

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

Cod proiect: 335/5.10.2011

**Raport de activitate științifică
Etapa 1 și 2**

Etapa 1 (2012)

Obținerea unei matrici electroconductoare pe bază de polianilină

În prima etapă de desfășurare a proiectului (2012) a fost elaborat un nou compozit polimeric PSSA-PANI care să poată fi utilizat ca matrice polimerică gazdă pentru noile materiale electro și fotoluminescente studiate. Testele experimentale efectuate au fost orientate în direcția modificării structurale și implicit a proprietăților polianilinei (PANI) prin utilizarea unor săruri anorganice cât și către investigarea posibilităților de sinteză directă a polianilinei într-o soluție apoasă conținând un polimer electroconductiv. Polianilina conductoare (PANI dopată) a fost sintetizată printr-o metodă chimică în mediu acid și în prezență de CdCl_2 . Adăugarea ionilor de sare are în principal două roluri: Primul este doparea lanțurilor polimerului, rezultând conversia acestuia din forma neconductoare în cea conductoare. Cel de-al doilea rol este de a induce polimerului (filmului de polimer) o morfologie specifică. Testele privind sinteza polianilinei în prezența acidului poli(acid *p*-stirensulfonic) (PSSA) au urmărit atât obținerea unui compozit care să permită îmbunătățirea solubilității polianilinei (PANI) în solvenți polari, posibilitatea depunerii în straturi subțiri prin spin coating cât și îmbunătățirea conductibilității electrice a straturilor polimerice obținute. Prin alegerea unor parametri de sinteză adecvați (rapoarte molare ANI/PSSA, temperatură) s-au obținut compozite polimerice solubile în apă, cu o conductibilitate electrică suficient de ridicată pentru a permite utilizarea în dispozitive electroluminiscente. Producții rezultați au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei FT-IR, spectroscopie Raman, analiză termică, XRD, SEM, filmele obținute prin spin coating fiind investigate suplimentar prin tehnici SEM, AFM și spectroscopie dielectrică.

Compozitul PSSA-PANI a fost obținut prin polimerizarea anilinei în mediul acid de polistren sulfonic dizolvat în apă utilizând persulfat de amoniu ca oxidant. Reacția de polimerizare a avut loc la temperatura camerei, respectiv la 20°C. Anilina a fost adăugată peste soluția de PSSA urmată de agitarea puternică timp de 10 minute. Oxidantul ADP este adăugat în soluție, iar imediat se observă colorarea acesteia în verde închis ca urmare a începerii procesului de polimerizare a anilinei. Remarcabil pentru această abordare este faptul că mediul acid necesar procesului de polimerizare a anilinei este asigurat de PSSA dizolvat în mediu apos al cărui pH este situat în intervalul optim necesar polimerizării. În acest fel se elimină un reactant (acidul folosit pentru asigurarea mediului de polimerizare). Procesul care conduce la formarea compozitului este prezentat în Figura 1. Au fost testate trei rapoarte PSSA-PANI 1:1, 1:2 și 1:3 (mol/mol) fiecare dintre compozitele rezultate fiind investigate. După desăvârșirea polimerizării, suspensia obținută de culoare verde-albastră a fost purificată pentru înlăturarea produșilor nereacționați cât și a

* Webpage: <http://www.ch.tuiasi.ro/cercetare/IDEI/mpopa/pled/index.html>

oligomerilor. Pentru purificare s-au folosit membrane de dializă Sigma-Aldrich. Aceasta reține produsul cu masa moleculară mai mare de 12.000. Suspensia, astfel dializată (timp de 2 zile) este uscată la 60°C timp de 48 ore (Figura 2).

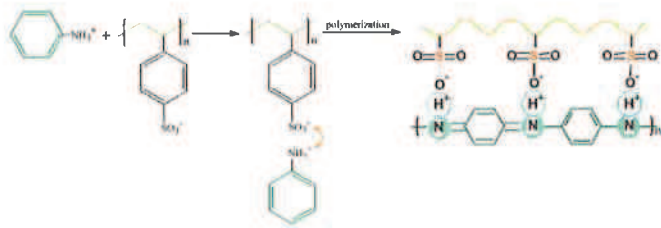


Figura 1. Mecanismul propus pentru polimerizarea anilinei în mediu de PSSA



Figura 2. Aspectul compozitului obținut

În Figura 3 sunt prezentate spectrele Raman obținute pentru compozitul PSSA-PANI preparat la cele 3 rapoarte (b-d) comparativ cu spectrul înregistrat pentru PANI-EB (a). La raportul PSSA-PANI 1:1 spectrul înregistrat este asemănător cu cel obținut în cazul PANI-EB, fiind vizibile vibrațiile caracteristice grupării C-N care în cazul PSSA-PANI apar ușor deplasate la 1343 cm^{-1} , vibrațiile de deformare a legăturii C-H fiind, de asemenea, deplasate de la 1011 la 986 cm^{-1} . Aceste modificări se datorează interacțiunilor stabilite cu matricea de PSSA. În cazul rapoartelor PSSA-PANI 1:2 și 1:3 apar vizibile vibrațiile specifice grupărilor PSSA.

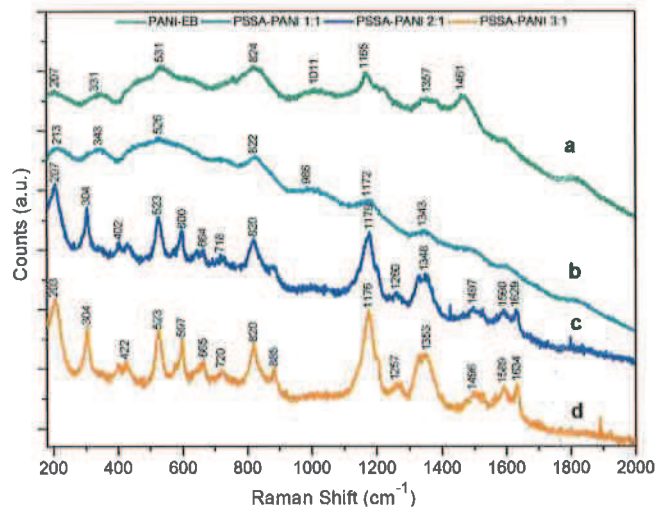


Figura 3. Spectrele Raman înregistrate pentru (a) PANI-EB, (b) compozit PSSA-PANI 1:1, (c) compozit PSSA-PANI 2:1, (d) compozit PSSA-PANI 3:1

Filmele de compozit (la cele trei rapoarte) au fost depuse prin spin coating pe suport de sticlă, calitatea acestora fiind evaluată prin investigare AFM (Figura 4)

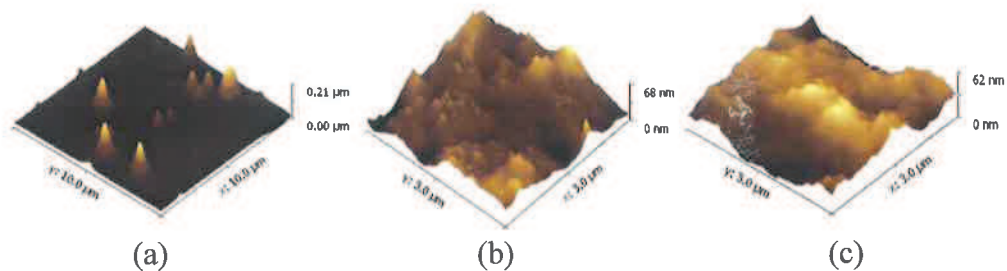


Figura 4. Imagini 3D-AFM înregistrate în cazul straturilor subțiri de compozit PSSA-PANI la rapoarte molare (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 3:1

Creșterea procentului de PSSA conduce la diminuarea neregularităților de suprafață de la $0,21\text{ }\mu\text{m}$ în cazul raportului 1:1, la 62 nm pentru PSSA-PANI 3:1.

Studiu preliminar privind compatibilitatea dintre nanocristalele de CdSe și matricea polimerică electroconductivă

Una dintre dificultățile întâmpinate în procesul de introducere sau depunere a unor straturi subțiri de nanocristale de CdSe optic active este realizarea unui transfer energetic eficient, prin asigurarea mobilității purtătorilor de sarcină la interfața dintre stratul polimeric electroconductor și cel constituit din nanocristalele electroemiseive. Nanocristalele preparate prin metoda de sinteză coloidală sunt în mod obișnuit înconjurate de liganzi care nu asigură un transfer eficient al purtătorilor de sarcină și, de asemenea, nu permit obținerea unor densități acceptabile a acestora pe suprafața stratului polimeric electroconductor. Utilizarea acestor liganzi în faza de sinteză a nanocristalelor de CdSe este necesară pentru obținerea unor nanocristale cu randamente cuantice de emisie ridicate, evitarea aglomerării acestora cât și asigurarea unei distribuții dimensionale cât mai uniforme. Liganzii utilizați în mod obișnuit sunt acizii grași monocarboxilici saturați (acid octanoic, miristic sau stearic), acid oleic sau TOPO. Aceștia nu permit asigurarea unui transfer de sarcină eficient și nici nu sunt compatibili cu straturile polimerice electroconductoare. Studiul efectuat în cadrul etapei a evidențiat oportunitatea utilizării piridinei sau a derivaților acesteia pentru asigurarea compatibilității.

Procedurile experimentale au vizat într-o primă fază obținerea printr-un procedeu de sinteză coloidală clasic a nanocristalelor de CdSe utilizând CdO, acid oleic, TOPO, seleniu pulbere și TBP ca precursori de reacție. Nanocristalele de CdSe obținute au fost investigate prin tehnici XRD, TEM, spectroscopie de fluorescență. După separarea din mediul de reacție și purificarea nanocristalelor de CdSe, are loc schimbul de liganzi care s-a realizat prin aducerea într-un amestec n-hexan-piridină a nanocristalelor preparate.

Etapa 2 (2013)

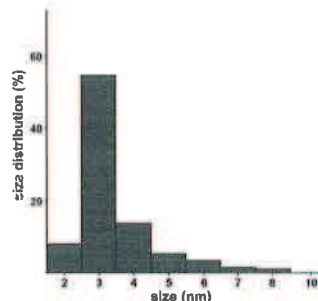
În cadrul etapei au fost elaborate o serie de noi compuși chimici și materiale electro și foto luminescente care să permită realizarea compozitelor electroluminescente valorificabile în dispozitive optoelectronice. Studiile experimentale au fost orientate către obținerea atât a nanocristalelor cuantice (Quantum Dots-QD) de CdSe printr-o nouă metodă de sinteză adaptată la cerințele specifice obiectivului principal al proiectului cât și la elaborarea unor noi compuși cu proprietăți optice din categoria combinațiilor complexe ale unor elemente din grupele tranziționale sau a lantanidelor. În urma studiilor experimentale efectuate în etapa 2013 au rezultat o serie de materiale cu proprietăți optice remarcabile, având potențial real de utilizare în dispozitive optoelectronice de vârf precum surse de lumină eficiente energetic și sisteme de afisaj color. Datorită unor rezultate experimentale promițătoare, studiile au fost extinse și către obținerea unor noi compuși organici nanostructurați (ONP) cu proprietăți fotoluminescente. În continuare vor fi prezentate succint realizările din cadrul acestei etape:

1. Pentru *obținerea nanocristalelor fluorescente (QD) de CdSe* s-a recurs la o metodă de sinteză coloidală modificată, care implică utilizarea unor noi complecși ai cadmiului ca precursor de reacție și utilizarea glicerinei cu dublul rol de mediu de reacție coordonativ și de transfer termic către reactanți. Metoda presupune prepararea prealabilă a precursorului de cadmiu prin obținerea unor complecși ai cadmiului cu n-hidroxisuccinimida. Metoda de sinteză coloidală a CdSe QD implică aducerea reactanților (precursorul de Cd și Se) în mediul de reacție format din glicerină. Procesul se desfășoară la temperaturi cuprinse între 150-170°C. Spre deosebire de căile de sinteză raportate, utilizarea complexului de Cd și a glicerinei permite desfășurarea reacției la temperaturi

semnificativ mai joase în condițiile obținerii unor QD de CdSe de calitate. Este de menționat și faptul că metoda de sinteză elaborată utilizează un număr mai mic de reactanți (n-hidroxisuccinimida, CdCl₂, Se pulbere, tributilfosfina și glicerina). Parametrii de sinteză au fost optimizați experimental în vederea obținerii unei distribuții dimensionale și emisii fluorescente corespunzătoare. În funcție de anumiți parametri de sinteză (temperatura, timp de reacție) se obțin QD de CdSe cu emisie în întreg spectrul vizibil (vezi foto).



Nanocristale fluorescente de CdSe obținute prin metoda de sinteză coloidală elaborată în cadrul proiectului



Distribuția dimensională tipică obținută în cazul QD cu emisie centrată la 550 nm

În vederea compatibilizării QD obținute cu matricea polimerică și asigurarea unui transfer eficient al purtătorilor de sarcină au fost necesare operații suplimentare de schimb de liganzi. Au fost testați o serie de liganzi compatibili precum piridina sau derivați ai acesteia (2-aminopiridina și 4-aminopiridina) cât și 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)piridina. Procedul de schimb de liganzi implică purificarea prealabilă a QD obținute, aducerea acestora într-un mediu de reacție cu o concentrație ridicată a noului ligand, procesul desfășurându-se sub agitare, la temperaturi ambiante sau într-un interval de temperatură de 60-70°C , într-un vas de reacție dotat cu reflux, sub atmosferă protectoare de azot, timp de 24-48 ore în funcție de ligandul studiat.

2. Obținerea unor noi complecși luminescenți. Au fost sintetizați noi complecși ai Sm(III), Eu(III), Tb(III), Gd(III), Y(III) cu 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)pyridina cu proprietăți remarcabile de fotoluminescență. Este de remarcat emisia intensă situată în zona vizibilă, fiecare dintre complecșii obținuți prezentând maxime de emisie într-o zonă spectrală specifică. Astfel, complecșii Eu și Sm emit în zona roșie, complecșii de Gd și Tb în zona verde iar complexul de Y în zona albastră. În acest fel poate fi abordată cu ușurință zona aplicațiilor care vizează sistemele de afisaj color care necesita compuși fotoluminescenți cu emisie în cele 3 culori de bază ale spectrului (roșu, verde albastru) pentru reproducerea întregii game cromatice. O remarcă specială trebuie făcută în cazul complexului realizat cu Y(III) unde s-a observat menținerea proprietăților remarcabile de fluorescență și în mediu apos ceea ce deschide perspective promițătoare de utilizare în domeniul investigațiilor biologice. Studiul noilor complecși preparați în cadrul proiectului au evidențiat și o serie de aspecte teoretice extrem de interesante legate de procesele radiative care stau la baza proprietăților optice ale acestora, în special în cazul complecșilor preparați cu Gd(III) și Y(III). Reacția chimică implicată în formarea complecșilor precum și structura noilor complecși sintetizați sunt prezentate în Figura 5.

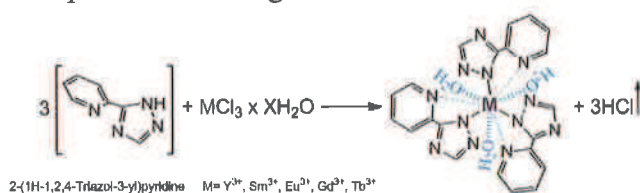
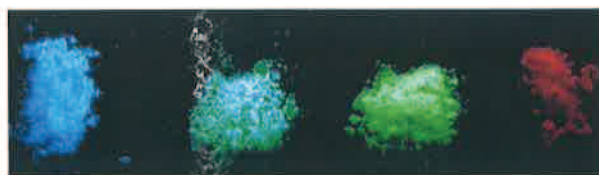


Figura 5. Obținerea și structura noilor complecși preparați



Complecșii preparați excitați cu o sursă UV având maximul de emisie situat în intervalul 360-380 nm

Stabilirea structurii chimice și a proprietăților noilor complecși a fost efectuată prin următoarele metode de investigare: analiză chimică elementală, spectroscopie de masă, FT-IR, analiză termogravimetrică, XRD, spectroscopie de fluorescență. În Figura 6 (a-e) sunt prezentate spectrele de excitare/emisie înregistrate pentru fiecare din complecșii preparați.

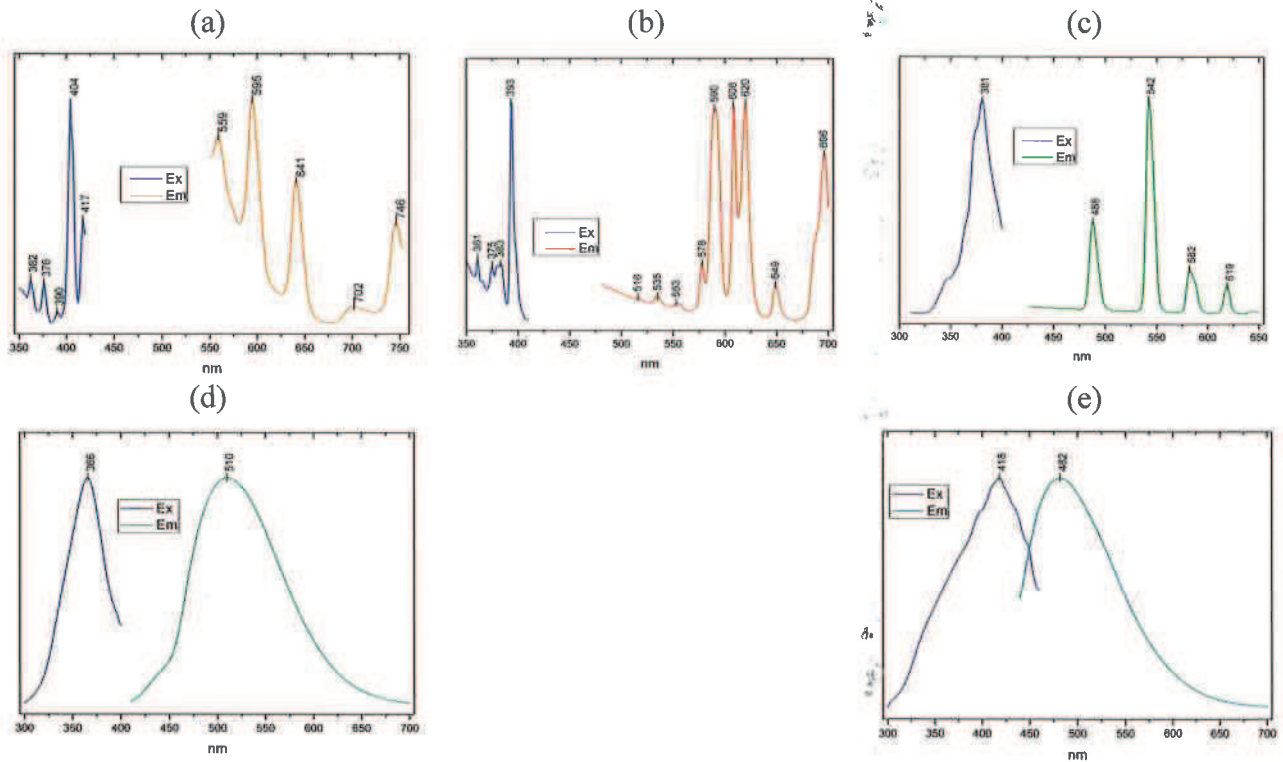


Figura 6. Spectrele de excitare/ emisie înregistrate pentru complecșii (a) $[\text{SmL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, (b) $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (c) $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, (d) $[\text{GdL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, (e) $[\text{YL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

3. Compozite monolitice luminescente

Au fost studiate noi compozite luminescente realizate prin introducerea complecșilor preparați în matrici de silice obținându-se monoliți luminescenți cu potențial ridicat de aplicare ca medii de conversie fonică în dispozitive optoelectronice. Compozitele monolitice păstrează proprietățile de fotoluminescență ale complecșilor, emisia în cele 3 culori de bază ale spectrului (roșu, verde albastru) permițând abordarea aplicațiilor vizate. Prin introducerea complecșilor preparați în matricea de silice se obține atât îmbunătățirea semnificativă a comportamentului termic la temperaturile specifice aplicațiilor vizate cât și menținerea integrității structurii complecșilor în condiții diverse. Obținerea acestor compozite monolitice a implicat o serie de dificultăți legate de evitarea apariției fisurilor în structura vitroasă a compozitelor și menținerea geometriei acestora.



Figura 7. Compozite monolitice luminescente obținute prin introducerea complecșilor $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{EuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{YL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ în matrici de silice

Studiul experimental efectuat a permis rezolvarea acestor probleme prin utilizarea unor mici cantități de DMF și glicerină în masa de formare a compozitului monolitic. Noua formulă de preparare permite obținerea unor compozite monolitice de dimensiuni relativ mari (testat diam. 20mm, H=30-40 mm) a căror geometrie poate fi ușor controlată în funcție de aplicația vizată. În Figura 7 sunt prezentate compozitele excitate cu o sursă UV având maximum de emisie situat în intervalul 360-380 nm.

4. Hidrogeluri polimerice compozite fotoluminescente

Pentru extinderea domeniilor de aplicare ale compușilor luminescenți studiați au fost preparate și hidrogeluri compozite. A fost studiată introducerea compușilor cu proprietăți optice realizate în cadrul proiectului într-o matrice polimerică de poli(acrilamid-co-acid acrilic) sub forma de particule sferice. În Figura 8 sunt prezentate hidrogelurile preparate.

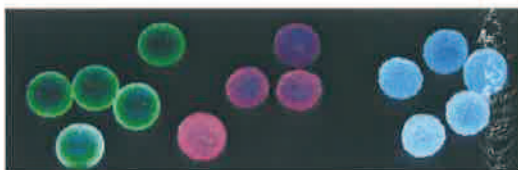


Figura 8. Hidrogeluri polimerice compozite fotoluminescente

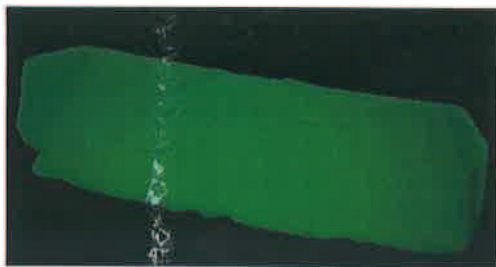
Hidrogelurile polimerice compozite fotoluminescente au fost preparate prin retenția în structura polimerului superabsorbant a soluțiilor apoase de complecși. Stabilizarea dimensională a particulelor compozite a fost obținută prin adăugarea în soluția apoasă a unor cantități suplimentare de glicerină. După eliminarea apei în etuva, sub vacuum la 40-50°C s-au obținut compozite polimerice particulate ale căror caracteristici dimensionale și geometrice au rămas stabile în timp (perioada de observație 03-09. 2013).

5. Aerogel luminescent utilizabil în surse de lumina compact fluorescente

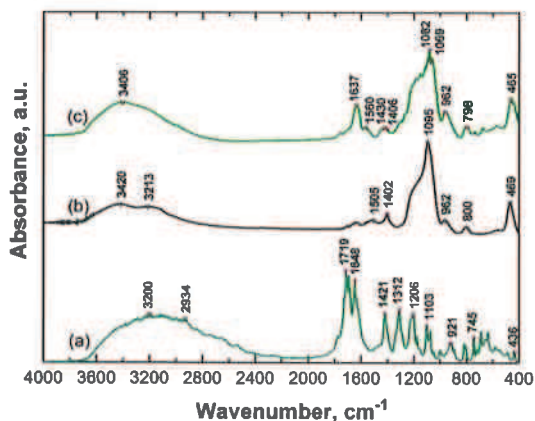
În cadrul proiectului a fost studiată și obținerea unui aerogel cu proprietăți de fotoluminescență. Această abordare ar permite utilizarea într-un nou concept de surse de iluminare compact fluorescente, aerogelul având dublul rol de material de conversie fonică cât și de mediu de amorsare a descărcării electrice în amestecuri de gaze rare reținute în structura sa poroasă. Menționăm că această nouă abordare este încă în etapa de studiu necesitând resurse de cercetare și de timp suplimentare, premisele fiind promițătoare, în această etapă fiind obținut și studiat doar aerogelul fotoluminescent. Introducerea unor compuși cu proprietăți optice în matricea de silice și procesarea acestora pentru obținerea de aerogeluri prezintă o serie de dificultăți dar și avantaje certe. Principala dificultate este evitarea pierderii compusului optic activ în timpul fazelor repetate de schimb de solvenți care preced etapa finală de uscare în regim super critic. În cadrul etapelor de până acum de desfășurare a proiectului au fost studiate mai multe căi de abordare. Studiul experimental a permis obținerea cu succes a unui aerogel fotoluminescent prin introducerea unui complex al Tb(III) cu n-hidroxisuccinimida în matricea de silice folosind metoda sol-gel de preparare. Investigațiile fizico-chimice efectuate (analiza chimică, analiza termogravimetrică, FT-IR, XRD, SEM, BET, spectroscopie de fluorescență) au evidențiat proprietățile și structura aerogelului fotoluminescent preparat. A fost observată menținerea unei fotoluminescențe remarcabile după derularea tuturor etapelor necesare obținerii aerogelului, aceasta datorându-se pierderilor nesemnificative de complex. Acest fapt se datorează interacțiunilor survenite între

grupări funcționale ale complexului și cele ale matricii de silice, fapt evidențiat de analiza FT-IR și susținut de imaginile SEM înregistrate (Figura 9).

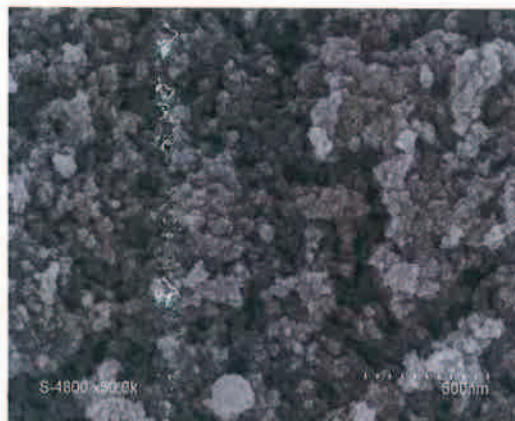
Analiza termică a evidențiat o îmbunătățire semnificativă a stabilității termice în cazul aerogelului preparat față de comportamentul termic al complexului liber, aceasta fiind în favoarea aplicației vizate.



Aerogelul preparat excitat cu aceeași sursă UV (360-380 nm)



Spectre FT-IR (a) complex [TbL₃(H₂O)₃], (b) aerogel nedopat, (c) aerogel cu complexul introdus în structură



Imagine SEM (x50000) obținută pentru aerogelul preparat

Figura 9

6. Compozit fotoluminescent pe bază de PSSA

Studiile preliminare obținerii compozitelor PSSA-PANI-QD au condus și la obținerea unui compozit fotoluminescent preparat prin introducerea unor complecși ai Eu(III) și Tb(III) cu maleimida în matrici polimerice de (PSSA). Compozitele preparate au fost depuse în strat subțire prin tehnici spin coating. Complecșii au fost în prealabil investigați prin analiză chimică elementală, analiză termică, FT-IR, XRD iar compozitele obținute au fost investigate prin SEM, AFM și spectroscopie de fluorescență. Obținerea și structura noilor complecși preparați este prezentată în Figura 10. Raportul de combinare M/L este 1/3 iar numărul de coordinare este 9 prin participarea a trei molecule de ligand bidentat și a trei molecule de apă în prima sferă de coordinare. Compozitul fotoluminescent a fost preparat prin introducerea în mediu apos a complecșilor preparați, în matricea de PSSA urmată de depunerea în straturi subțiri pe substraturi de sticlă.

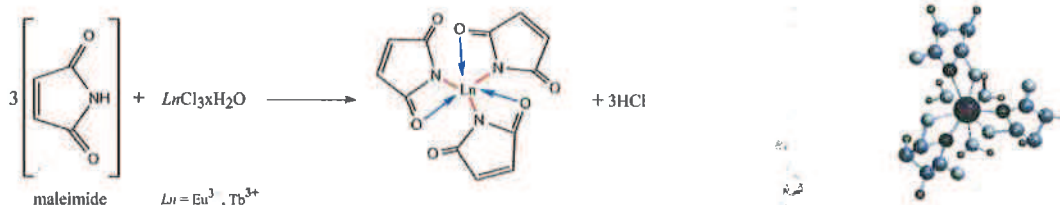


Figura 10. Complecșii preparați Eu(III) și Tb(III) cu maleimida

Spectrele de fluorescență (Figura 11) indică peak-uri intense datorate tranzițiilor radiative produse între orbitalii f ai cationilor centrali de lantanidă. Rezultatele indică un transfer energetic eficient între liganzi și atomii centrali responsabili de tranzițiile radiative. În cazul complexului Tb(III) peak-ul cel mai intens localizat la 546 nm se datorează tranziției ⁵D₄ → ⁷F₅, cel de intensitate medie localizat la 492 nm tranziției ⁵D₄ → ⁷F₆ iar cele mai puțin intense localizate la 586 nm și 622 nm

datorită tranzițiilor ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ și ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$. Pentru complexul Eu(III) maleimida, cel mai intens peak este localizat la 610 nm datorită tranziției ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, peak-ul de intensitate medie localizat la 589 nm fiind datorat tranziției hipersensibile ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Proprietățile de fotoluminescență ale compozitelor preparate depind în mod esențial de cele ale complexelor introduși în matricea polimerică, rezultatele obținute în urma înregistrării spectrelor de excitație/emisie fluorescentă fiind identice cu cele ale complexelor liberi.

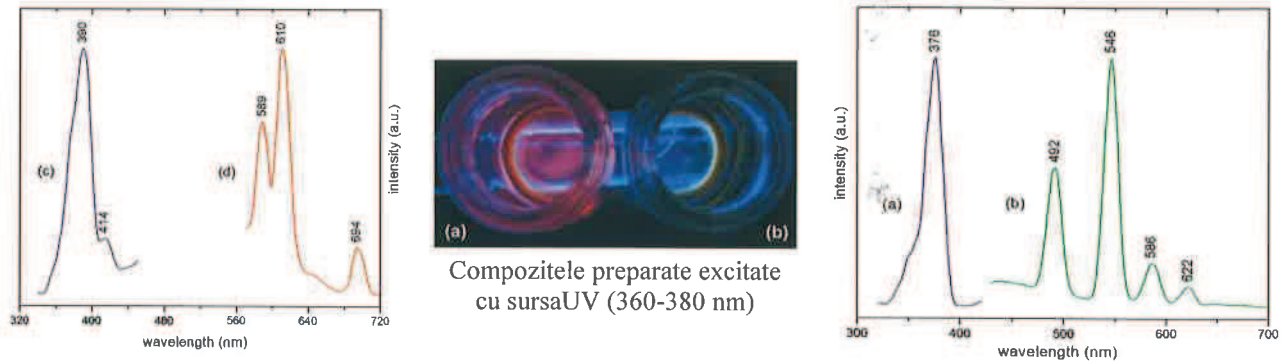


Figura 11. Spectrele de excitație/emisie ale complexelor/compozitelor preparate (a) compozitul PSSA-Eu(III)-maleimida, (b) compozitul PSSA-Tb(III)-maleimida

Imaginile SEM înregistrate pentru filmele subțiri (Figura 12) indică structuri cu aspect filamentar datorate aranjării deosebite a complexelor în structura compozitului. Acest aranjament se datorează cel mai probabil atât uscării rapide a compozitului pe substratul de sticlă cât și orientării survenite în procesul de formare a cristalitelor, datorat turației ridicate la care are loc procesul de depunere. În ambele cazuri imaginile obținute indică existența unor structuri cristaline dezvoltate pe o direcție preferențială. Existența într-o formă cristalizată a complexelor în matricea polimerică depusă în strat subțire este susținută și de menținerea proprietăților fotoluminescente.

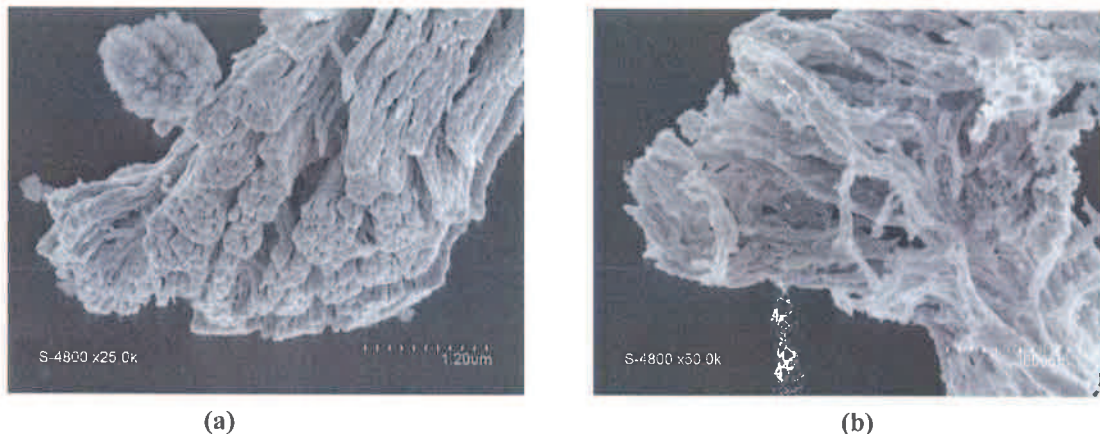


Figura 12. Imagini SEM înregistrate pentru compozitele (a) PSSA-[Tb₃(H₂O)₃], (b) PSSA-[Eu₃(H₂O)₃] depuse în strat subțire pe substraturi de sticlă

Investigarea prin tehnici AFM a filmelor de compozite depuse pe substraturi de sticlă a vizat evidențierea topografiei acestora, a omogenității și variației de grosime în filmele obținute. Variațiile de înălțime sesizate în straturile depuse indică o depunere relativ uniformă în cazul ambelor compozite, mai ales în cazul compozitului PSSA-[Tb₃(H₂O)₃]. Este de menționat și contribuția substratului de sticlă folosit, ale cărui iregularități inerente influențează rezultatele obținute. Iregularitățile detectate la explorarea liniară a unei porțiuni din suprafața investigată se încadrează în intervalul -5 -/+ 10 nm în cazul ambelor compozite. Imaginile obținute în modul rezonant de lucru indică o compoziție relativ omogenă a filmelor obținute mai ales în cazul compozitului PSSA-[Eu₃(H₂O)₃].

Valorificarea rezultatelor cercetării

Articole ISI publicate/acceptate

1. C. S. Stan, N. Marcotte, M. Popa, M. Secula, Photoluminescent silica aerogel containing a new prepared N-Hydroxysuccinimide –Tb(III) complex, *Springer-J. of Sol-Gel Science and Technology*, doi: 10.1007/s10971-013-3205-4, in press, 2013.
2. C. S. Stan, M. Popa, M.S. Secula, Luminescent xerogels obtained through embedding Tb(III) and Eu(III) complexes in silica matrix, *Elsevier- J. of Optical Materials* 35(9), pp.1741-1747, doi:10.1016/j.optmat.2013.05.025, publicata, 2013.
3. C. S. Stan, M. Popa, N. Marcotte , Photoluminescent polymer composites based on new Tb(III) and Eu(III) – Maleimide complexes, *Springer- J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, acceptată, 2013.

Articole ISI trimise/ in evaluare

4. C. S. Stan, M. Popa, D. Sutiman, P. Horlescu , Photoluminescent red green and blue monoliths of new Eu(III), Tb(III) and Y(III) complexes embedded in silica matrix, *Springer-Electronic Materials Letters*, în evaluare, 2013.
5. 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*, în evaluare, 2013.
6. C. S. Stan, C. Peptu, M. Popa, D. Sutiman, P. Horlescu , Novel Y³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ and Tb³⁺ complexes with 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)pyridine and their remarkable photoluminescent properties, *Elsevier- J. of Optical Materials*, în evaluare, 2013.

Articole BDI acceptate

1. C. S. Stan, M. Popa, C. A. Peptu, Luminescent hydrogel composites based on Y(III), Eu(III) and Tb(III) complexes, *American Sci. Pub.- J. of Hydrogels*, acceptata, 2013.
2. C. S. Stan, M. Popa, M.S. Secula, Synthesis Methods of II-VI Quantum Dots, *Bulletin of the Polytechnic Institute from Iasi, Chemistry and Chemical Engineering Section* , ISSN: 0254 - 7104, acceptată 2013.

Cerere de brevet invenție înregistrată

1. C. S. Stan, M. Popa, Hidrogel compozit fluorescent pe bază de poliacrilat de sodiu, glicerină și n-hidroxisuccinimidă, A/00657/2013-09-05.

Lucrări prezentate la conferințe internaționale

1. V. Mușat, M. Popa, C. S. Stan, The influence of cadmium chloride over the morphology and properties of polyaniline obtained through a direct synthesis path, *Third International Symposium Frontiers in Polymer Science*, Sitges, Spain 21-23 May 2013.
2. C. S. Stan, M. Popa, N. Marcotte, Photoluminescent Silica Aerogel Containing New Developed Lanthanide Complexes, *Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Sorrento, Italy 3-7 March 2013.
3. C. S. Stan, C. A. Peptu, I. Roșca, V. Mușat, M. Popa, Highly Luminescent Europium (III) complexes based on succinimide and maleimide, *12th Eurasia Conference on Chemical Sciences*, Corfu, Greece, 16-21 Apr. 2012.
4. V. Mușat, M. Popa, C. S. Stan, Preliminary studies concerning polyaniline embedded lanthanide complexes as emissive layers for electroluminescent devices, *12th Eurasia Conference on Chemical Sciences*, Corfu, Greece, 16-21 Apr. 2012.