

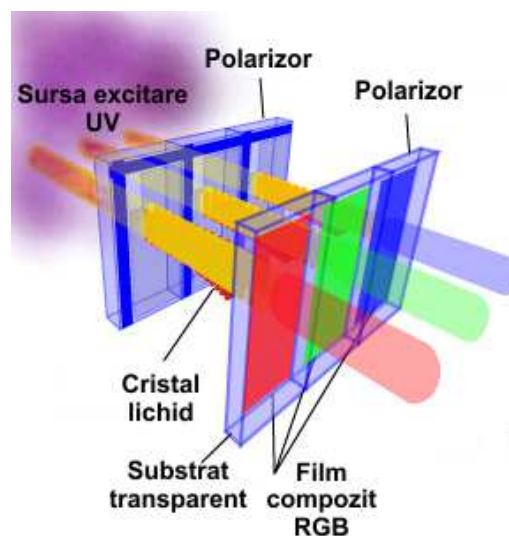
## Nanocompozite electroluminiscente inovative pentru o nouă abordare în domeniul dispozitivelor optoelectronice de tip PLED

Cod proiect: 335/5.10.2011

**Etapa IV (2015)**

### Raport de activitate științifică

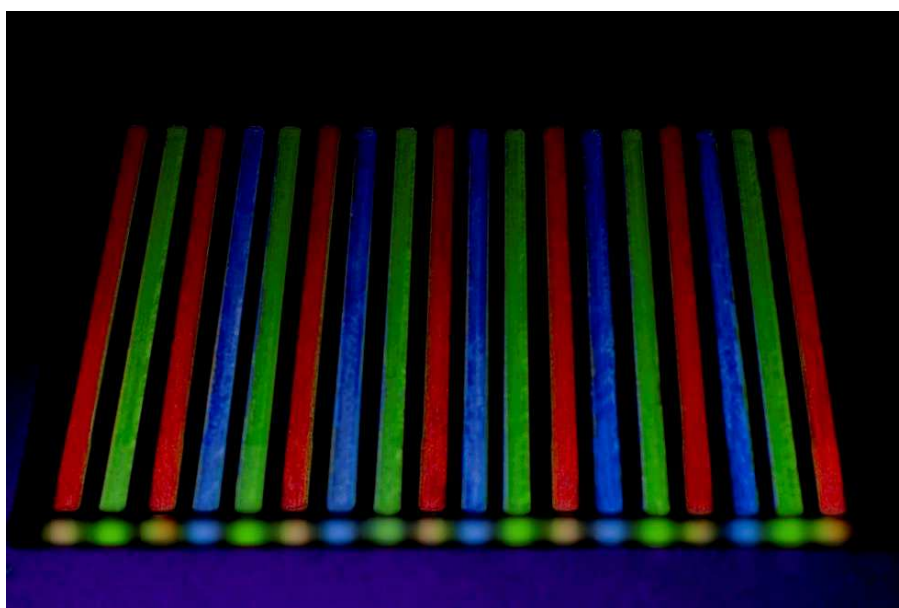
În această etapă, activitățile de cercetare au fost orientate în direcția obținerii straturilor subțiri de compozite cu emisie în cele trei culori de baza (roșu, verde, albastru) implementabile atât în dispozitive PC-LED cât și la sisteme de afisaj LCD. Au fost preparate compozite polimerice luminescente prin introducerea complexilor  $[\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{Y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  preparați într-o etapă anterioară de desfășurare a proiectului, în matrici de PVA și PVP cu caracteristici de emisie (puritate spectrală, randamente de conversie fonică ridicate) care ar permite o îmbunătățire semnificativă a sistemelor de afisaj AMLCD prin eliminarea filtrelor de culoare și utilizarea ca sursă de lumină primară (backlight) a dispozitivelor electroluminiscente de tip LED cu emisie în zona UV. Această abordare ar permite atingerea unei dinamici a culorilor reproduse comparabile cu sistemul de afișaj PDP și creșterea semnificativă a contrastului. Aceste avantaje pot fi obținute în condițiile menținerii tehnologiilor curente de fabricație și a creșterii nesemnificative a costurilor asociate. Compozitele preparate pot fi depuse în straturi subțiri din soluții apoase utilizând tehnici precum spray coating sau inkjet printing. În **Figura 1**, este prezentată la nivel de principiu implementarea posibilă a noilor compozite preparate. Diferențele față de principiul actual de funcționare al AMLCD constau în utilizarea unui subsistem backlight compus din dispozitive LED cu emisie în UV pe domeniul intervalului de excitație a compozitelor fotoluminescente studiate și înlocuirea filtrelor de culoare cu compozite RGB depuse matricial sau paralel, în benzi succesive. Sursele LED de excitație pot fi selectate din gama celor care utilizează chip-uri electroluminiscente pe bază de AlGaIn sau AlGaInN care au domeniul spectral de emisie situat în regiunea UV (250-390 nm).



**Figura 1.** Principiul modificat de funcționare AMLCD

Utilizarea unui sistem backlight cu emisie în zona UV prezintă și avantajul suplimentar de îmbunătățire a unghiurilor de vizualizare a imaginilor reproduse. O parte din lumina albă produsă de sursele LED utilizate în configurația clasică trece nemodulată de valva de lumină constituită din cristalele lichide TN și de filtrele de culoare producând un efect de scădere a contrastului la vizualizarea imaginilor dintr-un unghi mai mare. Utilizarea surselor UV LED elimină acest dezavantaj deoarece eventualele scăpări de lumină nemodulată nu mai este perceput de către observator, fiind situată în afara spectrului vizibil.

În **Figura 2.** este prezentat rezultatul experimental obținut prin depunerea compozitelor PVA-[Eu(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], PVA-[Tb(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] și PVA-[Y(L<sup>1</sup>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] în straturi subțiri, într-o configurație specifică implementării practice într-un sistem AMLCD modificat.

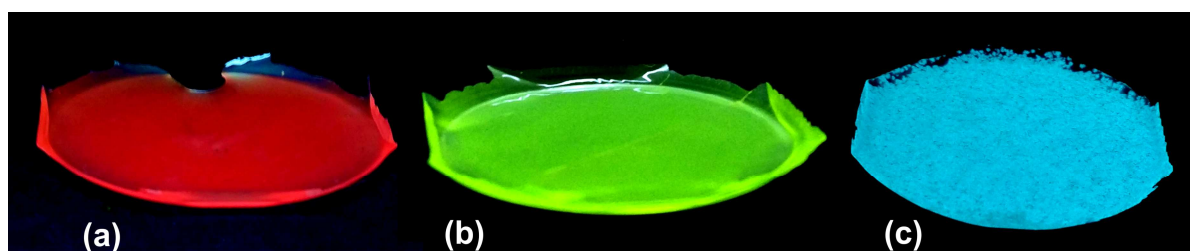


**Figura 2.** Rezultatul experimental al testării compozitelor preparate, într-o configurație adaptabilă la un sistem AMLCD modificat

Depunerea compozitelor a fost realizată prin spray-coating pe un suport transparent de policarbonat. Pentru prepararea compozitelor fotoluminescente au fost utilizați poli(alcool vinilic) (PAV) și poli-(N-vinil-2 piroolidonă) (PVP) cu masele moleculare M=45000 respectiv M=50000. În **Figurile 3 și 4** sunt prezentate compozitele PAV-[M(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] respectiv PVP-[M(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] preparate în filme groase, excitate cu o lampă UV de laborator. La prepararea compozitelor testate ca materiale de conversie fonică cu emisie RGB destinate implementării potențiale într-un sistem de afișaj color AMLCD modificat soluțiile de au fost diluate suplimentar pentru facilitarea depunerii prin spray-coating. Compozitele au fost aplicate succesiv pe suportul de policarbonat utilizând măști separatoare pentru depunerea regulată a benzilor RGB de compozite. Depunerea s-a realizat în mai multe etape succesive, după fiecare aplicare ansamblul fiind lăsat la uscat cca. 12 ore.

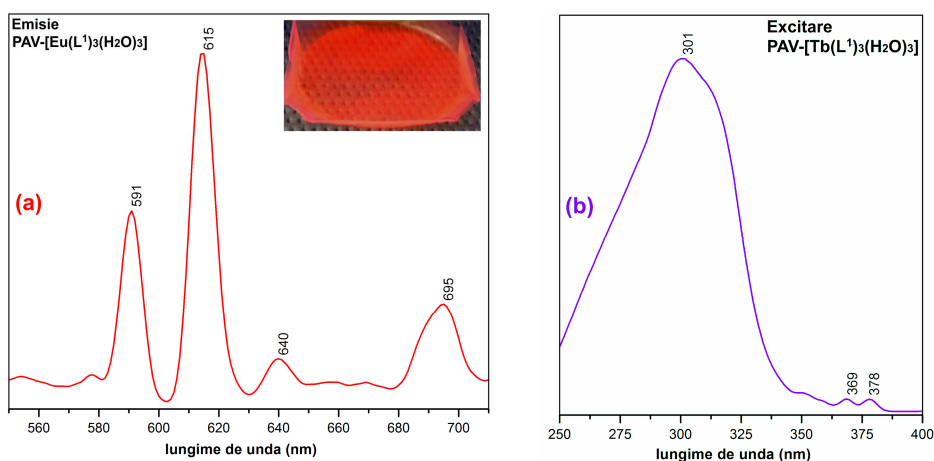


**Figura 3.** Compozitele preparate PAV- $[M(L)_3(H_2O)_3]$ ,



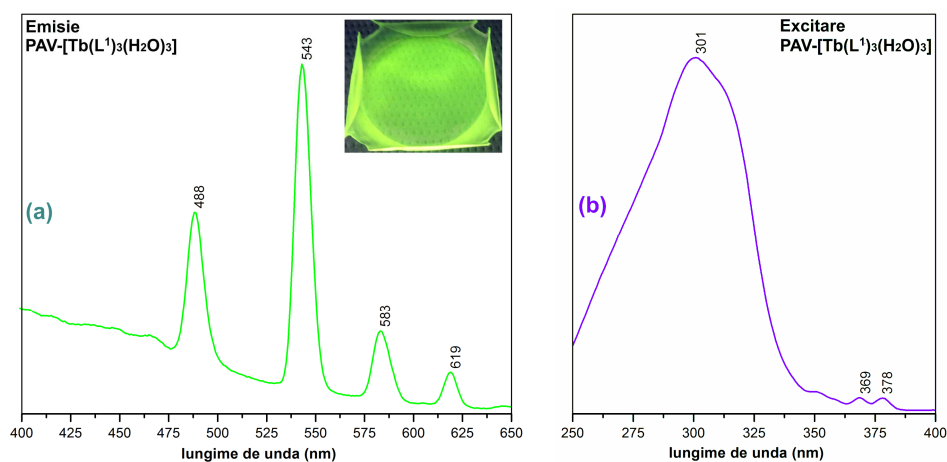
**Figura 4.** Compozitele preparate PVP- $[M(L)_3(H_2O)_3]$ ,

În **Figura 5.** sunt prezentate spectrele de excitare/emisie înregistrate pentru compozitul PAV-  $[Eu(L)_3(H_2O)_3]$ . Peak-urile de emisie se datorează: 589 nm datorat tranziției  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ; 615 nm pentru  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ; 640 nm pentru  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ; 695 nm pentru  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ . O diferență semnificativă față de spectrul de emisie a complexilor liberi se regăsește în raportul intensităților peak-urilor situate la 615 și 591 nm. Peak-ul de emisie cel mai intens, centrat la 615 nm datorat tranziției hipersensibile dipol electric de paritate permisă  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  este puternic dependent de gradul de simetrie a câmpului cristalin înconjurător, având intensitate ridicată în cazul configurațiilor cristaline cu simetrie scăzută. Comparativ cu situația înregistrată în cazul complexului liber unde raportul dintre intensitățile celor 2 peak-uri este aprox. 1,1, la compozitul PAV- $[Eu(L^1)_3(H_2O)_3]$  acest raport devine aproximativ 2 ceea ce indică scăderea simetriei, cel mai probabil datorită vecinătății lanțurilor macromoleculare ale matricii de PAV. Acest fapt este foarte important din perspectiva aplicațiilor vizate deoarece predominanța peak-ului situat la 615 nm crește semnificativ puritatea spectrală de emisie fotoluminescentă.



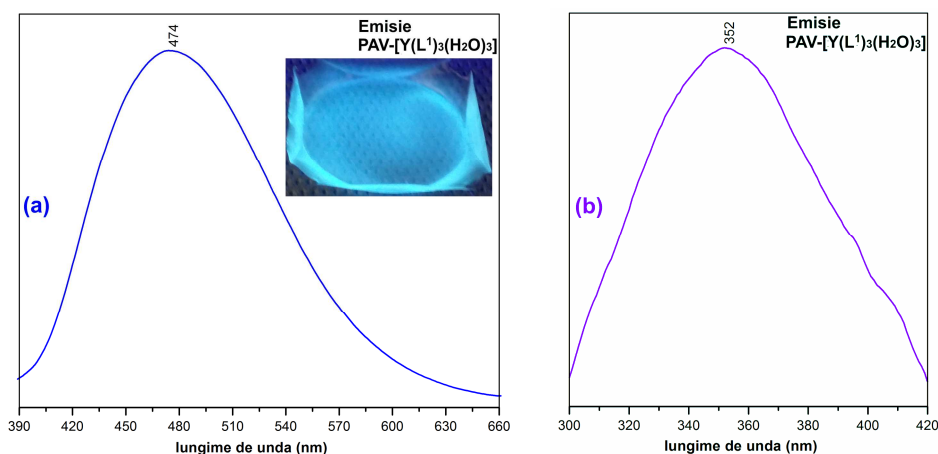
**Figura 5.** Spectrele de (a) emisie, (b) excitare ale compozitului PAV- $[Eu(L)_3(H_2O)_3]$

Spectrul de emisie (**Figura 6**) al compozitului PAV-[Tb(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] nu prezintă modificări față de cel înregistrat în cazul complexului liber fiind prezente aceleași peak-uri și anume: cel mai intens peak localizat la 543 nm este specific tranziției <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>; 488 nm datorat <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>; 583 nm - <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>; 619 nm - <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>. Raportul dintre intensitățile peak-urilor sunt aceleași, tranzițiile radiative ale Tb<sup>3+</sup> fiind în mică măsură influențate de gradul de simetrie.



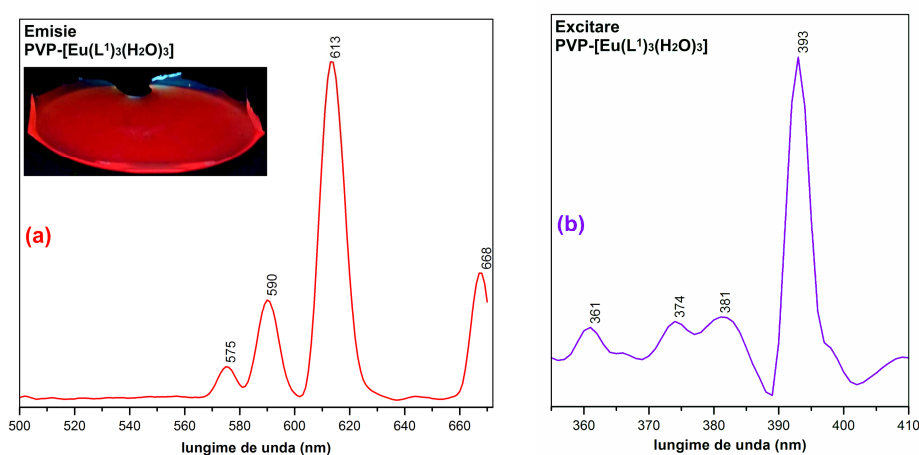
**Figura 6.** Spectrele de (a) emisie, (b) excitare ale compozitului PAV-[Tb(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]

În **Figura 7.** sunt prezentate spectrele de emisie/excitare înregistrate pentru compozitul PAV-[Y(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. Emisia intensă este datorată tranzițiilor radiative intraligand influențate de prezența cationului central cu masa atomică mare și raza ionică mică asupra stărilor excitate ale acestuia. Spre deosebire de situația înregistrată în cazul complexului liber unde peak-ul de emisie era centrat în jurul valorii de 482 nm, compozitul prezintă aceeași configurație de bandă largă a peak-ului de emisie dar centrat la 474 nm. Această poziționare către zona superioară a spectrului vizibil este favorabilă aplicațiilor vizate prin obținerea unei nuanțe mai pronunțate de albastru. Spectrul de excitație (**Figura 7.b**) indică modificări semnificative față de situația complexului liber prin deplasarea peak-ului de excitație de la 418 nm (complex liber) la 352 nm în cazul compozitului. Peak-ul de excitație își păstrează configurația de bandă largă iar prin poziționarea la 352 nm permite excitarea eficientă cu surse UV-B.



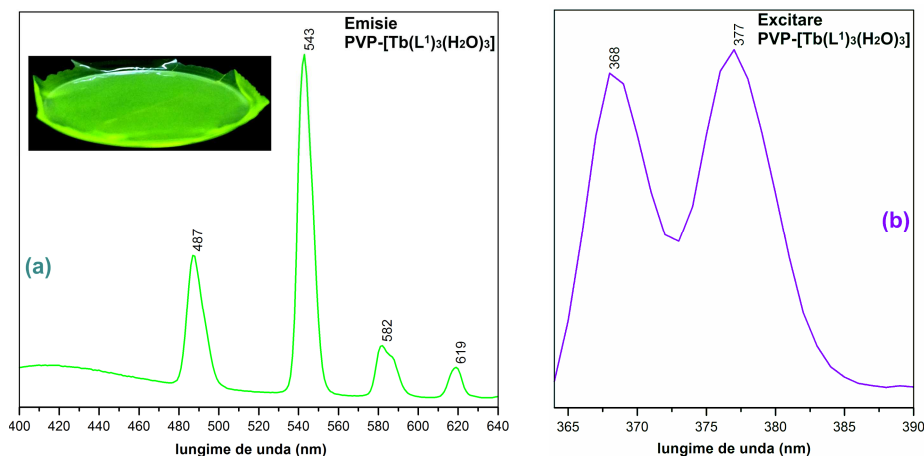
**Figura 7.** Spectrele de (a) emisie, (b) excitare ale compozitului PAV-[Y(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]

În **Figura 8** sunt prezentate spectrele de emisie/excitare înregistrate pentru compozitul PVP-[Eu(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. Peak-urile de emisie înregistrate se datorează aceluiași tranziții radiative amintite anterior. Spre deosebire de spectrul de emisie corespunzător complexului liber, apare vizibil la o intensitate moderată un peak situat la 575 nm datorat tranziției <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>. O altă deosebire semnificativă este legată de intensitatea peak-ului centrat la 613 nm care este de cca. 4 ori mai mare decât peak-ul situat la 590 nm. Raportul dintre intensitățile acestor peak-uri este de 2x mai mare comparativ și cu situația compozitului PAV-[Eu(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] sugerând un grad de simetrie și mai scăzut a vecinătăților cationului central de Eu<sup>3+</sup>. Această configurație spectrală asigură un nivel de puritate și mai favorabil decât compozitul realizat cu PAV. Spectrul de excitare (**Figura 8.b.**) prezintă o configurație asemănătoare cu cel al compozitului PAV.



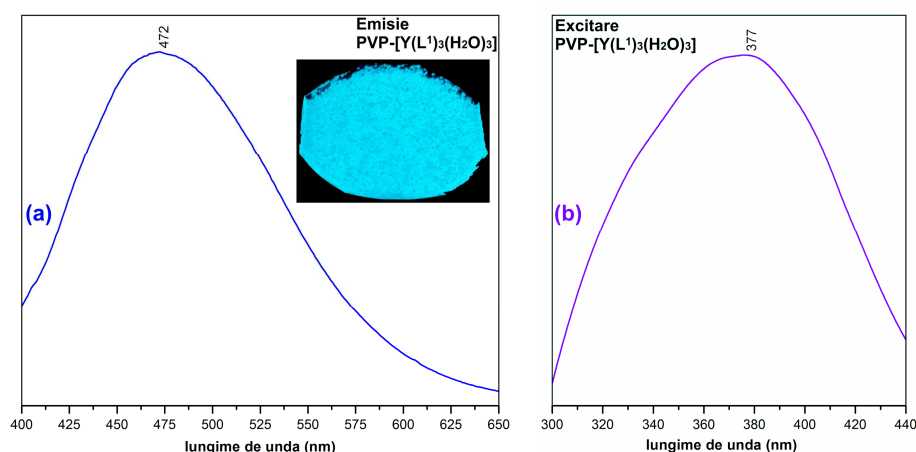
**Figura 8.** Spectrele de (a) emisie, (b) excitare ale compozitului PVP-[Eu(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]

În **Figura 9.** sunt prezentate spectrele de emisie/excitare înregistrate pentru compozitul PVP-[Tb(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. Peak-urile de emisie se datorează aceluiași mecanism și tranziții radiative, raportul dintre intensitățile peak-urilor de emisie rămânând aceleași. O diferență semnificativă se constată în cazul spectrului de excitare (**Fig. 9.b**) unde se constată existența a două peak-uri de intensitate aproape egală poziționate la 368 respectiv 377 nm.



**Figura 9.** Spectrele de (a) emisie, (b) excitare ale compozitului PVP-[Tb(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]

În **Figura 10.** sunt prezentate spectrele de emisie/excitație înregistrate pentru compozitul PVP-[Y(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]. Emisia intensă este datorată aceluiași tranziții radiative intraligand influențate de prezența cationului central. Se constată aceeași situație ca și în cazul compozitului PAV și anume poziționarea peak-ului de bandă largă către zona superioară a spectrului vizibil (472 nm) situație favorabilă aplicațiilor vizate prin obținerea unei nuanțe mai pronunțate de albastru. Spectrul de excitație (**Figura 10.b**) indică de asemenea deplasarea peak-ului de excitație la 377 nm permițând excitația cu surse UV-A și UV-B.



**Figura 10.** Spectrele de (a) emisie, (b) excitație ale compozitului PVP-[Y(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]

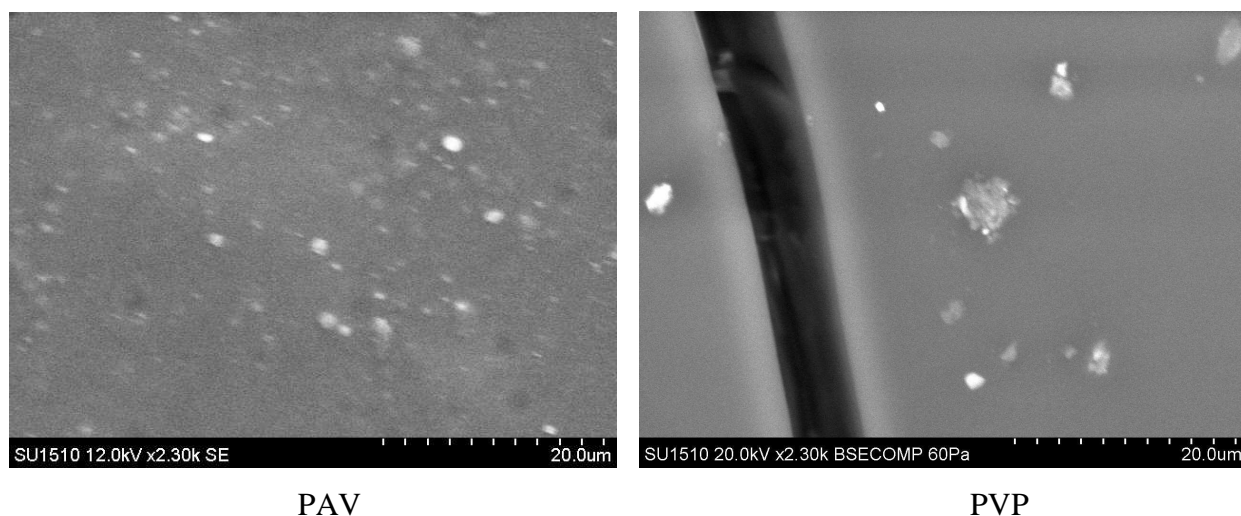
Măsurarea randamentelor cuantice de emisie (PLQY) absolute efectuată pentru compozitele preparate a evidențiat o creștere semnificativă a acestora comparativ cu cele înregistrate în cazul complexelor liberi. În cazul compozitelor PVP creșterea eficienței proceselor radiative poate fi suplimentar atribuită de prezența grupelor carbonil din structura matricii polimerice care favorizează transferul energetic către cationul central de lantanidă sau către grupele funcționale ale liganzilor responsabile de tranzițiile radiative intraligand. În **Tabelul 1** sunt detaliate valorile PLQY obținute pentru compozitele preparate.

**Tabel 1.** Valorile PLQY obținute pentru compozitele preparate

λ excitație (nm)	PLQY absolut (%)					
	PAV – [Tb(L) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	PAV - [Eu(L) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	PAV - [Y(L) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	PVP - [Eu(L) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	PVP - [Tb(L) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	PVP - [Y(L) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]
310	54,81	36,90	32,28	-	-	-
320	61,96	41,04	38,53	44,61	-	31,55
330	-	51,22	43,50	49,10	53,55	38,79
340	<b>67,54</b>	<b>58,49</b>	<b>47,16</b>	53,81	61,11	47,03
350	-	53,17	-	<b>59,09</b>	<b>69,21</b>	<b>52,21</b>

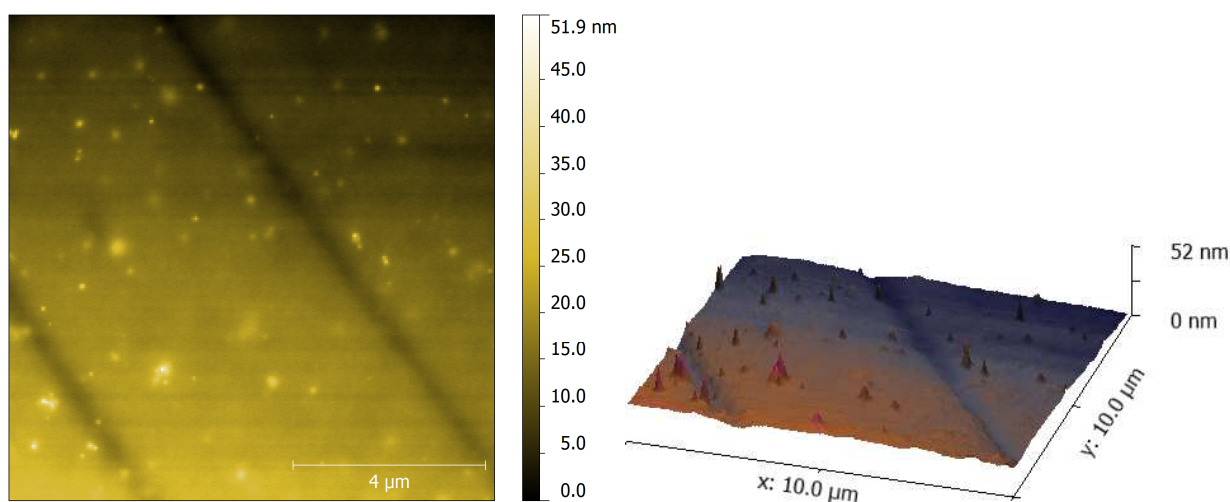
În **Figura 11.** sunt prezentate microfotografiile înregistrate pentru compozitele preparate. Imaginile obținute evidențiază structuri de cca. 1-6 μm sugerând prezența microcristalitelor de complex distribuite relativ uniform în matricea polimerică. În cazul compozitelor preparate cu PVP se constată aspectul compact vitros al matricii polimerice, evidențiindu-se structuri cu dimensiuni în domeniul 1-6 nm sugerând prezența microcristalitelor de complex dispersate în

masa polimerică. Distribuția acestora este mai puțin uniformă decât în cazul compozitelor PAV- $[M(L^1)_3(H_2O)_3]$ .

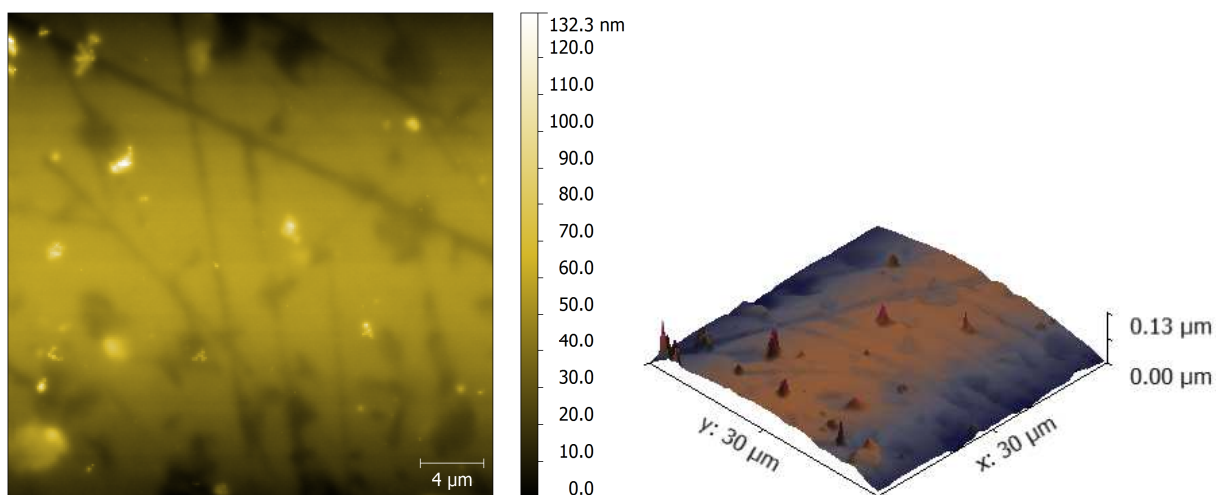


**Figura 11.** Microfotografii SEM obținute pentru compozitele preparate

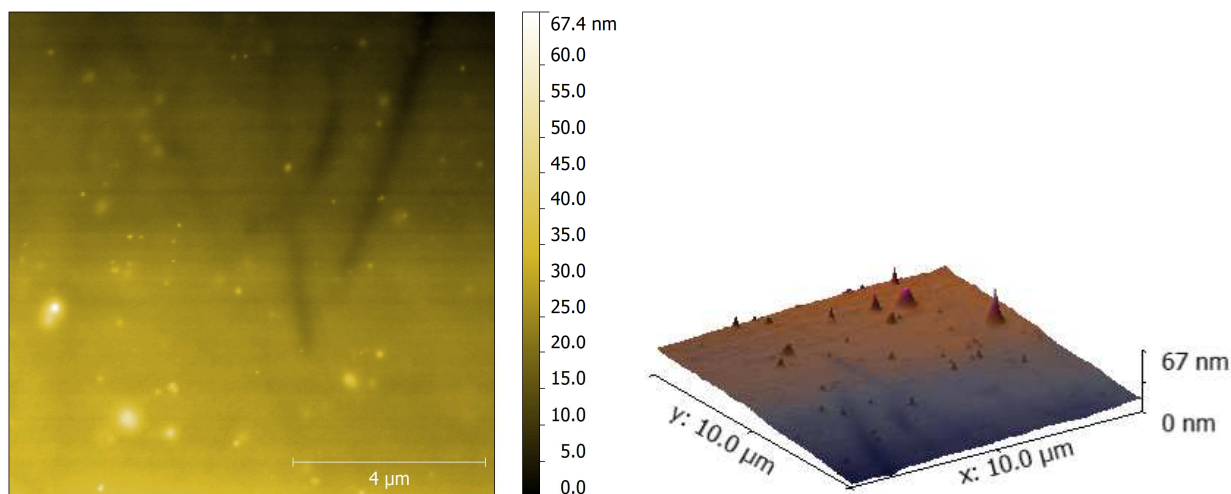
Imaginile AFM obținute pentru compozitele PAV- $[Eu(L)_3(H_2O)_3]$  (**Figura 12**), PAV- $[Tb(L)_3(H_2O)_3]$  (**Figura 13**) și PAV- $[Y(L)_3(H_2O)_3]$  (**Figura 14**) indică prezența unor structuri submicronice dispersate uniform în matricea polimerică sugerând prezența complexilor. Observațiile sunt în perfectă concordanță cu cele rezultate în urma investigării SEM, diferențele de dimensiuni ale structurilor dispersate în masa polimerică fiind datorată modului de pregătire a probelor, prin obținerea de straturi subțiri cu o mai bună distribuție dimensională a cristalitelor de complecși.



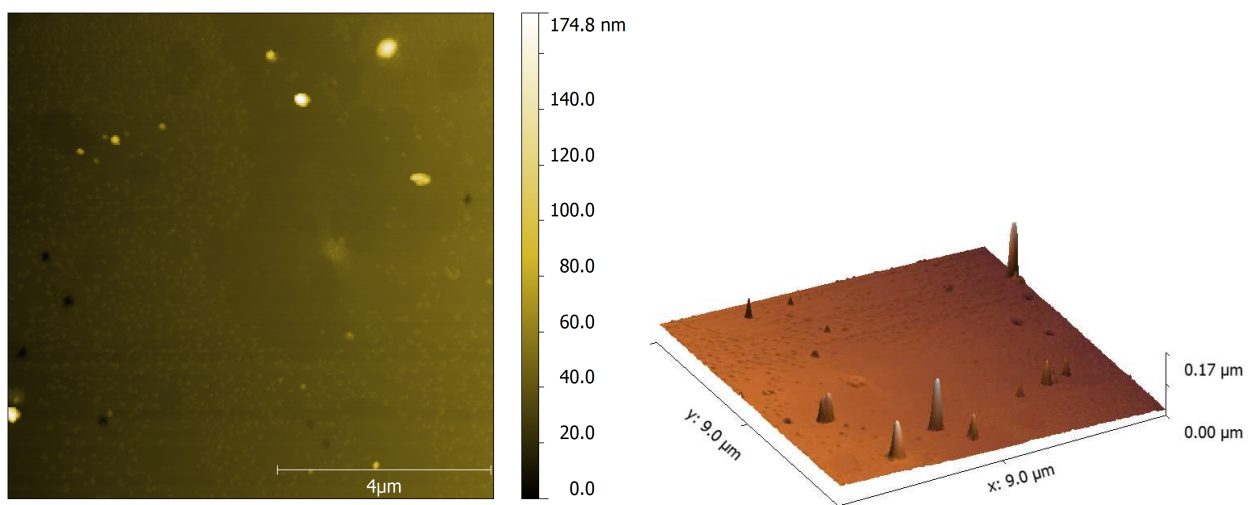
**Figura 12.** Imagine AFM obținută pentru compozitul PAV - $[Eu(L)_3(H_2O)_3]$



**Figura 13.** Imagine AFM obținută pentru compozitul PAV -[Tb(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]

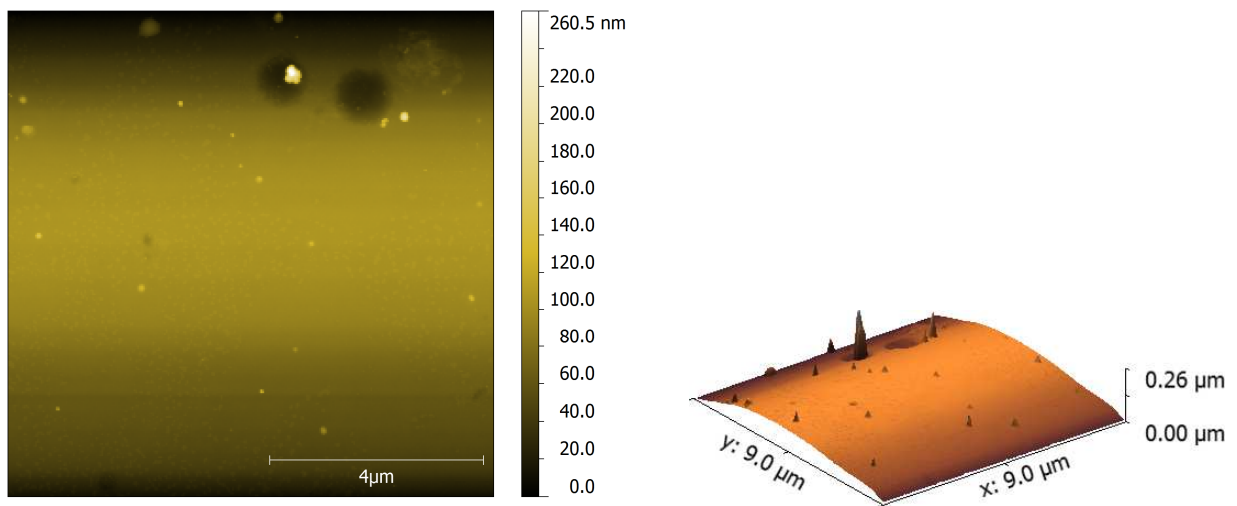


**Figura 14.** Imagine AFM obținută pentru compozitul PAV -[Y(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]

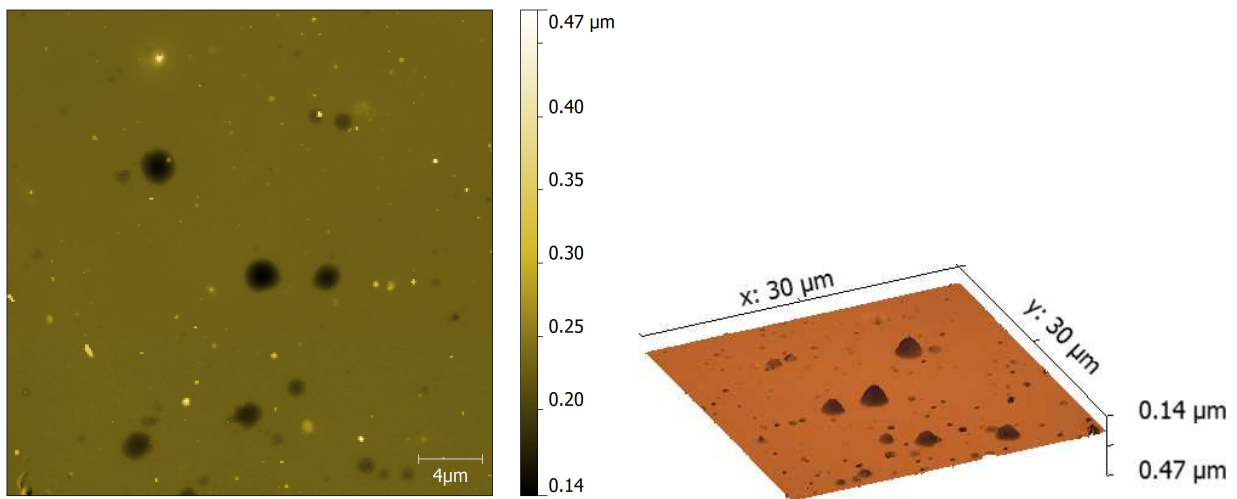


**Figura 15.** Imagine AFM obținută pentru compozitul PVP -[Eu(L)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]





**Figura 16.** Imagine AFM obținută pentru compozitul PVP – $[\text{Tb}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$



**Figura 17.** Imagine AFM obținută pentru compozitul PVP – $[\text{Y}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

În cazul compozitelor obținute prin introducerea complexilor în matricea de PVP (**Figura 15-17**) imaginile AFM evidențiază un grad de omogenitate mai ridicat decât în cazul compozitelor preparate cu PAV. Acest fapt este constatat de altfel și vizual, filmele obținute în cazul compozitelor preparate cu PVP având un aspect omogen lucios cu un grad de transparență ridicat. Imaginile AFM obținute pentru compozitele preparate prin introducerea complexilor în matricea de PVP indică de asemenea prezența unor structuri submicronice dispersate uniform în matricea polimerică sugerând prezența complexilor organizați în clustere într-un mod asemănător cu cel constatat în cazul compozitelor obținute cu PAV. Totuși, în cazul compozitelor obținute cu PVP se remarcă dimensiunile mai mici ale clusterelor de complecși, ceea ce contribuie la creșterea gradului de omogenitate sugerând de asemenea și interacțiuni

survenite între grupe funcționale ale matricii polimerice și complecși, fapt care conduc la o organizare diferită a microcristalitelor de complex față de cazul compozitelor cu PAV.

### **Lucrări științifice (ISI) publicate/acceptate/trimise spre publicare în Etapa IV (2015)**

#### *Lucrări trimise pentru publicare 2015:*

1. Corneliu Sergiu Stan\*, Petronela Horlescu, Marcel Popa, Adina Coroaba, Laura Elena Ursu, Photoluminescent polymer composites with R, G, B emission and their potential applications in LCD displays, RSC-Journal of Materials Chemistry C, (Impact Factor: 4,696), Nov. 2015, articol in evaluare.

#### *Lucrări acceptate pentru publicare 2015:*

1. P. Horlescu, C. S. Stan\*, D. Sutiman, C. Peptu, C. Mita, Synthesis, Structure and Luminescent Properties of New Ce(III), Dy(III), Ho(III) and Tm(III) Complexes with 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)pyridine, Asian Journal of Chemistry 27(12) , pp. 4461-4466, 2015.

#### *Lucrări publicate 2015:*

1. C. S. Stan\*, C. Peptu, M. Popa, D. Sutiman, P. Horlescu , Novel Y<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> complexes with 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)pyridine and their remarkable photoluminescent properties, Elsevier- Inorganica Chimica Acta 429, pp. 160-167, 2015. doi: 10.1016/j.ica.2015.01.041 (Impact Factor: 2.041).

2. C. S. Stan\*, M. Popa, M. Olariu, M. S. Secula, Synthesis and characterization of a PSSA-Polyaniline composite with enhanced processability in thin films, Springer- Central European Journal of Chemistry, Open Chem. 13, pp. 467-476, 2015. doi: 10.1515/chem-2015-0057, 2015. (Impact Factor: 1.329)

### **Cerere de brevet invenție înregistrată O.S.I.M.**

1. C. S. Stan, M. Popa, Petronela Gospei (Horlescu), Materiale compozite fotoluminescente pe bază de polimeri hidrosolubili și complecși ai gadoliniului cu 2-(1h-1,2,4-Triazol-3-Il)piridina, A/00421/19.06.2015.

### **Lucrări științifice comunicate la conferințe internaționale**

C. S. Stan, M. Popa, Petronela Gospei (Horlescu), Photoluminescent polymer embedded Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> complexes with R, G, B emission, The 5<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Technologies- EM-NANO, Niigata, Japan, June 16 - 19, 2015.