cristalinas diferentes, como lo son;  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$  y  $\epsilon$  fases, siendo la fase más estable el  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 4.8 \text{ eV}$ ), el cual cristaliza a una temperatura más alta que las otras fases [17]. Del mismo modo, se ha reportado recientemente que los cristales de  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{O}_3$  han sido aplicados para la generación de dispositivos opto-electrónicos, debido a que los cristales son transparentes en un amplio rango del espectro electromagnético, además son potencialmente electro-conductores, presentado una excelente estabilidad química y física. [17]

Debido a estas características el óxido de galio ha sido utilizado como material en la fabricación de sensores de gases y sensores de temperatura, catalizadores y materiales ópticos [18-19].

### Óxido de Galio dopado con Dy<sup>3+</sup>

Estudios recientes han demostrado que al dopar una película de un semiconductor (por ejemplo un óxido metálico) con Dy<sup>3+</sup>, se obtienen películas cristalinas de mejor calidad, mejorando la estructura y las propiedades de las películas de los óxidos [20]. Las bandas de excitación del Dy<sup>3+</sup> se encuentran en la región comprendida entre los 220-280 nm. La distribución de energía del espectro del disprosio y sus emisiones en el espectro visible, dependen de la concentración del compuesto. También cabe destacar, que las emisiones dentro del espectro visible del disprosio son de color azul (470-500nm) asociadas a las transiciones  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ , y de color amarillo (570-600) atribuidas a las transiciones  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ . [21].

### Óxido de Galio dopado con Cr<sup>3+</sup>

Estudios realizados con el dopaje de Cr<sup>3+</sup>, han establecido que las películas formadas muestran espectros de emisión en el espectro visible. Además se ha encontrado que la intensidad de emisión aumenta con el tratamiento térmico al que es sometida la muestra en su fabricación, de este modo la calidad cristalina de las películas mejora [22]. Según autores [23], el Cr<sup>3+</sup> emite alrededor de los 690-703 nm atribuidas a las transiciones  $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$  correspondiente al color rojo del espectro visible, y cerca de los 708 nm asociadas a las transiciones  $^2E \rightarrow ^4A_2$ .

El propósito de este trabajo es la preparación de películas delgadas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Dy<sup>3+</sup> y co-dopadas con Cr<sup>3+</sup>, utilizando el método de PMOD, con el fin de estudiar sus propiedades ópticas y luminiscentes. Este método consiste en la deposición de complejos sobre la superficie de un determinado sustrato para la formación de películas delgadas, mediante la técnica de sping-coating, para luego irradiar la muestra con luz UV y provocar así la pérdida de los ligandos desde el sustrato y obtener la deposición del metal o del óxido metálico dopado y co-dopado.

## HIPÓTESIS DE TRABAJO

- 1) Los complejos  $\beta$ -dicetonatos de Ga(III), Dy(III) y Cr(III) son foto-químicamente reactivos, de tal modo que cuando son irradiados con luz UV en una atmósfera presente de oxígeno, estos liberan los ligandos depositando el metal como película delgada, dando origen a la formación del óxido metálico respectivo, esto es; la descomposición del material orgánico y la deposición del producto inorgánico en el sustrato, de acuerdo a las siguientes ecuaciones generales:



Donde: M = Ga, Cr                  Ln = Dy                  L = CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>

- 2) Las películas Foto-depositadas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> por esta metodología foto-química, presentan propiedades luminiscentes, las cuales producen emisiones en el espectro visible cuando son excitadas a longitudes de onda en la región UV.

## OBJETIVOS GENERALES

- 1) Realizar la formación de películas delgadas de óxido de galio dopadas con  $\text{Dy}^{3+}$  y co-dopadas con  $\text{Cr}^{3+}$  a partir de complejos  $\beta$ -dicetonatos de Ga(III), Dy(III) y Cr(III) mediante un método Foto-químico en fase sólida (PMOD).
- 2) Estudiar las propiedades foto-luminiscentes de las películas dopadas ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$ ) y co-dopadas ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ ) verificando un cambio en las emisiones.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Determinar la foto-reactividad de los complejos  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Dy}(\text{acac})_3$  y  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  en soluciones de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como precursores adecuados para la foto-deposición en fase sólida.
- 2) Realizar la foto-deposición de los complejos  $\beta$ -dicetonatos de Ga(III), Dy(III) y Cr(III) para la confección de películas delgadas dopadas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$  y películas co-dopadas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ .
- 3) Caracterizar la composición química de las películas obtenidas por XPS y su estructura mediante análisis por XRD.
- 4) Evaluar las propiedades ópticas de las películas generadas; tales como transparencia y la determinación del band gap óptico mediante espectroscopia UV-visible.
- 5) Estudiar las propiedades luminiscentes de las películas dopadas y co-dopadas, verificando un aumento ó disminución de las emisiones ó bien un cambio espectral de los foto-depósitos.

## II. METODOLOGÍA

### 1. Monitoreo de la foto-reactividad en solución de los complejos $\beta$ -dicetonatos de Ga(III), Dy(III) y Cr(III).

La foto-reactividad de los complejos precursores fueron monitoreadas por espectroscopia UV-visible Perkin Elmer Modelo lambda 25 UV- Vis, utilizando los complejos comerciales (Sigma-Aldrich) de Ga(acac)<sub>3</sub>, Dy(acac)<sub>3</sub> y Cr(acac)<sub>3</sub> los que fueron disueltos en diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Se prepararon tres soluciones, Ga(acac)<sub>3</sub> ( $2,724 \cdot 10^{-5}$  M), Dy(acac)<sub>3</sub> ( $9,045 \cdot 10^{-5}$  M) y Cr(acac)<sub>3</sub> ( $1,723 \cdot 10^{-4}$  M), la irradiación se realizaron en cubetas de cuarzo con un camino óptico de 1 cm, la irradiación se realizó con lámparas UV de Hg de baja presión de 6W a 254 nm.

### 2. Preparación y dispersión de los complejos de Ga(acac)<sub>3</sub>, Dy(acac)<sub>3</sub> y Cr(acac)<sub>3</sub> para la foto-deposición de las películas delgadas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup> y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>.

Para la formación de las películas dopadas, se preparó soluciones de los complejos precursores de Dy(III) y Cr(III) al 20% en mol con respecto a la cantidad del complejo  $\beta$ -dicetonato de Ga(III), los cuales se disolvieron en diclorometano y posteriormente fueron dispersados sobre sustratos de Si(100) (1 cm<sup>2</sup>) y sustratos de cuarzo (2 cm<sup>2</sup>) mediante un dispensador rotatorio a 1500 rpm, técnica conocida como spin-coating. Finalmente los complejos depositados sobre los sustratos fueron irradiados con un set de lámparas UV de 6W a una longitud de onda de 254 nm, durante 24 horas por un periodo de diez días, para su foto-deposición en la generación de las películas dopadas y co-dopadas.

La mitad de los foto-depósitos irradiados fueron introducidos en una mufla tubular Lindberg Blue modelo TF55030C a 800°C durante 3 horas.

## **CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS FOTO-DEPOSITADAS**

### **a) Determinación de las transparencias de películas**

La determinación de las transparencias de las películas se realizó mediante espectroscopia UV-visible Perkin Elmer Modelo lambda 25 UV- Vis. Para esto se prepararon tres soluciones; 1)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , 2)  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$  y 3)  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ , las cuales se depositaron sobre placas de cuarzo de 2\*2 cm aprox., las que fueron irradiadas con lámparas UV de 6W durante un periodo de 10 días.

### **b) Determinación de la composición de las películas foto-depositadas por XPS (Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X)**

La caracterización de las películas obtenidas se realizó mediante XPS (Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X), modelo XPS-Auger Perkin Elmer electrón spectrometer modelo PHI 1257, con él cual se obtuvo la composición química de las películas, analizando la superficie de las mismas, emitiendo un espectro que mediante las diferencias de energías de enlace de los elementos presentes en la muestra, entrega la composición elemental de las películas foto-depositadas.

### **b) Determinación de la estructura de las películas foto-depositadas por XRD (Difracción de rayos X)**

La estructura de las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante un análisis XRD (Difracción de rayos X), a través de un Difractómetro modelo Bruker D8 Advance, usando radiación  $\text{CuK}\alpha_1$ , 2, KB.

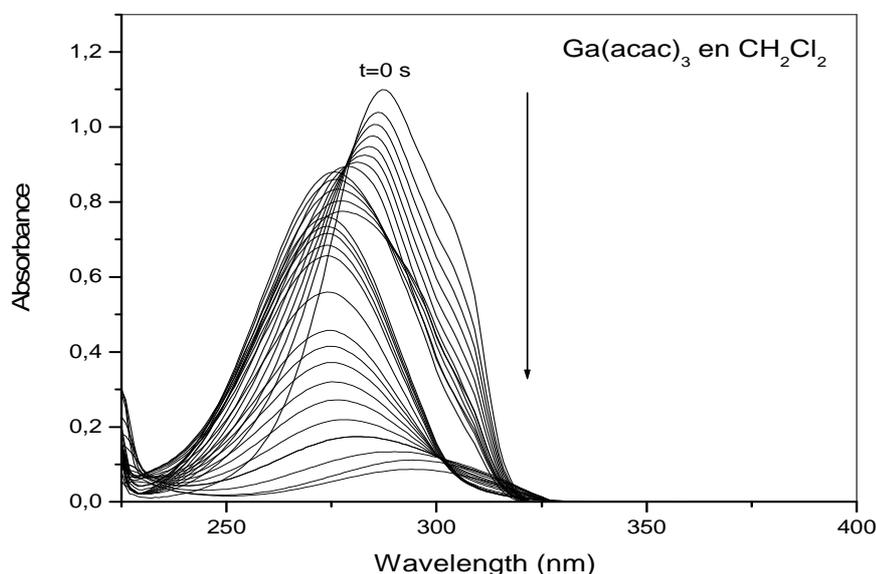
### **c) Determinación de las propiedades foto-luminiscentes**

La determinación de las propiedades foto-luminiscentes de los foto-depósitos de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  fue monitoreada por un fluorímetro marca Ocean Optics Inc. Modelo QE65000 Scientific-grade Spectrometer. La fuente de excitación se fijo a los 254 nm. Todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

### III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

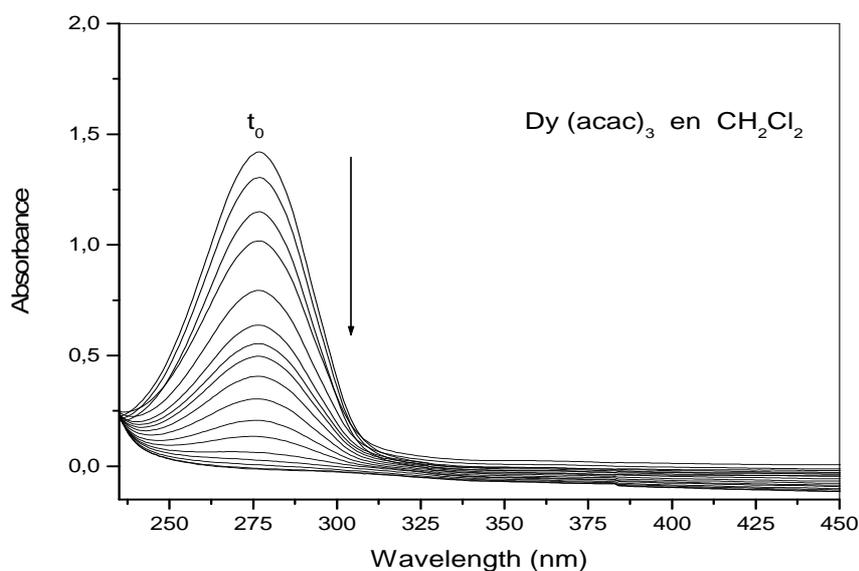
#### 1) Foto-reactividad de los complejos en solución

Para demostrar la foto-reactividad del complejo precursor se llevó a cabo una fotólisis en solución de cada uno de ellos. En la **Fig. 1** se exhibe este comportamiento en donde a medida que transcurre el tiempo de irradiación del complejo  $\text{Ga}(\text{acac})_3$ , este disminuye su banda de absorción determinado por espectroscopía UV-visible. El complejo de  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  fue irradiado con luz UV a una longitud de onda de 254 nm, como es posible observar, las bandas de absorción pueden ser asignadas a varias transiciones electrónicas, en este caso la banda a 287 nm es asignada a transiciones transferencia de carga ligando metal (LMCT) [24-25] la cual se desplaza a menor longitud de onda producto de la irradiación. Por otro lado, es posible observar una leve absorción a 307 nm (un hombro) asociado transiciones intraligando  $\pi \rightarrow \pi^*$ , la cual desaparece rápidamente producto de la irradiación. Estos resultados demuestran la foto-reactividad del complejo de Ga(III) en solución, lo que traduce en la descomposición del mismo a medida que transcurre el tiempo expuesto a radiación UV.



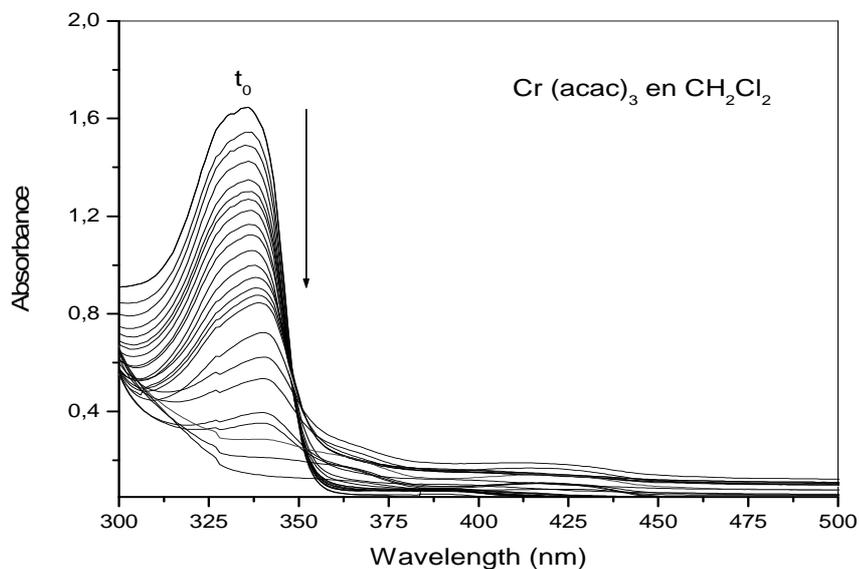
**Fig. 1.** Espectro de absorción UV-visible del complejo  $\text{Ga}(\text{acac})_3$   $2,724 \cdot 10^{-5}$  M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante 223 minutos de irradiación ( $\xi = 40381,8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  a  $\lambda = 287 \text{ nm}$ )

Por su parte, la **Fig. 2** muestra la foto-reactividad del complejo de  $\text{Dy}(\text{acac})_3$  que al igual que el complejo anterior, exhibe la disminución de la banda de absorción, en este caso a 277 nm asociado a transiciones transferencia de carga ligando metal (LMCT). Del mismo modo, esta disminución de las bandas del complejo de Dy(III) producto de la irradiación UV a la que fue sometido demuestra su foto-reactividad en solución.



**Fig. 2.** Espectro de absorción UV-visible del complejo  $\text{Dy}(\text{acac})_3$   $9,045 \cdot 10^{-5}$  M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante 360 minutos de irradiación ( $\xi = 15710,3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  a  $\lambda = 277 \text{ nm}$ )

A su vez, la **Fig. 3**, muestra la foto-reactividad del complejo  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , que exhibe un comportamiento similar a los complejos anteriores; la desaparición de las bandas de absorción a 335 nm asociados a transiciones transferencia de carga ligando metal (LMCT).



**Fig. 3.** Espectro de absorción UV-visible del complejo Cr (acac)<sub>3</sub>  $1,723 \cdot 10^{-4}$  M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durante 321 minutos de irradiación ( $\xi = 9553,1 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$  a  $\lambda = 335 \text{ nm}$ )

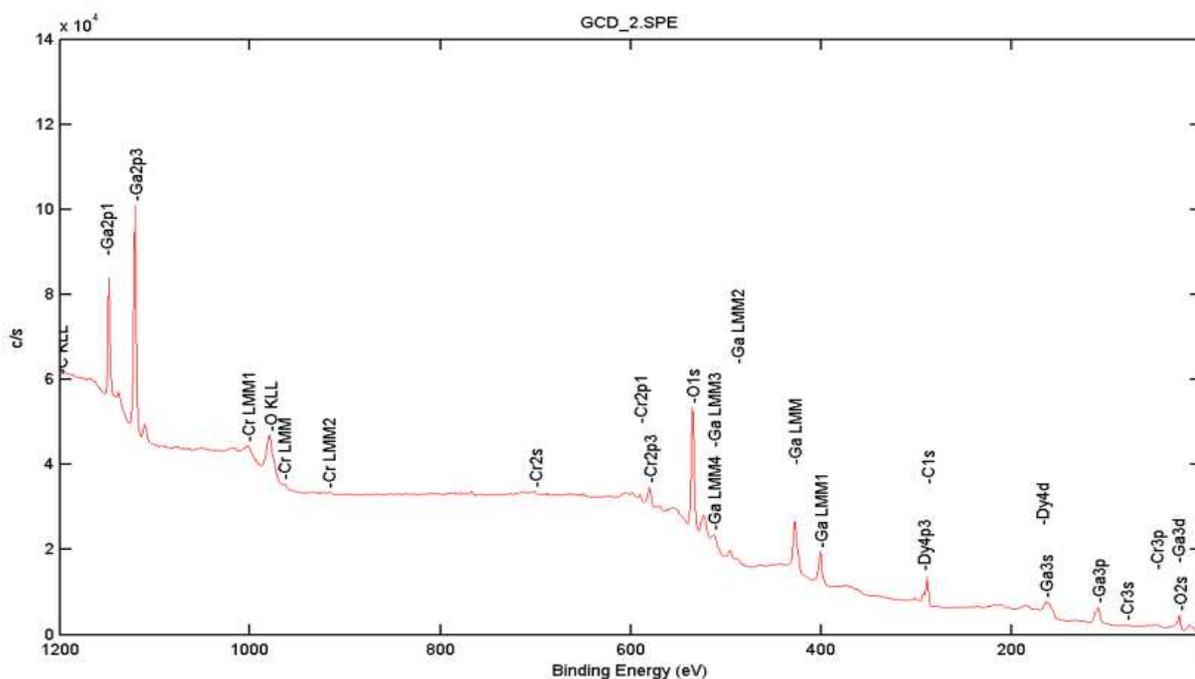
Se logra concluir que la descomposición de estos complejos se debe a su interacción con los fotones UV, pues la energía que es absorbida por los complejos produce la disociación de la molécula afectando los enlaces de ella, lo que trae como consecuencia la descomposición del mismo, el cual se ve reflejado en la desaparición de la banda de absorción [26-27].

Finalmente dado la foto-reactividad que presentan los complejos anteriormente descritos, estos pueden ser utilizados como precursores adecuados para la foto-deposición de películas delgadas de óxido galio co-dopado con Disproseo y Cromo.

## 2) Caracterización de los foto-depósitos

### a) Análisis XPS

El análisis de la composición superficial de las películas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ , se realizó mediante XPS. La **Fig. 4** muestra un amplio espectro de exploración XPS de la película, en donde es posible observar las contribuciones de C, O, Ga, Dy y Cr.



**Fig. 4.** Espectro XPS de una película delgada de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  irradiada con luz UV de 254 nm sobre un sustrato de Si (100).

A través de la **Fig. 4** es posible observar la señal del O1s centrada a los 531,10 eV (22,08%), que es atribuido al oxígeno correspondiente al de formación del óxido de galio; debido a que los peaks del O1s ubicados alrededor de los 532-535 eV corresponden al oxígeno absorbido y no al oxígeno reticular, cuyos peaks se sitúan alrededor de los 529.0-531.8 eV [28].

La señal de carbono C1s a 284,80 eV (20,95%), puede ser atribuido al carbono residual asociado a los sub-productos formados, producto de la fotólisis del complejo precursor [29].

El galio encontrado en el análisis de la muestra, arroja la existencia de Ga2p<sub>3/2</sub>, el cual corresponde a la señal ubicada 1118,07 eV (25,03%), como lo han reportado otros autores [30]. De igual manera el espectro XPS muestra la señal del Disproso ubicada 154,05 eV (8,70%), correspondiente a Dy4d [31].

Finalmente se han encontrado dos señales correspondientes a Cr2p<sub>3/2</sub> y Cr2p<sub>1/2</sub>, localizadas a 576,87eV y 573,89 eV respectivamente. La primera señal puede ser asignada a la presencia de Cr (III) y la segunda señal a Cr<sup>0</sup> [32].

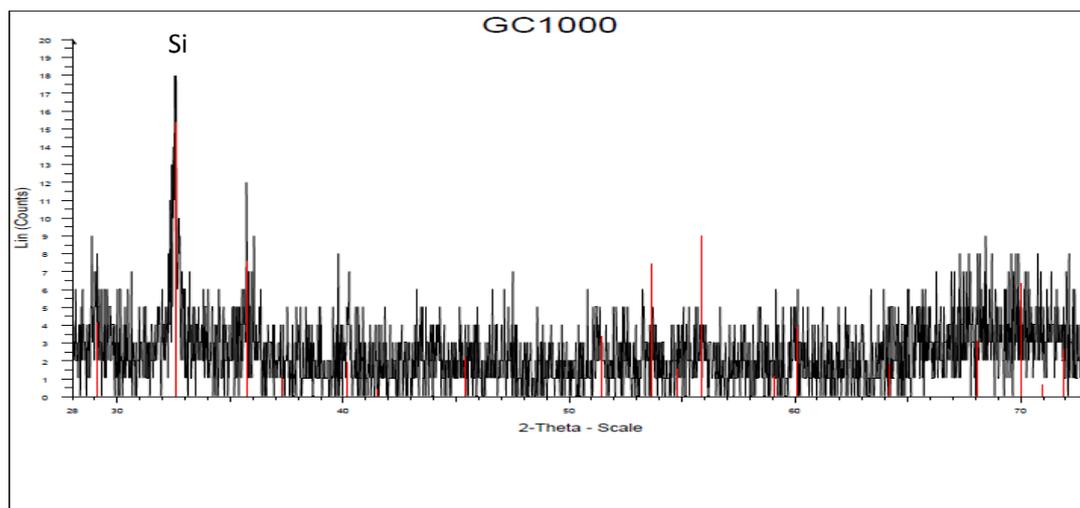
Los detalles de los valores de enlace de cada elemento como su % presente en las muestras Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> se exhiben en la **Tabla 1**.

Película / Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Dy <sup>3+</sup> -Cr <sup>3+</sup>	O1s	C1s	Ga2p <sub>3/2</sub>	Dy4d	Cr2p <sub>3/2</sub>
Valores energía de enlace (eV)	531,10	284,80	1118,07	154,05	576,87
Presencia de cada elemento (%)	22,08	20,95	25,03	8,70	23,20

**Tabla 1.** Valores de energía de enlace (eV) y porcentaje (%) de cada elemento presente en las muestras de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> determinadas por XPS.

## b) Análisis XRD

El análisis estructural de las películas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ , fue caracterizado mediante la técnica de Difracción de Rayos X (XRD).



**Fig. 5.** XRD de una película delgada de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  foto-depositada sobre un sustrato de Si (100) y sometida a un tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por un periodo de 3 horas.

En la **Fig. 5** se puede observar la presencia de una única señal que corresponde al sustrato, en este caso al Si (100). Como no aparece ninguna señal más, todas las demás graficas corresponden a ruido de fondo, demostrando que esta película es de carácter amorfo. Resultados similares a  $700^\circ\text{C}$  arrojó una muestra amorfa de una película delgada de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  depositada por MOCVD a partir de complejos precursores de  $\text{Ga}(\text{acac})_3$  [33].

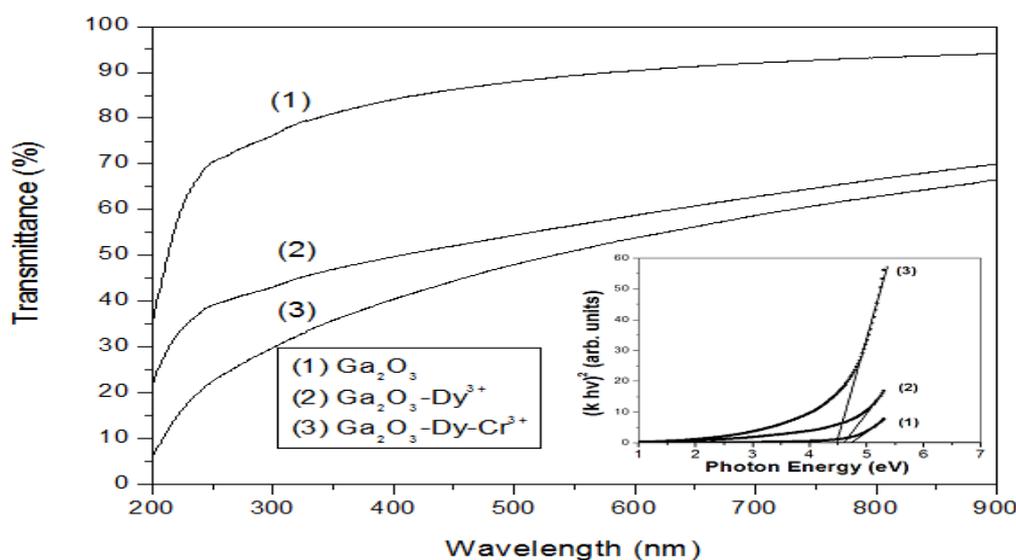
De igual forma, este análisis se refiere a las fases o estructuras cristalinas de los compuestos, no descartándose que existan otros amorfos, los cuales no pueden ser cuantificados ni caracterizados por esta técnica [34].

### c) Transparencia de las películas y determinación del Band Gap Óptico.

El nivel de transparencia de las películas elaboradas se determinó por espectroscopia UV-visible, las cuales fueron depositadas en placas de cuarzo de 2 cm<sup>2</sup>.

Como se puede observar en la **Fig. 6**, la curva (1) corresponde a la transmitancia del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene un valor por sobre el 80 % aproximadamente a partir de los 400 nm, siendo de este modo una película con un alto grado de transparencia en el rango visible del espectro electromagnético [35]. Como lo demuestra la Fig. 6, cuando se realizó el dopaje con Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup> curva (2), se observa una baja en la transparencia de la película formada, obteniendo una transparencia por sobre el 40% en el rango visible. Con respecto a la película co-dopada (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup>) está también presenta un comportamiento similar a la dopada, sin embargo exhibe una leve disminución en su transparencia.

Por otra parte, se observa que para todas las muestras existe una baja en la transmitancia en el rango UV por debajo de los 300 nm aproximadamente, de este modo es posible inferir que las muestras absorben luz de modo significativo en este rango del espectro.

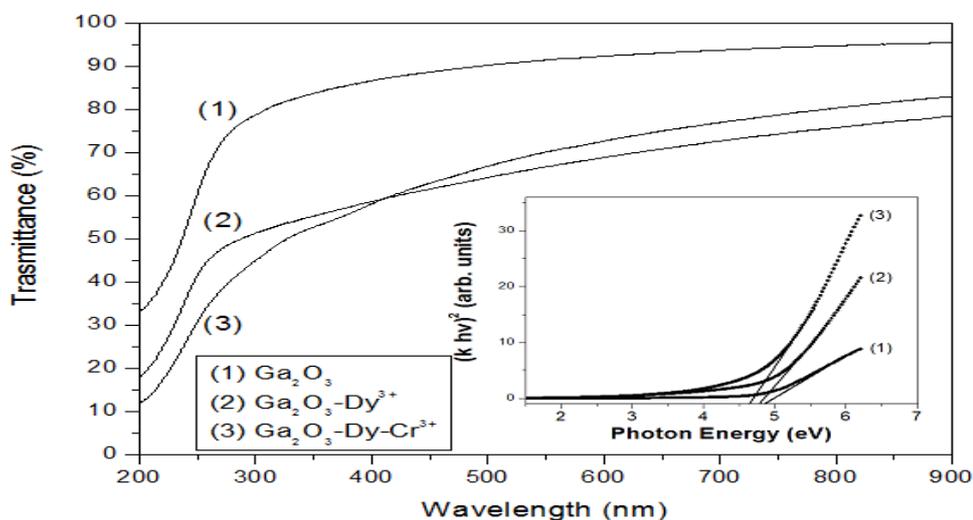


**Fig. 6.** Transmitancia de las películas amorfas: (1) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup> al 20% en mol de disprosio y (3) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dy<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> al 20% en mol de disprosio y cromo.

Finalmente se puede concluir que para poder determinar las propiedades luminiscentes de los depósitos, estos deben ser excitados en el rango del espectro UV, puesto que a este intervalo es donde las películas foto-depositadas muestran mayor absorción de luz.

En la grafica inserta en la Fig. 6 se muestran los valores de band gap óptico de las películas foto-depositadas amorfas. El valor del band gap para el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  es 4,8 eV, el cual ha sido reportado por otros autores [36], la película de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$  presenta un band gap de 4,6 eV y el co-dopaje con  $\text{Cr}^{3+}$  es de 4,4 eV, con ello es posible demostrar que al realizar el dopaje y posteriormente el co-dopaje de las películas, el band gap óptico presenta una leve disminución.

La **Fig. 7.** muestra la transmitancia de las películas foto-depositadas y que posteriormente fueron sometidas a tratamiento térmico (800 °C por 3 hrs), en ella se observa que la transparencia del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  está por sobre el 80% a partir de los 400 nm, siendo la película con mayor transparencia en el rango visible del espectro, por su parte al ser dopada con  $\text{Dy}^{3+}$  la película disminuye su transparencia alcanzando un 50 % en el mismo intervalo del espectro. El co-dopaje realizado con  $\text{Cr}^{3+}$  presento una transparencia similar por sobre el 50% aprox. en el rango visible.



**Fig. 7.** Transmitancia de las películas tratadas térmicamente: (1)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , (2)  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$  al 20% en mol de Disprosio y (3)  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  al 20% en mol de disprosio y cromo.

Al igual que en el caso anterior, las películas tratadas térmicamente disminuyen su transmitancia en el espectro UV, en donde se observa la mayor absorción de luz en ese rango del espectro electromagnético.

En la grafica inserta en la Fig. 7 se muestran los valores de band gap óptico de las películas tratadas térmicamente en la cual se aprecian los siguientes valores;  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  4,8 eV,  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$  4,7 eV y  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$  4,6 eV. Si comparáramos los valores de band gap de las películas amorfas con los de las películas tratadas térmicamente, observaríamos que los valores son similares a excepción del co-dopaje con  $\text{Cr}^{3+}$ , debido que la película amorfa presenta un band gap de 4,4 eV mientras que la tratada térmicamente tiene un valor de 4,6 eV. El listado de estos valores se exhibe en la **Tabla 2**.

Si comparáramos la Fig. 6 y la Fig. 7, podríamos deducir que las películas foto-depositadas al ser sometidas a un tratamiento térmico mejoran la transparencia de estas en el rango visible, en comparación a las películas amorfas (sin tratamiento térmico). Por otra parte, las películas co-dopadas ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ ) tanto amorfas como tratadas térmicamente presentan una disminución de su transparencia, absorbiendo más luz.

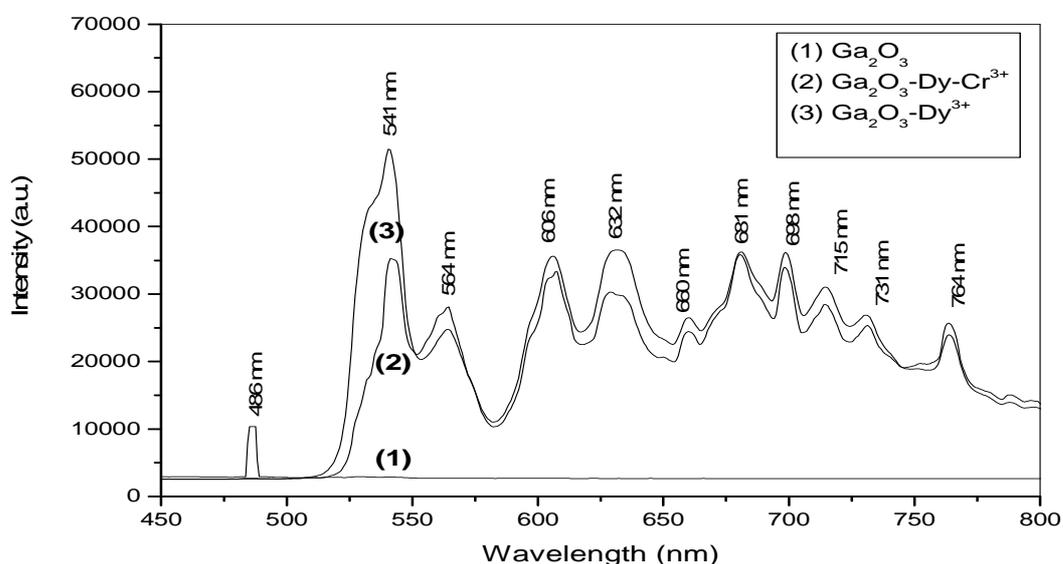
<b>Película amorfas</b>	<b>Band Gap óptico (eV)</b>
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$4,8 \pm 0.1$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$	$4,6 \pm 0.1$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$	$4,4 \pm 0.1$
<b>Películas tratadas térmicamente</b>	<b>Band Gap óptico (eV)</b>
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$4,8 \pm 0.1$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$	$4,7 \pm 0.1$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$	$4,6 \pm 0.1$

**Tabla 2.** Valores de Band Gap Óptico de películas foto-depositadas amorfas y tratadas térmicamente.

#### d) Evaluación de las propiedades foto-luminiscentes

Para analizar la foto-luminiscencia de las películas delgadas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ , las muestras se excitaron a una longitud de onda de 254 nm (Fig. 8 y 9), la excitación aplicada se realizó experimentalmente luego de haber observado las mejores señales de emisión.

La **Fig. 8** presenta el espectro de emisión de las películas amorfas, las señales ubicadas a 564 y 606 nm corresponden a la transición  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$  [37]. Del mismo modo, las señales localizadas a 660 y 681 nm son asignadas a las transiciones  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  [38]; todas ellas asociadas al ión  $\text{Dy}^{3+}$ .

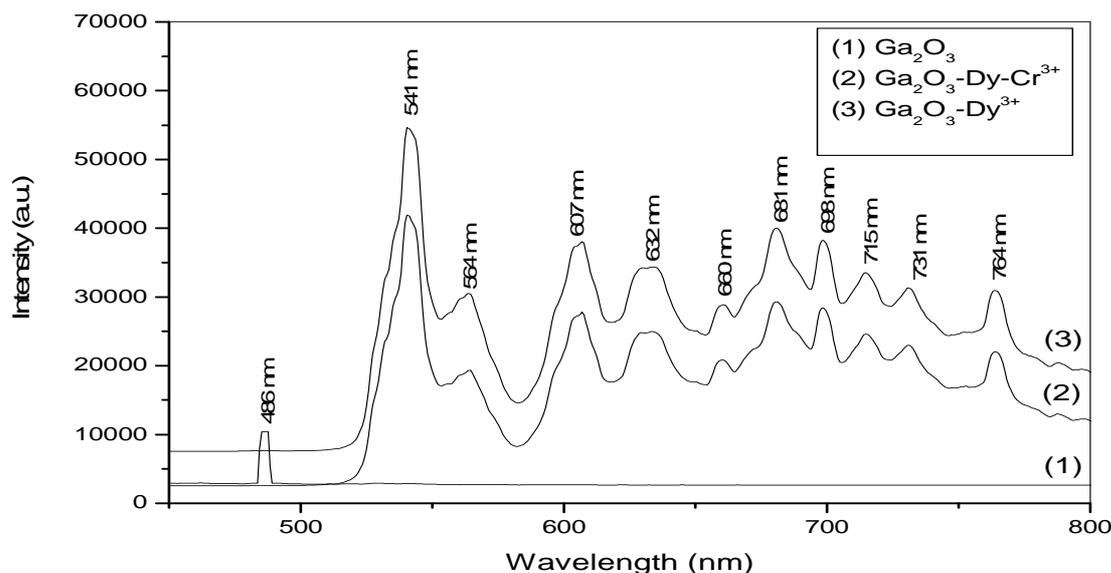


**Fig. 8.** Espectro de emisión para las películas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dopadas y co-dopadas foto-depositadas.

Por otra parte las señales del  $\text{Cr}^{3+}$  se observan a 698 y 715 nm, asociadas a las transiciones  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  y  $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$  respectivamente [39]. Siendo la señal de 698nm, atribuida a la emisión de color rojo [40].

Finalmente, la emisión del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  presenta una señal de 486 nm asociado al color verde.

La **Fig. 9** muestra las emisiones de las películas sometidas a tratamiento térmico, en donde se mantienen las mismas señales, a esto se suma que sus intensidades son las mismas que para las muestras no tratadas térmicamente. Ambos fenómenos pueden ser atribuidos a que las películas tratadas aún siguen siendo amorfas, no existiendo un cambio estructuralmente sustantivo de acuerdo a la información proporcionada por XRD.



**Fig. 9.** Espectro de emisión para las películas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dopadas y co-dopadas, foto-depositadas y tratadas térmicamente.

Cabe señalar que en ambas muestras (tratadas y no tratadas térmicamente) aparecen otras señales que no corresponden a las transiciones propias del  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ , dado a las características amorfas de las muestras. La introducción de los aditivos a la matriz de óxido galio producen la generación de defectos en el material huésped, que se traducen en la generación de niveles de energía prohibidas, los que contribuyen a la emisión de nuevas señales a parte de los aditivos propuestos. Por lo cual, este fenómeno merece un estudio posterior.

Adicionalmente, se observan que para todas las muestras co-dopadas ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ ) las intensidades de sus emisiones disminuyen en comparación a las muestras dopadas ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$ ).

Los detalles de las señales obtenidas se muestran en la **Tabla 3**, en la cual se observan las transiciones asignadas a cada una de ellas.

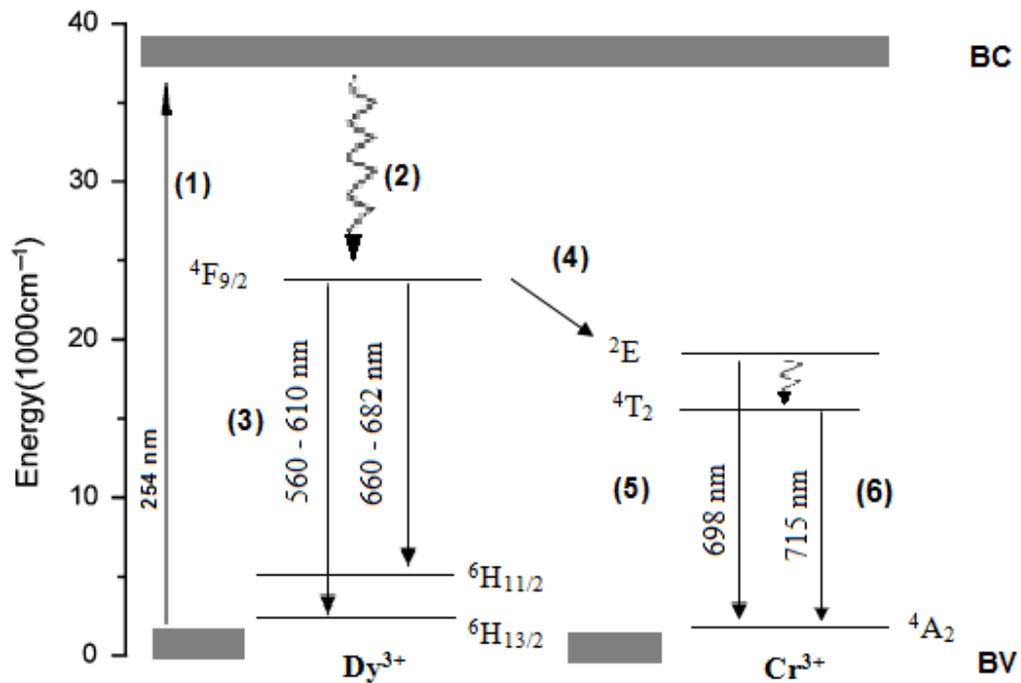
Elemento	Longitud de onda de emisión (nm)	Transición
Dy <sup>3+</sup>	560-610	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
	660-682	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$
Cr <sup>3+</sup>	698	${}^2E \rightarrow {}^4A_2$
	715	${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$

**Tabla 3.** Transiciones y longitudes de onda (nm) de cada una de las emisiones de los respectivos elementos.

### e) Mecanismo propuesto

De esta forma podemos postular el siguiente mecanismo (**Fig. 10**) para explicar las propiedades luminiscentes de las películas dopadas y co-dopadas: (1) el proceso de excitación de la película al incidir una fuente de luz a los 254 nm; (2) procesos de transferencia de energía no radiativa desde la banda de conducción del óxido de galio hacia los niveles  $^4F_{9/2}$  del ión  $Dy^{3+}$ ; (3) procesos de transferencia de energía radiativa desde el nivel  $^4F_{9/2}$  hacia la serie de niveles  $^6H_{13/2}$  y  $^6H_{11/2}$  asociados al ión  $Dy^{3+}$ , responsables de las emisiones de 560-610 y 660-682 nm, las cuales se observan tanto para las muestras dopadas y co-dopadas.

Sin embargo, para las muestras co-dopadas se observa una leve disminución de las intensidades de emisión, en este caso atribuimos que la presencia del ión  $Cr^{3+}$  en el depósito, produce una sustracción energética en el nivel  $^4F_{9/2}$  del ión  $Dy^{3+}$ , este comportamiento se exhibe en la etapa (4) de la Fig. 10 que corresponde a los procesos de transferencia de energía no radiativa de los niveles  $^4F_{9/2}$  del ión  $Dy^{3+}$  hacia los niveles  $^2E$  del ión  $Cr^{3+}$ , el cual provoca que los procesos de transferencia energética radiativa del ión  $Dy^{3+}$  disminuyen. Finalmente se producen: (5) los procesos de transferencia de energía no radiativa desde el nivel  $^2E$  hacia el nivel  $^4A_2$ ; y (6) los procesos de transferencia de energía no radiativa desde el nivel  $^2E$  hacia el nivel  $^4T_2$ , que a su vez se transfieren al nivel  $^4A_2$  correspondiente al ión  $Cr^{3+}$ , no obstante, estos últimos procesos de relajamiento corresponden a tipos de emisiones no radiativas, pues no se observan señales luminiscentes evidentes del ión  $Cr^{3+}$ .



**Fig. 10.** Mecanismo propuesto de las propiedades luminiscentes de los depósitos  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ : (1) procesos de excitación; (2) procesos de transferencia de energía no radiativa; (3) procesos de relajamiento radiativo del ión  $\text{Dy}^{3+}$  (4) procesos de transferencia de energía desde el nivel  ${}^4\text{F}_{9/2}$  del ión  $\text{Dy}^{3+}$  hacia el nivel  ${}^2\text{E}$  del ión  $\text{Cr}^{3+}$  (5) proceso de relajamiento no radiativo desde el nivel  ${}^2\text{E}$  hacia el nivel  ${}^4\text{A}_2$  del ión  $\text{Cr}^{3+}$  (6) procesos de relajamiento no radiativo desde el nivel  ${}^2\text{E}$  hacia el nivel  ${}^4\text{T}_2$  y luego hacia el nivel  ${}^4\text{A}_2$  del ión  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### IV CONCLUSIÓN

En el presente trabajo hemos demostrado la foto-reactividad de los complejos  $\beta$ -dicetonatos de Ga(III), Dy(III) y Cr(III) que pueden ser utilizados como precursores adecuados para la deposición de películas delgadas dopadas ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}$ ) y co-dopadas ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ ) mediante esta metodología foto-química.

En cuanto a la caracterización de las películas obtenidas a través de la técnica de XPS, se determinó la presencia de Ga, O, Dy, Cr y C, lo cual nos arrojó la formación de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , y la presencia de Dy(III) y Cr(III). La presencia de carbono se puede atribuir a los sub-productos generados en la fotólisis de los complejos precursores. Los análisis realizados por XRD demostraron la naturaleza amorfa de las películas foto-depositadas.

Con respecto a las propiedades ópticas de las películas foto-depositadas, han demostrado que al producir el dopaje y co-dopaje en la matriz de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , se observa una disminución tanto en la transparencia de las películas como también en el valor del band gap óptico de las mismas. Los resultados demostraron que las películas absorben principalmente la luz en la región UV, por este motivo la fuente de excitación para los análisis de las propiedades luminiscentes se situó dentro de este intervalo del espectro.

En relación a las propiedades luminiscentes de las películas foto-depositadas, se observan señales correspondientes a las transiciones del ión  $\text{Dy}^{3+}$  tanto para las películas dopadas y co-dopadas, como también otras señales atribuidas a los defectos propios del material. La contribución del segundo activador ( $\text{Cr}^{3+}$ ) presente en las películas co-dopadas se manifestó en una disminución de las intensidades de las señales de emisión, asociadas a procesos de transferencia de energía desde los niveles del ión lantánido hacia los niveles correspondiente al ión  $\text{Cr}^{3+}$ , cuyos relajamientos energéticos son de tipo no radiativos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede afirmar que la deposición de películas delgadas de óxidos metálicos dopados y co-dopados a partir de complejos precursores  $\beta$ -dicetonatos; es una vía factible para el estudio de las propiedades luminiscentes de ciertos materiales y para la confección potencial de dispositivos lumínicos.

## V. REFERENCIAS

- [1] R. Reisfeld. Prospects of sol-gel technology towards luminescent materials. *Optical Materials* 16 (2001) 1-7.
- [2] G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, I.L. Fragala, S. Giuffrida, G. Ventimiglia. *J. of Materials Chemistry* 13 (2003) 2409-2411
- [3] S. Giuffrida, G.G. Condorelli, L.L. Costanzo, I.L. Fragala, G. Ventimiglia, G. Vecchio. *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1260-1266.
- [4] “Fundamentos de las Ciencias e Ingeniería de materiales”, W. Smith y J. Hashemi. Mc.Graw Hill Interamerica 2006 Mexico. 863-864
- [5] S. Giuffrida, L.L. Costanzo, G.G. Conderelli, G. Ventimiglia, I.L. Fragala. *Inorgánica Chimica Acta* 358 (2005)1873-1881
- [6] M. Ichimura, K. Takeuchi, A. Nakamura, E. Arai. *Thin Solid Films* 384 (2001) 157-159.
- [7] M. Ichimura, T. Narita, K. Masui. *Materials Science and Engineering B96* (2002) 296-299.
- [8] R. Kumaresan, M. Ichimura, E. Arai. *Thin Solid Films* 414 (2002) 25-30.
- [9] H. Sasaki, K. Shibayama, M. Ichimura, K. Masui. *J. of Crystal Growth* 237-239 (2002) 2125-2129.
- [10] M. Ichimura, K. Shibayama, K. Masui. *Thin Solid Films* 466 (2004) 34-36.
- [11] J. Podder, R. Kobayaschi, M. Ichimura. *Thin Solid Films* 472 (2005) 71-75.
- [12] J. Podder, T. Miyawaki, M. Ichimura. *J. of Crystal Growth* 275 (2005) e937-e942.
- [13] S. Soundeswaran, O. Senthil Kumar, P. Ramasamy, D. Kabi Raj, D.K. Avasthi, R. Dhanasekaran, p. *Physica B* 355 (2005) 222-230.

- [14] S. Soundeswaran, O. Senthil Kumar, S. Moorthy Babu, P. Ramasamy, R. Dhanasekaran. *Materials Letters*. 59 (2005) 1795-1800.
- [15] Hyeong-Ho Park, Hyung-Ho Park and Ross H. Hill. *Applied Surface Science* 237 (2004) 427-432.
- [16] J. Pablo Bravo-Vasquez and Ross H. Hill. *Polyhedron* 19 (2000) 343-349.
- [17] Hyoun Woo Kim, Nam Ho Kim, *Applied Surface Science* 230(2004) 301-306
- [18] G. Sinha, K. Adhikary, S. Chaudhuri, *Journal of Crystal Growth* 276 (2005) 204-207
- [19] Godhuli Sinha, Kalyan Adhikary, Subhadra Chaudhuri, *Optical Materials* 29 (2007) 718-722
- [20] Z.B. Fang, Y.S. Tan, H.X. Gong, C.M. Zhen, Z.W. He, Y.Y. Wang, *Materials Letters* 59 (2005) 2611-2614
- [21] L.A. Diaz-Torres, E. De la Rosa, P. Salas, V.H. Romero, C. Angeles-Chávez, *Journal of Solid State Chemistry* 181 (2008) 75-80
- [22] Jinhui Yan, Zhenguo Ji, Junhua Xi, Chao Wang, Juan Du, Shichao Zhao, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1877-1880
- [23] M.A.F.M. da Silva, S. da Silva, L. Pantoja, *Journal of Alloys and Compounds* 492 (2010) 282-285.
- [24] Horst Kunkely, Arnd Vogler, *Inorganica Chimica Acta* 346 (2003) 275-277
- [25] Arnd Vogler, Horst Kunkely, *Coordination Chemistry Reviews* 177(1998) 81-96
- [26] Celia L. W. Ching and Ross H. Hill, *Photolithographic deposition of indium oxide from metalorganic films* (1997) 897-901
- [27] S. Giuffrida, Guglielmo G. Condorelli, Lucia L. Constanzo, Giorgio Ventimiglia, Raffaella Lo Nigro, Maria Favazza, Enrico Votrico, Corrado Bongiorno and Ignazio L. Fragala, *Journal of Nanoparticle Research* (2006)

- [28] Y.-G Yang, H-L. Ma, Ch. Xue, H-Z. Zhuang, *Applied Surface Science* 193 (2002) 254-260
- [29] L. Quin, Ch. Xue, Y. Duan, L. Shi, *Physica B* 404 (2009) 190-193
- [30] Q. Xu, S. Zhang, *Superlattices and Microstructures* 44 (2008) 715-720
- [31] M. Salavati-Niasari, J.Javidi, F. Davar *Journal of Alloys and Compounds* 503 (2010) 500-506
- [32] M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani *Optical Materials* 29 (2007) 709-713
- [33] M. Hellwig, K. Xu, D. Barreca, A. Gasparotto, M. Winter, E. Tondello, R.A. Fischer, A. Devi, *Novel MOCVD Precursors for Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films* (2009)
- [34] J. Zhang, F. Jiang *Chemical Physics* 289 (2003) 243-249
- [35] J. Chen, Y. Shi, T. Feng, J. Shi, *Journal of Alloys and Compounds* 391 (2005) 181-184
- [36] G. Sinha, A. Patra, *Chemical Physics Letters* 473 (2009) 151-154
- [37] Y. Fang et al, *Journal of Alloys and Compounds* 455 (2008) 420-423
- [38] X. Liu, R. Pang, Q. Li, J. Lin, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1421-1430
- [39] L. kostyk, A. Luchencko, Ya. Zakharko, O. Tsvetkova, B. kuklinki, *Journal of Luminiscence* 129 (2009) 312-316
- [40] S. Fujihara, Y. Shibata, *Journal of Liminiscence* 121 (2006) 470-474