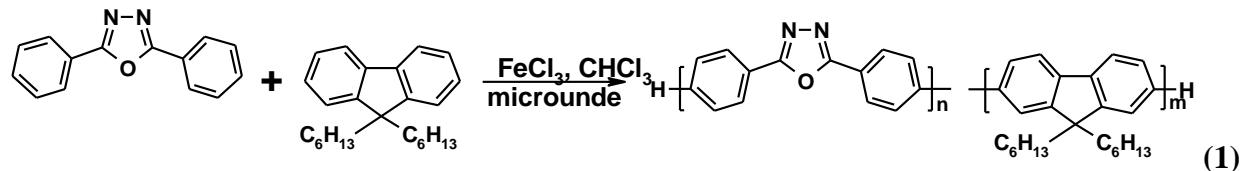
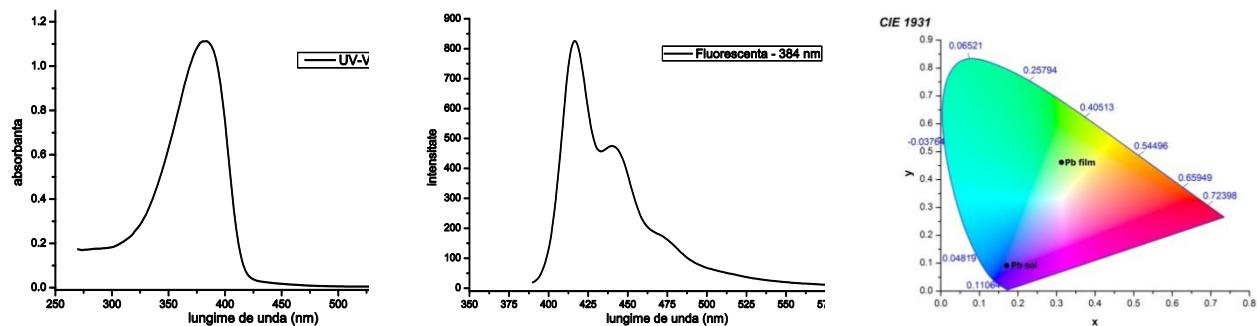


**Raport stiintific**  
**Etapa IV: Realizarea prototipului WOLED**  
**a proiectului "Diode electroluminiscente organice flexibile cu emisie in alb pentru iluminare" (FlexWOL)**

Dintre toate materialele sintetizate in vederea obtinerii unei configuratii WOLED, polimerul continand unitati oxadiazol si fluorena (**1**) a aratat emisie de lumina alba, dovedindu-se cel mai potrivit pentru fabricarea unui prototip WOLED.



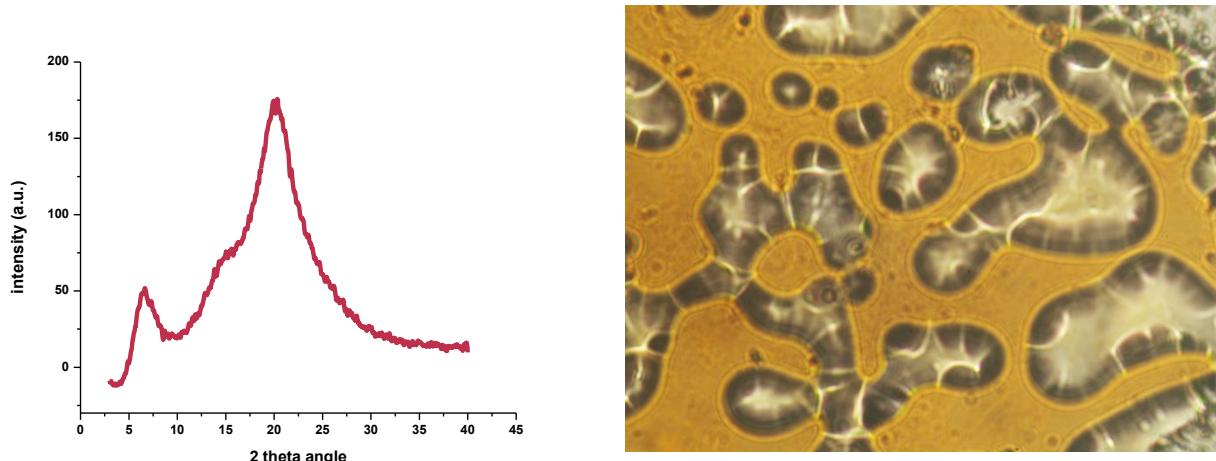
Analizele preliminare au aratat polimerul absoarbe lumina cu un maxim la 384 nm si emite in intervalul 400 – 490 nm – interval asociat cu domeniul luminii albastre. Spectrul de emisie prezinta doua maxime suprapuse corespunzator celor doi fluorofori. Important este faptul ca nu exista o suprapunere a spectrelor de absorbtie – emisie, indicand lipsa pierderilor non-radiative prin fenomenul de reabsorbptie. Un alt aspect important este faptul ca atat cromoforul fluorena cat si oxadiazol absorb la aceeasi lungime de unda si emit la lungimi de unda diferite, acoperind practic tot domeniul de lumina albastra (Figura 1). In stare de film, randamentul cuantic al emisiei polimerului atinge valoare de 65 %. In stare de film, randamentul cuantic de fotoluminescenta atinge valoarea de 17 %, iar culoare luminii emise se muta in domeniul luminii galbene (Figura 1).



**Figura 1.** a) Spectrul de absorbtie si b) de emisie in solutie si c) diagrama de cromaticitate in solutie si film

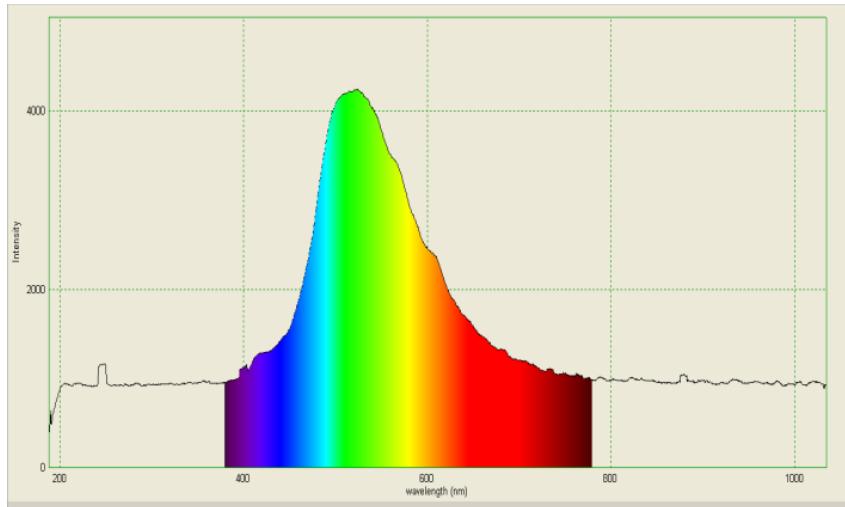
Modificarea drastica a culorii luminii emise de la albastru in solutie, la galben in film, indica modificari drastice a conformatiei polimerului. Analizand structura polimerului se poate estima ca in stare solidă are loc o segregare de domenii rigid / flexibil care duce la o ordonare stratificata a materialului, care are rolul sa faciliteze conductia electrica si prin urmare

electroluminescenta. Ordonarea stratificata a polimerului a fost dovedita prin difractia de raze X la unghi larg. Asa cum se poate vedea in figura 2, difractograma arata o reflexie la unghi mic proprie distanciilor mari, specifice distantei dintre straturi. Deasemeni se poate vedea un pic larg la unghi mare indicand o polidispersitate a distanciilor intermoleculare, caracteristica a sistemelor cu ordonare dupa o singura directie fata de un director, indicand ordonarea aproximativa a segmentelor rigide unele fata de altele, la distante de aproximativ 3.5 nm, distante la care norii electronici sunt suficient de apropiati pentru a permite transferul electronilor de la o molecule la alta, si prin urmare o buna conductie electronica. Starea ordonata a polimerului a fost dovedita si de microscopia in lumina polarizata care a aratat birefringenta polimerului la temperatura camerei. Incalzit cu  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ., polimerul topeste la  $105^{\circ}\text{C}$  intr-o stare aparent izotropa, cu o textura de benzi la margini, specifica mezofazelor stratificate. Materialul ingheata sub forma de sticla amorfa la racire. Toate aceste evidente au indicat materialul POF ca fiind candidatul cel mai potrivit pentru obtinerea unui dispozitiv OLED cu emisie de lumina apropiata ce culoarea alba.



**Figura 2.** Difractograma WXRD a polimerului POF la temperatura camerei si textura sa la  $105^{\circ}\text{C}$

Prin urmare a fost realizat un dispozitiv WOLED pe baza filmelor subtiri obtinute prin turnarea polimerului POF din diversi solventi. Spectrele de electroluminescenta au aratat ca la trecerea curentului electric polimerul emite lumina alba (Figura 3).



**Figura 3.** Spectrul de electroluminescenta al filmului de polimer POF, măsurat la 11V

Constructia preliminara de dispozitive **OLED** a dovedit potentialul polimerului de a functiona ca substrat activ pentru WOLED-ul propus. Optimizarea dispozitivului WOLED a avut in vedere varierea grosimii filmului activ depus prin metoda spin coating, prin varierea vitezei de rotatie de la 1500 la 4000 rpm, in timp ce concentratia solutiei de polimer a fost tinuta constanta la 1%.

Au fost elaborate mai multe serii de dispozitive.

**Prima serie de dispozitive a fost fabricata in conditii normale de laborator (nu in camera curata)** a fost obtinute prin depunerea unui strat intermediar de PEDOT:PSS (1% in H<sub>2</sub>O) la viteze de 2000 si 3000 rpm. Pentru a evita absorbtia apei din atmosfera a stratului PEDOT:PSS si separarea fazelor, substraturile cu PEDOT:PSS au fost tinute la 100 °C pana la momentul depunerii polimerului. Acceleratia rotorului a fost 4000 rpm/s/s (aproape instantanee) in toate depunerile.

Substraturile de sticla + ITO au fost sonicate succesiv in acetona, isopropanol si metanol inainte de depunere. Pentru a minimiza expunerea la aer a substraturilor (evitand astfel contaminari din aer), la scoaterea din acetona, substraturile au fost imediat acoperite cu o pelicula de toluen/cloroform si uscate in spin coater la o viteza de 12000 rpm chiar inainte de a acoperi substratul cu solutia POF.

Solventii au fost filtrati printr-un filtru PTFE 0.2 µm pentru a evita contaminari cu impuritati din solvent. Solutiile au fost incalzite la 30 °C si sonicate 12 h. Solutiile obtinute au fost filtrate printr-un filtru PTFE 0.2 µm in momentul acoperirii substratului ITO pentru spin coating.

Pe toate probele a fost depus cate un electrod metalic de Al (catod) cu grosimea de aprox. 80 nm (folosind metoda sputter coating) pe fiecare lamela 12x12 mm.

**Tabel 1.** Conditiiile in care au fost depuse straturile polimerice:

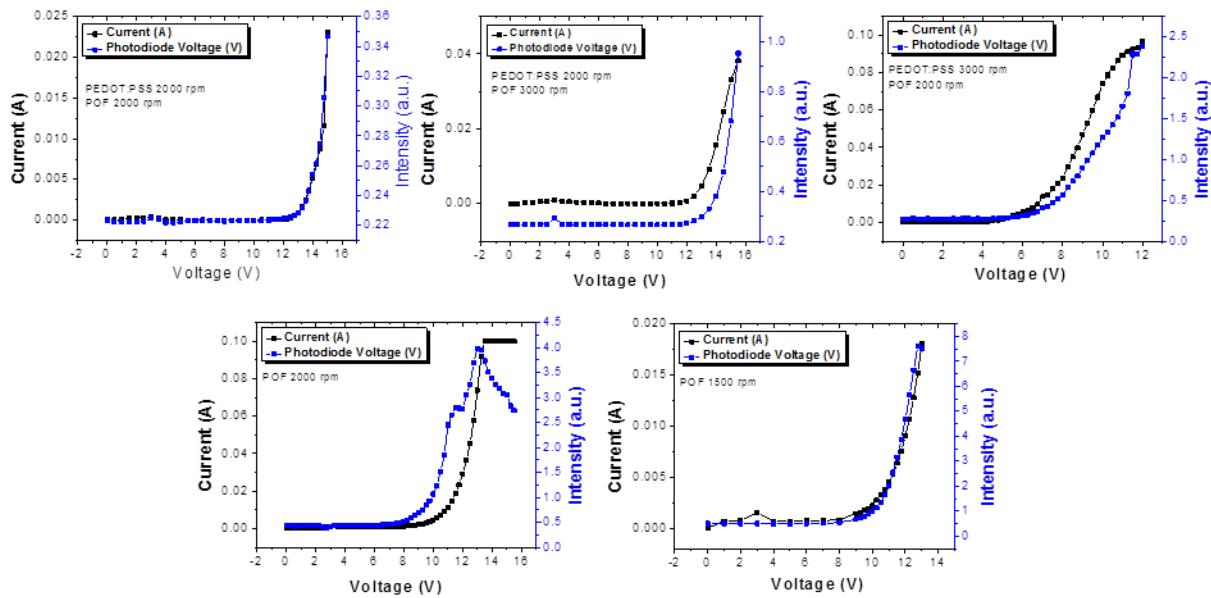
Proba#	PEDOT:PSS Viteza (rpm)	POF Polymer Viteza (rpm)
#1	2000	2000
#2	2000	3000
#3	2000	4000
#4	3000	2000
#5	3000	3000
#6	3000	4000
#7	NA	1500
#8	NA	2000
#9	NA	2500
#10	NA	3000
#11	NA	3500
#12	NA	4000

Fiecare dispozitiv a fost testat folosind acelasi setup experimental din fazele anterioare. Pentru fiecare dispozitiv, a fost folosit electrod lichid galiu-indiu eutectic. Fiecare proba a fost testata in doua puncte diferite: un punct in zona catodului depus (Al) si in zona fara catod depus.

Pentru toate masuratorile in zona electrodului de Al dispozitivele au intrat in scurt circuit la tensiuni cuprinse intre 5 si 12V. Deoarece tensiunea de deschidere este in jurul a 10V, doar pentru un dispozitiv s-a putut observa electroluminescenta insa acesta a intrat in scurt circuit la 12V.

In zona exterioara electrodului Al depus, toate dispozitive au aratat proprietati electroluminescente. Graficele de mai jos ilustreaza caracteristicile tensiune-curent-luminanță pentru cateva OLED-uri functionale (#1, #2, #4, #7 si #8). Dispozitivele in care stratul de

polimer a fost depus la viteze de peste 2000 rpm, au intrat in scurt circuit la putin timp dupa ce au demonstrat proprietati electroluminescente.



**Figure 4.** Caracteristicile I-V si electroluminiscenta a dispozitivelor elaborate

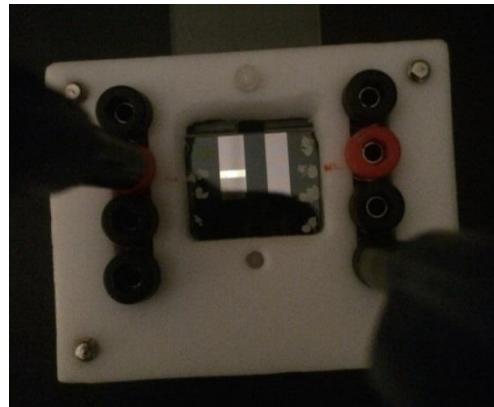
Cele mai bune rezultate au fost obtinute pentru dispozitivele fara strat intermediar PEDOT:PSS. In cazul probei #7, in care polimerul POF a fost depus la 1500 rpm (cea mai mica viteza/cea mai mare grosime), luminanta obtinuta a fost cu aproape un ordin de marime mai mare decat in toate dispozitivele obtinute pana acum. *Cu cat grosimea stratului de polimer scade, luminanta scade.*

#### **Cea de-a doua serie de dispozitive au fost fabricate in camera curata:**

In prima serie de dispozitive OLED, electrodul de Al obtinut prin metoda sputer-coating a dus la scurtcircuitarea tuturor dispozitivelor peste o anumita tensiune aplicata. Banuim ca, din cauza impuritatilor din atmosfera, anumite zone nu au fost acoperite uniform cu polimerul activ. Drept urmare, anumite zone au avut o distanta mica intre electrodul Al si stratul de ITO.

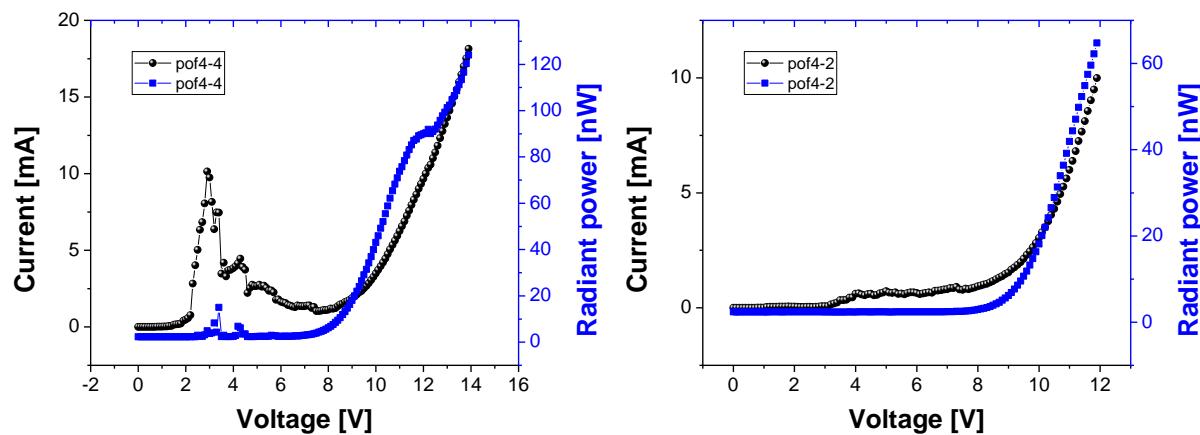
Pentru a evita impuritatile din atmosfera ce pot contamina dispozitivele create, am fabricat o serie de dispozitive in conditii de camera curata. Polimerul POF a fost depus prin spin-coating din solutie in clorobenzen, iar catodul de Al a fost depus prin evaporare termica cu

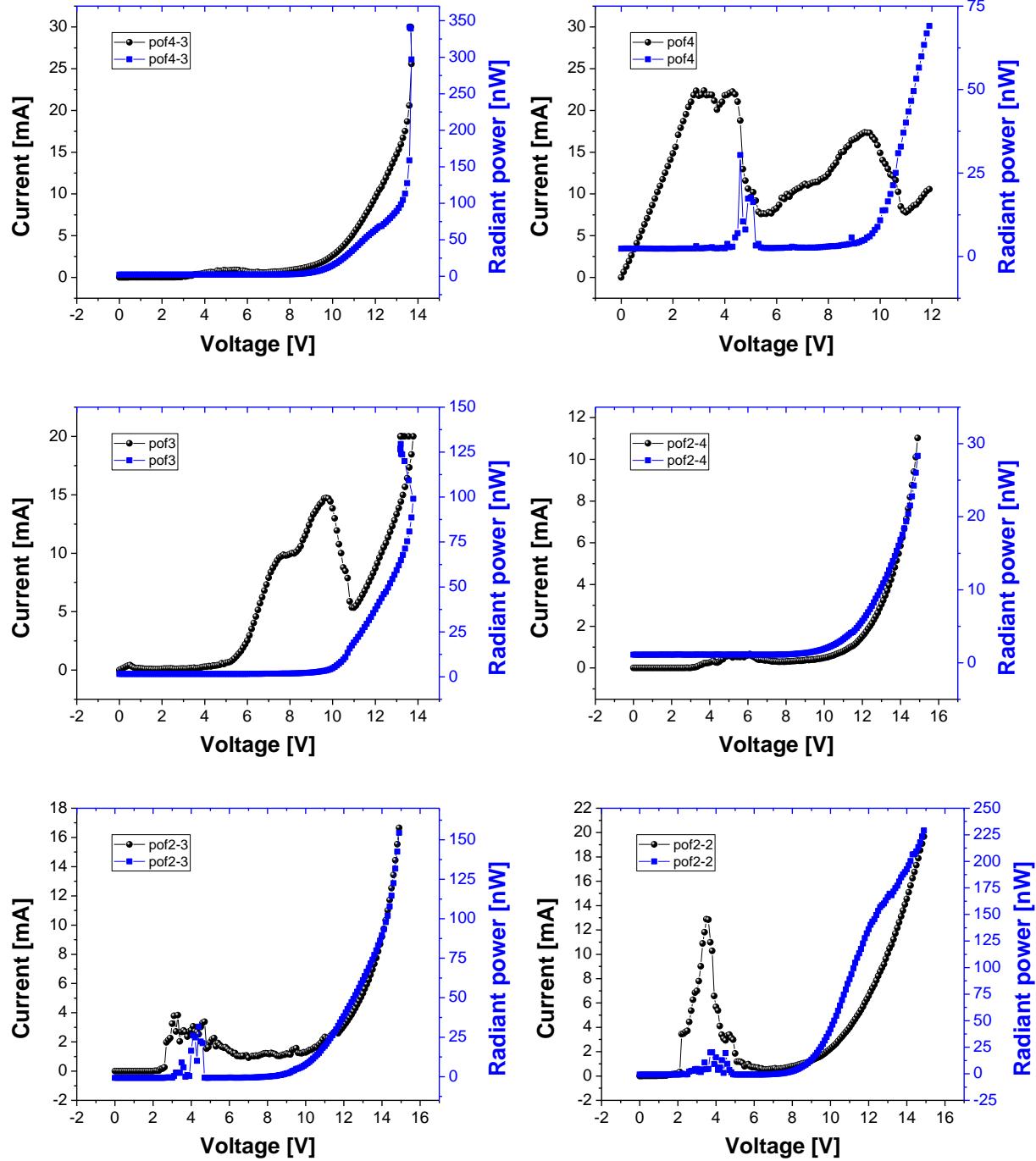
o grosime de 100 nm. Pentru depunerea catodului au fost folosite o serie de masti astfel incat sa putem obtine o serie de dispozitive OLED in configuratie de tip “crossbar”.

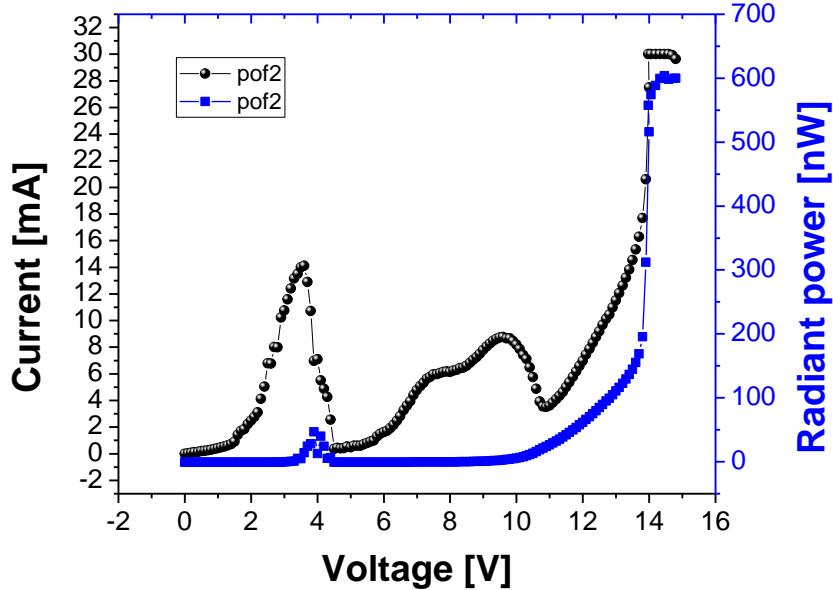


**Figure 5. Dispozitiv WOLED elaborat in camera curata, in *configuratie crossbar***

**Toate dispozitivele elaborate in camera curata au fost functionale.** Mai jos sunt prezentate caracteristicile tensiune-curent si tensiune-luminanță măsurate pe dispozitivele elaborate.





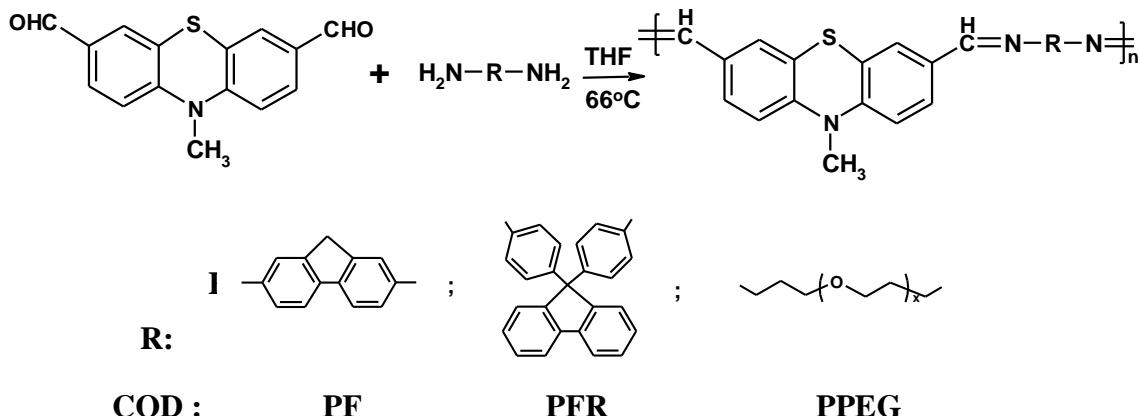


**Figure 6.** Caracteristicile I-V si electroluminiscenta a dispozitivelor elaborate in camera curata

*Prin urmare, asa cum se poate vedea a fost elaborat un prototip WOLED functional, obiectivul principal al proiectului propus.* Datele obtinute au fost triate, si in momentul de fata parte din ele au fost selectate pentru redactarea unui patent si parte din ele fac subiectul unei lucrari stiintifice.

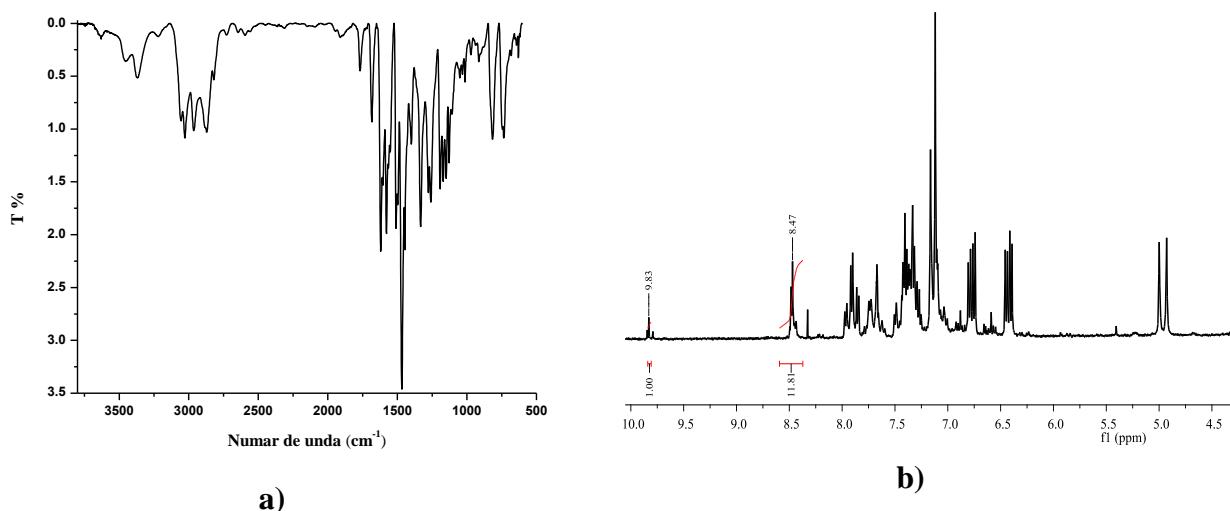
Eforturile sintetice au continuat in vederea obtinerii de noi materiale cu emisie eficienta in stare solida. In acest sens a fost sintetizata o serie de polimeri pe baza de fenotiazina ca electrono- donor si alte grupuri electrono- acceptoare. Datele obtinute sunt expuse mai jos. Ele au fost publicate sub forma unei lucrari stiintifice.

A fost sintetizata o serie de patru poliazometine de tip donor-acceptor prin reactia de condensare dintre o dialdehida derivata de fenotiazina cu rol de donor si diamine pe baza de fluoren cu rol de acceptor (**PF**, **PFR**, precum si polietilenglicol (**PPEG**) (Schema 1). Fluorenul din cazul diaminelor a utilizat fie ca unitate conectoare in lantul principal (**PF**), fie ca unitate pendanta (**PFR**). In vederea combinarii proprietatilor lor complementare, a fost utilizat un amestec de 1 la 1 din cele doua diamine pe baza de fluoren (**PFRF**). Structurile polimerilor sunt redate in partea experimentală.



**Schema 1.** Sintiza poliazometinelor derivate de fenotiazina

Formarea legaturii imina a fost confirmata prin spectroscopia in infrarosu, prin aparitia in spectru a vibratiei caracteristice la  $1620\text{ cm}^{-1}$  –  $1638\text{ cm}^{-1}$ , precum si de prezenta altor benzi caracteristice. In cazul polimerului ce contine PEG, banda imina a suferit o deplasare spre numere de unda mai mari, sugerand astfel o conjugare slaba a legaturii dintre unitatea aromatica si cea alifatica. In spectrul FTIR s-au mai putut observa si benzile caracteristice gruparii aldehida ( $1686\text{ cm}^{-1}$ ) si gruparii amina (regiunea  $3500\text{ cm}^{-1}$ ), acestea jucand rolul de grupari terminale. Formarea legaturii imina in timpul reactiei de policondensare a fost confirmata de asemenea si prin intermediul spectroscopiei de rezonanta magnetica nucleara ( $^1\text{H RMN}$ ), prin aparitia in spectru a unor semnale caracteristice, cuprinse intre 8.2 si 8.7 ppm (a se vedea in partea experimentalala). In Figura 7 sunt redate spectre FTIR si  $^1\text{H RMN}$  representative.

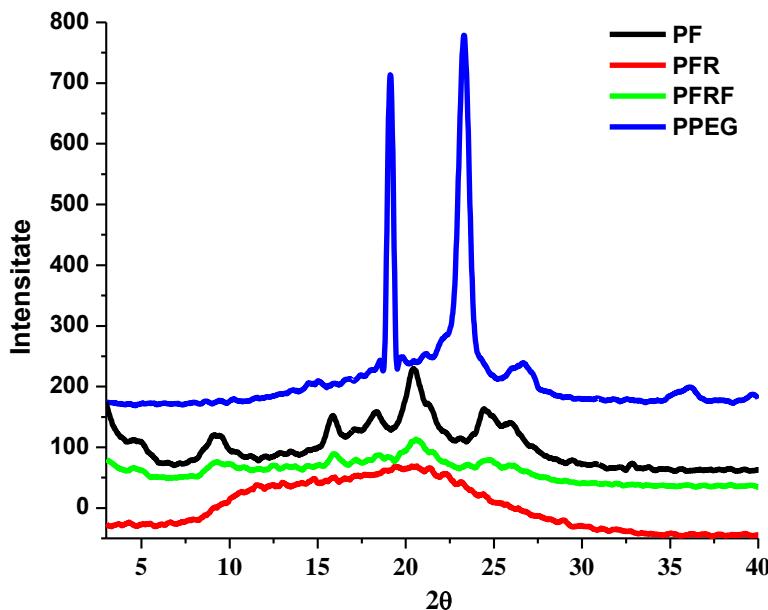


**Figura 7.** Spectrul FTIR (a) si  $^1\text{H RMN}$  (b) al polimerului **PFR**

Polimerul ce contine unitati PEG (**PPEG**) a fost complet solubil in toti solventii utilizati. Polimerii continand unitati pendante voluminoase de tip fluoren (**PFR**, **PFRF**) au prezentat o solubilitate completa in DMSO si DMF, in restul solventilor fiind partial sau deloc solubili, in timp ce polimerul ce contine unitatea fluoren in lantul principal (**PF**) a prezentat solubilitate parciala in DMSO si DMF.

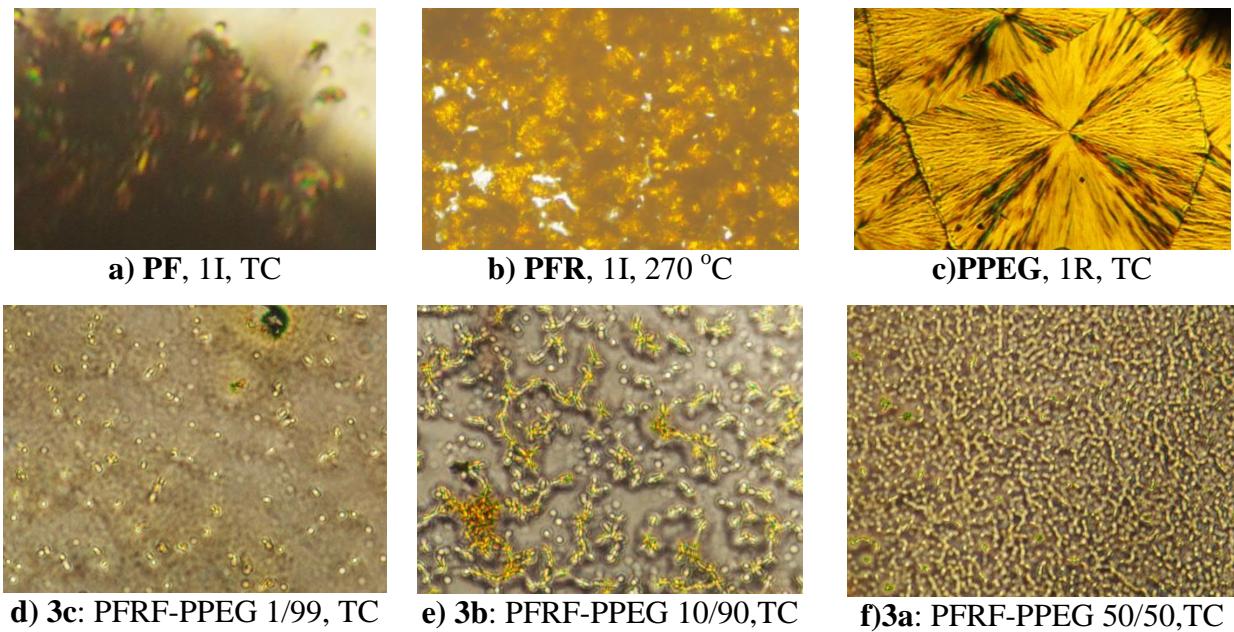
Natura polimerica a compusilor studiati a fost investigata prin tehnica cromatografiei pe gel permeabil, utilizandu-se solutii in DMF, la o temperatura de lucru de 60 °C. Valorile maselor moleculare medii masice ( $M_w$ ) au fost cuprinse intre 8000 si 15000, iar cele numerice ( $M_n$ ) intre 7000 si 13000, cu un indice de polidispersitate ( $M_w/M_n$ ) cuprins intre 1.14 si 1.22 (vezi partea experimentală). Avand in vedere masa moleculara a unitatilor ce se repeta in cadrul polimerilor studiati, s-a reusit calcularea unui grad de policondensare ce ajunge la valoarea 15 in cazul polimerilor ce contin unitati de tip fluoren, si 150 in cazul polimerului ce contine unitatea PEG.

Difractia de raze X efectuata pe seria de polimeri a aratat profile diferite, in ceea ce priveste forma si intensitatea benzilor de reflexie, fiind in acord cu structura acestora (Figura 8). Prin urmare, polimerul **PPEG** a prezentat un model similar cu cel al polietilenglicolului, indicant dominanta acestuia in timpul procesului de cristalizare. Cele doua picuri de reflexie, intense si ascutite, corespund cu spatierea interplanara a cristalului in sistem monoclinic. In cazul polimerului **PF**, a fost inregistrata o difractograma cu benzi de reflexie destul de pronuntate, atat in domeniul unghiurilor mici cat si in domeniul unghiurilor mari, drept dovada a prezentei unei arhitecturi cu un grad ridicat de ordonare, datorita nucleului rigid, ce promoveaza auto-ordonarea din solutie. In contradictie, polimerul **PFR** a inregistrat o banda larga de reflexie cu doua maxime la 11 si 20 °, indicand o stare semicristalina cu un grad scazut de ordonare, datorat unitatii pendante voluminoase de tip fluoren. Difractograma compusului **PFRF** pare sa fie o ocombinatie dintre cea a compusului **PF** si **PFR**: in cadrul acesteia a aparut o banda larga cu reflexii intense ascutite deasupra, localizata intr-o pozitie similara cu cea a compusului **PF**, dar de intensitate mai mica. Difractograma probei PFRF reflecta abilitatea de auto-organizare a segmentelor rigide, ecranata de unitatile de fluoren pendante, distribuite intamplator pe scheletul polimeric.



**Figura 8.** Difractogrammele poliazometinelor studiate

Proprietatile termice ale probelor studiate au fost monitorizate prin microscopia in lumina polarizata, intr-un ciclu de scanare incalzire-racire-incalzire, pornind de la temperatura camerei, ajungand la o temperatura de  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Toate poliazometinele au prezentat fenomenul de birefringenta la temperatura camerei, in acord cu natura lor semicristalina (Figura 9a, b). In timpul primului ciclu de incalzire pana la  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nici unul dintre compusii ce contin unitati de tip fluoren in lantul principal (**PF**, **PFRF**) nu a prezentat o tranzitie specifica topirii, numai o schimbare usoara de culoare, indicand declansarea procesului de descompunere. Poliazometina alternanta ce contine unitati pendante de tip fluoren (**PFR**) a inceput sa se inmoiaze usor la  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ , polimerul insa netopindu-se complet pana la temperatura de  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Compusul **PPEG** insa a topit complet in timpul primului ciclu de incalzire, la  $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ , inghetand sub forma unei sticla amorfă in timpul procesului de racire. Aceasta sticla amorfă a cristalizat usor in timp dupa 24 de ore sub forma de sferulite cu patru sectoare dispuse simetric, formand crucea malteza (Figura 9c).

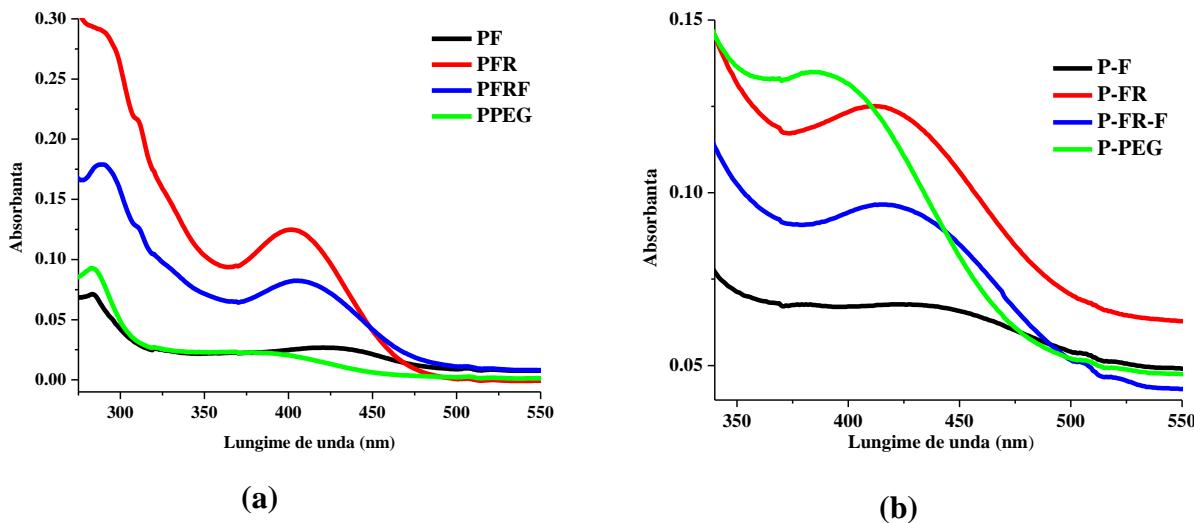


**Figura 9.** Imagini reprezentative din microscopie in lumina polarizata a poliazometinelor studiate si a amestecurilor lor (TC: temperatura camerei; I: incalzire; R: racire)

Prin tehnica depunerii din solutie, polimerii ce contin unitati de tip fluoren (PF, PFR, PFRF) au format filme neuniforme, sub forma de depuneri, in timp ce polimerul semiflexibil **PPEG** a format filme subtiri uniforme. In vederea aplicarii lor in constructia de OLED-uri, filmele subtiri trebuie sa fie de buna calitate, uniforme, fara crapaturi sau gauri. Pentru a imbunatati calitate filmelor depuse, s-a recurs la amestecarea in DMF a polimerilor semicristalini **PF**, **PFR** si **PFRF** cu cel semiflexibil **PPEG**, in trei rapoarte molare: 50/50, 10/90, 1/99 (Tabelul 2). Prin aceasta metoda, s-au obtinut filme subtiri ale caror trasaturi au fost analizate prin tehnica microscopiei in lumina polarizata. In cazul filmelor obtinute utilizand cantitatile cele mai mici de polimeri semicristalini (1%) s-a observat aparitia unor puncte birefringente dispersate intr-o faza amorfa (Figura 9d). Cresterea cantitatii de polimeri cristalini la 10 % a condus la o crestere a densitatii punctelor birefringente, ajungandu-se pe alocuri la conectarea lor (Figura 9e). La un procentul de 50% de polimer cristalin, majoritatea punctelor birefringente s-au conectat intre ele formand o retea birefringenta de tip hife.

Proprietatile fotofizice ale poliazometinelor studiate au fost investigate prin spectroscopia in domeniul UV-Vis si cea de fotoluminescenta, atat in solutie (DMF,  $10^{-5}$ M) cat si in film.

In solutie, toti polimerii au prezentat cel putin doua benzi de absorbtie (Figura 10). Compusii ce contin unitatea de fluoren pendant (**PFR**, **PFRF**) au prezentat o a treia banda sub forma de umar la 310 nm. Aceasta a fost atribuita tranzitiilor de tip  $\pi-\pi^*$  in unitatea fluoren.



**Figura 10.** Spectrele inregistrate in domeniul UV-vis ale poliazometinelor pe a) solutii in DMF si b) filme subtiri

Prima banda de absorbtie cu maximul in jurul valorii de 285 nm a fost atribuita tranzitiilor benzenoidice de tip  $\pi-\pi^*$ .

Principala banda de absorbtie cuprinsa intre 401 si 424 nm a fost pusa pe seama tranzitiilor  $n-\pi^*$  si a celor  $\pi-\pi^*$  ale sistemului conjugat. Exista o buna corelatie intre structura chimica a polimerilor si pozitia maximului de absorbtie al acestei benzi. (i) Maximul de absorbtie a suferit cea mai mare deplasare batocroma in cazul polimerului **PF** (424 nm), reflectand cea mai mare delocalizare electronica a lantului fenotiazin-imino-fluoren. (ii) Intreruperea conjugarii datorita atomului de carbon tetraedric al polimerului **PFR** a condus la o aparitie a maximului de absorbtie la lungimi de unda mai mici (401 nm). (iii) Maximul de absorbtie a inregistrat o deplasare puternic hipsocromica in cazul polimerului **PPEG** (362 nm) cu conjugarea cea mai slaba. Este important de mentionat faptul ca la dilutia foarte mare a sistemului, comportamentul absorbtiei electronice poate fi atribuit macromoleculelor izolate. Cum fenotiazina este un cromofor cu un caracter donor de electroni (D) iar azometina si fluorenul prezinta capacitatea de a accepta electroni (A), banda de absorbtie ce a apărut la lungimea de unda cea mai mare a fost atribuita transferului de sarcina la nivel intramolecular al compusului de tip donor-acceptor (D-A) obtinut.

Utilizand relatia Planck-Einstein lungimea de unda a maximului de absorbtie, a fost calculata banda interzisa  $E_g$  (diferenta energetica intre orbitalii de tip LUMO si cei de tip HOMO). Dupa cum se poate vedea in Tabelul 3, valoarea acestei energii este in jur de 3 eV, indicand capacitatea electronilor de a trece usor in banda de conductie, caracteristica polimerilor organici de tip semiconductor. Acest lucru a fost pus pe seama delocalizarii electronice pronuntate, potentata de caracterul atragator al unitatii azometina. Dupa cum era de asteptat, polimerul **PF** a inregistrat valoarea cea mai joasa a benzii interzise, datorita conjugarii sale electronice foarte puternice.

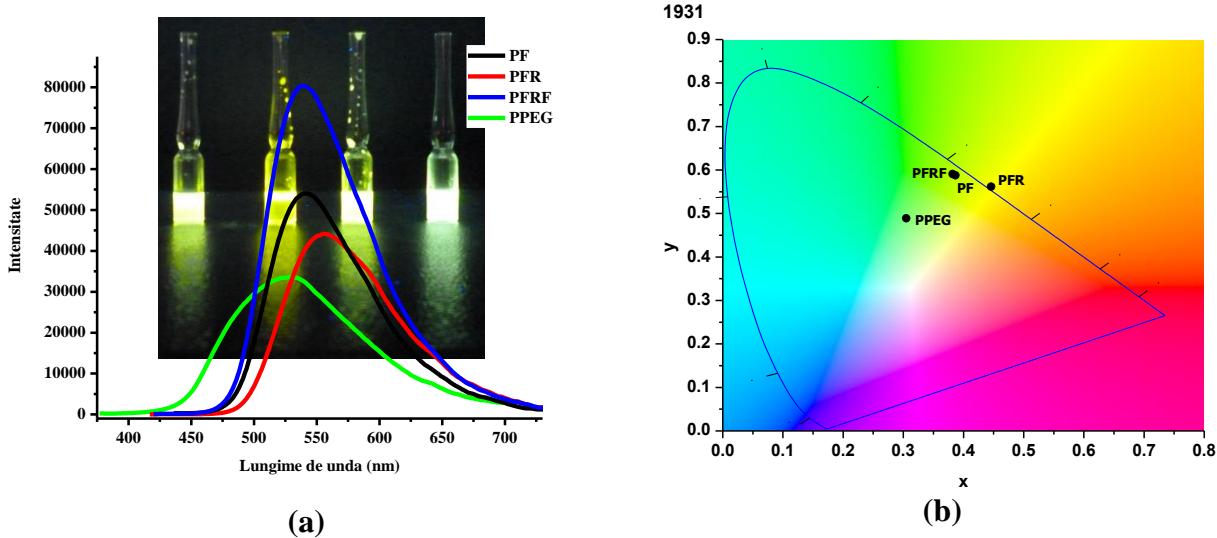
In comparatie cu solutiile de polimeri, in cazul filmelor depuse s-a observat o deplasare batocroma a maximului de absorbtie (Figura 10b) atribuita redistributiei electronilor  $\pi$  in scheletul conjugat. Aceasta deplasare a fost mai accentuata in cazul polimerului **PPEG** (21 nm), mai joasa in cazul compusilor **PFR** si **PFRF** (10 si 11 nm), si a lipsit cu desavarsire in cazul probei **PF**. Banda interzisa a scazut in mod corespunzator, atingand valoarea obtinuta in cazul polimerului cu cea mai avansata conjugare electronica, **PF** (Tabelul 3).

**Tabelul 3. Parametrii de absorbtie din domeniul UV-vis inregistrati pe poliazometinele studiate**

Cod	$\lambda_{\text{max, sol.}}$	$Eg^*/\text{eV}_{\text{sol.}}$	$\lambda_{\text{max, film}}$	$Eg^*/\text{eV}_{\text{film}}$
<b>PF</b>	283, 424	2.92	421	2.93
<b>PFR</b>	288, 310, 401	3.09	412	3.00
<b>PFRF</b>	290, 310. 405	3.06	415	2.98
<b>PPEG</b>	362	3.42	383	3.23

\* energia determinata din maximul de absorbtie ( $E_g = 1240/\lambda_{\text{max}}$ )

Abilitatea de emisie a polimerilor a fost investigata prin excitarea cu lungimi de unda corespunzatoare maximelor de absorbtie. In solutie, toti polimerii emit lumina de culoare verde, cu maxime de emisie inregistrate la 506 si 548 nm (Figura 11), indiferent de lungimea de unda de excitare.



**Figura 11.** a) Spectrele de emisie ale solutiilor de polimeri si b) Diagramele de cromaticitate

Valorile randamentului cuantic absolut, inregistrate cu ajutorul unei sfere integratoare, sunt cuprinse intre 28 si 56% (Tabelul 4) indicand fotoluminescenta eficienta a poliazometinelor ce contin in structura unitati de tip fenotiazina. Acest fapt este in contrast cu rezultatele obtinute pe poliazometine ce contin alte grupari cromoforice precum: homoaril, tiofen, pirol, furan, chinolina, antracen, piridina. Astfel, valorile ridicate ale randamentului cuantic par sa fie consecinta unei bune conjugari electronice dintre donorul de tip fenotiazina cu unitatile acceptoare, incluzand si legatura azometina, ce conduc la o crestere a rigiditatii macromoleculei. Dupa cum se poate observa in diagrama de cromaticitate, lumina emisa se afla in gamutul perceptual de ochiul uman: avem astfel o emisie a luminii de culoare galben-verzuie in cazul polimerilor cu un grad mai avansat de conjugare (**PF**, **PFR**, **PFRF**) si o emisie de culoare verde-galbuie in cazul polimerului semiflexibil **PPEG** (Figura 11b).

Important este faptul ca aceste valori ale randamentului cuantic au fost obtinute prin excitarea solutiilor probelor cu lungimea de unda corespunzatoare maximului de absorbtie cu energia cea mai joasa. Prin excitarea cu lungimea de unda corespunzatoare maximului de absorbtie cu energia cea mai mare s-au obtinut valori scazute ale randamentului cuantic, de aproximativ 4%. Aceasta scadere drastica in eficienta emisiei sugereaza faptul ca principalul fluorofor din macromolecula este segmentul donor-acceptor. Si mai interesant, valoarea randamentului cuantic corespunzatoare polimerului **PFRF** pare sa fie un cumul al valorilor individuale compusilor **PF** si **PFR**.

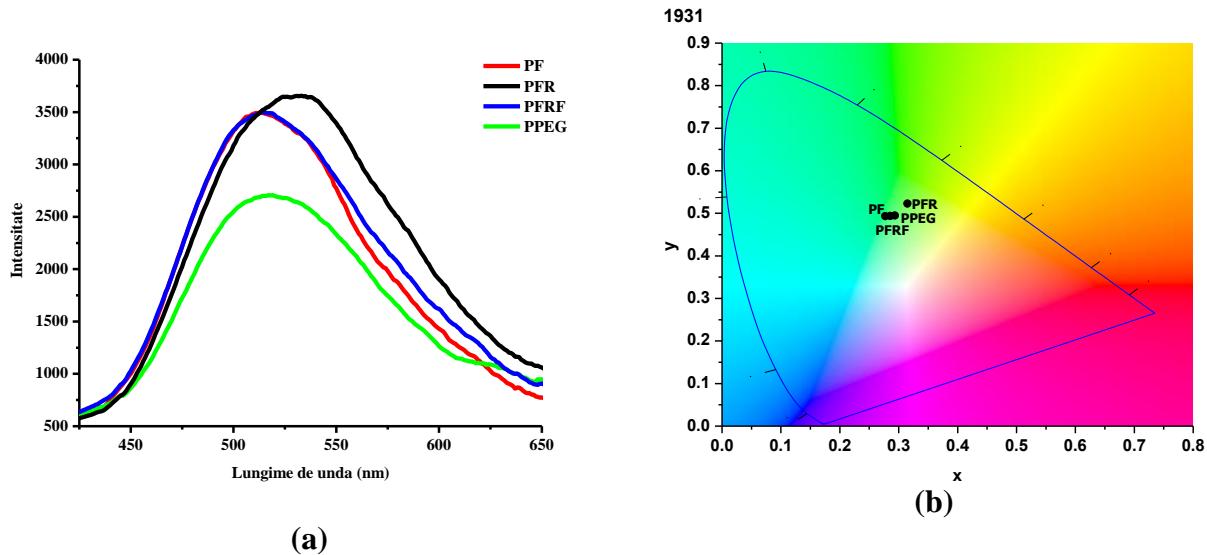
Valorile deplasarilor Stokes atat in solutie cat si in film au fost de peste 100 nm, rezultand intr-o suprapunere nesemnificativa a spectrelor de absorbtie cu cele de emisie. Acest lucru inseamna ca pierderea fotonilor prin fenomenul de reabsorbptie este limitata.

**Tabelul 4. Parametrii de emisie ai poliazometinelor studiate (solutie si film)**

Cod	$\lambda_{\text{em,sol}}$	$\Phi^1_{\text{sol}}$	1931 CIE x; y <sup>2</sup> sol	$\lambda_{\text{em,film}}$	$\Phi^3_{\text{film}}$	1931 CIE x; y film	Deplasarea Stokes <sup>4</sup> sol/film
<b>PF</b>	541	39.62	0.31;0.49	544	13.2	0.27;0.49	117/123
<b>PFR</b>	548	29.44	0.37;0.59	532	9.6	0.31;0.52	147/120
<b>PFRF</b>	545	56.21	0.38;0.59	532	10.8	0.28;0.49	140/117
<b>PPEG</b>	506	28.39	0.45;0.55	529	8.14	0.29;0.49	144/146

<sup>1</sup>randamentul quandic absolut inregistrat pe solutie, la temperatura camerei; <sup>2</sup>coordonatele de cromaticitate; <sup>3</sup>randamentul cuantic absolut inregistrat pe film, la temperatura camerei; <sup>4</sup>deplasarea Stokes

Deoarece pentru constructia de OLED-uri avem nevoie de materiale in stare solidă, abilitatea de emisie a poliazometinelor studiate a fost investigata de asemenea si pe filme subtiri. Dupa cum se poate vedea in Tabelul 4, materialele prezinta valori ridicate ale randamentului cuantic absolut, intre 8 si 13%.

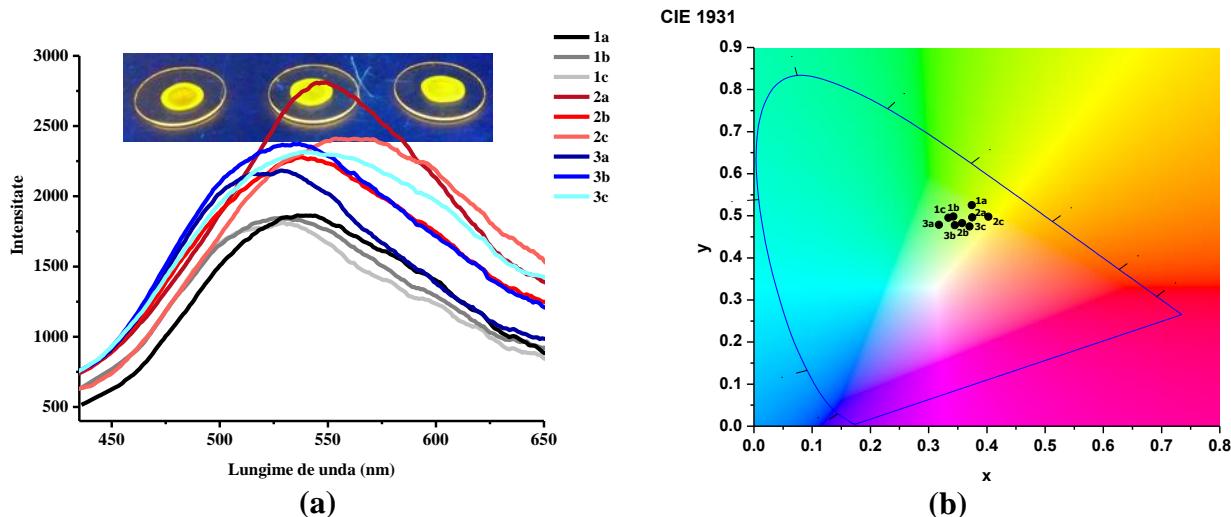


**Figura 12. (a) Spectrele de emisie inregistrate pe filmele de polimeri si (b) Diagramele de cromaticitate**

Ca o regula generala, valoarea ridicata a randamentului cuantic inregistrat in solutiile compusi cu o conjugare electronica extinsa este diminuat in stare solidă datorita fenomenului agregarii de tip  $\pi-\pi$ , ce conduce la formarea de excimeri, efect cunoscut sub numele de stingere

cauzata de agregare. In comparatie cu alte poliazometine raportate in literatura, cele care fac subiectul acestui studiu au aratat o valoare a randamentului cuantic de pana la 13 % in cazul polimerului cu gradul cel mai ridicat de conjugare (**PF**). Acest lucru poate fi explicat luand in considerare geometria sub forma de fluture a unitatii fenotiazia, cu structura flexata de-a lungul axei S-N, promovand distante intermoleculare mari in stare solida.

Deoarece dispersarea polimerilor semicristalini (**PF**, **PFR**, **PFRF**) in polimerul semiflexibil **PPEG** a condus la filme de calitate buna, continue, omogene, lipsite de gasuri sau crapaturi, proprietatile lor fotofizice au fost deasemeni investigate (Figura 13a). Asa cum se poate observa in Tabelul 5, intensitatea emisiei este mai pronuntata, ajungandu-se la o valoare a randamentului cuantic de 16 % in cazul probei **3b** (PFRF-PPEG90/10). Culoarea luminii emise a virat de la galben-verzui (pentru filmele de polimeri, Figura 10b) la galben-verde, cu o crestere a puritatii culorii luminii emise de pana la 80 % (Figura 11b). Rezulta ca dispersarea de cromoforilor intr-o matrice semiflexibila cu structura chimica apropiata, conduce la o imbunatatire atat a calitatii filmelor depuse cat si a proprietatilor fotofizice.



**Figura 11.** (a) Spectrele de emisie ale amestecurilor de polimeri si (b) Diagrama de cromaticitate

**Tabelul 4.** Parametrii de emisie ale amestecurilor de polimeri

Cod	Raport molar	1931 CIE x;y	$\Phi$	Puritatea culorii
<b>1a</b>	PF-PPEG50/50	0.37/0.52	9.2	79
<b>2a</b>	PFR-PPEG50/50	0.37/0.49	12.1	70
<b>3a</b>	PFRF-PPEG50/50	0.31/0.47	12.1	41
<b>1b</b>	PF-PPEG10/90	0.34/0.49	13.4	61
<b>2b</b>	PFR-PPEG10/90	0.35/0.48	12.6	62
<b>3b</b>	PFRF-PPEG10/90	0.34/0.47	16	52
<b>1c</b>	PF-PPEG1/99	0.33/0.49	13.5	55
<b>2c</b>	PFR-PPEG1/99	0.40/0.49	11.5	75
<b>3c</b>	PFRF-PPEG1/99	0.37/0.47	14.9	53

*In concluzie, obiectivul principal al proiectului acela de a propune un prototip de dispozitiv WOLED a fost indeplinit. In plus, au fost puse la punct 3 metode noi de imbunatatire a randamentului cuantic: dispersarea de nanoparticule intr-o matrice luminescenta, dispersarea de polimeri semicristalini in matrice de polimer semiflexibil cu structura apropiata, obtinerea de cocristale.*

*Rezultatele cercetarii derulate pe parcursul celor 3 ani s-au concretizat in publicarea a 14 articole, 2 carti, 1 capitol de carte, 1 cerere de brevet, 14 comunicari orale si 6 postere la manifestari stiintifice internationale si nationale. O cerere de brevet si un alt articol stiintific sunt in curs de redactare.*

*Gradul de indeplinire a obiectivelor stiintifice si a indicatorilor propusi a fost depasit cu mult.*