

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00660**

(22) Data de depozit: **20/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. **4/2024**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU MICROTEHNOLOGIE-IMT BUCUREȘTI, STR.EROU IANCU NICOLAE 126A, VOLUNTARI, IF, RO;**
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN CLUJ-NAPOCA, STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **VECA LUCIA MONICA, STR.ELENA CUZA, BL.E8, SC.F, ET.1, AP.104, CURTEA DE ARGEȘ, AG, RO;**

• **NASTASE FLORIN, STR.FIZICIENILOR, NR.8, BL.5, SC.2, ET.2, AP.28, MĂGURELE, IF, RO;**
• **ISTRATE ANCA- IONELA, ALEEA SINAIA, NR.14, BL.76, SC.A, ET.2, AP.11, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LIGOR OCTAVIAN, BD.IULIU MANIU, NR.144-146, BL.34, SC.A, ET.4, AP.20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BOGOȘEL DANIEL-FLORIN, NR.136, SAT MONARIU, COMUNA BUDACU DE SUS, BN, RO;**
• **TEREC ANAMARIA, STR. MARIN PREDĂ, NR.22, BL.B4, AP.4, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

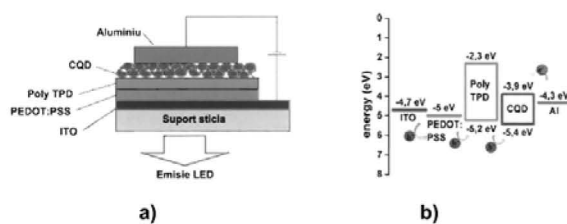
(54) DIODE EMIȚĂTOARE DE LUMINĂ ALBĂ PE BAZĂ DE "CARBON DOTS" ELECTROLUMINESCENTE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o diodă emițătoare de lumină albă, realizată pe bază de nanoparticule carbonice electro-luminescente (engl."carbon dots") care prezintă un indice de redare a culorii de 91 și temperatura de culoare de 6100K în condiții de operare la 9V și 50mA. Dioda conform invenției conține doi electrozi, respectiv un anod și un catod, un material (CQD) electroluminescent format din nanoparticule carbonice, situat între cei doi electrozi și o succesiune de straturi de polimeri organici situate între primul electrod și materialul electroluminescent, și anume: un strat injector de goluri (PEDOT : PSS) și un strat cu rol de transport de goluri (polyTPD).

Revendicări: 4

Figuri: 6



DIODE EMITĂTOARE DE LUMINĂ ALBĂ PE BAZĂ DE „CARBON DOTS” ELECTROLUMINESCENTE

54

DESCRIEREA INVENȚIEI

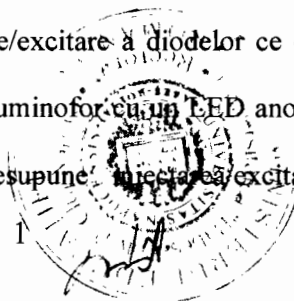
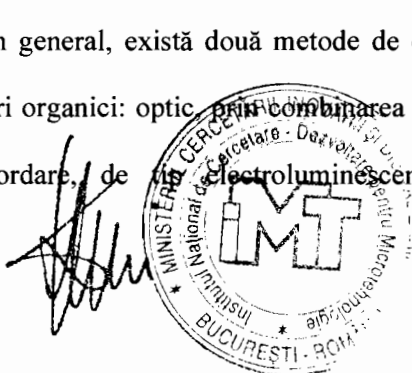
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 ep 660
Data depozit	20-10-2022

Invenția de față se referă la diode cu emisie de lumină albă pe bază de “carbon dots” electroluminescente ce prezintă indice de redare a culorii (CRI) de 91 și temperatura de culoare (CCT) de 6100 K în condiții de operare de 9V și 50mA. Dispozitivul conține doi electrozi, materialul electroluminescent format din “carbon dots” situat între cei doi electrozi și o succesiune de straturi de polimeri organici situate între primul electrod și materialul electroluminescent.

Diodele cu emisie de lumina albă sunt considerate alternative ale surselor de iluminat clasice datorită unor avantaje precum: eficiență energetică, timp de funcționare ridicat (de 50 de ori mai mare față de sursele clasice de iluminat), dimensiuni mici, răspuns instantaneu și sunt ecologice deoarece nu folosesc mercur, iar emisiile de carbon sunt reduse.

Este cunoscut că principiul general de funcționare a diodelor electroluminescente pe bază de semiconductori anorganici constă în emisia de lumină când joncțiunea *p-n* din structura acesteia este polarizată direct. Aceste diode emit însă lumină monocromatică, cu o lungime de undă corespunzătoare benzii interzise caracteristică semiconductorului folosit. Din acest motiv, tehnologia actuală produce surse de lumină albă prin combinarea de diode ce emit simultan cele trei culori de bază – roșu, verde și albastru. Aceasta presupune atât folosirea de trei diode în culori diferite, cât și tehnologia necesară pentru a controla fiecare diodă. O alternativă este de utilizarea unui luminofor galben în combinație cu un LED (light emitting diode – diodă emițătoare de lumină) albastru, pentru a converti lumina albastră a diodei în lumina albă, respectiv folosirea a doi sau mai multor luminofori de diferite culori pentru a transforma lumina UV a unui LED în lumina albă. Acestea sunt eficiente, dar au capacitate redusă de redare a culorilor (CRI mai mici de 80), care variază cu densitatea de curent în timp ce controlul asupra culorii este limitat.

În general, există două metode de operare/excitare a diodelor ce emit lumină albă pe baza de luminofori organici: optic, prin combinarea unui luminofor cu un LED anorganic, sau electric. Cea de-a doua abordare, de tip electroluminescent, presupune injecția și excitarea directă a materialului

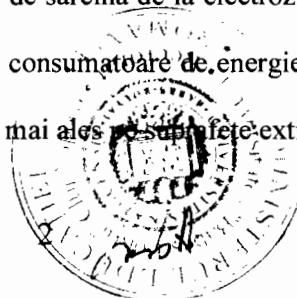


luminescent cu purtători de sarcină de la cei doi electrozi. Dezavantajele primelor sunt fotodegradarea, reabsorbția și împrăștierea luminii. În schimb, al doilea tip permite obținerea mai eficientă de lumină albă.

Alternative mai ieftine LED-urilor anorganice sunt LED-urile organice (organic light emitting diodes – OLED). Configurația acestora din urmă prezintă un electrod transparent, un strat organic de transport de goluri, stratul emisiv format din Alq₃ ca material de transport de electroni, și un electrod cu lucrul mecanic de extracție redus, depuse succesiv în această ordine pe un substrat de sticlă. Tehnologia de producție pentru OLED-uri este mai ieftină decât aceea a LED cu semiconductori anorganici, dar acestea prezintă eficiență și timp de funcționare reduse, deoarece stratul emisiv este organic și necesită tensiuni de deschidere/operare mari, ceea ce conduce la o creștere a ratei de degradare, în special în prezența oxigenului, umidității și a fotonilor UV.

O parte din aceste probleme au fost rezolvate prin dezvoltarea de QD-LED cu emisie de lumină albă, prin înlocuirea luminoforului organic cu puncte cuantice (quantum dots QD) cu emisie în domeniul vizibil al spectrului electromagnetic (roșu, verde și albastru) într-o configurație clasică de excitare optică patentată de Samsung-Electro Mechanics Co., Ltd în 2011 (US 8084934B2). Structura generală a unui astfel de LED este formată dintr-o sursă de lumină – de obicei LED-uri convenționale ce folosesc semiconductori anorganici – și luminofor anorganic sau un material conținând nanoparticule (QD) emițătoare de lumină.

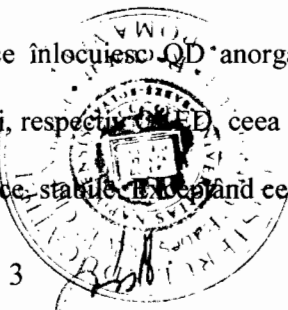
Până în prezent, accentul s-a pus pe îmbunătățirea performanțelor și reproductibilității diodelor de tip QD-LED cu emisie monocromatică, prin modificări ale configurației dispozitivului (US2007/0103068A1, US 2009/0039764A1, US2011/0140075A1, US9419174B2, US9947828B2), metode de depunere a QD anorganice (US2009/0181478A1, US2014/0147951A1, US9054330B2) și mai puțin pe utilizarea lor ca surse de iluminat. Deși diodele pe bază de QD anorganici prezintă stabilitate mai mare decât diodele organice, ele emit la o singură lungime de undă și sunt toxice, conținând Cd sau Pb. Recent doar, în 2021, a fost patentată de Samsung Electronics Co., LTD o metodă de sinteză de quantum dots fără Cd (US10978657B2). În plus, tehnologia actuală pentru obținerea de OLED/QD-LED folosește molecule organice pentru transportul purtătorilor de sarcină de la electrozi la stratul luminescent, ceea ce necesită depuneri în vid (echipamente scumpe și consumatoare de energie), iar defectele filmelor depuse prin această metodă sunt destul de greu de evitat, mai ales pe suprafețe extinse.



Concret, dezavantajele pe care le prezintă în principal dispozitivele existente și pe care aceasta invenție vine să le rezolve sunt:

- toxicitatea semiconductorilor anorganici pe bază de Cd și Pb din QD-LED.
- LED-urile convenționale, precum și cele pe bază de QD anorganice (CdS, CdSe și derivativi) nu emit lumina albă, ci lumină monocromatică cu o singură lungime de undă corespunzătoare benzii interzise semiconductorului utilizat (semiconductori anorganici – AlGaAS (roșu), AlGaInP (portocaliu-galben-verde), AlGaN (verde-albastru).
- capacitate redusă de redare a culorilor
- LED-urile convenționale sunt relativ scumpe și necesită control asupra curentului.
- controlul asupra culorii este limitat.
- OLED prezintă eficiență și timp de funcționare reduse, deoarece stratul emisiv este organic și necesită tensiuni de deschidere/operare ce conduc la creșterea ratei de degradare, în special în prezența oxigenului, umidității și a fotonilor UV.
- QD-LED albe necesită sinteza de doturi cu diverse dimensiuni pentru a controla culoarea și depunerea celor 3 tipuri de doturi de culori de bază.
- în OLED comerciale, stratul luminescent este depus prin evaporare termică pentru a obține rezoluție și uniformitate bună ceea ce duce la creșterea costului și defecte în filmele depuse.
- tehnologia actuală pentru obținerea de OLED/QD-LED folosește molecule organice ca transport de purtători de sarcină, ceea ce necesită depuneri în vid (echipamente scumpe și consumatoare de energie), iar defectele filmelor depuse prin această metodă sunt destul de greu de evitat mai ales pe suprafețe largi.

Problema **tehnică** pe care o rezolvă invenția constă în reducerea costurilor și complexității de fabricare a diodelor cu emisie de lumină albă prin dezvoltarea de diode emițătoare de lumină albă cât mai apropiată de lumina naturală (3500 – 5000 K) folosind *un singur tip* de carbon dots cu răspuns electroluminescent. Invenția propune un dispozitiv electroluminescent în care un singur tip de carbon dots (CQD) sunt folosite ca materiale luminescente ce înlocuiesc QD anorganice sau coloranții organici folosiți în prezent în realizarea diodelor QD-LED și, respectiv, QLED, ceea ce permite obținerea de LED-uri albe la costuri reduse și folosind material netoxic, stabil și durabil. Când cei doi electrozi, întregul proces



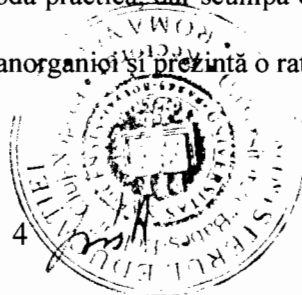
Stua R

de realizare a diodelor pe bază de carbon dots presupune depuneri din soluție prin metoda spin-coating, eliminându-se necesitatea echipamentelor de depunere în vid precum și defectele în filmele depuse produse de aceste metode. În plus, depunerea de carbon dots din soluție prezintă avantajul de a putea fi depuse ușor pe orice tip de substrat rigid sau flexibil, de dimensiuni mari, prin metode precum spin-coating, dip coating, printing, casting sau spray coating, cu pierderi minimale de material în comparație cu depunerile in vid.

Stratul electroluminescent (CQD) conține “carbon dots” sintetizate printr-o metoda originală[1], cu un nucleu grafitic mai mic de 10 nm și liganzi organici de suprafață ce conțin oligomeri proveniți din *p*-fenilendiamină, ceea ce permite obținerea de materiale cu fotostabilitate și fotoluminescență ridicată. O caracteristică unică a acestor materiale este o fotoluminescență dependentă de lungimea de undă de excitație, ceea ce permite folosirea lor ca strat unic de emisie pentru a obține LED-uri cu emisie de lumină albă fără a implica alte doturi.

Spectrele de electroluminescență înregistrate la tensiune constantă de 9V și curenți de 50 mA, și, respectiv 100 mA pentru LED-uri cu CQD evidențiază o bandă de emisie largă explicând emisia de lumină albă cu temperatura de culoare apropiată de lumina naturală (5000 K), indice de redare a culorii 91 sau 84 și coordonate CIE (0.32,0.34). Electroluminescența observată prin anodul transparent de ITO este stabilă în timp. Performanțe comparabile celor specifice dispozitivelor portabile de interior care se raportează la tensiuni de deschidere între 5 și 15 V, iar caracteristicile unei surse de lumina albă, WOLED perfect, sunt CIE (0.33, 0.33). Spre comparație, diodele comerciale pe bază de InGaN și YAG:Ce ca luminozor, au de obicei indice CRI mai mic de 75, deși pentru o percepție corectă a culorii este nevoie de indici CRI mai mari de 80.

Exceptând studiul prezentat de Veca et al [2], toate studiile din literatura de specialitate care propun înlocuirea QD anorganice pe bază de Cd cu material de tip “carbon-dots” sunt realizate pe nanoparticule de carbon (graphene sau carbon dots) sintetizate prin metode hidrotermale din precursori organici. De asemenea, majoritatea folosesc excitație optică, integrând surse comerciale LED albastre sau UV cu luminozor de carbon dots [3-7]. Este o metodă practică, dar scumpă considerând că tehnologia de procesare a LED-urilor pe bază de semiconductori anorganici și prezintă o rată crescută de fotodegradare.



StuTe

O altă strategie, deși puțin studiată, este aceea a dispozitivelor electroluminescente, care simplifică configurația diodei. Pentru realizarea acestor diode, materiile de tip carbon dots, obținute din precursori organici prin metode hidrotermale, au fost încorporate în polimeri conductivi cu bandă interzisă largă, de exemplu PVK sau TFB [8,9], numai două studii folosind stratul de carbon dots ca strat emisiv independent [10,11].

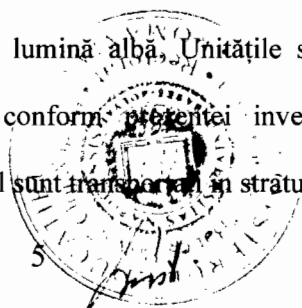
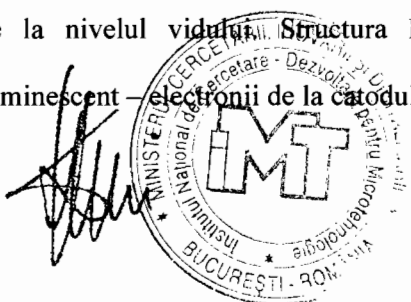
Soluția propusă, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că utilizează ca material activ soluții de carbon dots cu fotoluminescență dependentă de lungimea de undă de excitație și randament cuantic de fluorescență de 7-8%. Proprietățile lor fizico-chimice permit folosirea unui singur tip de doturi pentru a obține LED cu emisie de lumină albă prin combinarea adecvată cu straturile de transport de sarcină, electroni și goluri. În plus, tensiunea de deschidere este mai mică decât aceea pentru polimeri și depunerile din soluție permit folosirea de substraturi atât rigide, cât și flexibile. De asemenea, ele pot fi ușor integrate și realizate la scară largă.

Avantajele acestui tip de LED sunt legate de faptul că:

- lumina albă poate fi obținută dintr-un singur tip de doturi fără să fie nevoie de sinteze multiple pentru a obține materiale cu emisie la lungimi de undă diferite.
- nu presupune depuneri multiple de materiale cu emisie la diferite lungimi de undă, ca în cazul QD-semiconductori care emit o singură culoare.
- procesul de depunere din soluție reduce costurile de fabricare, permite o mai bună reproductibilitate, în contrast cu variațiile de temperatură, presiune, stoichiometrie, impuritățile reactive ce pot să apară în timpul proceselor de depunere în vid.
- asigură o bună și simplă procesabilitate, furnizând atât o distribuție mai uniformă a materialului, cât și posibilitatea de a acoperi suprafețe mai mari și pe suporturi diverse.

Dăm în continuare exemple de realizare a invenției în legătură cu figurile 1 – 6 care reprezintă:

Fig. 1a vedere în secțiune transversală a diodei pe bază de carbon dots electroluminescente indicând straturile dispozitivului, conform prezentei invenții. **Fig 1b** diagrama benzilor energetice pentru straturile din componența diodei emițătoare de lumină albă. Unitățile sunt exprimate în eV și sunt raportate la nivelul vidului. Structura LED conform prezentei invenții folosind CQD ca strat electroluminescent – electronii de la catodul de Al sunt transportați în stratul luminescent de carbon dots.



Stuțu

Fig. 2 schema generală de obținere a materialului carbonic electroluminescent – „carbon dots” cu un nucleu grafitic mai mic de 10 nm și liganzi organici de suprafață ce conțin oligomeri proveniți din *p*-fenilendiamină.

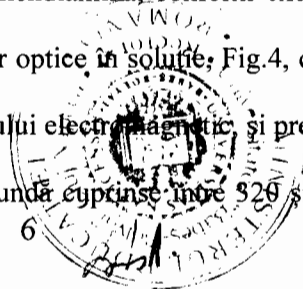
Fig. 3 spectrele de fotoluminescență ale soluției de „carbon dots” în apă la diverse lungimi de undă de excitație.

Fig. 4 emisia diodei în configurația ITO/PEDOT-PSS/PolyTPD/CD/Al (b) matrice LED 3x2 utilizând configurația LED-CQD, conform prezentei invenției (dimensiunea unei diode este 3 mm x 1.5 mm) operate simultan la 9V.

Fig. 5 (a) caracteristici I-V ale diodei (b) densitatea de curent funcție de tensiune – scară semilogaritmică; (c) Identificarea comportamentului Schottky; (d) Stabilirea mecanismelor de conducție.

Fig. 6 (a) Spectrul de electroluminescență LED-CQD realizat conform prezentei invenției și prezentat în Fig 1 la tensiune constantă și curent de 50 mA (linie continuă) și, respectiv, 100 mA (linie punctată) (b) coordonate CIE corespunzătoare spectrului de electroluminescență; (c) spectrul de electroluminescență (linie continuă) și spectrele de fotoluminescență în soluție la diferite lungimi de undă de excitație (linie punctată) sunt prezentate pentru referință.

Procedeul conform invenției, constă în realizarea LED-ului pe substrat de oxizi conductivi transparenți, precum ITO (Indium Tin Oxide), conform exemplului 1, Fig 1a și obținerea unei Matrice LED 3x2 având configurația ITO/PEDOT:PSS/polyTPD/CQD/Al conform exemplului 1, Fig 2. Având în vedere nivelurile energetice ale contactelor metalice în corelație cu nivelurile energetice ale doturilor de carbon (HOMO/LUMO – 5.41/3,91 eV) prezente în literatură au fost selectate materialele din componența straturilor de transport astfel încât să favorizeze confinarea purtătorilor de sarcină în stratul luminescent de “carbon dots”. Materialele selectate, conform exemplului 2, și diagrama benzilor energetice pentru toate straturile din componența diodei dezvoltate în prezenta invenție sunt prezentate în Fig 1b. Procedeul original de sinteză a materialului electroluminescent folosit în dezvoltarea LED-ului, constă în obținerea de “carbon dots” cu un nucleu grafitic mai mic de 10 nm și liganzi organici de suprafață ce conțin oligomeri proveniți din *p*-fenilendiamină, conform exemplului 3, Fig 3. Sinteza de carbon dots este urmată de evaluarea proprietăților optice în soluție, Fig.4, care pun în evidență faptul că aceste materiale emit în domeniul vizibil al spectrului electromagnetic, și prezintă o emisie dependentă de lungimea de undă de excitație pentru lungimi de undă cuprinse între 320 și 420 nm, având maximul de



Stuarta

emisie centrat la 450 nm, și o banda de emisie fixă la 600 nm independent de lungimea de undă de excitare (randamentul absolut de fluorescență este de ~1%).

Curbele I-V ale structurii LED în configurație ITO/PEDOT-PSS/PolyTPD/CQD /Al, prezentate în Fig 5 evidențiază tensiunea de deschidere în jurul valorii de 4 V, Figura 5 a și b. Trasarea graficului $\ln j-U^{1/2}$ (figura 5c) s-a realizat pentru a putea stabili dacă configurația dezvoltată prezintă bariere de tip Schottky. Caracteristica este una neliniară în mare parte, fapt ce implică apariția unor ușoare bariere Schottky (aparent un singur tip de bariere Schottky). Dependența $\ln j-\ln U$ (figura 5d), evidențiază prezența unor multiple mecanisme de conducție ce pot fi împărțite relativ în trei regiuni distincte. La tensiuni mici, (zona I), se observă o dependență liniară a curentului de potențialul aplicat ($I \sim U$), indicând că mecanismul de transport respectă legea lui Ohm (comportament de tip ohmic). În regiunea II (tensiuni moderate), incrementul exponențial al curentului ($I \sim \exp(\alpha U)$) sugerează că mecanismul de conducție este dominat de trape adânci și imperfecțiuni (curenți limitați de sarcină spațială – SCLC). În regiunea III (tensiuni înalte), panta tinde să scadă, deoarece structura se apropie de limita de umplere a capcanelor adânci, iar conducția este acum controlată prin trape discrete, superficiale.

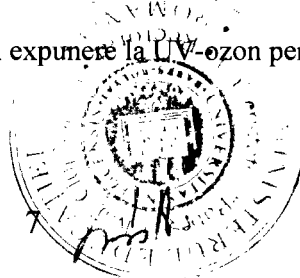
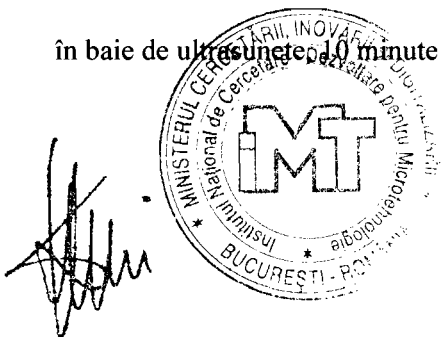
Spectrele de electroluminescență înregistrate la tensiune constantă de 9V și curenți de 50 mA, și respectiv, 100 mA pentru structura LED în configurație ITO/PEDOT:PSS/polyTPD/CQD/Al, conform exemplului 4, Fig. 6a, Fig 6b. Electroluminescența observată prin anodul transparent de ITO este stabilă în timp.

Comparația spectrului de electroluminescență cu spectrele de fotoluminescență ale soluției de carbon dots, obținute la diferite lungimi de undă de excitare, Fig. 6c sugerează faptul că emisia este produsă de aceleași stări de excitare, indiferent de modul de excitare, și este caracteristică pentru doturile de carbon.

În continuare dăm exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1: Astfel, dispozitivul LED, conform invenției, este alcătuit dintr-o succesiune de straturi depuse pe substrat de sticlă pre-configurat cu anod de ITO comercial. Etapele tehnologice de fabricare a diodei emițătoare de lumină albă sunt:

1. Curățare substrat ITO comercial pre-configurat în Extran (5 min), apa deionizată și izopropanol în baie de ultrasunete pentru 10 minute fiecare și expunere la UV-ozon pentru 15 minute.



StuB

44

2. Depunere strat cu rol de injector de goluri, precum PEDOT:PSS (40nm) prin metoda spin-coating (500 rpm/5s; 5000 rpm/30s; 500 rpm/10s), urmat de un tratament termic pe plită la 150°C, 5 minute.
3. Depunere strat cu rol de transport de goluri, precum polyTPD (12 mg/ml in clorbenzen) prin spin-coating (500 rpm/5s; 3000 rpm/90s; 500 rpm/10s) urmat de un tratament termic în etuvă la 150 mbar, 120°C, 15 minute.
4. Depunere strat electroluminescent de carbon-dots (fracția 1 - concentrație 20 mg/ml în amestec etanol:apă deionizată 1:1 și filtrat printr-un filtru de 0.45 um) prin spin-coating (100 rpm/5s; 1500 rpm/120s; 500 rpm/5s) urmat de tratament termic în etuvă la 150 mbar, 80°C, 10 minute.
5. Depunere catod metalic, precum aluminiu cu o grosime de 400 nm prin evaporare in vid (6×10^{-7} Torr și o rată de depunere medie 15 Å/s) printr-o mască mecanică pentru a defini aria unei diode de 3 mm x 1.5 mm, urmat de un tratament termic în etuvă la 150 mbar, 80°C, 2 ore înainte de a fi incapsulat cu rășină epoxidică.
6. Contactare și testare electroluminescentă.

Exemplul 2 : selectare materiale componente

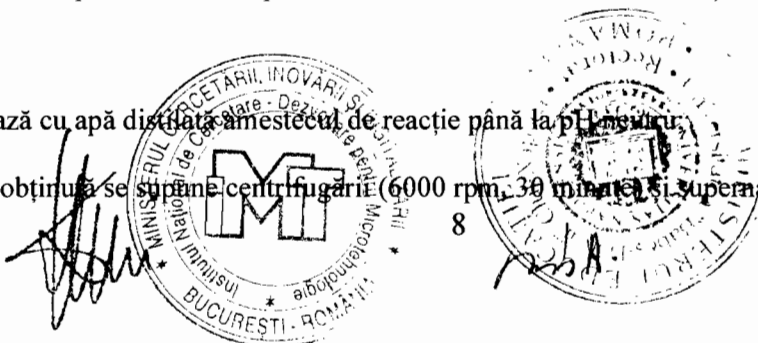
Pentru a reduce bariera de potențial dintre anodul transparent de ITO și banda de valență a materialului luminescent, se are în vedere depunerea peste anodul de ITO a unui film cu proprietăți de a injecta goluri (HIL), precum PEDOT:PSS. Materialul selectat reduce rugozitatea substratului de ITO, menținând totodată conductivitatea și transparența optică caracteristice anodului. Pentru a îmbunătăți emisia diodei, se dezvoltă o configurație mai complexă prin introducerea unui strat intermediar între stratul luminescent și anod care să permită transportul de goluri. Criteriul de selecție al acestuia impune ca nivelul HOMO să fie cât mai apropiat de HOMO al stratului luminescent și al anodului, iar LUMO să fie mai mare decât cel al stratului emisiv. Un exemplu de material care îndeplinește cel mai bine aceste cerințe este polyTPD (HTL) – HOMO/LUMO - 5.2/2.3 eV.

Exemplul 3 : sinteza stratului electroluminescent pe baza de carbon dots presupune următoarele etape:

3a) se prepară o suspensie din nanopudră de carbon cu acid azotic 2.6M și se încălzește la reflux pentru 24 ore;

3b) se dializează cu apă distilată amestecul de reacție până la pH neutru;

3c) suspensia obținută se supune centrifugării (6000 rpm, 30 minute) și supernatantul se liofilizează;



3d) peste 50 mg de pudră de nanoparticule oxidate se adaugă 10 ml clorura de tionil și se încălzește la reflux amestecul pentru 18 ore;

3e) se îndepărtează excesul de clorură de tionil sub vid;

3f) se usucă la vid reziduul rezultat timp de o oră, se purjează cu argon, apoi i se adaugă 1 ml dimetilformamidă anhidră și 0.5 g *p*-fenilendiamină proaspăt recristalizată și amestecul se încălzește la 160°C sub argon timp de 3 zile;

3g) se îndepărtează excesul de dimetilformamidă sub vid;

3h) reziduul se dispersează în 10 ml apă distilată cu ajutorul unei băi cu ultrasunete;

3i) suspensia rezultată se supune centrifugării (6000 rpm, 30 minute);

3j) supernatantul se fracționează pe o coloană cu gel Sephadex G-100 cu apă ca fază mobilă;

3k) se înregistrează spectrele de fluorescență ale fracțiilor (excitare la 360 nm);

3l) se liofilizează fracția cea mai fluorescentă și pudra obținută se folosește ca strat electroluminescent în diodă.

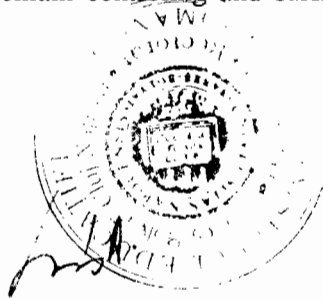
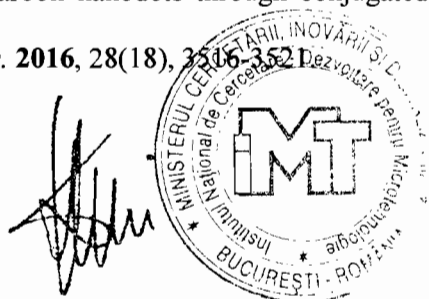
Exemplul 4 – înregistrarea spectrelor de electroluminescență în polarizare directă la tensiune constantă de 9V și curent de 50 mA sau 100mA. Spectrul prezintă o bandă de emisie largă, cuprinsă între 400 și 800 nm, cu un maxim centrat la 480 nm, corespunzătoare coordonatelor CIE (0.35,0.36) și (0.32,0.34), temperatura de culoare (CCT) 5000K și 6100K, și indicilor CRI 84 și 91, la 100, și respectiv 50 mA.

BIBLIOGRAFIE

[1] Crăciun AM, Diac A, Focșan M, Socaci C, Magyar K, Maniu D, Mihalache I, Veca LM, Aștilean S, Terec A Surface passivation of carbon nanoparticles with *p*-phenylenediamine towards photoluminescent carbon dots *RSC Adv* **2016**, 6(62), 56944-56951.

[2] Veca LM, Diac A, Mihalache I, Wang P, LeCroy GE, Pavelescu EM, Gavrilă R, Vasile E, Terec A, Sun YP Electroluminescence of quantum dots—from materials to devices *ChemPhysLett* **2014**, 613, 40-44.

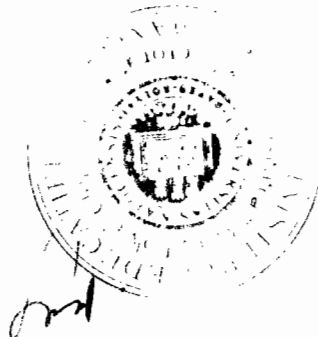
[3] Qu S., Zhou D., Li D., Ji W., Jing P., Han D., Liu L., Zeng H., Shen D. Toward efficient orange emissive carbon nanodots through conjugated sp²-domain controlling and surface charge engineering. *Adv. Mater.* **2016**, 28(18), 3506-3521.



Handwritten signature.

1/5

- [4] Miao X., Qu D., Yang D., Nie B., Zhao Y., Fan H. Sun Z. Synthesis of Carbon Dots with Multiple Color Emission by Controlled Graphitization and Surface Functionalization *Adv. Mater* **2018**, 30 (1), 1704740
- [5] Yuan B., Guan S., Sun X., Li X., Zheng H., Xie Z., Chen P., Zhou S. Highly efficient carbon dots with reversibly switchable green-red emission for trichromatic white light-emitting diodes *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10(18) 16005-16014.
- [6] Chen L., Zheng J., Du Q., Yang Y., Liu X., Xu B. Orange-emissive carbon dot phosphors for warm white light – emitting diodes with high color rendering index, *Optical Materials*, **2020**, 109, 110346.
- [7] Perikala M., Bhardwaj A. Excellent color rendering index single system white light emitting carbon dots for next generation lighting devices. *Sci Rep* **2021**, 11, 11594.
- [8] Jia H., Wang Z., Yuan T., Yuan F., Li X., Li Y., Tan Z., Fan L., Yang S Electroluminescent warm white light-emitting diodes based on passivation enabled bright red bandgap emission carbon quantum dots *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1900397.
- [9] Wang Z., Jiang N., Liu M., Zhang R., Huang F., Chen D. Bright electroluminescent white-light-emitting diodes based on carbon dots with tunable correlated color temperature enabled by aggregation *Small* **2021**, 17, 2104551.
- [10] Guo X, Wang CF, Yu ZY, Chen L., Chen S Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light emitting diodes. *Chem Commun.* **2012**, 48, 2692-2694.
- [11] Zhang X., Zhang Y et al Color-switchable electroluminescence of carbon dot light emitting diodes *ACS Nano* **2013**, 7(12) 11234-11241.



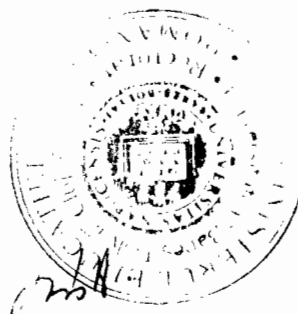
Suat

REVENDICĂRI

1. Diodă emițătoare de lumină albă pe bază de „carbon dots” electroluminescente, **caracterizată prin aceea că** este constituită din:
1/a) anod; 1/b) configurație multistrat pe bază de materiale organice cu proprietăți de a transporta și injecta goluri; 1/c) un strat electroluminescent format din “carbon dots”; 1/d) catod; 1/e) încapsularea diodei cu sticlă prin intermediul unei rășini epoxidice; 1/f) contactare electrică;
2. Diodă emițătoare de lumină, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** stratul electroluminescent format dintr-un singur tip de “carbon dots” are o emisie de lumină albă.
3. Diodă emițătoare de lumină, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** stratul electroluminescent este constituit dintr-un singur tip de “carbon dots” cu bandă de emisie cu spectru larg, cuprinsă între 400 – 650 nm, dependentă de lungimea de undă de excitare.
4. Diodă emițătoare de lumină, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** stratul electroluminescent conține “carbon dots” cu un nucleu grafitic mai mic de 10 nm și liganzi organici de suprafață ce conțin oligomeri proveniți din *p*-fenilendiamină.



1



DESENE EXPLICATIVE

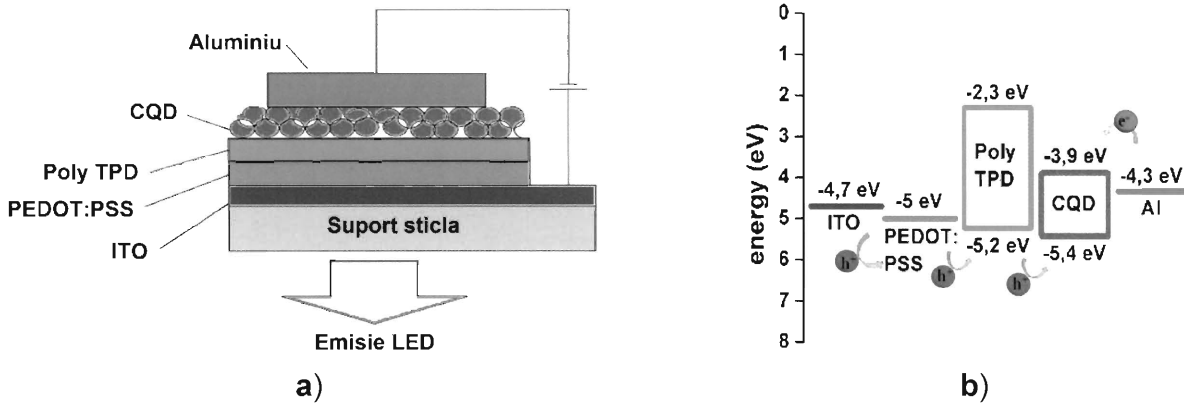


Fig.1



42

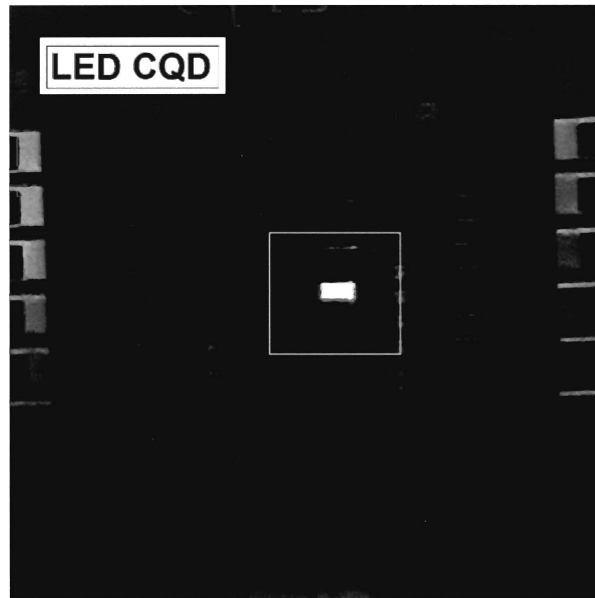


Fig. 2a)

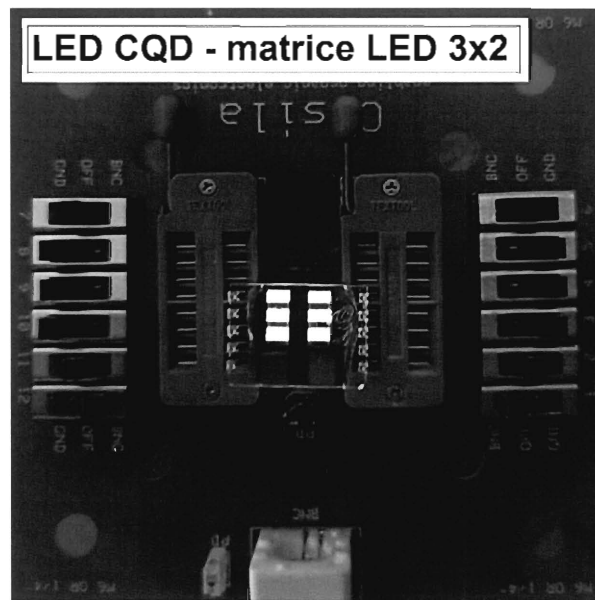


Fig. 2 b)

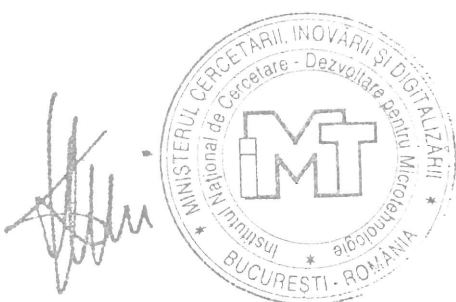
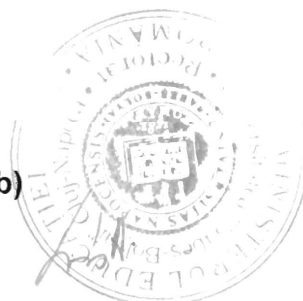


Fig.2 (a,b)



Arate

641

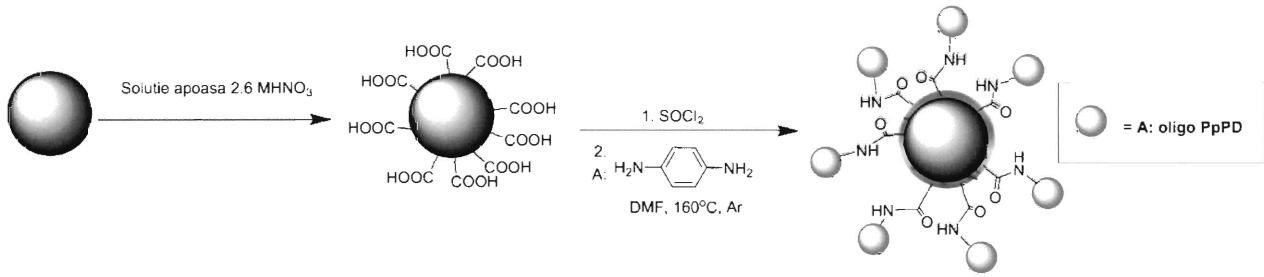


Fig.3.



Andre

40

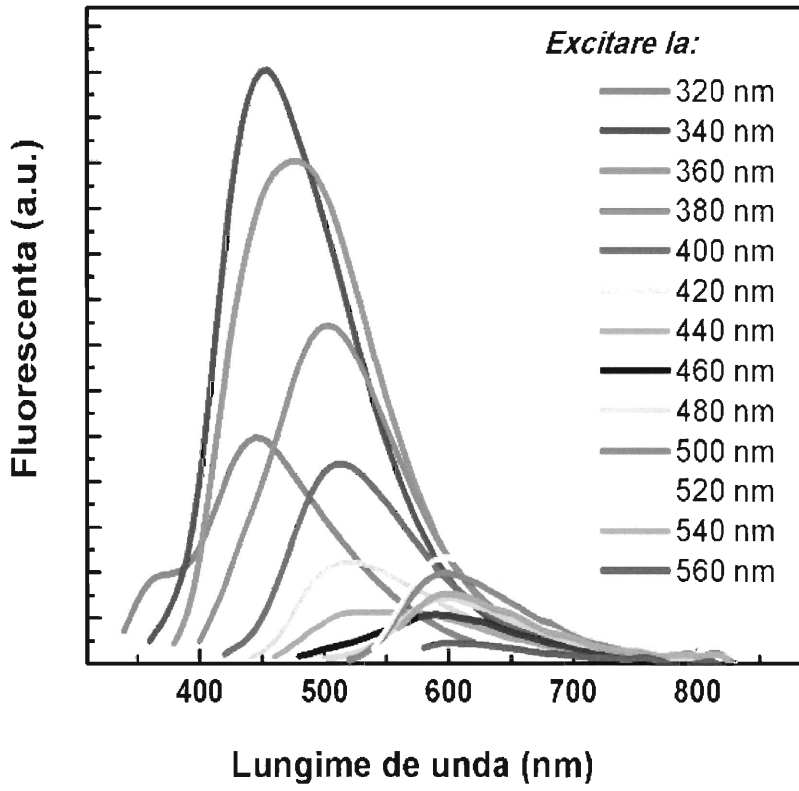
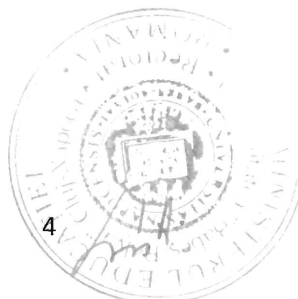


Fig.4



Handwritten signature

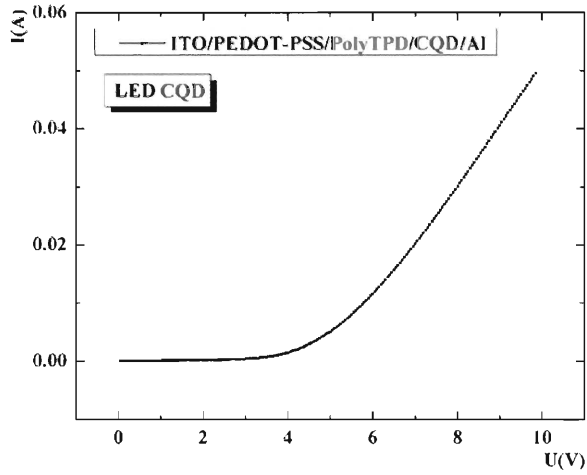


Fig. 5 a)

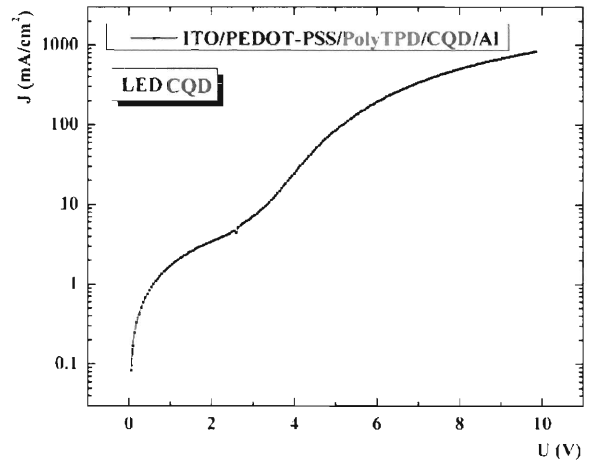


Fig. 5 b)

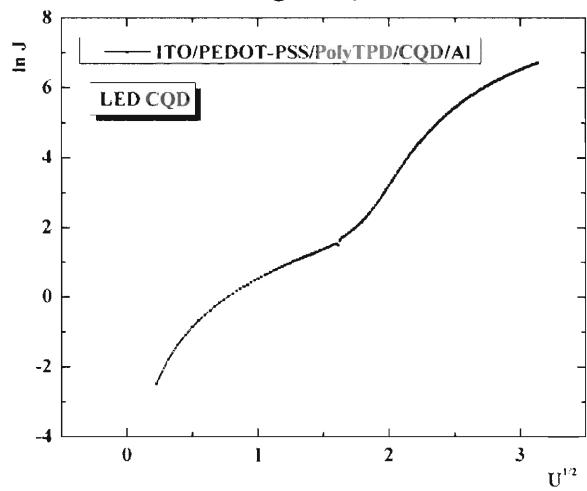


Fig.5 c)

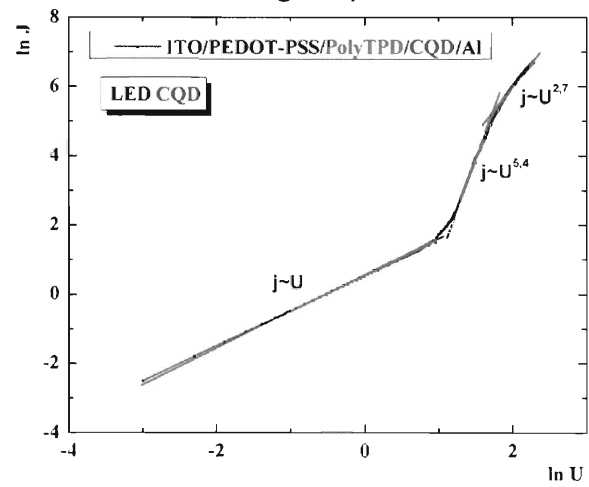
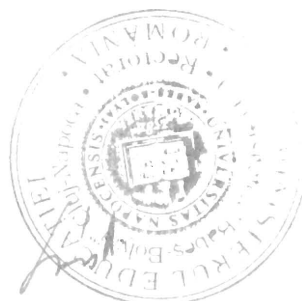


Fig. 5 d)

Fig.5 (a,b,c,d)



38

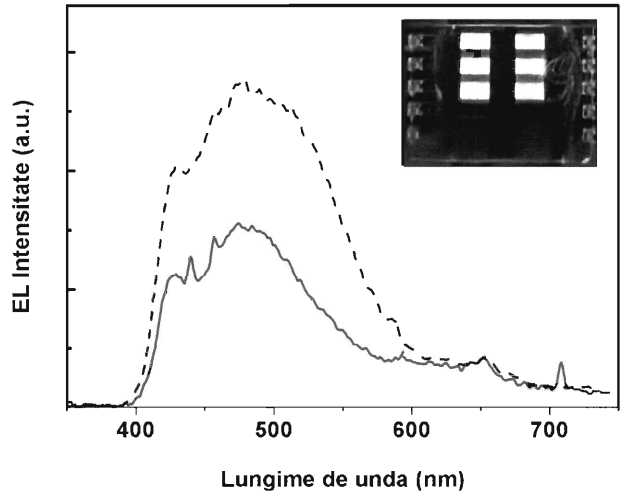


Fig. 6a

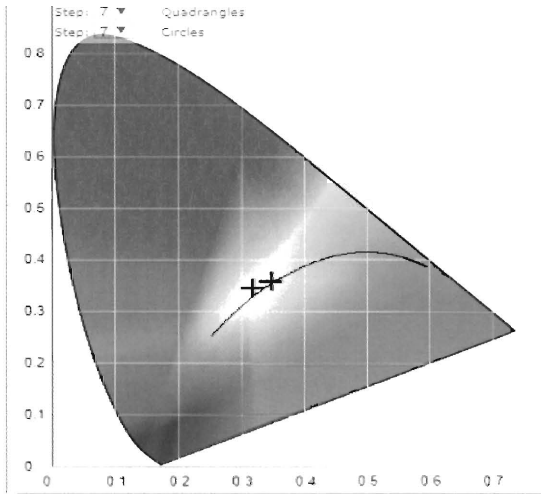


Fig 6b

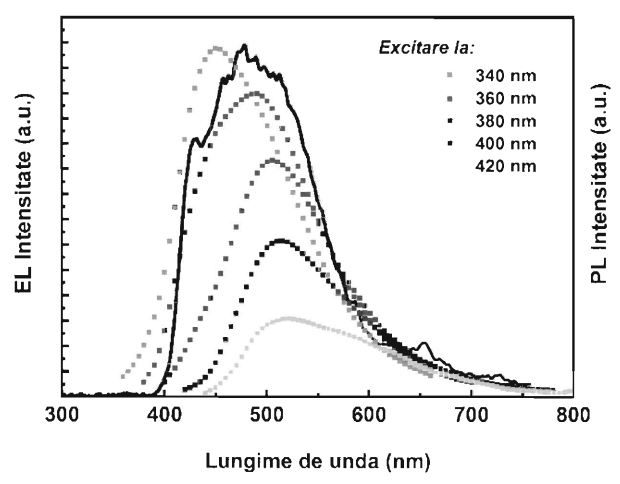


Fig. 6c
Fig. 6 (a,b,c)

