



Universidad del Bío-Bío.
Facultad de Educación y Humanidades.
Departamento de Ciencias Básicas.
Pedagogía en Ciencias Naturales, Mención Química.

Exploración de las propiedades luminiscentes de películas delgadas de óxidos de Aluminio (Al_2O_3) dopado con Er(III) y co-dopados Er(III)-Tm(III) como materiales amplificadores en el desarrollo de las tecnologías de las telecomunicaciones

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE PROFESOR DE ENSEÑANZA MEDIA EN CIENCIAS NATURALES MENCIÓN EN QUÍMICA

Nombre Alumno: Marcela Matus Salazar
Profesor Guía: Dr. Gerardo Cabello Guzmán.

Chillán, 2022

Quiero agradecer a mi profesor guía Dr. Gerardo Cabello, por su gran apoyo durante el desarrollo de este trabajo y también su gran labor como docente en mi formación académica, También expresar que estoy agradecida con Dios y mi familia por apoyarme en todo momento.

Dedico este trabajo a mi amada madre.

Resumen

En esta investigación, complejos de $\text{Al}(\text{dbm})_3$, $\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$ y $\text{Tm}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$ se utilizaron como precursores para la deposición de películas delgadas de Al_2O_3 dopadas y co-dopadas con Erblio y Tulio en distintas proporciones. Para ello, los complejos fueron disueltos en diclorometano, posteriormente depositados sobre sustratos de Si (100) y cuarzo mediante la técnica spin coating. En primera instancia se realizó un estudio de la foto-reactividad de las soluciones de cada complejo, utilizando un espectrofotómetro UV-visible para observar su reactividad al ser expuestas a una fuente de luz UV. Posteriormente los complejos seleccionados fueron depositados en la formación de películas los cuales fueron irradiados bajo luz UV por 24 horas, para la formación de los óxidos respectivos. Los depósitos resultantes fueron tratados térmicamente a 200°C , 400°C y 600°C durante 2 hrs, con el fin de obtener películas más cristalinas, la caracterización de las películas calcinadas se realizó utilizando un espectrofotómetro FT-IR.

La morfología y presencia de elementos en las muestras fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), respectivamente. Las propiedades luminiscentes se determinaron con un espectrofluorímetro, observando emisiones en el espectro visible y también en el NIR, esta última, para evaluar su propiedad como material amplificador.

Contenido

Resumen.....	3
1. Introducción	5
2. Detalle experimental.....	10
2.1 Materiales	10
2.2 Preparación de las películas amorfas.....	10
2.3. Fotólisis de los complejos como películas sobre superficies de Si (100)	11
2.4 Caracterización de las películas delgadas	11
3. Resultados y discusión	12
3.1. Evaluación de la foto-reactividad de los complejos precursores.....	12
3.2. Tratamiento térmico y caracterización preliminar de las películas delgadas foto-depositadas	15
3.3. Estructura, composición química y morfología de películas recocidas	18
3.4. Propiedades ópticas de las películas.....	20
3.5 Propiedades de luminiscencia de las películas (NIR)	22
4 Conclusiones.....	25
Referencias.....	26

1. Introducción

Un material óptico se puede definir como un sólido (por ejemplo, un óxido metálico) el cual puede presentar algunos tipos de interacciones tales como fenómenos de absorción, emisión, refracción, entre otros.

A lo largo del espectro electromagnético, las radiaciones más conocidas y que inciden en la superficie terrestre son: las radiaciones ultravioletas UV (200-400 nm), el espectro visible (400-700 nm) y las radiaciones infrarrojo cercano (700-3000 nm). Dentro de este grupo de materiales ópticos están incluidos los materiales luminiscentes tales como los láseres, pigmentos y la fibra óptica. Todos ellos, al ser excitados por una fuente lumínica, emiten un tipo de radiación o emisión de luz en una región del espectro distinta al rango espectral de la fuente lumínica. Este comportamiento ha dado lugar a distintas aplicaciones en el campo tecnológico.

En el último tiempo el uso de elementos de la serie de los lantánidos insertos en distintas matrices, tales como óxidos, sulfuros y seleniuros metálicos, han sido propuestos como materiales luminiscentes en diversas aplicaciones.

En este contexto uno de los elementos lantánidos ampliamente utilizados ha sido el erbio (Er), este elemento es un sólido blanco, maleable de brillo metálico, soluble en ácidos e insoluble en agua. Presenta baja toxicidad y gran resistencia eléctrica. No reacciona con el aire a temperatura ambiente. Las sales son paramagnéticas y los iones trivalentes. A temperaturas bajas el metal es antiferromagnético y a temperaturas aún más bajas es fuertemente ferromagnético. En la actualidad se obtiene del mineral monacita. Presenta valencia 3. Su principal uso está en reactores nucleares; también se utiliza como filtro de fotografía y el óxido se aplica como colorante en vidrios y esmaltes de porcelana.^[1]

Siguiendo la misma línea, otro elemento lantánido ampliamente utilizado, es el Tulio (Tm), su configuración es electrónica $[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$; isótopo natural estable Tm-169 (100%); Metal lustroso de color blanco plateado; estructura compacta hexagonal; insoluble en agua; se disuelve en ácidos concentrados. El tulio es relativamente estable en el aire a temperatura ambiente. Sin embargo, se combina con el oxígeno al calentarse formando su sesquióxido, Tm_2O_3 . Se obtiene de xenotima, gadolinita,

euxenita, samarskita y otros minerales. Es uno de los elementos lantánidos menos abundantes y se encuentra en muy pequeñas cantidades con otras tierras raras, se estima que la abundancia de tulio en la corteza terrestre es de 0,52 mg/kg.

El tulio natural se utiliza en materiales cerámicos magnéticos (ferritas) para dispositivos de microondas. Este elemento puede determinarse mediante espectrofotometría de absorción y emisión atómica. [15]

Un posible enfoque es aprovechar la fotoluminiscencia del Tm^{3+} , ya que tiene bandas de emisión alrededor de 1,47 μm y 1.6–2.1 μm , esto promete complementar las emisiones de Er^{3+} . Por lo tanto, se está invirtiendo un esfuerzo significativo para estudiar materiales dopados con Tm para futuras fuentes de luz infrarroja cercana y como amplificadores. [13]

Una de las aplicaciones más importante del erbio es el campo de las telecomunicaciones en el desarrollo de la fibra óptica. El Er^{3+} presenta luminiscencia a 1,54 μm producto de las transiciones intra 4f de su configuración electrónica, esta emisión coincide con la absorción mínima de las fibras ópticas a base de sílice. En la actualidad, se realizan esfuerzos considerables en todo el mundo en la mejora de la eficiencia de luminiscencia en los vidrios a base de sílice dopados con Er. [2]

Uno de estos esfuerzos es proponer otro tipo de matrices distintas a la sílice, es así como los elementos semiconductores de la tabla periódica III-V, ocupan un lugar importante en la industria microelectrónica, en este estudio nos centraremos específicamente en el óxido de aluminio (Al_2O_3), el cuál es un aislante y tiene usos tanto en sensores como en dispositivos electrónicos. [3]

Son muchas las aplicaciones del óxido de aluminio (Al_2O_3), debido a que es un compuesto muy estable, con un alto campo dieléctrico, una alta estabilidad química y resistencia a la radiación respectivamente. [4]

Por otra parte, el Al_2O_3 es un material anfitrión e interesante para películas delgadas y ópticas. Debido a su alta conductividad térmica, excelente propiedades mecánicas y energía fonónica máxima moderada (870 cm^{-1} o 0,11 eV). [5]

En los últimos años, se ha descubierto que el Al_2O_3 , como material matriz, en la inserción de Er^{3+} como aditivo ya que se ha evidenciado una mejora en su dispersión en el seno de la matriz lo que lleva a aumentar la eficiencia en la luminiscencia. Además, el Al_2O_3 presenta un índice de refracción relativamente alto ($n \sim 1.6$) que da lugar a un alto contraste de índices con la capa de revestimiento de SiO_2 ($\Delta n \sim 0.2$) en los dispositivos de sílice sobre silicio. Este alto contraste permite un alto confinamiento de la luz guiada, lo que hace posible que los dispositivos sean estructuras compactas. Además, la similitud de la valencia y la constante de celosía entre Al_2O_3 y Er_2O_3 puede permitir la incorporación de alta concentración de Er en estructura cristalina del óxido de aluminio. ^[6]

Diversas han sido las metodologías en la manufactura del óxido de aluminio, tanto químicas como físicas. Entre ellas, los métodos fotoquímicos emergen como una alternativa en la síntesis de materiales inorgánicos debido a su bajo costo, implementación relativamente simple y condiciones operativas suaves. Los métodos fotoquímicos son diferentes de otros métodos de síntesis porque son selectivos. Esta selectividad se produce por la absorción de luz por parte del material precursor y su reactividad determina los productos de reacción. Por este motivo, la aplicación de métodos fotoquímicos como técnica de síntesis no se ha generalizado por ser un requisito esencial para una foto-deposición exitosa es la foto-reatividad apropiada de las especies precursoras bajo iluminación ultravioleta. En los últimos años se han propuesto métodos de deposición fotoquímica basados en el uso de luz ultravioleta para la preparación de películas delgadas o nanopartículas de una amplia gama de metales y materiales cerámicos.

Este método de deposición fotoquímica conocida como Photochemical Metal Organic Deposition (PMOD), 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 se requiere que el complejo precursor forme delgadas películas amorfas fotosensibles que deben ser expuestas a irradiación directa con luz ultravioleta. En esta investigación se utilizarán complejos β -dicetonatos de Al(III), con grupos sustituyentes de anillos bencénicos, los complejos β -dicetonatos son sensibles a la luz ultravioleta, lo que provoca su fragmentación, liberando el ion metálico depositándose en la superficie para la formación del óxido en este caso Al_2O_3 .

Posteriormente, la idea es introducir el Er y Tm en la matriz del óxido, a partir de complejos β -dicetonatos de Er (III) y Tm (III) para producir las películas dopadas de Al_2O_3 : Er y co-dopadas de Al_2O_3 :Er/Tm

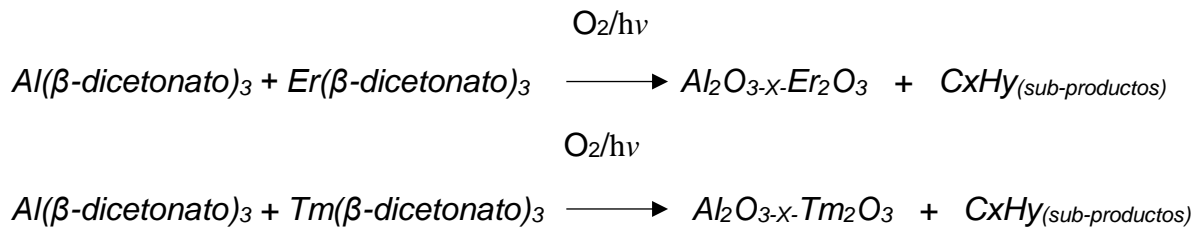
De esta forma la finalidad de este trabajo es sintetizar películas delgadas de Al_2O_3 puro y Al_2O_3 dopado con distintas concentraciones de Er mediante una metodología fotoquímica en fase sólida y estudiar sus propiedades luminiscentes, en especial su emisión a los 1.5 μm como materiales amplificadores en el campo de las telecomunicaciones.

Hipótesis de Trabajo

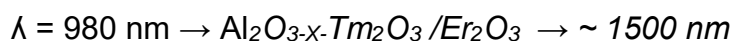
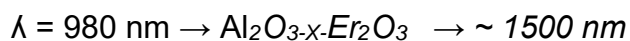
Estudios previos han demostrado la foto-reactividad de complejos β -dicetonatos de diversos metales transición, en la formación de diversos óxidos metálicos. En esta tesis se propone el uso de complejos β -dicetonatos de Al (III), Er(III) y Tm(III) como precursores en la formación de películas delgadas de óxidos de aluminio puro y óxidos de aluminio dopado y co-dopado con erbio y tulio

La hipótesis que sustenta este trabajo es:

1. Que complejos $[\text{Al}(\text{dbm})_3]$, $[\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3]$ y $[\text{Tm}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3]$ son fotoquímicamente activos, de modo que cuando son irradiados bajo una fuente de luz UV en condiciones aireadas, liberan eficientemente los ligandos depositando el metal en estado de película delgada, de acuerdo a la siguiente ecuación:



2. Que las películas foto-depositadas de óxido aluminio dopadas con distintos % de erbio y tulio presentan propiedades luminiscentes centradas a 1.5 μm como materiales amplificadores de banda ancha, cuando estos son excitados a 980 nm.



Objetivos

Objetivo General.

- Preparar fotosintéticamente películas delgadas de Óxido de Aluminio (Al_2O_3) dopado con Erblio (Er) y Tulio (Tm).
- Estas películas al ser estimuladas a 980 nm producen emisiones en el NIR a los 1500 nm. Aproximadamente.

Objetivos Específicos

- Evaluar la fotoreactividad de cada uno de los complejos propuestos mediante el monitoreo de los grados de absorción mediante un espectrofotómetro.
- Utilizar la técnica de spin – coating para la formación de películas delgadas de los complejos precursores sobre los sustratos.
- Someter las películas delgadas de los complejos precursores a una fuente de irradiación UV para la deposición fotoquímica en la formación de las películas dopadas y co-dopadas de Al_2O_3
- Determinar las propiedades foto-luminiscentes de cada una de las muestras y estudiar los efectos del dopaje y co-dopaje.

2. Detalle experimental

2.1 Materiales

Los complejos precursores como Aluminio (III) tris (1,3-Diphenyl-1,3-propanedione), $[\text{Al}(\text{dbm})_3]$, Erblio (III) tris (Acetoacetato de bencilo) $[\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3]$, Tulio (III) tris (Acetoacetato de bencilo) $[\text{Tm}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3]$, se adquirieron de Sigma-Aldrich Chemical Company. El diclorometano (CH_2Cl_2) fue utilizado como solvente en la disolución de los complejos, adquirido en Merck. Los sustratos para la deposición de las películas fueron en base a obleas de silicio de tipo n y p (100) cortados por las siguientes dimensiones ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), que se obtuvieron de Wafer World Inc., Florida, USA. Los sustratos de cuarzo en forma de discos con diámetro 2.5 cm fueron adquiridos por Quartz Scientific Inc., USA.

2.2 Preparación de las películas amorfas

Para la deposición de las películas de Al_2O_3 , complejos precursores de Al (III), Er (III) y Tm (III) se homogeneizaron en soluciones de CH_2Cl_2 . Las películas delgadas se prepararon mediante el siguiente procedimiento. Se ubicó un chip de silicio en un recubridor por rotación, una alícuota (0,5 ml) del complejo precursor en CH_2Cl_2 se depositó sobre el chip de silicio, se dejó esparcir y se hizo girar a una velocidad de 1600 rpm. El spin-coating se detuvo después de 10 s, y una película delgada del complejo permaneció en el chip. La calidad de las películas se examinó mediante microscopía óptica (aumento de 500x).

Para la deposición de las películas dopadas de Al_2O_3 soluciones de $\text{Al}(\text{dbm})_3$ con diferentes proporciones de $\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$ (donde $x = 5, 10$ y 15% molar), posteriormente para la formación de las películas co-dopadas soluciones del complejo de $\text{Al}(\text{dbm})_3$ se mezcló con una solución fija en 10% molar de $\text{Tm}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$, y $\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$ se revistieron por rotación sobre el sustrato apropiado, para la formación de las películas co-dopadas.

2.3. Fotólisis de los complejos como películas sobre superficies de Si (100)

Los experimentos de fotólisis se realizaron siguiendo el mismo procedimiento. En primer lugar, se obtuvo el espectro de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de la película de partida. Luego, el chip se colocó bajo una lámpara UV que estaba equipada con dos tubos de 254 nm 6 W. El progreso de la reacción se controló registrando el espectro FT-IR a diferentes intervalos de tiempo, (cada 24 hrs) diariamente se apreció una disminución en la absorción de IR de los complejos. Después de que el espectro FT-IR no mostró evidencia del material de partida, el chip se enjuagó varias veces con CH_2Cl_2 para eliminar todos los productos orgánicos restantes en la superficie antes del análisis.

Espectros FT-IR también fueron adquiridos para verificar la formación de los óxidos por el tratamiento térmico aplicado a cada una de las muestras, bajo un flujo continuo de aire sintético a diferentes temperaturas (a 200, 400 y 600 °C) durante 2 h en un horno de tubo de Lindberg programable.

2.4 Caracterización de las películas delgadas

La caracterización de cada una de las muestras calcinadas, se realizó mediante un análisis preliminar por espectroscopia FT-IR Perkin Elmer modelo Spectrum Two FT-IR, con una resolución 4 cm^{-1} . Las propiedades ópticas tales como la transparencia a lo largo del espectro electromagnético (200-2000 nm) y determinación del band gap óptico (E_g) se obtuvieron mediante espectroscopia UV-Vis-NIR Jasco modelo V-770 con una resolución de un 1nm.

El examen morfológico de cada una de las muestras, fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) Hitachi modelo SU 3500 con un voltaje de aceleración de 10.0 kV. El análisis elemental y mapeo de las muestras observadas se determinó por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) acoplada al microscopio.

Las propiedades luminiscentes tanto de conversión ascendente como las emisiones en el NIR se obtuvieron mediante un espectrómetro fluorescente Ocean Optics modelo QE 65000 y Ocean Insigth NIR, respectivamente, en ambos casos utilizando un láser de diodo de 980 nm sintonizable en potencia. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

3. Resultados y discusión

3.1. Evaluación de la foto-reactividad de los complejos precursores

Para determinar la foto-reactividad en solución de cada uno de los complejos de Al (III), Er (III) y Tm (III) se prepararon concentraciones diluidas en diclorometano de cada precursor ($\leq 10^{-5}$ mol/L) y se expusieron a luz ultravioleta a 254 nm, a distintos intervalos de tiempos de irradiación.

El estudio de la foto-reactividad de las soluciones de cada complejo, se llevó a cabo irradiando un alícuota del complejo, y evaluado su comportamiento espectral mediante un espectrofotómetro UV-Vis-NIR. En la [Fig.1](#). se observa la dinámica del espectro de absorción molecular de cada complejo medido en diferentes intervalos de tiempo de irradiación. Al inicio rotulado como T_0 (alícuota sin irradiar) se exhibe el espectro de absorción del complejo, a medida que esta alícuota es sometida a irradiación UV en distintos intervalos de tiempo, se aprecia, la gradual disminución de las bandas de absorción centradas a 350 nm para el complejo de Al(III) y 271 nm para los complejos de Er(III) y Tm(II) Los resultados muestran que las soluciones diluidas de cada complejo son altamente foto-reactivas cuando se exponen a iluminación UV a 254 nm en diferentes momentos. Las flechas indican la secuencia de la evolución espectral de cada complejo con el tiempo.

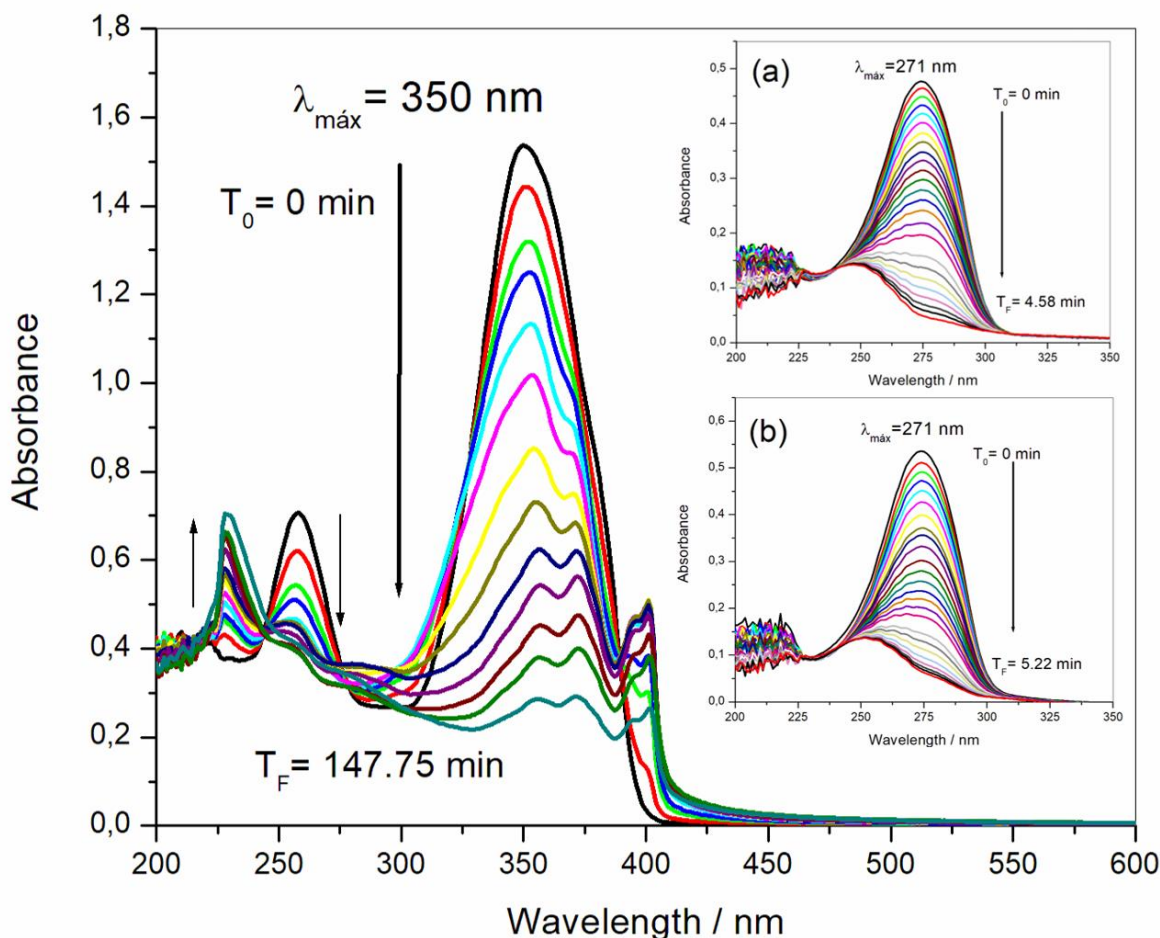


Figura 1. Cambios espectrales de absorción observados de una solución $7,341 \times 10^{-5}$ mol / L de $\text{Al}(\text{dbm})_3$ complejo en CH_2Cl_2 tras 174,75 min de irradiación UV (254 nm).

Recuadros: (a) solución ($2,065 \times 10^{-5}$ mol / L) $\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$ complejo expuesto a radiación UV durante 4,58 min, y (b) solución ($1,751 \times 10^{-5}$ mol / L) del $\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$ complejo expuesto a 5,22 min.

La banda de absorción centrada en 271 nm está asociada a la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) de los ligandos de la β -dicetona. La similitud de los espectros de absorción responde a un mismo ligando independiente de la especie metálica del complejo. [7]

Se puede ver en los espectros que la intensidad de la banda de absorción disminuye gradualmente después de 147.75, 4.58 y 5.22 min de irradiación para $\text{Al}(\text{dbm})_3$, $\text{Er}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$ y $\text{Tm}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3$ complejos, respectivamente. Los tiempos de exposición para un complejo en particular varían según el tipo de disolvente utilizado y la intensidad de la luz de la lámpara UV. En este caso, los parámetros

experimentales fueron los mismos para cada complejo precursor, por lo que las diferencias en el tiempo de irradiación se deben a la naturaleza química de cada precursor o a su concentración en la solución. En este caso particular los complejos lantánidos (Er y Tm) muestran una mayor foto reactividad ya que los ligandos para estos complejos corresponden alcóxido β -dicetonatos que suelen ser muchos más sensibles a la luz UV que los β -dicetonatos puros asociado al complejo de Al (III).

Finalmente, se observa que todas las bandas de absorción se pierden sustancialmente y no se encuentra evidencia espectral de la formación de especies intermedias durante la reacción fotoquímica. Para la foto-reactividad del $\text{Al}(\text{dbm})_3$ se aprecia la formación de subproductos a medida que avanza la degradación por el leve aumento de una banda situada por debajo de los 250 nm. En los recuadros a) y b) de la Fig.1, que corresponden a los complejos de Er y Tm, no se aprecia este fenómeno. Estos resultados son consistentes con otros estudios sobre la foto reactividad de otros complejos de β -dicetonatos [8]

La reacción fotoquímica en estado sólido es monitoreada por FT-IR cada 24 h, como se muestra en la Fig. 2. como ejemplo. Es posible observar una disminución gradual con el tiempo en las intensidades de la señal principal asociada a los complejos de β -dicetonatos. Después de 96 h de irradiación, la intensidad de todas las bandas atribuidas al complejo se reduce significativamente y solo se observan señales mínimas. Las bandas ubicadas entre 1529 cm^{-1} y 1540 cm^{-1} se atribuyen al grupo a vibraciones de estiramientos simétricas y antisimétricas del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) asociados a los ligandos. Las bandas situadas entre 1417 cm^{-1} y 1473 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de doble enlace $\text{C}=\text{C}$ asignados a los anillos aromáticos del ligando que identifican al complejo precursor con el paso de fotólisis. Todas estas bandas vibratorias desaparecen al final de las 96 horas de irradiación lo que indica que el complejo precursor reaccionó por completo. Un lavado de cada muestra con diclorometano se hace necesario al final del proceso para arrastrar la presencia de sub-productos remanentes en la superficie de cada película.

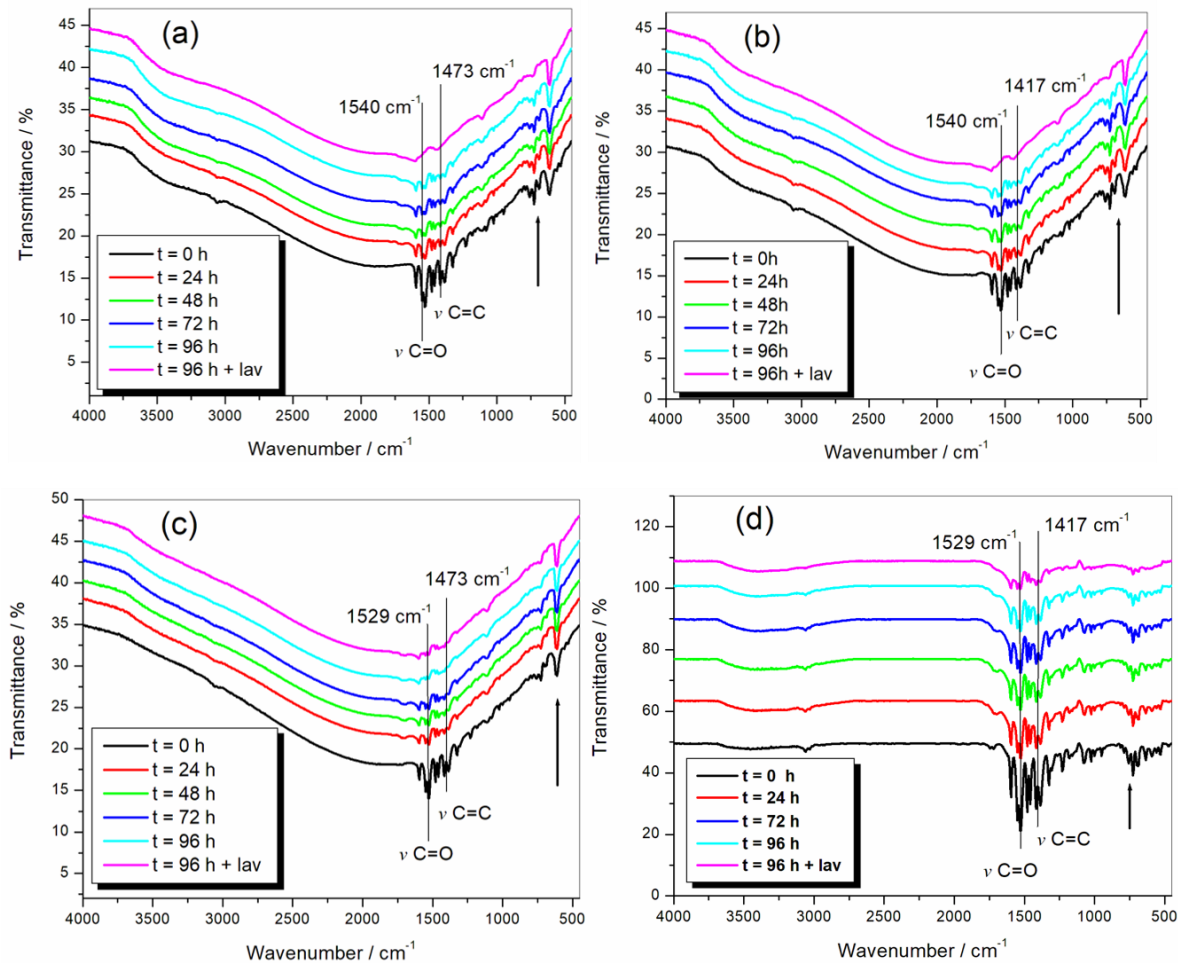


Figura 2. Cambios de espectro FT-IR observados de las películas **(a)** $\text{Al}(\text{dbm})_3$ y **(b)** $\text{Al}(\text{dbm})_3$ con 15% de Er (III) **(c)** $\text{Al}(\text{dbm})_3$ con 10% de Tm (III) y **(d)** $\text{Al}(\text{dbm})_3$ con 10% de Er (III)-10% de Tm (III) complejos bencil-acetoacetato depositados sobre sustratos de Si (100) expuestos a luz UV durante 0, 24, 48, 72 h y 96h.

3.2. Tratamiento térmico y caracterización preliminar de las películas delgadas foto-depositadas

Luego de medir los cambios espectrales en estado sólido y líquido corresponde analizar el tratamiento térmico y formación de óxidos específicos de estas películas, que fueron explorados por FT-IR como se muestra en la Fig. 3, se aprecian para cuatro muestras, una de ellas para la formación de óxido de aluminio puro, las otras en la formación de óxidos aluminio dopados con Er y Tm de manera separada, y finalmente la muestra de óxido de aluminio co-dopada con Erblio y Tulio. En el caso de la película de oxido aluminio puro y la de óxido de aluminio dopada solo con erblio (Fig. 3a y 3b) no hay señales representativas, ambos espectros resultan bastante

parecidos, esto podría atribuirse a un error en la deposición de las películas, se infiere que el erbio por sí solo no presenta señales representativas, debido a su baja concentración en el dopaje.

Sin embargo, para las muestras de óxido de aluminio dopada con Tm y para las muestras co-dopadas, se observan señales que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, desaparecen gradualmente. Se observa que a 200 °C se aprecian señales de absorción vibracional centradas a 1500 cm^{-1} asociadas a la formación de especies inorgánicas como carbonatos (CO_3^{2-}) y sub-productos, una banda ancha se observa alrededor de los 3500 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones O-H, a medida que se eleva la temperatura de calcinación, todas estas bandas decrecen en intensidad y ya a 600°C prácticamente desaparecen, y comienzan aparecer débiles bandas una de ellas a 747 cm^{-1} atribuidas a las vibraciones Si-O ^[11] que corresponde al sustrato de silicio, en su oxidación y otra banda localizada a 609 cm^{-1} asociada a las vibraciones de estiramiento Al-O en la formación del óxido de aluminio. ^[10]

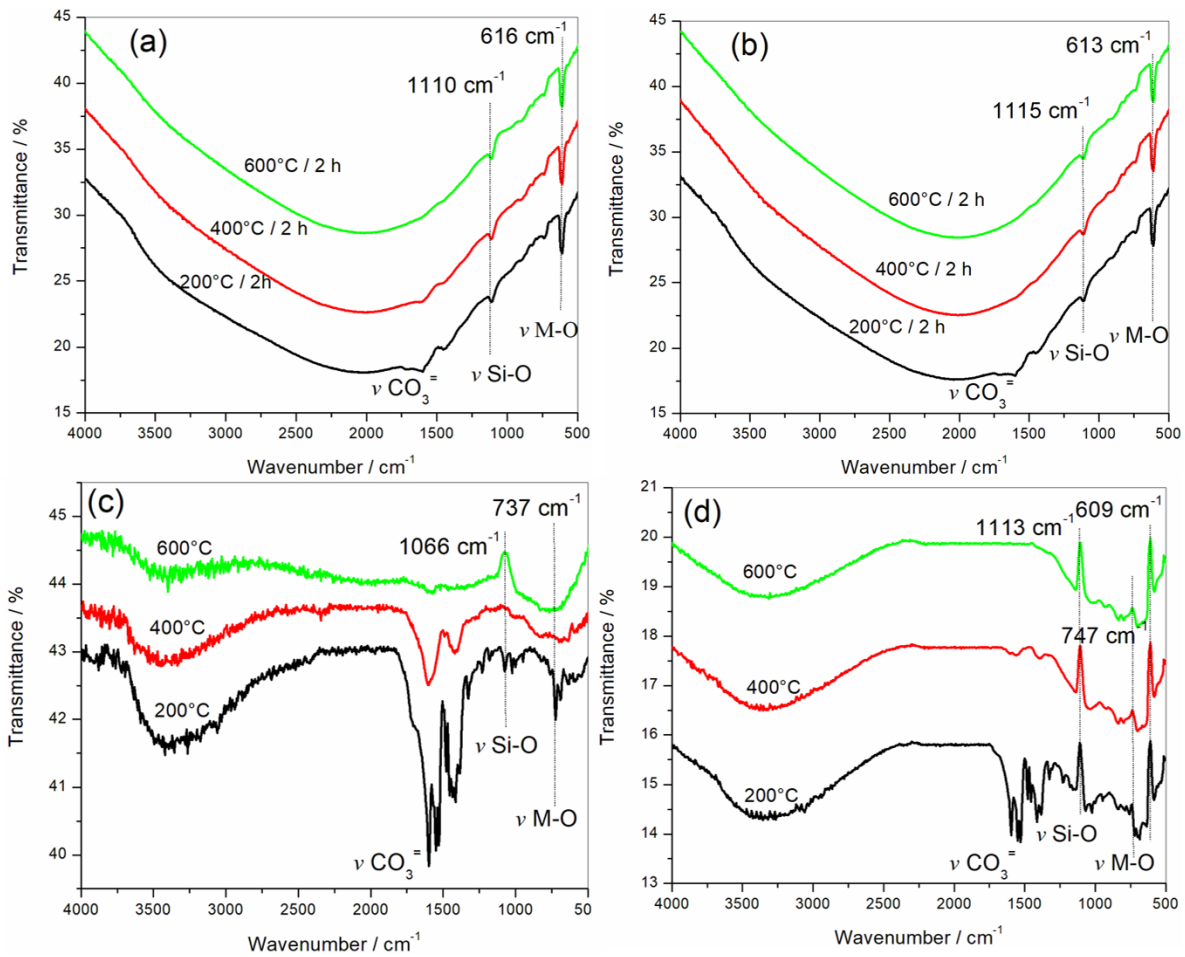


Fig. 3. Espectro FT-IR de las películas fotodepositadas y recocidas a 200, 400 y 600°C sobre sustrato de silicio. (a) Al₂O₃ puro y (B) Al₂O₃ con 15% en moles de Er (c) Al₂O₃ con 10% en moles de Tm y (d) Al₂O₃ con 10% en moles de Tm y 10% en moles de Er.

3.3. Estructura, composición química y morfología de películas recocidas

La morfología y la composición elemental de las muestras calcinadas a 600°C durante 2 horas fueron examinadas por SEM y EDS, respectivamente.

En la [Figura 4a](#) se observa la imagen de la película pura de Al₂O₃ con el fin de observar su morfología y tener un patrón antes del dopaje, se aprecia una superficie irregular con cavidades distribuidas aleatoriamente por toda la superficie.

La distribución de los elementos (Al y O) se analizó mediante EDS ([Fig. 4d y 4e](#)), los resultados muestran una distribución amplia y aleatoria de cada elemento en la superficie. El análisis elemental nos confirma la presencia de Aluminio y oxígeno en sus diferentes porcentajes mostrados en la tabla 1. Al hacer la relación estequiométrica (O/Al) da un valor de 1,54, lo cual es muy cercano al valor teórico (1.5) correspondiente para la estequiometría de Al₂O₃.

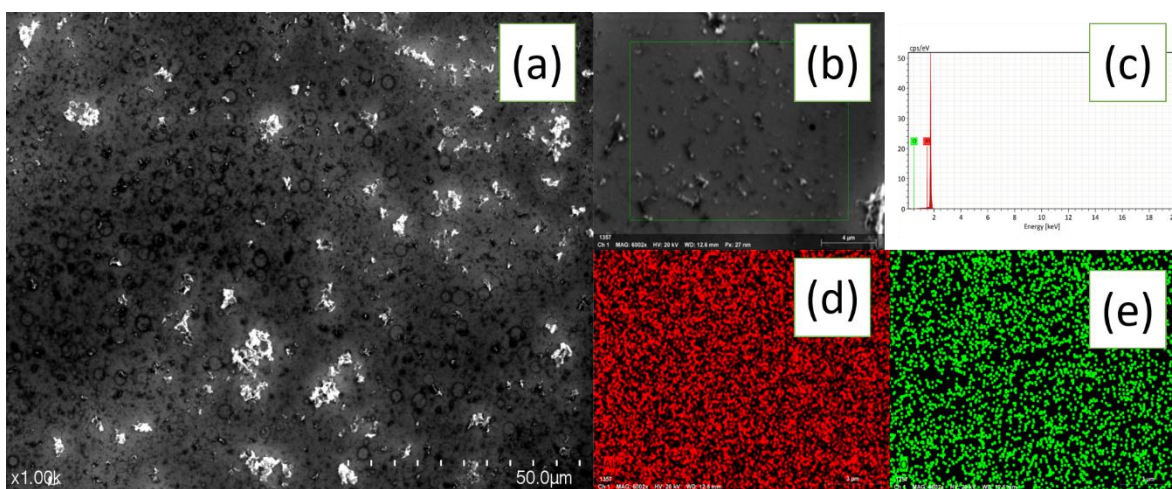


Figura 4: SEM-EDS de Al₂O₃ películas recocidas a 600°C: (a) imagen SEM de bajo aumento; (b) imagen SEM de gran aumento; (c) composición elemental de los espectros EDS; (d) mapeo elemental de Aluminio (rojo) y (e) mapeo elemental de oxígeno (verde) en la película.

En la Fig. 5a se observa la morfología de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Er}$. Se aprecia una superficie amorfa, con pequeños depósitos distribuidos aleatoriamente en la superficie.

La Fig. 5b corresponde a la imagen magnificada a $4\ \mu\text{m}$, en esta se exhiben algunos círculos en la superficie que corresponden a restos del solvente en la deposición. Las concentraciones elementales de aluminio, oxígeno y erbio, fueron 45.1 %, 54.2 % y 0.73 % en átomos respectivamente. La relación obtenida a partir de los porcentajes de oxígeno y aluminio es de 1.20, este es un valor lejano a la relación teórica de 1.5 para el Al_2O_3 . Sin embargo, dado que el Erbío también se encuentra en su forma oxidada Er_2O_3 contribuye a que la relación O/Al este lejos del valor teórico. Es importante destacar que el porcentaje de erbio obtenido según este análisis, no se corresponde al porcentaje 10% en mol de la muestra preparada, si bien esto puede indicar una contradicción debido a la discrepancia de los valores, hay que tomar en cuenta que estos valores corresponden a unidades distintas y por otro lado solamente se ha analizado una pequeña fracción de la superficie de la muestra, por lo tanto, estos valores son meramente referenciales y lo relevante es la presencia de erbio en las muestras dopadas.

Tabla 1

Composición elemental de películas de Al_2O_3 recocidas a $600\ ^\circ\text{C}$ y películas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:xEr}$ - (donde x 10% en moles de aditivo) recocidas a $600\ ^\circ\text{C}$ obtenidas del análisis EDS.

Elemento	% atómico	O/Al
Películas no dopadas:		1.54
Aluminio	39.34	
Oxígeno	60.66	
Erbio	-	
Películas dopadas con 10% en moles de Erbío:		1.20
Aluminio	45.06	
Oxígeno	54.20	
Erbio	0.73	

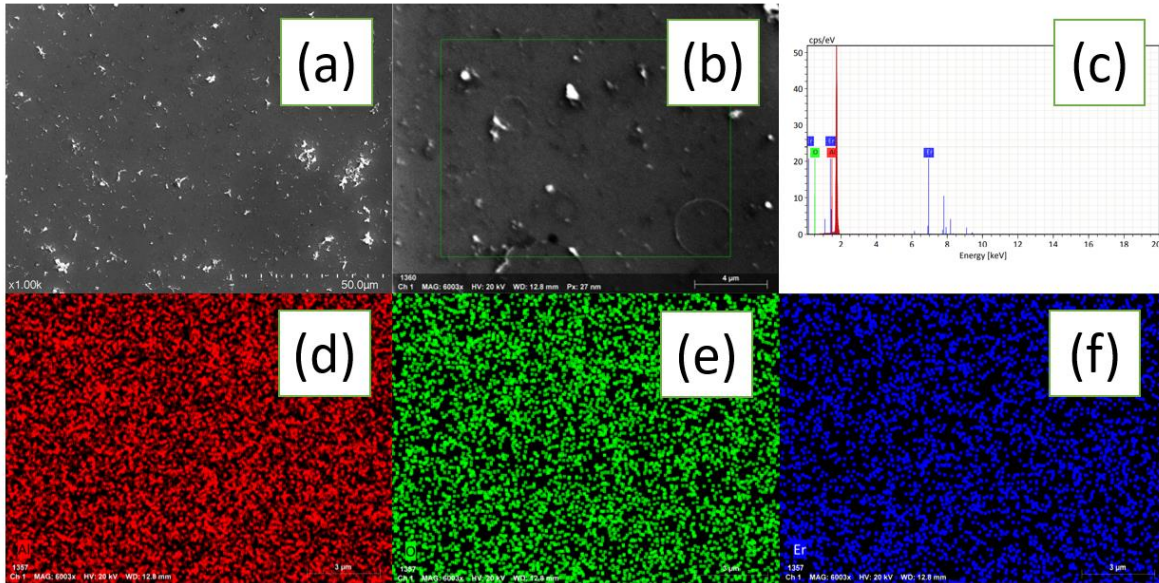


Figura 5: SEM-EDS Al₂O₃ películas dopadas con erbio al 10% en moles películas recocidas a 600°C: (a) imagen SEM de bajo aumento; (b) imagen SEM de gran aumento; (c) composición elemental de los espectros EDS; (d) mapeo elemental de Aluminio (rojo), (e) mapeo elemental de oxígeno (verde) y (f) mapeo elemental de erbio (azul) en la película.

3.4. Propiedades ópticas de las películas.

El efecto del dopaje con Er y el co-dopaje con Er / Tm en los espectros de absorción óptica de las películas delgadas de Al₂O₃ fotodepositadas se observa en la [Fig. 6a y 7b](#) que muestra los grados de transmitancia de muestras puras y co-dopadas. En estos espectros de transmitancia se observa una fuerte absorción a 350 nm, que pueden atribuirse a la formación de Al₂O₃ y Er₂O₃. La banda prohibida óptica (E_g) se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$(ahv)^n = C(hv - E_g)$$

Los términos α , hv y exponente n corresponden al coeficiente de absorción, la energía fotónica y el tipo de transición electrónica, respectivamente. En este caso los datos se ajustaron cuando $n = 2$, correspondiente a transiciones directas. La

energía de la banda prohibida (E_g) puede ser estimado por el método gráfico de Tauc [12].

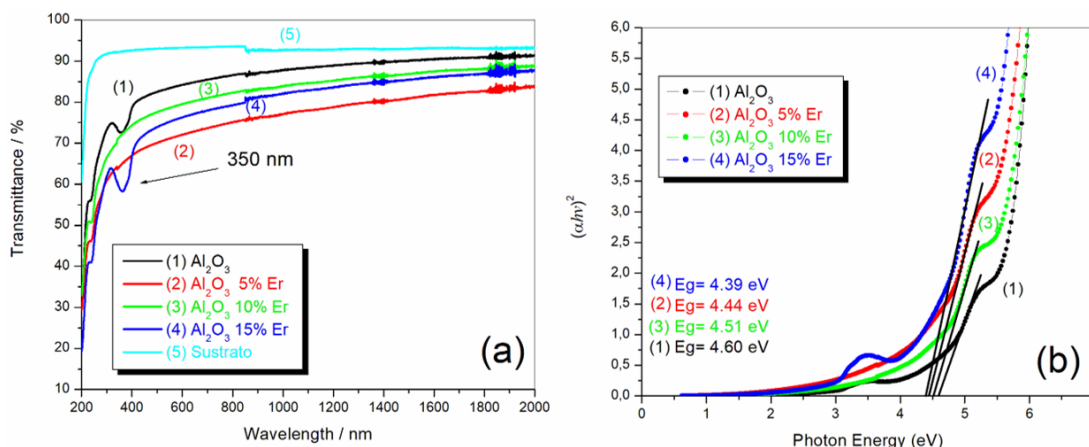


Figura 6. Medidas ópticas de muestras fotodepositadas: (a) Espectros de transmitancia en un rango de 200-2000 nm y (b) la estimación de la óptica energía de banda prohibida (E_g) de las muestras de Al_2O_3 puro, y dopado con erbio a diferentes concentraciones, (0, 5, 10 y 15% en moles)

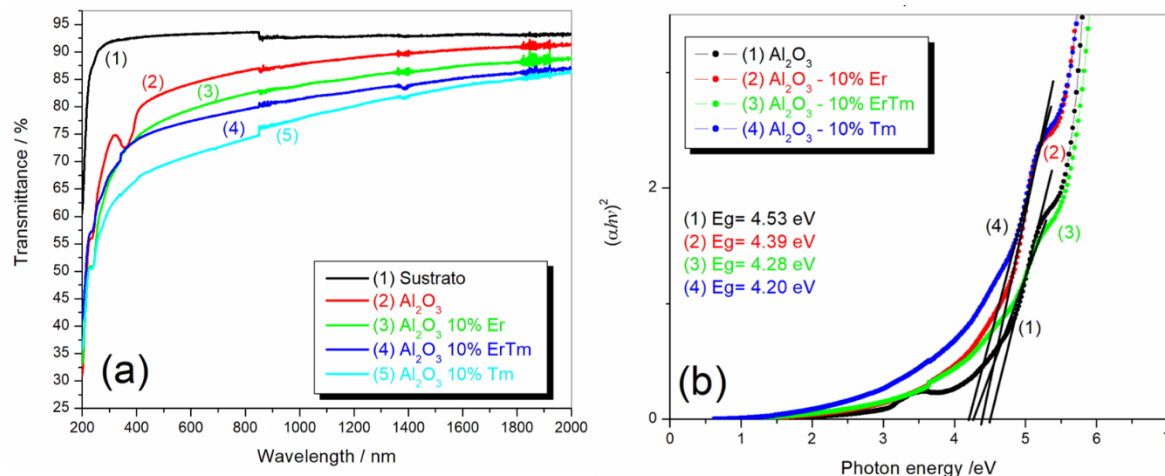


Figura 7. Medidas ópticas de muestras fotodepositadas: (a) Espectros de transmitancia en un rango de 200-2000 nm y (b) la estimación de la óptica energía de banda prohibida (E_g) de las muestras de Al_2O_3 puro, dopado y codopado.

La dependencia lineal del gráfico $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ y la extrapolación de la línea da los valores de la banda prohibida de las muestras, como se muestra en la Fig. 7b. Los valores de E_g obtenidos para las muestras Al_2O_3 , $Al_2O_3: Er$, $Al_2O_3: Er/Tm$ y $Al_2O_3:$

Tm fueron 4,53 eV, 4,39 eV, 4,28 eV y 4,20 eV, respectivamente ^[14]. Estos resultados demuestran que las muestras dopadas y co-dopadas tienen valores de banda prohibida gradualmente más bajos que la banda prohibida del óxido de aluminio puro. Esta leve disminución de los valores se debe a que al introducir el dopante, este crea niveles de energía discretos en la brecha de las bandas de valencia y conducción del óxido de aluminio, estos niveles de energía en el interior del band gap del material matriz, produce una leve reducción de su band gap.

3.5 Propiedades de luminiscencia de las películas (NIR)

Ha sido observado que los iones de erbio insertados en la matriz presentan una banda de emisión típica a 530 nm que corresponden a la transferencia de energía interna del ion erbio, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ bajo excitación a 980 nm.

La Fig. 8a muestra los espectros de emisión de Al_2O_3 con distintas concentraciones de erbio. Las emisiones máximas se observan cuando se dopa al 5%, a mayor dopaje las emisiones disminuyen producto de los fenómenos de apagamiento (Quenching). En la Fig. 8b muestra espectros de emisión de $Al_2O_3: Tm$ y $Al_2O_3: Tm-Er$ observado bajo excitación a 980 nm. Se observa que las muestras de óxido de aluminio al dopar con Tm aumentan las señales de emisión de conversión ascendente, y con el efecto del co-dopaje Er-Tm estas señales de emisión ascendente aumentan considerablemente. De esta manera, los procesos de transferencia de energía entre los iones de lantánidos pueden estar contribuyendo en el incremento de las emisiones en el visible.

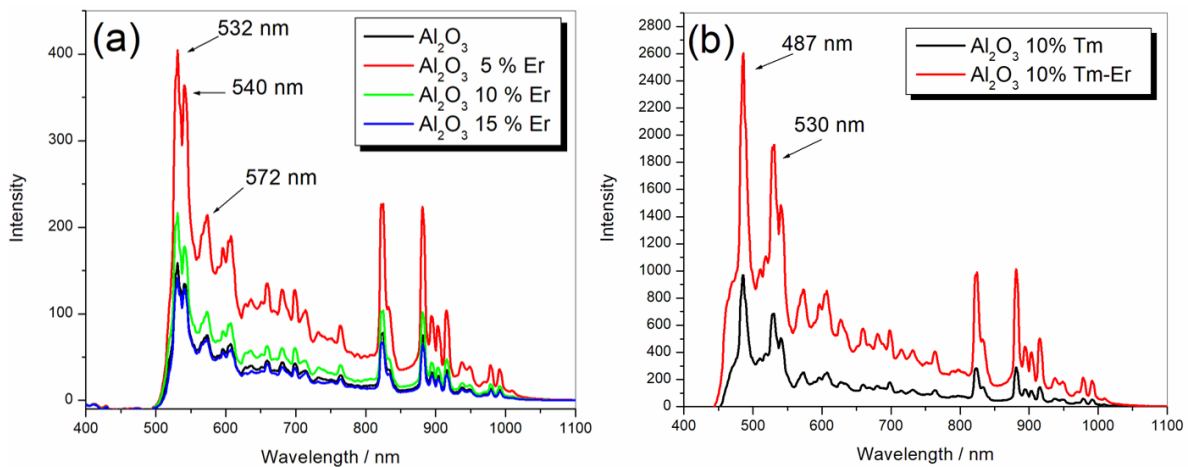


Figura 8. Espectros de emisión de conversión ascendente de (a) Al_2O_3 : películas xEr, donde $x = 0, 5, 10$ y 15% en moles de Er y (b) La dependencia de la intensidad de conversión ascendente en diferentes niveles de potencia de excitación de Al_2O_3 : xTm muestra ($x = 10\%$ en moles de Tm). diferentes niveles de potencia de excitación de Al_2O_3 : xTm-Er ($x = 10\%$ en moles de Tm y 10% en moles de Er).

Algunos autores han informado propiedades de conversión ascendente y emisiones en el infrarrojo cercano (NIR) en varios materiales dopados con iones de erbio bajo excitación a 980 o 780 nm pueden presentar emisiones características de este aditivo [8], según la Fig. 9 exhibe las señales de emisión en el NIR como amplificadores en rango de 1000 a 2000 nm. Se observa en la Fig. 9a el comportamiento de las muestras de óxido de aluminio a distintas concentraciones de Er, se observa que, al aumentar gradualmente la concentración del dopante, las emisiones en el NIR también aumentan, distinto fenómeno ocurre en las emisiones de conversión ascendente donde las máximas emisiones se logran a la mínima concentración del Er. Este fenómeno da cuenta que dependiendo de la concentración del aditivo puede favorecer la emisión o no según el rango del espectro escogido. Si bien, este fenómeno puede ser a simple vista contradictorio, no lo es, ya que no es posible que una misma concentración del dopante pueda responder de manera satisfactoria ambas emisiones en distintos rangos del espectro. Vale decir, un aditivo puede ser tener un excelente rendimiento de emisión en un rango del espectro y en el otro no. Factores como la concentración del dopante y como este se logra insertar en la matriz puede favorecer una que otra emisión.

En la Fig. 9b se muestra la comparación de una muestra de óxido de aluminio dopada con Tm y otra muestra co-dopada con Tm-Er, se observa que las muestras co-dopadas favorecen considerablemente las emisiones en el NIR, este aumento puede atribuirse a que ambos elementos lantánidos absorben simultáneamente la fuente excitación, procesos de transferencia de energía entre un ion lantánido a otro, o emisiones simultaneas por parte de cada uno de los dopantes pueden ser los responsables en este aumento en las emisiones en el NIR. Finalmente, estos materiales pueden ser excelentes candidatos como materiales ópticos amplificadores, en el diseño de fibras ópticas en las tecnologías de las telecomunicaciones.

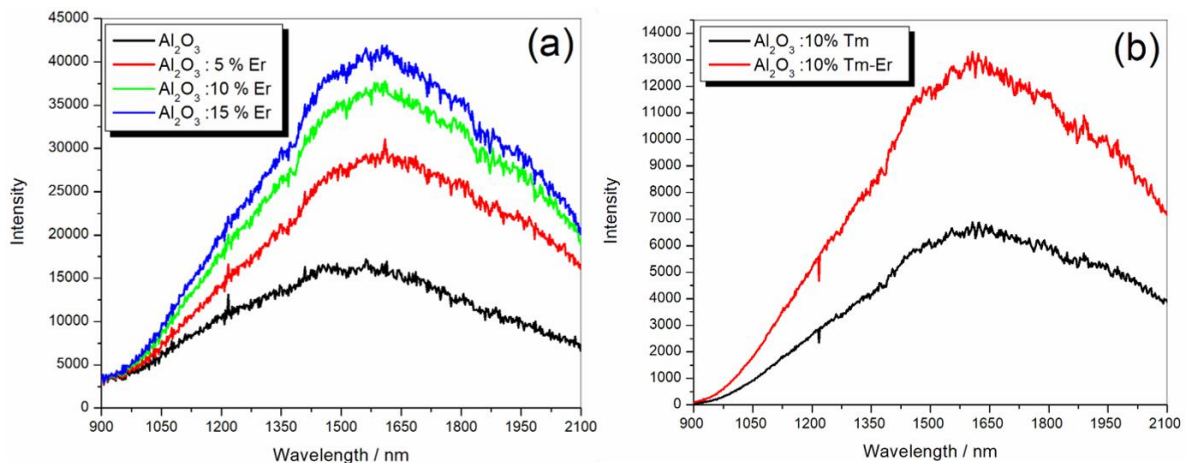


Figura 9. Medida de emisiones NIR de muestras de (a) Al₂O₃ dopado con distintas concentraciones de Er y (b) Al₂O₃: Tm y Al₂O₃: Er/Tm.

4 Conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que es posible obtener películas delgadas de óxido aluminio dopadas y co-dopadas con erbio (Er) y tulio (Tm) mediante la técnica PMOD. Las películas pudieron ser foto-depositadas dada la foto-reactividad de los complejos precursores, que se degradan en presencia de luz UV, liberando los ligandos y depositando los metales en la superficie del sustrato con la siguiente oxidación la cual se ve favorecida por un tratamiento térmico posterior.

Las películas obtenidas fueron evaluadas mediante SEM y EDX para constatar su morfología y composición elemental, los resultados demuestran las características amorfas y la presencia de cada uno de los elementos de acuerdo al complejo precursor utilizado.

Las propiedades ópticas tales como la determinación del band gap óptico, como las evaluaciones de las propiedades de conversión ascendentes están de acuerdo a los resultados encontrados por otros autores ^[9].

Por último, las emisiones en el NIR, estas fueron logradas a una baja concentración del Er, pero al producir el co-dopaje Er-Tm en las muestras de Al_2O_3 estas aumentan considerablemente y responden satisfactoriamente como materiales amplificadores de fibra óptica.

Referencias

- [1] Hugo Julio Virafuentes Chávez, Síntesis de Al_2O_3 y estudio de la señal TL inducida por radiación gamm, Febrero (2017), Tesis Profesional.
- [2] J. Mayandi, T.G. Finstad, S. Foss, A. Galeckas, M. Stange c, A comparative study of 1.5 Im photoluminescence from (Er, Si) and (Er, Ge) co-sputtered with Al_2O_3 on Si, *Journal of Alloys and Compounds*. 590 (2014) 5–8.
- [3] W.L. Law, Ross H. Hill, Photolithographic deposition of insulating Al_2O_3 films from thin amorphous films of aluminum complexes on silicon surfaces, *Thin Solid Films* 375 2000 42 Ž.] 45
- [4] Chávez-Ramírez, J. I, II; Aguilar-Frutis, M. III; Burillo, G. IV; López-Romero, S. V; Alvarez-Fregoso, O. V; Falcony, C. VI; Flores-Morales, C. V, Caracterización eléctrica de películas delgadas de Al_2O_3 depositadas sobre GaAs por la técnica de rocío pirolítico, *Revista Matéria*, v. 13, n. 1. (2008) 130 – 135.
- [5] Haonan Lou, Xiao Wang, Zhensheng Tao, Fang Lu, Zuimin Jiang, Lili Mai, Fei Xu, Temperature-dependent photoluminescence spectra of Er–Tm-codoped Al_2O_3 thin film, *Applied Surface Science* 255 (2009) 8217–8220.
- [6] Lili Mai, Fei Xu, Zuimin Jiang, Zhongquan Ma, Xiao Wang, Run Xu, Yongliang Fan, Haonan Lou, Fang Lu, Lingling Zheng, Annealing temperature dependence of Er^{3+} photoluminescence in alternately Er-doped Si-rich Al_2O_3 multilayer film, *Thin Solid Films* Volume 518, Issue 23, (2010), Pages 6993-6996.
- [7] G. Cabello-Guzmán, C. Caro-Díaz, A. Fernandez-Perez, G.E. Buono-Core, B. Chornik, A photochemical proposal for the preparation of ZnAl_2O_4 and MgAl_2O_4 thin films from b-diketonate complex precursors, *Mater. Res. Bull.*, 77 (2016), pp. 212-220.
- [8] G. Cabello-Guzmán, C. Caro-Díaz, A. Fernandez-Perez, G.E. Buono-Core, B. Chornik, Study of the influence of Er/Ln co-doping in La_2O_3 thin films on their up-conversion properties (where Ln = Ho or Nd), *Optical Materials* Volume 99, January 2020, 109579.

- [9] G.Cabello Guzmán, Luis Fernandez, C.Caro Díaz, Luis Lillo, F.Valenzuela Melgarejo Mathías Seguel, G.E.Buono Core, Evaluation of alkoxide β -diketonates Ce(III), Er(III), Ln(III) complexes as precursors for the photo-deposition of CeO₂:Er/Ln amorphous thin films and their influence on the luminescent properties (where Ln = Pr or Yb), *Optik* Volume 248, December 2021, 168071.
- [10] Mahiceth Quintero, Manuel Perez, Hildemaro Meléndez, Jairo Rondon, Freddy Imbert Síntesis y caracterización de la zeolita Beta, *Avances en Química*, 7(3), (2012), 223-226
- [11] Hai Du, Christopher T. Williams, Armin D. Ebner, and James A. Ritter, In Situ FTIR Spectroscopic Analysis of Carbonate Transformations during Adsorption and Desorption of CO₂ in K-Promoted HTlc, *Chem. Mater.* 2010, 22, 3519–3526 3519.
- [12] L. Bi, J.Y. Feng, Nanocrystal and interface defects related photoluminescence in silicon-rich Al₂O₃ films, *Journal of Luminescence* 121 (2006) 95–101.
- [13] Zhisong Xiao, R. Serna, C.N. Afonso, Guoan Chengb, I. Vickridge, Improving the photoluminescence response of Er-Tm: Al₂O₃ films by Yb cooping, *Journal of Luminescence* 122–123 (2007) 32–35.
- [14] Shilpa Bhavsar, Gnansagar B. Patel, N.L. Singh, Investigation of optical properties of aluminium oxide doped polystyrene polymer nanocomposite films, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 533, 15 March 2018, Pages 12-16.
- [15] Pradyot Patnaik, Ph.D, *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill b, (2003) pages 932 y 933.