

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

Cod proiect: 335/5.10.2011

Etapa III (2014)

Raport de activitate științifică

În această etapă, activitățile de cercetare au fost orientate atât în direcția obținerii compozitului electro-luminescent cât și aprofundării unor rezultate notabile obținute la începutul perioadei de desfășurare a etapei. Pe lângă CdSe Quantum Dots obținute în etapele anterioare, au fost intens studiate nanostructuri de carbon de tipul Carbon Dots (C-Dots) cu proprietăți fotoluminescente. În urma studiului experimental a fost elaborată o nouă metoda de sinteza care permite obținerea de C-Dots cu proprietăți fotoluminescente remarcabile. Astfel, au fost obținute C-Dots cu randament cuantic de emisie de 80%, aceasta fiind cea mai ridicată valoare raportată de literatura de profil internațională până în prezent. Acest fapt deschide pentru noile C-Dots obținute un potențial real de utilizare atât în aplicațiile vizate de proiectul de cercetare cât și în domenii conexe precum celule fotovoltaice sau dispozitive optoelectronice destinate surselor de lumină cu randamente de conversie energetică ridicate. În plus, datorită altor proprietăți specifice (dependența de pH a lungimii de undă de emisie, toxicitate scăzută) aplicații precum senzori sau imagistica medicală pot beneficia de rezultatele obținute. Metoda de obținere elaborată în cadrul proiectului implică procesarea termică în condiții atent controlate a unor compuși organici cu structură chimică favorabilă atât formării miezului grafitic cât și în special, obținerii unor densități ridicate de grupe funcționale localizate la suprafața C-Dots, responsabile de tranzițiile radiative care stau la baza proprietăților de luminescență ale acestora. Studiul aprofundat realizat pe parcursul etapei 2014 asupra configurației structurale specifice C-Dots a permis de asemenea și elaborarea unor concluzii argumentate științific asupra mecanismelor care stau la baza tranzițiilor radiative implicate în proprietățile de luminescență observate. Este de menționat că până în prezent nu exista un acord asupra acestui mecanism. Într-o serie de studii referitoare la originea fenomenului de luminescență ale C-Dots este susținut rolul preponderent al confinării cuantice, printr-un mecanism similar celui care stă la baza acestor proprietăți în cazul Quantum Dots “clasice” (CdSe, CdS, ZnSe, ZnS etc) în timp ce alte studii evidențiază rolul esențial al grupărilor funcționale localizate la suprafață și/sau al defectelor în structura grafitică indusă de acestea.

Parametrii de sinteză (domeniu de temperatură, durată, viteza de creștere a temperaturii până la valoarea de derulare a fazei principale a procesului pirolitic) au fost stabiliți în urma unui studiu experimental extensiv bazat pe investigarea termogravimetrică preliminară a secvenței de

descompunere termică a N-hidroxisuccinimidei (NHS) și N-Hidroxifthalimidei (NHF) utilizate drept precursori de sinteză. Studiile preliminare au orientat cercetările în direcția precursorilor menționați datorită particularităților fizico-chimice ale acestora, precum temperatura de topire scăzută, proces de descompunere termică favorabil obținerii structurii vizate, prezența ciclurilor imidic și benzenic și a diverselor grupări funcționale. Un aspect extrem de interesant, care merită menționat, este legat de influența hotărâtoare a structurii chimice asupra obținerii unor C-Dots cu proprietăți de fotoluminescență. Astfel, pe parcursul studiilor experimentale a fost testată și N-Hidroximetilftalimida a cărei structură este foarte asemănătoare N-hidroxifthalimidei, singura diferență fiind existența unei grupări $>CH_2$ intercalate între azot și gruparea $-OH$. Testele experimentale realizate cu acest precursor au condus la obținerea unor C-Dots total lipsite de emisie fotoluminescentă indiferent de parametrii experimentali la care s-a condus sinteza. Procesul de obținere a C-Dots precum și testul vizual al emisiei fotoluminescente sunt ilustrate în Figura 1. Pe lângă controlul strict al temperaturii și mediul inert obligatoriu (N_2) de desfășurare a procesului, un parametru critic este și timpul de expunere termică a precursorilor organici. Astfel, o durată de procesare diferită cu 15-30% sau o viteză de creștere a temperaturii sensibil diferită de $10^\circ C/min$. împiedică formarea miezului grafitic sau conduce la obținerea unor C-Dots cu emisie fotoluminescentă nesatisfăcătoare. Derularea procesului pirolitic la temperaturi superioare și/sau prelungirea timpului de expunere termică favorizează procesele de de structurare avansată cu pierderi de masă semnificative prin degajarea unor cantități importante de produși volatili, proces care reduce pronunțat prezența diverselor grupări funcționale localizate pe suprafața miezului grafitic.

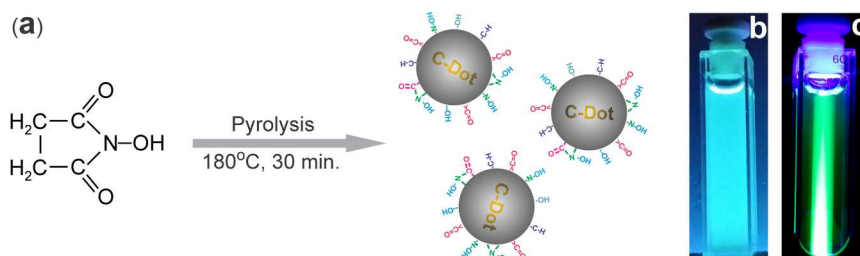


Figura 1. (a) Obținere C-Dots prin procesarea pirolitică a NHS, (b) C-Dots dispersate în apă excitate UV și (c) excitate cu laser la 440 nm

Masa de reacție rezultată conținând C-Dots este inițial dispersată în apă și supusă unor procese intermediare de separare și selecție dimensională prin centrifugarea succesivă la turații diferite (5000-15000 RPM) după care suspensia obținută este liofilizată, rezultând C-Dots care pot fi redispersați într-o gamă largă de solvenți, în funcție de aplicația vizată.

Analiza XPS efectuată în cazul C-Dots obținute, a evidențiat atât structura grafitică cât și prezența diverselor grupări funcționale (Figura 2) Spectrul C 1s de înaltă rezoluție (Fig. 2.a) evidențiază atât miezul grafitic format din atomi de carbon legați sp^2 cât și existența în concentrații ridicate a grupărilor carbonil. Concentrația relativ ridicată (15%) de atomi de carbon simplu legați (C-C/C-H) este în acord cu rezultatele obținute la analiza prin spectroscopie Raman, indicând defecte structurale ale miezului grafitic, cel mai probabil datorate diverselor grupări funcționale terminale

localizate către suprafața acestuia. Densitatea ridicată de grupări funcționale localizate la suprafața miezului grafitic este confirmată și de spectrele de înaltă rezoluție O 1s și N 1s (Fig. 2 b.c.) fiind în acord strâns cu rezultatele obținute la analiza FT-IR. În Tabelul 1 sunt prezentate concentrațiile generale C, N, O așa cum rezultă din spectrul general XPS.

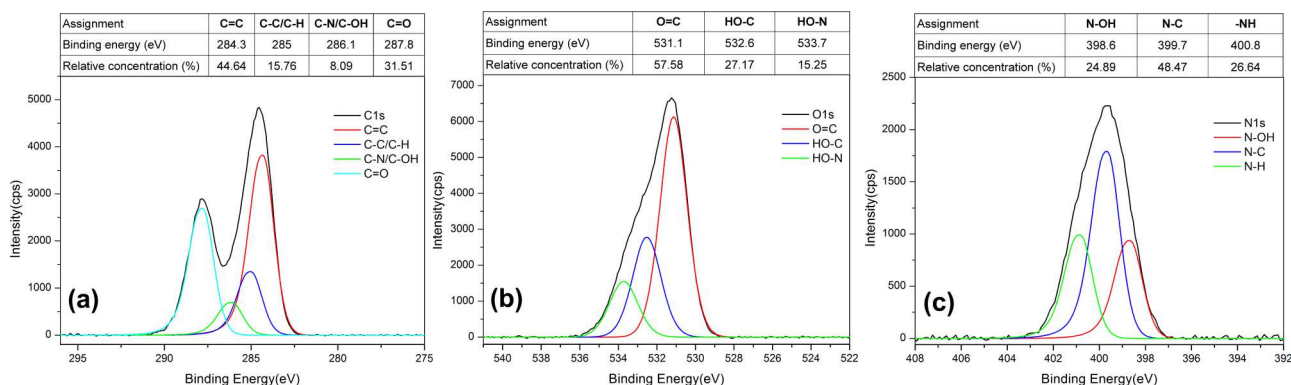


Figure 2. Spectrele XPS de înaltă rezoluție ale C-Dots (a) C 1s, (b) O 1s, (c) N 1s și concentrațiile relative ale diverselor grupări funcționale prezente în structură

Figura 3 prezintă spectrul Raman înregistrat pentru C-Dots preparate. Peak-urile centrate la 1365 și 1565 cm^{-1} sunt semnături tipice pentru nanostructurile grafitice. Peak-ul localizat la 1565 cm^{-1} (banda G) corespunde modului E_{2g} de întindere în plan a legăturilor carbonilor sp^2 dintr-o structură grafitică, în timp ce peak-ul localizat la 1365 cm^{-1} (banda D) corespunde oscilațiilor legăturilor atomilor de carbon terminali localizați la capătul planului grafitic, fiind asociat cu gradul de dezordine a structurii grafitice. Raportul I_D/I_G este proporțional cu gradul de dezordine a structurii grafitice.

Tabel 1. Concentrațiile generale C, N, O

Element	O	N	C
Concentrația atomică (%)	26.44	14.12	59.44
Concentrația masică (%)	31.70	14.82	53.48

C-Dots preparate prezintă o valoare supraunitară a acestui raport sugerând intercalarea atomilor de azot în structura planului grafitic și prezența diverselor grupări funcționale localizate în poziții terminale ale planului grafitic. Prezența grupărilor funcționale este susținută de spectrul FT-IR înregistrat (Figura 4).

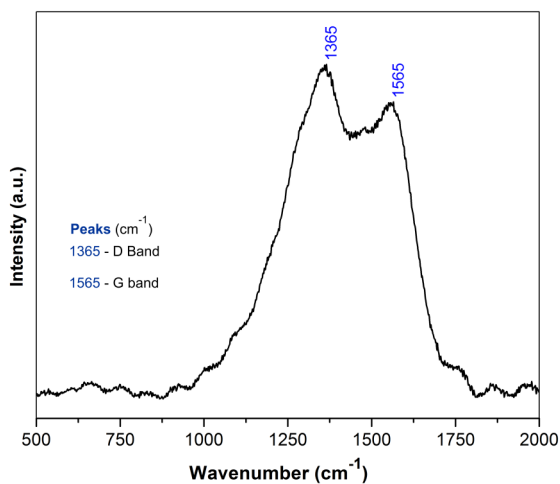


Figure 3. Spectrul Raman

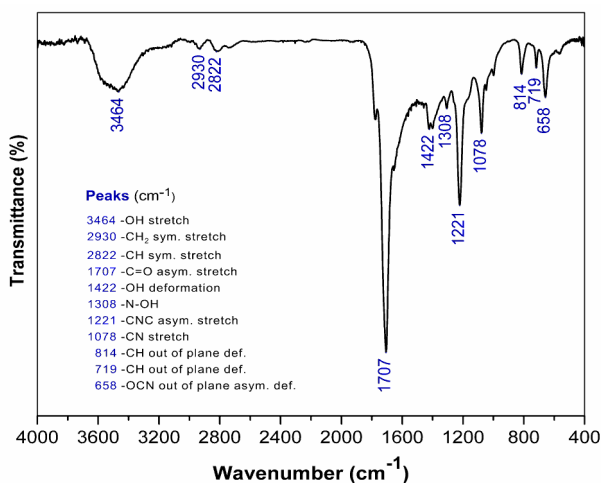


Figure 4. Spectrul FT-IR și atribuire grupe funcționale

Spectrul XRD obținut la investigarea C-Dots preparate (Figura 5) susține suplimentar concluziile privind structura acestora. Astfel, localizarea și configurația peak-ului înregistrat la $27.48^\circ 2\theta$ sunt specifice structurilor grafitice, acesta fiind totuși ușor deplasat față de valoarea înregistrată în cazul grafitului ($26.4^\circ 2\theta$) ca urmare a distanței modificate între planurile de carbon sp^2 (de la 0,337 nm la 0,324 nm în cazul C-Dots), cel mai probabil datorită interacțiunilor survenite între grupările terminale, ex. legături de hidrogen între grupele $-OH$.

Analiza dimensională (DLS) efectuată pentru C-Dots preparate dispersate în apă (Figura 6) a evidențiat existența nanostructurilor cu dimensiuni situate în domeniul 2-50 nm (existența C-Dots mai mici de 15 nm a fost evidențiată de analiza TEM, limita de detecție a echipamentului DLS utilizat fiind de 15 nm). Este de remarcat tendința de aglomerare accentuată a nanostructurilor de tip C-Dots, fapt remarcat și în alte studii de profil.

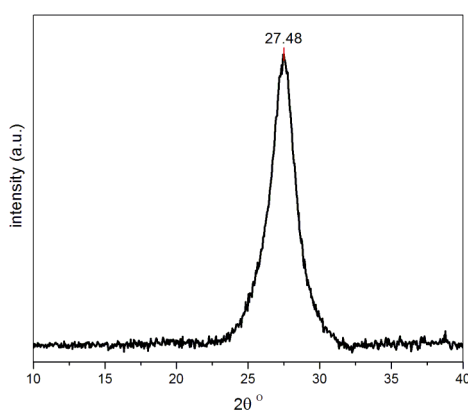


Figura 5. Spectrul XRD înregistrat

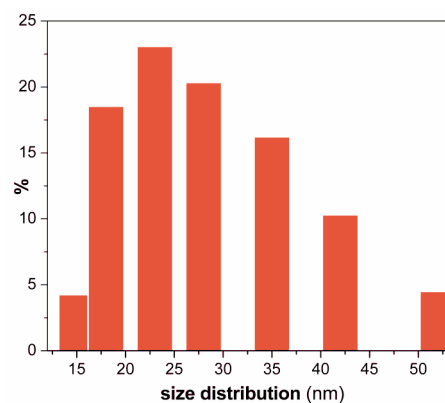


Figura 6. Distribuția dimensională rezultată la analiza DLS

Imaginile TEM ale C-Dots preparate au fost obținute în modul de lucru “High Contrast” datorită particularităților de preparare a probelor. Figura 7a,b prezintă microfotografiile înregistrate la rezoluții diferite. În primul caz (35k mărire) pot fi observate agregate cu dimensiuni cuprinse în intervalul 50 – 200nm.

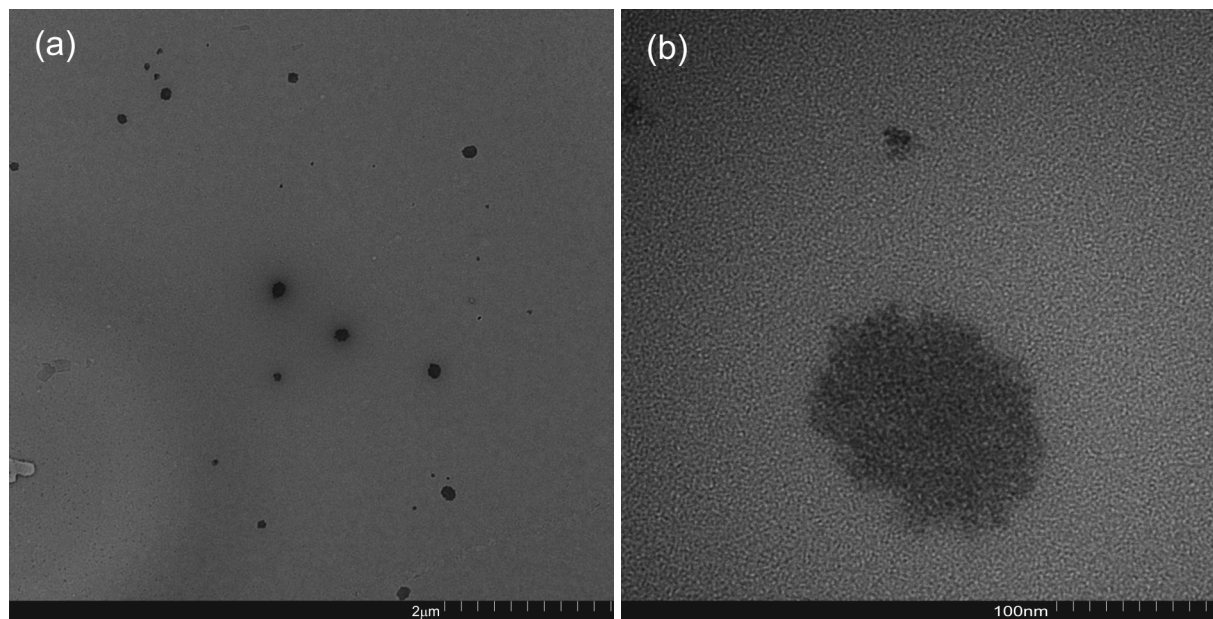


Figura 7. Imagini TEM înregistrate pentru C-Dots la (a) 35k si (b) 700k marire

În cea de a doua imagine (700k mărire) se remarcă o configurație interesantă a agregatului cu dimensiunea de cca. 120 nm. Astfel, se remarcă structura granulară a acestuia, fiind evidente structuri diferențiate fine, foarte mici, cu dimensiuni în intervalul 2-5 nm, cel mai probabil C-Dots elementare.

Optimizarea structurală a compozitului electroluminescent

La obținerea compozitului electroluminescent au fost abordate două direcții distincte. În primul caz s-a urmărit obținerea unui compozit implementabil într-un sistem electroluminescent monostrat de tip LEC (light emitting capacitor), în al doilea caz a unei configurații multistrat "clasice" PLED. Pentru sistemul LEC este în principiu, suficientă obținerea unui compozit polimeric preparat prin introducerea nanostructurilor luminescente într-o matrice polimerică și depunerea acestora în filme subțiri pe substraturi de sticlă/PET acoperite cu ITO, urmată de realizarea celui de al doilea electrod prin depunerea în vid a unui strat subțire de Au sau Al. Electroluminescența se obține prin recombinația purtătorilor de sarcină și stimularea corespunzătoare a stărilor excitate responsabile de tranzițiile radiative ale materialului luminescent. Performanțele sunt direct dependente de randamentele cuantice de emisie ale materialului luminescent și într-o mare măsură influențate de eficiența transferului energetic către acesta. Pe lângă caracteristicile structurale ale compozitului, performanțele sistemului electroluminescent sunt dependente și de grosimea/uniformitatea stratului de compozit depus în filme subțiri pe suport.

Îmbunătățirea randamentelor cuantice de emisie ale compușilor nanostructurați preparați în cadrul proiectului a fost unul din obiectivele permanente, în Etapa 2014 fiind obținute în urma activităților experimentale C-Dots cu randamente cuantice de 80%. Acestea au fost preparate printr-un procedeu asemănător celui descris anterior dar, folosind ca precursor N-Hidroxifthalimida (NHF). Parametrii de sinteză sunt ușor diferiți față de procesarea NHS, așa cum rezultă din Figura 8 care ilustrează principal obținerea compozitelor polimerice luminescente destinate implementării într-un sistem electroluminescent de tip LEC.

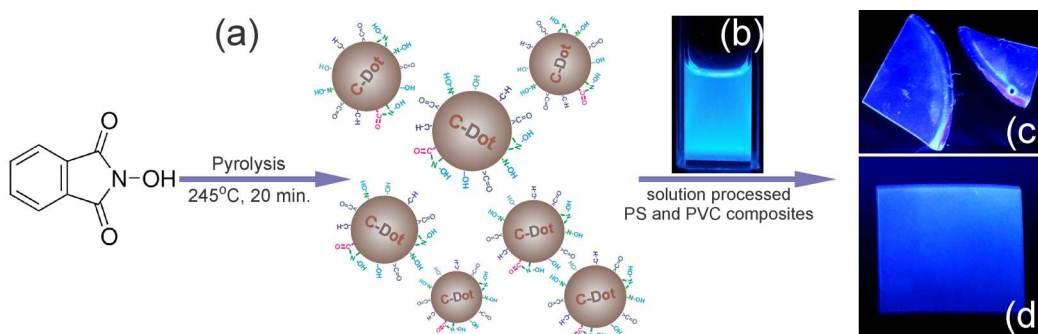


Figura 8. (a) Obținere C-Dots prin procesarea pirolitică a NHF, (b) C-Dots dispersate în cloroform excitate UV, compozite preparate C-Dots în (c) matrice PS și (d) în matrice PVC

Optimizarea parametrilor de sinteză și investigarea morfo-structurală a C-Dots obținute prin procesarea NHF a fost efectuată cu aceleași tehnici de analiză (TG, XPS, Raman, FT-IR, XRD, DLS, TEM) rezultatele obținute fiind asemănătoare cu cele descrise mai sus. C-Dots obținute prin

procesarea NHF au fost redispersate în cloroform și THF în vederea obținerii compozitelor. Cantități corespunzătoare de PS și PVC sub formă de pulbere au fost dizolvate în cloroform respectiv THF în care au fost dispersate în prealabil C-Dots. Sistemul LEC s-a obținut prin prepararea unor filme de compozit depuse prin spin coating pe suporturi de sticlăITO urmată de depunerea în vid a unui strat electroconductor de aur. Au fost testate mai multe configurații realizate prin intercalarea unor straturi suplimentare de compozit PSSA-PANI realizat într-o etapă anterioară de desfășurare a proiectului de cercetare.

În Figura 9 este prezentată distribuția dimensională înregistrată pentru C-Dots dispersate în cloroform respectiv THF. Dimensiunile medii ale nanoparticulelor/aglomeratelor de C-Dots se plasează în intervalul 18-30 nm.

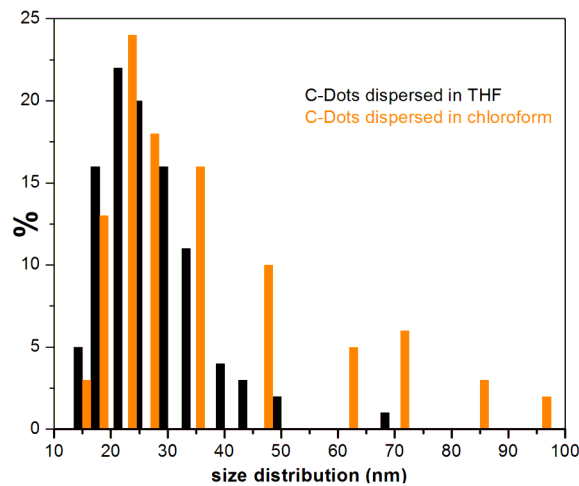


Figura 9. Distribuția dimensională a clusterelor de C-Dots dispersate în cloroform și THF

Datele furnizate de analiza DLS sunt în deplin acord cu cele obținute la investigarea AFM efectuată în cazul compozitelor PS- C-Dots și PVC-C-Dots procesate în straturi subțiri pe substraturi din sticlă (Figura 10a,b). Rezultatele indică menținerea dimensiunilor clusterelor C-Dots în compozitele preparate. Figura 11 a,b prezintă proiecțiile 3D ale imaginilor AFM obținute în cazul compozitelor studiate.

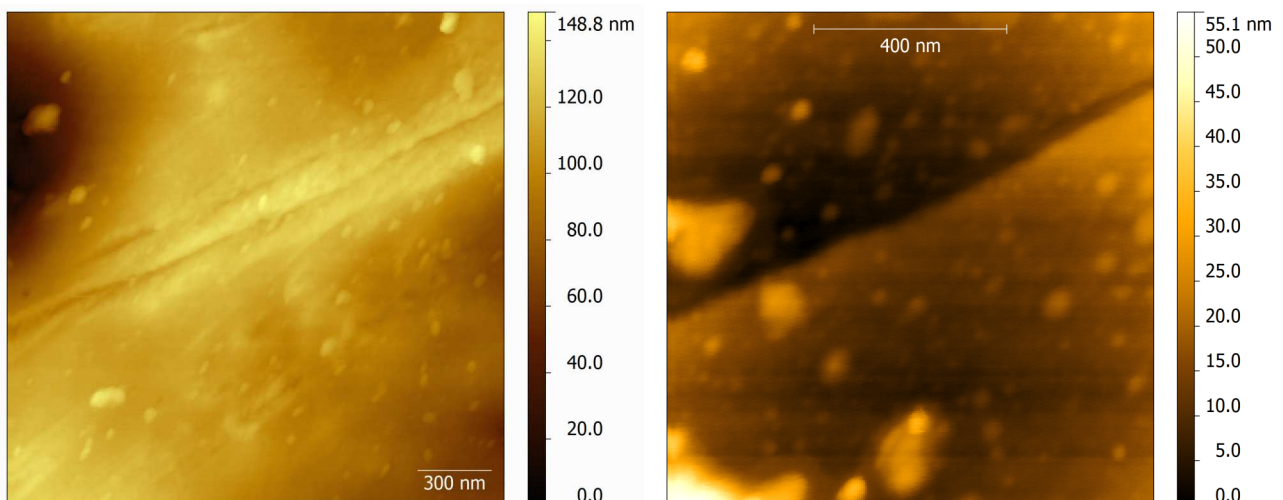


Figura 10. Imagini AFM obținute pentru compozitele (a) PVC-C-Dots , (b) PS-C-Dots

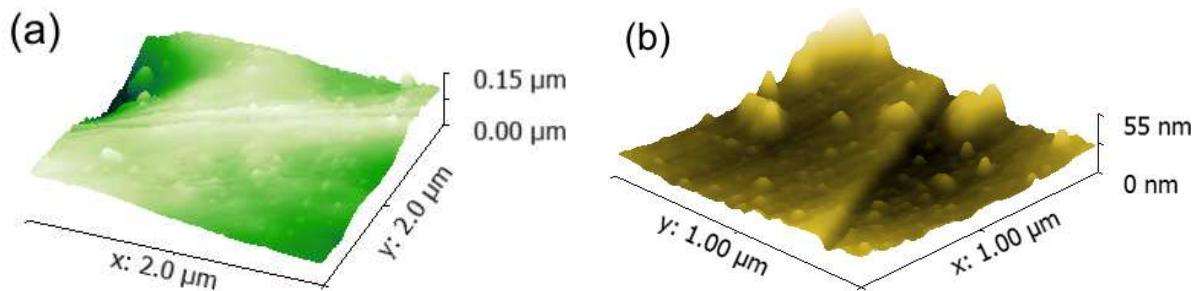
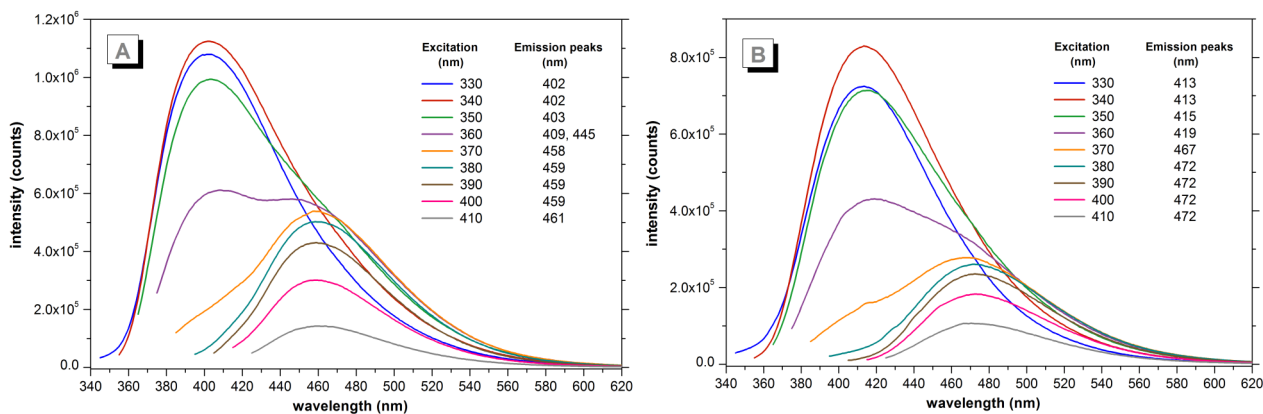


Figura 11. Imagini 3D AFM pentru compozitele (a) PVC-C-Dots , (b) PS-C-Dots depuse prin spin coating pe substraturi de sticlă

După cum a fost precizat anterior, proprietățile de luminescență ale C-Dots sunt în principal bazate pe relaxările radiative ale stărilor excitate apărute în/între grupările funcționale localizate la suprafața C-Dots. Mecanismul de luminescență bazat pe rolul esențial al grupărilor funcționale oferă argumente consistente atât pentru explicarea dependenței peak-urilor de emisie de lungimea de undă a radiației excitante cât și pentru dependența pronunțată a randamentelor cuantice de emisie de polaritatea solventului în care C-Dots sunt dispersate. Acest comportament specific C-Dots este esențial diferit de cel al Q Dots clasice (II-VI, III-V QD) unde caracteristicile de emisie spectrală/peak-uri de emisie sunt dependente doar de caracteristicile dimensionale ale acestora, mecanismul de confinare cuantică fiind responsabil de proprietățile de fotoluminescență ale acestora. În cazul C-Dots, caracteristicile dimensionale ar putea avea o influență limitată sau un rol indirect în obținerea proprietăților de luminescență. O ipoteză posibilă, susținută și de datele experimentale este aceea că procesele radiative în grupările funcționale situate la suprafața C-Dots devin posibile doar sub o anumită limită a dimensiunilor miezului grafitic. Peste această limită, un miez grafitic supradimensionat poate fi mai puțin “decorat” pe suprafață cu grupări funcționale sau aceste grupări se situează la distanțe incompatibile cu inițierea unor interacțiuni între atomii constituenți ai acestora. În Figura 12 sunt prezentate spectrele de fluorescență dependente de lungimea de undă de excitație înregistrate în cazul C-Dots dispersate în cloroform respectiv THF. Se menționează faptul că în cadrul etapei 2014 a fost realizat și un studiu aprofundat al dependenței proprietăților de fluorescență de mediul de dispersie și influența sa semnificativă asupra acestora, ceea ce a permis obținerea unor concluzii legate de mecanismele de luminescență ale C-Dots.



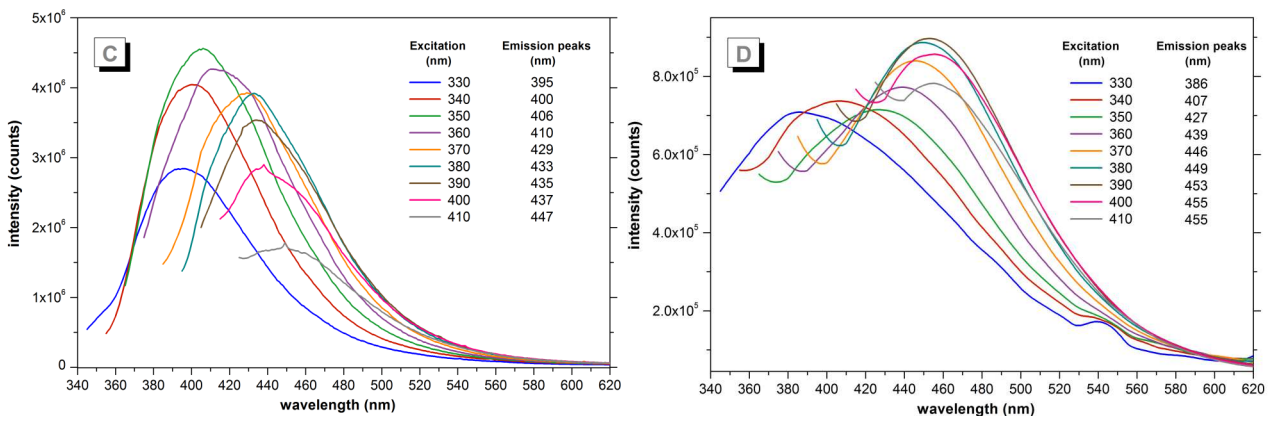


Figura 12. Spectrele de fluorescență obținute la excitarea cu lungimi de undă cuprinse în intervalul 330-410 nm în cazul C-Dots dispersate în (a) cloroform, (b) THF respectiv ale compozitelor (c) PS-C-Dots, (d) PVC-C-Dots

În Tabelul 2 sunt detaliate valorile randamentelor cuantice absolute înregistrate pentru probele de C-Dots dispersate în cloroform și THF. Investigarea proprietăților de luminescență a compozitelor obținute au evidențiat menținerea caracteristicilor remarcabile ale C-Dots. Este evidentă dependența directă a intensităților de emisie ale compozitelor de concentrația de C-Dots din matricea polimerică. Sunt de semnalat câteva diferențe între spectrele de fluorescență obținute pentru C-Dots suspendate în diferite medii lichide și compozite. Astfel, deplasările Stokes sunt mai mici în cazul ambelor compozite cel mai probabil datorită micșorării ponderii proceselor non-radiative mult mai eficiente în mediu lichid datorită vecinătății moleculelor de solvent.

Tabel 2. Randamentele cuantice absolute de emisie înregistrate pentru C-Dots dispersate în THF și cloroform

Proba	PLQY absolut (%)								
	Lungime de undă de excitație (nm)								
	330	340	350	360	370	380	390	400	410
C-Dots /THF	35.34	43.66	38.59	37.12	34.64	42.18	44.55	37.54	22.68
C-Dots /cloroform	34.28	43.65	49.62	51.76	56.22	60.23	79.95	69.89	47.82

Caracteristicile cromatice ale C-Dots conform standardului CIE 1931 sunt prezentate în Figura 13. Este de remarcat dependența acestora de lungimea de undă de excitație.

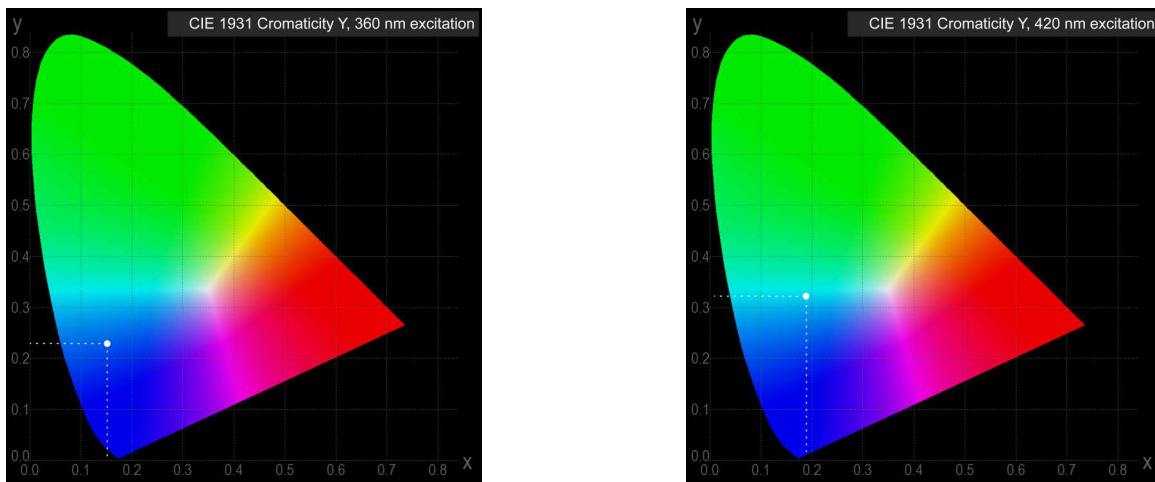


Figura 13. Parametrii cromatici ai C-Dots excitați la 360 nm (stânga) respectiv 420 nm (dreapta)

Concomitent, în etapa 2014 de desfășurare a proiectului au fost continuate activitățile experimentale de optimizare a structurii celulei de electroluminescență multistrat pe baza de QD de CdSe realizate în etapele anterioare. În urma testelor efectuate a rezultat necesitatea utilizării unei configurații compuse din 4 straturi depuse succesiv pe suportul de sticlă/ITO, după cum urmează: 1. strat de injecție goluri realizat prin depunerea controlată, în strat subțire de PEDOT-PSS; 2. strat de compozit PSSA-PANI; 3. strat de nanocristale CdSe; 4. strat de injecție electroni realizat din LiF. Au fost testați și o serie de alți compuși cu rol de transport electroni sau goluri precum bathofenantrolina și 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)piridina, rezultatele obținute în urma adăugării acestor straturi suplimentare fiind neconcludente. Primele 3 straturi au fost depuse prin spin coating. În cazul stratului de LiF, singura opțiune a fost utilizarea tehnicii PLD (pulsed laser deposition), studiul experimental fiind executat cu ajutorul echipamentului PLD aflat în dotarea ICMPP Petru Poni Iasi. Cel de-al doilea electrod a fost realizat prin depunerea în vid a unui strat de aur cu grosimea de cca. 80 nm.

Lucrări științifice publicate/acceptate/trimise spre publicare în Etapa III (2014)

Lucrări acceptate pentru publicare 2014:

1. C. S. Stan, A. Coroaba, M. Popa, C. Albu, D. Sutiman, One step synthesis of fluorescent Carbon Dots through pyrolysis of N-hydroxysuccinimide, RSC-Journal of Materials Chemistry C, accept 20.11.2014.

Lucrări trimise pentru publicare 2014:

1. C. S. Stan, L. Ursu, M. Popa, C. Albu, D. Sutiman, Facile preparation of highly luminescent composites by polymer embedding of Carbon Dots derived from N-Hydroxyphthalimide, Springer-Journal of Materials Science, under review.

Lucrări publicate 2014:

1. 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 10(4), pp. 827-835, doi: 10.1007/s13391-014-3240-5, 2014. (I.F. 3.977)

2. 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, 69, pp. 207–213, doi: 10.1007/s10971-013-3205-4, 2014. (I.F. 1.66)

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 24(4), pp. 676-683, DOI: 10.1007/s10904-014-0044-x, 2014. (I.F. 1.077)

Lucrări științifice comunicate la conferințe internaționale

1. C. S. Stan, M. Popa, Composites photoluminescents de type hydrogel a base de complexes de lanthanides et de quantum dots de graphène, XIème Colloque Franco-Roumain sur le Polymères, Pitești, Romania 27-29 août 2014.

2. C. Albu, C. S. Stan, D. Sutiman, Fluorescent Carbon-Dots embedded in monolithic silica matrix, ICCE2014 - 2nd International Conference on Chemical Engineering/ Innovative Materials and Processes, “Gheorghe Asachi” Technical University Iasi, Faculty Of Chemical Engineering And Environmental Protection, Nov. 5 - 8, 2014.