

Estudio por Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford de Películas Delgadas con Complejos de (Sm⁺Eu)

Rutherford Backscattering Spectroscopy Study of Thin Films with (Sm⁺Eu) Complexes

Reynaldo Reyes^{1*}, Hermi Brito², Marco Cremona^{3,4}

¹ Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av Túpac Amaru. 210, Rimac Lima, Perú Lima, Perú,

² Instituto de Química, Universidad de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Vila Universitaria, São Paulo São Paulo, Brasil,

³ Departamento de Física, Pontificia Universidad Católica de Rio de Janeiro, Rua Marques S.Vicente, 225 - Gávea 22451-900 Rio de Janeiro, Brasil

⁴ Instituto Nacional de Metrología, INMETRO, Av. Nossa Senhora das Graças, 50 Xerém - Duque de Caxias Rio de Janeiro, Brasil

Recibido : 01/09/2016 Aceptado: 31/10/2016

RESUMEN

En este trabajo reportamos el uso de la espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS) para el análisis, búsqueda de contaminantes y medición del espesor de película delgadas de organo-lantánido $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ utilizadas como capas emisoras de luz en diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs). También se hace un estudio de fotoluminiscencia de las películas de $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, y se encuentra que la emisión de luz de la mezcla se realiza independientemente por las moléculas $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ y $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, no observándose una transferencia intermolecular de energía entre dichas moléculas.

Palabras clave: Samario, Europio, Fotoluminiscencia, RBS, OLED

ABSTRACT

In this work we report the use of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) for the analysis, search of contaminants and measurements of thickness of the organic-lanthanide $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ thin films used as light-emitting layer in organic light-emitting diodes (OLEDs). Also a study of photoluminescence of the films $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ is realized, and it is found that the emission of light of the mixture is carried out independently for the molecules $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, not being observed a intermolecular energy transfer between these molecules.

Keywords: Samarium, Europium, Photoluminescence, RBS, OLED

1 INTRODUCTION

Los diodos orgánicos emisores de luz, OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*) han atraído gran interés debido a sus potenciales aplicaciones en el desarrollo de pantallas y mostradores de información (displays) muy delgadas y a todo color. Dispositivos optoelectrónicos con OLEDs tienen la ventaja de fácil fabricación, bajos voltajes de operación, bajo consumo de energía eléctrica y la posibilidad de una amplia selección de colores de emisión mediante el diseño molecular de materiales orgánicos. Desde el desarrollo de los OLEDs un gran número de estudios han usado polímeros, pequeñas moléculas orgánicas, colorantes (dyes) orgánicos y complejos de metal como materiales emisores [1].

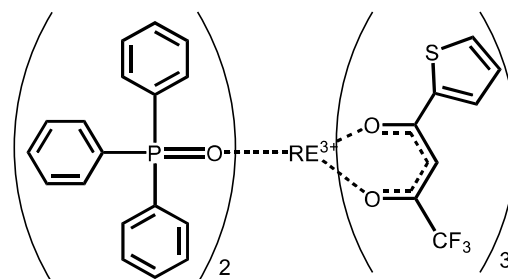


Fig. 1 Estructura de los compuestos utilizados en este trabajo. RE: Eu o Sm.

* Correspondencia:

E-mail: fisicaplica@gmail.com

La Revista Científica TECNIA protege los derechos de autor bajo la Licencia 4.0 de Creative Commons: Attribution 4.0 International (CC BY 4.0).

Por otro lado, iones trivalentes de tierras raras también han sido usados como centros emisores y el rango de materiales ahora disponible para OLEDs con complejos lantánidos es tal que, seleccionando un compuesto apropiado, se puede obtener emisión de luz en todo el espectro visible. En particular, una mezcla de complejos de samario y europio de tri(tenoiltrifluoroacetato)di(óxido trifenilfosfato), $[\text{RE}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (Fig. 1), fueron usados como capas emisoras en OLEDs [2].

Por otra parte, la técnica de Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy) es bastante utilizada para análisis de composición química en películas delgadas [3]. Ella permite conocer tanto la composición relativa entre los componentes de la muestra como su concentración absoluta, además de informar si el material estudiado contiene contaminantes que puedan degradarlo. Por otro lado, también la técnica RBS permite hacer una medición de la espesura de películas delgadas [4].

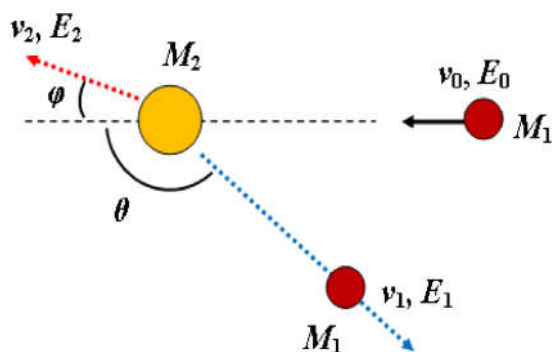


Fig. 2 Representación esquemática de la colisión elástica con retrodispersión del proyectil.

Esta técnica está basada en la dispersión de partículas (iones de He^+ en nuestro caso) en un campo de fuerza central, como es ilustrado en la Fig. 2. Un haz de iones mono-energéticos M_1 con una energía E_0 es introducido en una cámara de dispersión, donde una muestra M_2 está montada sobre un goniómetro. Una fracción de los iones incidentes son retrodispersados con energía E_1 debido a una colisión elástica con los átomos-blancos M_2 . Los iones retrodispersados formarán un espectro de energía, de donde pueden ser extraídos tres tipos de información: (i) la masa M_2 , (ii) el perfil en profundidad y (iii) la concentración de átomos en la muestra.

En este trabajo crearemos películas delgadas de la mezcla de complejos de Eu y Sm, $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, se hará un análisis de fotoluminiscencia para luego estudiarlos con la técnica de RBS. Con esta técnica buscaremos posibles contaminantes en nuestras películas, aprovechando

la sensibilidad de la técnica RBS. También se hará un análisis de las cantidades de Eu y Sm en las películas delgadas crecidas y junto con ello se hará un cálculo comparativo de la espesura de las películas.

2 EXPERIMENTAL

Los complejos sólidos $[\text{RE}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (donde $\text{RE}=\text{Sm}$ o Eu) fueron preparados por el método descrito en la Referencia [5], disolviendo los precursores hidratados $[\text{RE}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ y TPPO en solución etanólica en la razón molar 1:2 (complejo hidratado/TPPO). La solución fue entonces mezclada hasta que la precipitación del compuesto amarillo pálido estuviera completa. Finalmente, el sólido obtenido fue purificado dos veces con acetona y secado en el vacío. En el caso de las mezclas, $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, los compuestos fueron combinados en la forma de polvo en la razón de peso especificado.

La homogeneidad de la mezcla fue mejor conseguida con el proceso de fusión inicial del complejo antes de la deposición de la película.

Substratos de silicio fueron inicialmente limpiados por ultrasonificación usando una solución con detergente, seguido por un desgrasado con tolueno y después limpiado nuevamente por ultrasonificación con alcohol isopropílico. Al final, luego de un secado utilizando una lámpara infrarroja, los substratos fueron montados dentro de la cámara de vacío.

El complejo $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ órgano-lantánido fue evaporado térmicamente sobre el substrato de silicio, mantenido a temperatura ambiente, utilizando crisoles de tungsteno y con tasas de crecimiento de 0.1 a 0.3 nm/s, dentro de la cámara de vacío con una presión en torno a 5×10^{-5} mbar. La espesura de las capas fue controlada in situ mediante un monitor de cristal de cuarzo. El área de la película delgada fue de 50 mm² aproximadamente. El equipo utilizado para el crecimiento de las películas delgadas fue un Leybold Univex 300 de la PUC-Río.

Para el análisis por RBS, los siguientes filmes de complejos lantánidos en tres diferentes proporciones y con diferentes espesuras, fueron depositados sobre substratos de silicio:

- (a) $[\text{Sm}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, 44 nm
- (b) $[\text{Sm}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, 46 nm
- (c) $[\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, 75 nm

Las espesuras mencionadas de las películas fueron medidas utilizando un perfilómetro marca Tencor, modelo Alphastep 200.

El esquema básico de la disposición experimental de la técnica RBS es mostrada en la Fig. 3. El análisis de las películas delgadas por RBS fue conducido en el Laboratorio del Acelerador Van de Graaf del

Departamento de Física de la PUC-Rio. El equipamiento central del laboratorio Van de Graaff es un acelerador electrostático de 4 MV modelo KN 4000 fabricado por la High Voltage Engineering Corporation. Para deflexión de los haces de iones, cuenta con un electroimán analizador de 1,23 T con salidas a 45° e 90°. Los tipos de haces disponibles son: protones, deuterones, He⁺, C⁺, N⁺ y N²⁺, con tensiones de aceleración variando entre 200 KV y 3.8 MV. En nuestro caso, para analizar las películas delgadas se utilizaron iones de He⁺ con energía de 2 MV.

Para pruebas de fotoluminiscencia (FL), películas de los complejos de samario y europio mezclados en las tres proporciones (a), (b) y (c) mencionadas anteriormente fueron depositados sobre sustratos de cuarzo, con una espesura de 50 nm. Los espectros de fotoluminiscencia fueron obtenidos con un espectrofotómetro Photon Technology International (PTI). Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

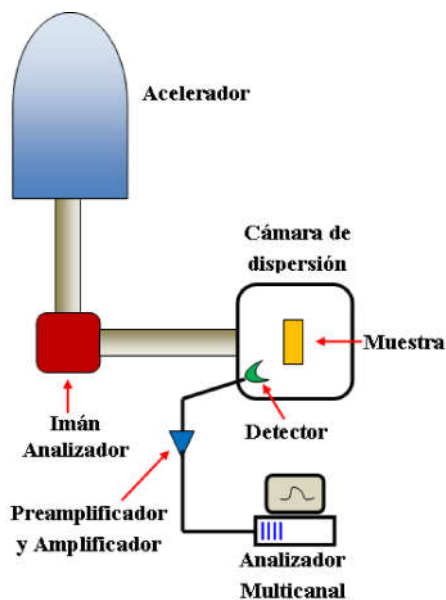


Fig. 3 Esquema de la disposición experimental para la espectroscopia de retrodispersión de Rutherford.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Fig. 4 son mostrados los espectros de fotoluminiscencia del complejo $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ mezclados en las proporciones (a), (b) y (c). En los espectros de FL es posible observar el pico del ion Sm^{3+} en torno de 560 nm, correspondiente a la transición $4G_5/2 \rightarrow 6H_5/2$, mientras que las otras transiciones centradas en torno a 596 y 644 nm, no pudieran ser resueltas separadamente en relación a los picos correspondientes a la emisión del ion Eu^{3+} . Sin embargo, en el gráfico puede ser percibido un

ensanchamiento de las bandas de emisión en torno de 593 y 647 nm, donde están presentes las emisiones de los iones de samario y europio. Por otro lado, en los espectros de emisión mostrados en la Fig. 4, es notado claramente a través de la observación de la emisión de la transición hipersensible $5D_0 \rightarrow 7F_2$ del ion Eu^{3+} , localizada en 614 nm, que la intensidad de emisión del ión europio va creciendo conforme crece su cantidad en el compuesto (Sm_xEu_y).

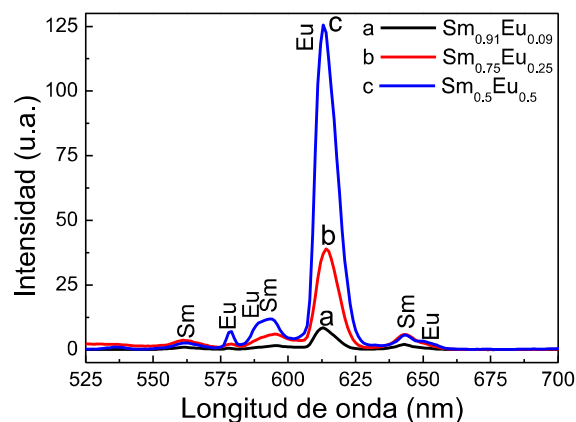


Fig. 4 Espectros de FL de los complejos $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ mostrando la emisión del Sm^{3+} y Eu^{3+} en función de su cantidad en las películas delgadas. $\lambda_{\text{exc}} = 348 \text{ nm}$.

Considerando sus niveles de energía, se tiene que el nivel emisor $4G_5/2$ del samario está encima del nivel emisor $5D_0$ del europio. Entonces, como fue reportado para el caso de un complejo bi-nuclear (Tb-Eu) [6], se podría pensar eventualmente en la existencia de un proceso de transferencia de energía de tipo singlete \rightarrow tripleto \rightarrow ion $\text{Sm}^{3+} \rightarrow$ ion Eu^{3+} , que podría llevar a un incremento de la emisión del ion Eu^{3+} a costa de la emisión del ion Sm^{3+} . Sin embargo, por los primeros análisis efectuadas en los espectros de la Fig. 4 aparentemente esto no acontece, ya que el aumento de la cantidad del samario no implica necesariamente en un aumento en la emisión del ion europio. Así, partiendo de lo observado en los espectros presentados en la Fig. 4 (a, b, c), se puede concluir, en principio, que la emisión del compuesto (Sm_xEu_y) sucede de forma molecularmente independiente. Esto es, los complejos conteniendo el ion con su respectivo ligante, $[\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ y $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$, emiten separadamente, no siendo observada una transferencia intermolecular de energía.

En la Fig. 5 son mostrados separadamente los espectros de RBS para los tres tipos de películas donde puede ser identificada la presencia de los elementos Sm y Eu. Las señales del Sm y Eu se encuentran mezcladas y superpuestas en un único pico, debido a sus valores cercanos en masa y número atómico. Por esta razón es imposible, utilizando esta

técnica, discriminar las cantidades de Sm y Eu presente en las diversas muestras analizadas. De cualquier forma, en los espectros presentados puede ser identificada la presencia de P y de S, también superpuestos en un único pico, y la presencia del C bien resuelto en un único pico, además un fondo de retrodispersión del sustrato de Si. Los picos de O y del F no son evidentes en el espectro, teniendo que ser utilizado el programa de simulación RUMP [7] para evidenciarlos más detalladamente. No es posible detectar el H por la propia limitación de la técnica RBS para analizar elementos leves [4].

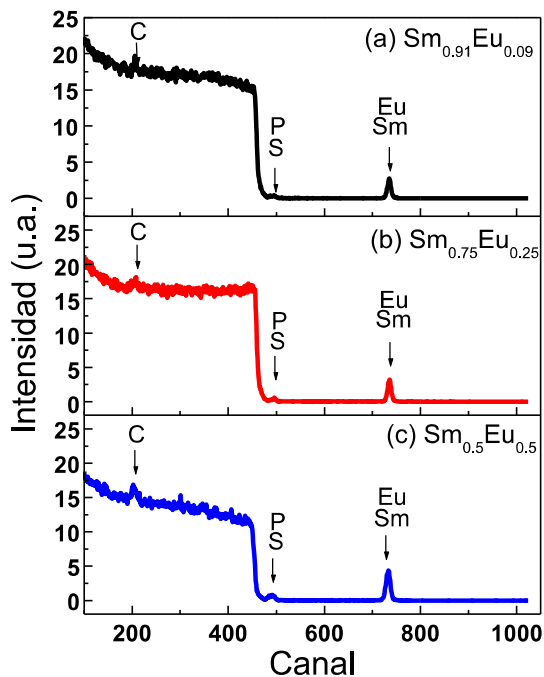


Fig. 5. Espectros de RBS utilizando iones He⁺ con energía de 2 MeV para las películas: (a) [Sm_{0.91}Eu_{0.09}(TTA)₃(TPPO)₂] (b) [Sm_{0.75}Eu_{0.25}(TTA)₃(TPPO)₂] (c) [Sm_{0.5}Eu_{0.5}(TTA)₃(TPPO)₂]

Sin embargo, la presencia de Sm, Eu, P, S y C, se muestra de acuerdo, en principio, con la fórmula empírica C₆₀H₄₂(RE)F₉O₈P₂S₃ [8], del complejo [RE(TTA)₃(TPPO)₂] (donde RE=Sm o Eu), por lo menos en lo que concierne a los elementos encontrados.

Por otro lado, en los espectros RBS de la Fig. 5 no se observa la presencia de elementos extraños a los componentes de los complejos utilizados. De hecho, debido a la extrema sensibilidad de la técnica RBS para elementos de altos números atómicos [9], sería posible detectar claramente la presencia de contaminantes tipo As, Co, Mn o V, entre otros, que son utilizados para producir otros tipos de películas por diferentes grupos que utilizan el mismo equipamiento. Entonces, podemos afirmar que las películas delgadas órgano-lantánidos crecidos en el laboratorio están libres de una posible contaminación

con elementos utilizados en la deposición de otros tipos de películas con el mismo equipamiento experimental. Esto es importante ya que una contaminación por algún componente extraño puede alterar o influir en los resultados de la electroluminiscencia en los OLEDs fabricados con nuestros complejos [RE(TTA)₃(TPPO)₂].

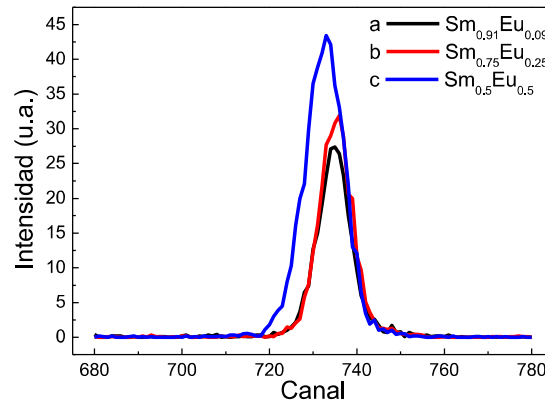


Fig. 6 Espectros RBS mostrando en detalle los picos correspondientes al samario y europio.

En la Fig. 6 son mostrados los detalles de los tres espectros RBS presentados anteriormente correspondientes a las películas de diversas espesuras de los complejos [Sm_xEu_y(TTA)₃(TPPO)₂] depositados sobre el sustrato de silicio. En esta figura es evidente la sensibilidad de la espectrometría RBS en relación con la espesura de las películas orgánicas. En la mencionada figura, el lado derecho del pico de mayor intensidad corresponde a la retrodispersión de los átomos de Sm e Eu que se encuentran en la superficie de cada película; el lado izquierdo del mismo pico corresponde a la retrodispersión de los átomos que se encuentran justo sobre el sustrato de silicio. Así, el ancho de la base del pico da una relación entre las espesuras de cada película [9], encontrándose cualitativamente una relación de espesuras dado por:

$$[\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}] > [\text{Sm}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}] > [\text{Sm}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}] \quad (1)$$

que concuerda con las espesuras mencionadas anteriormente medidas con un perfilómetro.

La relación en cantidad de Sm y Eu en las películas se puede apreciar del cálculo de las áreas A bajo las curvas en la Fig. 6, obteniéndose:

- (a) [Sm_{0.91}Eu_{0.09}], A_a= 2693.0 u.a.
- (b) [Sm_{0.75}Eu_{0.25}], A_b= 3064.5 u.a.
- (c) [Sm_{0.5}Eu_{0.5}], A_c= 4937.0 u.a.

lo que confirma la relación planteada en (1), ya que a mayor espesura mayor cantidad de Sm y Eu.

Para obtener un resultado cuantitativo se puede utilizar la Fig. 7, donde el desplazamiento indicado por la flecha pequeña, muestra que la película $[\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}]$ tiene una espesura mayor que los otros y el orden de espesuras es el indicado por la relación (1). La cuantificación de este desplazamiento puede ser utilizada para calcular la espesura [4]. En nuestro caso, conociendo las espesuras medidas por el perfilómetro de las películas $[\text{Sm}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}]$ y $[\text{Sm}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}]$ (44 e 46 nm, respectivamente), a través de una proporción y utilizando el desplazamiento citado anteriormente, es posible calcular que la espesura de la película de $[\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}]$ es de (76 ± 2) nm.

Así, se ha podido verificar que el espesor de la película $[\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}]$ medido por el perfilómetro coincide, dentro del margen de error, con el medido utilizando el espectro RBS. Es importante medir con buena confiabilidad las espesuras de las películas orgánicas en los OLEDs debido a que si hay una película con demasiado espesor, los portadores de carga, electrones y huecos, difícilmente lograrán atravesar las películas orgánicas y no se formarán los excitones debidos para una buena emisión de luz. Si las películas fueran muy delgadas, los portadores de carga atravesarán muy rápidamente las películas orgánicas y la recombinación electrón-hueco para formarlos excitones no se llevarán a cabo preferentemente en la película emisora, lo cual llevará a una pobre emisión de luz.

El inserto en la figura muestra la ampliación del desplazamiento entre las películas (a) $[\text{Sm}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}]$ y (b) $[\text{Sm}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}]$.

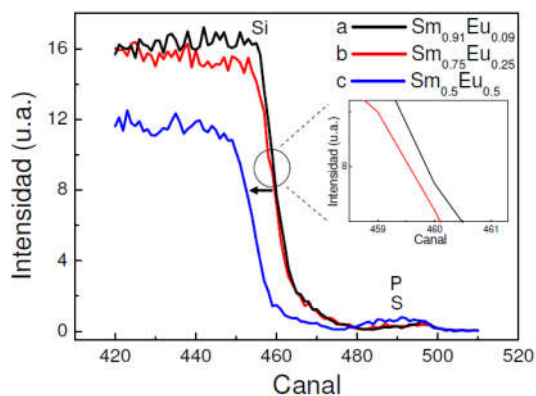


Fig. 7 Espectros RBS mostrando en detalle el desplazamiento relativo debido a la diferencia en espesura entre las películas de los complejos (a) $[\text{Sm}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (b) $[\text{Sm}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$ (c) $[\text{Sm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$

4 CONCLUSIONES

En este trabajo, hemos reportado sobre el crecimiento de películas delgadas del complejo órgano-lantánido $[\text{Sm}_x\text{Eu}_y(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2]$. Por el

análisis de fotoluminiscencia encontramos que la emisión del compuesto (Sm_xEu_y) sucede de forma molecularmente independiente y los iones Sm^{3+} y Eu^{3+} emiten separadamente e independientemente, no detectándose una transferencia intermolecular de energía. Con la espectroscopia RBS no se detectó la presencia de contaminantes por elementos pesados que pudieran alterar el comportamiento luminescente del complejo (Sm_xEu_y) . A partir del espectro de RBS fue realizada una medición cualitativa de las cantidades del Sm y Eu y se encuentra que hay una relación directa con la espesura medida por el perfilómetro. Cuantitativamente se encuentra que la medición de la espesura a partir del espectro de RBS tiene buena coincidencia con aquella medida por el perfilómetro, de tal manera que se garantiza la confiabilidad de las espesuras de las películas delgadas que serán utilizadas para fabricar los dispositivos OLEDs. Más investigaciones están en progreso para comprender mejor el comportamiento de los iones emisores de luz dentro de las películas delgadas de complejos organo-lantánidos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CNPq, FAPERJ, FAPESP y RENAMI del Brasil y al IGI-UNI del Perú. También al Prof. Lázaro Freire Junior del Laboratorio Van de Graaff de la PUC-Rio.

REFERENCIAS

- [1] Geffroy B, Le Roy P, Prat C. Organic light emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym. Int.* 2006; 55(6): 572–582.
- [2] Reyes R, Cremona M, Teotonio EES, et al. Voltage color tunable OLED with (Sm,Eu) - β -diketonate complex blend. *Chem. Phys. Lett.* 2004; 396(1):54-58.
- [3] Jin P, Tazawa M, Huang JF, Tanemura S. Growth of samarium monosulfide thin films by co-sputtering deposition. *J. Crystal Growth.* 1998; 191(1): 285-289.
- [4] Maree CHM, Weller RA, Feldman LC, et al. Accurate thickness/density measurements of organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* 1998; 84(7): 4013-4016.
- [5] Brito HF, Malta OL, Felinto MCFDC, et al. Luminescence investigation of the $\text{Sm}(\text{III})$ - β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. *J. Alloys Comp.* 2002; 344(1): 293–297.
- [6] Zhao D, Hong Z, Liang C, et al. Enhanced electroluminescence of europium(III) complex by terbium(III) substitution in organic light emitting diodes. *Thin Solid Films.* 2000; 363(1): 208-210.
- [7] Jin P, Tazawa M, Huang JF, et al. Growth of samarium monosulfide thin films by co-sputtering deposition. *J. Crystal Growth.* 1998; 191(1): 285-289.
- [8] Brito HF, Malta OL, Felinto MCFDC, et al. Luminescence investigation of the $\text{Sm}(\text{III})$ - β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. *J. Alloys Comp.* 2002; 344(1): 293-297.
- [9] Grandin HM, Tadayyon SM, Lennard WN, et al. Rutherford backscattering and secondary ion mass spectrometry investigation of $\text{Mg}:\text{Ag}$ -tris(8-hydroxy quinoline) aluminum interfaces. *Org. Electron.* 2003; 4(1): 9-14.