

Etapa II: “Prepararea materialelor hibride si a electrozilor WOLED”

a proiectului

”Diode electroluminiscente organice flexibile cu emisie in alb pentru iluminare” (FlexWOL)

Rezumat

Etapa a II- a proiectului si-a propus (i) sinteza si caracterizarea de compusi mic moleculari emitatori de lumina verde si rosie si polimeri cu emisie de lumina albastra care urmeaza sa fie utilizati in obtinerea de materiale hibride cu emisie de lumina alba, eficiente ca substrat activ al modelului de diode flexibile luminescenta; (ii) obtinerea preliminara de materiale hibride; si (iii) obtinerea si caracterizarea de electrozi flexibili pe substrat flexibil.

Astfel au fost sintetizate trei serii de compusi mic moleculari, in principal pe baza de combinatii de cromofori fenotiazina, tiofen, piren, naftalina, antracen, triazol, piridinoxid, conectati direct, prin legaturi azometinice sau spatiatori flexibili care sa asigure capacitatea de imbunatatire a luminescente in stare solida prin efect TADF. Doua din aceste serii de compusi au fost publicate sub forma de lucrari stiintifice, a treia fiind inca sub studiu. Imagini reprezentative pentru compusii sintetizati si proprietatile fotofizice evidente sunt prezentate mai jos (Figura 1 si Figura 2).

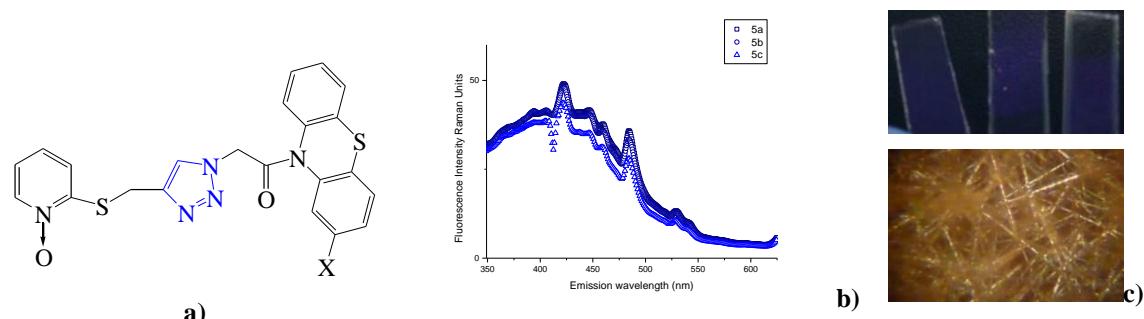


Figura 1. a) Structura derivatilor de fenotiazina continand unitati triazol si piridin-oxid; b) Spectrele de emisie in stare solida, cristalina; c) filmele cristaline illuminate cu lampa UV si in microscopie de lumina polarizata (“Phenothiazine and pyridine-N-oxide-based AIE-active triazoles: Synthesis, morphology and photophysical properties”; D. Belei, C. Dumea, E. Bicu, L. Marin*; RSC Advances; 5(12), 8849-8858 (2015))

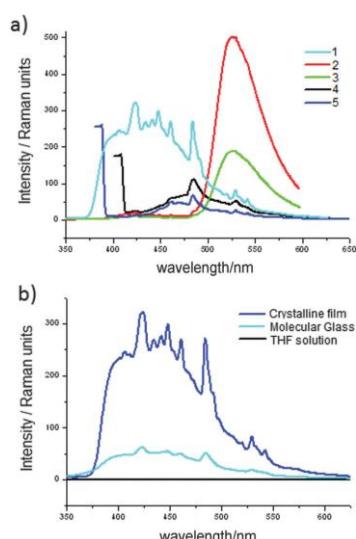


Figura 2a. Spectre de emisie comparative pentru
a) o serie de compusi enumerand toti cei 5 cromofori utilizati si b)
un compus in solutie, stare amorfa si stare cristalina

„Molecular amorphous glasses toward large azomethine crystals with aggregation-induced emission”, L. Marin, A. Van Der Lee, S. Shova, A. Arvinte, M. Barboiu, *New Journal of Chemistry*; 39(8), 6404-6420 (2015))

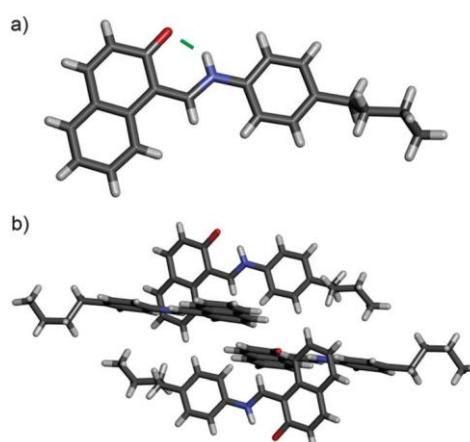
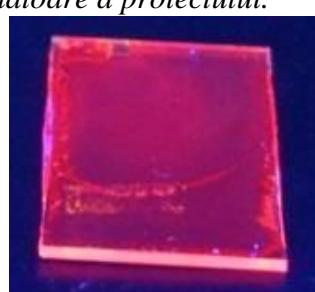


Figura 2b. Structura si impachetarea supramoleculara a unui compus reprezentativ pe baza de cromofor naftalina cu emisie buna in stare cristalina

Interesant este faptul ca atat pentru compusii continand fenotiazina cat si pentru cei continand conexiuni azometina, a fost evideniat un efect putin intalnit numit emisie indusa de agregare (AIE), efect care promite mult pentru realizarea de diode organice emitatoare de lumina.

In cautarea de *emulatori eficienti de lumina rosie* a fost sintetizata o serie de emulsiuni pe baza de cromofor electrono-donor fenoxazina si diverse grupuri electrono-acceptoare, dintre care cel continand fluor s-a dovedit cel mai potrivit design pentru scopul tintit. Compusul emite eficient lumina rosie, prezinta fenomen de oxidare si reducere indicand capacitate de a fi dopat p si n – caracteristica importanta in obtinerea de OLED-uri-, iar nivelul electronilor HOMO – LUMO este potrivit pentru jonctiunea cu electrozii propusi.

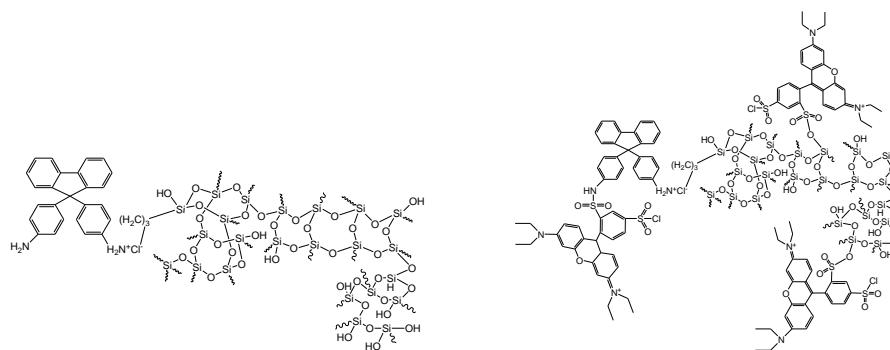
Compusul are structura de tip D- π -A (**R**) cu o grupare fenoxazina ca unitate donoare de electroni (D) si *p*-florobenzofenona ca unitate acceptoare de electroni (A), conectate printr-o punte conjugata de tip π . Structura emulsiunii de lumina rosie **R** a fost confirmata prin spectroscopie ^1H -RMN si FTIR. Acest compus prezinta doua maxime de absorbtie in solutie, unul in regiunea UV la 310-321 nm si unul in regiunea vizibila a spectrului, in domeniul 447-477 nm, valoarea maximelor de absorbtie depinzand de solventul folosit. In stare solidă, absorbtia din domeniul vizibil prezinta o extindere in raport cu solutia, iar maximul de absorbtie central la 482 nm este deplasat batocrom, cu 5 nm, in comparatie cu maximul de absorbtie corespunzator moleculelor izolate. Energia benzii interzise corespunzatoare acestui compus, estimata din date optice, are o valoare care variaza de la 2.51 eV in hexan, la 2.21 eV in etanol, in timp ce in stare solidă are valoarea de 2.09 eV. Culoarea luminii emise de **R** depinde foarte mult de solventul folosit, variind de la albastru-verzui la portocaliu, si chiar rosu. Astfel, s-a obtinut in cloroform un maxim de fluorescenta la 623 nm, in THF la 599 nm, iar in hexan la 498 nm. In stare solidă, fluoroforul **R** emite lumina de culoare rosie pura, asa cum se poate observa si cu ochiul liber atunci cand filmul este iradiat cu lumina UV provenita de la o lampa (figura), cu un maxim PL clar, central la 640 nm. Mai mult, emisia provenita din emulsiunii **R** este foarte intensa, ceea ce dovedeste ca in acest caz agregarea care duce la stingerea luminescentei a fost considerabil redusa. Valoarea calculata pentru energia benzii interzise din date electrochimice este de 1.30 eV. Nivelul HOMO este localizat la 5.15 eV, in timp ce nivelul LUMO este localizat la 3.85 eV. Diferenta dintre energiile de bariera este foarte mica, de numai 0.1, ceea ce demonstreaza un echilibru foarte bun de injectare a electronilor si golurilor. *Avand in vedere ca acest compus prezinta emisie de lumina rosie cu o inalta eficienta si transport ambipolar, cu o buna compatibilitate cu materialele de electrod uzuale, el va fi utilizat in constructia de OLEDuri in etapa urmatoare a proiectului.*



Din seria de copolimeri pe baza de fluorena propusi ca matrice cu emisie albastra s-a reusit atat inglobarea de oxadiazol electrono-acceptor care creste capacitatea de conductie electrica atat de necesara pentru OLED-uri, dar si inglobarea de unitati silesquioxane care confera proprietati de stabilitate a luminescentei, atenuarea fenomenului de stingere a luminescentei si o deplasare Stockes sufficient de mare pentru a preveni fenomenul de reabsorbptie.

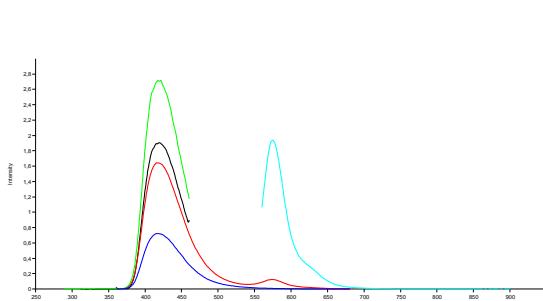
Sintiza polimerilor pe baza de silesquioxane a fost efectuata prin intermediul reactiei de cuaternizare, la o singura grupa aminica, a unui derivat de fluorena, respectiv 4,4'-(9-fluoreniliden)-dianilina cu cloro-propiltriemetoxy silan, procesul fiind urmat de reactia de hidroliza si policondensare a derivatului de silan (P1). De asemenea, in scopul obtinerii unor compusi ce emit lumina alba (P2-LR), in structura polimerica a fost introdusa o cantitate mica de fluorofor ce emite

in rosu, respectiv clorura de lisamina rodamina B (LRSC). Schema 1 evidentaaza structurile propuse pentru cei 2 polimeri.

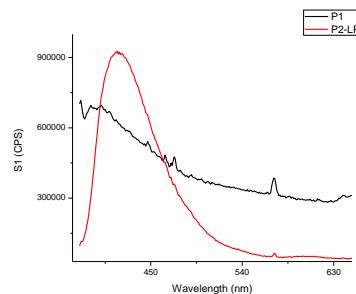


Schema 1. Structura chimica a polimerilor P1 (a) si P2-LR (b)

Ambii polimeri indeplinesc dezideratele importante obtinerii de OLED-uri cu eficienta inalta a iluminarii. Astfel, atat in solutie, cat si in stare solida este suprimat procesul de auto-stingere care apare ca urmare a formarii de excimeri ai derivatului de fluorena (Figura 3).



Spectrele de luminiscenta ale solutiilor de polimeri la diferite lungimi de unda de excitatie (—, P1, 242 nm; —, P1, 350 nm; —, P2-LR, 242 nm; —, P2-LR, 350 nm; —, P2-LR, 552 nm)



Spectrele de emisie ale polimerilor P1 (—) si P2-LR (—) in stare solida, la lungimea de unda de excitatie $\lambda_{ex} = 350$ nm

Figura 3.

De asemenea, datorita incorporarii LRSC in matricea silsesquioxanica, este asigurata stabilitatea si eficienta de emisie a acestora, influenta dimerilor de tip H asupra stingerii fluorescentei fiind neglijabila. Pe de alta parte, s-a obtinut o deplasare Stokes relativ mare generata de relaxarea electronica sau geometrica a moleculelor fotoexcitate, respectiv intre 63 – 178 nm pentru polimerul P1 (in stare solida, respectiv solutie in raport cu maximele de emisie si absorbtie) si intre 152 – 178 nm pentru polimerul P2-LR (in stare solida, respectiv solutie), ceea ce sugereaza faptul ca exista o diferența conformationala mare intre starea de absorbtie fundamentala si starea excitanta emisiva. O valoare mare a deplasarii Stokes este de dorit pentru dispozitivele OLED: daca deplasarea Stokes este prea mica, atunci lumina emisa ar fi auto-absorbita si eficienta luminiscentei ar descreste.

Materialele hibride ce urmeaza sa fie folosite ca substrat activ in obtinerea OLED-urilor au fost proiectate ca dispersii de nanocristale de emitatori de lumina verde si rosie in matricea polimera emitatoare de lumina albastra. Cu scopul de a testa capacitatea emitatorilor de a forma dispersii de nanocristale, o parte din ei au fost utilizati pentru obtinerea de nanomateriale si materiale hibride. Studiile au indicat capacitatea emitatorilor de a-si pastra proprietatile electrochimice in materialul hibrid, dar au atentionat si asupra influentei fenomenelor la interfata organic-organic dar si organic-anorganic asupra proprietatilor fotofizice, fenomene de care trebuie sa se tina seama atat la designul substratului activ cat si la obtinerea configuratiei OLED-urilor. Trei dintre aceste studii au fost deja publicate sub forma de lucrari stiintifice, o alta lucrare fiind in stadiul de redactare.

Un **emitator de lumina verde, cu emisie eficienta** ($\eta=21\%$, in stare solida) a fost dispersat intr-o matrice polimera de tip PMMA, PSU sau chitosan. *Studiul morfologic si fotofizic a*

demonstrat ca matricea polimera a facilitat cresterea de nanocristale sau microcristale care isi pastreaza eficienta emisiei, dar culoarea luminii emise si puritatea culorii este afectata de fenomenene de interfata si de marimea nanocristalelor (Figura 4). Rezultatele extensive ale acestui studiu sunt prezentate detaliat in lucrarea: "Luminescent guest–host composite films based on an azomethine dye in different matrix polymers", L. Marin, A. Zabulica, I.A. Moleavin, *Optical Materials* 38, 290-296 (2014). Studiul a oferit indicii importante cu privire la modul de dispersare a nanocristalelor in matricea polimerica in vederea obtinerii materialului active pentru construirea OLED-urilor propuse.

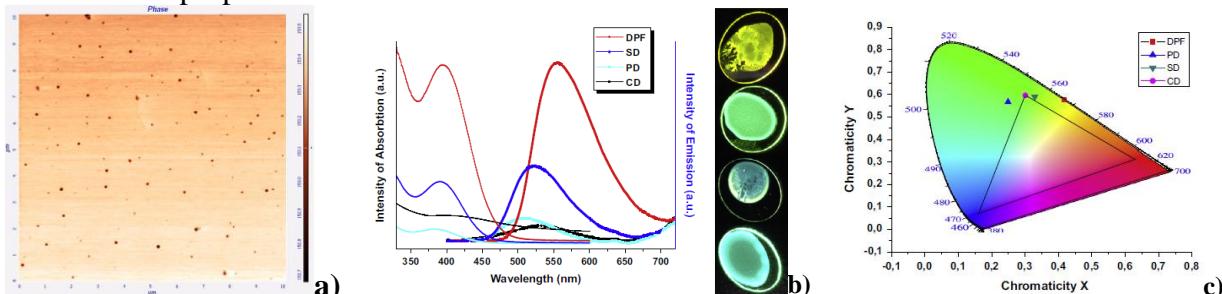


Figura 4. Imagini reprezentative pentru materialele hibride organic-organic a) evidențierea nanocristalelor prin AFM; b) spectre de emisie și filmele iluminate cu o lampa UV; c) diagrama de cromaticitate

In aceasta etapa a proiectului a fost efectuata si o caracterizare amanuntita a proprietatilor emitatorului rosu in materiale hibride, in comparatie cu ale unuia comercial - 9,13-difenilpentacen. Materialele hibride au fost obtinute in urma dispersarii emitatorilor in doua matrici polimere neemisive, una de tip poliimidic si polimetilmecacrilat. S-a constatat ca dispersarea emitatorilor de lumina rosie in matricile polimere alese conduce la materiale cu o comportare fotofizica diferita comparativ cu emitatorii puri, in stare solida, in timp ce proprietatile electronice raman nemodificate. In cazul emitatorului comercial, matricea de poliimida a condus la intensificarea emisiei de lumina rosie in film, in timp ce matricea de polimetilmecacrilat a intensificat emisia de lumina, dar a si schimbat culoarea luminii emise. In cazul emitatorului R, matricea de poliimida a dus la o scadere a intensitatii luminii emise in film, dar aceasta a ramas la o culoare rosie pura, in timp ce polimetilmecacrilatul a amplificat drastic emisia, dar a si modificat culoarea luminii emise la galben-portocaliu. In forma fluida, proprietatile fotofizice ale emitatorilor de lumina rosie raman nemodificate. Toate aceste materiale hibride vor fi utilizate in etapa urmatoare a proiectului in constructia de OLEDuri.

Intrucat in constructia de OLED-uri intervine o jonctiune organic-anorganic intre substratul activ si electrozi de natura anorganica, au fost obtinute materiale organic-anorganic prin tehnica turnarii unui polimer cu emisie de lumina albastra peste un film anorganic pe baza de oxizi de Zn si Sn, cu scopul de a evalua influenta jonctiunii organic-anorganic asupra proprietatilor de emisie.

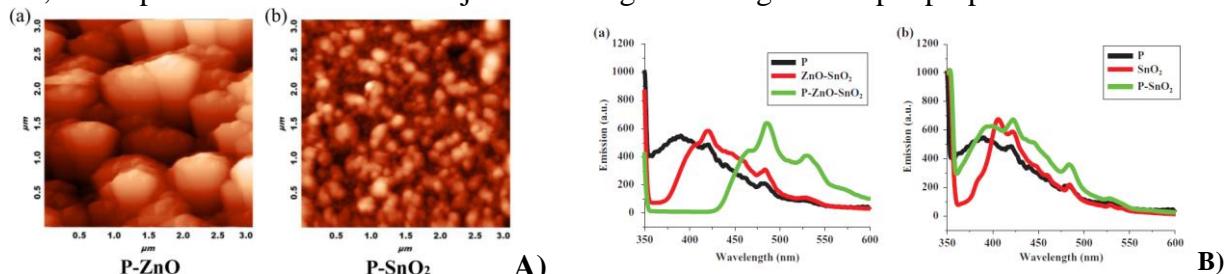


Figura 5. A) Imagini AFM si B) spectrele de emisie ale materialelor hibride organic-anorganic

Studiul a aratat o buna acoperire a stratului anorganic cu polimer organic la nivel nanometric si a indicat clar deplasarea batocroma a emisiei din domeniul albastru spre cel verde, ca urmare a fenomenelor de interfata constand in posibilitatea aparitiei de complexe intre metalul bogat in orbitali liberi de tip d si compusul organic bogat in electroni. Aceste informatii trebuie clar luate in considerare la configurarea OLED-ului propus de proiect. Figura 5 ilustreaza aceste rezultate

cuprinse in lucrarea: "Luminescent guest–host composite films based on an azomethine dye in different matrix polymers", L. Marin, A. Zabulica, I.A. Moleavin, Optical Materials 38, 290-296 (2014)

Alte testari au fost realizate in sensul obtinerii de nanocristale din emitatorii de fenotiazina si piridinoxid prezenti mai sus. Compusii au fost crescuti sub forma de nanocristale/nanofibre care emit lumina de culoare diferita in functie de lungimea de unda a luminii de excitare (Figura 6a,b,c). Explicatia pentru acest fenomen rar intalnit a fost gasita in formarea de cristale poroase cu contacte scurte intre unitatile cromofore care duc la formarea de luminofori de mare intindere (Figura 6d) . Rezultatele, nesenzate in literature pana acum fac subiectul unei lucrari stiintifice aflate sub evaluare in revista Langmuir.

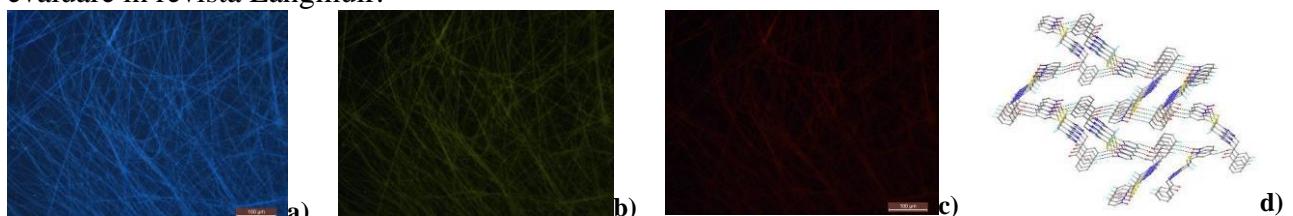


Figura 6. Imagini de microscopie de fotoluminescenta (a,b,c) si arhitectura supramoleculara a unui emitator reprezentativ pe baza de fenotiazina

In privinta obtinerii de electrozi flexibili, au fost proiectati si obtinuti electrozi prin depunerea ZnO dopat cu Al (AZO), prin tehnica depunerii prin ablatie laser, pe substraturi flexibile de polisulfona. In prealabil a fost realizata o etapa de optimizare a proprietatilor structurale, electrice si optice a filmului de ZnO dopat cu Al, utilizand sticla ca suport de sticla. Au fost obtinute straturi subtiri de AZO cu orientare in plan perpendicular pe substrat (i.e., orientare de tip (002)) cu proprietati electrice si optice imbunatatite prin tehnica PLD utilizand ca mediu de reactie o mixture de oxigen/argon. De asemenea, au fost obtinute filme de AZO cu orientare in planul substratului (i.e., orientare de tip (110)) cu proprietatile electrice si optice potrivite pentru a fi utilizat ca oxid transparent si conductor in realizarea de diode electroluminiscente cu eficienta cuantica mare.

Depunerea filmului de AZO ce va fi utilizat pentru injectarea golurilor in materialul activ al diodei electroluminiscente organice (OLED) a fost realizata mai intai pe suport de sticla pentru optimizare si apoi pe polisulfona. Prin tehnica SPLD, utilizand ca mediu de reactie al particulelor rezultate din procesul de ablatie un amestec de oxigen/argon in diferite proportii, au fost obtinute la temperatura camerei filme subtiri de AZO de tip n care indeplinesc toate cerintele necesare pentru a fi utilizati ca oxid transparent si conductor. Masuratorile proprietatilor electrice a probelor rezultate au evideniat o crestere atat pentru mobilitate si cat si pentru concentratia purtatorilor de sarcina, fara a afecta transmisia optica in domeniul vizibil. Cea mai conductoare proba obtinuta numai in oxigen (cu o valoare a rezistivitatii de $7.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) are o transmitanta medie de 90%, in timp ce pentru cazul utilizarii mixturii de oxigen/argon se obtine o imbunatatire a proprietatilor electrice (cu o descrestere a rezistivitatii pana la $4.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) si o valoare a transmitantei medii neafectata. Investigatiile proprietatilor structurale au evideniat o structura de tip wurtzite cu orientare preferentiala de tip (002) a retelei de ZnO.

Odata ce au fost optimizate proprietatile structurale si electrice a straturilor subtiri de AZO depuse pe substrat de sticla, fara afectarea transmitantei optice in vizibil, s-a efectuat testarea polisulfonei ca substrat pentru realizarea de electrozi flexibili necesari fabricarii diodei electroluminiscente. Analizele efectuate pe astfel de probe au relevat faptul ca schimbarea substratului nu induce schimbari semnificative ale proprietatii filmului de AZO: difractogrammele de raze X obtinute pentru cele doua cazuri sunt similare (Figura 7a), transmitanta optica este neafectata (Figura 7b), iar rezistivitatea prezinta o usoara crestere de la 5.5×10^{-4} la $6.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

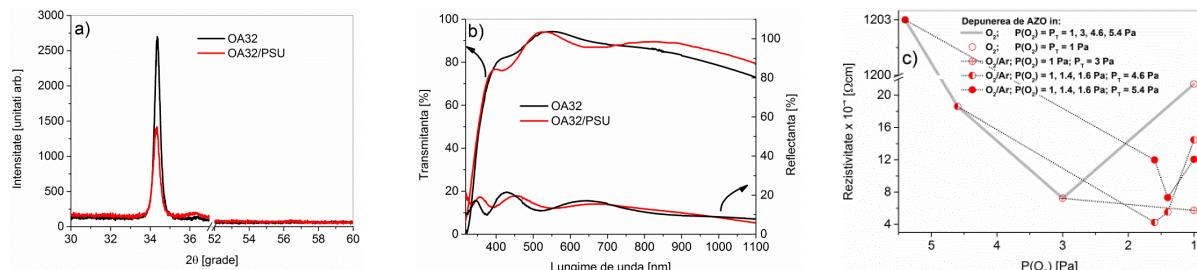


Figura 7. Studiu comparativ: al probelor AZO depuse pe sticla (OA32) si polisulfona (OA32/PSU), a) caracterizare structurala utilizand XRD, b) caracterizare optica utilizand spectroscopia UV-Vis-NIR si, respectiv, masuratori electrice al probelor AZO obtinute in oxigen si oxigen/argon.

Filmele AZO cu orientare in planul substratului, adica de tip (110), sunt de preferat pentru a obtine OLED-uri cu eficiența cuantica mare. Utilizand de asemenea tehnica SPLD au fost obtinute filme AZO cu orientare in planul substratului cu proprietatile electrice si optice excelente pentru a putea fi utilizate ca TCO pentru OLED-uri cu performante imbunatatite. Utilizarea unui suport de crestere cu orientare in planul substratului, a permis cresterea prin SPLD la temperatura camerei unui film de AZO cu orientare preferentiala de tip (110) cu o transmitanta optica medie de 83% si o rezistivitate de $3.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Rezultatelor obtinute demonstreaza ca filmele de AZO obtinute cu cele doua orientari, de tip (002) si, respectiv, (110), pot fi utilizate cu succes pentru obtinerea de diode electroluminiscente flexibile.